

Estudo da reação de hidrólise de um diéster de fosfato derivado da 2-hidroxi-piridina: ativação pela protonação do grupo de saída

Michelle Medeiros (PG)^{1*}, Elisa S. Orth (PG)¹, Pedro S. M. Oliveira (PG)¹, Tiago A. S. Brandão (PQ)², Faruk Nome (PQ)¹. gmcnichelle@yahoo.com.br

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, hidrólise.

Introdução

O interesse em estudar reações que envolvem a química dos diésteres de fosfato é fundamentado na importância que estes representam em sistemas biológicos. Nesse sentido, este trabalho mostra o estudo da reação de hidrólise do diéster de fosfato *bis*-2-piridil-fosfato (**DPP**), compreendendo a reatividade do substrato em toda faixa de pH e o equilíbrio de protonação envolvido.

Resultados e Discussão

A **Figura 1** mostra a variação da constante de velocidade observada em função do pH para a hidrólise do **DPP**. A curva teórica corresponde ao ajuste não linear com a **Eq. 1**. Conforme o **Esquema 1**, o ajuste considera: a reação de hidrólise do **DPP** (k_0), a reação com íon hidróxido (k_{OH}), as reações de hidrólise do **DPP** protonado (k_H) e hidrólise do **DPP** protonado catalisada por ácido (k_{2H}).

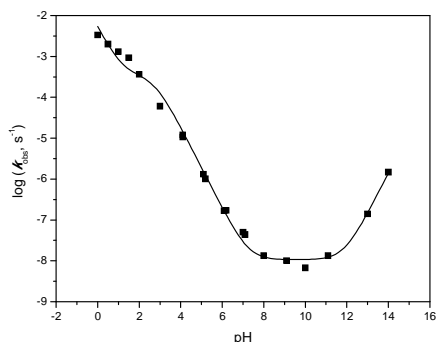
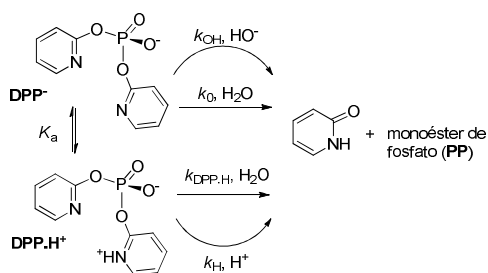


Figura 1. Perfil de pH para a reação de hidrólise do **DPP**, a 25°C.

$$k_{obs} = k_0 + k_H \chi_{.H} + k_{2H} \chi_{.H} [H^+] + k_{OH} [OH^-] \quad (1)$$

Os valores obtidos foram para k_0 , k_{OH} , k_H e k_{2H} foram $1,06 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $1,38 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3,54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $5,11 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. O valor do pK_a utilizado no ajuste cinético, referente ao equilíbrio do **Esquema 1**, foi 2,73. Este pK_a foi determinado por titulação potenciométrica, utilizando o programa BEST7. Os dados experimentais juntamente com a curva teórica calculada estão apresentados na **Figura 2**.



Esquema 1

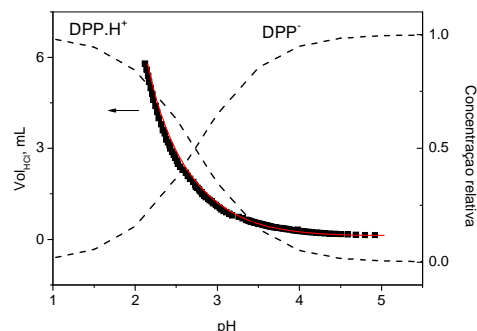


Figura 2. Titulação potenciométrica de 4 mM **DPP** com HCl 0,1M, $I=0,1$ com ajuste teórico (—) e distribuição das espécies(---).

O valor de pK_a obtido foi confirmado por titulação via RMN de ^{31}P . Nesse caso, os dados sugerem que o grupo 2-hidroxi-piridina seja o provável sítio de protonação, devido à pequena mudança no deslocamento de RMN de ^{31}P na faixa do pK_a .

Sugere-se que este baixo pK_a justifica a alta reatividade do substrato na faixa ácida, pois a diminuição do pK_a do grupo piridínio em várias ordens de magnitude, torna este um melhor grupo de saída, comparado com o respectivo grupo neutro.¹

Conclusões

Os resultados sugerem que a protonação do grupo de saída seja o fator determinante para o aumento considerável na velocidade da reação de hidrólise do **DPP** na região ácida do perfil de pH.

Agradecimentos

INCT-Catálise, CNPq, CAPES e UFSC.

¹ Kirby, A. J.; Medeiros, M.; Oliveira, P. S. M.; Brandão, T. A. S.; Nome, F. *Chem-Eur. J.* **2009**, *15*, 8475-8479.