

Di-hidrogenofosfato dessolvatado em acetonitrila como nucleófilo na formação de acetilfosfato, um composto fosfatado rico em energia

Luciano Albino Giusti¹ (PG), Faruk Nome² (PQ), Vanderlei Gageiro Machado¹ (PQ)* gageiro@furb.br

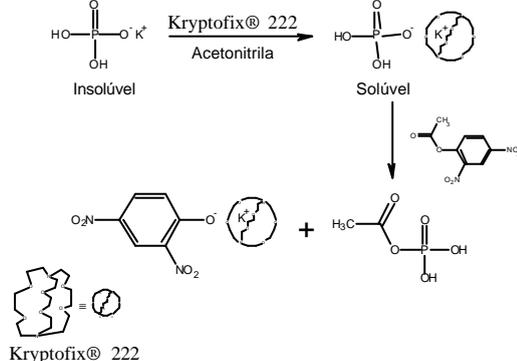
¹Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, CP 1507, Blumenau, SC, 89010-971

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 88040-900

Palavras Chave: acetilfosfato, dessolvatação, modelos enzimáticos, compostos ricos em energia.

Introdução

Os compostos fosfatados ricos em energia, tais como o trifosfato de adenosina (ATP) e o acetilfosfato (AcP) são de fundamental importância para sistemas biológicos que utilizam energia química para realizar as mais variadas funções.^{1,2} Foi demonstrado que o *n*-decilfosfato de benziltrimetilamônio, um sal solúvel em acetonitrila, age eficazmente como nucleófilo reagindo com acetato de 2,4-dinitrofenila (DNPA) para formar AcP.³ A velocidade e o produto da reação são largamente dependentes da concentração de água, sendo que o modelo estudado é consistente com as evidências obtidas sobre o mecanismo de ação das enzimas responsáveis pela transdução de energia.² Neste trabalho é mostrado que o KH₂PO₄ pode ser solubilizado em acetonitrila na presença de um agente criptante, o Kryptofix® 222 e que o sal solubilizado pode tomar parte em um modelo enzimático que mimetiza a formação de compostos fosfatados ricos em energia. O modelo estudado envolve a reação do fosfato solubilizado com DNPA para formar AcP, de acordo com o Esquema.



corridas cinéticas foram feitas em condições de primeira ordem, usando-se um excesso do fosfato de trinta vezes em relação ao DNPA e ocorreram de forma quantitativa. A reação é fortemente inibida por pequenas adições de água: enquanto com 0,23% de água a constante de velocidade é igual a $2,27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, com 2,5% de água passa a ser de $5,91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, correspondendo a um aumento em mais de 38 vezes na velocidade da reação. A reação foi acompanhada também fazendo-se espectros de infravermelho, tendo sido verificado que a banda de carbonila do DNPA em 1772 cm^{-1} diminui à medida que a reação ocorre e uma nova banda aparece em 1735 cm^{-1} , consistente com a formação do AcP.³ Os parâmetros de ativação foram calculados para a reação efetuada em acetonitrila com 0,23% de água. Por meio de um gráfico de Arrhenius (Figura) foi determinado o valor da energia de ativação, igual a 57,1kJ/mol. Um gráfico de Eyring foi usado para a obtenção dos valores de ΔH^\ddagger (54,5kJ/mol) e de ΔS^\ddagger (-141J/Kmol), O valor alto e bastante negativo de ΔS^\ddagger sugere um mecanismo altamente associativo, envolvendo a participação do DNPA e do íon H₂PO₄⁻.

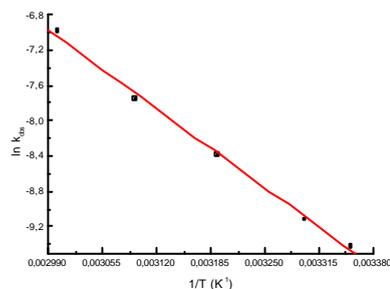


Figura. Gráficos de $\ln k_{\text{obs}}$ vs. $1/T$ para a reação do DNPA em acetonitrila com 0,23% de água ($r^2 = 0,999$; $sd=0,06457$; $a = 13,56702$; $b = 6870,01233$).

Resultados e Discussão

Uma solução do KH₂PO₄ foi obtida em acetonitrila com a ajuda de pequenas quantidades do criptante. Usando-se este método, puderam ser obtidas concentrações de fosfato iguais a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, as quais foram suficientes para a realização dos estudos cinéticos. A seguir, o ânion fosfato dessolvatado foi feito reagir com o DNPA. A reação foi acompanhada inicialmente a 40°C, usando-se um espectrofotômetro de UV/Vis, e observou-se que à medida que o tempo passou ocorreu um aumento da absorvância em 424 nm, referente à formação de 2,4-dinitrofenolato. As 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Conclusões

O íon H₂PO₄⁻, solubilizado em acetonitrila por ação de um agente criptante, pode ser usado com sucesso para a síntese de um composto fosfatado de relevância bioquímica, segundo um modelo que mimetiza a ação das enzimas responsáveis pela síntese destes compostos.

Agradecimentos

À FURB, CAPES e ao CNPq.

¹Machado, V. G.; Nome, F. *Quím. Nova* **1999**, 22, 351.

²de Meis, L. *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, 973, 333.

³Bunton, C. A.; Machado, V. G.; Nome, F.; Zucco, C. *J. Chem . Soc., PerkinTrans. 2* **2000**, 169.