

Catálise Básica-Geral Intramolecular nas Reações entre Hidroxilamina e Aspirinas Substituídas

Michelle Medeiros (IC)*, Tiago A. S. Brandão (PG), Bruno S. de Souza (IC) e Faruk Nome (PQ).
qmcmichelle@yahoo.com.br.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC.

Palavras Chave: Catálise, Hidroxilamina, Aspirina.

Introdução

As reações entre hidroxilamina e acetatos de fenila substituídos podem ocorrer pelo ataque dos átomos de nitrogênio ou oxigênio, formando respectivamente as *N*- ou *O*-acil hidroxilaminas e os fenóis correspondentes.¹ Nesse trabalho avaliou-se o efeito do grupo carboxilato da aspirina e dos seus análogos substituídos: 5-cloro, 5-flúor e 5-nitro na reação com a hidroxilamina.

Resultados e Discussão

A reações foram acompanhadas pela formação dos salicilatos através de espectroscopia no UV/VIS em 309 nm e a 25,0 °C. O pH foi mantido em 6,00 utilizando como tampão a hidroxilamina. A força iônica foi corrigida para 1,0 pela adição de KCl.

Na **Figura 1** estão apresentados o efeito do aumento da concentração da hidroxilamina na k_{obs} das reações com as aspirinas substituídas.

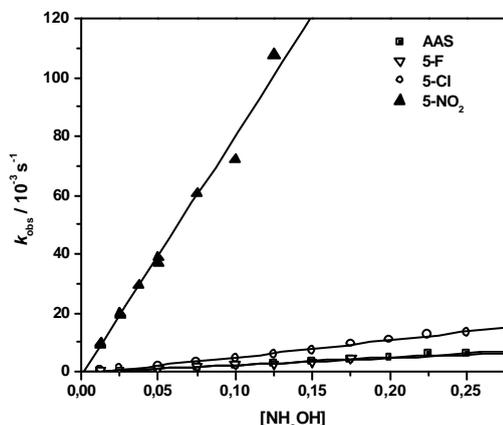


Figura 1. Constantes de velocidade observada em função da concentração da espécie neutra da hidroxilamina para as reações com as aspirinas substituídas, pH 6,00, 25,0 °C e $\mu = 1,0$.

As proporções de ataque pelo átomo de nitrogênio e oxigênio foram avaliadas pela quantificação do produto *N*-acil hidroxilamina, o qual forma complexos estáveis com Fe(III) absorvendo em 540 nm. Dependendo do substituinte nas aspirinas substituídas diferentes proporções de *N*-acil hidroxilamina são formadas, sendo muito superiores

aquelas da reação de hidroxilamina com os acetatos de fenila correspondentes (**Tabela 1**).

No pH e na faixa de concentração de hidroxilamina utilizada somente a reação entre a espécie neutra da hidroxilamina ($pK_a = 6,16$) e as espécies aniônicas das aspirinas ($pK_a \sim 3$) devem ser consideradas. Utilizando a quantidade de *N*-acil hidroxilamina formada e as constantes de segunda-ordem (k_2) para o ataque da hidroxilamina sobre as aspirinas substituídas, é possível calcular as constantes individuais para o ataque dos átomos de nitrogênio e oxigênio as quais estão na **Tabela 1**.

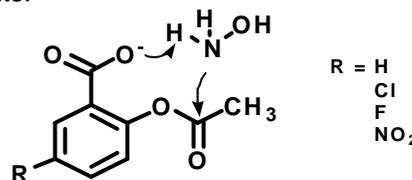
Tabela 1. Rendimento de *N*-acil hidroxilamina (NAH) e k_2 para a reação entre hidroxilamina e as aspirinas substituídas. Dados entre parênteses são para as respectivas reações dos acetatos de fenila.²

Subst.	% NAH	$k_2^N / 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_2^O / 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$
H	80 (4)	19,3 (0,278)	4,50 (6,8)
5-F	81	21,0	5,30
5-Cl	95 (3)	54,4 (0,807)	2,90 (26,1)
5-NO ₂	94 (18)	769 (70,9)	49,0 (323)

A comparação entre os resultados das aspirinas e acetatos de fenila substituídos mostra que o ataque do átomo de nitrogênio da hidroxilamina é favorecido nas aspirinas, enquanto que o ataque do oxigênio é inibido em comparação com os acetatos de fenila.

Conclusões

Os resultados indicam que o carboxilato atua como catalisador básico-geral no ataque da forma neutra da hidroxilamina. A inibição da reação via oxigênio indica que a forma zwitteriônica da hidroxilamina é importante.



Agradecimentos

CNPq, PRONEX, FINEP e PIBIC/CNPq-BIP/UFSC.

¹ St.Pierre, T.; Jencks, W.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3817.

² Mazera, D.J. Tese de Doutorado em andamento, Comunicação pessoal.