

Estudo do Efeito das Hidroxilaminas na Reação de Hidrólise do Diester Etil 2,4-Dinitrofenil Fosfato.

Alex M. Manfredi (IC)*, Jacks P. Priebe (PG), Tiago A. S. Brandão (PG), Faruk Nome (PQ)
alexmanfredi@hotmail.com

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

Palavras Chave: Hidroxilaminas, Diester de Fosfato, Etil 2,4-Dinitrofenil Fosfato.

Introdução

Além de sua importância biológica (RNA e DNA), os ésteres fosfóricos são utilizados industrialmente na fabricação de defensivos agrícolas, polímeros, extratantes ou mesmo armas químicas¹. Por serem substâncias estáveis, cuja decomposição pode levar milênios², surge a necessidade do uso de catalisadores para acelerar este processo. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito das hidroxilaminas na decomposição do etil 2,4-dinitrofenil fosfato (EDNFF).

Resultados e Discussão

As cinéticas foram realizadas em solução aquosa, [EDNFF] = $1,86 \times 10^{-5}$ M, força iônica 1,0 (KCl), 0,01M de tampão, [hidroxilaminas] substituídas variando entre 0,1M e 0,8M e temperatura de 25,0°C. As constantes cinéticas foram obtidas por espectroscopia de UV/Vis, acompanhando-se a formação do 2,4-dinitrofenolato em 360nm.

Na **Figura 1** está mostrado o efeito do pH na reação entre EDNFF e hidroxilamina (0,396M) e, observa-se o aumento na constante de velocidade entre pH 2-7, devido ao aumento na concentração da espécie **b** (**Esquema 1**), e entre pH 11-13,5, devido ao aumento na concentração da espécie **c** (**Esquema 1**).

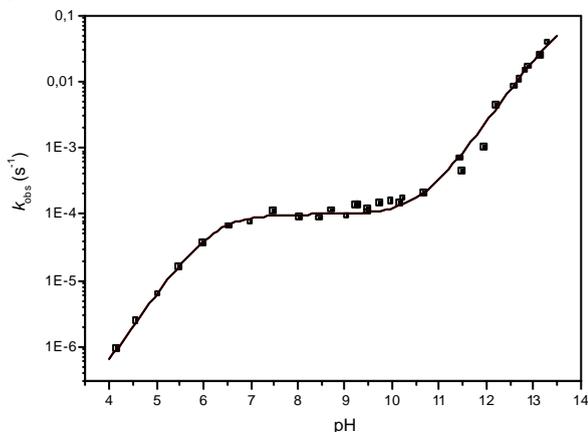
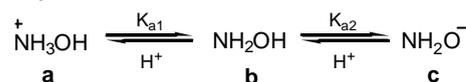


Figura 1. Perfil de pH para reação entre a hidroxilamina e o EDNFF, a 25°C.

Na **Figura 2** observa-se a dependência do $\log k_2$ com o pK_a dos nucleófilos, mostrando uma maior reatividade para as reações das hidroxilaminas em

Esquema 1



comparação com a hidrólise do mesmo substrato. Também se observa que a O-metil hidroxilamina possui uma reatividade mais baixa do que a observada com nucleófilos a como a hidroxilamina, sugerindo que o ataque ao grupo fosfato se dá preferencialmente pelo átomo de oxigênio. O β_{NUC} de 0,39 é levemente maior que o encontrado para a mesma reação com bis(2,4-dinitrofenil)fosfato³, provavelmente devido a mudança na basicidade dos grupos de saída.

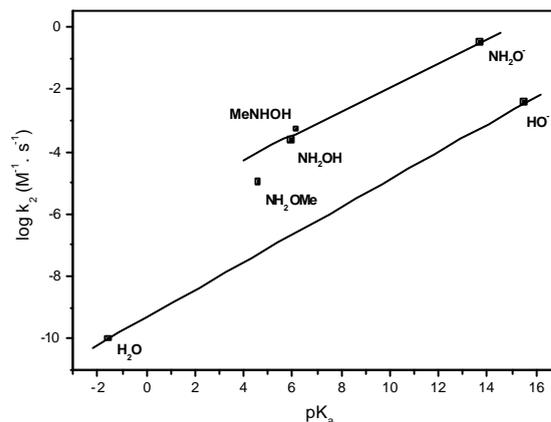


Figura 2. Gráfico de Bronsted para a reação entre as hidroxilaminas substituídas e o EDNFF.

Conclusões

A degradação do EDNFF é aumentada em 10^5 vezes na presença de nucleófilos em relação a água, sugerindo que sua utilização para degradação de compostos organofosforados é viável. O aumento de reatividade de $\text{NH}_2\text{OMe} < \text{NH}_2\text{OH} < \text{MeNHOH} < \text{NH}_2\text{O}^-$ na reação do EDNFF com este tipo de nucleófilos, sugere um ataque preferencial pelo átomo de oxigênio das hidroxilaminas.

Agradecimentos

CNPq e UFSC.

¹ Benschop, H.P. e Jong, L.P.A. *Acc.Chem.Res.* **1988**, *21*, 368.

² Thatcher, G.R.J. e Kluger, R. *Adv.Phys.Org.Chem.* **1989**, 25, 99.

² Domingos, J.B.; *et al. J.Org.Chem.* **2004**, 69, 7898.