

Catálise básica intramolecular de um derivado de imidazol na reação com organofosforado

Valmir B. da Silva* (IC), Renan B. Campos (PG), Alfredo R. M. Oliveira (PQ), Fernanda Maria Marins Ocampos (PG), Andersson Barison (PQ) e Elisa S. Orth (PQ) valmir-baptista@hotmail.com.

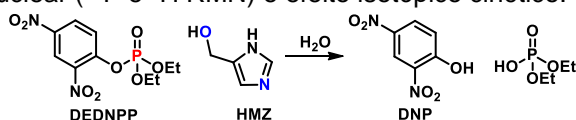
¹Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba-PR

Palavras Chave: Catálise, imidazol, detoxificação

Introdução

Pesticidas e armas químicas, em geral, derivam ésteres de fosfato, que possuem alta estabilidade e toxicidade.¹ O Brasil atualmente é o maior consumidor mundial de agrotóxicos². Por isso o desenvolvimento de metodologias de detecção e detoxificação desses compostos são altamente requeridas. Nesse sentido, destacam-se os derivados de imidazol que apresentam atividade catalítica promissora frente a reações de desfosforilação.

Esse trabalho tem como objetivo confirmar o mecanismo de reação do 4(5)-hidroximetil(imidazol) (HMZ) com o triéster dietil 2,4-dinitrofenil fostato (DEDNPP), Esquema 1, através de espectrometria de massas (LTQMC), ressonância magnética nuclear (³¹P e ¹H RMN) e efeito isotópico cinético.

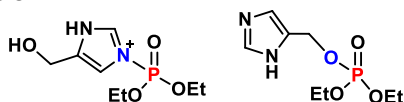


Esquema 1

Resultados e Discussão

As reações de efeito isotópico cinético foram acompanhadas por espectroscopia UV-vis em 400 nm pelo aparecimento do produto 2,4 dinitrofenolato em condições de pseudo primeira ordem.

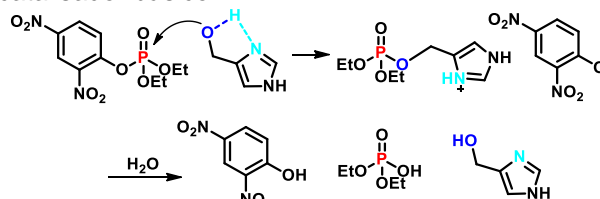
Estudos cinéticos prévios³ indicavam que a reação ocorria por dois caminhos preferenciais dependentes do pH: ataques nucleofílicos pelos átomos de oxigênio e nitrogênio do HMZ no átomo de fósforo do DEDNPP. Análises de LTQMS apontam um intermediário de m/z=235, que pode ser atribuído às estruturas no Esquema 2, que se referem ao ataque pelos dois sítios nucleofílicos disponíveis.



Esquema 2

Assim, análises de RMN foram realizadas para discernir qual intermediário é formado e elucidar os caminhos reacionais possíveis. Acompanhou-se a reação em pH 6.5 e 8.5 por RMN, e foi confirmado apenas a presença do intermediário formado pelo

ataque nucleofílico do oxigênio. Curiosamente, esse caminho presencial ocorre mesmo em condições levemente ácidas (i.e. HO⁻ é menos nucleofílico que O⁻, e se esperaria ataque preferencial pelo grupo imidazol). Obteve-se o efeito isotópico cinético em pH e pD = 6,5 com a razão $k_H/k_D = 2,21$. Esse resultado indica que existe uma transferência de próton durante a etapa determinante de velocidade indicando uma catálise básica geral intramolecular pelo grupo imidazol, auxiliando o ataque do grupo hidroxila, Esquema 3. Sugere-se que a reação do HMZ com DEDNPP ocorre por dois caminhos: (i) ~ pH < 9, o imidazol atua como catalisador intramolecular aumentando a nucleofilicidade do grupo álcool; (ii) ~ pH > 9, com grupo álcool desprotonado, altamente nucleofílico, atacando diretamente o átomo de fósforo sem auxílio do catalisador básico.



Esquema 3

Conclusões

A partir de um estudo detalhado combinando várias técnicas, foi possível elucidar o mecanismo de catálise básica intramolecular promovido pelo HMZ na reação com organofosforado. Ainda é importante ressaltar seu promissor potencial em detoxificação química, visto que estudos anteriores mostram que HMZ pode clivar eficientemente Paraoxon, um pesticida tóxico.

Agradecimentos

UFPR, UTFPR, UFPR/TN, CNPq, CAPES, Fundação Araucária.

¹ Domingos J. B.; Longhinotti B.; Machado V. G. e Nome F. Química nova. **2003**, 26, 5.

² Pelaez V. et al Science and Public Police. **2013**, 40, 5.

³ Silva, V. B. et al. Estudo cinético da reação de desfosforilação com derivado de imidazol com potencial para detoxificação de armas químicas. **37a RASBQ, 2014**