

Evidências por ESI-MS do ataque suicida do benzohidroxamato em reações com ésteres de fosfato

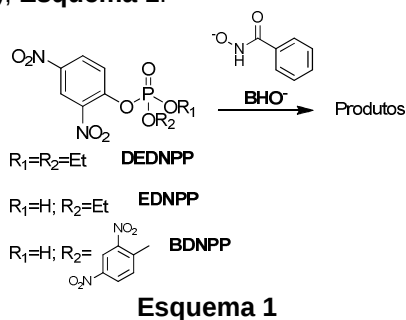
Elisa S. Orth (PG)*,¹ Michelle Medeiros (PG),¹ Alex M. Manfredi (IC),¹ Boniek G. Vaz (PG),² Marcos N. Eberlin (PQ)² e Faruk Nome (PQ)¹ elisaorth@gmail.com

¹Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais, INCT-Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-90, Florianópolis/SC. ²Laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massa, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

Palavras Chave: benzohidroxamato, ésteres de fosfato, ESI-MS

Introdução

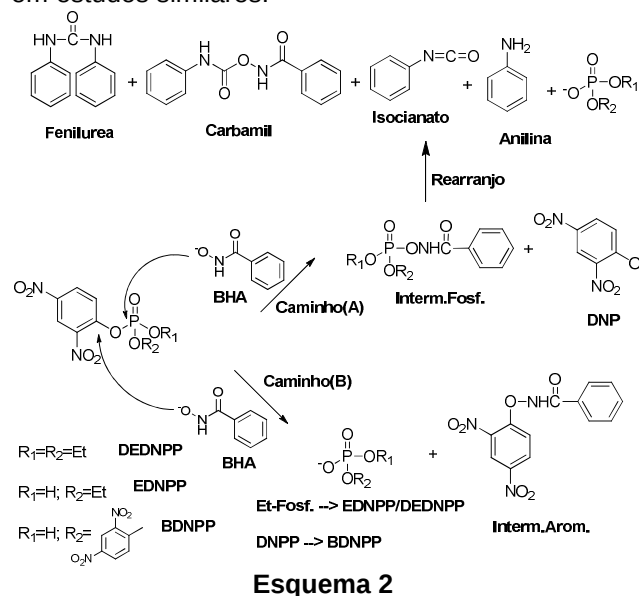
As reações de hidrólise e substituição nucleofílica em ésteres fosfóricos têm sido vastamente estudadas, principalmente pelo seu papel essencial em processos biológicos e aplicações industriais. Além disso, alguns ésteres de fosfato estão presentes em inseticidas, pesticidas e gases de guerra. As reações de hidrólise espontânea dos ésteres fosfóricos são extremamente lentas em soluções aquosas, porém, na presença de alfa nucleófilos (e.g. hidroxilamina, hidroxamato, etc) ocorre um aumento significativo na velocidade de degradação.¹ Por exemplo, benzohidroxamato (**BHO**) causa incrementos de até 10⁴ vezes na reação do dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (**DEDNPP**), comparado com a reação em água.² O objetivo deste trabalho é elucidar mecanisticamente por ESI-MS as reações do benzohidroxamato com diversos ésteres de fosfato: **DEDNPP**, bis(2,4-dinitrofenil) fosfato (**BDNPP**) e etil 2,4-dinitrofenil fosfato (**EDNPP**), Esquema 1.



Resultados e Discussão

Os resultados de ESI-MS (/MS), no modo positivo e negativo, obtidos de uma solução contendo 0,05 M de **BHO** e 8 x 10⁻⁵ M do éster fosfórico em pH 10, evidenciam o esquema reacional ilustrado no **Esquema 2**. O ataque nucleofílico do **BHO** pode ocorrer no átomo de fósforo levando a um intermediário fosforilado (caminho A) ou ainda no carbono aromático (caminho B) formando outro intermediário. Nas reações com **BHO**, exceto para o **EDNPP**, nenhum intermediário fosforilado (m/z 244) foi detectado, pois observou-se que este deve sofrer um rearranjo de Lossen, formando os

produtos anilina (m/z 92), fenilurea (m/z 213), isocianato (m/z 121) e um derivado carbamílico (m/z 255), que foram caracterizados por CG/MS e ESI-MS(MS). O intermediário formado pelo ataque no carbono aromático (m/z 302) foi detectado em todos os casos por ser mais estável, conforme observado em estudos similares.³



Conclusões

Estes resultados são importantes pois mostram que as reações de desfosforilação com hidroxamatos não são tão simples e constituem uma espécie de ataque nucleofílico suicida, pois o alto poder nucleofílico no início, ao passar por um rearranjo de Lossen, é destruído, formando produtos que são nucleófilos fracos.

Agradecimentos

INCT-Cat, CNPQ, CAPES, UFSC, FAPESC, FAPESP.

¹ Kirby, A. J.; Manfredi, A. M.; Souza, B. S.; Medeiros, M.; Priebe, J. P.; Brandao, T. A. S.; Nome, F. *ARKIVOC* 3, 28, 2009.

² Manfredi, A. M.; Orth, E. S.; Medeiros, M.; Nome, F. *XVII Encontro de Química da Região Sul*, Praia Grande, RS, 2009.

³ Orth, E. S.; da Silva, P. L. F.; Mello, R. S.; Bunton, C. A.; Milagre, H. M. S.; Eberlin, M. N.; Fiedler, H. D.; Nome, F. *J. Org. Chem.* 74, 5011, 2009.