

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

DECOMPOSIÇÃO EM MEIO BÁSICO DE 2,2,2-TRI
CLORO-1-ARILETANONAS, E PREPARAÇÃO DE
DEUTEROCLOROFÓRMIO.

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

CLAUDIO FERREIRA LIMA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JUNHO - 1986

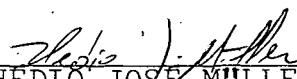
DECOMPOSIÇÃO EM MEIO BÁSICO DE 2,2,2-TRI
CLORO-1-ARILETANONAS, E PREPARAÇÃO DE
DEUTEROCOLOROFÓRMIO.

CLAUDIO FERREIRA LIMA

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBRO DA
BANCA EXAMINADORA.




PROF. CESAR ZUCCO, Dr.
ORIENTADOR



PROF. HEDIO JOSÉ MULLER, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. CESAR ZUCCO, Dr.



PROF. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Dr.



PROF. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Dr.

A meus pais, Noel e Concita, e a
meus irmãos, pelo apoio e com
preensão.

AGRADECIMENTOS

- Aos professores do Departamento de Química e Química Tecnológica da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).
- A UFSC , UFMA , CAPES e FINEP pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao professor César Zucco pela amizade e dedicação na orientação deste trabalho.
- Aos colegas Aloísio, Mauro, Paulo e Dilma pelo apoio e amizade durante o curso.
- Ao professor Eduardo Humeres que possibilitou a utilização de equipamentos necessários no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos colegas da Pós-Graduação pela amizade.
- Ao professor Faruk Nome pela colaboração e ensinamentos.
- A Deus.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos.....	01
1.2 - Breve Histórico.....	01
1.3 - Grupo Carbonílico.....	03
1.3.1 - Natureza do Grupo Carbonílico.....	03
1.3.2 - Compostos Carbonílicos como Ácidos de Lewis.....	05
1.3.3 - Compostos Carbonílicos como Base de Lewis.....	06
1.4 - Reações dos Compostos Carbonílicos.....	06
1.4.1 - Reações de Adição.....	09
1.4.2 - Reação de Hidratação.....	11
1.4.3 - Reações de Hidrólise.....	13
1.4.4 - Adição seguida por substituição.....	18
1.5 - Deuteroclorofórmio: Aplicação da Reação (in trodução).....	20

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos.....	22
2.2 - Reagentes.....	23
2.3 - Preparações das Soluções.....	23
2.4 - Preparação dos Compostos.....	24
2.5 - Estudos Cinéticos.....	24
2.6 - Preparação do Deuteroclorofórmio.....	28

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Deuteroclorofórmio: Resultados.....	32
3.2 - Mecanismo de decomposição das 2,2,2-triclo -1-ariletanonas.....	39

3.2.1 - Preliminares.....	39
3.2.3 - Constantes Observadas.....	46
3.2.4 - Mecanismo da Decomposição das p-XTC em meio Básico.....	50
3.2.5 - Avaliação de K_1 e K_2 : Cálculo do pK_{a1} e pK_{a2} dos hidratos das p-XTCA.	55
CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a decomposição da TCA, em meio básico a $25 \pm 0,1$ °C (pH = 7,60)..... 26
- FIGURA 2 - Cinética da reação de decomposição da p-MeOTCA a pH 11,23 e $25 \pm 0,1$ °C, realizada em um aparelho de fluxo-detido. ∞ - tempo infinito de reação. GND - linha base. R - caminho ótico abstruido..... 27
- FIGURA 3 - Aparelho utilizado na preparação do $CDCl_3$ 29
- FIGURA 4 - Espectro do infravermelho do $CDCl_3$.
 $CDCl_3$ preparado a partir da D_2O pura (99,9 %) em um espectrofotometro PE em uma cela de 0,015 nm..... 35
- FIGURA 5 - Espectro do infravermelho do $CDCl_3$.
 $CDCl_3$ preparado a partir da D_2O recuperada, em um espectrofotometro PE em uma cela de 0,015 nm..... 36
- FIGURA 6 - Espectro do infravermelho do $CDCl_3$.
 $CDCl_3$ MERCK, (pureza), em um espectrofotometro PE em uma cela de 0,015 nm..... 37
- FIGURA 7 - Espectro do infravermelho do $CDCl_3$.
 Segundo N.B. Colthud, L.N. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academica Press - New York, 1964..... 38

- FIGURA 8 - Espectro de absorção ultravioleta da TCA (—) em acetonitrila e produto de decomposição em meio básico (---), a 25 °C..... 41
- FIGURA 9 - Espectro de absorção ultravioleta da p-MeOTCA (—) em acetonitrila e produto de decomposição em meio básico (---), a 25 °C..... 42
- FIGURA 10 - Espectro de absorção ultravioleta da p-ClTCA (—) em acetonitrila e produto de decomposição em meio básico (---), a 25 °C..... 43
- FIGURA 11 - Cinética da decomposição da p-MeOTCA a pH 9,20 a 25 ± 0,1 °C..... 44
- FIGURA 12 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de decomposição em meio básico a 25 ± 0,1 °C a pH 7,60 (●), 7,89 (○) 8,10 (▼), 8,26 (▽) e 9,00 (□)..... 45
- FIGURA 13 - Gráfico de Hammett para a ionização dos álcoois e hidratos das 2,2,2-trifluor e 2,2,2-tricloroacetofenonas..... 60
- FIGURA 14 - Perfil de pH para a decomposição, em meio básico, da TCA a 25 °C. Os círculos são os pontos experimentais e a linha foi desenhada usando-se a equação 42, com os parâmetros constantes da tabela IV..... 64

FIGURA 15 - Perfil de pH para a decomposição, em meio básico, da p-MeOTCA a 25 °C. Os círculos são os pontos experimentais e a linha foi desenhada usando-se a equação 42, com os parâmetros da tabela V..... 65

FIGURA 16 - Perfil de pH para a decomposição, em meio básico, da p-ClTCA a 25 °C. Os círculos são os pontos experimentais e a linha foi desenhada usando-se a equação 42, com os parâmetros da tabela VI..... 66

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Resultados obtidos na preparação de CHCl_3 a partir da tricloroacetofenona.....	33
TABELA II	- Resultados obtidos na preparação de CDCl_3 a partir da tricloroacetofenona.....	34
TABELA III	- Constantes observadas de pseudo-primeira ordem (s^{-1}) para a decomposição da TCA em meio básico a 25°C	47
TABELA IV	- Constantes observadas de pseudo-primeira ordem (s^{-1}) para a decomposição da p-ClTCA em meio básico a 25°C	48
TABELA V	- Constantes observadas de pseudo-primeira ordem (s^{-1}) para a decomposição da p-MeOTCA em meio básico a 25°C	49
TABELA VI	- Valores dos pK_{as} e compostos usados na estimativa desses pK_{as}	58
TABELA VII	- Acidez de hidratos substituídos de 2,2,2-trifluor e 2,2,2-tricloroacetofenona e de seus respectivos carbinóis.....	59
TABELA VIII	- Parâmetros usados para o cálculo da linha teórica das figuras segundo a equação 42.....	62

RESUMO

A reação de decomposição da 2,2,2-tricloro-1-fenil-etanona (TCA), da p-metoxi-tricloro-1-fenil-etanona (p-MeOCTA) e p-cloro-2,2,2-tricloro-1-fenil-etanona (p-ClTCA) foi estudada na faixa de pH 7,50 a 12,90.

As constantes de velocidade determinadas mostraram que a ordem de velocidade para os compostos são consistentes com o efeito dos substituintes, p-ClTCA > TCA > p-MeOTCA. Verificou-se também que a constante de velocidade aumenta exponencialmente com o aumento do pH. Foi proposto um mecanismo e a partir deste desenvolvida uma equação cinética compatível com os dados experimentais. Os pK_a foram calculados a partir de compostos estruturalmente semelhantes aos hidratos das p-XTCA.

Os experimentos realizados mostraram, pelos rendimentos e purezas obtidos, ser a degradação da TCA em presença de deutério de sódio, um bom método para a obtenção de $DCCl_3$, restando apenas uma avaliação econômica do método, uma vez que 1 mol de hidrogênio é perdido para dois moles de água usados.

ABSTRACT

The decomposition reaction of 2,2,2-trichloro-1-phenylethanona (TCA), 2,2,2-trichloro-1-(p-methoxyphenyl)ethanona (p-MeOTCA) and 2,2,2-trichloro-(p-chlorophenyl)ethanona has been studied in the pH range 7,50 - 12,90. The reaction products were the corresponding benzoic acids and chloroform.

The determined rate constants showed to be first order with respect to both the ketones and hydroxide ion and consistent with the substituent effects, i.e., p-ClTCA > TCA > p-MeOTCA. It has been also observed that the rate constants increased exponentially with pH. From the proposed mechanism a kinetic equation has been derived which fitted well the experimental data.

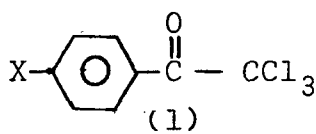
The TCA degradation in NaOD/D₂O has been studied as a possible method for the preparation of deuteriochloroform. In spite of 92% yield of deuteriochloroform, the method has to be evaluated from the point of view of economic viability, since the first step of the process, sodium deuterioxide preparation, involves loss of one mole of deuterium for two moles of heavy water used.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo

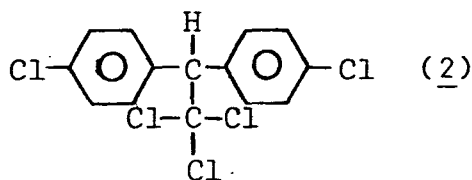
Este trabalho tem por objetivo o estudo mecanístico da reação de decomposição, em meio básico, de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas (1), bem como a aplicação da referida reação na obtenção de deuteroclorofórmio.



O interesse do presente trabalho está ligado a uma possível utilização destes compostos como pesticidas e/ou herbicida. Desperta também grande interesse a aplicação da reação na obtenção de deuteroclorofórmio, pelo fato deste solvente, de largo uso em espectroscopia de MNR, ser bastante oneroso aos laboratórios que o utilizam, fazendo-se necessário uma busca de meios de obtenção menos dispendioso.

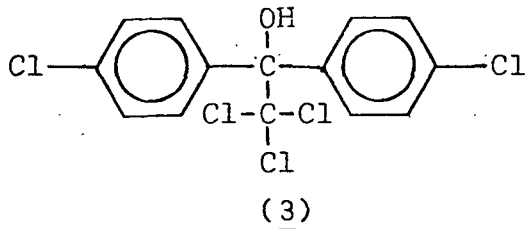
1.2 - Breve Histórico

A descoberta da reação carcinogênica do 2,2-bis(p-cloro-fenil)1,1,1-tricloro-etanona (DDT) (2) e derivados bem co



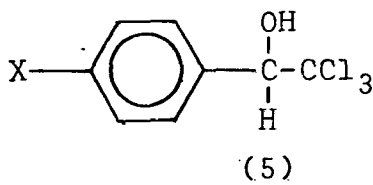
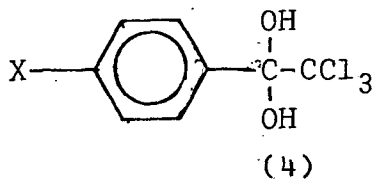
mo a degradação e eliminação muito lenta destes compostos, levou pesquisadores a procurar novos pesticidas tão eficientes, porém

mais inócuos que o DDT. Muitas reações de degradação do DDT e derivados foram estudadas em condições variadas^{1,2,3}. Estes compostos são degradados em meio básico, na presença de brometo de hexadeciltrimetilamônio e outros surfactantes, formando, através de uma desidrocloração, 1,1-diaril-etenos². O estudo da reação do dicofol (3) em meio básico sugeriu a possibilidade de alterações na estrutura



do dicofol, de maneira a obter-se compostos com ação pesticida e/ou herbicida que pudessem ser degradadas por via mecanística semelhante.

A substituição de um grupo arila do dicofol por um grupo OH resulta nos hidratos das 2,2,2-tricloro-1-aryl-etanonas (4), por H resulta na formação dos carbinóis (5) correspondentes,



que apresentam ação pesticida.

Diferentemente do DDT as 2,2,2-tricloro-1-aryl-etanonas são facilmente degradáveis em meio básico, formando ácido benzóico e clorofórmio.

Faz-se em seguida, uma breve revisão da natureza do grupo carbonílico e suas reações, necessária para a compreensão do

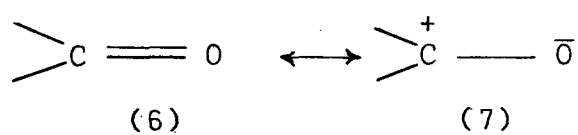
tema deste trabalho.

1.3 - Grupo Carbonílico

1.3.1 - Natureza do Grupo Carbonílico

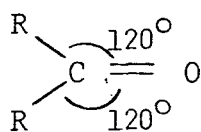
O grupo carbonílico é formado por um átomo de oxigênio e um átomo de carbono, unidos entre si por uma ligação dupla. Nessa ligação múltipla, uma é sigma (σ) e outro é pi (π). A ligação σ é formada pela interação de um orbital híbrido sp^2 do carbono com um orbital $2px$ do oxigênio; a ligação π é formada pela sobreposição lateral de um orbital $2pz$ do carbono com um $2pz$ do oxigênio (orbital paralelos)⁴. O átomo de oxigênio suporta dois pares de elétrons livres; um orbital é do tipo $2s$, e outro é do tipo $2py$ orientado em direção perpendicular ao orbital π (assim não pode formar conjugação com a ligação dupla, possuindo, então, propriedades praticamente constantes⁵. As principais propriedades dos compostos carbonílicos são controladas pela estrutura eletrônica e também pela posição geométrica da ligação carbonílica⁵.

A nuvem π , de grande mobilidade, encontra-se fortemente deslocada no sentido do átomo mais eletronegativo, o de oxigênio⁶. Este deslocamento eletrônico entre o carbono e o oxigênio, que proporciona uma grande reatividade ao grupo carbonílico, leva a uma contribuição importante da forma de ressonância polar, na qual o oxigênio é negativo e o carbono positivo⁴, (6) e (7).



Nos compostos carbonílicos, o átomo de carbono deste grupo, encontra-se ligado a três outros átomos por ligação sigma e

estas ligações por utilizarem orbitais sp^2 , são coplanares e formam ângulos de 120° entre si (8).



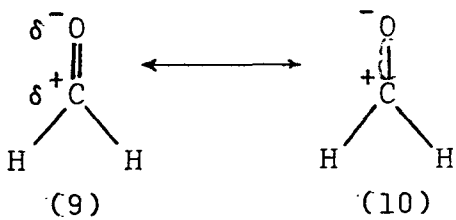
(8)

A parte da molécula situada na vizinhança imediata do átomo de carbono carbonílico é plana: o átomo de oxigênio, o átomo de carbono carbonílico e os dois átomos ligados diretamente ao último, são coplanares.

Em um aldeído o grupo funcional está necessariamente localizado em posição terminal da molécula; em uma cetona o grupo pode ser localizado em outras partes da molécula, mas o átomo de oxigênio está, entretanto, ligado somente a um carbono.

O comprimento da ligação $C=O$ em aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres é em torno de $1,20 \text{ \AA}$, segundo as determinações mais recentes, particularmente aquelas por difração eletrônica e por espectroscopia de microondas. Walsh⁷ propôs uma correlação do comprimento da ligação carbonílica com sua polaridade: o comprimento da ligação carbonílica aumenta com o decréscimo de sua polaridade.

A ligação $C=O$ apresenta um momento dipolar alto. No formaldeído, por exemplo, o momento dipolar é $2,339D^{11}$, estando de acordo com a estrutura (9) o momento dipolar pode ser conside-



(9)

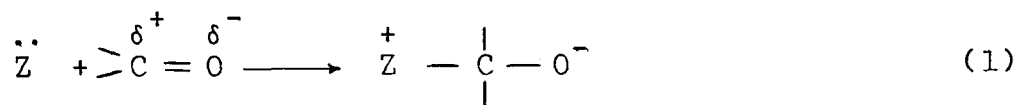
(10)

ravelmente influenciado pelo efeito indutivo, mas muito pouco por ligação dupla ou tripla conjugada com a ligação carbonílica. A influência do efeito indutivo do grupo metila é claramente observada se compararmos o momento dipolar da acetona (2,9 D) com o do acetaldeído (2,48 D) e do formaldeído (2,339 D)⁹, onde o grupo metil adjacente aumenta a polaridade da ligação carbonílica⁸. Baseados nesta polarização da densidade eletrônica, podemos prever diversas reações que este grupo pode apresentar.

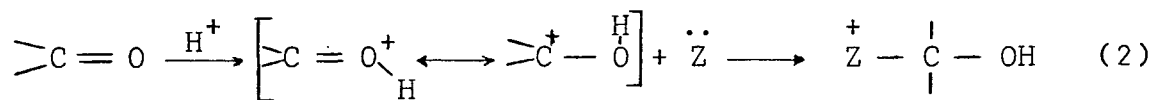
1.3.2 - Compostos Carbonílicos como Ácidos de Lewis

Em muitos compostos orgânicos, que encerram ligação dupla, esta dupla ligação torna um dos átomos que a compõe um acceptor parcial de um par de elétrons. Assim são ácidos de Lewis os grupos contendo ligações múltiplas possuindo uma região de baixa densidade eletrônica. O mais importante destes ácidos de Lewis é o grupo carbonílico (pela definição de Lewis, um ácido é qualquer espécie capaz de aceitar um par de elétrons e uma base é um doador de par de elétrons).

Na equação 1, o átomo com que a base se coordena não tem um orbital vazio, porém um orbital fica disponível pelo deslocamento de elétrons⁶.

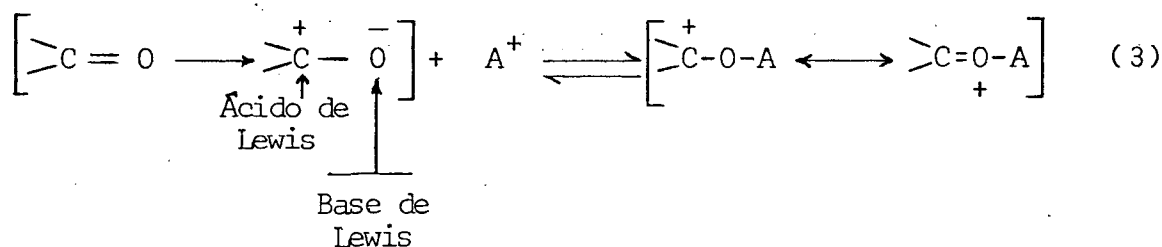


A forma protonada da carbonila apresenta mais carga positiva no carbono que a carbonila não protonada, facilitando assim um ataque por um nucleófilo⁶, (equação 2).



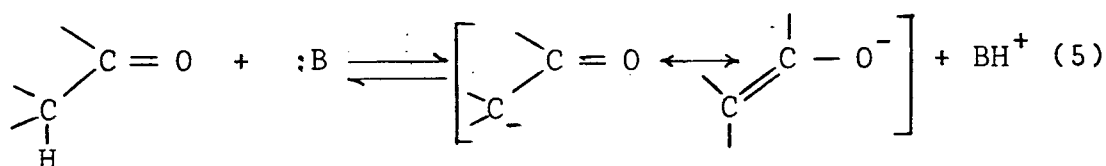
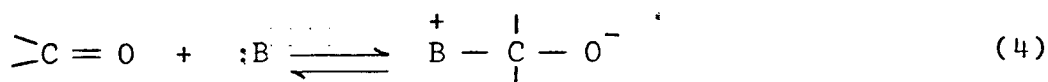
1.3.3 - Compostos Carbonílicos como Base de Lewis

O oxigênio, átomo mais eletronegativo do grupo e possuindo dois pares de elétrons livres, atrai para si parte da densidade eletrônica da ligação dupla, funcionando como base de Lewis (equação 3).



1.4 - Reações dos Compostos Carbonílicos

As reações que envolvem o grupo carbonílico podem ser compreendidas em termos de dois processos básicos: Adição de um nucleófilo ao carbono carbonílico (equação 4) e remoção de um próton do carbono adjacente ao grupo carbonílico¹⁰ (equação 5).

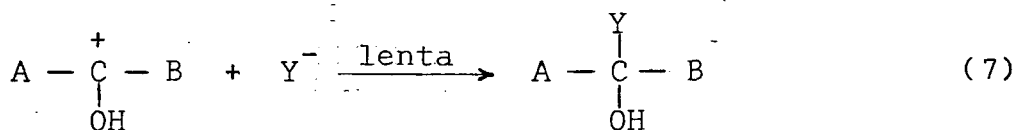
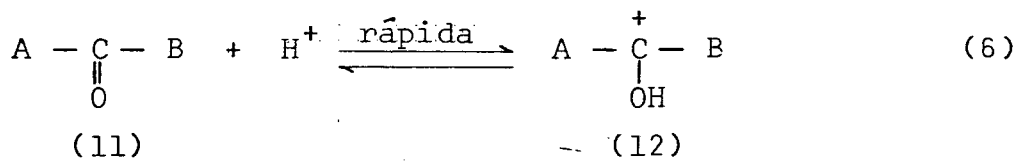


Na equação 4 a molécula carbonílica age como um ácido de Lewis, e na equação 5 como um ácido de Bronsted. Ambas dependem da deficiência eletrônica do carbono carbonílico, que é causada pela sua habilidade em aceitar carga negativa. Estes dois tipos de reações estão sujeitas à catálise ácida e básica. Na verdade, se o oxigênio carbonílico está "completamente" ou parcialmente protonado, a carga positiva no átomo do carbono carbonílico e o caráter positivo nos átomos de hidrogênio α poderão ser aumentados assim como sua reatividade eletrofílica¹¹.

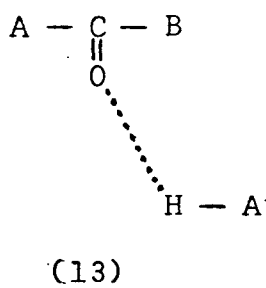
A primeira reação, em determinadas circunstâncias, é reversível, e a segunda reação é sempre reversível. A coordenação do oxigênio com um próton ou algum outro ácido de Lewis tornará o oxigênio mais eletrofílico e poderá ser esperado facilitar a adição de um nucleófilo ao carbono carbonílico e a remoção de um próton do carbono na posição α . Assim, catálise por ácidos e bases é, então, um tema central das reações carbonílicas¹⁰.

O segundo tipo de reação (remoção de um próton do carbono adjacente ao grupo carbonílico) é representado pela enolização de compostos carbonílicos, que está sujeito à catálise ácida geral. Catálise ácida geral influi também em muitas reações do primeiro tipo (adição de um nucleófilo ao carbono carbonílico) , tais como: Hidratação do grupo carbonílico^{12,13,14}, formação de semicarbazonas^{12,13,14}, hidrazonas^{15,16} e bases de Schiff. Há outras reações de compostos carbonílicos que estão sujeitas a catálise ácida específica, por exemplo, algumas isomerizações de compostos carbonílicos^{17,18,19,20,21,22,23}, e condensações aldólicas. A formação de acetais também está sujeita a catálise específica , porém a formação de hemiacetais está sujeita a catálise ácida geral.

Estas reações, adição de um próton e remoção de um nucleófilo, apresentam um mecanismo tetraédrico (presença de um intermediário tetraédrico), ocorre inicialmente o ataque de uma espécie positiva ao átomo de oxigênio²⁴. A espécie eletrofílica (que ataca) é frequentemente um próton, e o mecanismo é o seguinte:



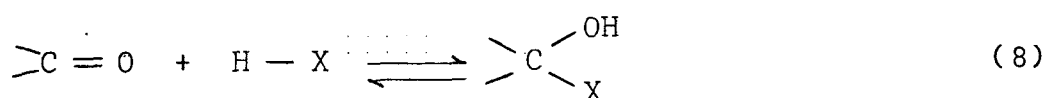
Os dois mecanismos acima (equação 6 e 7) não são muito diferentes, e a etapa determinante usualmente é a que envolve o ataque nucleofílico. Bases podem catalisar a reação, convertendo um reagente da forma YH em um nucleófilo Y⁻ mais forte. Ácidos podem catalisar por conversão do substrato, por exemplo (11) ao íon (12), que tem maior carga positiva, facilitando o ataque pelo nucleófilo. Pode haver catálise também por ácidos que não apresentam o próton totalmente transferido ao substrato, mas que podem formar ligações de hidrogênio com ele, (13)²⁴.



Pode-se escrever os possíveis primeiros passos de quase todas as reações carbonílicas²⁵ através do esquema 1:

1.4.1 - Reações de Adição

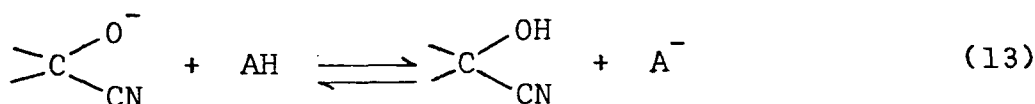
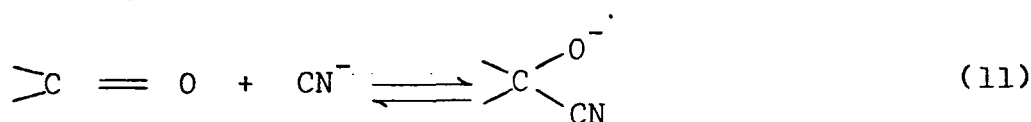
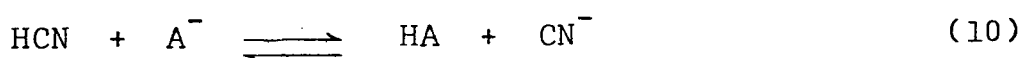
Considerando a adição simples de um nucleófilo ao carbono carbonílico, precedida, ou acompanhada, ou seguida pela adição de um próton ao oxigênio, o processo total é a soma da adição de H-X ao grupo C=O:

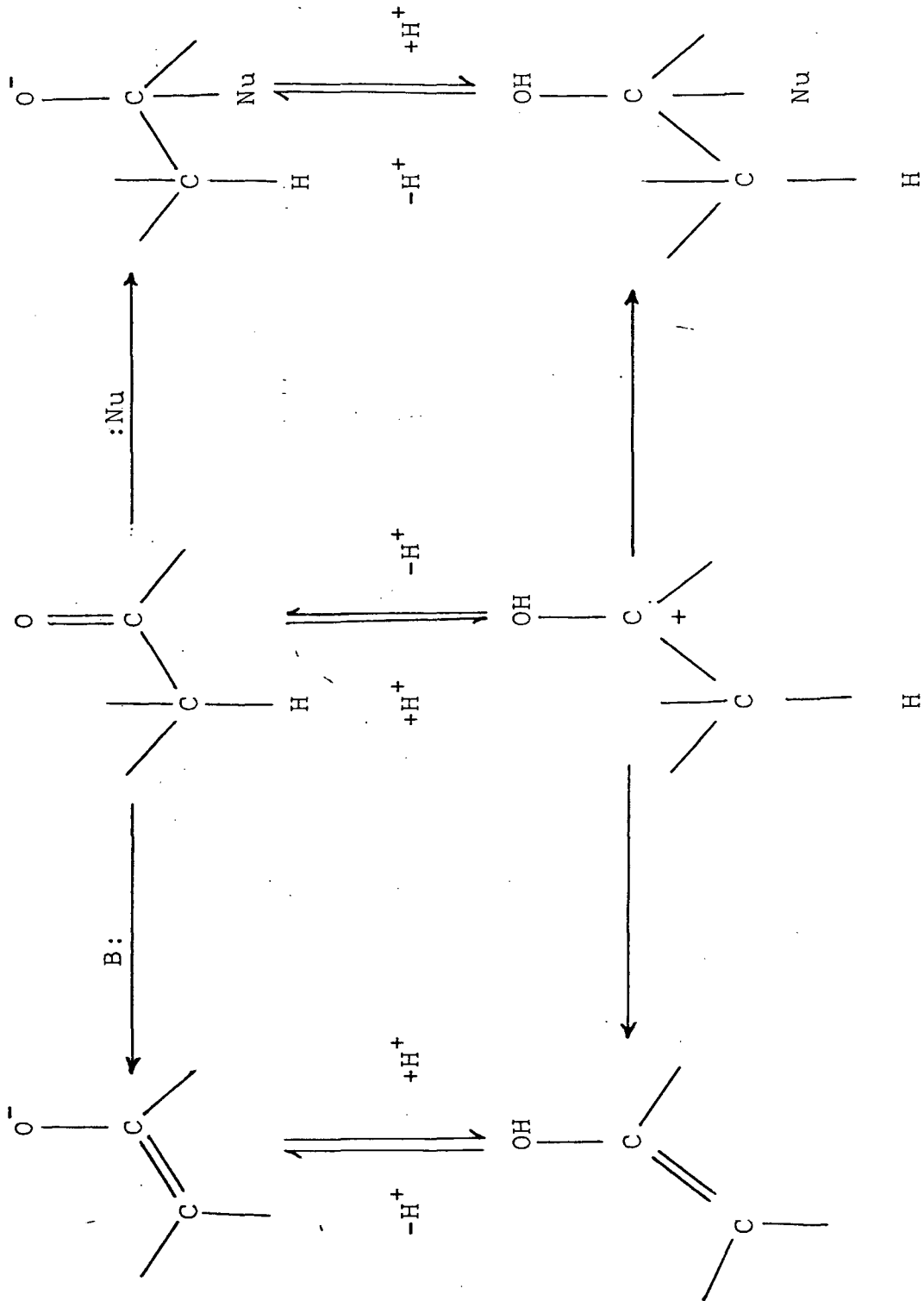


A formação de cianidrinas foi uma das primeiras reações desse tipo a ser estudada²⁶. Cianeto de hidrogênio adiciona-se a aldeídos e cetonas para formar cianidrinas. A velocidade da reação é proporcional às concentrações de aldeídos ou cetonas e do íon cianeto.



A reação está sujeita à catalise básica específica, e depende, na etapa determinante, da velocidade do ataque nucleofílico pelo íon cianeto ao grupo carbonílico:

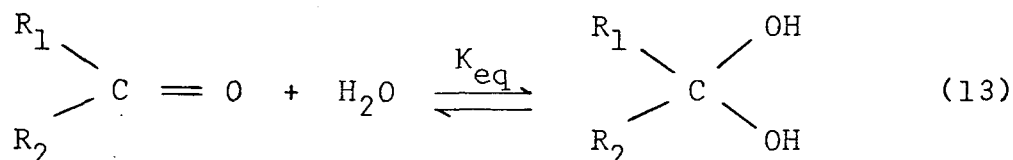




ESQUEMA 1

1.4.2 - Reação de Hidratação

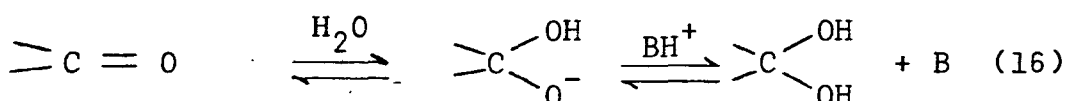
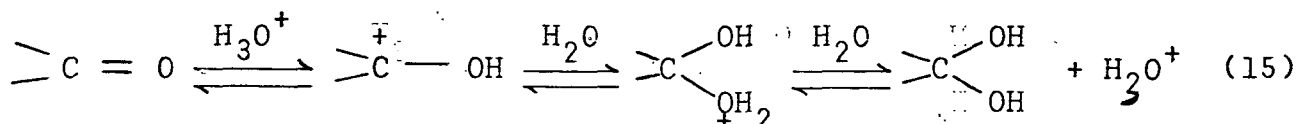
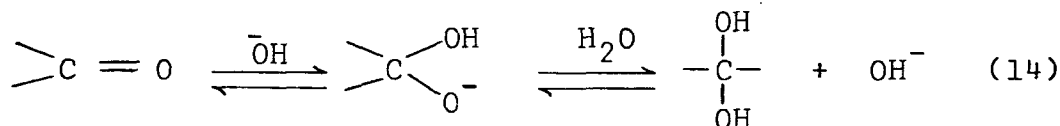
A água adiciona-se ao grupo carbonílico de aldeídos e cetonas para produzir hidratos (equação 13).

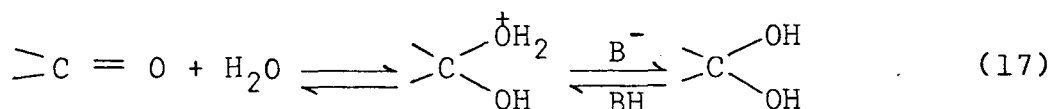


$R_1, R_2 = H, \text{ Alquil ou Aril}$

Estes hidratos são estáveis somente em solução aquosa, e decompõem-se durante a destilação; há um deslocamento do equilíbrio em direção ao composto carbonílico de origem. Para cetonas e aldeídos arílicos, a constante de equilíbrio desta reação é menor que a unidade, mas aldeídos alifáticos são consideravelmente hidratados. A constante de equilíbrio desta reação é grande para aldeídos de baixo peso molecular e muito grande para formaldeído¹³.

Esta reação está sujeita às catálises ácido - básica geral e específica, como mostram os mecanismos²⁴.

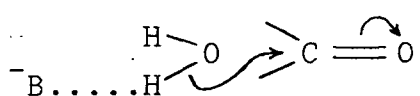




Os mecanismos descritos pelas (equações 14 e 15) são catalizados por OH^- e H_3O^+ respectivamente, o mecanismo da equação 14 apresenta catálise básica geral por B e o mecanismo descrito pela equação 17, catálise ácida geral por HB.

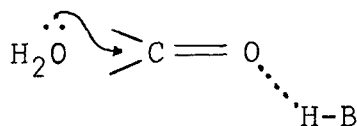
As reações de hidratação foram estudadas extensivamente por Bell e colaboradores²⁷, que foi o primeiro a propor os mecanismos de catálise ácida-básica geral. O mecanismo proposto por Bell e Higginson envolve uma simples transferência de próton de um átomo de oxigênio para outro (átomo de oxigênio) em um equilíbrio que é rapidamente estabelecido. A etapa determinante da velocidade não é constituída de uma grande mudança estrutural, por isso lenta. O mecanismo para catálise ácida-básica geral proposto por Bell e Higginson, está de acordo com o mecanismo das equações 16 e 17 supracitadas. A evidência destes mecanismos tem sido encontrada a partir da catálise ácida, por exemplo, em 1966 por Le Henâff.²⁷

No mecanismo descrito pela equação 14, como a H_2O ataca o grupo carbonílico, e a base retira um próton deste, o resultado líquido é a adição do OH^- , isto pode acontecer porque a base liga-se através de uma ponte de hidrogênio à molécula de água, antes do ataque (14). No mecanismo da (equação 17), há uma ligação através de ponte de hidrogênio de HB ao oxigênio do grupo carbonílico, antes do ataque pela água onde um próton é transferido para o oxigênio carbonílico (15). Assim, B e HB aceleram a reação tão bem como as formas OH^- ou H_3O^+ na reação com água.



(14)

Catálise básica geral



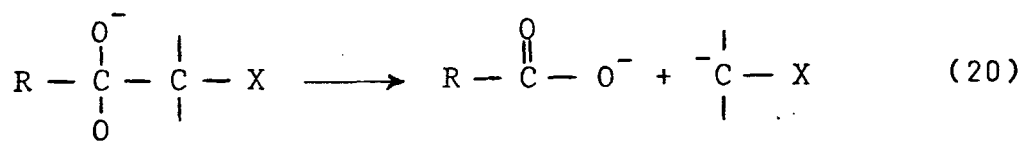
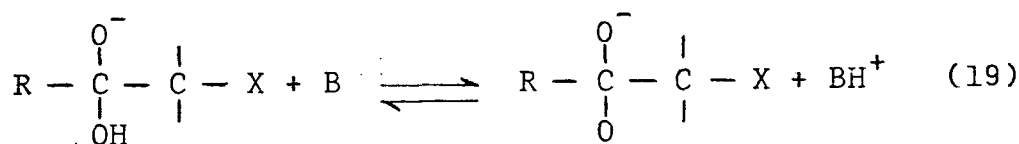
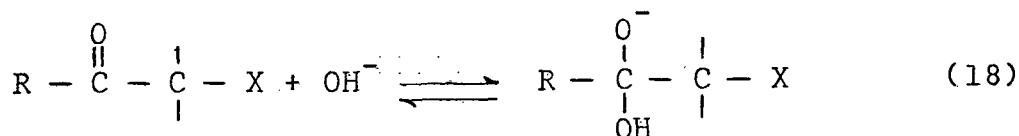
(15)

Catálise ácida geral

O equilíbrio descrito pelas equações 14-17, é marcadamente dependente da natureza do grupo que ataca. Nos aldeídos e cetonas os efeitos são parcialmente estéricos e parcialmente eletrônicos. Grupos doadores de elétrons estabilizam a carga positiva parcial no átomo de carbono carbonílico; grupos volumosos desestabilizam o diol tetraédrico. Ambos efeitos inibem a adição. Há uma boa correlação com os parâmetros polares e estéricos de Taft²⁸.

1.4.3 - Reações de Hidrólise

Tem sido mostrado que a hidrólise alcalina de certas cetonas que apresentam grupos substituintes eletronegativos²⁹, envolve a reação de dois íons hidróxidos (ou um íon hidróxido e uma outra base "B") com uma molécula de cetona na etapa determinante da velocidade:



O mecanismo anterior proposto por Pearson e Meyerle, explica este tipo de reação²⁹. As etapas (18) e (19) estão em equilíbrio. Se a etapa (20) representa a etapa lenta, então a equação de velocidade pode ser:

$$v = k \left[\text{CETONA} \right] \left[\text{OH}^- \right]^2 \quad (21)$$

A equação 21, tem sido observada no caso de sais da 2-cetoalquilpiridínio²⁹. Esta lei cinética é diferente no caso da etapa (19) ser a lenta, neste caso temos o seguinte:

$$v = k \left[\text{CETONA} \right] \left[\text{OH}^- \right] \sum_i k_i \left[B_i \right] \quad (22)$$

Onde k_i é a constante catalítica para a base B_i . A lei cinética representada pela equação 22 foi observada para a hidrólise alcalina de cloral hidratado³⁰. Se (18) é a etapa lenta, (19) e (20) sendo rápida, temos então uma catálise específica pelo íon hidróxido e a equação de velocidade passa a ser:

$$v = k \left[\text{CETONA} \right] \left[\text{OH}^- \right] \quad (23)$$

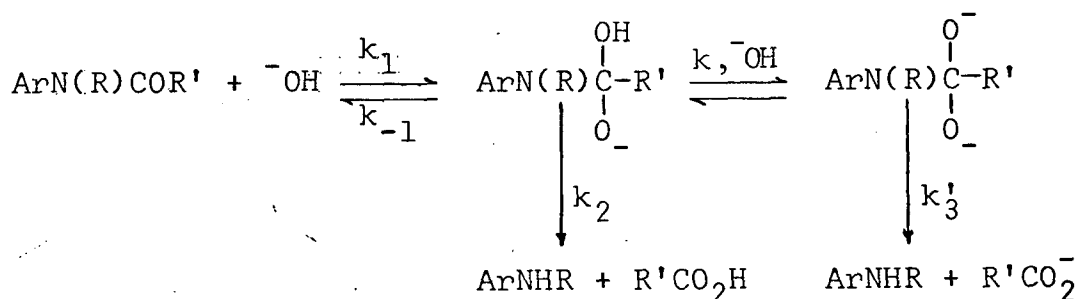
Esta expressão foi encontrada para a α, α -dimetilacetilacetona²⁹.

O mecanismo para a hidrólise do cloral hidratado, que obedece a lei cinética descrita pela equação 22, foi observado por Gustafson e Johanson²⁹. Inicialmente há formação de um ânion duplamente carregado que espontaneamente se decompõe. A lei cinética para esta reação pode ser expressa como:

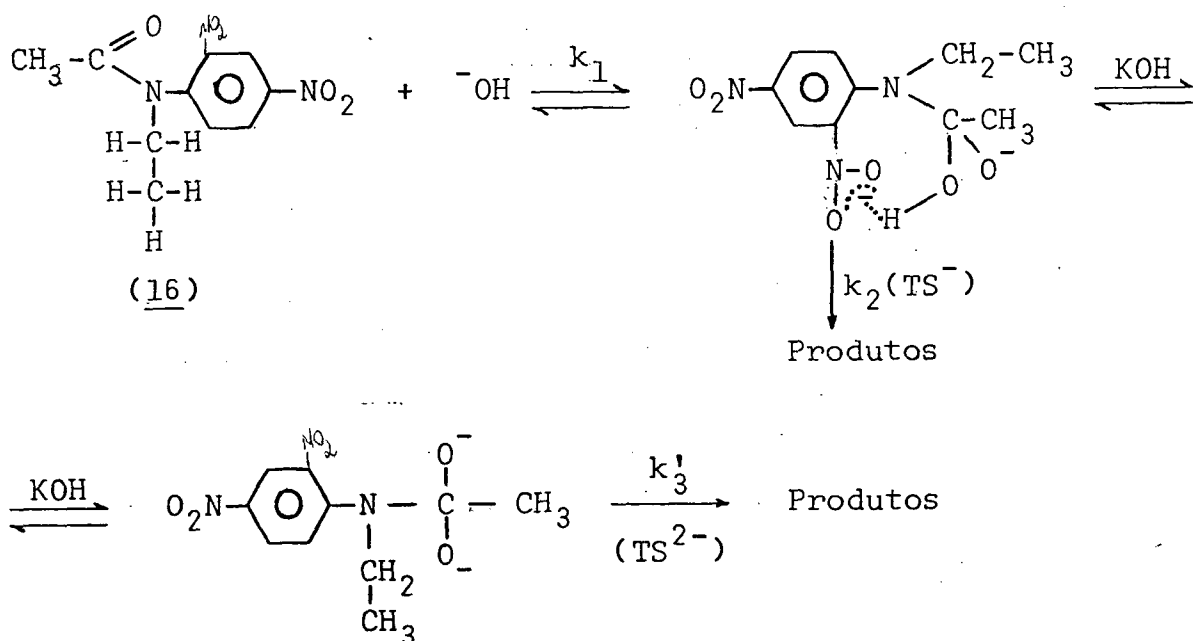
$$\frac{dx}{dt} = k_1' (a-x) + k_2' (a-x) \left[\text{OH}^- \right] + k_3' (a-x)^2 \quad (24)$$

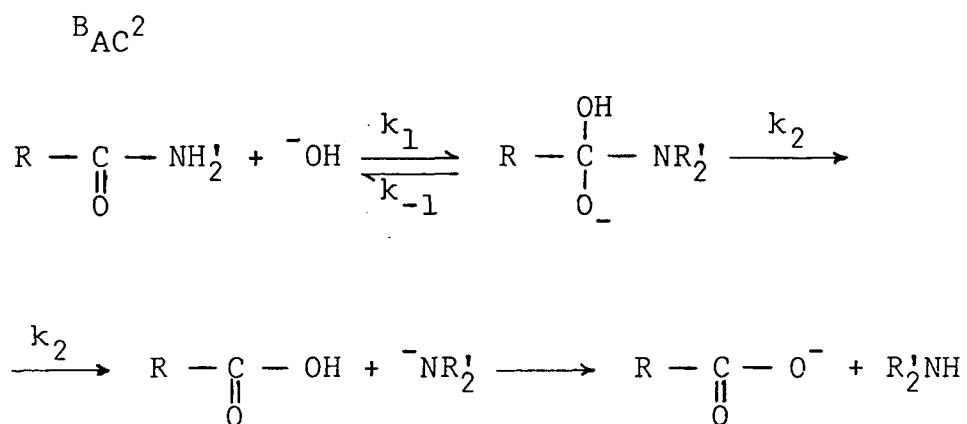
O primeiro termo na equação 24 é devido à molécula de água, atuando como uma base, o segundo termo é devido ao íon hidróxido, e no terceiro termo o ânion do hidrato do cloral atua como uma base²⁹.

Um mecanismo apresentando também a formação de um diânion foi proposto por Skarziwski, Aiki e Sekiguche³¹, para a hidrólise de N-etil-2,4-dinitroacetanilida. Como foi mostrado para a p-nitroacetanilida³¹, o mecanismo da reação catalisada por base, de anilinas com substituintes fortemente eletroatraentes no grupo fenil, difere de certo modo do mecanismo do esquema 2 abaixo, que descreve a maioria destas reações.



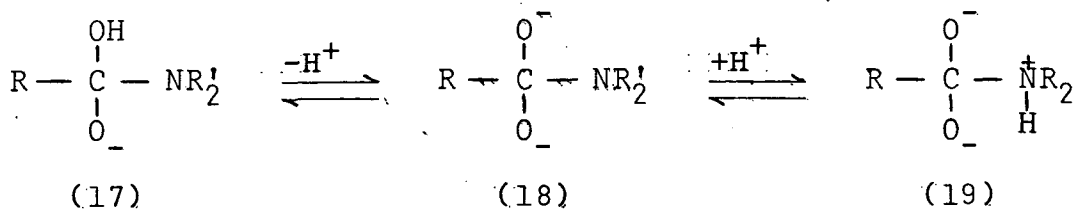
ESQUEMA 2





ESQUEMA 5

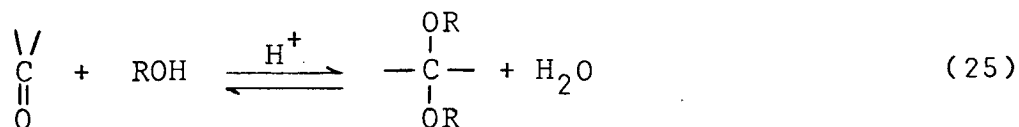
Em certos casos, estudos cinéticos da hidrólise básica tem mostrado que a reação é de segunda ordem em relação ao OH^- , indicando que (17) pode perder um próton para produzir (18).



Estudos do efeito de substituintes em R' na razão k_{-1}/k_2 leva à conclusão de que (18) adiciona um próton ao nitrogênio antes da quebra da ligação C-N, ou que NR_2 não é um grupo de saída, mas mesmo na reação catalisada por base, o grupo de saída é seu conjugado R_2^+NH . Este mecanismo afasta a necessidade de uma transferência de próton final como no último mecanismo catalisado por base, assim a quebra de (19) produz diretamente o produto.

1.4.4 - Adição Seguida por Substituição

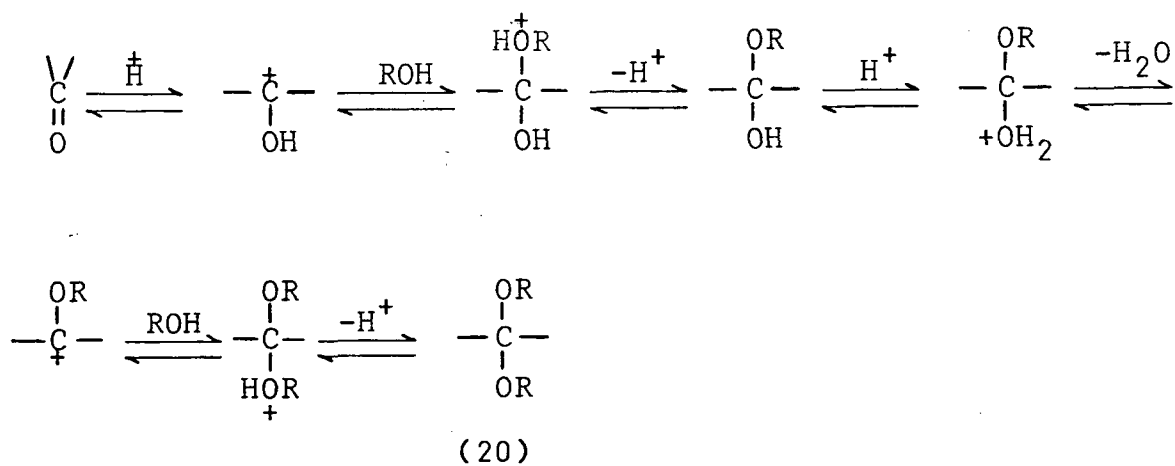
A adição de álcool a aldeídos e cetonas pode ser representada pela equação seguinte:



Esta adição tem como produto final a formação de acetais e cetais.

Formam-se acetais e cetais pelo tratamento de aldeídos e cetonas, respectivamente, com álcoois na presença de catalisadores ácidos. Esta é uma reação reversível, e acetais e cetais podem ser hidrolisados por tratamento com ácido.

Na reação de formação de acetais e cetais, o primeiro produto formado será um hemiacetal (ou hemiacetal) na presença do catalisador ácido, o intermediário pode eliminar o grupo OH para retornar à estrutura com carbono trigonal, carbocâtion estabilizado.



Este íon reage então com a segunda molécula do álcool para produzir o acetal ou cetal. Hemiacetais e hemicetais, com pouca exceção não são suficientemente estáveis para serem isolados em sua forma pura. A presença destes compostos em solução tem sido demonstrado por vários processos físicos de medidas³². São estáveis sob condições básicas ou neutras, embora possam sofrer reações de retorno a álcoois e aldeídos ou cetonas na presença de ácidos (solução aquosa). A rápida conversão de hemiacetal a acetal requer condições mais ácidas que a formação do hemiacetal, isto pode ser usado para medir a velocidade de produção do hemiacetal sem complicação a partir do segundo estágio da reação. Como podia ser esperado, a formação do hemiacetal mostra características similares àquelas da reação de hidratação observando-se catálise ácida-básica geral.

O mecanismo da reação de acetais tem sido intensamente estudado, e entre os fatos que evidenciam o mecanismo encontram-se³²:

- 1 - A reação apresenta catálise ácida específica.
- 2 - É rápida em D_2O .
- 3 - ROH opticamente ativos não são racemizados.
- 4 - Mesmo com o álcool tert-butilico a ligação O-R não se destrói, como mostrado pelo uso de O^{18} marcado.

A hidrólise de acetais em água com oxigênio marcado produz um álcool ou acetais não marcados e H_2O^{18} . Ambos os resultados mostram que a ligação R-O é mantida.

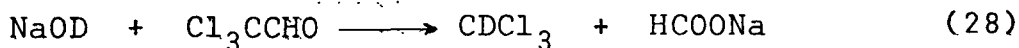
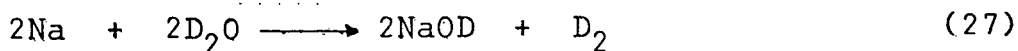
A ausência de catálise é um indicativo em favor do mecanismo unimolecular. O efeito do grupo substituinte ligando-se ao átomo de carbono pré-carbonílico, também evidencia este mecanismo, sendo marcadamente acelerada por substituintes doadores de

elétrons.

1.5 - Deuteroclorofórmio: Considerações

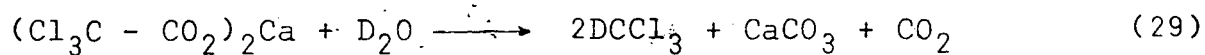
A preparação de deuteroclorofórmio (CDCl_3), solvente de largo uso em espectroscopia de RMN, isotopicamente puro, é de considerável interesse. A literatura descreve vários métodos de preparação deste solvente, onde compostos anidros como cloral³³, tricloroacetato de cálcio³⁴, hexacloroacetona³⁵ e TCA³⁶ aparecem reagindo com água pesada. Muitos destes métodos foram repetidos por vários autores^{34,35,36,37,38,39}, que procuraram melhorar o rendimento ou a pureza isotópica do processo.

Em duas das publicações revistas previamente³⁴, onde é empregado o cloral como um dos reagentes, o rendimento da reação é apreciável, mas os autores não fazem um estudo sistemático dos fatores que influenciam a pureza isotópica do produto. Utilizando também o cloral anidro, Kluger³⁹ conseguiu um rendimento de 90%, com uma pureza isotópica de 95%. As equações 27 e 28 descrevem a reação original utilizada para produzir deuteroclorofórmio a partir do cloral anidro.



Utilizando tricloroacetato de cálcio, Mason e colaboradores³⁴ obtiveram deuteroclorofórmio com 96% de pureza e com 60% de rendimento. A equação 29 descreve a reação do tricloroace

tato de cálcio com D_2O para produzir o deuteroclorofórmio.



Entre os vários métodos de preparação do $CDCl_3$, re vistos na literatura, aquele empregando tricloroacetofenona des pertou maior interesse, uma vez que a tricloroacetofenona é uma substância em estudo neste trabalho e de fácil preparação (ver ítem 2.4).

Utilizando este método de preparação, Boyer³⁶, conseguiu produzir $CDCl_3$ com bom índice de pureza, mas com baixo rendimento. Utilizando também a tricloroacetofenona, Gopakemas e Nair³⁸ conseguiram resultados mais animadores.

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos

As corridas cinéticas e os espectros ultravioletas foram realizados em um espectrofotômetro UV-VIS, Shimadzu UV-210 A equipado com um registrador de fluxo contínuo Haake FJ Nº 73914. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Na determinação do pH das soluções foi utilizado um pH-metro digital modelo B-222 da Micronal, equipado com eletrodo combinado de vidro.

As cinéticas realizadas a pH superior a 9,20, e com tempo de meia vida inferior a dois segundos, foram realizadas em um aparelho de fluxo-detido, Photophysics, modelo 1705, equipado com um amplificador e osciloscópio Tektronik, e banho termoregulador de fluxo contínuo.

Na caracterização da tricloroacetofenona (TCA), p-clorotricloroacetofenona (p-ClTCA) e p-metoxitricloroacetofenona (p-MeOTCA) e seus produtos de degradação, foi utilizado um cromatógrafo de gás CG, modelo 30-S, com coluna OV-17 5% compr. 6 pés, diâm. 1/8 sup. chro. wsil, gás de arraste N_2 e detetor de ionização de chama. O acompanhamento das reações de preparação foi realizado por cromatografia de camada delgada, sendo que a leitura das placas eram feitas com o auxílio de uma lâmpada ultravioleta UVSL-25.

2.2 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica. O borato de sódio era de procedência Berzog, o hidróxido de potássio de procedência Reagem. Acetofenona, ácido acético, tris(hidroxilamino)metano, quinolina e ácido clorídrico eram de procedência Merck. A acetonitrila era Merck-Uvasol.

A água utilizada no preparo dos tampões era deionizada re-destilada e livre de CO_2 . Todos os solventes eram de procedência Quimidrol (comercial).

2.3 - Preparação das Soluções

A solução de tris(hidroxilamino)metano ($\text{pH} = 7,80 - 9,00$) foi preparada utilizando-se o seguinte procedimento: pesou-se a massa necessária para o preparo de 500 ml de solução 0,1 M, e feita a dissolução em um balão de 500 ml (solução aquosa). Dessa solução (solução estoque) foram retiradas alíquotas de 50 ml e, em um pH-metro digital previamente calibrado, ajustou-se o pH desejado pela adição de NaOH ou HCl. O pH foi confirmado antes do uso da solução nas realizações das cinéticas. A solução de fosfato-ácido de potássio ($\text{pH} = 7,40 - 7,80$) foi preparada de maneira semelhante.

As soluções de bórax e hidróxido de potássio foram preparadas como segue: pesou-se a massa do soluto necessário para a preparação de 500 ml de solução 0,02 M. Da solução estoque foram retiradas alíquotas de 30-40 ml e ajustou-se o pH desejado pela adição de NaOH ou HCl. Esses tampões foram utilizados para as cinéticas realizadas em um aparelho de fluxo-detido.

As soluções estoques de TCA $1,6912 \times 10^{-2} \text{M}$, p-ClTCA $1,2 \times 10^{-2} \text{M}$ e p-MeOTCA $1,2149 \times 10^{-2} \text{M}$ foram preparadas em acetonitrila (para espectroscopia).

2.4 - Preparações

Os compostos estudados foram preparados por cloração das respectivas acetofenonas⁴⁰, a TCA⁴¹ e p-ClTCA⁴⁰ e por oxidação do respectivo carbinol, p-MeOTCA⁴².

2.5 - Estudos Cinéticos

As constantes de velocidade de decomposição da TCA , p-ClTCA e p-MeOTCA foram determinadas acompanhando-se o aparecimento do produto, no comprimento de onda dos respectivos ácidos benzóicos em suas formas alcalinas, 230, 235 e 246,5 nm respectivamente para TCA, p-ClTCA e p-MeOTCA. Todas as cinéticas foram realizadas a uma temperatura de $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Para o acompanhamento das cinéticas no ultra-violeta convencional, fez-se uso de celas de quartzo onde colocou-se 3 ml da solução tampão, esperou-se o tempo necessário para a termostatização a 25°C , e em seguida adicionou-se 5 μl da solução estoque do substrato, de concentração conhecida, disparando-se ao mesmo tempo o registrador. Como referência foi utilizado uma soluçãotampão proveniente da mesma solução do tampão.

A base foi utilizada em excesso, possibilitando que os dados fossem tratados como sendo de uma reação de pseudo - primeira ordem, portanto, para um gráfico de $\ln(A_t - A_\infty)$ vs. tempo,

o coeficiente angular da reta (gráfico linear) fornece a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, como mostra a figura 1.

As constantes observadas (k_{obs}) de pseudo-primeira ordem foram calculadas utilizando-se um programa em linguagem BASIC em um computador Dismac. Para cada valor de pH, foram realizadas no mínimo quatro cinéticas, e aproveitados somente as que apresentavam erro inferior a 1% (fornecido pelo programa), e entre si um erro percentual inferior a 3%. O valor utilizado no cálculo dos k_{obs} , foi então, a média pesada entre três ou mais valores (em alguns casos apenas dois).

As reações feitas no aparelho de fluxo-detido foram realizadas como segue: a partir das soluções estoques dos substratos foram preparadas soluções aquosas $2,4651 \times 10^{-3}$, $2,4548 \times 10^{-4}$ e $4,29 \times 10^{-4}$ de concentrações respectivamente do p-ClTCA, p-MeOTCA e TCA respectivamente, em balões volumétricos de 25 ml. Destas soluções, alíquotas foram transferidas para uma seringa acoplada ao aparelho de fluxo-detido e um volume igual de solução tampão 0,02 M de pH conhecido foi colocado na outra seringa. Através de um sistema de injeção controlada automaticamente foram feitas as misturas de 1 ml de cada solução. No instante em que era disparado o embolo que acionava as seringas, simultaneamente também era disparado o osciloscópio, registrando-se assim a reação. A reação registrada no osciloscópio era então copiada em uma transparência para as leituras dos dados. Após a reação, era determinado o pH da mistura reagente, que por motivo de dissolução, apresentava agora concentração 0,01 M do tampão em uma alteração no pH.

Para as cinéticas realizadas no aparelho de fluxo-detido, obteve-se curvas como a da figura 2. as constantes de velocidade foram calculadas pela equação 30.

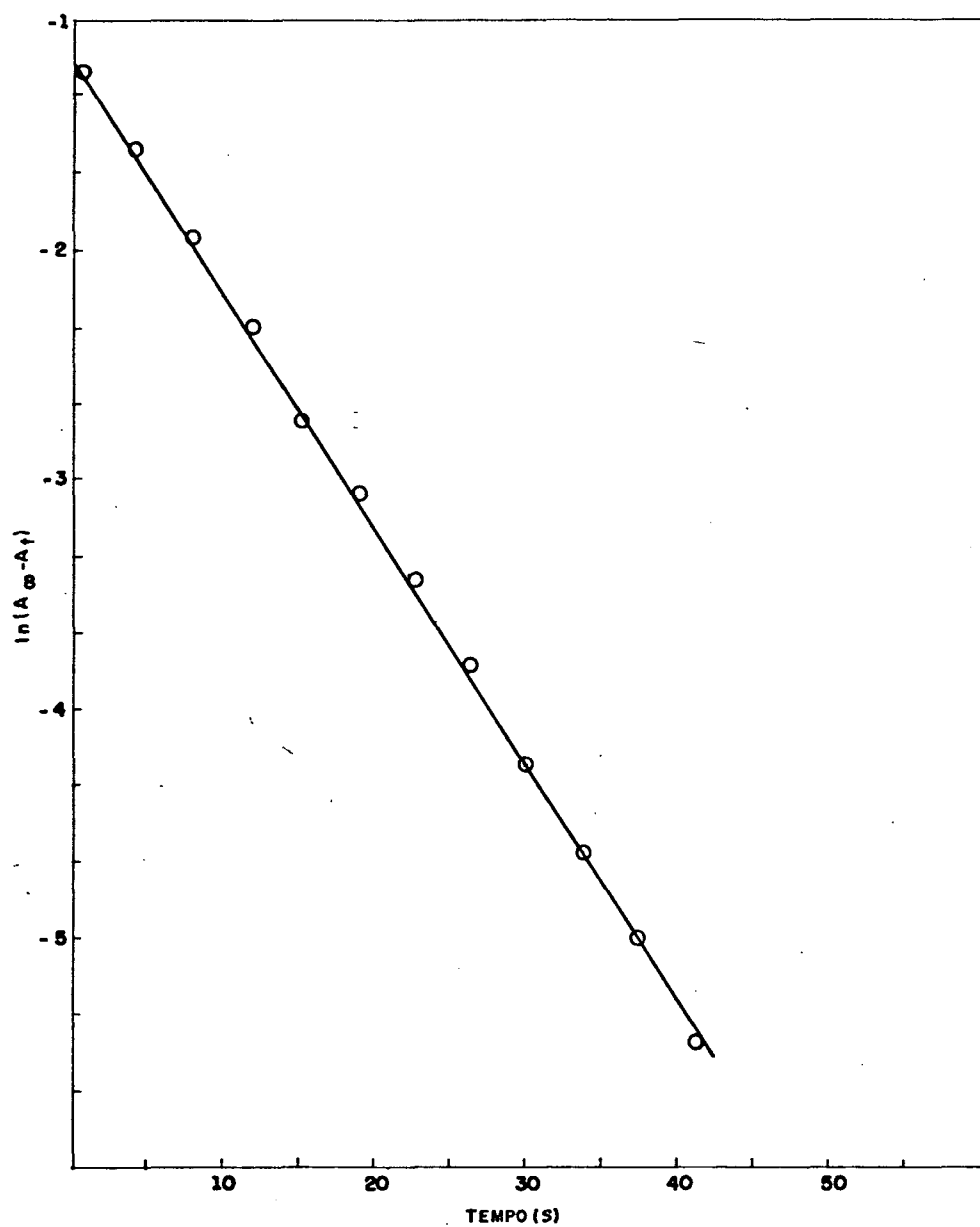


FIGURA 1 -- Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a decomposição da TCA, a $25 \pm 0,1$ °C (pH = 7,60).

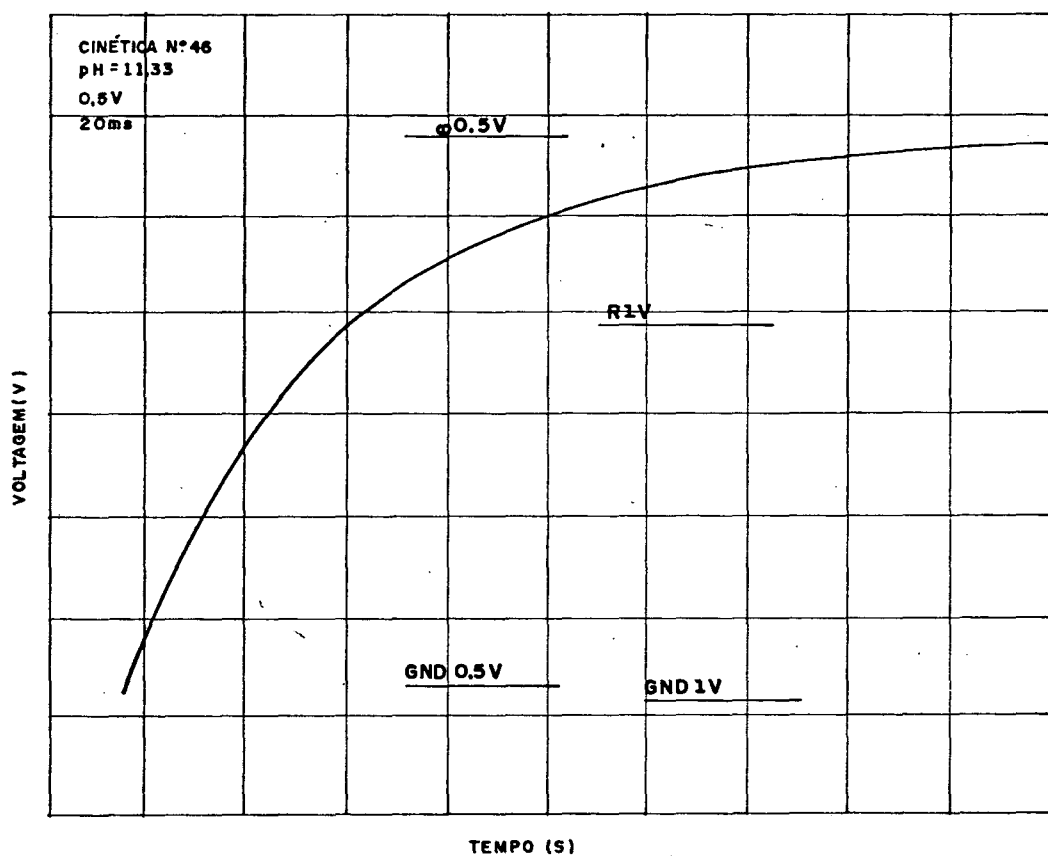


FIGURA 2 - Cinética da reação de decomposição da p-MeOTCA a pH 11,23 e $25 \pm 0,1$ °C, realizada em um aparelho de fluxo detido. ∞ \leftarrow tempo infinito de reação. GND - linha base, R \leftarrow caminho ótico abstruído.

$$\log \left(\log \frac{V}{V_{\infty}} \right) = C - R_{\text{obs}} t / 2,303 \quad (30)$$

onde:

R = zero ótico

V = diferença de voltagem entre 0% de transmitância (R) e a voltagem correspondente aos pontos da curva num instante t_i .

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

C = Constante

As constantes de pseudo-primeira ordem foram calculadas por computação, utilizando um programa com a equação acima. Como anteriormente, foram realizadas quatro cinéticas para cada pH. Para os cálculos, foram utilizadas as cinéticas que apresentavam correlação linear igual ou maior que 0,999 (no intervalo de 0 a 1), e entre si um erro inferior a 3%. Finalmente, calculada a média pesada destes valores.

2.6 - Deuteroclorofórmio: Preparação

A degradação da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona em meio básico apresenta clorofórmio como um dos produtos, e se for usado NaOD/D₂O ter-se-á a formação de deuteroclorofórmio.

No estudo da reação de produção de CDCl₃, usou-se um sistema como mostra a figura 3. Foram utilizados D₂O, TCA, sódio metálico (Na) e quinolina, esta para inibir a reação de D₂O com sódio nos primeiros instantes de reação. Necessita-se de 1 mol de D₂O para cada átomo-grama de sódio e por mol de TCA. As equações 28 e 29 descrevem as reações de preparação do CDCl₃.

O sódio metálico foi pesado e dividido em pedaços de

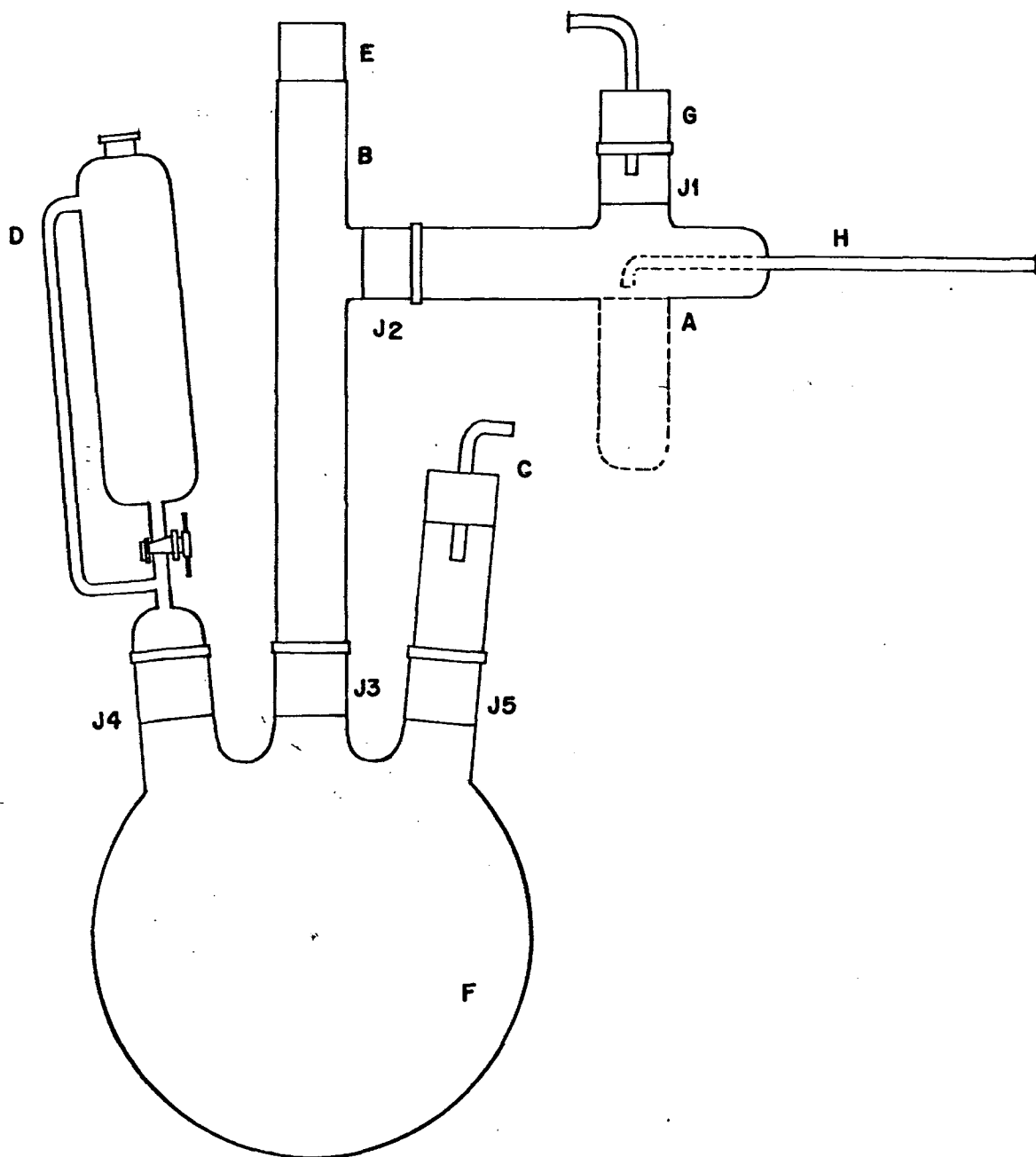


FIGURA 3 - Aparelho utilizado na preparação do CCl₄.

aproximadamente 0,08 - 0,1 g, em atmosfera de nitrogênio e transferido para um tubo de transporte. O tubo de transporte foi acoplado ao tubo A, figura 3, através de G. Com um giro de 180° a partir da posição original do tubo A, o sódio foi transferido do tubo de transporte para o tubo A. O sistema foi mantido sempre sob atmosfera de N_2 . Durante a reação foi mantida apenas a corrente de N_2 em G (figura 3) (G teve duas utilidades, receber o tubo de transporte contendo Na e receber uma conexão para circulação de N_2) para evitar que a corrente em C arrastasse umidade, dificultando a adição do sódio à mistura reagente. O D_2O foi gotejado a partir de D (J4) no balão F, contendo a quinolina e equipado com um bastão de agitação. O sódio foi adicionado com a ajuda de uma espátula de vidro com a ponta recurvada, introduzida através da abertura H, vedada com lã de vidro, em A. A reação de D_2O com o sódio durou em média 2 horas, e o frasco de reação foi mantido sob refrigeração durante o tempo de reação. Completada a adição do sódio o restante da D_2O contido no funil é adicionado no meio reacional.

Após a reação com sódio, e utilizando o mesmo funil de adição usado para a D_2O , foi adicionada lentamente a TCA. Esta adição demorava em média 15 minutos, e foi realizada também sob resfriamento externo. Após a adição da TCA, a mistura reagente foi deixada sob agitação durante 20 minutos, mantendo-se o resfriamento. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de 125 ml, e em um sistema de destilação equipado com uma coluna de fracionamento foi procedida a destilação. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte por corrente de nitrogênio do meio ambiente e antes da destilação manteve-se o sistema sob corrente de N_2 . Foram usados 2 ml de quinolina em cada reação.

A destilação do $CDCl_3$ deu-se a uma temperatura de

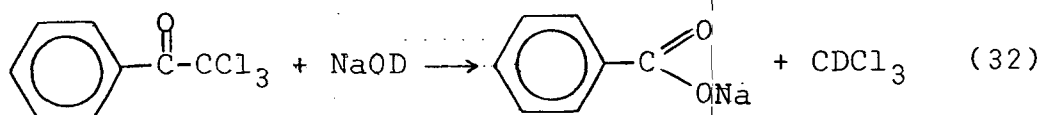
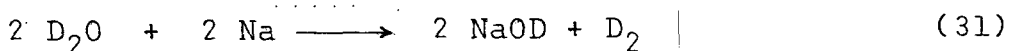
61°C. A recuperação da D₂O usada em excesso, 20 vezes a quantidade necessária para reagir com o sódio, foi feita por destilação no mesmo sistema descrito acima, utilizado para a destilação do CCl₃. Logo após a destilação a D₂O apresentava uma leve turbidez, devido a presença de pequena quantidade de quinolina facilmente removível do CCl₃, após algum tempo em repouso, pois formava-se duas fases.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Deuterocloroformio: Resultados

As equações 31 e 32 descrevem as reações de preparação do CDCl_3 .



Antes da realização das reações com D_2O , realizou-se vários testes utilizando-se H_2O . Os resultados destes testes estão mostrados na tabela I. As quantidades de sódio, D_2O e TCA empregados nas várias experiências efetuadas, quantidade de CDCl_3 e o rendimento de CDCl_3 obtidos estão relacionados na tabela II, assim como os rendimentos obtidos na recuperação da D_2O .

Além dos testes com H_2O e das reações com D_2O foram realizadas experiências fazendo-se uso da D_2O recuperada. Os resultados destas reações estão mostradas também na tabela II. Os espectros de infravermelho das amostras de CDCl_3 obtido a partir da D_2O , figura 4, e do obtido a partir do D_2O recuperado figura 5, são idênticos com os espectros apresentados na literatura⁴³ (figura 6) ; comparando-se estes espectros com um espectro de uma amostra de CDCl_3 Merck, figura 7, constatamos que o CDCl_3 preparado (como descrito) apresenta um alto grau de pureza.

Levando-se em consideração os percentuais de CDCl_3

TABELA I - Resultados obtidos utilizando-se H₂O, nos testes da reação de preparação de CCl₃.

Experimento	Na (g)	TCA (g)	H ₂ O (ml) usada	recuperada	% produzida	CHCl ₃ (g) rendimento	%	quinolina (ml)
1º	1	9,7173	15,6	8,4	59,00	2,90	55,81	4
2º	1	9,6307	10	6,9	74,86	4,02	78,06	4
3º	3	29,0021	30	24,60	88,96	13,70	88,92	4
4º	3	29,0000	31	25,00	87,25	13,75	88,67	4

TABELA II - Resultados obtidos na preparação do CDCl_3 .

corrida	Na (g)	TCA (g)	D_2O (ml)	usado	recuperado	% recuperado	% produzido	CDCl_3 (g)	rendimento	%	quinolina
1º	3	28,95		30,0	25,0	90,45	2,15	13,77			2
2º	3	29,12		30,0	26,5	95,90	14,34	91,33			2
3º	3	29,03		30,0	26,0	94,07	14,99	95,75			2
4º*	3	28,71		30,0	25,2	93,22	14,17	91,59			2

* corrida realizada utilizando-se D_2O recuperada.

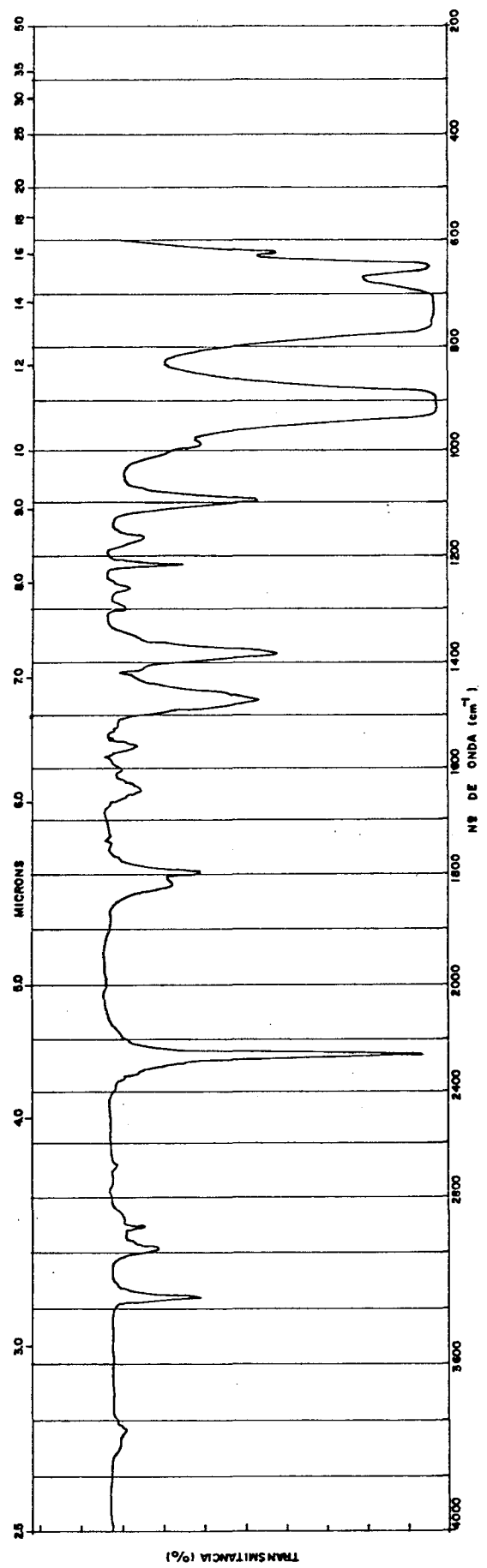


FIGURA 4 - Espectro infravermelho do CDCl₃.
CDCl₃ preparado a partir da D₂O para (99,9%) em uma cela de 0,015 nm.

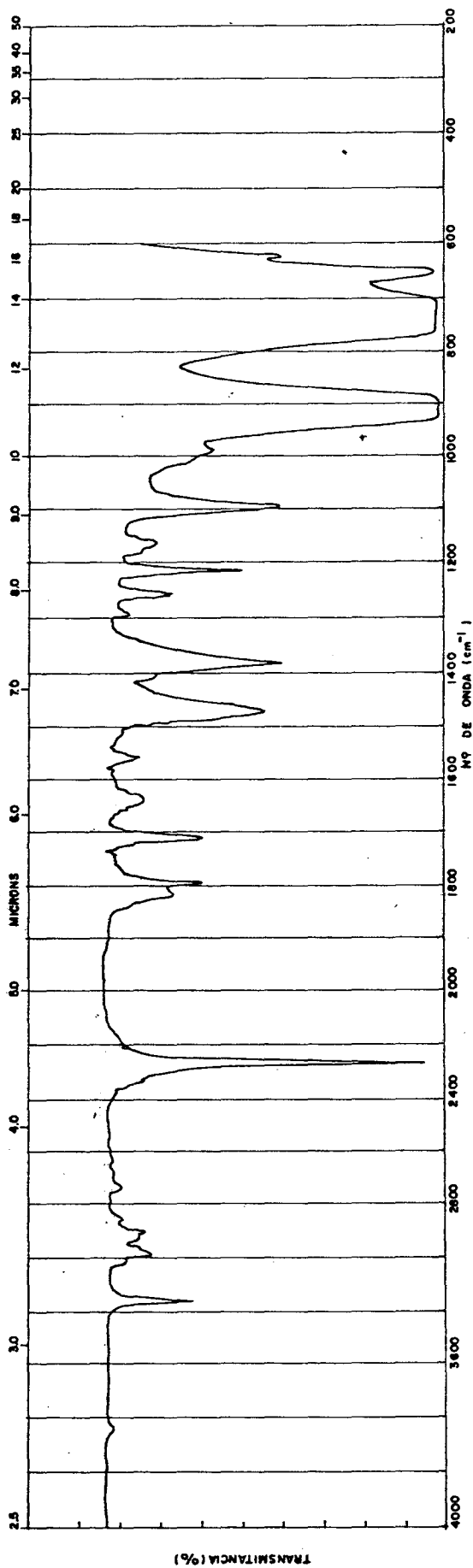
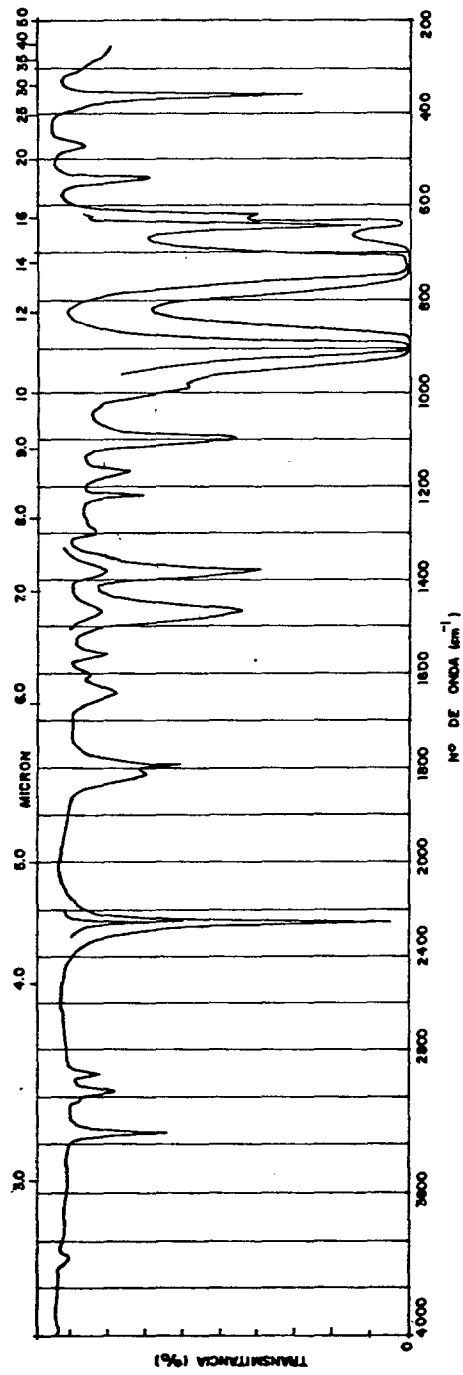


FIGURA 5 - Espectro do infravermelho do CDCl_3 .
 CDCl_3 preparado a partir da D_2O recuperada, em uma cela de 0,015 nm.



— FIGURA 6 - Espectro do infravermelho do CDCl₃. —

Segundo N.B. Colthud, L.N. Daly, S.E. Wiberley Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academica Press - New York, 1964.

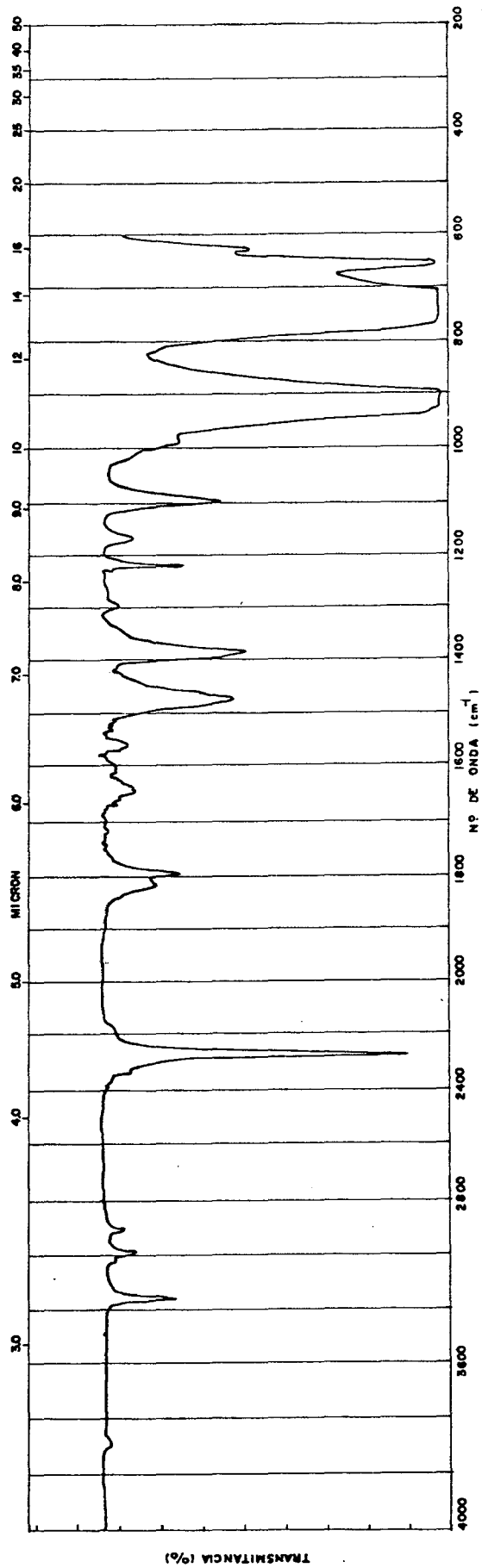


FIGURA 7 - Espectro do infravermelho do CCl_3 .
 CDCl_3 MERCK, em uma cela de 0,015 nm.

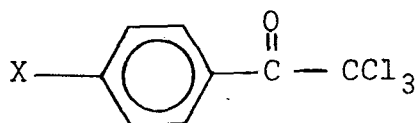
obtidos a partir de 3 experimentos (90%) e que a recuperação de D_2O também apresenta um percentual da mesma ordem de grandeza , conclui-se que o método pode ser viável tecnicamente. Resta no entanto, discutir a primeira etapa da reação, a preparação de $NaDO$ a partir de D_2O e Na (equação 4). Estequiometricamente essa reação mostra que 1 mol de D_2 é perdido para 2 moles de D_2O usados, o que pode comprometer a viabilidade econômica do processo.

A liberação de D_2 , considerada como potencialmente perigosa devido ao risco de explosão do sistema, pode ser eliminada como foi proposto por Kluger³⁹, usando-se peróxido de sódio em vez de sódio (equação 28).

3.2 - Mecanismo de Decomposição das 2,2,2-Tricloro-1-aryl-etano- nas

3.2.1 - Preliminares

A cinética de decomposição em meio básico dos compostos TCA (21), p-ClTCA (22) e p-MeOTCA (23) foi realizada acompa -



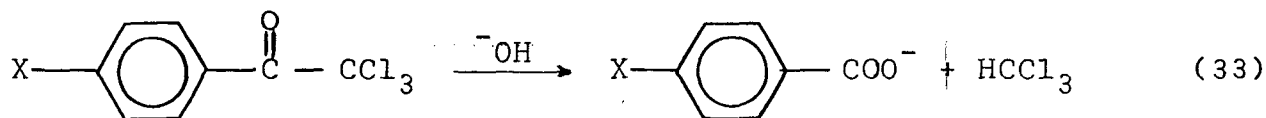
X = H (21) TCA

X = Cl (22) p-ClTCA

X = MeO (23) p-MeOTCA

nhando-se o aparecimento dos produtos em um espectrofotômetro ultravioleta nos comprimentos de onda 230, 235 e 246,5 nm para a

TCA, p-ClTCA e p-MeOTCA respectivamente, a uma temperatura constante de 25°C. Esses compostos decompõem-se em meio básico formando os respectivos ácidos benzóicos na forma do sal e clorofórmio (equação 33).



As figuras 8, 9 e 10 mostram os espectros de absorção da TCA, p-ClTCA e p-MeOTCA respectivamente e seus respectivos produtos de decomposição em acetonitrila. Experimentos específicos mostraram que a variação de força iônica do meio não influenciava as constantes de velocidade observadas.

O comportamento cinético da reação de degradação está exemplificado na figura 11, usando-se uma cinética da p-MeOTCA a pH = 9,03. Quando usou-se soluções tampões para controle do pH do meio foram feitas diversas cinéticas variando-se a concentração do tampão a um mesmo pH, e nenhuma contribuição de catálise geral foi detectada para as constantes observadas.

A reação é de primeira ordem em relação ao íon hidróxido e também de primeira ordem em relação ao substrato (TCA, p-ClTCA ou p-MeOTCA). Usou-se então a base em excesso tornando-se, assim, uma reação de pseudo-primeira ordem. A figura 12 mostra a determinação da constante de velocidade a vários pH para a TCA.

As cinéticas foram realizadas em um ultra-violeta convencional até onde o tempo de meia vida da reação era inferior a 2s, após o que, foram realizadas em um aparelho de fluxo-detido.

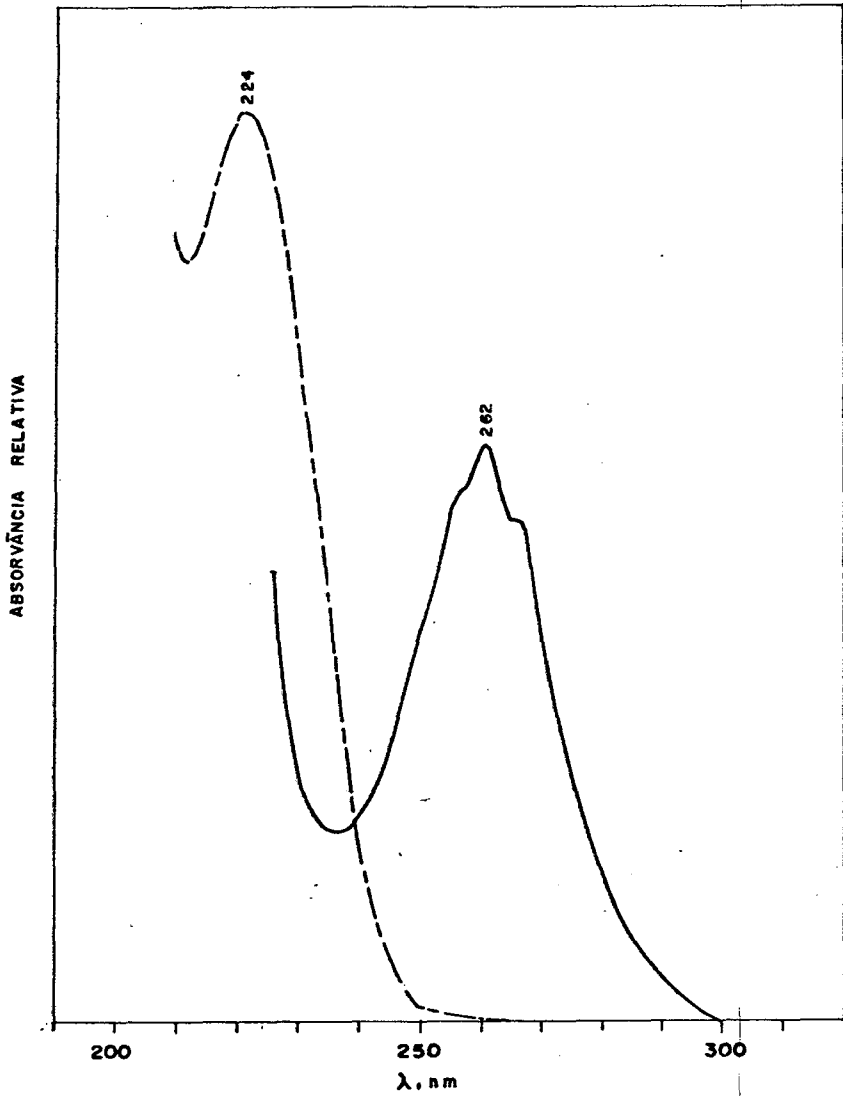


FIGURA 8 - Espectro de absorção ultravioleta da TCA (—) em aceto nitrila e produto de decomposição em meio básico (-.-), a 25°C.

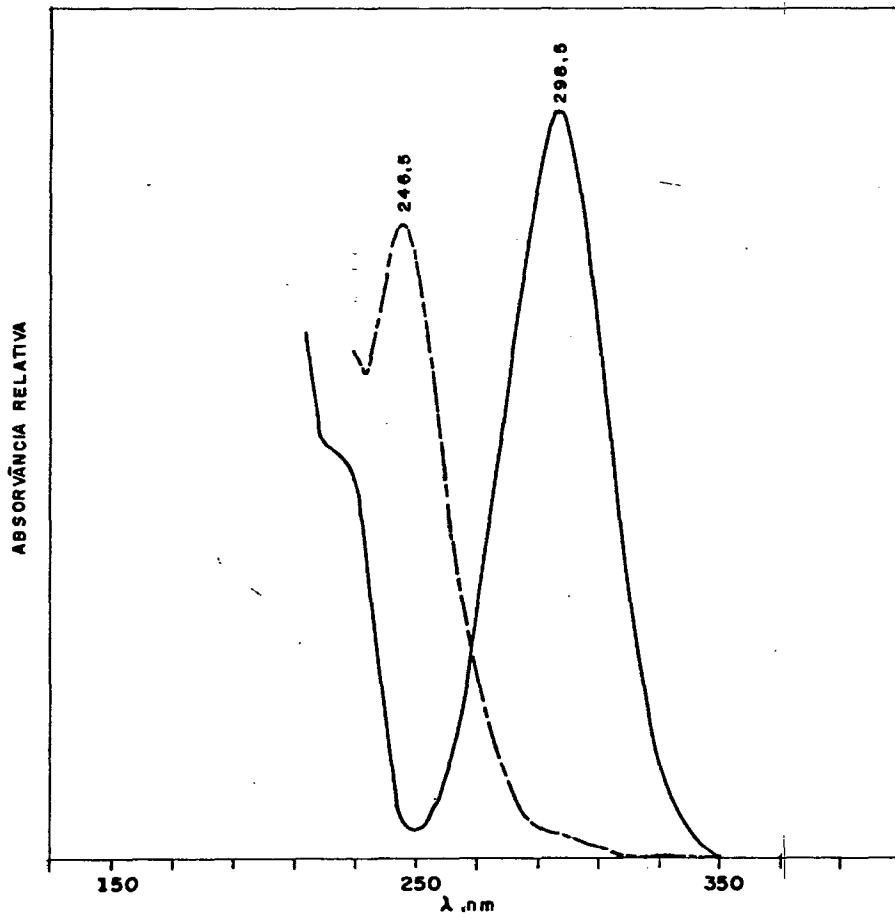


FIGURA 9 - Espectro de absorção ultravioleta da p-MeOTCA (—) em acetonitrila e produto de decomposição em meio básico (-.-), a 25°C.

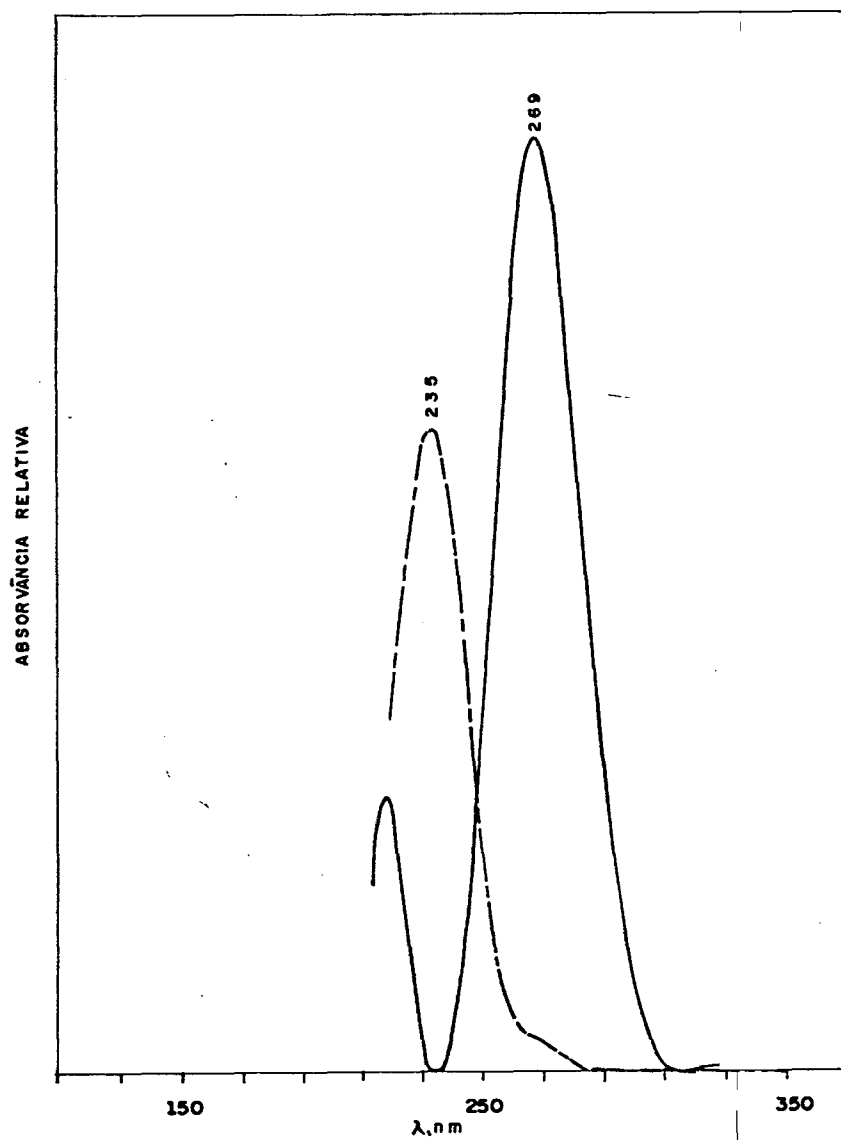


FIGURA 10 - Espectro de absorção ultravioleta da p-ClTCA (—) em acetonitrila e produto de decomposição em meio básico (-.-), a 25°C.

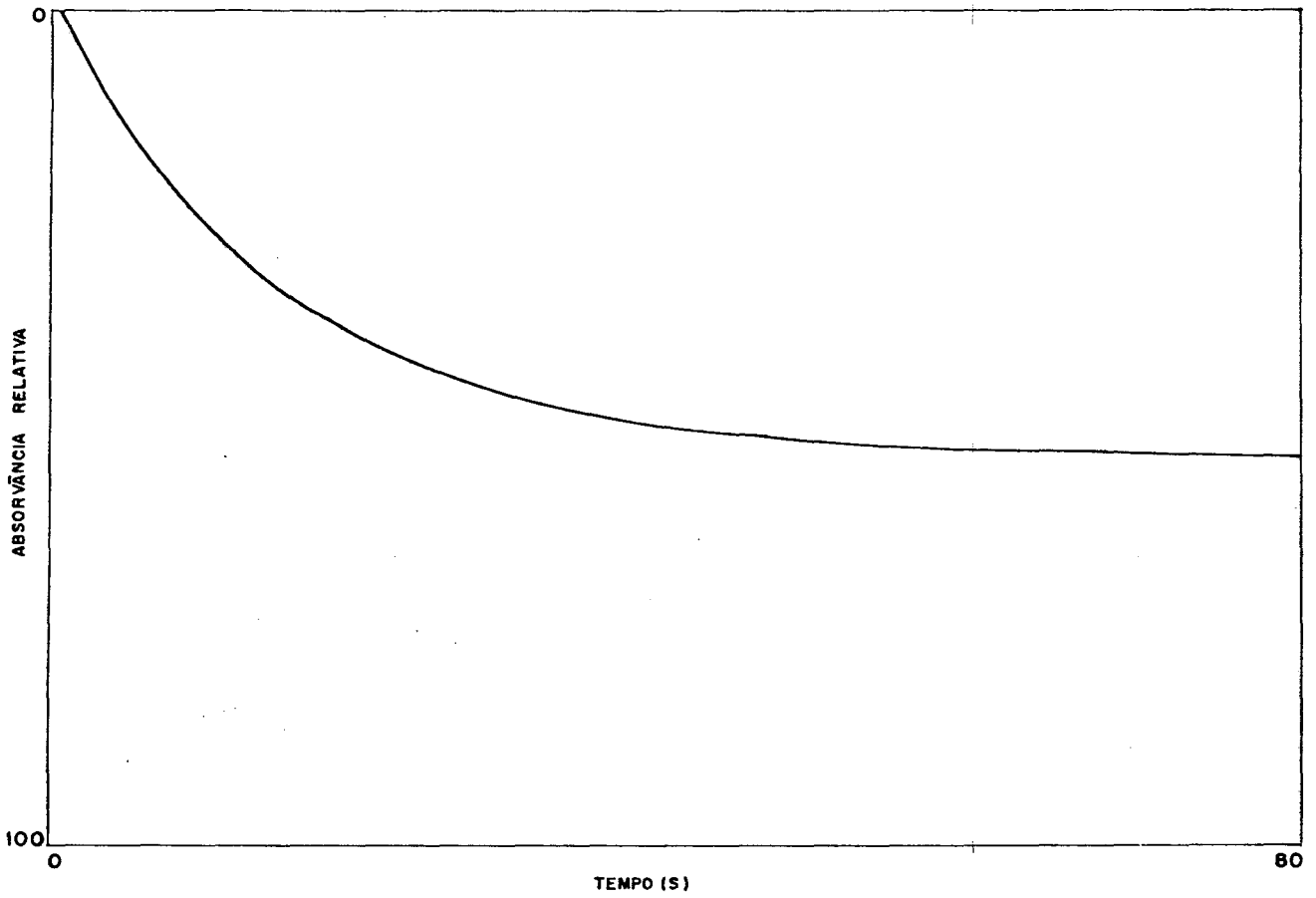


FIGURA 11 - Cinética da decomposição da p-MeOTCA a pH 9,20 a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

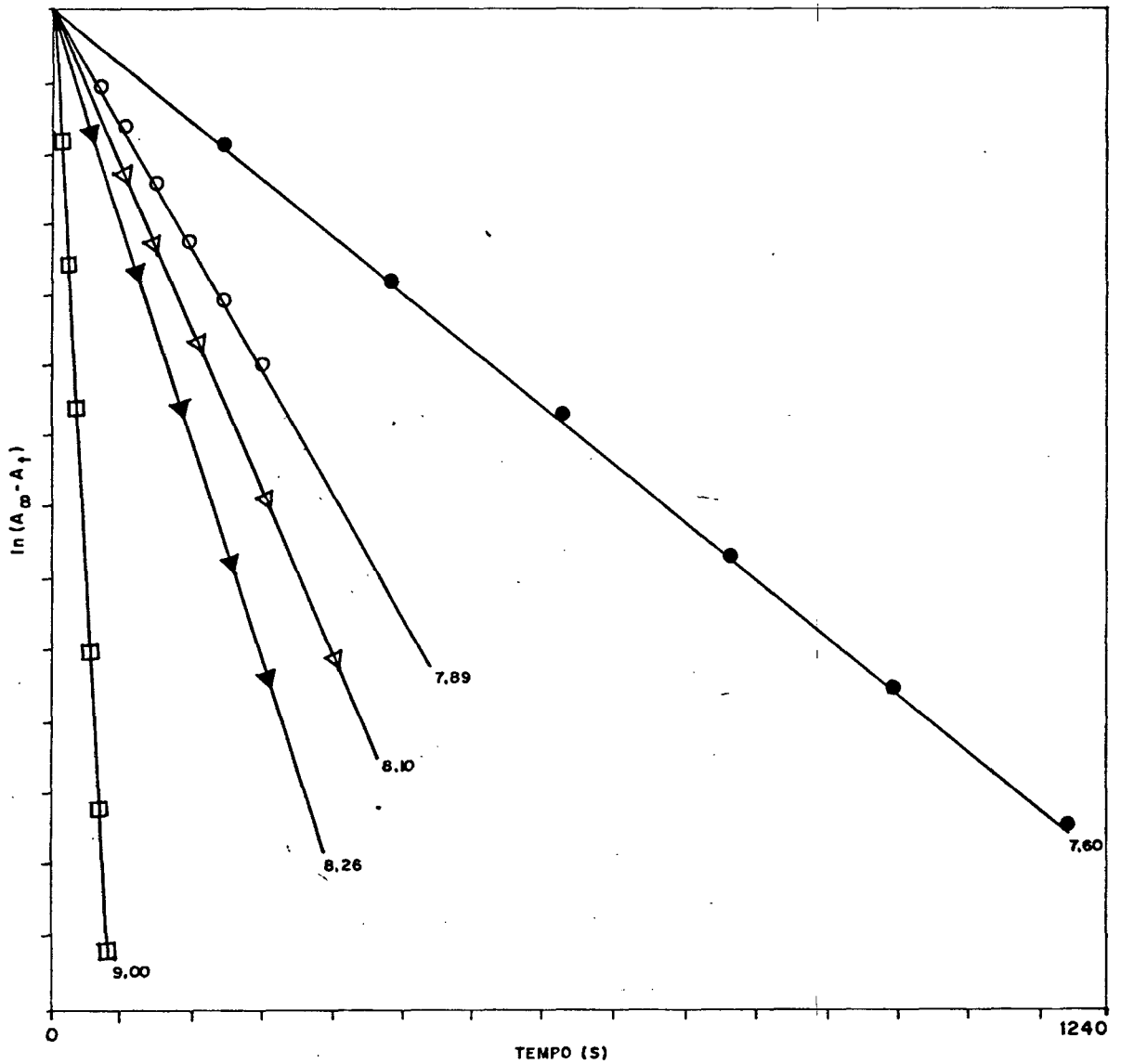


FIGURA 12 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de decomposição em meio básico a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ a pH 7,60 (●), 7,89 (○), 8,10 (▽), 8,26 (▼) e 9,00 (□).

Para a TCA e p-MeOTCA também foram realizadas cinéticas aproximadamente na mesma faixa, sendo que para a TCA acompanhou-se no ultravioleta convencional até pH = 10,50 e para a p-MeOTCA até pH = 9,40.

As cinéticas foram estudadas usando-se soluções estoques em acetonitrilo uvasol cujas concentrações eram $1,62 \times 10^{-2} \text{M}$, $1,20 \times 10^{-2} \text{M}$ e $1,25 \times 10^{-2} \text{M}$ respectivamente para TCA, p-ClTCA e p-MeOTCA. O efeito do solvente acetonitrilo sobre a velocidade da reação em estudo foi totalmente ignorado pois no meio reacional este solvente representava quantidade menor que 1%.

3.2.2 - Constantes Observadas

As tabelas III, IV e V contêm os valores das constantes observadas (k_{obs}) para os compostos TCA, p-ClTCA e p-MeOTCA que foram calculadas com o auxílio de um computador munido de um programa baseado na equação 34. Do desvio padrão (em %) deduz-se que os valores das k_{obs} estão com alto grau de correção, principalmente aquelas determinadas no UV-convencional. Os erros para as constantes determinadas no aparelho de fluxo-detido são maiores, mas absolutamente admissíveis tendo-se em vista a alta velocidade da reação. A ordem de reatividade p-ClTCA > TCA > p-MeOTCA é consistente com o efeito dos substituintes (será discutido mais adiante).

$$\ln \frac{A_t}{A_\infty} = -kt \quad (34)$$

TABELA III - Constantes observadas de pseudo-primeira ordem (s^{-1})
para a decomposição da TCA em meio básico a 25°C.

pH	k_{obs} (s^{-1})	d.p. (%)
7,60	$2,62659 \times 10^{-3}$	0,3793
7,89	$5,05713 \times 10^{-3}$	0,9461
8,01	$6,56943 \times 10^{-3}$	0,3860
8,15	$9,88404 \times 10^{-3}$	0,6241
8,26	0,10015	2,2295
8,55	0,02219	0,3778
8,71	0,03198	0,8425
8,95	0,04866	2,9282
9,96	0,04899	0,6857
9,13	0,07364	2,2185
9,22	0,09206	0,4011
9,30	0,09680	4,4284
9,45	0,17910 ^(a)	-
9,70	0,33110 ^(a)	-
9,89	0,43644	4,9112
10,03	0,67128	1,0025
10,26	1,07540	8,0292
10,36	1,53336	2,1327
10,54	2,19276	3,3010
10,80	2,81589	4,5622
10,90	3,35822	3,0045
11,01	10,2518	7,2033
11,21	19,5901	10,5617
11,61	43,1481	2,0524
11,97	83,221	3,9431
12,39	218,551	7,0183
12,52	268,625	2,88
12,75	456,596	14,1855
12,99	741,768	

(a) extraído da ref. 5.

TABELA IV - Constantes observadas de pseudo-primeira ordem (s^{-1}) para a decomposição da p-ClTCA em meio básico a 25°C.

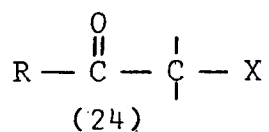
pH	k_{obs} (s^{-1})	d.p. (%)
7,57	$2,9376 \times 10^{-3}$	0,1583
7,70	$4,67542 \times 10^{-3}$	2,8231
7,95	$8,23624 \times 10^{-3}$	0,7000
8,09	0,0136685	1,7341
8,28	0,0181029	0,7003
8,44	0,0323379	1,6648
8,56	0,0415591	2,9487
8,64	0,0584825	2,2433
8,68	0,0564753	11,0770
8,89	0,118409	0,7117
9,00	0,120812	3,6600
9,15	0,199935	2,1116
9,22	0,207474	3,4144
9,29	0,186336	2,7218
9,45	0,329944	5,6722
9,62	0,336843	1,8938
9,74	0,692047	0,7017
9,95	0,807406	5,9708
10,05	1,14599	0,9319
10,06	1,25827	2,9466
10,12	1,7279	1,3329
10,25	1,92	4,455
10,34	3,48761	6,6305
10,54	4,92319	4,3790
11,07	17,3273	0,1936
11,34	24,1608	2,4047
11,65	48,0472	5,2556
11,79	64,2918	0,4890
12,09	121,074	2,6091
12,27	168,649	0,9469

TABELA V - Constantes observadas de pseudo-primeira ordem (s^{-1}) para a decomposição da p-MeOTCA em meio básico a 25°C.

pH	k_{obs} (s^{-1})	d.p. (%)
7,62	$1,77244 \times 10^{-3}$	0,2801
7,94	$3,73794 \times 10^{-3}$	1,4317
8,10	$5,09227 \times 10^{-3}$	6,8811
8,26	$7,55506 \times 10^{-3}$	0,7821
8,40	0,01000	0,7795
8,52	0,0126448	2,9092
8,75	0,0206885	1,48628
8,95	0,0330829	1,5167
9,09	0,0432731	1,5463
9,30	0,0808516	0,7927
9,48	0,14757	0,8906
9,62	0,176973	1,0662
9,70	0,291409	6,0562
9,88	0,21133	1,2459
9,90	0,237889	0,9982
9,94	0,5803664	2,7254
9,95	0,30895	2,9546
10,01	0,514811	1,6492
10,06	0,38824	7,7684
10,07	0,588892	2,8173
10,25	0,793553	5,5384
10,31	1,24907	3,1126
10,38	0,940425	9,6775
10,58	2,02502	0,2970
10,83	3,23402	2,8865
11,19	7,2769	0,7263
11,59	17,2188	2,2579
12,30	63,2433	2,5061
12,70	150,286	0,7789
12,99	280,079	4,1564
13,19	521,138	8,9269

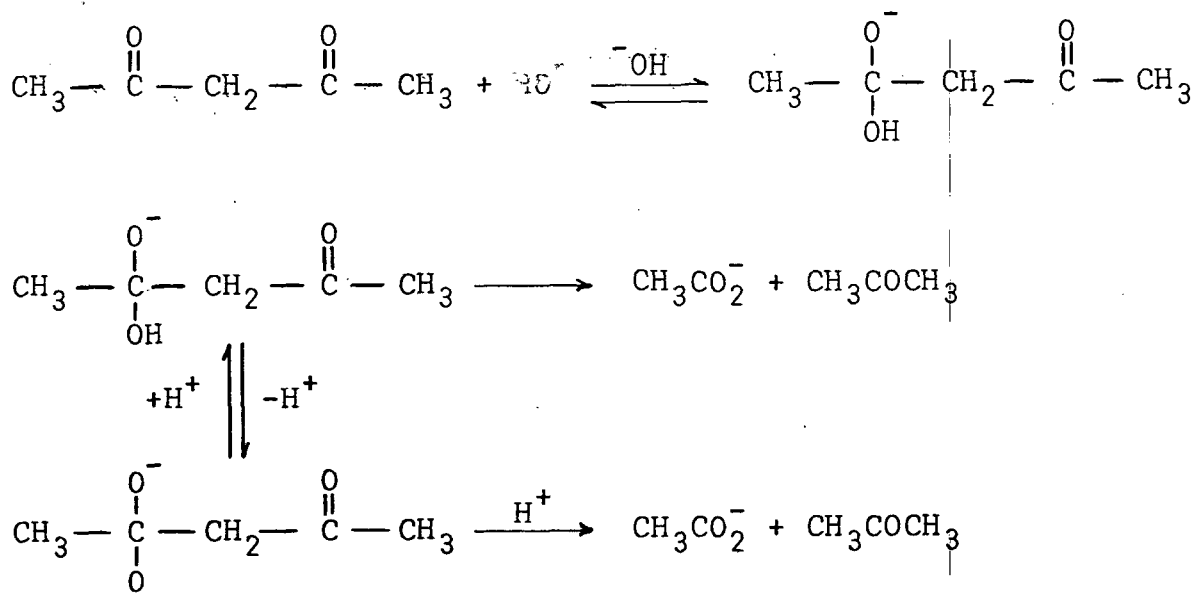
3.2.3 - Mecanismo da Decomposição das p-XTCA em meio Básico

Há décadas atrás Hauser e colaboradores relataram que compostos de fórmula geral (24), onde X é um grupo ativante, são facilmente quebrados (na ligação RCO - CX) produzindo sais de seus ácidos carboxílicos. X naturalmente deveria ser um grupo do tipo - NO₂, carbonila ou nitrogênio quaternário... Um halogênio



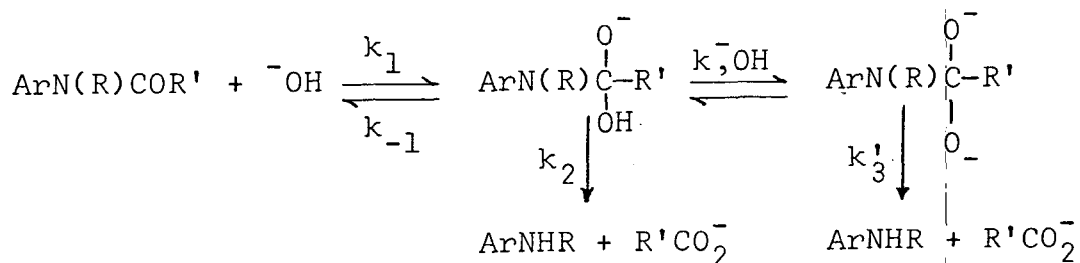
sô seria efetivo se três átomos de halogênios estivessem ligados ao C - α à carbonila. O mecanismo dessa hidrólise proposto pelos autores, era análogo ao da saponificação de um éster.

No entanto, a hidrólise alcalina de sais de 2-cetoalquilpiridínio³⁰, cloral hidratado⁴⁴, acetil e metilacetonal acetonas³⁰, não se encaixavam dentro da possibilidade mecanística levantada por esses autores. A razão desse desvio é porque esses compostos são ácidos capazes de serem ionizados por álcalis ou apresentam hidrogênio - α (esquema 6).



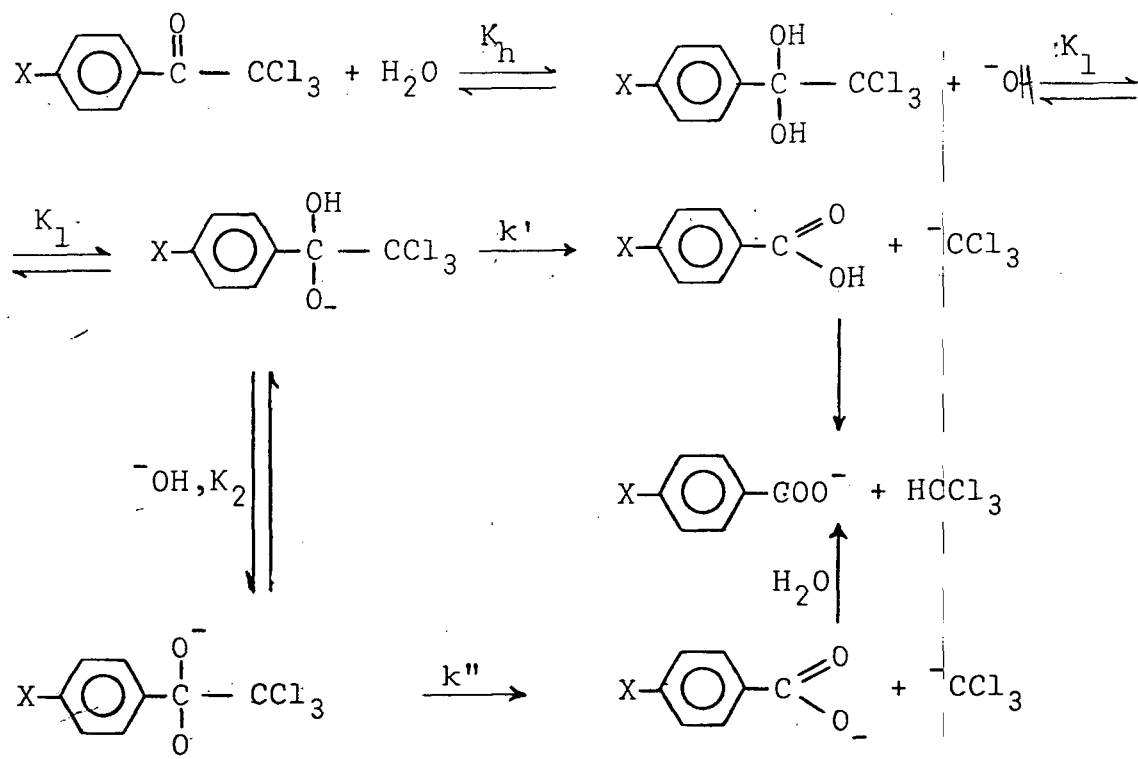
ESQUEMA 6

Paralelamente a hidrólise alcalina de anilinas (que bra da ligação amida) tem sido amplamente estudada⁴⁵ e de maneira muito semelhante aos compostos anteriores (esquema 6) o mecanismo proposto também ocorre via um mono e um diânion (esquema 7).



ESQUEMA 7

A hidratação das p-XTCA foi intensamente estudada^{40,42, 46}. No entanto, não é possível estudar o efeito da catálise básica na hidratação, pois a reação não para no hidrato e sim no seu respectivo ácido benzóico e clorofórmio (há decomposição do hidrato). Assumindo este fato e os outros acima relatados pode-se propor o mecanismo abaixo (esquema 8) para a decomposição das p-XTCA em meio básico.



ESQUEMA 8

Basicamente o mecanismo do esquema 10 envolve um pré equilíbrio entre a p-XTCA e seu hidrato que por sua vez pode ser ionizado em seu monoânion e este no diânion. Ambos os ânions podem ir a produto, porém, não é previsto que o hidrato vá diretamente aos produtos.

A partir do mecanismo proposto no esquema 10 a velocidade de degradação pode ser formulada pela equação cinética (equação 34) onde:

$$-\frac{d[S_t]}{dt} = k' [S^{-1}] + k'' [S^{-2}] \quad (34)$$

$[S_t]$ - Concentração total do substrato

$[S^{-1}]$ - Concentração do monoânion

$[S^{-2}]$ - Concentração do diânion

Como S_t é a concentração total do substrato presente no meio, ela pode ser determinada pela equação 35 :

$$[S_t] = [S] + [S_{H_2O}] + [S^{-1}] + [S^{-2}] \quad (35)$$

$[S^{-1}]$ - Concentração do substrato

$[S_{H_2O}]$ - Concentração do substrato na forma de hidrato

As concentrações $[S_{H_2O}]$, $[S^{-1}]$ e $[S^{-2}]$ podem ser calculadas em função das constantes K_h , K_1 e K_2 que são constante de hidratação, constante de ionização do monoânion e constante de ionização do diânion respectivamente (equações 36, 37 e 39).

$$K_h = \frac{[S_{H_2O}]}{[S]} \cdot \dots [S_{H_2O}] = K_h [S] \quad (36)$$

$$K_1 = \frac{[S^{-1}]}{[S_{H_2O}][^{-OH}]} \cdot \dots [S^{-1}] = K_1 [S_{H_2O}] [^{-OH}] \quad (37)$$

substituindo (36) em (37) tem-se

$$[S^{-1}] = K_1 K_h [S] [^{-OH}] \quad (38)$$

De forma semelhante

$$K_2 = \frac{[S^{-2}]}{[S^{-1}][^{-OH}]} \cdot \dots [S^{-2}] = K_2 [S^{-1}][^{-OH}] \quad (39)$$

e substituindo-se a equação 38 na equação 39 tem-se

$$[S^{-2}] = K_2 K_1 K_h [S] [^{-OH}]^2 \quad (40)$$

Substituindo-se na (equação 35) os termos $[S_{H_2O}]$, $[S^{-1}]$ e $[S^{-2}]$ tem-se a equação 41 que expressa a S_t em termos de S.

$$\begin{aligned} [S_t] &= [S] + K_h [S] + K_1 K_h [S] [^{-OH}] + K_2 K_1 K_h [S] [^{-OH}]^2 \\ [S_t] &= [S] (1 + K_h (1 + K_1 [^{-OH}] + K_2 K_1 K_h [^{-OH}]^2)) \\ [S_t] &= [S] (1 + K_h (1 + K_1 [^{-OH}] + K_2 K_1 [^{-OH}]^2)) \quad (41) \end{aligned}$$

Substituindo-se na equação 34 os termos S^{-1} , S^{-2} e S_t expressos pelas equações 38, 40 e 41 respectivamente, tem-se então

$$\frac{-d}{dt} ([S] (1 + K_h (1 + K_1 [^{-OH}] + K_2 K_1 [^{-OH}]^2))) =$$

$$= [S] (k' K_1 K_h [\text{OH}^-] + k'' K_2 K_1 K_h [\text{OH}^-]^2)$$

$$\frac{-d[S]}{[S]} (1 + K_h (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 K_1 [\text{OH}^-]^2)) =$$

$$= (k' K_1 K_h [\text{OH}^-] + k'' K_2 K_1 K_h [\text{OH}^-]^2) dt$$

$$\frac{-d[S]}{[S]} = \frac{k' K_1 K_h [\text{OH}^-] + k'' K_2 K_1 K_h [\text{OH}^-]^2}{1 + K_h (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 K_1 [\text{OH}^-]^2)} dt \quad (42)$$

integrando a equação 42, teremos:

$$-\int_{S_0}^S \frac{d[S]}{[S]} = \frac{k' K_1 K_h [\text{OH}^-] + k'' K_2 K_1 K_h [\text{OH}^-]^2}{1 + K_h (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 K_1 [\text{OH}^-]^2)} \int_{t_0=0}^t dt$$

$$-\ln[S] \Big|_{S_0}^S = \frac{k' K_1 K_h [\text{OH}^-] + k'' K_2 K_1 K_h [\text{OH}^-]^2}{1 + K_h (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 K_1 [\text{OH}^-]^2)} t \Big|_{t_0}$$

fazendo-se $t_0 = 0$ e t um tempo qualquer teremos que $[S_0] = [S_t]_0$,
e $[S] = [S_t]$, logo

$$-(\ln[S_t] - \ln[S_t]_0) = \left(\frac{k' K_1 K_h [\text{OH}^-] + k'' K_2 K_1 K_h [\text{OH}^-]^2}{1 + K_h (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 K_1 [\text{OH}^-]^2)} \right) t$$

$$-\ln \frac{[S_t]}{[S_t]_0} = \left(\frac{k'K_1K_h[\text{OH}^-] + k''K_2K_1K_h[\text{OH}^-]^2}{1 + K_h(1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2K_1[\text{OH}^-]^2)} \right) t$$

$$\ln \frac{[S_t]_0}{[S_t]} = \left(\frac{k'K_1K_h[\text{OH}^-] + k''K_2K_1K_h[\text{OH}^-]^2}{1 + K_h(1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2K_1[\text{OH}^-]^2)} \right) t \quad (43)$$

onde

$$\frac{k'K_1K_h[\text{OH}^-] + k''K_2K_1K_h[\text{OH}^-]^2}{1 + K_h(1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2K_1[\text{OH}^-]^2)} = k_{\text{obs}} \quad (44)$$

então

$$\ln \frac{[S_t]}{[S_t]_0} = -k_{\text{obs}} t \quad (45)$$

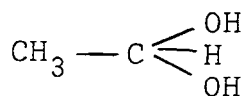
Para testar se a equação cinética (equação 44) ajusta-se aos dados experimentais e dessa forma evidenciar a validade do mecanismo proposto é necessário avaliar uma série de parâmetros, quais sejam: K_1 , K_2 , k' e k'' ; K_h é dado experimentalmente conhecido^{40,42,46}.

3.4 - Avaliação de K_1 e K_2 ; Cálculo do $\text{p}K_{a1}$ e $\text{p}K_{a2}$ dos Hidratos das p-XTCA

As constantes K_1 e K_2 são avaliadas a partir do $\text{p}K_{a1}$ (ionização do hidrato) e $\text{p}K_{a2}$ (ionização do monoânion). Estes $\text{p}K_a$,

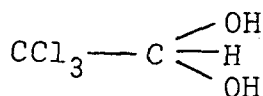
no entanto, terão que ser estimados, pois não é possível determiná-los experimentalmente.

Nesse trabalho a estimativa dos pK_a será feita através de comparação com estruturas semelhantes cujos pK_a são conhecidos na literatura, assumindo a ausência de efeitos ressonantes envolvendo os oxigênios dos hidratos (existindo apenas efeitos indutivos). Considerando-se o pK_a do hidrato do acetaldeído (24)



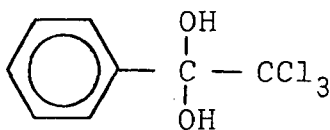
(24)

como 13,6⁴⁷, o pK_a de (25)



(25)

pode ser estimado a partir dos pK_{as} do ácido acético e tricloroacético, 4,76 e 0,63 respectivamente, supondo-se que de (24) para (25) simplesmente troca-se um "CH₃" por um "CCl₃". A diferença do pK_a entre o ácido acético e tricloroacético é 4,13 e, portanto, o pK_a de (25) será 9,47 (13,6 - 4,13). Em seguida pode-se estimar o pK_a do intermediário (26), hidrato da TCA, com base nos pK_a de (25),



(26)

do ácido benzóico e do ácido fórmico (tabela VI), uma vez que do ácido benzóico para o fórmico assume-se que o único efeito estrutural é a mudança da "fenila" pelo "H" ($pK_a = 0,45$). Dessa forma o pK_a do hidrato da TCA é de 9,92 ($9,47 + 0,45$). Finalmente obtém-se os pK_a dos hidratos de p-MeOTCA e p-ClTCA (tabela VII) usando-se os valores de pK_a dos respectivos ácidos benzóicos (tabela VI). Os valores dos 2º pK_a dos hidratos em questão são avaliados através do pK_a do ácido carbônico (6,4)⁴⁸. Neste caso assumi-se que o pK_{a_2} será igual ao $pK_{a_1} + 6,40$ (tabela VII).

A análise dos pK_a calculados mostra que os valores encontrados são compatíveis com exemplos estruturalmente semelhantes aos hidratos das p-XTCA. Na tabela VII estão relacionados pK_a de algumas 2,2,2-trifluoroacetofenonas e de seus respectivos carbinóis bem como os pK_a das 2,2,2-tricloroacetofenonas (em estudo) e de seus respectivos carbinóis. Segundo Stewart e Linden os hidratos das 2,2,2-trifluoroacetofenonas são aproximadamente 2 unidades de pK_a mais ácidos do que os álcoois⁴⁹. Esta diferença também é observada para os hidratos das p-XTCA e seus carbinóis (VII) e deve-se exclusivamente à natureza eletronegativa do átomo de oxigênio extra dos hidratos em ambos os casos. O gráfico pK_a vs. σ de Hammett⁵⁰, figura 13, mostra uma boa linearidade para os hidratos em ambas as séries, com algum desvio para os álcoois. Os valores da constante são 0,8839 para os álcoois e 0,9995 para hidratos das tricloroacetofenonas; 1,01 para os álcoois e 1,11 para os hidratos das trifluoroacetofenonas. Valores próximos a 1,0 são os esperados para ionização nas quais o próton é removido do segundo átomo da cadeia lateral⁵¹ como é o caso neste trabalho. Se para os hidratos das p-XTCA é muito próximo de 1,0, o mesmo não acontece para os tricloro-carbinóis. Uma rápida inspeção dos pK_a calculados para os carbinóis revela a discrepância do fenil e p-MeO-carbinol pos

TABELA VI - Valores dos pK_a dos hidratos p-XTCA e compostos usados na estimativas desses pK_a .

Composto	pK_a
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	13,60 ^(a)
CH_3COOH	4,76 ^(b)
CCl_3COOH	0,63 ^(b)
HCOOH	3,75 ^(b)
Ác-benzóico	4,20 ^(b)
p- CH_3 -benzóico	4,37 ^(b)
p- CH_3O -benzóico	4,47 ^(b)
p-Cl-benzóico	3,99 ^(b)

a) ref. 52

b) ref. 53

TABELA VII - Acidez de hidratos substituídos de 2,2,2-trifluor e 2,2,2-tricloroacetofenonas e de seus respectivos carbônios.

Substituente	Carbinol		Hidrato de Acetofenona		
	(pK_a)		(pK_{a_1})		(pK_{a_2})
	Trifluor ^(a)	Tricloro ^(b)	TCA ^(a)	TCA ^(b)	TCA ^(c)
H	11,90	12,12	10,00	9,92	16,32
p-CH ₃ O	12,24	12,12	10,18	10,19	16,59
p-CH ₃	12,04	12,19	10,15	10,09	16,49
m-Br	11,50	-	9,51	-	-
m-NO ₂	11,23	-	9,18	-	-
p-Cl	-	11,99	-	9,71	16,11

a) Ref. 49,

b) Ref. 54

c) Presente trabalho

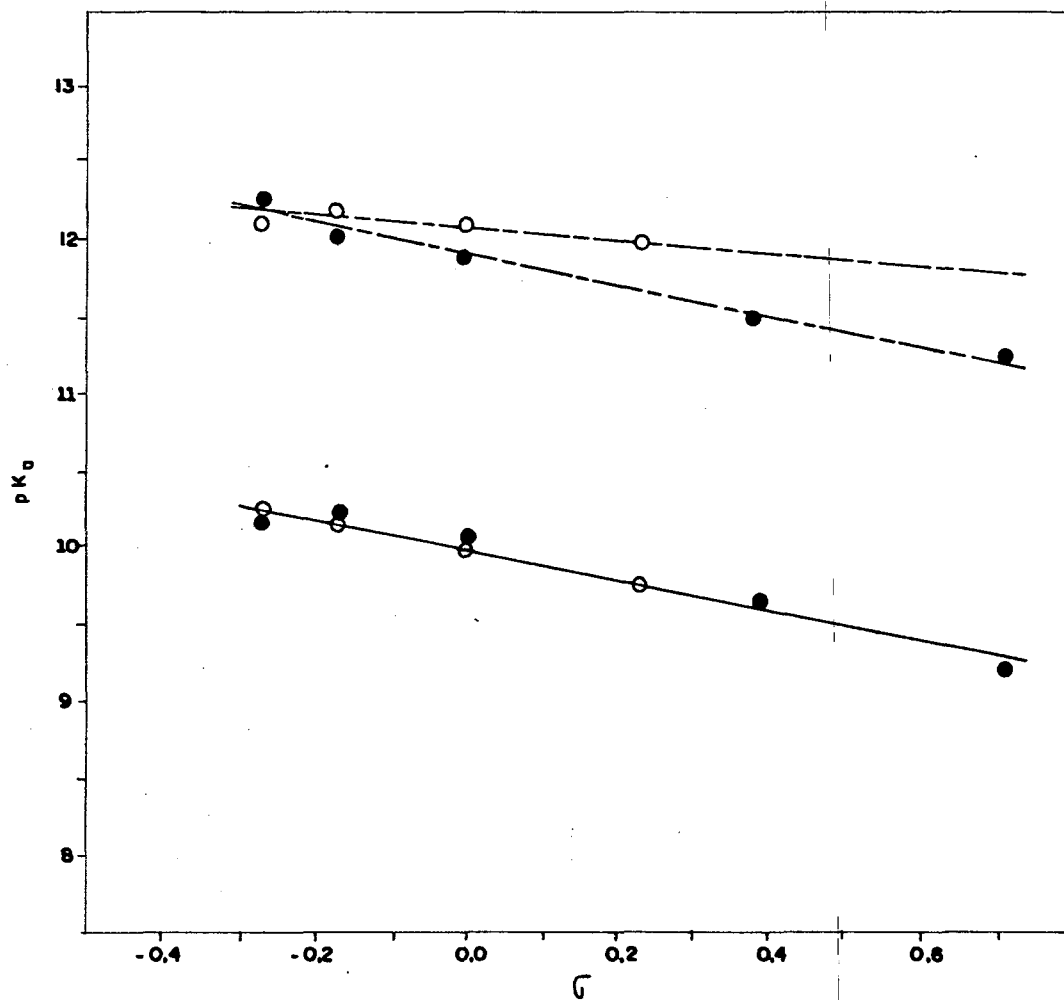
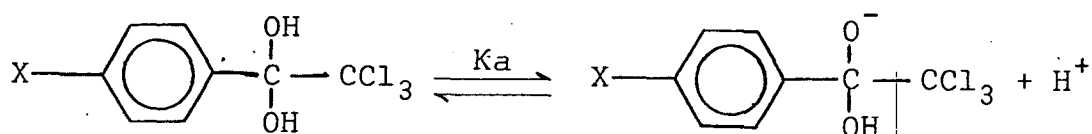


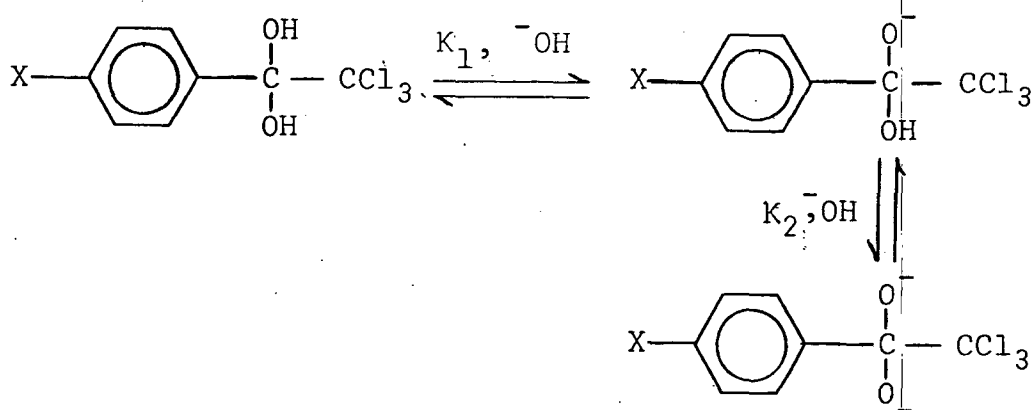
FIGURA 13 - Gráfico de Hammett para a ionização dos álcoois (---) e hidratos (—) das 2,2,2-trifluor e (o) e 2,2,2-tricloroacetofenonas (o).

suírem o mesmo pK_a , o que contribui significativamente para o desvio observado no valor de ρ .

Os valores de K_1 e K_2 para os hidratos das p-XTCA foram avaliados a partir dos valores de pK_{a_1} e pK_{a_2} , porém, observando-se que K_1 e K_2 não são constantes de dissociação. O equilíbrio da equação 45 representa a dissociação dos hidratos das p-XTCA em



quanto que o equilíbrio mostrado na equação 46 (o mesmo do esquema 10) está em função da constante de dissociação básica. Desta



forma pode-se calcular K_1 e K_2 a partir da equação 47, tabela VIII, onde pK_w é a constante de dissociação da água a 25°C .

$$pK_{(1,2)} = pK_{a(1,2)} - pK_w \quad (47)$$

A equação deduzida a partir do esquema 10 ajusta-se aos dados experimentais obtidos para a decomposição das p-XTCA usando os parâmetros K_h , K_1 e K_2 (tabela VIII) com os valores calcu

TABELA VIII - Parâmetros usados para o cálculo da linha teórica das figuras segundo a equação 42.

Composto	$K_h^{(a)}$	$K_1^{(b)}, M^{-1}$	$K_2^{(b)}, M^{-1}$	$k^{(c)}, S^{-1}$	$k''^{(c)}, S^{-1}$
TCA	1,53	12022,64	$4,7863 \times 10^{-3}$	0,80	$1,80 \times 10^6$
P-MeOTCA	0,218	6456	$2,5703 \times 10^{-3}$	3,50	$1,88 \times 10^6$
p-ClTCA	5,64	19498,446	$7,76224 \times 10^{-3}$	0,60	$1,60 \times 10^6$

a) ref. 41, 42 e 46

b) Calculado pela equação 47 com $pK_w = 14$

c) Obtido pelo ajustamento da equação 42 com os dados experimentais.

lados das constantes de primeira ordem k' e k'' também mostrados na tabela VII (figuras 14, 15 e 16). Considerando-se a diferença entre k' e k'' (da ordem de 10^6) deduz-se que a reação de decomposição do diânion é muito mais rápida do que a do monoânion, embora a maioria das moléculas do substrato decomponham-se através do monoânion ($K_1 \gg K_2$). Deve-se notar também que a k_{obs} cresce na ordem $p\text{-MeOTCA} < \text{TCA} < p\text{-ClTCA}$, enquanto que k' e k'' crescem na ordem $p\text{-ClTCA} < \text{TCA} < p\text{-MeOTCA}$. Isso é perfeitamente consistente com o fato de que substituintes eletrôn-atraentes favorecem a etapa de formação do hidrato, mas desfavorecem a etapa da eliminação do grupo de saída, comprometendo a carga negativa do monoânion (ou diânion). Como a constante de hidratação (k_h) contribui significativamente para o valor de k_{obs} , o valor desta será maior para as $p\text{-XTCA}$ com substituintes eletrôn-atraentes.

Finalmente a validade do mecanismo proposto pelo esquema 10 pode ser amplamente assumido haja visto que a equação 42, deduzida a partir desse mecanismo, ajusta-se perfeitamente com os dados experimentais (figuras 14, 15 e 16).

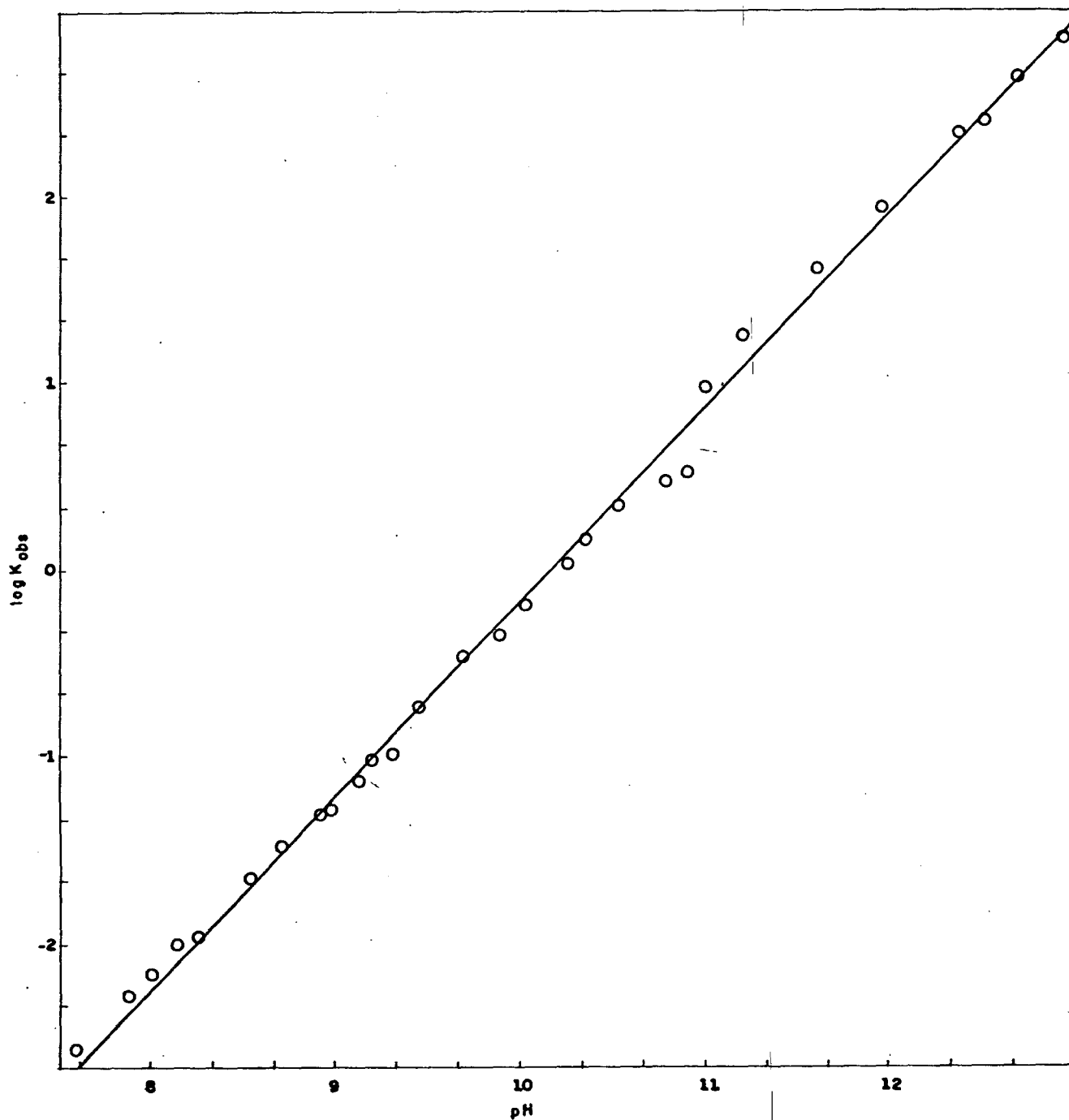


FIGURA 14 - Perfil de pH para a decomposição, em meio básico, da TCA a 25°C. Os círculos são os pontos experimentais, Tabela II, e a linha foi desenhada usando-se a equação 42, com os parâmetros constantes das Tabelas III e VIII.

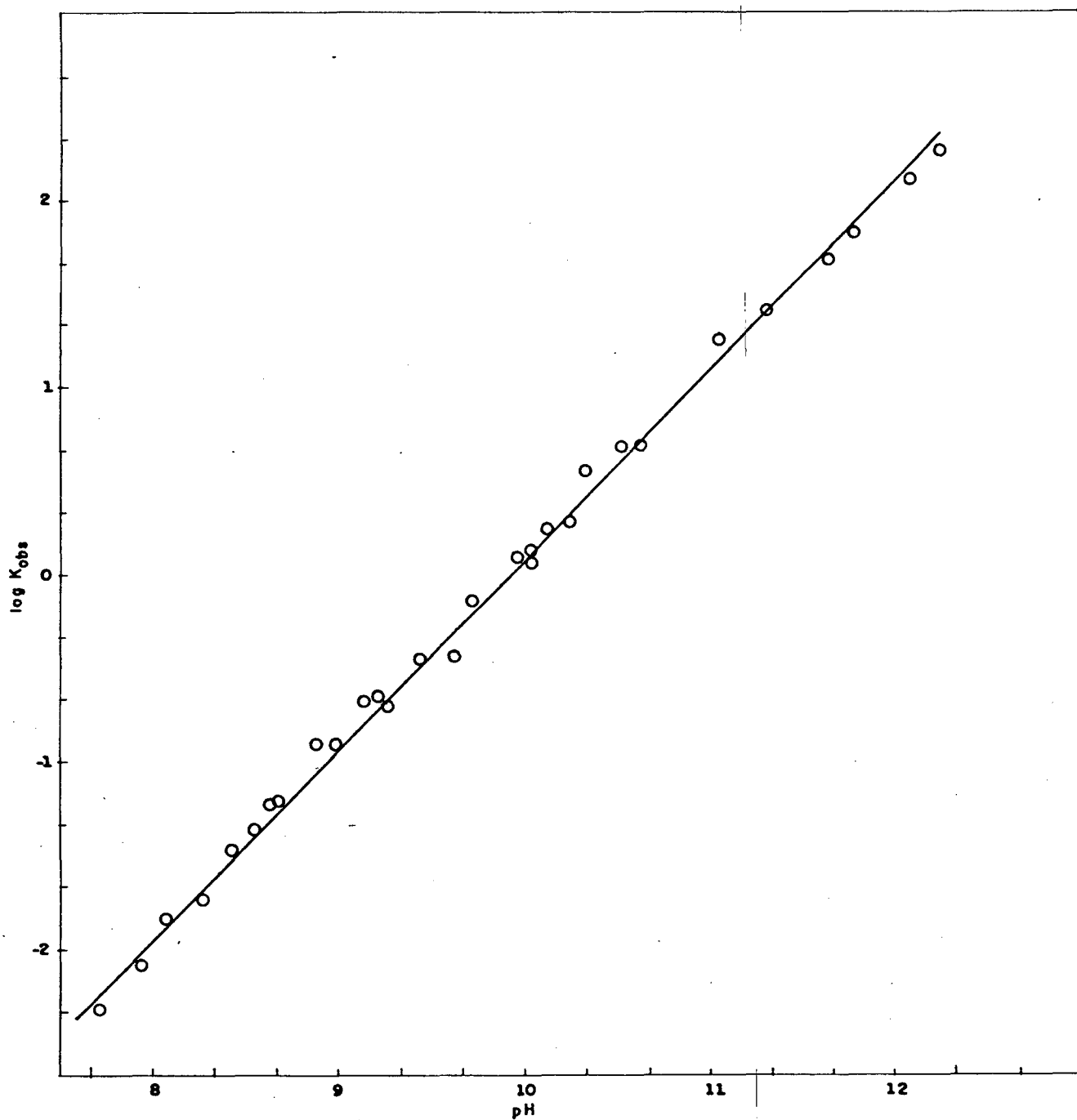


FIGURA 15 - Perfil de pH para a decomposição, em meio básico, da p-MeOTCA a 25°C. Os círculos são os pontos experimentais, Tabela V, e a linha foi desenhada usando-se a equação 42, com os parâmetros constantes das Tabelas V e VIII.

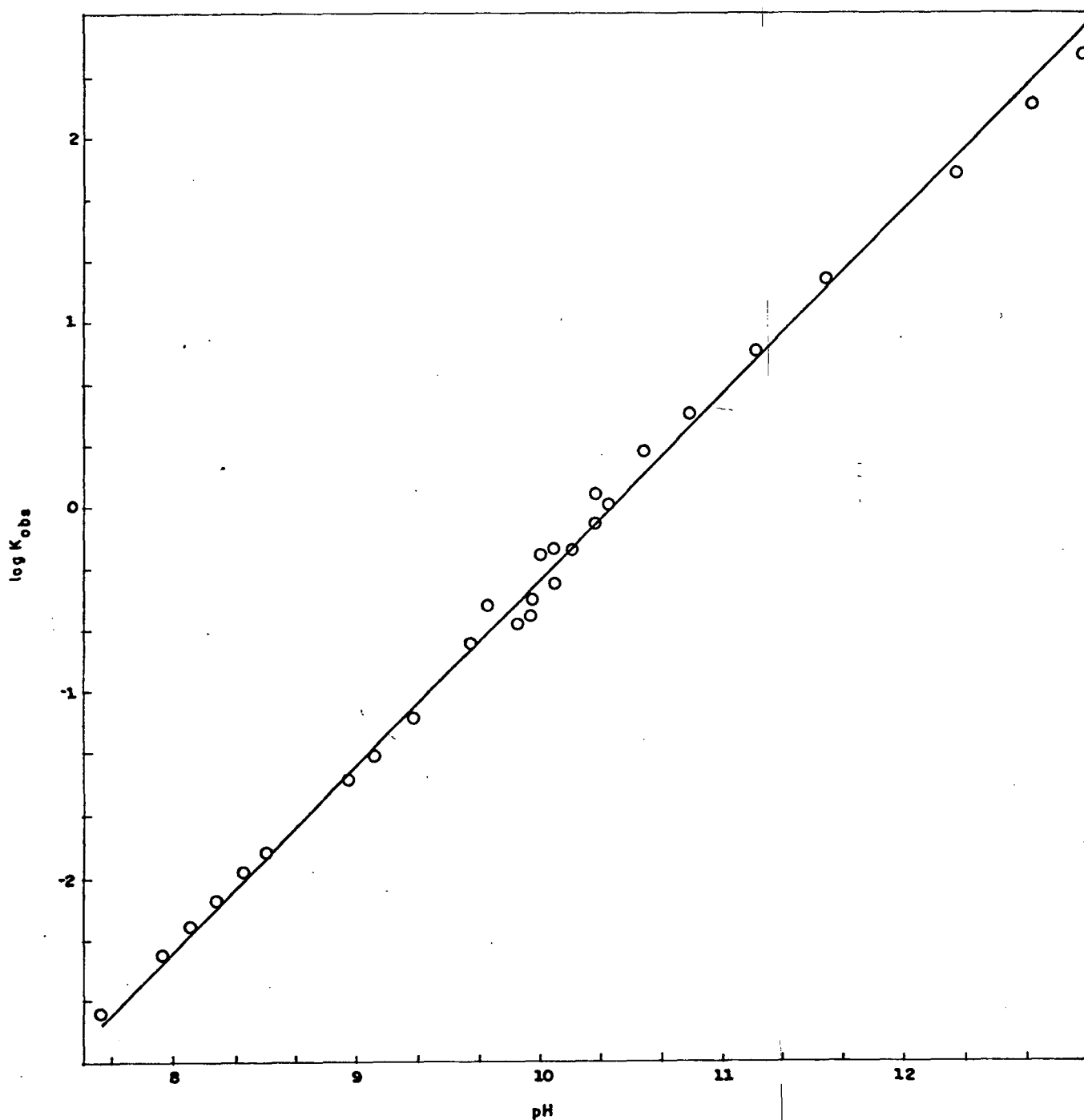


FIGURA 16 - Perfil do pH para a decomposição, em meio básico, da p-ClTCA a 25°C. Os círculos são os pontos experimentais, Tabela IV, e a linha foi desenhada usando-se a equação 42, com os parâmetros constantes das Tabelas IV e VIII.

CONCLUSÃO

Encerrando o presente trabalho, tendo sido realizado um estudo que nos permite comprovar o mecanismo da decomposição das p-XTCA, e a aplicação da referida reação na obtenção de CDCl_3 , podemos concluir:

1. O método de preparação de CDCl_3 utilizando-se TCA pode ser viável, uma vez que foram observadas percentuais elevados no rendimento da reação, como também um bom índice na recuperação da D_2O utilizada.

2. Sobre a aplicação da reação, resta discutir a primeira etapa da reação, a preparação do NaDO a partir de D_2O e Na , onde há uma perda de 1 mol de D_2 para 2 moles de D_2O usadas.

3. A constante de velocidade da reação de decomposição das p-XTCA cresce na ordem p-MeOTCA < TCA < p-ClTCA o que é perfeitamente consistente com o fato de que substituintes eletroatraentes favorecem a formação do hidrato. k'' é maior que k' cerca de 10^6 e $K_1 \gg K_2$.

4. Os dados experimentais estão de acordo com a linha desenhada teoricamente utilizando-se a equação obtida a partir do mecanismo proposto, o que vem comprovar a veracidade do mesmo.

BIBLIOGRAFIA

1. SCHWINGEL, Irineu W. Catálise micelar da reação de decomposição oxidativa do dicofol em meio alcalino. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1980.
2. RUBIRA, Adley. Catálise micelar da degradação de pesticidas da família do DDT. Tese (M.Sc.), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1980.
3. MIRANDA, Sebastião Átila Fonseca. Determinação de constantes da troca iônica em um sistema micelar. Tese (M.Sc.), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1985.
4. MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. Química orgânica, 6. ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1978.
5. PATAI, Saul E.D. The chemistry of the carbon group. London, Interscience, 1966.
6. ALLINGER, Norman L. et alii. Química orgânica, 2. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
7. WALSH, A.D. Ionization potentials and bond order. Trans. Faraday Soc., 42: 779-89, (1946).
8. SCHOOLERY, J.N. & SHARBAUGH, A.H. Molecular dipole moments determined by microwave spectroscopy. Phys. Rev., 82: 95, 1951.

9. SWALEN, J.D. & COSTAIN, C.C. Internal rotation in molecules with two internal rotors in microwave spectrum of acetone. J. Chem. Phys., 31: 1562-74, 1959.
10. LOWRY, Thomas H. & RICHARDSON, Kathleen S. Mechanism and theory in organic chemistry. New York, Harper & Row, Publishers, 1976.
11. DAWSON, H.M. & POWIS, F. The catalytic activity of acids. Evaluation of the activities of the hydrogen ion and the undissociated acid. J. Chem. Soc.,: 2137, 1913.
12. BELL, R.P. & DARWENT, B. de B. Kinetics of the hydration of acetaldehyde. Trans. Faraday Soc., 46: 34-41, 1950.
13. BELL, R.P.; RAND, M.H. & WYNNE-JONES, K.M. Kinetics of the hydration of acetaldehyde. Trans. Faraday Soc., 52: 1953-1102, 1956.
14. BELL, R.P., F.R.S. & JENSEN, M.B. Kinetics of the catalyzed hydration of symm-dichloroacetone. Proc. Roy. Soc., 261: 48, 1961.
15. CONANT, James B. & BARTLETT, Paul D. A quantitative study of semicarbazone formation. J. Am. Chem. Soc., 54: 2881-99, 1932.
16. CORDS, E.H. & JENKS, W.P. The mechanism of schiff-base formation and hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 84: 832-7, 1962.
17. NOYCE, D.S. & JORGENSON, M.J. Carbonyl reaction (XII) kinetics and mechanism of the cis to trans isomerization of substituted chalcones. J. Am. Chem. Soc., 83: 2525-32, 1961.

18. NOYCE, D.S. & PRYOR, J.A. Carbonyl reactions (I) kinetics and mechanism of the acids catalysed aldol condensation on BZH and acetophenone. J. Am. Chem. Soc., 77: 1397, 1955.
19. NOYCE, D.S. & JORGENSEN, M.S. Carbonyl reactions (XX) isomerization of substituted cischalcones in H_2SO_4 - consequences of the two mechanisms. J. Am. Chem. Soc., 85: 2420, 1963.
20. NOYCE, D.S. & JORGENSEN, M.J. (XXI) acidity dependence of acid-catalysed reactions and changing mechanism in moderately concd. H_2SO_4 -. J. Am. Chem. Soc., 85: 2427, 1963.
21. LUTZ, R.P. & ROBERTS, J.D. Mechanism of the rearrangement of fenchone. J. Am. Chem. Soc., 84: 3715-21, 1962.
22. NOYCE, D.S.; PRYOR, W.A. & BOTTINI, A.H. Carbonyl reactions (II) intermediate ketol in kinetics of the formation of chalcone. J. Am. Chem. Soc., 77: 1402, 1955.
23. NOYCE, D.S. & SUYDER, L.R. Carbonyl reactions (IV) kinetics of acid - catalysed reaction of anisaldehyde with methyl ethyl ketone. J. Am. Chem. Soc., 80: 4033-37, 1958.
24. MARCH, J. Advanced organic chemistry. 2. ed. New York, McGraw-Hill Book, 1968.
25. HENDRICKSON, J.B.; CRAM, D.J. & HARMMOND, G.S. Organic Chemistry. 3. ed. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1970.
26. LAPWORTH, A.; HELMUTH, R. & MANSKE, F. The conditions determining the thermodynamic stability of cyanohydrins of carbonyl compounds. Part II. Dissociation constants of some cyanohydrins derived from methyl alkyl an alkyl ketones. J. Chem. Soc.,: 1976, 1930.

27. BELL, R.P. The reversible hydration of carbonyl compounds. Adv. Phys. Org. Chem., 4: 1-29, 1966.
28. JONES, Richard A.Y. Physcal and mechanistic organic chemistry. Cambridge, Cambridge University Press, 1979.
29. PEARSON, R.G. & MAYERLE, E.A. Mechanism of the hidrolytic cleovage of carbon-carbon bonds. I. Alkaline hidrolysis of β -diketones. J. Am. Chem. Soc., 73: 926-930, 1951.
30. PEARSON, R.G. & MAYERLE, E.A. Mechanism of the alkaline cleovage of β -ketoalkylpyridinium salts. J. Am. Chem. Soc., 70: 4024, 1948.
31. SKARZIWSKI, J.; AOKI, M. & SEKIGUCHI, S. Alkaline hidrolysis of N-ethyl-2,4-dinitroacetanilida. J. Org. Chem., 47: 1764-66, 1982.
32. MEADOWS, G.W. and DARWENT, B.B. The reactions of acetaldehyde with methanol. Can. J. Chem., 30(7): 501, 1952.
33. BRENER, F.W. Chloroform-D (deuteriochloroform). J. Am. Chem. Soc., 57: 2236, 1935.
34. EARING, Mason H. & CLOKE, John B. A new synthesis of chloroform-D. J. Am. Chem. Soc., 73: 769-70, 1951.
35. PAULSEN, P.J. & COOK, W.D. Preparation of deuterated solvents for nuclear magnetic ressonance spectrometry. Anal. Chem., 35: 1560, 1963.
36. BOYER, W.M. et alii. Deuteriohaloform synthesis-prep. of chloroform-d. J. Am. Chem. Soc., 73: 770-72, 1951.

37. FOREL, M.T.; LEICKNAM, J.P. & PATY, Marcel. Préparation des halogénoformes deutériés (Mémoires présentés à la société chimique). Bull. Soc. Chim. (Fr.),: 1922, 1959.
38. GOPAKUMAR, G. & MAIR, P.M. Preparation of deuteriochloroform from trichloroacetophenone. Indian J. Chem., 2: 128, 1964.
39. KLUGER, Ronald. A convenient preparation of chloroform-D. J. Am. Chem. Soc., 29: 2045-46, 1964.
40. SILVA, Mauro Baldez da. Hidratação da 2,2,2-tricloro-1-fenil-etanona e derivados. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1983.
41. VIANA, José Francisco. Hidratação e decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona e da w,w-dicloroacetofenona. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1982.
42. MARCONI, Dilma M. de O. Comunicação não publicada, (Tese em desenvolvimento), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1984.
43. COLTHUD, N.B.; DALY, L.H. & WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and raman spectroscopy. New York, Academic Press, 1964.
44. GUSTAFSON, C. & JOHANSON, M. Decomposition of chloralhydrate by NaOH in aq. solv. Acta Chem. Scand., 2: 42, 1948.
45. KHARAN, M. Niyaz. Kinetics and mechanism of alkaline hydrolysis of N-(2-nromoethyl)phthalamic acid. J. Org. Chem., 50: 5859, 1985.

46. TANAKA, Aloisio Sueo. Reações da 2,2,2-tricloro-1-feniletano-
na e derivados. Efeito isotópico e degradação alcalina .
Tese (M.Sc.), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química ,
UFSC, Florianópolis, 1983.
47. BELL, R.P. & ONWOOD, D.P. Acid streng THS of the hydrates of
formaldehyde acetahyde and chloral. Trans. Faraday Soc.,
58: 1557-59, 1962.
48. BELL, R.P. The proton in chemistry. 2. ed. London, Chapman
and Hall, 1973.
49. STEWART, R. & LINDEN, R. Van Der. The acidity of some aroma-
tic fluoro alcohols and ketones. Can. J. Chem., 38: 399 ,
1960.
50. HAMMETT, L.P. Physical Organic chemistry, New York, McGraw -
Hill Book, 1940.
51. TAFT, R.W. Jr. & LEWIS, I.C. (II) Inductive efects of dipolar
substituents in the reactivities of m - and p-substituted
derivated of C_6H_6 . J. Am. Chem. Soc., 80: 2436, 1958.
52. BELL, R.P. & ONWOOD, D.P. Acid strengths of fromaldehyde ace
taldehyde and chloral. Trans. Faraday Soc., 58: 1557-61 ,
1962.
53. KORTWUM, G.; VOGEL, W. & ANDRUSEW, K. Dissociation constants
of organic acids in aqueous solution. London, Butterworths,
1961.
54. LINS, H.S.E.; NOME, F.; REZENDE, M.C. & SOUZA, I. Kinetics of
the decompositions of 1-aryl-2,2,2-trihalogenoethanols in
aqueous. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (9): 1521-26,
1984.