

Busca de catalisadores ideais derivados de imidazol para organofosforados: modulando o mecanismo pelo substituinte

Valmir B. Silva (PG)*, Thomas Golin Almeida (IC), Alfredo R. M. Oliveira (PQ) e Elisa S. Orth (PQ).
*valmir-baptista@hotmail.com

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

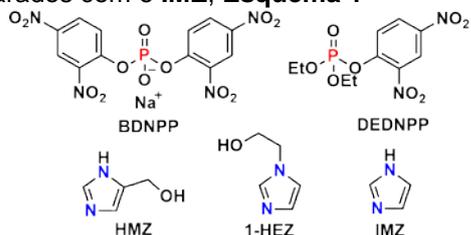
Palavras Chave: Derivados de imidazol, efeito do substituinte, catálise.

Abstract

Selective design of imidazole derivatives: pursuing ideal catalysts for organophosphorus compounds. The imidazole reactivity can be modulated and rationally designed by varying the substituent positioning.

Introdução

O imidazol (IMZ) e seus derivados formam uma classe de moléculas de grande interesse devido a sua proeminente atividade biológica, catalítica e sua versatilidade¹. A inserção de grupos substituintes em anéis imidazólicos pode variar suas propriedades físico-químicas, bem como a sua reatividade. Assim, é possível modular as características dos derivados de IMZ em busca de catalisadores “ideais”. Em reações catalíticas de desfosforilação, essa estratégia pode ser utilizada para a elucidação de mecanismos enzimáticos e desenvolvimento de agentes detoxificantes. Dessa forma esse trabalho tem como objetivo o design seletivo de derivados de imidazol, variando a posição do substituinte, buscando otimizar suas reatividades frente aos ésteres 2,4-dinitrofenilfosfato (DEDNPP) e bis 2,4-dinitrofenilfosfato de sódio (BDNPP). Os derivados avaliados são: 1(2-hidroxietil)imidazol (1-HEZ) e 4(5)(Hidroximetil)imidazol (HMZ), que foram comparados com o IMZ, Esquema 1



Esquema 1

Resultados e Discussão

Os derivados de IMZ foram obtidos comercialmente e os ésteres foram sintetizados de acordo com a literatura¹. As reações foram realizadas em condições de pseudo-primeira ordem e acompanhadas por espectroscopia UV-vis em 400nm pelo aparecimento do produto 2,4 dinitrofenolato. A titulação potenciométrica do 1-

HEZ foi realizada e os dados foram ajustados com software matemático BEST7. O perfil de pH tipicamente obtido está apresentado na Figura 1, para DEDNPP, juntamente com o perfil em D₂O, onde linhas sólidas correspondem ao ajuste pela equação dada.

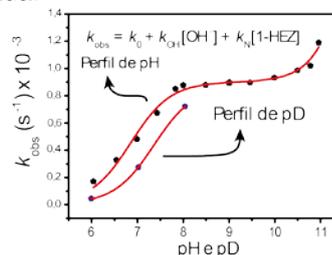


Figura 1. Perfil de pH e pD para a reação do DEDNPP e 1-HEZ 0,1M, à 25°C.

Comparado à reação espontânea (apenas em água, pH 7) do DEDNPP, o 1-HEZ ($k_N = 8,9 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $pK_a = 6,8$) leva a incrementos catalíticos significativos da ordem de 6×10^4 vezes contra $2,4 \times 10^4$ vezes para o HMZ ($k_N = 3,5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $pK_a = 6,4$). Para a reação com o BDNPP os incrementos são ainda maiores, 1-HEZ ($4,8 \times 10^5$ vezes; $k_N = 8,6 \times 10^{-4}$) e HMZ (2×10^5 vezes; $k_N = 3,74 \times 10^{-4}$). A diferença observada nos efeitos isotópicos para a reação com o DEDNPP entre os dois derivados (1-HEZ $k_H/k_D = 1,0$; HMZ $k_H/k_D = 1,3$) indicam a mudança de mecanismo. Com o HMZ reagindo via catálise básica³ e o 1-HEZ reagindo via catálise nucleofílica de forma semelhante ao IMZ.

Conclusões

O derivados 1-HEZ e HMZ se mostraram eficazes catalisadores para reações de desfosforilação. A variação da posição do grupamento alcoólico no anel de imidazol evidenciou a mudança na reatividade dos compostos e o efeito isotópico a mudança de mecanismo catalítico. Ainda, esses catalisadores são eficientes com o pesticida tóxico Paraoxon, evidenciando potencialidade na sua detoxificação.

Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES, Fundação Araucária, L'Oréal-UNESCO-ABC.

¹ Campos R. B. et al. *J. Org. Chem.*, 2015, 80 (15), 7572–7580

² Moss, R. A.; Ihara, Y. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 588.

³ Silva, V. B. et al. Catálise básica intramolecular de um derivado de imidazol na reação com organofosforado. 38ª RASBQ, 2015