

Supplementary Information

Manuscript ID OB-ART-04-2013-040755

Title: The Relative Hydrolytic Reactivities of Pyrophosphites and Pyrophosphates

Table S1. Observed pseudo first order rate constants for the hydrolysis of PP(III) and calculation of k_1 and demonstration of second order dependence on H^+ at acidic pH.

pH	H^+ (M)	k_{obs} (s^{-1})	k_{obs}/H^+ ($M^{-1} s^{-1}$)	$(k_{obs}/H^+)-k_2$	k_1 ($M^{-2} s^{-1}$)
0.66	2.19×10^{-1}	1.13×10^{-2}	5.15×10^{-2}	4.21×10^{-2}	1.93×10^{-1}
0.66	2.19×10^{-1}	1.09×10^{-2}	4.97×10^{-2}	4.03×10^{-2}	1.84×10^{-1}
0.8	1.58×10^{-1}	5.77×10^{-3}	3.64×10^{-2}	2.70×10^{-2}	1.71×10^{-1}
1.0	1.00×10^{-1}	2.62×10^{-3}	2.62×10^{-2}	1.68×10^{-2}	1.68×10^{-1}
1.05	8.91×10^{-2}	2.61×10^{-3}	2.93×10^{-2}	1.99×10^{-2}	2.24×10^{-1}
1.05	8.91×10^{-2}	3.84×10^{-3}	4.31×10^{-2}	3.37×10^{-2}	3.78×10^{-1}
1.6	2.51×10^{-2}	3.99×10^{-4}	1.59×10^{-2}	6.50×10^{-3}	2.59×10^{-1}
2	1.00×10^{-2}	1.02×10^{-4}	1.02×10^{-2}	8.16×10^{-4}	-
3	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-5}	1.00×10^{-2}	6.25×10^{-4}	-
3.5	3.16×10^{-4}	3.20×10^{-6}	1.01×10^{-2}	7.29×10^{-4}	-
4	1.00×10^{-4}	1.10×10^{-6}	1.10×10^{-2}	1.64×10^{-3}	-
5	1.00×10^{-5}	3.25×10^{-7}	-	-	-
6	1.00×10^{-6}	1.94×10^{-7}	-	-	-
7	1.00×10^{-7}	1.14×10^{-7}	-	-	-
8	1.00×10^{-8}	1.52×10^{-7}	-	-	-
11	1.00×10^{-11}	1.20×10^{-4}	-	-	-
12	1.00×10^{-12}	1.27×10^{-3}	-	-	-
13	1.00×10^{-13}	1.55×10^{-2}	-	-	-
13	1.00×10^{-13}	1.68×10^{-2}	-	-	-
13.5	3.16×10^{-14}	5.05×10^{-2}	-	-	-

Table S2. Table of calculated fractional species of PP(III) and total rate at a given pH

pH	Fraction PP(III)	Fraction PP(III) ⁻	Fraction PP(III) ²⁻	$k_1[H^+]^2$ ($M^{-2}s^{-1}$)	$k_2[H^+]$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{OH}[OH]$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_1[H]^2 + k_2[H] + k_o$ $+ k_{OH}[OH]$
-2	9.90×10^{-1}	9.90×10^{-3}	3.59×10^{-5}	2.00×10^{-3}	9.40×10^{-1}	1.35×10^{-17}	2.00×10^3
-1	9.06×10^{-1}	9.06×10^{-2}	3.29×10^{-3}	2.00×10^1	9.40×10^{-2}	1.35×10^{-16}	2.01×10^1
0	4.23×10^{-1}	4.23×10^{-1}	1.54×10^{-1}	2.00×10^{-1}	9.40×10^{-3}	1.35×10^{-15}	2.09×10^{-1}
1.0	2.11×10^{-2}	2.11×10^{-1}	7.67×10^{-1}	2.00×10^{-3}	9.40×10^{-4}	1.35×10^{-14}	2.94×10^{-3}
2.0	2.68×10^{-4}	2.68×10^{-2}	9.73×10^{-1}	2.00×10^{-5}	9.40×10^{-5}	1.35×10^{-13}	1.14×10^{-4}
3.0	2.75×10^{-6}	2.75×10^{-3}	9.97×10^{-1}	2.00×10^{-7}	9.40×10^{-6}	1.35×10^{-12}	9.72×10^{-6}
4.0	2.75×10^{-8}	2.75×10^{-4}	1.00	2.00×10^{-9}	9.40×10^{-7}	1.35×10^{-11}	1.06×10^{-6}
5.0	2.75×10^{-10}	2.75×10^{-5}	1.00	2.00×10^{-11}	9.40×10^{-8}	1.35×10^{-10}	2.14×10^{-7}
6.0	2.75×10^{-12}	2.75×10^{-6}	1.00	2.00×10^{-13}	9.40×10^{-9}	1.35×10^{-9}	1.31×10^{-7}
7.0	2.75×10^{-14}	2.75×10^{-7}	1.00	2.00×10^{-15}	9.40×10^{-10}	1.35×10^{-8}	1.34×10^{-7}
8.0	2.75×10^{-16}	2.75×10^{-8}	1.00	2.00×10^{-17}	9.40×10^{-11}	1.35×10^{-7}	2.55×10^{-7}
9.0	2.75×10^{-18}	2.75×10^{-9}	1.00	2.00×10^{-19}	9.40×10^{-12}	1.35×10^{-6}	1.47×10^{-6}
10.0	2.75×10^{-20}	2.75×10^{-10}	1.00	2.00×10^{-21}	9.40×10^{-13}	1.35×10^{-5}	1.36×10^{-5}
11.0	2.75×10^{-22}	2.75×10^{-11}	1.00	2.00×10^{-23}	9.40×10^{-14}	1.35×10^{-4}	1.35×10^{-4}
12.0	2.75×10^{-24}	2.75×10^{-12}	1.00	2.00×10^{-25}	9.40×10^{-15}	1.35×10^{-3}	1.35×10^{-3}
13.0	2.75×10^{-26}	2.75×10^{-13}	1.00	2.00×10^{-27}	9.40×10^{-16}	1.35×10^{-2}	1.35×10^{-2}
14.0	2.75×10^{-28}	2.75×10^{-14}	1.00	2.00×10^{-29}	9.40×10^{-17}	1.35×10^{-1}	1.35×10^{-1}

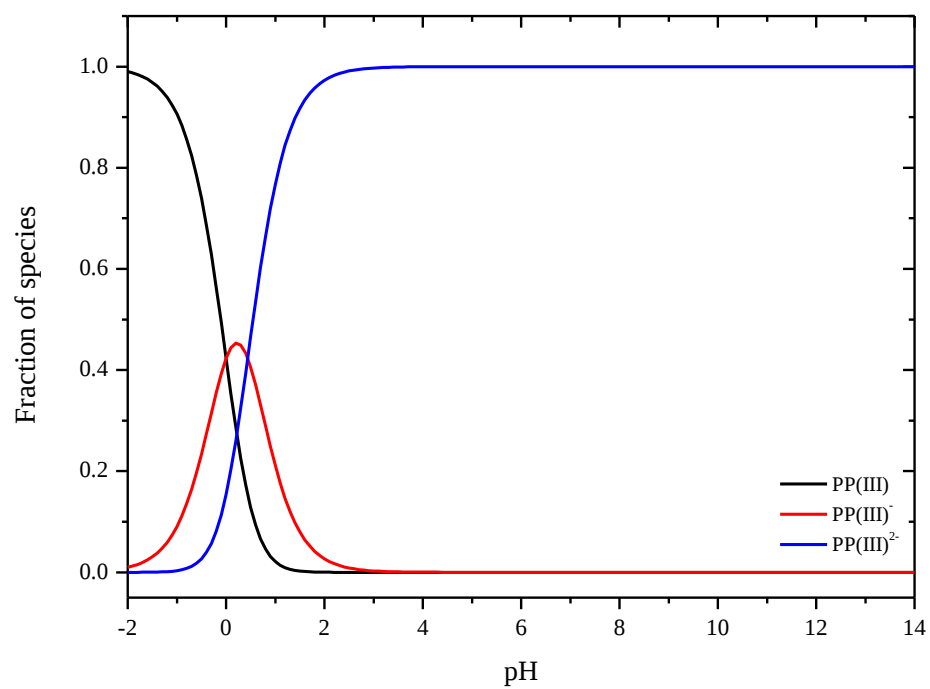


Figure S1. Speciation plot for PP(III) assuming pK_as of 0 and 0.44.

PP(V)

pH	Fraction PP(V)	Fraction PP(V) ⁻	Fraction PP(V) ²⁻	Fraction PP(V) ³⁻	Fraction PP(V) ⁴⁻	k _H [H ⁺] (M ⁻¹ s ⁻¹)	k _o PP(V) (s ⁻¹)	k. PP(V) ⁻ (s ⁻¹)	k ₂ . PP(V) ²⁻ (s ⁻¹)	k ₃ . PP(V) ³⁻ (s ⁻¹)	k ₄ . PP(V) ⁴⁻ (s ⁻¹)	k _H [H ⁺] + k _o PP(V) + k. PP(V) ⁻ +k ₂ . PP(V) ²⁻ + k ₃ . PP(V) ³⁻ +k ₄ . PP(V) ⁴⁻
-2	9.98 x 10 ⁻¹	1.62 x 10 ⁻³	3.09 x 10 ⁻⁷	7.75 x 10 ⁻¹⁶	3.09 x 10 ⁻²⁷	1.30 x 10 ⁻³	9.98 x 10 ⁻⁸	1.13 x 10 ⁻¹⁰	1.08 x 10 ⁻¹⁴	8.29 x 10 ⁻²⁵	2.65 x 10 ⁻³⁹	1.30 x 10 ⁻³
-1	9.84 x 10 ⁻¹	1.60 x 10 ⁻²	3.04 x 10 ⁻⁵	7.64 x 10 ⁻¹³	3.04 x 10 ⁻²³	1.28 x 10 ⁻⁴	9.84 x 10 ⁻⁸	1.12 x 10 ⁻⁹	1.06 x 10 ⁻¹²	8.17 x 10 ⁻²²	2.61 x 10 ⁻³⁵	1.28 x 10 ⁻⁴
0	8.58 x 10 ⁻¹	1.39 x 10 ⁻¹	2.65 x 10 ⁻³	6.66 x 10 ⁻¹⁰	2.65 x 10 ⁻¹⁹	1.12 x 10 ⁻⁵	8.58 x 10 ⁻⁸	9.74 x 10 ⁻⁹	9.28 x 10 ⁻¹¹	7.13 x 10 ⁻¹⁹	2.28 x 10 ⁻³¹	1.13 x 10 ⁻⁵
1.0	3.41 x 10 ⁻¹	5.53 x 10 ⁻¹	1.05 x 10 ⁻¹	2.65 x 10 ⁻⁷	1.05 x 10 ⁻¹⁵	4.44 x 10 ⁻⁷	3.41 x 10 ⁻⁸	3.87 x 10 ⁻⁸	3.69 x 10 ⁻⁹	2.83 x 10 ⁻¹⁶	9.06 x 10 ⁻²⁸	5.20 x 10 ⁻⁷
2.0	2.08 x 10 ⁻²	3.37 x 10 ⁻¹	6.42 x 10 ⁻¹	1.61 x 10 ⁻⁵	6.42 x 10 ⁻¹³	2.70 x 10 ⁻⁹	2.08 x 10 ⁻⁹	2.36 x 10 ⁻⁸	2.25 x 10 ⁻⁸	1.73 x 10 ⁻¹⁴	5.52 x 10 ⁻²⁵	5.08 x 10 ⁻⁸
3.0	3.07 x 10 ⁻⁴	4.98 x 10 ⁻²	9.50 x 10 ⁻¹	2.39 x 10 ⁻⁴	9.50 x 10 ⁻¹¹	3.99 x 10 ⁻¹²	3.07 x 10 ⁻¹¹	3.49 x 10 ⁻⁹	3.32 x 10 ⁻⁸	2.55 x 10 ⁻¹³	8.16 x 10 ⁻²³	3.68 x 10 ⁻⁸
4.0	3.21 x 10 ⁻⁶	5.21 x 10 ⁻³	9.92 x 10 ⁻¹	2.49 x 10 ⁻³	9.92 x 10 ⁻⁹	4.17 x 10 ⁻¹⁵	3.21 x 10 ⁻¹³	3.65 x 10 ⁻¹⁰	3.47 x 10 ⁻⁸	2.67 x 10 ⁻¹²	8.52 x 10 ⁻²¹	3.51 x 10 ⁻⁸
5.0	3.16 x 10 ⁻⁸	5.12 x 10 ⁻⁴	9.75 x 10 ⁻¹	2.45 x 10 ⁻²	9.75 x 10 ⁻⁷	4.10 x 10 ⁻¹⁸	3.16 x 10 ⁻¹⁵	3.58 x 10 ⁻¹¹	3.41 x 10 ⁻⁸	2.62 x 10 ⁻¹¹	8.38 x 10 ⁻¹⁹	3.42 x 10 ⁻⁸
6.0	2.59 x 10 ⁻¹⁰	4.19 x 10 ⁻⁵	7.99 x 10 ⁻¹	2.01 x 10 ⁻¹	7.99 x 10 ⁻⁵	3.36 x 10 ⁻²¹	2.59 x 10 ⁻¹⁷	2.94 x 10 ⁻¹²	2.80 x 10 ⁻⁸	2.15 x 10 ⁻¹⁰	6.86 x 10 ⁻¹⁷	2.82 x 10 ⁻⁸
7.0	9.19 x 10 ⁻¹³	1.49 x 10 ⁻⁶	2.84 x 10 ⁻¹	7.13 x 10 ⁻¹	2.84 x 10 ⁻³	1.19 x 10 ⁻²⁴	9.19 x 10 ⁻²⁰	1.04 x 10 ⁻¹³	9.94 x 10 ⁻⁹	7.63 x 10 ⁻¹⁰	2.44 x 10 ⁻¹⁵	1.07 x 10 ⁻⁸
8.0	1.19 x 10 ⁻¹⁵	1.94 x 10 ⁻⁸	3.69 x 10 ⁻²	9.26 x 10 ⁻¹	3.69 x 10 ⁻²	1.55 x 10 ⁻²⁸	1.19 x 10 ⁻²²	1.35 x 10 ⁻¹⁵	1.29 x 10 ⁻⁹	9.91 x 10 ⁻¹⁰	3.17 x 10 ⁻¹⁴	2.28 x 10 ⁻⁹
9.0	9.19 x 10 ⁻¹⁹	1.49 x 10 ⁻¹⁰	2.84 x 10 ⁻³	7.13 x 10 ⁻¹	2.84 x 10 ⁻¹	1.19 x 10 ⁻³²	9.19 x 10 ⁻²⁶	1.04 x 10 ⁻¹⁷	9.94 x 10 ⁻¹¹	7.63 x 10 ⁻¹⁰	2.44 x 10 ⁻¹³	8.63 x 10 ⁻¹⁰
10.0	2.59 x 10 ⁻²²	4.19 x 10 ⁻¹³	7.99 x 10 ⁻⁵	2.01 x 10 ⁻¹	7.99 x 10 ⁻¹	3.36 x 10 ⁻³⁷	2.59 x 10 ⁻²⁹	2.94 x 10 ⁻²⁰	2.80 x 10 ⁻¹²	2.15 x 10 ⁻¹⁰	6.86 x 10 ⁻¹³	2.18 x 10 ⁻¹⁰
11.0	3.16 x 10 ⁻²⁶	5.12 x 10 ⁻¹⁶	9.75 x 10 ⁻⁷	2.45 x 10 ⁻²	9.75 x 10 ⁻¹	4.10 x 10 ⁻⁴²	3.16 x 10 ⁻³³	3.58 x 10 ⁻²³	3.41 x 10 ⁻¹⁴	2.62 x 10 ⁻¹¹	8.38 x 10 ⁻¹³	2.71 x 10 ⁻¹¹
12.0	3.23 x 10 ⁻³⁰	5.23 x 10 ⁻¹⁹	9.97 x 10 ⁻⁹	2.51 x 10 ⁻³	9.97 x 10 ⁻¹	4.20 x 10 ⁻⁴⁷	3.23 x 10 ⁻³⁷	3.66 x 10 ⁻²⁶	3.49 x 10 ⁻¹⁶	2.68 x 10 ⁻¹²	8.57 x 10 ⁻¹³	3.54 x 10 ⁻¹²
13.0	3.24 x 10 ⁻³⁴	5.25 x 10 ⁻²²	1.00 x 10 ⁻¹⁰	2.51 x 10 ⁻⁴	1.00	4.21 x 10 ⁻⁵²	3.24 x 10 ⁻⁴¹	3.67 x 10 ⁻²⁹	3.50 x 10 ⁻¹⁸	2.69 x 10 ⁻¹³	8.59 x 10 ⁻¹³	1.13 x 10 ⁻¹²
14.0	3.24 x 10 ⁻³⁸	5.25 x 10 ⁻²⁵	1.00 x 10 ⁻¹²	2.51 x 10 ⁻⁵	1.00	4.21 x 10 ⁻⁵⁷	3.24 x 10 ⁻⁴⁵	3.67 x 10 ⁻³²	3.50 x 10 ⁻²⁰	2.69 x 10 ⁻¹⁴	8.59 x 10 ⁻¹³	8.86 x 10 ⁻¹³

Table S3. Table of calculated fractional species of PP(V) and total rate at a given pH.

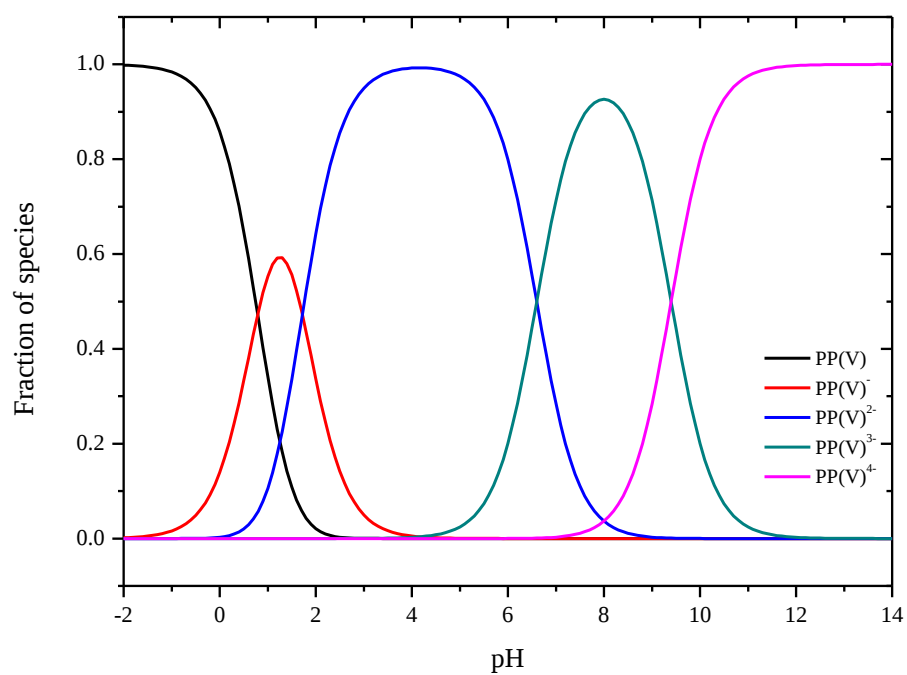


Figure S2. Speciation plot for PP(V) using pK_a values of 0.79, 1.72, 6.6 and 9.4.