

Catálise por micelas catiônicas e aniônicas em reações de desfosforilação com o grupo imidazol

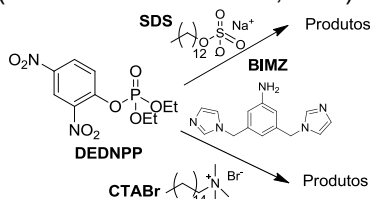
Eduardo H. Wanderlind (IC)*, Elisa S. Orth (PG), Michelle Medeiros (PG), Deise M. P. O. Santos (PG), Eduard Westphal (PG), Hugo Gallardo (PQ) e Faruk Nome (PQ). ewanderlind@gmail.com

INCT-Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC.

Palavras Chave: triéster de fosfato, catálise micelar, CTABr, SDS.

Introdução

Reações de desfosforilação governam diversos processos biológicos, atraindo interesse para o estudo de reações-modelo, principalmente envolvendo meios micelares. Micelas possuem propriedades especiais de concentrar reagentes, por forças eletrostáticas e hidrofóbicas, mimetizando particularidades da catálise enzimática.¹ Em geral, reações catalisadas por micelas catiônicas são inibidas por micelas aniônicas e vice-versa. Este trabalho apresenta a reação do dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) com o nucleófilo bis ((1H-imidazol-1-il)metil)anilina (BIMZ), **Esquema 1**, que é catalisada tanto por micelas catiônicas (brometo de cetiltrimetilamônio, CTABr) quanto por micelas aniônicas (dodecilsulfato de sódio, SDS).



Esquema 1

Resultados e Discussão

As reações foram acompanhadas em um espectrofotômetro UV-VIS, a 25°C. A **Figura 1** apresenta os perfis de pH para as reações estudadas. Para reação do DEDNPP com BIMZ + SDS, precipitação impossibilita obter dados em outros valores de pH. Os dados mostram que comparando com a reação espontânea do DEDNPP em água (□) em pH 8, tem-se incrementos na constante de velocidade de reação de: (i) 8 vezes na presença de CTABr; (ii) 1.2 vezes na presença de SDS; (iii) 33 vezes na presença de BIMZ; (iv) 155 vezes na presença de BIMZ+CTABr e (v) 155 vezes na presença de BIMZ+SDS. Os dados evidenciam que a reação estudada é catalisada eficientemente por micelas catiônicas e aniônicas. O efeito da incorporação na fase micelar na reação de hidrólise espontânea do DEDNPP é significativo para CTABr e, de apenas 20 % de aumento no caso do SDS. Entretanto, na reação do nucleófilo BIMZ, as micelas aniônicas e catiônicas mostram um efeito catalítico semelhante.

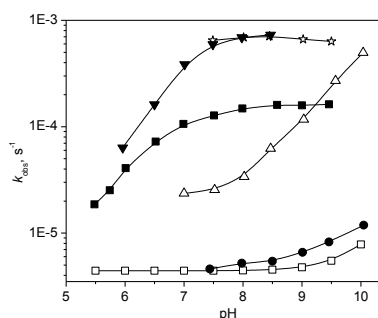
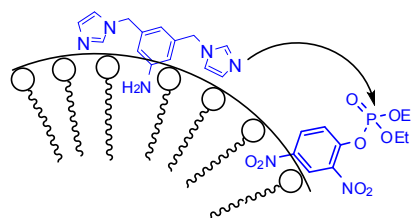


Figura 1. Perfis de pH, à 25° C, para as reações de DEDNPP: em H₂O (□), em CTABr 0.01M (Δ), em SDS 0.01M (●), com BIMZ 0.01M na ausência de micela (■) e na presença de CTABr 0.01M (▼) e em SDS 0.01M (☆).

Avaliou-se o efeito da concentração de surfactante na constante de velocidade (k_{obs}) para as reações estudadas, onde se observou que os incrementos catalíticos acontecem em concentrações acima da concentração micelar crítica, com formação de um patamar na constante de velocidade, típico de catálise micelar.¹

Conclusões

As reações do BIMZ com ésteres de fosfato são catalisadas por micelas catiônicas e aniônicas. Isto se deve à que a espécie reativa corresponde à forma neutra do BIMZ e sua arquitetura relativamente hidrofóbica, permitindo que se incorpore eficientemente no meio micelar, como previsto no modelo da pseudofase, concentrando os reagentes e viabilizando a catálise observada, **Esquema 2**.²



Esquema 2

Agradecimentos

INCT-Catálise, CNPq, CAPES, FAPESC, UFSC

¹ Faria, A.C.; Mello, R.S.; Orth, E.S.; Nome, F. *J. Mol. Catal. A*. **2008**, 289, 106.

² Bunton, C.A.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 123, 333.