

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

HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA E DERIVADOS

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

MAURO BALDEZ DA SILVA

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

Fauk Nome

Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.
ORIENTADOR

Luis Taylor Silveira Siedler

Prof. LUIS TAYLOR SILVEIRA SIEDLER, Ph.D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

Fauk Nome

Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.

César Zucco

Prof. CÉSAR ZUCCO, Ph.D.

Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Prof. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Ph.D.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor FARUK JOSÉ NOME AGUILERA pela orientação e constante apoio durante a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

Ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao CNPq, FINEP, CAPES e U.E.M., que deram condições para que o trabalho se realizasse.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	1
1.2. Pesticidas	1
1.2.1. Efeito Residual	2
1.3. Reações de adição	3
1.4. Hidratação de Cetonas	5
1.4.1. Reação Catalisada por Água	6
1.4.2. Reações de Hidratação Catalizada por Ácidos e Bases	7
1.5. Efeito de Solvente	10
1.5.1. Considerações Gerais	10
1.5.2. Escala Y de Grunwald e Winstein	12
1.6. Misturas de Solução Aquosa	12
1.7. Efeito de Mistura de Solvente e Estado de Transi- ção	16
1.7.1. Teoria do Estado de Transição	16
1.7.2. Parâmetros de Ativação	17

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipamentos	19
2.2. Síntese dos compostos 2,2,2-tricloro-1-feniletanona, 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona e 2,2,2-tri- cloro-(m-nitro)-feniletanona	19
2.2.1. Síntese da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA)	19

2.2.2. Síntese da 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-fenile-	
tanona (p-Cl-TCA)	23
2.2.3. Síntese da 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-fenile-	
tona (m-NO ₂ -TCA)	25
2.3. Reagentes e Solventes	27
2.4. Caracterização dos Reagentes e Produtos	27
2.5. Técnicas Empregadas	33
2.6. Estudo Cinético	33
CAPÍTULO III	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
CAPÍTULO IV	
CONCLUSÃO	61
BIBLIOGRAFIA	63

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Espectro de ressonância magnética nuclear da TCA	21
FIGURA 2 - Espectro de absorção ultravioleta da TCA em THF à $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	22
FIGURA 3 - Espectro de ressonância magnética nuclear da p-Cl-TCA	24
FIGURA 4 - Espectro de absorção ultravioleta da p-Cl-TCA em THF a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	26
FIGURA 5 - Espectro de ressonância magnética nuclear da m-NO ₂ -TCA	28
FIGURA 6 - Espectro de absorção ultravioleta da m-NO ₂ -TCA em THF a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	29
FIGURA 7 - Espectro de absorção ultravioleta da TCA em mistura THF-água a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	30
FIGURA 8 - Espectro de absorção da m-NO ₂ -TCA em mistura THF-água	31
FIGURA 9 - Espectro de absorção ultravioleta de p-Cl-TCA em mistura THF-ÁGUA a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	32
FIGURA 10 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da TCA a $30,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e diferentes concentrações de água	35
FIGURA 11 - Determinação da energia de ativação para a reação de hidratação da TCA, p-Cl-TCA e de desidratação dos hidratos formados da TCA e p-Cl-TCA	36

FIGURA 12 - Determinação da ordem de reação em relação à água para a reação de hidratação da TCA e desidratação do hidrato correspondente	54
FIGURA 13 - Determinação da ordem de reação em relação à água para a reação de hidratação de p-Cl-TCA e desidratação do hidrato correspondente	55
FIGURA 14 - Determinação da ordem de reação em relação à água para a reação de hidratação da m-NO ₂ -TCA e desidratação do hidrato correspondente	56
FIGURA 15 - Possível rota para a reação de hidratação das cetonas aromáticas estudadas	59

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Valores de γ de Grunswald e Winstein	13
TABELA II	- Soluções Tipicamente Aquosa e Soluções tipicamente não aquosas	15
TABELA III	- Valores de absorvidade molar de (a_m) de 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas e compostos análogos	41
TABELA IV	- Constantes de equilíbrio para a reação de hidratação da 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas.	42
TABELA V	- Constantes de equilíbrio para a reação de hidratação da 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona	42
TABELA VI	- Parâmetros de equilíbrios e termodinâmicos para o equilíbrio de hidratação das 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas	43
TABELA VII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da TCA em mistura THF-água à diferentes temperaturas	46
TABELA VIII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da p-Cl-TCA em mistura THF-água à diferentes temperaturas	46
TABELA IX	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da m-NO ₂ -TCA	
TABELA X	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da m-	

	-NO ₂ -TCA em mistura THF-água a 35,0 ± 0,1°C	47
TABELA XI	- Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de hidratação da TCA em mistura THF-água à diferentes temperaturas....	48
TABELA XII	- Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de desidratação do hidrato da TCA em mistura THF-água a diferentes temperaturas	48
TABELA XIII	- Constantes de velocidade para a reação de hidratação da p-Cl-TCA em mistura THF-água a diferentes temperaturas	49
TABELA XIV	- Constantes de velocidades de primeira ordem para a reação de desidratação do hidrato formado da p-Cl-TCA em mistura THF-água à diferentes temperaturas	49
TABELA XV	- Constantes de velocidade para a reação de hidratação da m-NO ₂ -TCA em mistura THF-água a diferentes temperaturas	50
TABELA XVI	- Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de hidratação da m-NO ₂ -TCA em mistura THF-água à 35,0 ± 0,1°C.....	50
TABELA XVII	- Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de desidratação do hidrato formado da m-NO ₂ -TCA em mistura THF-água à diferentes temperaturas	51
TABELA XVIII	- Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de desidratação do hidrato da m-NO ₂ -TCA em mistura THF-água à 35,0 ± 0,1°C	51
TABELA XIX	- Parâmetros de ativação para a reação de hidratação da TCA, p-Cl-TCA e m-NO ₂ -TCA.....	52

TABELA XX - Ordens de reação com respeito à água para a
reação de hidratação das diferentes cetonas
e desidratação dos hidratos correspondentes 57

ABSTRACT

The reversible hydration of 2,2,2-trichloro-phenylethanone (TCA), 2,2,2-trichloro-(p-chloro)-phenylethanone (p-Cl-TCA) and 2,2,2-trichloro-(m-nitro)-phenylethanone (m-NO₂-TCA) was studied at different temperatures in water-tetrahydrofuran mixtures. The pseudo first-order rate constants increase with increase water concentration.

In the series of ketones studied the order of reactivity in the hydration reaction is m-NO₂-TCA > p-Cl-TCA > TCA.

The constants of equilibrium to the reaction of hydration of ketones studied, aren't affected by water concentration.

The results got to ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger in the reactions of hydration and dehydration of hydrate formed first from TCA and p-Cl-TCA suggest that the structure of the transition state is nearer of the reagents than the products.

The reaction order in relation to water for the hydration and dehydration reactions of the ketones studied was identical ($n = 1,94$ for TCA, $n = 1,89$ for Cl-TCA and $n = 1,54$ for m-NO₂-TCA) a result which indicates that k_h and k_d are affected in similar fashion by water. A transition state consistent with the experimental data is proposed.

RESUMO

A hidratação reversível da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA), 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona (p-Cl-TCA) e 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona (m-NO₂-TCA) foi estudada a diferentes temperaturas em misturas tetrahidrofurano-água. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem mostram que as reações são mais rápidas a medida que se aumenta a concentração de água.

Das três cetonas estudadas, a ordem de reatividade da reação de hidratação é m-NO₂TCA > p-Cl-TCA > TCA.

As constantes de equilíbrio para a reação de hidratação das cetonas estudadas, não são afetadas pela concentração da água. Os resultados obtidos para ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger para as reações de hidratação e desidratação do hidrato formado a partir da TCA e p-Cl-TCA sugerem que a estrutura do estado de transição está mais próxima dos reagentes que dos produtos.

As ordens de reação em relação à água para as reações de hidratação e desidratação para as cetonas estudadas são idênticas ($n = 1,94$ para a TCA, $1,89$ para a p-Cl-TCA e $1,54$ para a m-NO₂-TCA) evidenciando que k_n e k_d são afetados de forma semelhante pela água. Um estado de transição consistente com os dados experimentais é proposto.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo

O principal objetivo do presente trabalho é o estudo cinético e termodinâmico das reações de hidratação das 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas. Desde que estes compostos podem ser utilizados como pesticidas, é importante caracterizar sua estabilidade e descrever métodos de síntese que possam ser eventualmente realizados na indústria nacional.

Para melhor compreensão de nossos objetivos e discussão, apresentaremos uma breve revisão bibliográfica dos seguintes itens:

- Pesticidas
- Reações de hidratação ao grupo carbonila
- Hidratação de cetonas
- Efeito de solvente

1.2. Pesticidas

O aumento da produção agrícola depende de fatores tais como variedade das sementes, fertilidade do solo, luz, água, combate aos insetos, doenças das plantas e plantas daninhas¹.

O uso de substâncias tóxicas contra os inimigos das plantas é muito antigo, mas é a partir de 1860 que começa a ter aplicação real^{2,3}. O desenvolvimento da produção e o sur-

gimento de novos produtos, foram acelerados nos últimos 50 anos e a aplicação de produtos químicos em larga escala começou a ser utilizada a cerca de 35 anos. Os produtos químicos eram até então apenas auxiliares ou complemento dos processos mecânicos, físicos e biológicos devido principalmente a seu alto custo e baixa eficiência^{2,3}.

Alguns compostos orgânicos são usados como pesticidas devido à combinação de propriedades químicas, físicas e biológicas. As propriedades químicas e físicas determinam como estas substâncias se distribuem no meio ambiente por volatilidade, solubilidade e remoção por absorção. As propriedades químicas são as que determinam a persistência em termos de reações de hidrólise, reações de oxidação e estabilidade fotoquímica. As propriedades biológicas determinam não somente a eficiência para os quais os pesticidas são usados, mas também perigo para outras espécies vivas mesmo em quantidades muito pequenas no ambiente e tecidos animais⁴.

1.2.1. Efeito Residual

O efeito residual é o tempo de permanência dos produtos biologicamente ativos nos alimentos, solo, ar e água, podendo trazer implicações de ordem toxicológicas. O uso indiscriminado dos produtos químicos produziu inconvenientes, pois a persistência do produto no solo, água e plantas poderá contaminar os animais que por sua vez servindo de alimento ao homem transmitirá quantidades pequenas mas acumulativas do pesticida em questão^{3,5}.

Os produtos podem permanecer no solo por um tempo que pode variar de alguns dias a dezenas de anos.

PRODUTO COMERCIAL	TEMPO QUE LEVA PARA DESAPARE- CER 95% DO PRODUTO
DDT	3 a 30 anos
Aldrin	1 a 6 anos
Heptacloro	3 a 5 anos
Lindano	3 a 10 anos
Clordano	3 a 5 anos

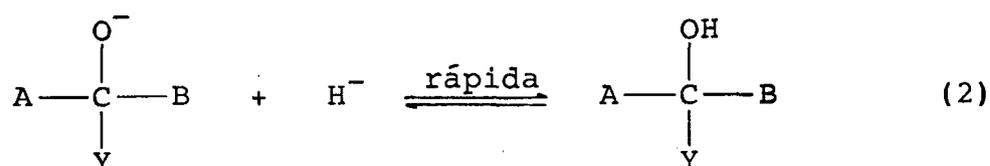
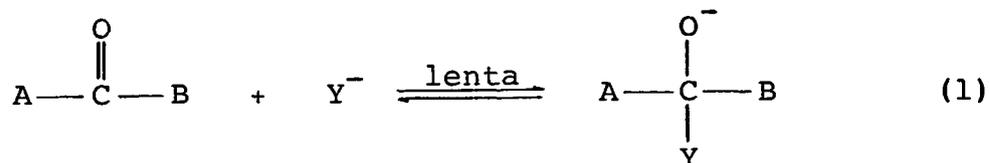
Assim, os pesticidas clorados em geral são altamente persistentes, o qual é interessante no combate às pragas visto que sua aplicação não precisa ser contínua, porém sua persistência e seu efeito acumulativo podem eventualmente ser de grande periculosidade para a vida animal.

A aparente vantagem das 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas está na sua velocidade de degradação. Esses compostos decompõem-se em ácido benzóico e clorofórmio à temperatura ambiente em algumas horas. Assim seriam eventualmente pesticidas de baixo poder residual e portanto ideais para o combate às pragas.

1.3. Reações de Adição

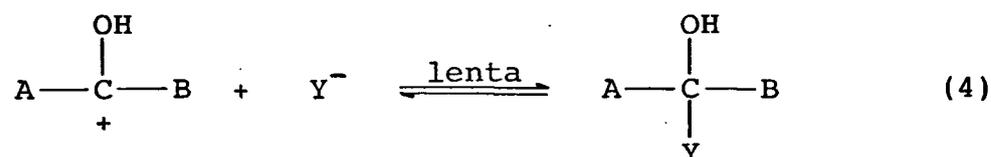
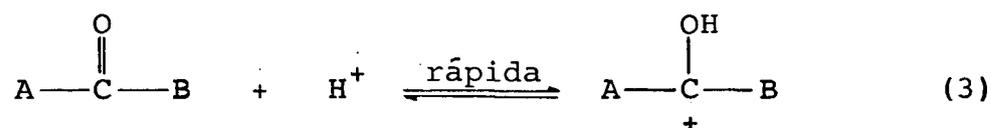
As ligações do tipo $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$ são ligações fortemente polares, originando no átomo de carbono uma carga parcial positiva e nos átomos de oxigênio e nitrogênio uma carga parcial negativa. A polaridade destas ligações é devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação. Devido a carga parcial positiva, espécies nucleofílicas sempre atacam o carbono e espécies eletrofílicas os átomos de oxigênio e nitrogênio^{6,7}.

O importante é saber qual das duas espécies ataca primeiro, o nucleófilo ou o eletrófilico. Em muitos casos é o nucleófilo e essas reações são denominadas de adição nucleofílica (equações 1,2).



Dependendo da natureza de A ou B, um ataque nucleofílico ao carbono da ligação múltipla determinará se a reação é de adição ou substituição. Quando A e B são H, R ou Ar e o substrato um aldeído ou cetona é difícil ocorrer substituição, pois H, R e Ar não são bons grupos de saída. Para ácidos e seus derivados (B = OH, OR, NH₂) é difícil ocorrer adição, pois estes são grupos de saída muito bons^{6,7}.

No caso de um mecanismo tetraédrico, também pode ocorrer primeiramente o ataque de espécies eletrofílicas, sendo esta espécie na maioria das vezes um próton (equações 3,4).



Nos dois mecanismos, a etapa determinante da velocidade de reação é aquela que envolve o ataque nucleofílico.

Em muitas destas reações é observado catálise ácida,

básica ou ambas. Nas reações catalisadas por base, um reagente do tipo HY torna-se um nucleófilo Y^- mais eficaz. Em condições ácida o ácido catalisa a reação tornando o grupo carbonila mais reativo, isto é, facilitando o ataque do reagente nucleofílico devido à doação parcial do próton ao substrato através da ligação de hidrogênio^{6,7} (equação 5).



Um dos fatores que contribui para a reatividade do grupo carbonila é o efeito indutivo ocasionado pelos substituintes ligados ao carbono carbonila. Se A e B são grupos doadores de elétrons, diminuem a velocidade de reação. por outro lado substituintes captadores de elétrons, aumentam a velocidade da reação. Fatores estéricos são também importantes, pois cetonas em geral tem a velocidade da reação muito diminuída em relação aos aldeídos correspondentes^{6,7}.

1.4. Hidratação de Cetonas

A adição de água em compostos carbonila tem sido estudo por muitos pesquisadores⁸. O exemplo mais simples de adição reversível em composto carbonila, é a reação de aldeídos e cetonas em água (equação 6).



Os compostos formados são chamados de hidratos ou gemdiol, são estáveis em solução aquosa e decompõe-se por destilação, ou seja, o equilíbrio é deslocado no sentido do composto carbonila. A posição de equilíbrio depende da estru-

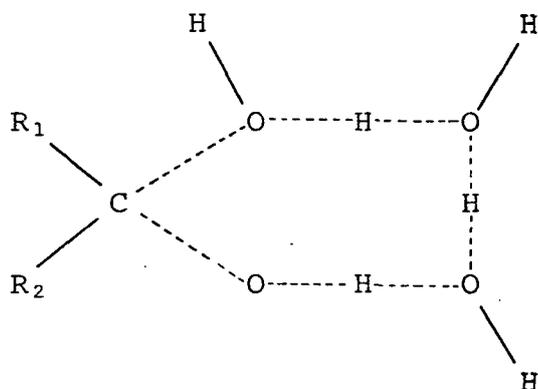
tura do hidrato formado. Os substituintes ligados ao átomo de carbono carbonila, também influem na formação do hidrato. Grupos metil que tem efeito +I inibem a formação do hidrato, por outro lado, a presença de grupos de efeito -I, favorece sua formação⁶. Quando um grupo captor de elétrons está ligado ao anel aromático, a velocidade de formação do hidrato é favorecida⁹. POCKER e MEANY¹⁰ verificaram que na hidratação reversível do acetalceído catalisado por enzima, a fração do hidrato a 0°C é de aproximadamente 0,70 em H₂O e 0,73 em D₂O.

A adição de água ao dióxido de carbono, é muito similar a adição de água a aldeídos e cetonas, embora somente 0,2% do dióxido de carbono no equilíbrio, apresenta-se hidratado¹¹.

1.4.1. Reação Catalisada por Água

Reações em que a água é o reagente e o solvente, tem a vantagem de ser processos relativamente simples para efeitos quantitativos de solvente. As reações catalisadas por água são processos independentes do pH envolvendo transferência de prótons da ou para a molécula de água no estado de transição. Vários estados de transição são possíveis, dependendo da grandeza da quebra e formação das ligações. Para a hidrólise de ésteres catalisada por água, a reação é melhor descrita como de pseudo-primeira ordem em água, pois um complexo bi-molecular não tem significado bem definido quando o substrato está completamente circundado pelas moléculas de água¹². BELL, MILLINGTON e PINK¹³ sugerem que no estado de transição para a hidratação reversível da 1,3-dicloroacetona, estão envolvidas moléculas de água, formando uma estrutura

cíclica. Sugerem também a possibilidade de um mecanismo sincrônico ou mecanismo em etapas. No mecanismo sincrônico o estado de transição pode ser representado por:

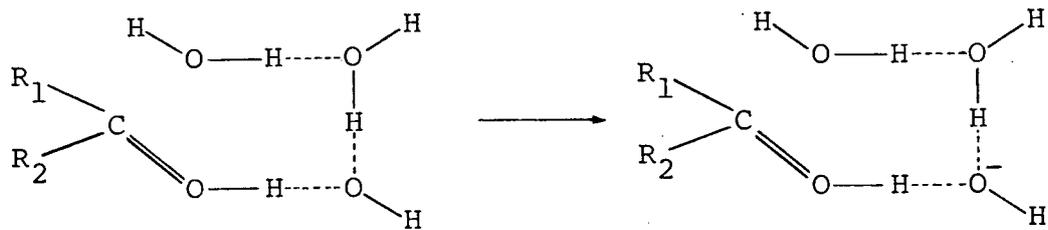


Também é possível escrever um mecanismo em etapas no qual todos os intermediários são espécies químicas normais, nos quais a água funciona como ácido (equação 7) ou base (equação 8) nas diferentes etapas da reação. Alguns cálculos teóricos das mudanças de energia livre sugerem que o mecanismo por etapas seria favorecido, porém cineticamente são indistinguíveis.

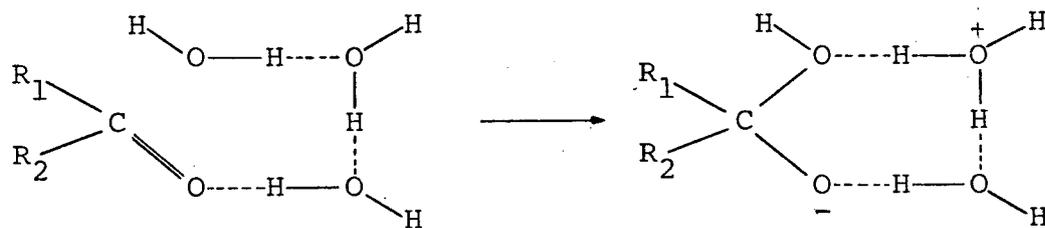
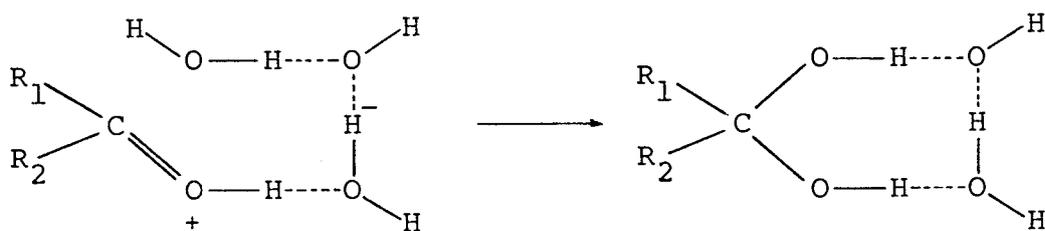
1.4.2. Reações de Hidratação Catalisador por Ácido e Base

A adição de água ao composto carbonila pode ser catalisada por ácido, base ou ambos. BELL e HIGGINSON¹⁴ sugerem o mecanismo para catálise ácida geral e catálise básica geral.

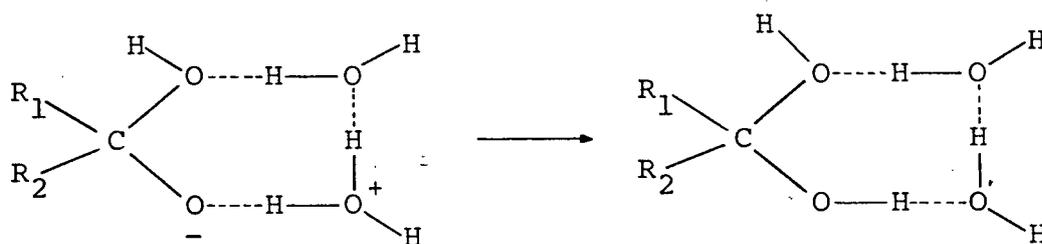
A etapa determinante da velocidade de reação que apresenta catálise ácida geral é a equação 9, enquanto que para a catálise básica geral está representada pela equação 11. Ambas as equações envolvem grande mudança estrutural, o grupamento carbonila está mudando sua hibridização de sp^2 pa-



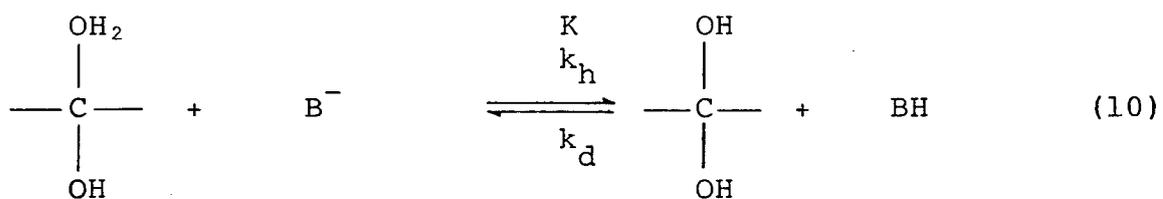
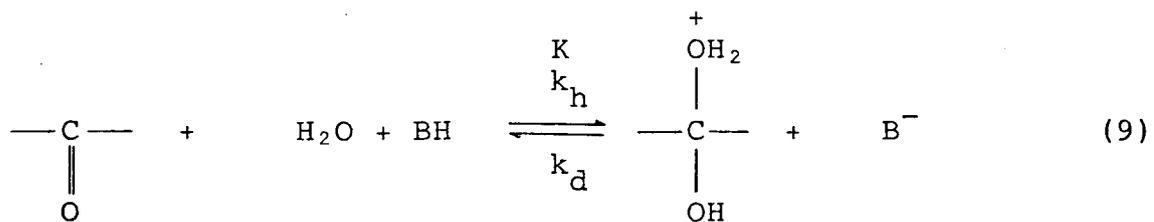
(7)



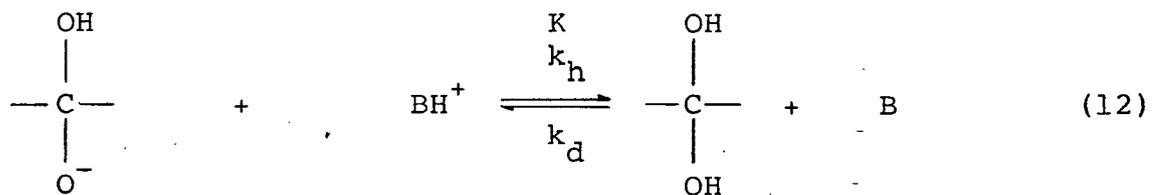
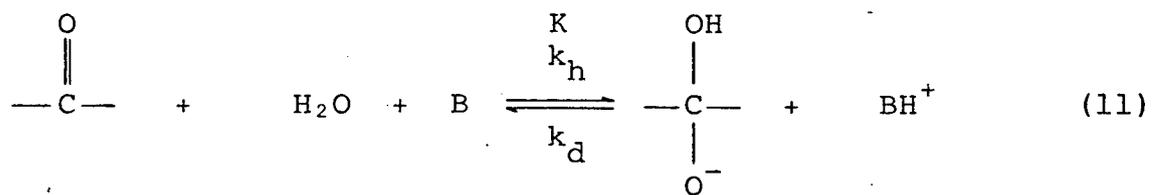
(8)



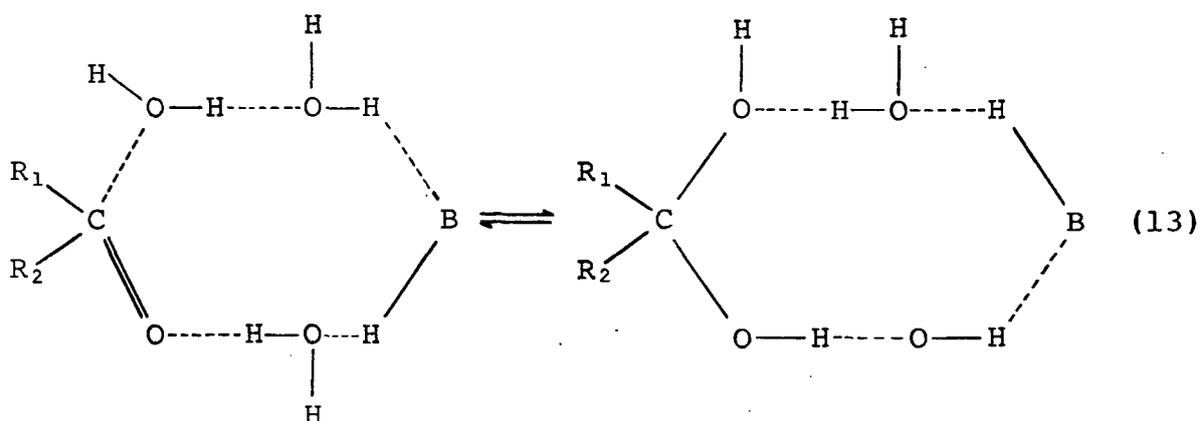
CATÁLISE ÁCIDA GERAL:



CATÁLISE BÁSICA GERAL:



ra sp^3 . As etapas (10) e (12) correspondem as reações de transferência de prótons e são portanto muito rápidas, sendo geralmente sua velocidade controlada por difusão. Existe evidência de um mecanismo concertado envolvendo várias moléculas de água no estado de transição e um estado de transição cíclico tem sido sugerido por BELL¹³ e colaboradores para a reação de hidratação. O mecanismo proposto por BELL para catálise ácida geral, está descrito na equação 13.



Um diagrama semelhantes pode ser descrito para a catálise básica geral.

1.5. Efeito de Solvente

1.5.1. Considerações Gerais

Em solução, as moléculas dos reagentes se movem através do solvente, mas estas moléculas devem ter sítios não ou pouco solvatados para que ocorra a colisão efetiva.

O solvente determina o movimento e a energia dos reagentes, pois a velocidade da reação sofre alteração quando mudamos o solvente. Esta mudança na velocidade não é tão acentuada como as ocasionadas pela variação de temperatura ,

pressão ou pela adição de catalisador.

Tendo em vista que o solvente altera o movimento e a energia dos reagentes, este não pode ser considerado como um meio inerte pois contribui ativamente através de interações soluto-solvente.

Entre as propriedades mais importantes do solvente podemos destacar: constante dielétrica, momento dipolar, acidez ou basicidade e sua capacidade de formar pontes de hidrogênio.

Em geral, a constante dielétrica é um dos fatores mais importantes, pois está diretamente relacionado com seu poder dissolvente. Solvente que possui alta constante dielétrica facilita a dissolução de soluto iônico pela separação e solvatação dos íons. A atração e repulsão eletrostática entre os íons também são menores em solventes de alta constante dielétrica. Em geral solventes com constantes dielétricas semelhantes usualmente apresentam momento dipolar (μ) semelhante, que pode variar entre 0 e 4,5 Debye^{15, 16}.

A velocidade de uma reação química pode variar drasticamente quando mudamos o solvente. PARKER¹⁷ observou esta variação para a reação entre iodeto de etila e íons cloreto à 25°C onde as velocidades relativa em metanol e N,N-dimetilacetamida são 1 e $4,7 \times 10^4$ respectivamente. Os dois solventes tem constante dielétrica semelhantes, mas seus momentos dipolares são 1,66 e 3,79 respectivamente. A maior reatividade do íon cloreto em N,N-dimetilacetamida é devido a um decréscimo em solvatação para este íon em comparação para a reação em metanol.

1.5.2. Escala Y de GRUNWALD e WINSTEIN

Os resultados obtidos para interação eletrostática soluto-solvente baseado na constante dielétrica do solvente é melhor definido em termos de parâmetros empíricos da polaridade do solvente. A relação entre energia livre dos estados inicial e de transição que conduz ao efeito particular do solvente é expresso por valores de Y^{15} .

GRUNWALD e WINSTEIN¹⁸ basearam sua escala de polaridade para a reação de solvólise do cloreto de t-butila, usando como solvente padrão a solução aquosa de 80% v/v de etanol à 25°C. A relação é dada pela equação 14.

$$\log k = \log k_0 + mY \quad (14)$$

Nesta equação, as constantes de velocidade k e k_0 são as constantes de solvólise para um dado substrato em um solvente particular e em 80% v/v etanol/H₂O respectivamente. O parâmetro m , mede a sensibilidade de uma reação de solvólise em particular em relação a Y . Por definição, m é unitário para a solvólise do cloreto de t-butila a 25°C e Y é uma constante que representa a propriedade do solvente. Alguns valores de Y estão contidos na Tabela I, como pode ser observado, um maior valor de Y representa uma maior polaridade do solvente.

1.6. Mistura de Solução Aquosa

Uma mistura constituída por um componente aquoso e outro não aquoso, tem propriedades termodinâmicas características do sistema binário e dependem muito do componente não

TABELA I - VALORES DE Y DE GRUNWALD E WINSTEIN À 25°C (15,19)

SOLVENTE	Y	MISTURA SOLVENTE ETANOL-ÁGUA (% vol.)	Y
H ₂ O	0,439	100	-2,033
HCOOH	2,054	90	-0,747
HCONH ₂	0,604	80	0,000
CH ₃ OH	-1,090	70	0,595
CH ₃ COOH	-1,639	60	1,124
C ₂ H ₅ OH	-2,033	-	-
CH ₃ CHOCH ₃	-2,730	50	1,655
(CH ₃) ₃ COH	-3,260	40	2,196

aguoso.

O efeito de misturas de solventes em reações orgânicas, depende não somente da interação soluto-solvente mas também das interações entre as moléculas do solvente que constituem a mistura.

FRANKS¹² recomenda dividir as misturas aquosas binárias em duas classes.

I - Solução Tipicamente Aquosa (TA).

Nesta classe de solução, o componente orgânico apoiar inicialmente tende a ocupar os espaços entre moléculas que estão ligadas por pontes de hidrogênio. Devido a presença do componente orgânico, formam-se pontes de hidrogênio de uma forma cooperativa, a qual reduz a velocidade de orientação e difusão das moléculas de água. A formação destas esferas de hidratação hidrofóbicas alcança um máximo na região rica em água numa fração molar de água determinada pela natureza do componente orgânico. Assim, o meio não é completamente homogêneo e pronunciadas flutuações de concentração ocorrem em diferentes regiões da mistura a qual pode ser qualificada de microheterogênea. Para alta fração molar do co-solvente orgânico, as propriedades do solvente assemelha-se às misturas não aquosas de solventes polares. Alguns exemplos de soluções binárias tipicamente aquosa estão contidas na Tabela II.

II - Soluções Tipicamente não Aquosas (TNA)

Esta classe de solvente é restrita às soluções aquosas de solutos hidrofílicos. Assim, as propriedades do solvente são determinadas por interações específicas entre as moléculas de água e o sítio hidrofílico polar do componente orgânico. Estas interações são dependentes da orientação do

TABELA II - SOLUÇÕES TIPICAMENTE AQUOSA E SOLUÇÕES TIPICAMENTE NÃO AQUOSA

SOLUÇÕES TIPICAMENTE AQUOSAS COMPONENTE ORGÂNICO	SOLUÇÕES TIPICAMENTE NÃO AQUOSAS COMPONENTE ORGÂNICO
Alcanos	H ₂ O ₂
Hidrocarbonetos Aromáticos	Acetonitrila
Alcoois (mono funcional)	Urea
Éteres	DMSO
Diéteres	(CCl ₃ CH ₂ OH, CBr ₃ CH ₂ OH)
Aminas (mono funcional)	Carbohidratos
(CF ₃ CH ₂ OH, (CF ₃) ₂ CHOH)	Polialcoois

soluto e solvente e de interações de curto alcance. MASTROIANI²⁰ sugere que o grau de ordem em solventes TNA dificultam a formação de esferas de hidratação hidrofóbica ao redor de solutos hidrofóbicos. Geralmente este tipo de misturas mostram um comportamento quase ideal e não existe evidência experimental que sugira a formação de regiões microheterogêneas. A Tabela II contém alguns exemplos de soluções binárias tipicamente não aquosas.

1.7. Efeitos de Mistura de Solvente e Estado de Transição

1.7.1. Teoria do Estado de Transição

A aplicação da teoria do estado de transição para reações entre reagentes solvatados em misturas de solventes aquosos tem sido amplamente demonstrado por PARKER²¹.

Para uma situação de equilíbrio pseudo-termodinâmico entre reagentes e estado de transição, a constante de velocidade k é determinada pela diferença de energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) entre o estado de transição e reagentes¹².

$$k = k_B T / h \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (15)$$

$$k = k_B T / h \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \exp(\Delta S^\ddagger / R) \quad (16)$$

Em termos de coeficientes de atividade, a constante de velocidade é expressa por:

$$k = k_0 \frac{f_A f_B}{f^\ddagger}$$

onde f_A , f_B e f^\ddagger são coeficientes de atividade dos reagentes A e B e do estado de transição respectivamente. Segundo a equação, o efeito do solvente na constante de velocidade é determinado pela razão dos coeficientes de atividade do estado inicial e de transição, sendo que estes dependem da solvatação específica do estado inicial e de transição¹².

1.7.2. Parâmetros de Ativação

A diferença nas constantes de velocidade para uma reação que ocorre em dois solventes S_1 e S_2 , pode ser expressa como a diferença de ΔG^\ddagger ¹².

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{S_1} - \Delta G^\ddagger_{S_2}$$

Considerando que o estado de transição está em equilíbrio termal com o solvente, WINSTEIN²², HYNNE e ROBERTSON²³ propuseram o uso dos parâmetros de ativação ΔG^\ddagger e ΔS^\ddagger como prova sensitiva para o estudo de efeitos de misturas aquosas de solventes. A entalpia de ativação reflete a altura da barreira de energia pela qual as espécies reagentes devem passar na forma de um complexo ativado. A entropia de ativação é uma medida dos requerimentos de orientação inerente na formação do estado de transição, entre outros fatores se a reação depende de ser uma reação mono ou bimolecular e se existe perda ou ganho de graus de liberdade rotacional e translacional das moléculas do solvente no estado de transição¹².

Em solventes binário aquosos, o efeito do solvente pode ser determinado pela variação de entropia. ENGBERTS e ENGBERSEN²⁴ estudaram o efeito do substituinte sobre a velo -

cidade da reação na hidrólise neutra do p-nitro e p-metoxifenil dicloroacetato. O maior valor de ΔG^\ddagger para a hidrólise do derivado, p-metoxi é devido ao valor de ΔS^\ddagger fortemente negativo ($\Delta S^\ddagger = -44$ ue). Isto sugere que o grupo p-metoxifenolato parcialmente carregado no estado de transição orienta mais efetivamente as moléculas de água vizinhas em relação ao estado inicial que o grupo p-nitrofenolato.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipamentos

As corridas cinéticas e os espectros ultravioletas foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo U.V.-210A equipado com um registrador Shimadzu modelo U-135 e utilizando-se cubetas de quartzo, com caminho ótico de 1,0cm termostatizado por um banho de fluxo contínuo modelo Haake.

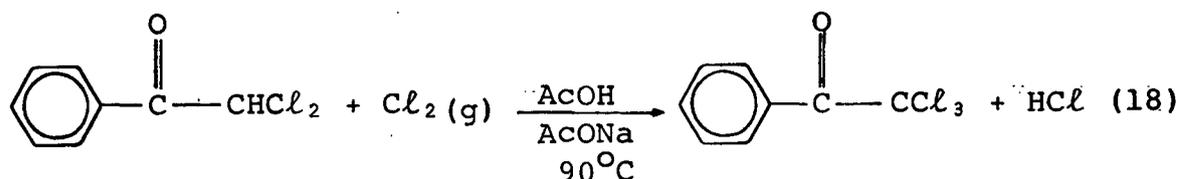
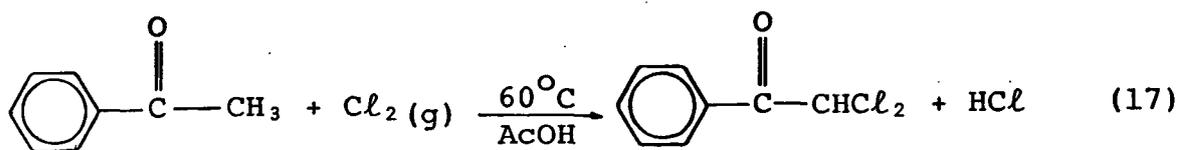
Para caracterização dos compostos sintetizados foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo 370 fabricado pela Instrumentos Científicos CG Ltda. Uma coluna (6 pés x 1/8" de diâmetro) OV - 17 3% foi utilizada, sendo que o cromatógrafo estava equipado com um detector de ionização de chama e o gás de arraste utilizado o nitrogênio. As temperaturas da coluna, detector e bloco de injeção foram 150, 180 e 200°C respectivamente. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em aparelhos Varian modelos HA-100 e T-60, utilizando o tetrametilsilano (TMS) como padrão e CDCl_3 como solvente.

2.2. Síntese dos compostos 2,2,2-tricloro-1-feniletanona, 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona e 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona.

2.2.1. Síntese da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA).

As equações 17 e 18 descrevem as reações de obten -

ção da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona:



O composto 2,2,2-tricloro-1-feniletanona²⁵ foi obtida borbulhando gás cloro em uma solução contendo 0,25 moles de acetofenona e 125ml de ácido acético à 60°C. A reação foi acompanhada em cromatografia gasosa. Para a substituição do terceiro hidrogênio alfa pelo átomo de cloro, foi adicionado à solução 0,20 moles de acetato de sódio fundido e a temperatura elevada à 90°C²⁶. O produto totalmente clorado foi lavado com água, extraído com éter e destilado sob pressão reduzida. Rendimento praticamente quantitativo.

O espectro NMR (CDCl₃) (Figura 1) mostra dois multipletes, um em δ 7,60 (3H,m) e outro em δ 8,30 (2H,m) correspondendo aos prótons do anel aromático. O espectro UV em tetrahidrofurano (THF) como solvente mostra um λ máx 258,5 nm com ε = 4288 (Figura 2). O espectro I.V. (nujol) mostra bandas características do grupo carbonila em 1730 e 3410 cm⁻¹ e as bandas de aromático mono substituído em 1600, 1580, 1450, 755 e 690 cm⁻¹.

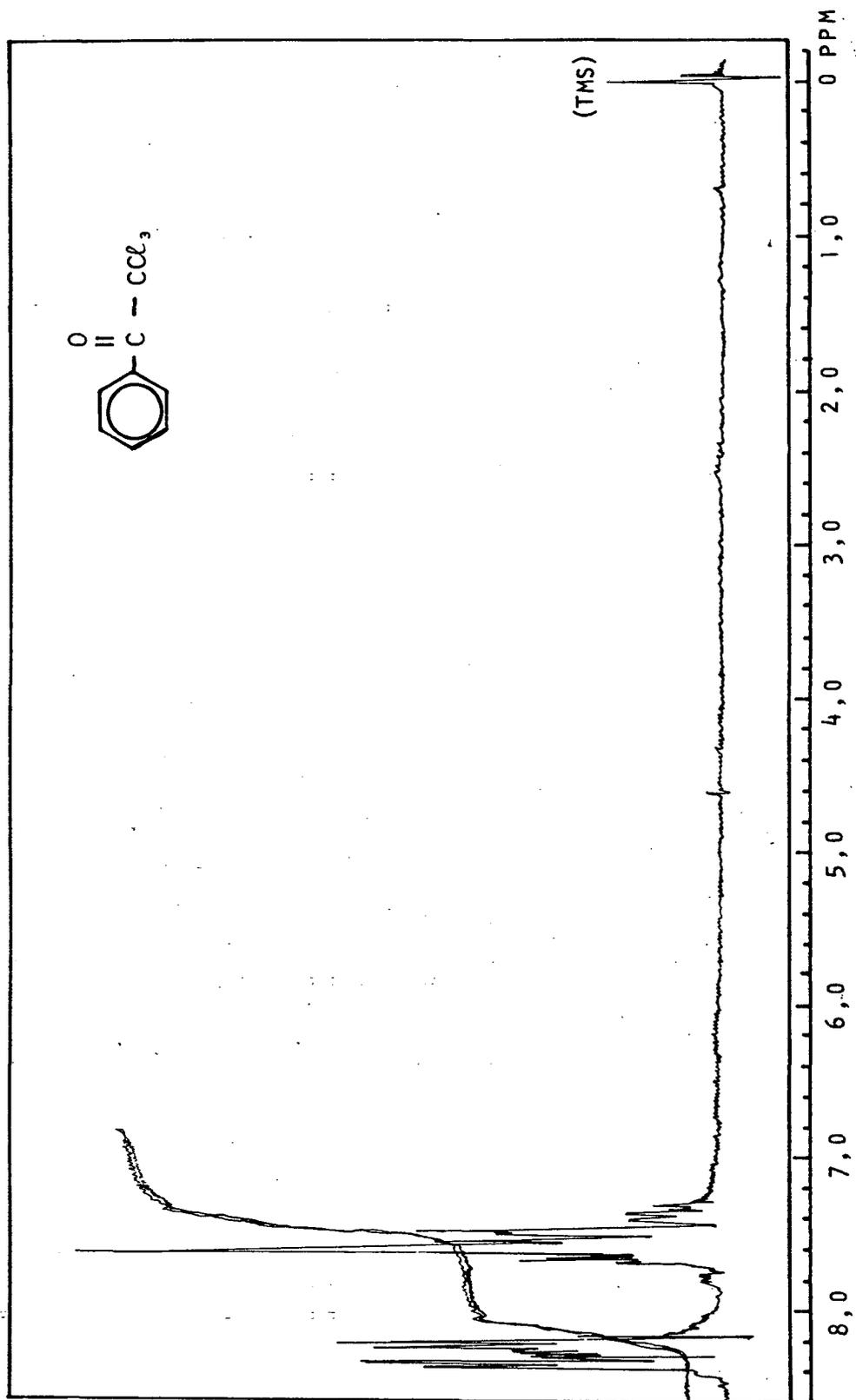


FIGURA 1 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA EM CDCl₃.

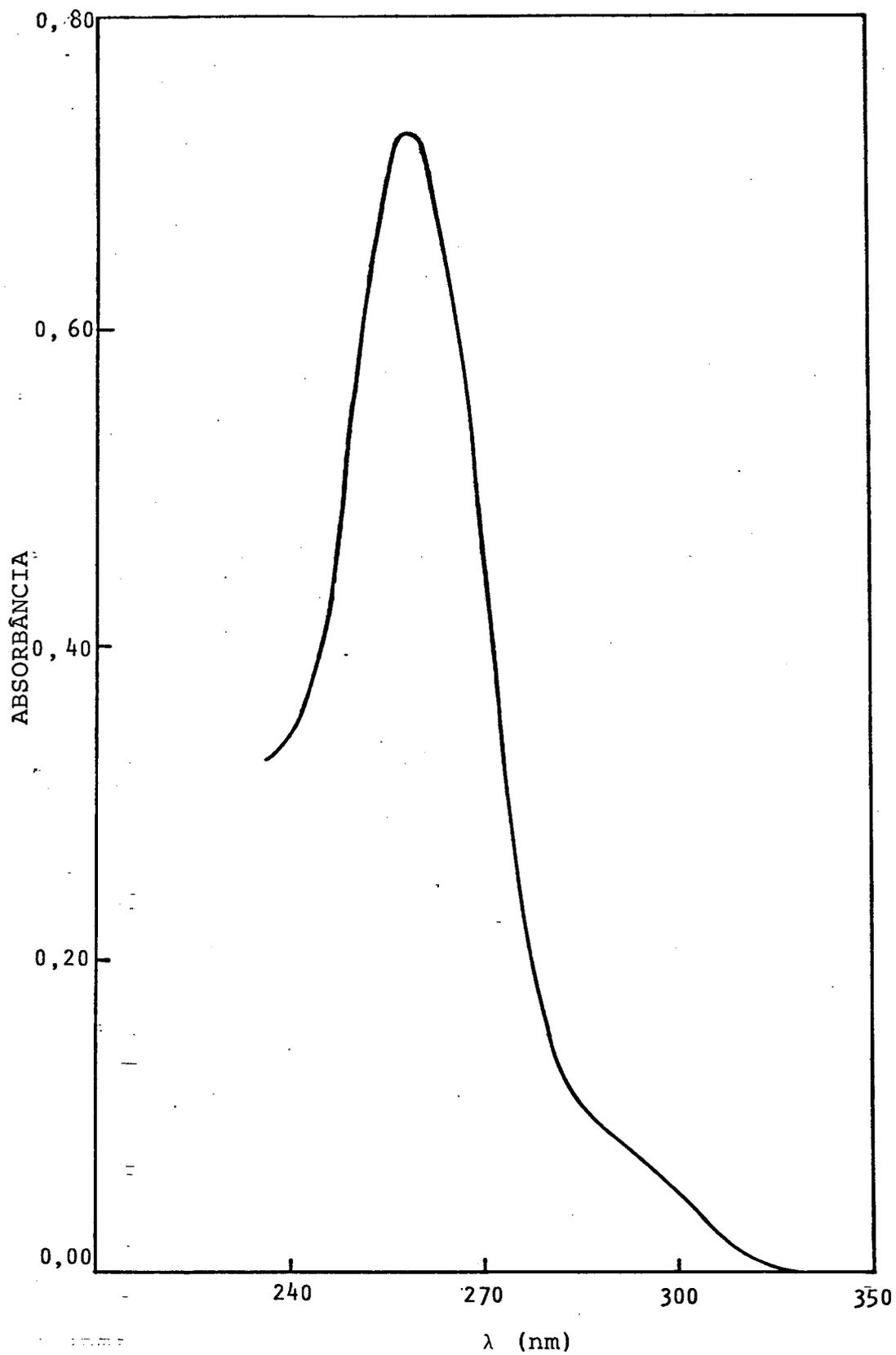
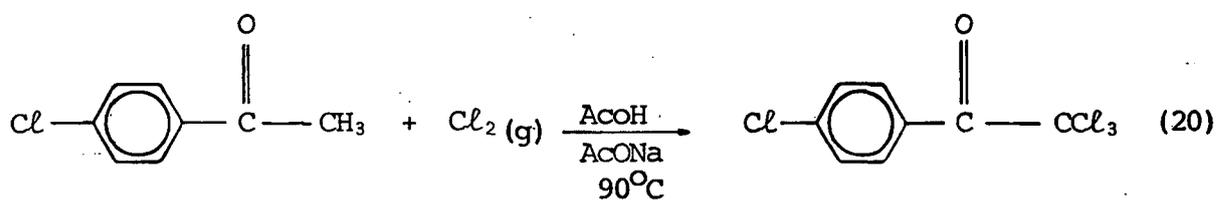
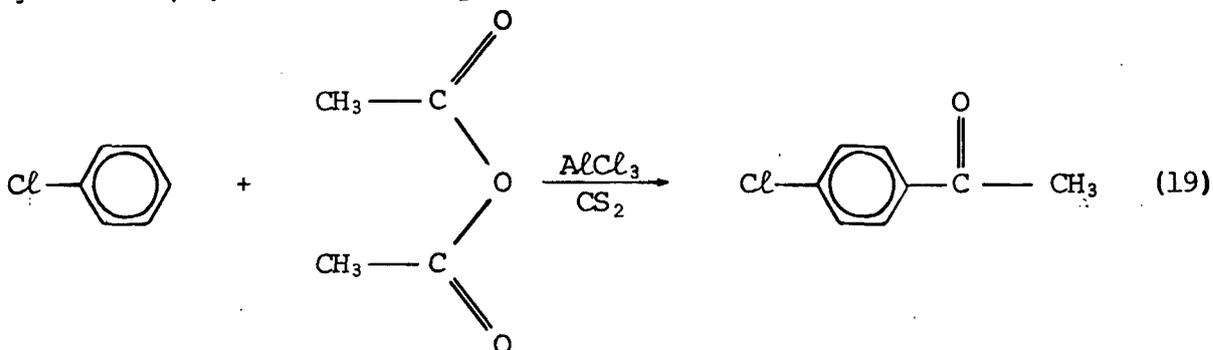


FIGURA 2 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA
DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA ,
 $8,32 \times 10^{-5}$ M EM THF À 25°C.

2.2.2. Síntese do composto 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona (p-Cl-TCA).

As equações 19 e 20 descrevem as reações de obtenção da 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona.



Inicialmente foi sintetizado o composto p-cloro-acetofenona através da acilação de Friedel-Crafts de modo análogo para a síntese da p-bromo-acetofenona²⁷. 0,057 moles de clorobenzeno, 23,0 ml de sulfeto de carbono e 0,13 moles de AlCl_3 foram mantidas em refluxo e através de um funil de adição, foi adicionado em uma hora 0,046 moles de anidrido acético. A mistura foi mantida em refluxo por duas horas após a adição do anidrido acético. Após destruir o AlCl_3 com gelo moído e HCl , o produto foi lavado com água, extraído com éter e destilado sob pressão reduzida. Para a obtenção do composto 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona^{25, 26} foi feita a cloração de 0,076 moles de p-cloro-acetofenona em 35ml de ácido acético de maneira análoga à obtenção da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona. Rendimentos praticamente quantitativo.

O espectro NMR (CDCl_3) (Figura 3) um sistema A_2B_2 centrado em 7,8 p.p.m. (4H).

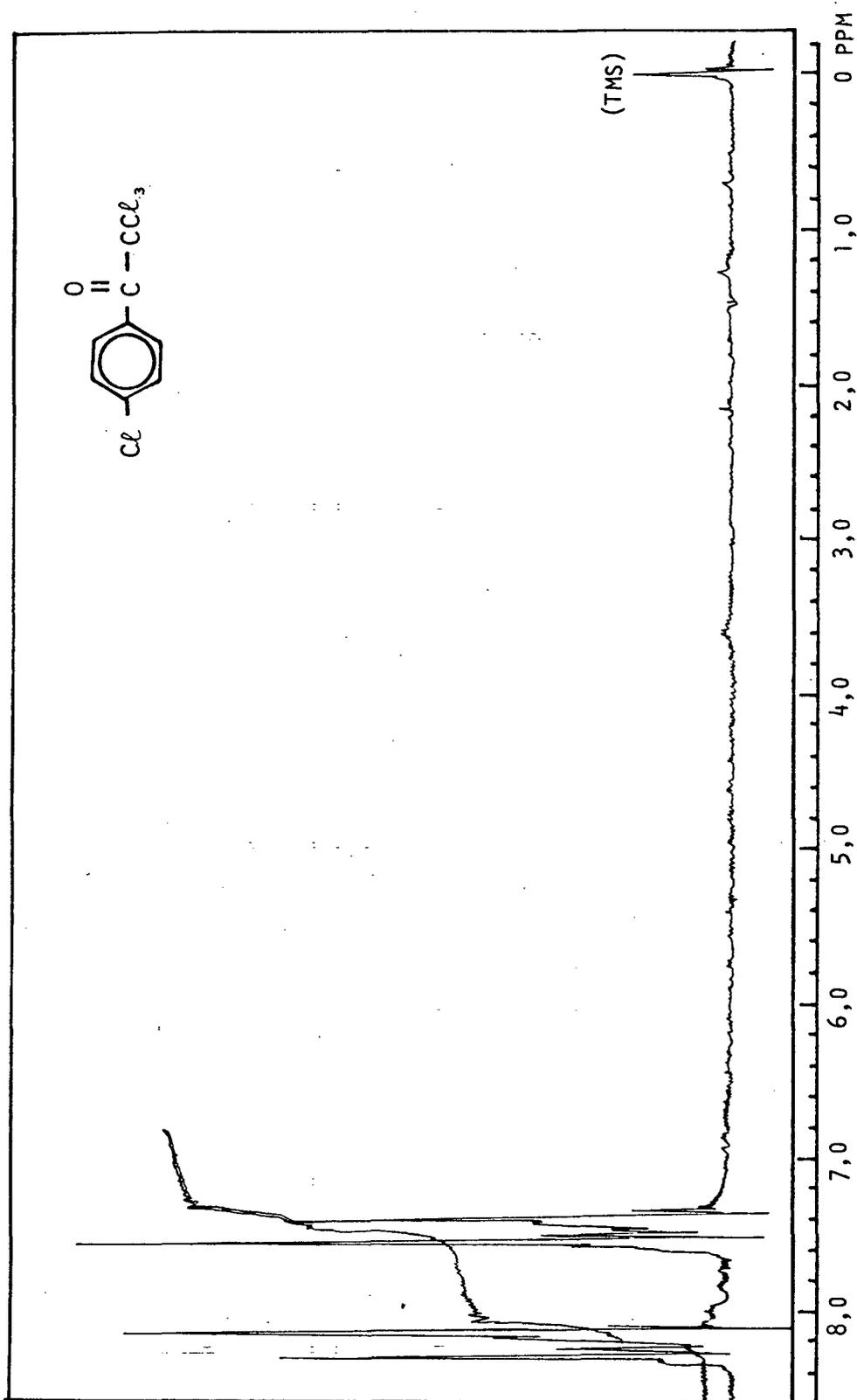
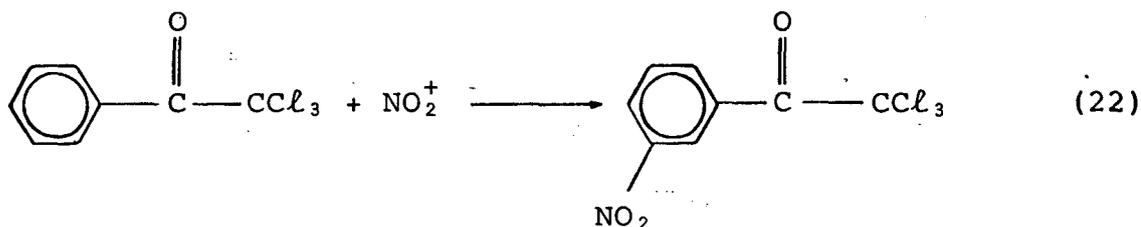
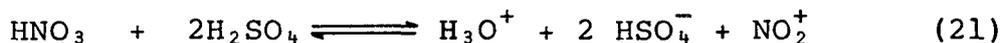


FIGURA 3 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS DA 2,2,2-TRICLORO-(p-CLORO)-FENILETANONA EM CDCl_3 .

O espectro UV em tetrahidrofurano (THF) como solvente, mostra λ máx 269 nm com $\epsilon = 2480$ (Figura 4). O espectro I.V. (nujol) mostra bandas características do grupo carbonila em 1730 e 3400cm^{-1} e as bandas de aromático disubstituído em 1610, 1580, 1520 e 1430cm^{-1} e na região de 600 a 800cm^{-1} .

2.2.3. Síntese do composto 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona (m-NO₂-TCA).

As equações 21 e 22 descrevem as reações de obtenção da 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona.



O composto 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona foi obtido de maneira análoga à síntese da m-nitro-acetofenona²⁸, através da reação de uma mistura nitrante de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado com 2,2,2-tricloro-1-feniletanona. A mistura nitrante consiste de 1,3ml de ácido nítrico e 5,0ml de ácido sulfúrico, ambos concentrados, sendo esta mistura agitada vigorosamente e mantida em banho de gelo à 0°C. Através de um funil de adição foi adicionado 0,08 moles de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona pura. Após a adição, a mistura é mantida sob agitação por mais dez minutos. O produ-

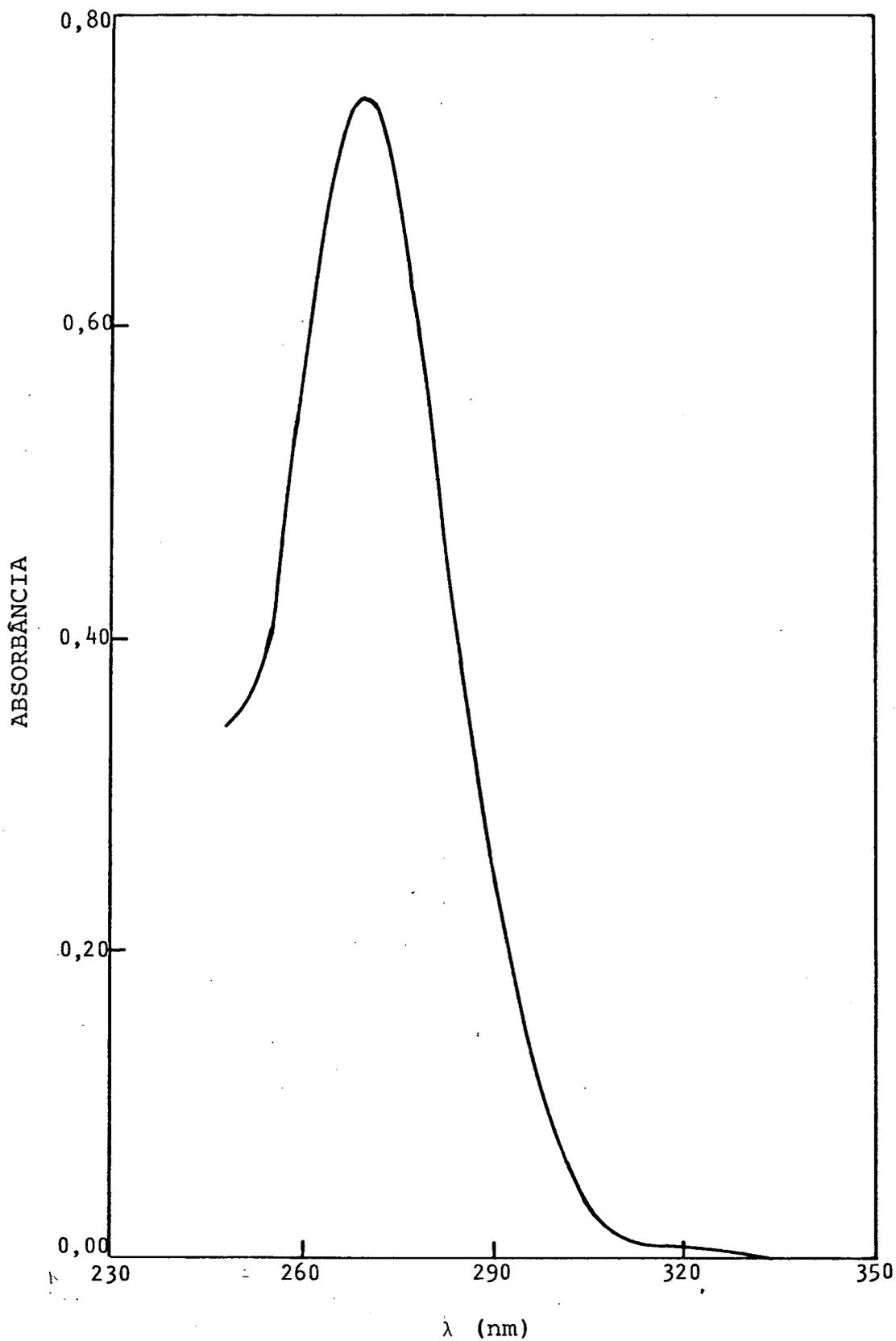


FIGURA 4 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA DA
2,2,2-TRICLORO-(p-CLORO)-FENILETANONA,
 $8,32 \times 10^{-5} \text{M}$ EM THF À 25°C .

to é lavado com água, gelo picado e precipitado com éter de petróleo. O produto é recristalizado em n-heptano dando um sólido amarelo. Rendimento 55%. PF. 78-80°C. (literatura)²⁹ PF. 76°C.

O espectro NMR (CDCl_3) (Figura 5) mostra multiplete δ 7,60 (2H,m), um dublete δ 8,80 (1H,d) e um triplete δ 9,20 (1H,t) correspondendo aos prótons do anel aromático. O espectro UV em tetrahidrofurano (THF) como solvente mostra λ máx 244,5nm com $\epsilon = 4916$ (Figura 6). O espectro I.V. (KBr) mostra bandas características do grupo carbonila em 1730cm^{-1} e as bandas de aromático dissubstituído em 1620, 1590, 1570, 1435, 960 e 810cm^{-1} .

2.3. Reagentes e Solventes

Os reagentes ácido acético ($d = 1,05\text{g/ml}$), ácido clorídico 37% ($d = 1,9\text{g/ml}$), ácido nítrico ($d = 1,40\text{g/ml}$), ácido sulfúrico 95-97% ($d = 1,84\text{g/ml}$), cloreto de alumínio, anidrido acético, dióxido de manganês, permanganato de potássio, sulfeto de carbono e tetrahidrofurano eram de procedência Merck. Acetato de sódio, éter de petróleo e n-heptano eram de procedência reagem enquanto que as substâncias acetofenona, clorobenzeno e éter elítico eram de procedências Hoechst, Carlo Herba e Quimidrol respectivamente.

2.4. Caracterização dos Reagentes e Produtos

A caracterização dos produtos da reação de hidratação das 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas foi efetuada através de espectroscopia UV (Figuras 7, 8 e 9). Enquanto que a TCA,

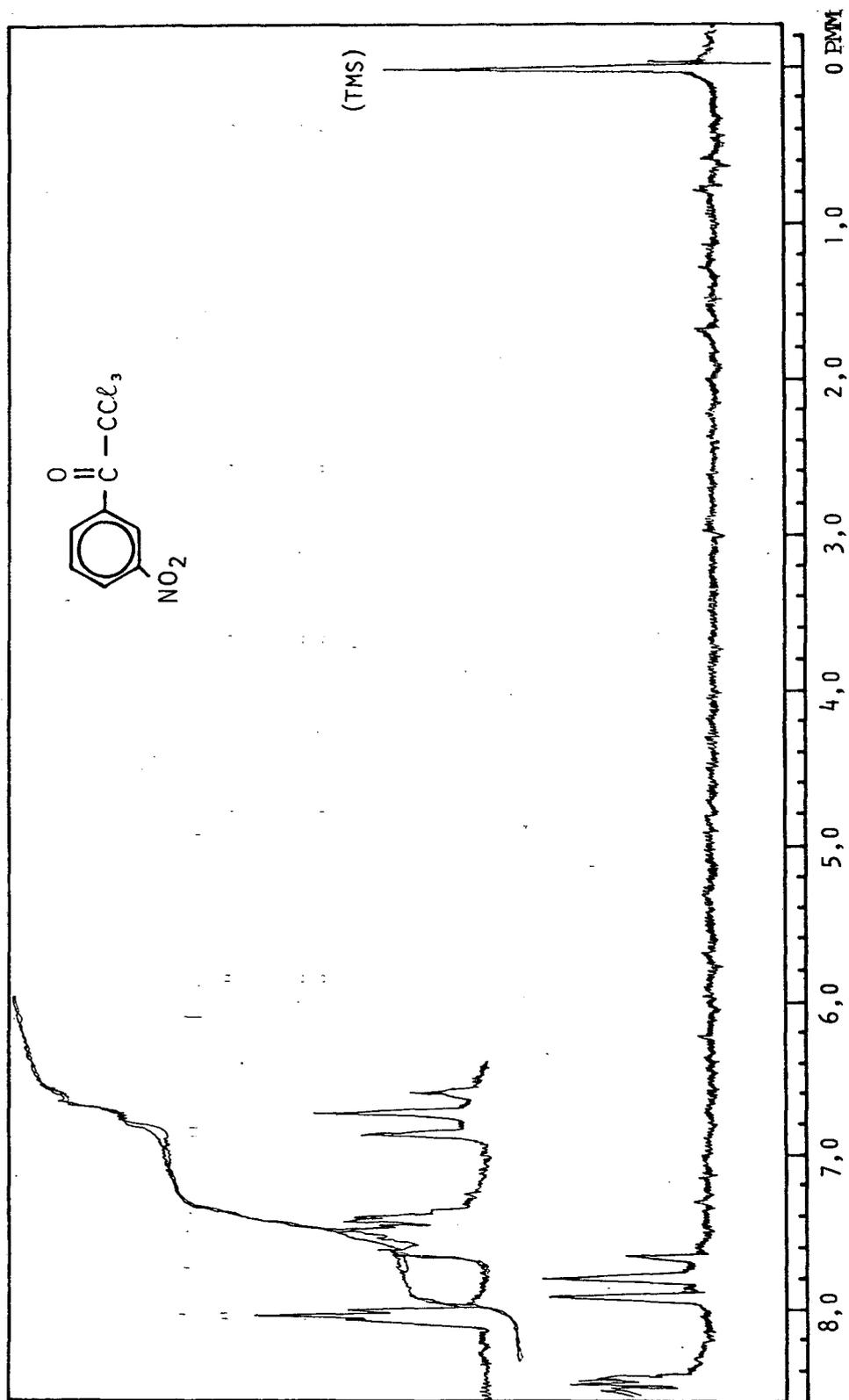


FIGURA 5 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS DA 2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM CDCl_3 .

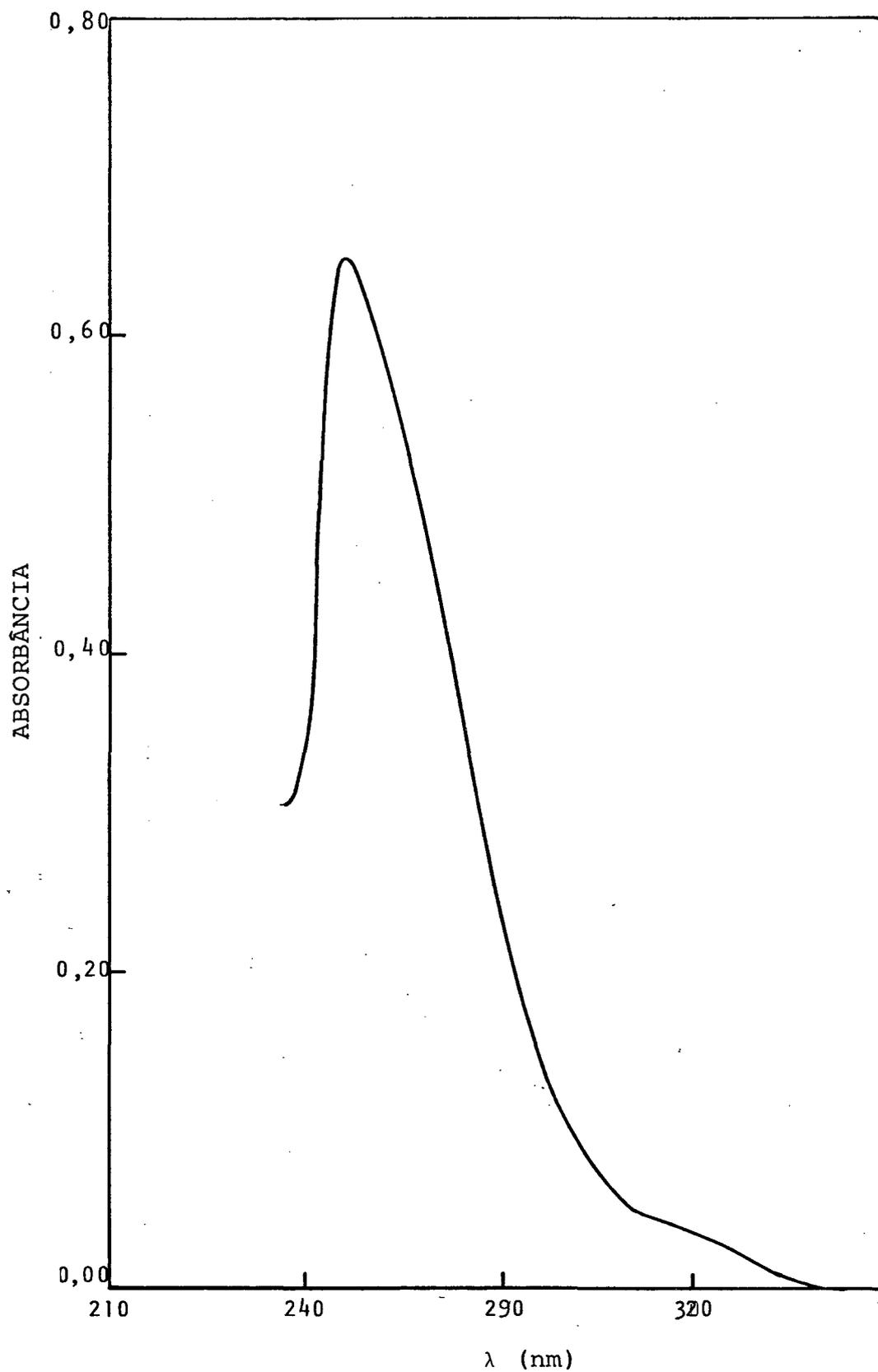


FIGURA 6 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA DA
2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANO-
NA, $8,32 \times 10^{-5}$ M EM THF À 25°C.

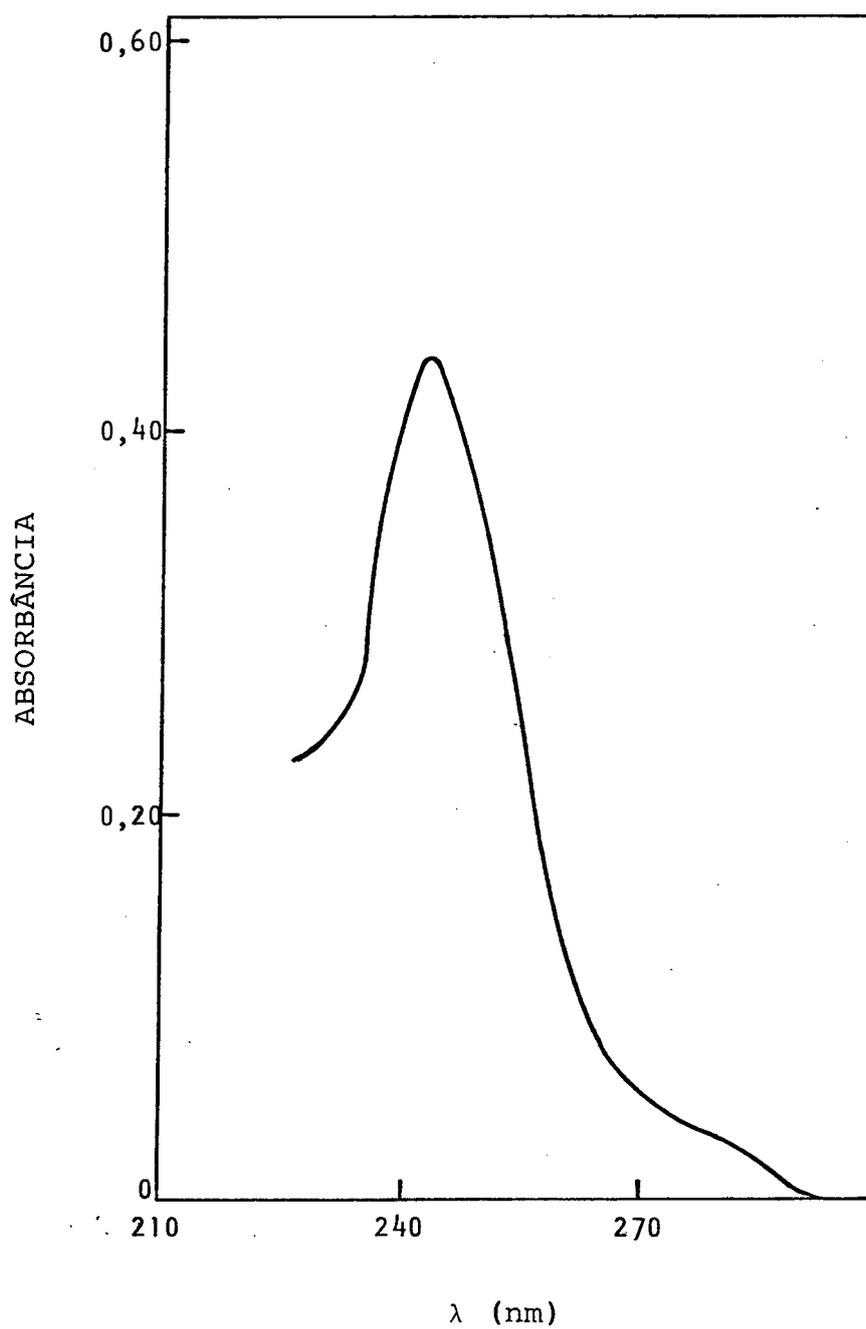


FIGURA 7 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIO-
LETA DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENI-
LETANONA EM MISTURA THF: H₂O
(3,0ml : 1,6ml v/v), À 25°C.

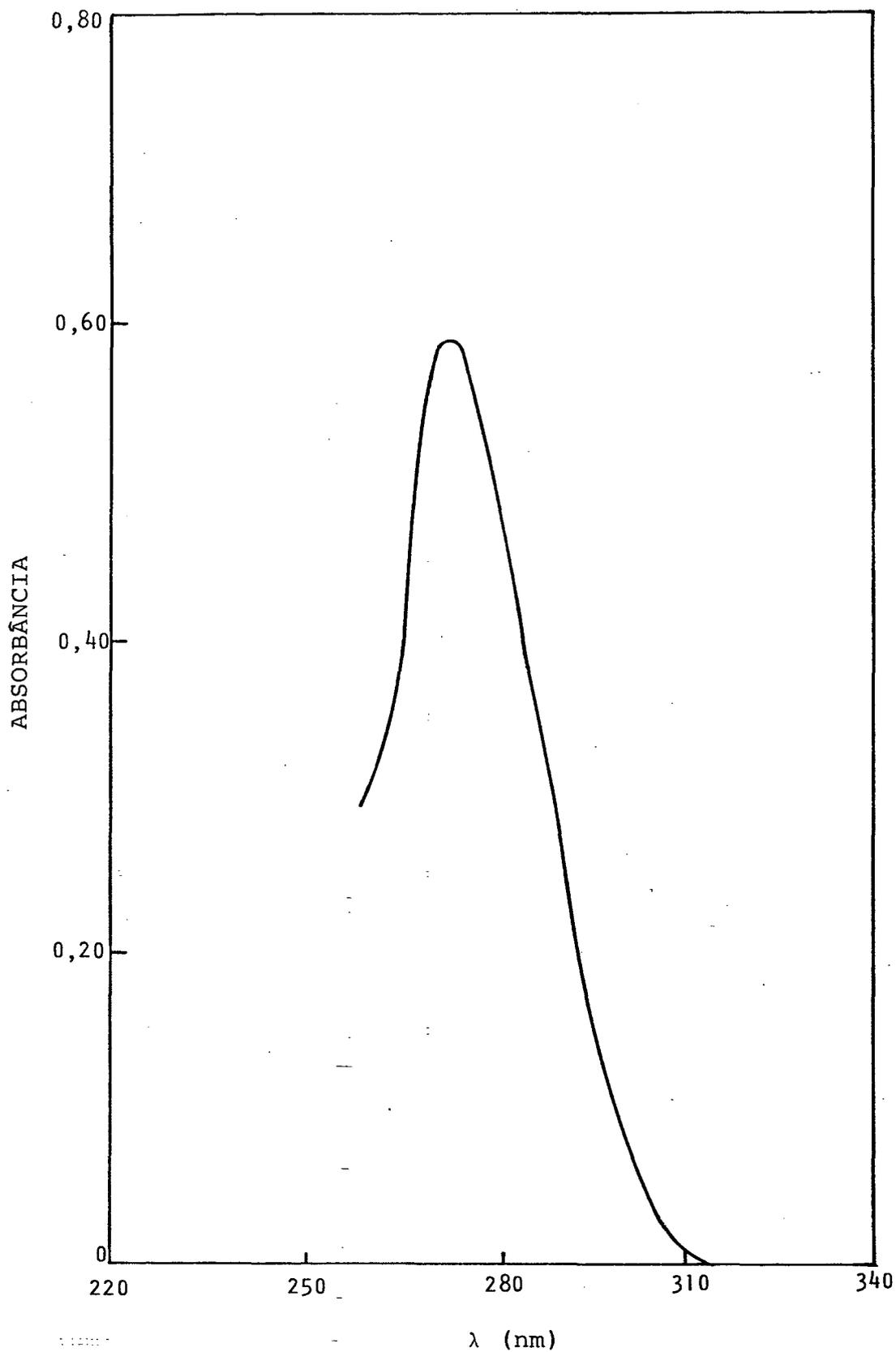


FIGURA 8 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA DA
2,2,2-TRICLORO-(p-CLORO)-FENILETANONA
ME MISTURA THF:H₂O (3,0ml : 1,6ml v/v)
À 25°C.

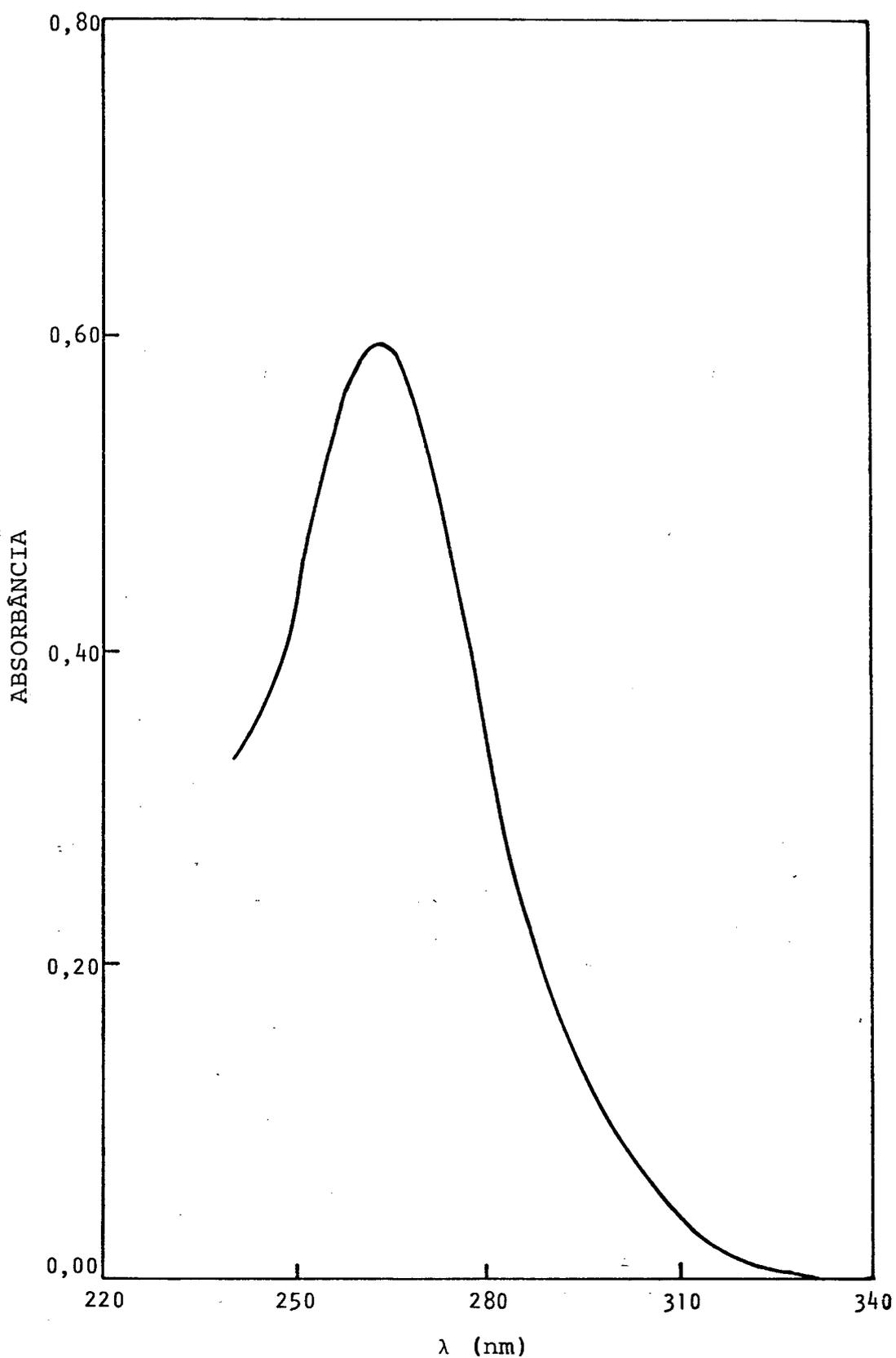


FIGURA 9 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA DA
2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA,
EM MISTURA THF:H₂O (3,0ml.: 8,0ml v/v)
À 25°C.

p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA (Figuras 2, 4 e 6 respectivamente) apresentam bandas K, característica do grupo carbonila conjugado com o anel aromático com absorção máxima a 258,5, 269 e 244,5nm e log a_M igual a 3,99, 4,12 e 4,26 em THF respectivamente. A redução na absortividade molar de 3, 5 e 4 vezes para os compostos TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA respectivamente é característica da formação do hidrato e quebra do sistema conjugado na formação do gemdiol.

Por outro lado, após o término da reação de hidratação, o produto foi isolado, secado e em todos os casos foi obtido o reagente inicial como produto. Isto caracteriza totalmente o estabelecimento de um equilíbrio reversível de hidratação.

2.5. Técnicas Empregadas

O solvente utilizado para as corridas cinéticas e preparação das soluções estoque era o tetrahidrofurano (THF). Este solvente foi seco com sódio metálico e destilado (PE. 67-68°C).

As soluções estoque de todos os compostos foram preparadas em concentração $5,0 \times 10^{-2}$ M utilizando THF como solvente, tendo-se o cuidado de completar os volumes destes balões à temperatura que o fabricante especifica para sua aferição.

2.6. Estudo Cinético

As constantes de velocidade para as reações de hidratação da TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA foram determinadas

acompanhando o desaparecimento dos reagentes em comprimentos de onda 258,5, 269 e 244,5nm respectivamente.

As reações foram realizadas em cubetas de caminho ótico de 1,0cm e capacidade 4,0ml. Antes de cada reação, a cubeta era lavada com água destilada, THF e secada. Na cubeta era adicionado sempre o mesmo volume de THF variando o volume de água para cada corrida cinética, e em seguida adicionava-se 5,0 μ l da solução estoque de concentração $5,0 \times 10^{-2}$ M. Antes da adição da solução estoque, a cubeta era mantida no aparelho por um período de cinco minutos para termostatização. Após a adição da solução estoque, o registrador era disparado simultaneamente acompanhando o desaparecimento das 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas contra o tempo até a reação atingir o tempo infinito.

Os dados foram tratados como sendo uma reação de pseudo-primeira ordem. Portanto, para um gráfico de $\ln(A_t - A_\infty)$ vs. tempo, o coeficiente angular nos fornece a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para o desaparecimento das 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas (Figura 10).

As constantes foram calculadas através de um programa de regressão linear. Para todas as cinéticas, as constantes foram calculadas apresentando um coeficiente de correlação linear superior a 0,99.

As energias de ativação E_a para as reações de hidratação e desidratação foram calculadas a partir das constantes de velocidade das reações de hidratação e desidratação da TCA e p-Cl-TCA à diversas temperaturas plotando $\ln k_h$, k_d vs. o inverso da temperatura absoluta. A inclinação é igual a $-E_a/R$, $R=1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Figura 11). Os parâmetros de ativação ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger foram calculados utilizando

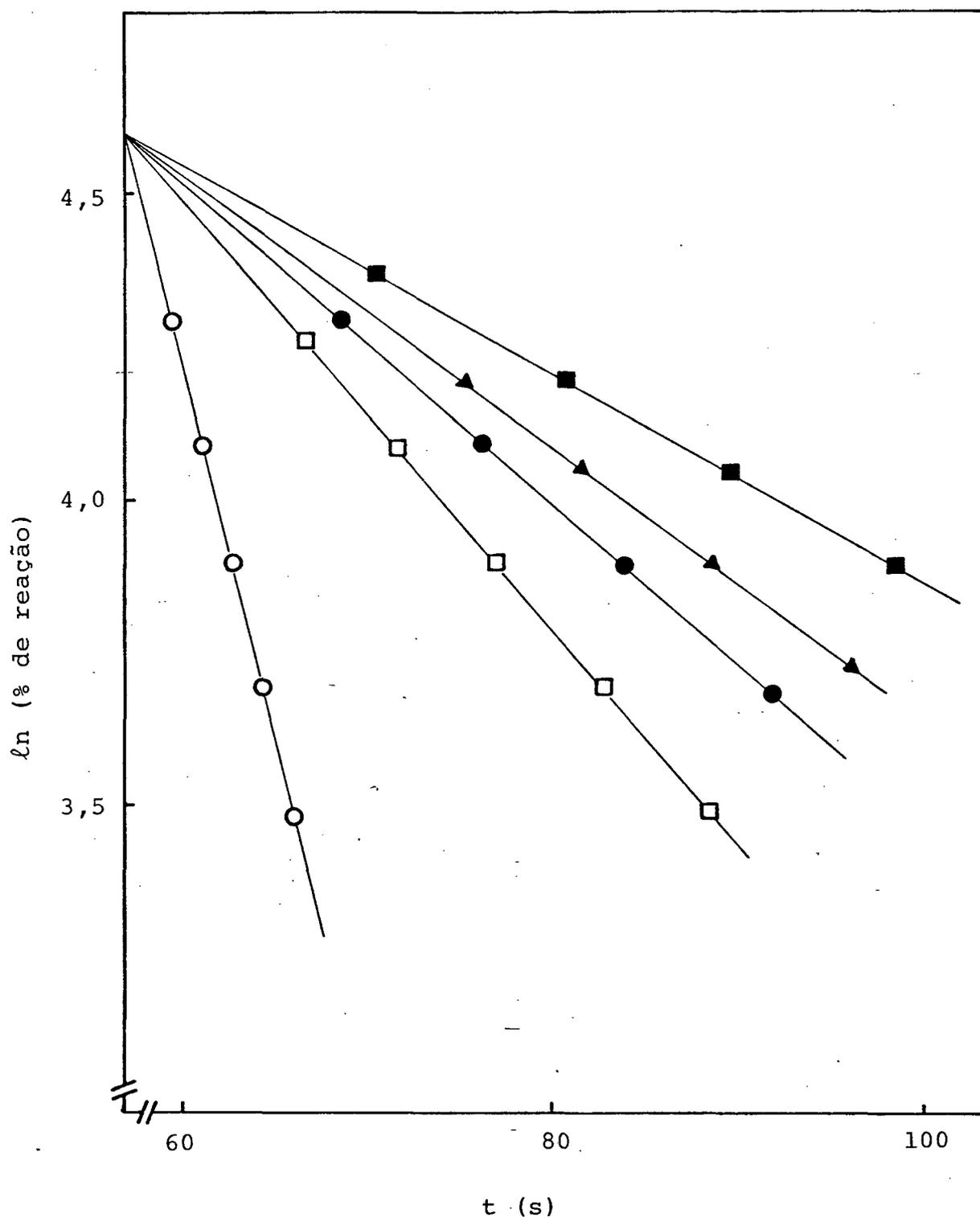


FIGURA 10 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DA TCA À 30°C À CONCENTRAÇÕES DE ÁGUA DE 21,79M (■), 22,70M (▲), 23,71M (●), 24,59M (□) e 27,68M (○).

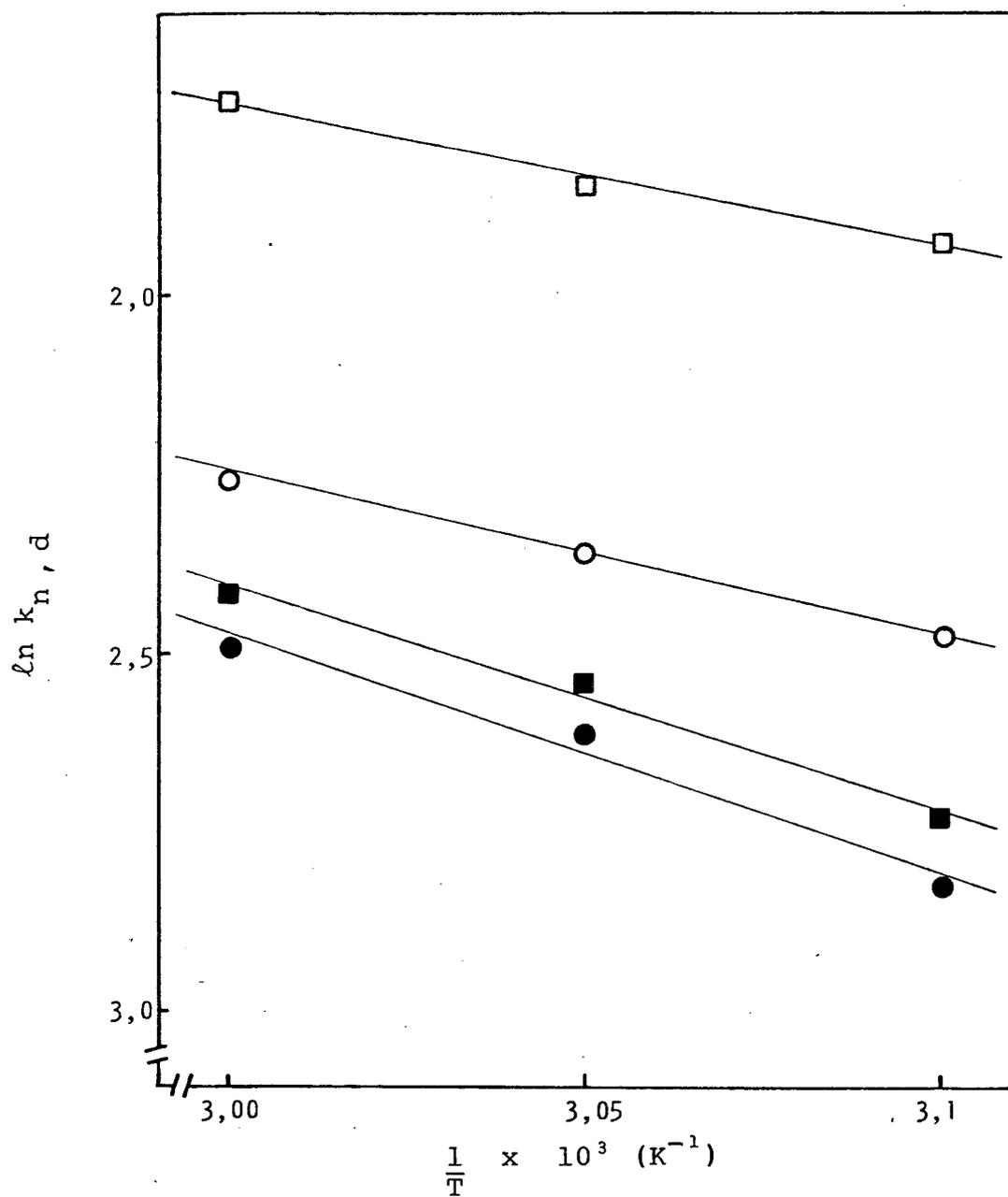


FIGURA 11 - DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DA TCA (●), E p-Cl-TCA (■) E DE DESIDRATAÇÃO DOS HIDRATOS FORMADOS A PARTIR DA TCA (○) E p-Cl-TCA (□).

as energias de ativação obtidas dos gráficos $\ln k_n, k_d$ vs. $1/T$ e as equações 23, 24 e 25.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (23)$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log k_{obs} - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{4,576.T} \quad (24)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (25)$$

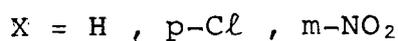
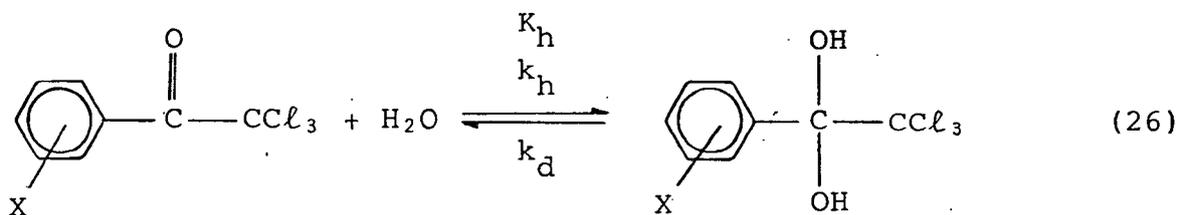
A partir dos valores das constantes de equilíbrio a diversas temperaturas, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de equilíbrio da reação plotando $\log k_h$ vs. o inverso da temperatura absoluta, onde a inclinação é igual a $-\Delta H^0/R$ onde R é a constante geral dos gases ΔH^0 corresponde a entalpia.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de hidratação para os compostos 2,2,2-tricloro-1-feniletanona, 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona e 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona foram estudadas espectrofotometricamente em misturas THF-água acompanhando o desaparecimento das bandas de absorção dos reagentes à 258,5, 269 e 244,5 nm respectivamente. As bandas de absorção observadas correspondem a extensão da conjugação do sistema aromático (bandas K) e quando a carbonila é hidratada ocorre uma diminuição de absorvidade molar nestes comprimentos de onda. Os produtos da reação apresentam bandas de absorção à 262,5, 272 e 262 nm para a reação de TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA respectivamente (Figuras 7, 8 e 9).

Quando a reação de hidratação atinge o equilíbrio, a análise da mistura formada, por cromatografia em fase gasosa e cromatografia em camada fina mostra somente a cetona de partida. Além disso, quando o produto é isolado da mistura de reação, a cetona original é obtida. Os dados experimentais acima descritos podem ser representados em termos da equação 26, ou seja, a hidratação reversível das cetonas estudadas.



Para descrever quantitativamente esta reação são necessários os valores das constantes de equilíbrio de hidratação, K_h , a qual está definida na equação 27, e o valor da

$$K_h = \frac{k_h}{k_d} = \frac{[\text{Hidrato}]}{[\text{Cetona}]} \quad (27)$$

constante de velocidade observada quando o equilíbrio de hidratação é atingido (equação 28)

$$k_{\text{obs}} = k_h + k_d \quad (28)$$

onde k_h é a constante de velocidade de primeira ordem para a reação de hidratação das cetonas e k_d é a constante de velocidade de primeira ordem para a reação de desidratação do hidrato formado.

Combinando as equações 27 e 28 podem ser avaliados os valores de k_h e k_d através das equações 29 e 30.

$$k_d = \frac{k_{\text{obs}}}{1 + K_h} \quad (29)$$

$$k_h = K_{\text{obs}} \left(\frac{1 + K_h}{K_h} \right) \quad (30)$$

As constantes de equilíbrio para a reação de hidratação, foram determinadas individualmente para todas as reações nas diferentes misturas THF-água através do uso da equação 31

$$K_h = \frac{a_{\text{M(cetona)}} - a_{\text{M(equilíbrio)}}}{a_{\text{M(equilíbrio)}} - a_{\text{M(hidrato)}}} \quad (31)$$

onde os valores de $a_{M(\text{cetona})}$ correspondem ao valor da absorvidade molar da cetona não hidratada em THF, $a_{M(\text{equilíbrio})}$ corresponde a absorvidade molar da mistura de equilíbrio de hidratação e $a_{M(\text{hidrato})}$ corresponde ao valor da absorvidade molar do carbinol análogo ao hidrato correspondente^{30, 31}, o qual foi considerado como tendo um valor de a_M semelhantes com o hidrato puro, desde que este não pode ser preparado.

A Tabela III contém os valores de a_M descritos acima e o valor médio de a_M dos diferentes experimentos realizados em THF-água. Tal como pode ser esperado o valor das absorvidades molares das cetonas são consideravelmente maiores que os da mistura de equilíbrio e carbinóis correspondentes.

As constantes de equilíbrio para as reações de hidratação de TCA, e p-Cl-TCA a diferentes temperaturas e concentrações de água em THF estão contidas nas Tabelas IV e V respectivamente.

Uma inspeção dos resultados contidas nas Tabelas IV e V nos mostra que dentro das margens de erro experimental, a constante de equilíbrio não varia com o aumento da concentração de água. Porém à diferentes temperaturas, diferentes valores de K_h são obtidos. Os valores médios de K_h para todos os experimentos realizados estão contidos na Tabela VI. Usando estes valores e a equação de Clausius-Clayperon (equação 32) que expressa a relação entre a entalpia da reação e a

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (32)$$

entalpia da reação e a constante de equilíbrio, foram calculadas a entalpia da reação, ΔH° para a TCA e p-Cl-TCA. Os va-

TABELA III - VALORES DE ABSORTIVIDADE MOLAR (a_m) DE 2,2,2-TRI-
CLORO-1-FENILETANONAS E COMPOSTOS ANÁLOGOS

	TCA	p-Cl-TCA	m-NO ₂ TCA
ϵ_{cetona}	9844	13265	18451
$\epsilon_{\text{cetona + hidrato}}$	4124	2361	≈ 5000
$\epsilon_{\text{hidrato}}$	396 ^a	428 ^b	5900 ^c

a) Absortividade molar do tricloro-metil-fenil-carbinol em água.

b) Absortividade molar do p-cloro-tricloro-metil-fenil-carbinol em água.

c) Absortividade molar do 1-meta-nitro-2-cloro-epoxietano em água.

TABELA IV - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA, EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	k _h		
	25°C	30°C	35°C
18,4	1,39	1,18	1,08
19,6	1,42	1,20	1,08
20,8	1,43	1,18	1,07
21,7	1,44	1,14	1,07
22,8	1,40	1,19	1,08
23,7	1,49	1,18	1,09
24,6	1,42	1,19	1,08
25,4	1,46	1,19	1,10
26,2	1,44	1,24	1,08

TABELA V - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-(p-CLORO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	k _h		
	25°C	30°C	35°C
18,4	4,63	3,25	2,95
19,6	4,31	3,30	3,22
20,8	4,98	3,01	3,11
21,7	5,20	2,92	3,09
22,8	4,94	3,87	3,21
23,7	4,93	3,27	3,27
24,6	5,25	3,31	3,38
25,4	4,88	3,26	3,33
26,2	5,00	3,41	3,46
27,0	5,49	3,50	3,22
27,7	5,39	3,44	3,22

TABELA VI - PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICOS PARA O EQUILÍBRIO DE HIDRATAÇÃO DE 2,2,2-TRICLORO-1-FE - NILETANONAS

	K_h		
	25°C	30°C	35°C
TCA	1,43 ± 0,03	1,19 ± 0,03	1,08 ± 0,01
p-Cl-TCA	5,00 ± 0,34	3,32 ± 0,25	3,22 ± 0,14

	ΔH°	ΔS°	ΔG°
	Kcal mol ⁻¹	u.e.	Kcal mol ⁻¹
TCA	-5,39	-17,3	-0,219
p-Cl-TCA	-7,85	-23,1	-0,946

lores da energia livre de Gibbs da reação, ΔG° , foram calculadas usando a equação 33.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_h \quad (33)$$

sendo que a entropia da reação ΔS° foi calculado usando a relação descrita na equação 34.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (34)$$

Os valores encontrados para os diferentes parâmetros termodinâmicos estão contidos na Tabela VI. Claramente pode ser observado que a introdução do cloro na posição para, favorece à formação do hidrato, o que é refletido num menor valor de energia livre de Gibbs para esta reação. O equilíbrio mais favorável para o derivado substituído em posição para é devido a uma maior mudança na entalpia da reação que é compensada parcialmente pela variação de entropia da reação.

Para a reação da *m*-NO₂-TCA, não foi possível determinar diretamente o valor de K_h com precisão, pois este composto está altamente hidratado e portanto o valor da absorptividade molar da mistura de equilíbrio é muito próximo do valor da absorptividade molar do hidrato puro. Isto indica que para esse composto o equilíbrio está fortemente deslocado para a forma hidratada, resultando portanto, ser impossível determinar com precisão o valor de $K_h = 67$ por métodos espectroscópicos. Uma estimativa de $K_h = 67$ pode ser feita a partir dos valores de σ^{32} de Hammett (*H*=0, *p*-Cl=0,23 e *m*-NO₂=0,71) e K_h (1,699 para TCA e 5,598 para a *p*-Cl-TCA).

O valor estimado é consistente com os lados experimentais, pois tem um erro de 2% na determinação das absorptivi-

dades molares resulta em um erro de 100% no valor da constante de equilíbrio. Ainda que a estimativa da constante de equilíbrio usando a equação de Hammett, pode não ser o melhor método para a sua determinação, não temos nenhuma outra maneira disponível para determiná-la experimentalmente.

As Tabelas VII à X contém os dados cinéticos observados para a reação da hidratação da TCA (Tabela VII), da p-Cl-TCA (Tabela VIII) e de m-NO₂-TCA (Tabelas IX e X). Usando os dados contidos nas tabelas VII até X foi possível calcular os valores de k_h e k_d para as diversas reações estudadas, usando as equações 29 e 30 anteriormente descritas e os valores de K_h contidas na Tabela VI. Os dados de k_h e k_d para a TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA estão contidos nas Tabelas XI até XVIII.

Os parâmetros de ativação para as reações de hidratação e desidratação foram calculados a partir dos dados de k_h e k_d em função da temperatura ($k_{obs} = k_h$ para a m-NO₂-TCA). A variação de $\ln k_h$ vs. $1/T$ ou $\ln k_d$ vs. $1/T$ foi linear em todos os casos (figura 11) sendo que os parâmetros de ativação calculados estão incluídos na Tabela XIX. Pode ser visto que os valores da entalpia de ativação para as reações de desidratação são consideravelmente maiores que para a reação de hidratação, enquanto que as entalpias de ativação são menos desfavoráveis para a reação de desidratação que para o processo inverso. A introdução de grupos que retiram elétrons do anel tornando mais eletropositivo o carbono carbonila, diminui o valor da entalpia de ativação para a reação de hidratação, um resultado esperado em termos da maior facilidade para a entrada da molécula de água. O valor da entalpia de ativação para a reação inversa são maiores para substituintes

TABELA VII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA O ATINGIMENTO DO EQUILÍBRIO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	k _{obs} x 10 ³ s ⁻¹		
	25°C	30°C	35°C
18,4	3,70	5,32	6,83
19,6	4,19	5,75	7,45
20,7	4,60	6,29	8,05
21,8	5,09	7,10	8,81
22,8	5,56	7,29	9,76
23,7	5,78	8,22	10,90
24,5	6,51	9,01	11,90
25,4	6,93	9,59	12,40
26,2	7,40	10,00	14,10
26,9	7,76	10,90	-
27,7	8,47	11,10	-

TABELA VIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA O ATINGIMENTO DO EQUILÍBRIO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-(p-CLORO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	k _{obs} x 10 ² s ⁻¹		
	25°C	30°C	35°C
18,4	1,43	1,87	2,42
19,6	1,58	2,04	2,60
20,7	1,80	2,37	2,84
21,8	1,89	2,63	3,04
22,8	2,07	2,65	3,39
23,7	2,33	2,75	3,49
24,6	2,46	3,09	3,83
25,4	2,68	3,24	3,91
26,2	2,87	3,49	4,01
27,0	2,96	3,58	4,43
27,7	3,18	3,98	-

TABELA IX - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA O ATINGIMENTO DO EQUILÍBRIO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	$k_{obs} \times 10^2 s^{-1}$	
	25°C	30°C
1,78	0,71	0,73
3,46	2,35	2,43
5,03	4,23	4,42
6,51	6,17	6,56
7,91	8,29	8,62
9,23	9,92	11,10
10,48	11,70	12,60
11,66	13,00	13,80
12,79	15,60	16,30
13,85	15,80	16,30

TABELA X - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA O ATINGIMENTO DO EQUILÍBRIO DE HIDRATAÇÃO DA 2,2,2,-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS.

[H ₂ O] , M	$k_{obs} \times 10^1 s^{-1}$
	35°C
2,13	0,11
4,10	0,30
5,93	0,60
7,64	0,88
9,23	1,08
10,72	1,24
12,12	1,51
13,43	1,69
14,66	1,93
15,83	2,08

TABELA XI - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO (k_n) da 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	$k_n \times 10^1 s^{-1}$		
	25°C	30°C	35°C
18,4	2,18	2,98	3,55
19,6	2,46	3,12	3,87
20,8	2,70	3,42	4,18
21,7	2,98	3,86	4,58
22,8	3,26	4,30	5,08
23,7	3,39	4,46	5,67
24,6	3,82	4,89	6,21
25,4	4,07	5,21	6,42
26,2	4,34	5,47	7,35
27,0	4,55	5,96	-
27,7	4,97	6,01	-

TABELA XII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO (k_d) DO HIDRATO DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	$k_d \times 10^3 s^{-1}$		
	25°C	30°C	35°C
18,4	1,53	2,43	3,27
19,6	1,73	2,62	3,57
20,8	1,90	2,87	3,86
21,7	2,10	3,24	4,22
22,8	2,30	3,61	4,68
23,7	2,38	3,75	5,23
24,6	2,68	4,11	5,72
25,4	2,87	4,37	5,92
26,2	3,05	4,59	6,78
27,0	3,20	5,01	-
27,7	3,49	5,05	-

TABELA XIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO (k_h) DA 2,2,2-TRICLORO(p-CLO-RO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS.

[H ₂ O] , M	$k_h \times 10^2 s^{-1}$		
	25°C	30°C	35°C
18,4	1,19	1,48	1,85
19,6	1,31	1,56	1,98
20,8	1,50	1,82	2,17
21,7	1,57	2,02	2,32
22,8	1,73	2,03	2,58
23,7	1,94	2,12	2,66
24,6	2,04	2,37	2,92
25,4	2,23	2,49	2,98
26,2	2,39	2,69	3,07
27,0	2,47	2,76	3,38

TABELA XIV - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO (k_d) DO HIDRATO DA 2,2,2-TRICLORO-(p-CLO-RO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	$K_d \times 10^3 s^{-1}$		
	25°C	30°C	35°C
18,4	2,39	4,34	5,73
19,6	2,64	4,74	6,16
20,7	3,01	5,49	6,74
21,8	3,16	6,09	7,22
22,8	3,47	6,13	8,04
23,7	3,89	6,38	8,27
24,6	4,11	7,16	9,08
25,4	4,48	7,50	9,27
26,2	4,79	8,10	9,52
27,0	4,98	8,31	10,50
27,7	5,24	9,21	-

TABELA XV - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO (k_h) DA 2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS

[H ₂ O] , M	$k_h \times 10^2 s^{-1}$	
	25°C	30°C
1,78	0,70	0,72
3,46	2,32	2,40
5,03	4,37	4,36
6,51	6,12	6,46
7,91	8,28	8,49
9,23	9,91	10,93
10,48	11,68	12,41
11,66	13,00	13,59
12,79	15,59	16,01

TABELA XVI - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO (k_h) DA 2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À 35°C (a)

[H ₂ O] , M	$k_h \times 10^2 s^{-1}$
2,13	1,04
4,10	2,99
5,93	5,92
7,54	8,68
9,23	10,64
10,72	12,21
12,12	14,87
13,43	16,65
14,66	19,02
15,83	20,49

(a) usando $k_h = 67$

TABELA XVII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO (k_d) DO HIDRATO DA 2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À DIFERENTES TEMPERATURAS (a)

[H ₂ O] , M	$k_d \times 10^3 s^{-1}$	
	25°C	30°C
1,78	0,11	0,11
3,46	0,35	0,35
5,03	0,65	0,65
6,51	0,91	0,96
7,91	1,21	1,26
9,23	1,46	1,63
10,48	1,72	1,85
11,66	1,91	2,09
12,79	2,30	2,39

TABELA XVIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO (k_d) DO HIDRATO DA 2,2,2-TRICLORO-(m-NITRO)-FENILETANONA EM MISTURA THF-H₂O, À 35°C.

[H ₂ O] , M	$k_d \times 10^3 s^{-1}$
2,13	0,16
4,10	0,45
5,93	0,88
7,64	1,29
9,23	1,59
10,72	1,82
12,12	2,20
13,43	2,49
14,66	2,84
15,83	3,06

(a) usando $k_h = 67$

TABELA XIX - PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO E DESIDRATAÇÃO DA w,w,w-TRICLOROACETOFENONA, p-CLORO-w,w,w-TRICLOROACETOFENONA e m-NITRO-w.w.w-TRICLOROACETOFENONA

PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO	TCA ^a		p-Cl-TCA ^b		m-NO ₂ -TCA ^c
	HIDRATAÇÃO	DESIDRATAÇÃO	HIDRATAÇÃO	DESIDRATAÇÃO	HIDRATAÇÃO
ΔH^\ddagger , kcal/mol	7,7	12,7	6,9	14,8	3,4
ΔS^\ddagger , u.e.	-44,7	-28,8	-43,8	-20,5	-51,6
ΔG^\ddagger , kcal/mol	21,0	21,9	20,08	20,89	18,81

a) H₂O = 19,6 M

b) H₂O = 19,6 M

c) H₂O = 10,5 M

aceptores de elétrons, um resultado esperado desde que a saída da água deve ser dificultada pela maior eletropositividade do carbono central quando o grupo cloro é introduzido como substituinte.

Gráficos de $\log k_h$ vs. $\log H_2O$ ou $\log k_d$ vs. $\log H_2O$ foram construídos, e em todos os casos mostram uma boa linearidade ($\rho > 0,99$), sendo que o coeficiente angular deste gráfico representa a ordem da reação com respeito a água (n_{H_2O}) para as reações de hidratação e desidratação. As Figuras 12, 13 e 14 ilustram os comportamentos típicos observados para a TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA respectivamente.

A Tabela XX contém os dados de n_{H_2O} para os diferentes sistemas estudados. É imediatamente óbvio analisando a Tabela XX que as ordens de reação para a hidratação e desidratação para um mesmo composto a uma mesma temperatura são idênticos. Este resultado parece ser o mais importante deste trabalho. De fato, os resultados de BELL¹³ que são a base do estado de transição cíclico amplamente aceito para hidratação de cetonas, indicam que a reação de hidratação é de terceira ordem com respeito a água, sendo que a desidratação do hidrato formado é de segunda ordem com respeito a água. É claro que os resultados experimentais discordam totalmente do mecanismo proposto por BELL. É importante salientar que BELL¹³ estudou a reação de hidratação da 1,3-dicloroacetona, que é um composto com muito menos impedimento estérico que as cetonas estudadas em nosso caso. Desde que a hidratação de 1,3-dicloroacetona, a constante de equilíbrio muda linearmente com a concentração de água é claro que k_h e k_d devem ser afetadas diretamente pela água. No estudo de cetonas aromáticas aqui descritas, TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA mostram um valor de

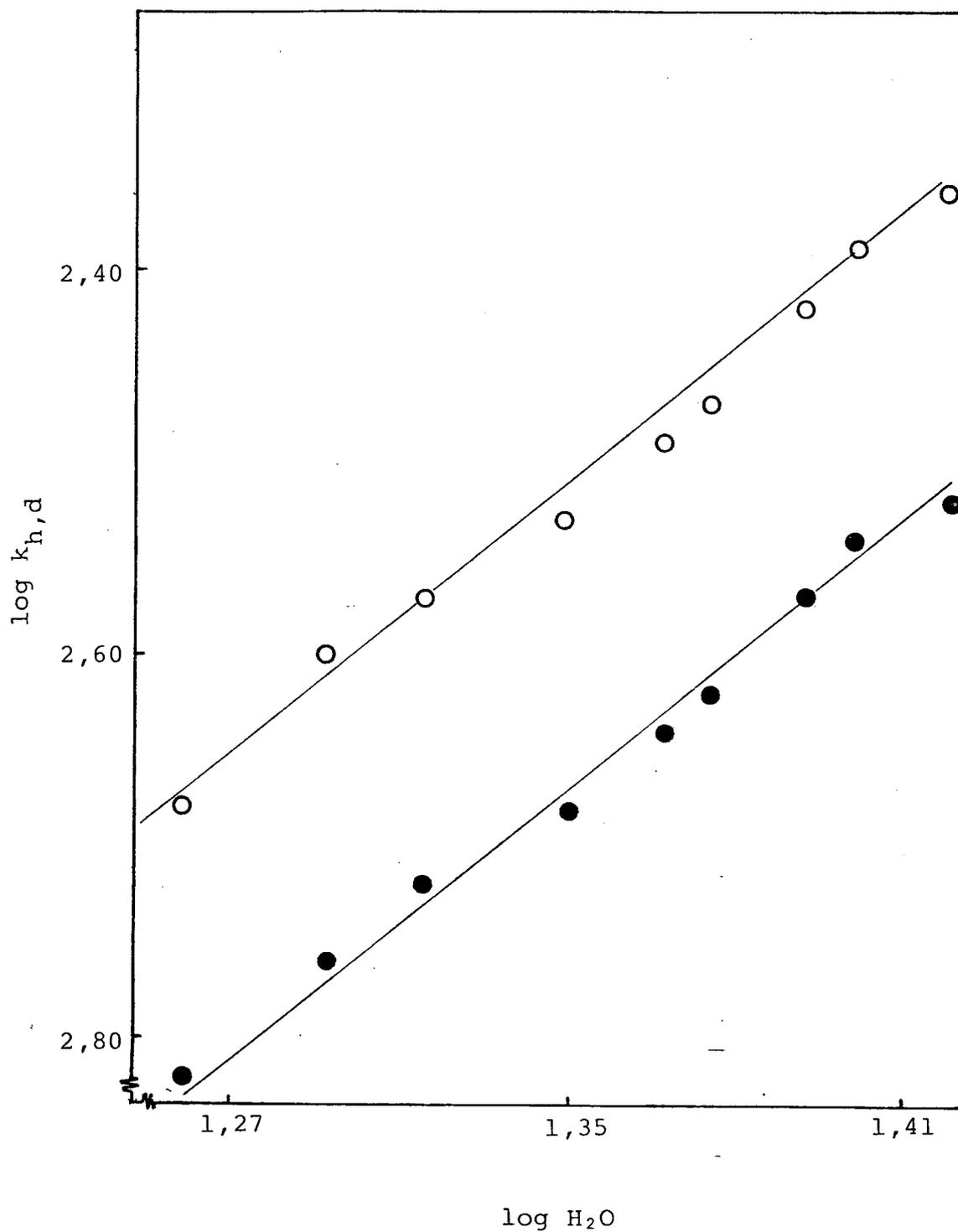


FIGURA 12 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁGUA PARA AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO (●) DA TCA E DESIDRATAÇÃO (O) DO HIDRATO FORMADO A PARTIR DA TCA À 25°C.

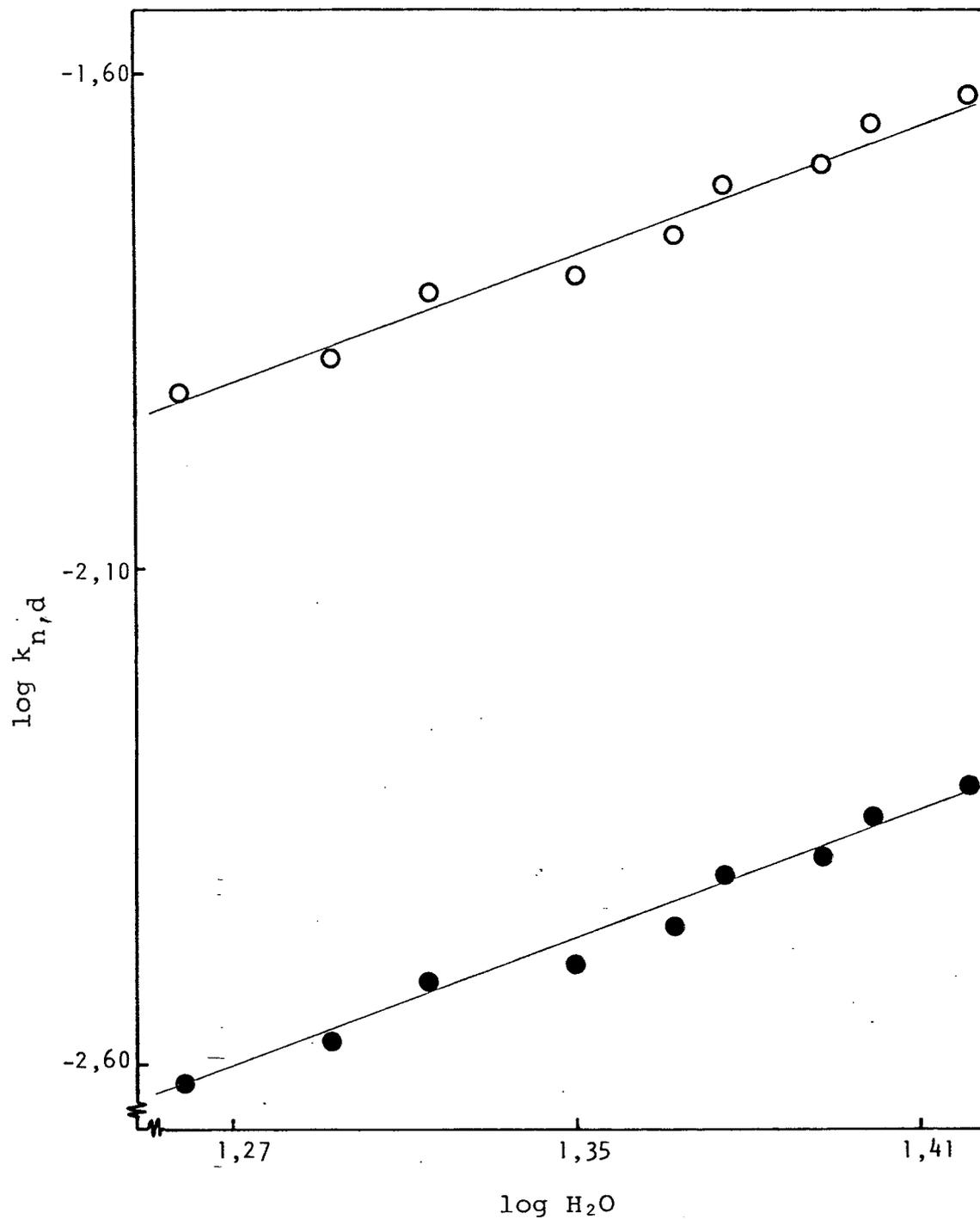


FIGURA 13 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RE-
LAÇÃO A ÁGUA PARA A REAÇÃO DE HIDRA-
TAÇÃO (●) DA p-Cl-TCA E DESIDRATAÇÃO
(O) DO HIDRATO FORMADO A PARTIR DA
p-Cl-TCA À 25°C.

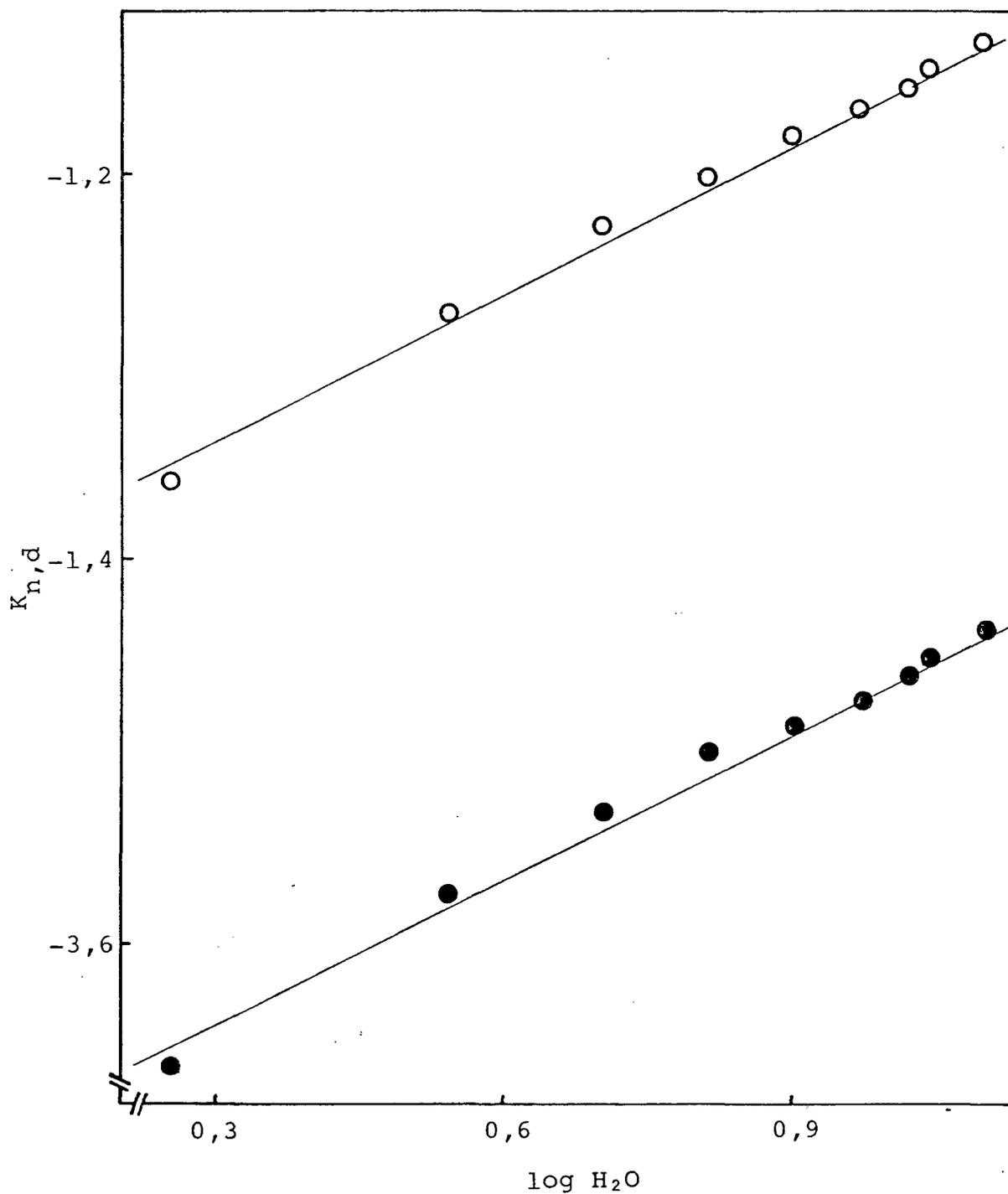


FIGURA 14 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁGUA PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO (●) da $m\text{-NO}_2\text{-TCA}$ E DE DESIDRATAÇÃO (○) DO HIDRATO FORMADO À PARTIR DA $m\text{-NO}_2\text{-TCA}$ À 25°C .

TABELA XX - ORDENS DE REAÇÃO COM RESPEITO À ÁGUA PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DAS DIFERENTES
 CETONAS E DESIDRATAÇÃO DOS HIDRATOS CORRESPONDENTES

	HIDRATAÇÃO n (H ₂ O)			DESIDRATAÇÃO n (H ₂ O)		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
TCA	1,94	1,87	2,00	1,95	1,83	2,00
p-Ol-TCA	1,89	1,68	1,57	1,93	1,70	1,55
m-NO ₂ -TCA	1,54	1,47	1,55	1,53	1,47	1,55

k_h que não depende da fração molar da água, sendo constante em toda faixa estudada dentro das margens de erro experimental, resultado que sugere que k_h e k_d são afetados de forma semelhantes pela água.

Um possível esquema mecanístico da reação que seja consistente com os dados experimentais, requer que o estado de transição esteja mais próximo dos reagentes do que de produtos, considerando a grande diferença em entalpias de ativação para as reações de hidratação e desidratação. A Figura 15 mostra um possível caminho para a reação que é consistente com os dados experimentais.

Na reação de desidratação, dois estados de transição energeticamente equivalentes que equivalem ao ataque lado do plano que contém a carbonila. Somente duas moléculas de água pode participar ativamente no estado de transição no processo de transferência de prótons, sendo que a outra é praticamente incorporada à esfera do solvente a medida que o estado de transição é atingido. Porém no estado inicial as duas moléculas de água, através da formação de pontes de hidrogênio podem desestabilizar o hidrato formado.

Na reação de hidratação, sempre duas moléculas de água participam ativamente da reação, sendo a terceira parte da camada de solvatação.

O esquema apresentado indica que dois prótons estão sendo formalmente transferidos no estado de transição. Um dado é consistente com o efeito isotópico, o qual usando a técnica de inventário de prótons indica que dois sítios de hidrogênio participam no estado de transição³³.

Assim, os resultados obtidos, indicam que o mecanismo de hidratação de cetonas aromáticas é aparentemente di-

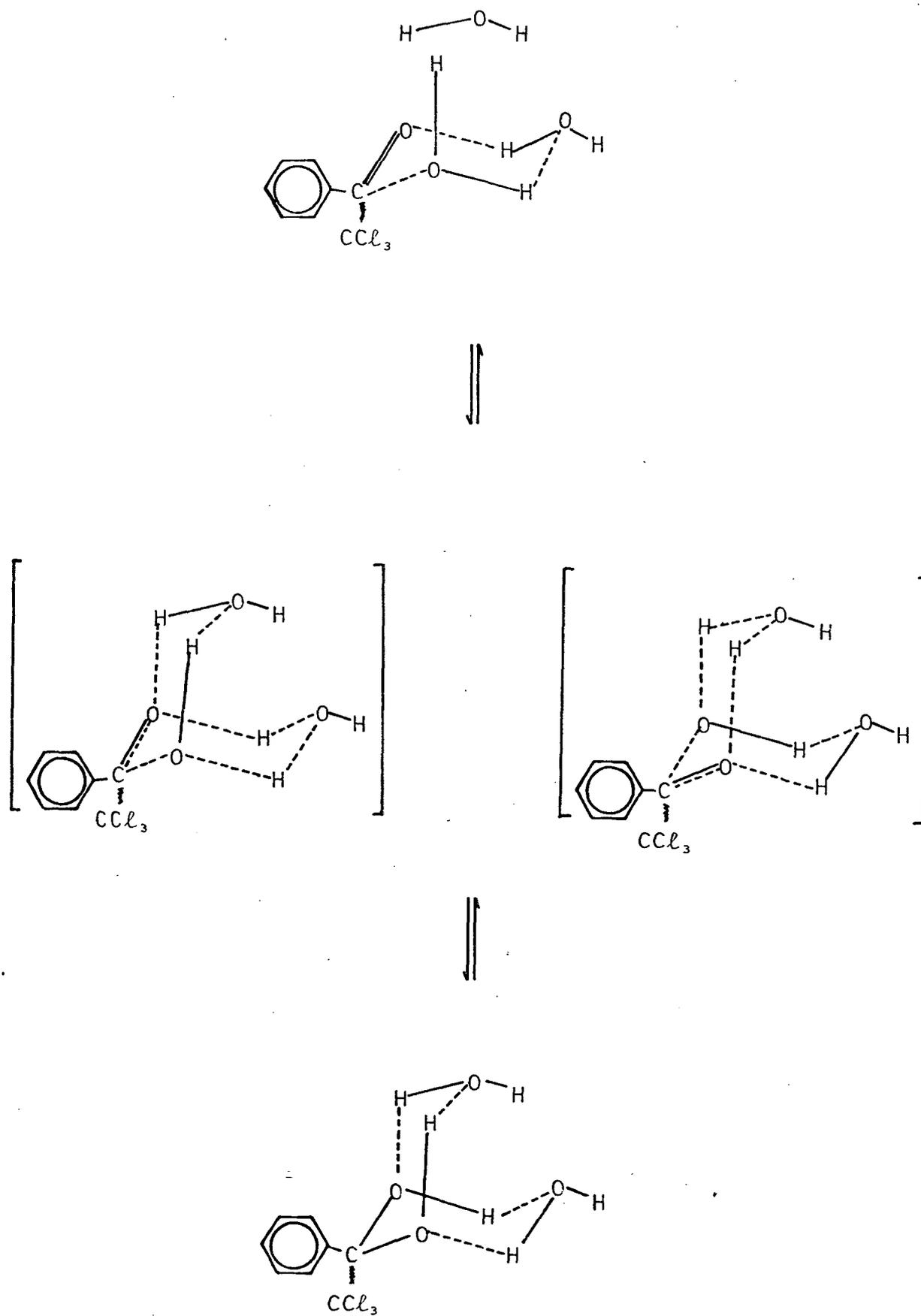


FIGURA 15 - POSSÍVEL ROTA PARA A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DAS CETONAS AROMÁTICAS ESTUDADAS.

ferente daquele proposto para cetonas alifáticas. Cremos que este estudo deveria ser estendido a outros substituintes no anel para verificar a generalidade dos resultados obtidos, e ao mesmo tempo estudar a hidratação de trifluoracetofenonas para comparar os mecanismo com uma maior variedade de cetonas aromáticas.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

1. Os compostos 2,2,2-tricloro-1-feniletanona, 2,2,2-tricloro-(p-cloro)-feniletanona e 2,2,2-tricloro-(m-nitro)-feniletanona hidratam-se reversivelmente em mistura THF-água.

2. As constantes de equilíbrio K_h para o equilíbrio de hidratação reversível das cetonas estudadas obedecem à seguinte ordem $K_h \text{ m-NO}_2\text{-TCA} > K_h \text{ p-Cl-TCA} > K_h \text{ TCA}$. Esta ordem está diretamente associado aos efeitos indutivo e mesomérico dos grupos NO_2 , Cl e H do anel aromático.

3. Não foi observado variação nas constantes de equilíbrio K_h para os compostos TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA para as várias concentrações de água estudadas.

4. O efeito de substituinte sobre a constante de equilíbrio K_h , resulta de um maior efeito sobre as constantes de hidratação (k_h) do que sobre a constante de desidratação (k_d).

5. Os gráfico $\log k_n$ (ou $\log k_d$) vs. $\log \text{H}_2\text{O}$ para as reações de hidratação indicam que a ordem de reação com respeito a água, é igual para as duas reações.

6. O presente estudo propõe um estado de transição no qual, dois prótons estão sendo formalmente transferidos no estado de transição.

BIBLIOGRAFIA

1. HERTWIG, K.V. Manual de Herbicidas Desfolhantes e Fitorreguladores. Ed. Agronômica Ceres Ltda., São Paulo, 1977.
2. DIEGO, J.S. Intoxicaciones Producidas por Pesticidas. Ministério da Agricultura, Madrid, 1977.
3. CHAVES, M.C. Tecnologia Moderna para a Agricultura. Gráfica Editora Arte Moderna Ltda., Rio de Janeiro, 1973.
4. ROSEN, A.A. Organic Pesticides in Environment. Robert F. Gould, Ed., 1970.
5. CAVERO, E.S.; GUERRA, M.S. & SILVEIRA, C.P.D. Manual de Inseticidas e Acaricidas: Aspectos Toxicológicos. Ed. Aimara Ltda. Pelotas, 1967.
6. MARCH, J. Advanced Organic Chemistry - Reactions Mechanisms and Structure. 2nd Ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltda, Tokio, 1968.
7. HINE, J. Physical Chemistry. 2nd Ed. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1970.
8. BELL, R.P. The Reversible Hydration of Carbonyl Compounds. Advances in Physical Organic Chemistry, vol. 4, Academic Press Inc., London, 1966.

9. McDONALD, R.S.; TEO, K.C. & STUART, R. Trifluormethyl Ketone Hydration, Substituent Effects of Amino-groups and the Hydration Properties of Aqueous Dimethyl Sulfoxide. J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 297 (1983).
10. POCKER, Y. & MEANY, J.E. The Catalytic Versatility of Carbonic Anhydrase from Erythrocytes. The Enzyme-Catalyzed Hydration of Acetaldehyde. J. Am. Chem. Soc., 87, 1809 (1965).
11. BELL, R.P. The Proton in Chemistry. 2nd Ed. Methuen & Company Ltd, London, 1973.
12. FRANKS, F. Water - A Comprehensive Treatise. Vol. 6, Plenum Press, New York and London, 1979.
13. BELL, R.P.; MILLINGTON, F.R.S. & PINK, J.M. Kinetics of the Reversible Hydration of 1,3-Dichloroacetone in Dioxan and Acetonitrile Solution. Proc. Roy. Soc. A 303 1-16 (1968).
14. BELL, R.P.; HIGGINSON, W.C.E. The Catalyzed Dihydration of Acetaldehyde Hydrate and the Effect of Structure on the Velocity of Protolytic Reactions. Proc. Roy. Soc. A 197, 141 (1949).
15. DARCK, M.R.J. Solutions and Solubilities. Pt2. In: Techniques of Chemistry, vol. III. New York, Wiley, 1976.

16. LOWRY, T.H. & RICHARDSON, K.S. Mechanism and Theory in Organic Chemistry. Harper e Row Publishers. New York , 1976.
17. PARKER, A.J. The effects of Solution on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. Rev. Chem. Soc., 16, 163 (1962).
18. GRUNWALD, E. & WINSTEIN, S. The Correlation of Solvolyses Rates. L.Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
19. KOSOWER, E.M. An Introduction to Physical Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
20. MASTROIANNI, M.J.; PIKAL, M. & LINDENBAUN, S. Effect of Dimethyl Sulfoxide, Urea, Granidine Hydrochloride, and Sodium Chlorid on Hydrofobic Interactions Heats of Dilution of Tetrabutylammonium Bromide and Lithium Bromide in Mixed Aqueous Solvent Systems. J. Phys., 76, 3050 (1972).
21. PARKER, A.J. Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem. Rev., 69, 1 (1969).
22. WINSTEIN, S. & FAINBERG, H. Correlation of Solvolysis Rates. Solvent Effects on Entalpy and Entropy of Activation for Solvolysis of t-Butyl Chloride. J.Am. Chem. Soc., 79, 5937 (1957).

23. HYNE, J.B. & ROBERTSON, R.E. An Interpretation of Activation Energies of Solvolysis Methyl Benzenesulphonate in Mixed Hydroxilic Solvents. *Can. J. Chem.*, 34, 931 (1956).
24. ENGBERSEN, J.F.J. & EGBERTS, B.F. Water Structure and Its Kinetic Effects on The Neutral Hydrolysis of Two Activated Esters. *J.A. Chem. Soc.*, 79, 1563 (1957).
25. VOGUEL, A.I. Química Orgânica Avançada. Análise Orgânica Qualitativa. vol. I, pg. 201, Ao livro Técnico S.A. , Rio de Janeiro, 1977.
26. COHEN, S.G.; WOLOSINSKI, H.T. & SCHEUER, P.J. 1-Phenyl-1,2-difluoro-2-chloroethylene and Phenyltrichloroethylene . *J. Am. Soc.*, 72, 3952 (1950).
27. ORGANIC SYNTHESIS (collective). vol. I, p.109/113. New York. John Willey, 1941.
28. ORGANIC SYNTHESIS. vol. 10, p. 74/77. New York. John Willey, 1930.
29. WEICHET, J.; HODROVA, J. Nitroderivates of 1-phenyl and 1-(p-chlorophenyl) 2,2,2-trichloroethanol. *Chem. Listy.*, 50, 913 (1956).
30. ZAMPIRON, E.A. Hidratação de 2,2-dicloro-1-ariletanonas . Florianópolis, 1983 (tese de Mestrado em Ciências -

UFSC).

31. VIANNA, J.F. Hidratação e Decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona e da w,w,w-dicloroacetofenona. (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC). Florianópolis, 1982.
32. JOHNSON, C.D. The Hammett Equation. London, Cambridge University Press, 1973.
33. TANAKA, A.S. Reações de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e derivados. Efeito isotópico e degradação alcalina. (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC). Florianópolis, 1983.