

Estudo cinético de reações de desfosforilação mediadas por oximas

Willian Demos*¹ (IC), Júlia de Oliveira¹ (IC), Alex M. Manfredi¹ (PG), Eduardo H. Wanderlind¹ (PG), Ângelo C. Pinto² (PQ) e Faruk Nome¹ (PQ) w demos@hotmail.com

¹ INCT-Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC.

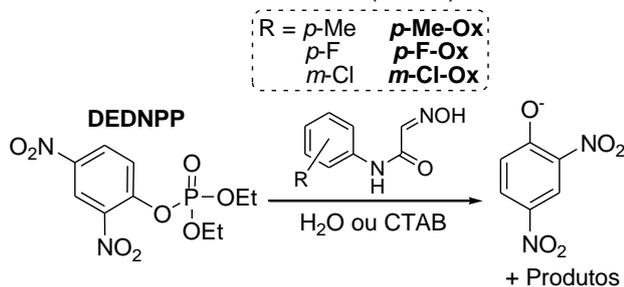
² Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909, Rio de Janeiro/RJ.

Palavras Chave: desfosforilação, oxima.

Introdução

Triésteres de fosfato encontram diversas aplicações industriais, por exemplo, como retardadores de chamas, pesticidas e inseticidas.¹ Porém, apresentam elevada toxicidade, e por isso o estudo de reações de triésteres com nucleófilos é de interesse, pois pode contribuir para o planejamento de novos agentes detoxificantes.

Neste trabalho, estudou-se a reação do triéster dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) com três oximas: *N*-(4-metilfenil)-2-(hidroximino)acetamida (***p*-Me-Ox**), *N*-(4-fluorofenil)-2-(hidroximino)acetamida (***p*-F-Ox**) e *N*-(3-clorofenil)-2-(hidroximino)acetamida (***m*-Cl-Ox**), **Esquema 1**. A reação de ***p*-Me-Ox** com DEDNPP foi estudada ainda em presença de soluções aquosas do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).



Esquema 1

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em meio aquoso, a 25°C, e as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) foram calculadas pelo acompanhamento da formação do produto 2,4-dinitrofenolato por espectrofotometria de UV/Vis. Para todas as oximas, observou-se que k_{obs} aumenta com o pH, indicando maior reatividade das espécies aniônicas, conforme exemplificado na **Figura 1** com ***p*-Me-Ox** (pK_a para a dissociação ácida da oxima e formação do oximato é 9,35, obtido por titulação espectrofotométrica). As constantes de segunda ordem estão na faixa 1,4 – 1,5 M⁻¹ s⁻¹ e mostram que os ânions das oximas promovem aumentos de aproximadamente 10⁵ vezes na desfosforilação de DEDNPP, em relação à hidrólise do substrato ($k_{\text{H}_2\text{O}} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Provavelmente as reações das espécies aniônicas das oximas com DEDNPP são de natureza

nucleofílica, já que: (i) o efeito isotópico cinético de solvente é próximo à unidade ($0,89 \pm 0,04$) na reação da ***p*-Me-Ox**, **Figura 1**, e (ii) os parâmetros de ativação das reações de ***p*-F-Ox** e ***m*-Cl-Ox** são $\Delta H^\ddagger \sim 11 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger \sim 19 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.²

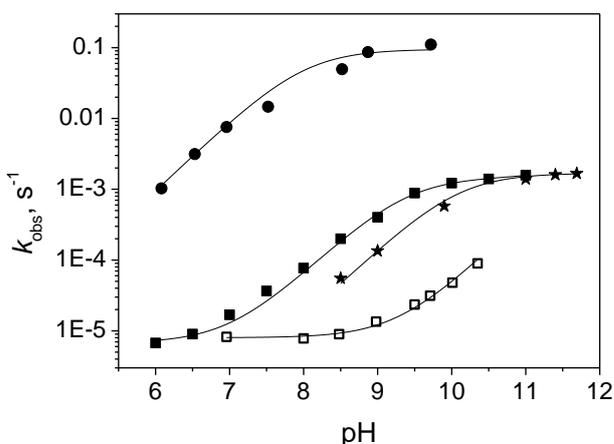


Figura 1. Perfis de pH das reações de DEDNPP com ***p*-Me-Ox** em meio aquoso (■), em meio micelar de CTAB (●) e em D₂O (★), e da reação de hidrólise espontânea de DEDNPP (□),² todos a 25°C.

Ainda, a reação de ***p*-Me-Ox** com DEDNPP foi realizada em meio micelar de CTAB e os resultados mostram um efeito micelar significativo (**Figura 1**). O tratamento quantitativo dos dados pelo modelo de pseudofases³ fornece a constante de segunda ordem na pseudofase micelar de 1,52 M⁻¹ s⁻¹, e constantes de incorporação $K_S = 117$ e $K_N = 600 \text{ M}^{-1}$ para DEDNPP e ***p*-Me-Ox**, respectivamente.

Conclusões

As espécies aniônicas das oximas promovem incrementos de 10⁵ vezes na desfosforilação de DEDNPP, em comparação à hidrólise do mesmo, numa reação via mecanismo associativo ou concertado. Micelas de CTAB funcionam como microrreatores acelerando a quebra do DEDNPP.

Agradecimentos

INCT-Catálise, UFSC, CNPq, CAPES, FAPESC.

¹ Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Gageiro, V. e Nome, F. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 745.

² Orth, E. S.; Wanderlind, E. H.; Medeiros, M. et al. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8003.

³ Bunton, C. A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123*, 333.