

Catálise Básica Geral Intramolecular nas Reações entre Glicina e Aspirinas Substituídas

Natália B. Caon (IC)*, Elisa S. Orth (PG), Tiago A. S. Brandão (PG), Faruk Nome (PQ)
nataliacaon@hotmail.com

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

Palavras Chave: glicina, aspirina, catálise intramolecular.

Introdução

Os estudos de modelos que mimetizam algumas particularidades de mecanismos enzimáticos têm atraído grande interesse, destacando-se a catálise intramolecular. A hidrólise da aspirina é um exemplo clássico de catálise intramolecular em reações de hidrólise,¹ que permite prever a utilização da mesma como catalisador em reações de acilação. Assim, o objetivo desse trabalho foi estudar as reações entre glicina e aspirinas substituídas, avaliando o efeito de pH.

Resultados e Discussão

Os estudos cinéticos foram realizados por espectroscopia UV/VIS a 25 °C, em solução aquosa e força iônica 1,0 (KCl). As constantes de velocidade foram calculadas entre 300-400 nm de acordo com as aspirinas substituídas.

Na **Figura 1** está apresentado o perfil de pH para as reações entre a glicina e as aspirinas substituídas na forma aniônica ($pK_{as} < 4$),² que é consistente com o **Esquema 1** e a **Equação 1**, a qual foi utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos mostrados na **Tabela 1**.

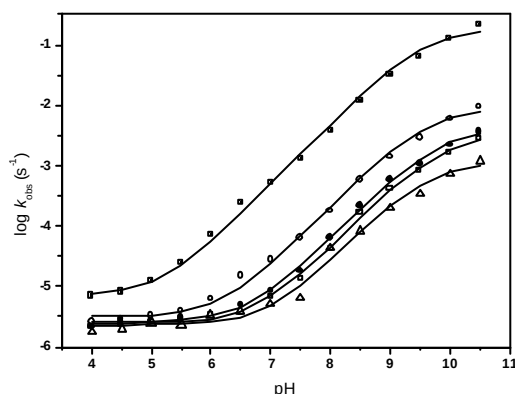
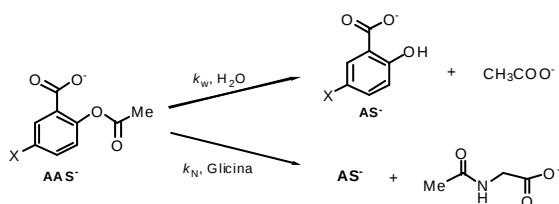


Figura 1. Perfil de pH das reações entre glicina e aspirinas: (○) 5-nitro-; (△) 5-cloro-; (□) 5-flúor-; (◇) 5-metóxi- e (○) aspirina, a 25 °C, $\mu = 1,0$ (KCl).



Esquema 1

$$k_{\text{obs}} = (k_w + k_N [\text{Glicina}]) \chi_{\text{Glicina}} \chi_{\text{AAS}^-} \quad (1)$$

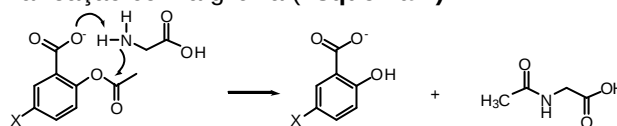
Tabela 1. Parâmetros cinéticos para as reações de glicina com aspirinas substituídas.

Aspirina	$k_w, 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$k_N, 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
5-NO ₂	7,06	61,3
5-cloro	3,15	2,90
H	2,46 ^b	1,05
5-flúor	2,57 ^b	1,32
5-metóxi	2,28 ^b	0,336

Os dados da **Tabela 1** mostram que a glicina reage com uma constante de velocidade até 10⁵ vezes maior que aquela da reação de hidrólise (k_w). Ainda, observa-se um efeito catalítico de 10 vezes na reação da glicina com as aspirinas substituídas, quando comparada com a reação de glicina com acetatos de fenila,³ o que evidencia uma catálise intramolecular do grupo carboxilato.

Conclusões

O perfil de pH obtido é consistente com um mecanismo de catálise básica geral intramolecular do grupo carboxilato da forma monoaniônica da aspirina na reação com a glicina (**Esquema 2**)



X = 5-Cl, 5-NO₂, 5-CH₃O, 5-F e H.

Esquema 2

Agradecimentos

CNPq e PIBIC/CNPq-BIP/UFSC.

¹ St. Pierre, T.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3817.

² Fersht, A. R.; Kirby, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4857.

³ Jencks, W.P.; Carriuolo, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 675.