

Estudo de uma estratégia supramolecular baseada em um sistema bifásico para a formação de compostos fosfatados ricos 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, agente criptante, catálise por transferência de fase.

Introdução

Os compostos fosfatados ricos em energia, como o trifosfato de adenosina (ATP) e o acetilfosfato (AcP), tem importância vital em processos de transdução de energia em sistemas biológicos.^{1,2} Recentemente, mostrou-se que o KH_2PO_4 pode ser solubilizado em acetonitrila na presença de um agente criptante, o Kryptofix® 222.³ Neste trabalho, estudou-se um modelo enzimático que usa o mesmo criptante em um sistema bifásico contendo água e CH_2Cl_2 , a fim de se tentar mimetizar o sítio ativo das enzimas responsáveis pela formação de compostos ricos em energia.

Resultados e Discussão

As corridas cinéticas em acetonitrila 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. As mesmas condições foram empregadas no sistema bifásico água- CH_2Cl_2 no qual o DNPA foi colocado na fase orgânica e o KH_2PO_4 na fase aquosa (Figura). Não foi verificada qualquer reação na ausência do criptante, mesmo após um mês. Quando pequenas quantidades do criptante foram adicionadas, o fosfato foi carregado da fase aquosa para a fase orgânica e reagiu com o DNPA.

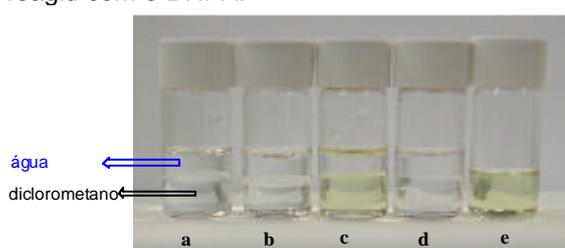
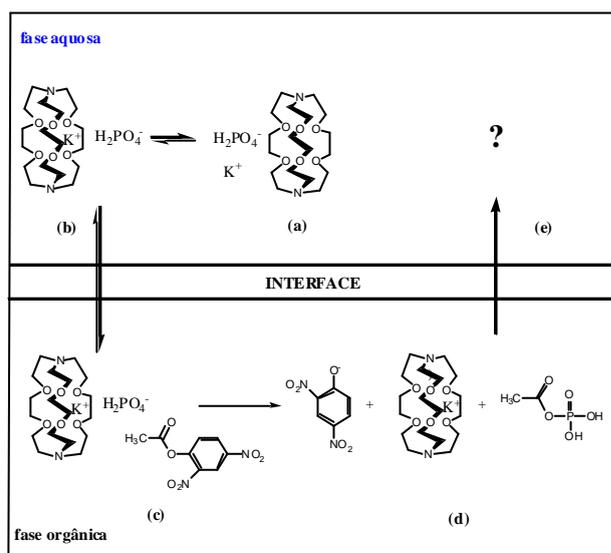


Figura. Sistema bifásico para possível formação do AcP. Água- CH_2Cl_2 (a); água- CH_2Cl_2 e DNPA (b); água- CH_2Cl_2 , DNPA, KH_2PO_4 e Kryptofix® 222 (c); água- CH_2Cl_2 , DNPA e KH_2PO_4 (d); DNPA, KH_2PO_4 e Kryptofix® 222 em CH_2Cl_2 (e). O tempo reacional foi de 17 horas a 25°C e sem agitação.

A reação foi acompanhada usando-se um espectrofotômetro de UV/Vis e observou-se que à medida que o tempo passou ocorreu um aumento da absorbância em 424 nm, referente à formação quantitativa de 2,4-dinitrofenolato. Os espectros de

infravermelho, feitos a partir do produto obtido após a remoção do solvente da fase orgânica do sistema bifásico, revelou uma banda de carbonila de pequena intensidade em 1735 cm^{-1} . A posição é exatamente a mesma obtida para a reação feita em acetonitrila e é consistente com a formação do AcP.³ A baixa intensidade da banda deve ser decorrente da migração do AcP formado à fase aquosa. Os dados obtidos podem ser explicados por meio do Esquema, o qual mostra que o agente criptante tem um papel fundamental no processo, transportando o íon H_2PO_4^- para a fase orgânica. O ânion dessolvatado reage com o DNPA, formando o AcP, o qual, segundo os dados sugerem, é transportado à fase aquosa, onde é hidrolisado.



Esquema

Conclusões

O Kryptofix® 222 atua como um catalisador de transferência de fase transportando o H_2PO_4^- da fase aquosa para a fase orgânica onde ele reage facilmente com o DNPA. Assim, o sistema estudado é bastante promissor para a montagem de modelos enzimáticos que mimetizam eficientemente o mecanismo de ação das enzimas hábeis para realizar a síntese e hidrólise dos compostos ricos em energia.

Agradecimentos

À FURB, CAPES e ao CNPq.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

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

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

³Giusti, L. A.; Nome, F.; Machado, V. G. *Livro de Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* **2007**, FQ-013.