

Estudo cinético da reação da hidroxilamina e N-metilhidroxilamina com o anidrido 1,8-naftálico.

Andreia Maria Faedo^{1 (IC)*}, Juan Ricardo^{1 (PG)}, José Carlos Gesser^{1 (PQ)}.

1-Departamento de Química -Universidade Federal de Santa Catarina.

*deia_faedo@yahoo.com.br

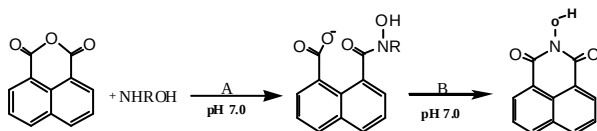
Palavras Chave: Imidas, amidas, transacilação, alfa nucleófilos.

Introdução

Reações de transacilação têm sido objeto de intensa pesquisa devido a sua grande importância em sistemas bioquímicos. Estas aparecem nas reações de derivados funcionais de ácidos carboxílicos e no mecanismo de ação de enzimas hidrolíticas em sistemas biológicos. O entendimento da reatividade dos grupos nucleófilos e nucleófilos participantes da reação torna-se altamente importante. Um exemplo é a pesquisa de nucleófilos estáveis na detoxificação química, chamados nucleófilos detentores do efeito alfa¹. Anidridos reagem eficientemente com aminas primárias e secundárias, fornecendo amidas, via reação de transacilação, estas por sua vez fornecem imidas pela perda de uma molécula de água. A reação de transacilação do anidrido 1,8-naftálico com a hidroxilamina e a N-metilhidroxilamina, ambos nucleófilos detentores do efeito alfa, fornece a N-hidroxitftalimida e o ácido naftalâmico, respectivamente. O estudo cinético dessas reações fornece parâmetros que podem ser utilizados no entendimento da reatividade dos nucleófilos além de fornecer produtos de interesse bioquímico.

Resultados e Discussão

A cinética da reação de transacilação entre o anidrido 1,8-naftálico com a hidroxilamina e com N-metilhidroxilamina, foi estudada a diferentes concentrações dos nucleófilos, em pH 7,0 e numa mistura acetonitrila/água (0,66% v/v), esquema 1.



A: R = CH₃

B: R = H

Esquema 1. Reação de transacilação

Determinaram-se as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem através de espectroscopia de UV-Vis acompanhando-se o aparecimento da imida a 298nm e do ácido naftalâmico a 340nm. Através dos valores de k_{obs} determinados nas cinéticas obteve-se o gráfico da figura 1.

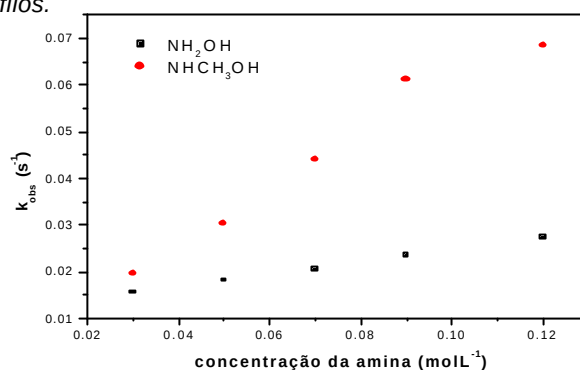


Figura 1 . Gráfico de k_{obs} versus a concentração da amina para T= 25°C

O coeficiente angular de cada gráfico fornece constantes de velocidade de segunda ordem de $1,31 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $6,90 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a imida e para o ácido naftalâmico respectivamente. Os valores das constantes de velocidade determinadas a diferentes temperaturas foram usados para determinar os

Composto	Ea	? H [‡]	? S [‡]	? G [‡]
	(Kcal mol ⁻¹)	(Kcal mol ⁻¹)	(u.e.)	(Kcal mol ⁻¹)
Imida	10,65	10,06	-29,03	18,72
Ácido Naftalâmico	4,25	3,66	-47,20	17,73

parâmetros de ativação, tabela1.

Tabela1. Parâmetros de ativação

Conclusões

Os valores das constantes de velocidade obtidos, comparadas a valores para reações do anidrido 1,8-naftálico com outras aminas primárias que apresentam valores de constante na ordem de $10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (piperidina) demonstram que a reação do anidrido com a hidroxilamina e seu derivado é pelo menos 100 vezes mais rápida, um indicativo da maior nucleofilicidade devido o efeito α .

Agradecimentos

1- Gesser, Jose C.; Pliego, Josefreo R.; Mazera, Deise J. Phys. Org. Chem. 07-0018, submetido.