

**ESTUDO MECANÍSTICO DE REAÇÕES REVERSÍVEIS DE FOSFORILAÇÃO
DE L-LISINA EM MEIO AQUOSO**

Larissa Maria Souza De Carvalho (larissamaria@ufrj.br)

Eduardo Hillmann Wanderlind (ewanderlind@ufrj.br)

Dada a importância dos ésteres de fosfato na bioquímica e em setores como o agronegócio, a elucidação de mecanismos de reações envolvendo essa classe de compostos é de grande interesse científico, seja para compreender processos biológicos, seja para desenvolver catalisadores para a degradação de organofosforados tóxicos [1,2]. Com esse propósito, o presente estudo investigou detalhadamente a reação de substituição nucleofílica no dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), um triéster de fosfato modelo, com o aminoácido L-lisina (L-

Lis) em meio aquoso. Os principais caminhos reacionais foram elucidados por meio da combinação de dados cinéticos e da caracterização espectroscópica dos produtos e intermediários formados ao longo da reação. As cinéticas das reações foram monitoradas por espectrofotometria UV-Vis, acompanhando o aumento da absorção referente à liberação do grupo de saída. Os experimentos foram conduzidos em soluções aquosas mantidas em temperatura constante, com força iônica ajustada em 1,0 M com KCl, e com pH precisamente controlado por tampões (0,01M). Crucialmente, as reações foram realizadas em condições de

pseudo-primeira ordem, utilizando um grande excesso de L-lisina em relação ao substrato, para simplificar a análise matemática dos dados. As constantes de velocidade observadas (k_{obs}) foram extraídas pelo ajuste dos dados de absorvância em função do tempo com uma equação de primeira ordem. A caracterização dos produtos foi complementada por análises de

ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{31}P), técnica poderosa para a elucidação estrutural. A dependência de k_{obs} com o pH revelou que tanto a espécie neutra (íon dipolar) quanto a aniônica da L-lisina são as espécies reativas, sugerindo reações nucleofílicas de ambos os grupos amino com o centro de fósforo do substrato DEDNPP. Interessantemente, os

dados de UV-Vis são consistentes com a liberação de 2,4-dinitrofenol como único grupo de saída, confirmando que o ataque nucleofílico ocorre exclusivamente no átomo de fósforo do DEDNPP, e não em outros centros eletrofílicos da molécula. Esses dados são fortemente corroborados pelo monitoramento das reações por RMN de ^1H e ^{31}P , que permitiram a identificação inequívoca da formação de intermediários de L-Lis N 2 - e N 6 - fosforilados. Tais intermediários são suficientemente estáveis em pH 9,1 para detecção *in situ*, mas são

sequencialmente hidrolisados, regenerando o nucleófilo inicial. Atualmente, experimentos adicionais e cálculos teóricos estão em andamento para detalhar as estruturas plausíveis de estados de transição.

1) Carvalho, L. M.; Souza, N. R. D.; Wanderlind, E. H. Chem. Comm. 2025, 61, 391.

2) Yang, J.; Gao, M.; Zhang, M. et. al. Coord. Chem. Rev. 2023, 493, 215289.

Palavras-chave: triéster de fosfato; desfosforilação; lisina; catálise nucleofílica.