

# Estudo das Reações do Diéster Bis-(2,4-Dinitrofenil) Fosfato com Ácidos Hidroxâmicos Derivados de Piridina

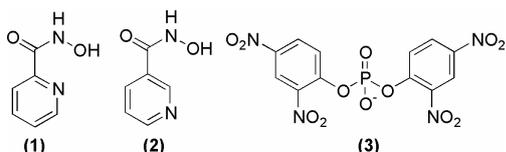
Renata S. Mello (PG)\*, Elisa S. Orth (PG), Faruk Nome (PQ). [renata\\_qmc@hotmail.com](mailto:renata_qmc@hotmail.com)

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

Palavras Chave: ésteres de fosfato, ácidos hidroxâmicos, catálise.

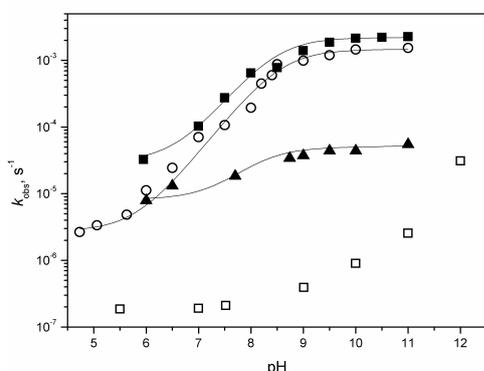
## Introdução

Hidrólise e substituição nucleofílica em ésteres de fosfato têm sido extensivamente estudadas,<sup>1</sup> uma vez que essas reações estão envolvidas em vários processos biológicos. Devido à alta reatividade exibida pelos ácidos hidroxâmicos, seu efeito na clivagem de ésteres de fosfato têm sido investigado extensivamente,<sup>2</sup> não estando claro porém o mecanismo dessa reação. O objetivo desse trabalho é avaliar a reatividade dos ácidos 2- e 3-piridino-hidroxâmico (2-APH (1) e 3-APH (2), respectivamente) na reação de clivagem do bis(2,4-dinitrofenil) fosfato, BDNPP (3). O efeito da adição do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio (CTABr) na reação também é investigado.

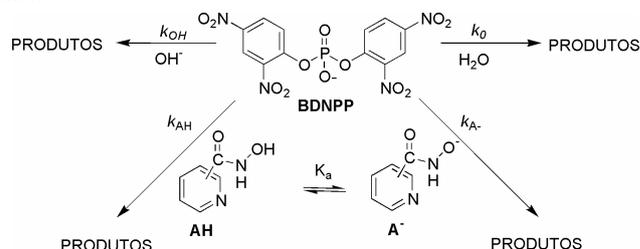


## Resultados e Discussão

O estudo cinético foi realizado em um espectrofotômetro de UV/VIS a 25°C, em meio aquoso. A reação foi acompanhada em diferentes pHs e as constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) foram calculadas em 400nm. Na **Figura 1** estão representados os dados de  $k_{obs}$  em função do pH para as reações estudadas, que foram ajustados pela **Equação 1** de acordo com o **Esquema 1** e os parâmetros determinados estão na **Tabela 1**.



**Figura 1.** Perfil de pH para reações do BDNPP com (○) 2-APH 0,014 M, (▲) 3-APH 0,014M, (■) 2-APH 0,014 M e CTABr 0.01 M e H<sub>2</sub>O<sup>3</sup> (□), μ=1,0, 25°C.



$$k_{obs} = k_o + k_{OH}[OH^-] + k_{AH}\chi_{AH} + k_{A-}\chi_{A-} \quad (\text{Eq. 1})$$

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos das reações do BDNPP com 2-APH e 3-APH, μ = 1,0 (KCl) e 25,0 °C.

	2-APH	3-APH	2-APH/CTABr
$k_o, s^{-1}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$
$k_{OH}, M^{-1}s^{-1}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
$k_{AH}, M^{-1}s^{-1}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-5}$
$k_{A-}, M^{-1}s^{-1}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-3}$
$pK_a$	8,56	8,15	8,45

Em pH 10,  $k_{obs}$  para a reação com 2-APH é cerca de  $10^4$  vezes maior que a reação em água e 33 vezes maior do que com 3-APH, indicando que a posição do nitrogênio no anel aromático da molécula influencia sua reatividade. Ainda, observa-se que na presença de 2-APH + CTABr, a reação é 1.5 vezes mais rápida comparada com a reação com somente 2-APH presente. Vale destacar que a reação na presença de 2-APH e CTABr é 10000 vezes mais rápida que a hidrólise espontânea do BDNPP.

## Conclusões

A reação estudada é 10000 vezes mais rápida na presença de 2-APH e CTABr do que a hidrólise espontânea. A posição do nitrogênio do anel aromático influencia a reatividade dos ácidos hidroxâmicos estudados frente ao BDNPP.

## Agradecimentos

Ao CNPq, PRONEX, FAPESC e UFSC.

<sup>1</sup> Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Bunton, C. A. e Nome, F. *J.Org. Chem.* **2003**, 68, 7051.

<sup>2</sup> Hurd, C. D.; Bauer, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2791.

<sup>3</sup> Bunton, C. A.; Farber, S. J. *J. Org. Chem.* **1969**, 34, (4), 767.