

Estudo do efeito catalítico do poli-(2-(dimetilamino)etil metacrilato na degradação de um diéster de fosfato.

Marcos Maragno Peterle* (IC), Faruk Nome (PQ).

Marcos.maragno@gmail.com

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Química, INCT-Catalise, LACFI.

Palavras Chave: Ésteres de fosfato, catálise, polímero.

Introdução

Ésteres de fosfato são compostos de grande importância biológica, visto que desempenham um papel fundamental na manutenção do metabolismo e, conseqüentemente, da vida dos seres vivos.

Diésteres de fosfato estão presentes no DNA e RNA, contendo dois nucleosídeos como substituintes e assim formando a fita do respectivo ácido nucleico. Esses compostos são altamente estáveis em pH fisiológico, levando até milhões de anos para a sua hidrólise espontânea mas ocorrendo em segundos pela ação enzimática.

Monoésteres de fosfato aparecem nos seres vivos em intermediários do metabolismo, gerando espécies de alta energia livre.

A utilização de polímeros na degradação de um fosfodiéster já mostrou uma eficácia de 10^6 vezes em relação à hidrólise espontânea do mesmo.¹

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a variação das constantes de degradação do bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato (BDNPP) em função do pH, na presença do poli-(2-dimetilamino)etil metacrilato (PDMAEMA) (Figura 2). É possível notar um aumento significativo na velocidade da reação, chegando próximo a 1000 vezes em pH 7.

As constantes de velocidade mostram pouca variação na faixa de pH entre 7 e 11, região na qual o grupo amino do polímero encontra-se parcial ou totalmente desprotonado ($pK_a \approx 7,5^2$), e uma considerável diminuição na região abaixo de pH 7.

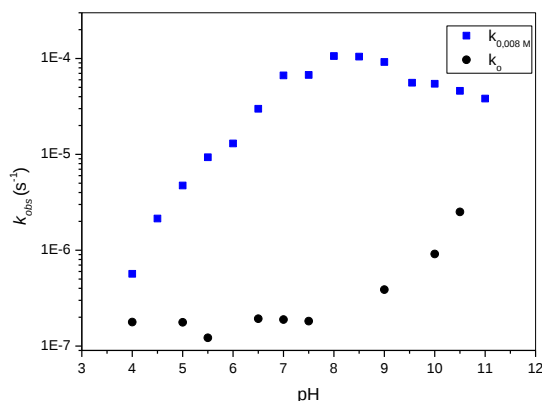


Figura 1: Gráfico de k_{obs} em função do pH para a degradação do BDNPP na presença de solução 0,008 mol L⁻¹ de PDMAEMA (●) e para sua hidrólise espontânea (■).

Abaixo de pH 6,5 é possível notar uma quebra na tendência apresentada até então, indício da presença de catálise básica geral ou nucleofílica acima desse pH e catálise ácida geral abaixo do mesmo.

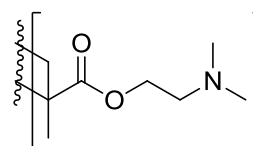
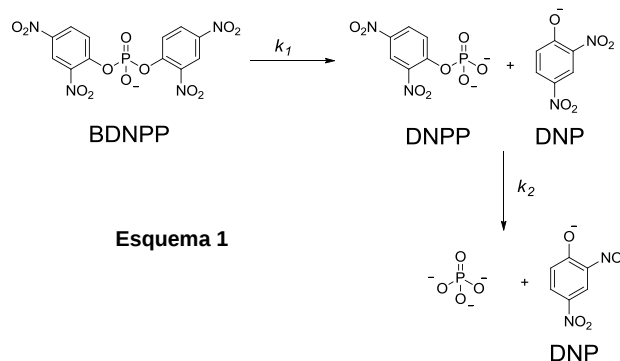


Figura 2: Estrutura do poli-(2-dimetilamino)etil metacrilato.

Foi observado o aparecimento de dois equivalentes de 2,4-dinitrofenolato (DNP) (produto da reação), sendo o segundo equivalente proveniente da degradação do monoéster – 2,4-dinitrofenil fosfato (DNPP) – que é a reação consecutiva à degradação do diéster (Esquema 1).



Esquema 1

Embora verificado o aparecimento do segundo equivalente, não foi possível calcular as constantes de degradação do monoéster devido a essa ser a etapa rápida³.

Conclusões

A utilização do poli-(2-dimetilamino)etil metacrilato apresentou um efeito catalítico significativo na reação de degradação do BDNPP, indicando a presença de catálise básica geral ou nucleofílica em pH neutro e alcalino e catálise ácida geral em pH ácido.

Agradecimentos

À UFSC, INCT-Catalise e Capes.

¹ Mello, R. S.; *et al. Langmuir* **2011**, 27, 15112.

² An, S. W.; Thomas, R. K. *Langmuir* **1997**, 13, 6881.

³ Bunton, C. A.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1221.