

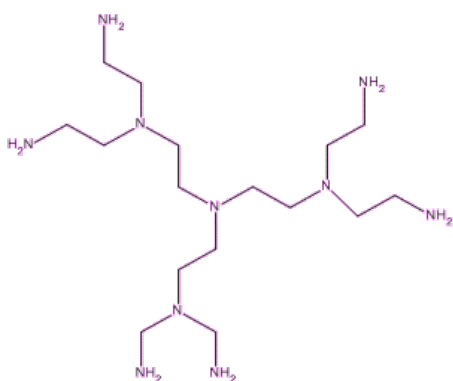
STUDIO DELL'INTERAZIONE DI UN DENDRIMERO POLIAMMINICO CON AMP, ADP E ATP ED I CORRISPONDENTI ANIONI INORGANICI FOSFATO, DIFOSFATO, TRIFOSFATO IN ASSENZA E PRESENZA DI Zn(II).

Tesi sperimentale di laurea in chimica di Duccio Tatini

Relatore: Prof. Antonio Bianchi (antonio.bianchi@unifi.it)

Correlatore: Dott. Claudia Giorgi (claudia.giorgi@unifi.it)

Questo lavoro di tesi ha come oggetto lo studio della capacità delle forme protonate del dendrimero di seconda generazione L di formare addotti con le forme anioniche di AMP, ADP e ATP ed analizzare l'eventuale loro coinvolgimento nelle reazioni di defosforilazione di ATP. Lo studio è stato esteso ai complessi mononucleari di L con Zn(II), poiché la presenza di tale ione metallico può favorire l'azione catalitica del legante, analogamente a quanto osservato in varie ATPasi naturali. Abbiamo anche studiato l'interazione di L con fosfato, pirofosfato e trifosfato, gli anioni che rappresentano la parte inorganica di AMP, ADP e ATP, per evidenziare l'importanza dei gruppi fosfato nell'interazione legante-nucleotide.



Il dendrimero L

La formazione dei complessi è stata seguita attraverso misure potenziometriche (titolazioni pH-metriche), da cui sono state ricavate le costanti di stabilità degli addotti legante-anione e legante-Zn(II)-anione.

Nel caso dei complessi del legante con i nucleotidi e legante con PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ e $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ è stato possibile evidenziare che, con pochissime eccezioni, la stabilità aumenta con la carica positiva del legante, cioè aumentando il grado di protonazione del legante, e con la carica negativa dell'anione, cioè la stabilità

aumenta nell'ordine $\text{ATP}^{4-} > \text{ADP}^{3-} > \text{AMP}^{2-}$ e $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{PO}_4^{3-}$. In presenza dello ione Zn(II) è stata osservata una maggiore stabilità degli addotti con i nucleotidi formati dai complessi metallici rispetto alle forme protonate del legante libero avente la stessa carica del complesso metallico, evidenziando dunque un effetto allosterico positivo dello ione metallico sul legante e un ruolo di centro coordinativo nei confronti del nucleotide.

Abbiamo poi proseguito il nostro studio valutando la capacità del legante e dei suoi complessi mononucleari di Zn(II) di catalizzare la defosforilazione di ATP a pH 3 e pH 9, attraverso spettri NMR di ^{31}P . In ogni caso è stato osservato un aumento della velocità di defosforilazione, anche se gli incrementi maggiori si hanno a pH alcalino. Inoltre si è notato che la presenza dello ione metallico Zn(II) favorisce la reazione di defosforilazione del nucleotide, diversamente da quanto comunemente osservato in altri casi.