

Resolução cinética enzimática de organo-calcogenetos em CO₂ supercrítico

Fernando A. G. Luengo (IC), Rogério A. Gariani (PG), Alcindo A. Dos Santos (PQ), João V. Comasseto (PQ), Luiz Américo S. Vale (PG)* e Reinaldo C. Bazito (PQ)

americo@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, nº 748, CEP 05508-000, São Paulo-SP, Brasil

Palavras Chave: Calcogenetos, fluidos supercríticos, Resolução enzimática.

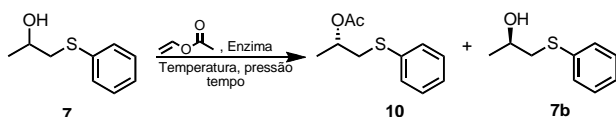
Introdução

Catálise homogênea em CO₂ supercrítico (scCO₂) vem sendo investigada desde a década de 90.¹ A catálise em fase supercrítica tem recebido significativa atenção devido as propriedades intrínsecas do scCO₂, incluindo alta miscibilidade de reagentes gasosos, transferência de massa favorável e possibilidade de variações das características do fluido. A biocatálise apresenta vantagens como, reprodutibilidade, reutilização da enzima, além de fornecer excelente quimio-, régio-, e enantioseletividade.² Com a possibilidade da realização da resolução cinética enzimática (RCE) em meio não convencional (scCO₂),³ investigamos a RCE de β-hidroxiálcoóis contendo calcogênios.

Resultados e Discussão

Iniciamos o planejamento estatístico pelo modelo polinomial Doehlert,⁴ que gerou uma tabela com sugestão de 21 experimentos, que foram executados e analisados de acordo com a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), fornecendo a melhor condição (Quadro 1).

Quadro 1. Resultado otimizado pelo método MSR.



Pressão (bar)	Temp. (°C)	Tempo (min.)	CALB (mg)
231,7	37	163	100

A validade do modelo ajustado foi avaliada por Análise de Variância "ANOVA" e por gráfico de falta de ajuste, que apresentou-se satisfatório quando comparado com o modelo gerado pelo próprio software.

Os resultados obtidos, aplicando a condição obtida pelo planejamento estatístico, estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados da RCE.

Entrada	Composto	Rend./e.e. ^a	Rend./e.e. ^b
1		47,5 / 98,1 (CLAE)	40,0 / 96,6 (CLAE)
2		37,5 / 92,6 (CLAE)	40,0 / 92,6 (CLAE)
3		37,5 / 42,0 (CG)	45,0 / 96,6 (CG)

^a álcool remanescente, (rendimento isolado e e.e. em (%)). ^b álcool proveniente da acetilação, (rendimento isolado e e.e. em (%)).

O substrato com telúrio (Entrada 3, Tabela 1) apresentou baixo e.e. para o β-hidroxiálcool remanescente e ainda não temos certeza do motivo do baixo e.e. observado.

Conclusões

Os calcogênios estudados apresentaram comportamento satisfatório em scCO₂, apesar do baixo e.e. do β-hidroxiálcool telureto. Com a viabilidade do método, pretendemos empregar teluretos-chave, na RCE em scCO₂, para síntese de moléculas biotivas.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro FAPESP, CAPES, CNPQ e Novozyme Inc.

¹Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, eds. P. G. Jessop and W. Leitner, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

² Matsuda, A.; Watanabe, K.; Harada, T.; Nakamura, K.; Arita, Y.; Misumi, Y.; Ichikawa, S.; Ikariya, T.; Chem. Commun., 2004, 2286-2287

³(a) W. Leitner, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 746-756 (b) Klivanov, A. M.; Nature, 2001, 409, 241.

⁴ Doehlert, D. H.; Klee, V. L. Discrete Mathematics 1972, 2, 309-334.