

Estudo cinético da reação de desfosforilação com derivado de imidazol com potencial para detoxificação de armas químicas

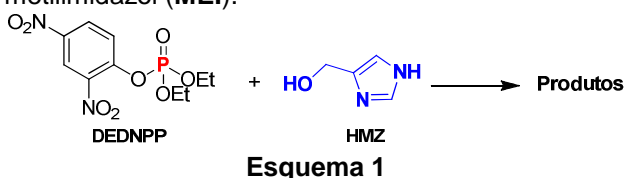
Valmir B. da Silva (IC),^{1,*} Renan B. Campos (PG),¹ Paulina Pavez (PQ),² Elisa S. Orth (PQ)¹. valmir-baptista@hotmail.com

¹Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba-PR ; ²Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago -Chile

Palavras Chave: desfosforilação, catálise, imidazol

Introdução

Os ésteres de fosfato são uma classe de suma importância por estarem presentes na composição do DNA e RNA. Entretanto eles também fazem parte da composição de pesticidas e armas químicas.¹ Como eles apresentam um alto grau de estabilidade, processos mais eficientes de detoxificação química desses organofosforados tóxicos tem atraído interesse, principalmente envolvendo catalisadores. Destaca-se o imidazol (IMZ) que atua eficientemente em diversos processos enzimáticos, promovendo catálises nucleofílica e ácida-básica.² Nesse trabalho, objetiva-se avaliar a reação do triéster dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) com o derivado 4-(5)(hidroximetil)imidazol (HMZ), **Esquema 1**, e comparar com as reações análogas com IMZ e 1-metilimidazol (MEI).



Resultados e Discussão

Os estudos cinéticos foram realizados por UV-Vis a 25°C em 400 nm, pelo aparecimento do produto 2,4-dinitrofenolato. Foram obtidas as constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) em diferentes pHs, que estão apresentadas na **Figura 1**.

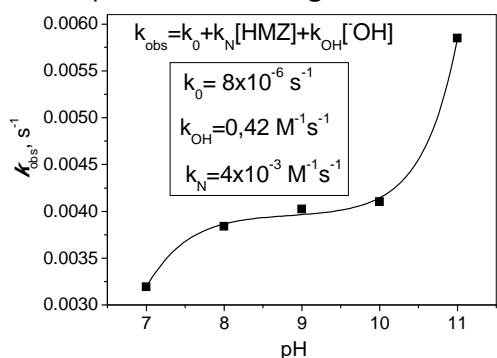


Figura 1. Perfil de pH para a reação do DEDNPP com HMZ 0,2M, à 25°C. Linha sólida corresponde ao ajuste da equação dada.

Observa-se um aumento de k_{obs} com maior pH, consistente com a forma mais reativa desprotonada do HMZ e ainda pela contribuição da hidrólise alcalina do DEDNPP. Os dados foram ajustados pela equação dada na **Figura 1** e estão resumidos na **Tabela 1**, juntamente com os dados com MEI e IMZ.²

Tabela 1. Parâmetros cinéticos avaliados para reações do DEDNPP a 25°C.

	HMZ	MEI ²	IMZ ²
$k_0, \text{ s}^{-1}$	8×10^{-6}		
$k_{OH}, \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,42		
$k_N, \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4×10^{-3}	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$
pK_a	6,54	7,06	7,0

Os resultados da **Tabela 1** mostram que comparando com a reação espontânea (H_2O , k_0) HMZ leva a incrementos significativos, $>10^4$ vezes. No entanto, ele é levemente menos reativo que IMZ e MEI, consistente com sua menor basicidade. Por outro lado, a forma mais reativa do HMZ está presente em menores pHs (menor pK_a), que os demais nucleófilos avaliados. Propõe-se que mecanismo da reação seja análogo ao observado com IMZ,² com a formação de um intermediário de imidazolfosforilado, que regenera o nucleófilo de partida,¹ configurando uma verdadeira catálise.

Conclusões

Esse trabalho evidencia que o derivado HMZ consegue catalisar eficientemente a reação de desfosforilação do DEDNPP. Assim, uma reação espontânea que levaria 2 meses, na presença do HMZ leva apenas 2,8 minutos. HMZ constitui um interessante catalisador pois é possível ter sua forma mais reativa em menores pHs, permeando reações sob condições mais brandas, particularmente interessante para aplicações na detoxificação química.

Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES, Fundação Araucária, INCT-Catálise.

¹ Domingos J. B.; et al. *Química nova* .2003, 26, 5.

² Orth, E. S.; et al. *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 8003.