

Catálise Intramolecular Ácida-Geral do 2-(2'-imidazolil)fenil fosfato

Elisa S. Orth (IC)*, Tiago A. S. Brandão (PG) e Faruk Nome (PQ). elisaorth@gmail.com.

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC

Palavras Chave: hidrólise, ésteres de fosfato, catálise intramolecular.

Introdução

Ésteres de fosfato têm grande importância biológica tanto em muitos processos de sinalização e regulação celular, quanto em reações enzimáticas. Existe um grande interesse em compreender os mecanismos de hidrólise destes compostos, principalmente dos monoésteres de fosfato que podem apresentar uma grande sensibilidade em relação a processos catalíticos que incluem uma transferência de próton¹.

O objetivo deste trabalho foi estudar a reação de hidrólise do 2-(2'-imidazolil) fenilfosfato, avaliando sua catálise intramolecular ácido-geral

Resultados e Discussão

O estudo cinético foi realizado em um espectrofotômetro de UV/VIS a 60°C, sob força iônica 1,0, em meio aquoso. A reação foi acompanhada em diferentes pHs e as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) foram calculadas em 310nm. Na **Figura 1** estão representados os dados de k_{obs} em função do pH para a hidrólise do IMPP, que foram ajustados pela **Equação 1**.

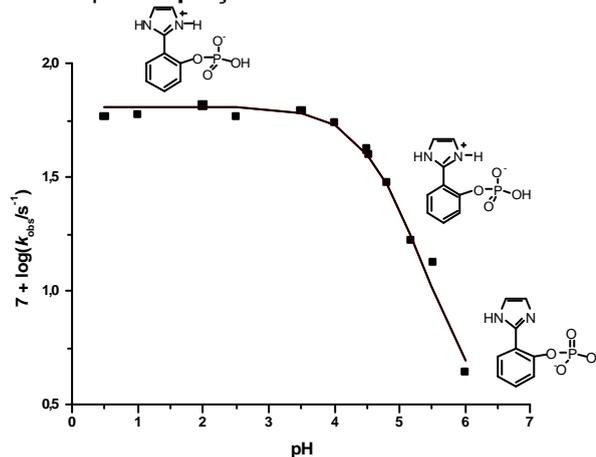


Figura 1. Perfil da reação do IMPP com água, força iônica=1,0, 60°C.

$$k_{obs} = k_{zw} \left(\frac{[H^+]}{K_{a1} + [H^+]} \right) + k_{mb} \left(\frac{K_{a1}[H^+]}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2} \right) \quad 1$$

Os valores de pKa calculados para o IMPP ($pK_{a1}=4,67$ e $pK_{a2}=7,47$)¹ indicam que a espécie reativa principal é a forma zwitteriônica do IMPP.

Ao estudar a reação de hidrólise do IMPP em meio fortemente ácido tem-se um significativo aumento da velocidade com o aumento da [HCl] **Figura 2**. O decréscimo observado após 7 M de HCl é devido a diminuição da atividade da água, que participa como nucleófilo na reação.²

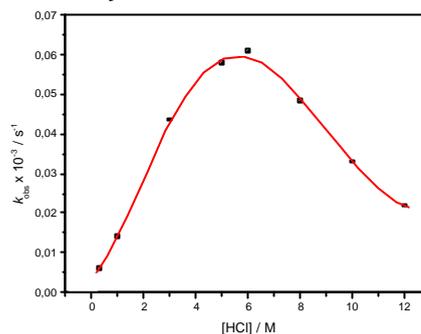


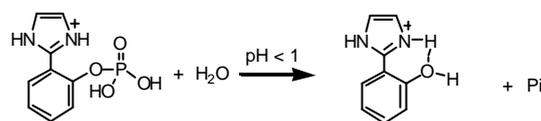
Figura 2. Dependência de k_{obs} com a concentração de HCl, 60°C.

Os dados da **Figura 2** foram ajustados pela **Equação 2**, onde a_w , a_H e K_a são a atividade da água, atividade do ácido e constante de acidez, respectivamente.

$$k_{obs} = \frac{k_1 a_w a_H}{(a_H + K_a)} \quad 2$$

Conclusões

Observou-se um aumento na k_{obs} de 10 vezes, da espécie protonada comparada com a espécie zwitteriônica, característico de uma catálise ácido intramolecular, **Esquema 1**.



Esquema 1

Agradecimentos

CNPq, PRONEX, FINEP e PIBIC/CNPq-BIP/UFSC.

¹ Orth, E. S. *Efeito sobre os equilíbrios de protonação e reatividades de ésteres de fosfato derivados de aminofenóis*. Trabalho de Conclusão de Curso, UFSC, 2005..

² Kirby, A.J.; Roussev, C.D.; Nome, F.; Dutta-Roy, N.; Silva, D.; Lima, M.F. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7033.