

Hidrólise de p-Nitrofenilfosfato em Misturas de Solventes.

Filipe da Silva Lima^{1*} (IC), Hernan Chaimovich¹ (PQ), Iolanda Midea Cuccovia¹ (PQ),

¹Instituto de Química, Depto Bioquímica, USP, São Paulo – SP - CEP 05508-900

Palavras Chave: Hidrólise, p-nitrofenilfosfato.

Introdução

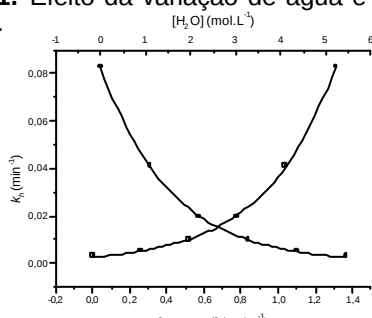
Mono e diésteres de fosfato são de importância central em bioquímica.¹ Os monoésteres de fosfato são intermediários em uma grande variedade de rotas metabólicas e os diésteres são componentes essenciais de DNA e RNA. Foi mostrado, já há algum tempo, que a hidrólise de p-nitrofenilfosfato, PNFF, é 10^6 vezes mais rápida em acetonitrila contendo 0.02 M de água do que em solução aquosa. Kirby e coll mostraram que a hidrólise de PNFF, em misturas de DMSO/água é mais rápida que em acetonitrila quando o meio é alcalino e portanto, o PNFF está na forma de dianion.^{2,3}

Os estudos de reatividade de fosfo monoesteres incluem, sobretudo hidrólise, com poucos exemplos de ataque por outros solventes.⁴ Neste trabalho estudamos a decomposição de PNFF em misturas de água, DMSO, n-propanol e hidróxido de tetraetilamônio (TEA) para determinar se os produtos incluem n-propilfosfato, além do fosfato inorgânico.

Resultados e Discussão

Variando-se a razão molar água/n-propanol (em DMSO fixo) observamos que a diminuição da fração de água produz um aumento na constante de hidrólise, k_h , indicando que a reação é favorecida em meio de menor polaridade.

Figura 1. Efeito da variação de água e n-propanol no sistema.



(l) variação de propanol, eixo inferior; (o) variação de água, eixo superior. TEA = 18,7 mM, [DMSO] = 12,5 M.

Em concentração de água fixa, a variação da relação n-propanol e DMSO leva a diminuição no valor de k_h , Tabela 1.

*E-mail: filipesilvalima@gmail.com

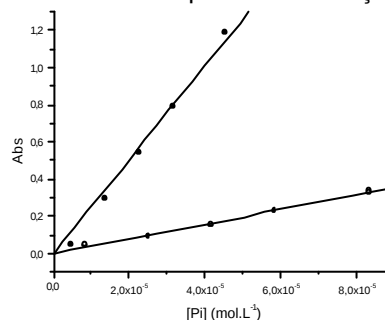
Tabela 1. Efeito da variação de DMSO e n-propanol sobre a constante de hidrólise.

[DMSO]/ [n-Propanol]	[Propanol] (mol.L ⁻¹)	k_h (min ⁻¹)	k_h (min ⁻¹)
9,5	1,31	0,086	0,0724
4,24	2,61	0,011	0,0089
1,58	5,23	-	0,0009

Meio reacional composto de: TEA 18,7 mM; [H₂O] = 1,89 mM.

Determinamos os produtos da reação, utilizando dois métodos: 1 consiste na digestão da amostra com HClO₄ e determinação de Pi total com molibdato.⁵ 2: A determinação de fosfato orgânico é feita indiretamente, doseando-se o Pi sem digestão prévia da amostra⁶. Obtém-se a concentração de n-propilfosfato por diferença entre o Pi total e o Pi sem digestão.

Figura 2. Curva analítica para determinação de Pi.



(●) Método I; (○) Método II. ABS medida em 797 nm

Os resultados indicam que o produto orgânico foi formado, sendo ele cerca de 20% do total.

Para confirmar a presença do produto na amostra, registamos o seu espectro de massa. Os resultados sugerem a presença do éster de n-propilfosfato.

Conclusões

O estudo indica que a reação entre o pNFF e o n-propanol ocorre em meio contendo pouca água, n-propanol e DMSO.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e Pró-Reitoria de Pesquisa.

¹Westheimer, FH, *Science*, **1987**, 235, 173.

²Beltran, AM, Klabbe, A., e Perie, JJ, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 1715

³Kirby, AJ, e Varvoglis, AG, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 415,

⁴Arantes, GM, Chaimovich, H., J.Phys. Chem. A, **2005**, 109, 5625.

⁵Rouser, G., Fleischer, S. e Yamamoto, A, *Lipids*, **1970**, 5, 494.

⁶ Lowry, OH, e Lopez, JA, *J. Biol. Chem.*, **1946**, 162, 421.