

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

HIDRATAÇÃO DE 2,2-DICLORO-1-ARILETANONAS

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

EDUARDO ANTÔNIO ZAMPIRON

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JANEIRO - 1984

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

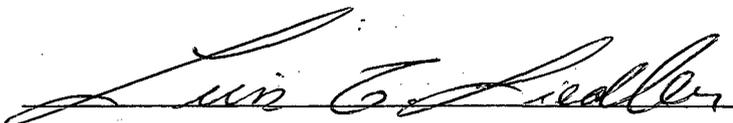
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

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



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.

ORIENTADOR



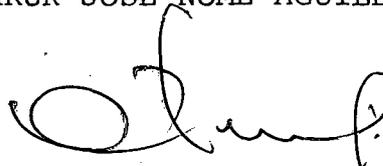
Prof. LUIS TAYLOR SILVEIRA SIEDLER, Ph.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.



Prof. CÉSAR ZUCCO, Ph.D.



Prof. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor FARUK JOSÉ NOME AGUILERA pela sua orientação neste trabalho.
- Aos professores do Departamento de Química por proporcionar um bom ambiente de trabalho.
- Aos professores CÉSAR ZUCCO e MARCOS CAROLI REZENDE pelo auxílio no decorrer do trabalho.
- Aos colegas de grupo e, de uma maneira especial, ao ALOÍSIO S. TANAKA e MAURO BALDEZ DA SILVA.
- A UFSC, CAPES, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.
- E a todos os que, de algum modo, contribuíram, sinceros agradecimentos.

À Eliana pelo seu apoio e
compreensão

RESUMO

A hidratação reversível da síntese da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona, 2,2-dicloro-1-feniletanona, da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona, e da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona foi estudada em misturas de hidratação de THF-água.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem nos levam a sugerir, que a ordem com respeito a água muda com a mudança na concentração da água.

As constantes de equilíbrio aumentam com o aumento da constante dos substituintes (σ).

Para a reação de hidratação ρ é positivo ($\rho=1,59$) e para a desidratação ρ é negativa ($\rho = -0,026$).

No estudo do efeito isotópico foram determinados os valores das constantes de equilíbrio e constantes de velocidades de hidratação e desidratação em misturas de $H_2O - D_2O$, com estes dados experimentais e, usando a técnica do inventário de prótons, sugere-se um estado de transição onde participam infinitos prótons.

As constantes de hidratação e desidratação na catálise específica pelo LCL sugere que a transferência de prótons ocorre através de um pré-equilíbrio inicial.

A B S T R A C T

The reversible hydration of 2,2-dichloro-1-(o-methylphenyl)ethanone, 2,2-dichloro-1-phenylethanone, 2,2-dichloro-1-(p-bromophenyl)ethanone and 2,2-dichloro-1-(m-nitrophenyl)ethanone has been studied in mixtures of THF/H₂O.

The pseudo-first order rate constants lead to conclusion that the order of the reaction with respect to the water changes with water concentration.

The equilibrium constants followed the Hammett relationship and increase with electron-attractive substituent power. The hydration and dehydration show $\rho = 1,59$ and $\rho = 0,026$ respectively.

Isotope effects were studied both hydration and dehydration in mixtures of H₂O-D₂O. By using the Proton Inventory Technique it was found that several protons are participating in the Transition State.

The catalytic rate constants for hydration and dehydration by LCl (L = H and D) suggest that proton transfer occurs through an initial pre-equilibrium.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	1
1.2. Pesticidas	1
1.3. Grupo Carbonila	3
1.4. Reações do grupo Carbonila	4
1.4.1. Adição de nucleófilos	4
1.4.1.1. Adição de Água	5
1.4.1.2. Catálise pela água	5
1.4.1.3. Catálise ácida geral	7
1.4.1.4. Catálise básica geral	8
1.5. Decomposição das Acetofenonas	9
1.6. Efeito do Substituente	9
1.7. Isomerismo Rotacional	13
1.8. Efeito do Solvente	14
1.9. Efeito isotópico	19
1.9.1. Efeito isotópico cinético do deutério.	20
1.9.2. Efeito isotópico cinético do solvente	23
1.9.3. Efeito isotópico do solvente em misturas de H ₂ O-D ₂ O: A técnica do inventário de pró ton	29

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL	33
2.1. Equipamentos	33
2.2. Síntese das 2,2-dicloro-1-ariletanonas	33

2.2.1 - Síntese da 2,2-dicloro-1-feniletano- na (DCA)	33
2.2.2 - Síntese da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofe- nil)etanona (m-NO ₂ DCA)	34
2.2.3 - Síntese de 2,2-dicloro-1-(p-metilfe- nil)etanona (p-CH ₃ -DCA)	37
2.2.4 - Síntese da 2,2-dicloro-1-(p-bromofe- nil)etanona (p-Br-DCA)	40
2.3. Reagentes e solventes	43
2.4. Técnicas empregadas	43
2.5. Estudo cinético	46

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1. Hidratação de 2,2-dicloro-1-ariletanonas em misturas de THF-água	48
3.2. Inventário de prótons em misturas de H ₂ O-D ₂ O .	59
3.3. Efeito isotópico na catálise ácida específica.	79

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÃO	90
------------------------	----

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	91
------------------------------------	----

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Constante do substituinte para grupos comuns..	11
TABELA II	- Misturas de soluções aquosas	17
TABELA III	- Algumas propriedades físicas da água deuterada e da água comum.....	25
TABELA IV	- Fator de fracionamento isotópico relativo à água.....	27
TABELA V	- Valores da absorvidade molar (a_M) de 2,2-dicloro-1-ariletanonas e compostos análogos.....	51
TABELA VI	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em misturas de THF-água a 25°C.....	53
TABELA VII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-feniletanona em misturas de THF-água a 25°C.....	53
TABELA VIII	- Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em misturas de THF-água a 25°C.....	54
TABELA IX	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em misturas de THF-água a 25°C.....	54
TABELA X	- Constantes de equilíbrio e constantes de velocidade de primeira ordem para a hidratação (k_h) e desidratação (k_d) de 2,2-dicloro-1-ariletano	

	nas em água a 25°C.....	57
TABELA XI	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil); 2,2-dicloro-1-fenil; 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil) e 2,2-dicloro-(m-nitrofenil)etanona em misturas de H ₂ O-D ₂ O a 25°C..	60
TABELA XII	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em misturas H ₂ O-D ₂ O a 25°C.....	63
TABELA XIII	- Constante de equilíbrio, constante de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2,-dicloro-1- feniletanona em misturas de H ₂ O-D ₂ O a 25°C.....	64
TABELA XIV	- Constante de equilíbrio, constante de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em misturas de H ₂ O-D ₂ O a 25°C.....	65
TABELA XV	- Constantes de equilíbrio, constante de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em misturas de H ₂ O-D ₂ O a 25°C.....	66
TABELA XVI	- Efeitos isotópicos globais e fatores de fracionamento do estado de transição para diferentes números de prótons. (s = N° de prótons).....	72
TABELA XVII	- Constante de velocidade de hidratação e desidratação de 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em presença de HCl a 25°C.....	80

- TABELA XVIII - Constantes de velocidades de hidratação e de desidratação da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona na presença de DC1 a 25°C..... 81
- TABELA XIX - Constantes de velocidades de hidratação e de desidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona na presença de HCl a 25°C..... 82
- TABELA XX - Constantes de velocidades de hidratação e de desidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona na presença de DC1 a 25°C..... 83
- TABELA XXI - Constantes de segunda ordem para a catálise ácida específica, e efeitos isotópicos nas reações de hidratação e desidratação de 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil) e 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em presença de LC1 (L=H ou D) a 25°C..... 89

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Diferença de energia no ponto zero entre as ligações..... 22
- FIGURA 2 - As diferenças de energia no ponto zero podem corresponder às diferenças de velocidades para a formação dos produtos..... 22
- FIGURA 3 - Curvas hipotéticas de $h_n(n)$ vs. n_{D_2O} 32
- FIGURA 4 - Espéctro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-feniletanona em $CDCl_3$ 35
- FIGURA 5 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-feniletanona em THF (—) e em H_2O (----) depois de atingir o equilíbrio de hidratação a $25^\circ C$ 36
- FIGURA 6 - Espéctro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em $CDCl_3$.. 38
- FIGURA 7 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em THF (—) e em H_2O depois de atingir o equilíbrio de hidratação (----) a $25^\circ C$ 39
- FIGURA 8 - Espéctro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em $CDCl_3$.. 41
- FIGURA 9 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em THF (—) e em H_2O depois de atingir o equilíbrio de hidratação (----) a $25^\circ C$ 42
- FIGURA 10 - Espéctro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em $CDCl_3$.. 44

- FIGURA 11 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em THF (—) e em H₂O depois de atingir o euilíbrio de hidratação (----) a 25°C..... 45
- FIGURA 12 - Variação do logarítmo da constante de velocidade observada em função do logarítmo da concentração de água para 2,2-dicloro-1-(p-bromo) (●), 2,2-dicloro-1-(m-nitro) (□), 2,2-dicloro-1-(p-bromo) (○) e 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona; (■). 55
- FIGURA 13 - Variação do logarítmo da constante de velocidade de hidratação (○), desidratação (△) e da constante de equilíbrio (□) em função da constante do substituinte..... 58
- FIGURA 14 - Variação do logarítmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da fração molar do deutério. INVENTÁRIO DE PRÓTONS para a reação de hidratação de 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona (○) e 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona (●) em misturas de H₂O-D₂O a 25°C..... 61
- FIGURA 15 - Variação do logarítmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da fração molar do deutério. INVENTÁRIO DE PRÓTONS para a reação de hidratação de 2,2-dicloro-1-feniletanona (○) e 2,2-dicloro-1-(p-bromo)etanona (●) em misturas de H₂O-D₂O a 25°C..... 62
- FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em função da fração molar D₂O. As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butjer para diferen-

tes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a 25°C..... 67

FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-feniletanona em função da fração molar de D₂O. As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a 25°C..... 68

FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em função da fração molar de D₂O. As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a 25°C..... 69

FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em função da fração molar de D₂O. As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a 25°C..... 70

FIGURA 20 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona a 25°C... 74

FIGURA 21 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-feniletanona a 25°C..... 75

- FIGURA 22 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona a 25°C... 76
- FIGURA 23 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona a 25°C... 77
- FIGURA 24 - Constantes de velocidade de hidratação (○) e desidratação (△) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em HCL a 25°C..... 84
- FIGURA 25 - Constantes de velocidades de hidratação (○) e desidratação (△) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em DC1 a 25°C..... 85
- FIGURA 26 - Constantes de velocidades de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em HCl a 25°C..... 86
- FIGURA 27 - Constantes de velocidade de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em DC1 a 25°C..... 87

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo elucidar o mecanismo da reação de 2,2-dicloro-1-ariletanonas.

Para isto foram estudadas a ordem da reação em relação a água e a estrutura do estado de transição através da técnica de inventário de próton. Nosso interesse no estudo destes compostos está fundamentado no seu possível uso como pesticidas.

Para melhor entender os resultados de nosso trabalho apresentaremos a seguir uma breve introdução sobre:

- Pesticidas
- Hidratação de cetonas
- Efeitos do substituinte
- Efeito isotópico

1.2. PESTICIDAS

A luta contra os inimigos dos cultivos nos últimos anos se converteu em uma imperiosa necessidade. O consumidor está cada dia mais exigente quanto a qualidade, por outro lado, chega a ser absolutamente necessário que o cultivador obtenha a produção máxima da sua área de cultivo. Neste caso o cultivador deve contar em caráter obrigatório, com meios adequados para combater todos os inimigos de sua produção.¹

É de suma importância que sejam controladas as pestes que destroem as colheitas, os animais e até o próprio homem. As ferramentas disponíveis para o combate às pragas são os

pesticidas e estes compreendem:

- Inseticidas que são empregados para destruir os insetos.
- Fungicidas (anticriptogânicos) que são empregados contra as doenças criptogâmicas.
- Herbicidas que são empregadas contra as ervas daninhas.
- Rodenticidas que são empregadas contra os roedores.
- Nematicidas que são empregados para combater os nemáticos.²

Em primeiro lugar o produtor deve conhecer a natureza do inimigo que irá combater, para a aplicação do pesticida adequado.¹

Em alguns casos não existe um tratamento específico, então será necessário seguir métodos indiretos de defesa, por exemplo, técnicas especiais de cultivo.¹

Muitas vezes utiliza-se uma mistura de pesticidas para mais de uma utilidade ou para casos especiais de pragas. Mas isto pode gerar problemas maiores para o homem devido seus males.²

A utilização de pesticidas químicos é vital para a produção de alimentos. Embora sendo de uma utilidade muito grande eles apresentam muitos problemas quanto a sua aplicação, comercialização e transporte. A cada ano vem crescendo o número de acidentes, muitos fatais,³ visto que no Brasil ainda se utilizam do pesticidas que em outros países são rigorosamente proibidos. O governo deveria preocupar-se mais, introduzindo uma política de fiscalização rigorosa além de medidas de segurança mais eficazes, partindo da fabricação até o momento da aplicação, deste modo certamente teríamos um número menor de vítimas e cons

sequentemente uma maior produção, isto em inúmeros casos a produção é afetada em virtude da má aplicação do pesticida.⁴

Além do problema de intoxicação direta, existe a indireta causada pelos resíduos que permanecem nos alimentos acima dos limites permissíveis.³

Investimentos estão sendo feitos em todo o mundo em busca de pesticidas com baixo grau de toxidez, que não possuam efeitos residual ou que seja o menor possível.

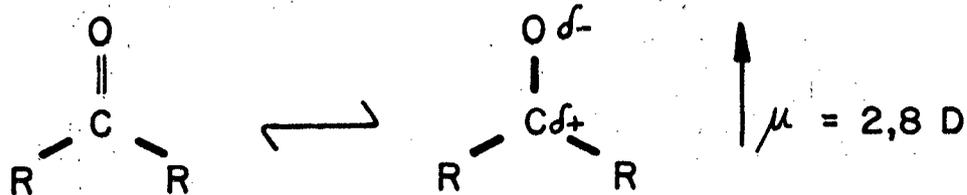
Analisando algumas características das acetofenonas como:

- Certas acetofenonas cloradas não apresentam efeito residual no solo quando tratados com 2-4g/ha.⁵
- A decomposição de alguns pesticidas clorofosforados, que são altamente tóxicos, geram acetofenonas cloradas que são menos tóxicas.^{6,7,8}
- Compostos antitubérculos foram preparados a partir da acetofenona.⁹
- Acetofenonas cloradas foram utilizadas com sucesso no combate à várias espécies de moscas, incluindo as domésticas.¹⁰
- Acetofenonas do tipo 2,2,2,2'-diclorobromo-; 2,2'-clorobromo-; 2,2,2-tricloro-; 2,2,2,3'-tetracloro-; e o-hidroxi-2,2-dicloroacetofenona têm sido usadas no combate a pragas do tomate, do trigo e da mostarda.¹¹

Parece-nos interessante estudar em mais detalhe a química das 2,2-dicloro-1-ariletanonas (2,2-dicloro acetofenona (DCA)).

1.3. GRUPO CARBONILA¹²

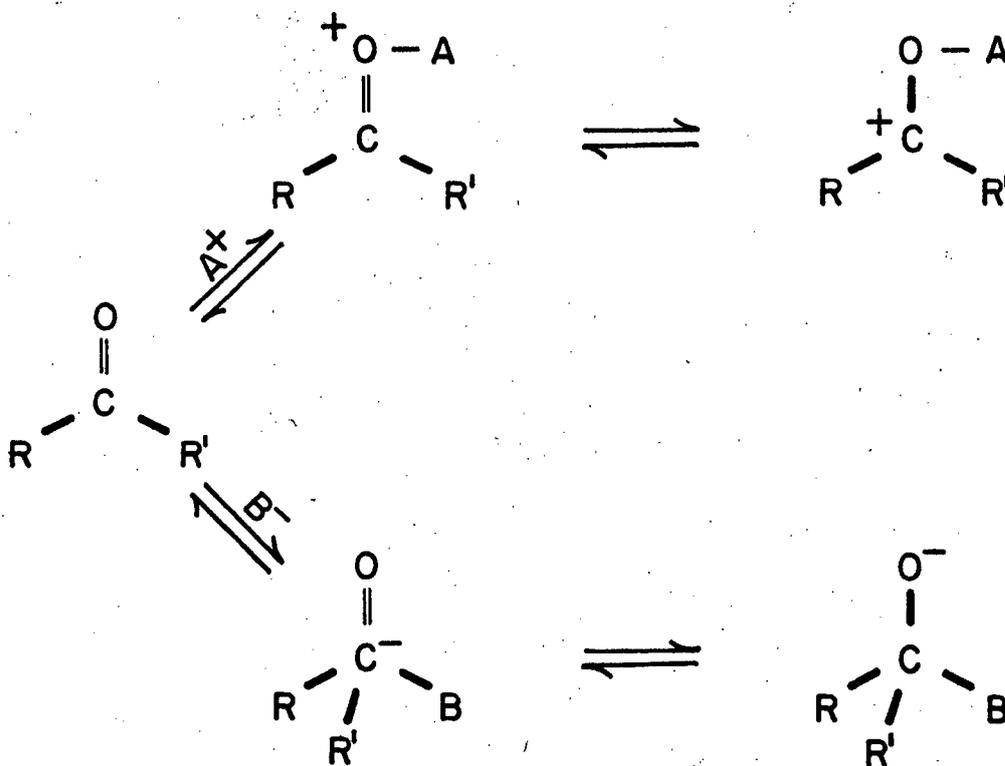
A ligação apresenta um momento dipolar alto (equação 1), igual a 2,8D.



para R=H $\mu = 2,3 \text{ D}$

Equação 1

Assim, moléculas ou átomos deficientes de elétrons (A^+) devem ligar-se mais facilmente ao oxigênio, enquanto os doadores de elétrons (B^-) deverão ligar-se ao carbono. (equação 2)



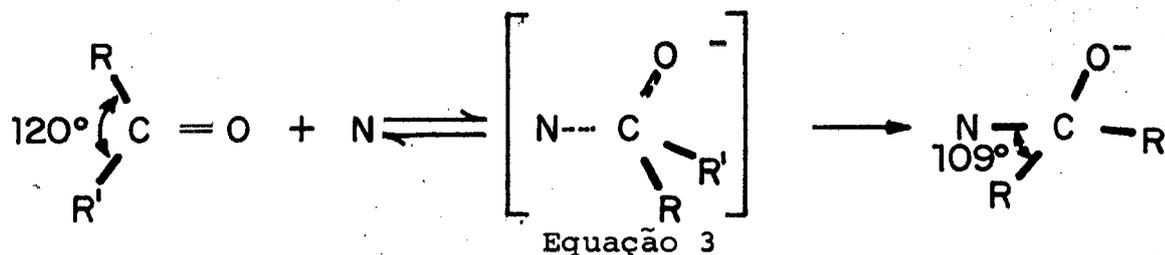
Equação 2

Com isto podemos prever inúmeras reações que esta função pode realizar.

1.4. Reações do grupo carbonila^{14,15,17}

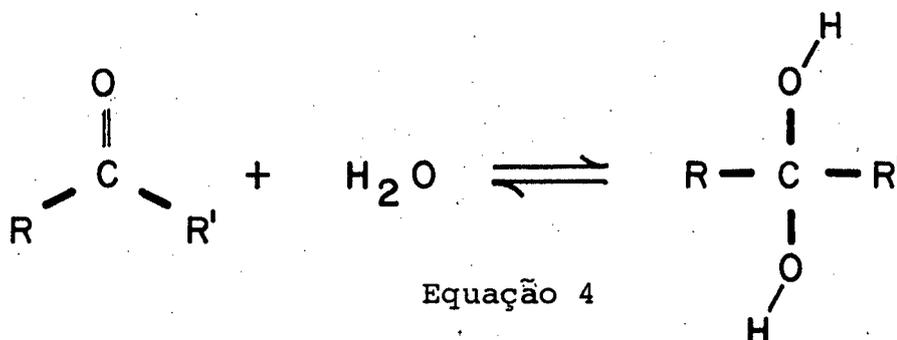
1.4.1. Adição de nucleófilos (N)

Estas adições são reversíveis, a posição do equilíbrio depende da característica do nucleófilo, do efeito indutivo, da estabilização por ressonância do grupo carbonila. O fator estérico pode também influenciar (equação 3),



1.4.1.1. Adição de água^{14,16}

Na presença da água ocorre hidratação do grupo carbonila, formando-se hidratos ou gem-dióis¹⁴ (equação 4).

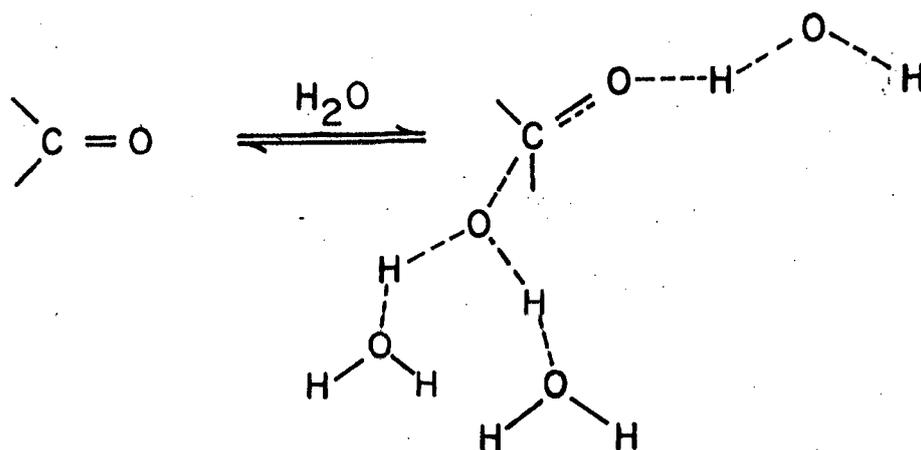
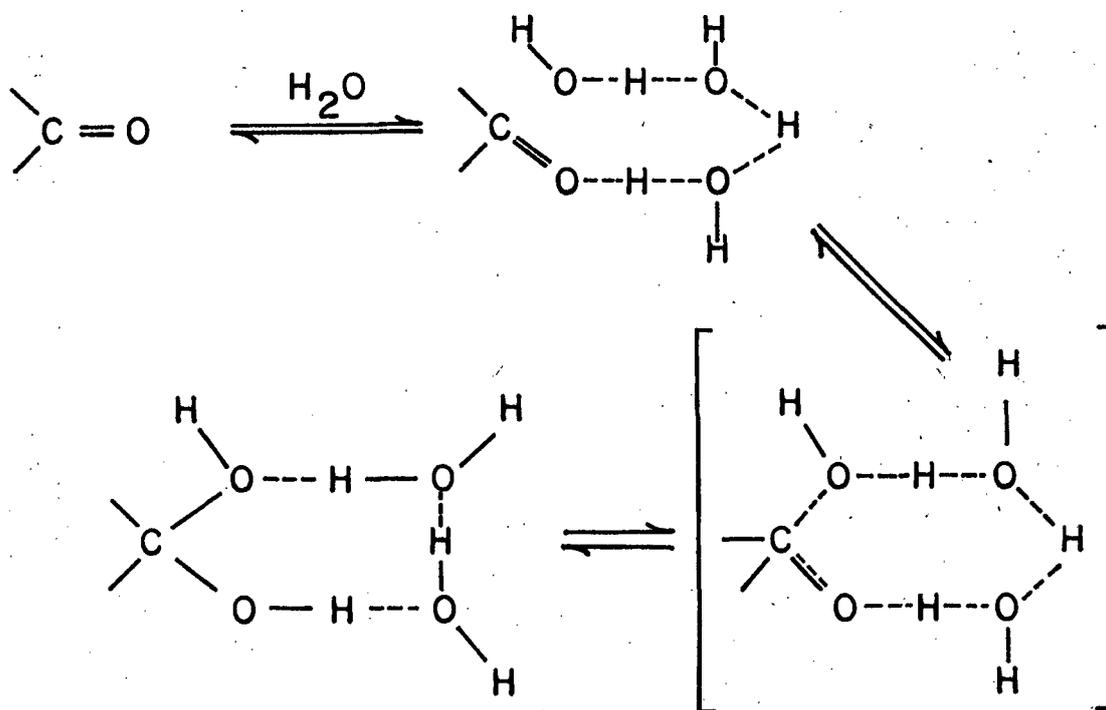


Para cetonas e arilaldeídos as constantes de equilíbrio, em geral, são muito menores que a unidade¹⁵ normalmente muito rápidas.

A hidratação depende da natureza da carbonila e pode ser catalisada por água, ácidos e bases.

1.4.1.2. Catálise pela água.^{16,17,18}

A hidratação catalisada pela água pode ocorrer através de vários caminhos, alguns são mostrados nas equações 5 e 6.

Equação 5¹⁷Equação 6^{23, 24}

A equação (5) mostra o mecanismo proposto por Jenks¹⁷ sendo que as moléculas de água não formam uma estrutura cíclica.

Por outro lado a equação (6) proposto por Bell e colaboradores inclui 3 moléculas de água na reação da hidratação e 2 moléculas de água na reação de desidratação^{23,24}. O estado de transição proposto por Bell para a hidratação é de natureza cíclica e per

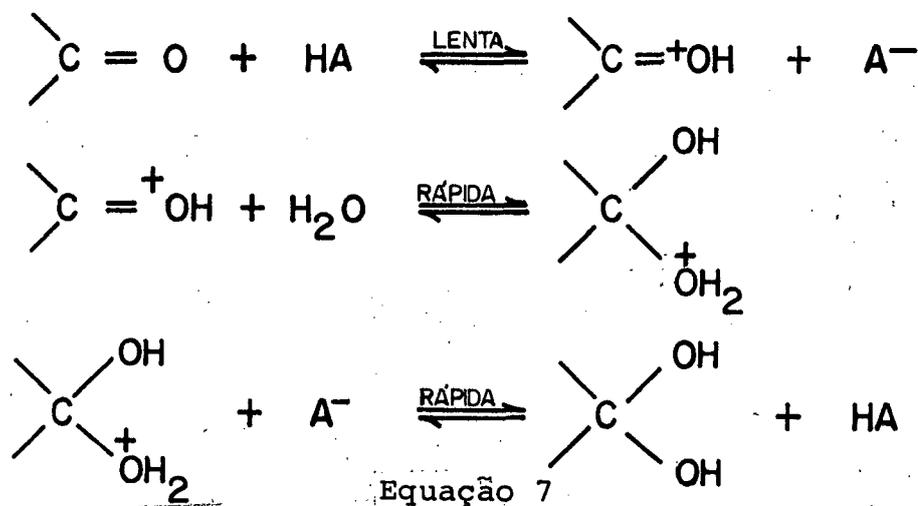
feitamente de acordo com o princípio de reversibilidade microscópica.

Para cetonas cíclicas o equilíbrio está deslocado para a forma hidratada devido a tensão do anel.^{21,22}

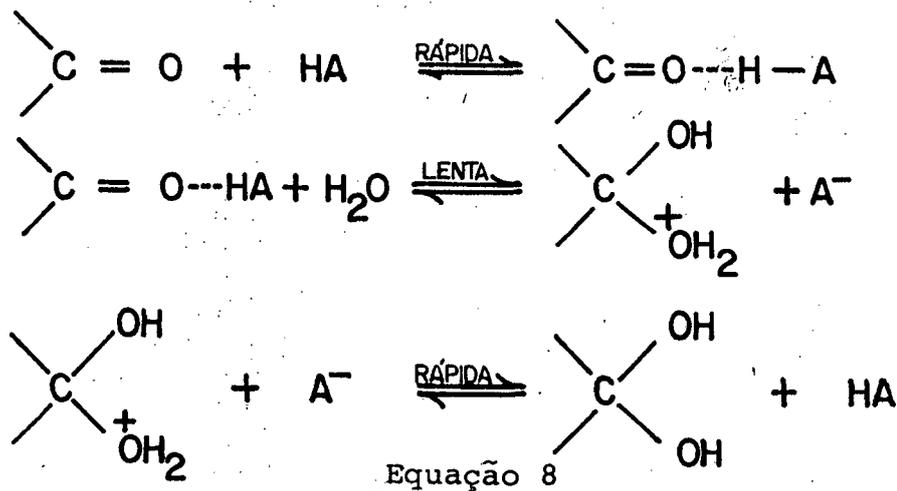
1.4.1.1.3. Catálise ácida geral.^{15,16,18}

A primeira etapa corresponde a protonação no oxigênio, seguido de ataque pela água no carbono carbonílico.

A última etapa corresponde a uma reação de transferência de prótons que regenera o ácido (equação 7).

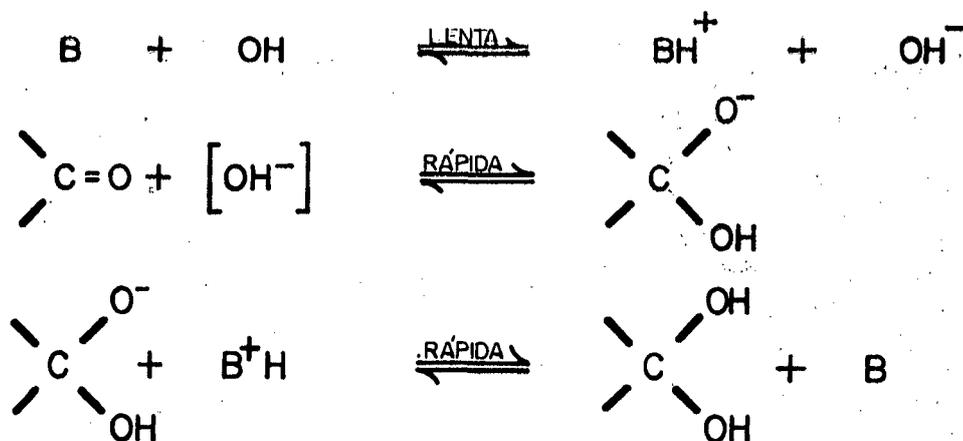


Um mecanismo alternativo é possível considerando uma pré-associação inicial seguido de transferência de próton¹⁵ simultânea com ataque nucleofílico pela água (equação 8), a última etapa corresponde novamente a regeneração do catalisador.



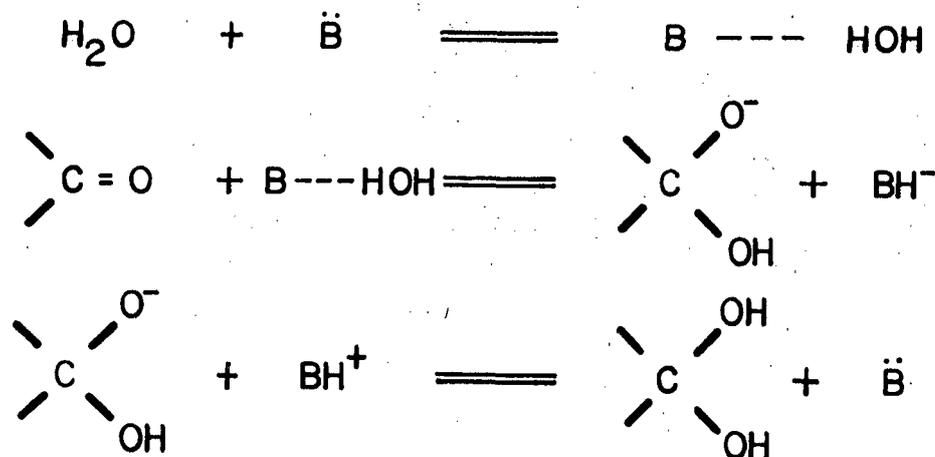
1.4.1.14. Catálise básica geral.¹⁴

Numa primeira etapa a base favorece a formação de íon hidróxido, o qual adiciona diretamente na carbomila con forme a equação 9.



Equação 9

Tal como na catálise ácida geral é possível um mecanismo de pré-associação onde a transferência de próton e o ataque nucleófilo ocorrem simultaneamente (equação 10)¹⁵

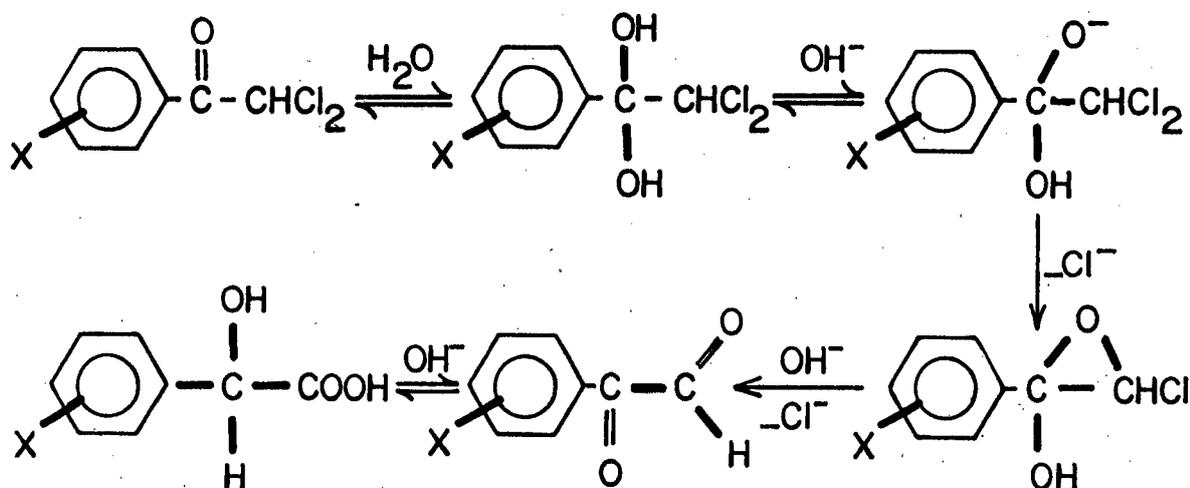


Equação 10

1.5. Decomposição das Acetofenonas.

A decomposição da DCA foi estudada anteriormente por Engler e Wöhrle e posteriormente por Ayres^{26,27} que propuseram o mecanismo descrito na equação 11.²⁸

A reação ocorre através da formação de um hidrato, que na presença de base dá lugar a formação de um epóxido, o qual decompõe-se para formar Arilglioal que através de uma reação de canizzarro interna produz o ácido mandélico correspondente.



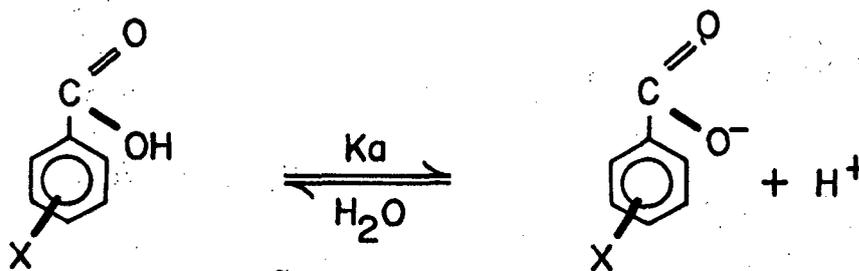
Equação 11

1.6. Efeito do Substituinte.²⁹

Existem duas maneiras para a transmissão dos efeitos eletrônicos: indução (efeito indutivo) e ressonância (efeito mesomérico).

O efeito de um dado substituinte na velocidade ou na constante de equilíbrio de uma reação pode ser altamente importante.

Considerando a dissociação do ácido benzóico equação (12), diferentes substituintes alteram o valor de K_a .



Equação 12

A diferença de acidez produzida pela introdução do substituinte, pode ser usada para extrair um parâmetro que é chamado de constante do substituinte e é definido como:

$$\sigma_x = \log K - \log K_0 = -pK_a + (pK_a)_0 \quad (13)$$

K = constante de dissociação para o ácido substituído.

K_0 = Constante de dissociação para o ácido benzóico.

A tabela I mostra o valor de σ para alguns substituintes comuns, onde pode ser observado que:

Os grupos que atraem elétrons mostram um $\sigma > 0$ e aumentam a constante de dissociação do ácido benzóico, porque estabilizam o ânion carboxilato.

Os grupos que doam elétrons possuem um $\sigma < 0$ e diminuem a constante de dissociação do ácido benzóico.

O valor de σ , portanto, representa a capacidade de um grupo de atrair ou repelir elétrons, através de uma combinação de efeitos indutivos e mesoméricos comparados com o hidrogênio.

Gráficos de $\log K/K_0$ vs σ e $\log K/K_0$ (K e K_0) vs σ em geral mostram boa linearidade para substituintes meta(m) e para(p).

TABELA I - Constante do Substituinte para grupos comuns.^a

Substituinte	σ_m	σ_p
$N(CH_3)_2$	-0,21	-0,83
OCH_3	0,12	-0,27
CH_3	-0,07	-0,17
$CH(CH_3)_2$	-0,07	-0,15
F	0,34	0,06
Br	0,39	0,23
$COOC_2H_5$	0,37	0,45
CN	0,56	0,66
$N^+(CH_3)_3$	0,83	0,82
NH_2	-0,16	-0,66
OCH_2CH_3	0,10	-0,24
CH_2CH_3	-0,07	-0,15
$C(CH_3)_3$	-0,10	-0,20
Cl	0,37	0,23
I	0,35	0,28
$COCH_3$	0,38	0,50
NO_2	0,71	0,78

a = Tabela extraída da referência 29.

Substituinte em posição orto (o), mostram desvios significativos da equação de Hammett, devido as interações estéricas entre o substituinte e o centro da reação, que podem afetar a capacidade de atrair elétrons.

A inclinação da reta ($\log K/K_0$ vs σ ou $\log K/K_0$ vs ρ conhecida como ρ , constante de reação, e representa uma medida da sensibilidade da reação para os efeitos eletrônicos dos substituintes.

A reatividade na cadeia lateral de um derivado benzênico meta ou para substituído geralmente se correlaciona linearmente com os valores de σ . Então podemos escrever as equações 14 e 15.

$$\log K/K_0 = \sigma\rho \quad (14)$$

$$\log K/K_0 = \sigma\rho \quad (15)$$

Que são conhecidas como equação de Hammett para constantes de velocidades e equilíbrio de reações orgânicas em geral.

Se ρ para uma reação na cadeia lateral é positivo, a reação é acelerada por substituintes que retiram elétrons e retardada por substituintes que doam elétrons.

Se ρ para um equilíbrio é positivo, substituintes que atraem elétrons favorecem a formação de produtos.

Um ρ negativo obviamente implica no oposto.

Um valor grande de ρ para um equilíbrio, implica numa mudança grande na carga do átomo da cadeia lateral, unido diretamente ao átomo de carbono no anel.

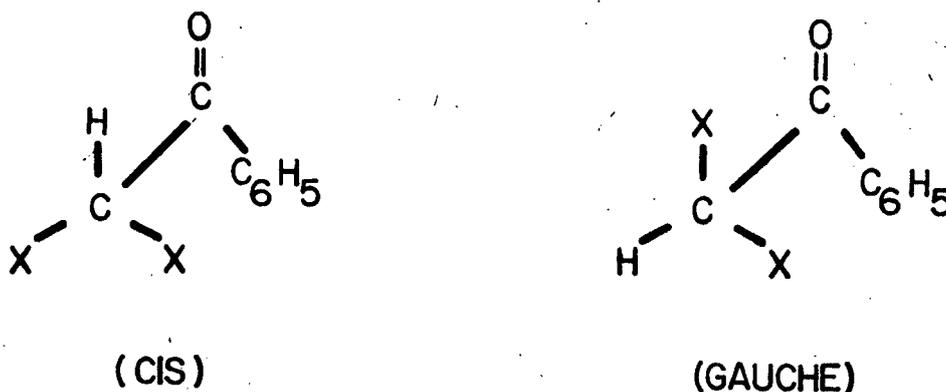
A mudança de solvente pode alterar a grandeza de ρ , contudo parece ter pequena influência nos valores de σ .

Por exemplo, para a reação de dissociação de ácidos benzóicos temos: em H_2O $\rho = 1,00$, em 50% de etanol aquoso $\rho = 1,60$ e em etanol puro $\rho = 1,96$. Neste caso há um decréscimo no grau de estabilização da carga através da solvatação do ânion comparada com a função ácida neutra. Isto resulta numa maior suscetibilidade da dissociação ao efeito do substituinte causando um aumento de ρ .

Assim, um substituinte preso ao anel benzênico afetará a distribuição eletrônica do núcleo, e os valores de ρ representam a medida desta distribuição de carga.

1.7. ISOMERISMO ROTACIONAL

Conformações de Acetofenonas Substituídas no grupo metil^{30,31} tem sido observado reiteradamente em substâncias contendo grupos $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{X}$ e $-\text{CO}-\text{CHX}_2$. A rotação destes grupos é restrita e as conformações preferidas tem um átomo H ou X eclipsado com o átomo de oxigênio, quando a molécula é observada ao longo do eixo da ligação $\text{CO}-\text{CH}_2\text{X}$ ou $\text{CO}-\text{CHX}_2$. Equação (16).



A conformação cis é mais estável termodinamicamente devido ao menor impedimento estérico.

Em espectros de infravermelho de compostos do tipo $C_6H_5-CO-CHX_2$, em muitos casos foram observadas duas bandas de estiramento de carbonila ($\nu_{C=O}$) e estas foram atribuídas as conformações cis e gauche^{30,31}. O aparecimento de duas bandas é devido ao impedimento da rotação sobre a ligação $CO-CHX_2$. As posições relativas e intensidades destas bandas estão diretamente relacionadas com efeitos estéricos, eletrônicos e massa efetiva dos substituintes. Através da posição e intensidade da banda de estiramento da carbonila podemos prever se a conformação cis ou gauche é termodinâmica mais estável.

Para a 2,2-dicloro-1-feniletanona temos $\nu_{C=O}$ em 1716 e 1693 cm^{-1} para as conformações cis e gauche respectivamente, sendo que a forma cis é predominante^{30,31}.

1.8. EFEITO DO SOLVENTE

A água e misturas de água com líquidos orgânicos são comumente usados como solventes para uma larga variedade de reações orgânicas.* A mudança de solvente afeta consideravelmente as velocidades e parâmetros de ativação termodinâmicos de reações de deslocamento nucleofílico, de processos catalizados por ácidos e bases e outras reações da química orgânica^{19,32}.

Para uma dada reação, o solvente influencia o movimento e a energia das espécies reacionates, de tal modo que a reação pode sofrer grandes variações na sua velocidade quando variamos o solvente³³.

Um grande efeito de solvente é observado na descarboxilação não catalisada do 6-nitrobenziloxazol-3-carboxilato, estudado por Kemp e Paul³⁴ e discutido por Jencks¹⁷. Passando de hexametilformamida (HMFA), um solvente dipolar aprótico,

para a água a velocidade diminui de um fator de 10^8 , e em etanol a velocidade é retardada em torno de 10^6 vezes. Por outro lado, existem numerosas reações que envolvem a criação ou localização de carga no estado de transição. Estas reações são marcadamente aceleradas quando um solvente aprótico é substituído pela água³².

Portanto, podemos observar que o solvente não pode ser encarado como um meio inerte, mas sim como um meio que contribui ativamente, muitas vezes seletivamente, para os parâmetros termodinâmicos da reação, por meio das interações soluto-solvente³³ e solvente-solvente para o caso de misturas. Na ausência de interações específicas, o momento dipolar pode determinar a orientação das moléculas do solvente em torno das moléculas do soluto, resultando numa maior ou menor solvatação³³.

Embora a importância da interação da ponte de hidrogênio em soluções aquosas é bem estabelecida experimentalmente, o efeito do solvente sobre os parâmetros cinéticos não segue um raciocínio simples em termos de melhor formação de pontes de hidrogênio³². Para misturas altamente aquosas, um comportamento complicado é observado nos parâmetros cinéticos em função da concentração da água, como é observado na troca de trieto do t-butilmalononitrila em dimetilsulfóxido (DMSO)- H_2O ³².

Misturas aquosas binárias apresentam a possibilidade de mudanças contínuas da estrutura tridimensional da água, com o aumento gradual da fração molar (n_s) do solvente orgânico. Por exemplo, a constante dielétrica pode variar de 78 para a água pura à 2,2 para o dioxano puro³².

A mudança contínua no micro ambiente da reação (através de misturas água-solvente orgânico) oferece uma ferramenta eficaz para estudar o efeito do solvente sobre reações orgânicas.

É evidente que o efeito de solvatação pode (além de afetar as constantes de velocidade) também aumentar ou diminuir a constante de equilíbrio, especialmente quando partículas carregadas estão envolvidas^{32,36}.

É claro que uma investigação no efeito do solvente em misturas aquosas sobre os parâmetros cinéticos de substratos orgânicos, considera as interações entre o substrato e as moléculas do solvente, e a reorganização do solvente como um resultado da transferência do reagente (s) ao estado de transição.

Franks³² achou conveniente dividir as misturas binárias aquosas em duas classes:

a - Soluções Tipicamente Aquosas (TA)

Nestas soluções inicialmente o co-solvente orgânico (apolar) tendo a ocupar vazios na cadeia de pontes de hidrogênio da água, desta maneira facilitando a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas que a estão circundando. A formação destas esferas hidrofóbicas de hidratação alcançam um máximo na região rica em água. Alguns exemplos de soluções tipicamente aquosas estão na Tabela II.

b - Soluções Tipicamente não Aquosas (TNA)

Essas soluções são formadas, em geral, por soluções aquosas de solutos hidrofílicos (Tabela II). As propriedades da solução são determinadas através das interações entre a água e os sítios hidrofílicos (polares) do componente orgânico. Solventes TNA dificultam a formação de esferas hidrofóbicas de hidratação em torno dos sítios hidrofílicos³². Em geral estas soluções apresentam somente um pequeno desvio da idealidade.

Existem ainda inúmeras formas de classificação de solventes, abordaremos aqui somente algumas:

i - Classificação de solvente baseada em efeitos específicos.

TABELLA II - MISTURAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS^a

Soluções Tipicamente aquosas
Componente Orgânico
Alcanos
Hidrocarbonetos aromáticos
Álcoois (mono funcionais)
Éteres
Diéteres
Cetonas
Aminas
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$

Soluções Tipicamente não Aquosas
Componente Orgânico
H_2O_2
Acetonitrila
Uréia
DMSO
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Carbohidratos
Polialcoois
Amidas
Sulfolano

a = Tabela extraída da referência 19.

Bell³⁷ propôs uma classificação em termos da acidez ou basicidade, dividindo-os em quatro classes³⁸:

- a - Solventes de basicidade moderada (acetonitrila).
- b - Solventes com propriedades básicas mas não ácidas (acetona, éteres, ésteres, etc...).
- c - Solventes com propriedades ácidas (fenóis).
- d - Solventes com propriedades ácidas ou básicas muito fracas (benzeno, tolueno, etc...).

ii - McClellan e Pimentel⁴⁰ dividiram os solventes em quatro classes de acordo com a capacidade de formar ligações hidrogeniônicas:

- a - Doadores de prótons (Clorofórmio).
- b - Aceptores de prótons (cetonas, aldeídos, éteres, ésteres, aminas terciárias, olefinas e alguns hidrocarbonetos aromáticos).
- c - Doadores e aceptores de prótons (água, álcoois, ácidos carboxílicos, aminas primárias e secundárias).
- d - Não formadores de ligações hidrogeniônicas (parafinas, dissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono).

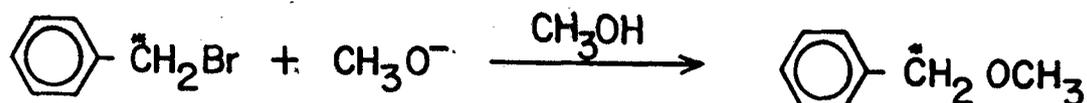
1.9. EFEITO ISOTÓPICO

A substituição isotópica pode causar uma variação apreciável na velocidade de uma reação. A comparação destas velocidades entre os compostos marcados e não marcados, leva ao efeito isotópico⁴¹, o qual é muito útil para a elucidação do mecanismo e esclarecimento sobre o estado de transição de uma reação^{14,15,17,42}.

Observamos então que a velocidade de uma reação, em muitos casos, depende da massa do átomo em jogo⁴³.

A substituição isotópica é a menor mudança estrutural capaz de produzir distúrbio em um sistema ordenado para esclarecer o mecanismo de uma reação⁴⁴. Por outro lado não altera a superfície de energia potencial nem a estrutura eletrônica (carga nuclear e distribuição eletrônica), assim a força da ligação permanece praticamente a mesma¹⁵. Todas as variações são atribuídas unicamente à mudança na massa e conseqüentemente nas vibracionais^{15,44}. O estado padrão de energia vibracional, chamado ponto zero de energia vibracional de uma ligação, está diretamente relacionado com a massa do átomo, e é baixo quando a massa reduzida é alta¹⁴.

Os estudos de efeito isotópico concentram-se sobre o hidrogênio, porque os diferentes isótopos apresentam grande diferença de massa, proporcionando um efeito isotópico grande¹⁶. Outros elementos tem sido menos estudados, porque apresentam diferenças pequenas em suas massas¹⁷, proporcionando um efeito isotópico em torno de 1,02 a 1,10, por exemplo na reação de brometo de benzila com metóxido em metanol (Equação 17)



Equação 17

o efeito isotópico k_{12C}/k_{13C} é de 1.053¹⁴. Para átomos pesados o efeito isotópico embora pequeno pode dar informações muito úteis.¹⁴

O efeito isotópico é dado pela razão da velocidade do átomo mais leve, com o átomo mais pesado, por exemplo, k^H/k^D (k^D = constante de velocidade do substrato deuterado). Quando k^L/k^P (L = leve e P = pesado) for maior do que a unidade, temos o efeito isotópico normal, quando for menor, teremos o efeito isotópico inverso^{14,17,44}.

1.9.1. EFEITO ISOTÓPICO CINÉTICO DO DEUTÉRIO

A substituição isotópica mais comum é a do hidrogênio por deutério, e quando um átomo de hidrogênio em uma molécula do reagente é trocado por deutério, há frequentemente uma variação na velocidade¹⁴. Na maioria dos casos a reação é mais lenta para o composto deuterado¹⁷. Estas mudanças nas velocidades são conhecidas como efeito isotópico do deutério, e é representado por k^H/k^D ¹⁴, onde k^H é a constante de velocidade para o composto com hidrogênio comum e k^D é a constante de velocidade para o composto deuterado.

O efeito isotópico primário só é observado quando uma ligação H-X é formada ou rompida na etapa determinante da velocidade. Quando a formação ou o rompimento da ligação ocorre fora da etapa determinante da velocidade da reação, não há variação na constante de velocidade^{14,17,43}, ou apenas uma variação insignificante⁴¹.

O efeito isotópico do deutério usualmente está na faixa de 1 para cerca de 9 ou 10¹⁴.

Estudos mostraram que o efeito isotópico é um máximo quando o hidrogênio que sofre transferência no estado de transição está disposto simetricamente^{45,46} e em linha reta entre os átomos onde ocorre a transferência.

Em configurações suficientes não lineares K^H/K^D fica na faixa de 1 a 2.¹⁴ Em todos os sistemas abertos o estado de transição se mostra linear entre os átomos que estão envolvidos na transferência.

Quando os isótopos não estão envolvidos diretamente na transferência, mas estão suficientemente próximos do centro reacional, podendo interferir na velocidade da reação, observamos o efeito isotópico secundário, o qual por conveniência é dividido em efeito α e β , o que significa que a substituição isotópica ocorre nas posições α e β respectivamente.^{14,17,44} O efeito isotópico secundário pode ser atribuído a diversos fatores tais como: - efeito indutivo, efeito estérico e ressonância, mudanças em frequências vibracionais ou a combinação destes fatores.^{17,47} Outro tipo de efeito isotópico secundário é resultante da substituição isotópica em um carbono do grupo de saída.¹⁴

Alguns dos fatores mais importantes que contribuem para a mais baixa reatividade das ligações do deutério comparadas com as ligações correspondentes do hidrogênio são:

- A diferença na energia livre.
- O efeito na diferença da massa, sobre a velocidade de passagem sobre a barreira da energia potencial.
- A possibilidade para a penetração não clássica da barreira de energia.

O fator de maior importância é a diferença de energia livre, que nada mais é do que a diferença na energia do ponto zero, entre uma ligação do deutério e a ligação correspondente do hidrogênio.^{17,43} Por exemplo, para uma ligação C-H e C-D temos as frequências de estiramento de 2900 e 2100 cm^{-1} , as quais correspondem às energias no ponto zero de 4,15 e 3,0 kcal por mol respectivamente^{17,43} (figura 1).

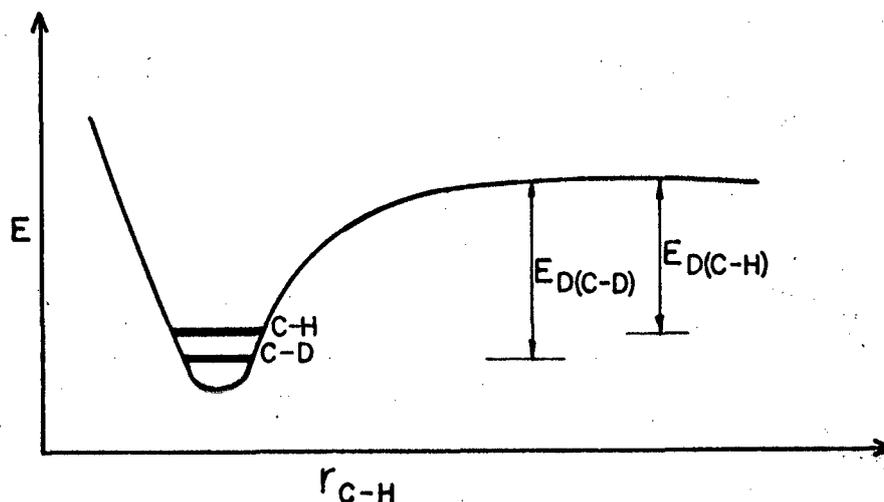


FIGURA 1 - diferença de energia no ponto zero entre as ligações

As ligações C-D, D-O, N-D etc, tem energia vibracionais mais baixas no ponto zero do que as ligações correspondentes para o hidrogênio,¹⁴ esta diferença é da ordem de 1,2 a 1,5 kcal/mol.^{17,43,41} Isto vem mostrar que as ligações X-H (X=C, O, N, ...) são mais fracas e se rompem com maior facilidade quando comparadas com as ligações X-D.

O ponto importante da interpretação teórica do estado de transição, é que não há diferença na superfície de potencial para compostos de reações envolvendo hidrogênio e deutério (figura 2).

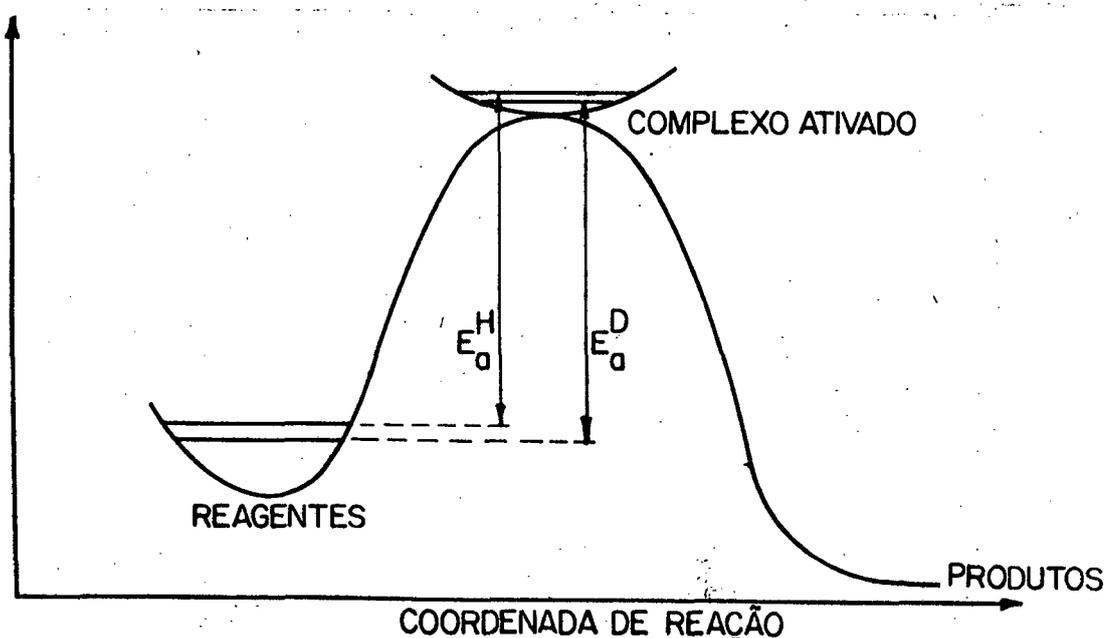


FIGURA 2 - As diferenças de energia no ponto zero podem corresponder às diferenças de velocidades para a formação dos produtos.

Em muitos casos o efeito isotópico observado é menor que aquele calculado, o que indica que estas reações podem ser consideradas como um processo concertado (três centros), no qual a ruptura e formação de ligações ocorrem simultaneamente. Neste caso, haverá uma diferença de energia no ponto zero no complexo ativo, que em parte cancelará a diferença de energia no ponto zero dos reagentes.⁴³

1.9.2. EFEITO ISOTÓPICO CINÉTICO DO SOLVENTE.⁴⁴

As velocidades das reações frequentemente variam quando o solvente é mudado da água comum para a água deuterada, ou do R-OH para R-OD.

O efeito isotópico do solvente, no caso a água, é dado pela razão das constantes de velocidades em água pura e em água deuterada pura, representado por K_{H_2O}/K_{D_2O} .

Vários fatores podem contribuir para o efeito isotópico do solvente.^{14,44}

- a - O solvente pode ser um reagente.
- b - As moléculas do substrato podem sofrer troca de hidrogênio por deutério num pré-equilíbrio inicial e a molécula marcada decompõe-se na etapa determinante da velocidade.
- c - Diferença na grandeza das propriedades do solvente.
- d - Diferença nas interações soluto-solvente.
- e - Diferença no ponto zero de energia da ligação O-L (L = isótopo) das moléculas de água que reagem.
- f - Diferença na energia do ponto zero da ligação do soluto ao isótopo que se torna hábil pela rápida mudança com o solvente.

O efeito isotópico total é o produto da contribui

ção dos efeitos primários, secundários e do meio, sendo dado pela equação (18).

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{prim.}} \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{sec.}} \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} \right)_{\text{meio}} \quad (18)$$

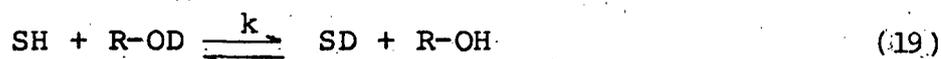
A água pesada não é o mesmo solvente que a água leve, algumas propriedades estão contidas na tabela III,⁴⁴ e certamente uma mudança de H₂O por D₂O deverá resultar em variações na transferência do isótopo em solvatação do soluto.

Os efeitos isotópicos resultantes das interações soluto-solvente são modestos estando na faixa de 1,2 a 1,3.

Swain^{48,51} afirmou que a oscilação dos graus de liberdade das moléculas de água (impedimento rotacional externo), são a origem principal do efeito isotópico do solvente.

Para o cálculo do efeito isotópico do solvente podemos utilizar o método do fator de fracionamento.^{44,52}

Para explicar esta técnica, colocamos uma molécula "SH" numa mistura de R-OD e R-OH, ficando em equilíbrio.



a qual fornece a equação (20).

$$K = \frac{[\text{SD}][\text{R-OH}]}{[\text{SH}][\text{R-OD}]} = \frac{[\text{SD}]/[\text{R-OD}]}{[\text{SH}]/[\text{R-OH}]} = \phi \quad (20)$$

Esta constante de equilíbrio define o termo, ϕ , fator de fracionamento isotópico para a posição do hidrogênio do SL (L=H ou D). O fator de fracionamento dá a posição da preferência do deutério ou hidrogênio em SL, em relação a preferência da posição do

deutério ou hidrogênio no R-OL.

TABELA III - Algumas propriedades físicas da água deuterada e da água comum.

<u>PROPRIEDADES</u>	<u>UNIDADES</u>	H ₂ O	D ₂ O
Peso Molecular	12 _C	18,015	20,028
Ponto de Fusão	°C	0,00	3,81
Ponto de Ebulição	°C	100,00	101,42
Densidade à 25 °C	g/cm ³	0,997	1,104
Temperatura de Densidade Max.	°C	3,98	11,23
Constante Dielétrica à 25 °C		78,39 ^b	78,06 ^b
Viscosidade à 25 °C	c _p	0,890	1,107
Viscosidade à 20 °C	c _p	1,005 ^c	1,25 ^c
Constante de Ionização à 25 °C	-	1,10 ⁻¹⁴	1,95.10 ⁻¹⁵

Um fator de fracionamento maior que a unidade implica que o deutério prefere o sítio particular do soluto em relação ao sítio do solvente. Um fator de fracionamento menor que a unidade, indica que o hidrogênio prefere o sítio particular do soluto em relação ao solvente, e para um fator de fracionamento igual a unidade, indica uma distribuição aleatória entre o H e o D.

O fator de fracionamento permanece o mesmo para o mesmo tipo de ligação. Alguns fatores de fracionamento determinados experimentalmente estão listados na tabela (IV).

É provável que o fator de fracionamento do reagente, ϕ^R , seja diferente do fator de fracionamento do produto, ϕ^P .

O efeito isotópico no equilíbrio K_H/K_D para este processo é dado pela razão ϕ^R/ϕ^P .

$$\frac{K_H}{K_D} = \frac{\phi^R}{\phi^P} = \frac{[RD] / [RH]}{[R-OD] / [R-OH]} / \frac{[PD] / [PH]}{[R-OD] / [R-OH]} \quad (21)$$

Para substratos com multiplas posições de hidrogênio mutáveis, o efeito isotópico do equilíbrio é dado por:

$$\frac{K_H}{K_D} = \frac{\text{sítio do reágente}}{\prod_i} \phi_i^R / \frac{\text{sítio do produto}}{\prod_j} \phi_j^P \quad (22)$$

onde um valor de ϕ é incluído para cada sítio de hidrogênio.

TABELA IV - Fator de fracionamento isotópico relativo à água.
(L = H ou D).^a

Grupo Funcional	ϕ
\backslash O - L	1,0
- CO ₂ - L	1,0
$\begin{array}{c} \text{O} - \text{L} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{O} - \end{array}$	1,23 - 1,28
\backslash O ⁺ - L	0,69
$\bar{\text{O}}$ - L	0,47 - 0,56
\backslash N - L	0,92
$\bar{\text{N}}^+$ - L	0,97
\backslash S - L	0,40 - 0,46
\equiv C - L	0,62 - 0,64
$=$ C - L	0,78 - 0,85
$\begin{array}{c} \\ \\ - \text{C} - \text{L} \\ \end{array}$	0,84 - 1,18

a = Tabela extraída da referência 44.

Assim, usando os valores da tabela (IV) pode-se facilmente calcular o efeito isotópico no equilíbrio.

O fator de fracionamento, ϕ , pode também ser obtido por técnica de RMN.⁴⁴

Podemos definir um fator de fracionamento para o estado de transição, ϕ^T , e com ele calcular o efeito isotópico secundário do solvente, então o efeito isotópico é dado por:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\phi^R}{\phi^T} \quad (23)$$

e para múltiplas posições do hidrogênios mutáveis temos:

$$\frac{k_H}{k_D} = \prod_i \phi_i^R / \prod_j \phi_j^T \quad (24)$$

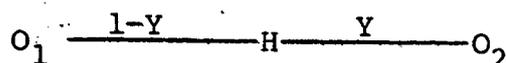
Agora surge o problema de como calcular ϕ^T . Assim para o processo:



e definindo X como fator ponderante descrevendo a estrutura do estado de transição (X=0 para um estado de transição igual ao reagente), então o fator de fracionamento para o estado de transição é dado por:

$$\phi^T = (\phi^R)^{1-X} (\phi^P)^X \quad (26)$$

Podemos também calcular o valor do efeito isotópico primário do solvente, para isto consideramos um estado de transição descrito por:



onde Y define a ordem da ligação O-H.

Para $X = 0$ temos o estado de transição igual ao reagente, e para $X = 1$ um estado de transição igual ao produto e o efeito isotópico do equilíbrio é dado por:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{K_H}{K_D} = \frac{\phi^R}{\phi^P} \quad (27)$$

Como vimos anteriormente o efeito isotópico do meio é muito pequeno, e então podemos definir o efeito isotópico total do solvente como:

$$\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} = \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\text{prim.}} \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\text{sec.}} \quad (28)$$

Então o efeito isotópico calculado pode ser comparado com os dados obtidos experimentalmente, e determinar o possível estado de transição.

1.9.3. EFEITO ISOTÓPICO DO SOLVENTE EM MISTURAS DE H_2O-D_2O : A TÉCNICA DO INVENTÁRIO DE PRÓTONS.⁴⁴

Esta técnica é em geral empregada para determinar o número de prótons que participam no estado de transição em sistemas mais complexos, onde somente o efeito isotópico global não pode determinar claramente o estado de transição. A técnica do inventário de prótons nos permite obter:

- A lista de todos os hidrogênios que sofrem uma mudança de estado ao ir para o estado de transição.
- O efeito isotópico para cada um deles.

O inventário de prótons é obtido dos estudos das velocidades das reações em misturas de H_2O-D_2O . Este "inventá-

tário de prótons" pode dar informações sobre o número de hidrogênios que sofrem transferência ou mudança na ligação no estado de transição.

O efeito isotópico do solvente para uma variedade de reações de transferência protônica, em misturas de H_2O-D_2O , não varia linearmente com n_{D_2O} (fração molar do deutério na mistura). A razão para este comportamento baseia-se no fato de que nem todos os prótons mutáveis, responsáveis pelo efeito isotópico, tem o mesmo comportamento em relação ao solvente, seus fatores de fracionamento não são necessariamente iguais a unidade. Tratamento teórico deste fenômeno leva a uma formulação matemática, conhecida como equação de Gross-Butler, dada por:

$$K_n = k_o \prod_i^v (1-n+m\phi_i^P) / \prod_j^v (1-n+n\phi_j^R) \quad (29)$$

para o equilíbrio e para a velocidade por:

$$k_n = k_o \prod_i^v (1-n+n\phi_i^T) / \prod_j^v (1-n+n\phi_j^R) \quad (30)$$

n = Fração molar do deutério

K_n = Constante de equilíbrio para um certo n .

K_o = Constante de equilíbrio para o solvente

protonado.

k_n = Constante de velocidade para um certo n .

k_o = Constante de velocidade para o solvente

protonado.

Para maior facilidade de análise a equação de Gross-Butler pode ser escrita de forma simplificada como:

$$k_n = k_o \prod_i^v J_i^n \quad (31)$$

onde $\prod_i^v J_i^n$ é a soma de fatores de correção. Para $J_i < 1$ a liga

ção do hidrogênio é enfraquecida ao ir para o estado de transição, resultando em um efeito isotópico normal, $k_o/k_n > 1$.

A equação de Gross-Butler para constantes de velocidade mostra que o número de sítio hidrogeniônicos no reagente e no estado de transição, não precisam ser contados como iguais. Esta equação também pode ser escrita em termos de contribuição do reagente (RSC) e contribuição do estado de transição (TSC).

$$k_n = k_o \left[\frac{(TSC)_n}{(RSC)_n} \right] \quad (32)$$

k_n e k_o são valores experimentais e (RSC) pode ser calculado utilizando ϕ_i^R conhecido ou estimado, e então (TSC) pode ser calculado.

Uma lista de todos os ϕ^T obtidos pelo tratamento das constantes de velocidades, em conjunto com ϕ_i^R conhecidos ou assumidos, dá um inventário de prótons no estado de transição, e o efeito isotópico associado a cada um deles.

Podemos então plotar um gráfico de k_n (observado) vs. $n(D)$ e através de uma rápida análise estimar o número de prótons envolvidos no estado de transição.

Algumas curvas hipotéticas contidas na figura (3) nos ilustram os possíveis resultados de um experimento usando a técnica de inventário de prótons, indicando a informação que dá o tipo de curva experimental de $k_n(n)$.

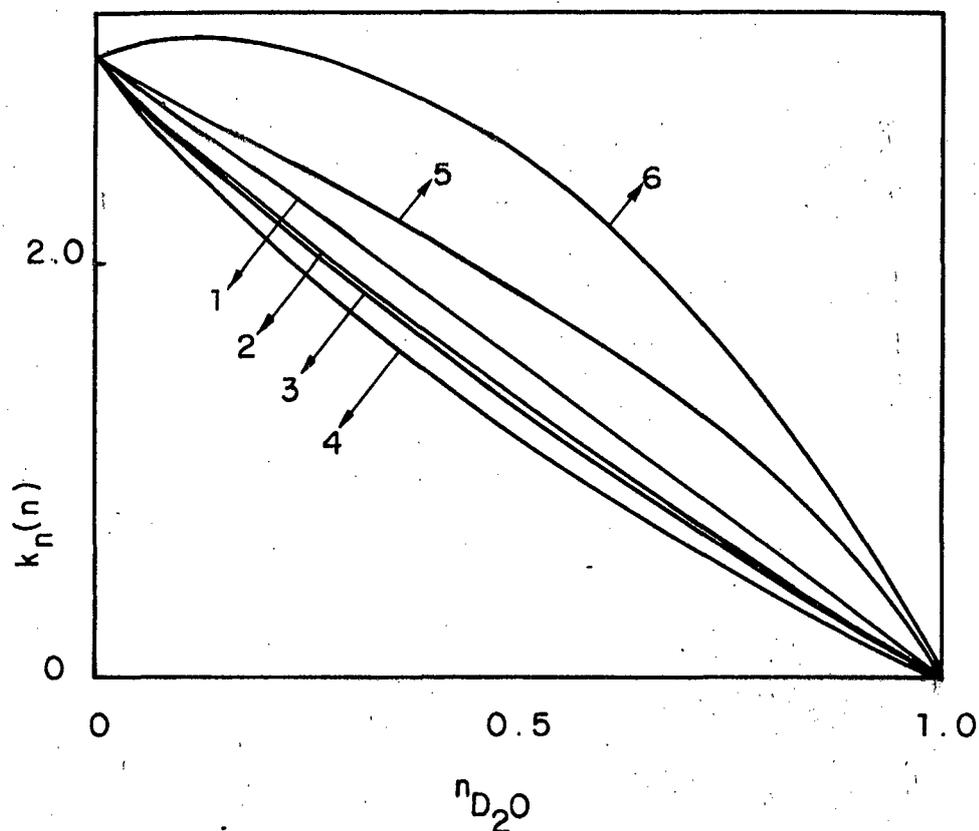


FIGURA 3 - Curvas hipotéticas de $k_n(n)$ vs. n_{D_2O} .

As curvas 1, 2, 3, e 4 representam 1, 2, 3 e ∞ prótons no estado de transição e as curvas 5 e 6 representam mudança de velocidade na etapa determinante da velocidade da reação e mecanismo de dois prótons no qual um apresenta efeito isotópico normal e outro efeito isotópico inverso, respectivamente.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPAMENTOS

As corridas cinéticas e espectros ultravioleta (U.V) foram obtidos num espectrofotômetro UV-visível Shimadzu UV-210 A, equipado com um registrador Shimadzu U-135, utilizando célula de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm, as quais foram termostatizadas por um banho de fluxo contínuo modelo HAAKE FJ nº 73914, mantendo a temperatura constante com oscilações de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Na caracterização da DCA e seus derivados foi utilizado um cromatógrafo de gás modelo 370, fabricado pela Instrumentos Científicos CG Ltda, usando uma coluna (6 pés x 1/8" de diâmetro) 3+ de OV-17 sob Chrom W. Aw-DMCS (80-100 mesh). O cromatógrafo estava equipado com um detector de ionização de chama e foi utilizado nitrogênio como gás de arraste. As temperaturas do bloco de injeção, coluna e detector foram 180, 170 e 200 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

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

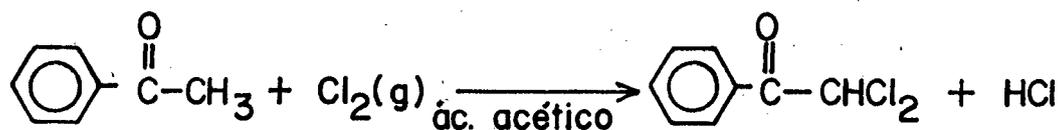
Os espectros de infra-vermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetros da Perkin-Elmer modelos 720 e 467.

Os pontos de fusão foram obtidos em um aparelho segundo KÖEFLER.

2.2. SÍNTESE DAS 2,2-DICLORO-1-ARILETANONAS.

2.2.1. SÍNTESE DA 2,2-DICLORO-1-FENILETANONA (DCA)

O esquema (1) descreve a reação de obtenção da DCA.



Esquema 1

O DCA foi obtido borbulhando gás cloro em uma solução contendo 1 mol de acetofenona para 0,5 de ácido acético.⁵³ a reação foi acompanhada por cromatografia gasosa. O produto foi derramado em água-gelo picado, extraída com éter etílico lavado várias vezes com H₂O e destilada sob pressão reduzida; o rendimento é praticamente quantitativo. O ponto de ebulição é 248±1°C a 760 mmHg enquanto que o obtido na literatura foi 249°C,⁵⁴ e 247-248°C.⁵⁶

O espectro de ressonância magnética nuclear (NMR) (CDCl₃) figura 4 mostra dois multipletes um em δ 7,60 (3H,m) e outro δ 8,10 (2H,m) correspondentes aos prótons do anel aromático, e um singlete em δ 6,66 (1H,s). O espectro de ultravioleta (UV) em tetrahydrofurano (THF) (como solvente) mostra um λ_{máx} em 253,5 nm a_M 10.450 figura 5. O espectro de infravermelho (IV) mostra bandas características, grupo carbonila em 1.715 cm⁻¹ e as bandas do aromático monosubstituído em 680, 775 e 815 cm⁻¹, concordando com a literatura.⁵⁵

A banda da carbonila em 1.715 cm⁻¹ sugere conformação cis para a DCA.^{30,31}

2.2.2. SÍNTESE DA 2,2-DICLORO-1-(m-NITROFENIL)ETANONA (mNO₂-DCA)

O esquema (2) e (3) descreve as reações de obtenção da m-nitro-DCA.

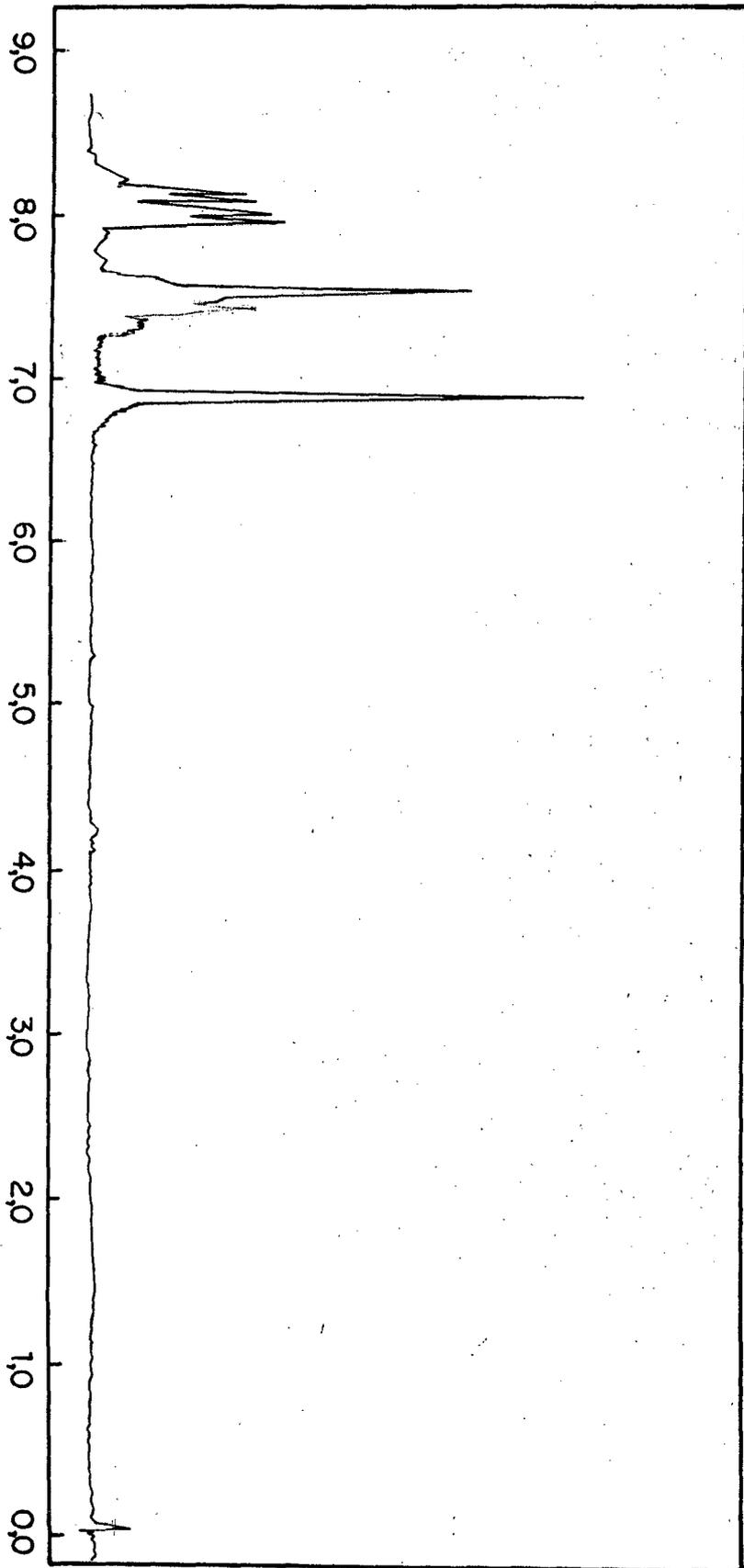


FIGURA 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-feniletanona em CDCl_3 .

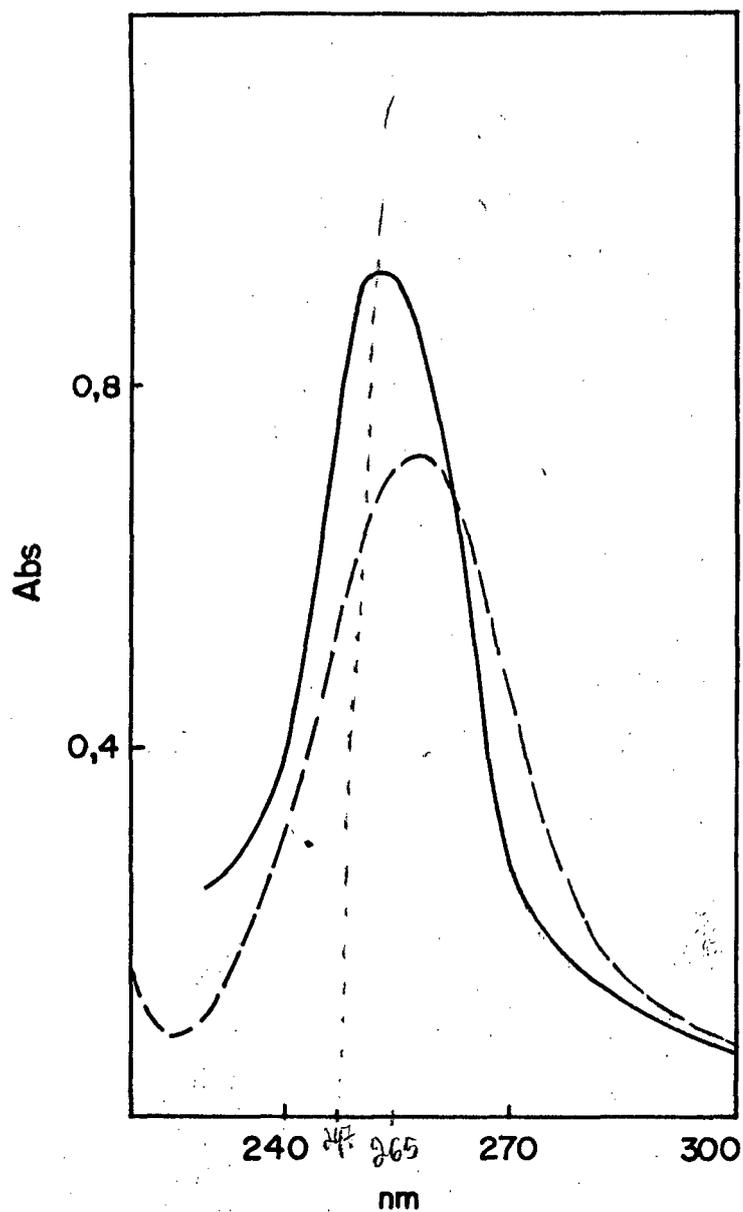
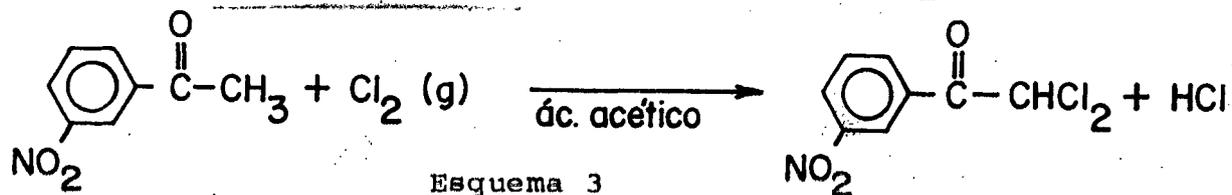
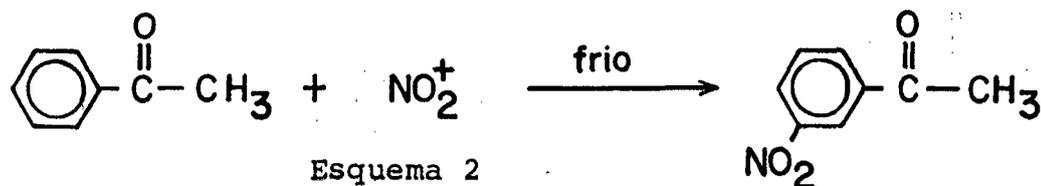
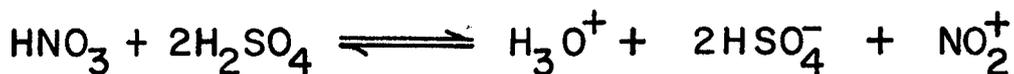


FIGURA 5 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-fenileta nona em THF (—) e em H₂O (---) depois de atingir o equilíbrio de hidratação a 25°C.



O composto m-nitroacetofenona foi obtido por um procedimento descrito na literatura,^{56,58} p.f. 77-79°C concordando com a literatura (p.f. 76-78°C).⁵⁶

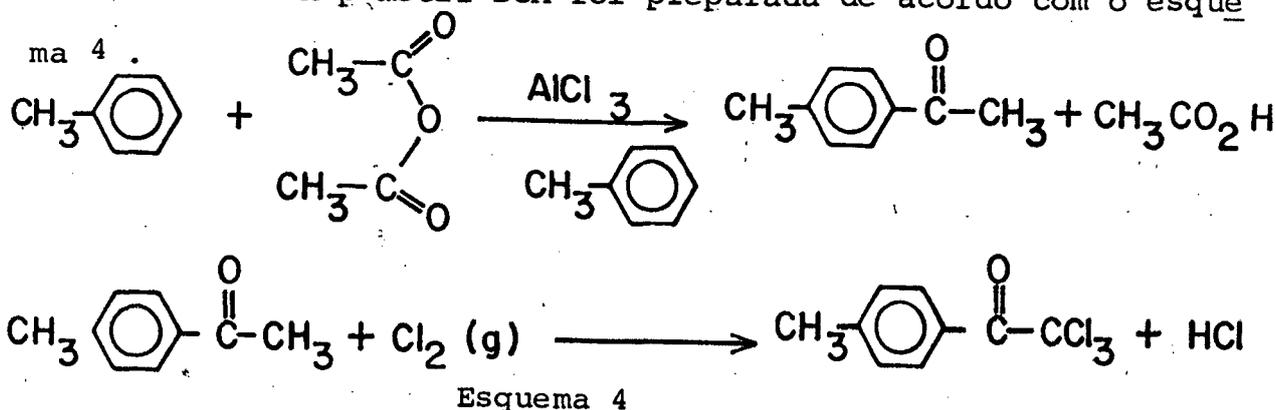
A cloração foi realizada utilizando o mesmo procedimento para a DCA. Neste caso obteve-se um sólido levemente amarelado p.f. 50-52°C.

O espectro de RMN(CDCl₃) figura (6), mostra três multipletes um em δ 7,80(2H,m), outro em δ 8,40(2H,m) e outro em δ 8,83(1H,m) e um singlete em δ 6,57(1H,s). O espectro de ultravioleta em THF (como solvente) mostra um $\lambda_{\text{máx}}$ em 247 nm com a_M 18.451 figura 7. O espectro de IV mostra uma banda de carbonila em 1712_{C=O} cm⁻¹ e as bandas do anel aromáticos 1,3-dissubstituído em 670, 688 e 766 cm⁻¹.

Assim como para o DCA, devido a posição da banda da carbonila sugere uma conformação cis.

2.2.3. SÍNTESE DA 2,2-DICLORO-1-(p-metilfenil)ETANONA (pCH₃DCA)

A p-metil-DCA foi preparada de acordo com o esque



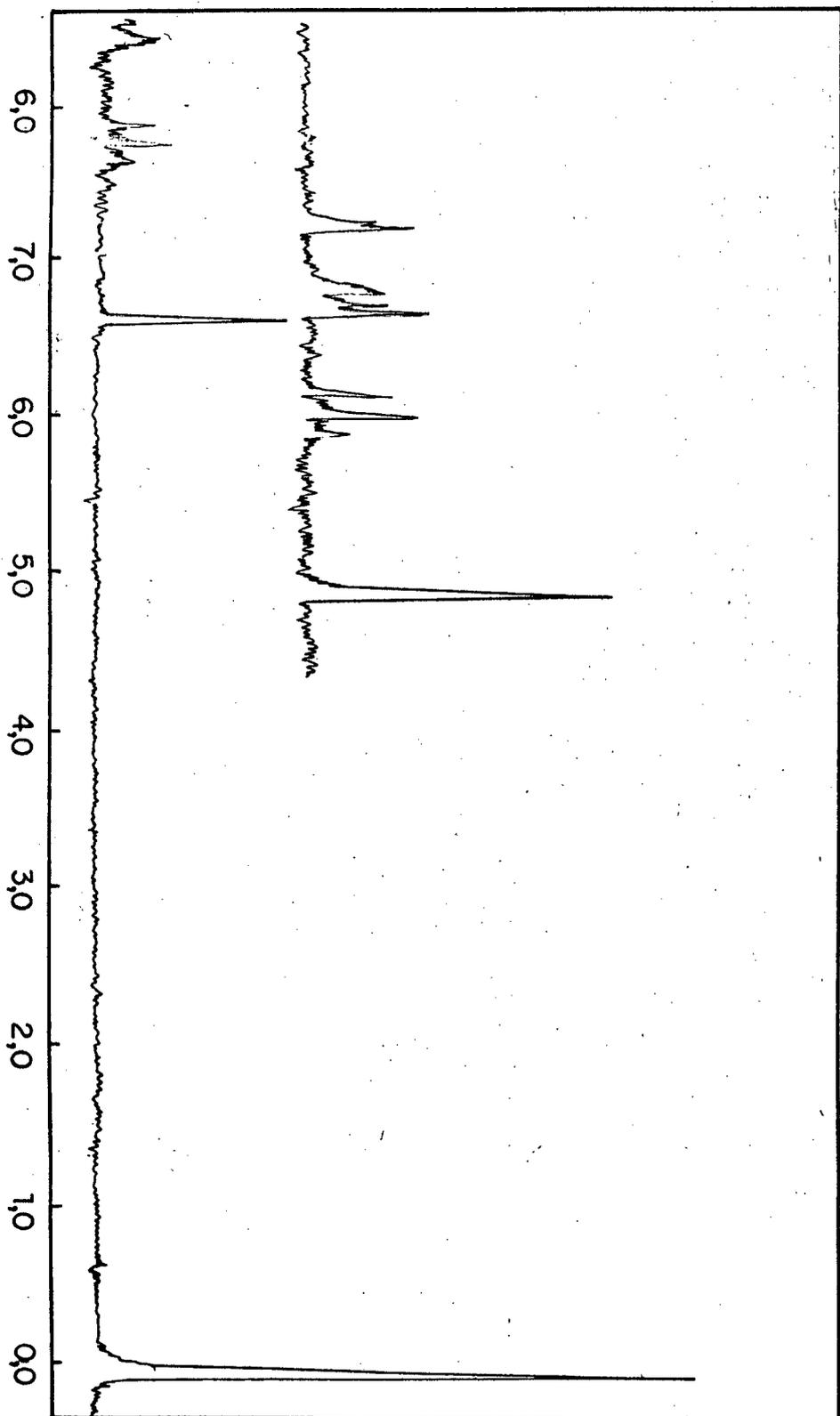


FIGURA 6 - Espéctre de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)eta
nona em CDCl_3 .

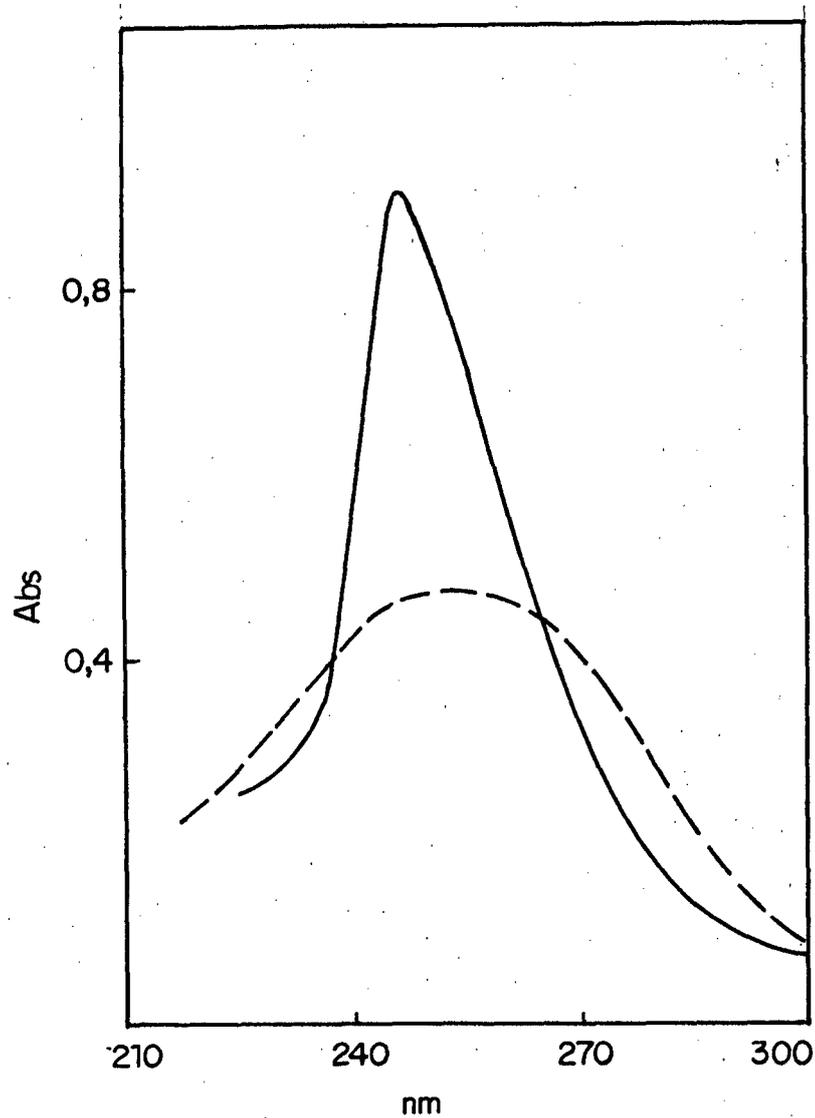


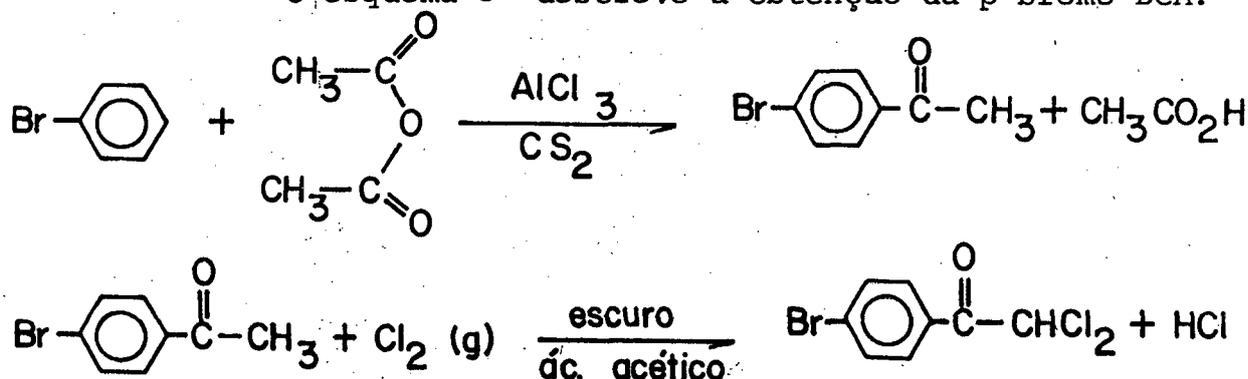
FIGURA 7 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em THF (—) e em H₂O depois de atingir o equilíbrio de hidratação (---) a 25°C.

A p-metilacetofenona foi preparada de acordo com o procedimento de Noller e Adams,⁵⁹ e destilada sob pressão reduzida, obteve-se um produto incolor⁵⁹. A cloração seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para DCA.⁵³ Obteve-se um sólido incolor p.f. 65-67°C.

O espectro de RMN(CDCl₃) figura (8), mostra um sistema A₂B₂ em δ 7,97(2H,d) e δ 7,28(2H,d) e dois singletes um em δ 6,62(1H,s) e outro em δ 2,40(3H,s). O espectro de UV em THF(como solvente), mostra um λ_{máx} em 264 nm com a_M 13.303 figura 9. O espectro de IV mostra a banda característica da carbonila em 1.695 cm⁻¹ e as bandas características do aromático 1,4-dissubstituído em 793 e 838 cm⁻¹. Assim como para os compostos anteriores a posição da carbonila sugere uma conformação cis.^{30,31}

2.2.4. SÍNTESE DA 2,2-DICLORO-1-(p-BROMOFENIL) ETANONA (p-Br-DCA).

O esquema 5 descreve a obtenção da p-bromo-DCA.

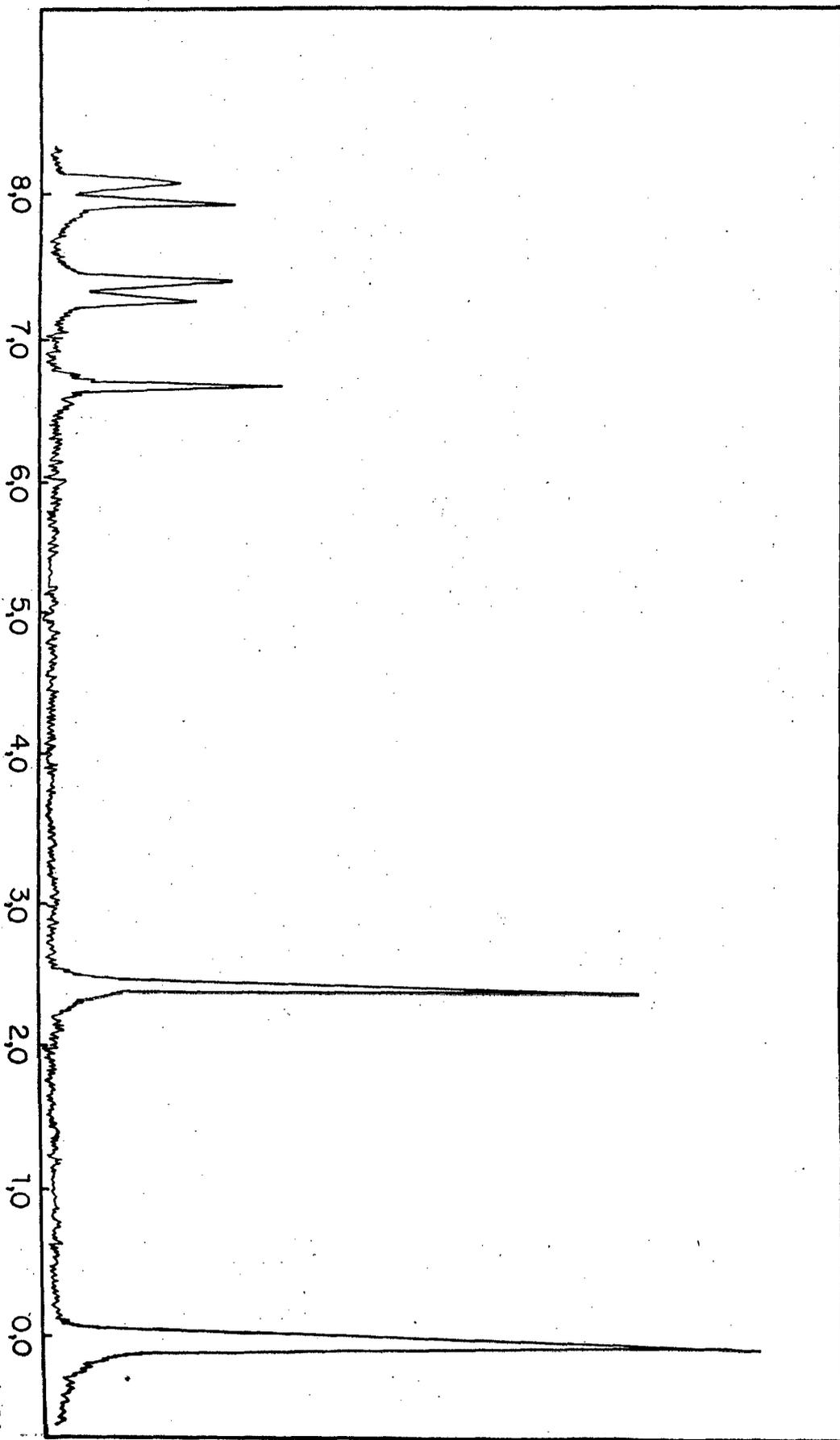


Esquema 5

A p-bromoacetofenona foi preparada de acordo com um método descrito na literatura.⁵⁹

A cloração foi feita através do mesmo procedimento descrito para a DCA.⁵³

FIGURA 8 - Espéctro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em CDCl_3 .



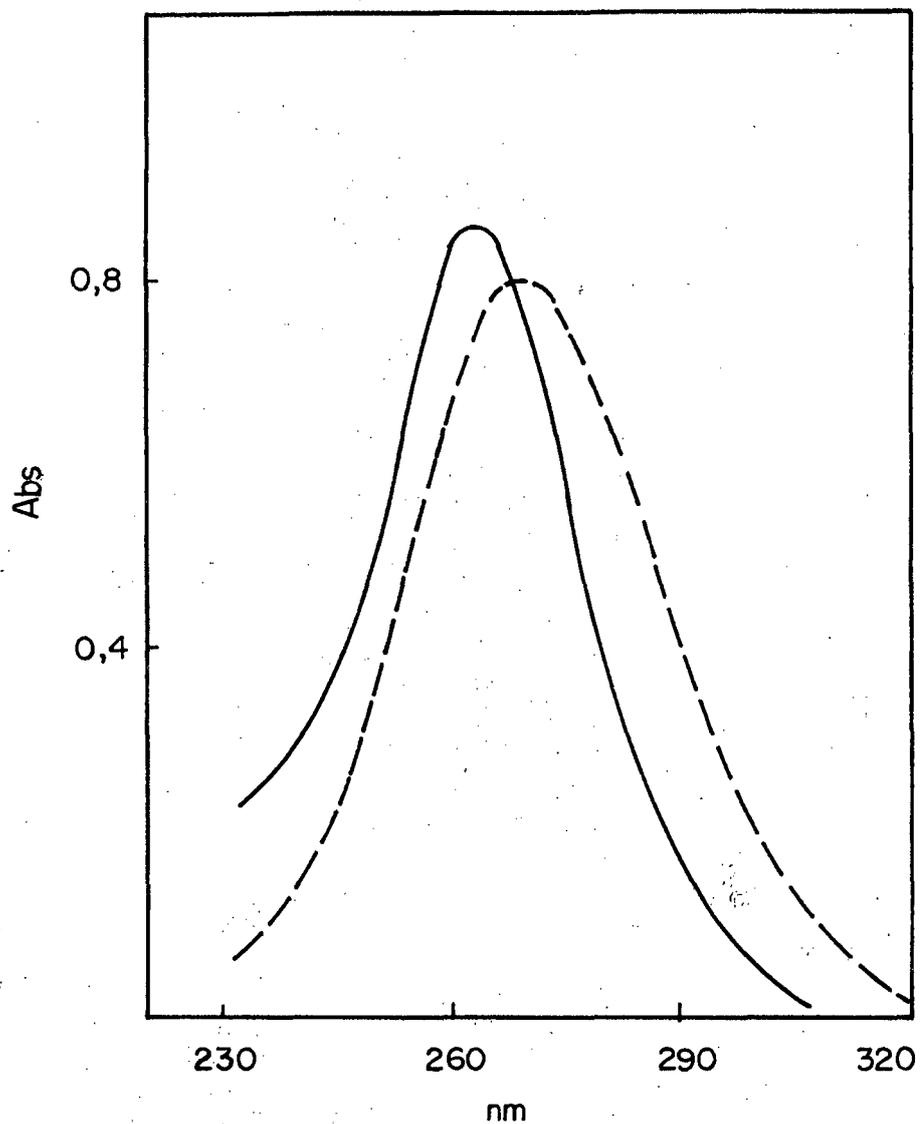


FIGURA 9 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em THF (—) e em H₂O depois de atingir o equilíbrio de hidratação (---) a 25°C.

O espéctro de RMN(CDCl₃), mostra um sistema A₂B₂ em δ 8,00(2H,d) e δ 7,65(2H,d) e um singlete em δ 6,69(1H,s) figura 10. O espéctro de UV em THF(como solvente), mostra um $\lambda_{\text{máx}}$ em 266,5 nm com a_M 15.299 figura 11. O espéctro de IV mostra a banda característica da carbonila em 1.710 cm⁻¹ e as bandas características do aromático 1,4-dissubstituído em 792 e 847 cm⁻¹. Este também concordando com todos os demais compostos, através da posição da carbonila, sugere uma conformação cis.^{30,31}

2.3. REAGENTES E SOLVENTES:

A água destilada foi deionizada e desoxigenada, isto é, a água foi levada a ebulição durante algum tempo e resfriada em atmosfera de argônio puro e seco.

Os solventes e reagentes foram de procedência MERCK, P.A., com exceção do gás cloro que foi obtido em nosso laboratório,⁵³ da água deuterada(D₂O) proveniente da Fluorochem Ltda., 99,8% de D₂O e o cloreto de deutério(DCl) a 20% de água deuterada utilizado foi procedente da Aldrich com % de deutério maior que 99.

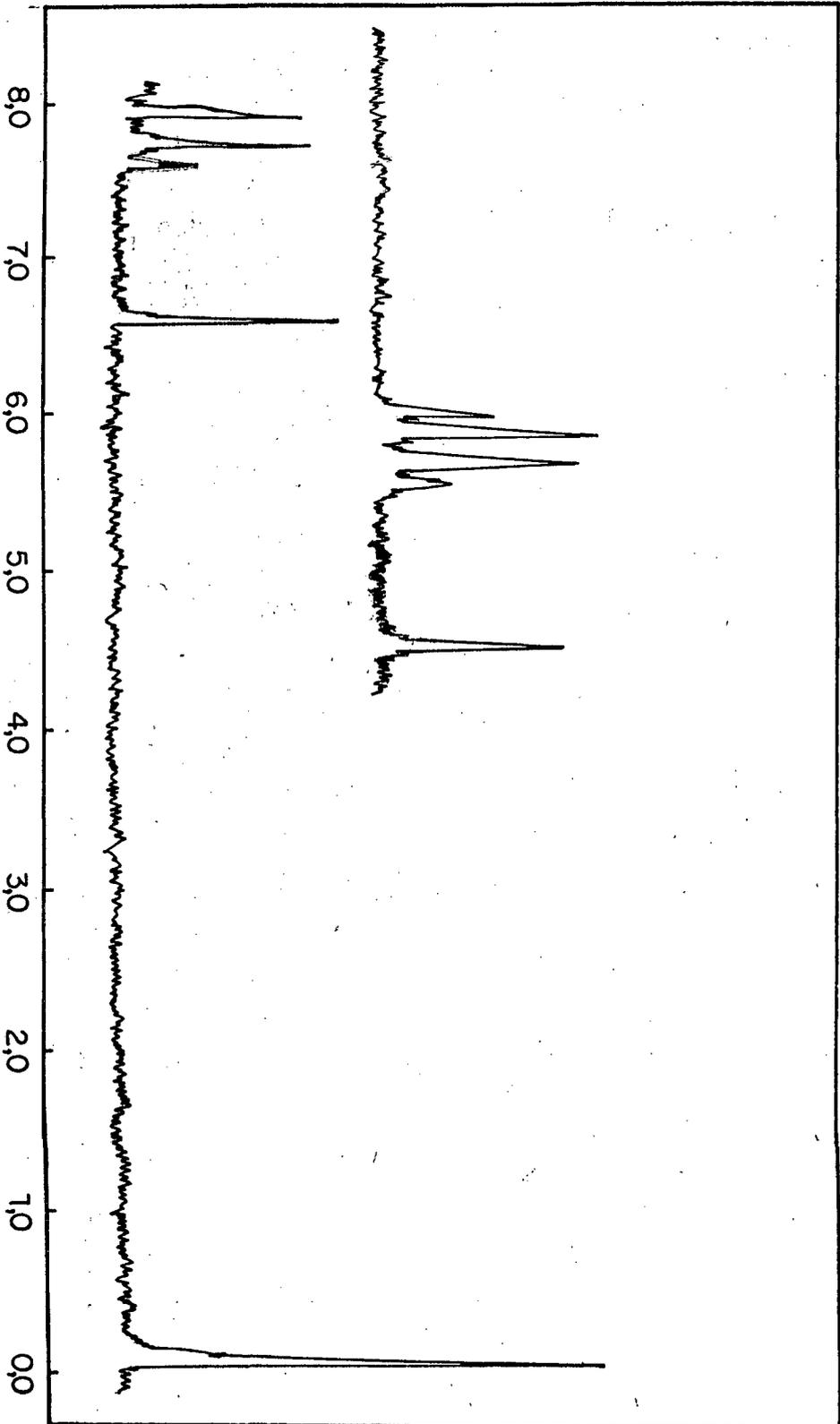
2.4. TÉCNICAS EMPREGADAS:

Para as misturas de THF-água, pesou-se a água e o volume foi completado com THF até a marca previamente aferida.

Para as misturas de H₂O-D₂O as soluções foram preparadas volume a volume, em balões previamente aferidos.

Para as soluções de HCl e DCl preparou-se uma concentração aproximada a desejada e titulou-se com KOH titrisol. As titulações foram repetidas pelo menos três vezes.

FIGURA 10 - Espéctro de ressonância magnética nuclear (RMN) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em $CDCl_3$.



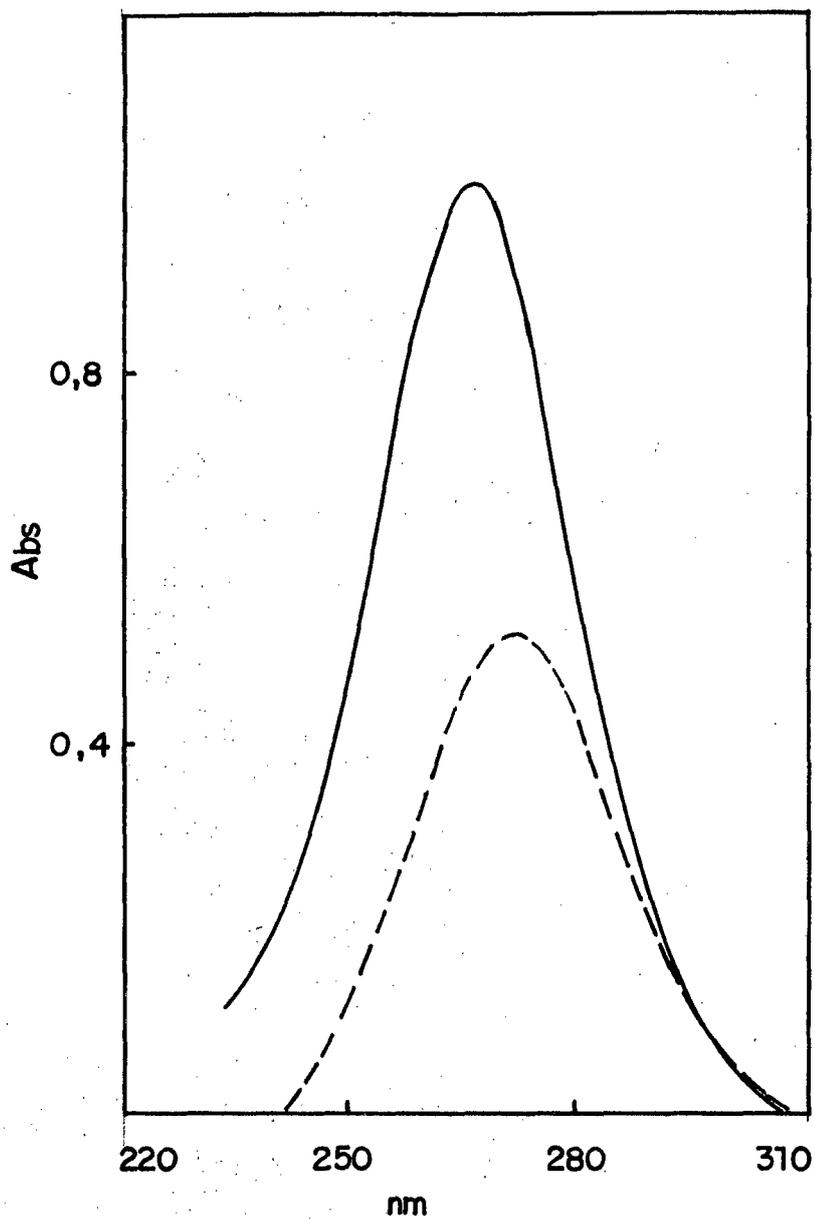


FIGURA 11 - Espéctro de absorção no UV da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em THF (—) e em H₂O depois de atingir o equilíbrio de hidratação (---) a 25°C.

As soluções estoque de 2,2-dicloro-1-ariletanonas foram preparadas em THF seco e guardadas na geladeira.

O THF utilizado foi seco através de refluxo em presença de sódio metálico em atmosfera de argônio e utilizando como indicador de unidade a benzofenona, em seguida foi destilado mantendo a atmosfera de argônio e guardado em frasco escuro e usado num período inferior a 15 dias.²³

2.5. ESTUDO CINÉTICO

As velocidades de hidratação foram determinadas acompanhando o desaparecimento do p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA nos comprimentos de onda 271, 258, 272 e 255 nm respectivamente, em meio aquoso.

As reações foram realizadas em cubetas de quartzo com capacidade para 3 ml. Antes de cada reação a cubeta era lavada com água, etanol e acetona sendo seca com ar quente. Em seguida colocava-se uma quantidade fixa de solução e aguardava-se um tempo previamente determinado para a termostatização. Para iniciar a reação adicionava-se 15 ml de solução estoque das DCAs de concentração na ordem de 10^{-2} molar, disparando-se simultaneamente o registrador potenciométrico, a qual descrevia a curva de absorvância contra o tempo. A reação era acompanhada durante um intervalo superior a 10 vezes o tempo de meia vida.

Em todas as corridas cinéticas realizadas, procurou-se manter a concentração do reagente (H_2O , D_2O , HCl e DCl), pelo menos cinquenta vezes maior que a concentração dos DCAs, o que possibilitou o tratamento dos dados obtidos como sendo uma reação de pseudo-primeira ordem. Portanto para um gráfico de $\ln(A_t - A_{\infty})$ vs. tempo, obtivemos uma reta (figura 12) onde a inclinação correspondente a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Os valores de k_{obs} foram calculados utilizando um programa de correlação linear, através de um computador DISMAC-8001, os coeficientes de correlação foram sempre superior a 0,999.

A caracterização dos produtos foi feita através de um cromatógrafo a gás, como descrito anteriormente.

A identidade dos produtos de hidratação das DCAs foi estabelecida com base nos espectros de ultravioleta de reagentes e produtos e na reversibilidade da reação. Após o tempo, o produto isolado da reação era o reagente inicial.

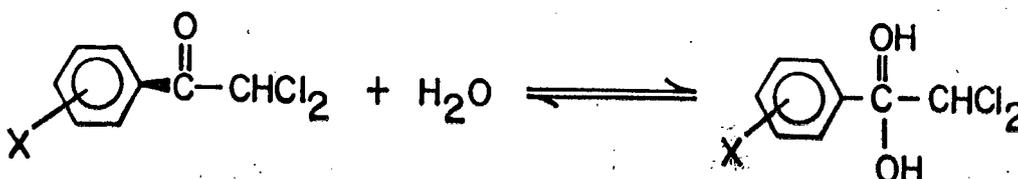
CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. HIDRATAÇÃO DE 2,2-DICLORO-1-ARILETANONAS EM MISTURAS DE THF-ÁGUA.

As reações de hidratação de 2,2-dicloro-1-aril-etanonas foram estudadas em misturas de THF-água acompanhando o desaparecimento do reagente em 247, 253,5, 266,5 e 265 nm para p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente. As bandas de absorção observadas correspondem ao sistema aromático (banda K) e quando a cetona é hidratada ocorre uma diminuição de absorvidade molar nestes comprimentos de onda e os hidratos apresentam bandas de absorção à 271, 258, 272 e 255 nm para a reação de p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente, conforme mostrado nas figuras 9, 5, 11 e 7.

Quando a reação de hidratação atingiu o equilíbrio, a análise da mistura formada, por cromatografia em fase gasosa e cromatografia em camada fina, nos leva somente ao reagente. Além disso, quando tentamos isolar o produto da mistura reacional, a cetona original é obtida. Isto pode ser mostrado pelo esquema (6), ou seja, a hidratação reversível das cetonas estudadas:



Esquema 6

X = p-metil-, H-, p-bromo- e m-nitro-DCA.

Para descrever quantitativamente estas reações são necessários os valores das constantes de equilíbrio (K_h), a qual é definida pela equação (33).

$$K_h = \frac{k_h}{k_d} = \frac{[\text{hidrato}]}{[\text{cetona}]} \quad (33)$$

e o valor da constante de velocidade observado para o equilíbrio, é definido pela equação (34)

$$k_{\text{obs}} = k_h + k_d \quad (34)$$

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

Combinando as equações (33) e (34) podemos determinar os valores de k_h e k_d de acordo com as equações (35) e (36).

$$k_d = \frac{k_{\text{obs}}}{k_h + 1} \quad (35)$$

$$k_h = \frac{k_{\text{obs}}}{\frac{k_h + 1}{k_h}} \quad (36)$$

As constantes de equilíbrio foram determinadas para todas as reações em misturas de D_2O-H_2O de acordo com a equação (37).

$$K_h = \frac{a_M(\text{cetona}) - a_M(\text{equilíbrio})}{a_M(\text{equilíbrio}) - a_M(\text{hidrato})} \quad (37)$$

onde $a_M(\text{cetona})$ corresponde a absorvância molar da cetona em THF, $a_M(\text{equilíbrio})$ corresponde a absorvância molar para o

equilíbrio de reação de hidratação e $a_M(\text{hidrato})$ corresponde ao valor da absorvidade molar de análogos semelhantes, considerando como tendo um valor de a_M semelhante ao do hidrato puro, porque estes não podiam ser isolados.

A tabela V contem os valores de a_M descritos anteriormente.

TABELA V - Valores da absorptividade molar (a_M) de 2,2-dicloro-1-ariletanonas e compostos análogos.

Absorptividade molar (a_M)				
	p-CH ₃ -DCA	DCA	p-Br-DCA	m-NO ₂ -DCA
Cetona	13.303	10.450	15.299	18.451
Equilíbrio	11.409	7.970,7	9.509,4	7.343
Hidrato	566 ^a	398 ^b	352 ^c	4.929 ^d

a = Triclorometil-(p-metilfenil)-carbinol⁽⁶⁰⁾

b = Triclorometil-fenil-carbinol⁽⁶⁰⁾

c = Triclorometil-(p-Bromofenil)-carbinol⁽⁶⁰⁾

d = 2,2,2-Tricloro-1-(m-nitro)etanona⁽⁶¹⁾

As tabelas VI, VII, VIII e IX contêm os dados cinéticos para a reação de hidratação de p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente.

Em todos os casos a constante de velocidade aumenta com o aumento da concentração de água. Este comportamento pode ser melhor visualizando na figura 13.

Gráficos do tipo mostrado na figura 13 são usados para determinar a ordem da reação em relação a água,^{32,18,61} porém para a DCA e derivados uma relação linear não é observada. Isto indica que a ordem da reação em relação a água está aumentado com o aumento da fração molar da água. Nas tabelas VI e IX estão incluídos os valores de n (ordem com relação a água) para cada par de pontos contido nos sistemas estudados. Para os quatro casos a ordem da reação muda de 1-1,5 a concentração baixas de água para 4-5,6 em frações molares altas de água.

A primeira dúvida que surge é qual é a diferença entre os resultados aqui expostos e aqueles da literatura onde relações lineares são observadas.^{16,32,61} Analizando com detalhe as condições experimentais dos diferentes autores, nos parece que em geral trabalharam numa faixa relativamente pequena de concentrações de água, restringindo-se na maioria dos casos ao equivalente da diferença entre dois pontos contínuos deste estudo. Está claro que em faixas pequenas o valor de n deve ser aproximadamente constante. Assim, é possível que o comportamento observado na figura 13 seja geral, um fato que requer uma confirmação experimental, pois lança dúvidas sobre a validade da determinação da ordem de reação em relação a água com este tipo de experimento.

TABELA VI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(p-metil fenil)etanona em misturas de THF-água a 25°C.

$[H_2O]$ M	$\log [H_2O]$	k_{obs} s ⁻¹	$\log k_{obs}$	n^a
11,69	1,07	$9,19 \cdot 10^{-4}$	-3,04	
19,75	1,30	$1,97 \cdot 10^{-3}$	-2,71	1,09
28,0	1,45	$3,70 \cdot 10^{-3}$	-2,43	2,35
36,19	1,56	$8,51 \cdot 10^{-3}$	-2,07	3,27
44,65	1,65	$1,98 \cdot 10^{-2}$	-1,70	4,11
55,50	1,74	$6,74 \cdot 10^{-2}$	-1,17	5,64

a) Cálculo através de $\Delta \log k_{obs} / \Delta \log [H_2O]$.

TABELA VII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-fenil etanona em misturas de THF-água a 25°C.

$[H_2O]$ M	$\log [H_2O]$	k_{obs} s ⁻¹	$\log k_{obs}$	n^a
8,41	0,925	$8,41 \cdot 10^{-4}$	-3,08	
19,32	1,286	$2,65 \cdot 10^{-3}$	-2,58	1,39
27,83	1,444	$5,77 \cdot 10^{-3}$	-2,25	2,01
36,19	1,558	$1,22 \cdot 10^{-2}$	-1,91	2,98
44,54	1,648	$2,60 \cdot 10^{-2}$	-1,58	3,67
55,50	1,744	$6,65 \cdot 10^{-2}$	-1,18	4,17

a) Cálculo através de $\Delta \log k_{obs} / \Delta \log [H_2O]$.

TABELA VIII - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em misturas de THF-água a 25°C.

$[H_2O]$ M	$\log [H_2O]$	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$	$\log k_{obs}$	n^a
8,41	0,925	$7,84 \cdot 10^{-4}$	-3,11	1,36
19,65	1,293	$2,45 \cdot 10^{-3}$	-2,61	1,88
27,67	1,442	$4,65 \cdot 10^{-3}$	-2,33	2,98
36,02	1,556	$1,02 \cdot 10^{-2}$	-1,99	4,83
44,20	1,645	$2,75 \cdot 10^{-2}$	-1,56	5,25
55,50	1,744	$9,22 \cdot 10^{-2}$	-1,04	

a = Cálculo através de $\Delta \log k_{obs} / \Delta \log H_2O$.

TABELA IX - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em misturas de THF-água a 25°C.

$[H_2O]$ M	$\log [H_2O]$	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$	$\log k_{obs}$	n^a
8,52	0,930	$2,21 \cdot 10^{-3}$	-2,66	1,41
19,26	1,284	$6,92 \cdot 10^{-3}$	-2,16	1,75
27,45	1,438	$1,28 \cdot 10^{-2}$	-1,89	2,73
35,35	1,548	$2,60 \cdot 10^{-2}$	-1,59	5,54
43,70	1,640	$8,36 \cdot 10^{-2}$	-1,08	5,29
55,50	1,744	$2,94 \cdot 10^{-1}$	-0,53	

a = Cálculo através de $\Delta \log k_{obs} / \Delta \log H_2O$.

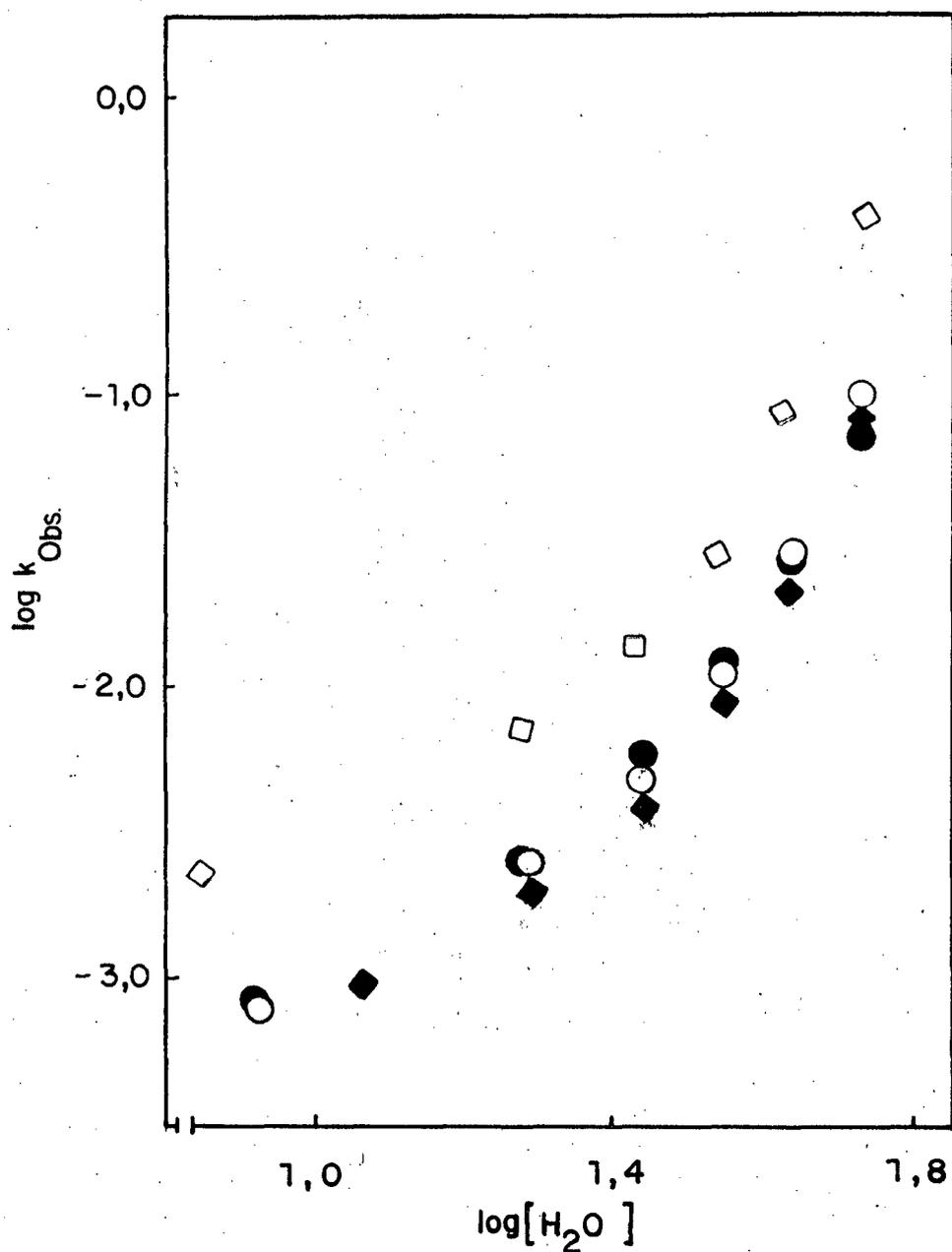


FIGURA 13 - Variação do logaritmo da constante de velocidade de observada em função do logaritmo da concentração de água para 2,2-dicloro-1-; (●), 2,2-dicloro-1-(m-nitro); (□), 2,2-dicloro-1-(p-bromo); (○) e 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona(■).

A curvatura observada na figura 13 pode ser explicada de diversas formas. É possível um efeito específico de solvente sobre a reação estabilizando em maior grau o estado de transição em frações molares maiores de água ou alternativamente é possível que a atividade da água muda com a mudança de composição do solvente. De fato misturas THF-água mostram um comportamento afastado da idealidade e o valor de energia livre de misturas em excesso (ΔG^E) tem valores significativamente altos, um fato experimental que indica que as propriedades do solvente mudam de uma forma indicando que interações de natureza específica são importantes.⁶²

Para as reações de hidratação de DCA e derivados em água pura foram determinadas as constantes de equilíbrio e as constantes de primeira ordem de hidratação e desidratação.

A tabela X contém os resultados experimentais, os quais são visualizados graficamente na figura (14) em função da constante do substituinte.

Tal como esperado k_1 é muito mais sensível ($\rho = 1,59$) ao efeito do substituinte que k_{-1} ($\rho = -0,026$).

A constante de equilíbrio de hidratação (k_h) aumenta com o aumento da capacidade de atrair elétrons pelo substituinte ($\rho = 1,616$), um efeito que resulta da maior sensibilidade de k_1 em relação a natureza do substituinte.

TABELA X - Constantes de equilíbrio e constantes de velocidade de primeira ordem para a hidratação (k_h) e desidratação (k_d) de 2,2-dicloro-1-ariletanonas em água a 25°C.

Substrato	σ	K	log K	k_1	log k_1	k_{-1}	log k_{-1}
CH ₃ ⁻	-0,17	1,7.10 ⁻¹	-0,769	0,0098	-2,008	0,0576	-1,234
H ⁻	0,00	3,3.10 ⁻¹	-0,485	0,0164	-1,785	0,0500	-1,301
Br ⁻	0,23	6,3.10 ⁻¹	-0,199	0,0360	-1,447	0,0565	-1,248
NO ₂	0,71	4,6	0,663	0,241	-0,617	0,0524	-1,280

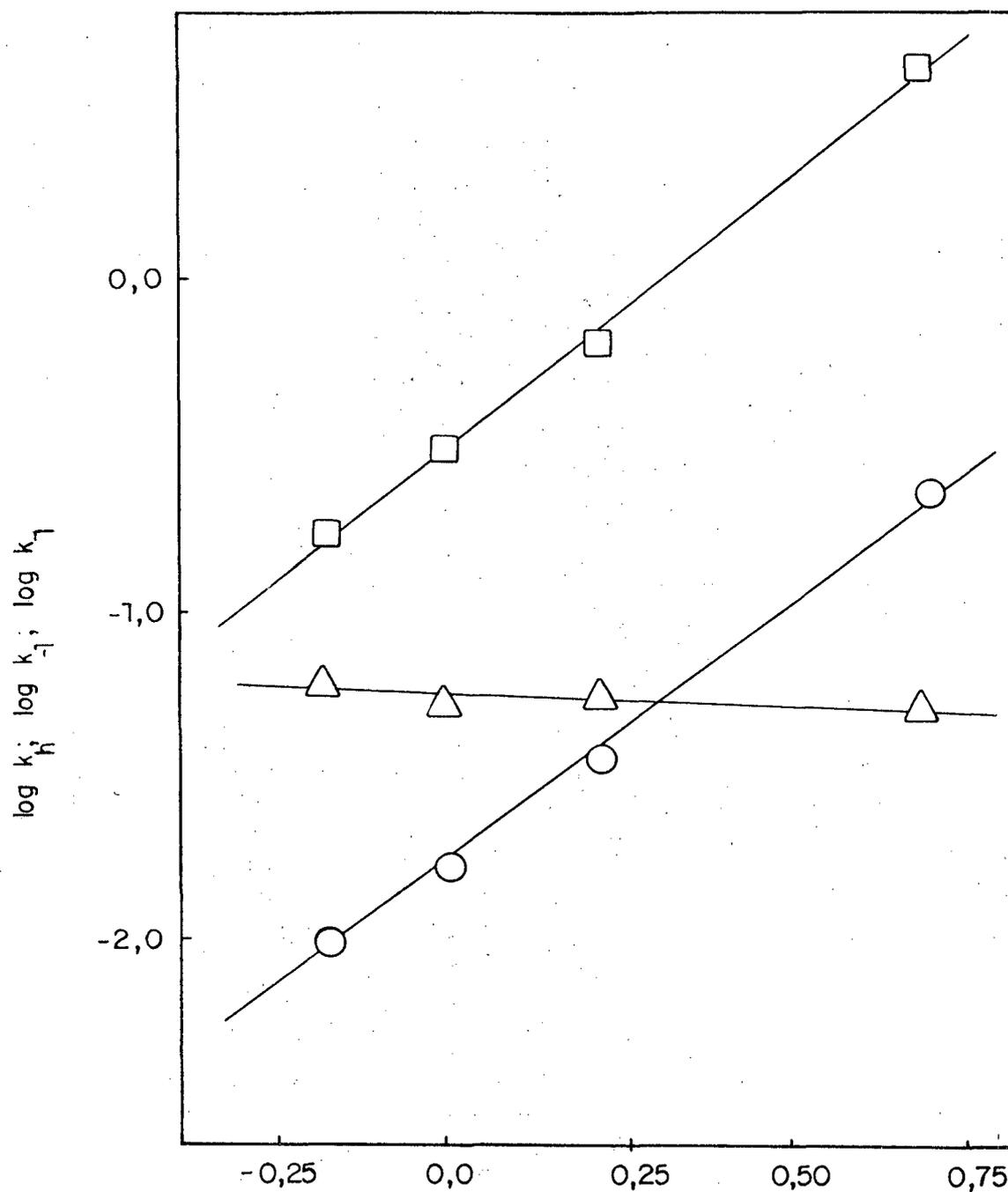


FIGURA 13 - Variação do logaritmo da constante de velocidade de hidratação (○), desidratação (△) e da constante de equilíbrio (□) em função da constante do substituinte.

3.2. INVENTÁRIO DE PRÓTONS EM MISTURAS DE H₂O-D₂O.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para as reações de p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA em misturas de H₂O-D₂O a diferentes frações molares de D₂O estão listadas na tabela XI e estes dados estão representados nas figuras 15 e 16.

Dispondo das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem contidas na tabela XI, das absorvidades molares (a_M) e das equações 20, 21 e 22 nós podemos calcular os valores de k_h , k_d e k_h que estão dispostos nas tabelas XII, XII, XIV e XV para p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente.

Em todos os casos, tanto para k_h como para k_d ocorre um efeito isotópico normal e uma diminuição da constante de velocidade ocorre com o aumento da fração molar de D₂O. Gráficos de k_h e k_d vs. n_{D_2O} são típicos de um estado de transição que envolvem mais de um próton. De fato, em nenhuma oportunidade uma relação linear entre as constantes de velocidades e a fração molar de deutério foi observada. (figuras 17, 18, 19 e 20).

Nas figuras 17, 18, 19 e 20 foram incluídas as curvas teóricas esperadas para o aumento de n_{D_2O} , usando a equação de Gross-Butler.

Para o cálculo dos valores de k_h e k_d foi utilizada a forma simplificada da equação de Gross-Butler.

$$k_{h \text{ ou } d}^n = k_{h \text{ ou } d}^o \prod (1 - n + n\phi_1^T) \quad (38)$$

considerando que a produtória dos efeitos dos reagentes é tida como sendo igual a 1,0, desde que ϕ_1^R para o hidrato é igual a 1,0. 17,44

TABELA XI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação de 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil); 2,2-dicloro-1-fenil; 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil) e 2,2-dicloro-(m-nitrofenil)etanona em misturas de H₂O-D₂O a 25°C.

n_{D_2O}	p-CH ₃ -DCA $k_{obs} \cdot s^{-1}$	DCA $k_{obs} \cdot s^{-1}$	p-Br-DCA $k_{obs} \cdot s^{-1}$	m-NO ₂ -DCA $k_{obs} \cdot s^{-1}$
0,000	6,742.10 ⁻²	6,646.10 ⁻²	9,215.10 ⁻²	2,937.10 ⁻¹
0,098	5,879.10 ⁻²	5,752.10 ⁻²	7,940.10 ⁻²	2,665.10 ⁻¹
0,198	5,229.10 ⁻²	5,303.10 ⁻²	7,490.10 ⁻²	2,410.10 ⁻¹
0,298	4,657.10 ⁻²	4,930.10 ⁻²	7,205.10 ⁻²	2,194.10 ⁻¹
0,398	4,10.10 ⁻²	4,221.10 ⁻²	6,122.10 ⁻²	2,024.10 ⁻¹
0,498	3,835.10 ⁻²	3,836.10 ⁻²	5,782.10 ⁻²	1,728.10 ⁻¹
0,598	3,170.10 ⁻²	3,416.10 ⁻²	5,141.10 ⁻²	1,616.10 ⁻¹
0,698	2,805.10 ⁻²	2,989.10 ⁻²	4,795.10 ⁻²	1,384.10 ⁻¹
0,799	2,563.10 ⁻²	2,803.10 ⁻²	4,560.10 ⁻²	1,249.10 ⁻¹
0,899	2,209.10 ⁻²	2,511.10 ⁻²	4,201.10 ⁻²	1,125.10 ⁻¹
0,997	1,742.10 ⁻²	2,385.10 ⁻²	3,976.10 ⁻²	1,067.10 ⁻¹

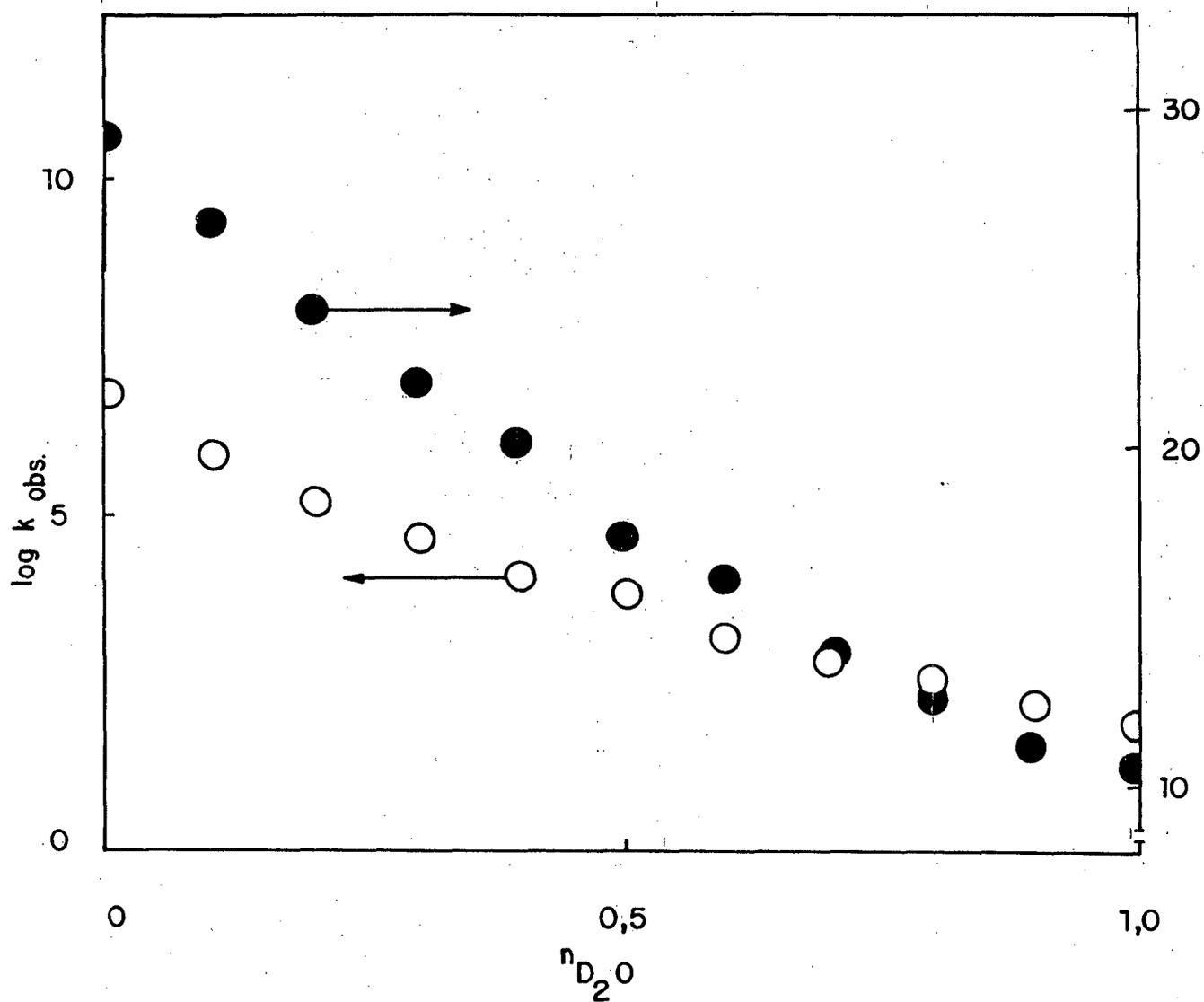


FIGURA 14 - Variação do logaritmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da fração molar do deutério. INVENTÁRIO DE PRÓTONS para a reação de hidratação de 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanol (○) e 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanol (●) em misturas de H_2O-D_2O a $25^\circ C$.

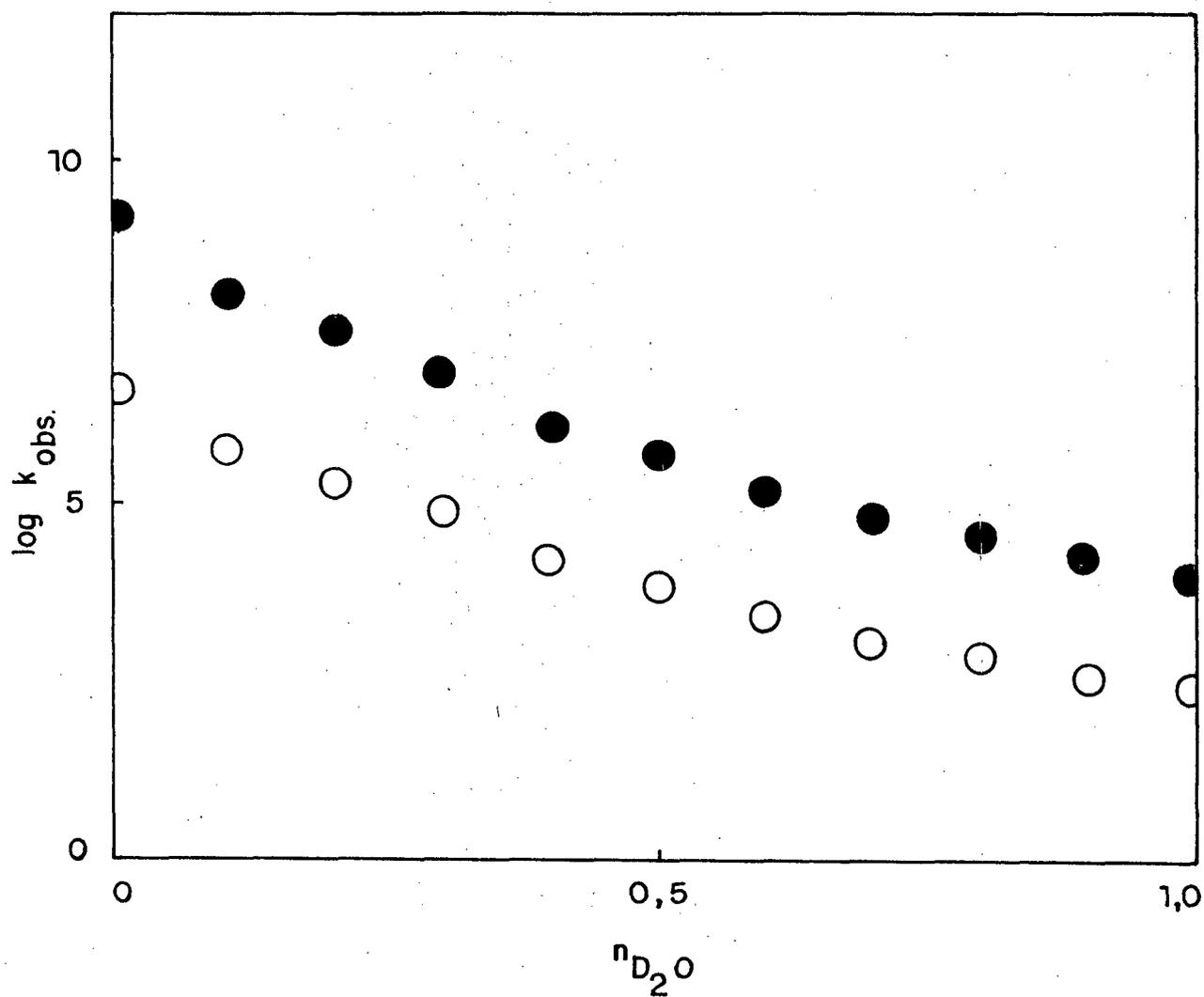


FIGURA 15 - Variação do logarítmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da fração molar do deutério. INVENTÁRIO DE PRÓTONS para a reação de hidratação de 2,2-dicloro-1-feniletanona (\circ) e 2,2-dicloro-1-(p-bromo)etanona (\bullet) em misturas de H_2O-D_2O a $25^\circ C$.

TABELA XII - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em misturas H₂O-D₂O a 25°C.

n_{D_2O}	K_h	$k_d^a \cdot 10^2 \cdot s^{-1}$	$k_h^a \cdot 10^3 \cdot s^{-1}$
0,000	0,1747	5,762	9,796
0,098	0,1830	5,024	8,541
0,198	0,1772	4,469	7,598
0,298	0,1720	3,980	6,767
0,398	0,1830	3,505	5,959
0,498	0,1645	3,278	5,572
0,598	0,1595	2,709	4,606
0,698	0,1710	2,397	4,076
0,799	0,1619	2,191	3,724
0,899	0,1637	1,888	3,210
0,997	0,1747	1,489	2,531

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $k_h = 0,17$.

TABELA XIII - Constante de equilíbrio, constante de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-diclo-1-fenil etanona em misturas de H₂O-D₂O a 25°C.

n_{D_2O}	K_h	$k_d^a \cdot 10^2 \cdot s^{-1}$	$k_h^a \cdot 10^3 \cdot s^{-1}$
0,000	0,3204	5,007	16,392
0,098	0,3258	4,333	14,187
0,198	0,3320	3,995	13,079
0,298	0,3362	3,714	12,159
0,398	0,3359	3,180	10,411
0,498	0,3383	2,890	9,461
0,598	0,3258	2,573	8,425
0,698	0,3243	2,252	7,372
0,799	0,3256	2,112	6,913
0,899	0,3243	1,892	6,193
0,997	0,3121	1,793	5,870

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $k_h = 0,33$.

TABELA XIV - Constante de equilíbrio, constante de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em misturas de H₂O-D₂O a 25°C.

n_{D_2O}	K_h	$k_d^a \cdot 10^2 \cdot s^{-1}$	$k_h^a \cdot 10^2 \cdot s^{-1}$
0,000	0,6411	3,569	5,646
0,098	0,6136	3,076	4,864
0,198	0,6136	2,901	4,589
0,298	0,6434	2,791	4,414
0,398	0,6322	2,371	3,751
0,498	0,6576	2,240	3,542
0,598	0,6144	1,991	3,150
0,698	0,6404	1,857	2,935
0,799	0,6156	1,766	2,794
0,899	0,6593	1,627	2,574
0,997	0,6236	1,540	2,436

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $K_h = 0,63$.

TABELA XV. - Constantes de equilíbrio, constante de velocidade de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em misturas de H₂O-D₂O a 25°C.

n_{D_2O}	K_h	$k_d^a \cdot 10^2 \cdot s^{-1}$	$k_h^a \cdot 10^1 \cdot s^{-1}$
0,000	4,5-8	5,245	2,413
0,098	4,752	4,759	2,189
0,198	4,670	4,304	1,980
0,298	4,625	3,918	1,802
0,398	4,619	3,614	1,663
0,498	4,583	3,086	1,419
0,598	4,562	2,886	1,327
0,698	4,531	2,471	1,137
0,799	4,640	2,230	1,026
0,899	4,519	2,001	0,924
0,997	4,477	1,905	0,876

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $K_h = 4,6$.

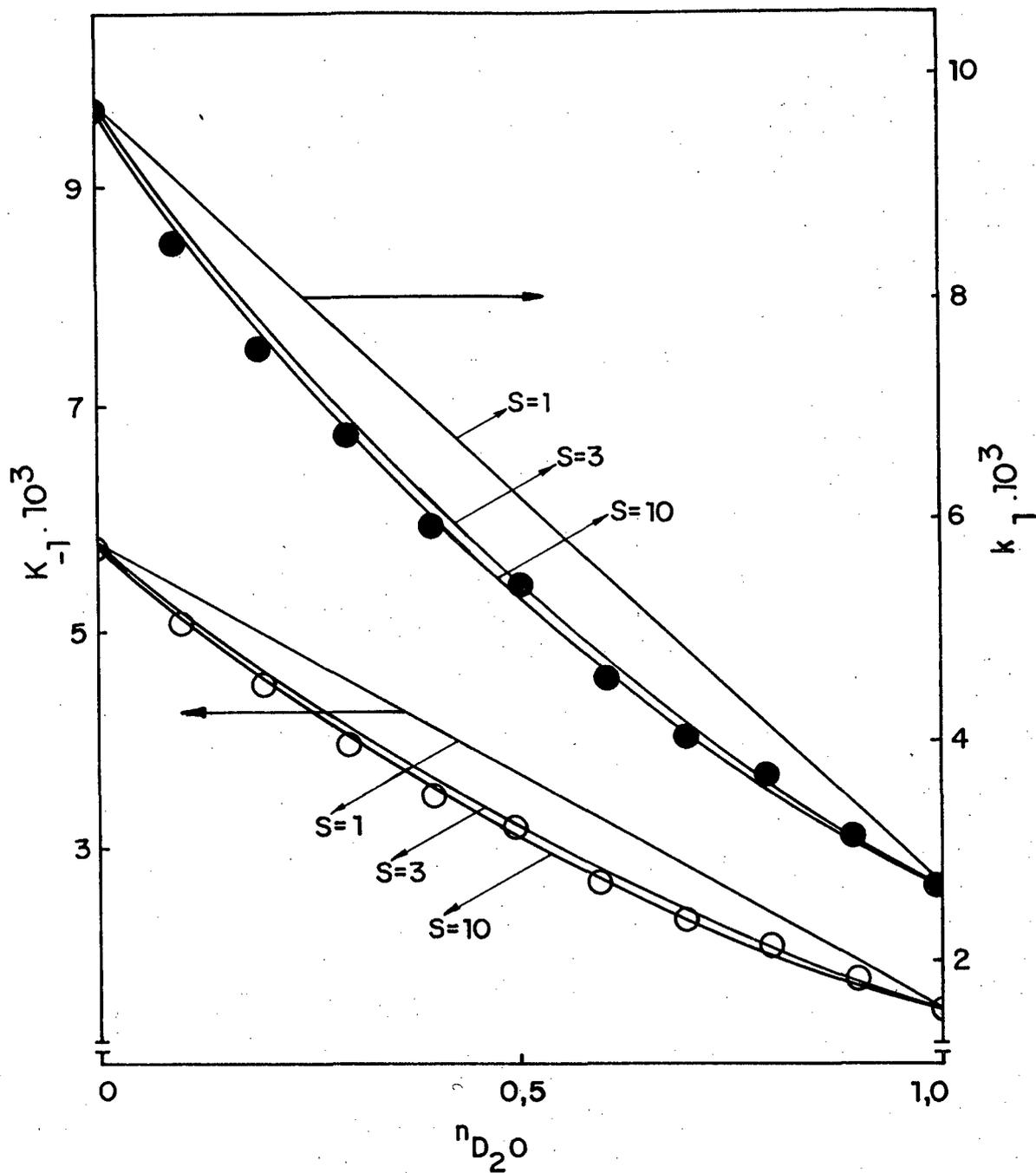


FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona em função da fração molar D_2O . As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a $25^\circ C$.

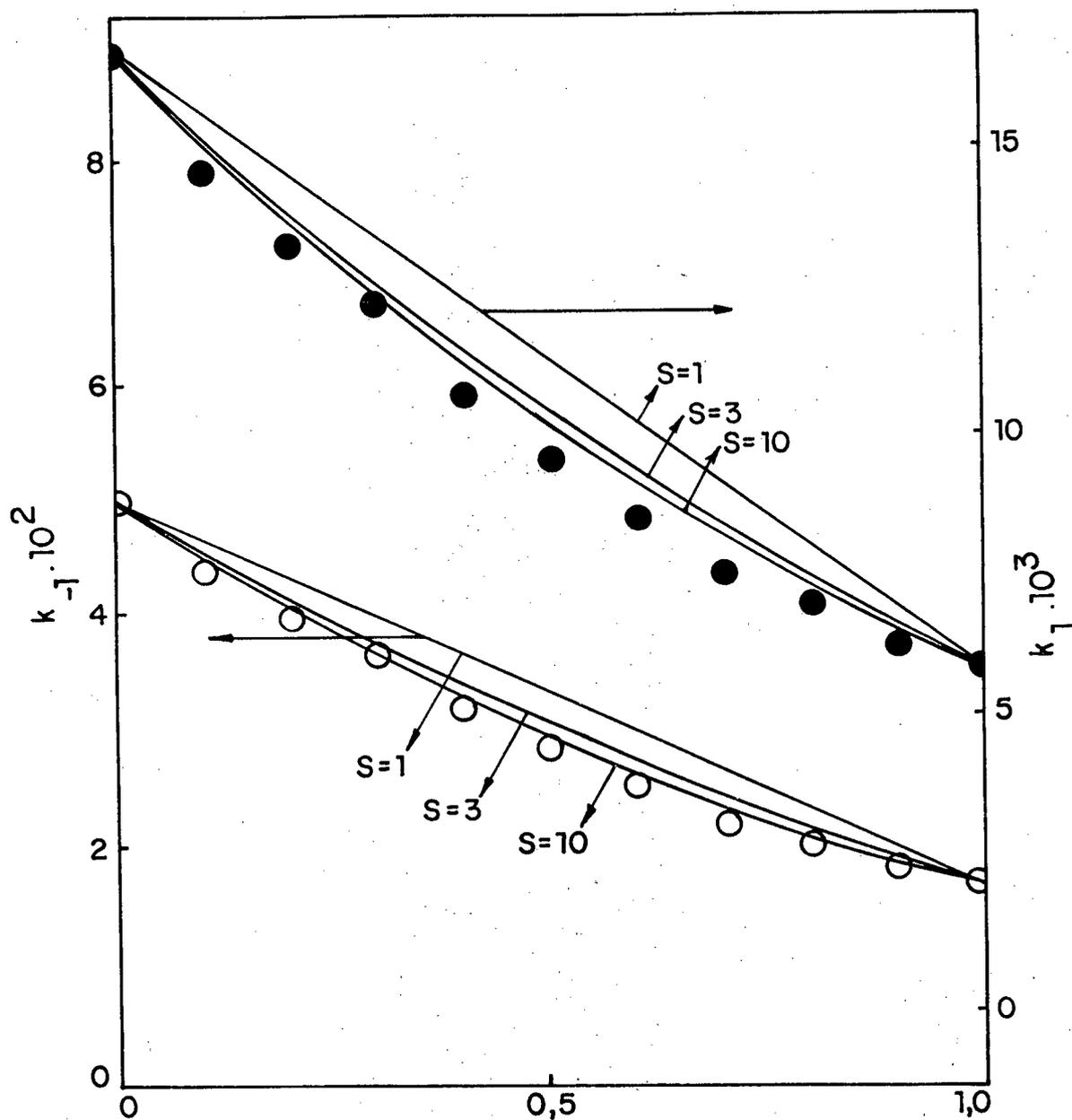


FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-fenil-etanona em função da fração molar de D_2O . As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a $25^\circ C$.

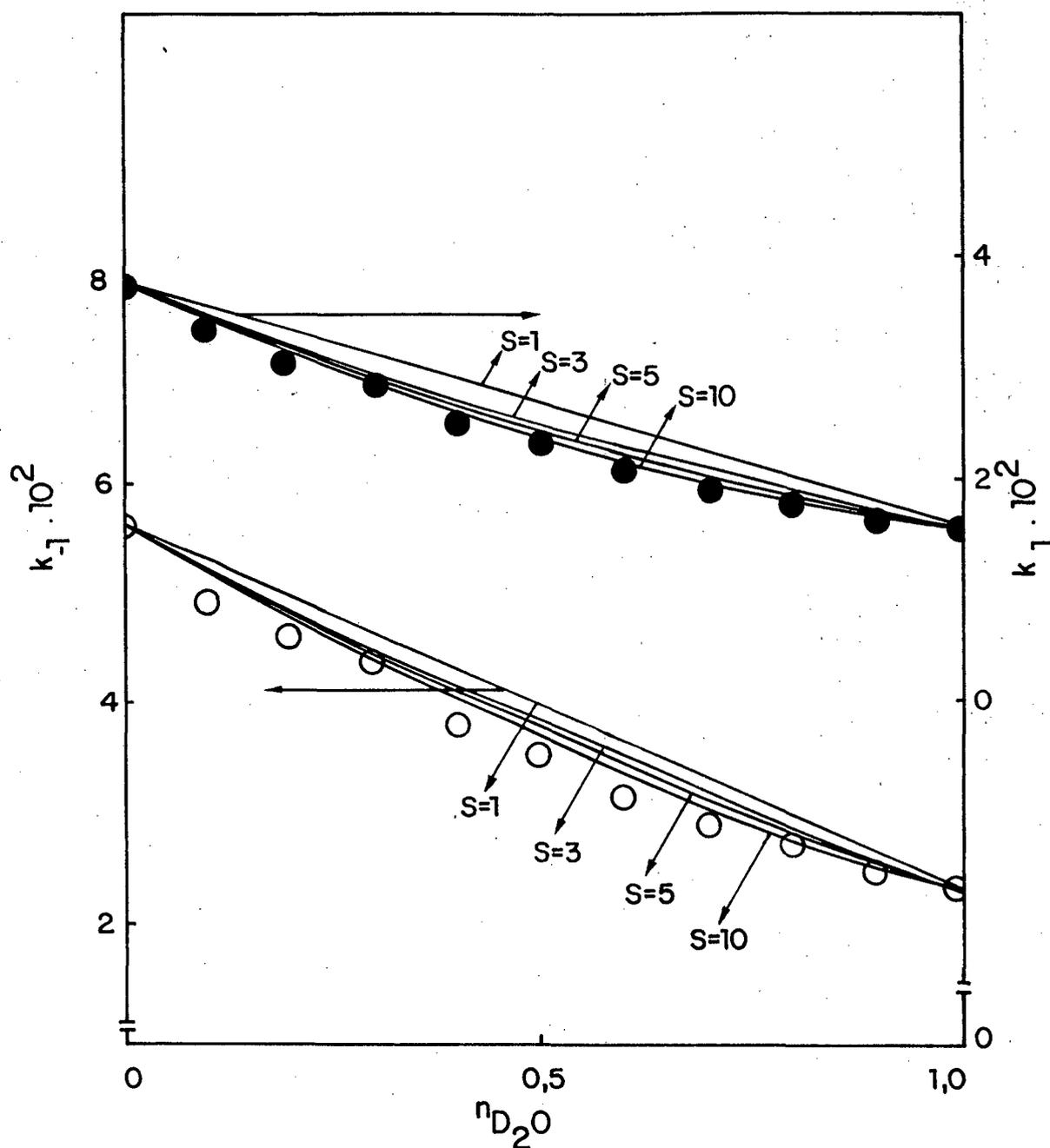


FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em função da fração molar de D_2O . As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a $25^{\circ}C$.

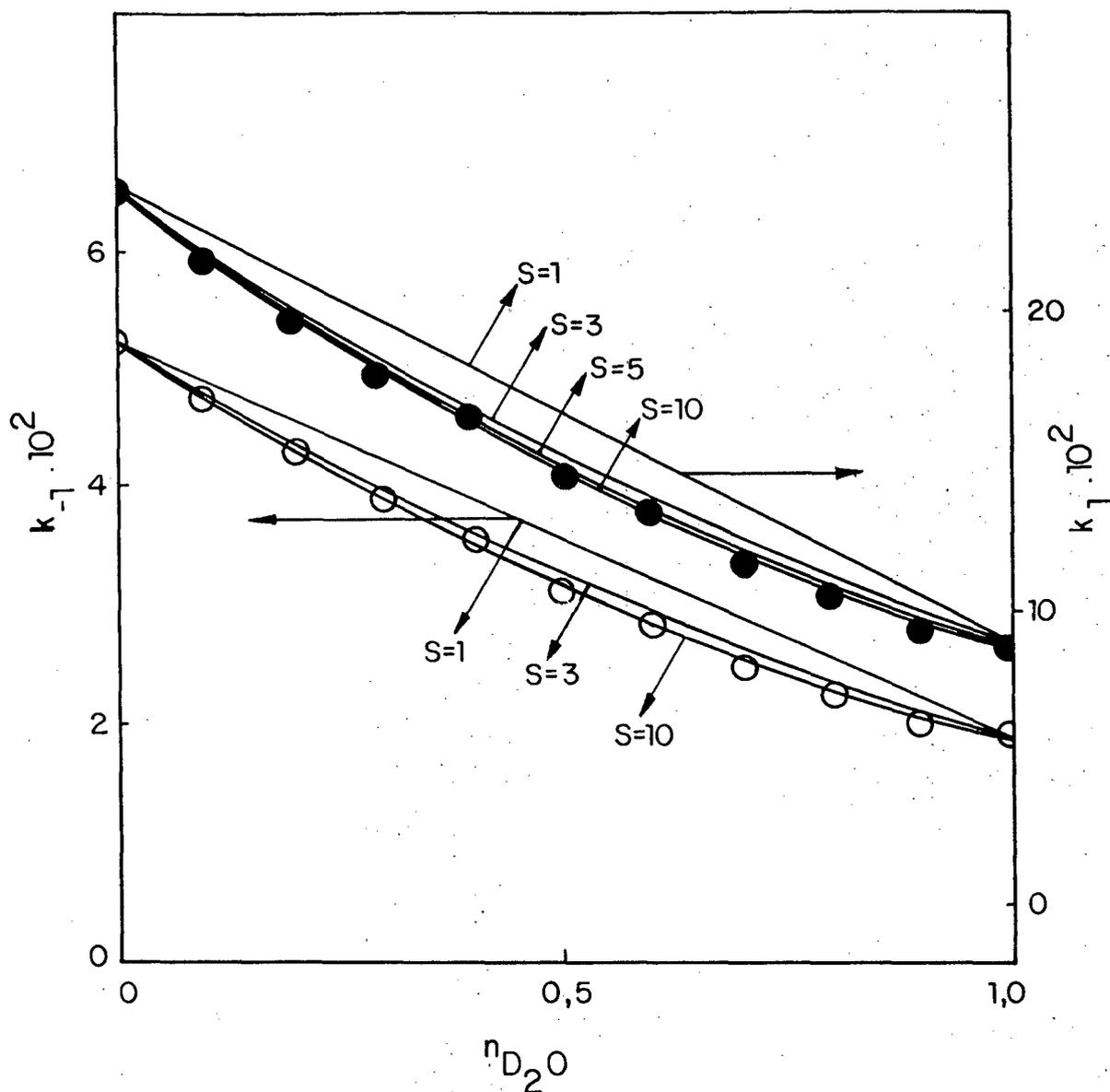


FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade de hidratação (●) e desidratação (○) da 2,2-dicloro-1-(*m*-nitrofenil)etanona em função da fração molar de D_2O . As linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler para diferentes valores de s . (●) e (○) indicam os valores experimentais obtidos a $25^\circ C$.

Os diferentes valores de ϕ_i^T utilizados no cálculo da variação de $k^n(n)$ foram obtidos a partir da relação:

$$\frac{k^D}{k^H} = \prod_{i=1}^{i=s} \phi_i^T \quad (39)$$

estes valores estão contidos na tabela XII.

As curvatura para baixo, obtido para todos os casos sugere que vários prótons participam do estado de transição.

Considerando que a ordem de reação em frações molares altas de água (0,8-1,0) determinadas pela variação do logarítmo de k_{obs} em função do logarítmo da concentração da água, está na faixa de 4,17 a 5,64 para as diferentes cetonas estudadas, então o resultado obtido para o inventário de prótons é razoável. Isto vem de encontro com a sugestão de Bell e Colaboradores⁶³ de que três moléculas de água participam do estado de transição de hidratação de 1,3-dicloroacetona.

O efeito isotópico global, k^D/k^H é característico de um efeito isotópico normal e valores de 0,258, 0,358, 0,431 e 0,363 foram observados para p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente. Os valores encontrados estão na mesma ordem de grandeza daquele relatado por Bell e colaboradores⁶³ para a hidratação de 1,3-dicloroacetona ($k^D/k^H = 0,37$).

Como pode ser observado na tabela XVI, os valores dos fatores de fracionamento (ϕ) aumentam a medida que aumenta o número de prótons que participam do estado de transição e portanto, diminuindo a participação individual ao efeito isotópico global.

Em todos os casos, figuras 17, 18, 19 e 20, o número de prótons é muito alto sendo que a precisão dos dados experimentais não nos permite definir com clareza o número de

TABELA XVI - Efeitos isotópicos globais e fatores de fracionamento do estado de transição para diferentes números de prótons. (s = Nº de prótons).

	k_h^H/k_h^D	s=1	s=2	s=3	s=5	s=10	s=∞
p-CH ₃ -DCA	3,88	0,258	0,508	0,637	0,763	0,873	1
DCA	2,79	0,358	0,598	0,710	0,814	0,952	1
p-Br-DCA	2,32	0,431	0,657	0,756	0,845	0,919	1
m-NO ₂ -DCA	2,75	0,363	0,603	0,713	0,817	0,904	1

prótons envolvidos no estado de transição. As curvas teóricas para 8, 10, 12 e ∞ prótons estão muito próximas, confirmando o fato de que as contribuições individuais dos prótons são próximas a unidade.

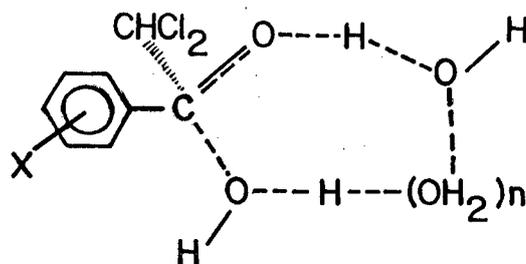
Schowen e colaboradores⁴⁴ sugerem que no caso de infinitos prótons o valor do logaritmo natural de k^n deve variar linearmente com a mudança do valor de n_{D_2O} segundo a relação (equação (40)).

$$\ln k^n \cong \ln k^0 - (m.X) \cdot n_{D_2O} \quad (40)$$

onde m é o número de prótons e $X = 1 - \phi^T$.

As figuras 21, 22, 23 e 24 contem os dados experimentais tratados conforme a equação 23 para p-metil-DCA, DCA, p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente. Os valores do coeficiente de correlação para todos os casos são maiores que 0,99.

Nossos resultados indicam fortemente que o estado de transição deve ser semelhante àquele representado na estrutura I.



Estrutura (I)

Este estado de transição é semelhante àquele proposto por Hogg e colaboradores¹⁸ para a hidrólise do p-nitrofenil dicloroacetato, estrutura II.

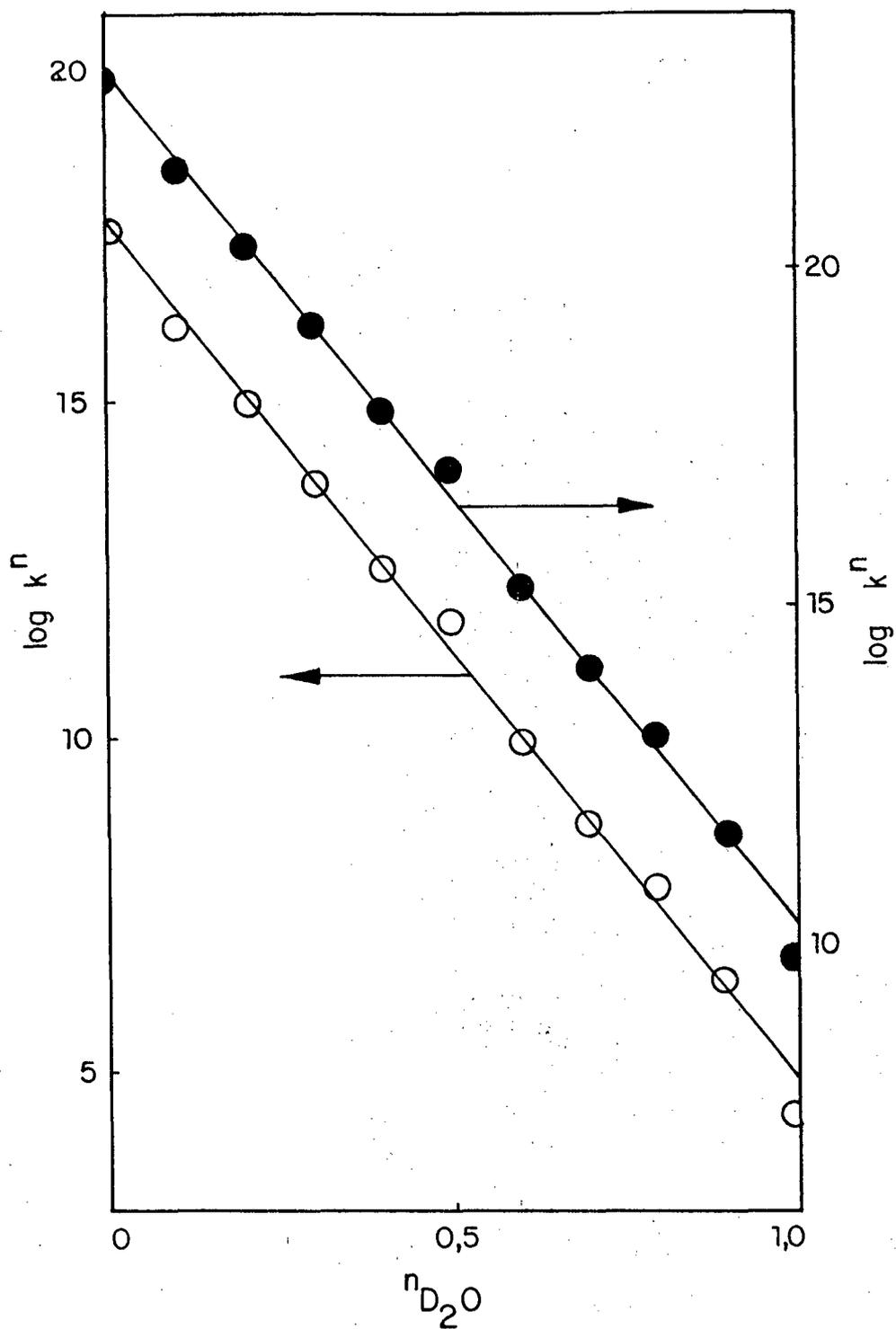


FIGURA 20 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (\circ) e desidratação (\bullet) da 2,2-dicloro-1-(p-metilfenil)etanona a 25°C.

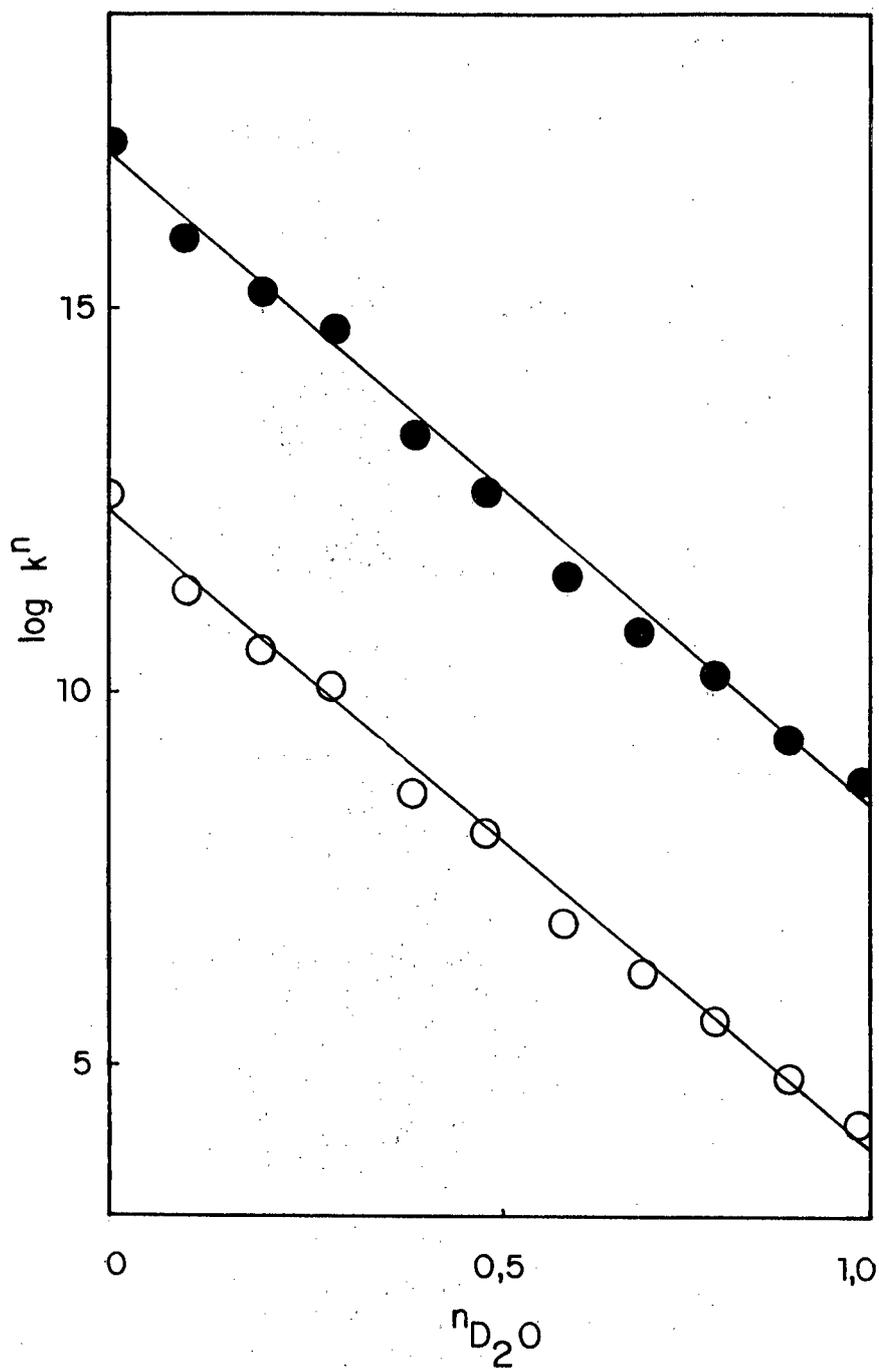


FIGURA 21 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (\circ) e desidratação (\bullet) da 2,2-dicloro-1-feniletanona a 25°C.

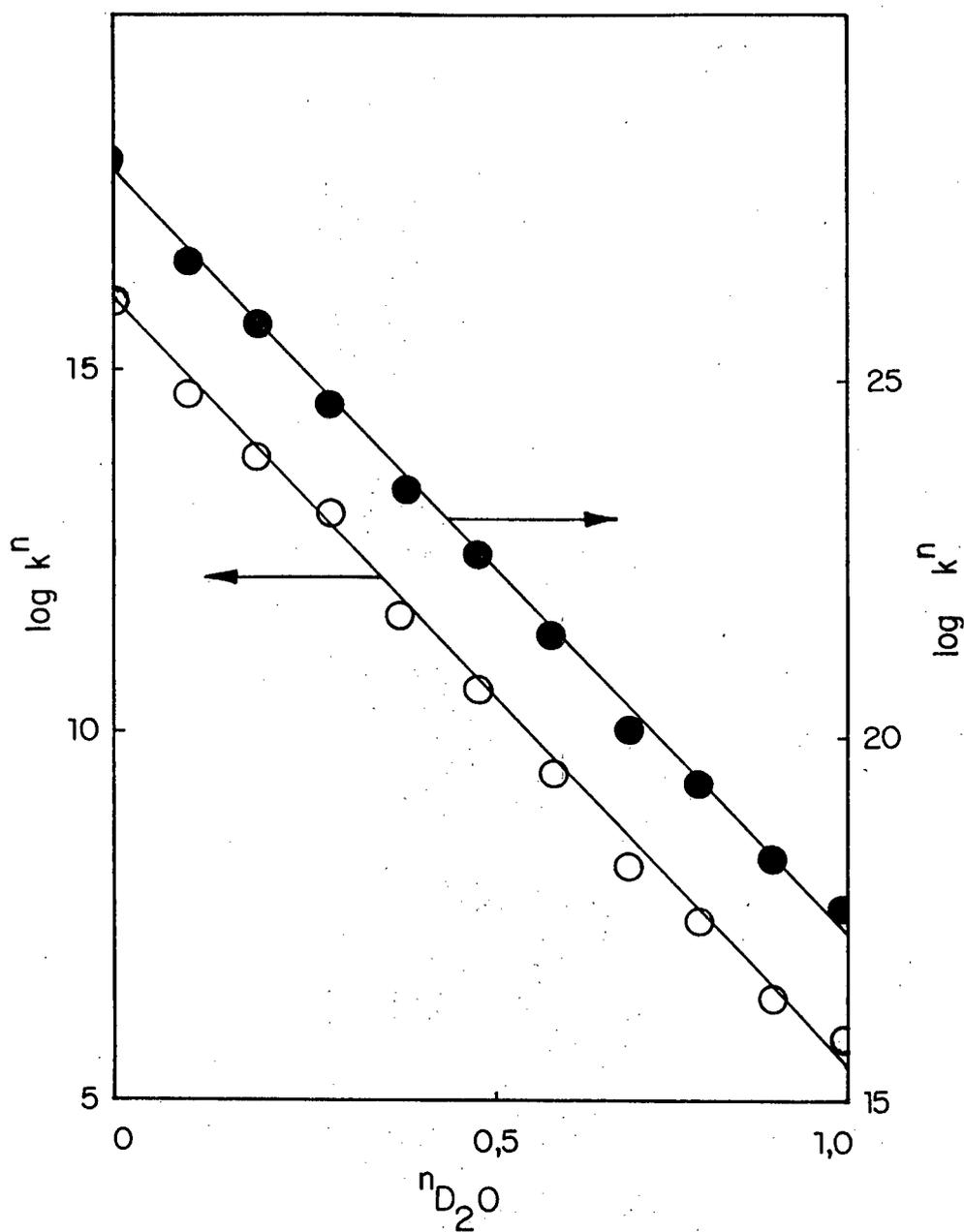


FIGURA 22 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona a 25°C.

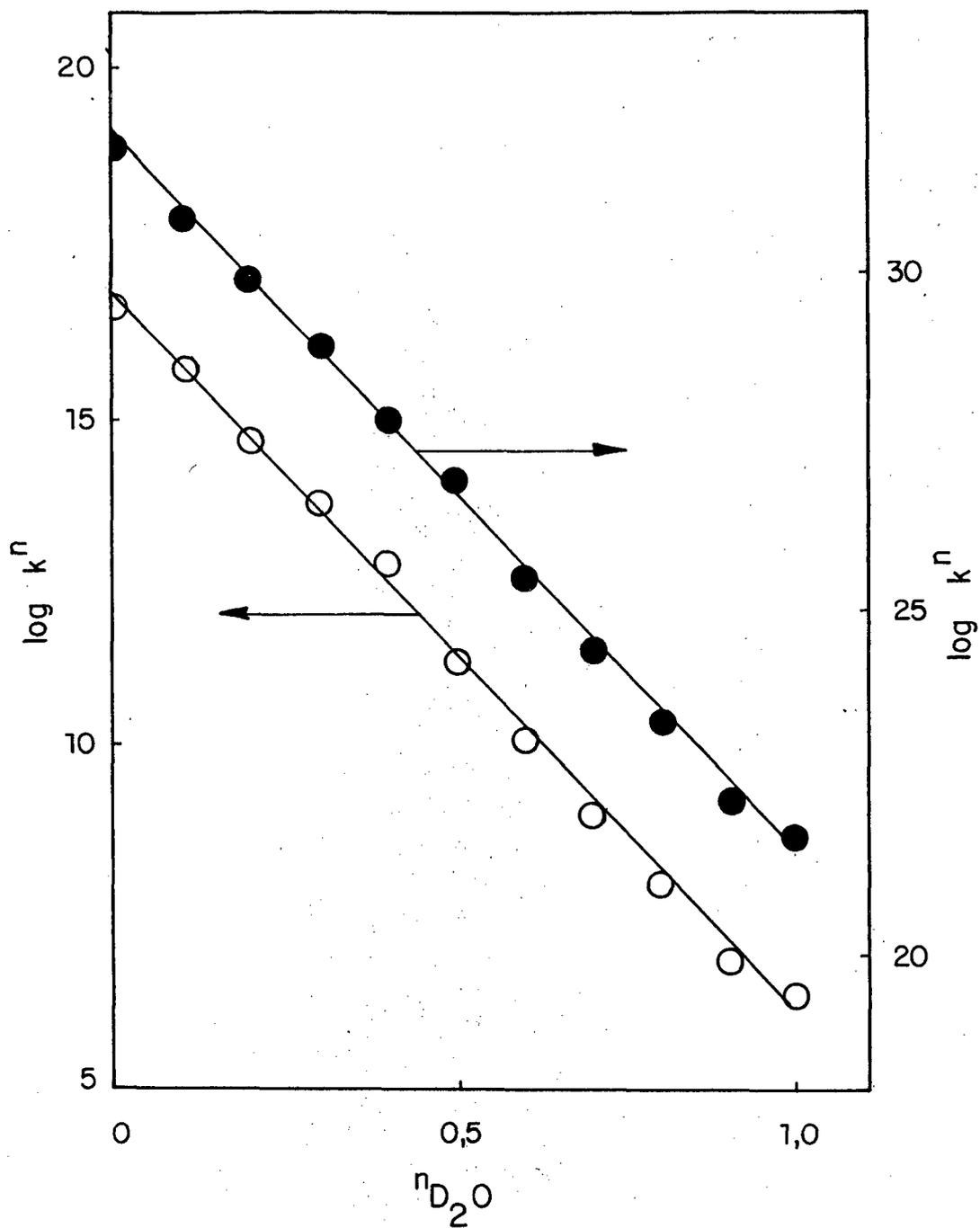
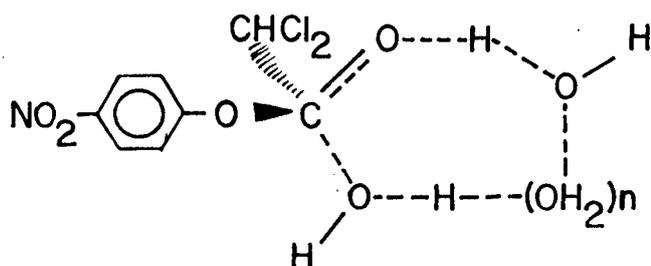


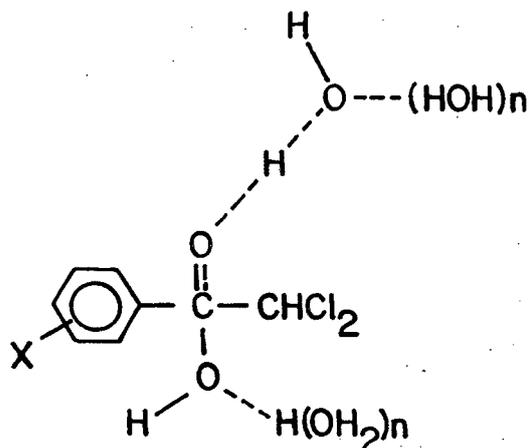
FIGURA 23 - Teste da linearidade para infinitos prótons para a reação de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(*m*-nitrofenil)etanona a 25°C.



Estrutura(II)

Uma comparação entre os resultados aqui obtidos e aqueles relatados por Tanaka⁶⁴ sugere que o estado de transição para a 2,2,2-ticloro-1-feniletanonas (TCA) é semelhante a estrutura I, porém para m-nitro-TCA e p-cloro-TCA teriam somente dois prótons envolvidos no estado de transição. É conveniente salientar que o inventário de prótons realizado em TCA e derivados foi medido em misturas de THF-L₂O (L=H ou D) e os resultados aqui descritos sugerem que a ordem de reação em relação a água muda com a composição do solvente, portanto acredita-se que não é possível fazer uma analogia entre os resultados de Tanaka⁶⁴ e os aqui discutidos.

Embora a estrutura I representa um estado de transição de natureza cíclica os resultados experimentais podem também ser explicados com estruturas não cíclicas, como aquele proposto por Jenks e colaboradores¹⁷ (estrutura III).



Estrutura(III)

Considerando que a água é o solvente da reação nos parece que termodinamicamente tanto a estrutura I como a estrutura III podem encontrar-se no percurso de reagentes a produtos.

3.3. EFEITO ISOTÓPICO NA CATÁLISE ÁCIDA ESPECÍFICA.

As reações de hidratação de p-bromo-DCA e m-nitro-DCA foram estudadas na presença de LCl em misturas de THF-L₂O 50% v/v. Nos dois casos (tabelas XVII, XVIII, XIX e XX), a constante de velocidade aumenta com o aumento da concentração do ácido.

Os valores de $k_h^{obs.}$ e $k_d^{obs.}$ em função da concentração do ácido estão contidos nas figuras 24, 25, 26 e 27 para o p-bromo-DCA e m-nitro-DCA respectivamente. Como pode ser visualizado uma relação linear entre a constante de velocidade e a concentração do ácido é obtida. A equação (41) descreve os resultados experimentais e nos permite calcular

$$k_{h,d}^{obs.} = k_{h,d} + k_{h,d}^2 [LCl] \quad (41)$$

os valores das constantes de velocidades de segunda ordem para a catálise ácida específica por LCl, dados estes que estão contidos na tabela XXI.

Os efeitos isotópicos são normais para os dois casos, sendo aproximadamente iguais àqueles observados por Tanaka ($k_h^2(HCl)/k_h^2(DCl) = 2,11$ e $1,75$ onde para $k_d^2(HCl)/k_d^2(DCl) = 2,25$ e $1,74$ para TCA e p-cloro-TCA respectivamente)⁶⁴ e maiores que aqueles observados na hidratação de 1,3-dicloroacetona pelo ácido clorídrico ($k_h^2(HCl)/k_h^2(DCl) = 1,25$)⁶³.

TABELA XVII - Constante de velocidade de hidratação e desidratação de 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona em presença de HCl a 25°C.

[HCl]	$k_h^{obs. a}$	$k_d^{obs. a}$
0,3174	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$9,57 \cdot 10^{-3}$
0,4232	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$
0,5290	$9,20 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$
0,6348	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$
0,7406	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$
0,8464	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$
0,9522	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-2}$
1,058	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-2}$

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $k_h = 6,3 \cdot 10^{-1}$.

TABELA XVIII - Constantes de velocidades de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etanona na presença de DCl a 25°C.

[DCl]	$k_h^{obs. a}$	$k_d^{obs. a}$
0,1935	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$
0,3870	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-3}$
0,5805	$5,18 \cdot 10^{-3}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$
0,7740	$6,51 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$
0,9765	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $k_h = 6,3 \cdot 10^{-1}$.

TABELA XIX - Constantes de velocidades de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona na presença de HCl a 25°C.

[HCl]	$k_h^{\text{obs. a}}$	$k_d^{\text{obs. a}}$
0,2116	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$
0,3174	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
0,4232	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$
0,5290	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$
0,6348	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-3}$
0,7406	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$
0,8464	$3,49 \cdot 10^{-2}$	$7,59 \cdot 10^{-3}$
0,9522	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$8,02 \cdot 10^{-3}$
1,0580	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$8,91 \cdot 10^{-3}$

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $k_h = 6,3 \cdot 10^{-1}$.

TABELA XX - Constantes de velocidades de hidratação e desidratação da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona na presença de DCl a 25°C.

[DCl]	$k_h^{obs. a}$	$k_d^{obs. a}$
0,1935	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
0,3890	$8,35 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
0,5805	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$
0,7740	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$
0,9675	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-3}$

a = Valores calculados utilizando-se o valor médio de $k_h = 4,6$.

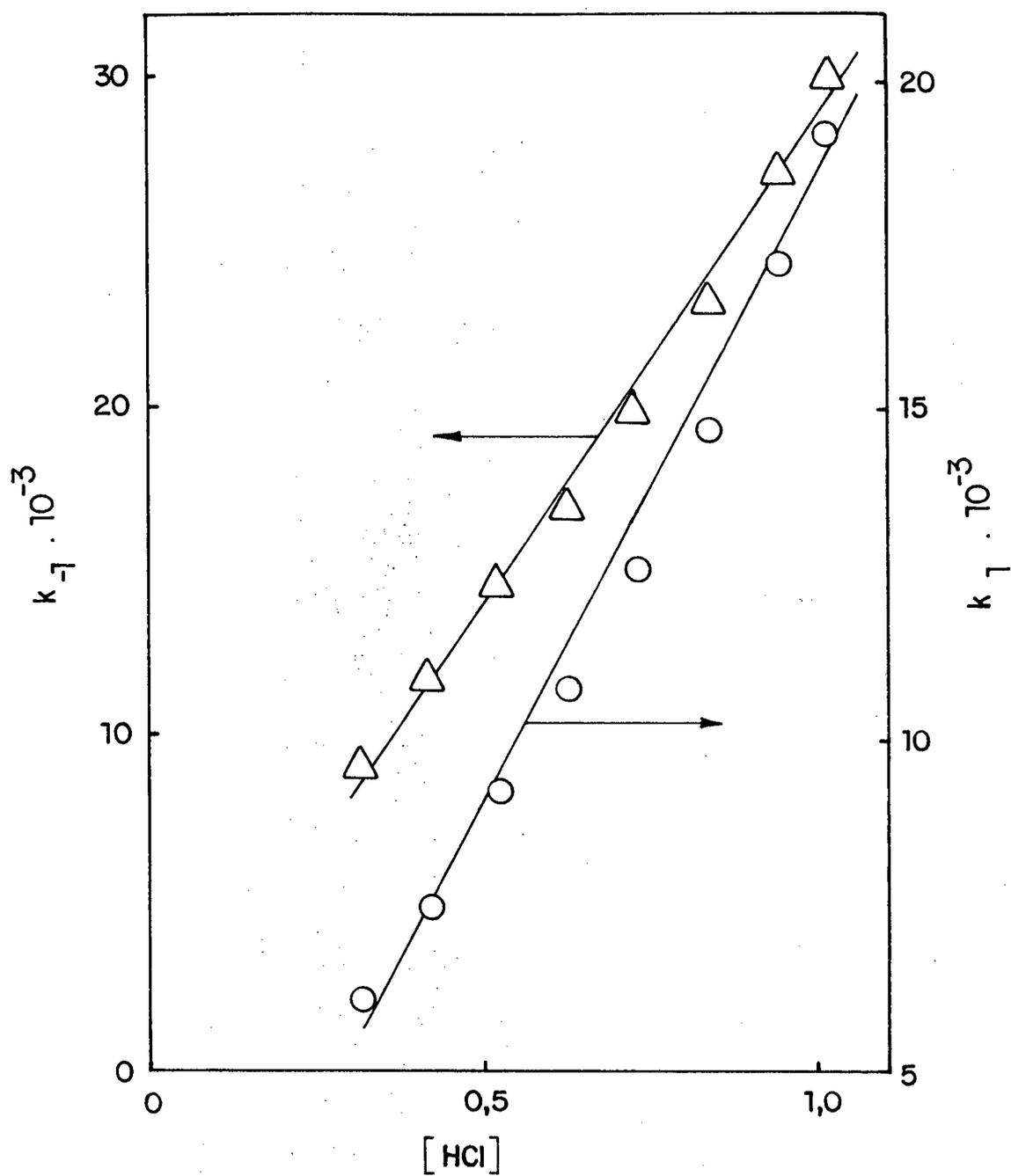


FIGURA 24 - Constantes de velocidade de hidratação (\circ) e desidratação (Δ) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etano na em HCL a 25°C.

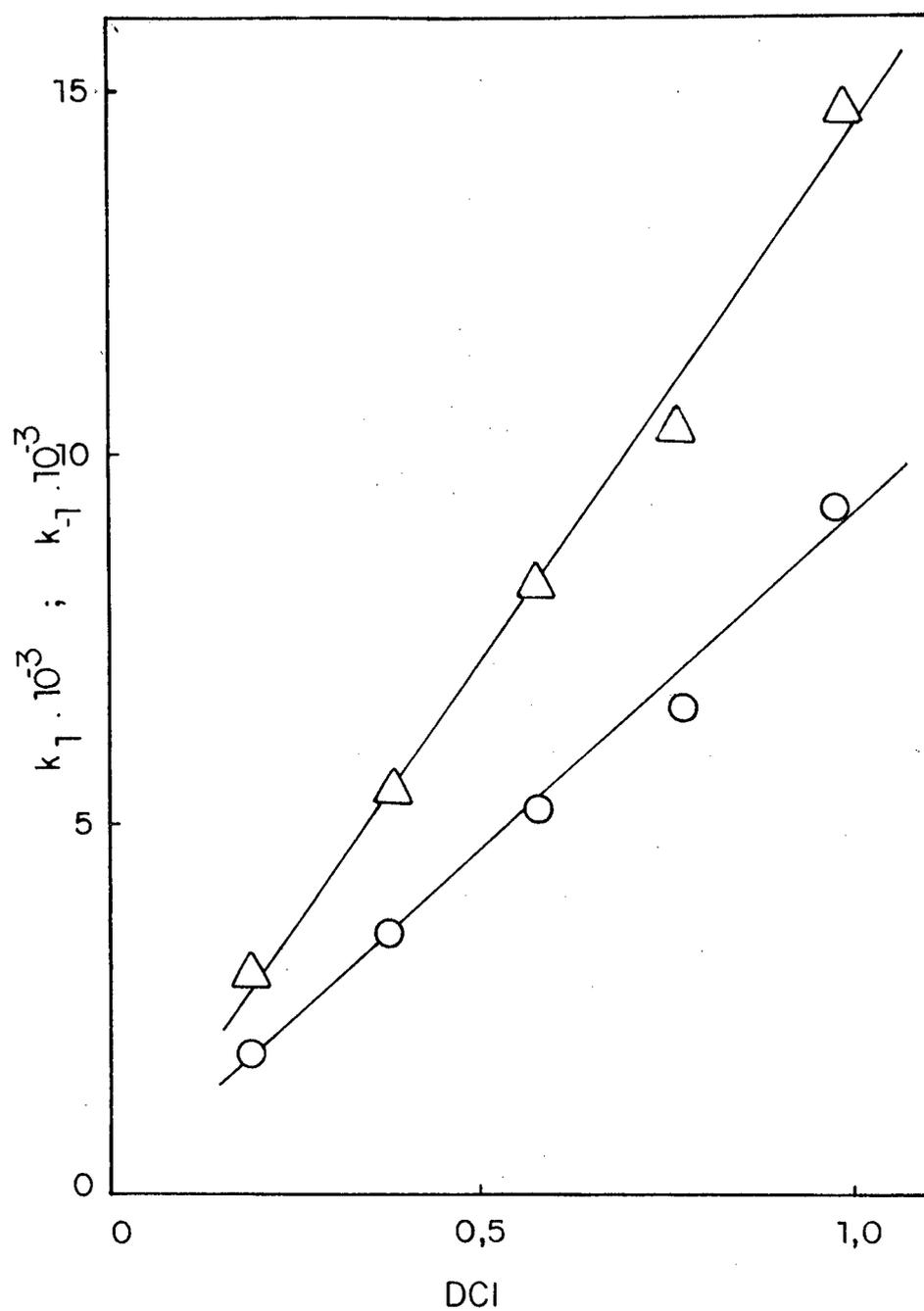


FIGURA 25 - Constantes de velocidades de hidratação (\circ) e desidratação (Δ) da 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil)etano na em DCl a 25°C.

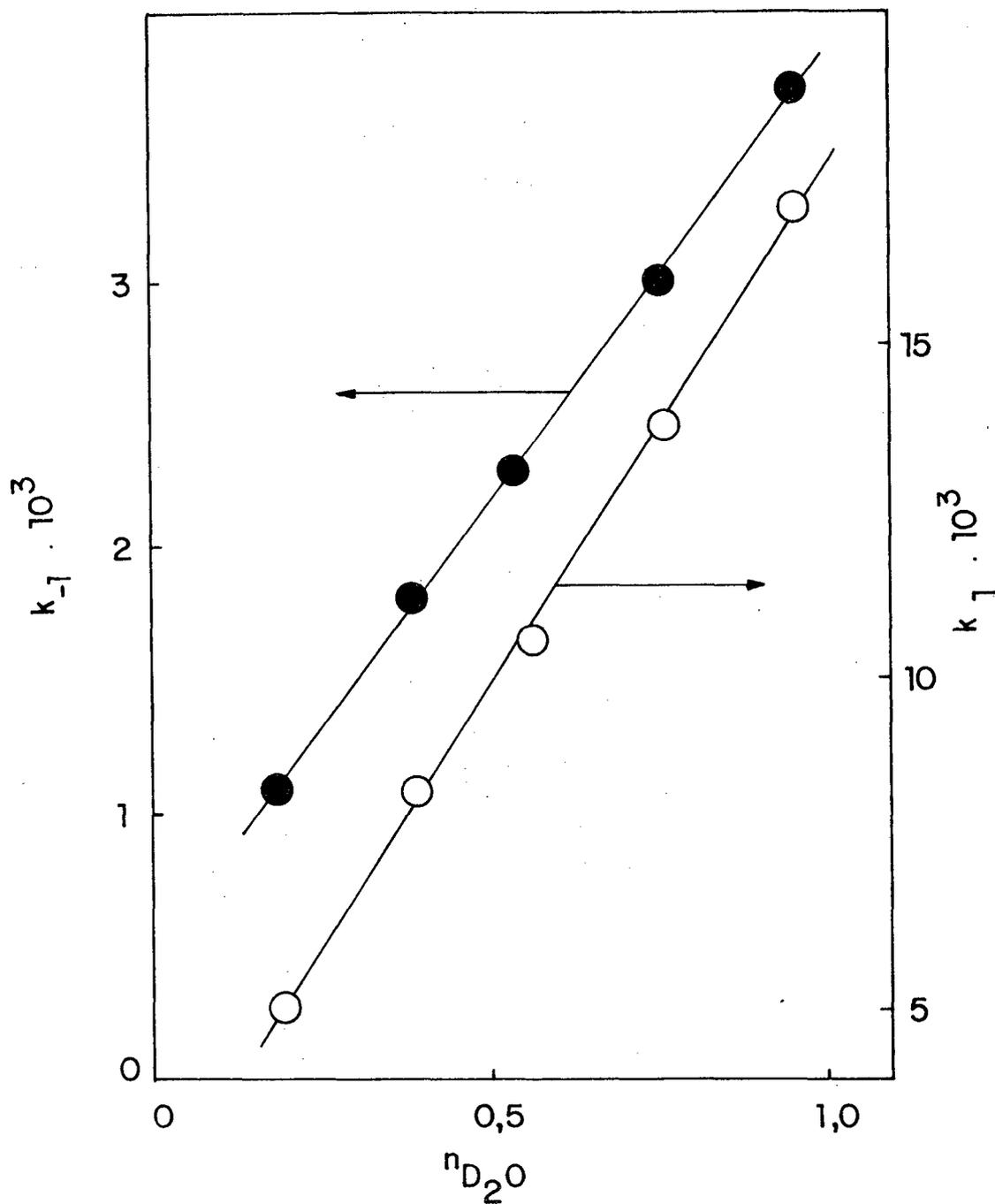
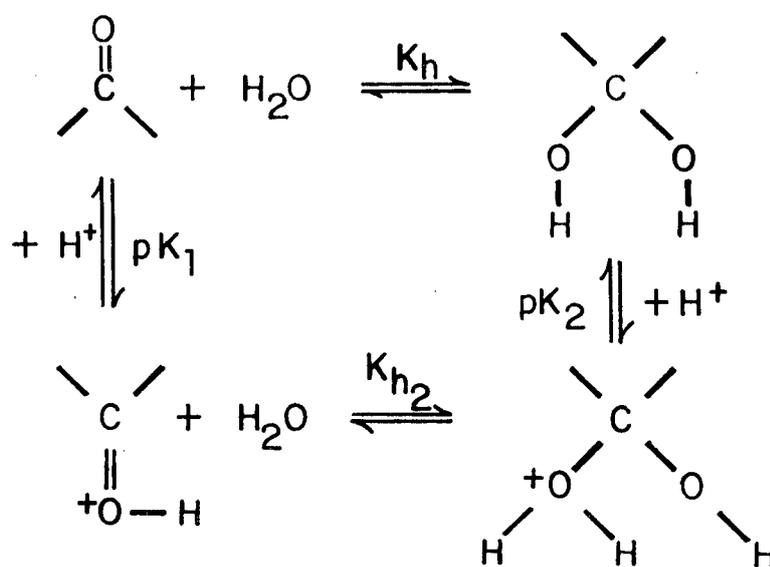


FIGURA 27 - Constantes de velocidade de hidratação (○) e desidratação (●) da 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etano na em DCl a 25°C.

O efeito isotópico observado sugere que existe forte formação de pontes de hidrogênio no estado de transição, o que por sua vez sugere que a transferência de prótons ocorre através de um pré-equilíbrio inicial⁶⁵, o qual concorda com o mecanismo sugerido por Bell e colaboradores.⁶³

O esquema (7) descreve o mecanismo proposto por Bell e colaboradores⁶³ o que explica nossos dados experimentais em termos de um pré-equilíbrio inicial que justifica o baixo valor do efeito isotópico encontrado.



Esquema 7

TABELA XXI - Constantes de segunda ordem para a catálise ácida específica, e efeitos isotópicos nas reações de hidratação e desidratação de 2,2-dicloro-1-(p-bromofenil) e 2,2-dicloro-1-(m-nitrofenil)etanona em presença de HCl (L=H ou D) a 25°C.

	$k_h^2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_d^2 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_h^2 / k_d^2 (HCl) / k_h^2 / k_d^2 (DCl)	k_d^2 (HCl) / k_d^2 (DCl)
m-NO ₂ -DCA	HCl	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$	
	DCl	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$	2,24
	HCl	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	
p-Br-DCA	DCl	$9,29 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	1,92
				1,93

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

As conclusões mais importantes do nosso trabalho são as seguintes:

1) - A ordem de reação em relação a água (n) não pode ser calculada do gráfico de $\log K$ vs. $\log H_2O$, este gráfico pode apenas dar uma idéia de n para as diferentes faixas de concentração de água.

2) - As constantes de equilíbrio (K_h) para as reações de hidratação reversível das 2,2-dicloro-1-ariletanonas aumentam com os substituintes aceptores de elétrons.

3) - Para as reações de hidratação o ρ é positivo ($\rho = 1,59$), o que demonstra que as constantes de velocidade aumentam com a constante do substituinte (δ).

4) - O ρ para as reações de desidratação é negativo ($\rho = -0,026$), o que demonstra que as constantes de velocidade diminuem com o aumento da constante do substituinte (δ).

5) - O número de prótons que participam do estado de transição, usando a técnica do inventário de prótons, é infinito para todos os casos.

6) - Nossos estudos sugerem um estado de transição no qual participam infinitos prótons, o qual pode apresentar uma estrutura cíclica (semelhante a estrutura I) ou aberta (semelhante a estrutura III).

7) - Os resultados obtidos na catálise ácida específica pelo $LiCl$, apresentam um efeito isotópico normal e sugerem que a transferência de próton ocorre através de um pré-equilíbrio inicial.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

01. VOCHELLE, J. & FAURE, J. Los enemigos de los cultivos.
Barcelona, AEDOS, 1971.
02. PLANES, S. Plagas del campo. 9. ed. Madrid, Ministério da
Agricultura, 1971.
03. CAVERO, E. S. et alii. Manual de inseticidas e acaricidas:
Aspéctos toxicológicos. Pelotas, Aimara, 1976.
04. HERTWIG, K. V. et alii. Manual de herbicidas desfoliantes,
dessecantes e fito reguladores. São Paulo, Agronômica
CERES, 1978.
05. BEYNON, K. I. et alii. Analysis of crops and soils for re
sidues of clorfenvinphos insecticide and its breardown
products. J. Sci. Fd Agric., 19: 302, 1968.
06. CLABORN, H. V. & IVEY, M. C. Determination of 2-chloro-1-
(2,4-dichlorophenyl)vinil diethyl phosphate e 2,2',4'-
trichloroacetophenone in animal tissues and milk.
J. Agr. Food Chem., 13: 354, 1965.
07. HUTSON, D. N. et alii. The metabolism of 2-chloro-1-(2',
4'-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate (clorfenvin-
phos) in the dog and rat. Biochem. J., 102: 133, 1967.
08. PILGRAM, K. et alii. Polychlorinated ketones; III. Forma
tion bu acid-catalyzed cleavage of vinyl phosphates and
phosphonates. Org. Chim., 34: 3558, 1969.
09. PEAK, D. A. & WATKINS, T. I. Antituberculos compounds.
Part IV. Compounds related to dimethyl-w-aryloxyalkylami
nes. J. Art., 89: 445, 1950.

10. SHERMAN, M. & HERRICK, R. B. Fly control, chronic toxicity, and residues from feeding 2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate to hens. J. Agr. Food Chem., 20(5): 985, 1972.
11. KALTEASSER, H. et alii. Halogenated acetophenone herbicides and desfoliants. Ger(East), 71: 245, 1970.
12. PATAI, S. The chemistry of the carbonyl group. London, Interscience, 1966.
13. PATAI, S. The chemistry of carboxylic acids and esters. London, Interscience, 1969.
14. MARCH, J. Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure. 2. ed. Tokyo, McGraw.Hill Kogakusha, 1977.
15. LOWRY, T. H. & RICHARDSON, K. S. Mechanism and theory in organic chemistry. New York, Harper & Row, 1976.
16. BELL, R. P. The proton in chemistry. 2. ed. London, Chapman and hall, 1973.
17. JENCKS, W. P. Catalysis in chemistry and enzymology. series in advanced chemistry. New York, McGraw-Hill Book, 1969.
18. HOGG, J. L. et alii. Substrate hydrofophobicity and its influence on the transition - state struture for the water-catalysed hidrolisis of acyl esters. J. Org.Chem., 46(1): 1981.
19. ENGBERTS, J. B. F. & ENGBERSEN, J. F. J. Water structure and its kinetic effects on the neutral hydrolysis of two acyl activated esters. J. Am. Chem. Soc., 97:1563, 1975.
20. FIFE, T. H. & MCMAHON, D. M. The acid-and water-catalysed hydrolysis of p-nitrophenyl esters. J. Am. Chem. Soc., 91: 7481, 1969.

21. BROWN, H. C. et alii. I-strain as a factor in the chemistry of ring compounds. J. Am. Chem. Soc., 73: 212, 1951.
22. TURRO, J. N. & HAMMOND, W. B. Cyclopropanone. J. Am. Chem. Soc., 88: 3672, 1966.
23. BELL, R. P. et alii. Kinetics of the reversible hydration of 1,3-dichloroacetone in dioxan and acetonitrile solution. Proc. Roy. Soc. A, 303: 1-16, 1968.
24. BELL, R. P. et alii. Kinetics of the dehydration of methylene glycol in aqueous solution. Proc. Roy. Soc. A, 291: 297, 1966.
25. CAPON, B. et alii. Tetrahedral intermediates. Part 1. The generation and characterisation of some hemioorthoesters. J. C. S. Perkin II, (9): 767-300, 1979.
26. NOME, F. et alii. Anais da primeira conferência de físico-química orgânica. Florianópolis, UFSC, 1982.
27. AURES, E. & HAUSER, C. R. The course of reaction in the transformation of , -dibromoacetophenone to mandelic acid by means of aqueous alkali. J. Am. Chem. Soc., 65: 1095, 1943.
28. ALEXANDER, E. R. Studies on the mechanism of the canizzaro reaction. J. Am. Chem. Soc., 69: 289, 1947.
29. JOHNSON, C. D. The hammett equation. New York, university Press, 1973.
30. JONES, R. N. & SPINNER, E. The infrared carbonyl stretching bands of acetophenones substituted in the methyl group. Can. J. Chem., 36: 1020, 1958.
31. KRUEGER, P. J. Substituent effects on the acetyl group conformation and the carbonyl frequency in acetophenones. Can. J. Chem., 51: 1313, 1973.

32. ENGBERTS, J. B. F. N. In: water: A comprehensive treatise. New York, Plenum Press, 1979. v. 6., cap. 4.
33. DACK, M. R. J. Solutions and solubilities. Pt 2. In: techniques of chemistry. New York, Wiley, 1976. v. 9., cap. 9.
34. KHMP, D. S. & PAUL, K. Decarboxylation of benzisoxazole-3-carboxylic acids. Catalysis by extraction of possible relevance to the problem of enzymatic mechanism. J. Am. Chem. Soc., 92: 2553, 1970.
35. PARKER, A. J. The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents. Quart. Rev. Chem. Soc., 16: 163, 1962.
36. ARNETT, E. M. et alii. Experimental solvation energies of aliphatic alkoxide ions and hydroxide ions. J. Am. Chem. Soc., 92: 5986, 1970.
37. BELL, R. P. Acid-base catalysis. Oxford, university Press, 1941.
38. ERBS, W. Efeito de solventes na decomposição do dicofol. Tese (Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1980.
39. BRNTED, J. N. The theory of acid-base reactions. Chem. Ber., 61: 2048, 1928.
40. McCLELLAN, A. L. The hydrogen bond. San Francisco, Freeman, 1960.
41. GOULD, F. S. Mecanismos y estructuras en química orgánica, Capítulo 6, métodos para la determinación de mecanismos de reacción. Estudios cinéticos. Buenos Aires, Kapelusz, 1967.

42. WESTHEIMER, F. H. The magnitude of the primary kinetics isotope effect for compounds of hydrogen and deuterium. Chem. Rev., 61: 265-273, 1961.
43. WIBERG, K. B. The deuterium isotope effect. Chem. Rev., 55: 713-43, 1955.
44. SCHOWEN, K. B. In: transition states of biochemical processes. New York, Plenum, 1978, Cap. 6.
45. PRYOR, W. A. & KNEIPP, K. G. Primary kinetic isotope effects and the nature of hydrogen-transfer transition states. The reaction of a series of free radicals with thiols. J. Am. Chem. Soc., 93: 5584, 1971.
46. KWART, H. & LATIMORE, M. C. The kinetic deuterium isotope criterion for concertedness. J. Am. Chem. Soc., 93: 3770, 1971.
47. BUNTON, C. A. & SHINER, Jr. V. J. Isotope effects in deuterium oxide solution. Part. II. Reaction rates in acid, alkaline and neutral solution, involving only secondary solvent effects, J. Am. Chem. Soc., 83: 3207, 1961.
48. SWAIN, C. G. & THORNTON, F. R. Calculated isotope effects for reactions lyonium ion in mixtures of light and heavy water. J. Am. Chem. Soc., 83: 3884, 1961.
49. SWAIN, C. G. & THORNTON, F. R. Calculated isotope effects for reactions lyonium ion water in mixtures of light and heavy water. J. Am. Chem. Soc., 83: 3890, 1961.
50. SWAIN, C. G. & BADER, R. W. The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect. Tetrahedron, 10: 182, 1960.

51. SWAIN, C. G. et alii. A theoretical interpretation of isotope effects in mixtures of light and heavy water. Tetrahedron, 10: 200, 1960.
52. ALBERY, J. Solvent isotope effects. Proton-transfer reactions. London, Chapman and Hall, 1975. Cap. 9.
53. VOGEL, A. T. Química orgânica : análise orgânica quantitativa. Rio de Janeiro, Ao livro Técnico, 1978. v. 1., p. 201.
54. WEAST, R. C. Handbook of chemistry and physics. 53 ed., Ohio, CRC Press, 1972/73.
55. POUCHERT, C. J. The aldrich library of infrared spectra. IR. 3. ed.
56. ORGANIC syntheses. New York, J. Wiley. 1930. v. 10, p. 74-77 e 102.
57. ORGANIC syntheses. New York, J. Wiley, 1973. v. 5, p. 976-977.
58. ORGANIC syntheses (Collective). New York, J. Wiley, 1941. V. 1., p. 109 à 113.
59. NOLLER, C. R. & ADAMS, R. The use of aliphatic acid anhydrides in the preparation of ketones by the friedel and crafts reaction.
60. STEWART, R. & LINDEN, R. W. Der. The acidity of some aromatic fluoro alcohols and ketones. Can. J. Chem., 38: 399-406, 1960.
61. SILVA, M. B. Hidratação de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1983.

62. BLANDAMER, M. J. Kinetics of organic reactions in water and aqueous mixtures. In advances physical organic chemistry. London, Academic Press, 1977.
63. BELL, R. P. Reaction orders and isotope effects in the reversible addition of water to 1,3-dichloroacetone in aqueous dioxan, Proc. R. Soc. London, A325:25-55, 1971.
64. TANAKA, A. S. Reações de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e derivados. Efeito isotópico e degradação alcalina. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química UFSC, Florianópolis, 1983.