

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A HIDRÓLISE DE ÉSTERES EM FASE GASOSA *

KEIKO TAKASHIMA **

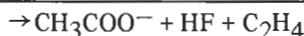
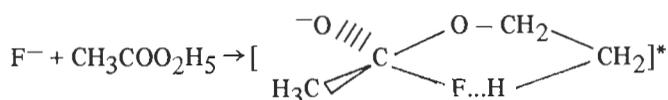
RESUMO

Estudos sobre a reação $\text{OH}^- + \text{HC}^\text{OOCH}_3 \rightarrow \text{HCO}^* \text{O}^-$ (ou HCOO^-) + neutrons, em fase gasosa, pela técnica de Ressonância Ciclotrônica de Íons, à pressão de 10^{-5} torr. A presença do oxigênio-18 no ânion carboxilato sugere a existência de um complexo de colisão, que poderá ser um intermediário tetraédrico.*

INTRODUÇÃO

A reatividade de ésteres de ácidos carboxílicos em fase gasosa sob a influência de um reagente nucleofílico é um processo de extrema importância, porque se constitui no ponto básico de inúmeros processos químicos e bioquímicos.¹⁻⁴ Há um número considerável de estudos sobre mecanismos, velocidades e agentes catalíticos, realizados em solução que vieram esclarecer muitos detalhes mecanísticos de exemplos clássicos, como a hidrólise de ésteres. Mas ainda resta uma questão relativamente complexa de quanto as características intrínsecas dos reagentes podem afetar uma reação química. O presente trabalho foi motivado pelo fato de que, em condições livres de solvente, teríamos uma melhor compreensão dos fatores intrínsecos que controlam a reatividade dos ésteres. O problema do solvente pode ser eliminado através de uma reação íon-molécula em fase gasosa.

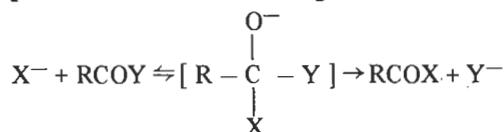
A reação de nucleófilos negativamente carregados com ésteres de ácido fórmico, acético, propiônico, trifluoroacético e cloretos de ácido têm sido estudados pela técnica de Ressonância Ciclotrônica de Íons (RCI)⁵⁻⁹. A partir desses estudos pôde-se concluir que diversos mecanismos podem ser competitivos, além do deslocamento nucleofílico no centro carbonílico. Por exemplo, o íon hidroxila, OH^- , em fase gasosa, com ésteres do ácido fórmico, $\text{HCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$, produz íons associados, $[\text{HO} \cdots \text{HOC}_n\text{H}_{2n+1}]^-$ por um processo de descarboxilação, e HCOO^- por uma reação de deslocamento. Estudos mais elaborados com o íon fluoreto, F^- mostrou que (a) os processos $\text{S}_{\text{N}}2$ podem tornar-se importantes com diversos ésteres; (b) os ésteres com grupos alquílicos contendo hidrogênios na posição β proporcionam variações drásticas na distribuição de produtos iônicos. Essa característica sugere um mecanismo de adição-eliminação⁸



com formação de um intermediário com configuração de anel de seis membros, seguida pela eliminação de HF e C_2H_4 .

COMISAROW¹⁰ mostrou que as reações dos íons alcóxidos, ou mais especificamente do íon trideuterometóxido, CD_3O^- com trifluoroacetato de metila e benzoato de metila em fase gasosa, ocorreriam apenas pelo mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, ou seja, pelo deslocamento de CF_3COO^- e $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ao invés de CH_3O^- .

Reações de deslocamentos nucleofílicos, em solução, ocorreriam geralmente pelo mecanismo de adição-eliminação com formação de um intermediário tetraédrico com subsequente quebra para formar os produtos ou retornar aos reagentes.



Até recentemente, a evidência mais convincente para a presença da espécie tetraédrica, foi devido a BENDER¹¹ que fazendo a hidrólise alcalina do benzoato de etila usando H_2^{18}O , detectou uma certa quantidade de oxigênio-18, ^{18}O , no éster recuperado. Ainda pôde constatar que, as velocidades de troca isotópica e de hidrólise eram comparáveis.

O presente artigo tem por finalidade estudar a hidrólise alcalina de ésteres e enfocar particularmente a natureza da espécie tetraédrica, ou seja, se essa espécie seria um intermediário ou um estado de transição.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

As experiências foram realizadas num espectrômetro de Ressonância Ciclotrônica de Íons (RCI)¹² da Varian Associates, mod. 5900, provido de um sistema de duas entradas e uma cela "chata" de três regiões (fonte,

* Trabalho realizado no Laboratório de Dinâmica Química do Instituto de Química da Universidade de São Paulo USP. Financiada CNPq, FINEP e Departamento de Química da FUEL.

** Doutora em Físico-Química, professora do Departamento de Química da FUEL.

analisadora e coletora de íons).

O espectrômetro foi operado com modulação de campo magnético. Os espectros foram registrados, varrendo o campo magnético com uma radiofrequência de 153,6 kHz, às pressões totais da ordem de 10^{-5} torr e um tempo de residência na cela que varia de 1 a 5 ms dependendo do campo magnético.

Os íons hidroxila foram obtidos por impacto de elétrons de cerca de 7,0 eV em água destilada. O sistema de entrada foi previamente aquecido (80–100°C), mas a região analisadora foi mantida a temperatura ambiente. Às pressões da ordem de $6 - 8 \times 10^{-6}$ torr e correntes de emissão em torno de 250 nA, pode-se obter um bom sinal de OH^- . O formiato de metila, marcado com oxigênio-18 no grupo carbonila, foi preparado no Laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química, da USP, em colaboração com a Dra. Antônia Tavares do Amaral, segundo o procedimento descrito por SAWYER¹³. A uma mistura de 5,3 ml ($4,8 \times 10^{-2}$ moles) de ortoformiato de trimetila (Aldrich) redestilado, 7,5 ml de diglima (Aldrich) destilado à 13mm Hg sobre hidreto de lítio e alumínio (Alfa-Ventron), e 0,75ml ($4,2 \times 10^{-2}$ moles) de $\text{H}_2^* \text{O}$ (Bio-Rad) com 20% de enriquecimento, sob atmosfera de nitrogênio, introduziu-se 0,75 ml de HCl anidro, por meio de uma seringa, sobre essa superfície com agitação magnética. Essa mistura tomou-se imediatamente homogênea e foi destilada, utilizando-se uma pequena coluna de Vigreux. O rendimento foi baixo. A pureza do formiato de metila assim obtido, foi verificada por meio de espectros de Ressonância Magnética Nuclear e de massa de íons positivos no espectrômetro de RCI.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação do íon hidroxila com formiato de metila dá origem a três produtos iônicos:



$$\Delta H_1 = -45 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad 7$$



$$\Delta H_2 = -15 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad 6$$

O terceiro produto iônico é CH_3O^- para o qual, dois caminhos são possíveis, ou por deslocamento (3), ou por decomposição de íon associado, $[\text{HOHOCH}_3]^-$ (2):



$$\Delta H_3 = -13 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad 7$$



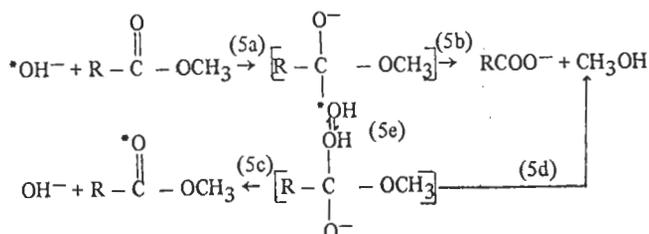
$$\Delta H_4 = -4 \text{ cal.mol}^{-1}, \quad 7$$

Através do estudo da variação da pressão do éster em relação ao do íon hidroxila, pôde-se observar que as quantidades relativas de $[\text{HOHOCH}_3]^-$ e CH_3O^- não permaneceram constantes, mas a razão entre as correntes era independente da pressão. Essas observações foram tomadas como

evidência para a reação (4) ser o mecanismo preferido para a formação de CH_3O^- .

A partir de trabalhos referentes à hidrólise de ésteres metílicos em solução, utilizando-se oxigênio-18, tem-se indicação de que, normalmente, a adição de $^* \text{OH}^-$, dar-se-ia no carbono trigonal, com formação subsequente do intermediário tetraédrico, ou seja, pelo mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$ (hidrólise básica bimolecular pela ruptura acila-oxigênio) para a formação do íon carboxilato, RCOO^- , mesmo em fase gasosa:

O mecanismo proposto, então, seria:



Um dos problemas encontrados na utilização de $^* \text{OH}^-$ como reagente, foi a possibilidade de ocorrer troca de $^* \text{OH}^-$ por OH^- da água do aparelho, o que gera, de início, a presença de OH^- , em quantidade muito difícil de ser detetada, além da dificuldade de se saber o quanto poderia ser formado pela possível reação inversa (5c). A utilização do éster marcado no oxigênio do grupo carbonila, em princípio, evitaria esse tipo de problema.

Cabe ainda salientar que o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ torna-se apreciavelmente competitivo e muito importante para $\text{R} = \text{CF}_3$,⁹⁻¹⁰ um grupo tradicionalmente conhecido no aumento da reatividade do grupo carbonila. A partir do espectro de íons negativos obtidos pela reação de OH^- e $\text{HC}^* \text{OOCH}_3$, pôde-se observar: HCOO^- (m/e 45), CH_3O^- (m/e 31) e $[\text{HOHOCH}_3]^-$ (m/e 49), além de um pico de pequena intensidade em m/e 47, que corresponderia ao $\text{HC}^* \text{OO}^-$. A constante de velocidade para a formação de HCOO^- é da ordem de $8,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Isso causaria uma certa dificuldade na observação de $^* \text{OH}^-$, já que o mesmo deveria ser proveniente do complexo de colisão. Essa reação, por ser rápida, não proporcionaria um número suficiente de colisões para ter uma reação de equilíbrio (5e), onde as ligações dessas espécies seriam equivalentes, o que poderia levar a uma transferência do átomo de hidrogênio de um oxigênio para o outro.

A presença desse intermediário poderia ser evidenciada, fazendo-se um estudo do aumento da pressão do éster, o que aumentaria o número de colisões e, conseqüentemente, a relação entre as intensidades dos íons $^* \text{OH}^-$ e OH^- . Devido as dificuldades provenientes do próprio sistema utilizado, do espectrômetro e especialmente da pequena quantidade de amostra obtida, não foi possível fazer um estudo mais detalhado da variação de pressão do éster, mas pelos resultados até agora obtidos, pode-se sugerir que a espécie seria um intermediário tetraédrico.

ABSTRACT

The gas-phase reaction, $\text{OH}^- + \text{HC}^*\text{OOCH} \rightarrow \text{HC}^*\text{OO}^-$ (ou HCOO^-) + neutrals, has been investigated by ion cyclotron resonance techniques at pressures of 10^{-5} Torr. Analysis of the oxygen-18 content of the carboxylate anion suggests the presence of a collision complex, that may be a tetrahedral intermediate.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao Prof. Dr. JOSÉ M. RIVEROS, pelas críticas e sugestões feitas ao manuscrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. BENDER, M.L. Mechanisms of catalysis of nucleophilic reactions of carboxylic acid derivatives. *Chem. Rev.*, 60 (1): 53-113, 1960.
02. JOHNSON, S.L. General bases and nucleophilic catalysis of ester hydrolysis and related reactions. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 5: 237-330, 1967.
03. EURANTO, E.K. *The chemistry of carboxylic acids and esters*. New York, Interscience, 1969. cap. 11, p. 506-88.
04. KIRBY, A.J. *Comprehensive chemical kinetics*. Amsterdam, Elsevier, 1972. cap. 2.
05. BLAIR, L.K.; ISOLANI, P.C.; RIVEROS, J.M. Formation, reactivity and relative stability of clustered alkoxide ions by ion cyclotron resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (4): 1057-60, 1973.
06. ISOLANI, P.C. & RIVEROS, J.M. Energy requirements for the indirect formation of cluster ions in the gas phase: the ion-molecule reaction of negative ions with esters of formic acid. *Chem. Phys. Lett.*, 33 (2): 362-64, 1975.
07. FAIGLE, J.F.G.; ISOLANI, P.C.; RIVEROS, J.M. The gas phase reaction of F^- and OH^- with alkyl formates. *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (8): 2049-52, 1976.
08. JOSÉ, S.M. & RIVEROS, J.M. On the gas phase reactivity of simple carbonyl systems towards an ionic nucleophile. *Nouveau J. Chim.*, 1 (2): 113-19, 1977.
09. TAKASHIMA, K. & RIVEROS, J.M. Gas phase pathways of ester hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (19): 6128-32, 1978.
10. COMISAROW, M. Gas phase competitive anionic cleavage of esters. *Can. J. Chem.*, 55 (1): 171-73, 1977.
11. BENDER, M.L. Oxygen exchange as evidence for the existence of an intermediate in ester hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (4): 1626-29, 1951.
12. BALDESCHWIELER, J.D. Ion cyclotron resonance spectroscopy. *Science*, 159 (3812): 263-73, 1968.
13. SAWYER, C.B. A simple high yield synthesis of methanol- ^{18}O and ethanol- ^{18}O . *J. Org. Chem.*, 37 (25): 4225-26, 1972.