

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

REAÇÕES DE ALCOÓLISE DE 2,2,2-TRICLORO-1-ARILETANONAS

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de "Mestre em Ciências"

MARINA UIEARA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA-BRASIL
DEZEMBRO-1983

REAÇÕES DE ALCOÓLISE DE
2,2,2-TRICLORO-1-ARILETANONAS

MARINA UIEARA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA, COMPOSTOS PELOS PROFESSORES:

Faruk Nome

Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.
Orientador

Luis Taylor Siedler
Prof. Luis Taylor Siedler, Ph.D.
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Faruk Nome

Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.

Maria de Nazare de Mates Sanchez
Profa. Maria Nazare de M. Sanchez, Ph.D.

Mr. Yunes
Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor Faruk Nome Aguilera pelo constante apoio e segura orientação durante a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Departamentos de Química e aos colegas do laboratório 411 pelo incentivo e colaboração.

Ao Nito Ângelo Debacher pelas sugestões e constante apoio.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao FINEP e CNPq pelo suporte financeiro.

S U M Á R I O

	<u>PAG.</u>
I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
1.1 - Finalidade da Tese.....	02
1.2 - Reações do Grupo Carbonila e Acila.....	02
1.2.1 - Reações de adição nucleofílica à dupla ligação C-O.....	02
1.3 - Reações de Substituição Nucleofílica no Carbo- no Acílico.....	07
1.3.1 - Evidências do intermediário tetraédrico	09
1.3.2 - Reações de clivagem oxidativa de ceto nas catalisadas por base.....	12
II - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
2.1 - Reagentes.....	15
2.1.1 - Purificação de solventes.....	15
2.1.2 - Purificação da etilamina.....	16
2.2 - Equipamentos.....	17
2.3 - Métodos.....	17
2.3.1 - Sínteses.....	17
2.3.1.1 - Síntese da 2,2,2-tricloro-1- feniletanona (TCA).....	17
2.3.1.2 - Síntese da 2,2,2-tricloro-1- (p-clorofenil) etanona (pClTCA)	18
2.3.2 - Cinéticas.....	21
2.3.2.1 - Técnica de preparo de solu- ções.....	21
2.3.2.2 - Estudo cinético.....	21
2.4 - Caracterização dos Produtos de Reação.....	26

	<u>PAG.</u>
III - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	
3.1 - Evidências da Formação do Hemicetal.....	30
3.2 - Alcoólise de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas...	41
Conclusões	73
BIBLIOGRAFIA.....	74

Í N D I C E D A S T A B E L A S

	<u>PAG.</u>
TABELA I - Caracterização dos produtos das reações do 2,2,2-tricloro-1-feniletanona por cromatografia gasosa.....	27
TABELA II - Absortividades molares da mistura em equilíbrio (cetona-hemicetal) para 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona.....	38
TABELA III - Constantes de equilíbrio para a reação de hemiacetalização de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com diferentes álcoois.....	39
TABELA IV - Constantes de velocidade experimentais de pseudo primeira ordem para as reações dos hemiacetais do 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com diversos álcoois.....	42
TABELA V - Constantes de velocidade experimentais para as reações dos hemiacetais do 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com diversos álcoois..	43
TABELA VI - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com etilamina, em 1,4-dioxano.....	44

PAG.

TABELA VII	- Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina, a 20°C.....	46
TABELA VIII	- Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina, a 25°C.....	47
TABELA IX	- Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina, a 30°C.....	48
TABELA X	- Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina, a 35°C.....	49
TABELA XI	- Constantes de velocidade de segunda e terceira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina.....	52
TABELA XII	- Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com etanol, na presença de etilamina.....	53

	<u>PAG.</u>
TABELA XIII - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com n-propanol, na presença de etilamina...	55
TABELA XIV - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com n-butanol, na presença de etilamina....	57
TABELA XV - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com metanol, na presença de etilamina.....	60
TABELA XVI - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com etanol, na presença de etilamina.....	62
TABELA XVII - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com n-propanol, na presença de etilamina.....	64
TABELA XVIII - Constantes de velocidade experimentais para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com n-butanol, na presença de etilamina.....	66

TABELA XIX - Constantes de velocidade de segunda e terceira ordem para as reações 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1(p-clorofenil)etanona com os diversos álcoois, na presença de etilamina.....	68
--	----

Í N D I C E D A S F I G U R A S

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Espectro UV de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona em 1,4-dioxano.....	19
FIGURA 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona.....	20
FIGURA 3 - Espectro UV de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona em 1,4-dioxano.....	22
FIGURA 4 - Variação do $\log (A_t - A_\infty)$ versus tempo, para a etanólise de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona.....	24
FIGURA 5 - Curva de voltagem em função do tempo, para a etanólise de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona.....	25
FIGURA 6 - Espectro UV do produto da reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina.....	29
FIGURA 7 - Espectro UV do produto da reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil)etanona com metanol, na presença de etilamina.....	29
FIGURA 8 - Espectros UV da marcha da reação de 2,2,2-tri	

	<u>PAG.</u>
cloro-1-feniletanona com metanol.....	31
FIGURA 9 - Espectros UV da marcha de reação de 2,2,2-tri- cloro-1(p-clorofenil) etanona com metanol....	32
FIGURA 10 - Espectros UV da reação de 2,2,2-tricloro-1(p- clorofenil) etanona com metanol a diferentes tempos de reação.....	35
FIGURA 11 - Espectros UV da mistura de equilíbrio 2,2,2- tricloro-1-feniletanona+hemicetal, para os di- versos álcoois.....	36
FIGURA 12 - Espectros UV da mistura de equilíbrio 2,2,2-tri- cloro-1(p-clorofenil) etanona+hemicetal para os diversos álcoois.....	37
FIGURA 13 - Variação da constante de velocidade para a re- ação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com e- tilamina, em 1,4-dioxano.....	45
FIGURA 14 - Variação da constante de velocidade para a re- ação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com me- tanol a 20,25, 30 e 35°C.....	50
FIGURA 15 - Variação da constante de velocidade para a re- ação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com eta- nol, na presença de etilamina.....	54

	<u>PAG.</u>
FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade para a reação de 2,2,2-tricloro-feniletanona com n-propanol, na presença de etilamina.....	56
FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade para a reação de 2,2,2-tricloro-feniletanona com n-butanol, na presença de etilamina.....	58
FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com metanol, na presença de etilamina.....	61
FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com etanol, na presença de etilamina.....	63
FIGURA 20 - Variação da constante de velocidade para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com n-propanol, na presença de etilamina.....	65
FIGURA 21 - Variação da constante de velocidade para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com n-butanol, na presença de etilamina.....	67

R E S U M O

As reações de alcoólise de 2,2,2-tricloro-1-feniletano na (TCA) e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona (p-ClTCA) foram estudadas em metanol, etanol, n-propanol e n-butanol, na presença de etilamina. Experimentalmente, a velocidade de alcoólise do TCA e p-ClTCA decresce na ordem de: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Na reação de TCA com metanol os parâmetros de ativação determinados foram: $\Delta H^\ddagger = 10,30 \pm 1,54$ Kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -18,5 \pm 5,2$ u.e. e $\Delta G^\ddagger = 15,82$ Kcal/mol. O sinal da entropia de ativação é consistente com uma reação tipo bimolecular, no qual aumenta o grau de ordem ao atingir o estado de transição.

As reações procedem através da formação de hemicetais intermediários, detectados por espectroscopia U.V., e os produtos destas reações, em meio básico, são os ésteres correspondentes.

Para as reações de TCA com metanol, etanol, n-propanol e n-butanol as constantes de equilíbrio de hemicetalização determinadas foram: 2,08; 0,43; 0,42 e 0,43, respectivamente, sendo que para as reações de p-ClTCA com metanol, etanol, n-propanol e n-butanol foram: 8,86; 2,49; 2,19 e 2,47, respectivamente.

As constantes de velocidade experimentais das reações de TCA e p-ClTCA, em meio básico, são idênticas, o que sugere que nas reações de alcoólise, em meio básico, a etapa determinante da velocidade da reação é a etapa de decomposição do intermediário tetraédrico.

A B S T R A C T

The alcoholysis reactions of 2,2,2-trichloro-1-phenyl ethanone (TCA) and 2,2,2-trichloro-1-(p-chlorophenyl) ethanone (p-ClTCA) were studied in methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol in the presence of ethylamine. The experimental rate of alcoholysis decreases in the order: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. The activation parameters in the reaction of TCA with methanol were $\Delta H^\ddagger = 10,30 \pm 1,54$ Kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -18,5 \pm 5,2$ u.e. and $\Delta G^\ddagger = 15,82$ Kcal/mol. The sign of the entropy of activation is consistent with a bimolecular type reaction in which increases the degree of order in the transition state.

The reaction proceeds through hemiketals as intermediates, which were detected by U.V. spectroscopy. The products in all the reaction in basic environment were the corresponding esters.

The equilibrium constants for the formation of the hemiketals of TCA with methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol were: 2,08; 0,43; 0,42 and 0,43, respectively, while for the reactions of p-ClTCA with methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol were: 8,86; 2,49; 2,19 and 2,47, respectively.

The experimental rate constants for the reactions of TCA and p-ClTCA with the alcohols in the presence of base and rate constants for the decompositions of the hemiketal of TCA and p-ClTCA are identical, an experimental fact that suggests that the rate determining step of the reaction is the decomposition of the tetrahedral intermediate.

I - INTRODUÇÃO

O vertiginoso crescimento demográfico na nossa era provocou uma aceleração no desenvolvimento tecnológico na área de produção de alimentos. Paralelamente a este advento, os pesticidas químicos foram rapidamente adotados ¹.

Devido à eficiência química destes pesticidas nos combates às pragas de alimentos e fibras, foram utilizados durante muito tempo sem o devido controle, causando uma poluição no meio ambiente.

Não existe nenhuma dúvida quanto à necessidade de controle efetivo de pragas, nem quanto ao valor econômico que isto representa, porém, estes pesticidas são produtos químicos e como tais vaporizam, oxidam, hidrolizam e metabolizam, enfim, tem um comportamento químico que determina a sua efetividade num dado sistema.

O conhecimento das propriedades químicas destes compostos, sua estabilidade, velocidade de reações e determinação dos produtos de degradação é que torna possível estudar sua ação no meio ambiente, bem como tornar racional o uso destes agentes.

Devido ao baixo custo e amplo espectro de ação, os compostos orgânicos halogenados como DDT e derivados tiveram grande aceitação na utilização como inseticidas. Estudos feitos com derivados halogenados da acetofenona indicaram que estes compostos tem uma ação inseticida sobre Drosophila melanogaster ².

Kaltwasser e colaboradores ³ estudaram a ação pesticida de compostos derivados da acetofenona como: ω, ω, ω' -diclorobro

mo-; ω, ω' -clorobromo-; ω, ω, ω -tricloro-; p- ω, ω, ω -tetracloro e o-hidroxi- ω, ω -dicloroacetofenona, no combate às pragas de tomate e trigo. Alguns destes compostos, tem ainda, uma ação reguladora no crescimento de plantas.

O interesse do estudo do comportamento químico dos derivados halogenados da acetofenona relaciona-se não só à possível utilização destes compostos como pesticidas, herbicidas e desfolhantes, mas também, porque tem apresentado uma rápida velocidade de degradação em meio aquoso na presença de base.

1.1 - Finalidade da Tese

O presente trabalho tem por finalidade estudar as reações de alcoólise de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA) e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona (p-ClTCA) em meio básico, bem como sugerir um mecanismo para estas reações.

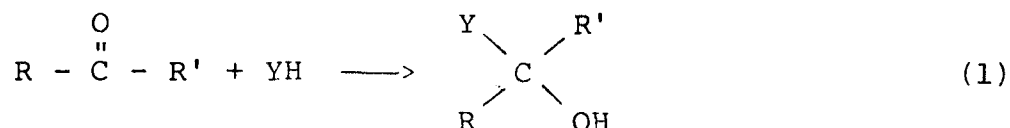
1.2 - Reações do Grupo Carbonila e Acila

O estudo de reações e mecanismos que envolvem grupos carbonila e acila tem uma importância especial, não só pelo grande número de compostos envolvidos, mas também, porque permite desenvolver novas técnicas para a elucidação de mecanismos. Abordaremos alguns tópicos importantes relacionados às reações de adição e substituição no carbono ligado ao oxigênio por dupla ligação.

1.2.1 - Reações de Adição Nucleofílica à Dupla Ligação Carbo-

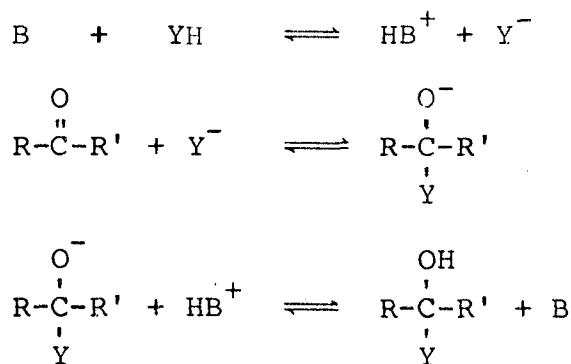
no-Oxigênio

Compostos carbonílicos propriamente ditos, aldeídos e cetonas, reagem com nucleófilos (YB) formando produtos de adição ⁴, cuja reação pode ser apresentada pela equação 1:

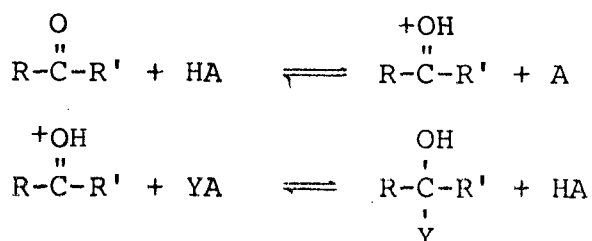


(R, R' = H; grupo alquil ou aril, substituído ou não)

Os mecanismos da equação 1 estão representados nos esquemas 1 e 2:



Esquema 1

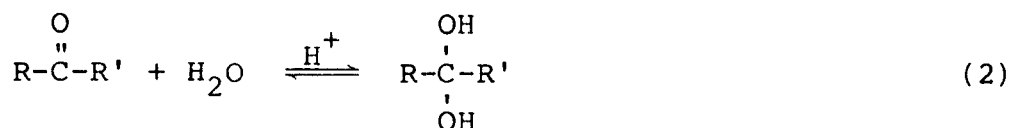


Esquema 2

O esquema 1 representa um mecanismo cuja reação é catalisada por base, enquanto o esquema 2 representa o mecanismo via catálise ácida. Em geral, em ambos os casos, o ataque pelo nucleófilo é a etapa determinante da velocidade e as reações são susceptíveis à catálise ácida e básica geral e específica.

A natureza dos grupos ligados ao carbono da carbonila afetará a reação em vários aspectos. Se a um dos grupos alquil estiverem ligados grupos ou átomos aceptores de elétrons, a densidade eletrônica do átomo de carbono da carbonila será alterada, tornando-o mais carregado positivamente, o que facilitará o ataque pelo nucleófilo, alterando assim a velocidade da reação. A presença destes grupos aceptores de elétrons, poderá ainda, alterar a estabilidade do produto de adição formado.

Cetonas e aldeídos reagem com água em meio ácido ou neutro, formando hidratos ou gem-dióis:



(R' = H; alquil ou aril, substituído ou não)

Os hidratos formados são estáveis em água, mas retornam ao composto de partida quando se tenta isolá-los. A presença de grupos aceptores de elétrons ligados ao grupo alquil, fazem destes hidratos compostos estáveis e muitas vezes isoláveis, isto porque, altera a posição de equilíbrio, já que as reações de formação de hidratos são reversíveis. Alguns exemplos de compostos carbonílicos que formam hidratos estáveis são: cloral ⁵, fluoral ⁶ e trifluoracetona ⁷.

Enquanto no esquema 3 a protonação da carbonila é a força diretriz da reação, tornando o carbono carbonílico mais e letropositivo e portanto facilitando o ataque pelo nucleófilo, no esquema 4 a presença da base é que torna o nucleófilo uma espécie nucleofílica mais forte (RO^-) catalizando a reação.

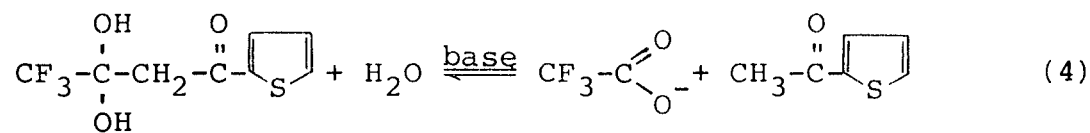
Os hemiacetais e hemicetais formados não são mais es táveis do que os hidratos correspondentes, contudo alguns des^{tes} compostos foram isolados e um exemplo disto é que cloral forma um hemiacetal estável com etanol ⁸. Em geral os hemiacetais e os hemicetais, também requerem grupos aceptores de elê trons ligados ao grupo alquil adjacente ao grupo carbonila, para serem estáveis. Evidências da formação de hemiacetais es táveis tem sido fornecidas por várias técnicas tais como: criosc copia ⁹, medidas de índice de refração ¹⁰ e espectroscopia infr avermelho ¹¹, ultravioleta ¹² e de ressonância magnética nucl ear ¹³.

Tanto os hidratos como os hemiacetais e hemicetais são sempre formados via adição nucleofílica na carbonila. En tretanto, mesmo quando o produto de adição é estável, pode-se forçar uma reação subsequente, mudando-se as condições da rea ção. O composto tenoil trifluoracetona, sofre hidratação em meio ácido ou neutro, formando o hidrato correspondente, que é um produto sólido e estável ¹⁴:



Porém, se a reação for feita em meio básico, ou mesmo, se o hi

drato, depois de formado e isolado é colocado num meio aquoso básico, se decompõe formando o sal do ácido trifluoracético e acetiltiofeno (ver equação 4):



Os produtos da reação, representados na equação 4, na da mais são do que produtos de hidrólise semelhantes àqueles obtidos quando se hidrolisam derivados de ácidos carboxílicos. Parece que são dois os fatores principais que determinam a competição de reações de adição versus substituição: a natureza dos grupos vizinhos da carbonila e o meio onde a reação ocorre. Se o grupo vizinho à carbonila for hidrogênio, alquil ou aril não substituídos sempre resultará num produto de adição. Porém, se ao grupo alquil ou aril estiverem ligados grupos ou átomos aceptores de elétrons, que os tornam bons grupos de saída, então poderá resultar num produto de substituição, dependendo das condições da reação. Se isto ocorrer, o tratamento para a elucidação dos mecanismos das reações, serão análogos àqueles feitos para as reações de substituição nucleofílica acílica de ácidos carboxílicos e derivados.

1.3 - Reações de Substituição Nucleofílica no Carbono Acílico

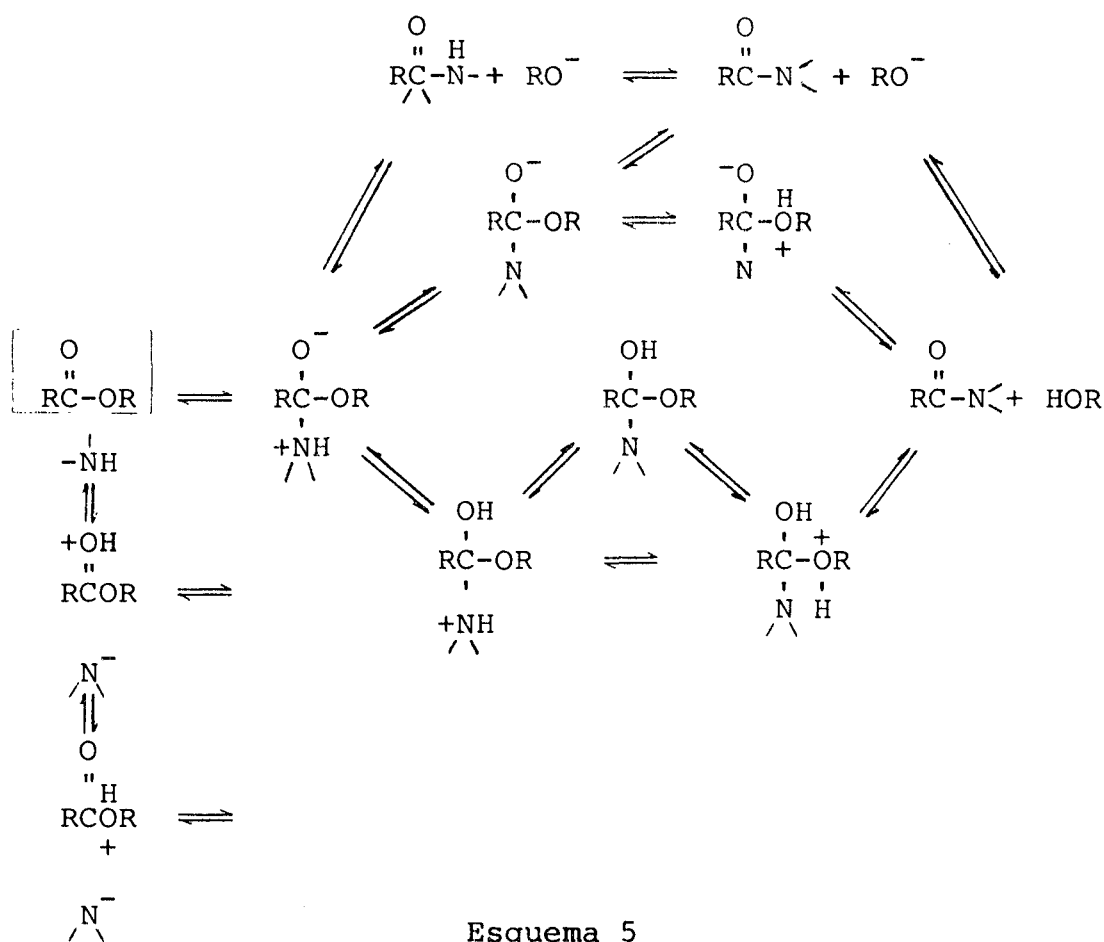
Postula-se que em reações de substituição nucleofílica no carbono acílico, a reação ocorre através de um intermediário tetraédrico, como mostra a equação 5:



onde, W = OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, RCOO, Cl, -C-X, etc.

Estas reações aparentemente simples, quase sempre a apresenta um complicado problema para a elucidação de seus mecanismos.

Jencks propõe alguns caminhos possíveis para as reações de aminólise de ésteres ¹⁵ (esquema 5):



O esquema 5 mostra as possíveis rotas para a formação e decomposição dos vários intermediários tetraédricos. Es-

te esquema pode ser considerado como um esquema simples, pois leva em conta apenas uma das muitas formas iônicas, cineticamente possíveis, formadas a partir do material de partida e omite moléculas de ácidos e bases que podem estar envolvidos na transferência de prótons como catalisadores. Além disso é possível que algumas ou que todas as etapas possam ser concertadas e que no caminho da reação, medido cineticamente, não exista nenhum intermediário tetraédrico de tempo de vida significativo. Existe ainda a possibilidade da formação de intermediários tetraédricos, detetáveis cineticamente e que ocorrem numa reação lateral e não no principal caminho da reação.

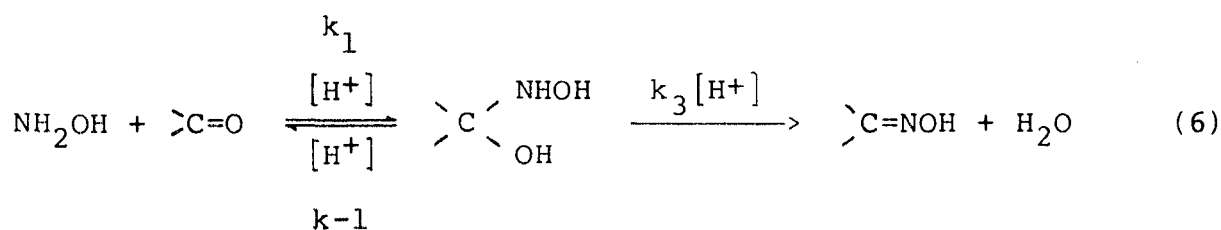
O problema, então, de mecanismos e catálise de reações desta espécie gira em torno de vários aspectos: a) Se ocorre a formação do intermediário tetraédrico; b) Em caso positivo, se tem tempo de vida suficiente e se está no principal caminho da reação; c) Se a etapa determinante da velocidade é a etapa de formação ou decomposição do intermediário; d) Se a reação ocorre com transferência de próton. Este problema é importante principalmente quando a reação ocorre com catálise ácida ou básica.

1.3.1 - Evidências do Intermediário Tetraédrico

Não há maiores problemas para demonstrar a existência de intermediários tetraédricos como hemiacetais e hidratos tais como aqueles citados anteriormente ^{5-7, 8}, desde que sejam termodinamicamente estáveis. Para intermediários tetraédricos formados a partir de compostos acíclicos, a detecção só é evidente para aqueles casos em que grupos ou átomos aceptores

de elétrons estão ligados ao grupo adjacente ao carbono acílico. Um destes casos foi apresentado por Swarts ¹⁶ que evidenciou a formação de 2,2,2-trifluortoacetato de dietila ($\text{CF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}^-\text{Na}^+$) quando reagiu trifluoroacetato de etila com etóxido de sódio. Bender, mais tarde confirmou a existência deste intermediário usando espectroscopia infravermelho ¹⁷. O trabalho de Swarts, foi uma das primeiras evidências da formação de intermediários tetraédricos.

Para compostos que não contêm grupos que estabilizem o intermediário formado, a melhor forma de resolver a questão é utilizar métodos cinéticos. Por exemplo, estudou-se a reação entre aldeído e hidroxilamina para formação de oximas ¹⁵.

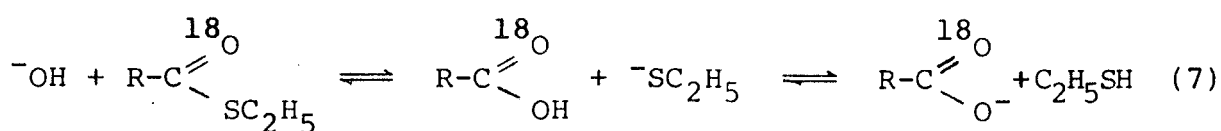


Reações de compostos carbonílicos com compostos derivados da amônia como hidroxilamina, hidrazina, fenilhidrazina e outros, formam produtos de adição e na reação subsequente ocorre perda de água. A reação indicada na equação foi estudada em função do pH, mostrando que ocorre troca na etapa determinante da velocidade quando se muda o pH. A pH neutro a etapa de desidratação é a etapa lenta e o ataque da hidroxilamina sobre a carbonila é a etapa rápida. A valores de pH menores do que 5 a velocidade de desidratação aumenta, já que esta etapa é catalisada por ácido, então agora, a etapa de ataque da hidroxilamina é que se torna a etapa determinante da velocidade da reação. Este

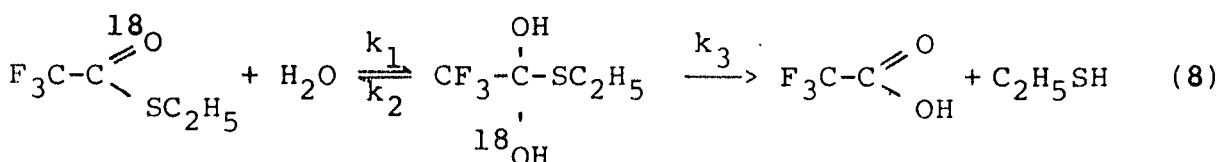
comportamento é observado pela quebra da lei de velocidade a diferentes valores de pH. Tal quebra no perfil das constantes de velocidade observadas versus pH, sugere que existam pelo menos duas etapas sequenciais na reação, e como uma ou outra é determinante da velocidade sob diferentes condições, exige a existência de um intermediário. Um comportamento semelhante foi observado para a reação entre acetamida e hidroxilamina ¹⁸.

Tem se observado comportamentos cinéticos similares para outros casos mostrando quebra nas curvas de pH versus constantes de velocidade observadas ¹⁹⁻²⁴.

A técnica de efeito isotópico também é utilizado para evidenciar a existência de intermediários tetraédricos ²⁵. Bender e Heck utilizaram esta técnica para provar a existência do intermediário tetraédrico para a reação de hidrólise do trifluorotiolacetato de etila-¹⁸O. Se a reação proceder via um mecanismo S_N2, então todo oxigênio marcado deve permanecer na carbonila (Equação 7):



Porém, se a reação ocorrer via um intermediário tetraédrico como representada na equação 8, então, uma vez formado o interme



diário poder ocorrer: a) perda do grupo SC_2H_5 e formação do ácido correspondente; b) perda da hidroxila com oxigênio não marcado e volta ao material de partida e c) perda do grupo ^{18}OH , revertendo ao trifluortiolacetato de etila sem oxigênio marcado. Então a técnica consiste em parar a reação antes do término e analisar o éster recuperado que contém o oxigênio marcado. Para a reação de hidrólise do trifluorotiolacetato de etila- ^{18}O , equação 8, determinou-se a razão k_2/k_3 pela técnica de troca de oxigênio resultando no mesmo valor encontrado anteriormente²⁶ por Fedor e Bruice, demonstrando diretamente, através da técnica de intercâmbio de oxigênio marcado que a reação procede via um intermediário tetraédrico.

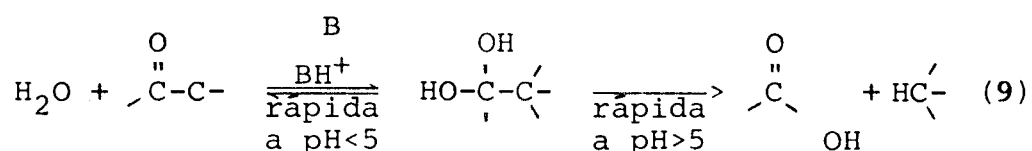
Outras técnicas que tem sido utilizadas na detecção de intermediários tetraédricos em reações de substituição nucleofílica acíclica são a espectroscopia de absorção no infravermelho¹⁷ e ressonância magnética nuclear^{27, 29}.

1.3.2 - Reações de Clivagem Oxidativa de Cetonas Catalisadas por Base

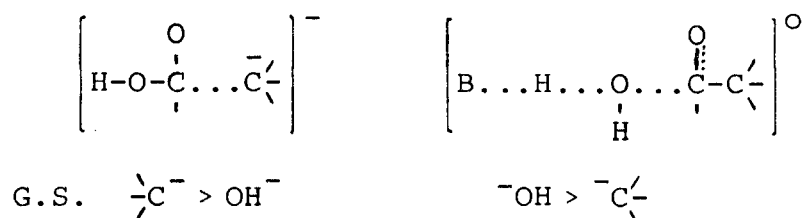
A maioria das reações com cetonas cujo carbono α está ligado a grupos aceptores de elétrons, envolve reações de hidrólise. Como dissemos anteriormente Taft e Cook, isolaram o hidrato de tenoiltrifluoracetona como sólido cristalino estável¹⁴. Um comportamento semelhante foi sugerido para nitroacetona e ω -nitrocetofenona³⁰. Eles foram obtidos na forma de hidratos a partir das reações destas cetonas com água, em meio neutro ou ácido e verificou-se que, colocando os hidratos em solução aquosa de ba

se (pH 9), o hidrato formado rapidamente sofre clivagem.

Lienhard e Jencks ²³ determinaram o perfil de constantes de velocidade versus pH para a reação de hidrólise de acetilmalonato de dietila e acetiletilmalonato de etila e encontraram que a reação sofre uma troca de etapa determinante da velocidade com a mudança do pH. Isto evidencia a existência de um intermediário tetraédrico representado pela equação 9:



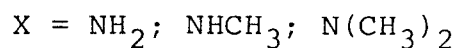
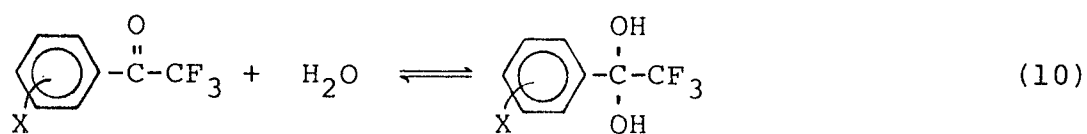
A valores de pH maior do que cinco a etapa lenta está sujeita a uma catálise ácida-básica geral. Embora os dados cinéticos não permitam determinar a natureza da etapa determinante, assumiu-se que para pH < 5 a etapa lenta seria a etapa de decomposição do intermediário tetraédrico, e para pH > 5, a etapa de hidratação seria a etapa lenta. Isto foi feito comparando-se os valores absolutos de constantes de velocidade a diferentes regiões de pH, com outras reações de comportamento semelhante e de mecanismos conhecidos. O intermediário expulsa água, preferencialmente a baixos valores de pH, retornando ao material de partida e expulsa o carbânion (grupo de saída) a valores de pH maiores de cinco. O esquema 6 apresenta os possíveis estados de transição para a expulsão do carbânion e da água:



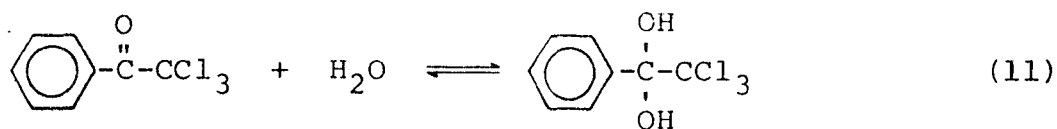
Esquema 6

A hidrólise de 2-nitroacetofenona, nitroacetona e tetrailtrifluoracetona, o qual tem bons grupos de saída (G.S.), ocorrem com troca da etapa determinante da velocidade a diferentes condições e os comportamentos são similares a da série de acetilmalonato.

Recentemente, McDonald e colaboradores³¹, determinaram a constante de equilíbrio para a hidrólise de cetonas trifluoradas em misturas D_2O : DMSO e H_2O : DMSO.



Uma reação semelhante de hidratação da carbonila para o composto ω, ω, ω -tricloroacetofenona foi estudada³², sendo que o intermediário formado sofre decomposição em meio básico para formar ácido benzóico e clorofórmio:



II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica, com exceção daqueles sintetizados no laboratório, que foram purificados posteriormente.

2.1.1 - Purificação de Solventes

Para se obter metanol e etanol secos, estes solventes, de procedência Merck, sofreram tratamento com magnésio ativado com iodo e foram destilados posteriormente³³. Com estes solventes tinham por finalidade, medidas cinéticas e neste caso traços de bases eram indesejáveis, os mesmos foram redestilados na presença de ácido sulfanílico, já que o mesmo não é esterificado pelos álcoois. Os álcoois n-propílico e n-butílico, Merck, foram destilados e recolhidos a $96,5^{\circ} - 97,5^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$ e $116,5^{\circ} - 118^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$, respectivamente.

O solvente 1,4-dioxano, Merck, foi purificado³⁴ colocando-se em refluxo por 6 - 12 horas na presença de ácido clorídrico concentrado, sob uma corrente de nitrogênio gasoso, a fim de que o acetaldeído fosse eliminado. A solução fria foi tratada com lentilhas de hidróxido de potássio, escoando-se a camada aquosa formada e conservando-se a solução sobre novas lentilhas de KOH por 24 horas. A isto seguiu-se um refluxo sobre excesso de sódio metálico por 6 - 12 horas até que o sódio permanesse brilhante. Finalmente, destilou-se o dioxano a uma temperatura de $101^{\circ} - 102^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$.

2.1.2 - Purificação da Etilamina

Esta purificação teve por finalidade retirar qualquer traço de água existente no produto, procedendo-se da seguinte maneira:

a) Obtenção do Cloridrato de Etilamina ³⁵

Em um erlenmeyer adaptado com um funil de adição de gotas, resfriado em um banho de gelo e sal, colocou-se 100 ml de etilamina e sob agitação constante, adicionou-se, gota a gota, ácido clorídrico concentrado, até que o meio se apresentasse levemente ácido. Para a remoção da água, adicionou-se etanol absoluto e o solvente foi evaporado a pressão reduzida. Após a remoção do solvente, formou-se cristais de cloridrato de etilamina. O sal foi recristalizado em etanol.

b) Obtenção da Etilamina

Em um balão de fundo redondo de 125 ml, adaptado com cabeça de destilação Hopkins, colocou-se cloridrato de etilamina formado, com excesso de lentilhas de hidróxido de sódio. Aqueceu-se suavemente, em um banho de glicerina, e a etilamina foi destilada com exclusão de umidade, sendo recolhida em um recipiente imerso em um banho congelante acetona-nitrogênio líquido 1:1. A etilamina tem ponto de ebulição $16,6^{\circ}\text{C}$ e o rendimento total foi de cerca de 52%. O composto foi armazenado num dessecador a -15°C .

2.2 - Equipamentos

As corridas cinéticas e espectros de absorção foram acompanhadas em um espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu, modelo 210 A, equipado com registrador Shimadzu, modelo U-135, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, tendo sido termotatizadas por um banho de fluxo contínuo, modelo Haake. Algumas corridas cinéticas, cujo tempo de meia vida da decomposição do TCA e p-ClTCA, foram inferiores a dois segundos, foram realizadas num aparelho de fluxo detido, Photophysics, modelo 1705, equipado com amplificador e osciloscópio Tektronik, e com banho termoregulado a 25°C.

Na caracterização do TCA, p-ClTCA e produtos das reações destes compostos, foi utilizado o cromatógrafo de gás CG, modelo 370, equipado com coluna 6' x 1/8" OV-17 sob Chrom W . AW-DMCS (80 - 100 mesh).

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um aparelho VARIAN T-60, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência e clorofórmio deutero como solvente.

2.3 - Métodos

2.3.1 - Sínteses

2.3.1.1 - Síntese da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA) ³⁶

Em um balão de fundo redondo de três bocas, adaptado com um condensador de refluxo e um tubo dispersor de gás de ci

lindro poroso de 12 mm, colocou-se 30,0 g de acetofenona em 150 ml de ácido acético glacial. A esta mistura, borbulhou-se gás cloro ³⁷ até que se formasse a dicloroacetofenona. Em seguida, eliminou-se o ácido clorídrico passando-se gás nitrogênio, e sobre esta mistura adicionou-se 37,0 g de acetato de sódio fundido. Elevou-se a temperatura para 95°C, borbulhando-se cloro até desaparecer a dicloroacetofenona. O excesso de gás cloro foi eliminado purgando-se a solução com gás nitrogênio.

A mistura foi resfriada e vertida numa solução de sulfato de sódio 1%. O produto foi extraído com éter etílico, seco e destilado a pressão reduzida (145°C/25 mmHg).

A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, sendo que a 2,2,-dicloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1-feniletanona, em dioxano, apresentam tempo de retenção de 155 s e 170 s, respectivamente (temperatura da coluna a 170°C e temperatura do vaporizador e detector a 220°C).

O espectro UV do TCA, em 1,4-dioxano, apresenta máxima de absorção a $\lambda = 258,5$ nm (Figura 1). O espectro de ressonância magnética nuclear, indica um composto aromático monossustituído, mostrando multipletes a $\delta = 7,5$ ppm (3 H) e $\delta = 8,4$ ppm (2 H) (Figura 2).

2.3.1.2 - Síntese da 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona (p-ClTCA)

Sintetizou-se primeiramente a p-cloroacetofenona ³⁸, por uma reação de acilação de clorobenzeno com anidrido acético, na presença de cloreto de alumínio, em dissulfeto de carbono.

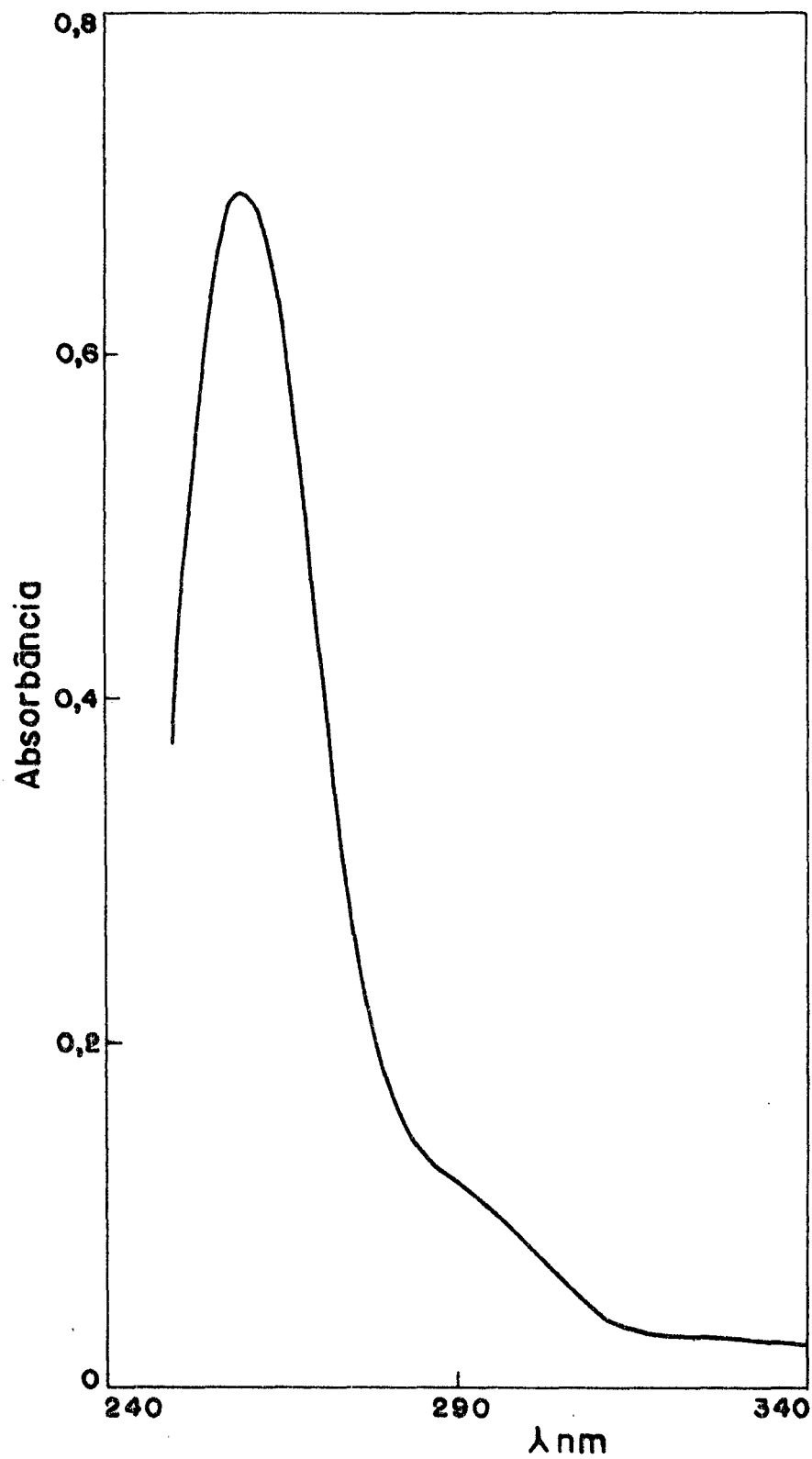


FIGURA 1 - Espectro U.V. de absorção de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $6,8 \times 10^{-5}$ M, em 1,4-dioxano, a 25°C .

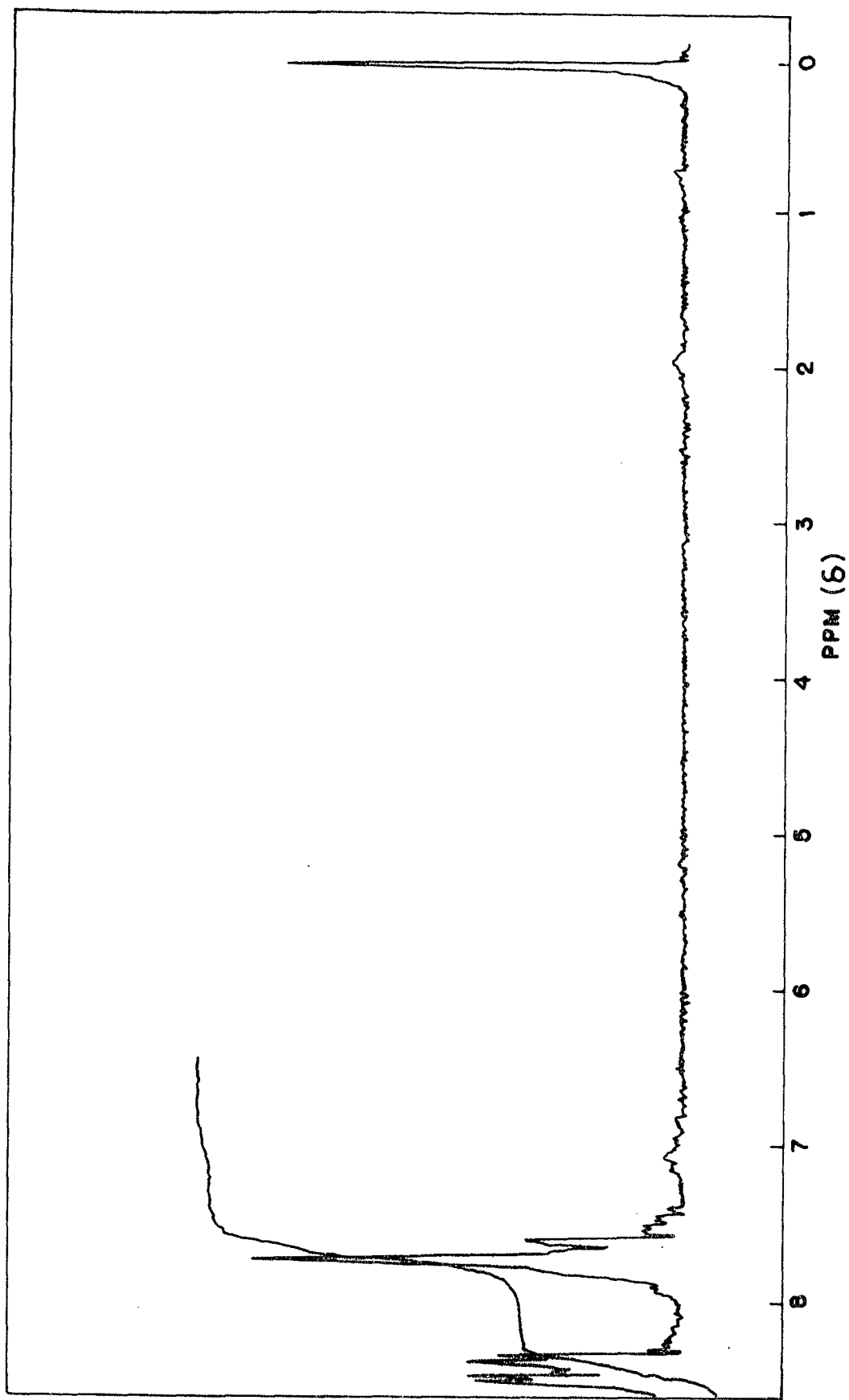


FIGURA 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona em CDCl_3 , usando TMS como padrão de referência.

no. Submeteu-se, então, a p-cloroacetofenona formada à cloração³⁹. A formação do produto foi acompanhada por cromatografia em fase gasosa.

O espectro UV do composto apresenta um máximo de absorção a $\lambda = 269$ nm, em 1,4-dioxano (Figura 3).

2.3.2 - Cinéticas

2.3.2.1 - Técnica de preparo de soluções

As soluções de etilamina em álcool e em 1,4-dioxano, foram preparadas por diluição a partir de soluções estoques, que foram padronizadas por titulação com ácido clorídrico tritisol, Merck, 0,1 e 1,0 normal, utilizando-se azul de bromotimol como indicador. Foram realizadas em média, três titulações para cada solução estoque. Os solventes utilizados foram purificados conforme especificação no item 2.1.1 deste trabalho.

2.3.2.2 - Estudo cinético

As constantes de velocidade para a decomposição dos compostos TCA e p-ClTCA foram determinados acompanhando-se o desaparecimento dos compostos em comprimentos de onda de 260 nm e 269 nm, respectivamente.

Foram realizadas corridas cinéticas para a reação de TCA com etilamina, em 1,4-dioxano, a 25°C; reações de TCA com metanol, etanol, p-propanol e n-butanol, na presença de etilamina, a 25°C. Os mesmos experimentos foram realizados para o p-ClTCA,

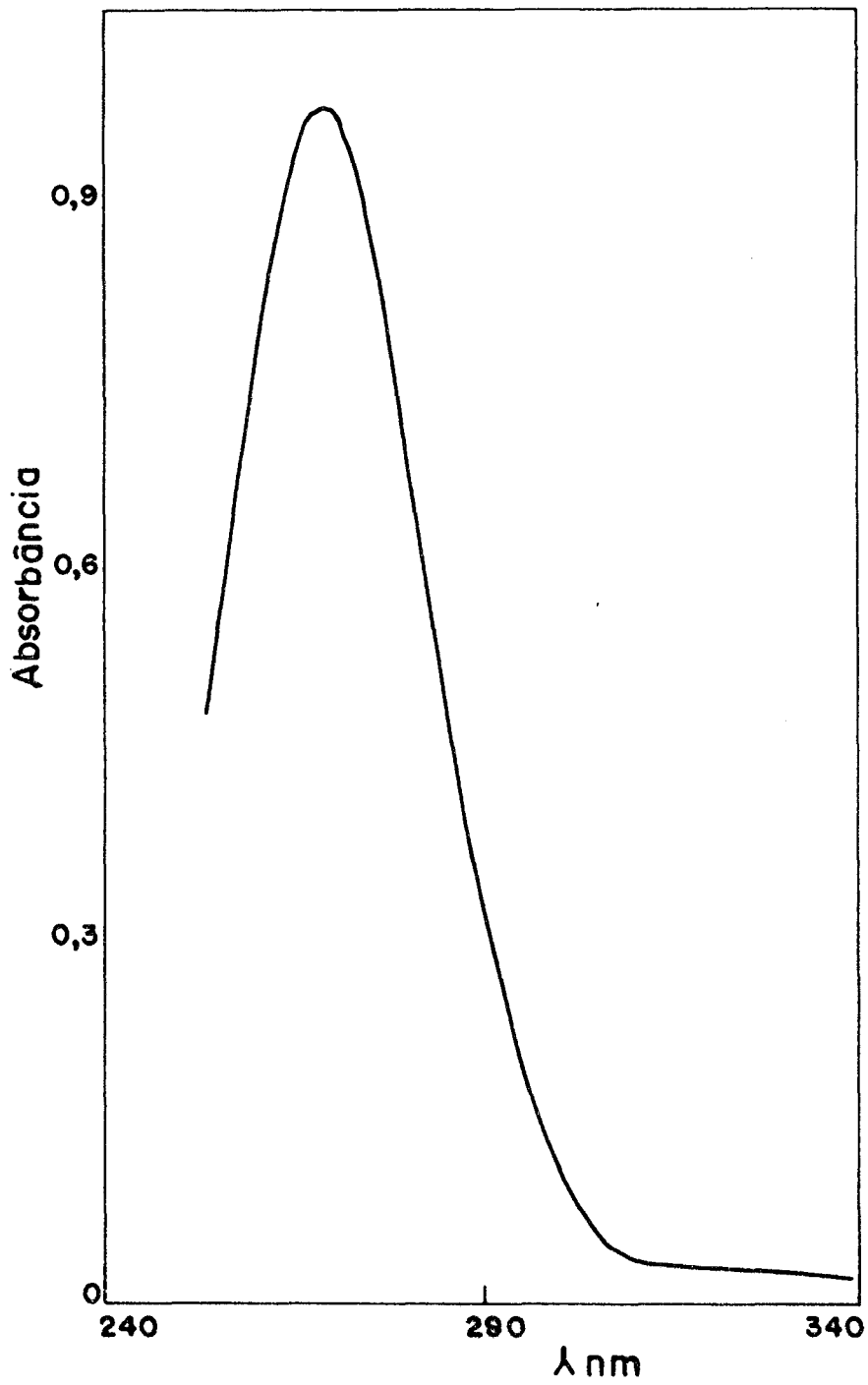


FIGURA 3 - Espectro U.V. de absorção de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,3 \times 10^{-5}$ M em 1,4-dioxano a 25°C.

com exceção da reação em 1,4-dioxano.

Todas as corridas cinéticas foram efetuadas em celas de quartzo, onde colocou-se 3,0 ml de solução de etilamina nos diferentes solventes, de concentração conhecida, adicionando-se depois de termostatizadas 20,0 μ l da solução estoque do substrato, cuja concentração era da ordem de 10^{-2} M. Como referência, utilizou-se solução de composição similar, exceto o substrato.

As corridas cinéticas das reações do TCA e p-ClTCA com álcool, em grande excesso, na presença de etilamina, possibilitou o tratamento dos dados obtidos, como sendo uma reação de pseudo primeira-ordem. Portanto, o gráfico de $\log(A_t - A_\infty)$ em função do tempo nos forneceu os valores de k_{obs} (Figura 4). Para as reações realizadas no aparelho de fluxo detido, foram obtidas curvas do tipo indicada na figura 5, cujo k_{obs} pode ser calculado pela equação 12:

$$\log \left[\log \left(\frac{V}{V_\infty} \right) \right] = -kt/2,303 + C \quad (12)$$

onde, V = diferença de voltagem entre 0 % de transmitância (R) e a voltagem correspondente aos pontos da curva num instante t;

V_∞ = diferença de voltagem entre 0 % de transmitância (R) e a voltagem observada para o tempo infinito da reação (∞).

Para fins de cálculos dos parâmetros termodinâmicos de ativação, foram realizadas corridas cinéticas para a reação do TCA com metanol na presença de etilamina a 20, 25, 30 e 35°C.

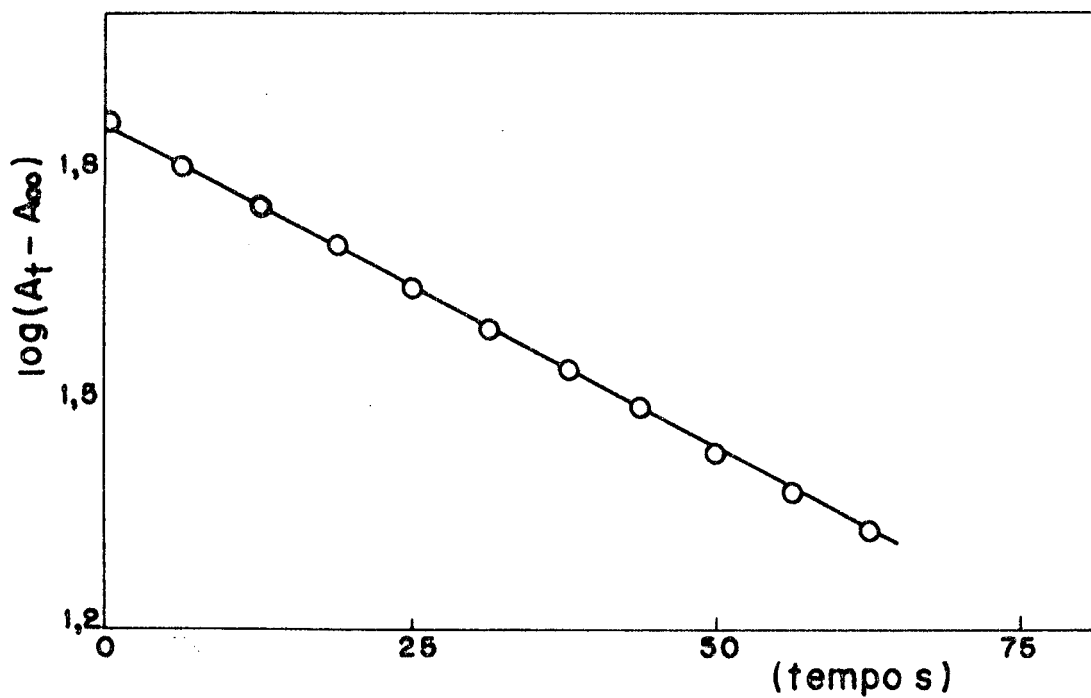


FIGURA 4 - Variação do logaritmo da absorvância num tempo t menos a absorvância a tempo infinito, em função do tempo, para a etanólise de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5}$ M, na presença de etilamina 2×10^{-3} M, a 25°C .

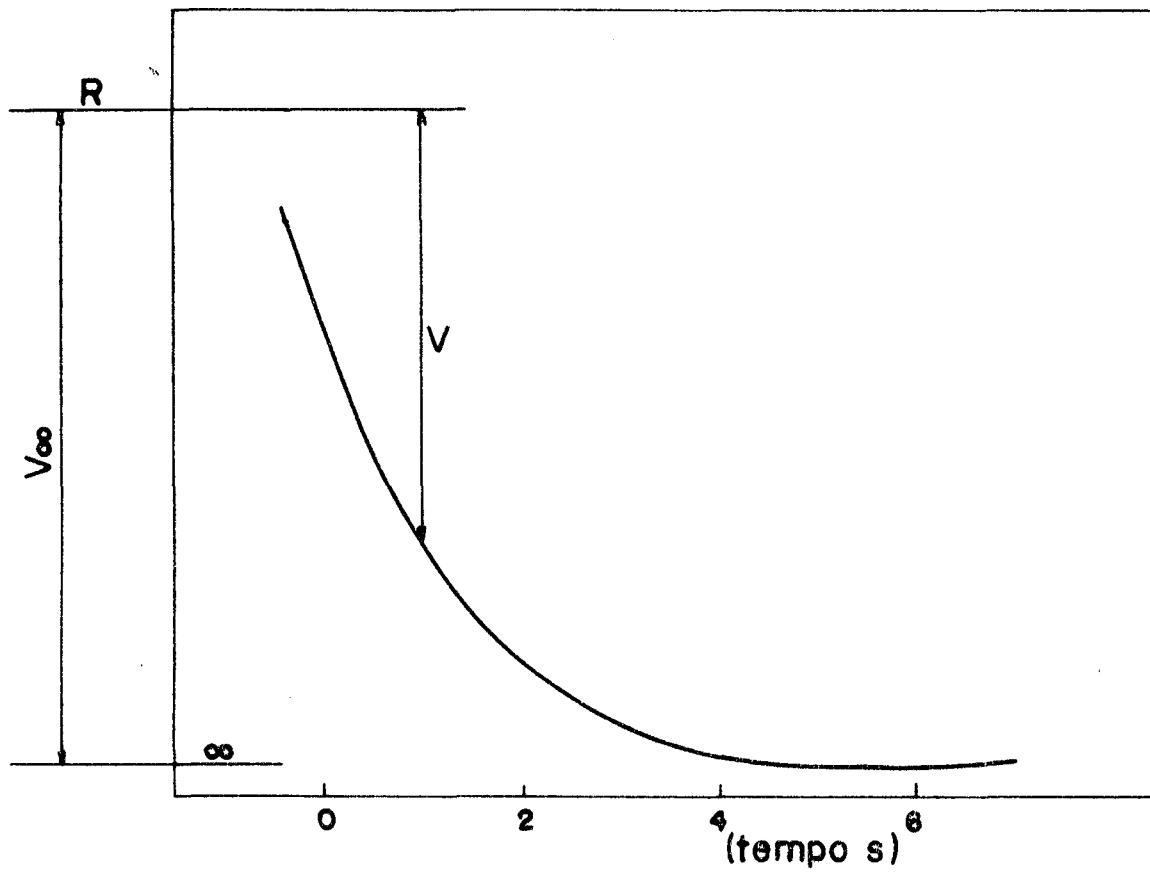


FIGURA 5 - Curva de voltagem em função do tempo, obtida para a etanólise de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona (100 μ l da solução estoque $1,0 \times 10^{-2}$), na presença de etilamina 0,1 M.

Preparou-se soluções de TCA e p-ClTCA em metanol, etanol, n-propanol e n-butanol, com concentrações conhecidas, na ordem de 2×10^{-2} M, e deixou-se reagir até a formação do hemiacetal. Uma vez formado, realizou-se corridas cinéticas, injetando-se 10,0 μ l destas soluções estoques em 3,0 ml de solução de etilamina nos álcoois correspondentes. As corridas cinéticas de TCA e p-ClTCA foram realizadas a um comprimento de onda de 230 nm e 238 nm, respectivamente. Estas mesmas soluções estoques foram utilizadas para determinação das constantes de equilíbrio (K_{eq}) para a formação dos hemiacetais, adicionando-se 20,0 μ l da solução do hemiacetal em 3,0 ml de solvente e medidas as absorvâncias. Para cada solução estoque foram realizadas três medidas e usando a lei de Lambert-Beer calculou-se a absorvidade molar para cada caso ⁴⁰.

2.4 - Caracterização dos Produtos de Reação

Utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa nas caracterizações dos produtos, utilizando-se padrões como referência (Tabela I).

Os espectros UV dos produtos das reações de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com álcoois, na presença de etilamina apresentam um máximo de absorção em $\lambda = 228,5$ nm para metanol, $\lambda = 229$ nm para etanol, $\lambda = 229,5$ nm para n-propanol, $\lambda = 229,5$ nm para n-butanol e uma região de estrutura fina na faixa de 240 \approx 280 nm. A figura 6 mostra o espectro para o produto da reação com metanol, sendo que os outros espectros são praticamente idênticos.

Os espectros UV dos produtos das reações de 2,2,2-tri

TABELA I - Caracterização dos produtos das reações de TCA por cromatografia gasosa.

COMPOSTO INJETADO	TEMPO DE RETENÇÃO NA COLUNA (s)	TEMPERATURA DA COLUNA
TCA em 1,4-dioxano..	142	172°C
Produto da reação de TCA em C ₂ H ₅ NH ₂ em dioxano.....	204	172°C
N-etilbenzamida em CCl ₄ (padrão).....	205	172°C
TCA em 1,4-dioxano..	170	170°C ^a
Produto da reação de 0,5 ml TCA em 1,4-dioxano 10 ⁻² M com 2,0 ml de solução 4 x 10 ⁻² M de C ₂ H ₅ NH ₂ em CH ₃ OH.....	55	170°C ^a
Benzoato de metila (padrão).....	55	170°C ^a

a - Vaporizador e detector a 220°C.

cloro-1-(p-clorofenil) etanona com álcoois, na presença de etilamina apresentam um máximo de absorção de $\lambda = 238$ nm para a reação com metanol, $\lambda = 238$ nm para etanol, $\lambda = 239$ nm para n-propanol e $\lambda = 239$ nm para n-butanol e uma região de estrutura fina na região de $250 \approx 290$ nm (ver Figura 7).

Reagindo-se metóxido de sódio em metanol com TCA e p-ClTCA, foram obtidos espectros idênticos àqueles apresentados nas figuras 6 e 7, respectivamente.

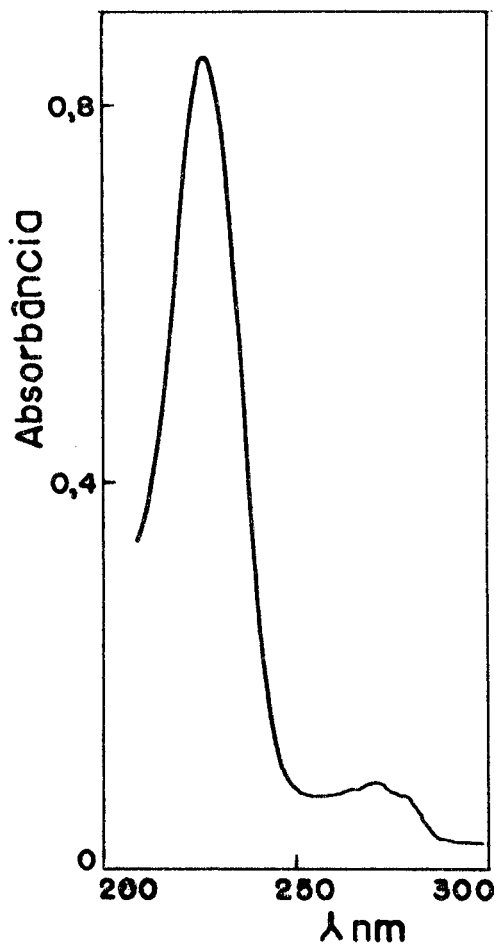


FIGURA 6 - Espectro U.V. do produto da reação de 2,2,2-tri-cloro-1-feniletanona $6,8 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina $1,25 \times 10^{-3}$ M, a 25°C .

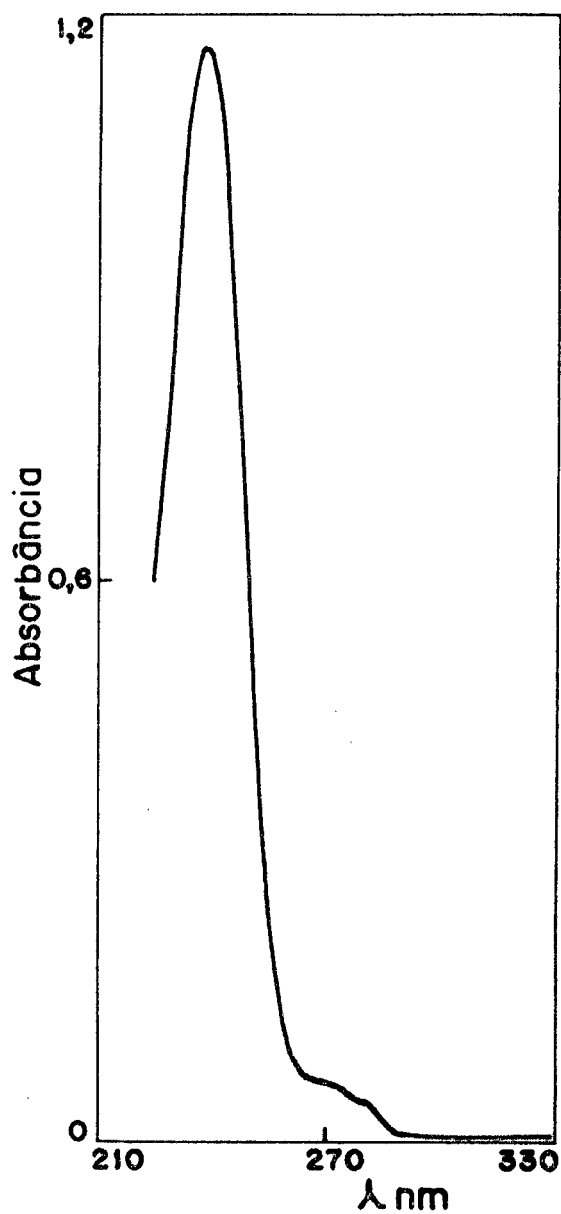


FIGURA 7 - Espectro U.V. do produto da reação de 2,2,2-tri-cloro-1-(p-clorofenil)-etanona $7,03 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina $1,25 \times 10^{-3}$ M, a 25°C .

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Evidências da Formação do Hemicetal

A reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, a baixas concentrações de etilamina ($3,33 \times 10^{-4}$ M), acompanha da espectroscopicamente, procede através do desaparecimento da banda K de absorção do TCA ($\lambda = 258,5$ nm) e é acompanhada pelo aparecimento de uma banda de absorção em $\lambda = 218$ nm, que a seguir desaparece, para dar lugar à formação de uma banda de absorção em $\lambda = 228$ nm. A figura 8 mostra a sequência de espectros UV obtidos a diferentes tempos de reação.

O produto final da reação correspondente ao composto benzoato de metila (vide figura 6) e o intermediário formado, provavelmente, é o hemicetal correspondente.

Quando se realiza uma reação semelhante com 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com metanol, na presença de etilamina ($2,0 \times 10^{-4}$ M), observa-se um comportamento semelhante, ou seja, inicialmente desaparece a banda em $\lambda = 269$ nm (banda K característica de cetona conjugada ao anel) para aparecer uma banda em $\lambda = 224,5$ nm que é substituída a seguir por uma banda em $\lambda = 238$ nm, que corresponde ao p-clorobenzoato de metila (Fig.9).

À concentrações maiores de etilamina não é possível detectar o hemicetal intermediário e a banda de absorção do éster aparece simultaneamente com o desaparecimento do TCA ou p-ClTCA.

O esquema 7 é consistente com os dados experimentais apresentados anteriormente:

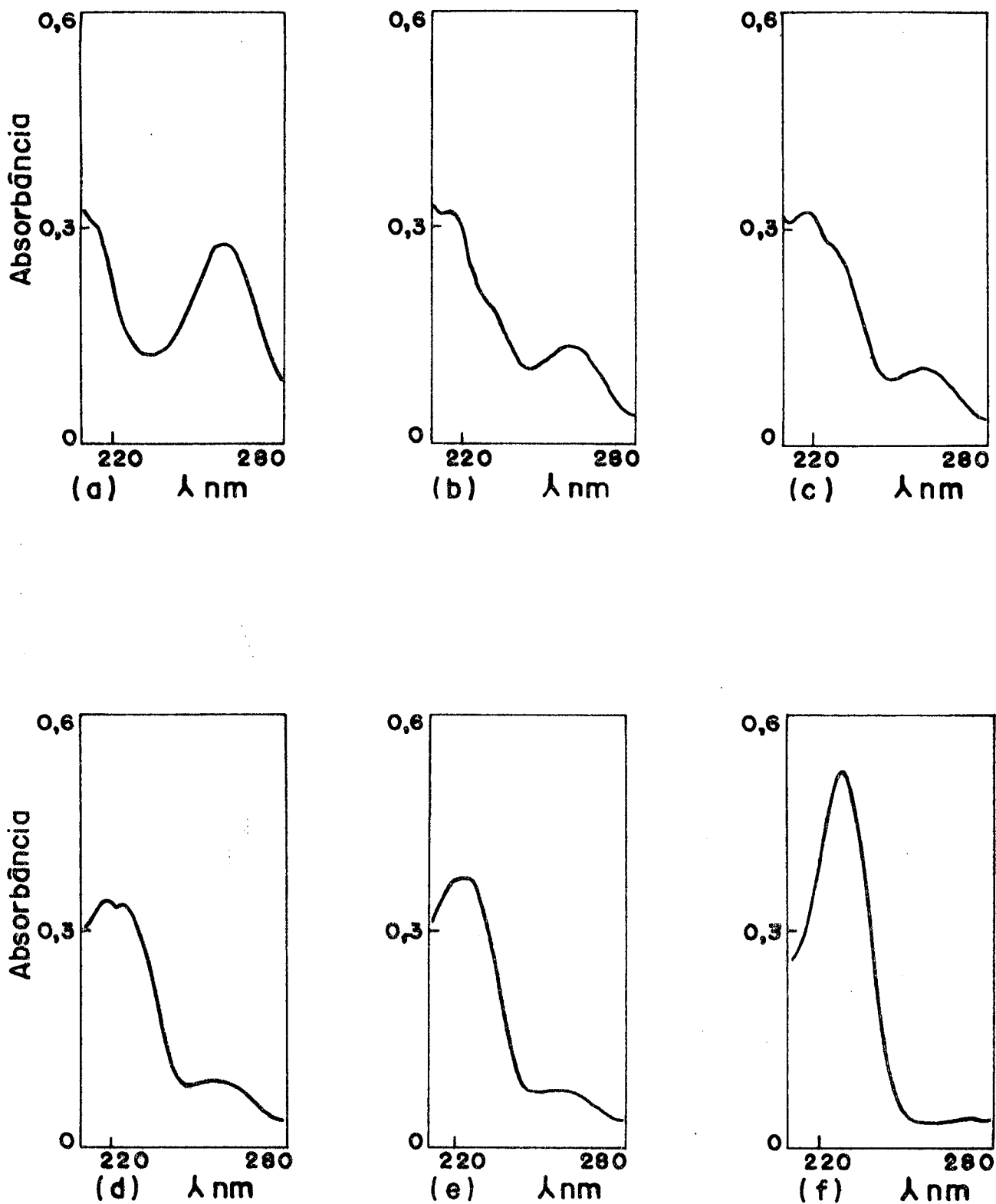


FIGURA 8 - Espectros U.V. da marcha da reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $3,25 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina $3,3 \times 10^{-4}$ M, a 25°C .

- a) $t = t_0$; b) $t = 5s$; c) $t = 12s$;
 d) $t = 17s$; e) $t = 22s$; f) $t = 27s$.

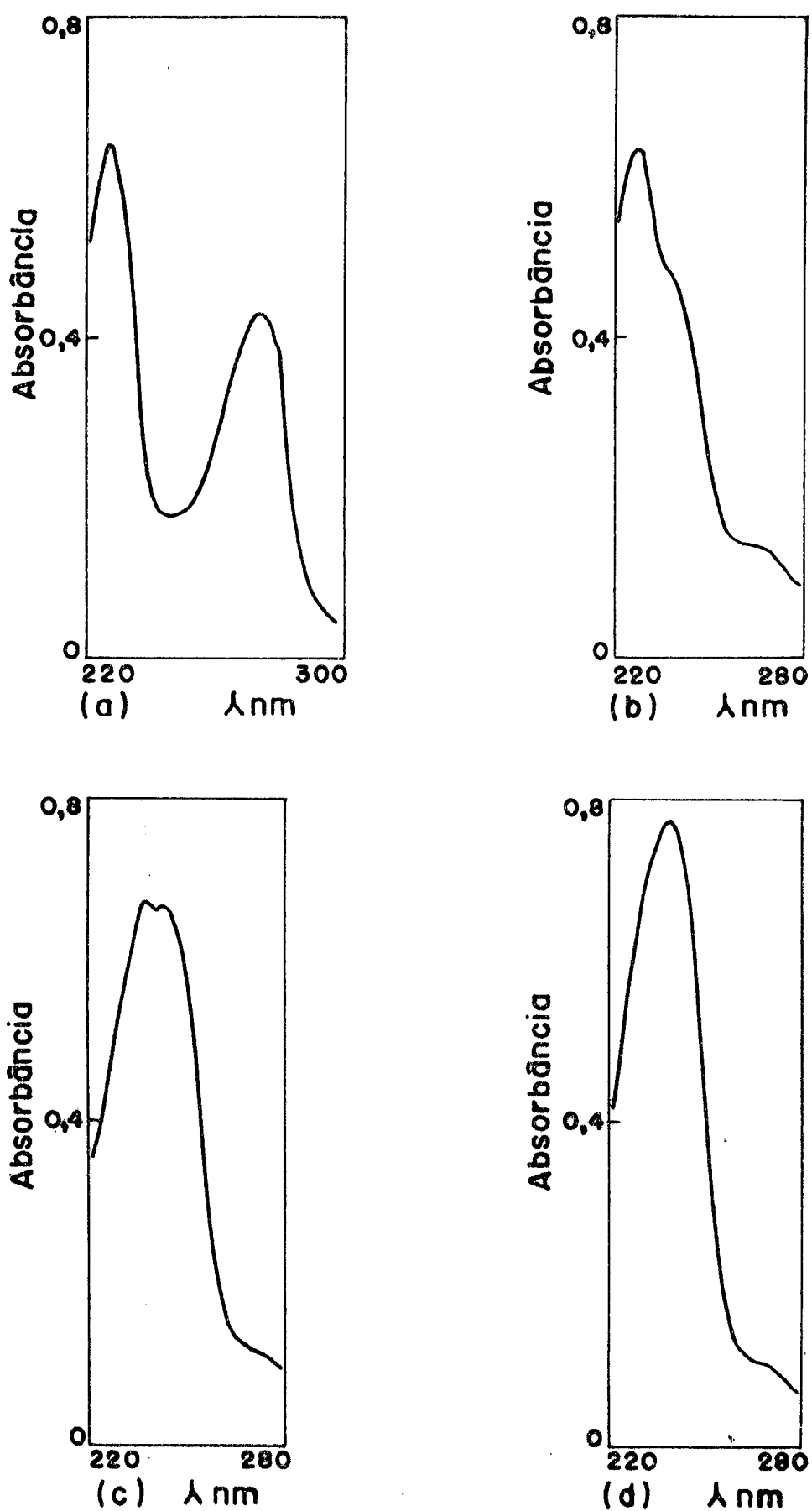
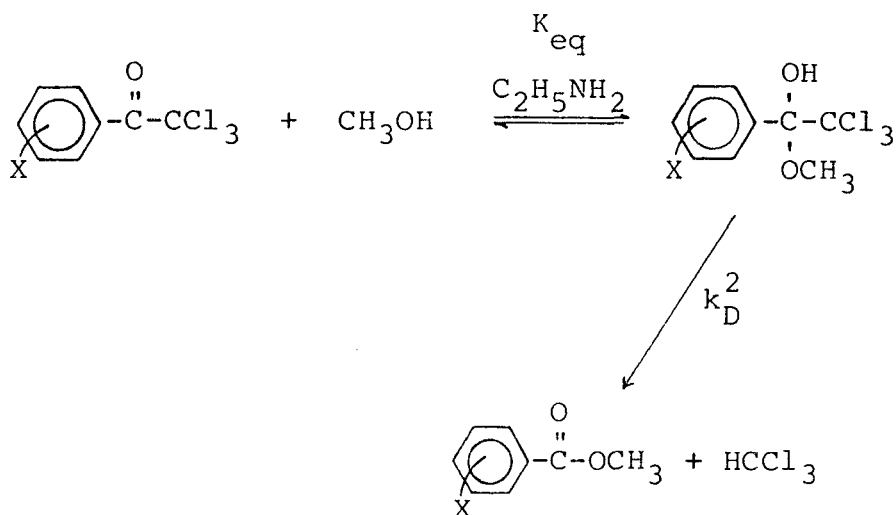


FIGURA 9 - Espectros U.V. da marcha da reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,0 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina $2,0 \times 10^{-4}$ M, a 25°C .

a) $t = t_0$; b) $t = 5,0s$; c) $t = 10s$; d) $t = 15s$.



Esquema 7

As reações de TCA e p-ClTCA usando etanol, n-propanol e n-butanol como solvente na presença de etilamina, também dão lugar a formação do éster como produto.

O intermediário formado nas reações das cetonas com os diferentes álcoois, ainda que mostrem um espectro típico na região do ultravioleta, quando analisado por cromatografia em fase gasosa, mostram somente a presença de cetona não hemicetalizada, o que é um comportamento característico de uma reação reversível de hemicetalização.

Grupos ou átomos aceptores de elétrons ligados ao carbono adjacente à carbonila, podem estabilizar o hemicetal formado, em meio ácido ou neutro, e desde que a formação dos correspondentes cetais de TCA e p-ClTCA não ocorrem, provavelmente devido a razões estéricas, determinou-se a constante de equilíbrio para a reação de hemicetalização no esquema 7, na presença de HCl 10^{-2} M. Amostras de TCA e p-ClTCA foram refluxadas com metanol anidro por 48 horas na presença de HCl 3,0 M e não formaram os cetais correspondentes. De fato, quando a mistura rea

cional é tratada com metóxido de sódio em metanol, o éster correspondente se forma imediatamente em quantidade estequiométrica.

A figura 10 mostra uma sequência de espectros em função do tempo, para a reação de hemicetalização de p-ClTCA com metanol. A medida que transcorre a reação, diminui a absorbância no comprimento de onda de 269 nm e aumenta a banda de 224 nm até atingir o equilíbrio, que permanece, a menos que se adicione pequena quantidade de base, para formar o éster correspondente a $\lambda = 238$ nm. As figuras 11 e 12 mostram os diferentes espectros obtidos para as reações de hemicetalização de TCA e p-ClTCA com os diferentes álcoois.

Utilizando-se os valores das absorptividades molares de TCA e p-ClTCA, em 1,4-dioxano, como valores de absorptividades molares de cetonas não hemicetalizadas ($a_{m(\text{CO})}$) e os valores das absorptividades molares dos compostos triclorometilfenil carbinol e p-clorofenil-triclorometil carbinol ³² como estimativa dos valores de absorptividades molares para os hemicetais puros, e ainda, usando os valores das absorptividades molares das misturas em equilíbrio (cetonas \rightleftharpoons hemicetal), determinados experimentalmente (Tabela II), torna-se possível determinar as constantes de equilíbrio de hemicetalização usando a equação 13:

$$K_h = [\text{ROH}] \cdot K_{\text{eq}} = \frac{a_{m(\text{CO})} - a_{m(\text{mistura})}}{a_{m(\text{mistura})} - a_{m(\text{hemicetal})}} \quad (13)$$

Os valores das constantes de equilíbrio para a reação de hemicetalização estão relacionados na tabela III e como pode

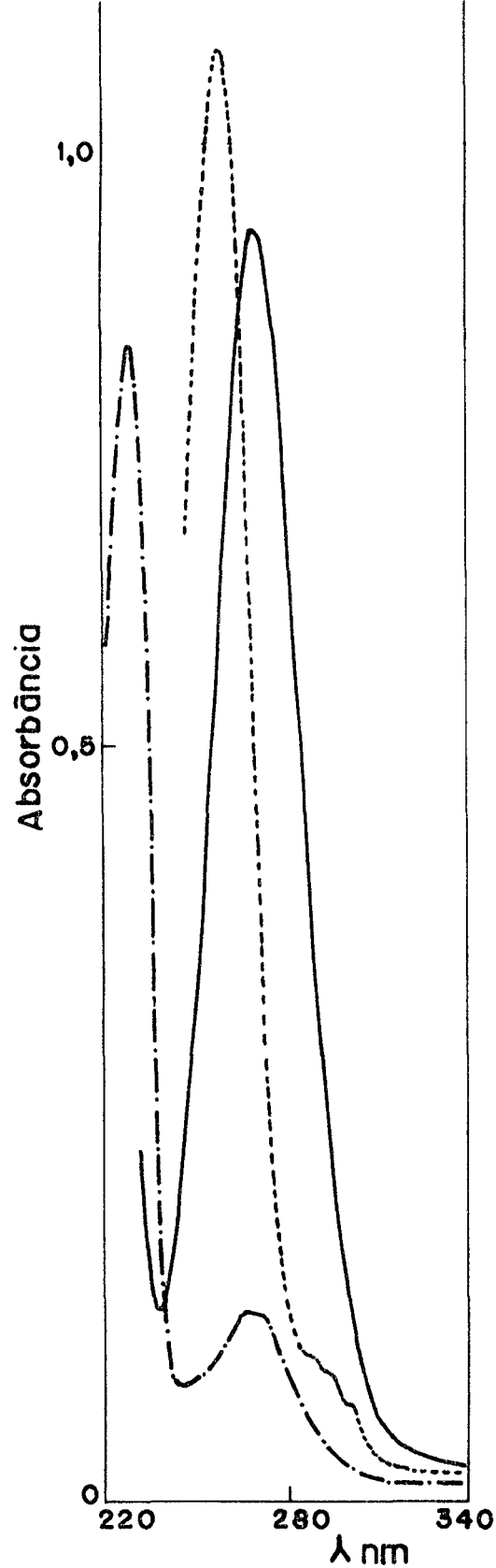


FIGURA 10 - Espectro U.V. da reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com metanol a 25°C.

(—) - p-1TCA $7,03 \times 10^{-5}$ M em 3,0 ml de metanol a tempo zero da reação;

(- - -) - formação do hemicetal;

(- · - · -) - produto formado após adição de base.

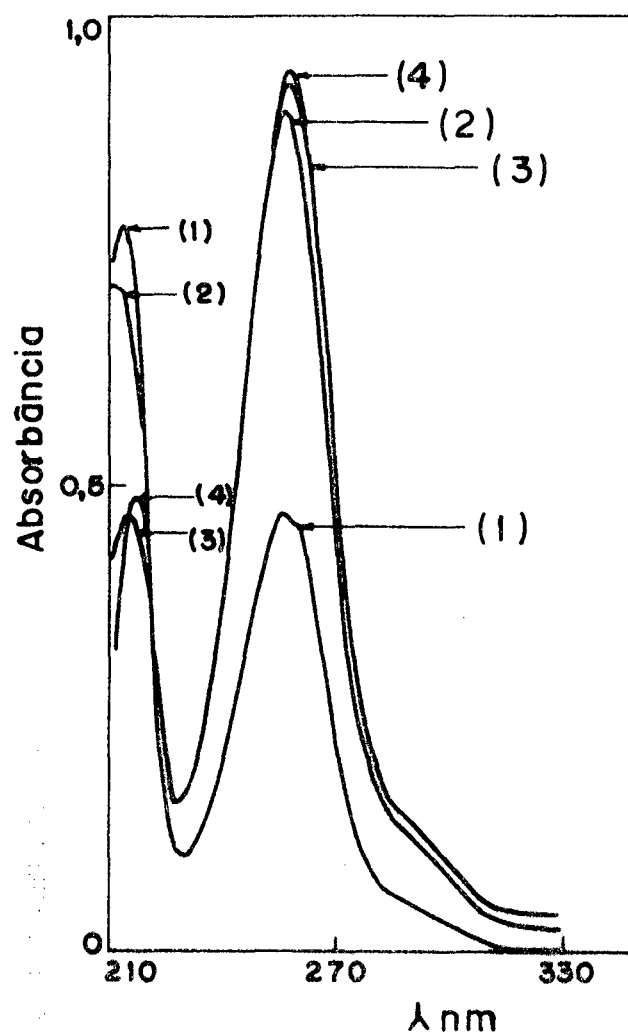


FIGURA 11 - Espectro U.V. da mistura de equilíbrio TCA \rightleftharpoons hemiacetal para os diversos álcoois.

- (1) - metanol;
- (2) - etanol;
- (3) - n-propanol;
- (4) - n-butanol.

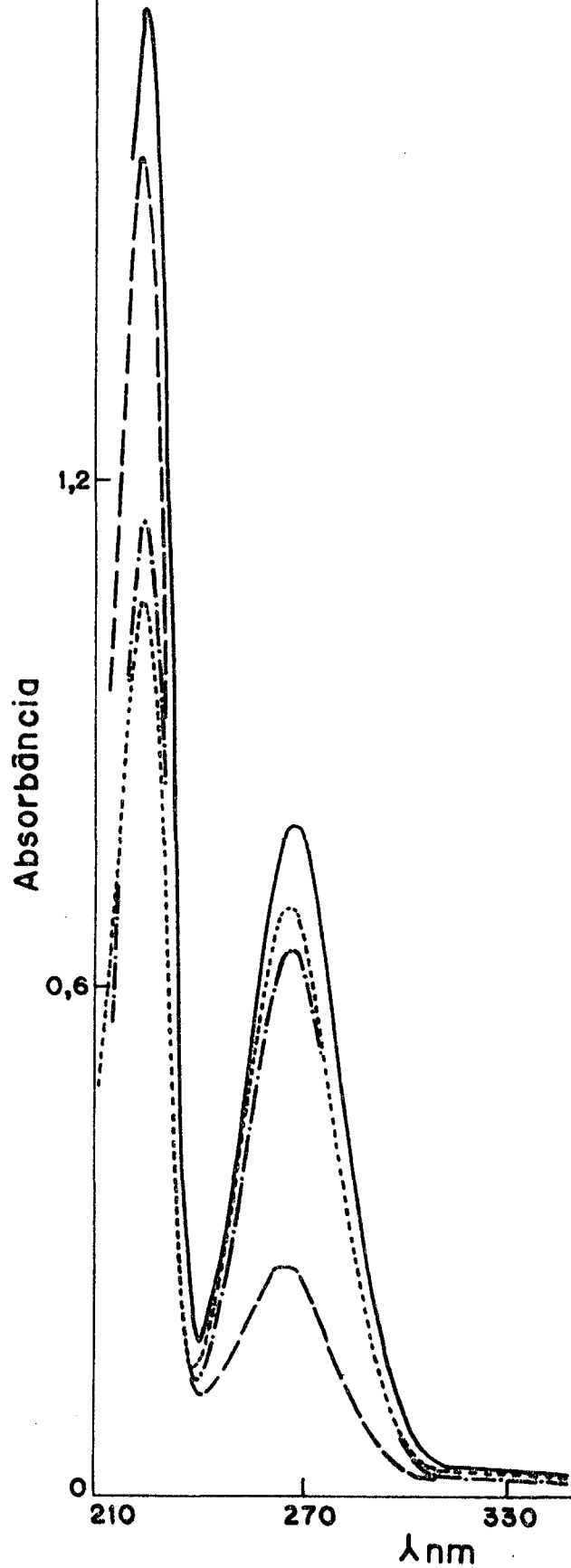
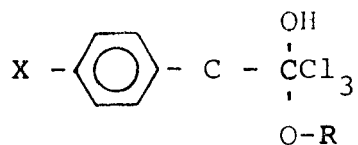


FIGURA 12 - Espectro U.V. da mistura em equilíbrio $p\text{-ClTCA} \rightleftharpoons$ hemiacetal para os diversos álcoois.

- (---) - metanol;
- (—) - etanol;
- (.....) - n-propanol;
- (-.-.-) - n-butanol.

TABELA II - Absortividades molares das misturas em equilíbrio (cetona-hemicetal) de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona.



X = H		X = Cl	
R	$a_m(\lambda = 258,5 \text{ nm})$	R	$a_m(\lambda = 269 \text{ nm})$
CH ₃	3489	CH ₃	1734
C ₂ H ₅	6980	C ₂ H ₅	4118
n-C ₃ H ₇	7035	n-C ₃ H ₇	4467
n-C ₄ H ₉	7004	n-C ₄ H ₉	4145

a_m TCA/1,4-dioxano: 9844

a_m p-ClTCA/1,4-dioxano: 13312

a_m triclorometilfenilcarbinol: 396

a_m p-clorofeniltriclorometilcarbinol: 428

TABELA III - Constantes de equilíbrio para a reação de hemiceta
lização de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-
tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com diferentes
álcoois a 25°C.

ROH	α	β	TCA		p-ClTCA	
			K_h	K_{eq}	K_h	k_{eq}
CH ₃ OH	0,99	0,62	2,08	(0,083) ^a	8,86	(0,36) ^a
C ₂ H ₅ OH	0,85	0,77	0,43	(0,025) ^a	2,49	(0,15) ^a
n-C ₃ H ₇ OH	0,76		0,42	(0,031) ^a	2,19	(0,16) ^a
n-C ₄ H ₉ OH	0,71	0,85	0,43	(0,039) ^a	2,47	(0,23) ^a

a - Constantes de equilíbrio expressa em unidade M^{-1} e corres-
ponde a $K_{eq} = K_h / [ROH]$.

$$[CH_3OH] = 24,7 \text{ M}$$

$$[C_2H_5OH] = 17,2 \text{ M}$$

$$[nC_3H_7OH] = 13,4 \text{ M}$$

$$[nC_4H_9OH] = 10,9 \text{ M}$$

ser visto, a introdução do átomo de cloro em posição para, faz com que o equilíbrio se desloque em favor do hemicetal. A diminuição do valor da constante de hemicetalização quando metanol é substituído por etanol ou n-propanol ou n-butanol, deve estar relacionada com o maior impedimento estérico que ocorre com álcoois de cadeia maiores e que certamente resultam num hemicetal com um maior grau de tensão e conseqüentemente diminuição de estabilidade.

Os valores entre parênteses incluídas na tabela III correspondem as constantes de equilíbrio corrigidas pela concentração do álcool, e neste caso, pode ser visto que: $K_{eq}(n\text{-butanol}) > K_{eq}(n\text{-propanol}) > K_{eq}(\text{etanol})$. Desde que o carbono-2 do álcool deve ser o causador da maior tensão (quando comparados com metanol), a ordem de constantes de equilíbrio observadas deve, então, estar relacionada com o aumento da basicidade dos álcoois. Os valores de α e β na escala de Taft ^{41, 42} para metanol, etanol, n-propanol e n-butanol estão incluídos na tabela III, e claramente indicam que a ordem de acidez é $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, enquanto que os valores de β indicam que a ordem de basicidade é $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH}$, portanto em ambas as escalas indicam que em termos de basicidade os álcoois de cadeias maiores terão uma reação de formação de hemicetal mais favorável.

Quando a reação de TCA e do hemicetal do TCA são estudadas na presença de etilamina, a diferentes concentrações, pode-se observar que a constante de velocidade para a formação do éster a partir do hemicetal é idêntica, dentro das margens de erro experimental, com a constante de velocidade medida para a reação

a partir do TCA não hemicetalizado (Tabela IV). Resultados idênticos são obtidos quanto à reatividade do p-ClTCA comparada com a do hemicetal correspondente (Tabela V).

Os dados experimentais das tabelas IV e V indicam, claramente, que nas condições experimentais do presente trabalho, a decomposição do hemicetal intermediário é a etapa limitante da velocidade da reação.

3.2 - Alcoólise de 2,2,2-Tricloro-1-ariletanonas

Pode parecer estranho que na reação de TCA com etilamina em álcool, a etilamina funcione como catalisador e não como uma espécie nucleofílica, no entanto, verifica-se que o éster é o único produto formado na reação.

Quando a reação de TCA com etilamina é realizada em solventes apróticos, observa-se que ocorre o ataque nucleofílico da etilamina sobre a carbonila formando a N-etilbenzamida. Alguns dados cinéticos para a reação de TCA com etilamina em 1,4-dioxano, a 25°C, estão incluídos na tabela VI (Figura 13). A reação é de segunda ordem com respeito à concentração de etilamina ($k^3 = 437 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$), o qual sugere que a adição da etilamina ou que a decomposição de algum estado tetraédrico intermediário é susceptível à catálise básica.

As tabelas VII à X mostram os dados cinéticos obtidos para a reação de TCA com metanol, na presença de diferentes concentrações de etilamina a 20, 25, 20 e 35°C.

Na figura 14 estão representados os valores de k_{obs} em função da concentração de etilamina, e em todos os casos ob

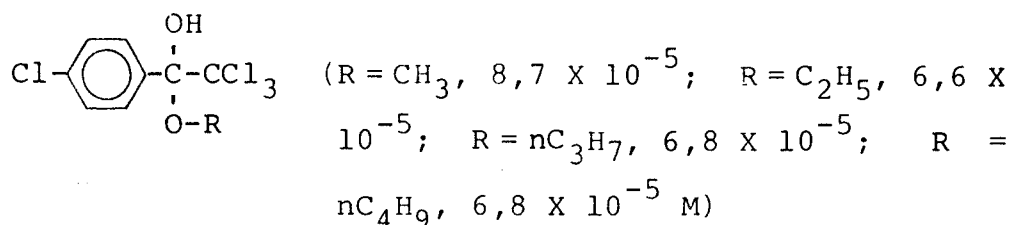
TABELA IV - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para as reações dos hemicetais do TCA ($6,5 \times 10^{-5}$ M) com diversos álcoois, na presença de etilamina, a 26°C .

ROH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\lambda = 230 \text{ nm}$	$\lambda = 260 \text{ nm}$
		$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
		a	b
CH_3OH	$1,25 \times 10^{-3}$	54,5	51,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$8,50 \times 10^{-4}$	1,47	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$8,50 \times 10^{-3}$	14,6	13,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$8,50 \times 10^{-2}$	164	155
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$8,50 \times 10^{-2}$	53,1	53,4
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$8,50 \times 10^{-2}$	39,2	37,2

a - Corridas cinéticas realizadas a $\lambda = 230 \text{ nm}$, adicionando-se $10,0 \mu\text{l}$ de solução de hemicetal em $3,0 \text{ ml}$ de solução de etilamina nas concentrações e solventes indicadas, a 26°C .

b - Corridas cinéticas a $\lambda = 260 \text{ nm}$ para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $6,84 \times 10^{-5} \text{ M}$ com os diferentes álcoois, na presença de etilamina, a 26°C .

TABELA V - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para as reações dos hemicetais do p-ClTCA com os diversos álcoois, na presença de etilamina, a 26°C.



ROH	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] \text{M}$	$\lambda = 238 \text{ nm}$	$\lambda = 269 \text{ nm}$
		$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
		a	b
CH ₃ OH	$1,25 \times 10^{-3}$	156	165
C ₂ H ₅ OH	$8,50 \times 10^{-3}$	65,2	69,1
C ₃ H ₇ OH	$1,00 \times 10^{-2}$	41,3	41,8
C ₄ H ₉ OH	$8,50 \times 10^{-2}$	179	208

a - Corridas cinéticas realizadas adicionando-se 10,0 µl de solução do hemicetal em 3,0 ml de solução de etilamina nos álcoois correspondentes, nas concentrações indicadas, a 26°C.

b - Corridas cinéticas a $\lambda = 269 \text{ nm}$ para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil)-etanona $7,26 \times 10^{-5} \text{ M}$ com os diferentes álcoois, na presença de etilamina, a 26°C.

TABELA VI - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $6,7 \times 10^{-5}$ M com etilamina, em 1,4-dioxano, a 25°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$1,17 \times 10^{-2}$	0,83
$2,34 \times 10^{-2}$	3,13
$4,68 \times 10^{-2}$	10,9
$4,94 \times 10^{-2}$	12,9
$5,93 \times 10^{-2}$	17,7
$9,88 \times 10^{-2}$	46,8
$1,18 \times 10^{-1}$	64,6
$1,38 \times 10^{-1}$	89,4
$1,58 \times 10^{-1}$	116
$1,78 \times 10^{-1}$	141

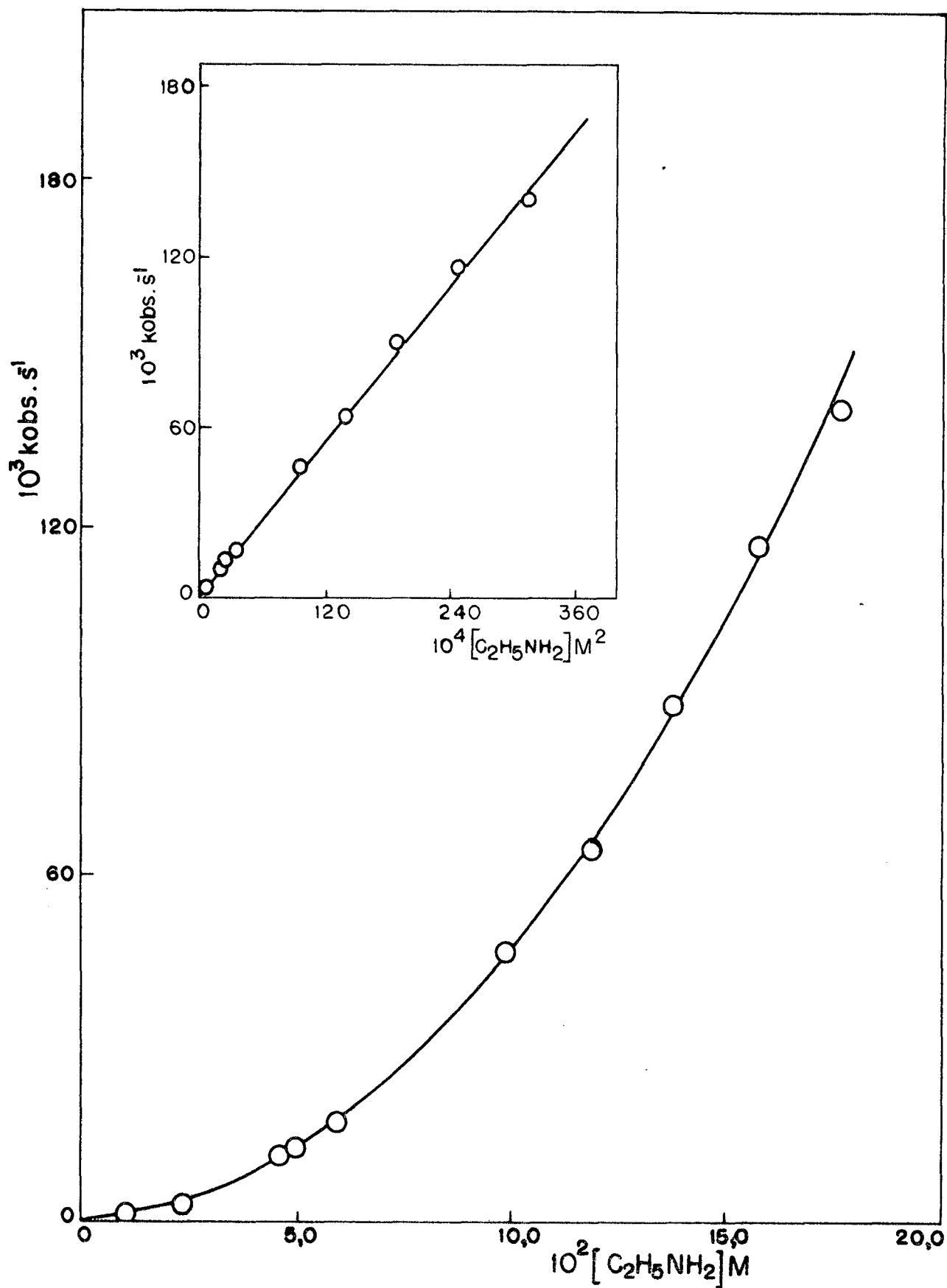


FIGURA 13 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $6,7 \times 10^{-5} M$ com etilamina a diferentes concentrações em 1,4-dioxano, a $25^{\circ}C$.

TABELA VII - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações a 20°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$9,70 \times 10^{-4}$	22,0
$2,07 \times 10^{-3}$	37,5
$3,00 \times 10^{-3}$	53,9
$3,90 \times 10^{-3}$	73,9
$5,00 \times 10^{-3}$	77,0
$5,80 \times 10^{-3}$	92,4
$6,80 \times 10^{-3}$	105
$7,79 \times 10^{-3}$	118
$1,04 \times 10^{-2}$	134
$1,17 \times 10^{-2}$	151
$1,66 \times 10^{-2}$	196

TABELA VIII - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$9,70 \times 10^{-4}$	27,7
$1,95 \times 10^{-3}$	58,3
$3,10 \times 10^{-3}$	74,9
$4,87 \times 10^{-3}$	107
$5,84 \times 10^{-3}$	116
$9,74 \times 10^{-3}$	163
$1,45 \times 10^{-2}$	220
$1,66 \times 10^{-2}$	266
$2,25 \times 10^{-2}$	383
$2,70 \times 10^{-2}$	441

TABELA IX - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 30°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$9,70 \times 10^{-4}$	26,7
$1,95 \times 10^{-3}$	56,9
$3,01 \times 10^{-3}$	87,2
$3,83 \times 10^{-3}$	103
$4,14 \times 10^{-3}$	112
$4,87 \times 10^{-3}$	129
$5,17 \times 10^{-3}$	152
$7,28 \times 10^{-3}$	173
$8,38 \times 10^{-3}$	213
$1,05 \times 10^{-2}$	248
$1,25 \times 10^{-2}$	273

TABELA X - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 35°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$9,70 \times 10^{-4}$	33,6
$1,95 \times 10^{-3}$	69,3
$3,10 \times 10^{-3}$	98,7
$3,89 \times 10^{-3}$	139
$5,02 \times 10^{-3}$	165
$5,84 \times 10^{-3}$	176
$7,24 \times 10^{-3}$	212
$8,39 \times 10^{-3}$	255
$1,05 \times 10^{-2}$	291

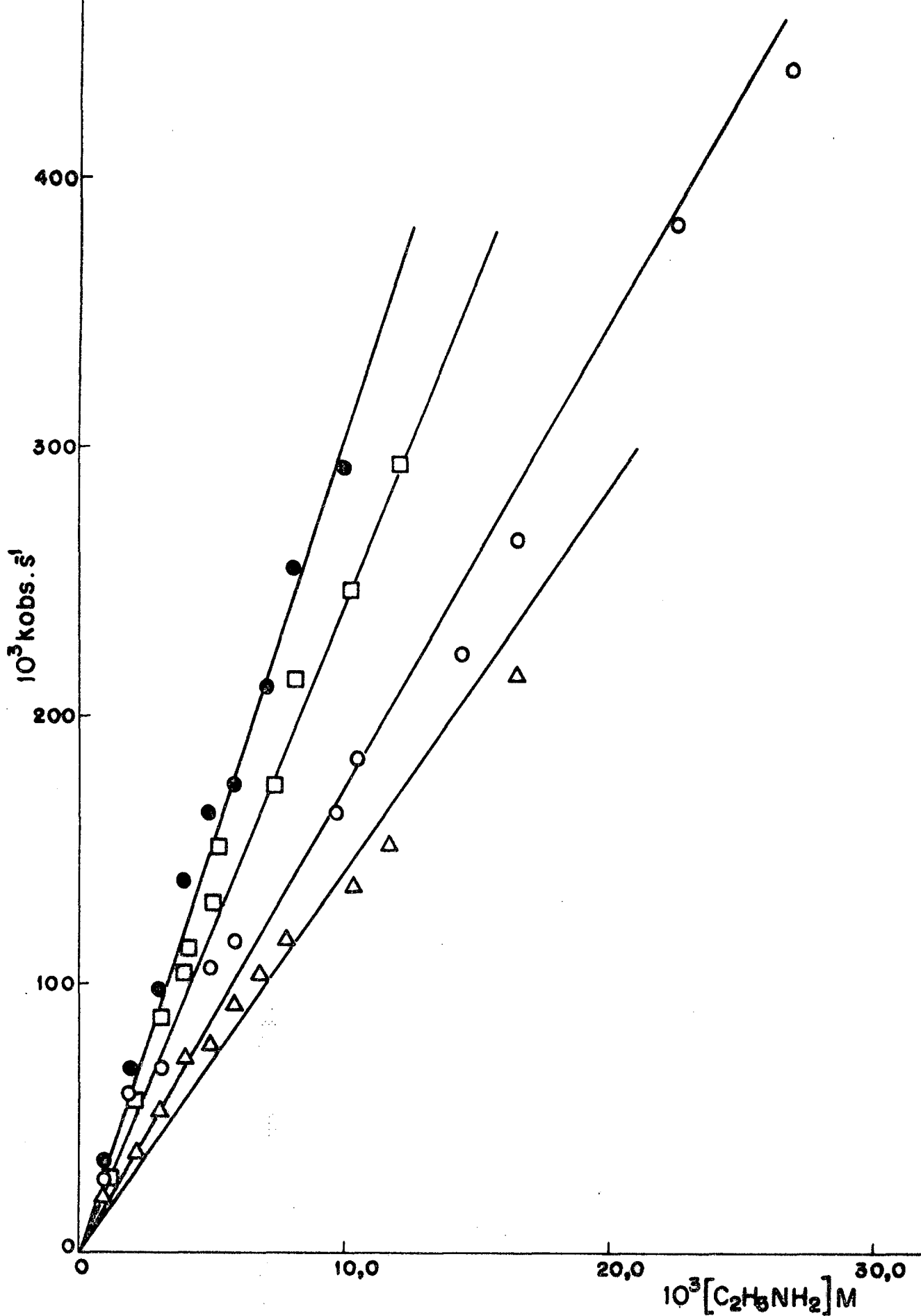


FIGURA 14 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5} M$ com metanol a diferentes concentrações de etilamina a $20^\circ C$ (Δ), $25^\circ C$ (O), $30^\circ C$ (\square) e $35^\circ C$ (\bullet).

servou-se uma relação linear entre k_{obs} e a concentração de base permitindo o cálculo da constante de velocidade de segunda ordem para catálise por etilamina, segundo a equação 14:

$$k_{\text{obs}} = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$$

Graficando o logarítmo natural das constantes de velocidade de segunda ordem (Tabela XI) versus o inverso da temperatura absoluta, obtém-se uma relação linear e os valores dos parâmetros de ativação calculados a partir desta dependência linear estão contidos, também na tabela XI.

O sinal da entropia de ativação é consistente com uma reação do tipo bimolecular, no qual aumenta o grau de ordem ao atingir o estado de transição.

Comparando os parâmetros de ativação obtidos no presente trabalho com aqueles reportados para a decomposição catalisada por hidróxido para a 2,2,2-tricloro-1-feniletanona³² ($\Delta H^\ddagger = 14,49$ Kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -9,9$ u.e. e $\Delta G^\ddagger = 17,44$ Kcal/mol) podemos concluir que o ΔH^\ddagger indica que na decomposição dos hemiacetais a quebra da ligação carbono-carbono é mais facilitada do que no caso do hidrato do TCA. É um resultado razoável em termos da maior tensão estérica entre o grupo de saída (CCl_3) e os outros grupos ligados ao carbono central, causada pela introdução do grupo OR para a formação do hemiacetal.

As tabelas XII a XIV contêm os resultados cinéticos obtidos para as reações de TCA com etanol, n-propanol e n-butanol, na presença de etilamina, a 25°C. Obteve-se relações lineares entre k_{obs} e a concentração de etilamina (Figuras 15 a 17)-

TABELA XI - Constantes de velocidade de segunda ordem e parâmetros de ativação para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona com metanol, na presença de etilamina.

TEMPERATURA	$k^2, M^{-1} \cdot s^{-1}$
20°C	10,9
25°C	15,4
30°C	21,5
35°C	27,1

$$E_a = 10,89 \pm 1,54 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 10,30 \pm 1,54 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -18,5 \pm 5,2 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^\ddagger = 15,82 \text{ Kcal/mol}$$

TABELA XII - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com etanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$6,90 \times 10^{-3}$	12,4
$9,20 \times 10^{-3}$	16,9
$1,15 \times 10^{-2}$	19,8
$2,30 \times 10^{-2}$	44,0
$3,45 \times 10^{-2}$	64,5
$4,60 \times 10^{-2}$	79,2
$5,75 \times 10^{-2}$	107
$6,48 \times 10^{-2}$	113
$8,64 \times 10^{-2}$	231
$1,51 \times 10^{-1}$	347
$2,50 \times 10^{-1}$	461

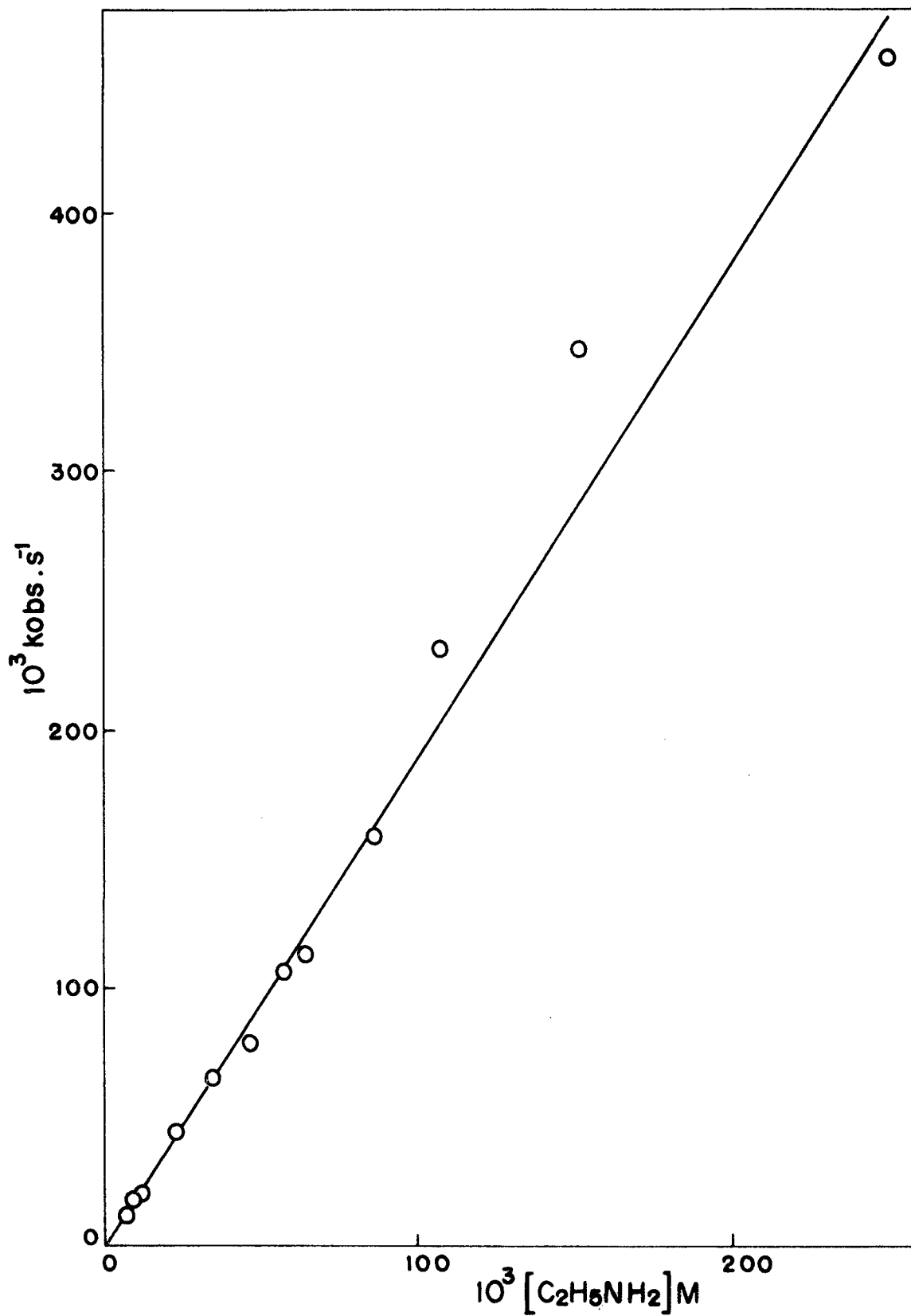


FIGURA 15 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-fenil_letanona $7,28 \times 10^{-5} M$ com etanol a diferentes concentrações de etilamina a $25^\circ C$.

TABELA XIII - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com n-propanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C .

$ \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 $ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$6,54 \times 10^{-3}$	4,23
$1,09 \times 10^{-2}$	6,30
$2,18 \times 10^{-2}$	13,8
$3,27 \times 10^{-2}$	17,5
$4,36 \times 10^{-2}$	23,1
$5,45 \times 10^{-2}$	27,7
$7,63 \times 10^{-2}$	50,4
$8,72 \times 10^{-2}$	54,4
$1,09 \times 10^{-1}$	66,0
$2,18 \times 10^{-1}$	135

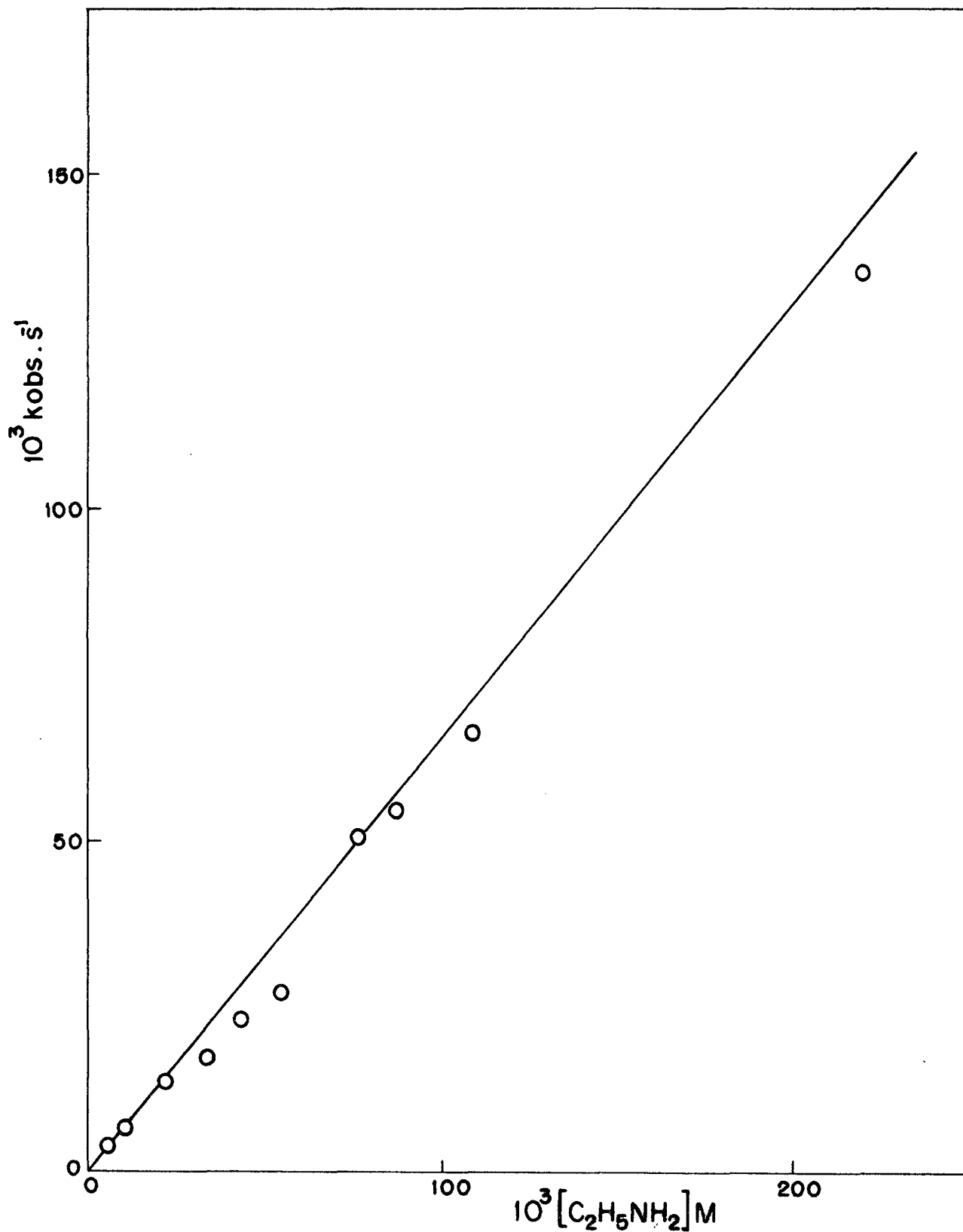


FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-fenil etanona $7,28 \times 10^{-5} M$ com n-propanol na presença de etilamina a diversas concentrações a $25^{\circ}C$.

TABELA XIV - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona $7,28 \times 10^{-5}$ M com n-butanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$6,5 \times 10^{-3}$	3,22
$1,08 \times 10^{-3}$	5,31
$2,16 \times 10^{-2}$	9,38
$4,32 \times 10^{-2}$	14,2
$5,40 \times 10^{-2}$	16,9
$6,48 \times 10^{-2}$	27,5
$8,56 \times 10^{-2}$	42,8
$1,50 \times 10^{-1}$	77,9
$1,72 \times 10^{-1}$	83,6
$2,68 \times 10^{-1}$	135
$3,21 \times 10^{-1}$	145
$3,40 \times 10^{-1}$	180

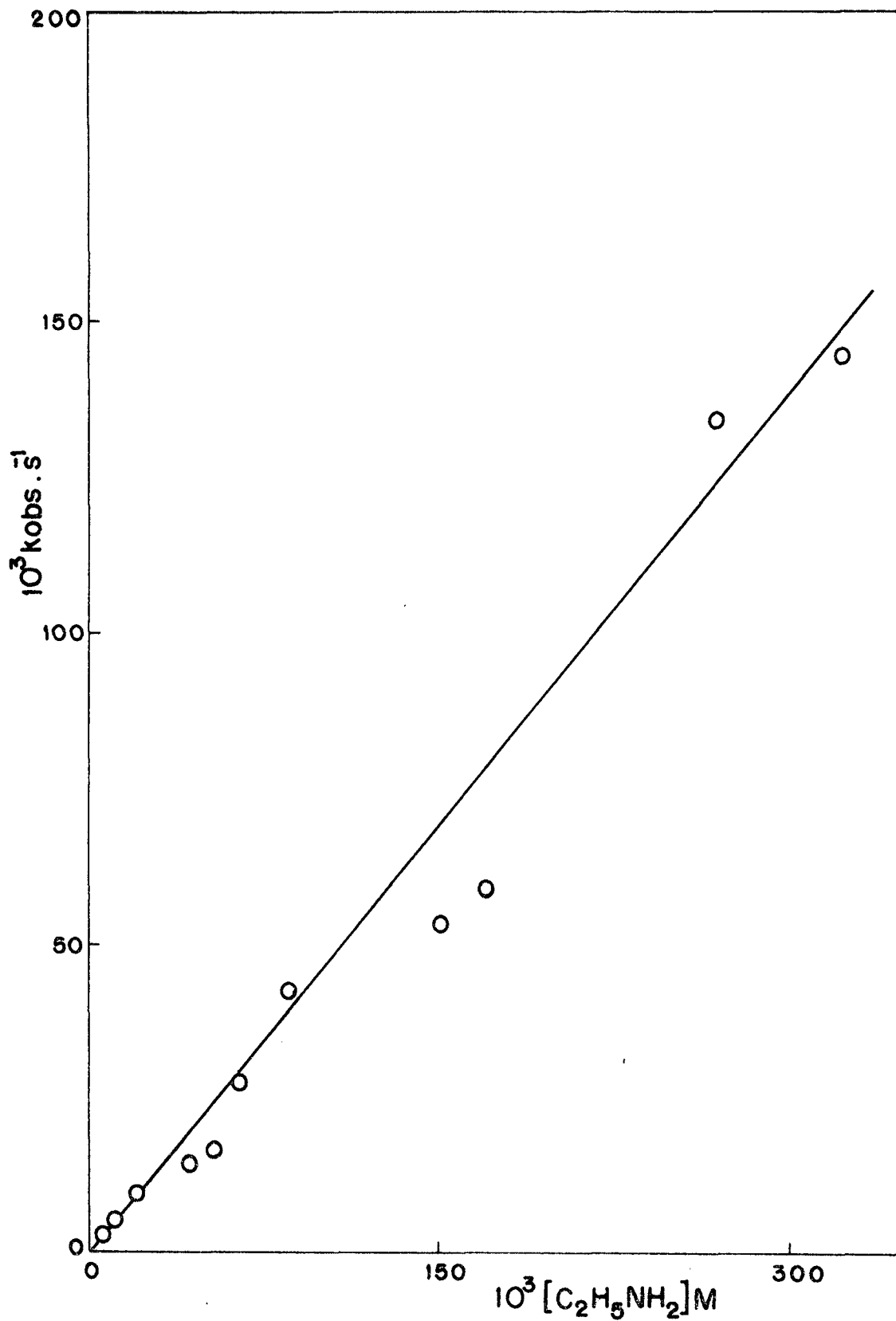


FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-fenil etanona $7,28 \times 10^{-5} M$ com n-butanol na presença de etilamina a diferentes concentrações, a $25^\circ C$.

Os dados das constantes de velocidade para a reação de p-ClTCA com metanol, etanol, n-propanol e n-butanol, na presença de etilamina, a 25°C, estão contidos nas Tabelas XV a XVIII. Obteve-se relações lineares entre k_{obs} e a concentração de etilamina (Figuras 18 a 21).

A Tabela XIX contém os valores das constantes de segunda ordem obtidas para as diferentes reações estudadas.

A lei de velocidade para as reações de TCA e p-ClTCA com álcoois, na presença de base, considerando-se o esquema 7 apresentado anteriormente, pode ser descrita pela equação 15:

$$k_{obs} = k_{eq} \cdot k_D^2 \cdot [ROH] \cdot [C_2H_5NH_2] \quad (15)$$

e, portanto, os valores de k^2 na tabela XIX corresponderia a $k_D^2 \cdot K_{eq} \cdot [ROH]$. Usando os valores de K_{eq} e concentrações molares de ROH incluídos na Tabela III, foram calculados os valores de k_D^2 para as diferentes reações estudadas.

Comparando-se o efeito do substituinte (cloro na posição para) para hemicetais de mesmo grupo alcóxido (OR), os valores de k^2 aumentam significativamente na presença do átomo de cloro em posição para, porém os valores de k_D^2 são aproximadamente iguais, fato este, que indica que a ação de grupos aceptores de elétrons é favorecer a etapa de formação do hemicetal. De fato, seria de se esperar que um grupo aceptor de elétrons dificulte a saída do grupo CCl_3 , ou seja, em termos de mecanismo tipo adição-eliminação, a etapa de adição é favorecida, e a eliminação desfavorecida.

TABELA XV - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5}$ M com metanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C.

$[C_2H_5NH_2]$ M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
$4,20 \times 10^{-4}$	63,0
$6,30 \times 10^{-4}$	85,3
$8,40 \times 10^{-4}$	135
$1,05 \times 10^{-3}$	148
$1,26 \times 10^{-3}$	166
$2,10 \times 10^{-3}$	209

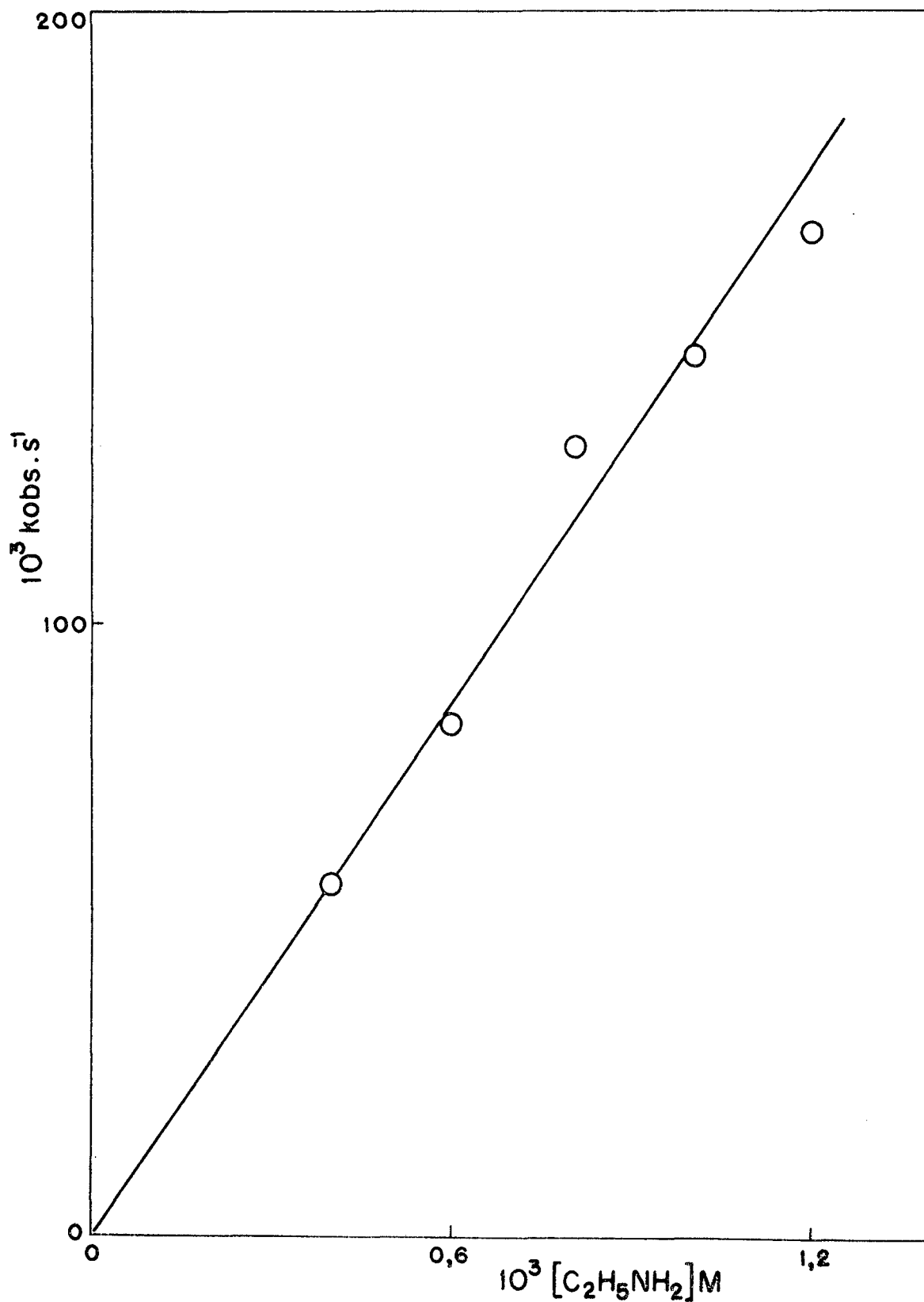


FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5} M$ com metanol na presença de etilamina a diferentes concentrações, a $25^\circ C$.

TABELA XVI - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5}$ M com etanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$1,15 \times 10^{-3}$	9,20
$2,30 \times 10^{-3}$	19,6
$3,45 \times 10^{-3}$	28,9
$4,60 \times 10^{-3}$	38,8
$5,75 \times 10^{-3}$	48,1
$8,05 \times 10^{-3}$	69,1
$1,15 \times 10^{-2}$	98,6
$1,73 \times 10^{-2}$	135
$2,30 \times 10^{-2}$	180
$2,87 \times 10^{-2}$	261
$3,45 \times 10^{-2}$	268
$4,60 \times 10^{-2}$	368
$1,00 \times 10^{-1}$	763 ^a
$2,00 \times 10^{-1}$	1481 ^a

a - Constantes de velocidade obtidas a partir de cinéticas realizadas no aparelho de fluxo detido.

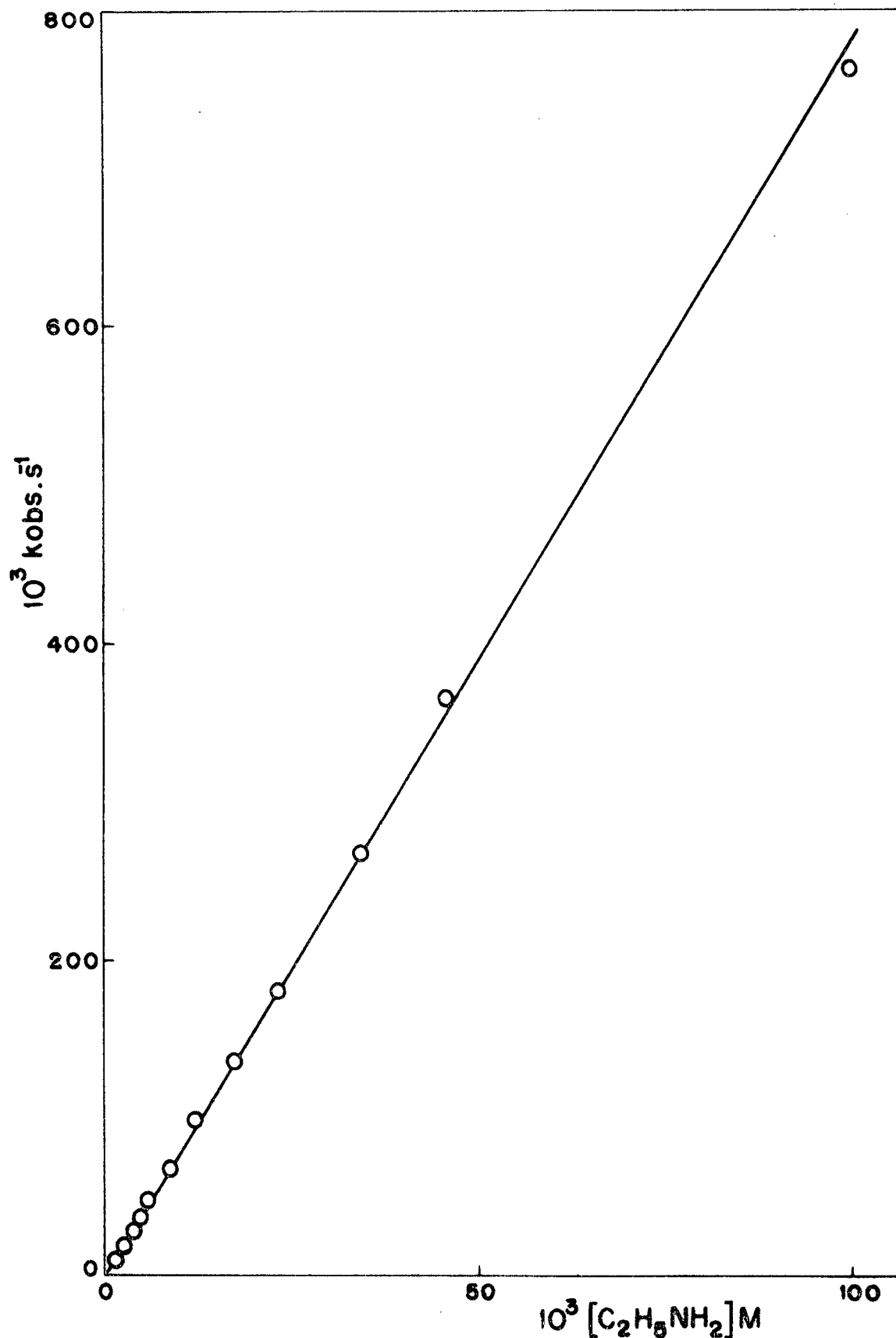


FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5} M$ com etanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a $25^\circ C$.

TABELA XVII - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5}$ M com n-propanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C.

$[C_2H_5NH_2]$ M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
$2,20 \times 10^{-3}$	9,81
$4,40 \times 10^{-3}$	18,7
$6,60 \times 10^{-3}$	28,7
$8,80 \times 10^{-3}$	38,4
$1,10 \times 10^{-2}$	47,8
$1,65 \times 10^{-2}$	66,5
$2,20 \times 10^{-2}$	91,0
$2,75 \times 10^{-2}$	108
$3,30 \times 10^{-2}$	125
$6,70 \times 10^{-2}$	277 ^a
$1,85 \times 10^{-1}$	1022 ^a

a - Constantes de velocidade obtidas a partir de cinéticas realizadas no aparelho de fluxo detido.

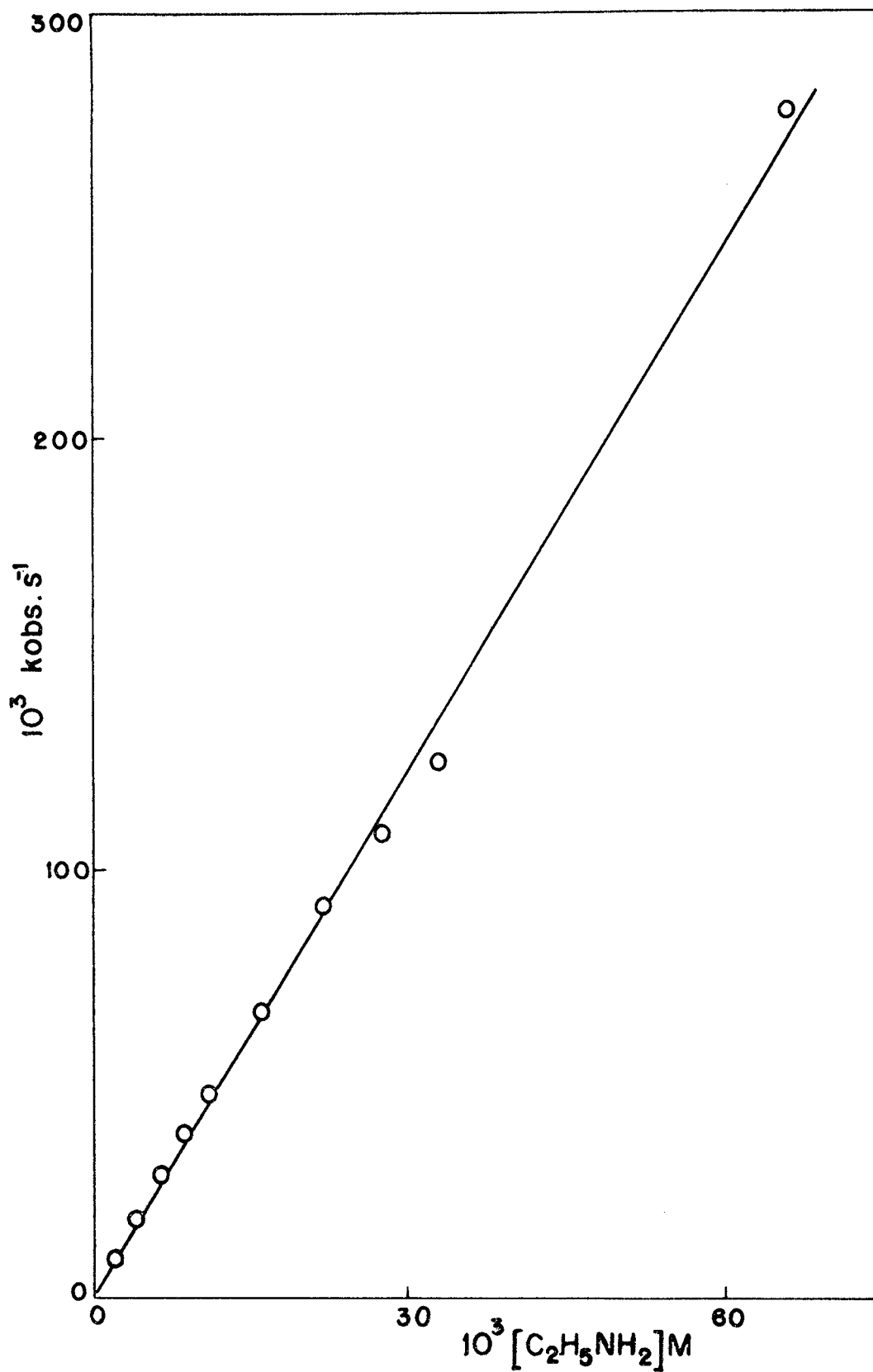


FIGURA 20 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5} M$ com n-propanol na presença de etilamina a diferentes concentrações, a $25^\circ C$.

TABELA XVIII - Constantes de velocidade experimentais de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5}$ M com n-butanol, na presença de etilamina a diferentes concentrações, a 25°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ M	$10^{-3} k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$2,20 \times 10^{-3}$	6,55
$4,40 \times 10^{-3}$	14,1
$6,60 \times 10^{-3}$	19,9
$1,10 \times 10^{-2}$	30,1
$2,20 \times 10^{-2}$	52,2
$3,30 \times 10^{-2}$	74,8
$4,40 \times 10^{-2}$	103
$6,60 \times 10^{-2}$	156
$1,65 \times 10^{-1}$	424 ^a
$3,50 \times 10^{-1}$	878 ^a

a - Constantes de velocidade obtidas a partir de cinéticas realizadas no aparelho de fluxo detido.

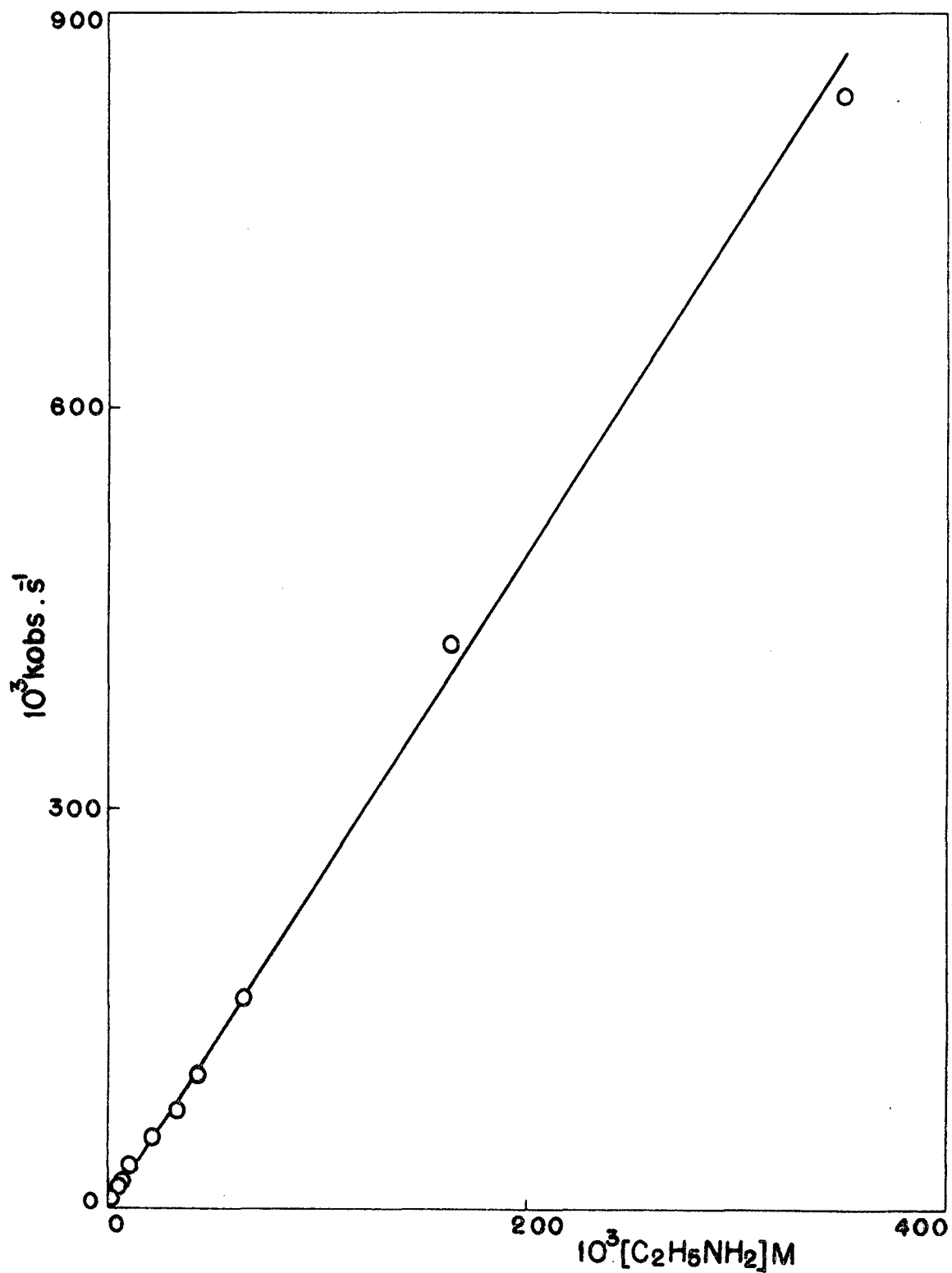
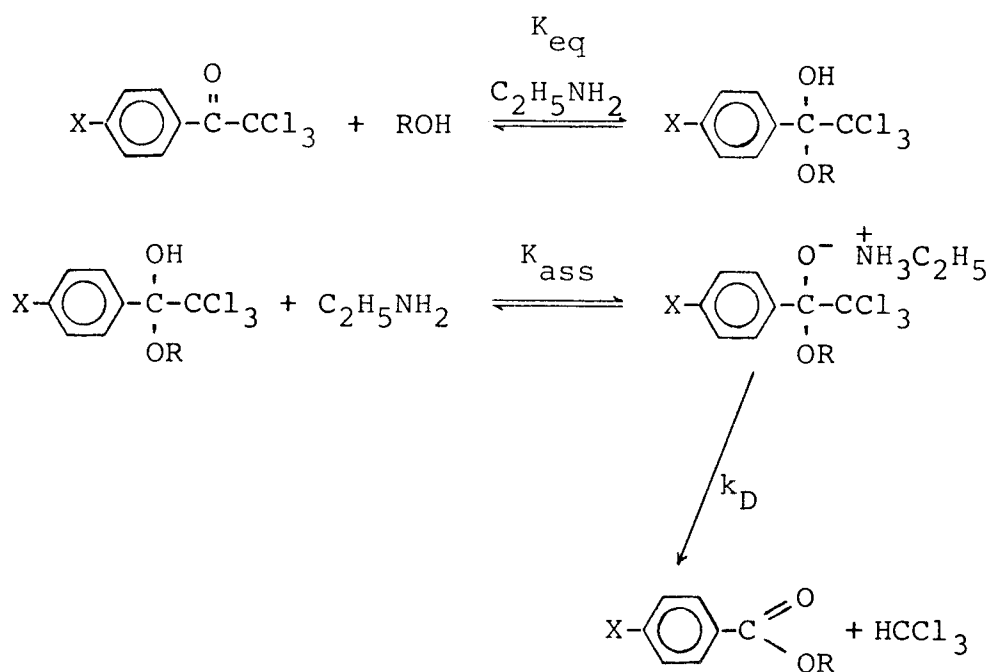


FIGURA 21 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona $7,03 \times 10^{-5} M$ com n-butanol na presença de etilamina a diversas concentrações, a $25^\circ C$.

TABELA XIX - Constantes de velocidade de segunda e terceira ordem para a reação 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com diferentes álcoois, na presença de etilamina como catalisador.

ROH	T	TCA		p-ClTCA	
		$k^2, M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_D^2, M^{-2} \cdot s^{-1}$	$k^2, M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_D^2, M^{-2} \cdot s^{-1}$
CH ₃ OH	20°C	10,96			
	25°C	15,38	7,39	85,54	9,65
	30°C	21,50			
	35°C	27,15			
C ₂ H ₅ OH	25°C	1,96	4,52	7,41	2,98
nC ₃ H ₇ OH	25°C	0,63	1,50	3,78	1,73
nC ₄ H ₉ OH	25°C	0,51	1,18	2,48	1,00

Quando são comparados os valores de k_D^2 para um mesmo substituinte e diferentes grupos alcóidos, os resultados numéricos sugerem que a decomposição dos hemicetais mais tensionados devam ocorrer mais lentamente. Do ponto de vista químico, isto não faz sentido e obviamente algum mecanismo alternativo, consistente com os dados experimentais deve ser proposto. Uma possibilidade mecanística consistente com os resultados obtidos é dado no esquema 8:



Esquema 8

O esquema 8 conduz a uma lei de velocidade descrita na equação 16:

$$k_{\text{obs}} = K_{\text{eq}} [\text{ROH}] \cdot \frac{k_D \cdot K_{\text{ass}} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{1 + K_{\text{ass}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]} \quad (16)$$

Como o comportamento observado experimentalmente foi

uma dependência linear de k_{obs} versus concentração de etilamina e considerando na equação 16 que: $1 \gg K_{ass}[C_2H_5NH_2]$, então podemos simplificar a equação 16 para:

$$k_{obs} = k_D \cdot K_{eq} \cdot K_{ass}[ROH] \cdot [C_2H_5NH_2] \quad (17)$$

e segundo a equação 17, o valor de k_2 na tabela XIX corresponderia a:

$$k_2 = k_D \cdot K_{eq} \cdot K_{ass} \cdot [ROH] \quad (18)$$

e o valor de k_D^2 seria dado por:

$$k_D^2 = k_D \cdot K_{ass} \quad (19)$$

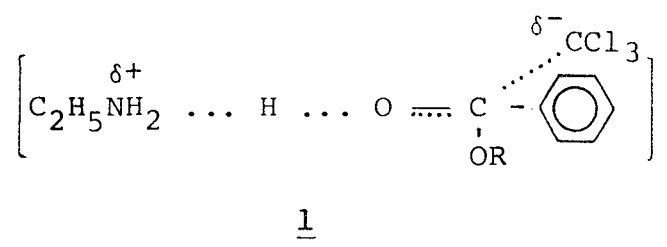
onde k_D^2 é o produto da constante de dissociação para formação do par iônico (K_{ass}) multiplicado pelo valor da constante de velocidade para a decomposição do mesmo.

Considerando-se dois fatores: i) mudança de polaridade do solvente na série dos álcoois (constantes dielétricas para metanol, etanol, n-propanol e n-butanol iguais a 32,6; 24,3; 20,1 e 17,1, respectivamente) onde a polaridade do meio diminui consideravelmente com o aumento da cadeia alifática, fato este, que resulta em uma diminuição da constante de associação e ii) a reatividade reduzida dos triclorometilfenilcarbônios⁴⁴, que tem sido justificada em termos do maior impedimento estérico. Portanto, a reatividade dos hemicetais intermediários

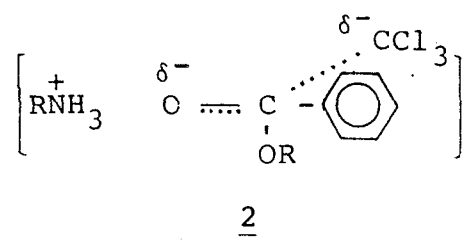
rios para associar-se com a etilamina para formar o par iônico, deve diminuir com o aumento da cadeia do álcool e consequentemente o valor de K_{ass} deve ser maior para o hemiacetal menos impedido.

O maior valor de K_{ass} para os hemiacetais menos impedidos justifica a inversão da ordem de reatividade esperada em função da tensão estérica produzida no hemiacetal.

Um outro fator que nos leva a favorecer o esquema 8 é considerar os estados de transição necessários para a etapa de decomposição. Enquanto que no esquema 7 temos um estado de transição 1 no qual a abstração de próton é concertada com a saída



do grupo CCl_3 , no esquema 8 temos uma decomposição de um hemiacetal ionizado 2 no qual a carga negativa sobre o oxigênio hemiacetal



tálico dá a força diretriz para a reação.

Na reação proposta no esquema 8, no caminho ao estado de transição existe uma considerável dispersão de carga e, por

tanto, deve ser favorecido por solvente de menor polaridade ⁴⁵.
Ainda, na decomposição do hidrato da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona, a reação também procede via um monoânion ³².

C O N C L U S Õ E S

- i) A reação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil) etanona com álcoois, na presença de etilamina formam ésteres como produtos das reações;
- ii) A reação ocorre via hemicetal intermediário, detectado por espectroscopia UV e a K_{eq} para a mistura em equilíbrio (cetona \rightleftharpoons hemicetal) quando se reage com os álcoois (ROH), decresce na ordem: $CH_3OH > C_2H_5OH \approx n-C_3H_7OH \approx n-C_4H_9OH$;
- iii) Experimentalmente a velocidade de alcoólise do TCA e do p-ClTCA decresce na ordem de : ROH : $CH_3OH > C_2H_5OH > n-C_3H_7OH > n-C_4H_9OH$;
- iv) O mecanismo sugerido tem como etapa limitante da velocidade, a decomposição unimolecular de um par iônico.

B I B L I O G R A F I A

1. MITCHELL, L. E. Pesticides: properties and prognosis. In: Organic pesticides in the enviroment. American Chemical Society, 1966, p. 1-21.
2. PROVERBS, M. D. & MORISSON, O. Relative insecticidal activities of DDT and related organic molecules. Can. J. Research, 25D: 245, 1970.
3. KALTWASSER, H. et alli. Halogenated acetophenone herbicides and desfoliantes. Ger., 71, 245, 1970.
4. MARCH, J. Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure. 2 ed. Tokyo, McGraw Hill Kogakusha LTD., p. 801-2, 1977.
5. DAVIES, M. M. Infrared study of choral hydrate and related compounds. Trans. Faraday Soc., 86, 1114, 1940.
6. SHECHTER, H. & CONRAD, F. Oxidative nitration of 1,1,1-trifluorpropane. Trifluoracetaldehyde. J. Am. Chem. Soc., 72, 3371, 1950.
7. HENNE, A. L. et alli. The alkaline condensation of fluorinated esters with ester and ketones. J. Am. Chem. Soc., 69, 1819, 1947.

8. MEERWEIN, H., BERSIN, T. & BURNELEIT, W. Diazomethane methylation in the presence of catalysts. Ber., 62, 1002, 1929.
9. MCKENNA, F. E. & TARTAR, H. V. & LINGAFELTER, E. C. Studies of hemiacetal formation in alcohol-aldehyde systems. J. Am. Chem. Soc., 71, 729, 1949.
10. MCKENNA, F. E. & TARTAR, H. V. & LINGAFELTER, E. C. Studies of hemiacetal formation in alcohol-aldehyde systems . II. Refraction studies. J. Am. Chem. Soc., 75 , 604, 1953.
11. ASHDOWN, A. & KLETZ, T. A. Infrared spectra of mixtures of aldehydes and alcohols. J. Chem. Soc., .1456, 1948.
12. ROBINSON, D. R. Direct observation of a tetrahedral intermediate during amidine hydrolysis. J. Am. Chem. Soc. , 92, 3138, 1970.
13. ARORA, M. & COX, B. G. A kinetics and thermodynamic study of addition of methoxide ion to substituted benzaldehydes. J. Chem. Soc. Perkin II, 103-7, 1979.
14. COOK, E. & TAFT Jr., R. W. Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone. J. Am. Chem. Soc. , 74, 6103, 1952.
15. JENCKS, W. P. Catalysis in chemistry and enzymology. 1ed.

New York, McGraw Hill Book Co., p. 463, 1969.

16. SWARTS, F. Trifluoroacetic acid and ester. Bull.Soc. Chimie Belg., 12:5, 679, 1926.
17. BENDER, M. L. Intermediates in the reactions of carboxylic acid derivatives. II - Infrared absorption spectra as evidence for the formation of addition compounds of carboxylic acid derivatives. J. Am. Chem. Soc., 75, 5986, 1953.
18. JENCKS, W. P. & GILCHRIST, M. The reaction of hydroxylamine with amides. Kinetic evidence for the existence of tetrahedral addition intermediate. J. Am. Chem., 86(24), 5616, 1964.
19. JENCKS, W. P. Studies on the mechanism of oxime and semicarbazone formation. J. Am. Chem. Soc., 81, 475, 1959.
20. SMAKULA, E. & JENCKS, W. P. Mechanism of the reaction of imido esters with amines. J. Am. Chem. Soc., 84, 3505, 1962.
21. BRUICE, T. C. & FEDOR, L. R. Kinetic evidence for formation of a tetrahedral intermediate in the aqueous solvolysis of ethyl trifluorothioacetate. J. Am. Chem. Soc., 86, 5697-8, 1964.
22. KEVILL, N. & JOHNSON, G. H. Reaction of methyl chloroformate

- te with silver nitrate. A new approach to evidence for a intermediate anion in replacement reactions at carbonyl carbon. J. Am. Chem. Soc., 87, 928, 1965.
23. LIENHARD, G. E. & JENCKS, W. P. Kinetic demonstration of tetrahedral intermediate in the hydrolysis of diethyl acetylmalonate and diethyl acethylethylmalonate. J. Am. Chem. Soc., 87, 3855, 1965.
24. SCHOWEN, R. L., & JAYARAMAN, H. & KERSHNER, L. Catalytic efficiencies in amide hydrolysis. The two-step mechanism. J. Am. Chem. Soc., 88, 3373, 1966.
25. BENDER, M. L. & HECK, H. A. Carbonyl oxygen exchange in general base catalyzed ester hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 89:5, 1211, 1967.
26. FEDOR, L. R. & BRUICE, T. C. Nucleophilic displacement reactions at the thiol ester bond. IV. General base catalyzed hydrolysis of ethyl trifluorothiolacetate. Kinetic evidence for the formation of a tetrahedral intermediate. J. Am. Chem. Soc., 87, 4138, 1965.
27. FRAENKEL, G. & WATSON, D. Alkoxide adduct of an amide. Measurement of the lifetime of an intimate ion pair. J. Am. Chem. Soc., 97:1, 231-2, 1975.
28. CAPON, B. & GHOSH, A. K. Tetrahedral intermediates. The detection of hemioorthoester in the hydration of ketone a

- cetals and the mechanism of their breakdown. J. Am. Chem. Soc., 103:7, 1765-1768, 1981.
29. CAPON, B. & GRIEVE, D. M. A. Tetrahedral intermediates .
The generation and characterisation of some hemioorthoester.
J. Am. Chem. Soc. Perkin II, 300, 1980.
30. PEARSON, R. et alli. Mechanism of the hydrolytic cleavage
of carbon-carbon bonds. III - Hydrolysis of α -nitro and
 α -sulfonyl ketones. J. Am. Chem. Soc., 77, 527-9, 1955.
31. McDONALD, R. S. & TEO, K. C. & STEWART, R. Trifluoromethyl
ketone hydration. Substituent effects of amino groups
and the hydrating properties of aqueous dimethyl sulphoxide.
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 297-9, 1983.
32. VIANNA, J. F. Hidratação e decomposição de ω, ω, ω -tricloroacetofenona e compostos relacionados. Tese (M.Sc) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC. Florianópolis, 1982.
33. BJERRUM, J. & LUND, H. A simple method for the preparation
of anhydrous alcohols. Ber. Deut. Chem. Gesell., 64,
210, 1931.
34. VOGEL, A. I. Química orgânica. Análise orgânica qualitativa. 3.ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, p.194, 1980.
35. BEILSTEIN HANDBUCH - Der Organischen Chemie., Band IV, p.
586.

36. COHEN, S. G. et alli. 1-phenyl-1,2-difluoro-2-chloroethy-
ne and phenyltrichloroethylene. J. Am. Chem. Soc., 72,
3952-3, 1950.
37. VOGEL, A. I. Química orgânica. Análise orgânica qualitativa. 3 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, p. 201, 1980
38. ADAMS, R. & NOLLER, C. R. "p-bromoacetophenone". In: Organic Chemistry Collective. 2 ed (I), John Wiley Sons Inc.
p. 109.
39. SILVA, M. B. Hidrólise de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e derivados. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC. Florianópolis, 1983.
40. SILVERSTEIN, R. M. & BASSLER, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. 2 ed. New York, John Wiley Sons Inc., 1967, p. 150.
41. TAFT, R. W. & KAMLET, M. J. The solvatochromic comparison method. II. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities. J. Am. Chem. Soc., 98:10, 2886, 1976.
42. TAFT, R. W. & KAMLET, M. J. The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. J. Am. Chem. Soc., 98:2, 377-83, 1976.
43. DACK, M. R. J. Solutions and solubilities. Pt 2. In: Tec-

niques of chemistry. New York, Wiley, 1976. V III.

44. PINCHAS, S. & BERGMANN, E. D. Infrared spectra of (trichloromethyl)-carbinols.

45. INGOLD, C. K. Structure and mechanism in organic chemistry. 2 ed. Cornell, U. P. Ithaca, 1953.