

Estudo do Mecanismo da Reação entre Hidroxilamina e um Triéster de Fosfato

Raphaell Moreira (IC)*, Michelle Medeiros (PG), Pedro S. M. Oliveira (PG), Tiago A. S. Brandão (PQ) e Faruk Nome (PQ). moreira.raphaell@gmail.com

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

Palavras Chave: ésteres de fosfato, hidroxilamina.

Introdução

Na hidrólise do tri(2-piridil) fosfato (TPP) há o arranjo espacial preciso de dois de seus grupos piridil que ativam com eficiência o ataque nucleofílico intramolecular da molécula de água.¹ Este é um modo incomum de ativação nucleofílica em sistemas simples, mas fornece uma hipótese para a catálise básica-geral eficiente em enzimas.

Neste trabalho, com a finalidade de investigar a atuação dos grupos piridil como ativadores de nucleófilos, estudou-se a reação entre TPP e hidroxilamina (NH₂OH). O interesse na NH₂OH deve-se a sua alta nucleofilicidade (efeito α) e a possibilidade de avaliar, simultaneamente, a relação entre o ataque dos átomos de nitrogênio e oxigênio.

Resultados e Discussão

Na **Figura 1** está apresentada a curva de perfil de pH para as reações do TPP com hidroxilamina e com água. As reações foram realizadas a 25°C e seguidas pela formação do produto 2-piridona, utilizando a espectroscopia no UV/Vis em 294nm.

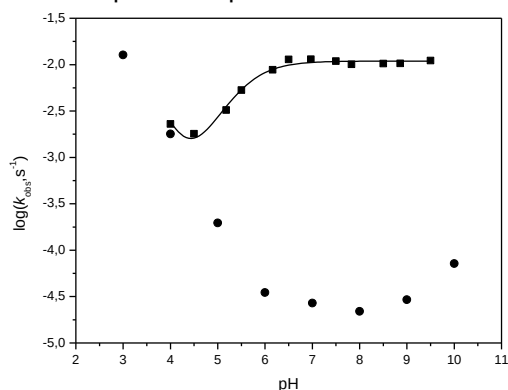
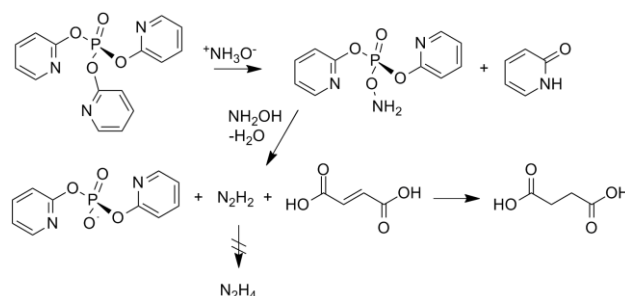


Figura 1. Perfil de pH para a reação do TPP com hidroxilamina (■) e água (●), a 25°C e $\mu = 1,0$ M.

Os dados experimentais na **Figura 1** mostram que a velocidade da reação aumenta com o pH até atingir um patamar próximo de pH 7,0, indicando que, a espécie mais reativa, na hidrólise do TPP neutro, é a forma neutra da hidroxilamina.

Em experimentos de identificação de produtos, na região de patamar do perfil de pH, hidrazina foi observada imediatamente ao fim da reação. A detecção de hidrazina é indicativo de um mecanismo em que o ataque nucleofílico da hidroxilamina ocorre via átomo oxigênio formando o

intermediário O-fosforilado. Este é convertido em diimina, que reage com uma segunda molécula de diimina, gerando N₂(g) e hidrazina (**Esquema 1**).² De fato, a hidrazina não foi observada quando a reação foi realizada na presença de ácido fumárico, que é rapidamente reduzido na presença da diimina, formando o ácido succínico.



Esquema 1

Além disso, os resultados da reação entre TPP e N-metilhidroxilamina mostram que não há mudança significativa na velocidade da reação em relação à hidroxilamina. Este fato vem por confirmar que o ataque nucleofílico ocorre via átomo de oxigênio.

Por fim, estudos isotópicos em D₂O (pD=8,5) para a reação entre TPP e hidroxilamina levam a um valor de $k_H/k_D=1,7$. Esse valor sugere que no estado de transição há ativação do grupo de saída que, concomitante com o ataque nucleofílico, ocorre através da transferência de um próton para o átomo de nitrogênio piridínico do TPP. Isso deve acontecer via a doação de um próton do átomo de oxigênio nucleofílico da espécie neutra NH₂OH ou do átomo de nitrogênio da espécie dipolar iônica NH₃O⁺.³

Conclusões

Os resultados deste trabalho indicam que o ataque nucleofílico da hidroxilamina sobre a espécie neutra do TPP ocorre via átomo de oxigênio, sendo assistido por catálise básica-geral intramolecular.

Agradecimentos

INCT-Catálise, CAPES, CNPq e UFSC.

¹ Kirby, A.J., Medeiros, M., Oliveira, P.S.M., Brandão, T.A.S., Nome, F. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 8475.

² Kirby, A.J., Souza, B.S., Medeiros, M., Priebe, J.P., Manfredi, A.M., Nome, F. *Chem. Comm.*, **2008**, 4428.

³ Kirby, A.J., Davies, J.E., Fox, D.J., Hodgson, D.R.W., Goeta, A.E., Lima, M.F. Priebe, J. P., Santaballa, J.A., Nome, F. *Chem. Comm.*, **2010**.