

Intermediários tetraédricos em reações de esterificação em meio ácido: estabilidade intrínseca ou um efeito de solvatação?

Eudes E. Fileti¹ (PQ), Nelson H. Morgon² (PQ), Anselmo E. de Oliveira³ (PQ), Raquel Rainone^{1*} (IC), José M. Riveros¹ (PQ). e-mail: raquelrnn@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05513-970. ²Instituto de Química, UNICAMP, CP 6174, Campinas, SP, CEP 13084-862. ³Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, CP 131, Goiânia, GO, CEP 74001-970.

Palavras Chave: esterificação, fase gasosa, complexo tetraédrico

Introdução

Estudos em fase gasosa sob condições de alto vácuo permitem elucidar mecanismos intrínsecos de reações na ausência do solvente. Por exemplo, a reação semelhante a uma esterificação catalisada por ácido ocorre raramente em fase gasosa, enquanto a transesterificação não é observada.^{1,2} Por exemplo, o ácido fórmico protonado reage com metanol, em fase gasosa, exclusivamente por transferência de próton devido ao metanol ser uma base mais forte do que HCOOH. Qual o papel da basicidade relativa dos reagentes nestas reações, e qual o papel do complexo tetraédrico proposto como intermediário destas reações? O mecanismo de adição-eliminação, normalmente proposto para estas reações, é de fato o caminho mais fácil para estas reações? Estas questões constituem a motivação principal deste trabalho que abrange dois aspectos: a) caracterização teórica da superfície de energia potencial para estas reações em fase gasosa; b) novos estudos experimentais em fase gasosa a pressões da ordem de 10^{-7} Torr utilizando Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier, FT-ICR.

Resultados e Discussão

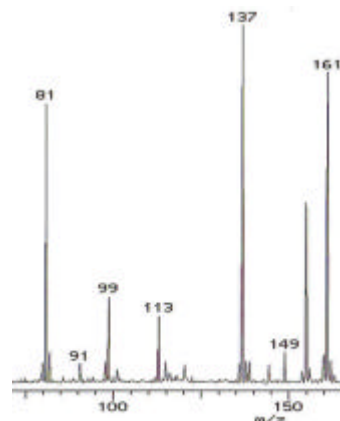
De acordo com os estudos anteriores, não foi observada a reação de transesterificação acetato de metila protonado e etanol nem transferência de próton na escala de tempo da experiência (30 segundos).

$\text{MeC(OMe)(OH)}^+ + \text{EtOH} \rightarrow$ não há reação.

Entretanto, uma mudança dramática ocorre quando comparamos o comportamento de álcoois primários, secundários e terciários.¹ Por exemplo, o acetato de metila- d_6 (escolhido para diferenciar a massa) protonado (m/z 81) não reage com *n*-butanol mas reage rapidamente com *t*-butanol para formar um acetal, $\text{CD}_3\text{C(OCd}_3\text{)(O-}^+\text{C}_4\text{H}_9\text{)}$ (m/z 137), e H_2O . O espectro apresentado na Figura 1 revela claramente a formação deste produto. Esta diferença de reatividade não pode ser atribuída a diferenças de basicidade já que a afinidade protônica do acetato de metila em fase gasosa (821,6 kJ/mol) é maior do que a afinidade

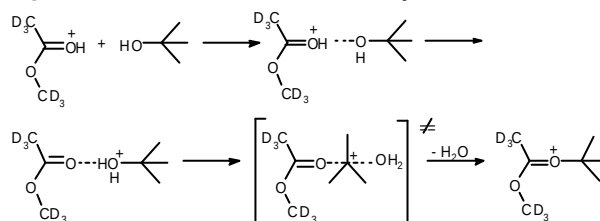
protônica do *n*-butanol (789,2 kJ/mol) e do *t*-butanol (806,2 kJ/mol).

Figura 1. Espectro FT-ICR obtido após 1 s de reação.



Estas observações sugerem que o mecanismo mais provável para estas reações obedece a uma substituição nucleofílica, conforme **Figura 2**.

Figura 2. Mecanismo de substituição nucleofílica



Conclusões

Os cálculos teóricos a nível MP2 e B3LYP confirmam o mecanismo acima e o fato da reação de adição-eliminação envolver uma energia de ativação da ordem de 38 a 50 kJ/mol. Estes mesmos cálculos indicam que o complexo tetraédrico não é um intermediário estável em fase gasosa.

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio da FAPESP, do CNPq, e do Instituto de Materiais Complexos.

¹ Tiedemann, P. W.; Riveros, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 185-189.

² Pau, James K.; Kim, Jhong K.; Caserio, Marjorie C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3831-3837