

Catálise ácida-geral intramolecular em ésteres de fosfato motivada por uma simples metilação.

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

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC

Palavras Chave: ésteres de fosfato, catálise ácida geral, hidrólise.

Introdução

A transferência do grupo fosforila de monoésteres de fosfato é um processo central para o controle da atividade biológica, ocorrendo somente na presença de enzimas com atividades catalíticas superiores a 10^{17} vezes.¹ A catálise é normalmente mediada por um eletrófilo, tal como um catalisador ácido-geral, o qual bem posicionado, mantém uma conformação especial que favorece a expulsão do grupo de saída.² Neste trabalho, avaliou-se o efeito ocasionado pela metilação do grupo imidazolil sobre a catálise ácida geral intramolecular de 2-(2-imidazolil)fenil hidrogenofosfato (IMPP).

Resultados e Discussão

O IMPP e seu derivado metilado, 2(1-metil-1H-2-imidazolil)fenil hidrogenofosfato (Me-IMPP), foram sintetizados através de metodologia desenvolvida em nosso laboratório.² As reações de hidrólise de IMPP e Me-IMPP foram acompanhadas por espectroscopia no UV-Vis. As constantes de velocidade observadas corrigidas pela atividade da água (k_{obs}/a_w) foram obtidas em função de H_0 (HCl > 1,0 M) ou pH a 60,0 °C (Figura 1).

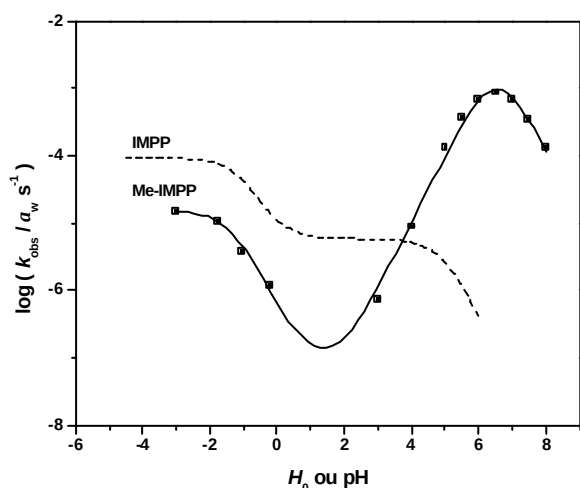
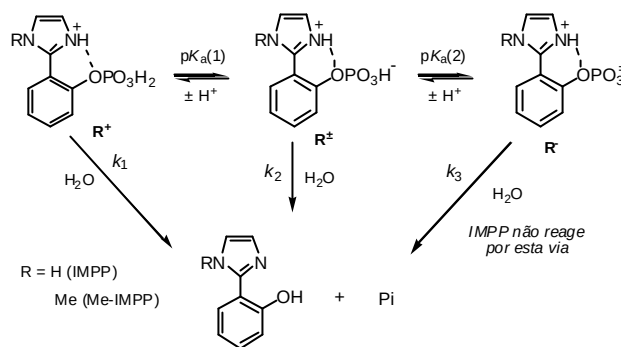


Figura 1. Perfil cinético de H_0 ou pH para as reações de hidrólise de IMPP e Me-IMPP, $I = 1,0$ (KCl), $[Tampão] = 0,01M$ e $60,0$ °C. As linhas correspondem a ajustes teóricos segundo a Eq. 1.

O perfil cinético é consistente com o Esquema 1 e a Eq. 1, a qual foi utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos mostrados na Tabela 1.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química



Esquema 1

$$k_{\text{obs}} = k_1\chi_{R^+} + k_2\chi_{R^{\pm}} + k_3\chi_{R^-} \quad (1)$$

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para as reações de hidrólise de IMPP e Me-IMPP a $I = 1,0$ (KCl) e $60,0$ °C.

Constantes	Valores	
	IMPP	Me-IMPP
k_1, s^{-1}	$(8,67 \pm 0,57) \times 10^{-5}$	$(1,52 \pm 0,11) \times 10^{-5}$
k_2, s^{-1}	$(5,83 \pm 0,18) \times 10^{-6}$	$< 10^{-7}$
k_3, s^{-1}	$< 10^{-7}$	$(1,98 \pm 0,13) \times 10^{-3}$
$pK_a(1)$	$-1,17 \pm 0,16$	$-1,42 \pm 0,05$
$pK_a(2)$	$4,90 \pm 0,36$	$6,29 \pm 0,04$
$pK_a(3)$	$7,47 \pm 0,04^a$	$6,81 \pm 0,05$

^a $I = 0,1$ (KCl) e $25,0$ °C.

Os resultados da Tabela 1 mostram que a metilação do grupo imidazolínio em IMPP⁻ produz um aumento de $\sim 10^4$ vezes na velocidade de hidrólise. Esse efeito é motivado pelo impedimento da desprotonação do grupo imidazolínio, o que favorece a coplanaridade entre os anéis arílico e imidazolinico e permite que no estado de transição a ligação de hidrogênio seja priorizada com o átomo de oxigênio do grupo de saída.

Conclusões

A catálise ácida geral intramolecular pode ser fortemente influenciada por mudanças conformacionais.

Agradecimentos

CNPq, PRONEX, FINEP e UFSC.

¹ Williams, N.H.; Takasaki, B.; Wall, M. e Chin, J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 485.

² Brandão, T.A.S.; Orth, E.S.; Rocha, W.R.; Bortoluzzi, A.J.;
Bunton, C.A. e Nome, F. *J. Org. Chem.* **2007**, submetido.