

ACOMPANHAMENTO EM TEMPO REAL DA IMOBILIZAÇÃO E DEIMOBILIZAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS POR CLORETO DE FENACILA EM FASE SÓLIDA POROSA POR ATR-FTIR

Monitoring real time of catch and release of acids carboxylic for macroporous fenacila chloride in solid phase by ATR- FTIR

Marcelo S. Pedrosa^{1*}, Andreza D. M. Mendonça¹, Victor G. P. Saide¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, IFRJ.
Rua Lúcio Tavares, 1045, 26530-080, Centro, Nilópolis - RJ, Brasil.

*Autor correspondente: marcelo.pedrosa@ifrj.edu.br

RESUMO

Os reagentes suportados em polímeros (RSP), utilizados em reações em fase sólida, consistem de uma matriz polimérica insolúvel e grupos funcionais, de acordo com a aplicação desejada. Os RSP têm sido utilizados nas últimas décadas em diversas sínteses em fase sólida como reagentes, catalisadores e seqüestradores-suportados. O método de separação por fase sólida (MSFS), utilizado neste trabalho emprega reagentes poliméricos com o objetivo de isolamento de substâncias contidas em misturas complexas isentas de nucleófilos fortes ou moderados, através de etapas sucessivas de imobilização, filtração e liberação de uma fração isofuncional. Neste trabalho foi desenvolvido um reagente em fase sólida, o poli(4-(2-cloroacetil)-estireno-co-divinilbenzeno) (PCAE/DVD) poroso, para o isolamento de ácidos carboxílicos. Foi realizado, inicialmente, a síntese do cloreto de fenacila em fase sólida (CFFS) porosa pela reação de acilação do polímero poliestireno-divinilbenzeno (PS/DVB) com cloreto de cloroacetila para o acompanhamento em tempo real, por ATR-FTIR, da imobilização dos ácidos benzóico, acrílico e acético na matriz polimérica macroporosa, utilizando solventes comuns. A capacidade da resina foi estimada em 1,31 mmol/g de resina e cerca de 2h de tempo de reação. A massa de ácido imobilizada, estimada por ATR-FTIR, correspondeu razoavelmente bem à quantidade isolada deste composto após a sua liberação, obtida pela hidrólise do seu éster fenacílico em fase sólida em meio básico (NaOH 1N) e ácido (HCl 10%), em dioxano como co-solvente ou sem solvente orgânico. A hidrólise ocorreu completamente com apenas uma hora de reação na presença ou ausência do solvente orgânico. O monitoramento da reação de fixação por ATR-FTIR permitiu determinar de forma direta o tempo de reação e a capacidade de imobilização deste reagente em fase sólida, e pode-se observar que esta reação se dá imediatamente após a adição do CFFS porosa, sem a necessidade de inchamento dos poros descritos para resinas análogas do tipo gel.

Palavras-chave: imobilização, hidrólise, tempo real, ATR-FTIR.

ABSTRACT

The polymer supported reagents (PSR) used in solid phase reactions consist of an insoluble polymer matrix and functional groups, according with the wished application. The PSR have been used in the past several decades in solid phase syntheses as reagents, catalysts and sequestrants. The method of separation by solid phase (MSSP) used in this study employ polymeric reagents for the purpose of isolation of substances in complex mixtures free of strong nucleophiles or semi strong, through successive steps of immobilization, filtering and releasing a isofuncional fraction. In this work, a

reagent in solid phase, macroporous poly (4-(2chloroacety)-styrene-co-divinylbenzene) (PCAS/DVB), for the isolation of carboxylic acids. Was performed initially the synthesis of macroporous fenacila chloride in solid phase (FCSP) on the acylation reaction polystyrene-divinylbenzene polymer (PS / DVB) with chloroacetyl chloride to monitor in real time by ATR-FTIR, the immobilization of the benzoic acids, acrylic and acetic acids in the macroporous polymeric matrix, using common solvents. The resin capacity was estimated at 1.31 mmol / g of resin and the reaction time at about 1h50min. The immobilized acid mass, measured by ATR-FTIR matched reasonably well to the isolated amount of this compound after its release, obtained by hydrolysis of its phenacyl ester solid phase under basic conditions (NaOH 1N) and acid (10% HCl) in dioxane as solvent, and no organic solvent. The hydrolysis was completely with only one hour of reaction, with or without organic solvent. The monitoring setting reaction by ATR-FTIR allowed us to determine directly the time of reaction and immobilization capacity of the reagent in the solid phase, and can be observed that this reaction immediately occurs after the addition of macroporous FCSP without need to swell the pores described for similar resins of the gel type.

Keywords: immobilization, hydrolysis, real time, ATR-FTIR.

INTRODUÇÃO

A primeira utilização de polímeros como reagentes em fase sólida foi introduzida por MERRIFIELD (1963) que com a técnica de ligar grupamentos químicos a um polímero insolúvel e quimicamente inerte desenvolveu um método de síntese de polipeptídeos em fase sólida. A partir daí, os estudos sobre a utilização de polímeros como reagentes, catalisadores e sequestradores em fase sólida foram estimulados, devido à simplificação do processo de separação e isolamento dos produtos, em relação as reações em solução (AKELAH, 1981).

Uma das matrizes poliméricas insolúveis mais utilizadas é o poli(estireno-co-divinilbenzeno) (PS/DVB), um copolímero constituído por longas cadeias de poliestireno interligadas por ligações cruzadas, promovidas pelo divinilbenzeno, sendo capaz de formar meso e macroporos através da polimerização na presença de um diluente (porógeno) não-solvante, ou seja, um mau solvente para o polímero formado (MANO, 2004).

Dentro do conceito de resinas sequestradoras, a partir do método de separação por fase sólida (SFS), desenvolvido por COSTA NETO (1978), é possível concentrar e isolar substâncias contidas em misturas complexas, através de etapas sucessivas de imobilização, filtração e liberação de uma fração isofuncional. Para que essa fixação ocorra, a matriz polimérica deve ser funcionalizada com grupos que reajam especificamente com o grupo funcional da substância de interesse. Além disso, ela deve ser insolúvel e inerte aos outros compostos da mistura para que ao final da reação possa ser facilmente separada do meio reacional. Após a etapa de liberação, os compostos isolados da mistura são mais facilmente definidos e podem ser analisados por estarem incluídos em uma fração muito mais simples.

A partir do método de SFS é possível separar e isolar ácidos carboxílicos de uma mistura complexa isenta de nucleófilos fortes ou relativamente fortes como aminas, pelo reagente poli(4-(2-cloroacetil)-estireno-co-divinilbenzeno) (PCAE/DVB) poroso, pela formação de ésteres fenacílicos imobilizados neste reagente.

LOPES (1993) utilizando o método de SFS conseguiu identificar 11 ácidos carboxílicos presentes no óleo de copaíba da Bahia (*Copaífera sp.*), utilizando a resina PCAE/DVB tipo gel (material não poroso no estado seco).

Destes compostos, 4 ainda não tinham sido identificados, nesta espécie, pelos métodos de separação convencionais.

A reação de liberação é feita por hidrólise, pois na etapa de fixação de ácidos carboxílicos ao cloreto de fenacila suportado na matriz polimérica ocorre a formação de ésteres, que são facilmente hidrolisáveis. MIZOGUCHI et al., (1969) utilizou a hidrólise em meio básico com hidróxido de sódio 0,5N utilizando como solvente dioxano na etapa final de uma síntese em fase sólida de uma cadeia peptídica a temperatura ambiente.

Neste contexto, este trabalho visa analisar e avaliar a capacidade de fixação de ácidos carboxílicos pelo reagente PCAE/DVB poroso através de um reator automático com controle de temperatura e velocidade, acompanhadas em tempo real por um sensor de ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared*). E, posteriormente, desenvolver a etapa de liberação de ácidos carboxílicos do cloreto de fenacila suportado em poliestireno-divinilbenzeno poroso através da hidrólise com diferentes solventes, em meios básicos e ácidos, e avaliar as melhores condições para otimização do processo que foi analisado em tempo real pela técnica de ATR-FTIR.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, inicialmente, realizou-se a **síntese do PCAE/DVB (reagente cloreto de fenacila em fase sólida (CFFS)) porosa** pela reação de acilação do PS/DVB com cloreto de cloroacetila para acompanhar em tempo real, por ATR-FTIR, a **fixação de ácidos carboxílicos na matriz polimérica** utilizando solventes comuns. Foram realizadas imobilizações do ácido benzóico, ácido acrílico, ácido acético e ácido *o*-clorobenzóico pelo CFFS porosa, em dioxano ou etanol:água (2:1), para verificar o tempo de reação até que a capacidade máxima da resina fosse atingida. Posteriormente, realizou-se as **reações de hidrólise**, do éster fenacílico do ácido imobilizado, em meio básico (NaOH 10%) e ácido (HCl 10%), em dioxano como solvente e, também, sem solvente orgânico.

O método para a síntese dos cloretos de fenacila foi realizado de acordo com **VOGEL (1989)**, sendo o CFFS porosa sintetizado sem a necessidade de purificação do produto por recristalização como na síntese sem a utilização de um suporte polimérico. A imobilização de ácidos carboxílicos e, subsequentemente, a sua liberação foi descrita por **LOPES (1993)** que utilizou uma resina tipo gel necessitando de um bom solvente e pelo menos 1 hora de agitação para o inchamento de seus poros, enquanto que neste projeto utilizou-se uma resina porosa, ou seja, não existe a necessidade de inchamento dos seus poros.

Todas as reações foram realizadas em **reator automático**, modelo Atlas da Syrris, com agitação e controle de temperatura. As imobilizações e deimobilizações com o acompanhamento em tempo real foram realizadas com o **sensor de infravermelho**, modelo Reactl RTM 15, da Mettler Toledo. Os produtos das reações foram analisados por **espectrometria de infravermelho (IV)**.

EQUIPAMENTOS

- **Espectrometria no Infravermelho** realizada pelo Pólo de Xistoquímica da UFRJ e no IFRJ, Campus Nilópolis.
- **Sonda de infravermelho:** modelo Reactl RTM 15 da Mettler Toledo.
- **Sistema Atlas Sodium:** modelo Atlas da Syrris com banho seco, agitação e controle de temperatura automáticos, para reações realizadas em balão.

- **Sistema Orbit:** módulo para sínteses paralelas da Syrris com agitação, controle de temperatura e fornecimento de água e gás conectados à unidade de refluxo.
- **Sistema Atlas Potassium:** da Syrris com agitação e controle de temperatura para reações em escala de 100 a 250 mL.
- **Microscópio Eletrônico de Varredura:** modelo Pro X da Phenon World.

SÍNTESE DO PCAE/DVB

Em um balão de três bocas, com um condensador de refluxo, adicionou-se 1 g de PS/DVB, 1,8 g de AlCl_3 anidro, 16 mL de diclorometano, para avolumar a reação, e iniciou-se a agitação. Em seguida, adicionou-se 0,8 mL de cloreto de cloroacetila, ao poucos, durante 30 minutos. Após todo o cloreto de cloroacetila ser introduzido, ligou-se o aquecimento a 40°C por 2 horas. Ao final, arrefeceu-se vertendo a mistura para outro balão contendo aproximadamente 50 mL de água destilada e um pouco de gelo picado, após o calor ser liberado fechou-se o balão. Após esfriar, filtrou-se à vácuo, com o auxílio de um funil sinterizado, lavando com água, etanol e metanol. Depois, deixou-se secando em estufa à 60°C por 30 minutos.

IMOBILIZAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PELO PCAE/DVB POROSO

Após a síntese da PCAE/DVB porosa, realizou-se a sua esterificação com os ácidos benzóico, acrílico, acético e *o*-clorobenzóico (Tabela 1). Nesta etapa, foi utilizado o acompanhamento em tempo real por sonda de infravermelho ATR-FTIR.

Tabela 1. Resumo das imobilizações dos ácidos carboxílicos pela resina reativa.

Ensaio	Base	Solvente	Ác. Carboxílico
1	Trietilamina	Dioxana	Ác. Benzóico
2	Trietilamina	Etanol:Água 2:1	Ác. Benzóico
3	Trietilamina	Dioxana	Ác. Acrílico
4	Trietilamina	Etanol:Água 2:1	Ác. Acrílico
5	Trietilamina	Dioxana	Ác. Acético
6	Trietilamina	Etanol:Água 2:1	Ác. Acético
7	Trietilamina	Dioxana	Ác. <i>o</i> -Clorobenzóico
8	Trietilamina	Etanol:Água 2:1	Ác. <i>o</i> -Clorobenzóico

Em um balão de três bocas, provido de um condensador de refluxo, adicionou-se 20 mL do solvente e iniciou-se o aquecimento, de acordo com a temperatura de refluxo do solvente utilizado (101°C para dioxana e 78°C para etanol : água). Após a estabilização da temperatura escolhida, adicionou-se o ácido carboxílico (0,8 g para o ácido benzóico, 0,44 mL para o ácido acrílico, 0,37 mL para o ácido acético e 1,0 g para o ácido *o*-clorobenzóico). Após alguns minutos, adicionou-se 3 mL de base e por último adicionou-se 1 g do reagente PCAE/DVB poroso. Deixou-se reagir até que a estabilização do meio fosse verificada, através dos dados analisados pelo software do equipamento utilizado para o acompanhamento em tempo real. Ao final, seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima para as reações sem o acompanhamento em tempo real. Ao final, após a mistura esfriar, filtrou-se à vácuo, com o auxílio de um funil sinterizado, lavando com água, etanol e metanol. Depois, deixou-se secando em estufa à 60°C por 30 minutos.

HIDRÓLISE DE ÉSTERES FENACÍLICOS EM FASE SÓLIDA POROSA

As hidrólises dos ésteres fenacílicos em fase sólida porosa foram realizadas em meio ácido (Tabela 2) e em meio básico (Tabela 3). Nesta etapa, foi utilizado o acompanhamento em tempo real por sonda de infravermelho ATR-FTIR.

Tabela 2. Condições de hidrólises dos ésteres fenacílicos em meio ácido.

Ensaio	Reagente	Solvente	Solução	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	Éster fenacílico do ácido benzoico	30 mL de Dioxana	10 mL de HCl 10%	101	7
2	Éster fenacílico do ácido benzoico	-	70 mL de HCl 10%	100	8
3	Éster fenacílico do ácido acrílico	-	70 mL de HCl 10%	100	8
4	Éster fenacílico do ácido acético	-	70 mL de HCl 10%	100	8
5	Éster fenacílico do ácido <i>o</i> -cloro benzoico	-	70 mL de HCl 10%	100	8

Tabela 3. Condições de hidrólises dos ésteres fenacílicos em meio básico.

Ensaio	Reagente	Solvente	Solução	Temperatura (°C)	Tempo
1	Éster fenacílico do ácido benzoico	90 mL de Dioxana	60 mL de NaOH 5%	101	1 h
2	Éster fenacílico do ácido benzoico	-	90 mL de NaOH 5%	100	30 min
3	Éster fenacílico do ácido acrílico	-	90 mL de NaOH 5%	100	1h 30 min
4	Éster fenacílico do ácido acético	-	90 mL de NaOH 5%	100	30 min
5	Éster fenacílico do ácido <i>o</i> -cloro benzóico	-	90 mL de NaOH 5%	100	1h 30 min

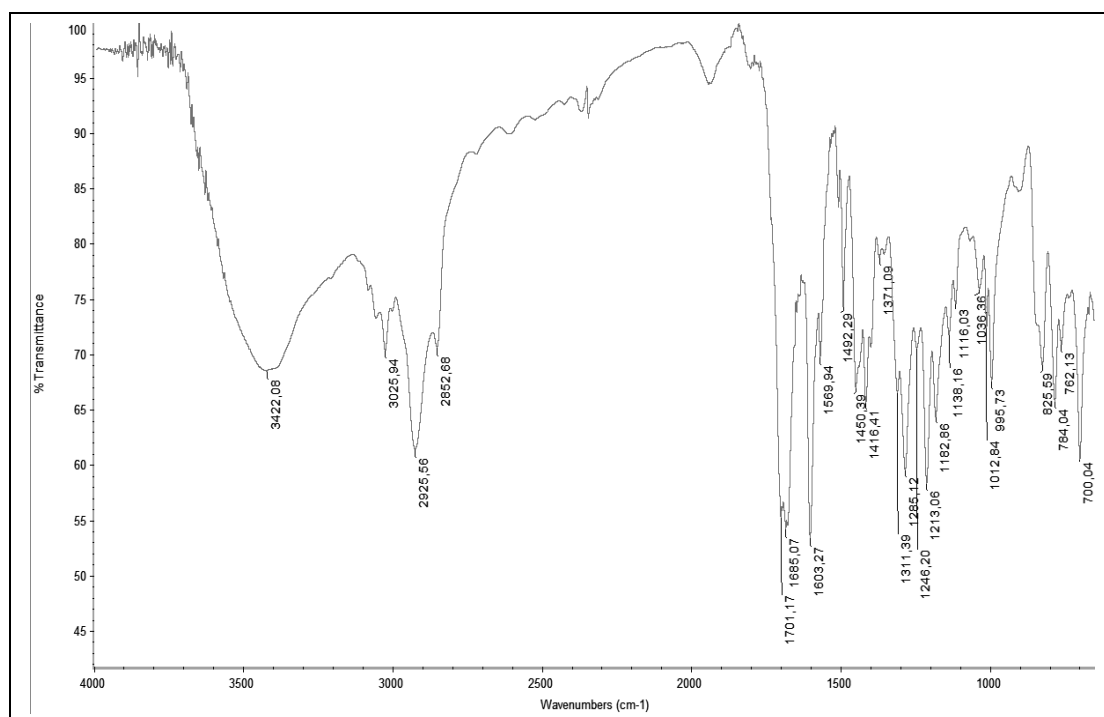
Em um balão de três bocas, com um condensador de refluxo, adicionou-se o solvente e a solução a ser utilizada na liberação do composto fixado (de acordo com os volumes apresentados nas Tabelas 2 e 3) e 1 g do éster fenacílico em fase sólida, em seguida, ligou-se a agitação e o aquecimento. Deixou-se reagir, ao final, após a mistura esfriar, filtrou-se à vácuo com o auxílio de um funil sinterizado. Guardou-se o 1ª filtrado e lavou-se a fase sólida, sucessivamente, com solução aquosa de HCl à 5% p/p ou de NaOH à 5% p/p (dependendo do tipo de reagente usado), água até solução neutra, etanol e metanol. Deixou-se secando em estufa à 60°C. O meio reacional, sem a resina, foi neutralizado e o ácido carboxílico recuperado através de uma extração com diclorometano e caracterizado após o isolamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

SÍNTESE DO PCAE/DVB

A identificação do PCAE/DVB poroso foi feita por espectrometria no infravermelho (Espectro 1) que apresentou como principais absorções:

- Vibração axial de C-H de aromático 3025 cm⁻¹
- Vibração axial assimétrica e simétrica de C_{sp}³-H 2852 e 2925 cm⁻¹
- Vibração axial de C=O 1701 e 1685 cm⁻¹
- Vibração angular fora do plano C-H (1,4-dissubstituídos) 784 cm⁻¹
- Vibração axial de C-Cl 700 cm⁻¹

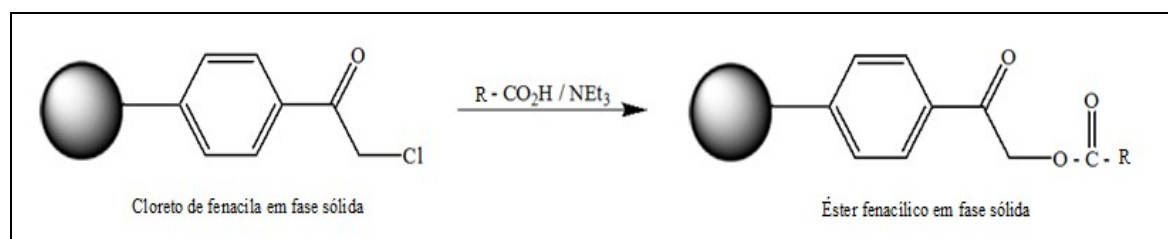


Espectro 1. Espectro de IV do PCAE/DVB poroso.

As bandas de carbonilas cetônicas ligadas a anéis aromáticos ocorrem numa região abaixo das observadas em cetonas alifáticas (1715 cm^{-1}), devido ao efeito de ressonância com o anel aromático. Neste produto, a banda de absorção deste grupo ocorreu na região de 1700 cm^{-1} , conforme esperado. Outra importante observação foi a mudança de cor da resina PS/DVB, que passou de branco opaco, para um bege, semelhante ao cloreto de fenacila não polimérico.

IMOBILIZAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PELO PCAE/DVB POROSO

Nesta etapa foram estudadas as condições da reação de fixação de ácidos carboxílicos (Esquema 1), variando a temperatura e o solvente de reação. As amostras foram analisadas por espectrometria de IV.



Esquema 1. Imobilização de ácido carboxílico pela resina CFFS porosa.

Realizou-se um estudo das imobilizações do ácido benzóico com o acompanhamento em tempo real utilizando dioxana e etanol:água (2:1) como solvente e com presença de uma base.

A imagem em 3D, a seguir, mostra a evolução do espectro de ATR-FTIR do meio reacional (líquido) durante todo o processo de imobilização em tempo real do ácido benzóico em dioxana. Nesta reação, inicialmente, detectou-se componentes estatísticos referentes ao espectro de infravermelho do ácido benzóico, principalmente em relação à banda de carbonila (C=O) na região de 1727 cm^{-1} e (C-O) em 1230 cm^{-1} (linha azul na figura 1). Com a adição da trietilamina ocorreu a diminuição imediata da banda da carbonila e o surgimento de componentes do espectro do ânion benzoato (principalmente pela contribuição das bandas em 1471 cm^{-1} e 1386 cm^{-1} , referentes às deformações axiais assimétricas e simétricas da ligação C-O) (Figura 2). Após a adição do CFFS observou-se a queda gradual da concentração do benzoato no meio reacional (linha vermelha na Figura 1).

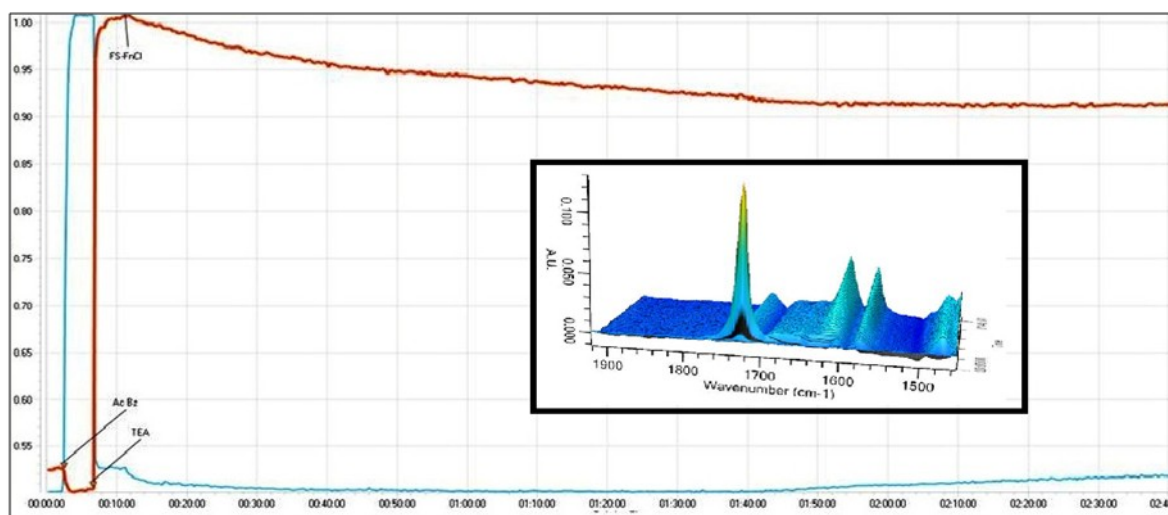


Figura 1. Acompanhamento em tempo real da reação de imobilização do ácido benzóico pela resina CFFS em dioxano.

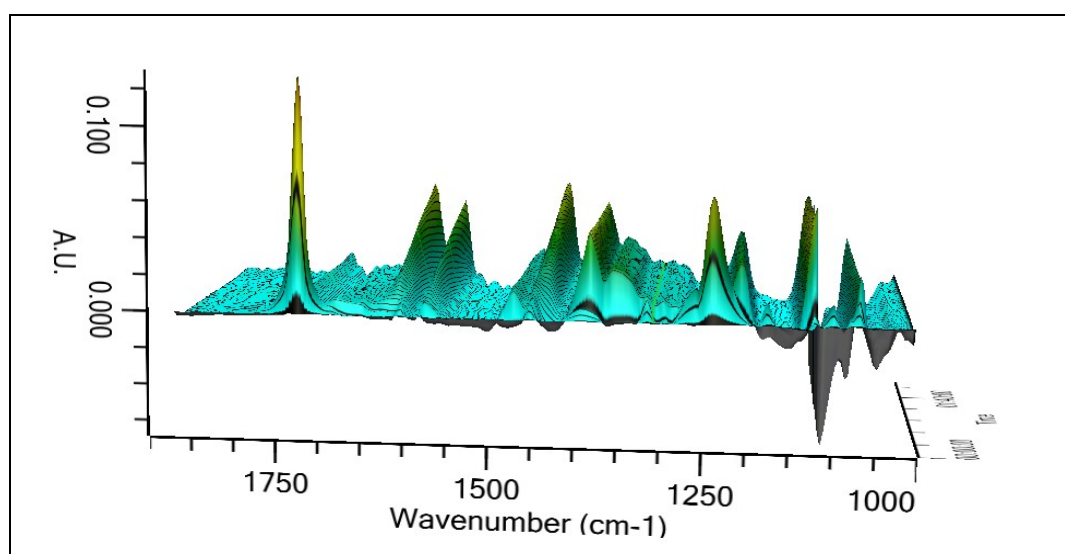
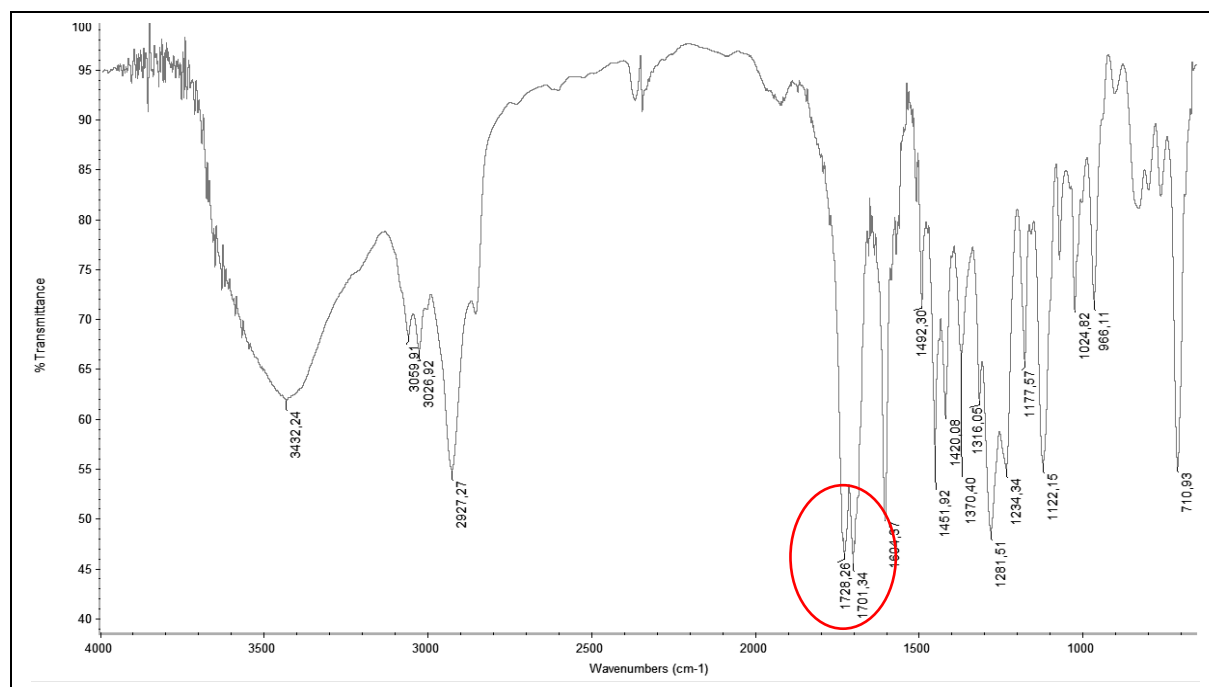


Figura 2. Espectro de ATR-FTIR do meio reacional após adicionar a trietilamina.

O Espectro 2 representa o CFFS porosa após a reação de fixação do ácido benzóico em tempo real descrita acima, utilizando trietilamina e dioxana, sua análise apresentou como principais bandas de absorções, confirmando a formação do éster fenacílico:

- Vibração axial de C=O (Éster) em 1728 cm^{-1}
- Vibração axial de C=O de cetona aromática em 1701 cm^{-1}
- Vibração axial de C-C(=O)-O em 1177 cm^{-1}



Espectro 2. Espectro de IV do éster fenacílico do ácido benzóico.

Repetiu-se, novamente, a reação, desta vez, utilizando etanol:água (2:1) como solvente. A imagem em 3D, a seguir, mostra a evolução do espectro de ATR-FTIR do meio reacional (fase líquida) durante todo o processo de imobilização em tempo real do ácido benzóico. Nesta reação foram obtidos os mesmos componentes estatísticos referentes as deformações axiais das bandas de carbonila (C=O) e de C-O, em regiões próximas às observadas na reação realizada em dioxana. (Figura 3). Observou-se também os mesmos resultados da reação realizada em dioxano, após a adição da trietilamina, ou seja, a diminuição imediata da banda de deformação da carbonila e o surgimento de componentes do espectro do ânion benzoato (Figura 4), assim como a queda da concentração do ânion benzoato após a adição do CFFS (linha vermelha nas Figuras 3 e 4).

O gráfico abaixo (Figura 5), demonstra a variação de pH durante toda a reação. Ao adicionar o ácido benzóico o pH do meio caiu. Em seguida, ao adicionar a trietilamina houve o aumento do pH e conseqüentemente a formação do ânion benzoato já que o equilíbrio nesta concentração de H^+ favorece sua formação.

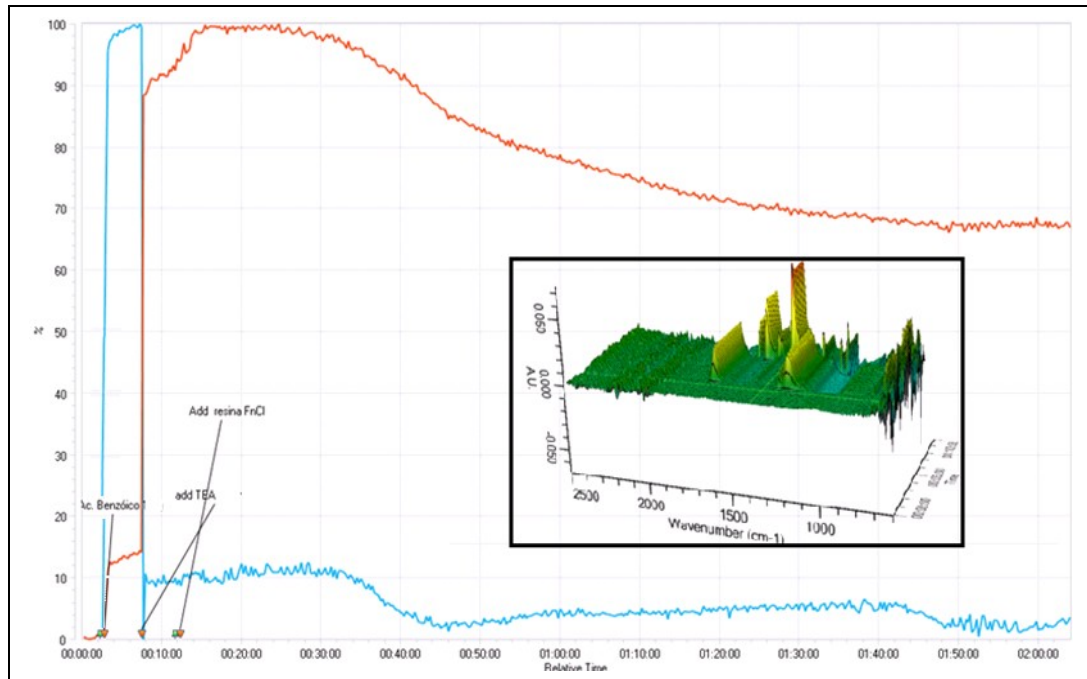


Figura 3. Acompanhamento em tempo real da reação de imobilização do ácido benzóico pela resina CFFS porosa em etanol:água (2:1).

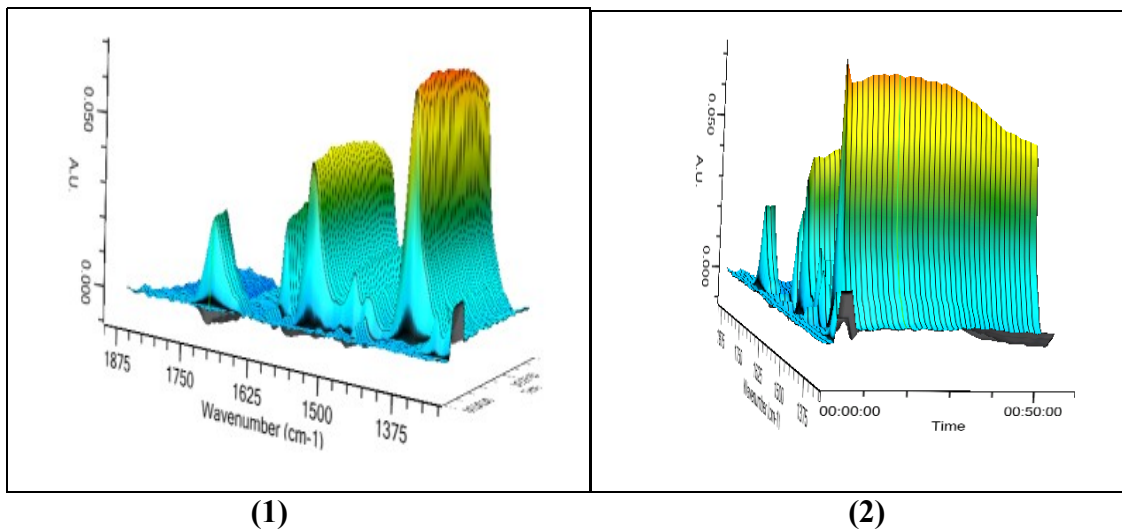


Figura 4. Espectros 3D de ATR-FTIR do meio reacional da reação de imobilização do ácido benzóico pela resina CFFS porosa em etanol:água (2:1) vistas frontal e lateralmente.

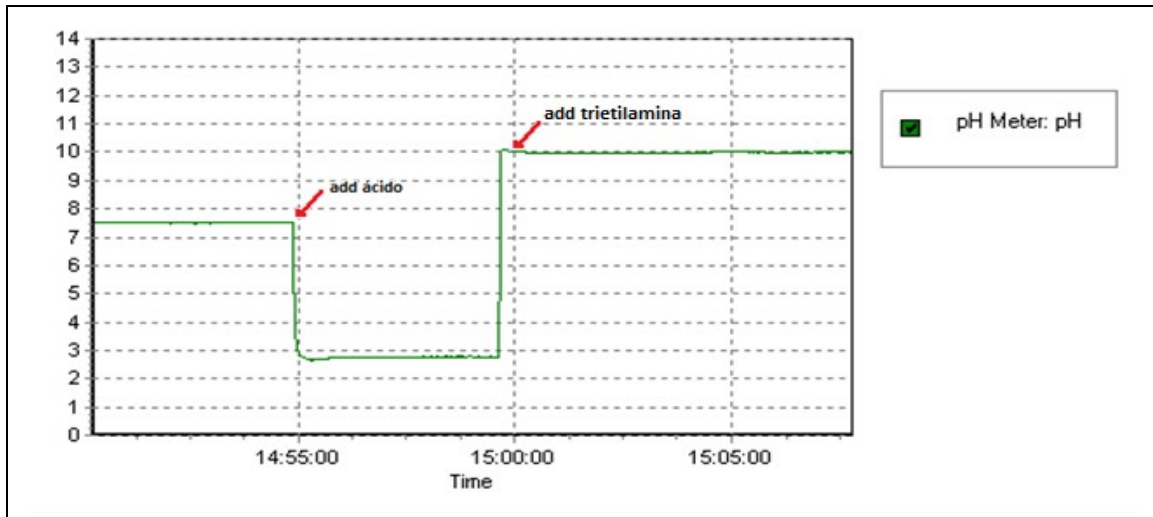
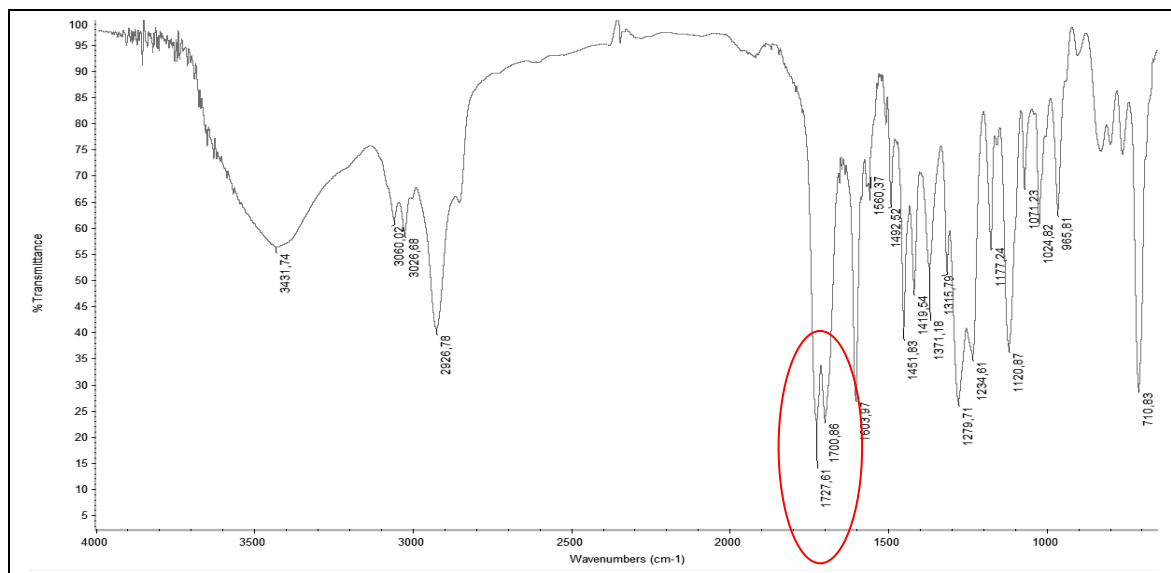


Figura 5. Gráfico de pH do meio reacional durante o decorrer da reação de imobilização do ácido benzóico pela resina CFSS porosa em etanol:água (2:1).

O Espectro 13 representa o CFSS porosa após a reação de fixação do ácido benzóico em tempo real descrita acima, utilizando trietilamina e etanol:água (2:1), sua análise apresentou como principais bandas de absorções, confirmando a formação do éster fenacílico:

- Vibração axial de C=O (Éster) em 1727 cm^{-1}
- Vibração axial de C=O de cetona aromática em 1700 cm^{-1}
- Vibração axial de C-C(=O)-O em 1177 cm^{-1}



Espectro 3. Espectro de IV do éster fenacílico do ácido benzóico em etanol:água (2:1).

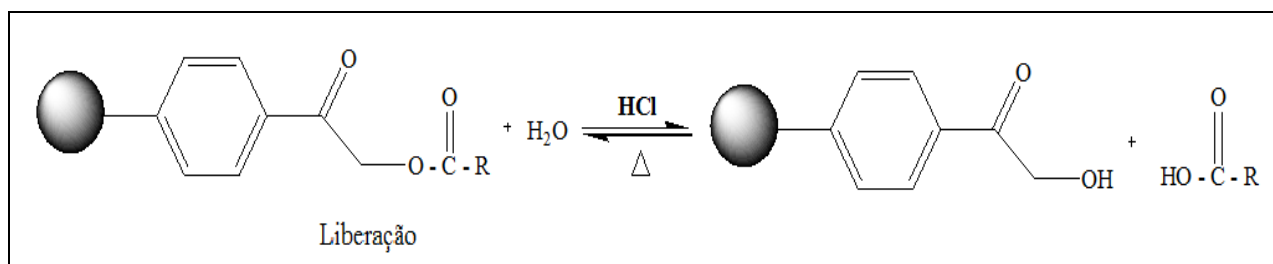
A capacidade da resina foi estimada em 1,31 mmol/g de resina e o tempo de reação em cerca de 1h50min (observados na figura 1 – 20% de 5,24 mmol iniciais de ácido). A massa de ácido benzóico imobilizada, estimada por ATR-FTIR, correspondeu razoavelmente bem à quantidade isolada deste composto após a sua liberação, obtida pela hidrólise do seu éster fenacílico em fase sólida. Os demais ácidos também foram imobilizados na matriz polimérica utilizando trietilamina e dioxana ou etanol:água como solvente. As reações realizadas em ambos os solventes demonstraram bons resultados sendo etanol:água mais recomendável ambientalmente, além de possibilitar a utilização do sensor de pH. O acompanhamento da concentração de H⁺ possibilitou verificar as mudanças de pH ocorridas no meio reacional. Abaixo encontra-se o perfil dos espectros no infravermelho dos ésteres fenacílicos dos ácidos acético, *o*-clorobenzóico e acrílico, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4. Análise dos demais ésteres fenacílicos formados.

Ácido e número do espectro	Vibração axial C=O (Éster)	vibração axial C=O (Cetona aromática)	vibração axial C-C(=O)-O
Acético (14)	1750 cm ⁻¹	1701 cm ⁻¹	1184 cm ⁻¹
<i>o</i> -Clorobenzóico (15)	1735 cm ⁻¹	1701 cm ⁻¹	1184 cm ⁻¹
Acrílico (16)	1735 cm ⁻¹	1701 cm ⁻¹	1178 cm ⁻¹

HIDRÓLISE DE ÉSTERES FENACÍLICOS EM FASE SÓLIDA POROSA

Nesta etapa foram estudadas as condições da reação de hidrólise de ésteres fenacílicos, variando o tempo, a temperatura e o solvente de reação. As amostras foram analisadas por espectrometria de IV, a seguir encontram-se os resultados obtidos das hidrólises ácidas (Esquema 2, Tabela 5) e básicas (Esquema 3, Tabela 6), respectivamente.



Esquema 2. Hidrólise ácida de ésteres fenacílicos em fase sólida.

Tabela 5. Resultado das hidrólises dos ésteres fenacílicos em meio ácido.

Ensaio	Reagente	Solvente	Solução	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Hidrólise
1	Éster fenacílico do ácido benzóico	30 mL de Dioxana	10 mL de HCl 10%	101	7	Não houve
2	Éster fenacílico do ácido benzóico	-	70 mL de HCl 10%	100	8	Parcial
3	Éster fenacílico do ácido acrílico	-	70 mL de HCl 10%	100	8	Parcial
4	Éster fenacílico do ácido acético	-	70 mL de HCl 10%	100	8	Parcial
5	Éster fenacílico do ácido <i>o</i> -clorobenzóico	-	70 mL de HCl 10%	100	8	Parcial

A hidrólise ácida, em termos cinéticos mostrou-se mais lenta do que a hidrólise básica, fato que foi comprovado ao utilizar o ATR-FTIR para o acompanhamento desta. Com aproximadamente 8 horas de reação observou-se apenas a hidrólise parcial, utilizando altas concentrações de HCl e sem a presença de um solvente orgânico (Ensaio 5).

Na figura 6, pode-se observar que após adicionar a resina, no início do acompanhamento por ATR-FTIR, em aproximadamente 6 horas de reação foi visualizado o crescimento de uma banda que dificilmente pode ser caracterizada devido ao excesso de ruído, mas ao observarmos o espectro na figura 7 em 3D, concluímos que este não se refere ao espectro do ácido benzóico podendo se referir a algum produto de degradação, o acompanhamento em tempo real para hidrólises em meios ácidos não nos deu resultados conclusivos, podendo apenas ser analisado por espectrometria no infravermelho.

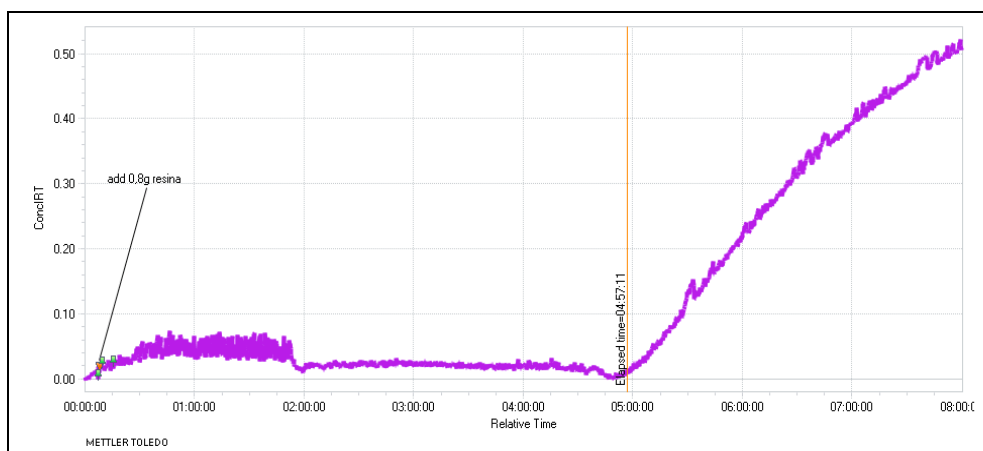


Figura 6. Acompanhamento em tempo real da reação de hidrólise do éster fenacílico do ácido benzóico em meio ácido.

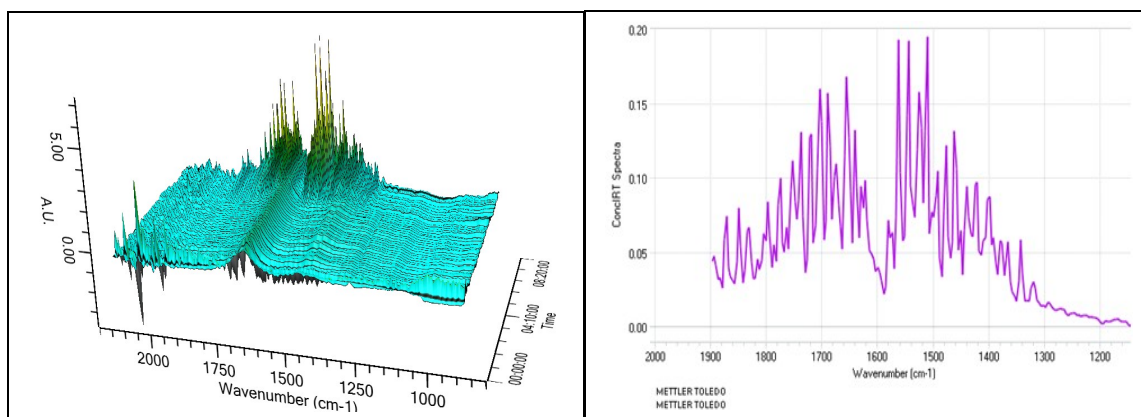
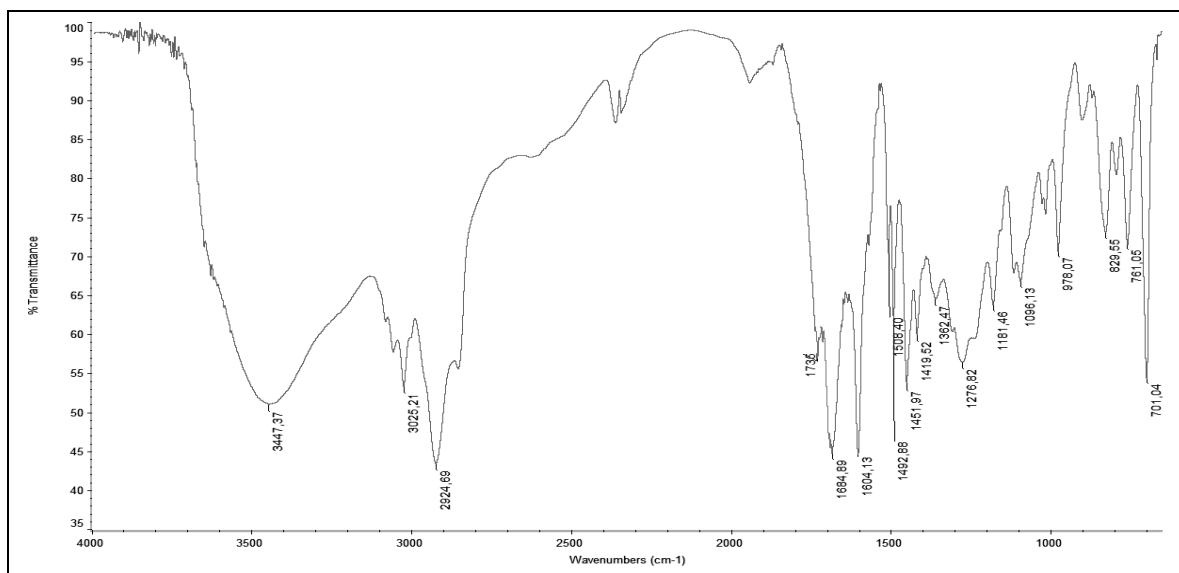


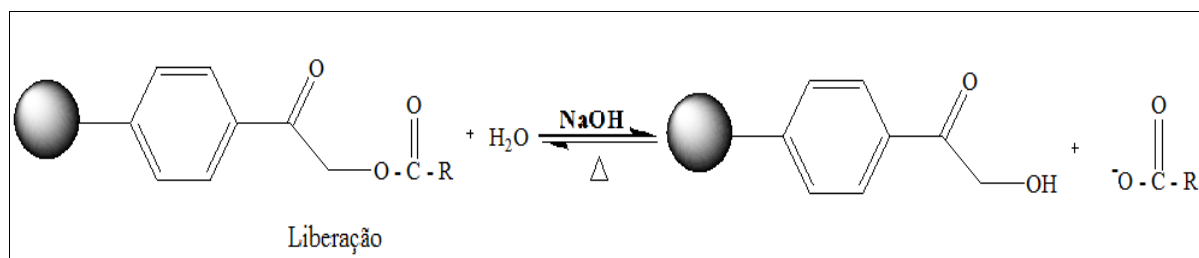
Figura 7. Espectros de ATR-FTIR do meio reacional após adicionar a resina da reação de hidrólise do éster fenacílico do ácido benzóico em meio ácido.

Após o final da reação, descrita acima, foi feito o espectro de IV do produto (Espectro 4), onde podemos observar que houve a hidrólise parcial do éster do ácido benzóico. Apesar das 8 horas de reação ainda observamos um ombro em 1735 cm^{-1} , referente à banda axial da carbonila do éster, indicando que houve apenas hidrólise parcial do mesmo. Os espectros de infravermelho dos demais ensaios em meio ácido sem a utilização de um solvente orgânico apresentaram o mesmo perfil descrito acima, indicando também hidrólise parcial de seus ésteres. E os ensaios utilizando dioxana, como solvente orgânico, com menor concentração de HCl apresentaram o espectro de IV idêntico ao espectro do seu éster fenacílico, indicando que não houve hidrólise.



Espectro 4. Espectro de IV da reação de hidrólise do éster fenacílico do ácido benzóico em meio ácido.

Na tabela 6, a seguir, pode-se verificar que todos os ensaios realizados por hidrólise básica (Esquema 3) apresentaram hidrólise total do ácido em questão. Foi mais vantajoso a utilização de hidrólise básica, que embora seja necessário acidificar o meio no final do processo para obtermos o ácido, se mostrou muito mais rápida tanto com solvente como sem solvente orgânico, ao contrário de LOPES (1993) que por sua resina ser microporosa/gelular necessitava de um bom solvente para o inchamento de seus poros.



Esquema 3. Hidrólise básica de ésteres fenacílicos em fase sólida.

O acompanhamento em tempo real por ATR-FTIR permite observar as transformações ocorridas no meio líquido. Ao utilizar o ATR-FTIR para o acompanhamento em tempo real da hidrólise básica do ácido benzóico, em dioxano e NaOH 5%, a curva de tendência mostrou que a reação de hidrólise ocorreu em aproximadamente 1 hora de reação, ao invés das 8 horas necessárias para esta liberação em resinas do tipo gel. O monitoramento em tempo real dessa hidrólise básica mostrou o crescimento da área da banda em 1553 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} (deformação axial assimétrica e simétrica de C-O), que pode ser observado tanto na curva de tendência como no espectro tridimensional (FTIR versus tempo) (Figura 8).

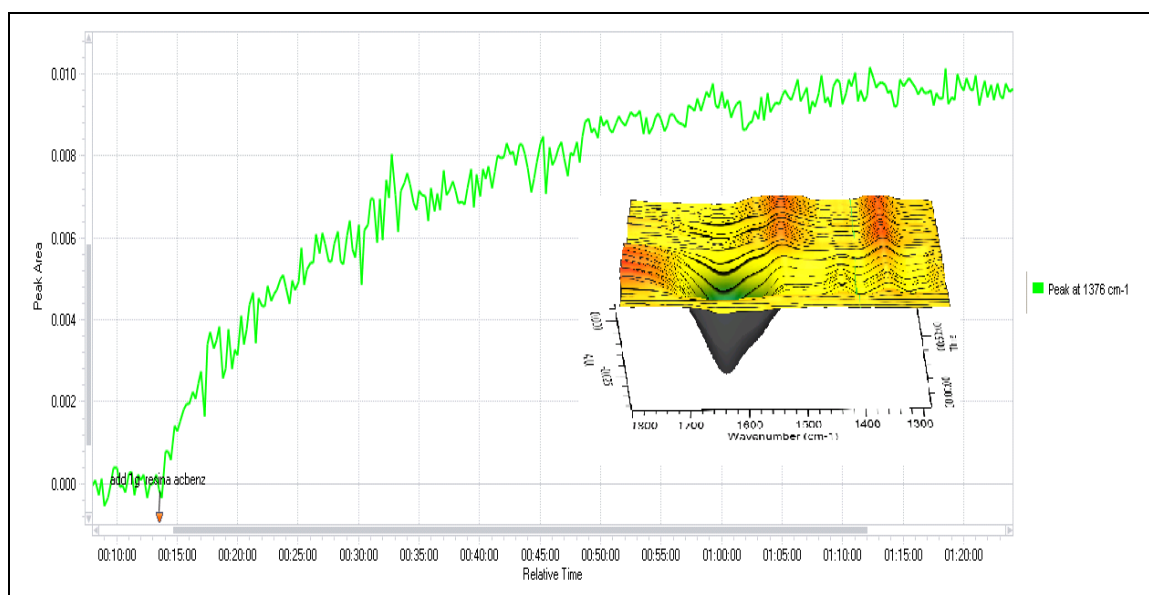
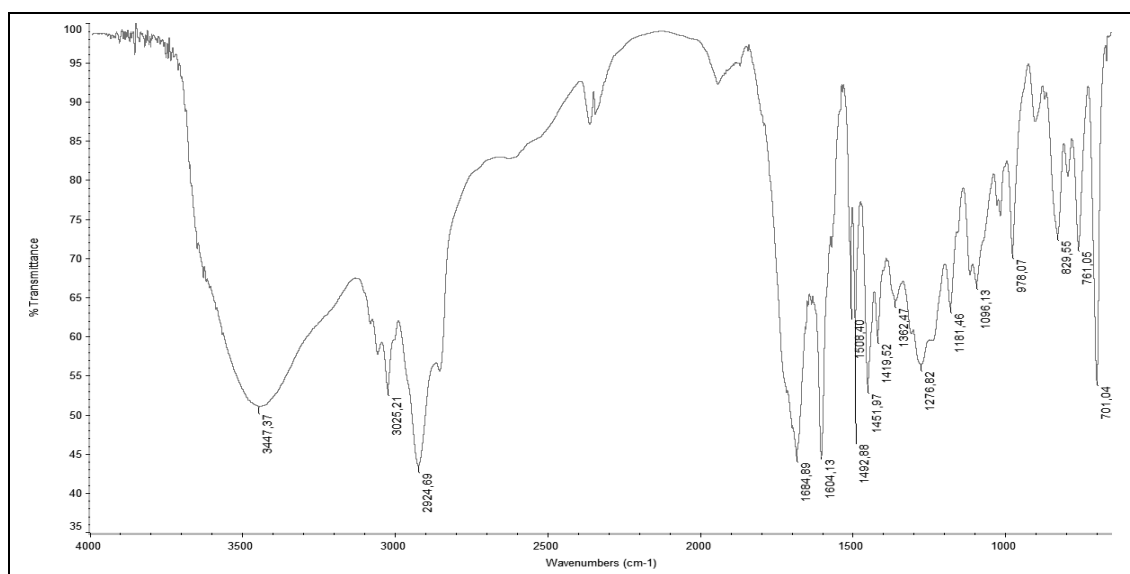


Figura 8. Acompanhamento em tempo real da reação de hidrólise do éster fenacílico do ácido benzóico em meio básico em dioxano e espectro de ATR-FTIR, em destaque.

Após o final da reação, descrita acima, as transformações do meio reacional na resina foram observadas pelo seu espectro de infravermelho (Espectro 5). O desaparecimento total da banda da carbonila de éster em 1727 cm^{-1} indicou também a liberação do ácido, que pôde ser caracterizado por FTIR e pelas suas propriedades físicas e químicas.



Espectro 5. Espectro de IV da resina após a etapa de liberação em meio básico em dioxano.

Ao utilizar o ATR-FTIR para o acompanhamento em tempo real da hidrólise básica do ácido benzóico, em NaOH 5% sem solvente orgânico, a curva de tendência mostrou que a reação de hidrólise ocorreu em aproximadamente 30 minutos (Figura 9).

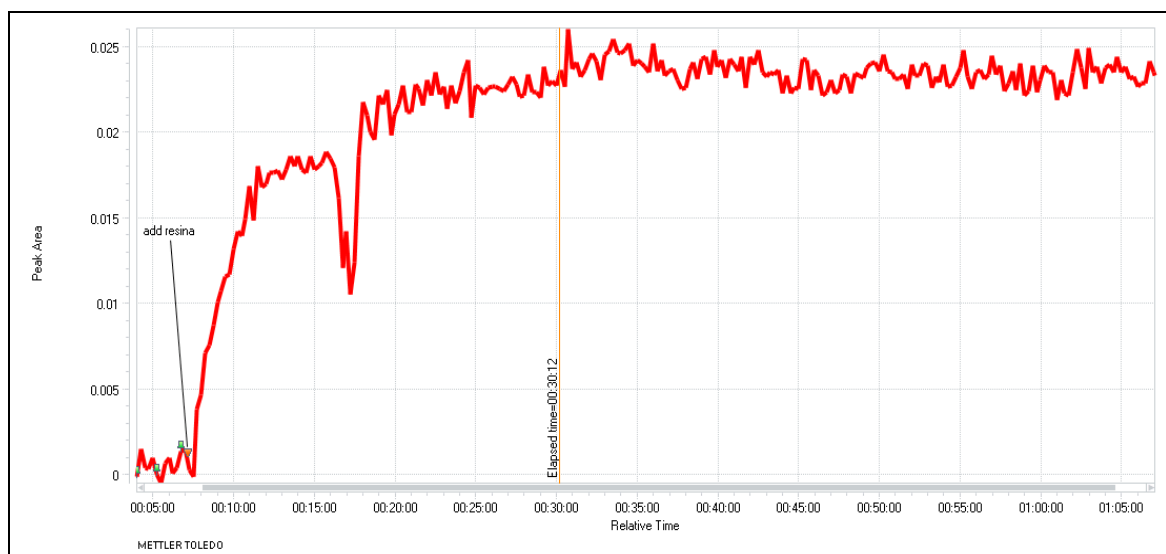


Figura 9. Acompanhamento em tempo real da reação de hidrólise do éster fenacílico do ácido benzóico em meio básico.

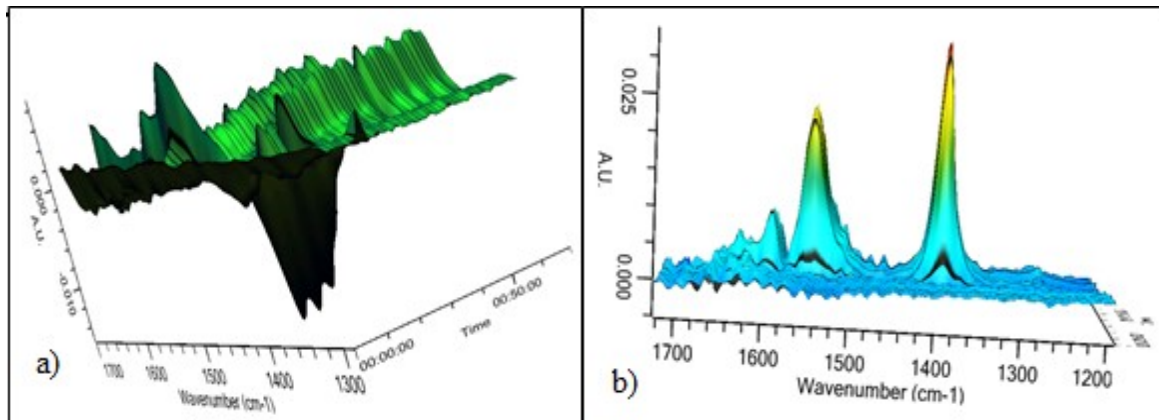
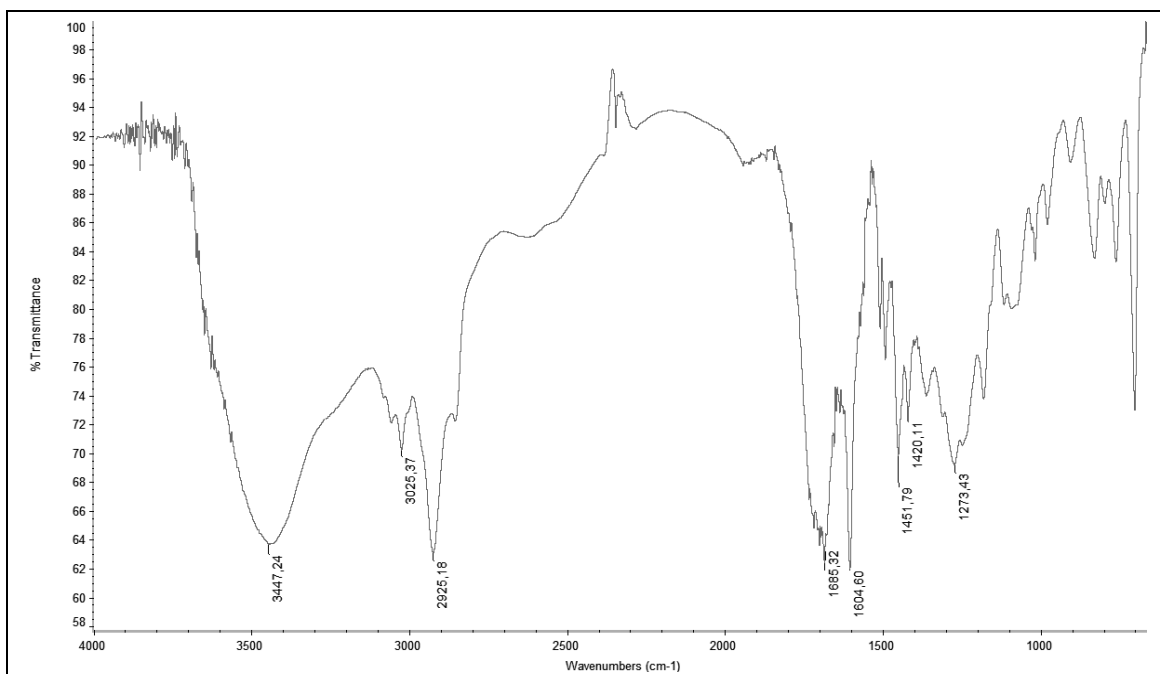


Figura 10. a) Monitoramento em tempo real da reação de liberação do benzoato em meio básico. b) Espectro do controle do ânion benzoato em solução.

O monitoramento em tempo real dessa hidrólise básica mostrou o crescimento da área da banda em 1548 cm⁻¹ e 1388 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica e simétrica de C-O), que pode ser observado no espectro tridimensional (FTIR versus tempo) (Figura 10).

No espectro 6 da resina após a reação descrita acima, podemos observar que houve a hidrólise total do éster fenacílico do ácido benzóico com o desaparecimento total da banda axial da carbonila do éster, permanecendo apenas a banda referente a deformação axial da carbonila da cetona aromática em 1685 cm⁻¹.



Espectro 10. Espectro de IV da resina obtido da reação de hidrólise do éster fenacílico do ácido benzóico em meio básico.

Após o acompanhamento em tempo real das reações acima e a comprovação de que não é necessário utilizar um solvente orgânico para as hidrólises utilizando uma resina porosa, realizamos o acompanhamento em tempo real para as hidrólises dos ésteres fenacílicos dos demais ácidos propostos para este trabalho utilizando apenas NaOH 5%. Todas as demais hidrólises foram totais.

CONCLUSÕES

O PCAE/DVB poroso sintetizado neste trabalho foi capaz de fixar os ácidos carboxílicos nos solventes propostos para estes experimentos, demonstrando uma capacidade de fixação compatível com as encontradas em reagentes poliméricos porosos da literatura. O monitoramento da reação de imobilização em tempo real por ATR-FTIR permitiu determinar de forma direta o tempo de reação e a capacidade de imobilização deste reagente em fase sólida, e pode-se observar que esta reação se dá quase que imediatamente após a adição do CFFS porosa, sem a necessidade da etapa de inchamento dos poros descritos para resinas análogas do tipo gel. O monitoramento em tempo real permitiu também observar, que a hidrólise em meio básico ocorreu completamente com apenas uma hora de reação, com ou sem solvente orgânico, ao invés das 8 horas utilizadas para esta liberação na resina do tipo gel, trabalho de Lopes, 1993. Em meio ácido, no entanto, só é possível realizar a hidrólise parcial dos ésteres fenacílicos, sem que fosse possível isolar os ácidos carboxílicos liberados. O ácido acrílico imobilizado pelo CFFS porosa é um possível precursor na SFS da pirazinamida (substância utilizada para o combate à tuberculose), uma perspectiva futura deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Ao Pólo de Xistoquímica do IQ/UFRJ e ao apoio financeiro do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKELAH, A.; SHERRINGTON, D.C. Application of functionalized polymers in organic synthesis. **Chem. Rev.** **81**: 557-587, 1981.
- COSTA-NETO, C.; PINTO, R.C.P.; MAÇAIRA, A.M.P. Separation and identification of aldehydes and ketones from Irati oil shale bitumen. Use of the solid phase extraction technique. **Oil shale and oil sand chemistry**, New York, NY: 345-358, 1978.
- LOPES, C. da S. **Desenvolvimento de um reagente funcional em fase sólida para o isolamento de ácidos carboxílicos**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1993. 102p.
- MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2004. 191p.
- MERRIFIELD, R.B. Solid phase peptide synthesis; I. The synthesis of a tetrapeptide, **J. Am. Chem. Soc.**, **85**, v2149-2154, 1963.
- MIZOGUCHI, T., SHIGEZANE, K.; TAKAMURA, N. Bromoacylpolystyrene, a new type of a polymer support for solid phase peptide synthesis. **Chem. Pharm. Bull**, **17**(2), 411-412, 1969.
- VOGEL, A.L.; FURNIS, B.S.; HANNAFORD, A.J.; SMITH, P.W.G.; TATCHELL, A.R. **VOGEL's Textbook of Practical Organic Chemistry**. 5th ed. London: Longman Scientific & Technical, 1989. 1514p