

Hidrólise alcalina de compostos bis(2-azidopiridínios): efeito específico de sal e força iônica.

Douglas Vanzin¹ (IC), Gisele Feltrin¹ (IC), Andreza C. Bellotto¹ (IC), Simone Fiori¹ (PQ), Mário J. Politi² (PQ), Noboru Hioka¹ (PQ)*, e-mail: nhioka@uem.br.

¹Departamento de Química - UEM / Maringá PR, ²Departamento de Química - USP / São Paulo SP.

Palavras Chave: Piridínios, hidrólise alcalina, carga-conformação, efeito de sal, força iônica.

Introdução

Compostos heterocíclicos nitrogenados despertam interesse, pois entre outras têm-se alguns biologicamente ativos, ex. os piridínios coenzimas NAD⁺ e NADP⁺. Assim, estudos de reatividade de compostos piridínicos modelos podem nos auxiliar a compreender a ação enzimática (biomimetização)¹. Estudou-se o efeito de carga/conformação de dímeros constituídos de dois anéis azidopiridínios ligados covalentemente através de grupos metilénos, na hidrólise alcalina de brometos de N,N'-(alcanodil)-bis(2-azidopiridínios), C_n, onde n= 3, 4, 5, 6 e 8 grupos metilénos, na presença de diferentes ânions inertes e forças iônicas em água.

Resultados e Discussão

As cinéticas dos C_n com íons OH⁻ foram acompanhadas por absorção UV/Vis em 295 nm. Usou-se KCl: 0,0 a 1,0 mol L⁻¹. Efeito salino: KCl, KBr, KI 0,50 mol L⁻¹; K₂SO₄ e K₂C₂O₄ 0,25 mol L⁻¹, mantendo-se a proporção de cargas aniônicas. Condições de pseudo-primeira ordem com NaOH 9,30x10⁻³ mol L⁻¹, a 30,0 °C. No tratamento cinético obteve-se processo biexponencial, indicando duas etapas consecutivas de primeira ordem, sendo uma rápida (k_{1obs}) e outra lenta (k_{2obs}) (fig.1).

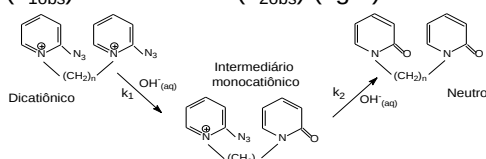


Figura 1. Reação dos C_n com íons OH⁻ gerando intermediário e produto final C_nbispiridona.

Os resultados mostram que os compostos de cadeia metilênica curta são muito mais reativos que os longos, devido à densidade de cargas. Adicionalmente, as k_{obs} diminuem com o aumento da força iônica. A partir da lei limite de Debye-Huckel, plot log k_{obs} vs (KCl)^{1/2}, obteve-se Z₊Z₋ (tab.1), considerando A= 0,5141 a 30,0 °C. As cargas efetivas que participam do processo foram similares entre os derivados em cada etapa da reação. Além disso, observa-se que a redução dos valores de Z₊Z₋ da rápida para lenta não é de 50%, indicando haver além do efeito de cargas, outros específicos, como o conformacional. Esta evidência é reforçada pelos k_{obs} em [KCl] 0,0 mol L⁻¹ que

mostrou-se muito maior que o previsível pela linearidade do plot de Debye-Huckel; assim, na ausência de sais externos, o efeito conformacional estaria maximizado.

Tabela I. Valores de Z₊Z₋ para reação dos C_n com OH⁻.

Z ₊ Z ₋	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₈
Et. 1 rápida	-0,53	-0,69	-0,47	-0,50	-0,42
Et. 2 lenta	-0,36	-0,50	-0,42	-0,36	-0,34

No efeito específico de sal (fig.2), a inibição segue SO₄²⁻ < C₂O₄²⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻. No caso dos haletos, a maior polarizabilidade do I⁻ leva a maior interação com os anéis piridínicos, retardando o ataque do OH⁻. No caso dos ânions bivalentes sugere-se que a pouca inibição deve-se a sua menor concentração, ressonância com diminuição da carga efetiva pontual e a maior polarizabilidade do C₂O₄²⁻ comparado ao SO₄²⁻. Este comportamento é o mesmo para a etapa rápida e lenta.

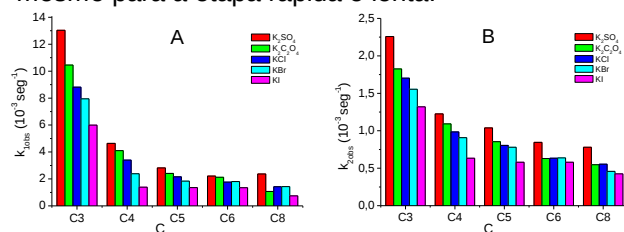


Figura 2. k_{obs} na presença de sais inertes, A: k₁ e B: k₂.

Em ambas as etapas, as diferenças de inibição da velocidade pelos diferentes sais são pequenas para o C₈, C₆ e C₅, e grandes para o C₄ e C₃ (principalmente). Este efeito, provavelmente, não é devido somente à densidade de cargas, mas tem associado um efeito conformacional específico, maximizado em derivados de ponte metilênica curta.

Conclusões

Efeitos de densidade de carga, por si só, não justificam satisfatoriamente a reatividade dos C_n. Deve ser acrescentado um efeito conformacional com a presença de um complexo do tipo “sanduíche”, onde um ânion estaria confinado entre os anéis, principalmente para o derivado C₃.

Agradecimentos

À Fundação Araucária/Pr e ao MEC/SESu.

¹Corrêa, M. G.; Politi, M. J.; Hioka, N.; *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, 12, 837-842.