

Estudo da reação de um diéster de fosfato com hidroxilamina: a importância da transferência de próton

Raphaell Moreira (IC)^{1,*}, Michelle Medeiros (PG)¹, Pedro S. M. Oliveira (PG)¹, Tiago A. S. Brandão (PQ)² e Faruk Nome (PQ)¹. moreira.raphaell@gmail.com

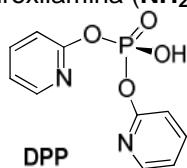
¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC

² Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte/MG

Palavras Chave: ésteres de fosfato, hidroxilamina, transferência de próton.

Introdução

A importância biológica dos mono- e diésteres de fosfato somada ao interesse na detoxificação dos triésteres torna muito importante o estudo de reações que envolvem a química desses ésteres.¹ Neste sentido, este trabalho aborda estudos cinéticos da reação entre o diéster bis-2-piridil-fosfato (DPP) e hidroxilamina (NH₂OH).



Resultados e Discussão

As reações foram acompanhadas pelo aparecimento do produto 2-piridona, através de espectroscopia UV/Vis em 294nm, a 25°C. Na Figura 1 está apresentado o perfil de pH para a reação entre hidroxilamina e DPP.

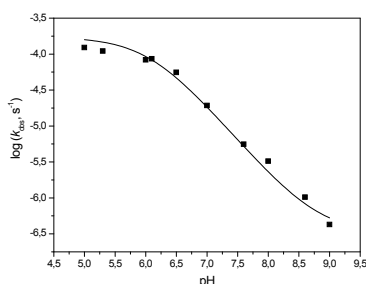
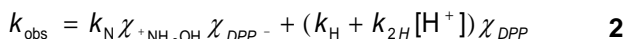
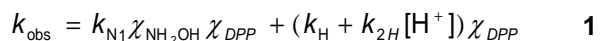


Figura 1. k_{obs} em função do pH para as reações de DPP com NH₂OH 1,0 M.

Os resultados mostram que o aumento do pH promove diminuição nos valores de k_{obs} . Conforme mostra a Figura 2, a fração molar das espécies ⁺NH₃OH e DPP⁻ é mais significativa, na região entre pH 4 e 5. Entretanto, na faixa de pH com maiores valores de k_{obs} , duas reações podem ser consideradas: a reação entre as NH₂OH e DPP (Eq.1), ou ainda, entre ⁺NH₃OH e DPP⁻ (Eq. 2).



Nas Eqs. 1 ou 2, além da reação com hidroxilamina (k_N), são consideradas a hidrólise da espécie monocatiônica do substrato (k_H) e hidrólise da espécie monocatiônica catalisada por ácido (k_{2H}). Os resultados estão na Tabela 1.

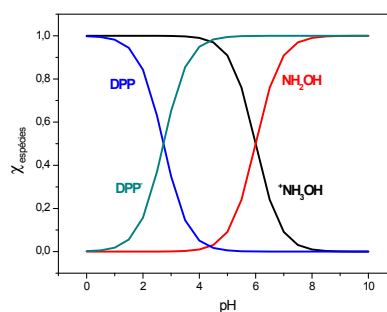
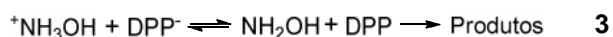


Figura 2. Distribuição de espécies substrato e nucleófilo em função do pH.

Tabela 1. Constantes obtidas do ajuste da Figura 1.

Constantes	Eq. 1	Eq. 2
$k_N, M^{-1}s^{-1}$	$4,22 \times 10^{-1}$	$2,26 \times 10^{-4}$
k_H, s^{-1}	$3,54 \times 10^{-4}$	
$k_{2H}, M^{-1}s^{-1}$	$5,11 \times 10^{-3}$	
pKa_{DPP}	2,73	
pKa_{NH_2OH}	6,06	

A constante k_N para a reação entre o diéster neutro e a hidroxilamina na forma dipolar iônica é aproximadamente 10^3 vezes maior que para a reação entre ⁺NH₃OH e DPP⁻, sugerindo que a reação acontece via transferência de próton da espécie ⁺NH₃OH para o substrato DPP⁻ (Eq. 3).



Conclusões

A transferência de próton da espécie ⁺NH₃OH para DPP⁻ forma o DPP neutro, que tem reatividade semelhante daquela observada para o triéster TPP.

Agradecimentos

INCT-Catálise, CAPES, CNPq e UFSC.

¹ Kirby, A.J., Souza, B.S., Medeiros, M., Priebe, J.P., Manfredi, A.M., Nome, F. *Chem. Comm.*, **2008**, 4428.