

Efeito do solvente e do substituinte de metil-imidazóis em reações de desfosforilação

Renan B. Campos (PG)^{1,2*} e Elisa S. Orth* (PQ)¹. elisaorth@gmail.com

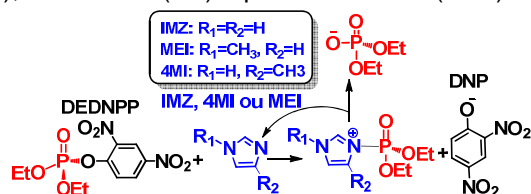
¹Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba-PR;

²Departamento Academ. de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba-PR.

Palavras Chave: 4-metilimidazol, éster de fosfato, desfosforilação, efeito do solvente.

Introdução

Ésteres de fosfato correspondem a uma importante classe de moléculas, pois mediam processos biológicos^[1] e compõem pesticidas. Atrélado à química da histidina, derivados de imidazol (IMZ) são proeminentes catalisadores para reações de desfosforilação. Neste trabalho é avaliada a atividade catalítica do 4-metilimidazol **4MI** frente a clivagem do triéster dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (**DEDNPP**, Esquema 1) e comparada com aquelas apresentadas pelo **IMZ** e **MEI**. Um estudo quantitativo da influência da mistura de solventes DMSO/H₂O foi realizado com base em regressões múltiplas (RM) das constantes de velocidade em função da escala de Catalán,^[2] que avalia ortogonalmente três parâmetros do meio: acidez (SA), basicidade (SB) e polarizabilidade (SPP).



Esquema 1

Resultados e Discussão

Em diferentes composições da mistura DMSO/H₂O foi realizado estudo cinético da reação do **4MI** com **DEDNPP**. A banda em 400 nm (Figura 1), região correspondente ao produto 2,4-dinitrofenolato (**DNP**, Esquema 1), foi acompanhada por UV-Vis sob condições de pseudo-primeira ordem. **DNP** é formado a partir do ataque nucleofílico do nitrogênio do anel imidazólico ao fósforo do triéster como elucidado em estudo anterior envolvendo **IMZ** e **DEDNPP**.^[3] Utilizando técnicas de RMN foi possível averiguar que o **MEI** segue mecanismo similar ao **IMZ** em reação com **DEDNPP** e espera-se mesmo resultado em estudo corrente para o **4MI**.

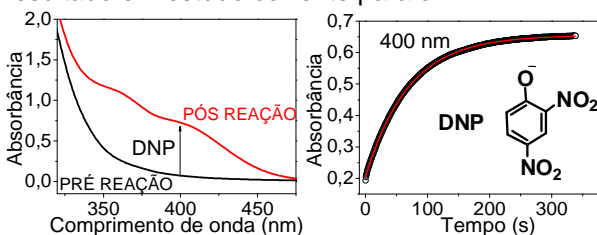


Figura 1. Perfis cinéticos tipicamente obtido

Em todas as frações molares da mistura DMSO/H₂O estudadas o **4MI** apresentou maior atividade catalítica frente ao **DEDNPP**, seguido do **IMZ** e **MEI**,

respectivamente (Figura 2), com incrementos catalíticos impressionantes na ordem de 10⁵ em H₂O 100%, comparado à hidrólise espontânea. De fato, parâmetros termodinâmicos obtidos por meio do *plot* de Eyring mostram menor energia livre de ativação para a reação **4MI** com **DEDNPP** comparada aos outros dois nucleófilos. Ainda, as reações do triéster com todos os três nucleófilos apresentaram grandes e negativos valores de entropia de ativação, compatíveis com catálise nucleofílica. Na figura 2 é mostrada a influência da mistura DMSO/H₂O na reatividade de cada nucleófilo, sendo que em todos os casos a velocidade de reação é maior quanto maior a composição do solvente orgânico. Por meio dos ajustes ($r^2 > 0,92$) por RM baseadas na escala de Catalán (Equação 1 e Figura 2, linhas vermelhas), foi possível obter os coeficientes *a*, *b* e *p*. Notamos que a basicidade contribui mais que a acidez para a redução da velocidade da reação (k_N) comparada a velocidade em fase gasosa (k_g) para todos os nucleófilos. Isso indica que a doação de ligação de hidrogênio do soluto para o solvente é um fator governante na velocidade.

$$\log k_N = \log k_g + a(SA) + b(SB) + p(SPP) \quad (1)$$

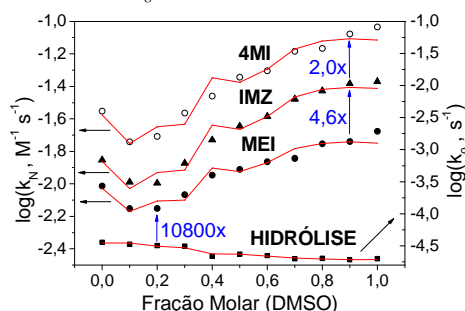


Figura 2. Efeito do solvente nas reações avaliadas

Conclusões

4MI apresentou alta atividade catalítica na reação com o triéster proposto, sendo a maior dentre os nucleófilos estudados. A recepção de ligação de hidrogênio pelo solvente é determinante na redução da velocidade das reações.

Agradecimentos

UFPR, UTFPR, CNPq, CAPES, Fundação Araucária.

[1] Westheimer, F. H. *Science*, **1987**, 235, 4793

[2] Catalan, J.; Diaz, C.; Garcia-Blanco, F. *J Org Chem* **2001**, 66, 5846.

[3] Orth, E. S. *et al J Org Chem*, **2011**, 76, p.8003.