

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

***EFEITO DO ÁCIDO BÓRICO SOBRE A REAÇÃO DE
FORMAÇÃO DA OXIMA DA BENZOÍNA***

Dissertação

Tese Submetida a Universidade Federal de Santa Catarina para
Obtenção do Grau de "*Mestre em Química Orgânica*"

JACIR DAL MAGRO

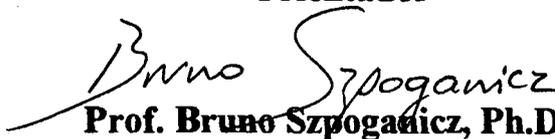
**Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Dezembro - 1993**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D
Orientador**

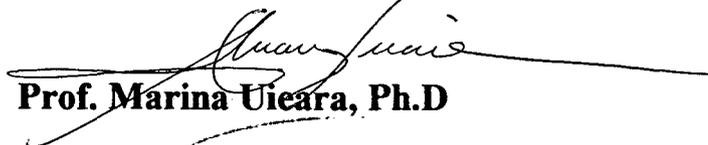


**Prof. Bruno Szpoganicz, Ph.D
Coordenador**

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D



Prof. Marina Uicara, Ph.D



Prof. Maria Nazaré Sanches, Ph.D

**Prof. Ricardo Nunes, Ph.D
(Suplente)**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Rosendo A. Yunes pela orientação adequada e liberdade concedida no decorrer deste trabalho;

A toda minha família que está sempre presente em todas as etapas de minha formação apoiando e incentivando incondicionalmente;

A Louisiane pela presença e apoio nos momentos decisivos;

A todo o pessoal do Laboratório e do departamento em especial aos meus colegas Paulo, Fred, Vanderlei e Santiago pela amizade e companheirismo, troca de informações e auxílios técnicos que em muito contribuíram na realização deste trabalho;

A UFSC e ao CNPq pelo apoio financeiro e as facilidades concedidas.

RESUMO

A reação entre hidroxilamina e benzoína ocorre em duas etapas: Formação de um intermediário de adição e a desidratação deste a oxima.

A reação na presença de ácido bórico (0,01M) a pH 8 apresenta um aumento de kobs de 15 vezes. Este valor é maior na presença de ácido fenil bórico onde atinge uma diferença máxima de 28 vezes. Tampões de pKas para semelhantes não apresentam nenhum efeito em concentrações 0,01M.

A reação apresenta catálise ácida e básica geral com valores de $\alpha=0,75$ e $\beta=0,29$.

Os gráficos de Bronsted mostram que o ácido bórico apresenta um valor de aproximadamente 70.000 vezes superior ao que se pode prever desde a linha de Bronsted. O ponto do borato fica apenas 17 vezes por cima da linha de correlação.

A análise do mecanismo do efeito do ácido bórico levou em consideração os seguintes aspectos:

I - O espectro de U.V. da benzoína a pH 8 não muda com a adição de ácido bórico (0,01 - 0,04M);

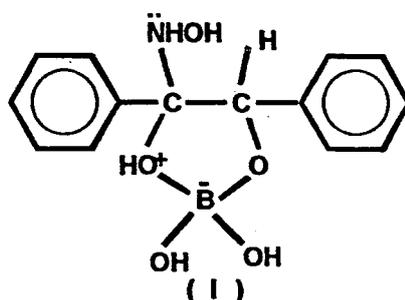
II - Existe a formação de um complexo entre ácido bórico ou borato com hidroxilamina;

III - Existe a formação de um complexo entre o ácido bórico e a oxima da benzoína;

IV - A pH 8 a formação do complexo oxima-ácido bórico é muito mais rápida que a reação da benzoína com a hidroxilamina em presença de ácido bórico;

V - Sabe-se que para o mecanismo de formação de oximas a pHs acima de 4,5 a etapa determinante da velocidade da reação é a desidratação do intermediário de adição.

Estes aspectos nos levaram a sugerir que o efeito do ácido bórico é sobre o intermediário de adição da reação, formando um complexo cíclico de cinco átomos com o mesmo (I) facilitando a saída da água para dar lugar como produto, o complexo oxima-ácido bórico



Comparando esta reação com a reação entre salicilaldeído e hidroxilamina se pode observar que:

i) Quando o ácido bórico forma um anel de 5 átomos o efeito de acelerar estas reações funciona da mesma maneira que quando forma um anel de 6 átomos. Neste caso inclusive o aumento de velocidade é maior mostrando que os efeitos conformacionais não afetam a estabilidade deste anel.

ii) A acidez do grupo hidroxila que se liga ao ácido bórico também não afeta a reação, desde que no caso do intermediário da reação do salicilaldeído e hidroxilamina o pKa foi calculado como sendo 9,83 enquanto que neste caso o pKa é 12,53 mostrando o efeito da mesma forma.

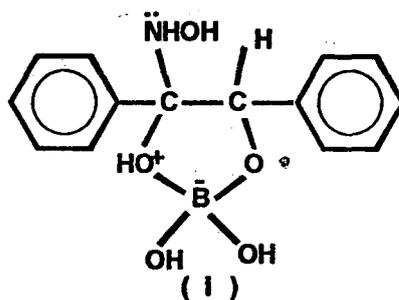
O mecanismo de ação do ácido bórico constitui-se em um interessante modelo de reações enzimáticas. Por todas estas especiais características da reação e pela formação do complexo intermediário de adição-ácido bórico.

ABSTRACT

The rate of the dehydration step of the reaction of benzoine with hydroxylamine to give oxime, increases until 11.4 times between pH 4.5 and 10.5 in the presence of boric acid (0.01M) and 21 times in the presence of phenyl boric acid.

The reaction exhibits general acid and basic catalysis ($\alpha=0.75$ and $\beta=0.29$). The Brønsted plots showed that the value of the apparent catalytic rate constant for boric acid is 70000 times larger than that predicted from the Brønsted line.

Considering the tendency of boric acid to form tetracoordinated complex, a probable mechanism that can explain the high increase of the rate constant is that the boric acid gives, in one step, a complex with the two hydroxyl groups bonded to carbon atoms of the neutral addition intermediate (I), formed by a rapid equilibrium between hydroxylamine and benzoine.



The boric acid favours the departure hydroxide ion from the addition intermediate to give the tetracoordinated complex oxime-boric acid as final product.

INDICE GERAL

1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - <i>Objetivo e Justificativa.....</i>	<i>01</i>
1.2 - <i>Dinâmica de Complexação do Ácido Bórico.....</i>	<i>03</i>
1.3 - <i>Efeito do Ácido Bórico Sobre Reações Orgânicas.....</i>	<i>05</i>
1.4 - <i>Mecanismo para Formação de Oximas.....</i>	<i>10</i>
1.5 - <i>Catálise Ácido-Base Geral.....</i>	<i>12</i>
1.5 - <i>A Relação de Bronsted.....</i>	<i>16</i>
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	18
2.1 - <i>Reagentes e Aparelhagem.....</i>	<i>18</i>
2.2 - <i>Determinações Cinéticas.....</i>	<i>19</i>
2.3 - <i>Dedução da Lei Cinética e Determinação das Constantes de Velocidade.....</i>	<i>20</i>
2.4 - <i>Determinação da Constante de Equilíbrio.....</i>	<i>22</i>
2.5 - <i>Determinação das Constantes do Íon Hidrônio (k_{H^+}) e do Íon Hidroxila (k_{OH^-}) para a Reação.....</i>	<i>24</i>
2.6 - <i>Determinação da Catálise Ácida e Básica Geral para a Reação.....</i>	<i>24</i>
3 - RESULTADOS.....	25
4 - DISCUSSÃO.....	85
5 - CONCLUSÃO.....	95
6 - APÊNDICE.....	98
7 - BIBLIOGRAFIA.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I - Constantes de velocidade pseudo primeira ordem e constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de formação da oxima sem a presença de ácido bórico e na presença de 0,01M do mesmo versus pH a 25°C.....27

TABELA II - Constantes de velocidade pseudo primeira ordem e constantes de velocidade de segunda ordem para a reação na presença de 0,01M de ácido fenil bórico versus pH a 25°C.....29

TABELA III - Valores de absorvância para diferentes concentrações hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio para a formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica igual a 1 (KCl), na presença de ácido bórico.....31

TABELA IV - Valores de absorvância para diferentes concentrações hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio para a formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica igual a 1M (KCl), na presença de ácido bórico.....33

TABELA V - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 4,65 a 25°C.....35

TABELA VI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,25 a 25°C.....37

TABELA VII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,65 a 25°C39

TABELA VIII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 6,00 a 25°C41

TABELA IX - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico a pH = 4,88 a 25°C.....43

TABELA X - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico a pH = 5,48 a 25°C.....45

TABELA XI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico a pH = 6,08 a 25°C47

TABELA XII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração total de hidroxilamina em pH = 6,00 a 25°C.....49

TABELA XIII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração total de hidroxilamina em pH = 6,30 a 25°C.....51

TABELA XIV - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração total de hidroxilamina em pH = 5,60 a 25°C.....53

TABELA XV - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de fosfato monoânion a pH = 6,60 a 25°C.....55

TABELA XVI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de fosfato monoânion a pH = 7,20 a 25°C.....57

TABELA XVII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de fosfato monoânion a pH = 6,20 a 25°C.....59

TABELA XVIII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido bórico em pH=8,25 a 25°C	61
TABELA XIX - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido bórico em pH=8,85 a 25°C	63
TABELA XX - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido bórico em pH=9,45 a 25°C	65
TABELA XXI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidroxônio a 25°C.....	67
TABELA XXII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidróxido a 25°C.....	69
TABELA XXIII - Constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão acetato.....	71
TABELA XXIV - Constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão succinato.....	73
TABELA XXV - Constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida da hidroxilamina.....	75
TABELA XXVI - Constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão fosfato monoânion.....	77
TABELA XXVII - Constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão borato.....	79

TABELA XXVIII - Constantes catalíticas para as formas ácida e básica dos diferentes tampões versus seus respectivos pKas para a etapa de desidratação da reação de formação da oxima.....81

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. I: a) A velocidade da reação é independente da concentração do tampão: b) A velocidade da reação aumenta com a concentração do tampão, sendo que a constante catalítica do tampão é obtida pela eq.6 $k_{obs} \times [AH]$14

Fig. II - Dependência para constante catalítica para diferentes valores da fração molar do tampão, mostrando o comportamento de uma reação que apresenta ambas as catálises ácida e básica geral.....15

Fig. III - Gráfico das constantes de velocidade pseudo primeira ordem para a reação de formação da oxima na ausência e na presença de 0,01M de ácido bórico versus pH a 25°C28

Fig. IV - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação de formação da oxima na ausência e na presença de 0,01M de ácido fenil bórico versus pH a 25°C.....30

Fig V - Gráfico de valores de absvância em diferentes concentrações de hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica igual a 1M (KCl), na presença de ácido bórico.....32

Fig VI - Gráfico de valores de absvância em diferentes concentrações de hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica igual a 1M (KCl), na ausência de ácido bórico.....34

- Fig. VII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 4,65 a 25°C36
- Fig. VIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,25 a 25 °C.....38
- Fig. IX - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,65 a 25°C40
- Fig. X - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 6,00 a 25°C42
- Fig. XII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico em pH = 4,88 a 25°C44
- Fig. XIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico em pH = 5,48 a 25°C46
- Fig. XIV - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico em pH = 6,08 a 25°C48
- Fig. XV - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de hidroxilamina em pH = 6,00 a 25°C50
- Fig. XVI - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de hidroxilamina em pH = 6,30 a 25°C52
- Fig. XVI - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de hidroxilamina em pH = 5,60 a 25°C54

- Fig. XVII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração fosfato monoânion em pH = 6,60 a 25°C56
- Fig. XVIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração fosfato monoânion em pH = 7,20 a 25°C.....58
- Fig. XVIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração fosfato monoânion em pH = 6,20 a 25°C.....60
- Fig. XIX - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração borato em pH = 8,25 a 25°C.....62
- Fig. XX - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração borato em pH = 8,85 a 25°C.....64
- Fig. XXI - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração borato em pH = 9,45 a 25°C.....66
- Fig. XXII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidroxônio a 25°C.....68
- Fig. XXIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidróxido a 25°C.....70
- Fig. XXIV - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão acetato a 25°C força iônica 1M (KCl).....72
- Fig. XXV - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão succinato a 25°C força iônica 1M (KCl).....74

- Fig. XXVI - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida da hidroxilamina a 25°C força iônica 1M (KCl).....76
- Fig. XXVII - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão fosfato a 25°C força iônica 1M (KCl).....78
- Fig. XXVIII - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (kc) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão borato a 25°C força iônica 1M (KCl).....80
- Fig. XXIX - Gráfico de Brønsted da reação para os valores das constantes catalíticas da parte ácida dos tampões.....82
- Fig. XXX - Gráfico de Brønsted da reação para os valores das constantes catalíticas da parte básica dos tampões.....83
- Fig. XXXI - Gráfico do log das constantes de velocidade de segunda ordem (k_2) para a reação de formação da oxima na ausência de ácido bórico e na presença de 0,01M do mesmo versus pH a 25°C84
- FIG. XXXII - Espectro de U.V. da benzoína na concentração de $8,5 \times 10^{-5}$ em água.....98
- FIG. XXXIII - Espectro de U.V. da oxima da benzoína em água no pH=7, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}$ M.....99
- FIG. XXXIV - Espectro de U.V. da oxima da benzoína em água no pH=10, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}$ M.....100
- FIG. XXXV - Sobreposição de espectros de U.V. do complexo oxima da benzoína-ácido bórico em água no pH de 7 a 10, na concentração de $1,7 \times 10^{-4}$101
- FIG. XXXVI - Sobreposição dos espectro de U.V. da oxima da benzoína e do complexo oxima-ácido bórico em água no pH=10, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}$ M.....102

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - *Objetivo e Justificativa*

O estudo do mecanismo das reações orgânicas preocupa-se principalmente com o caminho, fundamentalmente com o estado de transição pelo qual elas ocorrem e em especial o efeito que a estrutura e as condições do meio exercem sobre a reatividade dos compostos orgânicos.

Numerosos processos químicos e bioquímicos importantes ocorrem através da adição de nucleófilos nitrogenados à carbonila. Desta forma a cinética e o mecanismo dessas reações têm sido bastante estudados, sendo que a formação de oximas encontra seu lugar de destaque.¹

Foi demonstrado que um grande número de reações orgânicas são aceleradas extraordinariamente pelo ácido bórico. A maior parte dos trabalhos que tratam desse efeito de catálise refere-se a hidrólise de bases de Schiff, ou seja, o inverso da desidratação. A hidrólise da N-salicilidenoanilina,² fenilsalicilato³ e tioésteres de ácidos α - e β -hidroxicarboxílicos,⁴ foi demonstrada ser catalisada pelo ácido bórico. As reações passariam através da formação de um complexo borato-substrato similar ao que o ácido bórico forma com dióis.⁵

O mecanismo detalhado da ação catalítica do ácido bórico em reações orgânicas está ainda para ser resolvido, e desperta interesse em vista da sua similaridade com o mecanismo de catálise enzimática.⁶

Muitos dos modelos de reações que apresentam catálise ácida, básica, etc., têm sido estudados por muitas razões, uma delas é o melhor entendimento do mecanismo das reações catalisadas por enzimas.⁷

Existem modelos de enzimas que são substâncias poliméricas e oligoméricas,^{8,9,10} sendo que pequenas moléculas que apresentam efeitos semelhante são pouco comuns. A família dos ácidos bórico, borínico e borônico podem ser citados como exemplos de tais moléculas.

Os boronatos ligam-se a polióis e a várias enzimas . Esta ligação deve-se a capacidade dos boronatos de rápida e reversivelmente se esterificarem com álcoois. Esta habilidade adquire importância na cromatografia , onde os ácidos borônicos podem ser atacados por derivados de celulose e então serem usados para separar açúcares e enzimas.^{11,12}

O objetivo do presente trabalho é investigar o mecanismo da ação catalítica do ácido bórico sobre a reação de formação da oxima da benzoína, analisando os seguintes aspectos:

- I - Perfil da velocidade da reação;
- II - catálise ácida e básica geral através da sensibilidade frente a natureza e concentração de diferentes tampões;
- III - Equação de Bronsted.

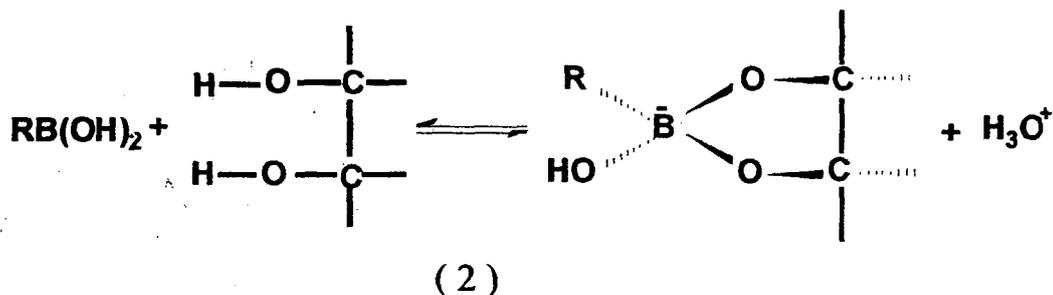
1.2 - Dinâmica de Complexação do Ácido Bórico

O boro em compostos trivalentes tem um orbital "p" vazio que pode formar uma ligação covalente com qualquer átomo doador elétron.

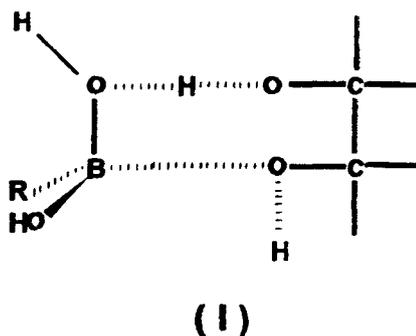
Ácidos bórico e borônico têm estrutura trigonal. Eles se ionizam para adquirir uma estrutura tetraédrica pela aceitação de um par de elétrons. No caso do doador ser o OH⁻, forma o íon borato conforme mostrado na equação (1):¹³



Ácidos de boro com estrutura trigonal, RB(OH)₂, formam complexos aniônicos tetracoordenados com ligantes quelantes bidentados de acordo com a equação (2).



Reações que participam deste tipo de mecanismo incluem polióis,¹⁴ o-difenóis,¹⁵ o-hidroxiácidos,¹⁶ ácidos α-hidroxicarboxílicos¹⁷ e ácidos dicarboxílicos.¹⁸ Pizer e Babcock,¹⁹ demonstraram que o mecanismo de complexação é comum para todas essas reações. Sendo que o possível estado de transição para estas reações é mostrado no Esquema I.



As reações de ácidos de boro trigonais com ligantes completamente protonados são caracterizadas por um mecanismo que envolve transferência de próton no estado de transição. Correlações das constantes de velocidade da reação de complexação com a acidez do ácido e do ligante são concordantes com este mecanismo. A mesma relação é observada para um ácido de boro específico e ligantes com diferente acidez.

Pizer observou que os ânions borato formam o mesmo complexo com estes ligantes na forma protonada e aniônica, propondo que o mecanismo de complexação seria semelhante ao mecanismo de complexação dos oxiânions tais como o molibdato e tungstato.²⁰

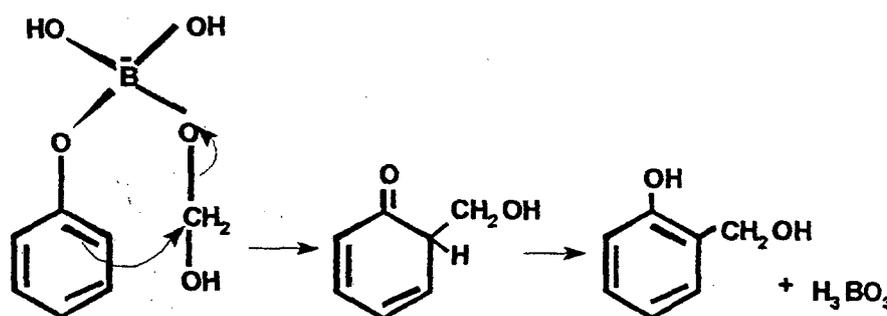
A constante de estabilidade de tais complexos foi observado ser maior para os ligantes completamente protonados, revelando uma maior facilidade de formação deste complexo com ligantes tais como polióis que possuem prótons muito pouco ácidos.

1.3 - Efeito do Ácido Bórico Sobre Reações Orgânicas

A catálise efetuada por enzimas requer a ligação específica de uma ou mais moléculas do substrato com o sítio catalítico. A interação química com este sítio que pode utilizar ligações químicas fracas diminui a energia livre de ativação da reação catalisada.

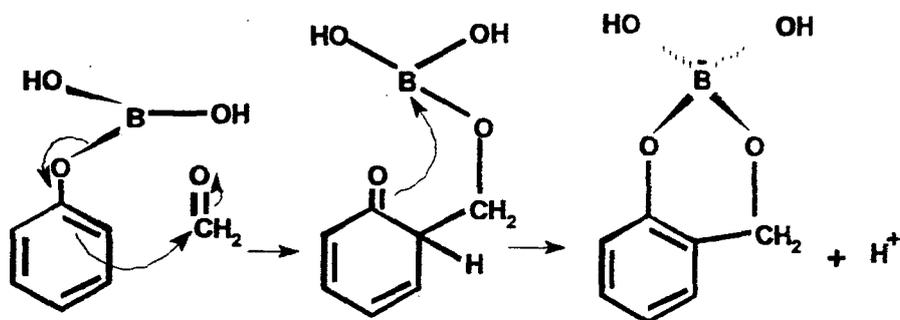
Reações envolvendo derivados de borato são modelo de reações que apresentam comportamento semelhante.⁶

Na presença de ácido bórico, fenol reage com formaldeído utilizando benzeno como solvente para dar exclusivamente o-hidroximetilfenol. Sob as mesmas condições sem a presença de ácido bórico a formação do mesmo produto é muito pequena, ou inexistente.²¹ A reação envolve a formação de forma rápida e reversível de um complexo fenol-borato-formaldeído que ocorre via mecanismo mostrado no esquema II ou o mecanismo apresentado no Esquema III, onde



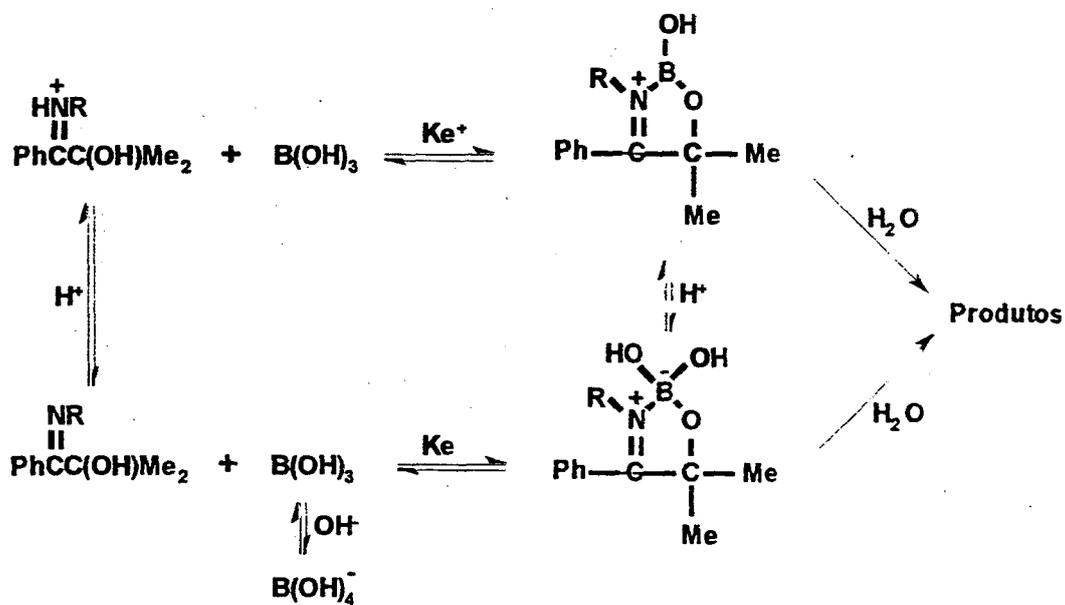
Esquema II

a adição sobre a carbonila livre ocorre antes que o respectivo carbono se torne saturado, como o apresentado no mecanismo anterior.



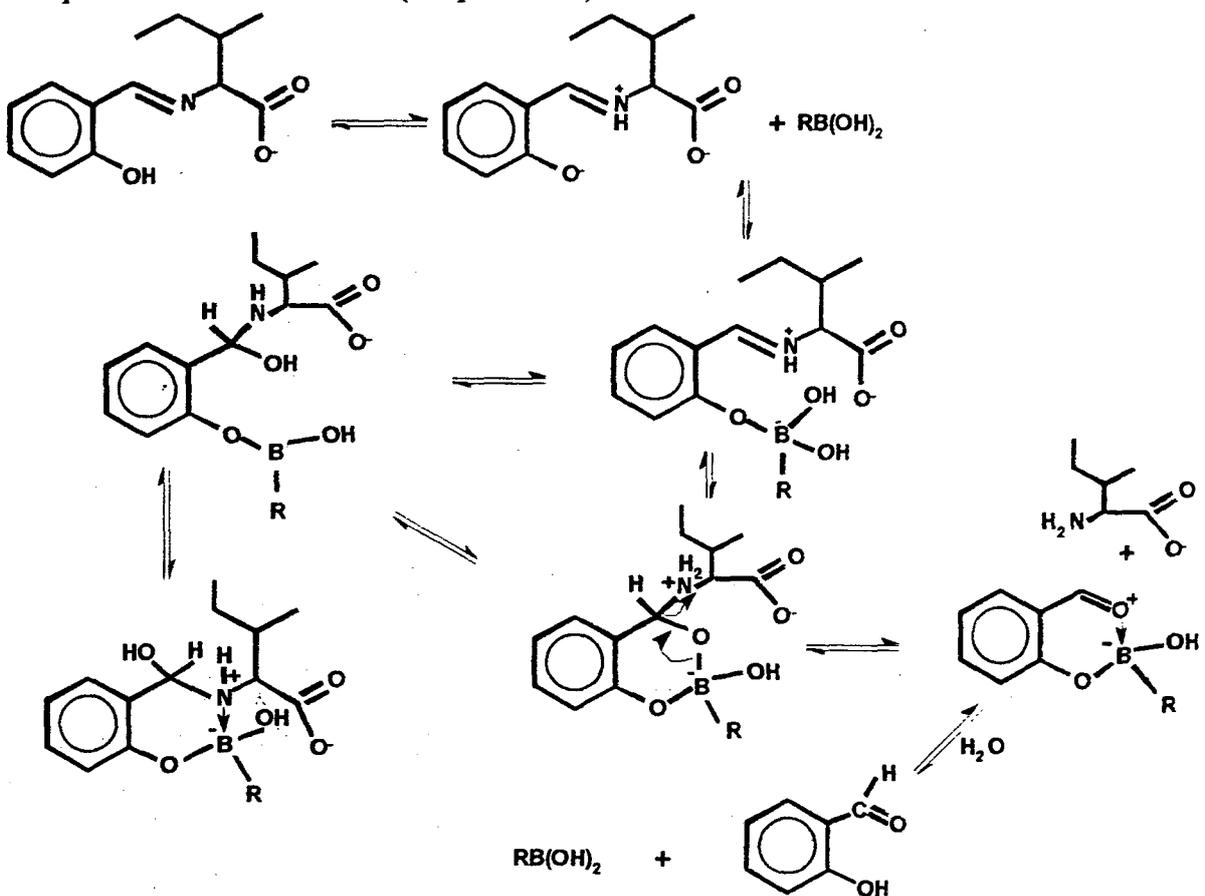
Esquema III

Okuyama et al,²² demonstraram que o ácido bórico aumenta a velocidade de hidrólise de bases de Schiff derivadas da α -hidroxi isobutilfenona, atribuindo esta aceleração à formação de um complexo borato-substrato seguido da decomposição deste aos produtos de hidrólise. O mecanismo proposto está colocado no Esquema IV.



Esquema IV

Philipp,²³ observou que a hidrólise de iminas derivadas de salicilaldeído também é catalisada pelos ácidos bórico, aril bórico substituído e pelo ácido fenil bórico, propondo a formação primeiramente de ésteres pelo ácido de boro com o grupo fenólico da imina e depois complexação com o carbono imínico formando um anel de seis membros estável que se decompõe nos produtos de hidrólise (Esquema V).

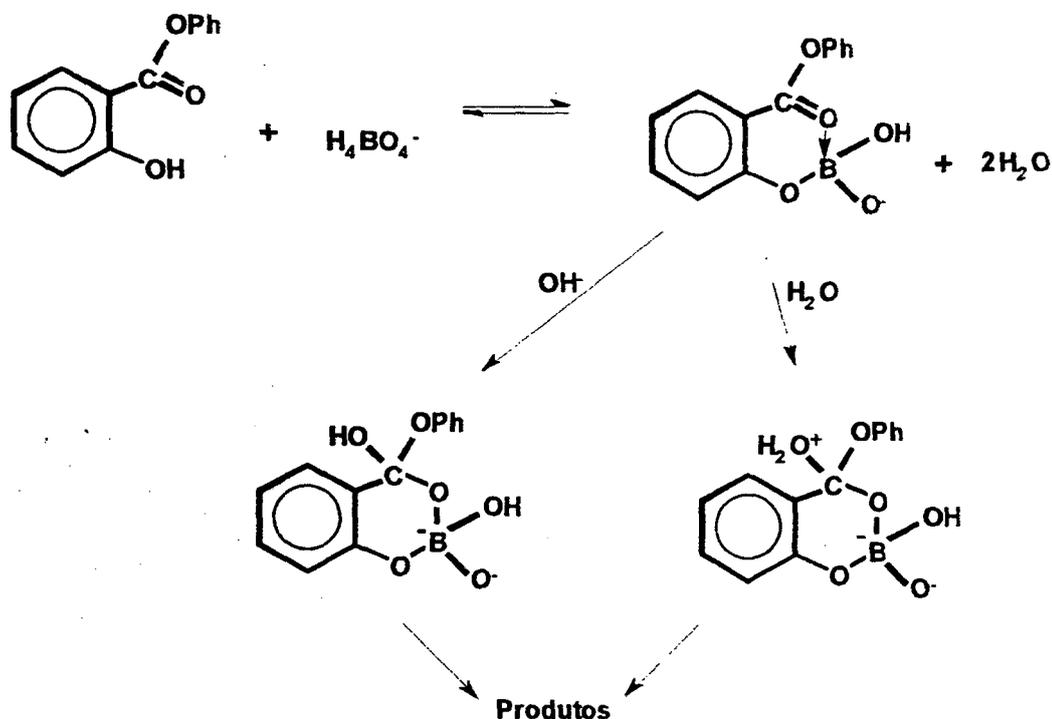


Esquema V

As hidrólises dos ésteres, salicilato de fenila e catecol monobenzoato foram investigadas por Capon e Ghosh,³ sendo verificado que o grupo fenólico ionizado realiza catálise básica geral intramolecular na desidratação do intermediário, verificando também que a presença de tampão borato aumenta a velocidade de hidrólise do salicilato de fenila cerca de 100 vezes em relação ao o-metoxibenzoato. O borato forma um complexo com o fenil salicilato, o átomo

de boro aceita o par de elétrons do oxigênio do grupo carbonílico. Posteriormente ocorre o ataque do íon hidróxido ou da água resultando nos produtos de hidrólise. O Esquema VI mostra o mecanismo.

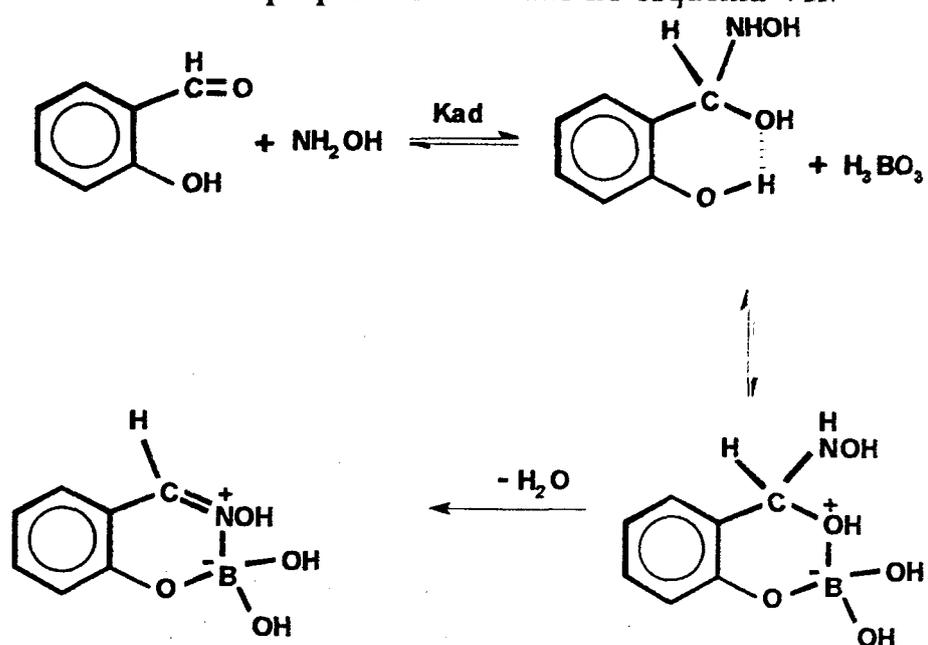
O mesmo efeito porém não é verificado para o catecol monobenzoato.



Esquema VI

Em nosso laboratório,²⁴ foi verificado que o ácido bórico acelera a formação da oxima do salicilaldeído na faixa de pH entre 5,5 e 10, sugerindo que o ácido bórico atua no estado de transição da etapa de desidratação da reação, através de sua complexação com o intermediário de adição neutro formado pelo rápido equilíbrio entre salicilaldeído e hidroxilamina formando um anel de 6 membros estável .

O mecanismo proposto é mostrado no esquema VII.



Esquema VII

1.4 - *Mecanismo para Formação de Oximas*

O mecanismo de reação entre nucleófilos nitrogenados e compostos carbonílicos realiza-se geralmente em duas etapas, sendo a primeira o ataque do nucleófilo à carbonila para formar o intermediário de adição (α -aminoálcool) e a segunda, a desidratação deste intermediário.^{25,26}

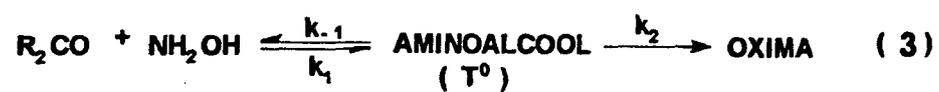
Tanto uma como a outra pode ser a etapa determinante de velocidade de reação (EDV) sob diferentes condições experimentais.

O ataque do nucleófilo na carbonila é EDV sob condições mais acídicas ocorrendo a transição da EDV para a desidratação do intermediário para valores de pH menos acídicos ou neutros e básicos.^{27,28}

Jencks, através do estudo de formação de oximas e semicarbazonas de uma série de compostos carbonílicos,¹ mostrou que a curva do perfil de velocidade versus pH apresenta forma de sino, confirmada também por outros pesquisadores,^{29,30} atribuindo isso como resultado da transição da EDV da etapa de ataque para a desidratação indo de pH ácido para neutro.

Reações que envolvem adição reversível de um reagente nucleofílico ao carbono eletrofílico estão sujeitas a catálise ácido-básica geral. Quando o nucleófilo que ataca a carbonila é forte, o intermediário formado é bastante estável e ocorre transferência de próton antes que ele volte a reagentes. Estas reações não estão sujeitas a catálise ácido-básica geral.

A reação de oximação para pHs próximos a neutralidade ou básicos pode ser expressado em termos da equação 3, onde $K=(k_1/k_{-1})$ é a constante de equilíbrio de formação do intermediário de adição tetraédrico (T^0); $K = [T^0] / [R_2CO] \cdot [NH_2OH]$ e k_2 é k_{2H^+} ou k_{2OH^-} dependendo do tipo de catálise ser ácida ou básica na etapa de desidratação.



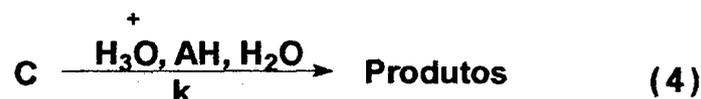
Então a velocidade de desidratação do intermediário aminoálcool pode ser calculado se conhecido a constante de equilíbrio de formação do mesmo intermediário.

1.5 - Catálise Ácido-Base Geral

Catálise ácida e básica geral de ambos os tipos de reações, química e enzimática é observada nas quais há transferência de próton no estado de transição.

Neste tipo de catálise, a velocidade da reação é acelerada não só pelas concentrações dos íons H^+ e OH^- , mas também pela concentração de todos os doadores e aceptores de prótons existentes no meio reacional e que estejam presentes nas expressões de velocidade.

Se uma reação de um composto C não é catalisada somente pelo íon hidrônio mas também por um ácido fraco não dissociado e é de primeira ordem em relação a C, a expressão da lei de velocidade experimental vai ter a seguinte forma.^{31,32,33}



onde:

$$-d[C]/dt = k_{obs} [C] \quad (5)$$

$$k_{obs} = k_0 + k_H [H_3O^+] + k_{AH} [AH] \quad (6)$$

no qual,

k_{obs} = constante de velocidade experimental pseudo primeira ordem;

k_0 = constante de velocidade para a reação espontânea;

k_{H^+} = constante de velocidade para a reação catalisada pelo íon hidrônio;

k_{AH} = constante de velocidade para a reação catalisada pelo ácido geral AH.

A variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem, k_{obs} , com a concentração do ácido geral (AH), é investigada a pH constante, variando a razão AH/A⁻ pela equação 07, de Handerson - Hasselbach.

$$pK_a = pH + \log \frac{AH}{A^-} \quad (07)$$

A constante catalítica para o ácido geral é obtida através da equação 6 pelo coeficiente angular do plote $k_{obs} \times [AH]$, sendo que o intersepto é $k_0 + k_{H^+} [H_3O^+]$ (Figura 2b).

Os tipos de catálise que são observados experimentalmente são ilustrados na figura 2. Se a catálise é ocasionada somente pelo íon hidrônio, a velocidade depende somente do pH e independe da concentração do ácido geral (Figura 2a). Esta é a catálise ácida *específica*.

O mesmo tratamento é feito para reações que apresentam catálise básica geral .

Na reação em que a inclinação da curva varia com a variação da composição do tampão não se sabe se a espécie ativa para a catálise é o componente ácido, o básico ou ambos. A Figura 3 mostra um exemplo desta reação. O intercepto na ordenada direita é o valor da constante catalítica da fração básica do tampão e o intercepto da ordenada esquerda é o valor para a constante catalítica da fração ácida do tampão.

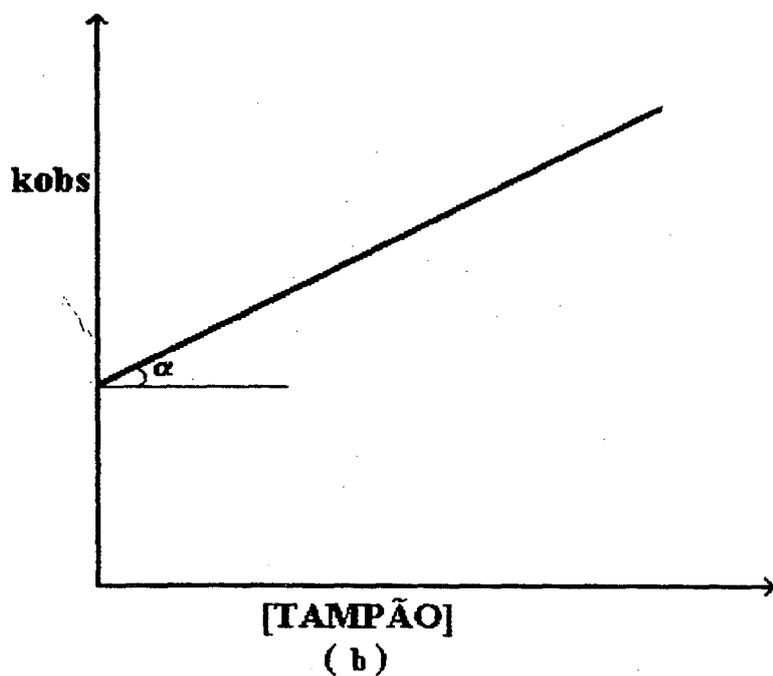
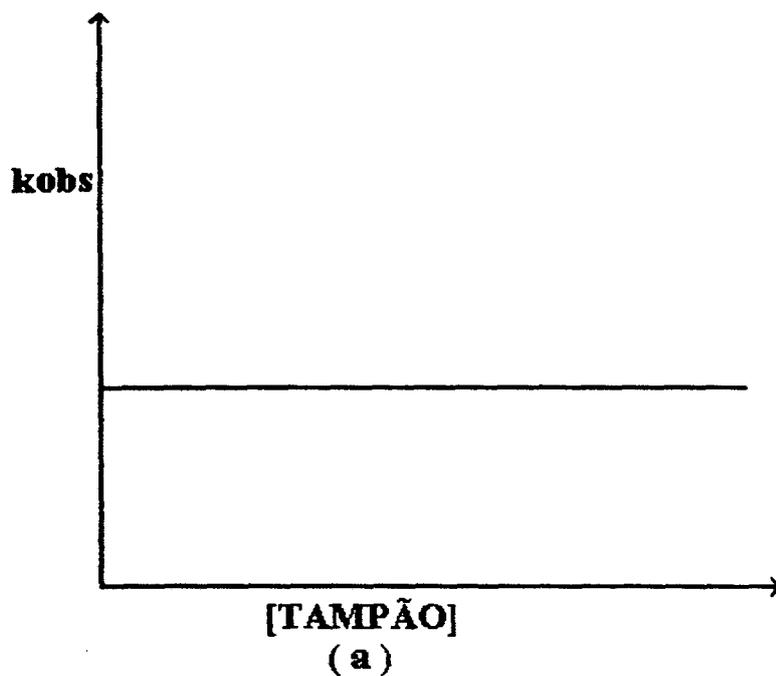


FIG. I: a) a velocidade da reação é independente da concentração do tampão: b) a velocidade da reação aumenta com a concentração do tampão, sendo que a constante catalítica do tampão é obtida pela eq.6 $k_{obs} \times [AH]$. O intercepto é $k_0 + k_{H^+}[H_3O^+]$.

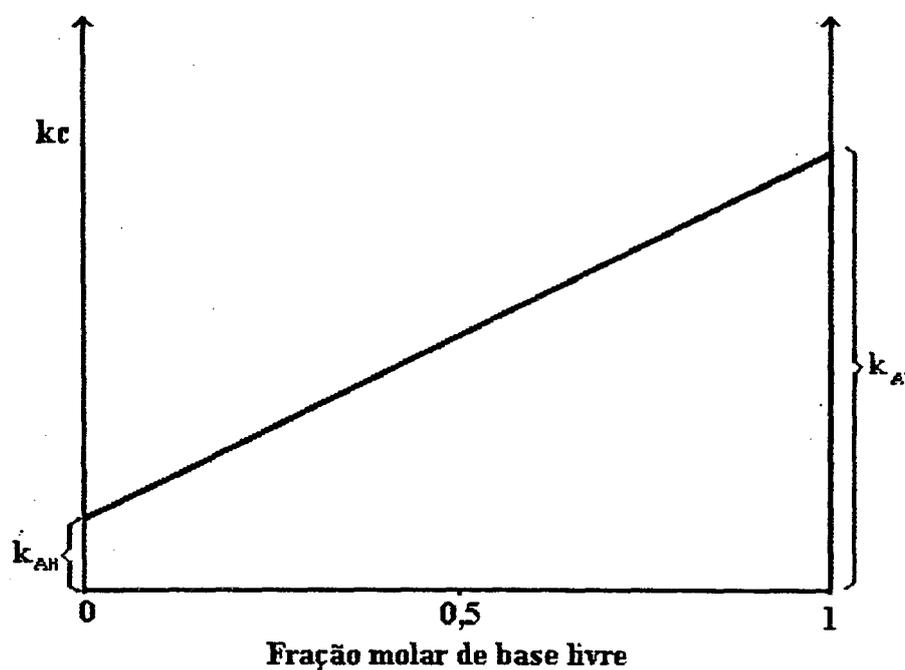


FIG. II: Dependência para constante catalítica para diferentes valores da fração molar do tampão, mostrando o comportamento de uma reação que apresenta ambas as catálises ácida e básica geral.

A lei de velocidade completa para este tipo de reação catalisada é a seguinte:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{AH}}[\text{AH}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-] \quad (08)$$

1.5 - A Relação de Bronsted ³⁴

A eficiência catalítica de uma base aumenta com o aumento da força desta base e a inclinação da curva de um plote de $\log k_{A^-}$ (k_{A^-} = constante catalítica da base) versus o pKa de uma série de catalisadores é a medida da sensibilidade da reação com a força da base catalisadora. A inclinação deste plote é chamada de *expoente de Bronsted* β para catálise básica geral.

Plotes logarítmicos das constantes catalíticas para diversos ácidos gerais contra os pKas dos respectivos catalisadores exibem uma inclinação α negativa de Bronsted, que é uma medida da sensibilidade da reação para o do ácido geral catalisador.

Estas relações são definidas pelas equações de Bronsted,

$$\log k_{A^-} = \log G_{A^-} + \beta pKa \quad (09)$$

para base geral, e

$$\log k_{AH} = \log G_{AH} + \alpha pKa \quad (10)$$

para catálise ácida geral, onde G_{AH} e G_{A^-} são constantes para uma reação particular.

α e β são interpretados em relação a extensão de transferência de próton no estado de transição.

Portanto quando α (β) é igual a zero, o próton não se transfere e o estado de transição assemelha-se aos reagentes.

Quando α (β) é igual a 1, o próton está completamente transferido e o estado de transição assemelha-se aos produtos.

A catálise ácida ou básica só aparece a medida que α e β estejam entre zero e um, mostrando um deslocamento fracional do próton no estado de transição.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - *Reagentes e Aparelhagem*

Os reagentes orgânicos e inorgânicos utilizados na preparação das soluções foram obtidos comercialmente (Merck, Aldrich, Vetec e Sigma) com grau de pureza P.A. e purificados quando necessário.

A água utilizada na preparação das soluções foi destilada e deionizada.

A benzoína utilizada foi o produto comercial da marca Sigma.

As medidas cinéticas foram feitas em um espectrofotômetro UV-VIS Varian DMS 80 acoplado a um registrador potenciométrico e UV-VIS Varian 640 acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados cinéticos e controle MQI12/8PCA em um microcomputador IBM -XT-turbo. ambos os aparelhos possuíam um compartimento de cela termostatizado para $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.

Os espectros de Ultravioleta foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro Hewlett Packard 845A DIODE ARRAY.

Foram utilizadas cubetas de quartzo de um volume igual a 3,5 ml e 10 mm de caminho ótico.

O pH das soluções foi medido utilizando-se um potenciômetro digital marca digimed - DMPH - 2 da Micronal 3374, equipados com eletrodo duplo de vidro do tipo Ingold, previamente calibrado com soluções padrão (Vetec, Aldrich ou Nuclear).

As substâncias foram pesadas em uma balança analítica digital marca SHIMADZU LIBROR AEG-220 com capacidade de 220g e variação de 0,1 mg.

Os cálculos dos coeficientes de regressão linear foram feitos em uma calculadora científica HP modelo 20s.

2.2 - *Determinações Cinéticas*

As determinações cinéticas foram feitas em solução aquosa a $25^\circ \pm 0,1$ e força iônica 1M mantida com KCl.

As soluções de hidroxilamina foram preparadas em água instantes antes de seu uso. A concentração usada para a maioria das reações foi de 1M mantendo o suficiente excesso do nucleófilo a fim de que fossem obtidas reações de pseudo primeira ordem com respeito ao composto carbonílico.

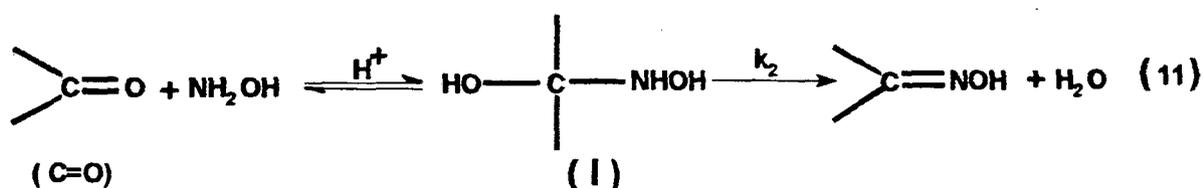
As reações foram seguidas espectrofotometricamente, através da medida relativa do desaparecimento da carbonila da benzoína a 255 nm, sendo que sua concentração inicial foi de 8.5×10^{-5} M.

As reações foram iniciadas somente após alcançado o equilíbrio térmico. Sendo que as leituras de absorvância foram efetuadas num intervalo de tempo correspondente a duas meia-vidas ($t_{1/2}$) de reação para as reações lentas, ou até que atingissem o tempo infinito para as reações rápidas.

As constantes de velocidade pseudo primeira ordem obtidas nos diferentes pHs, utilizadas na construção dos perfis de velocidade da reação, foram determinadas separadamente, utilizando-se tampões com eficiência para os pHs específicos desejados na concentração de 0,01M.

2.3 - *Dedução da Lei Cinética e Determinação das Constantes de Velocidade.*

A formação de oximas procede através de duas etapas : a etapa de ataque para a formação do intermediário tetraédrico e a etapa de desidratação deste intermediário para a formação da oxima.



Se o ataque é a etapa determinante da velocidade, a lei cinética é a seguinte:

$$v = k_H [\text{C=O}] [\text{NH}_2\text{OH}] [\text{H}^+] \quad (12)$$

sendo que a velocidade da reação depende das concentrações do composto carbonílico, da base nitrogenada e da hidrogeniônica, onde k_H é a constante de velocidade de terceira ordem.

Se a desidratação é a EDV, a lei cinética da reação é a seguinte:

$$v = k_2 [\text{I}] \quad (13)$$

onde a velocidade da reação depende da concentração do intermediário de adição e dos agentes catalisantes.

O intermediário por sua vez mantém-se em equilíbrio com os reagentes.

$$K_{eq} = [\text{I}] / [\text{C=O}] [\text{NH}_2\text{OH}] \quad (14)$$

Onde, a concentração total do composto carbonílico encontra-se parte como intermediário e parte na forma livre.

$$[\text{C=O}]_t = [\text{C=O}]_l + [\text{I}] \quad (15)$$

$$[\text{C=O}]_l = [\text{C=O}]_t - [\text{I}] \quad (16)$$

Substituindo-se (16) na equação (14) temos:

$$\text{Keq} = [\text{I}] / ([\text{C=O}]_t - [\text{I}]) [\text{NH}_2\text{OH}] \quad (17)$$

Isolando-se a concentração do intermediário e substituindo-se na equação (13) temos:

$$v = k_2 \text{Keq} [\text{C=O}]_t [\text{NH}_2\text{OH}] / 1 + \text{Keq} [\text{NH}_2\text{OH}] \quad (18)$$

Trabalhando-se com excesso de base chega-se a seguinte equação:

$$v/[\text{C=O}]_t = k_{\text{obs}} = k_2 \text{Keq} [\text{NH}_2\text{OH}]_l / 1 + \text{Keq} [\text{NH}_2\text{OH}]_l \quad (19)$$

onde, k_{obs} é a constante de velocidade observada de pseudo primeira ordem determinada experimentalmente.

Fazendo:

$$\text{Keq} / 1 + \text{Keq} [\text{NH}_2\text{OH}]_l = \text{FC} \quad \text{e substituindo em (19) temos:}$$

$$k_{\text{obs}} = k_2 [\text{NH}_2\text{OH}]_l \cdot \text{FC} \quad (20)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem. Portanto, sabendo-se o valor de k_{obs} pode-se determinar o valor de outras constantes catalíticas, pois considerando as reações estudadas neste trabalho temos que:

$$k_2 = k_{H^+}[H_3O^+] + \sum k_{AH} [AH] + \sum k_{A^-} [A^-] \quad (21)$$

Onde:

k_{H^+} = constante de velocidade da reação catalisada pelo íon hidrônio;

k_{AH} = constante de velocidade da reação catalisada por ácidos gerais presentes; e

k_{A^-} = constante de velocidade da reação catalisada por bases gerais.

Pela equação 20 temos que:

$$k_2 = k_{obs}/[NH_2OH] \cdot FC \quad (22)$$

Substituindo (22) em (21) temos que:

$$k_{obs} = k_{H^+}[H_3O^+][NH_2OH] \cdot FC + \sum k_{AH} [AH][NH_2OH] \cdot FC + \sum k_{A^-} [A^-][NH_2OH] \cdot FC \quad (23)$$

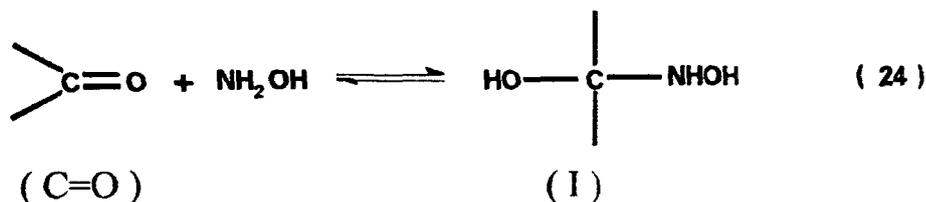
que é a equação de velocidade para a reação.

2.4 - *Determinação da Constante de Equilíbrio*

As constantes de equilíbrio para a formação do intermediário neutro tetraédrico (α -aminoálcool), foram determinadas espectrofotometricamente ³⁵ a 25°C e força iônica 1,0 M, onde quantidades crescentes de nucleófilo foram adicionadas às soluções contendo uma quantidade fixa de composto carbonílico, sendo que o equilíbrio é atingido rapidamente provocando uma queda imediata da absorvância causada pela conversão parcial de reagentes ao intermediário de adição α -aminoálcool. As absorvâncias no tempo zero, referente a quantidades de nucleófilos adicionados, foram obtidos extrapolando-se os valores das leituras feitas em intervalos fixos de tempo.

Relacionando-se a absorvância obtida no tempo zero e a extensão da reação a diferentes concentrações de nucleófilo, obteve-se a constante de equilíbrio para a formação do intermediário.

As equações seguintes demonstram matematicamente a determinação da constante de equilíbrio.



Onde:

$$K_{eq} = [I] / [C=O]_t \cdot [NH_2OH] \quad (14)$$

Substituindo a equação (15) e (16) em (14) chegaremos a seguinte expressão:

$$[I] = K_{eq} [C=O]_t [NH_2OH] / 1 + K_{eq} [NH_2OH] \quad (25)$$

Fazendo-se o recíproco para a equação acima teremos a seguinte equação:

$$1 / [I] = 1 / [C=O]_t + 1 / K_{eq} [C=O]_t [NH_2OH] \quad (26)$$

A concentração do intermediário I é obtida através da diferença da absorbância apresentada pelo composto carbonílico antes e após a adição da base nitrogenada a diferentes concentrações. Dessa forma a equação (26) torna-se a seguinte:

$$1 \setminus \Delta A = 1 / [C=O]_t + 1 / K_{eq} [C=O]_t [NH_2OH] \quad (27)$$

Plotando-se então $1 \setminus \Delta A$ versus $1 / [NH_2OH]$, a constante de equilíbrio é obtida pelo intercepto negativo da abscissa.

Este experimento foi realizado a pH 7,5 onde a etapa de desidratação para formação dos produtos não sofre catálise e por consequente é lenta.

2.5 - *Determinação das constantes do ion hidrônio (k_{H^+}) e do ion hidroxila (k_{OH^-}) para a reação.*

A constante catalítica pelo ion hidrônio k_{H^+} ($M^{-2}.s^{-1}$) foi obtida através do plote de k_2 versus a concentração hidrogeniônica. A constante catalítica efetuada pelo ion hidróxido k_{OH^-} ($M^{-2}.s^{-1}$) foi obtida pelo mesmo modo, utilizando-se um plote de k_2 versus a concentração dos ions hidróxido. Os valores de k_2 para o cálculo das constantes foram obtidos através do perfil da reação estudada.

$$k_2 = k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (28)$$

2.6 - *Determinação da Catálise Ácida e Básica Geral para a reação*

As constantes catalíticas ácidas e básicas gerais foram obtidas experimentalmente trabalhando-se com diferentes tampões em diferentes pHs para obtenção das constantes catalíticas de terceira ordem ($M^{-2}.s^{-1}$).

Assim, aplicando-se a equação 30, verificamos que com a variação do pH encontramos diferentes relações do tampão em sua forma básica e protonada e em um mesmo pH podemos ter diferentes concentrações do tampão.

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [AH] \quad (07)$$

Graficando-se as constantes catalíticas obtidas nos diferentes pHs versus a fração molar ácida, obtemos uma reta passando pela origem do eixo onde a fração molar ácida é igual a zero dando o valor da constante catalítica da base geral se houver e passando pelo intercepto do eixo onde a fração molar ácida é igual a um, indicando o valor da constante catalítica para o ácido geral.

3. RESULTADOS

Nas tabelas I e II estão listados os valores das constantes de velocidade pseudo primeira ordem (k_{obs}) bem como as constantes de segunda ordem (k_2) na presença e na ausência de ácido bórico e fenil bórico. Os gráficos dos perfis de pH versus k_{obs} e log de k_2 referentes as tabelas I e II são apresentados nas figuras III, IV, XXXI.

Para o cálculo da curva teórica de k_{obs} versus pH de figura III utilizou-se a equação (36).

As tabelas III e IV apresentam valores de variação de absorvância da carbonila da benzoína, extrapolados para o tempo zero da reação com a variação da concentração de hidroxilamina, para o cálculo das constantes de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação na ausência e na presença de ácido bórico.

Os gráficos referentes as tabelas III e IV são apresentados nas figuras III e IV, sendo que os valores calculados para as constantes de equilíbrio foram de 0,470 e 0,592 respectivamente, sendo que o valor utilizado para os cálculos de obtenção das curvas teóricas foi a média destes valores (0,53).

Os valores das constantes de segunda ordem ($M^{-1}s^{-1}$) versus a concentração total dos tampões a diferentes pHs para obtenção dos valores das constantes catalíticas de cada tampão estão apresentados nas tabelas entre V e XIX. Sendo que os gráficos das referidas tabelas estão mostrados entre as figuras V e XIX.

As tabelas de XXII a XXVI apresentam os valores das constantes catalíticas (k_c) em função da fração molar ácida de cada tampão. As figuras de XXII a XXVI mostram os gráficos relativos a cada tabela.

Os valores das constantes de velocidade de segunda ordem ($M^{-1}s^{-1}$) versus a concentração dos íons H_3O^+ e OH^- para o cálculo das constantes catalíticas (k_c) dos mesmos estão apresentados nas tabelas XX e XXI

respectivamente, sendo que os gráficos e os cálculos referentes as mesmas encontram-se na sequência a cada tabela, nas figuras XX e XXI.

Os valores das constantes catalíticas dos ácidos e das bases empregados como catalisadores e seus respectivos pKas utilizados na construção das correlações de Brønsted da reação encontram-se relacionados na tabela XXVII. Os gráficos referentes às referidas correlações são apresentados nas figuras XXVII e XXVIII, sendo que os valores para α e β encontrados para a reação foram 0,755 e 0,296 respectivamente.

O espectro de ultravioleta da benzoína em solução aquosa não muda após a adição ácido bórico.

No Apêndice estão apresentados os espectros de U.V. da benzoína, da oxima em pHs 7 e 10, do complexo oxima-ácido bórico sobrepostos em diferentes pHs e a sobreposição dos espectros da oxima e do complexo oxima-ácido bórico em pH 10.

TABELA I - Constantes de velocidade pseudo primeira ordem e constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de formação da oxima na ausência de ácido bórico e na presença de 0,01M do mesmo(*) versus pH a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

pH	$k_{obs}.s^{-1}$ $\cdot 10^4$	$k_2.s^{-1}.M^{-1}$ $\cdot 10^4$	log k_2	$k_{obs}.s^{-1}$ $\cdot 10^{-4}(\ast)$	$k_2.s^{-1}.M^{-1}$ $\cdot 10^{-4}(\ast)$	log k_2 (\ast)
2,5	7,3800	53.045,8	0,724	6,9378	49.867,4	0,698
3,0	8,7141	19.776,3	0,296			
3,5	8,0195	5.768,0	-0,239			
4,0	7,0670	1.616,4	-0,791	7,0500	1.715,5	-0,766
4,5	7,0841	531,6	-1,270			
5,0	6,7200	171,6	-1,760	11,3800	290,54	-1,538
				9,8900	252,50	-1,598
5,5						
6,0	4,5500	23,4707	-2,630	15,1801	78,3050	-2,106
6,5				16,0130	57,7480	-2,238
7,0	1,9800	6,1590	-3,210	15,5106	48,2470	-2,316
8,0	1,2203	3,5558	-3,449	13,8600	43,1131	-2,365
8,5	0,9360	2,7052	-3,568			
9,0				10,0230	28,9680	-2,538
9,5				8,4131	24,3150	-2,614
10,0				5,2352	15,1150	-2,821
10,5	1,1900	3,4390	-3,464			
	1,4729	4,2486	-3,372			
11,0	3,4800	10,058	-3,000	5,9992	17,3300	-2,761
	4,0863	11,810	-2,927			
12,0	36,5470	105,61	-1,976	45,5520	131,6532	-1,881
	76,5470	221,23	-1,655			
12,5	106,732	308,47	-1,510			
13,0				594,450	1.718,06	-0,765

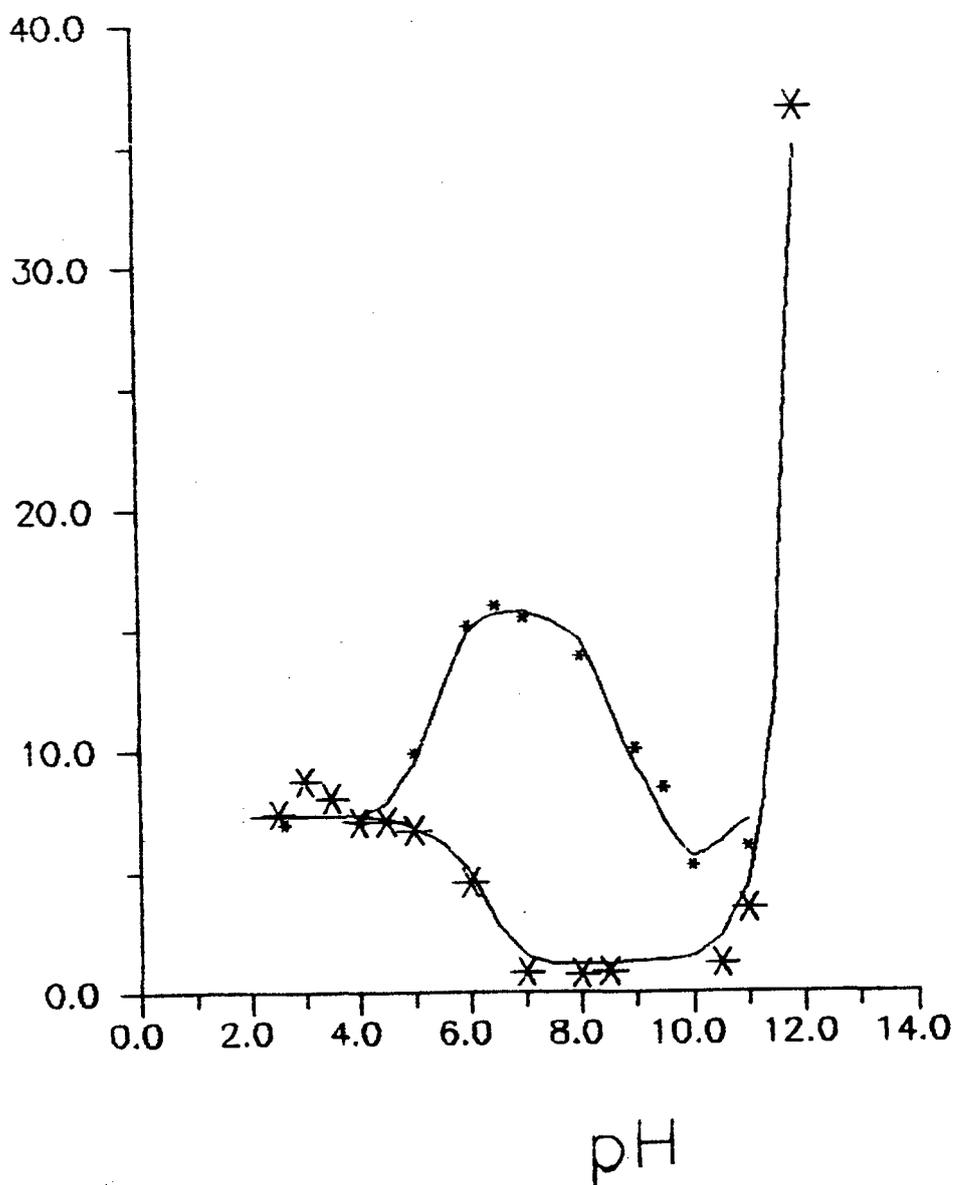


Fig. III - Gráfico das constantes de velocidade pseudo primeira ordem para a reação de formação da oxima na ausência de ácido bórico (*) e na presença de 0,01M do mesmo(•) versus pH a 25°C e $\mu=1$ (KCl). A linha traçada é teórica.

TABELA II - Constantes de velocidade pseudo primeira ordem e constantes de velocidade de segunda ordem para a reação na presença de 0,01M de ácido fenil bórico versus pH a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

pH	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
3,83	6,8353	0,2313
4,45	12,5430	1,0458
5,14	18,0850	0,0349
5,95	29,0020	0,0158
7,03	29,9421	0,0091
8,15	25,6750	0,0074
9,02	16,9020	0,0049
9,90	9,7838	0,0028
10,45	8,9235	0,0026

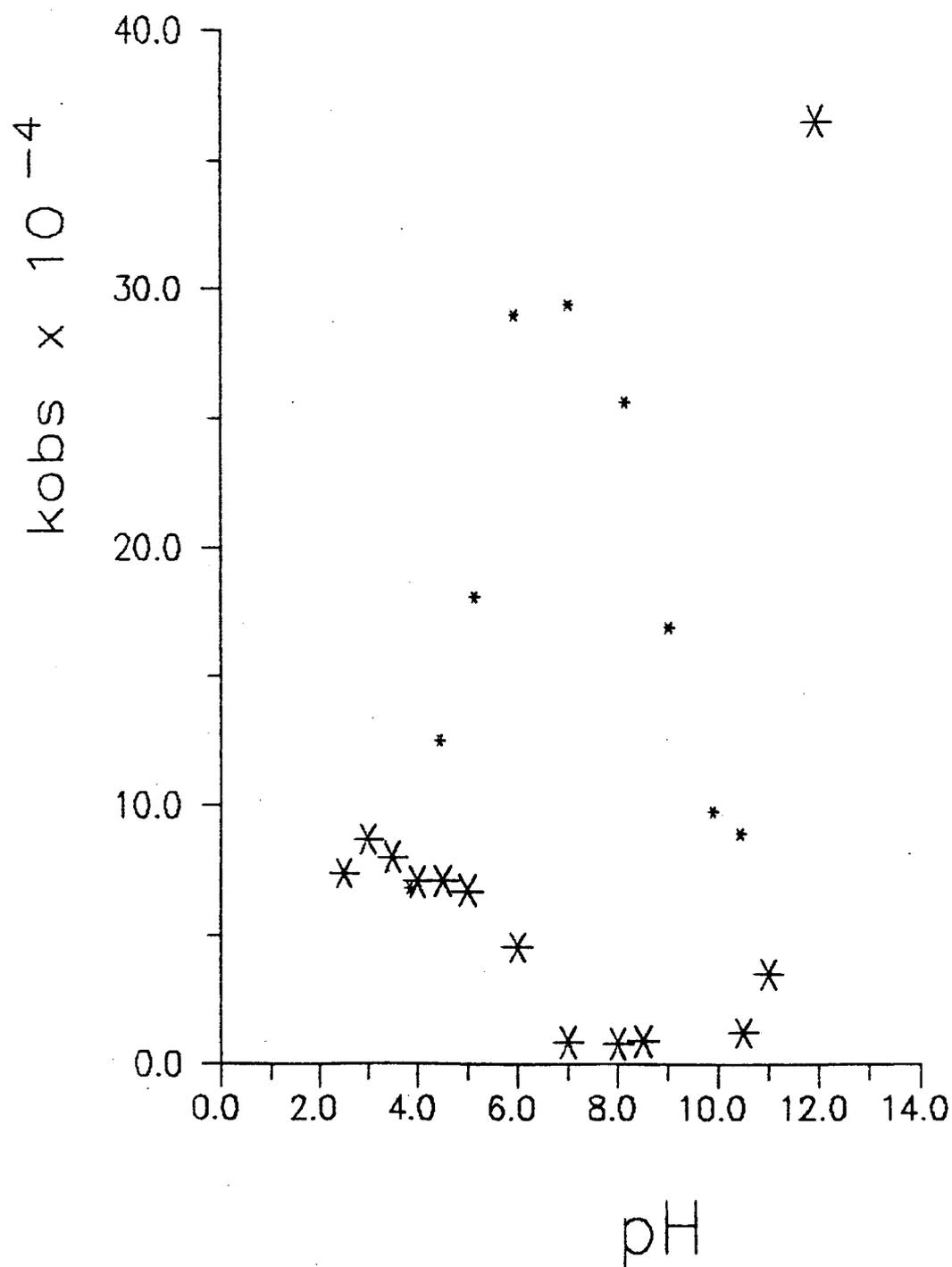


Fig. IV - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação de formação da oxima na ausência de ácido fenil bórico (*) e na presença de 0,01M do mesmo(+) versus pH a 25°C e $\mu = 1M$ (KCl).

TABELA III - Valores de absorvância para diferentes concentrações hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica (μ) igual a 1 (KCl), na presença de ácido bórico(0,01M).

[NH₂OH] (M)	1/[NH₂OH]	ΔA	1/ΔA x 10³
0,25	4,00	40,78	24,52
0,50	2,00	77,58	12,89
0,75	1,33	99,34	10,08
1,00	1,00	120,70	8,31
1,25	0,80	144,06	6,94

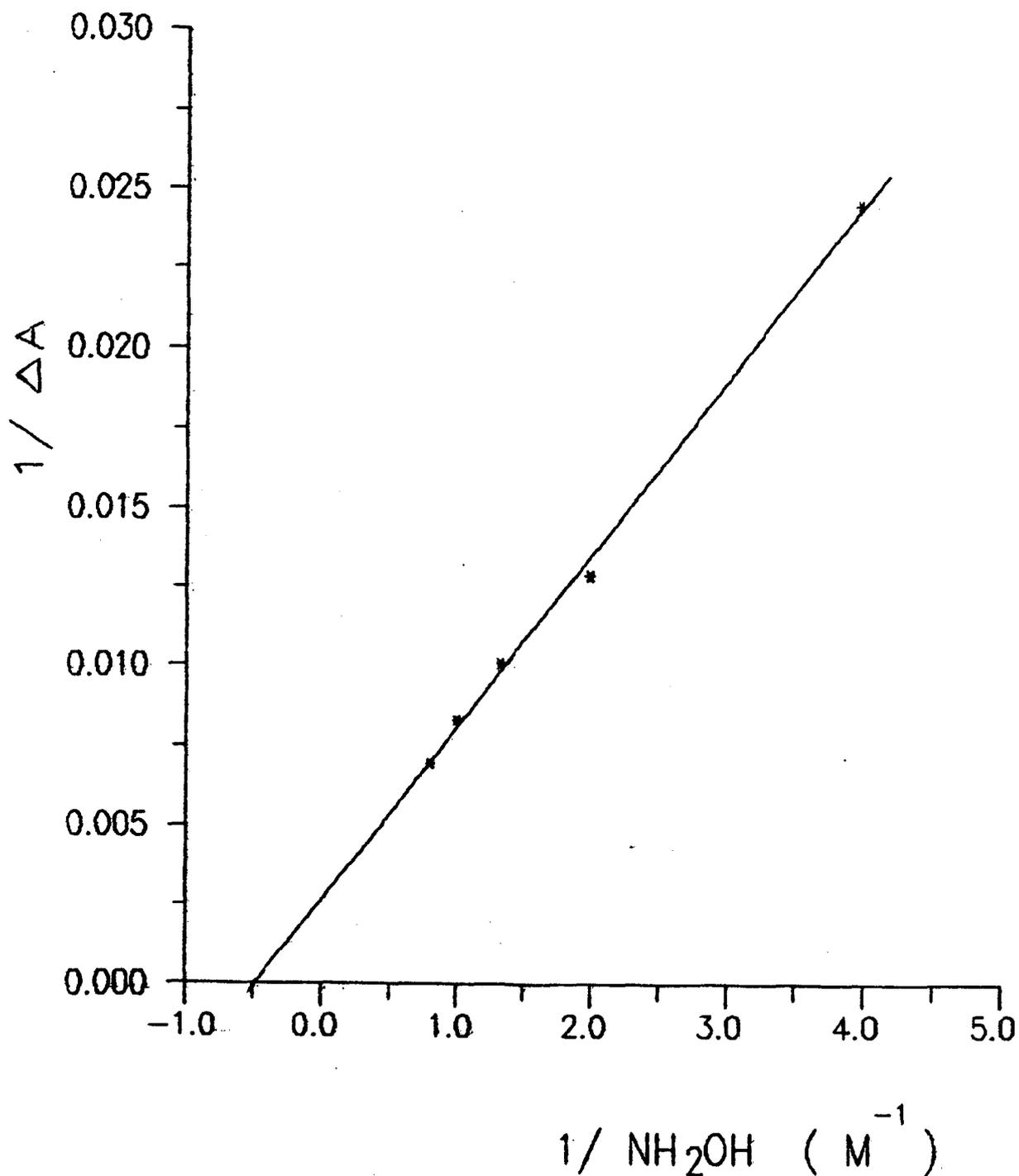


Fig V - Gráfico de valores de absorvância em diferentes concentrações de hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica (μ) igual a 1M (KCl), na presença de ácido bórico.

TABELA IV - Valores de absorvância para diferentes concentrações hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica (μ) igual a 1M (KCl), na ausência de ácido bórico.

[NH₂OH] (M)	1/[NH₂OH]	ΔA	1/ΔA x 10³
0,25	4,00	18,78	53,25
0,50	2,00	33,29	30,00
0,75	1,33	41,32	24,20
1,00	1,00	53,71	18,62
1,25	0,80	68,41	14,78

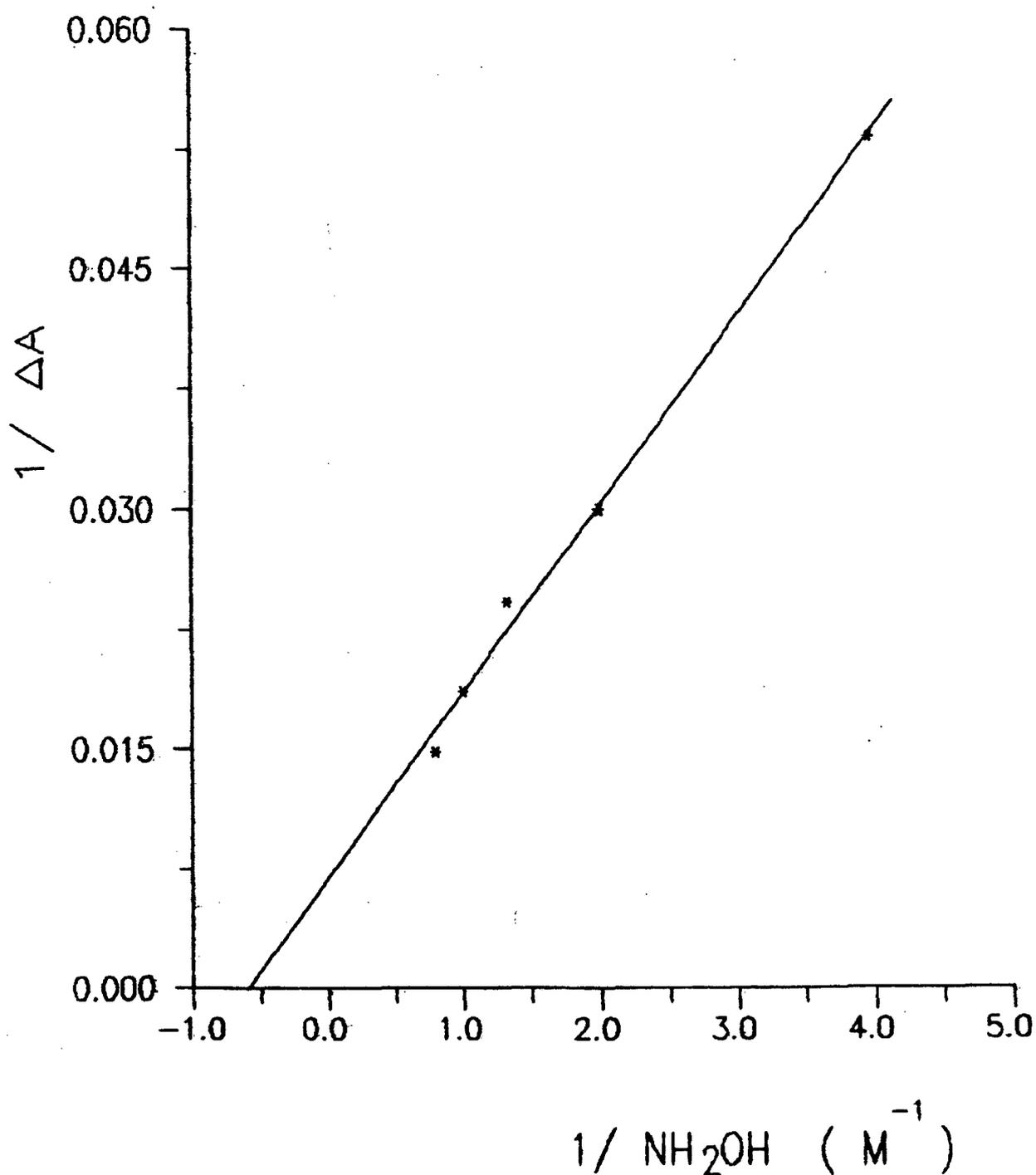
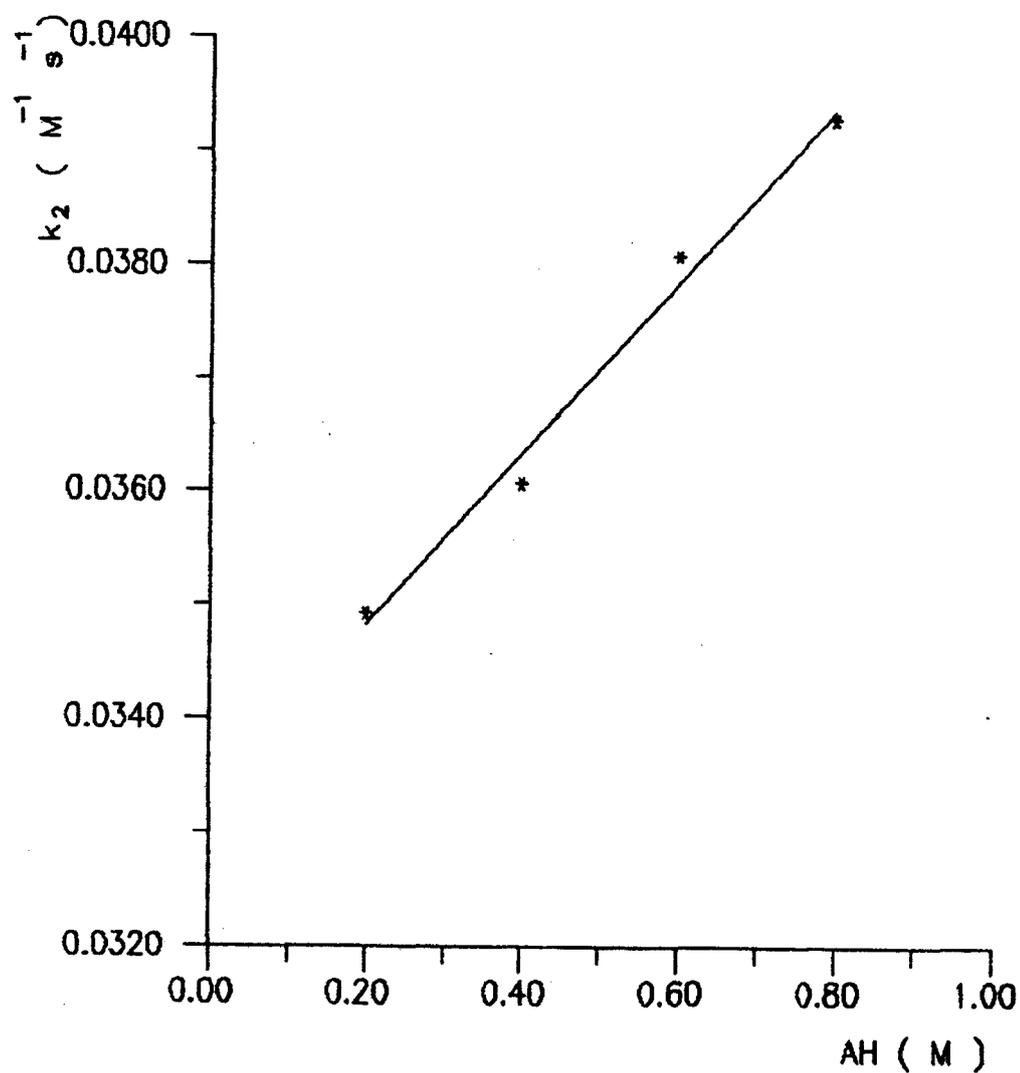


Fig VI - Gráfico de valores de absorvância em diferentes concentrações de hidroxilamina para cálculo da constante de equilíbrio da formação do intermediário de adição da reação a pH 7,5 e força iônica (μ) igual a 1M (KCl), na ausência de ácido bórico.

TABELA V - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 4,65 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^2$
0,20	6,5010	3,4921
0,40	6,7182	3,6068
0,60	7,0930	3,8080
0,80	7,3168	3,9282

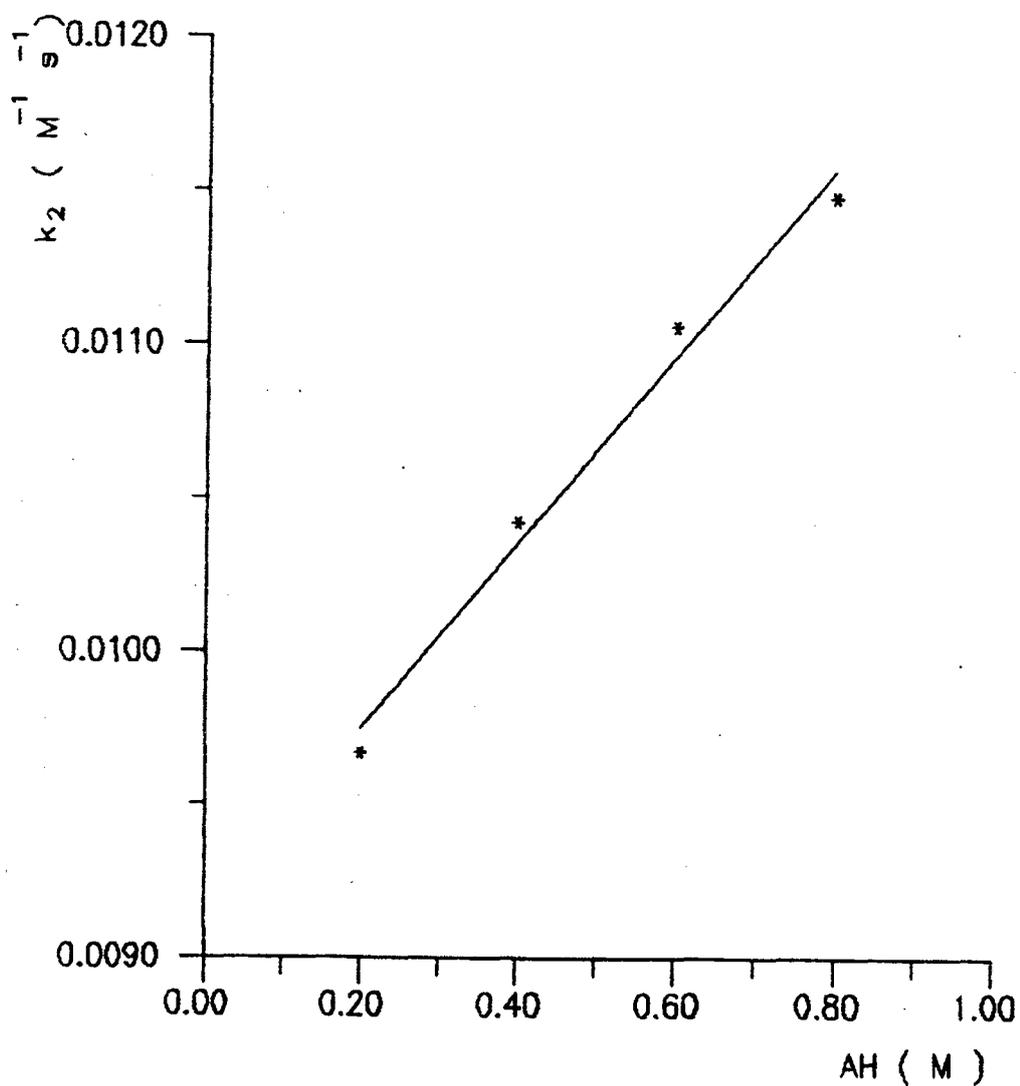


$$Y = 3,33 \times 10^{-2} + 7,548X$$
$$r = 0,994$$

Fig. VII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 4,65 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA VI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,25 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	k_{obs} . s⁻¹.10⁴	k₂ . M⁻¹.s⁻¹ . 10²
0,20	6,1156	0,9567
0,40	6,6600	1,0418
0,60	7,0700	1,1060
0,80	7,3400	1,1482



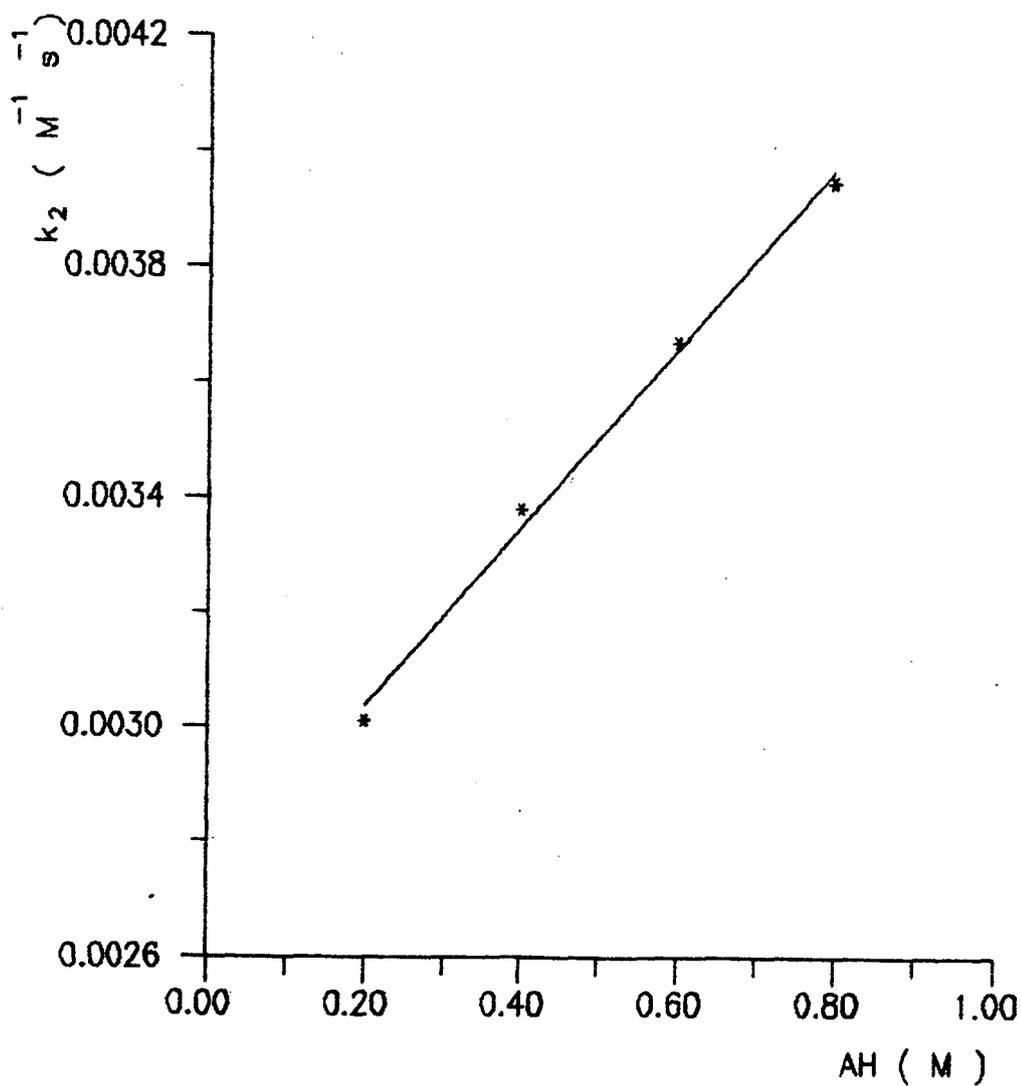
$$Y = 9,035 \times 10^{-3} + 3,194 \times 10^{-3}X$$

$$r = 0,989$$

Fig. VIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,25 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

TABELAVII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 5,65 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
0,20	3,7800	3,0108
0,40	4,2424	3,3791
0,60	4,6078	3,6701
0,80	4,9580	3,9491



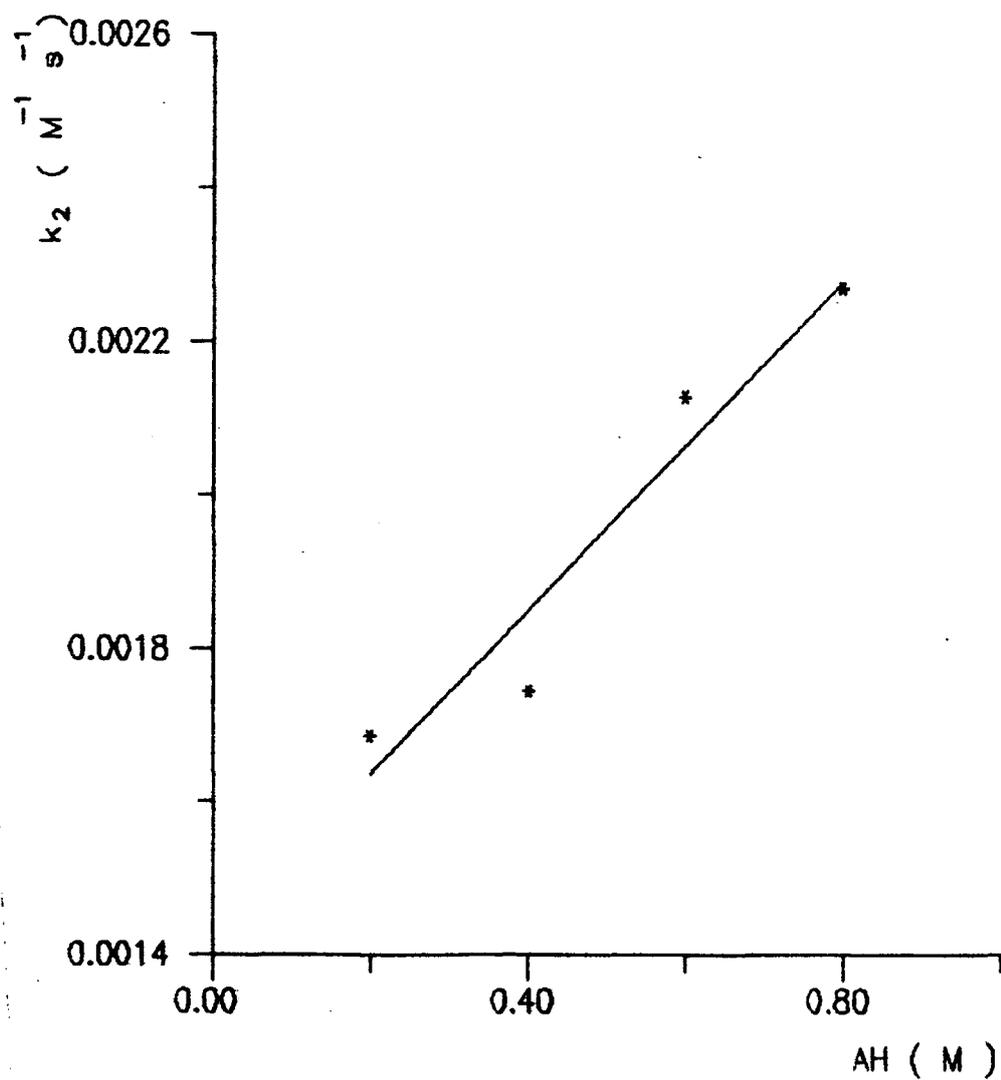
$$Y = 2,76 \times 10^{-3} + 1,553 \times 10^{-3} X$$

$$r = 0,998$$

Fig. IX - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em $pH = 5,65$ a $25^\circ C$ e $\mu = 1$ (KCl).

TABELAVIII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 6,00 a 25° C e $\mu = 1\text{M}$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{\text{obs}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^3$
0,20	3,2646	1,6840
0,40	3,3795	1,7433
0,60	4,1253	2,1280
0,80	4,4038	2,2697



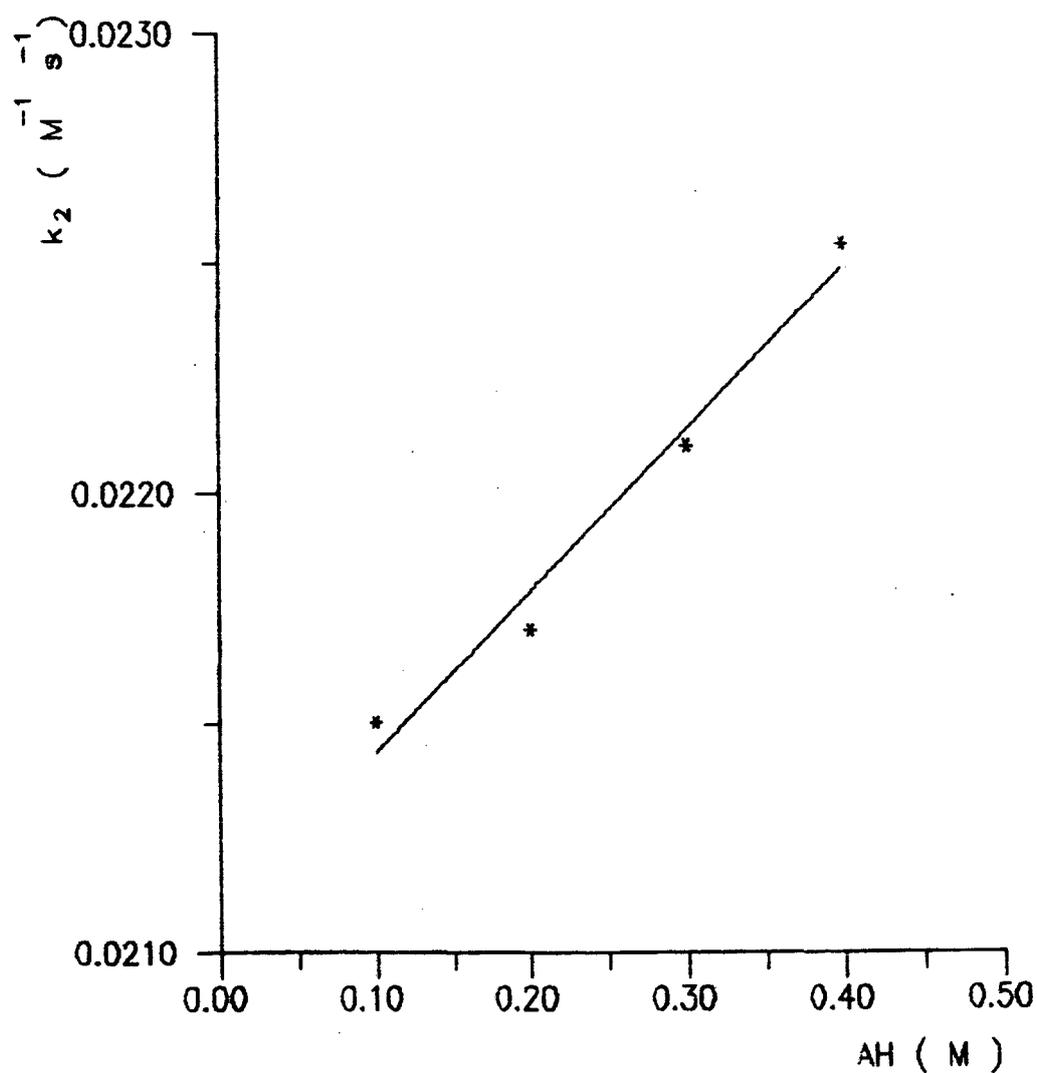
$$Y = 1,007 \times 10^{-3} + 1,420 \times 10^{-3} X$$

$$r = 0,998$$

Fig. X - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido acético em pH = 6,00 a 25° C e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA IX - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico a pH = 4,88 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^2$
0,10	6,5560	2,1473
0,20	6,6107	2,1653
0,30	6,7433	2,2087
0,40	6,8815	2,2500



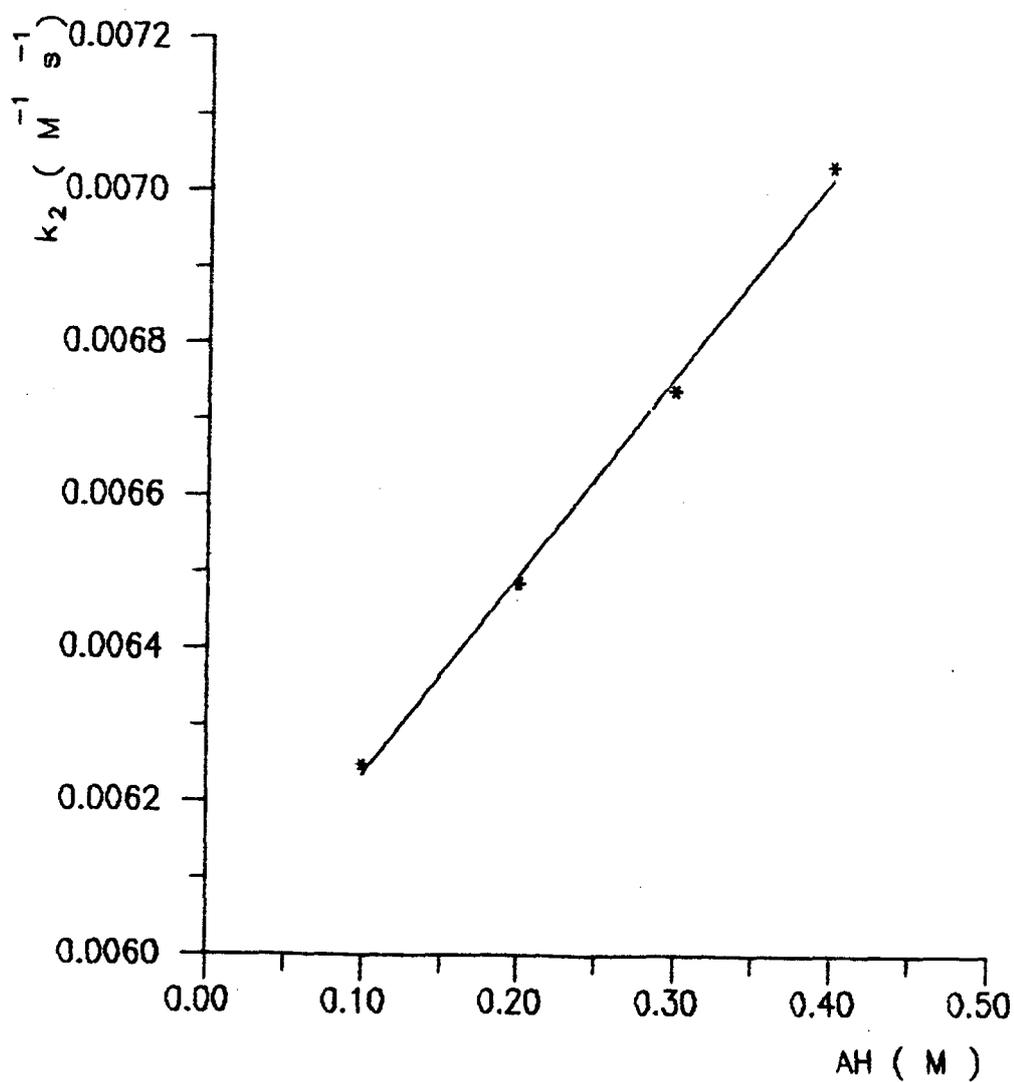
$$Y = 2,110 \times 10^{-2} + 3,556 \times 10^{-3}X$$

$$r = 0,986$$

Fig. XI - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico em $pH = 4,88$ a $25^\circ C$ e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA X - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico a pH = 5,48 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
0,10	6,0115	6,2475
0,20	6,2453	6,4866
0,30	6,4899	6,7406
0,40	6,7779	7,0399



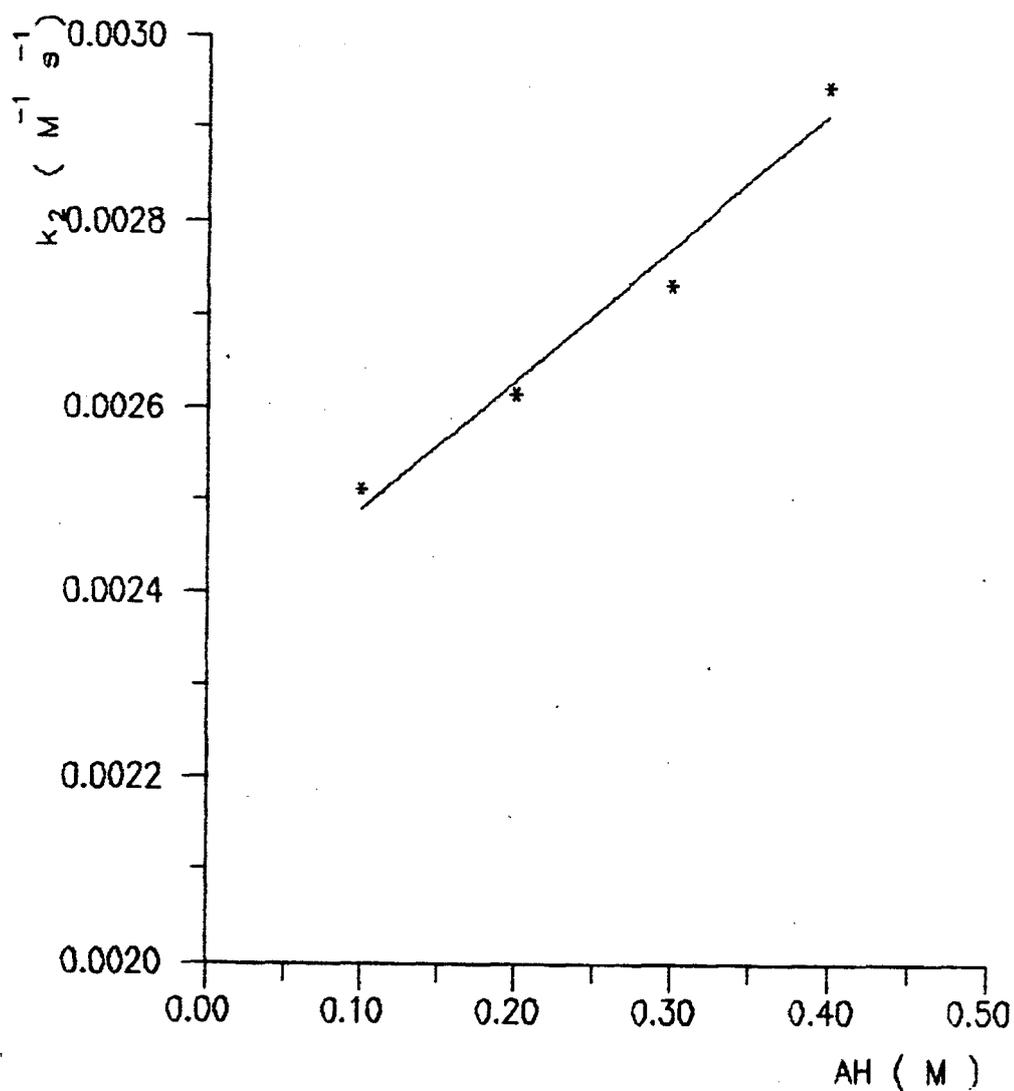
$$Y = 6,071 \times 10^{-3} + 2,635 \times 10^{-3}X$$

$$r = 0,996$$

Fig. XII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico em $pH = 5,48$ a $25^\circ C$ e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA XI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico a pH = 6,08 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	k_{obs} . s⁻¹.10⁴	k₂. M⁻¹.s⁻¹ . 10³
0,10	5,2586	2,5101
0,20	5,4670	2,6158
0,30	5,7134	2,7337
0,40	6,1548	2,9449



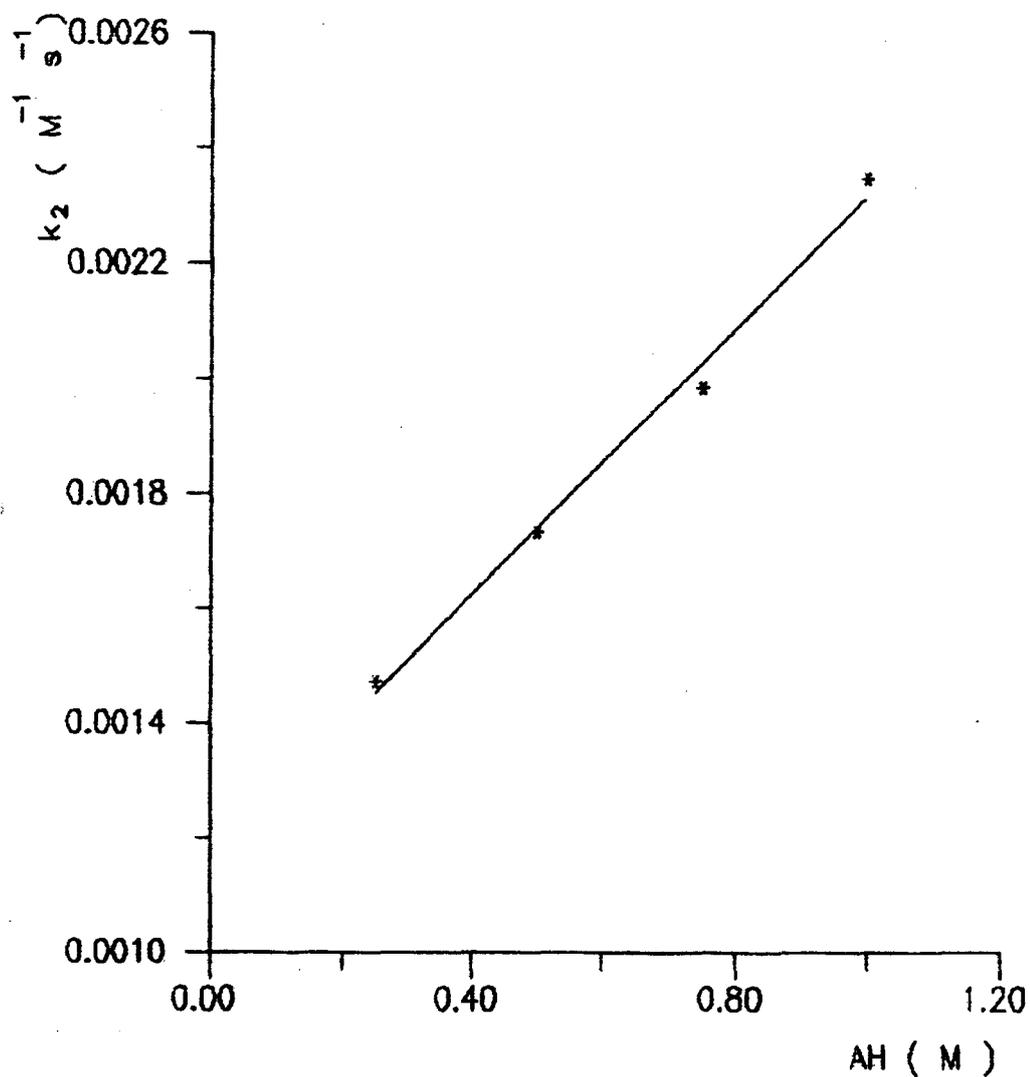
$$Y = 2,115 \times 10^{-3} + 1,423 \times 10^{-3}X$$

$$r = 0,981$$

Fig. XIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido succínico em pH = 6,08 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA XII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração total de hidroxilamina em pH = 6,00 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

[NH₂OH] (M)	k_{obs} . s⁻¹.10⁴	k₂. M⁻¹.s⁻¹ . 10³
0,250	0,8348	1,4710
0,500	1,8610	1,7332
0,750	3,0329	1,9838
1,000	4,5500	2,3471



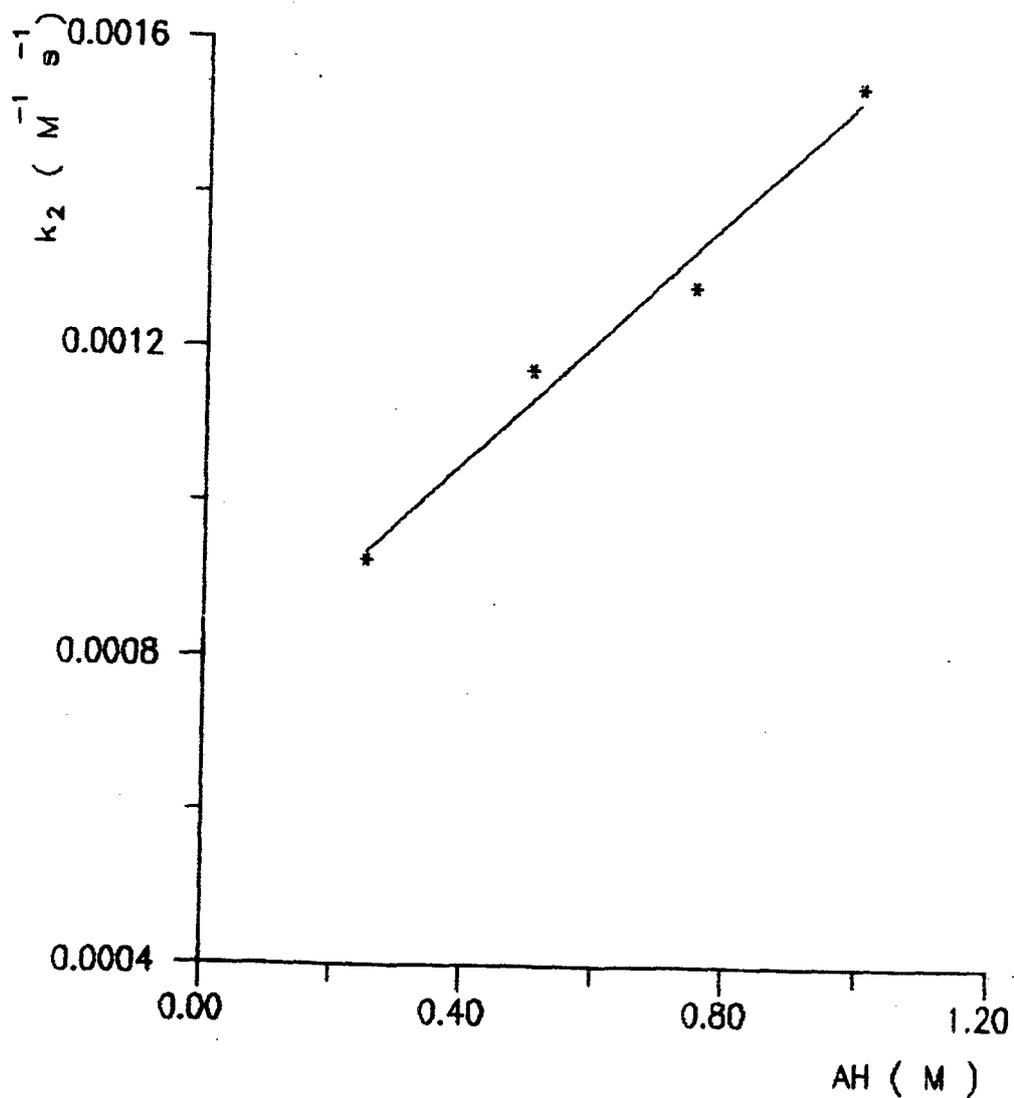
$$Y = 1,002 \times 10^{-3} + 1,068 \times 10^{-3} X$$

$$r = 0,996$$

Fig. XIV - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de hidroxilamina em pH = 6,00 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA XIII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração total de hidroxilamina em pH = 6,30 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

$[\text{NH}_2\text{OH}]$ (M)	$k_{\text{obs}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^3$
0,250	0,7052	0,9230
0,500	1,6608	1,1696
0,750	2,5492	1,2801
1,000	3,8192	1,5400

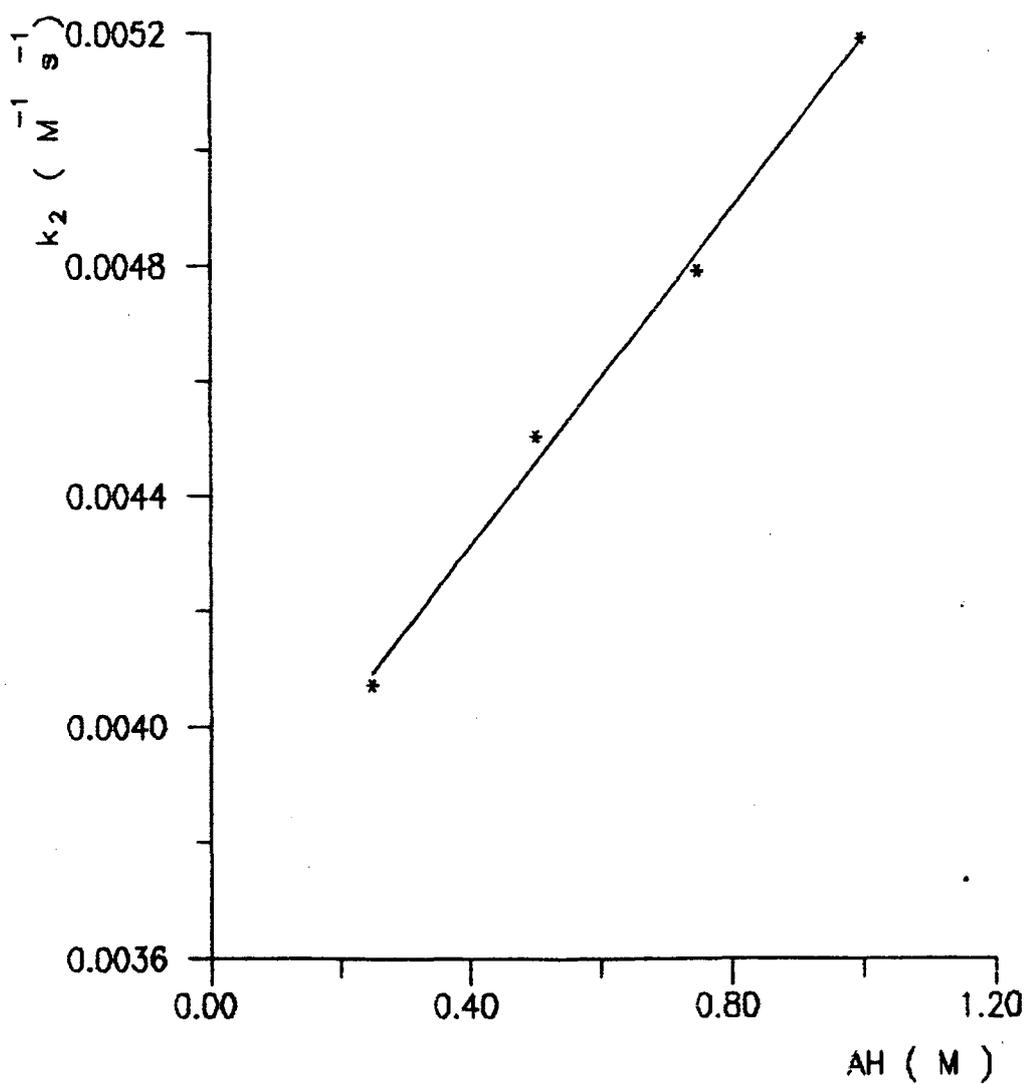


$$Y = 2,350 \times 10^{-3} + 1,048 \times 10^{-3} X$$
$$r = 0,996$$

Fig. XV - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de hidroxilamina em $pH = 6,30$ a $25^\circ C$ e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA XIV - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração total de hidroxilamina em pH = 5,60 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

[NH₂OH] (M)	k_{obs} . s⁻¹.10⁴	k₂. M⁻¹.s⁻¹ . 10³
0,250	1,2949	4,0720
0,500	2,7851	4,5030
0,750	4,3128	4,7920
1,000	6,0461	5,1920



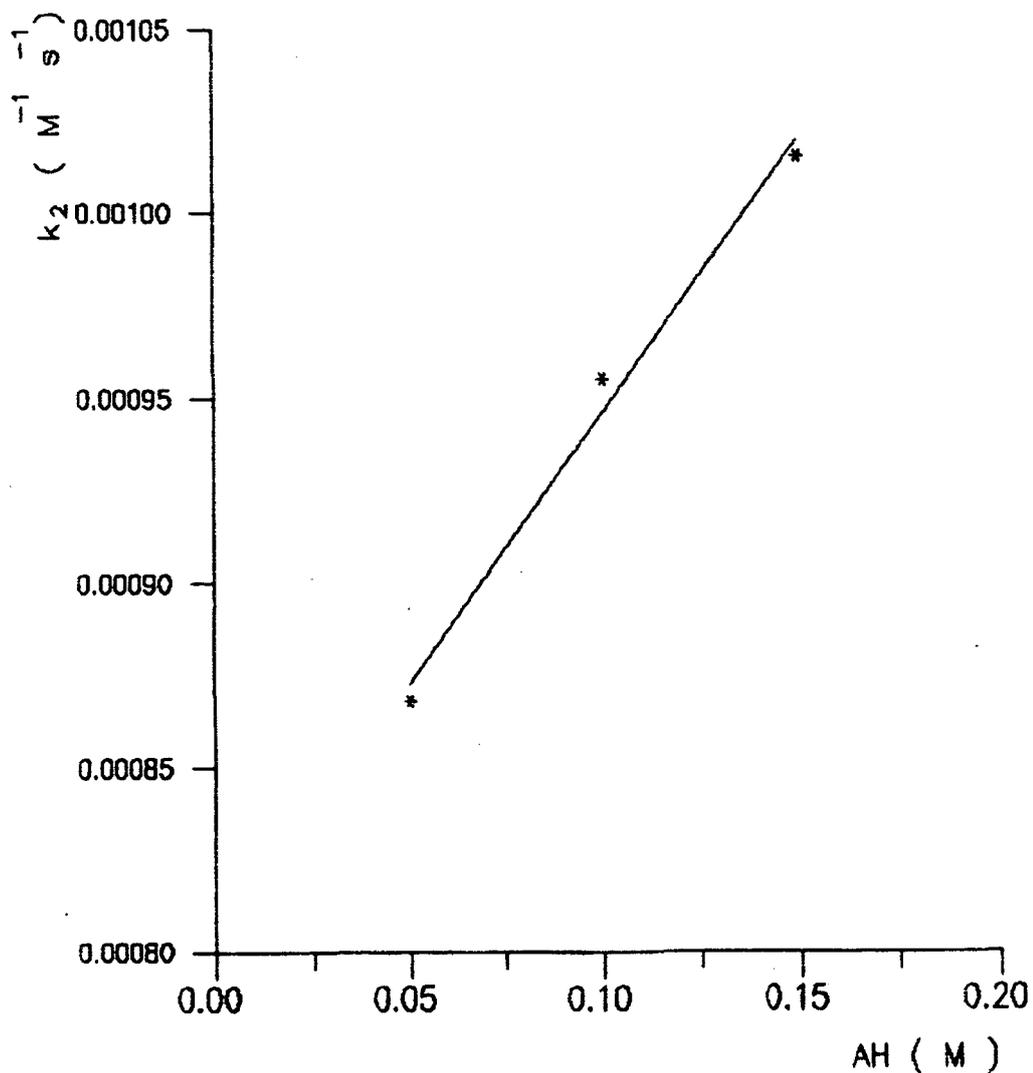
$$Y = 3,72 \times 10^{-3} + 1,463 \times 10^{-3}X$$

$$r = 0,998$$

Fig. XVI - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de hidroxilamina em pH = 5,60 a 25 °C e $\mu = 1$ (KCl).

TABELA XV - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de fosfato monoânion a pH = 6,60 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$
0,05	2,5082	8,6796
0,10	2,7614	9,5532
0,15	2,9323	10,1464



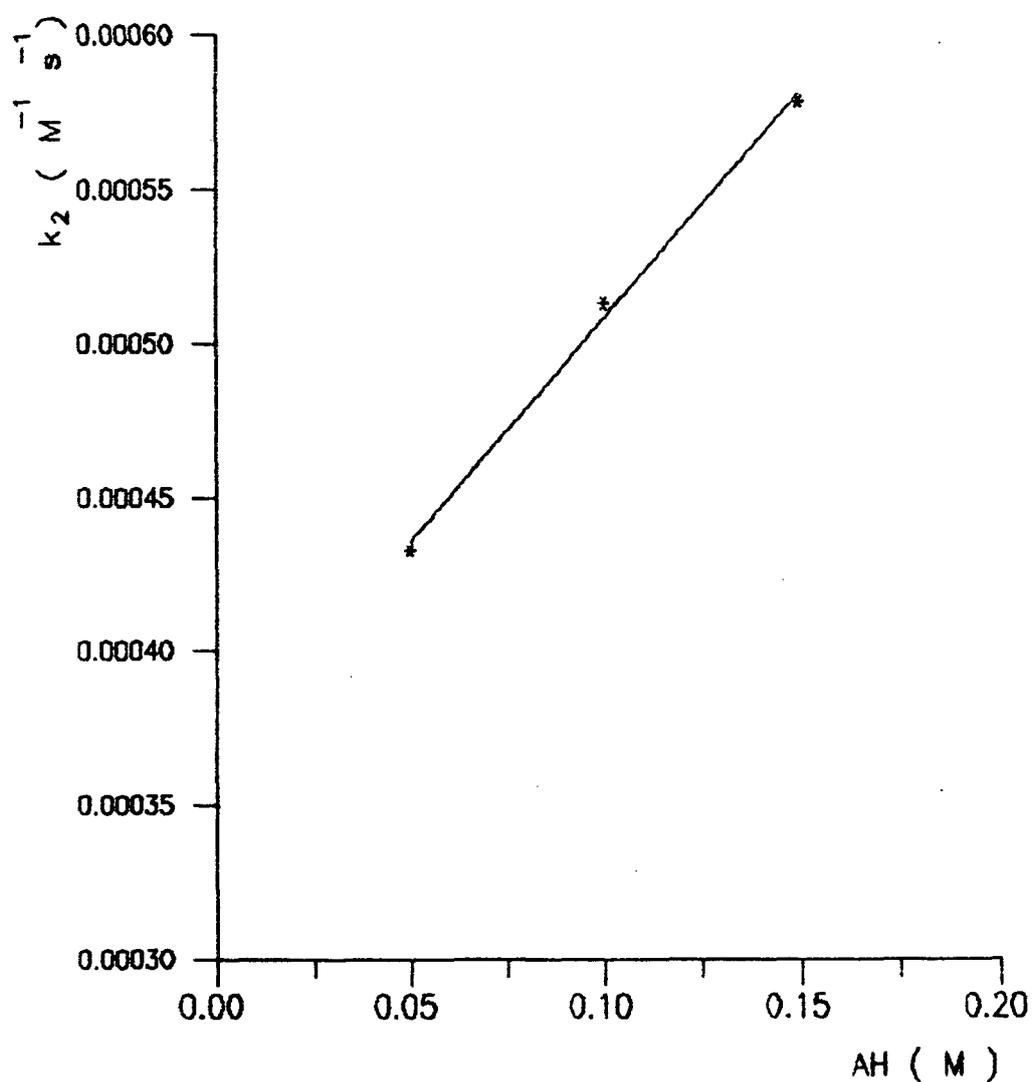
$$Y = 7,990 \times 10^{-4} + 1,468 \times 10^{-3}X$$

$$r = 0,986$$

Fig. XVII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração fosfato monoânion em pH = 6,60 a 25°C e $\mu = 1M$ (KCl).

TABELA XVI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de fosfato monoânion a pH = 7,20 a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$
0,05	1,4035	4,3320
0,10	1,6632	5,1333
0,15	1,8711	5,7751

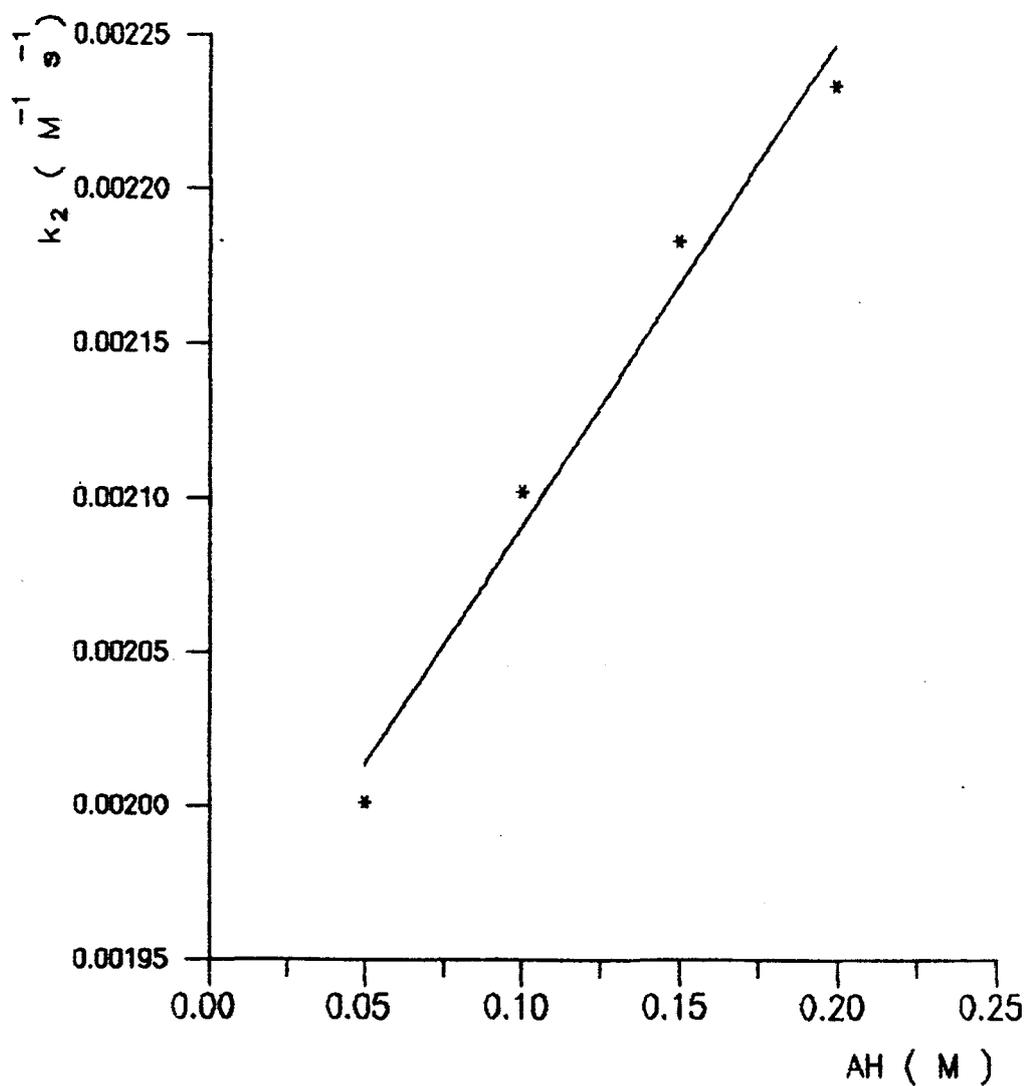


$$Y = 3,637 \times 10^{-4} + 1,443 \times 10^{-3}X$$
$$r = 0,998$$

Fig. XVIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração fosfato monoânion em $pH=7,20$ a $25^\circ C$ e $\mu=1M$ (KCl).

TABELA XVII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de fosfato monoânion a pH = 6,20 a 25°C e $\mu = 1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
0,05	4,1688	2,0067
0,10	4,3672	2,1022
0,15	4,5350	2,1830
0,20	4,6393	2,2332



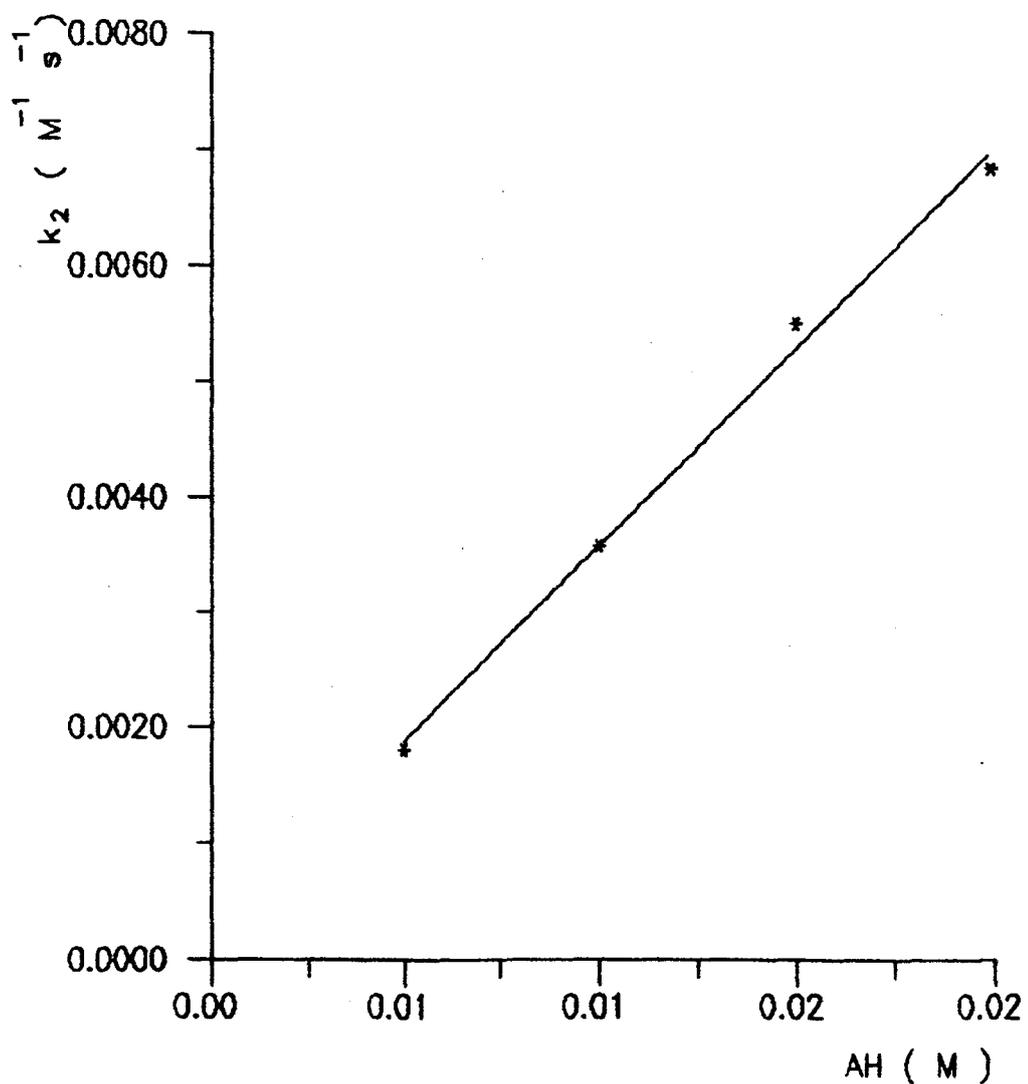
$$Y = 1,941 \times 10^{-3} + 1,520 \times 10^{-3} X$$

$$r = 0,991$$

Fig. XIX - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração fosfato monoânion em pH = 6,20 a 25°C e $\mu = 1M$ (KCl).

TABELA XVIII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido bórico em pH=8,25 a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

Concentração (M)	k_{obs} . s⁻¹.10⁴	k₂. M⁻¹.s⁻¹ . 10³
0,005	6,2354	1,8074
0,010	12,3541	3,5809
0,015	18,9890	5,5041
0,020	25,4908	7,3673

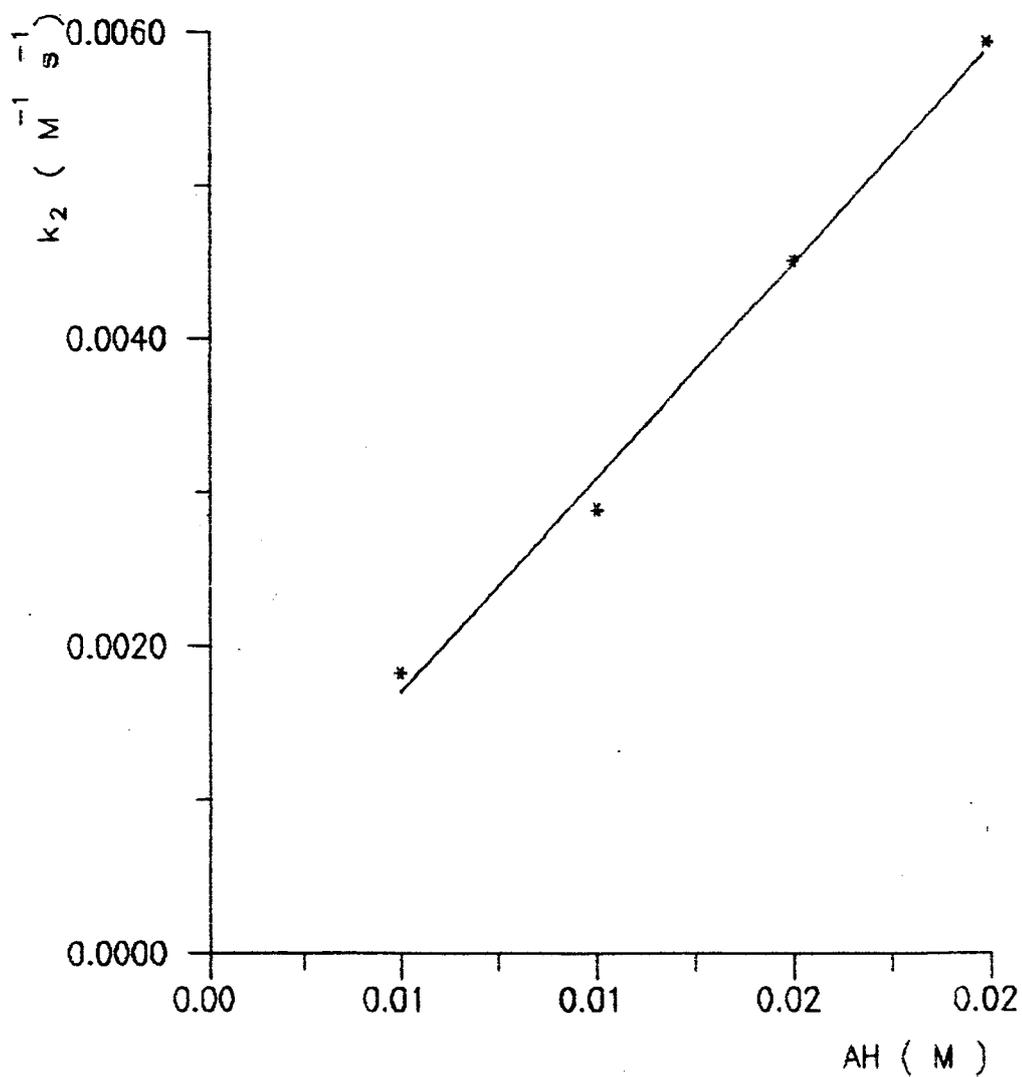


$$Y = 1,766 \times 10^{-4} + 0,341 X$$
$$r = 0,997$$

Fig. XX - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração borato em pH = 8,25 a 25°C e $\mu = 1\text{M}$ (KCl).

TABELA XIX - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido bórico em pH=8,85 a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
0,005	6,3100	1,8236
0,010	10,0034	2,8912
0,015	15,6375	4,5195
0,020	20,5685	5,9446



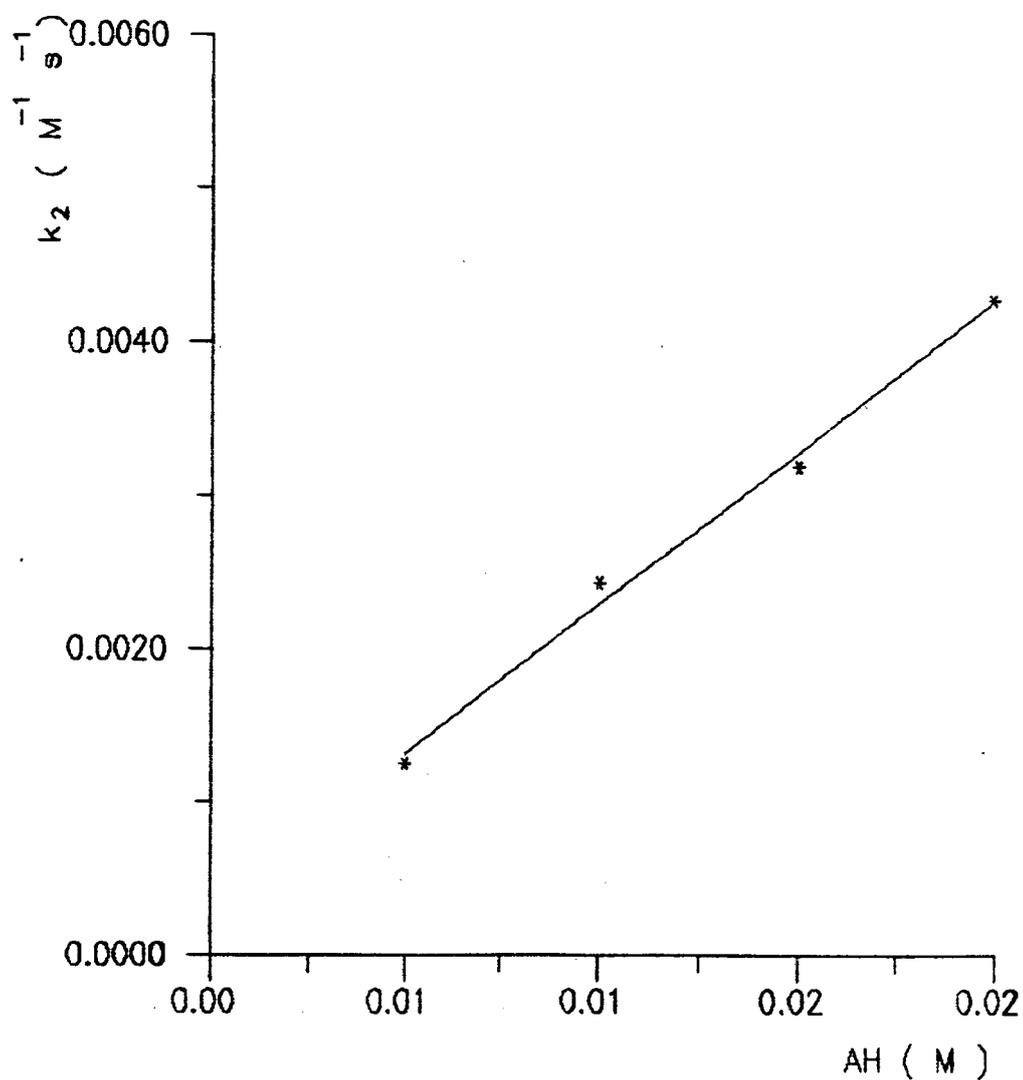
$$Y = 2,970 \times 10^{-4} + 0,280X$$

$$r = 0,997$$

Fig. XXI - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração borato em $pH = 8,85$ a $25^\circ C$ e $\mu = 1M$ (KCl).

TABELA XX - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração de ácido bórico em pH=9,45 a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
0,005	4,3247	1,2499
0,010	8,4131	2,4315
0,015	11,0412	3,1911
0,020	14,8000	4,2774



$$Y = 3,270 \times 10^{-3} + 0,197X$$

$$r = 0,997$$

Fig. XXII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração borato em pH = 9,45 a 25°C e $\mu = 1M$ (KCl).

TABELA XXI - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidroxônio a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \text{ M}^{-1} \cdot s^{-1}$
$3,162 \times 10^{-5}$	7,0841	0,0529
$1,000 \times 10^{-4}$	7,0670	0,1616
$3,162 \times 10^{-4}$	8,0195	0,5768
$1,000 \times 10^{-3}$	8,7141	1,9780
$3,162 \times 10^{-3}$	7,3800	5,2953

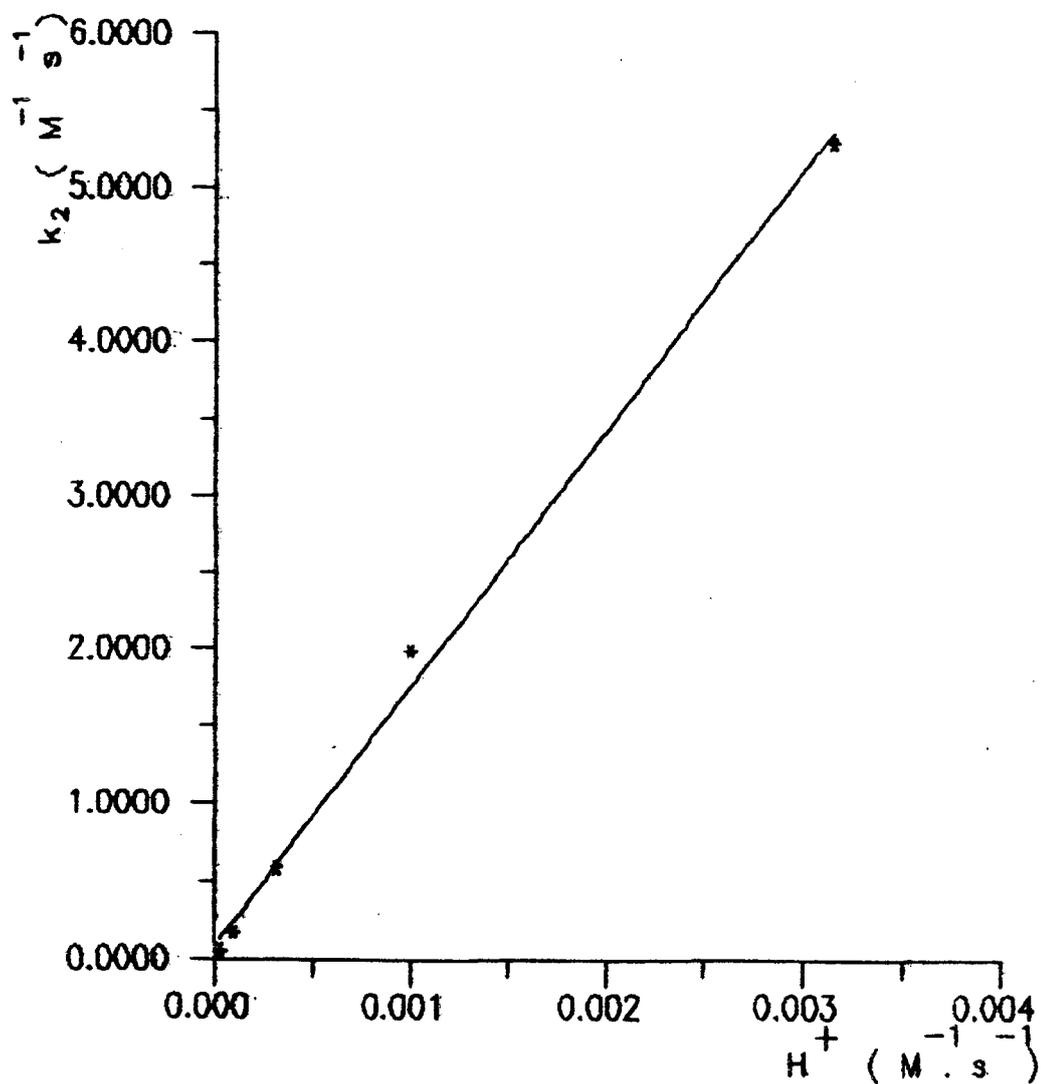


Fig. XXIII - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidroxônio a 25° C e $\mu=1M$ (KCl).

TABELA XXII - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidróxido a 25°C e $\mu=1$ (KCl).

Concentração (M)	$k_{obs} \cdot s^{-1} \cdot 10^4$	$k_2 \text{ M}^{-1} \cdot s^{-1}$
$3,162 \times 10^{-4}$	1,1900	0,3439
$1,000 \times 10^{-3}$	3,4800	1,0080
$1,000 \times 10^{-2}$	36,5400	10,5600
$3,162 \times 10^{-2}$	106,7320	30,8470

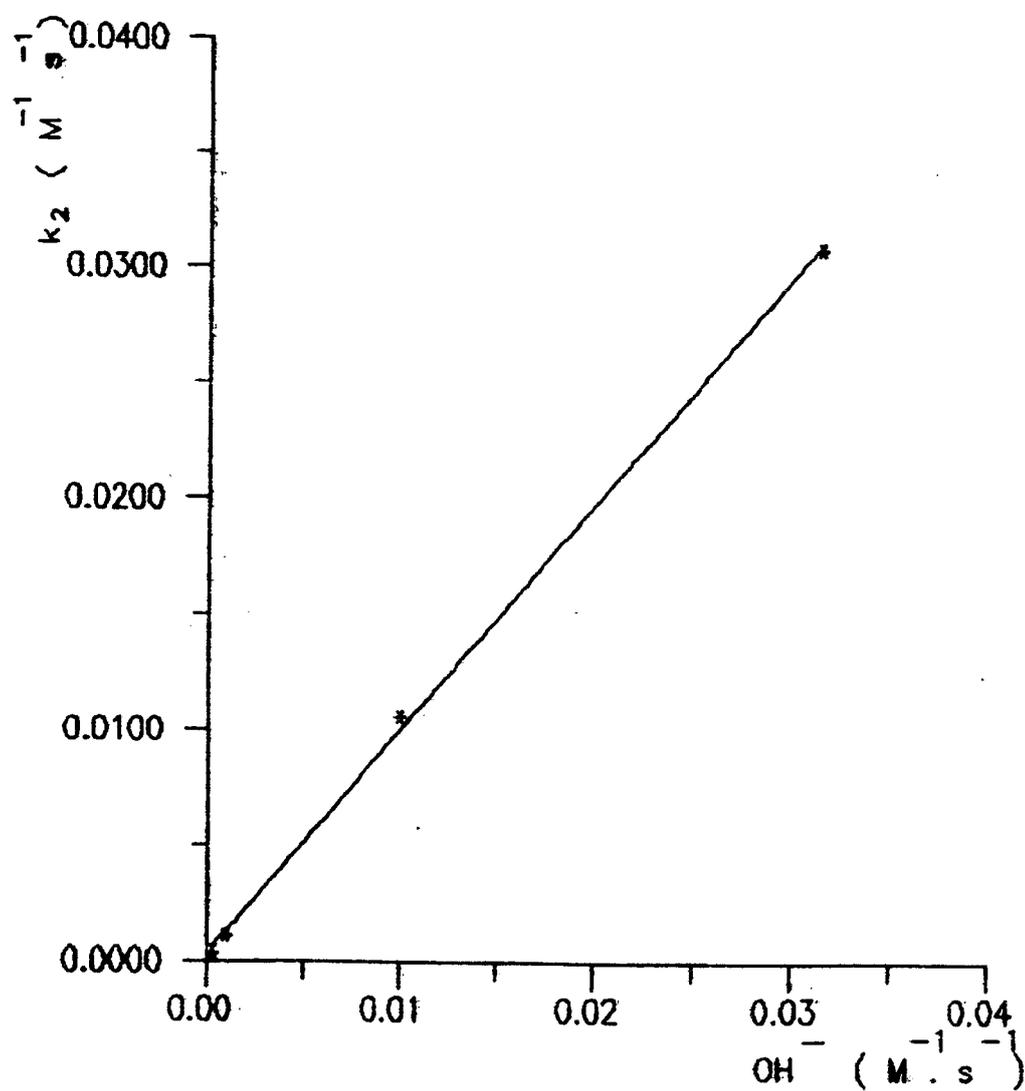


Fig. XXIV - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação em função da concentração do íon hidróxido a $25^\circ C$ e $\mu = 1M$ (KCl).

TABELA XXIII - Constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão acetato.^(a)

FRAÇÃO MOLAR (X_{AH})	pH	$k_c \times 10^3$ ($M^{-2}.S^{-1}$)
0,11	5,65	2,76
0,20	5,25	3,19
0,50	4,65	7,55

(a) Temperatura 25°C, força iônica 1M (KCl)

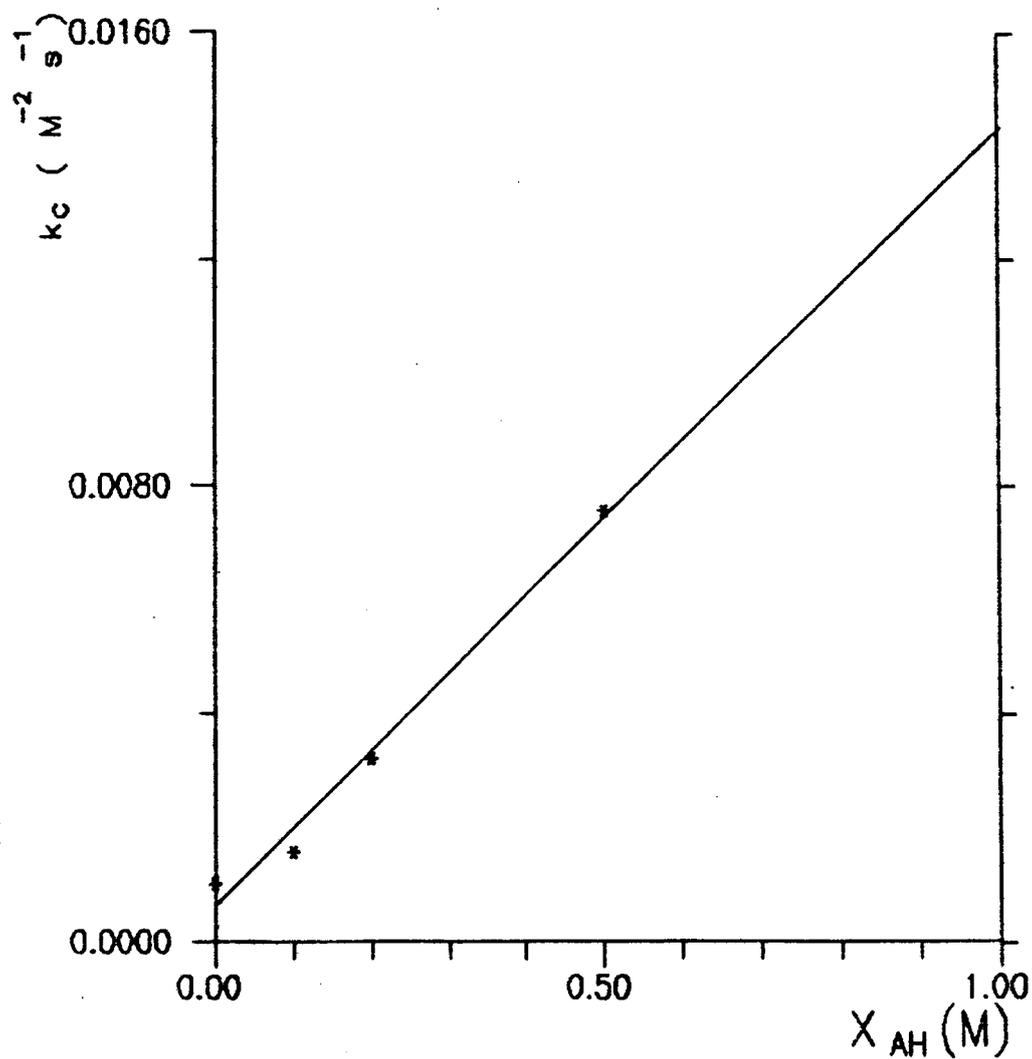


Fig. XXV - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão acetato a 25°C força iônica 1M (KCl).

TABELA XXIV - Constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão succinato.(*)

FRAÇÃO MOLAR (X_{AH})	pH	$k_c \times 10^3$ ($M^{-2}.S^{-1}$)
0,20	6,08	1,42
0,50	5,48	2,63
0,80	4,88	3,60

(a) Temperatura 25°C, força iônica 1M (KCl)

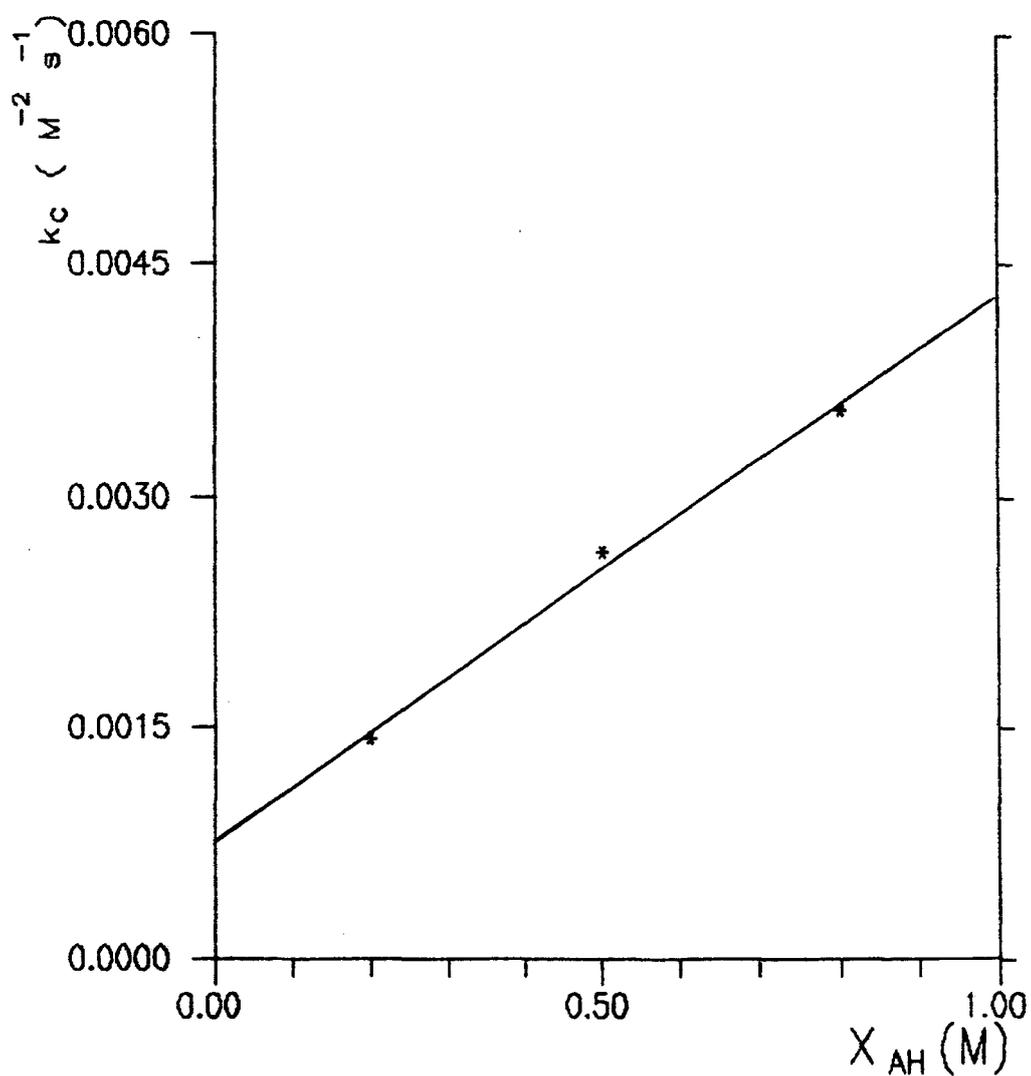


Fig. XXVI - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão succinato a 25°C força iônica 1M (KCl).

TABELA XXV - Constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida da hidroxilamina.^(a)

FRAÇÃO MOLAR (X_{AH})	pH	$k_c \times 10^3$ ($M^{-2}.S^{-1}$)
0,294	6,30	0,780
0,454	6,00	1,152
0,751	5,60	1,463

(a) Temperatura 25°C, força iônica 1M (KCl)

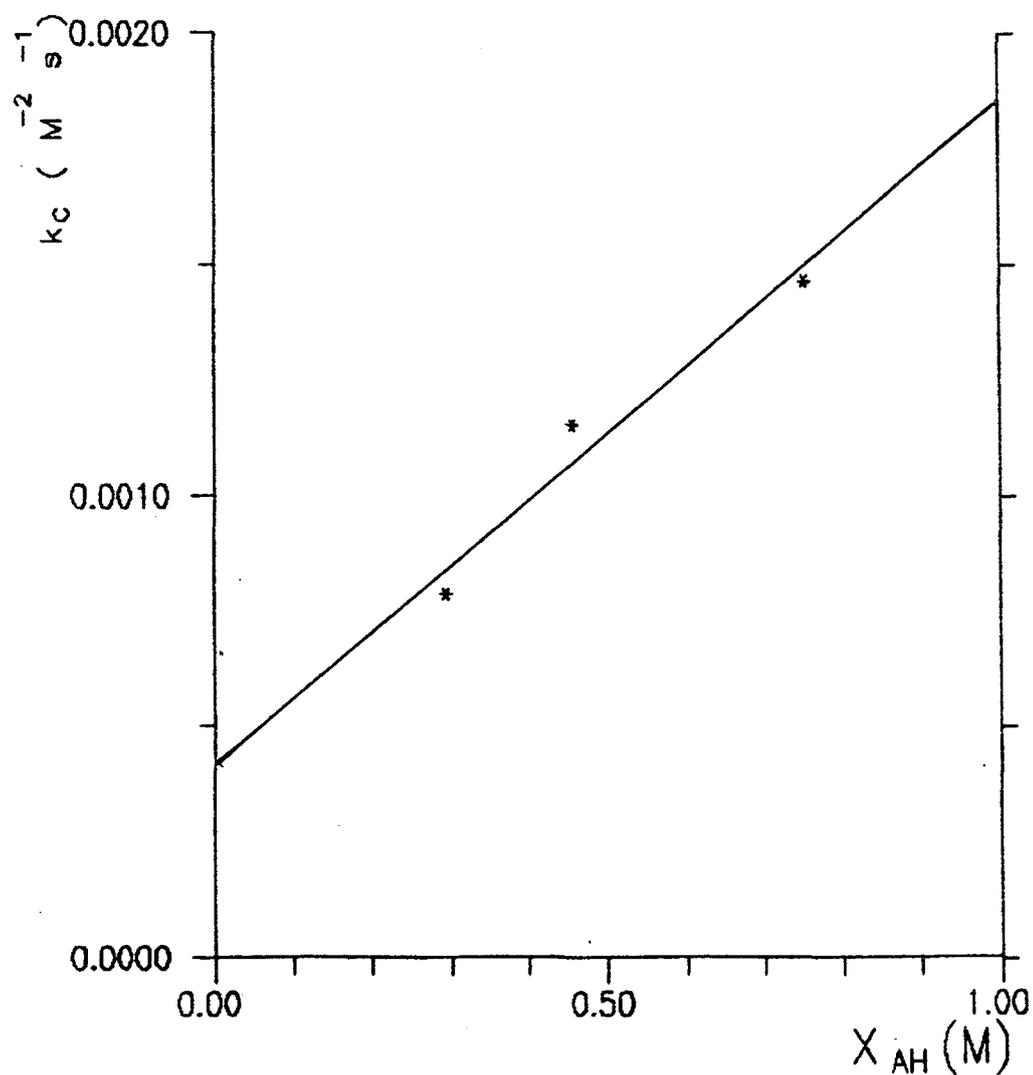


Fig. XXVII - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida da hidroxilamina a 25°C força iônica 1M (KCl).

TABELA XXVI - Constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão fosfato monoânion.^(a)

FRAÇÃO MOLAR (X_{AH})	pH	$k_c \times 10^3$ ($M^{-2}.S^{-1}$)
0,20	7,20	1,443
0,50	6,60	1,468
0,72	6,20	1,520

(a) Temperatura 25°C, força iônica 1M (KCl)

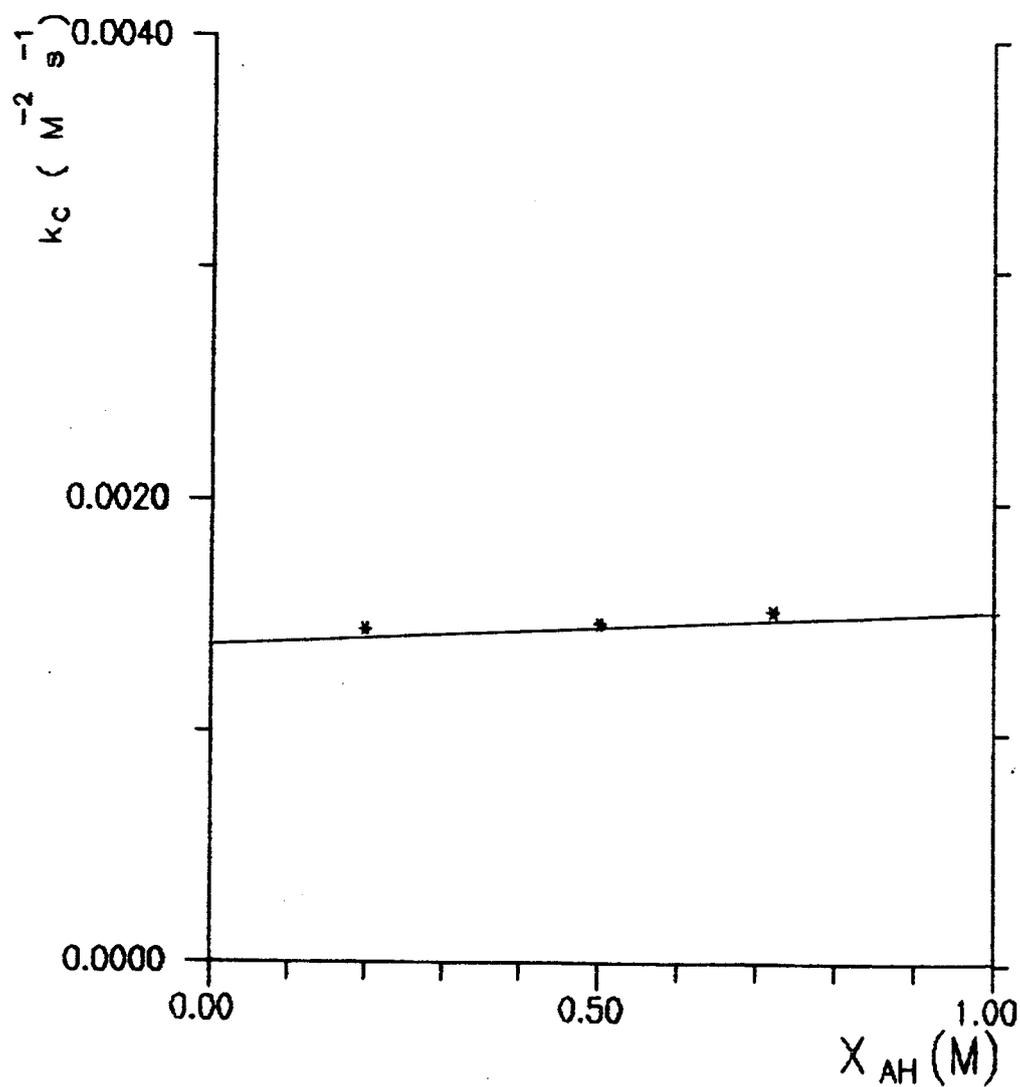


Fig. XXVIII - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão fosfato a 25°C força iônica 1M (KCl).

TABELA XXVII - Constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão borato.^(a)

FRAÇÃO MOLAR (X_{AH})	pH	$k_c \times 10$ ($M^{-2}.S^{-1}$)
0,20	9,45	1,97
0,50	8,85	2,80
0,80	8,25	3,71

(a) Temperatura 25°C, força iônica 1M (KCl)

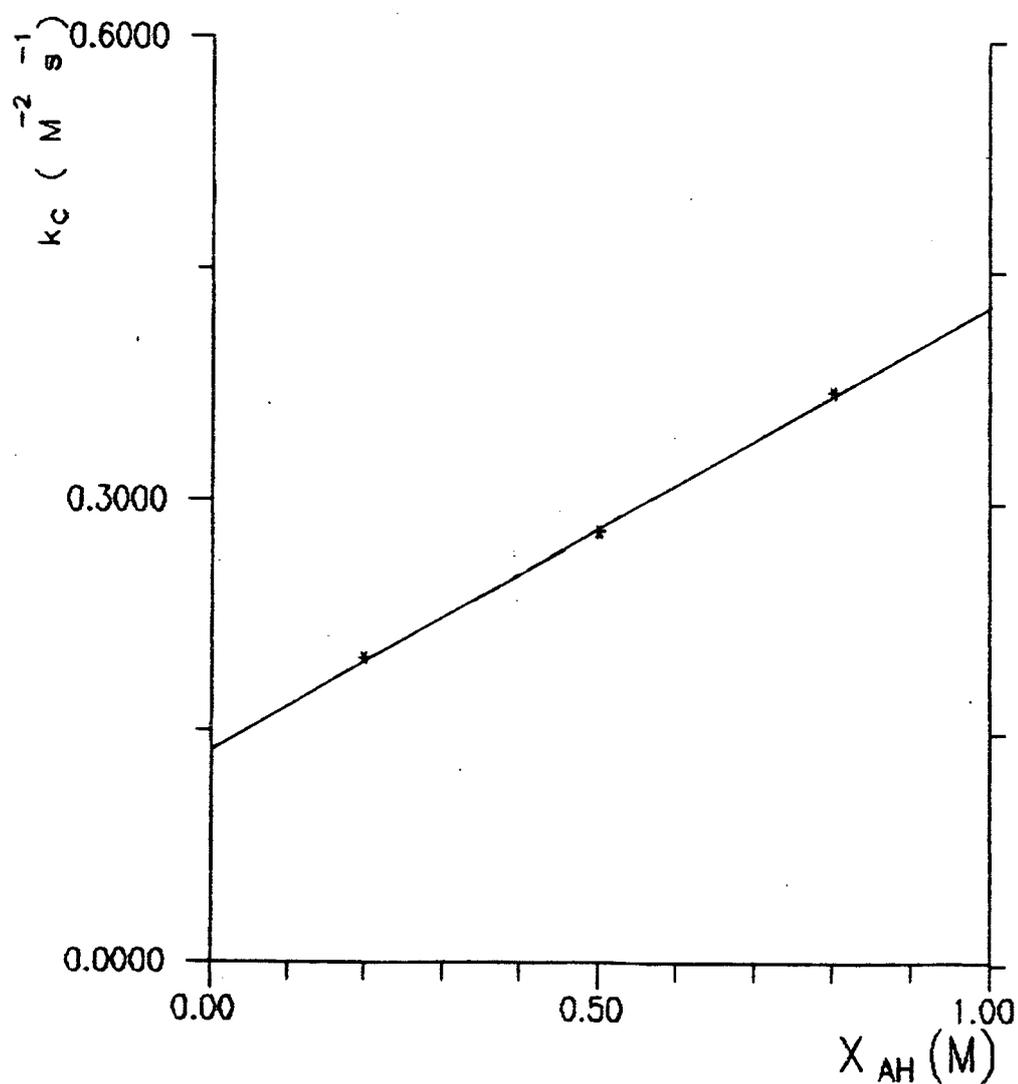
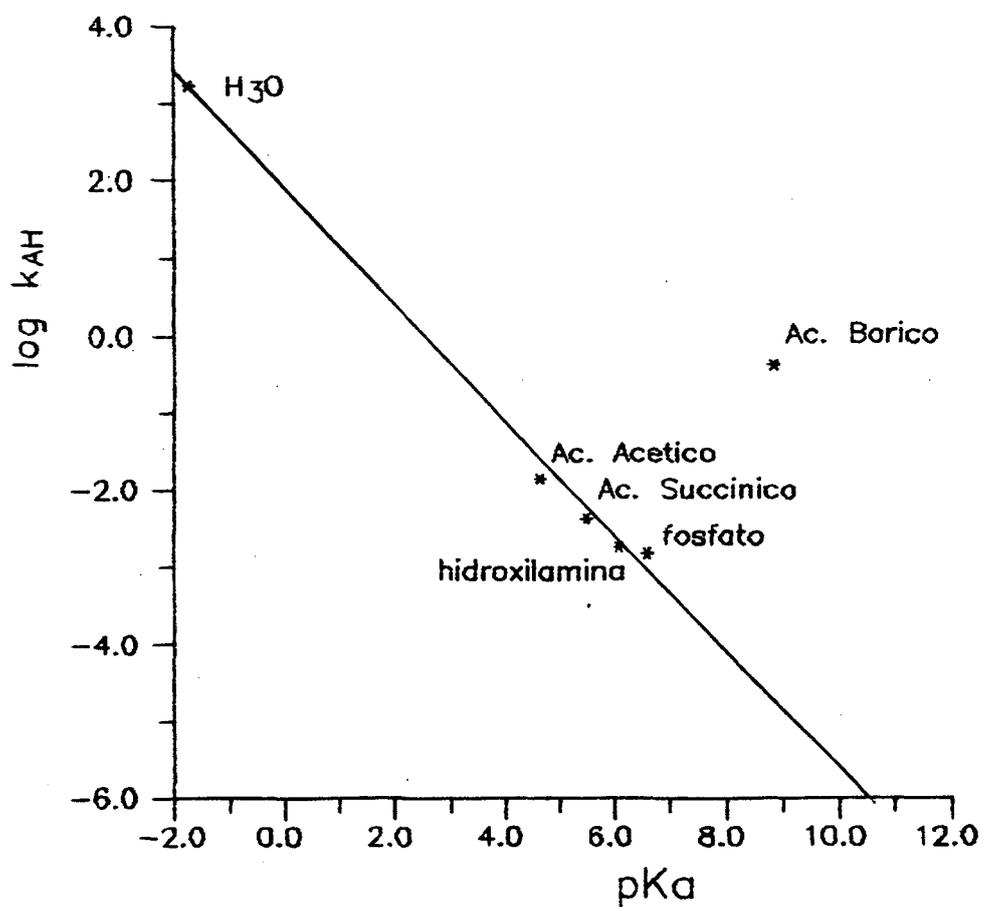


Fig. XXIX - Gráfico das constantes catalíticas do tampão (k_c) para a reação de formação da oxima em função da fração molar ácida do tampão borato a 25°C força iônica 1M (KCl).

TABELA XXVIII - Constantes catalíticas para as formas ácida e básica dos diferentes tampões versus seus respectivos pKas para a etapa de desidratação da reação de formação da oxima^a.

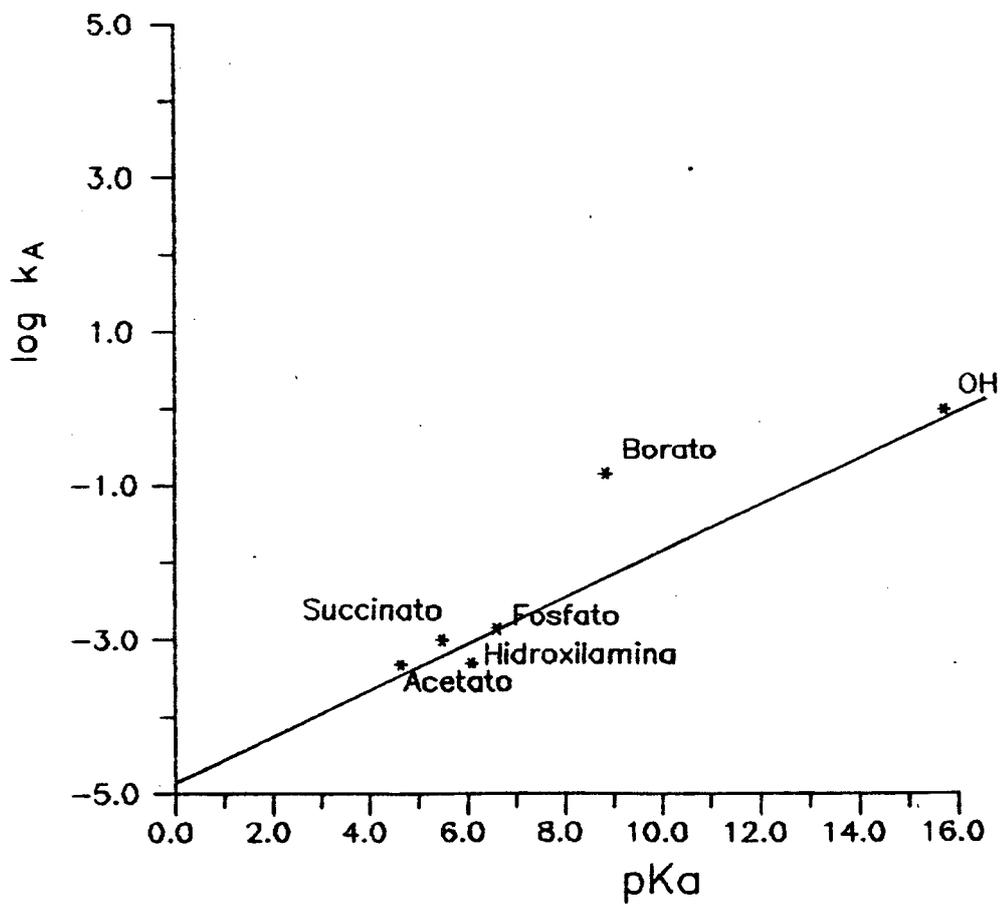
TAMPÃO	pKa	$k_{A^-} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\log k_{A^-}$	$k_{AH} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\log k_{AH}$
H_3O^+	-1,74	-	-	1.674,63	3,224
Ác. Acético	4,65	0.000476	-3,322	0,01443	-1,841
Ác. Succínico	5,48	0.000761	-2,804	0,00431	-2,402
Hidroxilamina	6,08	0,00042	-3,378	0,00185	-2,733
Fosfato Monoânion	6,60	0.00142	-2,848	0,00151	-2,821
Ác. Bórico	8,85	0,14200	-0,848	0.43300	-0,364
OH^-	15,75	0,97400	-0,011	-	-

(a) Temperatura 25°C, força iônica 1M (KCl)



$$Y = 1,848 - 0,755X$$
$$r = 0,997$$

Fig. XXX - Gráfico de Brønsted da reação para os valores das constantes catalíticas da parte ácida dos tampões.



$$Y = -4,700 + 0,296X$$

$$r = 0,992$$

Fig. XXXI - Gráfico de Brønsted da reação para os valores das constantes catalíticas da parte básica dos tampões.

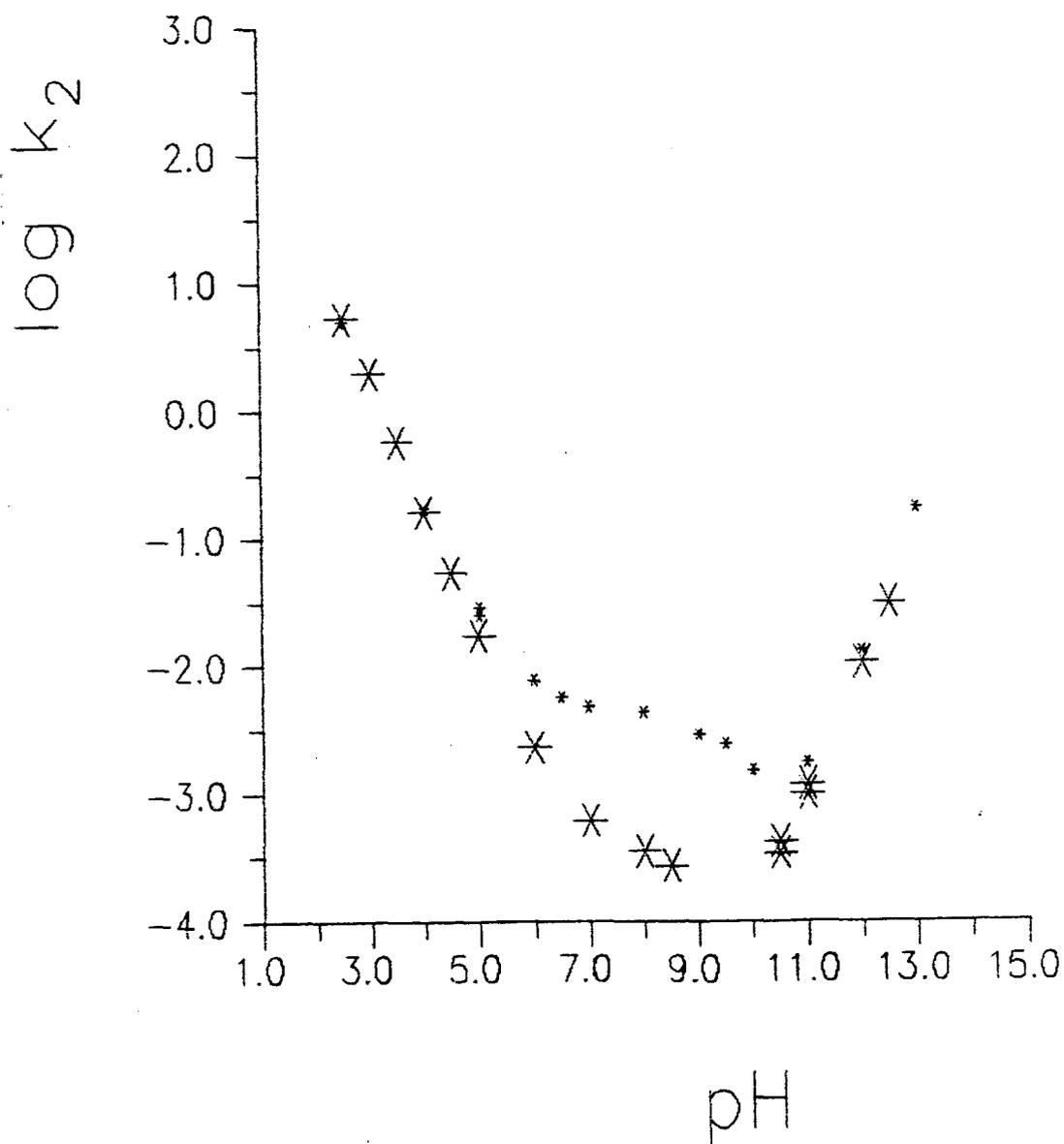


Fig XXXII - Gráfico do log das constantes de velocidade de segunda ordem (k_2) para a reação de formação da oxima na ausência de ácido bórico (*) e na presença de 0,01M do mesmo(*) versus pH a 25°C e $\mu=1M$ (KCl).

4 - DISCUSSÃO

A reação da benzoína e hidroxilamina na presença de ácido bórico (0,01M) a pH 8 apresenta um aumento de k_{obs} de 11,4 vezes. Este valor é maior na presença do ácido fenil bórico onde atinge uma diferença máxima de 21 vezes.

Este aumento é surpreendentemente alto considerando que outros tampões de pK_a semelhante não produzem nenhum efeito em concentrações 0,01M (por exemplo fosfato monoânion, morfolina, etc.).

As velocidades de reação aumentam linearmente com a concentração do ácido bórico. As constantes catalíticas de tampão graficadas em função da fração molar do ácido a diferentes concentrações de tampão mostra que a fração ácida e a fração básica catalisam a reação. Os valores das constantes catalíticas foram $k_{H_3BO_3} = 0,433$ e $k_{H_2BO_3^-} = 0,140$.

Os gráficos de Bronsted mostram que o ácido bórico apresenta um valor aproximadamente de 70.000 vezes superior ao que se pode predizer desde a linha de Bronsted enquanto que o borato somente apresenta um valor de 17 vezes maior.

Para analisar o mecanismo do efeito do ácido bórico sobre a reação devemos considerar os seguintes aspectos:

I - O espectro U.V. da benzoína a pH 8 não muda com a adição do ácido bórico (0,01 - 0,04M);

II - Não se conhece nenhuma interação entre ácido bórico ou borato com hidroxilamina;

III - Existe a formação de um complexo entre a oxima da benzoína e o ácido bórico o que é demonstrado por espectros de U.V.;

IV - A pH 8 a formação do complexo oxima ácido bórico é muito mais rápida que a reação da benzoína com hidroxilamina para a formação da oxima em presença de ácido bórico;

V - Por trabalhos anteriores sobre mecanismo de formação de oximas,^{27,28} sabe-se que acima de pH 4,5 a etapa determinante da velocidade de reação é a de desidratação de um intermediário de adição rapidamente formado entre benzoína e hidroxilamina.

Tudo isso leva-nos a sugerir que o efeito do ácido bórico é sobre o intermediário de adição da reação.

A análise da curva teórica de reação considerando a equação de velocidade (23):

$$k_{obs} = k_{H^+} [H_3O^+] [NH_2OH] \cdot FC + \frac{\sum k_{AH} [AH] [NH_2OH]}{\sum k_A [A^-] [NH_2OH]} \cdot FC \quad (23)$$

Leva a observar que entre pH 2 até aproximadamente pH 5 a velocidade é catalisada pelo íon hidrônio:

$$k_{obs} = k_{H^+} [NH_2OH] \cdot [H_3O^+] \cdot FC \quad (34)$$

Depois de pH 5 na presença de ácido bórico se observa que esta via é mais importante que a correspondente catalisada pelo hidrônio:

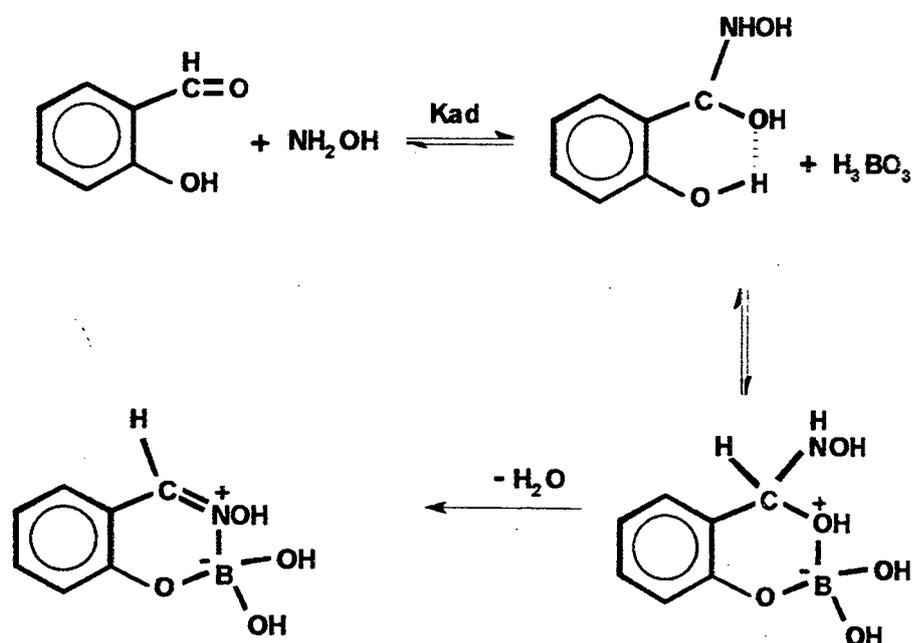
$$k_{obs} = k_{H^+} [NH_2OH] \cdot [H^+] \cdot fc + k_{H_3BO_3} [NH_2OH] \cdot [H_3BO_3] \cdot fc \quad (35)$$

No entanto esta expressão teórica gera uma curva que não se ajusta aos valores experimentais.

Isto levou a observar que existe a contribuição de catálise pela hidroxilamina protonada e hidroxilamina livre além da contribuição do borato. Desta forma a equação completa seria:

$$\begin{aligned}
 k_{obs} = & k_{H^+} [NH_2OH] \cdot [H^+] \cdot FC + k_{H_3BO_3} [NH_2OH] \cdot [H_3BO_3] \cdot FC + \\
 & k_{H_2BO_3^-} [NH_2OH] \cdot [H_2BO_3^-] \cdot FC + k_{NH_3OH^+} [NH_2OH] \cdot [NH_3OH^+] \cdot FC + \\
 & k_{NH_2OH} [NH_2OH]^2 \cdot FC
 \end{aligned} \quad (36)$$

O mecanismo sugerido num trabalho anterior na reação entre salicilaldeído e hidroxilamina,²⁴ é o seguinte:



Esquema VIII

A análise comparativa desta reação com a da benzoína com hidroxilamina pode dar algumas idéias importantes do mecanismo e do efeito do tampão borato nesta reação.

É evidente que não podemos considerar uma pré-formação de uma ligação éster entre o ácido bórico e a benzoína já que não existem dados espectroscópicos ou de outro tipo para isso.

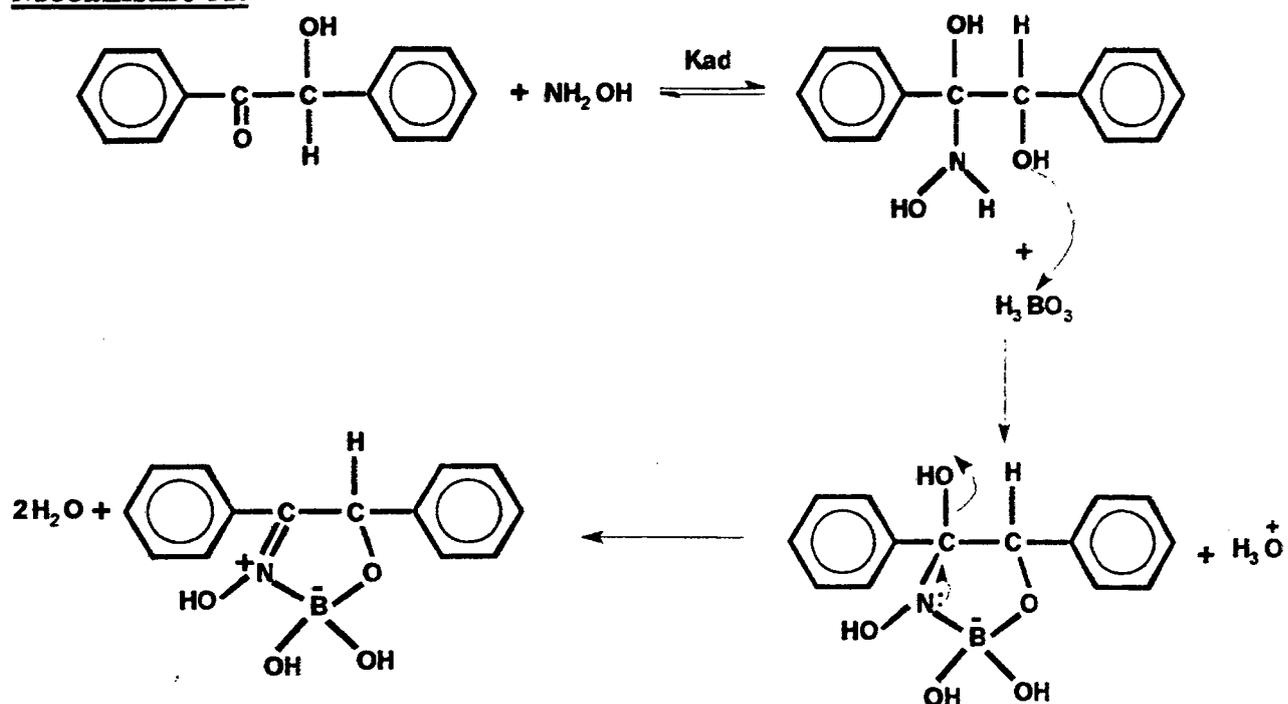
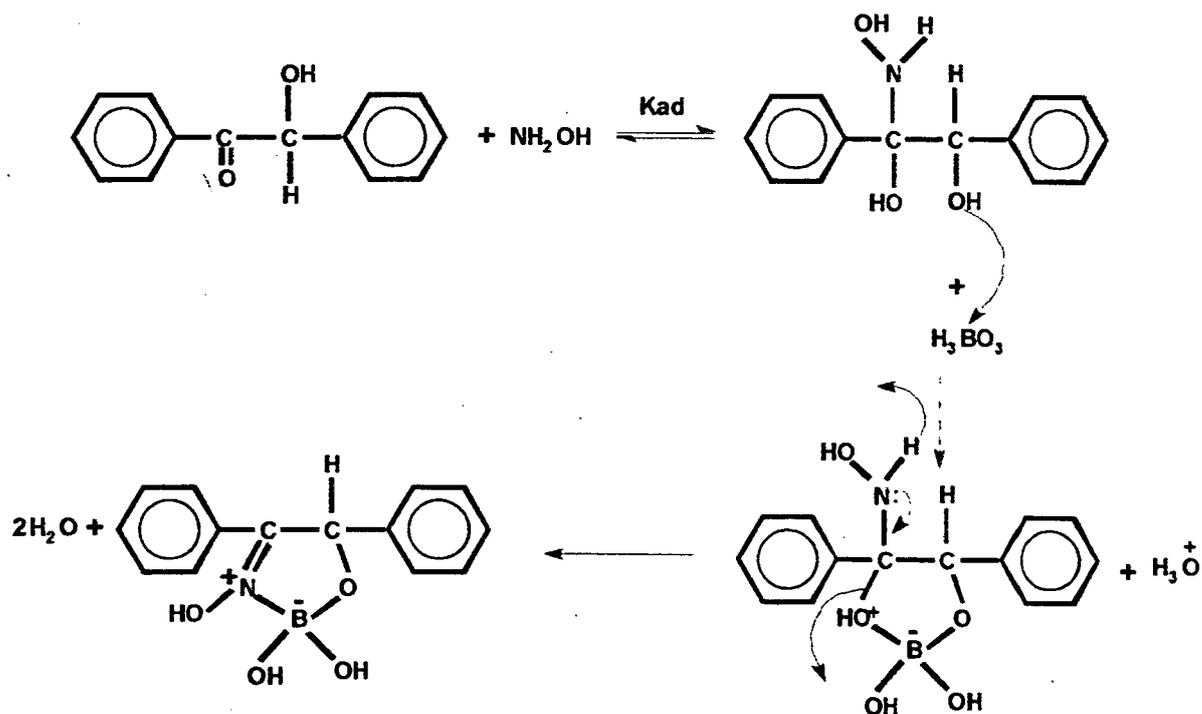
Também é certo que essa ligação estérica seria altamente instável em água.

Assim pode ser eliminado o mecanismo proposto por Okuyama et al.,²² que indicamos referindo a este caso (Esquema IX).

Existem dois fatos importantes que devem ser considerados:

1 - A inversão do boro trigonal para dar um borato tetraedricamente coordenado é muito rápida;³⁶

2 - Que esta interação do boro com quatro ligantes estabiliza muito o complexo que se forma e daí a grande velocidade da reação.

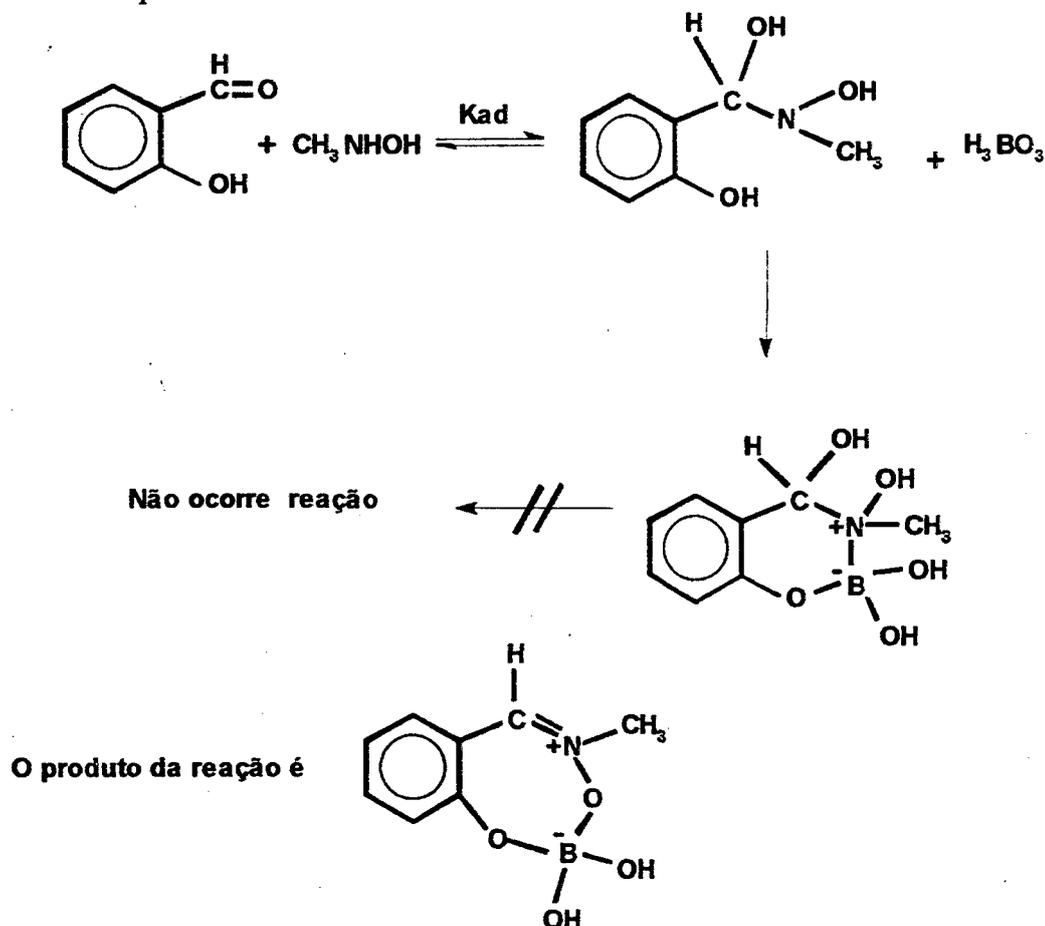
Mecanismo A:**Mecanismo B:**

No mecanismo A o ácido bórico forma um complexo cíclico de 5 átomos, ligando-se ao nitrogênio da hidroxilamina e ao oxigênio da hidroxila do carbono próximo ao centro da reação. A carga negativa sobre o boro seria a força diretora para a eliminação do grupo hidroxila pelo deslocamento do par de elétrons do nitrogênio.

No entanto este mecanismo não suporta alguns dados experimentais que podemos indicar:

1 - A reação entre salicilaldeído e N-metilhidroxilamina para formar a nitrona correspondente apresenta uma catálise semelhante a reação salicilaldeído e hidroxilamina. Se o boro se liga ao nitrogênio esta reação seria inibida, não poderia chegar a produtos.

Este fato praticamente elimina o mecanismo A



Esquema XII

2 - O pKa do nitrogênio aminico com a presença do átomo de boro carregado negativamente deve mudar para pHs mais básicos. Neste caso o nitrogênio a pH 6 ou pH 7 estaria totalmente protonado não permitindo o efeito de deslocamento dos elétrons livres.

É importante como foi mencionado comparar esta reação com a reação entre salicilaldeído e hidroxilamina:

1° - No caso do salicilaldeído e hidroxilamina o complexo que se formaria através de um anel de 6 átomos. Neste caso se forma um anel de 5 átomos e no entanto o efeito de acelerar a velocidade da reação é maior que no caso anterior: 11,4 vezes neste caso e 7 vezes no caso do salicilaldeído.

No caso do salicilaldeído o ponto correspondente ao ácido bórico é de 7.000 vezes maior que o previsto pela linha de Bronsted. Neste caso é de 70.000 vezes, ou seja, 10 vezes superior.

Podemos assim, depois dessa análise, chegar a conclusão de que o tamanho do anel que se forma não afeta o efeito acelerador do ácido bórico ou que os anéis de 5 átomos são mais efetivos para o efeito catalítico que aquele de 6 átomos.

2° - É importante analisar o pKa do grupo hidroxila que se liga ao boro. No caso do intermediário de adição do salicilaldeído e hidroxilamina foi calculado ser 9,83. Neste caso pode-se calcular partindo do pKa do metanol que é de 15,54,³⁷ e aplicando a equação:

$$-\Delta pK_a = 0,06 + 0,63\sigma^* \quad (38)$$

calculamos os efeitos dos diferentes substituintes,³⁸ que seriam, o anel aromático $\sigma^* = 0,75$, o grupo hidroxila (-OH) $\sigma^* = 1,34$ e para o grupo -NHOH $\sigma^* = 0,30$.

Assim teremos para o grupo fenila em posição α (alfa)

$$-\Delta pK_a = 0,06 + 0,63 \times 0,75 = -0,532$$

Como se encontra em posição alfa e considerando um comportamento normal teremos $-0,532/0,4 = -1,33$

Para o grupo -OH $-\Delta pK_a = 0,06 + 0,63 \times 1,34 = -0,900$

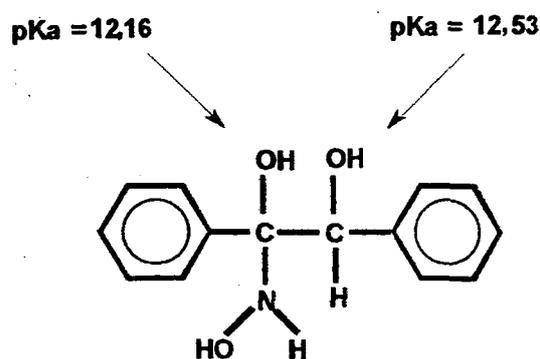
Para o grupo -NHOH $-\Delta pK_a = 0,06 + 0,63 \times 0,30 = -0,250$

Para o grupo fenila em posição β (beta):

$$-\Delta pK_a = 0,06 + 0,63 \times 0,75 = -0,532$$

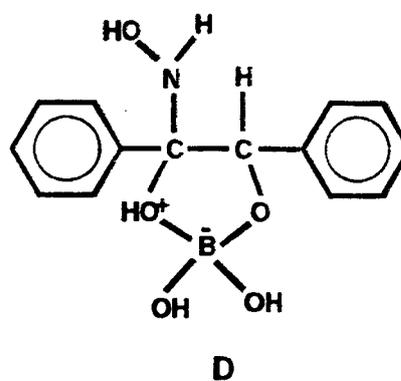
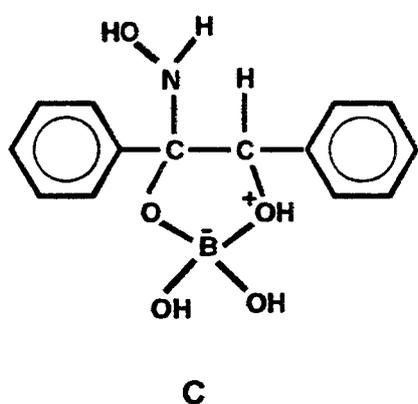
Assim o pKa será $15,54 - 1,33 - 0,25 - 0,532 = 12,53$.

Do mesmo modo pode-se calcular o pKa da hidroxila ligada ao carbono no centro da reação como 12,16.



Desta forma observamos que a diferença com o pKa da hidroxila do intermediário de adição referente ao salicilaldeído - hidroxilamina não cria nenhum problema na formação do complexo com o ácido bórico.

No caso do intermediário de adição da benzoína - hidroxilamina se formarão provavelmente dois tipos de complexos C e D.



O complexo C é uma via morta enquanto o complexo D leva a formação da oxima.

5 - CONCLUSÃO

As principais conclusões que podem ser obtidas da análise dos resultados experimentais deste trabalho são os seguintes:

1 - O efeito do ácido bórico é sobre o estado de transição da etapa de desidratação do intermediário de adição tetraédrico da reação, facilitando a saída da água, e resultando como produto o complexo oxima-ácido bórico;

2 - Não podemos considerar uma pré formação de uma ligação éster entre o ácido bórico e a benzoína:

3 - O componente ácido do tampão borato é o principal causador do efeito catalítico;

4 - Quando o ácido bórico forma um anel de 5 átomos o efeito de acelerar estas reações funciona da mesma maneira que quando forma um anel de 6 átomos. Neste caso inclusive o efeito é maior;

5 - A acidez do grupo hidroxila que se liga ao ácido bórico também não afeta a reação. Visto que o cálculo do pKa para a hidroxila do intermediário da reação entre salicilaldeído e hidroxilamina é de 9,83 enquanto que neste caso o pKa é 12,53. Mostrando que neste último a catálise é mais efetiva;

6 - O mecanismo proposto para a reação que está de acordo com as conclusões obtidas está colocado a seguir (Esquema XIII):

7 - Com respeito ao efeito do borato sobre a reação, não temos dados que permitam sugerir algum caminho. Novas experiências serão realizadas com o

objetivo de sua elucidação;

8 - Finalmente devemos concluir que o mecanismo de reação do ácido bórico ao formar rapidamente um complexo com o intermediário da reação, assemelha-se às reações enzimáticas e pode ser apontado como um modelo para uma melhor compreensão das mesmas.

6 - APÊNDICE

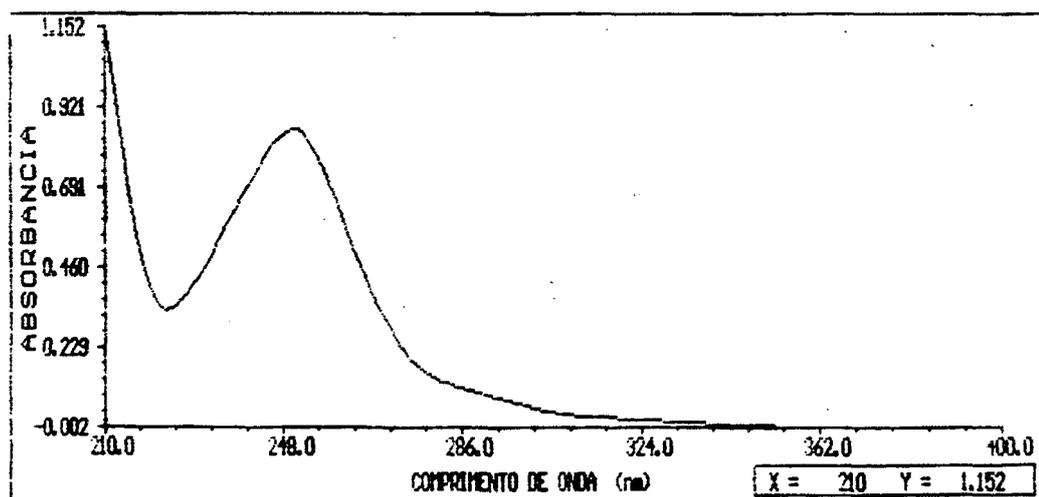


FIG. XXXII - Espectro de U.V. da benzoina na concentração de $8,5 \times 10^{-5}$ em água.

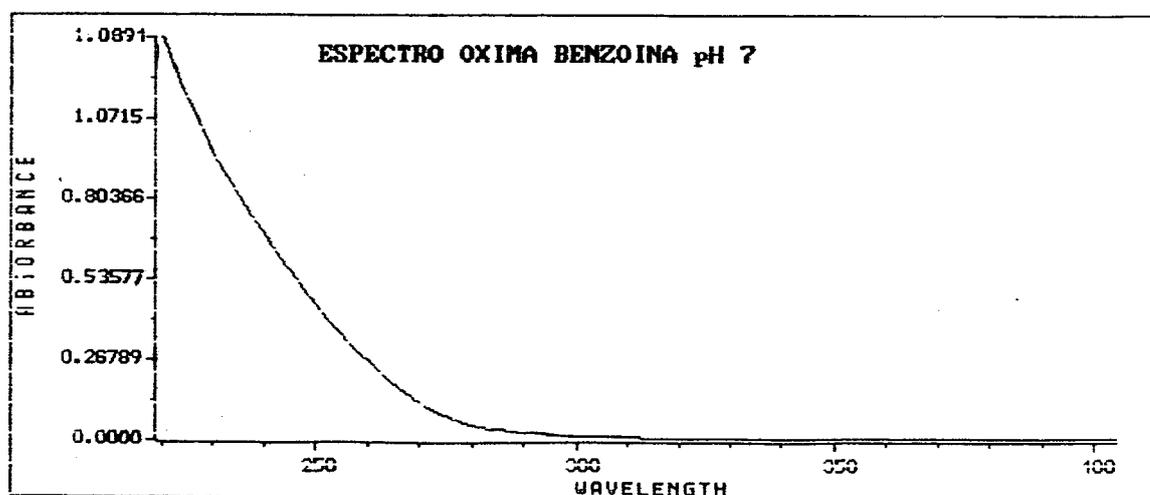


FIG. XXXIII - Espectro de U.V. da oxima da benzoína em água no pH=7, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}M$

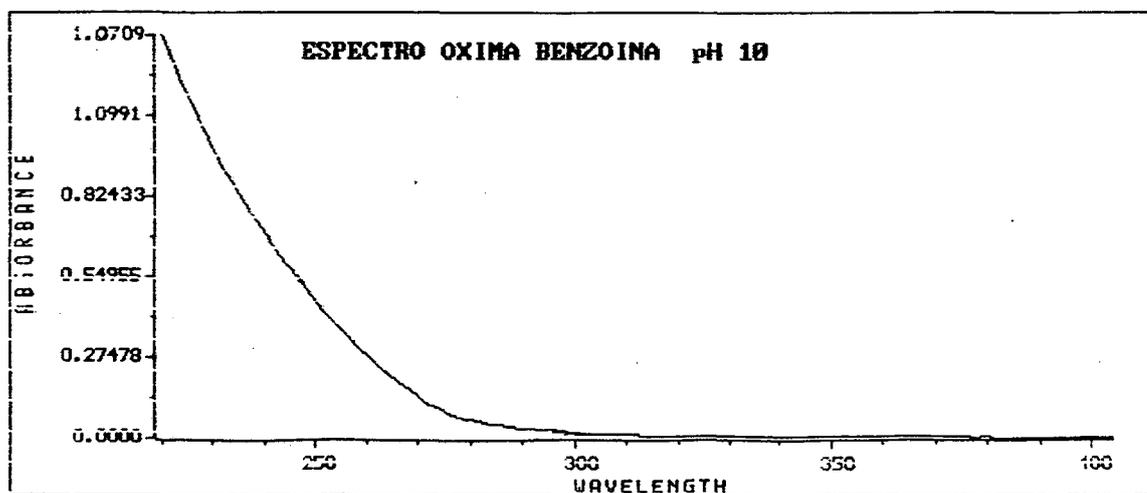


FIG. XXXIV - Espectro de U.V. da oxima da benzoína em água no pH=10, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}M$.

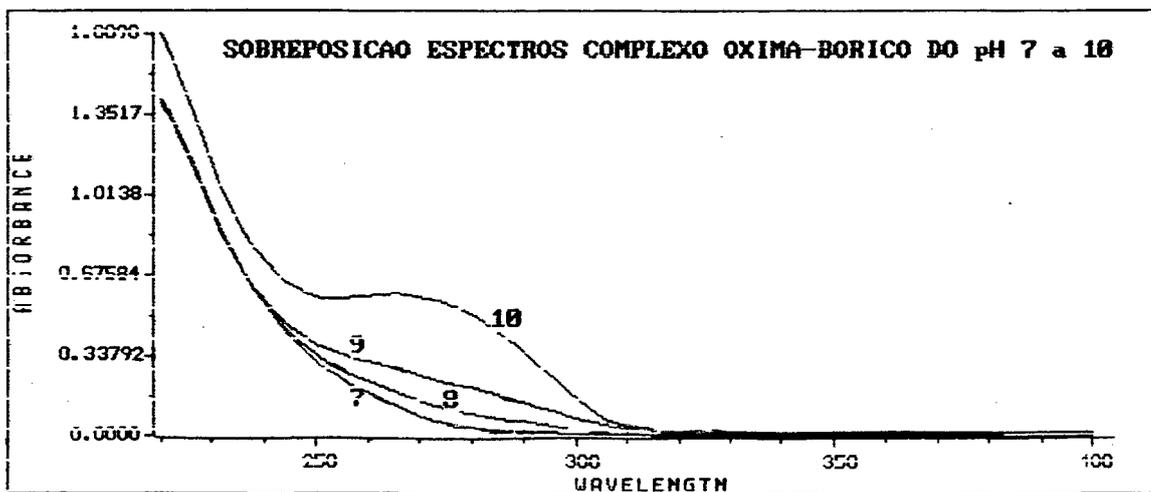


FIG. XXXV - Sobreposição de espectros de U.V. do complexo oxima da benzoína-ácido bórico em água no pH de 7 a 10, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}M$.

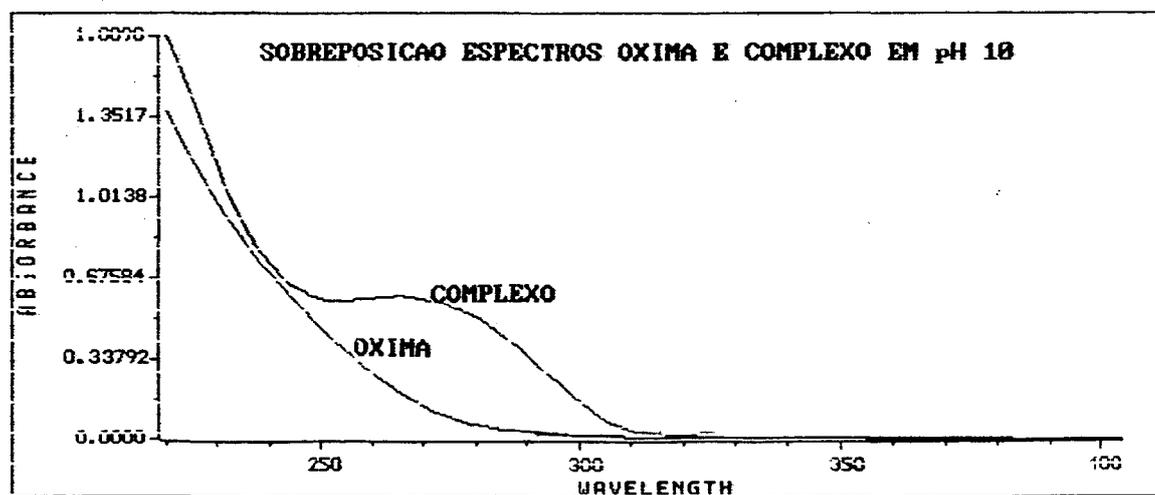


FIG. XXXVI - Sobreposição dos espectros de U.V. da oxima da benzoína e do complexo oxima-ácido bórico em água no pH=10, na concentração de $8,5 \times 10^{-5}M$.

7 - BIBLIOGRAFIA

- 01 - Jencks, W. P. , *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 81, p. 475 (1959).
- 02 - Hoffman, J. and Sterba, V. , *Collect Czech Chem. Commun.*, Vol. 37, p. 2043 (1972).
- 03 - Capon, B. and Ghosh, B., *J. Chem.Soc.(B)*, 472 (1966).
- 04 - Okuyama, T.; Nagamatsu, H. and Fueno, T., *J. Org. Chem.*, Vol. 46, p. 1336 (1981).
- 05 - Tanner, D. W. and Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 89, p. 6954 (1967).
- 06 - Jencks, W. P. in *Catalysis in Chemistry and Enzimology*, Mc Graw-Hill. New York P. 30-32(1969).
- 07 - Jencks, W. P. in *Catalysis in Chemistry and Enzimology*, Mc Graw-Hill. New York (1969).
- 08 - Moss, R. A.; Lee, Y. S.; Lukos, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.101, p.2499 (1979).
- 09 - Chao, Y. and Cram, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 98, p. 1015 (1976).
- 10 - Lehn, J. M. and Sirlin, C., *J. Chem. Soc. Commun.*, p.949 (1978).
- 11 - Seliger, H.; Haas, B.; Holupirek, M.; Knaeble, T.; Teoedling, G.; Philipp, M., *Nucleic Acids Res.*, Vol. 7 p. 191 (1980).
- 12 - Philipp, M.; Bender, M. L.; Valenzuela, P. V., *U.S. P. n^o* 3,912,595, October 14 (1975)

- 13 - Edwards, J. O.; Morrison, C. C.; Ross, V.; Schultz, J. W. , *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, p. 266 (1955).
- 14 - Lorond., L. P. and Edwards., J. O., *J. Org. Chem.*, Vol. 24, P. 769 (1959).
- 15 - Pizer, R. and Babacock, L., *J. Inorg. Chem.*, Vol. 16, p. 1677 (1977).
- 16 - Larsson, R., *Acta Chem. Scand*, Vol. 26, p. 1503 (1972).
- 17 - Friedman, S.; Pace, B. and Pizer, R., *J. Inorg. Chem.*, Vol. 96, p. 5381 (1974).
- 18 - Lorber, G. and Pizer, R., *J. Inorg. Chem.*, Vol.15, p. 978 (1976).
- 19 - Pizer, R. and Babacock, L., *J. Inorg. Chem.*, Vol. 13, p. 56 (1980)
- 20 - Gilbert, K and Kustin, K., *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 98, p. 5502(1976).
- 21 - Peer, H. G., *Rec. Trav. Chem.*, Vol. 79, p. 825 (1960).
- 22 - Okuyama, T.; Nagamatsu, H. and Fueno, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol. 57, p. 2502 - 2507 (1984).
- 23 - Philipp, M. and Rao, G., *J. Org. Chem.*, Vol. 56, p. 1505 (1991).
- 24 - Simionatto, E. L. ; Yunes, P. R. and Yunes, R. A., *J. Chem. Soc. P. Trans.*, Vol. 2, p. 1291 (1993).
- 25 - Cordes, H. E. and Jencks, W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 84, p. 4319 (1962).
- 26 - Amaral, L., Sandstrom, W., A. and Cordes, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 88, p. 2225 (1966).

- 27 - Cordes, H. E. and Jencks, W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 84, p. 832 (1962).
- 28 - Brighente, I. M. C., Vottero, L. R., Terenzani, A. J. and Yunes R. A., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol. 66, p. 2289 (1993).
- 29 - Barrett, E. and Lapworth, A., *J. Chem. Soc.*, Vol. 93, p.85 (1908).
- 30 - Conant, J. B., Bartlet., *J. Chem. Soc.*, Vol.54, p.2893(1932).
- 31 - Bender, M. L. "*Mechanisms or Homogeneous Catalysis From Prótons To Proteins*," New York Wiley, 1971
- 32 - Moore, J. W. & Pearson, R. G., "*Kinetics and Mechanisms* ", New York Wiley, 3rd edn, Chap 9, 1981.
- 33 - Bell, R. P., "*Acids Catalysis* ." New York , Oxford Press, 1941.
- 34 - Bronsted, J. M.; Pedersen, K., "*Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandchafts. Lipzig.*," Vol. 108 p.185 (1924).
- 35 - Sayer, J. M. and Jencks, W. P. ,*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 91, p. 6353 (1957).
- 36 - Kustin, K. and Pitzer, R.,*J. Am. Chem. Soc*, Vol. 91, p. 317(1969).
- 37 - Bellinger,P. and Long, F. A.,*J. Am. Chem. Soc*, Vol. 82, p. 795 (1960).
- 38 - Perrin, D. D.; Dempsey B. and Sargent E. P., "*pKa Prediction for Organic Acids and Bases*," Chapman and Hall New York 1981.