

Transferência do grupo acetila. Participação do grupo imidazol na reação de hidrólise de acetatos de orto-(2-imidazolil)naftila.

Thaís C. F. Oliveira (IC) e Tiago A. S. Brandão (PQ)*.

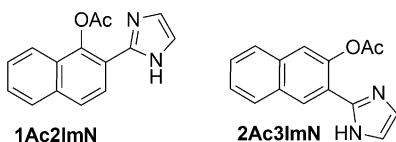
tasb@ufmg.br

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

Palavras Chave: Catálise, Hidrólise, Ésteres carboxílicos.

Introdução

A transferência do grupo acetila de um éster para água ou outro nucleófilo é uma reação central no metabolismo.^{1,2} Neste trabalho, utilizou-se modelos intramoleculares para avaliar a influência do grupo imidazol na hidrólise de 1Ac2ImN e 2Ac3ImN. Isto permitiu avaliar quais aspectos são pertinentes a participação de imidazóis em locais confinados e bem orientados, como o sítio ativo de enzimas.



Resultados e Discussão

As reações de hidrólise de 1Ac2ImN e 2Ac3ImN foram seguidas por espectroscopia UV/VIS em água, a 50,0 °C, 0,01 M de tampão e força iônica 1,0 (KCl). O efeito do pH sobre as constantes observadas (k_{obs}) estão mostrados na Fig. 1 e obedecem a Eq.1 na sua forma logarítmica:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OAc}^+} \cdot \chi_{\text{I}^+} + (k_{\text{N}} + k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]) \cdot \chi_{\text{I}} + k_{\text{NAC}} \cdot \chi_{\text{II}} + k_{\text{NAC}^+} \cdot \chi_{\text{II}^+} \quad (\text{Eq.1})$$

Esta equação está de acordo com o Esquema 1 e os valores teóricos utilizados para os ajustes não-lineares na Figura 1 estão contidos em seu inserto.

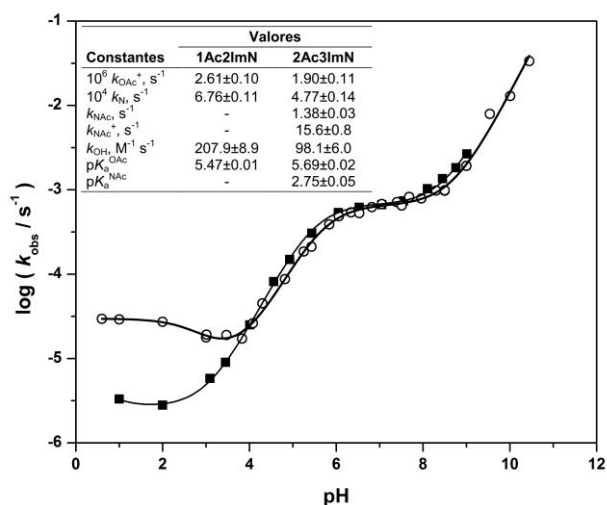
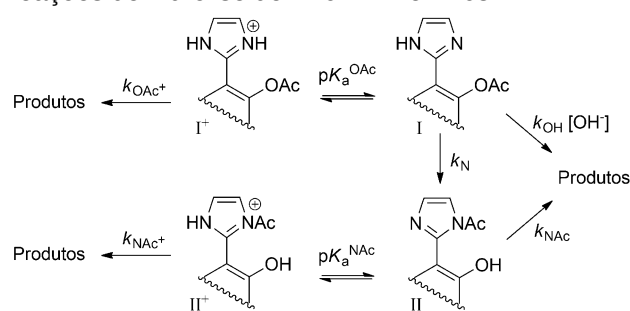


Figura 1. Constantes de velocidade observada em função do pH para reações de hidrólise de 1Ac2ImN (■) e 2Ac3ImN (O) a 50,0 °C. No inserto estão os dados usados para os ajustes teóricos com a Eq. 1.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Esquema 1. Caminho reacional proposto para as reações de hidrólise de 1Ac2ImN e 2Ac3ImN.



De acordo com espectros de UV/Vis e RMN de ^1H , os produtos formados da reação de hidrólise de 1Ac2ImN e 2Ac3ImN são seus naftóis imidazolínicos correspondentes e ácido acético.

O perfil de pH de 2Ac3ImN na Fig. 1 é consistente com um ataque nucleofílico do grupo imidazol sobre o carbono carbonílico de I. Esta reação leva a formação do intermediário *N*-acetilado II que está em equilíbrio com a sua forma protonada II^+ . A espécie formada tem um $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{NAC}}$ de 2,75, que é inferior ao $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{OAc}}$ de 5,69 de I^+ em razão do caráter retirador de elétrons do grupo acetila. O perfil de pH de 1Ac2ImN não apresenta indício de um segundo $\text{p}K_{\text{a}}$ na região de pH 1-7. Isto implica que a hidrólise de sua espécie II^+ é mais lenta do que a observada para 2Ac3ImN ou, menos provavelmente, que a hidrólise de I pode envolver catálise básica-geral.

Ambos os compostos apresentam comportamentos cinéticos similares em pHs superiores a 6, que indicam que as catálises nucleofílica e básica específica apresentam os mesmos requerimentos geométricos no estado de transição.

Conclusões

Embora, diferenças estruturais mínimas e mecanismos similares de hidrólise de 1Ac2ImN e 2Ac3ImN sejam observados, estes compostos apresentam comportamentos cinéticos diferentes com relação as suas espécies *N*-acetiladas.

Agradecimentos

MCT/CNPq, INCT-Catálise, FAPEMIG, PRPq/UFMG e PROBIC/FAPEMIG.

¹ Marlier, J.F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 283.

² Rogers, G.A.; Bruce, T.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2463.