

Estudo Mecanístico da Reação do Ácido Benzohidroxâmico com o Diéster Bis-(2,4-Dinitrofenil) Fosfato.

Elisa S. Orth*(PG), Renata S. Mello (PG), Faruk Nome (PQ). *elisaorth@gmail.com*.

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

Palavras Chave: ésteres de fosfato, ácidos hidroxâmicos, catálise.

Introdução

Devido à reatividade excepcional exibida pelos ácidos hidroxâmicos, seu efeito na clivagem de ésteres de fosfato têm sido extensivamente estudado.¹ Por exemplo, a reação do ácido benzohidroxâmico (ABH) com o diéster bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato (BDNPP) é 10^5 vezes mais rápida que a respectiva reação em água. No entanto, o mecanismo dessa reação ainda não está claro. Hurd e Bauer² observaram que ácidos hidroxâmicos sofrem um rápido rearranjo de Lossen quando reagem com cloreto de sulfonila. Assim, o objetivo desse trabalho é elucidar o mecanismo da reação do ABH (**1**) e BDNPP (**2**) por CG/MS, na tentativa de determinar os intermediários e produtos da reação.

Resultados e Discussão

Tem-se sugerido que a reação do ABH (**1**) com BDNPP (**2**) é um processo em etapas, envolvendo o ataque do íon hidroxamato em uma primeira etapa, gerando o intermediário (**3**), Esquema 1.³

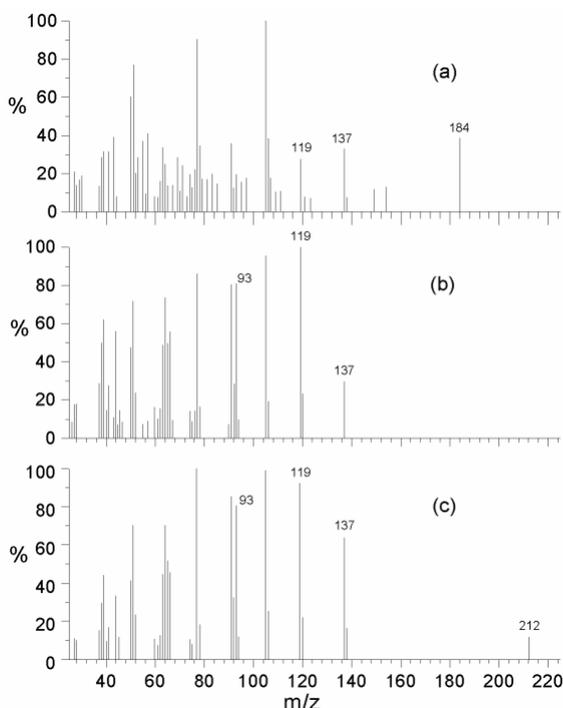
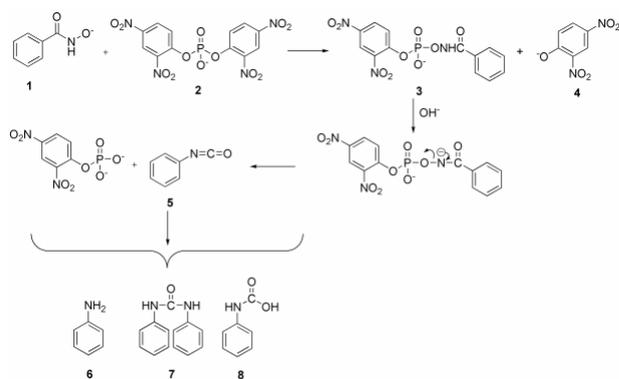


Figura 1. Espectros de massa da reação entre BDNPP e ABH (1:1), obtidos nos tempos (a) 1,8 min., (b) em 5,2 min. e (c) em 9,2 min.

Experimentos de espectroscopia de massa de baixa resolução utilizando o modo de injeção direta (taxa de aquecimento de 20°C/min) não detectaram o intermediário (**3**), mas mostraram que este se quebra e sofre um rearranjo similar ao de Lossen, gerando os produtos **4**, **5**, **6**, **7** e **8**. O dinitrofenol (**4**, *m/z* 184,1), é observado no início da reação, indicando ataque no P. Os picos do isocianato (**5**, *m/z* 119,04) e da amina (**6**, *m/z* 93,06) aumentam com o tempo, e a uréia (**7**, *m/z* 212,09) não é observada antes dos 9 minutos. Interessante é que o ácido carbâmico (**8**, *m/z* 136,9) aparece no fim da reação e o ABH é consumido durante a mesma (Figura 1).



Esquema 1

Conclusões

A reação entre ABH e BDNPP ocorre com ataque inicial no grupo fosfato e os resultados mostram que o intermediário **3** sofre um rearranjo, similar ao de Lossen (na reação de hidroxamatos e haletos de acila) levando a formação do isocianato e logo aos derivados correspondentes na forma de uréia, amina e ácido carbâmico (Esquema 1). O rearranjo não ocorre com o ABH livre em temperatura ambiente.³

Agradecimentos

Ao CNPq, PRONEX, FAPESC e UFSC.

¹ Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Bunton, C. A. e Nome, F. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7051.

² Hurd, C. D.; Bauer, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2791.

³ Salomon, C.J.; Breuer, E. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3858.