

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

DECOMPOSIÇÃO DE 1-ARIL-2,2,2-TRIBROMOETANÓIS
EM MEIO BÁSICO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA OB-
TENÇÃO DO GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

IOLANDA DE SOUZA

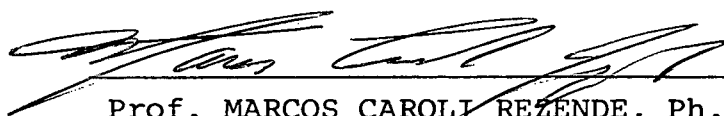
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL

DEZEMBRO-1983

ESTA DISSERTAÇÃO 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. MARCOS CAROLI REZENDE, Ph.D.

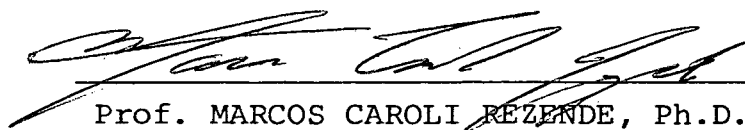
ORIENTADOR



Prof. LUIS TAYLOR SILVEIRA SIEDLER, Ph.D.

COORDENADOR

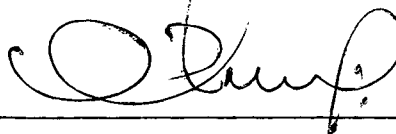
BANCA EXAMINADORA:



Prof. MARCOS CAROLI REZENDE, Ph.D.



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.



Prof. CÉSAR ZUCCO, Ph.D.

Aos meus pais
e irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Marcos Caroli Rezende pela compreensão e pelo paciente trabalho de orientação.

Aos Professores Faruk José Nome Aguilera e César Zucco pelas valiosas contribuições e estímulo.

Ao Professor Shankar Bennur pelo auxílio no início da parte experimental.

Aos meus amigos dos laboratórios de química em especial ao grupo dos pesticidas clorados pelo companheirismo e estímulo.

Aos colegas e funcionários do departamento de Química e Pós-Graduação em Físico-Química.

A Universidade Federal de Santa Catarina, CNPq, CAPES e FINEP pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A decomposição de 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis foi estudada em meio aquoso a 25°C, obtendo-se os correspondentes benzaldeídos e bromofórmio. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas mostraram um aumento linear até atingirem um patamar a altas concentrações de base, com um comportamento cinético compatível com o mecanismo E₁CB.

Os parâmetros de ativação foram obtidos na região do patamar. As constantes de acidez dos compostos - título bem como as correspondentes constantes de decomposição do alcóxido intermediário foram determinados por ajuste da equação teórica aos dados experimentais.

Os efeitos isotópicos de solvente em H₂O e D₂O foram obtidos para alguns trihaloetanóis.

ABSTRACT

The decomposition of 1-aryl-2,2,2-tribromoethanols was studied in aqueous solutions at 25°C, yielding the corresponding benzaldehyde and bromoform.

The experimental pseudo-first-order rate constants increase linearly with base concentration up to a plateau at high base concentration, a kinetic behavior which is consistent with a E_1cB mechanism.

The activation parameters were measured in the plateau region. The acidity constants of the title compounds as well as the rate constants for the decomposition of the alcoxide intermediate were determined from the best fits of the theoretical equation to the experimental data.

Solvent isotope effects, in H_2O and D_2O , were obtained for some trihaloethanols.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos e Justificativas	1
1.2. Estudos Sobre a Decomposição das Cianid- drinas	3
1.3. Estudos Sobre a Decomposição de Comple- xos de Bissulfito	5
1.4. Efeito Isotópico	6
1.4.1. Efeito Isotópico de Solvente ...	7
1.4.2. Origem do Efeito Isotópico de Solvente	9
1.5. Pesticidas	10
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	12
2.1. Instrumentação	12
2.2. Reagentes	12
2.3. Sínteses	13
2.3.1. Síntese de 1-fenil-2,2,2-tribro- moetanol	13
2.3.2. Síntese de 1-(p-metilfenil)-2,2, 2-tribromoetanol	14
2.3.3. Síntese de 1-(p-metoxifenil) - 2, 2,2-tribromoetanol	14
2.3.4. Síntese de 1-(p-clorofenil)-2,2, 2-tribromoetanol	14
2.3.5. Síntese de 1-(m-nitrofenil)-2,2, 2-tribromoetanol	17
2.3.6. Síntese de 1-(p-nitrofenil)-2,2, 2-tribromoetanol	17
2.4. Métodos Cinéticos	18
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	47
BIBLIOGRAFIA	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol em KBr.	15
Figura 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear em (CD ₃ OD) do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol. O multiplete em δ 3,3 se origina do solvente	16
Figura 3 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol em KBr.	19
Figura 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear em (CD ₃ OD) do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol. O sinal em δ 3,3 se origina do solvente	20
Figura 5 - Formação do benzaldeído a partir de 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol ($1,85 \times 10^{-4}$ M) em solução de NaOH 0,2 M. A curva (a) em tempo zero; (b) após 5 minutos; (c) após 30 minutos; (d) após 1 hora de reação	21
Figura 6 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a decomposição em solução aquosa de base dos compostos: 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tribromoetanol a 25 ^o C (□); 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol a 25 ^o C (○); 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol a 30 ^o C (Δ); 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol a 25 ^o C (■)	24
Figura 7 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para as reações dos 1-aril-2,2,2-tribromoetanóis (1), (Δ) p-OCH ₃ ; (○) p-Cl; ([]) m-NO ₂	29
Figura 8 - Determinação da energia de ativação para a decomposição de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol em solução aquosa de base ([OH ⁻] = 0,2 M) e temperaturas de 20, 25, 30, 35 ^o C	34

- Figura 9 - Determinação da energia de ativação para a decomposição de 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol (1e), em solução aquosa de base ($[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$) e temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C .. 35
- Figura 10 - Correlação de Hammett para as constantes limites k_L . O círculo negro indica um ponto utilizando-se um valor de σ e não o σ^0 para o composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol (1c). 39
- Figura 11 - Correlação de Hammett para os pKa's dos tribromoetanóis (1). O círculo negro corresponde um ponto utilizando-se um valor de σ e não de σ^0 para o composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol (1c). 41
- Figura 12 - Gráfico do logaritmo da constante de velocidade k_{obs} à temperatura $T_2 = 308^\circ\text{K}$ versus o logaritmo da constante de velocidade k_{obs} à temperatura $T_1 = 298^\circ\text{K}$ para os compostos: 1-aril-2,2,2-tribromoetanóis (1) (●), 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis (3) (▲) 44

SÍMBOLOS DE ABREVIATURAS

- IV = Infravermelho
- RMN = Ressonância Magnética Nuclear
- s = Sinal Singlete (RMN)
- d = Sinal Dublete (RMN)
- m = Sinal Multiplete (RMN)
- UV = Ultra Violeta
- Hz = Hertz

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Valores de k_{-1} , K e pK_a 's observadas na formação de cianidrinas a partir de vários benzaldeídos	4
TABELA II	- Efeito isotópico do solvente, k_{H_2O}/k_{D_2O} para diversas reações	9
TABELA III	- Propriedades físicas da água deuterada e da água comum	10
TABELA IV	- Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a decomposição dos tribromoetanóis (1a), (1b) e (1c), em água a temperatura de 25°C em diferentes concentrações de hidróxido (OH^-)	27
TABELA V	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a decomposição dos tribromoetanóis (1d), (1e) e (1f), em água a temperatura a 25°C em diferentes concentrações de hidróxido (OH^-)	28
TABELA VI	- Valores das constantes limites (k_L) e das constantes de pré-equilíbrio (K) e dos pK_a 's para os tribromoetanóis (1) estudados	31
TABELA VII	- Valores de pK_a 's para os compostos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1), 1,1-diaril-2,2,2-tribromoetanóis (2), 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (3) e 1-aryl-2,2,2-trifluoretanóis (5)	32
TABELA VIII	- Valores da constante limite k_L e da constante de pré-equilíbrio para a decomposição básica a 25°C dos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1), 1,1-diaril-2,2,2-tricloroetanóis (2) e 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (3)	33
TABELA IX	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a decomposição básica dos tribromoetanóis (1) na região do patamar ($[OH^-] = 0,2 M$), a diferentes temperaturas	36

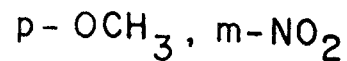
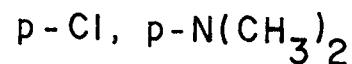
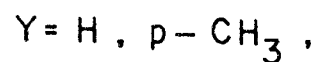
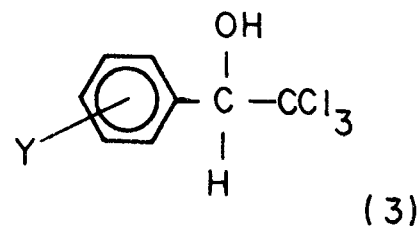
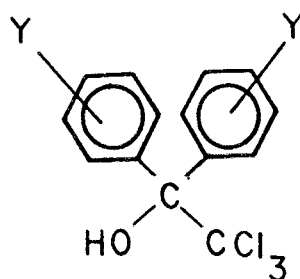
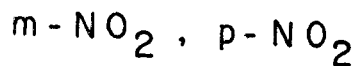
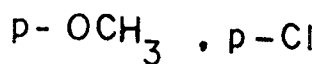
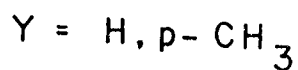
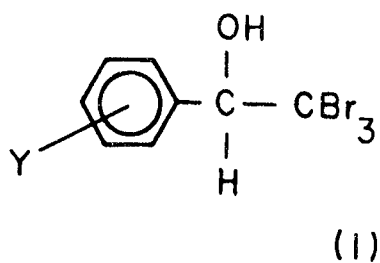
TABELA X	- Parâmetros de ativação para a decomposição dos tribromoetanóis (1) a temperatura de 25°C na região do patamar ($[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$)	37
TABELA XI	- Correlação de Hammett (σ^0) para os valores das constantes limites k_L e os valores de acidez dos pKa's para os tribromoetanóis (1) a temperatura de 25°C	38
TABELA XII	- Efeito isotópico de solvente para a decomposição de alguns trihaloetanóis a temperatura de 25°C	46

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

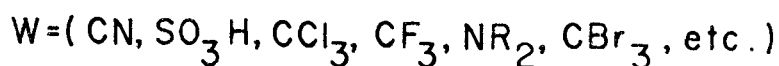
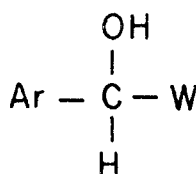
1.1 - Objetivos e Justificativas

A finalidade deste trabalho é o estudo cinético e mecânico da decomposição básica de uma série de 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1). Justificando-se o mesmo, há interesse em continuar o trabalho já desenvolvido neste departamento sobre a degradação de pesticidas aparentados com o DDT. Assim, foi estudada a degradação em meio básico dos compostos 1,1-diaril-2,2,2-tricloroetanol (2) ¹ e 1-aryl-2,2,2-tricloroetanol (3) ².



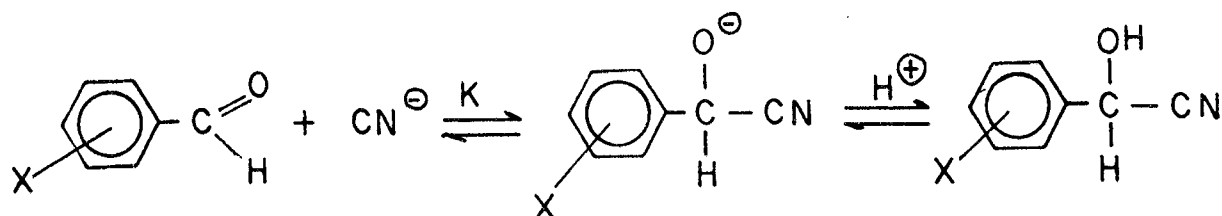
Nestas decomposições pretendeu-se comparar o grupo $-\text{CBr}_3$, como grupo de saída, com o grupo $-\text{CCl}_3$, de modo a se compreender a influência do halogênio, do grupo substituinte do carbono-1, e dos substituintes nos anéis arílicos sobre a degradabilidade desta família de compostos.

Além disso, existe ainda interesse em relacionar cinética e mecanisticamente a degradação em meio básico dos compostos (1) e (3) com complexos de adição de benzaldeídos mais estudados como as cianidrinas ^{3,4,5} e complexos de bissulfito ⁶, quanto à acidez, estabilidade e a degradabilidade destes compostos. Os etanóis por nós estudados fazem parte de uma grande família de compostos, cuja estrutura geral é representada no esquema 2, sendo portanto interessante comparar o grupo tribromometila como grupo de saída com outros grupos W nesta série.



1.2 - Estudos Sobre a Decomposição das Cianidrinas

Ching e Kallen ³ estudaram a formação da cianidrina em meio básico a 25°C e força iônica 1, para uma série de benzaldeídos substituídos.



X = (p-NO₂; m-Cl, p-Cl; p-CH₃; p-OCH₃; p-N(CH₃)₂).

ESQUEMA 3

Os valores das constantes de velocidade k_{-1} para a quebra da ligação C-C encontram-se na faixa de 10 a 60 s⁻¹, grupos que doam elétrons ao anel facilitam essa ruptura, como se pode ver pelo exame da Tabela I.

A acidez das cianidrinas estudadas também foi estimada, observando-se que grupos doadores de elétrons diminuem esta acidez. Os valores de pKa para as diversas cianidrinas estudadas encontram-se na faixa de 10,20 a 11,50 e estão incluídas na Tabela I. Valores das constantes de equilíbrio para a formação ânion da cianidrina estão na faixa de 2x10⁻² M⁻¹ a 140 M⁻¹ sendo maiores para grupos que retiram elétrons do anel.

Os valores de ρ obtidos para correlações com k_{-1} e K (constante de equilíbrio entre a cianidrina e os reagentes) foram respectivamente de -0,22 e 1,92. No mesmo trabalho os auto-

res sugeriram um estado de transição para a etapa determinante da reação (ataque de CN^- à carbonila) próximo ao produto tetraédrico.

Este estado de transição tardio correspondia a cerca de 80% da formação da ligação NC-C.

Cordes e colaboradores ⁴, utilizando o efeito isotópico secundário do deutério na adição de CN^- a benzaldeídos, haviam observado um valor de 0,7 a 1 para a ordem de ligação incipiente NC-C no estado de transição. Esta observação foi reforçada por Young e McMahon ⁵, os quais estudaram a mesma reação em água a 25°C e uma força iônica de 0,05 e concluíram que a ordem de ligação no estado de transição era de 0,79.

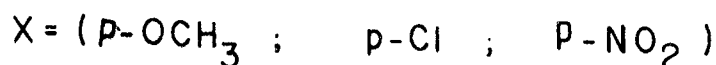
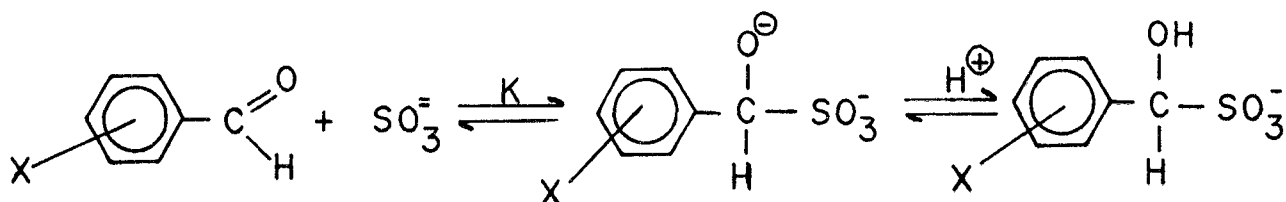
TABELA I - Valores de k_{-1} , K e pK_a observadas na formação de cianidrina a partir de vários benzaldeídos.

SUBSTITUENTES	k_{-1}, s^{-1} ^a	K ^b	pK _a ^c
p-NO ₂	8,75	140±4,5	10,21
m-Cl,p-Cl	15,60	17,3 ±0,3	10,55
p-Cl	16,90	7,18±1,12	10,73
-H	12,40	5,47±0,48	10,73
p-CH ₃	14,20	1,68±0,01	10,93
p-OCH ₃	21,20	0,47±0,05	10,94
p-N(CH ₃) ₂	-	0,02	11,49

(a) - Constante de decomposição do intermediário tetraédrico aniônico; (b) - Constante de equilíbrio $[\text{RCH}(\text{OH})\text{CN}]/[\text{RCHO}][\text{HCN}]$; (c) - Referente às cianidrinhas formadas.

1.3 - Decomposição do Complexo de Bissulfito

Young e Jencks ⁶ estudaram a decomposição do complexo de bissulfito em meio aquoso a 25°C e força iônica 1, para alguns benzaldeídos substituídos.



ESQUEMA 4

Os valores obtidos das constantes de velocidades k_{-1} são maiores para substituintes que doam elétrons ao anel. Assim, $k_{-1} = 2,6 \times 10^4$, $7,9 \times 10^3$ e $1,9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para $\text{X} = \text{p-OCH}_3$, p-Cl , p-NO_2 respectivamente.

O valor de pKa para o complexo de bissulfito obtido a partir o p-metoxibenzaldeído foi estimado em 10,88; a acidez destes complexos diminuem com grupos que doam elétrons ao anel.

O valor de ρ encontrado para o equilíbrio entre o diânion e os reagentes foi de 2,36 e o valor de ρ para a ionização da forma C-OH para o ânion (C-O⁻) foi de 1,11.

O efeito isotópico de solvente, $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$, para a quebra do diânion foi estimado em 1,05.

O estado de transição estimado por Young e Jencks se encontra a meio caminho sobre a coordenada de reação.

1.4 - Efeito Isotópico ^{7,8,9}

Um dos instrumentos do físico-químico orgânico na elucidação dos mecanismos de reações é a comparação da velocidade das reações para substratos nos quais um átomo é substituído por um isótopo. Assume-se nesse caso que, em uma reação química, a substituição no substrato de um átomo pelo isótopo não afeta a natureza dos produtos (desprezando-se, é claro, os sítios da substituição isotópica), alterando entretanto em maior ou menor grau a reatividade do substrato. Alternativamente podem-se acompanhar reações em solventes como a água (H_2O) e água deuterada (D_2O), onde a reatividade diferente do substrato pode fornecer informações sobre o mecanismo da reação. Nesse segundo caso fala-se em efeito isotópico de solvente. Efeitos isotópicos são observados para diferentes átomos tais como, C,N,O,S,H, etc. Entretanto o efeito isotópico mais comumente utilizado é o que parte da substituição do hidrogênio pelo deutério. Observamos um efeito isotópico quando o hidrogênio em uma molécula é substituído por um deutério em uma ligação que sofre alteração no decurso de uma reação. Essa alteração é expressa pela razão entre as constantes de velocidade para o composto hidrogenado e o composto deuterado, k_H/k_D . Assim, quando substituimos o hidrogênio (H) pelo deutério (D), por exemplo, em uma molécula, caso se observe um valor alto (2 a 10) desta razão, isto é uma boa indicação de que uma ligação C-H (C-D) nesta molécula está se quebrando na etapa determinante da reação.

Algumas definições são pertinentes à nossa discussão: denomina-se efeito isotópico primário o efeito isotópico que se origina da quebra ou formação de uma ligação da qual participa o

isótopo. O efeito isotópico secundário é aquele no qual a ligação que envolve o isótopo não se quebra nem se forma na etapa determinante porém esta ligação está suficientemente próxima do centro reacional para ser afetada indiretamente pela transformação, originando diferenças nas velocidades das reações. Observa-se um efeito isotópico normal quando a razão k_H/k_D for maior do que um, um efeito isotópico inverso ocorre quando a razão k_H/k_D for menor do que um.

Analogamente, o efeito isotópico do solvente denomina-se normal quando a razão entre a velocidade da reação na água e na água deuterada, k_{H_2O}/k_{D_2O} , é maior do que um, e um efeito isotópico de solvente inverso é observado quando a razão entre a velocidade da reação na água e na água deuterada for menor do que um.

1.4.1 - Efeito Isotópico de Solvente

Freqüentemente as velocidades de uma reação em água ou água deuterada são diferentes. Nestes casos existe um efeito isotópico de solvente e o valor da razão k_{H_2O}/k_{D_2O} fornece informações sobre o mecanismo da reação e as interações entre os solventes e os solutos reativos. De forma análoga à que já foi descrita acima, quando a etapa determinante da reação envolve a transferência do átomo de hidrogênio, do soluto para o solvente ou vice-versa, ocorre um efeito isotópico de solvente primário, e quando não há transferência do isótopo de hidrogênio (H) ou deutério (D) do solvente para o soluto e vice-versa, mas sim uma ação indireta do centro da reação sobre outras ligações que en-

volvem isótopos, diz-se que ocorre um efeito isotópico secundário. Finalmente um terceiro fator contribui para um efeito isotópico de solvente, a interação diferencial soluto-solvente nos dois meios. Essa contribuição reflete a solvatação das espécies presentes nos dois meios. O efeito isotópico do solvente é portanto o produto das três contribuições, o efeito isotópico primário, o efeito isotópico secundário, e as interações soluto-solvente.

A Tabela II a seguir exemplifica alguns valores típicos do efeito isotópico de solvente para diversas reações encontradas na literatura.

TABELA II - Efeito isotópico de solvente, k_{H_2O}/k_{D_2O} , para diversas reações

TIPO DE REAÇÃO	k_{H_2O}/k_{D_2O}
Dissociação de Ácidos ^a	3,40
Hidrólise de Haletos de Alquilas Alifáticas (S_{N1}) e (S_{N2}) ^b	1,2-1,3
Hidrólise de Ésteres ^c	1,6
Hidrólise Óxido de Etileno ^d	2,20
Hidrólise Etil Vinil Éter ^e	2,93

^a - LAUGHTON, P.M. e ROBERTSON, R.E., In: Solute-Solvent Interactions, Coetzee, J.F. and Ritchie, C.D. Eds., New York, Marcel Dekker, 1969. Chap. 7.

^b - JOHNSTON, H.S., Gás phase reaction rate theory, New York, Press Company, 1966.

^c - NELSON, W.E. e BUTLER, J.A.V., J.Chem.Soc.: 957, 1938.

^d - PRITCHARD, J.G. e LONG, F.A., J.Am.Chem.Soc., 78: 6008, 1956.

^e - KRESGE, A.J. e CHIANG, Y., J.Chem.Soc., Sect. B.: 53-7, 1967.

1.4.2 - Origem do Efeito Isotópico do Solvente

A água deuterada é um solvente com propriedades diferentes das propriedades da água comum. Algumas das diferenças do ponto de vista físico-químico estão relacionadas na Tabela III.

TABELA III - Propriedades físicas da água deuterada e da água comum.

PROPRIEDADES	UNIDADES	H ₂ O	D ₂ O
Peso Molecular (escala 12 C)	g	18,015	20,028
Ponto de Fusão	°C	0,00	3,81
Ponto de Ebulição	°C	100,00	101,42
Densidade (25°C)	g/cm ³	0,9970	1,1044
Temperatura de Densidade Max.	°C	3,98	11,23
Constante Dielétrica à 25°C	-	78,39 ^b	78,06 ^b
Viscosidade (25°C)	cP	0,8903	1,107
Viscosidade (20°C)	cP	1,005 ^c	1,25 ^c
Constante de Ionização (25°C)	-	1.10 ⁻¹⁴	1,95.10 ⁻¹⁵

(a), (c) - ARNETT, E.M. e MCKELVEY, D.R., In: Solute-Solvent Interactions, Coetzee, J.F. e Ritchie, C.D., Eds., New York, Marcel Dekker, 1960. Chap. 6.

(b) - VIDULICH, G.A. et alii, The dielectric constant of water and heavy water between 0 and 40 °C. J. Phys. Chem., 71: 656-662, 1967.

Observamos através da Tabela III uma maior densidade a 25°C, maior viscosidade e maior ponto de fusão e ponto de ebulição em relação à água comum, sugerem uma maior organização da água deuterada (D₂O) em comparação com a água comum (H₂O), devido provavelmente a pontes com o deutério (O-D) mais fortes do que as pontes de hidrogênio (O-H).

Segundo Bunton e Shiner¹⁰, os efeitos isotópicos refletem as mudanças do estiramento interno das ligações do hidrogênio nas moléculas de água ou de solutos labilizados devido às diferenças de basicidade dos reagentes em relação ao estado de transição. Por outro lado, Swain, Bunton e Thornton^{10,11,12} atribuem o efeito isotópico de solvente às variações nas frequências de rotação impedida das moléculas de água e água deuterada, as quais são tratadas como rotores que têm os seus movimentos parcialmente impedidos por pontes de hidrogênio (deutério) com outras moléculas. Segundo Schowen e colaboradores^{8,9} o modelo de Bunton e Shiner¹⁰ prediz um efeito isotópico de solvente normal para processos nos quais há uma diminuição de entropia, enquanto o modelo de rotação impedida, por outro lado, prediria um efeito isotópico de solvente normal associado a um aumento da entropia e um efeito isotópico de solvente inverso associado a uma diminuição de entropia.

1.5 - Pesticidas

Para um aumento na produção agrícola um fator fundamental é o combate a insetos e às pragas. A partir de 1860¹³ iniciou-se o emprego sistemático de substâncias tóxicas, com esta finalidade, neste século, a partir da década de 40, o emprego cada vez mais indiscriminado de produtos químicos traz consigo uma crescente poluição do meio ambiente¹⁴, com o conseqüente risco à saúde humana e animal. A velocidade de decomposição de um composto poderá levar dias, meses e anos, dependendo da natureza dos produtos. Assim, por exemplo pesticidas clorados tem um po-

der residual bem maior do que pesticidas sulfurados e fosforados ¹⁵. Em vista destes problemas pesquisas estão sendo feitas para minimizar os efeitos colaterais que surgiram do uso destes produtos. Nos organismos os pesticidas atuam de diferentes maneiras ¹⁶. O estudo da cinética e dos produtos de decomposição destes compostos in vitro fornecem informações importantes para a compreensão da ação destes compostos nos organismos vivos.

Os compostos por nós estudados são aparentados com acaricidas como Dicofol (2a) ¹ e o Efiram-99 (3, Y = H) ². Embora os tribromoetanóis (1) ainda não tenham sido testados como pesticidas, é de se esperar que estes compostos possuam o mesmo comportamento dos análogos já mencionados.

Além do mais o estudo da degradação destes tribromoetanóis amplia os nossos conhecimentos sobre a reatividade e degradabilidade desta família de pesticidas halogenados.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Instrumentação

As medidas cinéticas e os espectros de absorção foram obtidos usando-se um espectrofotômetro UV-Shimadzu-210 e as temperaturas foram mantidas constantes ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) com auxílio de um termostato Haake F.J..

Os espectros de infra-vermelhos foram registrados mediante um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 720.

Os espectros RMN foram obtidos com aparelho Varian T-60 utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência. Para a determinação dos pontos de fusão usou-se um aparelho tipo Koffler e as temperaturas de fusão não foram corrigidas. Na caracterização dos produtos foi empregado o cromatógrafo a Gás modelo 370 (Instrumentos Científicos C.G. Ltda.) com coluna 3% OV-17 sob Chrom-W-AW-DMCS (80-100 mesh), equipado com detector de ionização de chama e nitrogênio como gás de arraste. As temperaturas da coluna, do detector e do bloco de injeção foram 150, 180 e 200°C respectivamente.

2.2 - Reagentes

Os compostos utilizados eram em sua maioria de pureza analítica. Os compostos como benzaldeído, p-metilbenzaldeído, p-metoxibenzaldeído eram todos de procedência Merck.

O p-clorobenzaldeído usado era de procedência da Aldrich Chemical Company. Os compostos p-nitrobenzaldeído e m-nitrobenzaldeído foram sintetizados em nossos laboratórios¹⁷. O bromofórmio utilizado era um produto da Quimidrol Ltda.

Os solventes eram todos provenientes da Merck, de qualidade P.A.. O t-butóxido de potássio foi adquirido da Aldrich Chemical Company. A água deuterada com uma pureza de 99.8% proveio da Fluorechem Ltd. As soluções de hidróxido de sódio (Merck) eram preparadas em água destilada e tituladas com ácido clorídrico titrisol (Merck), usando-se a fenolftaleína como indicador.

2.3 - Sínteses

2.3.1 - 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol - (1a)

Reagiu-se benzaldeído (3,13 g; 3,0 mmoles) com bromofórmio (17,33 g; 6,90 mmoles) e hidróxido de potássio moído (1,0 g; 1,80 mmoles) em 30 ml de éter etílico seco, em banho de gelo com agitação por vinte minutos. Em seguida acidificou-se com ácido clorídrico, lavando-se várias vezes com água, posteriormente extraíndo-se com éter etílico, o solvente foi eliminado e o óleo residual foi lavado com éter de petróleo sendo o precipitado formado filtrado, fornecendo 0,95 g (9%) de 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol, recristalizado com éter de petróleo (30-60°) p.f. 74-75°C, lit¹⁸ 72,5-73°C; Análise (encontrado C, 26,74; H, 1,95 C₈H₇Br₃O requer C, 26,89; H, 2,09%): $\gamma_{\text{máx.}}$ (KBR). 3520, 1610, 1480, 1260, 1180, 1060, 820, 750, cm⁻¹; δ (CD₃OD). 4,8(1H,s) 5,2(1H,s); 7,3 a 7,9 (5H,m). $\lambda_{\text{máx.}}$ (etanol) 245nm.

2.3.2 - 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol - (1b)

Preparado segundo o procedimento acima, usando-se o p-metilbenzaldeído (3g; 2,8 mmoles) com bromofórmio (7,08 g; 2,8 mmoles) e hidróxido de potássio moído (1g; 7,8 mmoles) obtendo-se 1g (10%) de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol, p.f. 63-64°C, lit ¹⁹ 61-62°C. Análise (encontrado C,28,98; H,2,56. C₉H₉Br₃O requer C,28,96; H, 2,41%); γ max. (KBr). 3520, 2920, 1610,1260,1180,820,750 cm⁻¹ (Fig. 01); δ (CD₃OD) .2,36(3H,s);4,8(1H,s) 5,15 (1H,s); 7,25(2H,d,J = 7 Hz); 7,55 (2H,d,J = 7 Hz), (Fig. 02); λ máx.(etanol) 260 nm.

2.3.3 - 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol - (1c)

Preparado segundo o procedimento acima, usando-se p-metoxibenzaldeído (2,24 g; 7,0 mmoles), com bromofórmio (4,17g; 6,5 mmoles) e hidróxido de potássio moído (1g; 7,8 mmoles), obtendo-se 1,2g (19%) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2 - tribromoetanol, p.f. 78°C; Análise (encontrado C, 27,80; H,2,06; C₉H₉Br₃O₂ requer C,27,76; H, 2,31%); γ máx. (KBr).3530,1610,1180, 1060, 1020, 820,750 cm⁻¹; δ (CD₃OD) 3,8(3H,s); 4,8(1H,s); 5,2(1H,s); 6,81 (2H,d,J = 7 Hz); 7,65(2H,d,J = 7 Hz). λ max.(etanol) 280 nm.

2.3.4 - 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tribromoetanol - (1d)

Preparado através do mesmo procedimento acima, usando-se p-clorobenzaldeído (0,91g; 6,5 mmoles), com bromofórmio

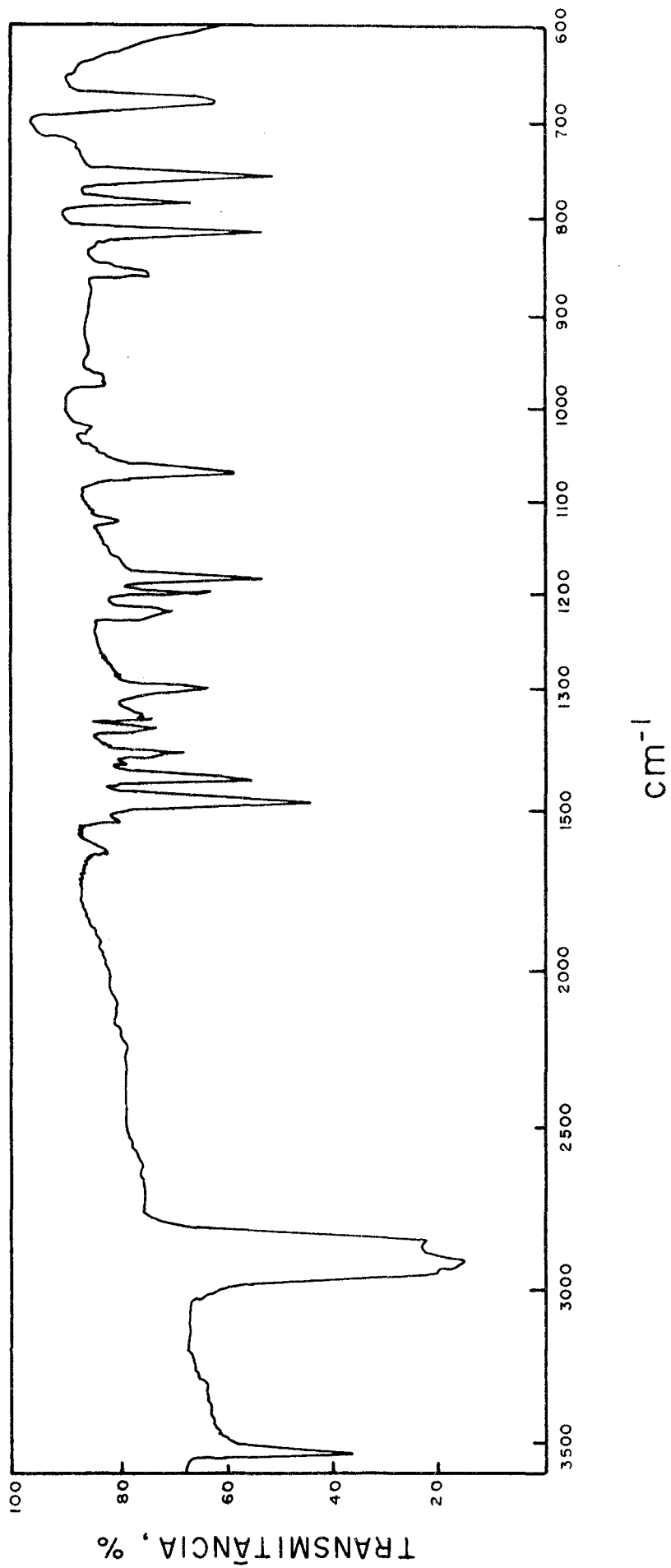


Figura 1 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol em KBr.

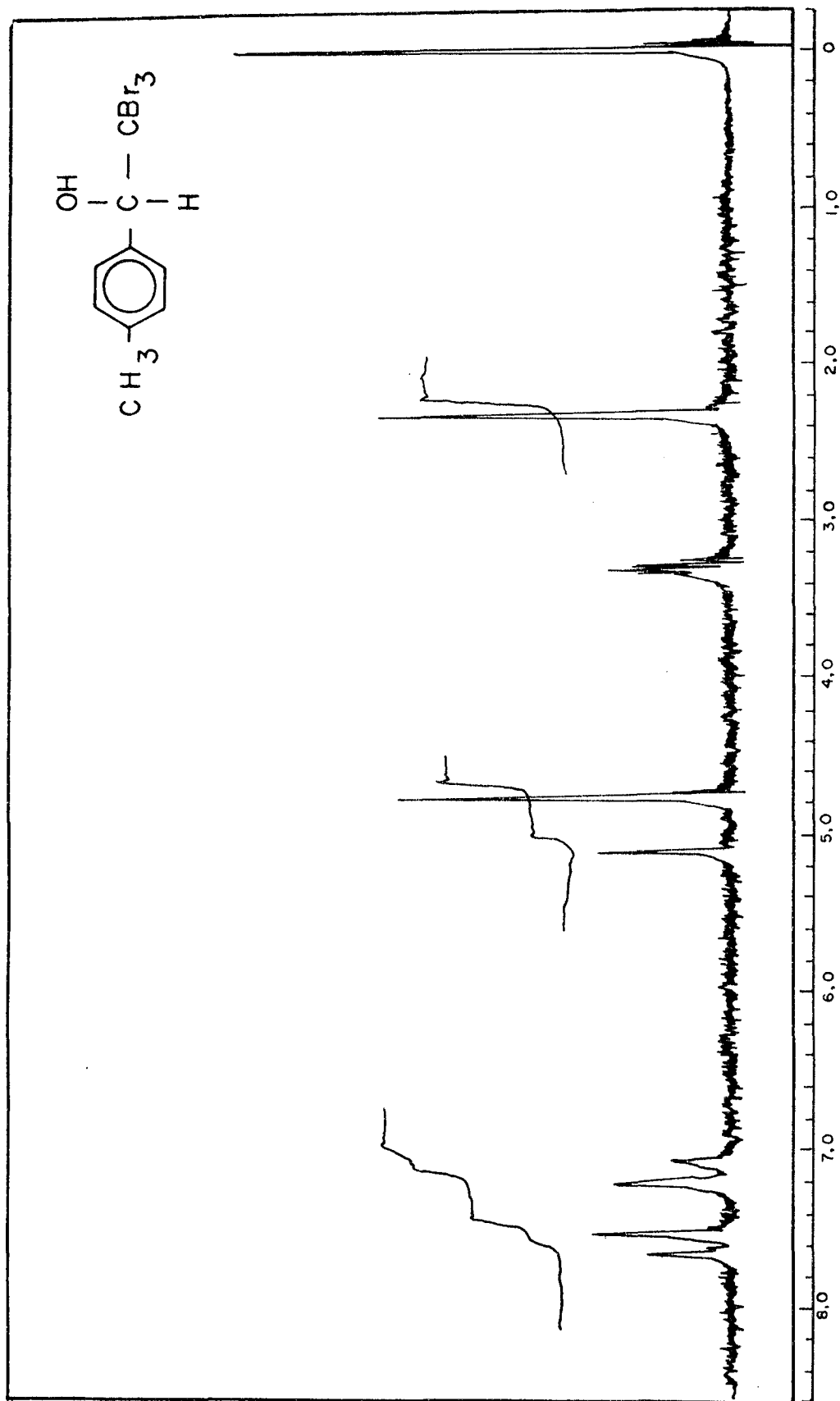


Figura 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear em (CD_3OD) do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tri-bromoetanol. O multiplete em δ 3,3 se origina do solvente.

(5,77 g; 3,0 mmoles) e hidróxido de potássio moído (1g; 2,0 mmoles), obtendo-se 0,4g (7%) de 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tribromoetanol, sob a forma de um óleo viscoso que não cristalizou mesmo após semanas no dessecador. A literatura ²⁰ registra p.f. 90-91°C para este composto.

O composto por nós preparado apresentou uma única mancha em uma placa de camada fina (sílica HF 254, eluente CCl₄).

γ máx. (Nujol) 3420, 2980, 1480, 1080, 1020, 820, 750, 735, 640 cm⁻¹.

δ (CDCl₃) 5,2 (1H,s); 5,3 (1H,s); 7,35 (2H,d,J = 8Hz); 7,7 (2H,d,J = 8Hz). λ máx. 255 nm.

2.3.5 - 1-(m-Nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol - (1e)

Reagiu-se m-nitrobenzaldeído (2g; 1,4 mmoles), bromofórmio (5,77g; 3,0 mmoles) e t-butóxido de potássio (5 ml t-butanol com potássio metálico 0,5 g) em 5 ml de tetrahydrofurano (THF), obtendo-se 0,41 g (9%) de 1-(m-Nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol, p.f. 89-90°C. Análise (encontrado C, 24,01; H, 1,59; N, 3,39, C₈H₆Br₃NO₃ requer C, 23,76; H, 1,49; N, 3,46%): γ máx. (KBr) 3530, 1520, 1350, 1200, 1080, 770 cm⁻¹; δ (CD₃OD) 4,8(1H,s); 5,2(1H,s); 7,8(2H,d,J = 8 Hz); 8,1 (2H,d,J = 8 Hz); λ máx. (etanol) 240 nm.

2.3.6 - 1-(p-Nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol - (1f)

Preparado segundo o procedimento acima, usando-se o p-nitrobenzaldeído (3g; 2,0 mmoles), bromofórmio (5,77g; 2,3 mmoles) e t-butóxido de potássio (5 ml t-butanol com potássio metá-

lico 0,5g) em 5 ml de tetrahidrofurano (THF), obtendo-se 0,64g (8%) de 1-(p-Nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol, p.f. 121-122°C, lit.²¹ 118-120°C. Análise (encontrado C, 24,01; H, 1,59; N, 3,39, $C_8H_6Br_3O_3$ requer C, 23,76; H, 1,49; N, 3,46%). γ máx. (KBr) 3530, 1520, 1350, 1200, 1080, 770 cm^{-1} , (Fig. 3); δ (CD_3OD) 4,7 (1H, s); 5,2 (1H, s); 7,9 (2H, d, J = 8 Hz); 8,3 (2H, d, J = 8 Hz), (Fig. 4); λ máx. (etanol) 275 nm.

2.4 - Métodos Cinéticos

As determinações cinéticas e espectrais foram feitas em compartimentos termostatizados através de um espectrofotômetro Shimadzu-210, acompanhando-se as reações pelo aparecimento dos benzaldeídos. As corridas cinéticas eram realizadas adicionando-se 25 microlitros da solução estoque do carbinol de concentração aproximada 10^{-2} M às células de quartzo contendo 3 ml da solução de hidróxido de sódio. Em todas as reações observou-se um aumento inicial relativamente rápido da absorvância, até um valor máximo, seguido de uma diminuição mais lenta da mesma até um valor constante, (Fig. 5). Esse comportamento foi interpretado como indicativo de duas reações consecutivas. A primeira reação, com uma vida média da ordem de um minuto, correspondia à formação do benzaldeído e bromofórmio. A segunda reação, com uma vida média de aproximadamente trinta minutos, correspondia à hidrólise do bromofórmio formado. Esta suposição foi confirmada pelo valor da constante de hidrólise do bromofórmio descrita na literatura¹⁸, $k = 2,63 \times 10^{-2} \cdot l \cdot Mol^{-1} \cdot min^{-1}$ e $t_{1/2} = 26,4$ minutos. Além disso, o desaparecimento do bromofórmio nesta segunda

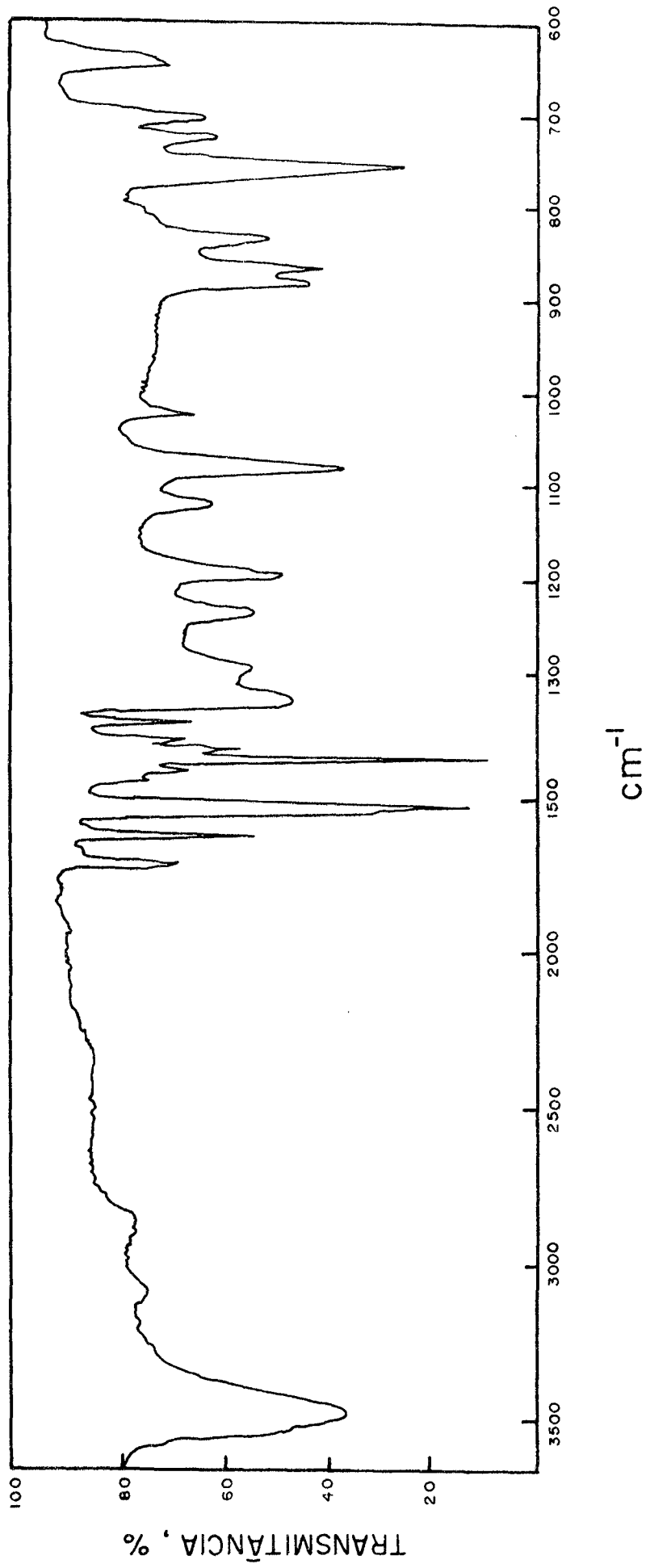


Figura 3 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol em KBr.

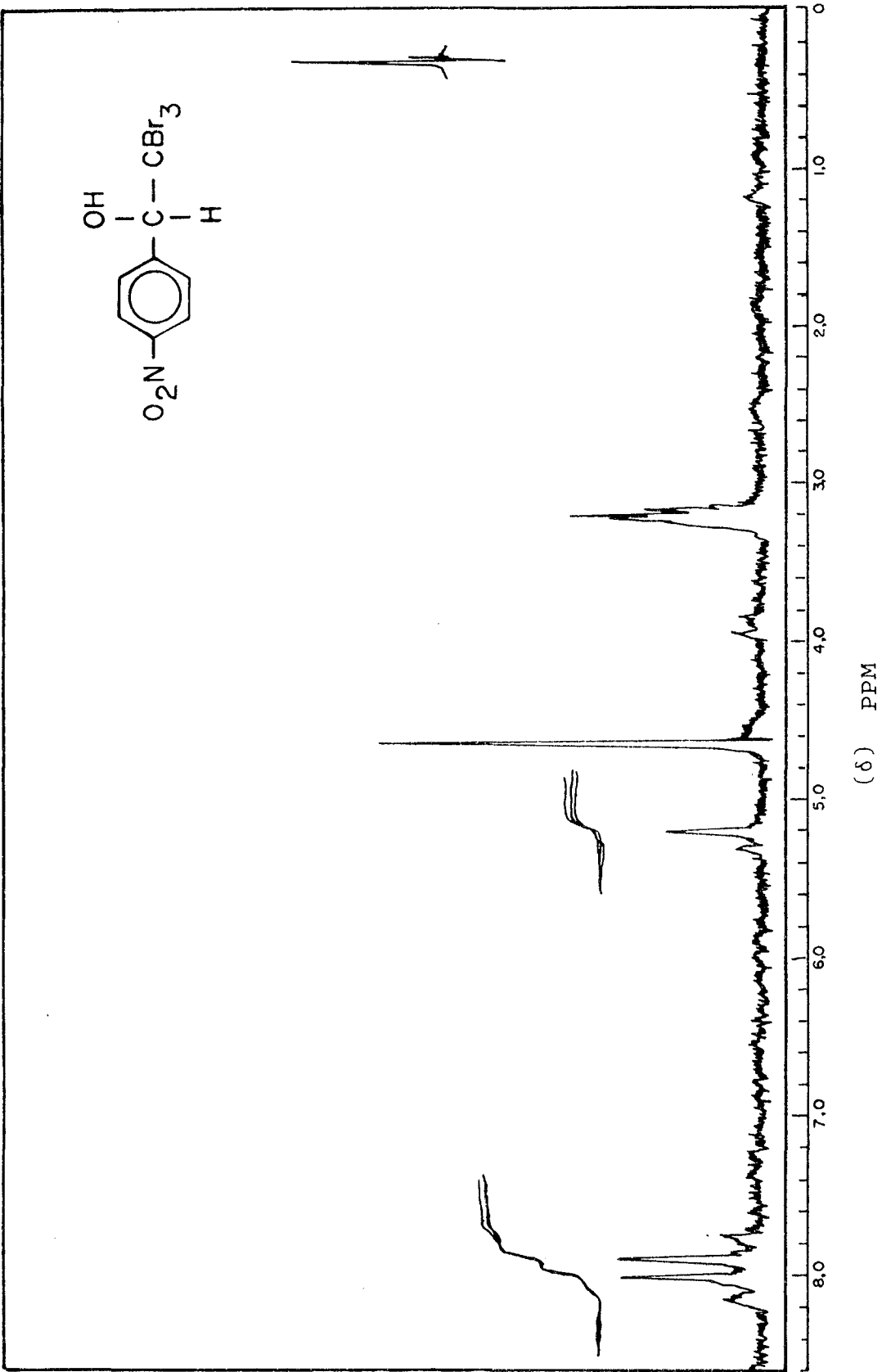


Figura 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear em (CD₃OD) do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tribromoetanol. O sinal em δ 3,3 se origina do solvente.

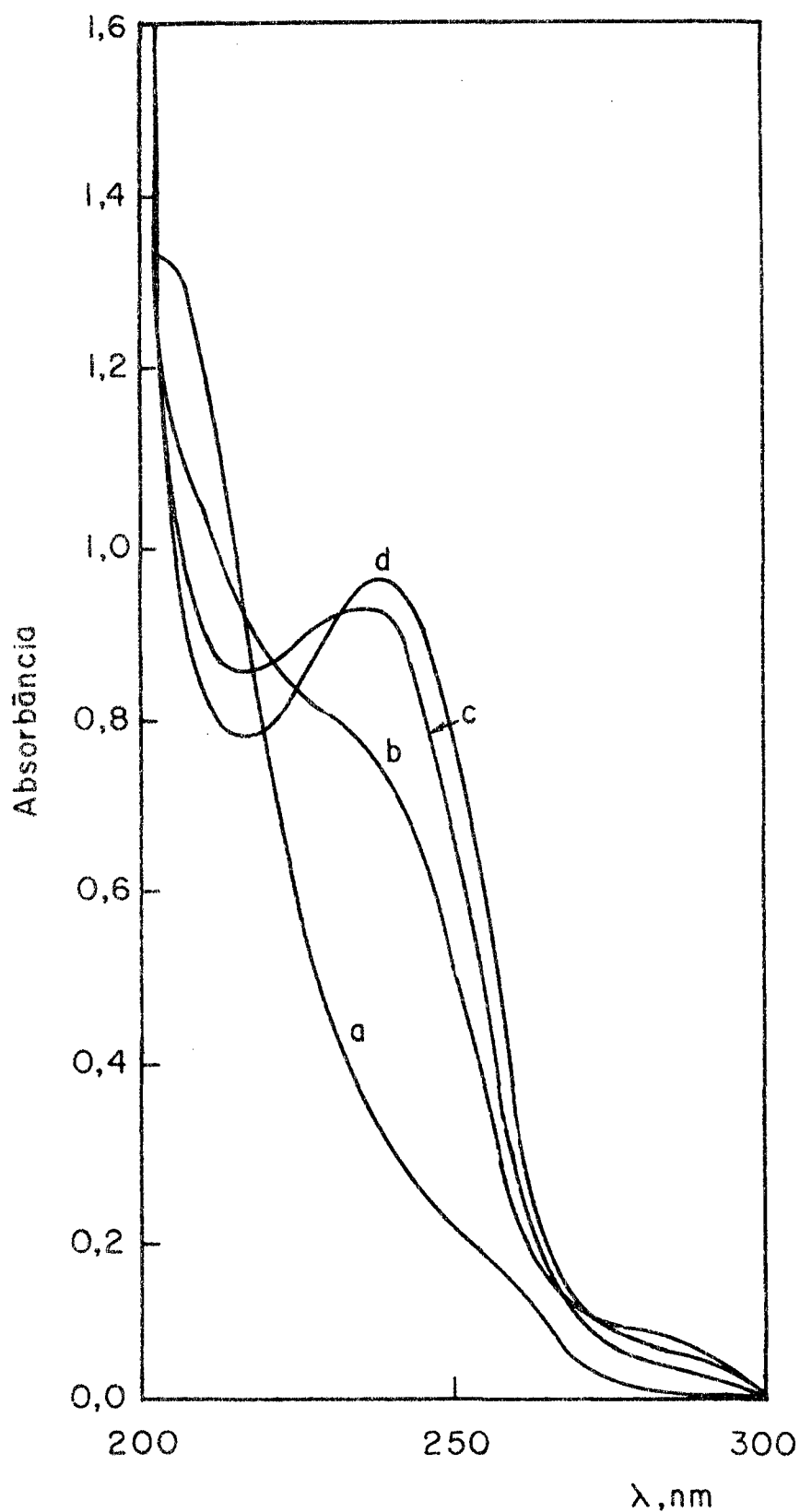


Figura 5 - Formação do benzaldeído a partir de 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol ($1,85 \times 10^{-4}$ M) em solução de NaOH 0,2 M. A curva (a) em tempo zero; (b) após 5 minutos; (c) após 30 minutos; (d) após 1 hora de reação.

etapa da reação pode ser acompanhado calorimetricamente pelo teste de Fujiwara ²² para halofórmios, o qual consiste no tratamento da amostra com piridina e hidróxido de sódio. O reagente de Fujiwara foi preparado misturando-se 22,5 ml de piridina com 1,5 ml de água e 1,0 ml de NaOH 50%. Dissolvia-se cerca de 50 mg de 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol em 1 ml de etanol e esta solução era adicionada a 15 ml de uma solução de NaOH 0,1 N. O teste era realizado adicionando-se 1 ml de solução básica de tribromoetanol a 5 ml de reagente de Fujiwara e aquecendo-se suavemente essa mistura em banho-maria (60°C) por 1 minuto. A coloração vermelha formada era indicativa de bromofórmio na solução.

A presença de bromofórmio na solução básica foi assim testada após 15 minutos de reação, quando cromatografia em placa fina (eluente CCl₄) já evidenciava o total desaparecimento do 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol no meio reacional. Testes sucessivos de 30, 45 e 120 minutos após o início da reação mostraram que o bromofórmio formado inicialmente se estava hidrolizando. A coloração vermelha característica do bromofórmio presente desaparecia gradualmente em amostras sucessivas, e essa descoloração correspondia a um concomitante decréscimo da absorbância observada no UV.

Nas corridas cinéticas a influência da força iônica sobre a velocidade da reação foi considerada desprezível. Duas corridas cinéticas com a mesma concentração de hidróxido, $[OH^-] = 10^{-2}$ M, mas com forças iônicas distintas, $\mu = 0,01$ e $\mu = 0,5$ (força iônica ajustada com NaCl), forneceram dentro do erro experimental praticamente o mesmo valor para as constantes observadas, $k_{obs} = 1.32 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $k_{obs} = 1.23 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

Na determinação dos efeitos isotópicos de solventes

procedeu-se da mesma maneira utilizando-se soluções de hidróxido de sódio em água deuterada. A redução da pureza isotópica nestas soluções, devido à adição de íons OH^- à água deuterada foi considerada desprezível.

As constantes de pseudo-primeira ordem foram calculadas a partir dos gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo, onde A_t é a absorvância no tempo t , e A_∞ se refere à absorvância máxima alcançada, antes da queda gradual de seu valor devido ao desaparecimento do bromofórmio. As corridas cinéticas foram acompanhadas por, pelo menos, duas vidas médias, e os gráficos $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo apresentaram sempre boa linearidade ($r \geq 0,99$, Fig. 6). O desvio médio nas constantes obtidas era da ordem de 3%. As energias de ativação de Arrhenius na região do patamar ($[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$), onde $k_{\text{obs}} = k_L$, foram calculadas a partir das constantes de velocidade observadas a diversas temperaturas, graficando-se $\ln k_{\text{obs}} \times 1/T$, segundo a equação de Arrhenius. Os parâmetros de ativação ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger foram calculados a partir das seguintes equações (1), (2) e (3).

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (1)$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log k_L - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{4,576 T} \quad (2)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (3)$$

R = constante universal dos gases = 1,9872 cal/grau.mol

T = Temperatura absoluta ($T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$)

k_L = Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na região do patamar, observada a essa temperatura.

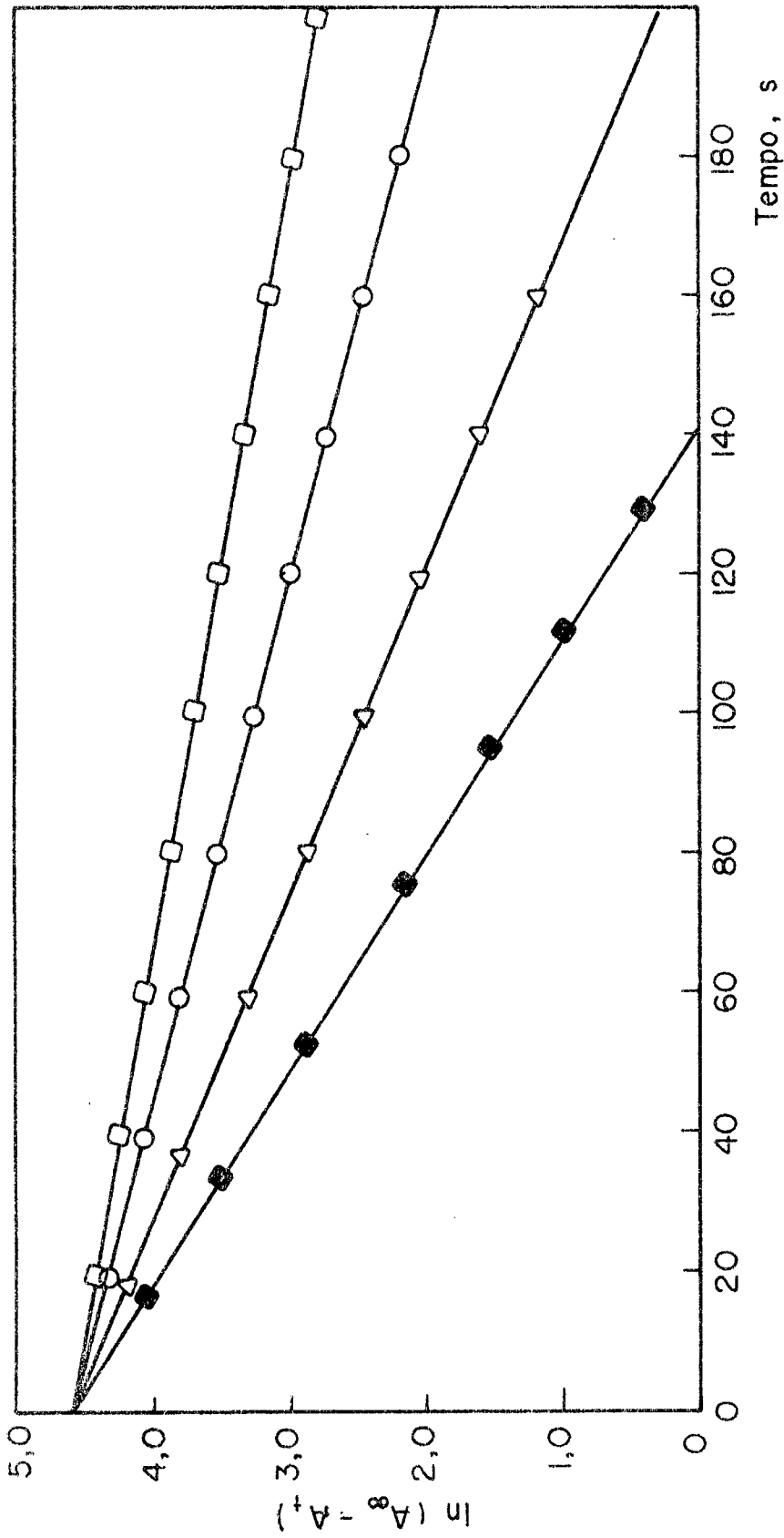
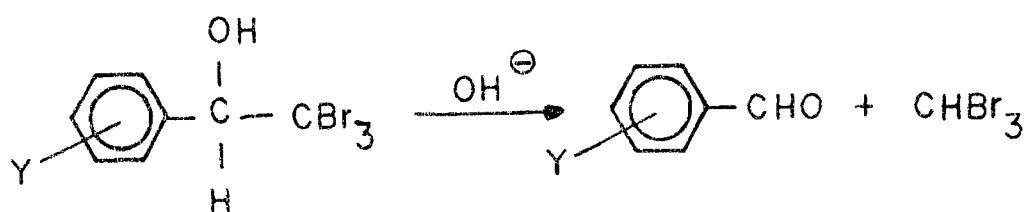


Figura 6 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a decomposição em solução aquosa de base dos compostos: 1-(p-clorofenil)2,2,2-tribromoetanol a 25°C (□); 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol a 25°C (○); 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol a 30°C (Δ); 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol a 25°C (●).

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A decomposição básica da série 1-aryl-2,2,2-tri-bromoetanóis (1) em água a 25°C formou os correspondentes benzal-deídos e bromofórmio, segundo o esquema 5. Não se detectou a for-mação do ácido mandélico nas referidas reações.



(Ia) (Y = H)

(Ib) (Y = p - CH₃)

(Ic) (Y = p - OCH₃)

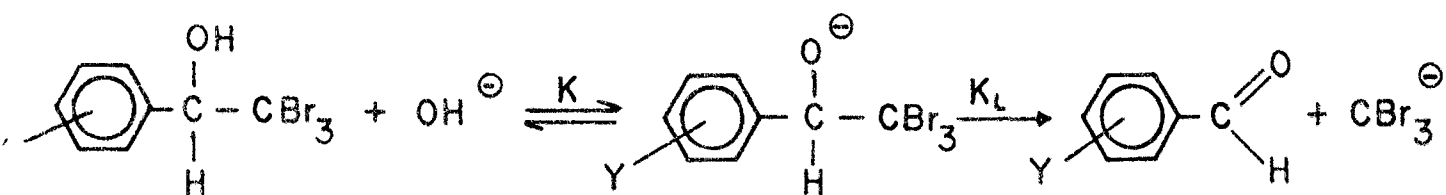
(Id) (Y = p - Cl)

(Ie) (Y = m - NO₂)

(If) (Y = p - NO₂)

Os valores das constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1) em meio aquoso a várias concentrações de hidróxido, são apresentados nas Tabelas IV, V.

A velocidade de formação dos benzaldeídos a partir dos compostos (1) aumenta com a concentração de hidróxido, tendendo para um valor constante, à altas concentrações de base (Fig. 7). Este comportamento cinético é consistente com um mecanismo E_1cB segundo o esquema 6 apresentado a seguir.



ESQUEMA 6

TABELA IV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a decomposição dos tribromoetanóis (1a), (1b) e (1c), em água à temperatura de 25°C em diferentes concentrações de hidróxido [OH⁻].

10^3 [OH ⁻], M	$10^3 \times k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$		
	(1a) (Y = H)	(1b) (Y = p-CH ₃)	(1c) (Y = p-OCH ₃)
2	1,95	2,30	1,20
4	3,46	3,33	2,17
6	4,62	4,92	4,38
8	5,55	6,93	5,33
10	7,00	10,04	6,90
12	8,01	11,17	7,30
18	9,90	16,50	8,35
20	10,08	16,90	8,67
40	11,08	23,10	9,37
60	11,55	24,70	10,35
80	11,74	28,28	10,83
100	11,85	28,58	11,55
120	12,16	28,80	12,10
150	12,37	29,40	12,30
180	12,60	30,10	12,60
200	12,84	31,00	13,10

TABELA V - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a de composição dos tribromoetanóis (1d), (1e) e (1f), em água a temperatura a 25°C com diferentes concentrações de hidróxido [OH⁻].

10 ³ [OH ⁻], M	10 ³ x k _{obs} , s ⁻¹		
	(1d) (Y = p-Cl)	(1e) (Y = m-NO ₂)	(1f) (Y = p-NO ₂)
2	2,50	2,31	1,50
4	3,60	3,46	2,01
6	4,40	4,03	2,25
8	4,41	4,13	2,27
10	4,48	4,13	2,70
12	5,00	4,15	2,71
18	6,00	4,17	2,79
20	6,30	-	2,80
40	7,50	-	2,90
60	7,90	4,40	3,20
80	8,40	4,40	3,39
100	8,50	4,40	3,46
120	8,60	-	3,68
150	8,70	-	3,96
180	8,72	4,40	3,96
200	8,72	4,40	3,95

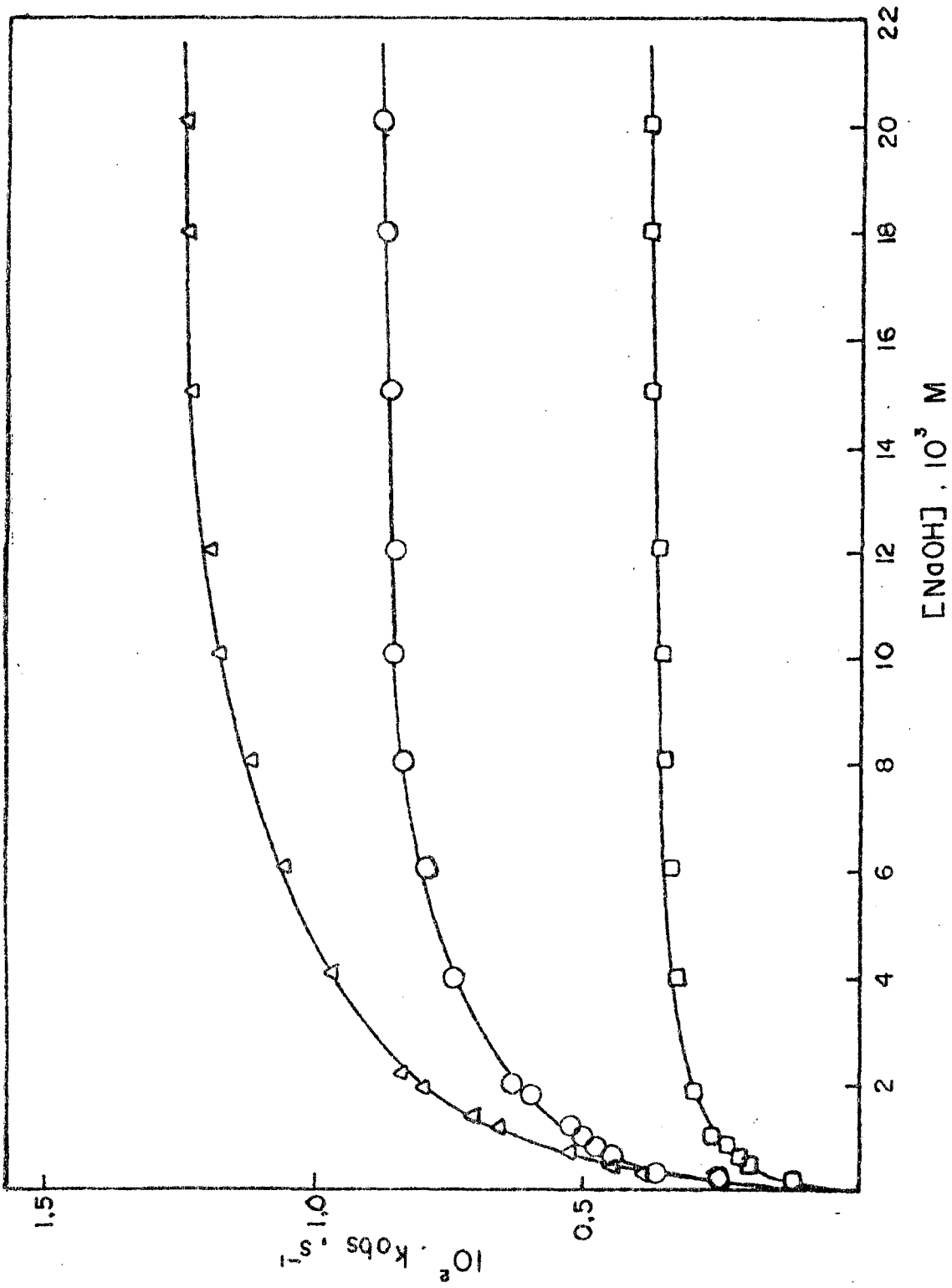


Figura 7 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para as reações dos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1), (Δ) p-Cl; (O) p-Cl; ([]) m-NO₂.

Um comportamento semelhante já havia sido observado para a decomposição básica dos 1,1-diaril-2,2,2-tricloroetanóis(2)¹ e 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis(3)².

A equação 4²⁴ descreve as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem k_{obs} em termos da constante de pré-equilíbrio K e do k_L , constante de velocidade para a formação do benaldeído a partir do alcóxido.

$$k_{obs} = \frac{k_L \times K[OH^-]}{1 + K[OH^-]} \quad (4)$$

Esta equação prediz que a concentração relativamente baixas de $[OH^-]$, quando $1 \gg K[OH^-]$, $k_{obs} = k_L \times K[OH^-]$, e k_{obs} aumenta linearmente com a concentração da base; quando a concentração de $[OH^-]$ é alta, ($[OH^-] \rightarrow \infty$), $k_{obs} \rightarrow k_L$, o valor de k_L pode então ser obtido a partir da constante k_{obs} na região do patamar. A constante de pré-equilíbrio K , pode ser usada para estimar os valores dos pK_a 's dos etanóis através da equação 5, onde $pK_w = 14$.

$$pK_a = pK + pK_w \quad (5)$$

A equação 4 foi ajustada aos dados experimentais, estimando-se assim valores de K , k_L e pK_a dos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1) que se encontram na Tabela VI. Os valores de pK_a para outros compostos já descritos na literatura^{1,2,25}, são apresentados na Tabela VII.

Podemos observar que os valores destes compostos estão na mesma faixa dos valores de pK_a 's dos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1). A Tabela VIII mostra valores da constante limite k_L e de pré-equilíbrio K para a decomposição básica dos etanóis (1), (2) e (3).

TABELA VI - Valores das constantes limites k_L das constantes de pré-equilíbrio K , e dos pKa's para os tribromoetanóis (1) estudados.

TRIBROMOETANÓIS	$10^3 \times k_L, s^{-1}$	K, M^{-1}	pKa
(1f) (Y = p-NO ₂)	3,80	230	11,70
(1e) (Y = m-NO ₂)	4,60	400	11,40
(1d) (Y = p-Cl)	9,30	100	11,89
(1a) (Y = H)	13,20	110	11,96
(1c) (Y = p-OCH ₃)	13,40	75	12,12
(1b) (Y = p-CH ₃)	33,00	50	12,30

Os parâmetros termodinâmicos de ativação para a decomposição dos etanóis na região do patamar, usando uma concentração de $[OH^-] = 0,2 M$, foram determinados a partir das corridas cinéticas efetuadas a 20,25,30 e 35°C, Tabelas IX e X.

Através de gráficos de $\ln k_{obs} \times 1/T$ foram derivados os valores da energia de Arrhenius E_a , entalpia de ativação ΔH^\ddagger , entropia de ativação ΔS^\ddagger e a energia livre de ativação ΔG^\ddagger para todos os tribromoetanóis (1), (Fig. 8 e Fig. 9).

A Tabela XI correlaciona os valores das constantes limites k_L para a decomposição dos tribromoetanóis (1) a 25°C com as constantes σ^o de Hammett. Um exame da Tabela XI mostra que a etapa determinante da reação, a decomposição do alcóxido intermediário, é acelerada por substituintes doadores de elétrons ao anel. Este efeito é melhor observado na Figura 10 onde se grafica o $\log k_L$ versus as constantes de σ^o de Hammett²⁶ para os di-

TABELA VII - Valores de pKa's para os compostos 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1), 1,1-diaril-2,2,2-tricloroetanóis (2), 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (3) e 1-aryl-2,2,2-trifluoroetanóis (5).

SUBSTITUINTE-Y	pKa			
	Etanol (1)	Etanol (2) ^a	Etanol (3) ^b	Etanol (5) ^c
p-NO ₂	11,70	-	-	-
m-NO ₂	11,40	-	11,40	11,23
p-Cl	11,89	11,80	11,99	-
H	11,96	12,30	12,12	11,90
p-OCH ₃	12,12	-	12,12	12,24
p-CH ₃	12,30	-	12,19	12,04
p-N(CH ₃) ₂	-	-	12,42	-
m-Br	-	-	-	11,50

(a) - Ver referência 1;

(b) - Ver referência 2;

(c) - Ver referência 25.

TABELA VIII - Valores da constante limite k_L e da constante de pré-equilíbrio para a decomposição básica a 25°C dos 1-aril-2,2,2-tribromoetanóis (1), 1,1-diaril-2,2,2-tricloroetanóis (2) e 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis (3).

SUBSTITUINTES-Y	$10^3 \times k_L, s^{-1}$			K, M ⁻¹		
	Etanol (1)	Etanol (2) ^a	Etanol (3) ^b	Etanol (1)	Etanol (2) ^a	Etanol (3) ^b
p-NO ₂	3,80	-	-	230	-	-
m-NO ₂	4,60	-	0,165	400	-	400
p-Cl	9,30	120,00	0,325	100	166	104
H	13,20	241,00	0,450	110	47	75
p-OCH ₃	13,40	-	0,535	75	-	75
p-CH ₃	33,00	-	0,525	65	-	50
p-N(CH ₃) ₂	-	-	0,800	-	-	38

(a) - Ver referência 1;

(b) - Ver referência 2.

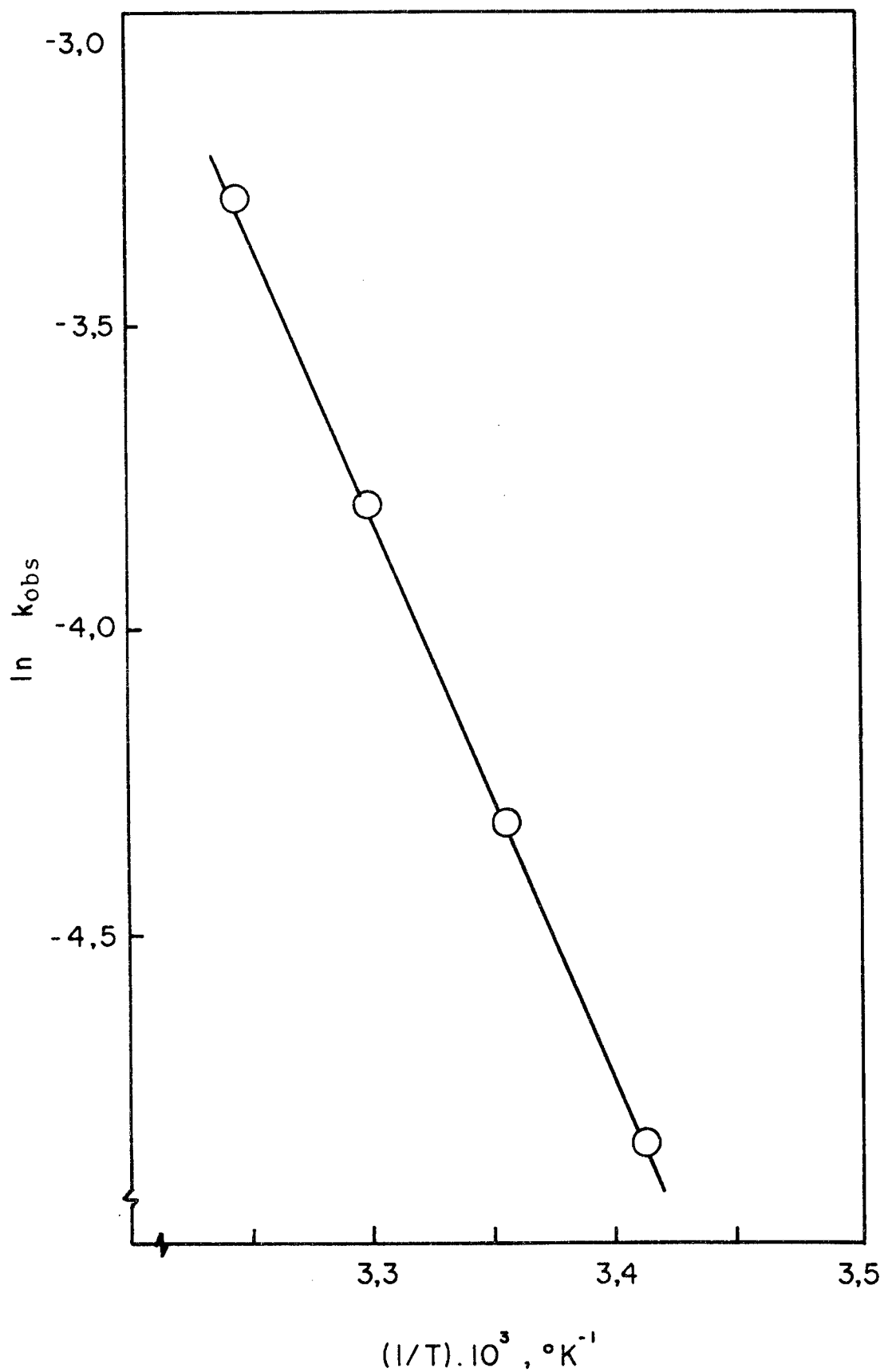


Figura 8 - Determinação da energia de ativação para a decomposição de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol em solução aquosa de base ($[OH^-] = 0,2 M$) e temperaturas de 20, 25, 30, 35 $^{\circ}C$.

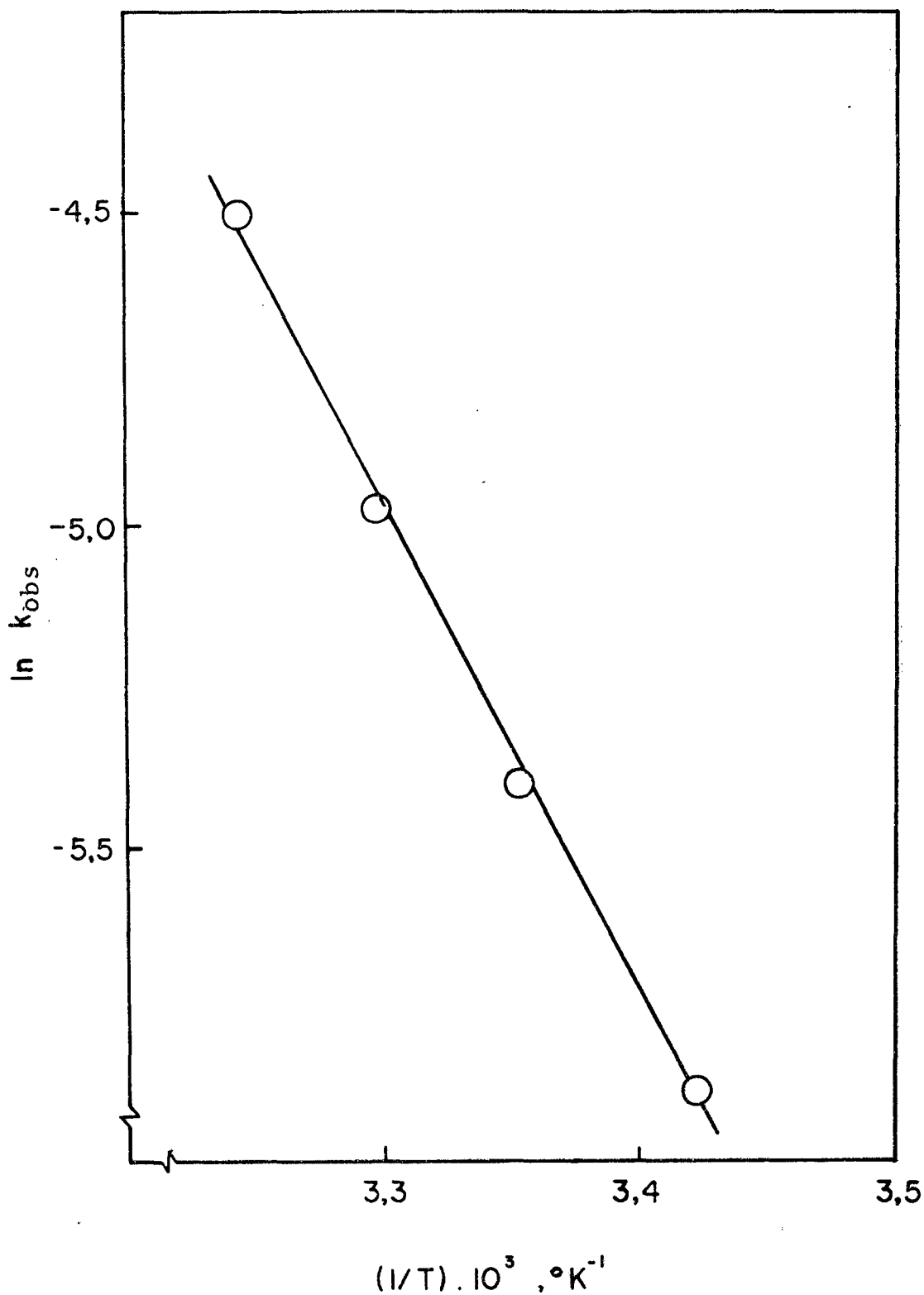


Figura 9 - Determinação da energia de ativação para a decomposição de 1-(m-nitrofenil) - 2,2,2-tribromoetanol (1), em solução aquosa de base ($[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$) e temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

TABELA IX - Constantes de pseudo-primeira ordem para a decomposição básica dos tribromoetanóis (1) na região do pata-mar ($[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$), a diferentes temperaturas.

TRIBROMOETANÓIS	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$			
	20°C	25°C	30°C	35°C
(1f) (Y = p-NO ₂)	2,10	3,95	7,10	12,10
(1e) (Y = m-NO ₂)	2,80	4,50	7,10	11,00
(1d) (Y = p-Cl)	4,50	9,10	19,00	37,50
(1a) (Y = H)	7,60	12,84	21,00	34,90
(1c) (Y=p-OCH ₃)	7,90	13,10	22,50	37,60
(1b) (Y = p-CH ₃)	19,80	31,00	50,00	80,50

TABELA X - Parâmetros de ativação para a decomposição dos tribromoetanóis (1) à temperatura de 25°C na região do patamar ($[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$) •

TRIBROMOETANÓIS	E_a Kcal/mol	ΔH^\ddagger Kcal/mol	ΔS^\ddagger u.e	ΔG^\ddagger Kcal/mol
(1f) (Y = p-NO ₂)	20.9 ± 1.0	20.3 ± 1.0	-1.3 ± 3.4	20.70
(1e) (Y = m-NO ₂)	16.3 ± 0.2	15.8 ± 2.0	-16.4 ± 0.5	20.60
(1d) (Y = p-Cl)	25.2 ± 1.6	24.6 ± 1.6	-14.7 ± 5.2	20.20
(1H) (Y = H)	18.1 ± 0.7	17.6 ± 0.7	-8.2 ± 2.0	20.00
(1c) (Y = p-OCH ₃)	18.7 ± 0.7	18.1 ± 0.7	-6.4 ± 2.3	20.00
(1b) (Y = p-CH ₃)	16.8 ± 1.0	16.2 ± 1.0	-11.0 ± 3.4	19.50

TABELA XI - Correlação de Hammett (σ°) para os valores das constantes limites (k_L) e os valores de acidez dos pKa's para os tribromoetanóis a temperatura de 25°C.

TRIBROMOETANÓIS	pKa	$10^3 \times k_L, s^{-1}$	$-\log k_L$	σ°
(1f) (Y = p-NO ₂)	11,70	3,80	2,42	0,78
(1e) (Y = m-NO ₂)	11,40	4,60	2,33	0,71
(1d) (Y = p-Cl)	11,89	9,30	2,03	0,23
(1a) (Y = H)	11,96	13,20	1,87	0,00
(1c) (Y = p-OCH ₃)	12,12	13,40	1,87	-0,12
(1b) (Y = p-CH ₃)	12,30	33,00	1,87	-0,17

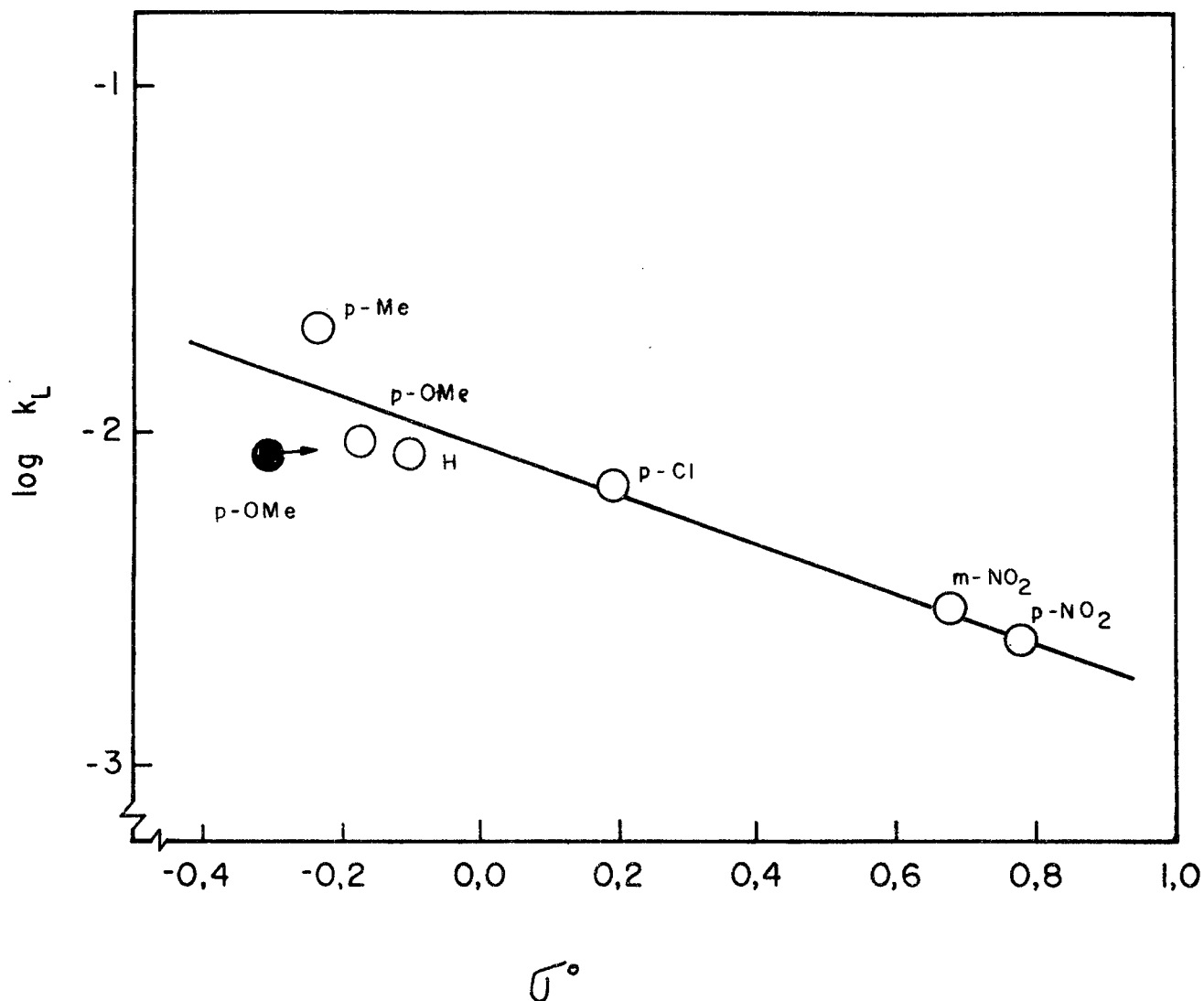


Figura 10 - Correlação de Hammett para as constantes limites k_L . O círculo negro indica um ponto utilizando-se um valor de σ e não o σ^o para o composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol (1c).

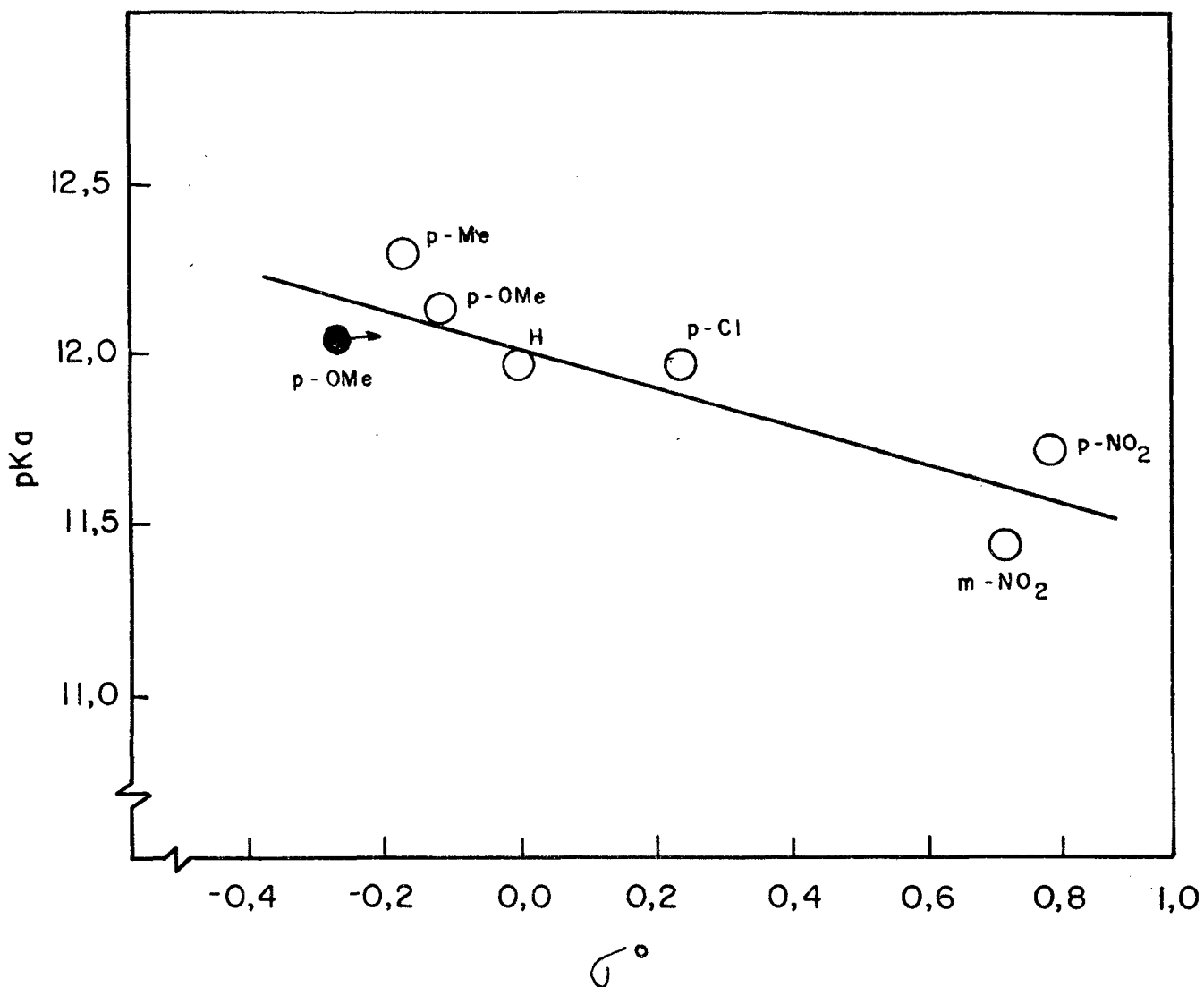


Figura 11 - Correlação de Hammett para os pK_a 's dos tribromoetanóis (1). O círculo negro corresponde um ponto utilizando-se um valor de σ e não de σ^o para o composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol (1c).

versos substituintes. O valor de ρ para essa correlação é de -0,81 para a série dos tribromoetanóis (1). Por outro lado a mesma Tabela XI mostra que a acidez dos etanóis (1) diminui com substituintes que doam elétrons ao anel. Um gráfico de pK_a versus constante para esta série é mostrado na Figura 11, sendo que o valor de ρ obtido é -0,69.

Em todos os casos σ^0 deu melhores correlações do que σ .

Um exame da Tabela VII mostra que a acidez dos etanóis (1), (3) e (5) varia pouco com a natureza do halogênio no C-2. Da mesma forma, uma substituição de um hidrogênio por um grupo arila no carbono-1, também não acarreta uma variação muito grande nos pK_a 's dos trihaloetanóis. Assim por exemplo, os pK_a 's do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol (3, Y = H)², 1-fenil-2,2,2-trifluoretanol (5, Y = H)²⁵, 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol (1a) e 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetanol (2b)¹ são respectivamente, 12,10; 11,90; 11,96 e 12,30.

Por outro lado estas mesmas alterações tem uma grande influência na velocidade de decomposição do alcóxido intermediário. Assim, a decomposição básica de 1-aryl-2,2,2-trifluoretanóis (5)²⁵ é provavelmente mais lenta do que a decomposição básica de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (3)² e para a série dos tribromoetanóis (1) a decomposição é em média 30 vezes mais rápida do que para seus análogos triclorados. Substituindo-se um átomo de hidrogênio no carbono-1 nos compostos 1-fenil-2,2,2-tricloroetanóis (3)² por outro grupo fenila, observa-se um aumento aproximadamente de 540 vezes na constante de velocidade no patamar. Este valor é calculado a partir da razão entre os valores de k_L para os etanóis (1, Y = H) e (3, Y = H), sendo que estes valores encon-

tram-se na Tabela VIII. Esse aumento na constante de velocidade de decomposição dos compostos diarílicos (2)¹ pode ser explicada pela estabilização por ressonância do grupo carbonila incipiente devido a um segundo grupo arila substituído no carbono-1.

A constância relativa da acidez para os diferentes trihaloetanóis, combinados com as acelerações observadas para a etapa rápida, parece indicar entretanto que o efeito estérico é o fator maior na determinação da velocidade de decomposição dos trihaloetanóis; assim, esta aceleração pode ser atribuída ao alívio da compressão estérica causada pela quebra da ligação C-CX₃ no alcóxido.

Fatores estéricos foram invocados para explicar as velocidades de descarboxilação dos ânions trihalocarboxilatos que diminuem na ordem Br₃CCO₂⁻ > Cl₃CCO₂⁻ > F₃CCO₂⁻²⁷. Esta ordem, que é também encontrada na dedeuturação de halofórmios, parece indicar ainda que a eletronegatividade do halogênio não é o fator determinante na facilidade de saída dos grupos trihalometila.

Hine e colaboradores²⁷ haviam sugerido a polarizabilidade do halogênio e a capacidade do mesmo de estabilizar uma carga negativa adjacente através de orbitais "d" como fatores importantes na estabilização do ânion CX₃⁻ como grupo de saída²⁷.

Um exame dos parâmetros de ativação dos compostos estudados na Tabela X mostra que todos os compostos com excessão do p-Cloro derivado (1d) possuem variações de entropia negativas. Esta observação é até certo ponto surpreendente se compararmos estes valores com os valores de entropia de ativação positiva para o Dicofol (2a)¹ e para os tricloroetanóis (3)².

Entropias positivas seriam esperadas em um processo como o nosso no qual o estado de transição seria menos solvatado

que o alcóxido inicial, devido à maior dispersão da carga negativa¹. Um gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ a 35°C contra $\log k_{\text{obs}}$ a 25°C para os valores de tricloro e tribromoetanóis (Fig. 12) fornece uma reta com uma correlação linear de $r = 0,9981$ para os dez compostos estudados. Esta correlação mostra que os valores negativos da entropia de ativação são confiáveis, podendo-se descartar ainda uma mudança no mecanismo da reação, quando se comparam os tricloroetanóis com os análogos tribromados²⁸.

Os valores de ΔS^\ddagger negativos para os 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1) sugerem um íon alcóxido no estado inicial menos solvatado do que o estado de transição. Um argumento plausível para esta observação é a ação de blindagem estérica do grupo $-\text{CBr}_3$, o qual, sendo um grupo volumoso, dificulta a aproximação de moléculas de água ao íon alcóxido adjacente, reduzindo assim as interações do ânion com o solvente. No estado de transição a ruptura parcial da ligação $\text{C}-\text{CBr}_3$ diminuiria esta ação de blindagem estérica e permitiria uma maior penetração de solvente, solvatando o oxigênio eletronegativo.

EFEITO ISOTÓPICO DE SOLVENTE

A decomposição de alguns trihaloetanóis em meio básico em concentrações relativamente altas de $[\text{OH}^-]$, foi acompanhada em água comum e água deuterada e a Tabela XII relaciona os valores obtidos de $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ para a decomposição dos etanóis (1a), (1c) e (3a).

Estes valores são em média próximos a unidade de acordo com o valor de 1,05 observados por Young e Jencks⁶ para a de-

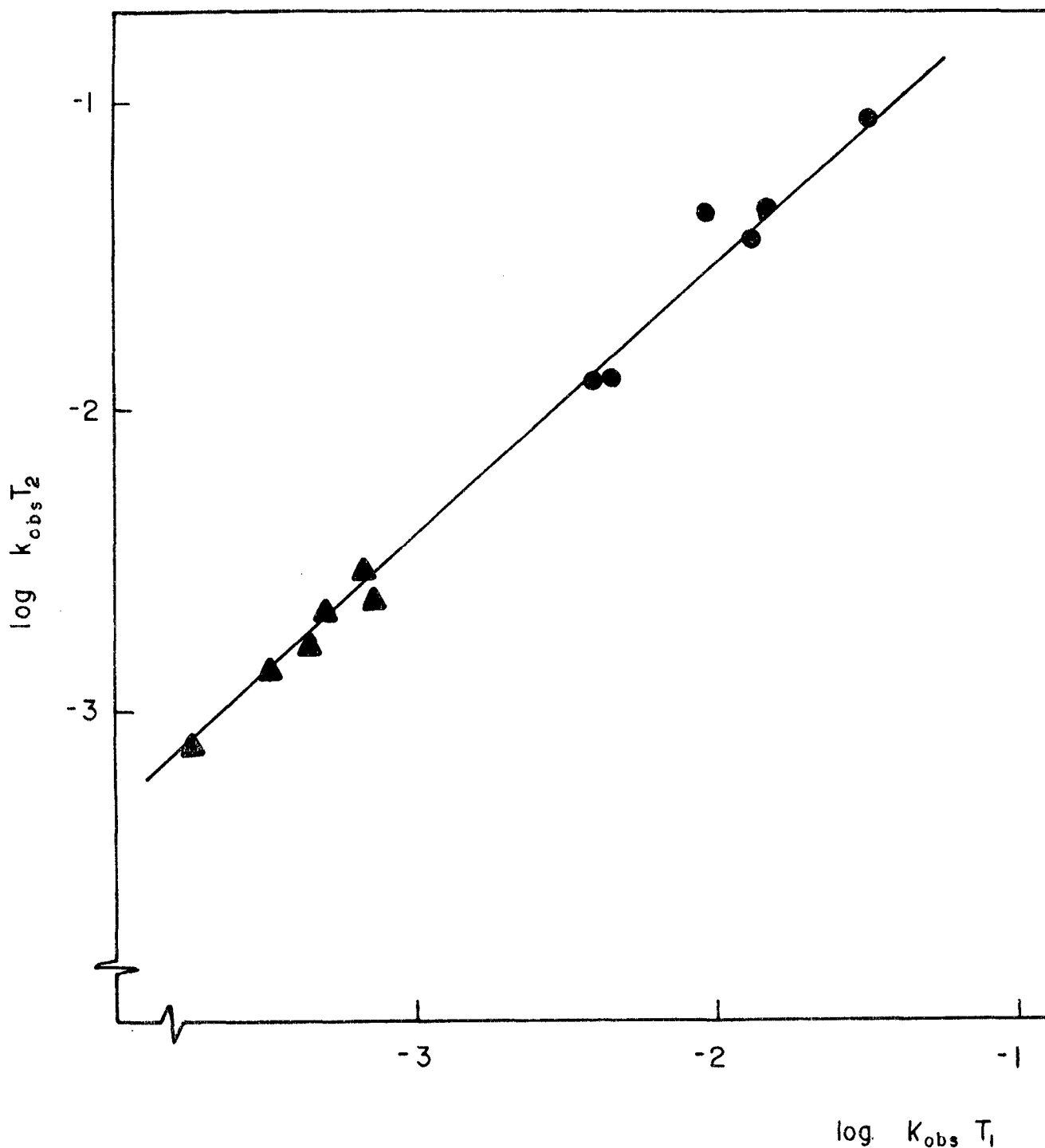


Figura 12 - Gráfico do logaritmo da constante de velocidade k_{obs} à temperatura $T_2 = 308^\circ\text{K}$ versus o logaritmo da constante de velocidade k_{obs} à temperatura $T_1 = 298^\circ\text{K}$ para os compostos: 1-aryl-2,2,2-tribromoetanóis (1) (●), 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (3), ▲

composição do intermediário dianiônico do complexo de bissulfito do p-metoxibenzaldeído⁶.

Efeitos isotópicos inversos pequenos foram observados para os tribromoetanóis (1a) e (1c). Afim de eliminar a possibilidade de uma contribuição do pré-equilíbrio nos efeitos isotópicos inversos observados, valores de k_{H_2O}/k_{D_2O} foram obtidos em concentrações mais altas de hidróxido (0,4 M e 0,6 M), onde a ionização dos tribromoetanóis seria praticamente completa nos dois solventes. Os valores obtidos foram praticamente constantes, descartando-se assim a possibilidade de uma contribuição da etapa de pré-equilíbrio aos valores inversos observados.

A mudança de um efeito isotópico normal a um efeito isotópico inverso mostrado na Tabela XII não é fácil de explicar. Poder-se-ia tentar associar esta mudança às variações das entropias de ativação para as duas séries. De acordo com o modelo proposto por Swain e outros, efeitos isotópicos inversos de solvente são esperados quando se observam entropias negativas; esta correlação é entretanto disputada pelo modelo de Bunton e Shiner¹⁰ que prediz exatamente o oposto⁸. Dados na literatura¹² para a hidrólise de haletos orgânicos parecem sugerir que nenhuma das duas correlações é inteiramente satisfatória, sugerindo-nos prudência ao tentarmos associar efeitos isotópicos de solvente com valores de entropias de ativação. Podemos dizer com mais segurança que os valores observados neste trabalho próximos à unidade são compatíveis com um processo onde não existe efeito isotópico primário e que provavelmente estes pequenos valores se originam de interações soluto-solvente.

TABELA XII - Efeito isotópico de solvente para a decomposição de alguns trihaloetanóis à temperatura de 25°C.

TRIALOETANOL	k_{H_2O}/k_{D_2O}
1-fenil-2,2,2-tricloroetanol	1,09 ^a
1-fenil-2,2,2-tribromoetanol	0,95 ^a ; 0,89 ^b ; 0,94 ^c
1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol	0,83 ^a ; 0,81 ^b ; 0,84 ^c

a $[OH^-] ([OD^-]) = 0,2 M$

b $[OH^-] ([OD^-]) = 0,4 M$

c $[OH^-] ([OD^-]) = 0,6 M$

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Os estudos efetuados no presente trabalho permitem chegar às seguintes conclusões:

1. A decomposição básica dos tribromoetanóis (1) em condições de pseudo-primeira ordem forma benzaldeídos e bromo-fórmio e não se observa nas condições estudadas a formação dos derivados do ácido mandélico.

2. A decomposição dos tribromoetanóis (1) se processa pelo mecanismo E_1cB , onde a decomposição do alcóxido intermediário é a etapa lenta da reação.

3. A acidez dos tribromoetanóis (1) diminui com substituintes doadores de elétrons ao anel, os quais facilitam a sua decomposição.

4. A acidez dos 1-aryl-2,2,2-trihaloetanóis, não parece depender muito da natureza do halogênio.

5. A velocidade de decomposição dos 1-aryl-2,2,2-trihaloetanóis em meio básico é maior para os tribromoetanóis (1) que para os tricloroetanóis (3), sendo facilitada por substituintes doadores de elétrons ao anel. Essa aceleração relativa decorre provavelmente de efeitos estéricos.

6. O efeito isotópico de solvente dessas reações é pequeno com valores próximos à unidade, e devem se originar provavelmente de interações soluto-solvente.

BIBLIOGRAFIA

1. CORREIA, V.V.R. Reações de eliminação em pesticidas polialo genados da família do DDT. 101 f. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1981.
2. LINS, H.M. Decomposição básica dos 1-aril-2,2,2-tricloroe tanóis. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1983.
3. CHING, W.N. & KALLEN, R.G. Mechanism of carbonion addition to carbonyl compounds. Equilibrium and kinetics of substituted cyanohydrin, Cleavage and formation in aqueous solution. Substituted cyanohydrin proton dissociation constants. J. Amer. Chem. Soc., 100: 6119-24, 1978.
4. CORDES, E.H. et alii. Kinetic secondary deuterium isotope effects for substituted benzaldehyde cyanohydrin formation. J. Amer. Chem. Soc., 98: 4201-03, 1976.
5. YOUNG, P.R. & McMAHON, P.E. Separation of polar and resonance substituent effects in the reaction of benzaldehydes with HCN. A Correlation between ratios and central atom rehybridization. J. Amer. Chem. Soc., 101: 4678-81, 1979.
6. YOUNG, P.R. & JENCKS, W.P. Nonenforced catalysis of the bissulfite carbonyl addition reaction. J. Amer. Chem. Soc., 99: 1206-14, 1977.
7. MARCH, J. Mechanisms and methods of determining them. In: Advanced organic chemistry. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1977. p. 204-207.
8. MITTON, C.G. et alii. Solvente-isotope effects and transition-state solvation in the basic methanolysis of esters. J. Amer. Chem. Soc., 91: 2045-47, 1969.
9. SCHOWEN, K.B.J. Solvente Hydrogen isotope effects. In: GANDOUR, R.D. & SCHOWEN, R.L. Transition states of biochemical processes. New York, Plenum Press, 1978. p. 225-283.

10. BUNTON, C.A. & SHINER, V.J. Isotope effects in acid, alkaline and neutral solution, involving only secondary solvent effects. J. Amer. Chem. Soc., 83: 3207-14, 1961.
11. SWAIN, C.G. & THORNTON, E.R. Calculated isotope effects for reactions of lyonium ion in mixtures of light and heavy water. J. Amer. Chem. Soc., 83: 3884-90, 1961.
12. ROBERTSON, R.E. Progress in physical organic chemistry. New York, J. Wiley, 1967. p. 213-275.
13. HERTWIG, K.V. Manual de herbicidas desfolhantes e fitoregulares. São Paulo, Ceres, 1977. (Ed. Agronômica).
14. KORTE, F. & KLEIN, W. Some problems of environmental chemistry. São Paulo, 1977 (Trabalho apresentado do seminário sobre química ambiental e acotoxicologia do Instituto Biológico de São Paulo).
15. COVERO, E.S. et alii. Manual de inseticidas e acaricidas, aspectos toxicológicos. Pelotas, Aimara, 1976.
16. PETERSON, J.E. & ROBINSON, W.J. Metabolic products of p,p'-DDT. Toxicol. Appl. Pharmacol., 6: 321. 1964.
17. VOGEL, A.I. Química orgânica, análise orgânica qualitativa. 3ª ed. Rio de Janeiro, Livro Técnico, 1971. v.2, p. 735.
18. HOWARD, J.W. Some esters of tribromomethylphenyl carbinol. J. Amer. Chem. Soc., 52: 5059-60, 1930.
19. HOWARD, J.W. & STEPHENS, G.N. The addition of cloroform and bromoform to m-chlorobenzaldehyde and p-tolualdehyde. J. Amer. Chem. Soc., 60: 228, 1938.
20. HOWARD, J.W. The addition of cloroform and bromoform to p-clorobenzaldehyde. J. Amer. Chem. Soc., 57: 2317-18, 1935.
21. ATKINS, V.G. & WASSEF, W.N. The decomposition of trihalogenoacetic acids in dimethyl sulphoxide: A mild route from carbonyl compounds to trihalogenomethyl-ethanol and trihalogeno methyl ketones. J.C.S. Chem. Commun. (8): 283, 1983.

22. FEIGL, F. Spot test in organic analysis. 7 ed. New York, Elsevier, 1966. p. 172.
23. SILVERSTEIN, R.M. et alii. Espectrometria no infravermelho. In: Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979. p. 65-140.
24. NOME, F. Kinetic and thermodynamic study of the base-catalyzed oxidative cleavage of 1,1-bis(p-clorophenyl)-2,2,2-tri cloroethanol. J. Org. Chem., 46(19): 3802-04, 1981.
25. STEWART, R. & LINDEN, R. VAN DER. The acidity of some aromatic fluoro alcohols and ketones. Can. J. Chem., 38: 399, 1960.
26. JOHNSON, C.D. The Hammett equation. London, Cambridge University Press, 1973.
27. HINE, J. et alii. The relative rates of formation of carbocations by haloforms. J. Amer. Chem. Soc., 79: 1406-12, 1957.
28. EXNER, O. The enthalpy-entropy relationship. In: Progress in physical organic chemistry. New York, John Wiley, v.10, p. 411, 1973.