



SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE ÉSTERES DE POLIOLES EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Arlette Mena Arizmendi, Agustín López-Munguía C., Edmundo Castillo*.

Departamento de Ingeniería Celular y Biocatálisis, Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. postal 510-3, Cuernavaca, Morelos, CP 62271, México.

Fax: (777) 3 11 49 03, e-mail: arlette@ibt.unam.mx

Palabras clave: Líquidos Iónicos, ésteres de xilitol, lipasa

Introducción. En años recientes, el gran potencial que ha demostrado el uso de líquidos iónicos (LI) como medio de reacción, ha abierto un nuevo campo de estudio en la enzimología no acuosa. Uno de los principales atractivos para el uso de estos solventes es su baja o nula presión de vapor, lo cual hace que se consideren como solventes "ecológicamente amigables". Las principales ventajas que conlleva el uso de LI como medios de reacción en biocatálisis, incluyen su carácter poco agresivo hacia las enzimas, su capacidad para disolver una amplia variedad de sustratos y la posibilidad de alterar de manera específica sus propiedades fisicoquímicas mediante cambios apropiados del catión y/o del anión (1). En estudios anteriores (2) se estableció el uso de solventes polares para la síntesis selectiva de monoésteres de xilitol, la importancia de dichos ésteres radica en su inocuidad y su carácter anfifílico modulable, permitiendo su uso como agentes emulsificantes en industrias tanto de alimentos como farmacéutica y de cosméticos.

Dado que se ha reportado el carácter altamente polar de los LI (3), el presente trabajo tuvo como objetivo utilizar diferentes LI como medio de reacción para la síntesis enzimática selectiva de monoésteres de xilitol.

Metodología. Las reacciones de esterificación se efectuaron en diferentes LI: 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, [BMIm][PF₆]; tetrafluoroborato [BMIm][BF₄]; octilsulfato [BMIm][OcSO₄]; y dietilenglicol monometil éter sulfato [BMIm][MDEGSO₄]; 1-Etil-3-metilimidazolio etilsulfato [EMIm][EtSO₄] y dimetilimidazolio dimetilfosfato [MMIm][dMPF₄] como medio de reacción, utilizando concentraciones equimolares de xilitol y ácido oleico (50mM), 25 mg/mL de tamiz molecular y 10 mg/mL de lipasa inmovilizada Novozym 435[®]. Las reacciones se incubaron a 55 °C y el equilibrio de reacción se determinó por cromatografía de placa fina. Las reacciones en LI se compararon con reacciones efectuadas en solventes orgánicos: *n*-hexano, 2-metil-2-propanol (2M2P), 2-metil-2-butanol (2M2B) y mezclas de éstos con dimetilsulfóxido (DMSO), bajo condiciones equivalentes. Los productos de reacción se purificaron por cromatografía en columna y se analizaron por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Resultados y discusión. Dentro de las reacciones evaluadas en los diferentes LI, la reacción efectuada en [BMIm][PF₆] fue la única en la cual la enzima resultó catalíticamente activa, a pesar de que los sustratos fueron poco solubles. Contrario a lo esperado (alta conversión a monoésteres de xilitol en solventes más polares) la proporción de monoésteres de xilitol fue mínima obteniéndose un perfil de: 3, 22, 41 y 34% de mono-, di-, tri- y tetraésteres de xilitol

respectivamente. Al comparar estos resultados con las reacciones de referencia en solventes orgánicos se observó que el perfil de productos es semejante al que se observa en *n*-hexano, solvente altamente hidrofóbico (Fig. 1).

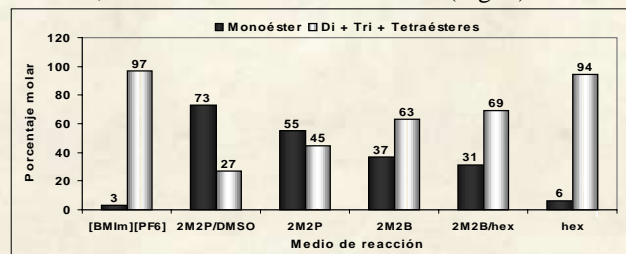


Fig. 1 Síntesis de ésteres de xilitol en diferentes medios de reacción

En un ensayo paralelo para una reacción previamente reportada en solventes orgánicos (4), se evaluó el efecto de el [BMIm][PF₆] sobre la síntesis selectiva de monoésteres de glicerol. Al igual que en la síntesis de ésteres de xilitol, la reacción efectuada en [BMIm][PF₆] mostró un perfil de productos similar al obtenido en *n*-hexano: 28% de monooleoil glicerol, contra 72% de di- y trioleoil glicerol, con lo cual se confirma que el comportamiento en [BMIm][PF₆] es similar al observado en un solvente no polar.

Conclusiones. Los resultados de este trabajo permiten concluir que la síntesis enzimática de ésteres de xilitol se lleva a cabo de manera eficiente en [BMIm][PF₆]. Sin embargo, no se obtiene selectividad hacia la síntesis de monoésteres. Esto permite concluir que la polaridad del medio de reacción evaluada por los métodos tradicionales (3), no es el único parámetro que determina el grado de esterificación del producto, ya que en LI, de mayor polaridad, se obtuvo un comportamiento equivalente al de solventes orgánicos no polares. En conclusión, la selectividad está influenciada por interacciones fisicoquímicas más complejas que la simple polaridad.

Agradecimientos. Los autores agradecen a Fernando González Muñoz y Ángela Ávila Fernández por su ayuda técnica.

Bibliografía.

- Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chem. Rev. 99, 2071-2083.
- Castillo, E., Pezzotti, F., Navarro, A., and López-Munguía, A. (2003). Lipase-catalyzed synthesis of xylitol monoesters: solvent engineering approach. J. Biotechnol. 102, 251-259.
- Park, S., and Kazlauskas, R.J. (2001). Improved preparation and use of room-temperature ionic liquids in lipase-catalyzed enantio- and regioselective acylations. J. Org. Chem. 66, 8395-8401.
- Bellot, J.C., Choinsard, L., Castillo, R.E., and Marty, A. (2001). Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase-catalyzed esterification. Enzyme Microb. Technol. 28, 362-366.