

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

TÍTULO: "HIDRATAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO DA w,w,w -TRICLOROACETOFENONA
E DA $w-w$ DICLOROACETO FENONA

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

OSÉ FRANCISCO VIANNA

FLORIANÓPOLIS

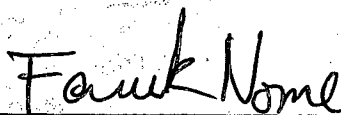
SANTA CATARINA - BRASIL

DEZEMBRO - 1982

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

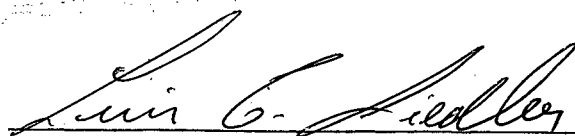
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO



PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

ORIENTADOR



PROF. LUIS TAYLOR SIEDLER, Ph.D

COORDENADOR

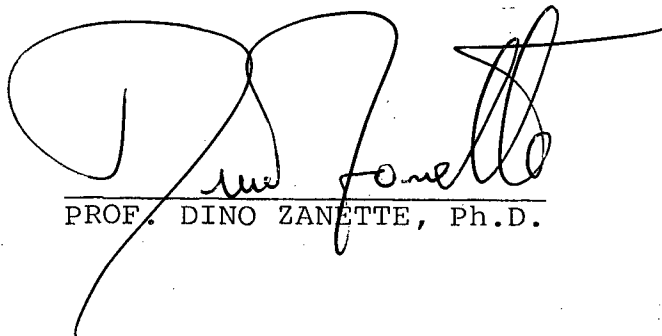
BANCA EXAMINADORA:



PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Ph.D.



PROF. DINO ZANETTE, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor FARUK NOME por sua eficiente orientação e apoio durante toda a realização deste trabalho.
- Ao Professor MARCOS CAROLI REZENDE E ROSENDO A. YUNES pelas contribuições que deram a este trabalho.
- Ao Professor DOUGLAS W. FRANCO, que gentilmente cedeu seu laboratório e equipamentos, onde obtivemos parte dos dados aqui apresentados.
- Aos colegas do Curso de Pós-Graduação por terem proporcionado um excelente ambiente de trabalho e de amizade.
- A CAPES, CNPq e UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA pela ajuda financeira, sem as quais não seria possível realizar este trabalho.
- A todos aqueles que direta ou indiretamente incentivaram-me durante este período.

AO SR. HENRIQUE E DONA
ADELINA, QUE ME APOIARAM
E INCENTIVARAM A TODO
INSTANTE.

ÍNDICE GERAL

	PÁG.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
1.1. - Objetivos	01
1.2. - Natureza do grupo carbonila e suas reações	02
1.3. - Catálise ácido-base	08
1.3.1. - Catálise ácido-base específica	09
1.3.2. - Catálise ácido-base geral ...	10
1.3.3. - Relação catalítica de Brønsted.	11
1.4. - Hidrólise de ésteres	13
1.4.1. - Hidrólise de éster segundo mecanismo A_{ac}^1	17
1.4.2. - Hidrólise de éster segundo mecanismo A_{ac}^2	19
1.4.3. - Hidrólise de éster segundo mecanismo B_{ac}^2	22
1.4.4. - Hidrólise de éster segundo mecanismo B_{ac}	26
1.4.5. - Hidrólise de éster segundo mecanismo B_{al}^1 e B_{al}^2	27
1.4.6. - Hidrólise de éster segundo mecanismo A_{al}^1	29

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	30
2.1. - Obtenção e caracterização da w,w-Dicloroacetofenona e w,w,w-Tricloroacetofenona e dos Produtos da hidrólise da TCA	30
2.2. - Equipamentos	36
2.3. - Técnicas para o preparo das soluções..	38
2.4. - Estudos cinéticos	38
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. - Hidratação da w,w-dicloroacetofenona (DCA)	40
3.2. - Hidratação e decomposição da w,w,w-Tricloroacetofenona (TCA)	54
CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO	72
CAPÍTULO V - BIBLIOGRAFIA	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 - Espectro de absorção no UV em água a 25 ^o C da w,w-Dicloroacetofenona (DCA) antes e depois de atingir o equilíbrio	32
FIGURA 2 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da w,w-Dicloroacetofenona (DCA).....	33
FIGURA 3 - Espectro de absorção no UV da w,w,w-Tricloroacetofenona a 25 ^o C, antes de atingir o equilíbrio e depois de atingir o equilíbrio de hidratação e do produto de decomposição do TCA	34
FIGURA 4 - Espectro de Ressonância Magnética nuclear da w,w,w-Tricloroacetofenona (TCA)	35
FIGURA 5 - Cinética da reação de decomposição da DCA com hidróxido de sódio a 25 ^o C.....	41
FIGURA 6 - Variação da constante de velocidade experimental da reação de hidratação da DCA com HCl, a 25 ^o C..	44
FIGURA 7 - Determinação da constante catalítica básica geral para o íon acetato na hidratação do DCA a 25 ^o C	50
FIGURA 8 - Hidratação em água a 25 ^o C da DCA em presença de diferentes bases	53
FIGURA 9 - Constante de velocidade observada para a decomposição do TCA em função da conc. de NaOH e em função do quadrado da conc. de NaOH a 10 ^o C	60

FIGURA 10 - Constante de velocidade observada da decomposição da TCA a vários pH, e temperatura de 25°C. 62

FIGURA 11 - Variação da constante de velocidade observada com o inverso da temperatura e determinação dos parâmetros de ativação 69

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1 - Constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação da DCA a 25°C	43
TABELA 2 - Constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação de DCA em presença de tampão acetato a 25°C	49
TABELA 3 - Constantes de segunda ordem para a catálise básica geral da hidratação da DCA em água a 25°C	52
TABELA 4 - Parâmetros de ativação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem para reação de hidratação do TCA a diferentes pH e temperaturas	56
TABELA 5 - Constantes de velocidade observada para a decomposição do TCA a 10°C a diferentes concentrações de NaOH	59
TABELA 6 - Constantes de velocidade observada da reação de decomposição da TCA para diferentes pH ...	61
TABELA 7 - Constantes de velocidades observadas da reação de decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona a diferentes temperaturas a pH = 10,59.....	68

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a determinação do mecanismo de hidratação e hidrólise de w,w,w-tricloroacetofeno na (TCA) e compostos relacionados.

Procurou-se examinar o efeito de fatores como pH, temperatura e número de cloros no carbono alfa na contante de velocidade para as reações de hidratação e hidrólise.

O interesse deste estudo está relacionado a possível utilização da w,w,w-tricloroacetofenona como pesticida no combate a pragas de tomate e a utilização como herbicida e desfolhante. Para isto, é necessário conhecer os produtos da degradação do TCA e a sua estabilidade cinética e termodinâmica. Além disto, a decomposição básica da TCA nos permite avaliar a qualidade do grupo CCl_3 como grupo de saída e relacionar o mecanismo com a hidrólise de ésteres, os quais apresentam intermediários tetraédricos que podem ser considerados como carbonilas hidratadas.

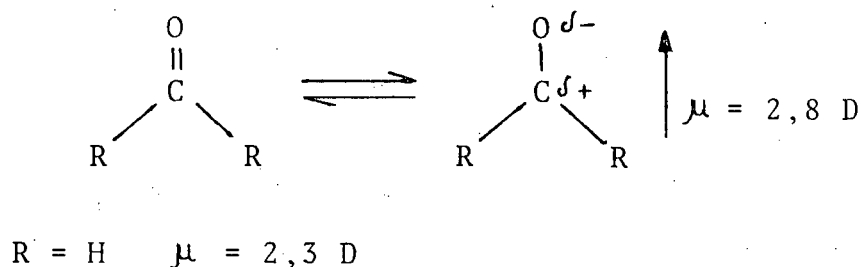
Para uma melhor compreensão de nosso trabalho apresentaremos uma breve introdução sobre a natureza do grupo carbonila e suas reações (como hidratação de cetonas), catálise ácido - básica e hidrólise de ésteres. Nos parece importante sa

liantar que os temas a serem aqui abordados não serão tratados exaustivamente devido a sua complexidade, sendo apresentado uma série de conhecimentos básicos indispensáveis à compreensão do tema.

1.2 - Natureza do grupo carbonila e suas reações⁽¹⁾.

O grupo carbonila consiste de um átomo de carbono e um átomo de oxigênio, compartilhando quatro elétrons, sendo que é mais provável encontrá-los mais próximo do oxigênio que do carbono, devido a maior eletronegatividade apresentada pelo átomo de oxigênio.

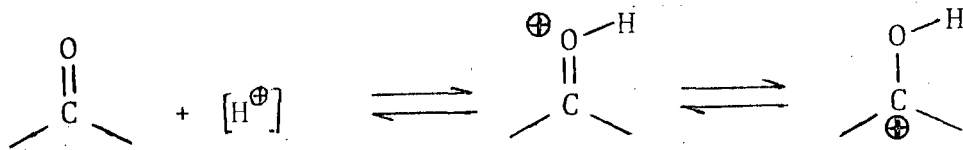
A distribuição eletrônica do grupo carbonila pode ser examinada usando os conceitos da teoria de orbitais moleculares ou os da teoria da ligação de valência. Em ambas considera-se que os dois átomos possuem hibridação do tipo sp^2 e apresentam uma ligação do tipo sigma e uma do tipo pi entre o átomo de carbono e oxigênio.



ESQUEMA - 1

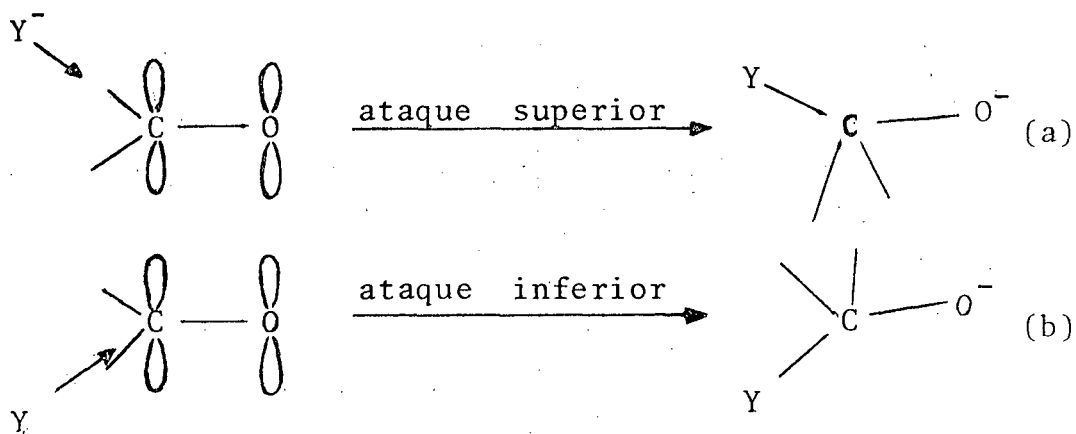
A ligação $\text{C}=\text{O}$ apresenta um momento dipolar alto,

que é igual a 2,8 D, estando em perfeito acordo com a estrutura. Baseado nesta polarização da densidade eletrônica podemos prever diversos tipos de reações que esta função pode realizar. Assim, moléculas com deficiência de elétrons devem encontrar maior facilidade em ligar-se com o oxigênio que possui uma maior densidade eletrônica, enquanto que moléculas ou átomos doadores de elétrons devem ligar-se ao carbono, o qual possui uma densidade eletrônica menor.



ESQUEMA - 2

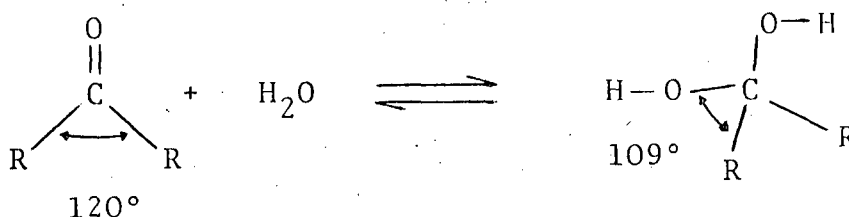
Considerando que o grupo carbonila apresenta uma forma geométrica trigonal plana e os orbitais p que formam a ligação pi encontram-se em plano perpendicular ao da molécula, dois tipos de ataque ao carbono são possíveis, sendo um pelo lado superior e outro pelo lado inferior, resultando na formação de diversos isômeros (Esquema 3 (a) e (b)).



ESQUEMA - 3

A força diretriz, indutora de catálise ácida e básica geral ou adições a carbonila provém de uma grande mudança de pK de grupos reagentes quando existe uma troca de anions entre os átomos ⁽²⁾.

As adições de diferentes nucleófilos à carbonila são reversíveis, sendo que a posição de equilíbrio depende do nucleófilo, do efeito indutivo e do efeito de estabilização por ressonância do grupo carbonila. Fatores estéricos podem também influenciar a posição de equilíbrio. Por exemplo, o grupo alquil na cetona está mais separado espacialmente que no produto onde as interações estéricas são maiores (Esquema 4).

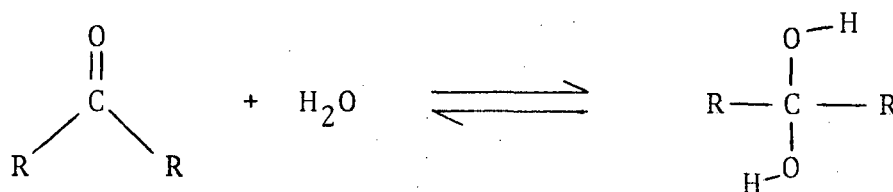


ESQUEMA - 4

Nas reações de adição de íon hidróxido ao grupo carbonila observa-se que ocorre com catálise. O mecanismo de catálise ácida envolve numa primeira etapa a formação de uma ponte de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do grupo carbonila e o hidrogênio do ácido HX. A adição do nucleófilo ocorre no passo limitante da velocidade com a formação de um intermediário tetraédrico. A reação é reversível, e obedece o princípio da reversibilidade microscópica, ou seja, o mecanismo é o mesmo em qualquer sentido da reação.

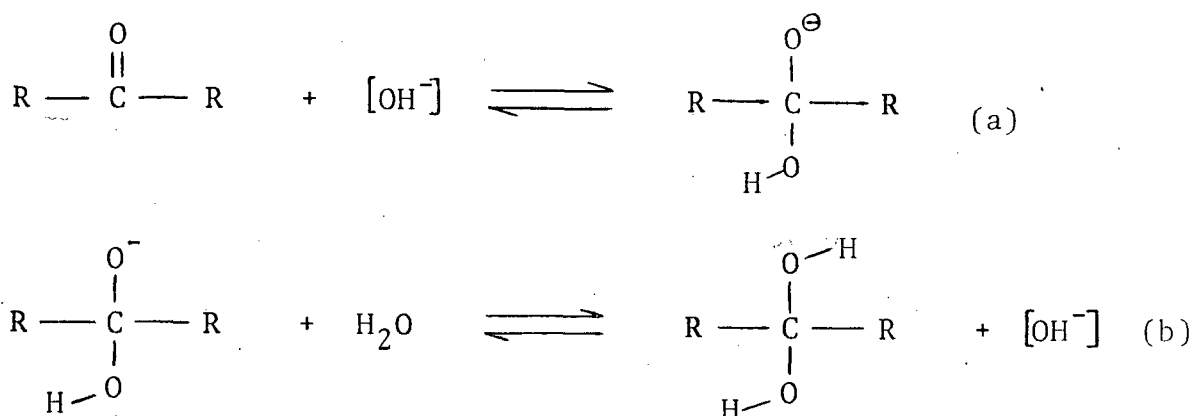
A hidratação de cetonas depende do tipo de composto

carbonil (Esquema 5) e esta reação é catalisada por ácidos ou bases sendo que o equilíbrio é estabelecido rapidamente.



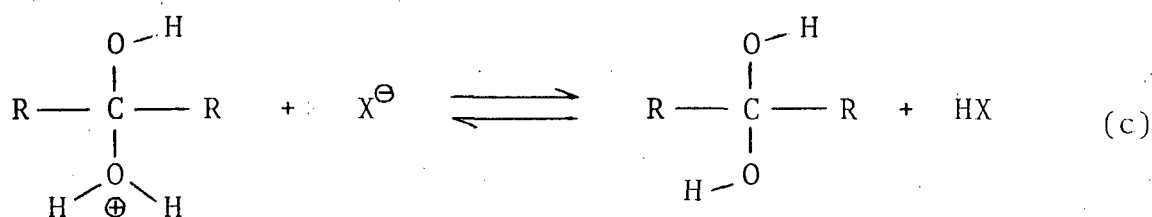
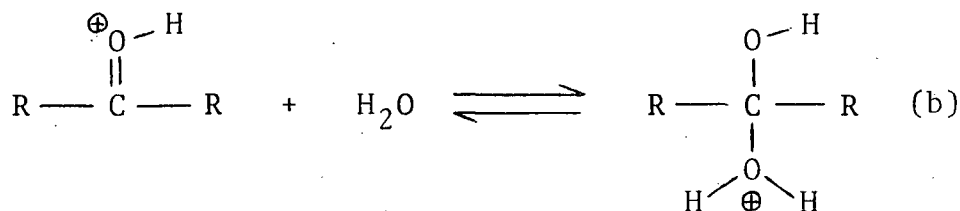
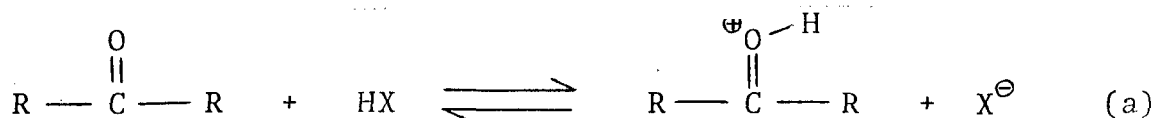
ESQUEMA - 5

O mecanismo pelo qual ocorre a hidratação depende do pH da solução. Para pH de 4 até 10, pode ocorrer ambos, catálise geral ácida e catálise geral básica. Em solução fortemente alcalina, o nucleófilo forte OH^- é adicionado diretamente ao grupo carbonila segundo o mecanismo descrito no Esquema 6



ESQUEMA - 6

sendo esta reação um exemplo de catálise básica específica. Em meios de acidez alta, o mecanismo envolve o ácido conjugado do sistema carbonil (RCOHR^+) descrito pelo Esquema 7

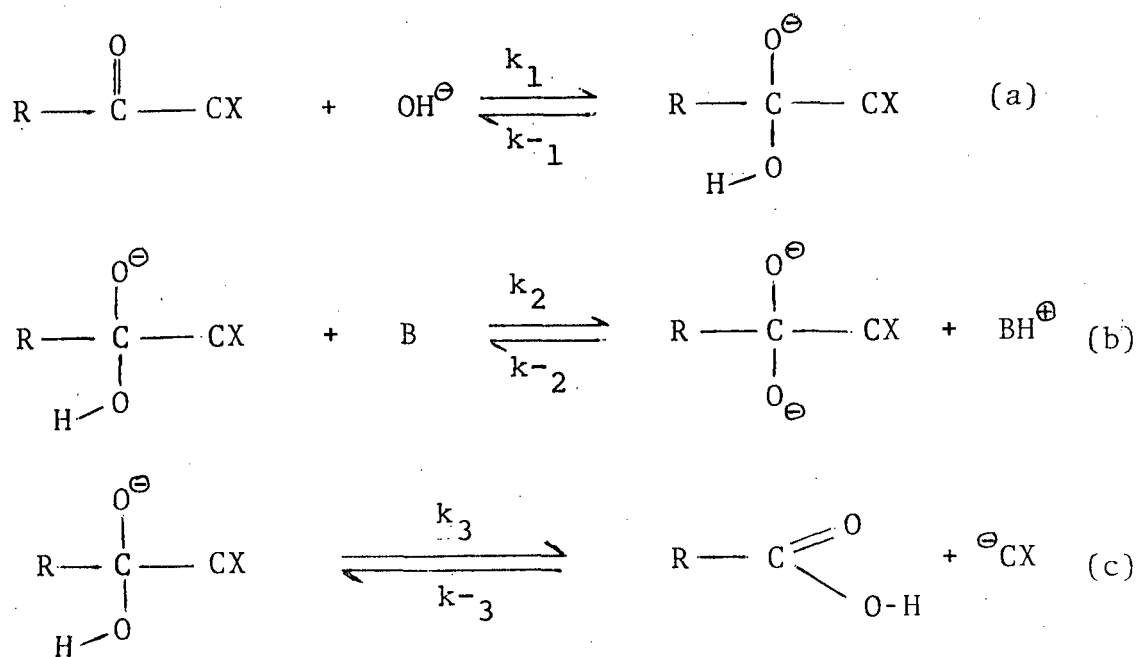


ESQUEMA - 7

sendo que a reação apresenta catálise ácida específica e geral.

O mecanismo da hidratação e hidrólise de cetonas vem sendo tema de estudo de muitos pesquisadores^(4,5,6) e foi encontrado que para compostos que possuem substituintes eletronegativos apresentam quebra da ligação entre o carbono da carbonila e o carbono do grupo eletronegativo⁽⁷⁾.

Demonstram ainda que a reação requer dois íons hidróxido (OH^-) para uma molécula de cetona no passo limitante da velocidade, tendo sido então, proposto o seguinte mecanismo:



ESQUEMA - 8

Se os passos 8a e 8b do Esquema 8 estão em equilíbrio e passo 8c for lento, a equação de velocidade será:

$$\text{velocidade} = k_3 [\text{cetona}] [\text{OH}^-]^2 \quad (1)$$

como no caso da cetoalquil pirimidina⁽⁶⁾.

No caso do passo 8a estar em equilíbrio e o passo 8c ser um passo rápido então o passo 8b será o passo limitante da velocidade e teremos catálise básica geral.

$$\text{velocidade} = k_i [\text{cetona}] [\text{OH}^-] \sum_i [\text{B}_i] \quad (2)$$

onde k_i é a constante catalítica para cada base que participa no processo. Este caso foi observado na hidrólise alcalina do

hidrato de cloral⁽⁵⁾.

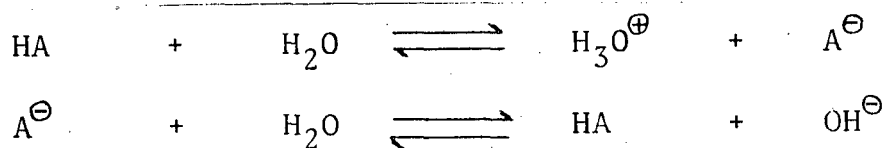
E ainda, se o passo 8a é lento e 8b e 8c são rápidos a reação apresenta uma catálise específica pelo íon hidróxido (OH^-) e terá como equação de velocidade:

$$\text{velocidade} = k_1 [\text{cetona}] [\text{OH}^-] \quad (3)$$

esse tipo foi observado para a α - α - dimetilacetilacetona⁽⁵⁾.

1.3 - Catálise ácido - base

Muitas reações em soluções homogêneas são catalisadas por ácidos e bases^(1,3), se tomamos um substrato S e o reagimos na presença de ácido ou base, teremos segundo a teoria de Lowry-Brønsted para ácidos e base as seguintes equações:



ESQUEMA - 9

sendo que a velocidade da reação catalisada será dada por:

$$\text{velocidade} = k_{\text{OBS}} [\text{S}] \quad (4)$$

$$\text{onde: } k_{\text{OBS}} = k_{\text{O}} + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-] \quad (5)$$

k_o é o coeficiente de velocidade para a reação não catalisada e k_H^+ ; k_{OH^-} ; k_{HA} e k_A^- são constantes de velocidade catalisadas para as espécies indicadas.

Os diferentes termos na Equação 5 correspondem a catálise ácida e básica específica (k_H^+ e k_{OH^-}) e catálise ácida e básica geral (k_{HA} e k_A^-).

1.3.1 - Catálise ácido-base específica

Nas reações que apresentam este tipo de catálise, a sua velocidade é proporcional à concentração dos íons H_3O^+ e OH^- presentes.

Quando a reação é catalisada por ácido a constante de velocidade é dada por:

$$k_{OBS} = k_o + k_H^+ [H_3O^+] \quad (6)$$

E quando for catalisada por base será:

$$k_{OBS} = k_o + k_{OH^-} [OH^-] \quad (7)$$

o coeficiente catalítico de velocidade pode ser determinado medindo a velocidade de reação em uma solução de força iônica constante, num intervalo de pH com soluções reguladoras adequadas. Para uma reação com concentração de ácido elevada a Equação 6 logaritimada torna-se:

$$\log (k_{OBS} - k_o) = \log k_H^+ - pH \quad (8)$$

Assim, um gráfico de $\log(k_{OBS} - k_o)$ em função de pH será uma linha reta de inclinação igual a -1. Enquanto que para a reação fortemente básica teremos:

$$\log(k_{cat} - k_o) = \log(k_{OH^\ominus} K_w) + pH \quad (9)$$

onde k_w é o produto iônico da água, e um gráfico de $\log(k_{cat} - k_o)$ em função de pH nos fornecerá uma reta com inclinação +1.

1.3.2 - Catálise ácido-básica geral

São reações que são catalisadas por todos os ácidos e bases de Lowry-Brønsted presente na solução. Se nós mantermos o pH da solução constante e modificamos a concentração de tampão (HA e A^-) a equação 5 pode ser reescrita como:

$$k_{OBS} = k_o + k_{OH^\ominus} [OH^\ominus] + k_{H^\oplus} [H^\oplus] + \left[\frac{k_{HA}}{1 + \frac{K_a}{H^\oplus}} + \frac{k_{A^\ominus}}{1 + \frac{H^\oplus}{K_a}} \right] [HA_t] \quad (10)$$

onde HA_t é concentração total de ^{do ácido e da base} tampão e K_a corresponde a ^{do ácido e da base} constante de dissociação ^{do} ~~ácida do~~ tampão. A equação 10 nos indica que a pH constante um gráfico de k_{OBS} em função de HA_t deve ser uma reta com inclinação igual a

$$\frac{k_{HA}}{1 + \frac{K_a}{H^\oplus}} + \frac{k_{A^\ominus}}{1 + \frac{H^\oplus}{K_a}}$$

Sabemos que $1 / (1 + (K_a / H^+))$ corresponde a fração molar da forma ácida do tampão (X_{HA}) e que $1 / (1 + (H^+ / K_a))$ corresponde a fração molar da forma básica (X_{A^-}) nós temos que

$$\text{coeficiente angular} = X_{HA} \cdot k_{HA} + X_{A^-} \cdot k_{A^-} \quad (11)$$

o qual pode ser rearranjada para:

$$\text{coeficiente angular} = X_{HA} \cdot k_{HA} + (1 - X_{HA}) k_{A^-} \quad (12)$$

a equação 12 nos indica que um plote dos coeficientes angulares obtidos da equação 10 a diferentes pH (e consequentemente diferentes X_{HA}) em função da fração molar de X_{HA} nos dará o valor de k_{HA} quando $X_{HA} = 1$ e o valor de k_{A^-} quando o valor de $X_{HA} = 0$.

1.3.3 - Relação catalítica de Brønsted

A constante de ionização de um ácido ou uma base é uma medida de força desse ácido ou base e devemos esperar portanto que seja uma medida de sua eficiência como catalisador.

A relação entre o coeficiente catalítico de velocidade e a constante de ionização de um ácido ou base é conhecida como relação catalítica de Brønsted. Para um ácido tem-se que,

$$k_{HA} = G_a K_a^\alpha \quad (13)$$

onde: K_a = constante de ionização

α = constante que assumirá valores entre 0 e 1 sendo característica para cada reação a uma determinada temperatura.

G_a = constante de proporcionalidade

Para uma base tem-se que,

$$k_A^- = G_b K_b^\beta \quad (14)$$

onde: K_b = constante de ionização da base

β = constante que deverá assumir valores entre 0 e 1, e são características para cada reação de uma determinada temperatura.

G_b = constante de proporcionalidade.

Se num catalisador existem p grupos que podem ceder prótons e q grupos que podem recebe-los, a relação para a catálise ácida geral torna-se

$$\frac{k_{HA}}{p} = G_a \left(\frac{q}{p} K_a \right)^\alpha \quad (15)$$

e para a base

$$\frac{k_{A^\ominus}}{q} = G_b \left(\frac{p}{q} K_b \right)^\beta \quad (16)$$

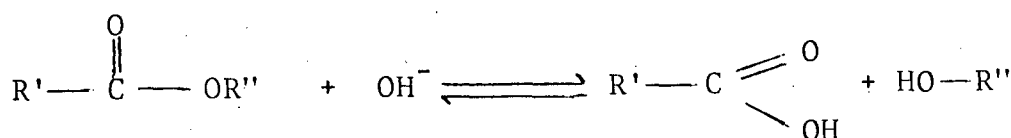
Tem-se encontrado que muitas reações obedecem essas relações (Equações 15 e 16). Quando alfa é pequeno o solvente é o principal catalisador enquanto que se alfa aproxima-se de 1 o H_3O^+ é o catalisador principal correspondendo a uma

catálise ácida específica. Em valores intermediários de alfa ($0,3 \sim 0,7$) sugere-se que a reação ocorre por um mecanismo sincronizado^(8,9).

1.4 - Hidrólise de esteres.

A determinação do mecanismo de uma reação química pode ser facilitada conhecendo-se se a reação é catalisada ou não, e o tipo de catalisador. Em geral o catalisador cria novos caminhos para que a reação ocorra tornando a energia de ativação (ΔG^\ddagger) menor.

Os mecanismos de hidrólise e esterificação de ésteres carboxílicos Esquema - 10



ESQUEMA - 10

têm sido assunto de intensos estudos científicos e a hidrólise de um éster pode ser catalisada pelos ions hidrogênio (H^+) e hidróxido (OH^-), enquanto que o mecanismo da esterificação catalisada por base não é conhecida.

Na ausência de catalisador diferente de H^+ e OH^- , a lei de velocidade para a hidrólise de um ester é dado pela equação proposta por Wegs Cheider em 1902 (Equação 17), onde

$$-\frac{d[E]}{dt} = (k_0 + k_{H^{\oplus}}[H^{\oplus}] + k_{OH^{\ominus}}[OH^{\ominus}]) [E] \quad (17)$$

k_{H^+} e k_{OH^-} são constantes de velocidade catalisadas pelos íons H^+ e OH^- respectivamente, e k_0 é a constante de velocidade da reação na ausência de catalisador, sendo que somente um dos três termos da equação é usualmente significativa para uma faixa de pH.

Como vimos anteriormente, um gráfico de $\log k$ em função de pH nos fornece um gráfico linear com três regiões distintas que apresentam inclinação 1, 0 e -1. (Ítem 1.3.1). A velocidade mínima é em geral observada na região ácida porque $k_{OH^-} \gg k_{H^+}$ e a concentração mínima do íon hidrogênio é dada pela Equação

$$[H^{\oplus}] = \left[\frac{k_{OH^-} \cdot K_w}{k_{H^{\oplus}}} \right]^{1/2} \quad (18)$$

onde K_w é o produto iônico da água.

A constante de velocidade k_H e k_{OH} são facilmente determinadas por uma escolha adequada de pH. Uma constante de velocidade alta para a hidrólise neutra pode mascarar a hidrólise ácida e às vezes a hidrólise alcalina é inconvenientemente rápida e pode mascarar a hidrólise neutra. No caso de ser utilizado soluções tampões para ajuste de pH, pode possibilitar a presença de catálise ácido-básica geral pelos componentes do tampão.

Uma classificação geral dos mecanismos de hidrólise

e esterificação foi dado principalmente por Ingold e Colaboradores em 1939^(10,11). Os mecanismos podem ser subdivididos baseado nas seguintes considerações:

a) Se a carbonila que sofre a reação é a molécula de éster neutra (RCOOR), então corresponde a um mecanismo básico.

b) se a carbonila que reage é um ácido conjugado (RCOOHR⁺) na hidrólise ou (RCOOH₂⁺) na esterificação, então teremos um mecanismo ácido.

c) Se a ligação rompe entre o oxigênio do éster e o carbono acil, inclui-se um sub índice (AC).

d) Se a ligação rompe-se entre oxigênio e o carbono alquil inclui-se um sub índice (AL).

e) Se o passo limitante da velocidade é unimolecular, isto é, a água na hidrólise e o álcool na esterificação não participam no passo limitante da velocidade, ou bimolecular quando a água ou álcool participam da reação na etapa limitante da velocidade, inclui-se 1 (unimolecular) ou 2 (bimolecular), respectivamente.

Dos oito mecanismos possíveis do Esquema 11, pela combinação dos itens a, b, c, d, e, acima especificados, somente dois deles não podem ser observados com exatidão, o B_{AC}^1 e A_{AL}^2 , enquanto que a hidrólise bimolecular com fissão da ligação acil-oxigênio é muito comum. Além destes mecanismos, posteriormente foi incluído ainda o mecanismo do tipo E_1cB para hidrólise de ésteres⁽¹²⁾.

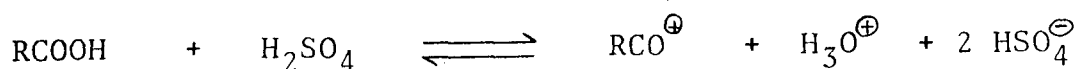
CATALISE BASICA				CATALISE ACIDA				NOME	TIPO
FISSÃO ALQUIL		FISSÃO ACIL		FISSÃO ALQUIL		FISSÃO ACIL			
6 B _{AL} 2	8 B _{AL} 1	2 B _{AC} 2	4 B _{AC} 1	5 A _{AL} 2	7 A _{AL} 1	1 A _{AC} 2	3 A _{AC} 1		
S _N 2	S _N 1	tetraédrico	S _N 1	S _N 2	S _N 1	Tetraédrico	S _N 1		
$R^1-C(=O)-OR'' \xrightleftharpoons{OH^-} R^1-C(=O)^- + R''-OH$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{\text{lenta}} R^1-C(=O)^- + R''-OH$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{\text{lenta}} R^1-C(=O)-OH + R''-O^-$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{\text{lenta}} R^1-C(=O)-OH + R''-O^-$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{H^+} R^1-C(=O)-OH + R''-OH$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{H^+} R^1-C(=O)-OH + R''-OH$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{H^+} R^1-C(=O)-OH + R''-OH$	$R^1-C(=O)-OR'' \xrightarrow{H^+} R^1-C(=O)-OH + R''-OH$		

ESQUEMA DO MECANISMO

1.4.1 - Hidrólise de éster segundo o mecanismo unimolecular com rompimento de ligação entre carbono acil e o oxigênio (A_{AC}^1)

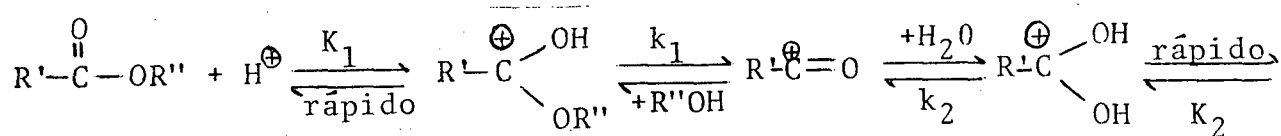
Estes mecanismos são raros e normalmente ocorrem na hidrólise de ésteres por ácido muito forte e em altas concentrações, como é o caso do Ms-COOME que só se hidrolisa em presença de ácido sulfúrico muito concentrado. O ácido sulfúrico provoca a formação de um intermediário que é mais susceptível ao rompimento da ligação carbono acil oxigênio.

A primeira evidência da ocorrência do mecanismo A_{AC}^1 foi obtida por Treffers e Hammett⁽¹³⁾ que observaram que o ácido 2,4,6-trimetilbenzoico em presença de ácido sulfúrico concentrado produzia quatro espécies:

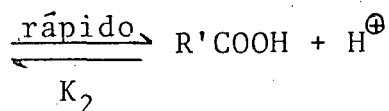


ESQUEMA - 12

A espécie RCO^+ foi identificado através de seu espectro de absorção no ultravioleta⁽¹⁴⁾. A equação geral para o mecanismo A_{AC}^1 é a seguinte:



E



ESQUEMA - 13

Olson e Colaboradores⁽¹⁵⁾ demonstraram pelo método do oxigênio marcado que a hidrólise da beta-butirolactona em solução de ácido forte ocorre pelo mecanismo $A_{AC}1$.

O mecanismo acima apresenta a seguinte equação cinética que encontra-se em perfeita concordância com os resultados

$$\text{velocidade} = k_1 K [E] [H^+]$$
 (19)

obtidos.

Chmiel e Long⁽¹⁶⁾ encontraram que um plot de k_{obs} em função de H_0 (função de acidez de Hammett) fornece uma reta com inclinação de 1,2. Bender, Ladenhein e Chen⁽¹⁷⁾ encontraram que os valores da entalpia de ativação e entropia de ativação em solução 11,5M de ácido sulfúrico são 21,5 kcal/mol e +6 u.e., respectivamente. O fato de obter valores positivos⁽¹⁸⁾ para a entropia, é uma evidência de que a reação é unimolecular.

Outro fator que indica processo unimolecular é se a função de Hammett (H_0) é proporcional a constante de velocidade de hidrólise quando as reações são realizadas a concentrações moderadas de ácidos.

No caso da hidrólise do Mesitoato de Metila⁽¹⁹⁾ em baixas concentrações de ácido sulfúrico observou-se um mecanis

mo A_{AC}^1 que envolve no passo limitante a formação de um íon acilium. Nestas reações não observa-se troca de oxigênio da carbonila que pode ser detectado pelo método de oxigênio marcado (O^{18}) (19).

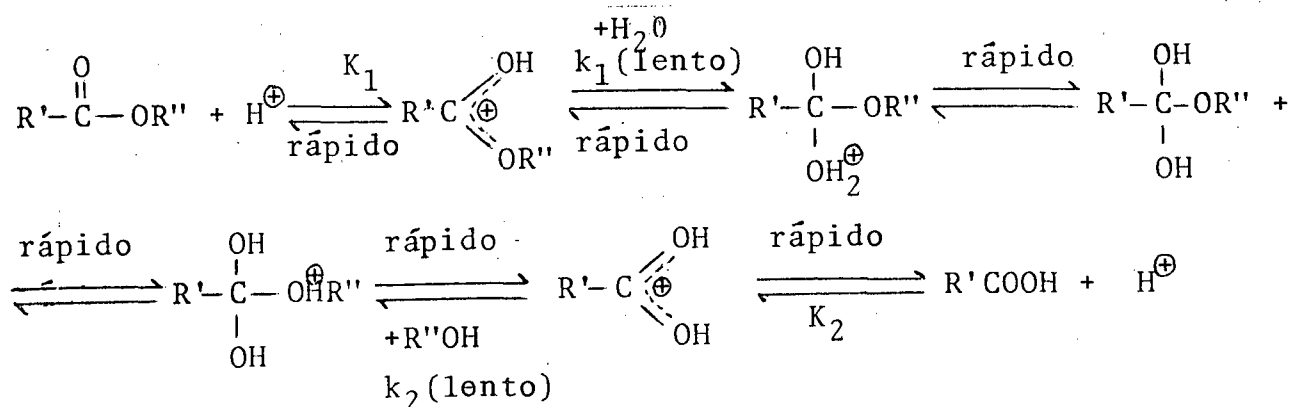
1.4.2 - Hidrólise de éster segundo o mecanismo bimolecular através do rompimento da ligação acil-oxigênio (A_{AC}^2).

Este tipo de mecanismo é considerado o mais comum para a hidrólise de ésteres. A diferença entre a hidrólise básica e a hidrólise ácida de ésteres é que esta última é experimentalmente reversível, sendo que foi através dessas reações que se demonstrou o princípio da reversibilidade microscópica e o equilíbrio químico.

Os mecanismos para a hidrólise de ésteres e esterificação de ácidos carboxílicos catalisados por ácidos devem obedecer os seguintes critérios:

- a) todas as etapas devem ser consideravelmente reversíveis;
- b) deve ocorrer a ruptura da ligação acil-oxigênio;
- c) O estado de transição deve ser formado por uma molécula de éster, uma molécula de água e um íon H^+ e
- d) o intermediário tetraédrico formado deve ter estabilidade suficiente para permitir a troca de oxigênio com o solvente.

O mecanismo que obedece esses critérios pode ser descrito da seguinte forma:



ESQUEMA - 14

Holmberg⁽²⁰⁾ mostrou que o ácido acetosuccínico de-
têm a sua configuração do grupo assimétrico durante a hidrôli-
se ácida e C.K. Ingold⁽²¹⁾ encontrou que a isomerização do 1 e
3 metil acetato tem lugar durante a hidrólise e esterificação
ácida.

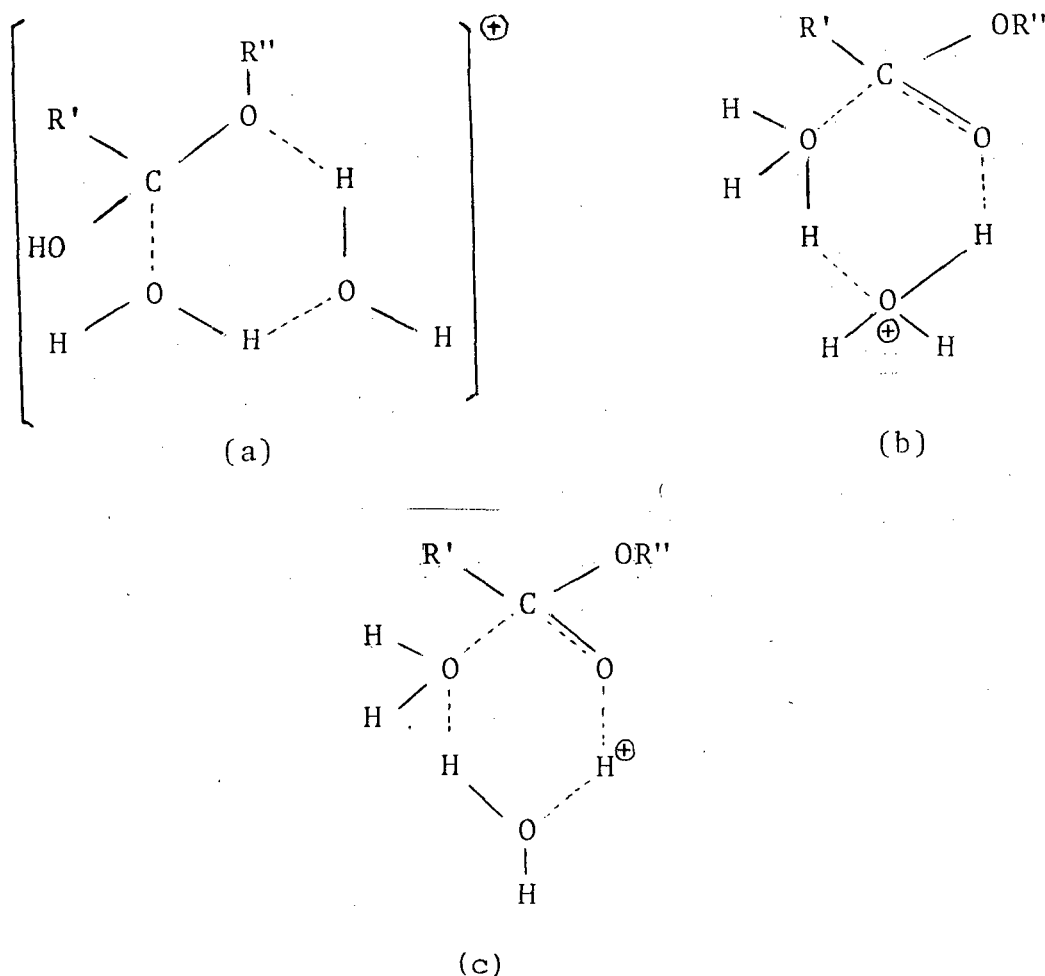
Podemos observar no Esquema 14 do mecanismo que pe-
lo fato da reação ser catalisada pelo íon hidrogênio, o éster
na hidrólise e o ácido na esterificação tornam-se protonados
e acredita-se que geralmente há um rápido pré-equilíbrio antes
do passo limitante da velocidade.

Os ácidos carboxílicos e os ésteres são bases fra-
cas. Por exemplo, o ácido benzóico protonado apresenta um pK_a
entre -6,6 e -8,0 e o etil benzoato tem a mesma basicidade
($pK_a = -7,36$) que o ácido benzóico. Portanto, a protonação se-
rá moderada em soluções ácidas diluídas e assim a velocidade
de reação é aproximadamente proporcional a concentração de íon
hidrogênio.

O mecanismo A_{AC}^2 tem a seguinte equação de velocidade de:

$$\text{velocidade} = - \frac{d[E]}{dt} = \frac{k_1 K_1 [E] [H_2O] [H^+]}{1 + \alpha} - \frac{k_2 K_2 [A] R''OH [H^+]}{1 + 1/\alpha} \quad (20)$$

O mecanismo A_{AC}^2 pode variar, dependendo do número de moléculas de água que participa no intermediário. Isto foi explicado por Lane⁽²²⁾, postulando um estado de transição cíclico.



ESQUEMA 15

A equação de Arrhenius é perfeitamente obedecida, desde que não ocorra troca de mecanismo com a variação de temperatura. Para o acetato de etila a $25^{\circ}C$ ⁽²³⁾ a constante de ve

locidade k_h foi $1,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e os parâmetros de ativação foram $E_a = 16,76 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G^\ddagger = 22,87 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 16,17 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = -22,5 \text{ u. e.}$. A entropia negativa está de acordo para reações bimoleculares.

1.4.3 - Hidrólise de ésteres segundo o mecanismo bimolecular com rompimento de ligação acil-oxigênio ($B_{AC}2$)

A hidrólise alcalina ou saponificação de ésteres como é frequentemente chamada, é catalisada pelo íon hidróxido, embora seja propriamente uma catálise, pelo fato do íon hidróxido ser consumido na reação.



ESQUEMA - 16

A reação é, em princípio, reversível, mas na prática não observa-se a reversibilidade por causa da grande estabilidade do íon carboxilato.

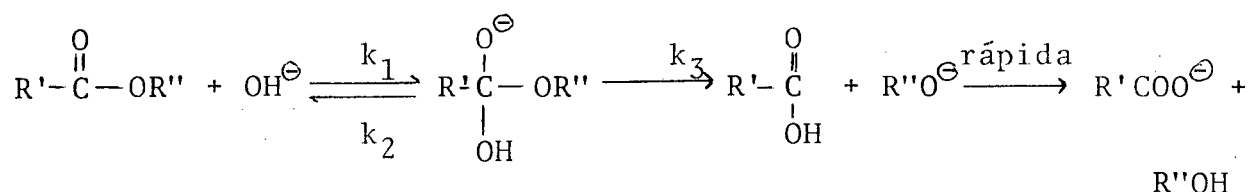
a) Mecanismo da reação

Holmberg encontrou⁽²⁰⁾ que, na hidrólise do ácido acetosuccínico com um átomo de carbono assimétrico no componente alquil, foi completamente retida a configuração durante a hidrólise alcalina. No entanto, isso não pode ser tomado como uma indicação definitiva, concluindo que a ligação alquil oxigênio não fora rompida, pois, em trabalhos posteriores, foi

demonstrada a retenção de configuração no íon carbônio⁽¹²⁾.

O método mais geral para a demonstração do local da quebra da ligação é estudar a hidrólise do éster em água enriquecida com O^{18} , determinando se o álcool ou o ácido formado estão marcados com o O^{18} . A quebra de ligação acil-oxigênio foi demonstrado desta maneira na hidrólise alcalina do acetato de amila⁽²⁴⁾. Kursanov e Kudryavtsev⁽²⁵⁾ obtiveram o mesmo resultado por um método modificado, isto é, propionato de etila marcado com O^{18} no oxigênio do éster foi hidrolisado em água normal e obtiveram etanol com o oxigênio marcado. Bunton e Colaboradores⁽²⁶⁾ mostraram pelo uso do oxigênio marcado que na hidrólise alcalina de diversos outros ésteres ocorre quebra de ligação acil - oxigênio.

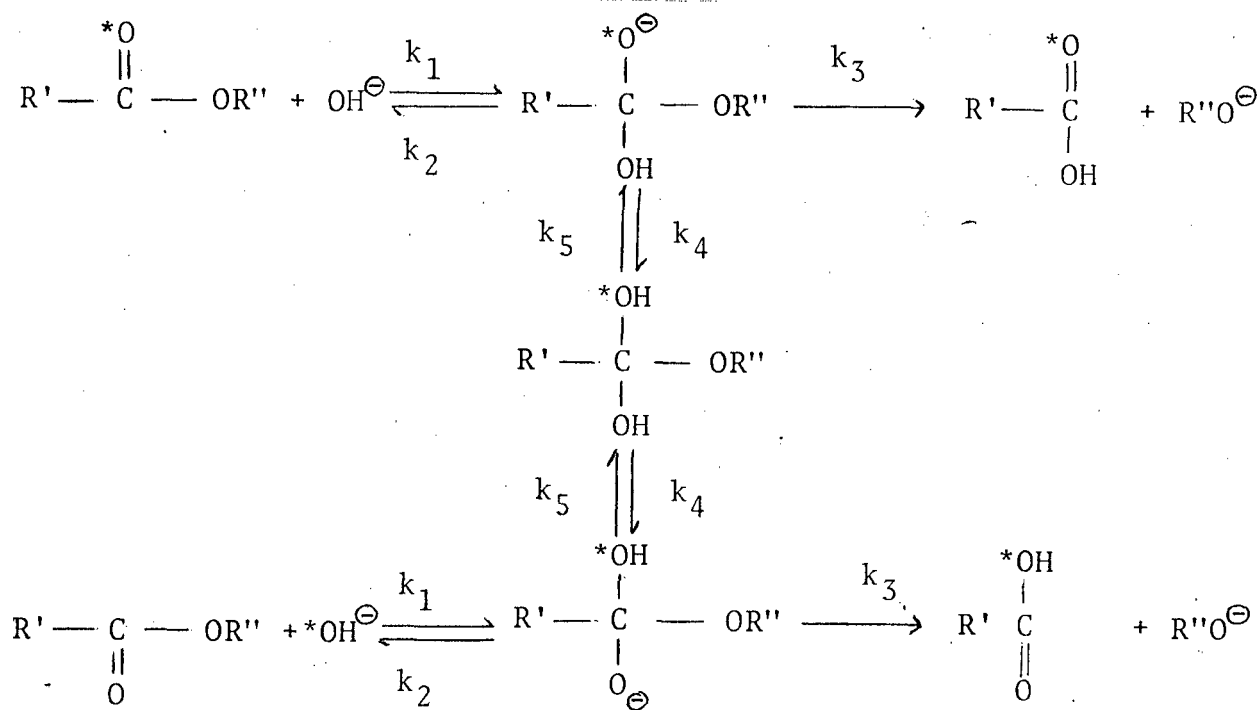
A hidrólise alcalina de um éster pode ser considerada como um mecanismo do tipo adição-eliminação com um intermediário tetraédrico.



ESQUEMA - 17

Embora o mecanismo adição eliminação seja bem fundamentado para a hidrólise $B_{AC}2$, Bender e colaboradores⁽²⁷⁾ apresentaram fortes evidências que a hidrólise alcalina do aril N-Alquil carbamatos ocorre através de mecanismos tipo E_1CB . Este mecanismo já fora proposto anteriormente por Dittert e Christenson⁽¹⁾.

Em mecanismos $B_{AC}2$ não existe indicação direta que o íon hidróxido une-se ao grupo carbonila do éster, mas adição de metóxido de sódio no grupo carbonila do Fluoroacetato de etila tem sido detectada pela ajuda de espectroscopia infravermelha⁽²⁸⁾. A principal evidência para a formação do intermediário tetraédrico na hidrólise de ésteres, é dado por Bender, que observou a hidrólise concorrente e a troca de oxigênio da carbonila com o solvente⁽²⁸⁾. Quando a reação apresenta um intermediário tetraédrico antes do estado de transição o oxigênio da carbonila e o oxigênio da hidroxila tornam-se equivalentes e uma reação de troca é possível.



ESQUEMA - 18

Analisando o éster recuperado depois da hidrólise incompleta, Bender⁽²⁸⁾ mostrou que uma troca carbonila-oxigê-

nio realmente acompanha a hidrólise de éster.

A velocidade de troca é em torno de 1/5 da velocidade de hidrólise alcalina do etil, isopropil e t-butil benzoatos em água. A razão da velocidade de troca e hidrólise tem dependências com a temperatura⁽²⁹⁾, composição do solvente, estrutura do componente acil e do componente alquil dos ésteres^(27,28).

A constante de velocidade para a hidrólise alcalina dos ésteres carboxílicos obedecem geralmente a equação de Arrhenius, se não existir troca de mecanismo com a variação da temperatura. Valores típicos para essas reações são baixas energia de ativação, entalpia de ativação e valores negativos para a entropia de ativação. Isto é ilustrado pelos dados obtidos para o acetato de etila⁽³⁰⁾ em água a 25°C, onde

$$k = 0,111 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 11,37 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 10,78 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -26,8 \text{ u.e.}$$

A hidrólise alcalina do acetato de etila foi a primeira reação estudada em óxido de deutério⁽³¹⁾. A constante de velocidade em água é menor que aquela apresentada em água deuterada, sendo:

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = 0,75 \quad (21)$$

Valores para outros ésteres variam de 0,2 a 0,75 sendo que valores na faixa de 0,2 a 0,75 podem ser esperados para reações envolvendo ataque nucleofílico OH^- e OD^- sobre o grupo carbonila.

1.4.4 - Hidrólise de ésteres segundo o mecanismo unimolecular com rompimento da ligação acil-oxigênio (B_{AC})

Uma reação de hidrólise de éster independente de pH pode ser uma indicação de catálise intramolecular ou de uma reação do ácido conjugado carregado positivamente de um éster com o íon hidróxido. O mecanismo B_{AC}^1 é encontrado em alguns ésteres com substituintes eletronegativos mesmo quando a reação de hidrólise espontânea deveria estar sempre presente. A sua ausência é devido ser frequentemente mascarada pelas hidrólises ácida e alcalina dos ésteres. Alguns dados cinéticos para hidrólise neutra são dados a seguir na tabela abaixo

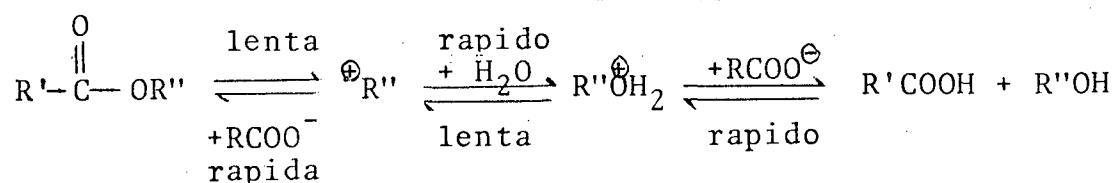
Ester	Solvente	$10^5 k_o s^{-1}$	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger u.e.
CH_3COOEt	água	0,00025	-	-
$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	água	0,0113	-	-
$\text{CH}_2\text{ClCOOMe}$	água	0,02005	-	-
CCl_3COOMe	água	79,5	9,0	-4,2

Analisando as constantes de velocidade apresentados na tabela acima podemos observar o efeito estrutural que é semelhante na hidrólise neutra e alcalina, os substituintes eletronegativos aumentam a constante de velocidade enquanto que

os substituintes eletropositivos diminuem a constante de velocidade. Na solvólise de ésteres de ácidos fortes tal como hale_utos de alquila e benzeno sulfonatos de metila um estado de transição altamente polar é observado.

1.4.5 - Hidrólise de ésteres segundo mecanismo unimolecular e bimolecular com rompimento de ligação alquil-oxigênio ($B_{AL}1$ e $B_{AL}2$).

A hidrólise unimolecular de éster pela fissão da ligação alquil-oxigênio é de fato uma substituição nucleofílica unimolecular S_N1 e o mecanismo pode ser escrito como



ESQUEMA - 19

Grupos eletropositivos em R'' e eletronegativos em R' aceleram a reação. A velocidade da reação decresce rapidamente com a diminuição da polaridade do solvente⁽¹²⁾. A primeira evidência para a fissão alquil-oxigênio na hidrólise de éster foi obtida por Kenyon e Colaboradores⁽³²⁾.

O mecanismo $B_{AL}1$ apresenta as seguintes características:

a) s \tilde{o} ocorre quando o grupo alquil forma ions carb \tilde{a} nions bastante est \tilde{a} veis,

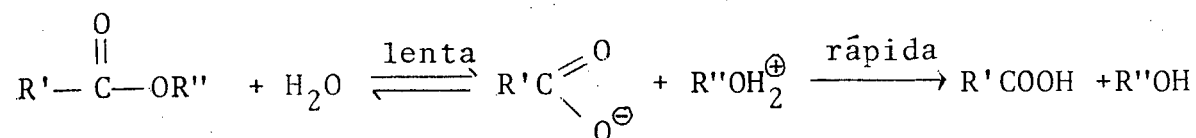
b) \tilde{e} favorecido por substituintes no grupo alquil que repelem el \tilde{e} trons e portanto estabilizam o ion carb \tilde{a} nio, e por substituintes que atraem el \tilde{e} trons no grupo acil,

c) n \tilde{a} o levando em considera \tilde{c} o o efeito salino que provoca, a adi \tilde{c} o de OH $^{-}$ n \tilde{a} o deve alterar a velocidade de rea \tilde{c} o,

d) \tilde{e} favorecido por solventes de alta constante die \tilde{l} trica e n \tilde{a} o \tilde{e} afetado por impedimentos est \tilde{e} ricos,

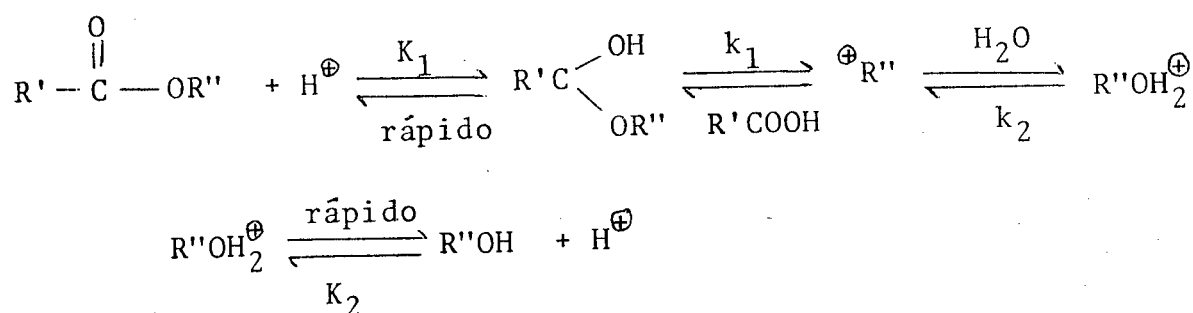
e) quando estas rea \tilde{c} o \tilde{e} s realizam-se sobre carbono asim \tilde{e} trico apresentam um consider \tilde{a} vel efeito de racemiza \tilde{c} o.

A hidr \tilde{o} lise bimolecular de esteres com fiss \tilde{a} o alquil-oxig \tilde{e} nio (B $_{AL}^2$) \tilde{e} uma rea \tilde{c} o de substitui \tilde{c} o nucleof \tilde{i} lica bimolecular S $_N^2$ sobre o \tilde{a} tomo de carbono saturado. \tilde{E} extremamente rara, principalmente pelo fato que o carbono carbox \tilde{i} lico \tilde{e} mais suscept \tilde{i} vel ao ataque nucleof \tilde{i} lico e a hidr \tilde{o} lise pelo mecanismo B $_{AC}^2$ \tilde{e} ent \tilde{a} o mais r \tilde{a} pida e mascara o mecanismo B $_{AL}^2$.



1.4.6 - Hidrólise de ésteres segundo o mecanismo unimolecular com rompimento de ligação alquil-oxigênio ($A_{AL}1$)

As reações unimoleculares com fissão alquil oxigênio podem ocorrer na hidrólise de ésteres e na esterificação de ácidos se o íon carbônico⁽³³⁾ é suficientemente estável, sendo favorecida por estabilização por substituição de grupos eletropositivos em R" ou por ressonância.



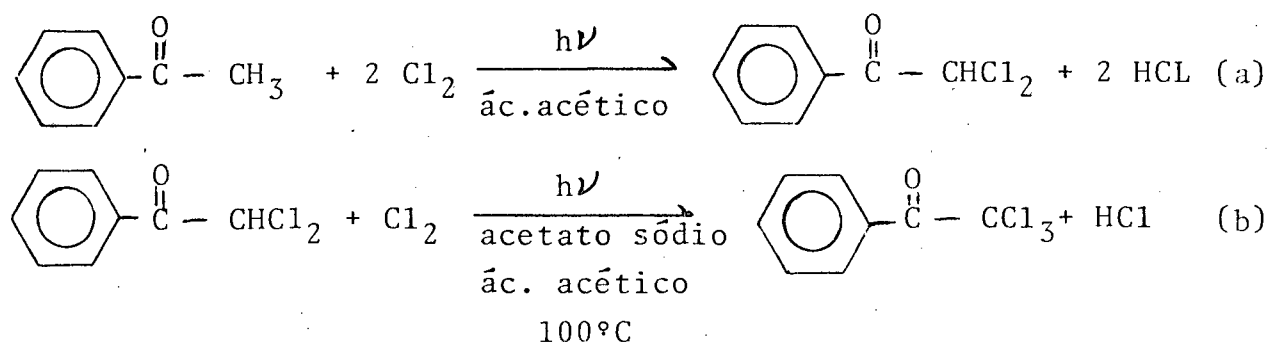
ESQUEMA - 21

Evidências para a fissão alquil oxigênio na hidrólise e esterificação é a racemização que ocorre quando o carbono alfa do R" é assimétrico e experimentos na presença de água com oxigênio marcado (O^{18}) onde o oxigênio marcado deve ser encontrado no álcool.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Obtenção e caracterização da w,w-dicloroacetofenona (DCA), w,w,w-tricloroacetofenona (TCA), e dos produtos da reação de hidrólise da TCA.

Os compostos w,w-dicloroacetofenona (DCA) e w,w,w-tricloroacetofenona (TCA) foram obtidos por cloração da acetofenona (34,34a), que consiste na substituição dos átomos de hidrogênio do grupo metil por átomos de cloro, conforme as reações a e b do esquema 22



ESQUEMA - 22

Desde que a substituição do terceiro cloro somente procede a temperaturas altas em presença de acetato de sódio, é possível preparar os dois compostos pelo mesmo método. O ponto de ebulição do TCA foi $134 \pm 1^\circ\text{C}$ a $19 \pm 1 \text{ mm Hg}$ e o ponto de ebulição

da DCA 248 \pm 1°C a 760 mm Hg, enquanto que o obtido na literatura foram de 134°C e 249°C, respectivamente ⁽³⁵⁾.

A análise dos produtos das reações a e b foram realizados por cromatografia gasosa e comparados com seus respectivos padrões, tendo apresentado um grau de pureza superior a 99%. Os espectros ultra-violeta e ressonância magnética nuclear estão em concordância com os dados apresentados na literatura.

A caracterização dos produtos da reação de hidrólise do TCA em meio básico resultando em ácido benzóico e clorofórmico, foi efetuada através de espectrofotômetro U.V. e cromatografia em fase gasosa como descrito abaixo.

O TCA apresenta uma banda cujo $\lambda_{\text{máx}}$ é de 258 nm e $\log a_M = 3,54$ em dioxano, característica da conjugação apresentada pela dupla ligação da carbonila com o anel aromático, originada de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Enquanto que o produto (ácido benzóico) apresenta uma banda cujo $\lambda_{\text{máx}}$ de 270 nm e um $\log a_m = 2,9$, o que representa uma redução na absorvidade molar de aproximadamente quatro vezes em relação ao TCA.

O clorofórmio e o ácido benzóico, foram detectados por cromatografia em fase gasosa, tendo ainda sido detectado o clorofórmio através do teste de Fujiwara.

Na reação de Fujiwara ⁽³⁶⁾, também chamada como teste de piridina e hidróxido de sódio (5N), o aparecimento da coloração vermelha indica a presença de HCCl_3 que é liberado na reação de decomposição do TCA com o íon hidróxido produzindo clorofórmio e ácido-benzóico.

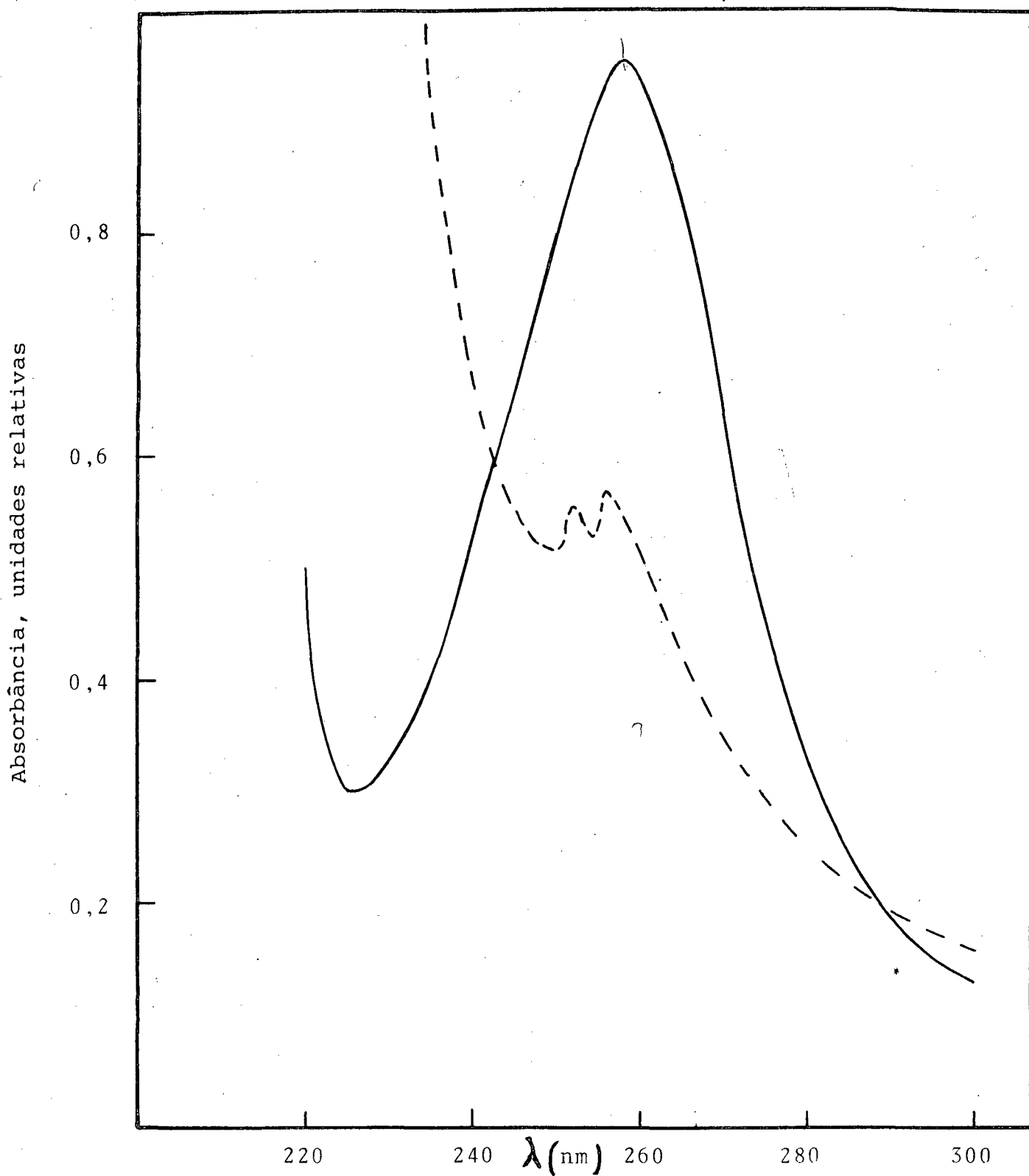


FIGURA Nº 1 - Espectro de absorção no U.V. em água a 25°C da w,w-Dicloroacetofenona (DCA) antes (—) e depois (---) de atingir o equilíbrio de hidratação.

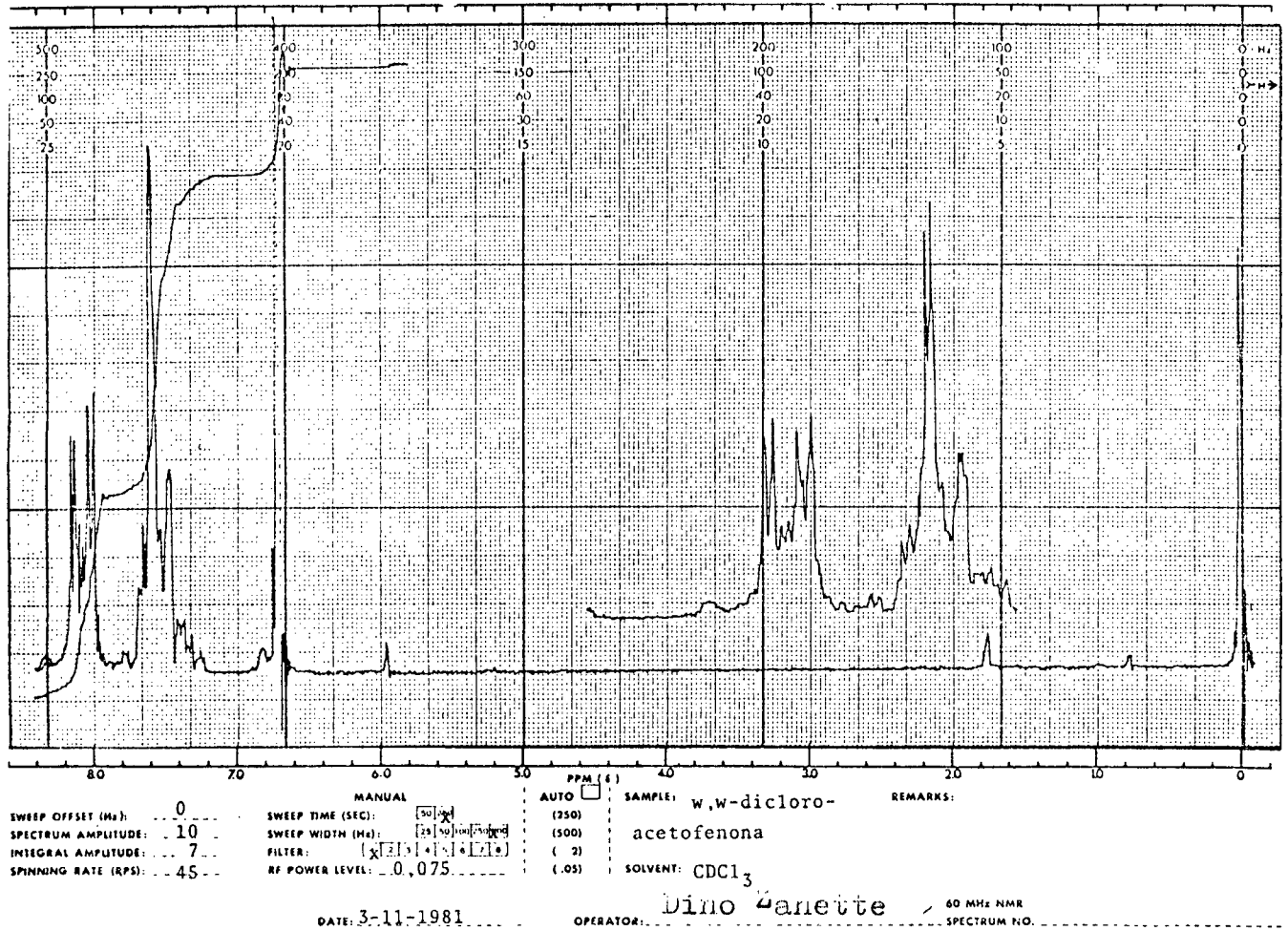


FIGURA Nº 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear (NMR) da w,w-dicloroacetofenona (DCA)

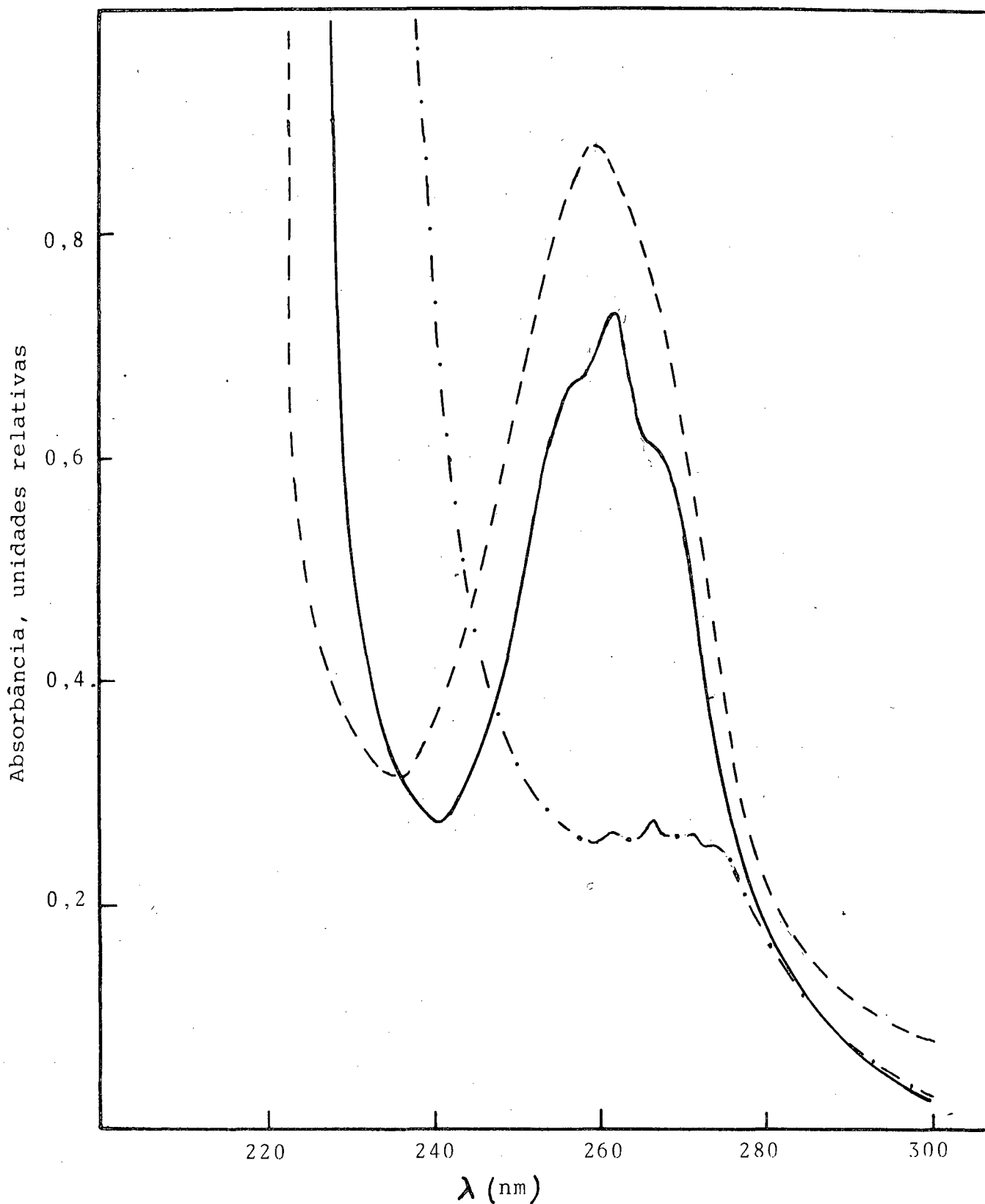


FIGURA nº 3 - Espectro de absorção no U.V. da w,w,w-tricloroacetofenona (TCA) a 25°C, antes de atingir o equilíbrio de hidratação (---) no equilíbrio (—) e do produto da reação do TCA com OH^- (-•-)

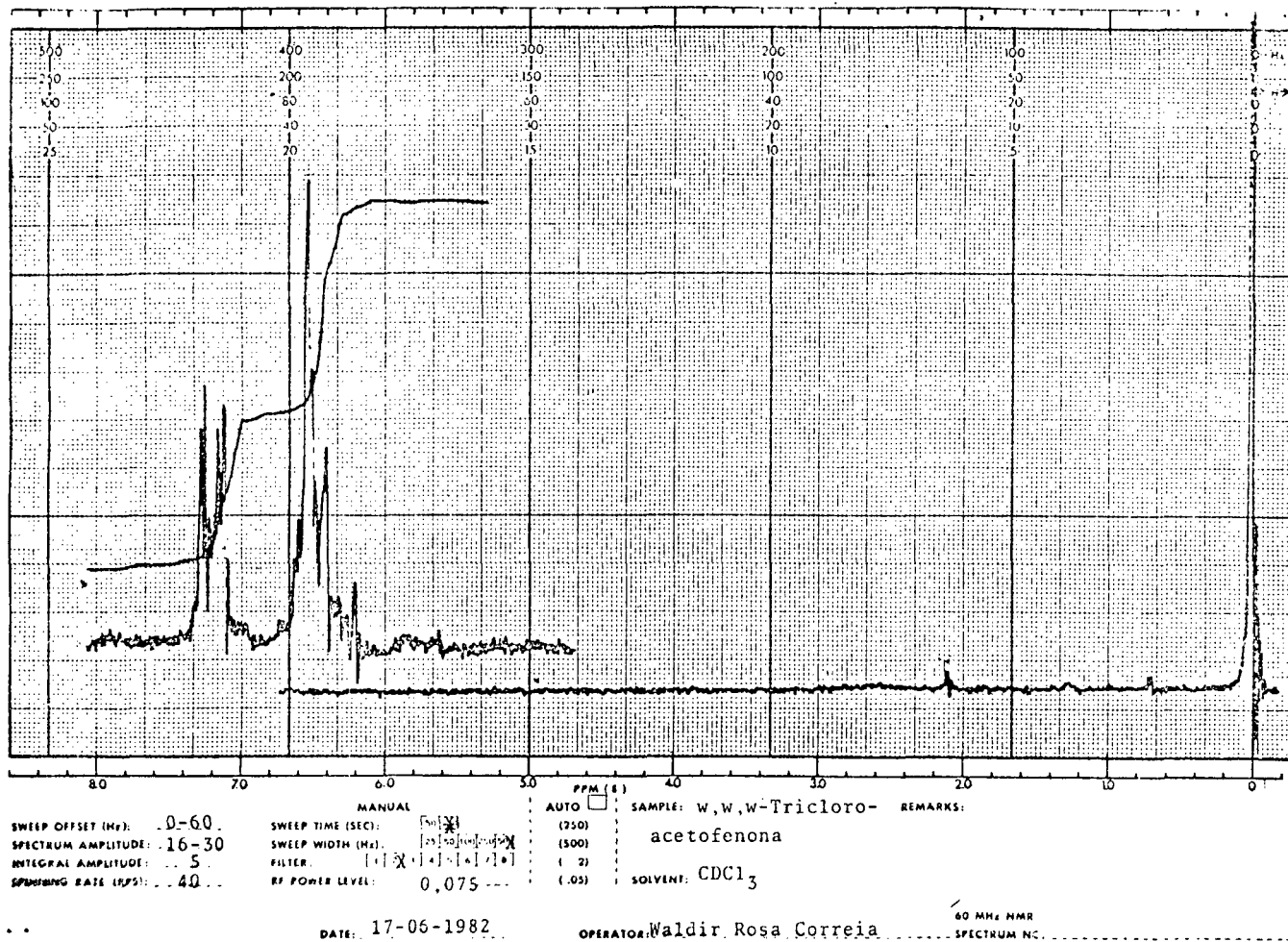
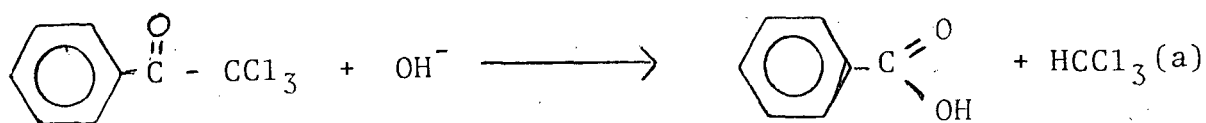
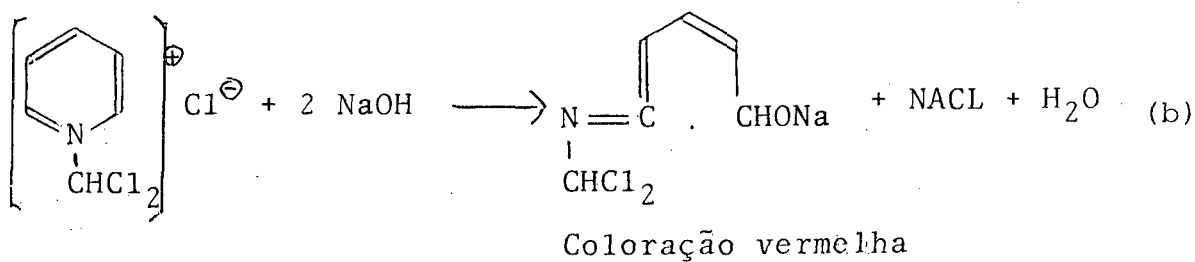
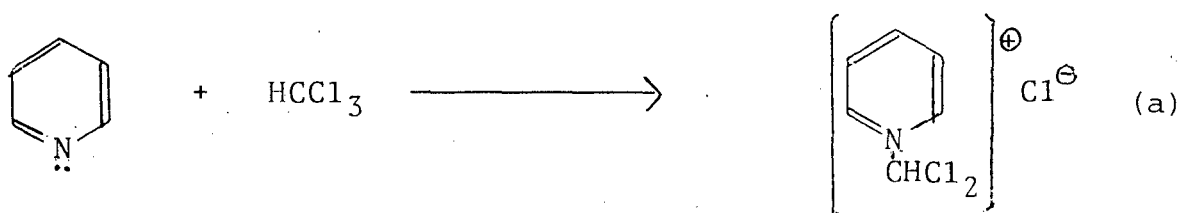


FIGURA Nº 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear (NMR) do w,w,w-tricloroacetofenona (TCA)

O aparecimento da coloração vermelha é devido à reação b do Esquema 24



ESQUEMA - 23



ESQUEMA - 24

2.2 - Equipamentos

As corridas cinéticas e espectros ultravioleta foram obtidos num espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-210 A. e-

quipado com um registrador Shimadzu modelo U-135, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm tendo sido termostatizadas por um banho de fluxo contínuo modelo Haake. Os experimentos da decomposição do TCA a 25°C e pH maior que 10 foram realizados num aparelho de fluxo interrompido nos laboratórios do Professor Douglas Wagner Franco na Universidade de São Paulo em São Carlos-SP. O aparelho era um Stopped-Flow Durrum Jasco, equipado com banho termoregulado.

Para a determinação de pH em soluções aquosas foi utilizado com pHmetro digital da Micronal, modelo B-222, o qual também foi acoplado um banho circulante termostaticado Haake.

Na caracterização da TCA, DCA e dos produtos da reação destes com hidróxido de sódio foi utilizado um cromatógrafo de gás modelo 370 fabricado pela Instrumentos Científicos CG Ltda., em coluna 3% OV - 17 sob Chrom W. AW-DMCS (80 - 100 mesh) equipado com detector de ionização de chama e o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. As temperaturas da coluna, do detector e do bloco de injeção foram 150, 180 e 200°C respectivamente.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos num aparelho Varian HA-100 e Varian T-60, utilizando-se o tetrametil silano (TMS) como padrão interno de referência e $CDCl_3$ como solvente.

2.3 - Técnicas para o preparo das Soluções

As soluções tampões foram preparadas com o ácido ou base e o seu sal correspondente, dependendo do pH, diluídos em água destilada e deionizada; o pH medido na temperatura em que seriam utilizadas as soluções para as cinéticas.

Enquanto que as soluções não tamponadas, foram preparadas por diluição a partir de soluções padronizadas nas concentrações desejadas, tomando-se o cuidado de completar os volumes dos balões volumétricos nas temperaturas especificadas pelos fabricantes para sua aferição.

As concentrações de ácido ou base obtidas através de diluição foram conferidas por titulação tendo sido efetuada pelo menos três vezes cada.

A água foi destilada e deionizada. Os solventes e reagentes foram todos da Merck, de qualidade P.A.

2.4 - Estudo cinético

A variação da absorbância para a decomposição da *w,w,w*-tricloroacetofenona foram determinada acompanhando o desaparecimento do composto em comprimento de onda de 258,5 nm, em meio aquoso.

As reações foram realizadas em cubeta de quartzo, com capacidade de 3 ml. Antes de cada reação a cubeta era lavada com água destilada e três vezes com a solução reativa, em seguida colocava-se por um tempo previamente determinado para

a termostatização. Em seguida adicionava-se 25 microlitros de solução stock de TCA de concentração $7,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, diluído para 3 ml; disparando-se simultaneamente o registrador, o qual descrevia a curva de absorvância do desaparecimento do composto TCA em função do tempo durante um intervalo superior a 10 vezes o tempo de meia vida.

Em todas as corridas cinéticas realizadas procurou-se manter um grande excesso de base de pelo menos cinquenta vezes a concentração do TCA, o que possibilitou o tratamento dos dados obtidos como sendo uma reação de pseudo-primeira ordem. Portanto para um gráfico de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ em função do tempo, obtivemos uma reta, onde a inclinação corresponde a constante de velocidade observada de pseudo primeira ordem para a decomposição do TCA.

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Reações da w,w-dicloroacetofenona (DCA)

O comportamento cinético da DCA em soluções básicas num comprimento de onda de 254 nm está contido na figura 5.

Nesse comprimento de onda o DCA apresenta máxima absorção que é relativa a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ em compostos aromáticos conjugados (banda K) portanto a cinética representa o desaparecimento do reagente DCA.

A reação de decomposição apresenta três estágios diferentes inicialmente uma queda brusca da absorbância devido à hidratação do grupo cetona e formação de epóxido, uma segunda etapa que é mais lenta e corresponde a formação de fenilglio-xal com o conseguinte aumento da absorbância devido a restauração e extensão da conjugação do anel benzênico, seguido de uma terceira etapa que é muito mais lenta e que dá lugar a formação do ácido mandélico através de um Canizarro⁽³⁸⁾ descrito no esquema 25.

A reação descrita no esquema 25 já foi descrita anteriormente⁽³⁷⁾ e desde que não representa um exemplo de quebra da ligação carbono-carbono vizinha ao grupo carbonila na qual nós estamos interessados, não foi estudada com maior detalhe.

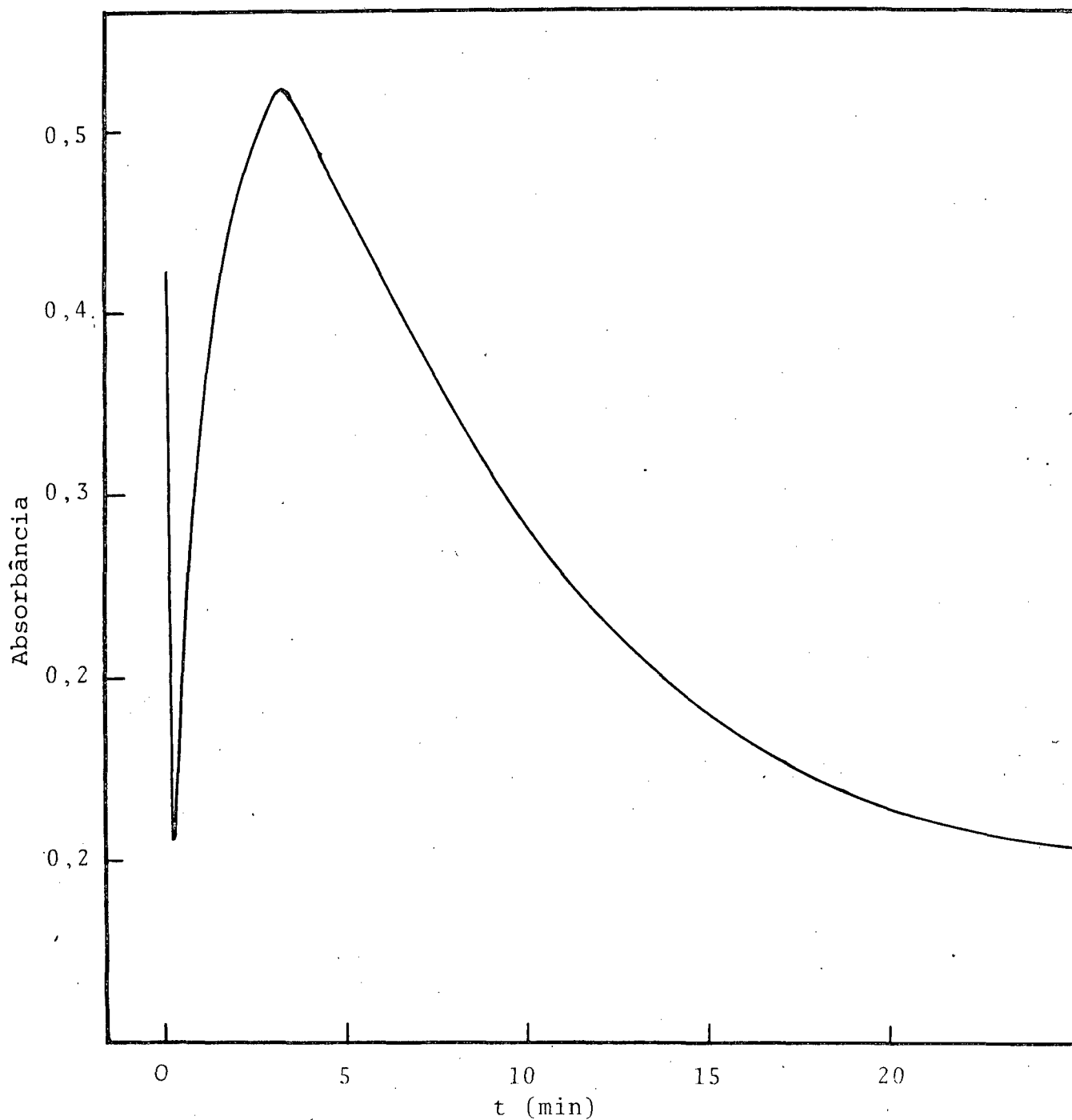
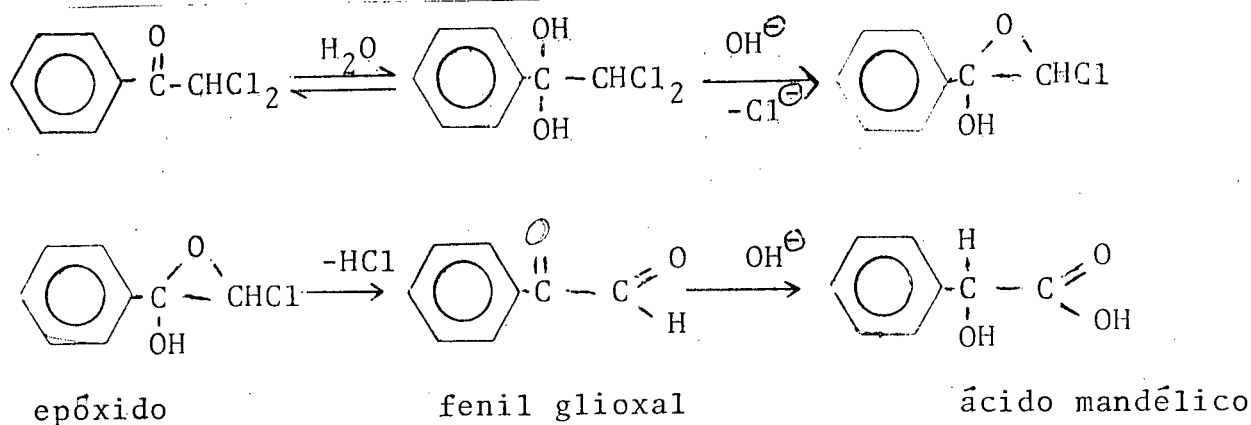


FIGURA Nº 5 - Cinética da reação de decomposição da DCA com Hidróxido de sódio a 25°C.



ESQUEMA - 25

Porém, centralizamos nosso interesse na reação de hidratação da w,w-dicloroacetofenona a qual procede por um caminho mecanisticamente semelhante ao TCA. Na Figura 1 estão os espectros da dicloroacetofenona não hidratada e após a hidratação a 25°C, como pode ser facilmente visualizado a formação do hidrato (Esquema - 25) resulta num decréscimo da absorvância devido a destruição da conjugação do anel benzênico com a carbonila. Este decréscimo de absorvância nos permite seguir a cinética de desaparecimento de DCA em função do tempo a um $\lambda_{\text{máx}}$ de 254 nm, através de espectroscopia ultra violeta.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a reação de hidratação de DCA a 25°C. Pode-se observar em pH maiores que 1, que a hidratação é independente da concentração do íon H^+ porém na faixa de 0,1 até 1 M de HCl a constante de velocidade aumenta linearmente com a concentração de ácido (Figura 6). Este tipo de comportamento é característico de uma catálise ácida pelo íon hidrônio na reação de hidratação.

Concentração de HCl /M	k_{obs}^h s ⁻¹
10 ⁻⁷	0,064
10 ⁻⁵	0,063
10 ⁻³	0,064
10 ⁻²	0,065
0,1	0,067
0,2	0,097
0,4	0,206
0,6	0,241
0,8	0,346
1,05	0,426

TABELA Nº 1 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da DCA a 25°C.

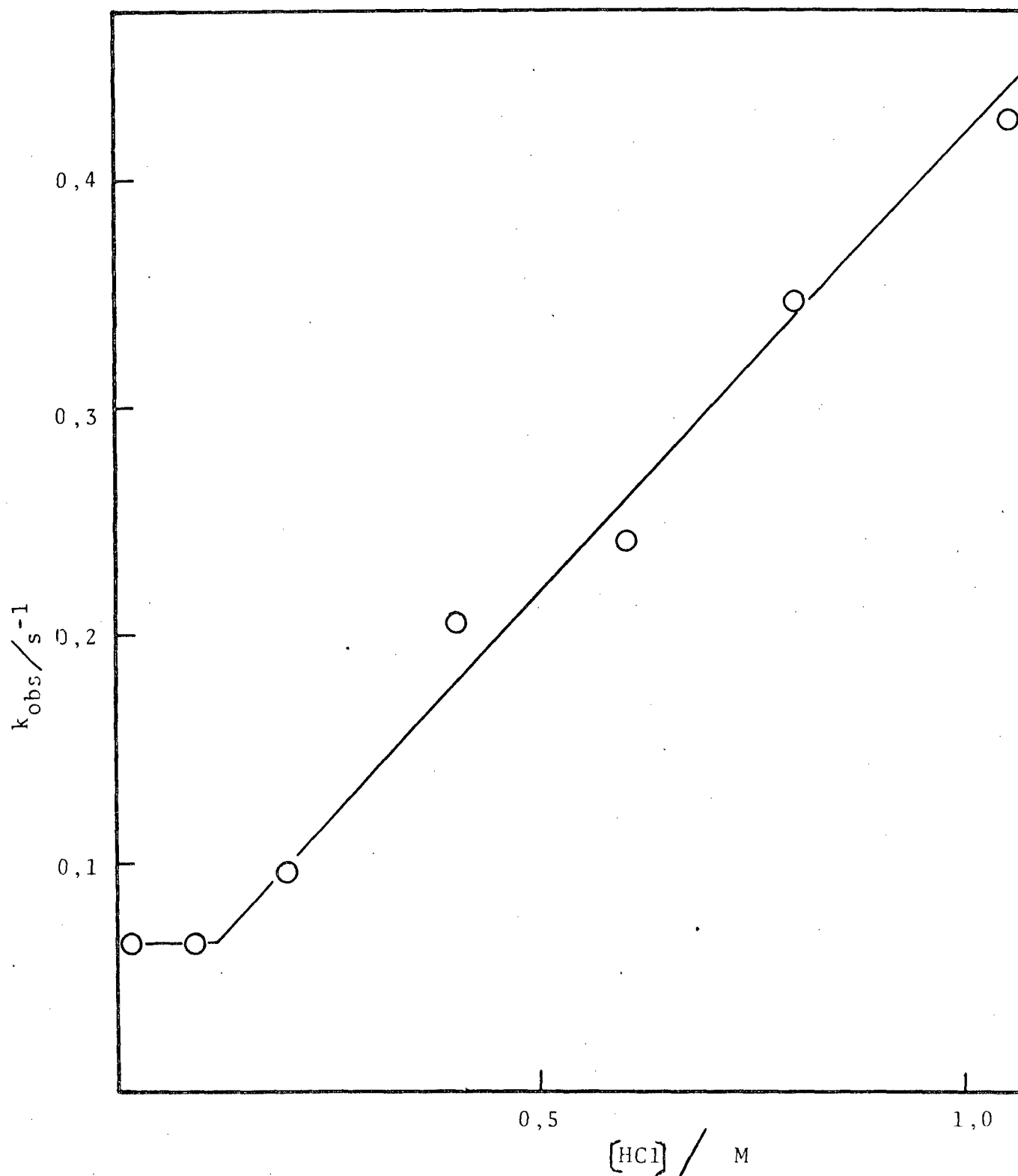


FIGURA nº 6 - Variação da constante de velocidade experimental da reação de hidratação da DCA com HCl , a 25°C.

Os dados cinéticos são consistentes com a equação:

$$k_{\text{obs}}^h = k_o + k_H [H^+] \quad (22)$$

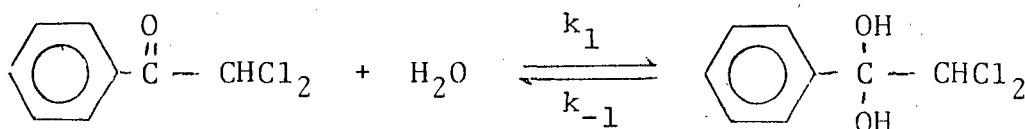
onde k_o e k_H referem-se as constante de velocidade para a hidratação espontânea e catalisada por ácido respectivamente.

Aplicando a Equação 22 aos dados experimentais, nos dá valores de $0,064 \text{ s}^{-1}$ para k_o e $0,402 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para k_H .

Usando os valores de absorbância inicial e final da reação é possível calcular a constante de equilíbrio. Valores de $a_M = 6.500$ para a mistura de equilíbrio, $a_M = 10.024$ para o DCA foram determinados experimentalmente. Combinando estes resultados com um valor de $a_M = 396$ do tricloro metil-fenil carbinol, o qual nós consideramos uma estimativa razoável para a absortividade molar da DCA totalmente hidratada nos dá um valor de $K_h = 0,55$ usando a seguinte equação:

$$K_h = \frac{10\ 024 - 6\ 600}{6\ 600 - 396} \quad (23)$$

Como a reação de hidratação de DCA é uma reação na qual um equilíbrio é atingido, segundo a equação:



k_{obs}^h é dado pela seguinte relação

$$k_{\text{obs}}^h = k_1 + k_{-1} \quad (24)$$

e as constantes k_1 e k_{-1} podem ser calculadas utilizando o valor de K_h determinado espectroscopicamente.

$$\text{Assim, } k_{\text{obs}}^h = k_{-1} (1 + K_h) \quad (25)$$

$$k_{-1} = \frac{k_{\text{obs}}^h}{1 + K_h} = \frac{0,064}{1,56} \quad (26)$$

$$k_{-1} = 0,041 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{e } k_1 = 0,023 \text{ s}^{-1}$$

A existência de catálise ácida e básica geral foi investigada na faixa de pH 1 a 7, onde a reação é independente de pH e a equação cinética nestas condições é dada por:

$$k_{\text{obs}}^h = k_0 + k_{\text{HB}} [\text{HB}] + k_{\text{B}} [\text{B}] \quad (27)$$

onde $[\text{B}]$ e $[\text{HB}]$ são respectivamente base e ácido conjugado, k_{HB} e k_{B} são as constantes de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada para a forma ácido e básica do tampão.

Sabemos que

$$\frac{[B]}{[HB] + [B]} = \alpha \quad \text{e} \quad [HB] + [B] = [HB]_t$$

onde α é a fração molar de $[B]$ e $[HB]_t$ é o número total de moles, portanto podemos escrever que

$$\alpha = \frac{[B]}{[HB]_t} \quad \text{ou} \quad \alpha [HB]_t = [B] \quad (28)$$

Substituindo a equação 28 em $[HB]_t = [HB] + [B]$ teremos

$$[HB] + \alpha [HB]_t = [HB]_t$$

ou

$$[HB] = [HB]_t - \alpha [HB]_t \quad (29)$$

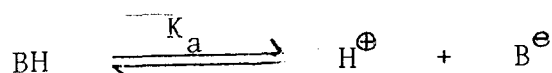
Substituindo a equação 28 e 29 na equação 27 teremos

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}}^h - k_o &= k_{\text{HB}} \left[[HB]_t - \alpha [HB]_t \right] + k_B \alpha [HB]_t \\ &= k_{\text{HB}} [HB]_t - k_{\text{HB}} \alpha [HB]_t + k_B \alpha [HB]_t \\ &= [HB]_t \left[k_{\text{HB}} - k_{\text{HB}} \alpha + k_B \alpha \right] \\ \frac{k_{\text{obs}}^h - k_o}{[HB]_t} &= k_{\text{HB}} - k_{\text{HB}} \alpha + k_B \alpha \quad (30) \end{aligned}$$

$$\frac{k_{\text{obs}}^h - k_o}{[\text{HB}]_t} = k_{\text{HB}} (1 - \alpha) + k_B \alpha \quad (31)$$

Portanto graficando $(k_{\text{obs}}^h - k_o) / [\text{HB}]_t$ em função de alfa para diferentes tipos de ácidos a uma concentração $[\text{HB}]_t$ conhecida nos permitirá determinar as constantes de catálise ácida geral k_{HB} e básica k_B .

O cálculo de alfa para cada ácido é realizado usando os valores de K_a para um ácido qualquer.



ESQUEMA - 27

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para a reação de hidratação de DCA em presença de tampões acetato a diferentes pH.

Como pode ser visualizado, um aumento de pH resulta num aumento da constante de velocidade observada. Assim, aparentemente a forma básica do tampão é um catalisador mais eficiente do que a forma ácido.

Isto pode ser mais facilmente visto na Figura 7, que representa um plote dos dados experimentais segundo a Equação 31. Esta equação prediz, que para alfa igual a 1 teremos:

pH	$[H^+]$ /M	k_{obs}/s^{-1}	$\frac{(k_{obs} - k_o)}{[HB]_t}$	
			(a)	(b)
3,50	$3,16 \cdot 10^{-4}$	0,085	0,021	0,052
4,04	$9,12 \cdot 10^{-5}$	0,130	0,050	0,160
4,38	$4,16 \cdot 10^{-5}$	0,147	0,083	0,294
4,81	$1,55 \cdot 10^{-5}$	0,205	0,141	0,527
5,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$	0,274	0,210	0,733
5,56	$2,75 \cdot 10^{-5}$	0,309	0,245	0,863
6,04	$9,12 \cdot 10^{-5}$	0,356	0,292	0,995

a) $k_o = 0,064 s^{-1}$; $[HB]_t = 1 M$

b) $K_a = 1,738 \cdot 10^{-5}$

TABELA Nº 2 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação de DCA em presença de tampão acetato a 25°C e diferentes pH.

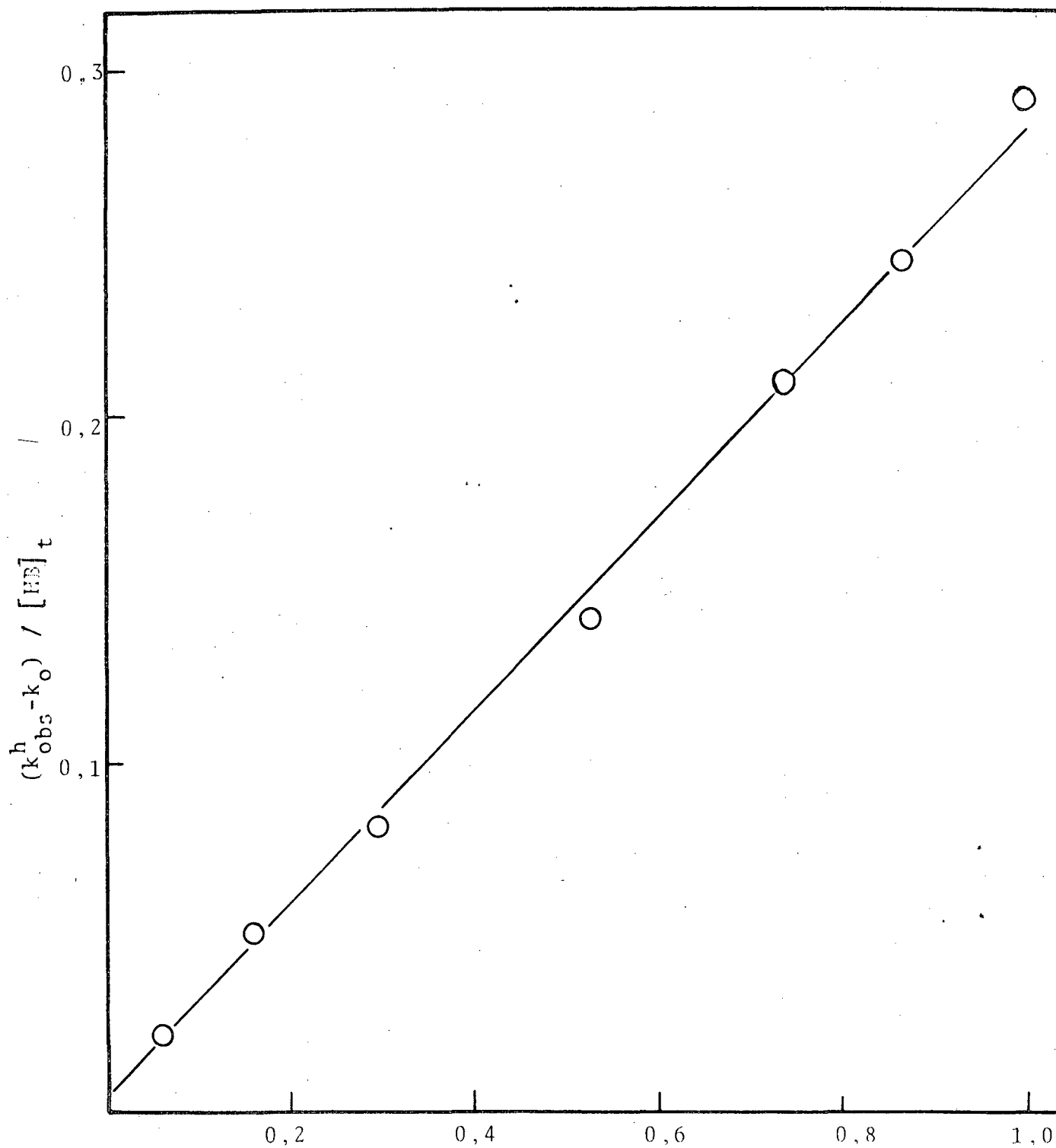


FIGURA nº 07 - Determinação da constante catalítica básica geral para o íon acetato na hidratação do DCA a 25°C

$$k_B = \frac{k_{obs}^h - k_o}{[HB]_t} \quad (32)$$

e para alfa igual a zero

$$k_{BH} = \frac{k_{obs}^h - k_o}{[HB]_t} \quad (33)$$

Utilizando as relações 32 e 33 obtém-se um valor de $k_B = 0,285 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ enquanto que k_{BH} é aproximadamente zero.

A tabela 3 mostra os valores da constante de velocidade de segunda ordem para a reação de hidratação da DCA em presença de várias bases conjugadas. Como pode ser observado, k_B aumenta com um decréscimo de pK_D . Isto é melhor ilustrado na Figura 8 a qual contém um gráfico de $\log k_B$ em função de pK_D . A relação linear encontrada é esperada em função da teoria de Brønsted, sendo $\beta = 0,42$.

Este valor de beta é característico de reações sincronizadas e está dentro de uma escala de valores normalmente encontrados em reações de hidratação⁽³⁹⁾.

BASE CONJUGADA	pK_b	$k_B / M^{-1} s^{-1}$	$\log k_B$
Dicloroacetato	12,52	0,014	- 1,854
Ciano acetato	11,55	0,028	- 1,553
Mono Cloro acetato	11,15	0,057	- 1,244
Formiato	10,25	0,155	- 0,810
Acetato	9,24	0,285	- 0,545
Bicarbonato	7,63	3,090	+ 0,490
Fosfato	6,79	5,880	+ 0,769

TABELA Nº 3 - Constantes de segunda ordem para a catálise básica geral da hidratação da w,w-dicloroacetofeno na (DCA) em água, a 25°C em presença de diferentes bases.

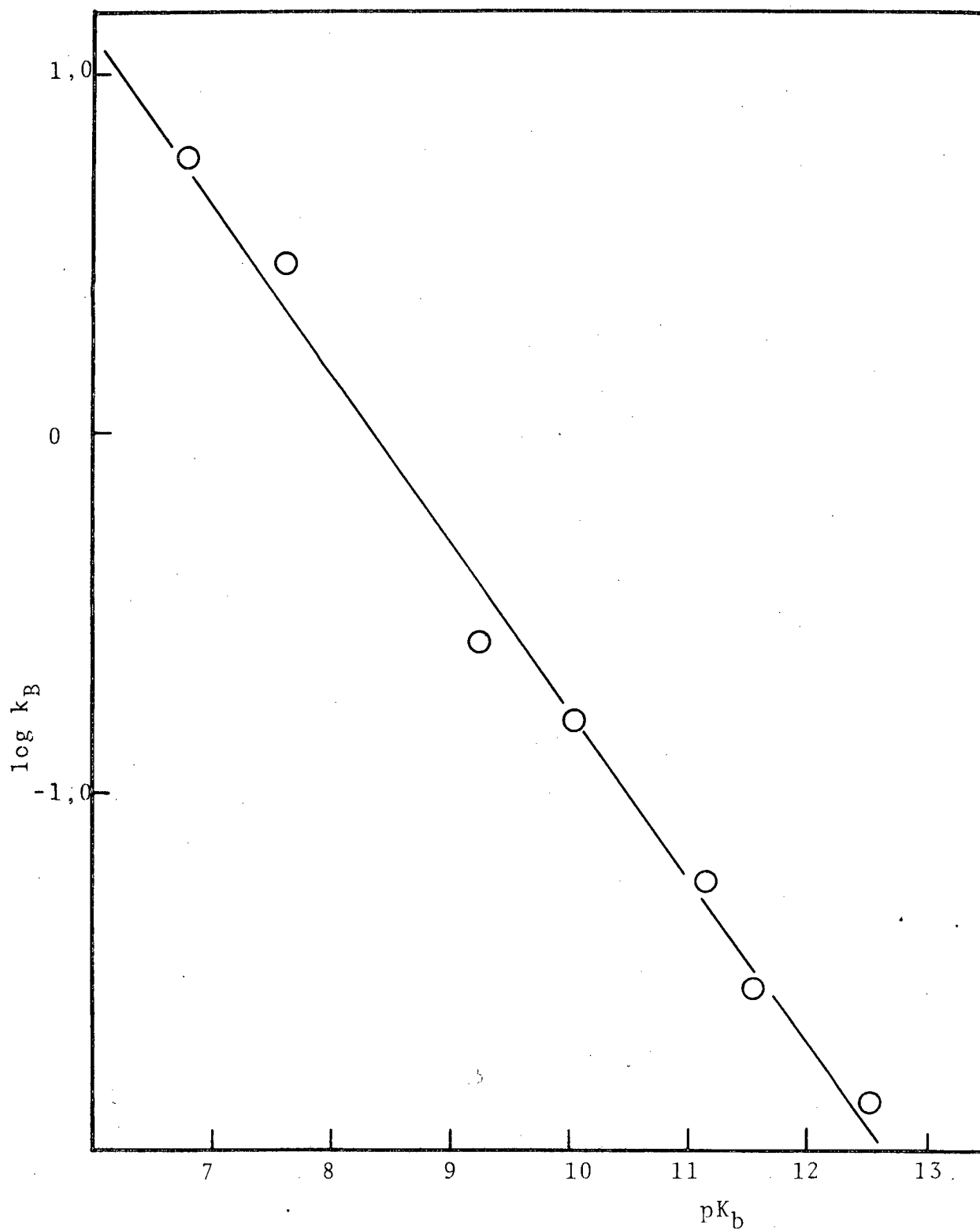
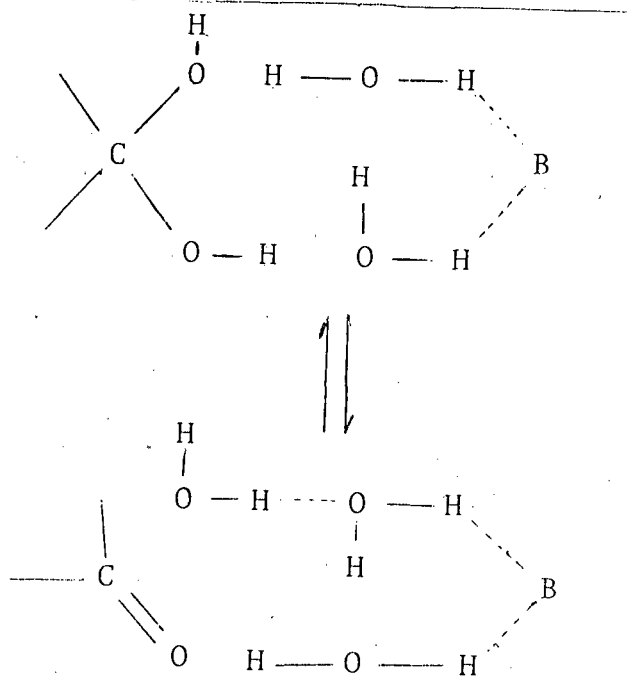


FIGURA nº 08 - Hidratação em água a 25°C da DCA em presença de diferentes bases.

O Esquema 28 representa ⁽³¹⁾ uma possibilidade para explicar a catálise básica geral e representa um mecanismo sin cronizado através de três moléculas de água, semelhante ao normalmente aceito nas reações de hidratação de cetonas ⁽³⁹⁾.



ESQUEMA 28

3.2. - Hidratação e decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona

A w,w,w-tricloroacetofenona em solução aquosa hidrata-se consideravelmente mais rápido do que a w,w-dicloroacetofenona. Basicamente a TCA apresenta em metanol sêco uma banda com absorção máxima em 258,5 nm, característica da extensão da conjugação do anel benzenico (banda K), porém em água após

terminada a reação um certo grau de estrutura fina aparece na região de 250 - 270 nm (Figura 3). O decréscimo em absorvância e o aparecimento de estrutura fina são característicos do desaparecimento do grupo carbonila. Utilizando os valores de a_M do TCA em metanol sêco ($a_m = 3437$) e dioxano seco ($a_M = 3278$), a absorvância molar da mistura de equilíbrio em água ($a_m = 1483$), os valores de absorvância molar do triclorometil fenil carbinol (TCC) ($a_M = 396$) e da forma hidratada da *w,w,w*-trifluoroacetofenina (TFA), ($a_M = 350$) como valores de absorvância molar do TCA hidratado é possível calcular um valor de $K_h = 1,7 \pm 0,1$ a 25°C , usando a seguinte relação:

$$K_h = \frac{a_M (\text{solv. orgânico}) - a_M (\text{Mistura de equilíbrio})}{a_M (\text{mistura de equilíbrio}) - a_M (\text{TCC ou TFA})} \quad (34)$$

A Tabela 4 contém os dados obtidos para a reação de hidratação do TCA a diferentes temperaturas e valores de pH. Na faixa de acidez estudada não observou-se nenhum aumento da constante de velocidade, de forma que a constante de velocidade experimental é independente da concentração de ácido.

Medidas de k_{obs} a diferentes concentrações de tampão tiveram resultados semelhantes, ou seja, não existe catálise ácida ou básica geral.

Assim, para o TCA na faixa de pH estudada k_{obs} será igual a k_o , e usando o valor de $K_h = 1,7$ é possível calcular k_1 e k_{-1} a 25°C como sendo $0,34 \text{ s}^{-1}$ e $0,20 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Uma comparação destes valores com aqueles obtidos para a DCA nos mostra que

CONCENTRAÇÃO [HCl] /M	pH	TEMPERATURA		
		5°C	10°C	25°C
	4,42	0,157	0,230	0,540
	4,23	-	-	0,537
	3,00	0,160	0,231	0,521
0,01	2,0	0,156		0,535
0,1	1,0	0,158	0,240	0,542
0,25	0,6	0,153	-	-
0,50	0,3	0,148	0,243	0,540
1,00	0,0	0,157	0,250	0,543
2,00	0,3	0,158	0,239	-
3,00	-0,44	0,154	0,231	0,538

PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO - $E_a = 10,6 \pm 2,7$ kcal/mol
 $\Delta H^\ddagger = 10,0 \pm 2,7$ kcal/mol
 $\Delta S^\ddagger = -25,9 \pm 9,3$ u.e.
 $\Delta G^\ddagger = 17,75$ kcal/mol

TABELA 4 - Parâmetros de ativação e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação do TCA a diferentes pH e temperaturas.

$$\frac{k_1(\text{TCA})}{k_1(\text{DCA})} = 14,8 \quad \text{e} \quad \frac{k_{-1}(\text{TCA})}{k_{-1}(\text{DCA})} = 4,9 \quad (35)$$

(a) (b)

ou seja, o aumento de K_h resulta de um efeito sobre k_1 , o aumento do número de cloros no carbono alfa à carbonila facilitaria a entrada de uma molécula de água provavelmente devido a um efeito do tipo indutivo que geraria uma maior carga positiva no carbono carbonílico.

Os parâmetros de ativação obtidos para a reação de hidratação do TCA estão contidos na Tabela 4, porém devido a ser uma composição dos efeitos sobre k_1 e k_{-1} ($k_{\text{obs}} = k_1 + k_{-1}$) não é possível neste estágio fazer quaisquer comentários além do fato deles estarem na faixa esperada.

Em meio básico não foi possível estudarmos a reação de hidratação pois a decomposição do TCA ocorria muito rapidamente.

Na reação de decomposição em meio básico obtivemos como produtos o ácido benzóico e clorofórmio. Os produtos foram identificados por cromatografia em fase gasosa utilizando como padrão ácido benzóico e clorofórmio com grau de pureza para análise.

As reações foram acompanhadas por espectroscopia ultravioleta a 258,5 nm seguindo o desaparecimento de TCA. O espectro final após atingir o tempo infinito corresponde com o do ácido benzóico (Figura 3).

Os valores das constantes para a reação de decompo-

sição do TCA estão contidos na Tabela 5 e 6, para temperatura de 10°C e 25°C respectivamente.

Nos dados a 10°C (Figura 9) observou-se uma dependência quadrática na concentração de hidróxido na faixa de 1.10^{-3} M até $1,66.10^{-3}$ M de hidróxido e um patamar na faixa de $3,8.10^{-4}$ a $1,0.10^{-3}$ M de hidróxido. A concentrações maiores de hidróxido não foi possível determinar as constantes de velocidade, devido a ter vida média muito curta. Assim, a fim de verificar a validade desta relação que mecanisticamente indica a presença de um monoânion e um diânion foram feitos experimentos a 25°C usando o aparelho de fluxo detido. Os dados obtidos estão na Tabela 6 e Figura 10.

A curva da Figura 10 contém uma região linear entre pH = 5 e pH = 10, seguida de um patamar na região de pH = 10 e 10,7.

Após esse patamar acima de pH 10,7 a velocidade da reação passa a ser de segunda ordem em relação ao íon hidróxido, e por último alcança um segundo patamar em torno de pH = 12,5.

O mecanismo proposto a reação de hidrólise da w,w,w-tricloroacetofenona (TCA) encontra-se descrito no esquema 29 e apresenta um monoânion e um diânion como intermediário tetraédrico

CONCENTRAÇÃO [NaOH] /M	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	QUADRADO DA CONCENTRAÇÃO [NaOH] ² .10 ⁻⁸ /M ²
3,8 . 10 ⁻⁴ 34	0,030 10,5	14,40 7,6
5,0 10 ⁻⁴ 45	0,030 10,5	25,00 17,6
6,1 10 ⁻⁴ 55	0,028 10,5	37,21 20,25
8,3 10 ⁻⁴ 75	0,036 12,6	68,89 37,5
10,0 10 ⁻⁴ 90	0,080 28,16	100,00 54,4
11,5 10 ⁻⁴ 103,9	0,139 49	132,24 71,9
13,2 10 ⁻⁴ 119,2	0,220 79,5	174,24 94,84
14,8 10 ⁻⁴ 137,7	0,290 102	219,04 119,27
16,6 10 ⁻⁴ 150	0,426 150	275,56 150

TABELA Nº 5 - Constantes de velocidade observadas para a decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona (TCA) a 10°C a diferentes concentrações de hidróxido de sódio.

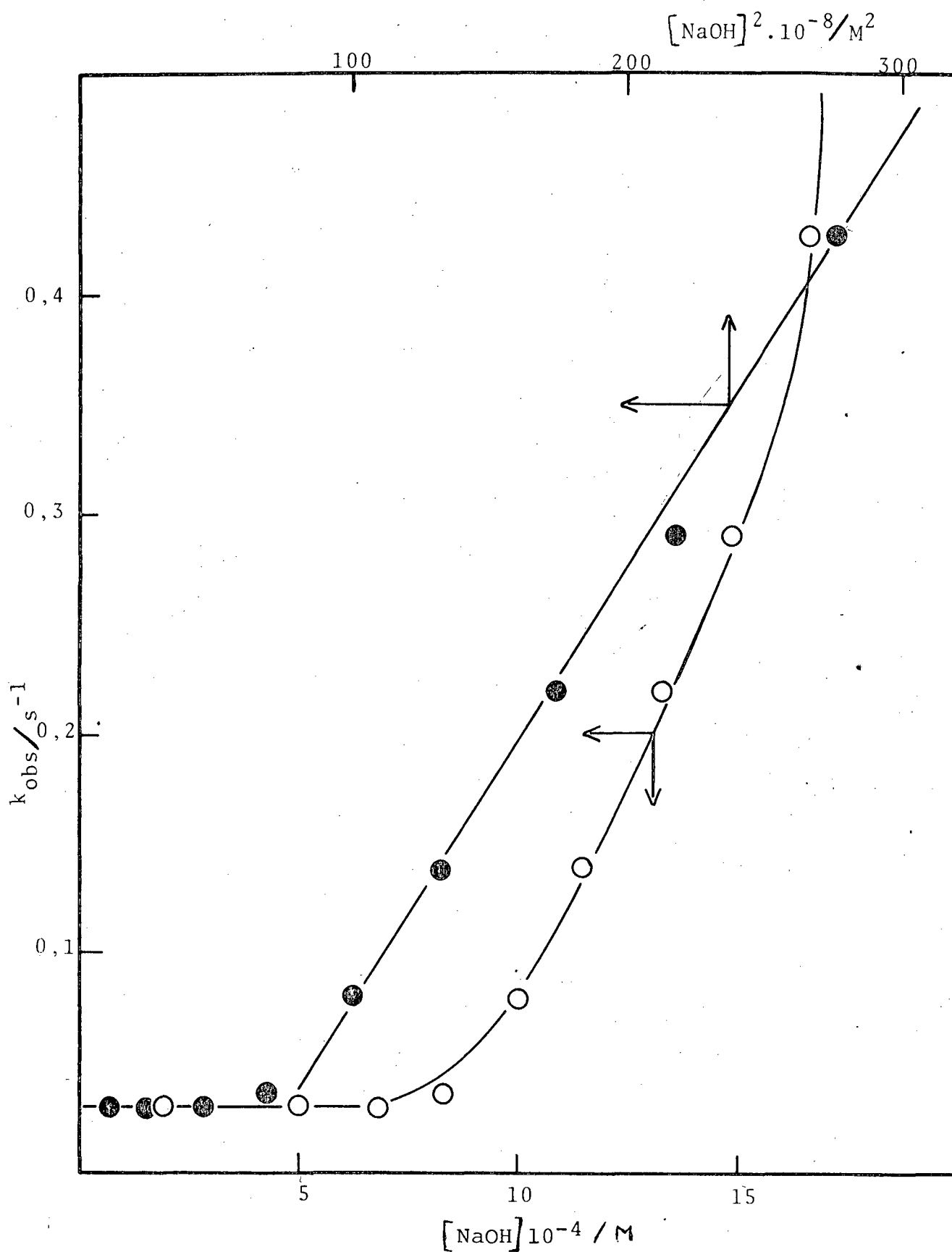


FIGURA Nº 9 - Constante de velocidade observada para a decomposição do TCA em função da concentração de NaOH (O) e em função do quadrado da concentração de NaOH (●) à temperatura de $10^{\circ}C$.

pH	k_{obs} / s^{-1}	$\log k_{obs}$
5,5	$3,310 \cdot 10^{-5}$	-4,480
5,70	$6,350 \cdot 10^{-5}$	-4,190
6,21	$1,375 \cdot 10^{-4}$	-3,860
6,41	$1,627 \cdot 10^{-4}$	-3,788
6,86	$3,788 \cdot 10^{-4}$	-3,422
7,06	$6,950 \cdot 10^{-4}$	-3,158
7,52	$2,600 \cdot 10^{-3}$	-2,585
7,94	$5,970 \cdot 10^{-3}$	-2,222
8,46	$1,070 \cdot 10^{-2}$	-1,970
8,94	$5,900 \cdot 10^{-2}$	-1,229
9,45	$1,791 \cdot 10^{-1}$	-0,747
9,70	$3,311 \cdot 10^{-1}$	-0,480
10,00	$8,170 \cdot 10^{-1}$	-0,088
10,20	$8,820 \cdot 10^{-1}$	-0,054
10,59	$9,700 \cdot 10^{-1}$	-0,013
11,00	1,858	+0,269
11,30	5,115	+0,709
11,60	16,30	+1,212
11,80	24,76	+1,393
11,90	28,65	+1,457
12,00	39,62	+1,598
12,30	68,63	+1,836
12,78	69,00	+1,838
13,00	80,00	+1,903

TABELA Nº 6 - Constantes de velocidades observadas para a reação de decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona (TCA) para diferentes pH.

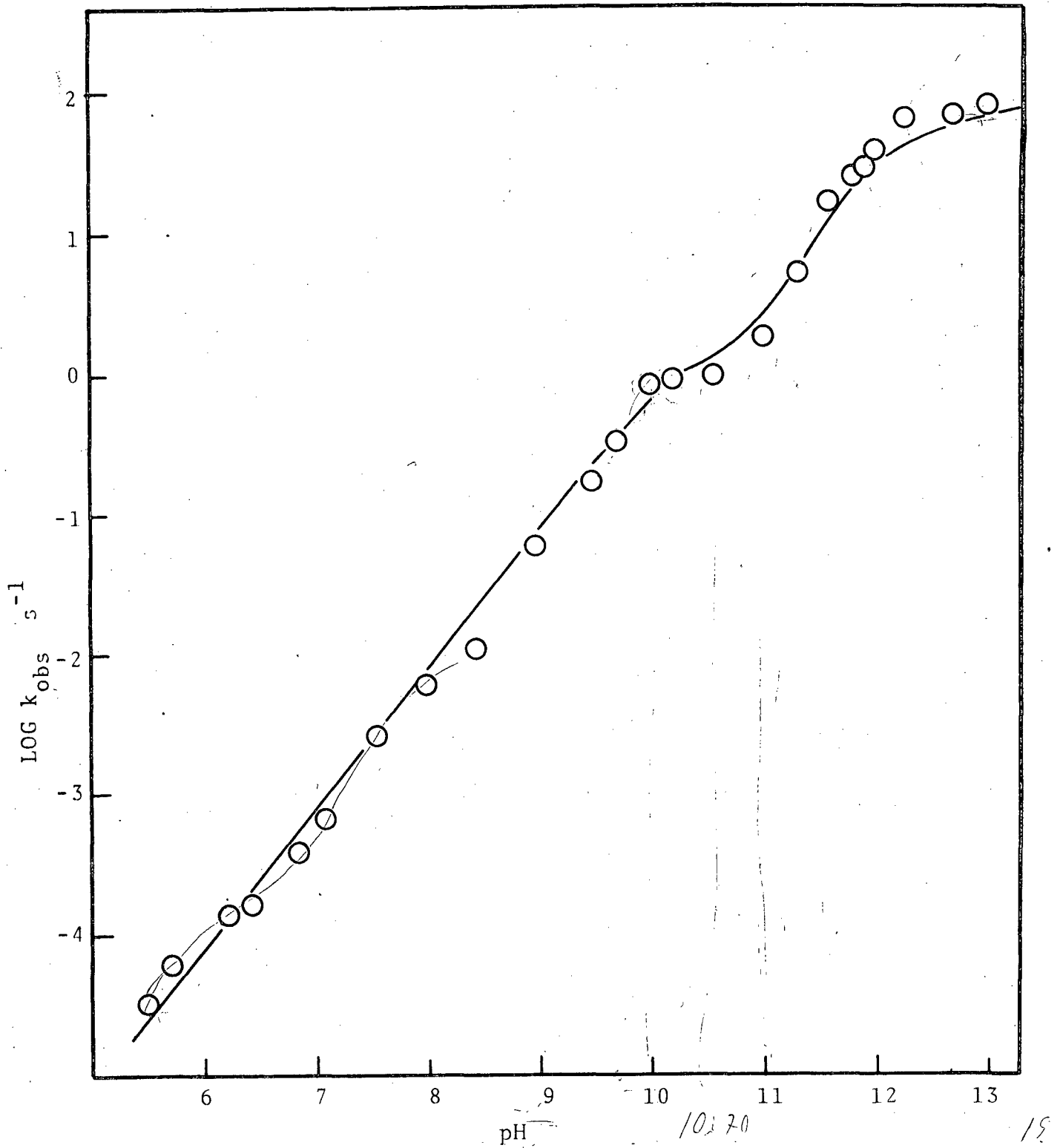
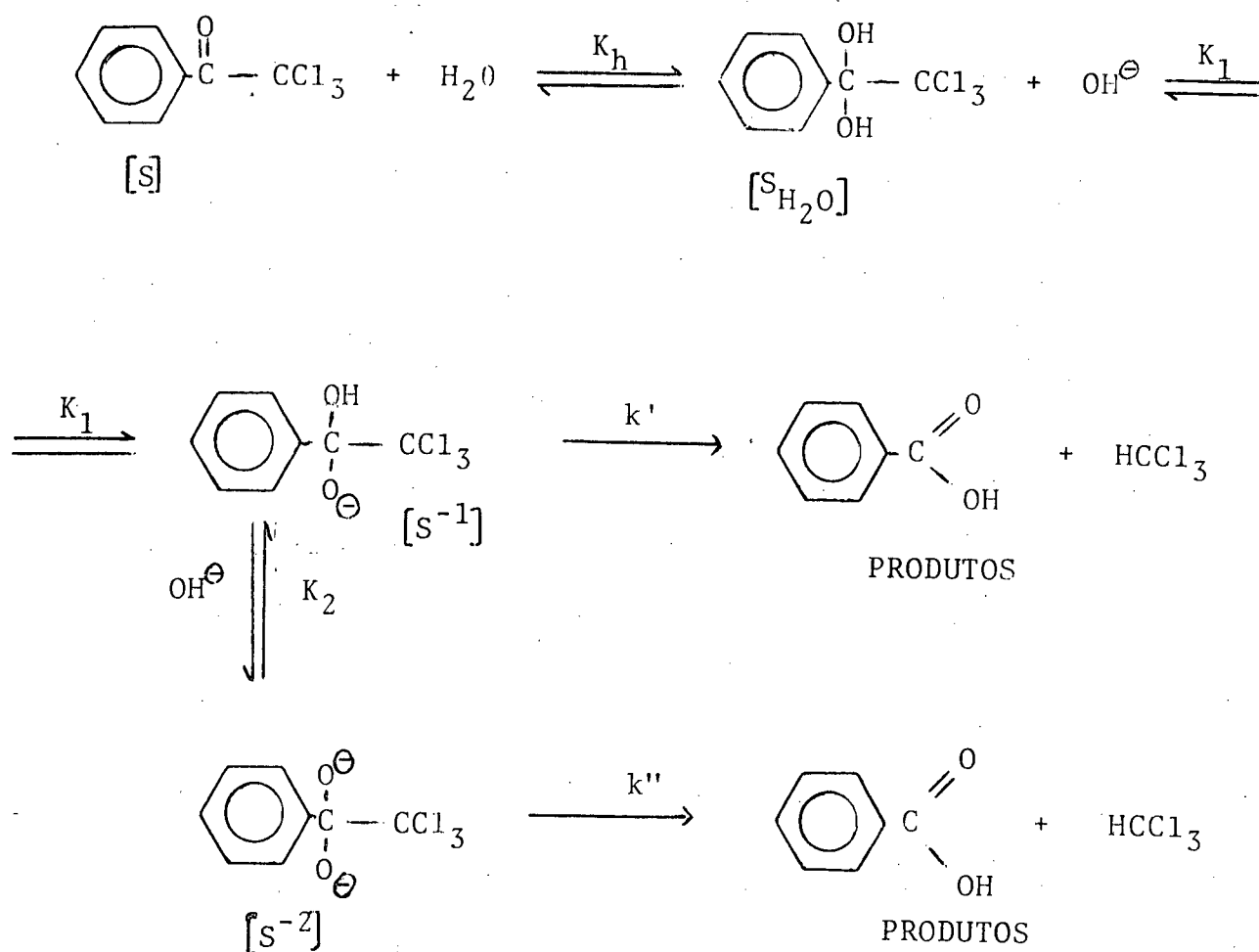


FIGURA Nº 10 - Constante de velocidade observada da decomposição do TCA a vários pH, a temperatura de 25°C (O) corresponde a dados experimentais e a linha contínua a dados teóricos obtidos através da Equação cinética para mecanismo proposto.



ESQUEMA - 29

Segundo o esquema apresentado, a velocidade de desaparecimento do TCA pode ser representado pela equação

$$- \frac{d[S_t]}{dt} = k' [S^{-1}] + k'' [S^{-2}] \quad (36)$$

onde $[S_t]$ é a concentração de TCA total, $[S^{-1}]$ e $[S^{-2}]$ são a concentração TCA monoânion e diânion respectivamente.

A concentração $[S_t]$ pode ser conhecida somando-se as concentrações de todas as espécies existentes no sistema que não sofreram decomposição, ou seja, a soma das concentrações de $[S]$; $[S_{H_2O}]$; $[S^{-1}]$; $[S^{-2}]$, conforme indicação do esquema de mecanismo proposto para o TCA.

$$[S_t] = [S] + [S_{H_2O}] + [S^{-1}] + [S^{-2}] \quad (37)$$

onde: $[S]$ = concentração de TCA não hidratado

$[S_{H_2O}]$ = concentração do TCA hidratado

Essas concentrações podem ser determinadas em função de K_h , K_1 e K_2 que são constante de equilíbrio para a hidratação, ou simplesmente constante de hidratação, constante de equilíbrio de ionização para o monoânion e constante de equilíbrio de ionização do diânion respectivamente.

$$K_h = \frac{[S_{H_2O}]}{[S]} \quad \text{então} \quad [S_{H_2O}] = K_h [S] \quad (38)$$

$$K_1 = \frac{[S^{-1}]}{[S_{H_2O}] [OH^{-}]} \quad \text{então} \quad [S^{-1}] = K_1 [S_{H_2O}] [OH^{-}] \quad (39)$$

Substituindo a Equação 38 em 39 teremos

$$[S^{-1}] = K_1 K_h [S] [OH^{-}] \quad (40)$$

$$K_2 = \frac{[S^{-2}]}{[S^{-1}][OH^-]} \quad \text{então} \quad [S^{-2}] = K_2 [S^{-1}][OH^-] \quad (41)$$

Substituindo 40 em 41 teremos:

$$[S^{-2}] = K_2 K_1 K_h [S][OH^-]^2 \quad (42)$$

substituindo as Equações 38; 40 e 42 na Equação 37 teremos:

$$[S_t] = [S] + K_h [S] + K_1 K_h [S][OH^-] + K_2 K_1 K_h [S][OH^-]^2$$

$$[S_t] = [S] \left[1 + K_h + K_1 K_h [OH^-] + K_2 K_1 K_h [OH^-]^2 \right] \quad 43$$

substituindo as Equações 40,42 na Equação 36 teremos:

$$d[S_t] = \left(k' K_1 K_h [S][OH^-] + k'' K_2 K_1 K_h [S][OH^-]^2 \right) dt$$

$$d[S_t] = [S] \left(k' K_1 K_h [OH^-] + k'' K_2 K_1 K_h [OH^-]^2 \right) dt \quad (44)$$

substituindo a Equação 43 na Equação 36 teremos:

$$\frac{d[S_t]}{[S_t]} = \frac{k' K_1 K_h [OH^-] + k'' K_2 K_1 K_h [OH^-]^2}{1 + K_h + K_1 K_h [OH^-] + K_2 K_1 K_h [OH^-]^2} dt \quad (45)$$

Integrando esta equação para um intervalo de tempo teremos:

$$\ln[S_t] = \ln[S_t]_0 - \frac{k'K_1K_h [OH^-] + k''K_2K_1K_h [OH^-]^2}{1 + K_h + K_1K_h [OH^-] + K_2K_1K_h [OH^-]^2} dt \quad (46)$$

Esta equação nos permite explicar os resultados obtidos experimentalmente. Na Figura 10, representamos os dados experimentais pelos círculos (0) e os dados teóricos obtidos através da equação 47 pela linha contínua. A partir deste gráfico obtivemos as constantes k' e k'' abaixo relacionados.

$$k' = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k'' = 90 \text{ s}^{-1}$$

$$K_1 = 12\,000 \text{ M}^{-1}$$

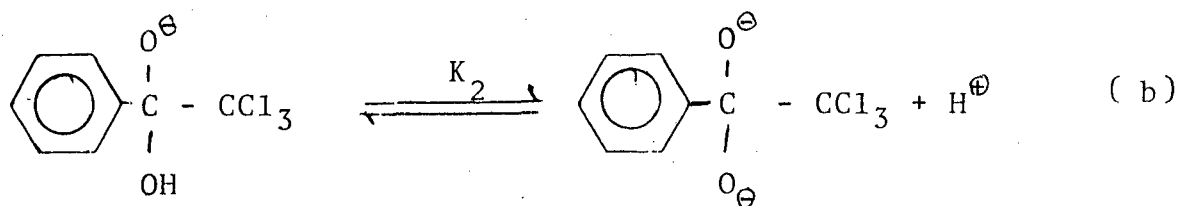
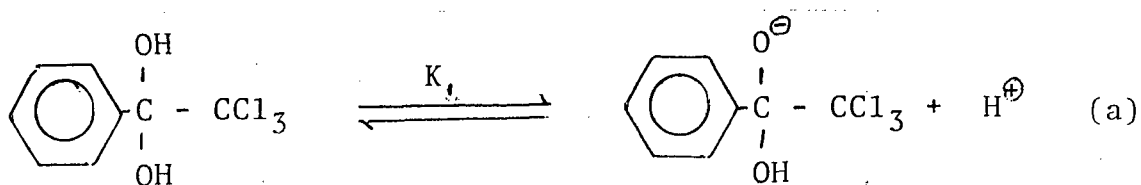
$$K_2 = 25 \text{ M}^{-1}$$

$$K_h = 1,7$$

A boa concordância obtida entre os valores experimentais e aqueles calculados usando a Equação 47 sobre uma faixa de oito unidades de pH e sete ordens de grandeza de k_{obs} de monstra que o esquema proposto, como caminho mecanístico para a decomposição básica do TCA, é válido.

A maior reatividade do diânion ($k'' = 90.k'$) é esperada em função da maior força diretriz da reação do intermediário duplamente carregado e tem paralelo na reação de hidrólise acetanilidas ⁽⁷⁾.

Os valores de pK para a formação de monoânion e diânion segundo Esquema 30



ESQUEMA - 30

podem ser calculados a partir dos valores de K_1 e K_2 usando a relação $\text{pK}_a = \text{pK}_w - \text{pK}_b$ pois K_1 e K_2 estão definidos como K_b no esquema. Valores de $\text{pK}_a = 9,92$ e $\text{pK}_a = 12,60$ foram calculados para a formação de monoânion e diânion respectivamente. O valor de pK_{a1} é praticamente idêntico com aquele obtido para a formação de monoânion do hidrato da w,w,w-trifluoroacetofeno - na⁽⁴⁰⁾ ($\text{pK}_a = 10,0$) resultado que valida nosso esquema cinético.

Para a determinação dos parâmetros de ativação, foi determinada a constante de velocidade a diferentes temperaturas, contidas na Tabela 7 para um pH = 10,59, concentração esta que a constante de velocidade observada permanece invariável com a variação da concentração de íon hidróxido e em que k_{obs} é igual a k' .

Os valores da constante de velocidade observada foram graficados em função do inverso da temperatura (Figura 11). A inclinação da reta obtida é igual $-E_a/RT$ conforme Equação 48

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - E_a / RT \quad (48)$$

t/°C	T/K	1 / T	k _{obs} /s ⁻¹	log k _{obs}
35	308	3,25 10 ⁻³	2,56	0,408
25	298	3,36 10 ⁻³	0,96	-0,0177
20	293	3,41 10 ⁻³	0,71	-0,1487
15	288	3,47 10 ⁻³	0,41	-0,387
10	283	3,53 10 ⁻³	0,25	-0,602
06	279	3,58 10 ⁻³	0,19	-0,721

PARÂMETROS DE TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO:

$$E_a = 15,081 \pm 3,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 14,489 \pm 3,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -9,892 \text{ U.E.}$$

$$\Delta G^\ddagger = 17,437 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{25^\circ\text{C}} = 1,01$$

TABELA Nº 7 - Constantes de velocidades observadas da reação de decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona a diferentes temperaturas a pH = 10,59.

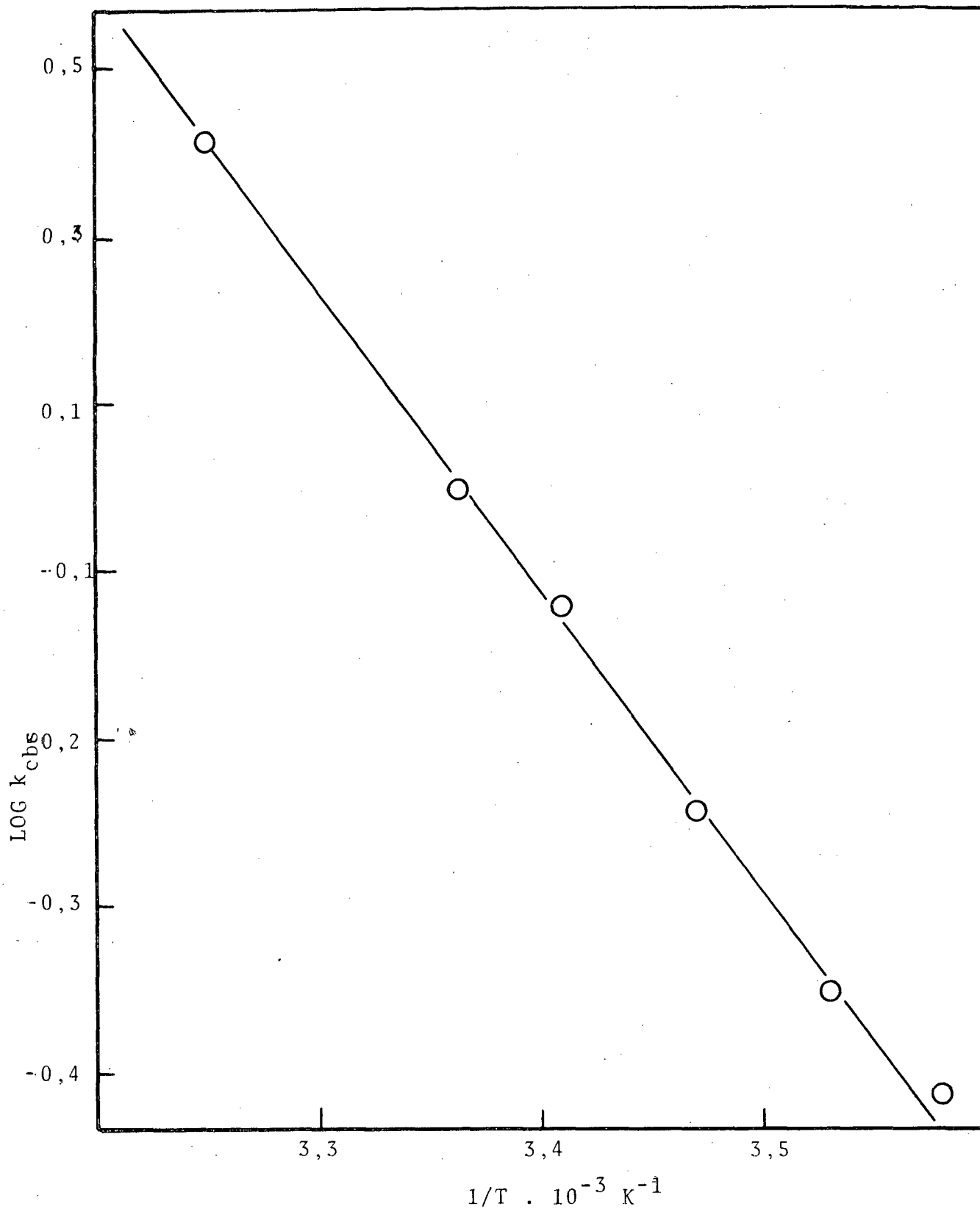


FIGURA nº 11 - Variação da constante de velocidade observada com o inverso da temperatura- Determinação dos Parâmetros termodinâmicos de ativação a pH= 10,59

As entalpias de ativação (ΔH^\ddagger), entropia de ativação (ΔS^\ddagger) e energia livre de ativação (ΔG^\ddagger) foram calculadas a partir das Equações, 49, 50 e 51.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (49)$$

$$\Delta S^\ddagger / R = \ln k_{\text{obs}} - \ln \frac{\bar{k} T}{h} - E_a / RT - n \quad (50)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (51)$$

onde: n = ordem da reação

h = constante de Planck

\bar{k} = constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta

Os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos de ativação estão de acordo com o mecanismo apresentado e uma entropia negativa é consistente com uma reação na qual existe deslocalização de carga.

Se compararmos a estrutura do TCA com a de um éster, onde o grupo CCl_3 equivale ao grupo OR do éster, podemos afirmar que o mecanismo para a decomposição do TCA em meio básico se dá pelo mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$ que é um mecanismo de adição-eliminação, com intermediário tetraédrico.

Finalmente, baseados em nossos dados experimentais

e a nível meramente especulativo, nos parece que o principal problema que existe na detecção de intermediários tetraédricos em hidrólise de ésteres via mecanismo B_{AC}^2 é o baixo valor de K_h neste tipo de reações.

Considerando que na *w,w,w*-trifluoroacetofenona existe um maior grau de hidratação, já que o FLUOR estabiliza o hidrato para formação de pontes de hidrogênio, nos parece possível que estudando a hidrólise de ésteres do ácido trifluoroacético em condições extremas de pH e na presença de um grupo de saída ruim, seria possível detectar intermediários tetraédricos em hidrólise de ésteres.

CONCLUSÃO

As conclusões mais importantes de nosso trabalho são as seguintes:

- 1 - A constante de equilíbrio para a reação de hidratação aumenta com o número de cloros no carbono vizinho à carbonila em acetofenonas substituídas, assim

$$K_h(\text{TCA}) > K_h(\text{DCA}) \gg K_h(\text{acetofenona})$$

- 2 - A reação de hidratação do TCA é independente do pH e da concentração de ácidos e bases gerais. Porém, a DCA apresenta catálise ácida específica e catálise básica geral. O β de Brønsted para a catálise básica geral é igual a 0,42, indica a presença de um mecanismo sincronizado nesta reação.
- 3 - Na reação de decomposição em meio básico o diânion da w,w,w-tricloroacetofenona hidratada é muito mais reativo que a forma monoanionica ($K'=90K''$), um resultado que é esperado em função da maior força diretriz no intermediário bicarregado.
- 4 - Sugere-se que ésteres do ácido trifluoroacético, contendo um grupo de saída ruim, poderiam ser utilizados como modelo para detecção de intermediário tetraédricos em reações de hidrólise do tipo $B_{AC}2$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SAUL, Patai and EURANTO, K.E. "THE CHEMISTRY OF CARBOXYLIC ACIDS AND ESTERS" chapter 11 - Esterification and hydrolysis".
- (2) JENCKS, W.P. "ACC. OF CHEM. RES." 9-425 (1976). "ENFORCED GENERAL ACID-BASE. Catalysis of Complex. Reaction and its limitations"
- (3) FROST, A.A. and PEARSON, G.R. "KINETICS AND MECHANISM" Second Edition - Wiley International Edition - 1961.
- (4) PEARSON, G.R.; D.H. ANDERSON and ALT, L.L. in "MECHANISM OF THE HYDROLYTIC CLEAVAGE OF CARBON-CARBON BONDS. III-HYDROLYSIS OF - NITRO AND - SULFONIL KETONES. J. Amer. Chem. Soc. 77-527 (1955).
- † (5) PEARSON, G.R.; ANDERSON, D.A. and ALT, in "MECHANISM OF THE HYDROLYTIC CHEAVAGE OF CARBON-CARBON BONDS I ALKALINE HYDROLYSIS OF _ KETONES" J. Amer.Chem.Soc., 73 -- 926 (1951).
- (6) PEARSON, G.R.; ANDERSON, D.A.; and ALT. L.L.; in "KINETICS OF NEUTRALIZATION OF NITROETHANE WITH AMMONIA AND METHLAMINES" J.Amer. Chem. Soc. 70 - 1933 (1948).
- (7) SKARZEWSKI, J.; AOKI, M. and SEKIGUCHI S. in "ALKALINE HYDROLYSIS OF N-ETHYL 2-4-DINITROACETANILIDE" J. Org. Chem. 47-1974 (1982).

- (8) BELL, R.P.; F.R.S. and EVANS P.G. in "KINETICS OF THE DEHYDRATION OF METHYLENE GLYCOL IN AQUEOUS SOLUTION". Proc. Roy. Soc. A -291 (1966).
- (9) JENCKS, W.P.; "ENFORCED MECHANISM OF GENERAL ACIO-BASE CATALYZED CARBOCATION AND LIGAND EXCHANGE REACTION". "Ass. of Chem. Res. 13. 161 (1968)".
- (10) DATTA, S.C.; DAY, J.N.E. and INGOLD, C.K. in "HYDROLYSIS OF CARBOXYLIC ESTERS AND OF ESTERIFICATION OF CARBOXYLIC ACID" J.Chem.Soc. 838 (1939).
- (11) HUGHES, E.D.; INGOLD, C.K. and MASTERMANN, S. in "MECHANISM IN THE HYDROLYSIS AND ESTERIFICATION OF CARBOXYLIC ESTERS" J. Chem.Soc. 849 (1939).
- (12) INGOLD, C.K. "STRUCTURE AND MECHANISM IN ORGANIC CHEMISTRY" - Cornell Univ. Press Ithaca - N.Y. (1953)
- (13) TREFFERS, H.P. and HAMMETT, L.P. in "CRYOSCOPIC STUDIES OF BASES IN SULFURIC ACID THE IONIZATION OF DI-ORTHO SUBSTITUED BENZOIC ACIDS". J. Amer. Chem. Soc. 59-1708 (1937).
- (14) HOSOYA, H. and Nagakura, S. in "REACTIVE INTERMEDIATES OF ESTERIFICATION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS" Spectrochim Acta, 17-324 (1961).
- (15) OLSON, A.R.; and MILLER, R.J. J. Amer.Chem.Soc. 60-2687 (1938).
- (16) CHMIEL, C.T. and LONG, F.A. in "HYDROLYSIS OF ESTERS OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS IN STRONGLY ACID" J.Amer.Chem.Soc. 78-3326 (1956).

- (17) BENDER, M.L.; LADENHEIM, H. and CHEN, M.C. in "ACILIUM ION FORMATION IN THE REACTION OF CARBOXYLIC ACID DERIVATES (II) HYDROLYSIS AND O* ENCHANGE OF METHYL MESITOATE IN H_2SO_4 " J.Amer.Chem.Soc. 83-123 (1961).
- (18) MOORE, W.J. in "PHYSICAL CHEMISTRY" PRENTICE HALL INC ENGLEWOOD CLIFFS N.J. 1962.
- (19) BENDER, M.L.; and Chem. M.C. in "ACILIUM ION FORMATION IN THE REACTION OF CARBOXYLIC ACID DERIVATES. IV THE ACID CATALYZED HYDROLYSIS OF METHYL 4-SUBSTITUTED 2,6-DIMETHYL BENZOATES" J.Amer.Chem.Soc. 85-37 (1963).
- (20) B. HOLMBERG, Chem. Ber. 45-2997 (1912).
- (21) INGOLD, E.H. and INGOLD, C.K., in "HYDROLYSIS OF CARBOXYLIC ESTERS" J.Amer.Chem. Soc. 756 (1932).
- (22) LANE, C.A. in "THE POSSIBILITY OF A CYCLIC MECHANISM FOR ACID-CATALYZED ESTER HYDROLYSIS" J.Amer.Chem.Soc. 86 2521 (1964).
- (23) E. TOMMICA and A. HELLA - Ann Acad. Sci. FENNICAE SER A II - 53 (1954).
- (24) LONG, F.A. and FRIEDMANN in "KINETIC OF HYDROLYSIS OF - PROPIOLACTONE IN ACID NEUTRAL AND BASIC" J.Amer.Chem.Soc. 72-3692 (1950).
- (25) D.N. KURSANOV and R.V. KUDRYAUTSEN. Zh. Obshch Khim. 26-1040 (1956).
- (26) C.A. BUNTON and A.E. COMYNS, J.Chem.Soc. 3817 (1955).

- (27) BENDER, M.L., MATSUI, H. THOMAS, R.J. and TOBEY, S-W. in "THE CONCURRENT ALKALINE HYDROLYSIS AND ISOTOPIC OXYGEN EXCHANGE OF SEVERAL ALKYL BENZOATES AND LACTONES" J.Amer.Chem. Soc. 83-4193 (1961).
- (28) BENDER, M.L. in "OXYGEN EXCHANGE AS EVIDENCE FOR THE EXISTENCE OF AN INTERMEDIATE IN ESTERS HYDROLYSIS" J.Amer.Chem. Soc. 73- 1626 (1951).
- (29) BENDER, M.L.; GINGER, R.D. and Unik J.P. in "ACTIVATION ENERGIES OF THE HYDROLYSIS OF ESTERS AND AMIDES INVOLVING CARBONYL O* EXCHANGE" J.Amer.Chem.Soc. 80 -1044 (1958).
- (30) BENDER, M.L. and THOMAS, R.J. in "THE CONCURRENT ALKALINE HYDROLYSIS AND ISOTOPIC OXYGEN EXCHANGE OF A SERIES OF P-SUBSTITUTED METHYL BENZOATES" J.Amer.Chem.Soc. 83 4189 (1961).
- (31) WYNE-JONES W.F.K. in "MIXTURE OF DEUTERIUM AND PROTIUM OXIDES AS IDEAS SOLUTION" Chem. Rev. 17 - 115 (1935).
- (32) KENYON, J.; PARTRIDGE, S.M. and PHILIPS, H. in " PHENYL-METHYLALYL ALCOHOLS" J.Chem.Soc. 85 (1936).
- (33) PEARSON, R.G. and SANDY, A.C. in "ALCOHOLYSIS OF ACETHYLACETONE AND SOME 2-KETOALKYLPYRIMIDINIUM" J.Amer.Chem.Soc. 73-931 (1951).
- (34) BEILSTEIN HANDBUCH - Der ORGANISCHEN CHEMIC - Syst 639 - pg. 283..

- (34a) KALTWASSER, HANS; KOCHMANN, W.; PALLAS, M.; DAMM, H.; KRUEGER H; GER (EAST) 71245, 2pp, 2-5-70, 3/18/68, in "HALOGENATED ACETOPHENONE HERBICIDES AND DEFOPIANTS". PCL - A01N - 000/00 PATENT.
- (35) HANDBOOK OF PHYSIC and CHEMISTRY Edition - 1981/1982.
- (36) FUJIWARA -K - CHEM ABSTRAT 11(1917) 30.
- (37) AYRES, E.B. and C.R. Hauser in "THE COURSE OF REACTION IN THE TRANSFORMATION OF DICHLOROACETOPHENONE TO MANDELIC ACID BY MEANS OF AQUEOUS ALKALI" J.Amer.Chem.Soc. 65 -1095 (1943).
- (38) ALEXANDER, E.R. in STUDIES ON THE MECHANISM OF THE CANNIZZARO REACTION" J.Amer.Chem.Soc. 69 - 289 (1947).
- (39) BELL, R.P., F.R.S., Millington and Pink, J.M. in "KINETICS OF THE REVERSIBLE HYDRATION OF 1,3-DICHLOROACETONE IN DIOXAN AND ACETONITRILE SOLUTION" Proc. Roy Soc. A 303 1-16 (1968).
- (40) STWART, R. and R. VAN DER LINDEN in "THE ACIDITY OF SOME AROMATIC FLUORO ALCOHOLS AND KETONES" CAN J.CHEM. 38 - 399 (1960).

ABSTRACT

Reactions of hydration and decomposition of w,w-dichloroacetophenone (DCA) in basic solutions were studied at different pH values and temperatures .

At 25°C and at concentration of hydrochloric acid lower than 10^{-1} M spontaneous hydration occurs , $k_0 = 0.064 \text{ s}^{-1}$, while at concentration of acid higher than 10^{-1} M the hydration reaction is subject of specific acid catalysis with $k_H = 0.285 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This reaction is catalyzed by different bases , being the mechanism concerted with a β value , in the Bronsted relationship , of 0.42 .

The w,w,w-trichloroacetophenone (TCA) is spontaneously hydrated in the same conditions with an $k_0 = 0.54 \text{ s}^{-1}$. The equilibrium constants for hydration being 0.55 and 1.7 for DCA and TCA respectively .

In the decomposition of DCA in basic solutions mandelic acid is the final product . The reaction proceeds through an epoxide intermediate leading to phenylglyoxal which through an internal Cannizaro reaction gives the final product .

The decomposition of TCA was studied in the pH range of 5 to 13 at 25°C and results in the formation of benzoic acid and chloroform as products . The proposed mechanism includes neutral , monoanionic and dianionic intermediates , being the dianion ($k'' = 90 \text{ s}^{-1}$) more reactive than the monoanion ($k' = 1 \text{ s}^{-1}$) . The activation parameters in the monoanion region ($\Delta H^\ddagger = 14.5 \text{ kcal/mole}$ and $\Delta S^\ddagger = - 9.9 \text{ e.u.}$) are consistent with a mechanism involving charge delocalization in the transition state .

RESUMO

As reações de hidratação e decomposição em meio básico de w,w-dicloroacetofenona (DCA) foram estudadas em água a diferentes pH e temperatura .

Esta reação a 25° C e em concentrações inferiores a 10⁻¹ M de HCl sofre uma hidratação espontânea apresentando um $k_0 = 0,064 \text{ s}^{-1}$, enquanto que aconcentrações superiores a 10⁻¹ M a hidratação é catalizada pelo íon hidrogênio (catálise ácida específica) com $k_H = 0,285 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na catálise básica geral apresentada, o β de Bronsted é igual a 0,42 e indica a presença de mecanismo sincrônico. A TCA apresenta uma hidratação pelo solvente nas mesmas condições com um $k_0 = 0,54 \text{ s}^{-1}$, e as constantes de equilíbrio para a hidratação da DCA e TCA foram 0,55 e 1,7 respectivamente.

Na reação de decomposição da DCA em meio básico, foi detectado ácido mandélico como produto. Este é formado através de um intermediário tipo epóxido que dá lugar à formação de fenilglioal o qual por uma reação de Cannizaro interna forma o produto final.

A reação de TCA em meio básico foi estudada na faixa de pH 5 a 13 a 25° C e resulta na formação de ácido benzóico e clorofórmio como produto da sua decomposição. O mecanismo proposto constitui de um intermediário neutro, um monoanion e um dianion, sendo que o dianion ($k'' = 90 \text{ s}^{-1}$) é muito mais reativo que o monoanion ($k' = 1 \text{ s}^{-1}$).

Os parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação do monoanion apresentam um $\Delta H^\ddagger = 14,48 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = -9,9 \text{ u.e.}$ que são consistentes com um mecanismo que ocorre através de deslocalização de carga no estado de transição.