

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

REAÇÕES DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA E DERIVADOS.
EFEITO ISOTÓPICO E DEGRADAÇÃO ALCALINA

Dissertação submetida à Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do Grau de Mestre em Ciências

ALOISIO SUEO TANAKA

Dezembro de 1983

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

«MESTRE EM CIÊNCIAS»

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



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.

ORIENTADOR



Prof. LUIS TAYLOR SILVEIRA SIEDLER, Ph.D.

COORDENADOR

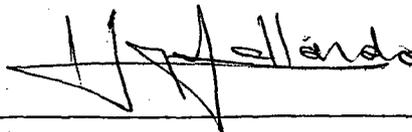
BANCA EXAMINADORA:



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.



Prof. CÉSAR ZUCCO, Ph.D.



Prof. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Ph.D.

A meus pais, Shozo e Shimo*,
exemplos de vida,
a meus irmãos e a Clara pelo
apoio e compreensão

**in memoriam*

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Faruk Nome por sua constante dedicação na orientação deste trabalho.
- A UFSC - UEM - CAPES - CNPq e FINEP pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Mauro Baldez da Silva pelo trabalho que juntos desenvolvemos.
- Aos professores Marcos Caroli, César Zucco, Hugo Olmedo, Marina Uieara e Eduardo Stadler pelo auxílio na parte experimental.
- Aos colegas de grupo, em especial a Iolanda, Arlindo, Nilo e Eduardo, pela convivência e cooperação no dia a dia dos trabalhos experimentais.
- Ao Departamento de Química da UEM pela minha inclusão no PICD-81.
- Aos colegas do Departamento de Química da UFSC pela acolhida e amizade.
- A Reni, Antonio, Clara, Cida, Adley, Valdir e Márcia pelo auxílio na identificação e caracterização dos compostos.
- Aos meus irmãos Margarida e Akio e à Cecília pelos trabalhos de datilografia e desenhos.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

INDICE GERAL

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos	1
1.2. Hidratação de Cetonas	1
1.3. Efeito Isotópico	3
1.3.1. Efeito Isotópico do Deutério	4
1.3.2. Efeito Isotópico do Solvente	8
1.3.3. Técnica do Inventário de Prótons. Efeitos Isotópicos do Solvente em Misturas de Óxido de Hidrogênio e Óxido de Deutério	16
1.4. Degradação de Pesticidas	20

CAPITULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais	23
2.2. Soluções	23
2.3. Estudos Cinéticos	24
2.3.1. Estudo da hidratação da TCA p-ClTCA e m-NO ₂ TCA em misturas H ₂ O/D ₂ O	24
2.3.2. Estudo da hidratação da TCA p-ClTCA e m-NO ₂ TCA em presença de LCl (L= H ou D) ..	25
2.3.3. Estudo da Decomposição da TCA e p-ClTCA	27
2.3.4. Determinação da Absortividade de molar dos Reagentes e Produtos	27

CAPITULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo da Decomposição de TCA e p-ClTCA em Meio Básico	29
3.2. Estudo do Efeito Isotópico em misturas de H_2O/D_2O	33
3.1.1. Inventário de Prótons e Efeito Isotópico no Equilíbrio	36
3.1.2. Efeito Isotópico na Catálise Ácida da Reação de Hidratação de TCA e p-ClTCA	54
 CAPITULO IV - CONCLUSÃO	 65
 BIBLIOGRAFIA	 67

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Diagrama de potencial indicando a energia no ponto zero do hidrogênio e deutério ... 6
- Figura 2 - Esboço da energia para a coordenada da reação, ilustrando as diferenças de energia no ponto zero ao estado de transição, originando efeito isotópico normal e inverso 7
- Figura 3 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da p-ClTCA a $25,0 \pm 0,1$ °C a frações molares de D_2O de 0,0 (O), 0,2 (Δ), 0,6 (\bullet), 0,8 (\blacktriangle), 1,0 (\blacksquare) . 26
- Figura 4 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação de decomposição da TCA e p-ClTCA na presença de soluções tampão a $25,0 \pm 0,1$ °C 31
- Figura 5 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da TCA (O), p-ClTCA (Δ) e m-NO₂TCA (\square) a $25,0 \pm 0,1$ °C 38
- Figura 6 - Variação das constantes de velocidade de hidratação (O) e desidratação (\bullet) de TCA em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas correspondem às curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler (eq. (25)) para diferentes valores de s. (o, \bullet) indicam os valores experimentais obtidos 43
- Figura 7 - Variação das constantes de velocidade de hidratação e desidratação de p-ClTCA em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas correspondem às curvas teóri-

- cas derivadas da equação de Gross-Butler (eq. (25)) para diferentes valores de s . (O) indica os valores experimentais obtidos 44
- Figura 8 - Variação das constantes de velocidade de hidratação e desidratação da $m\text{-NO}_2\text{TCA}$ em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas correspondem às curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler (eq. (25)) para diferentes valores de s . (O) indica os valores experimentais obtidos 45
- Figura 9 - Teste de linearidade para infinitos prótons do inventário de prótons para a reação de hidratação (A) e desidratação (B) da TCA a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 50
- Figura 10 - Teste de linearidade para dois prótons do inventário de prótons, para a reação de hidratação (A) e desidratação (B) da $p\text{-ClTCA}$ a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 51
- Figura 11 - Teste de linearidade para dois prótons do inventário de prótons, para a reação de hidratação (A) e desidratação (B) da $m\text{-NO}_2\text{TCA}$ a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 52
- Figura 12 - Constantes de velocidade de hidratação (O) e desidratação (Δ) em HCl, constantes de velocidade de hidratação (\bullet) e desidratação (\blacktriangle) em DCl da TCA a diferentes frações molares de D_2O a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 59
- Figura 13 - Constantes de velocidade de hidratação (O) e desidratação (Δ) em HCl, constantes de velocidade de hidratação (\bullet) e desidratação (\blacktriangle) em DCl da $p\text{-ClTCA}$ a diferentes frações molares de D_2O a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 60

INDICE DE TABELAS

Tabela I	- Fator de fracionamento isotópico em relação à água (L= H ou D)	13
Tabela II	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de decomposição da TCA e p-ClTCA na presença de soluções tampões a $25,0 \pm 0,1$ °C	30
Tabela III	- Absortividade molar de tricloroacetofenonas, triclorometilarilcarbinol e 1-(m-nitrofenil)-1-hidróxi-2-cloroepoxietano ..	35
Tabela IV	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da TCA, p-ClTCA e m-NO ₂ TCA em misturas de H ₂ O/D ₂ O em THF a $25,0 \pm 0,1$ °C	37
Tabela V	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da TCA em misturas H ₂ O/D ₂ O a $25,0 \pm 0,1$ °C	40
Tabela VI	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da p-ClTCA em misturas de H ₂ O/D ₂ O a $25,0 \pm 0,1$ °C	41
Tabela VII	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da m-NO ₂ TCA em misturas de H ₂ O/D ₂ O a $25,0 \pm 0,1$ °C	42
Tabela VIII	- Efeitos isotópicos globais e fatores de fracionamento do estado de transição para diferentes números de prótons	48

Tabela IX	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da TCA em presença de HCl/H ₂ O a 25,0 ± 0,1 °C	55
Tabela X	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da TCA em presença de DCl/D ₂ O a 25,0 ± 0,1 °C	56
Tabela XI	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da p-ClTCA em presença de HCl/H ₂ O a 25,0 ± 0,1 °C	57
Tabela XII	- Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da p-ClTCA em presença de DCl/D ₂ O a 25,0 ± 0,1 °C	58
Tabela XIII	- Constantes de segunda ordem para a catálise ácida específica, razão entre as constantes catalíticas e efeitos isotópicos nas reações de hidratação e desidratação da TCA e p-ClTCA em presença de catalisador LCl (L= H ou D) a 25,0 ± 0,1 °C	62

ABSTRACT

The decomposition reactions of 2,2,2-trichloro-1-phenyl-ethanone (TCA) and 2,2,2-trichloro-1-(p-chloro-phenyl)-ethanone (p-ClTCA) were studied in the pH range of 7.09 to 9.21 and they showed first order dependence in both TCA and hydroxide ion concentration. The reaction products were the corresponding benzoic acid and chloroform.

The isotopic effect in the hydration reaction of TCA, p-ClTCA and 2,2,2-trichloro-1-(m-nitro-phenyl)-ethanone (m-NO₂TCA) was studied and the values of the equilibrium constants and rate constants for hydration and dehydration were determined in the presence of different H₂O/D₂O mixtures in tetrahydrofurane. The experimental data, using the proton inventory technique, are indicative of a multiproton transition state for TCA and a two proton transition state for p-ClTCA and m-NO₂TCA. A transition state consistent with the experimental data is proposed.

The hydration and dehydration reactions of the compounds described above, were also studied in the presence of LCl (L= H or D) as catalyst. The experimental data indicates strong hydrogen bonding in the transition state. This result suggests that proton transfer occurs through an initial pre-equilibrium step.

RESUMO

As reações de decomposição da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA) e 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil)-etanona (p-ClTCA) em meio básico foram estudadas a diferentes valores de pH. A reação na faixa de pH 7,09 a 9,21 é de primeira ordem em relação ao hidróxido e primeira ordem em relação a TCA. Os produtos da reação foram os ácidos benzóicos correspondentes e clorofórmio.

No estudo do efeito isotópico nas reações de hidratação da TCA, p-ClTCA e 2,2,2-tricloro-1-(m-nitrofenil)-etanona (m-NO₂TCA) foram determinados os valores das constantes de equilíbrio e constantes de velocidade de hidratação e desidratação na presença de diferentes misturas H₂O/D₂O em tetrahidrofurano. Os dados experimentais, usando a técnica de inventário de prótons, sugerem a participação de infinitos prótons para TCA e dois prótons para p-ClTCA e m-NO₂TCA no estado de transição. Um estado de transição consistente com os dados é proposto.

As reações de hidratação e desidratação dos compostos acima citados, também foram estudadas em presença do catalisador LCl (L= H ou D). Os dados experimentais sugerem a existência de 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 de protonação inicial.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVOS

Os principais objetivos do presente trabalho são os estudos sobre o efeito isotópico nas reações de hidratação de tricloroacetofenonas e a degradação destas em meio básico.

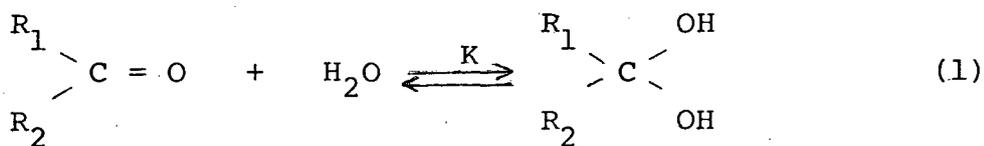
A justificativa deste trabalho prende-se ao fato da perspectiva de utilização destes compostos como pesticidas.

Para uma melhor compreensão dos objetivos e o desenvolvimento deste trabalho, apresentaremos a seguir uma breve introdução dos seguintes tópicos:

- Hidratação de Cetonas
- Efeito Isotópico
- Degradação de Pesticidas

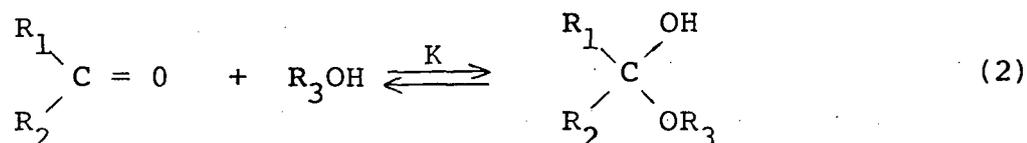
1.2. HIDRATAÇÃO DE CETONAS

A cinética e o equilíbrio de adição reversível da água a compostos carbonílicos (equação (1))



foram estudadas por vários pesquisadores¹. Elas são um caso

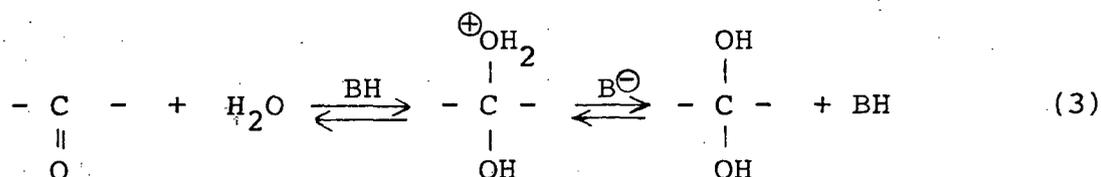
especial de uma reação mais geral (equação (2)):



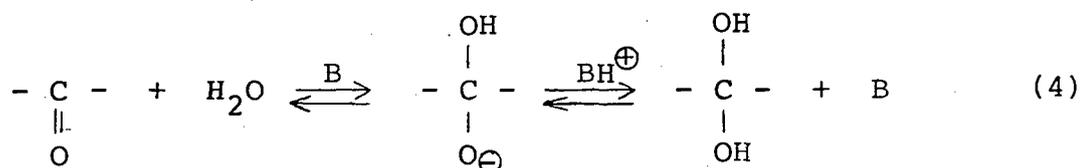
onde R_3 pode ser alquila, arila ou hidrogênio.

Estudos cinéticos destas reações sugerem que as mesmas estão sujeitas à catálise ácida geral e específica, assim como também à catálise básica geral e específica. Bell e Higginson² sugeriram os seguintes mecanismos para a catálise nas reações de hidratação:

a) Catálise ácida geral:



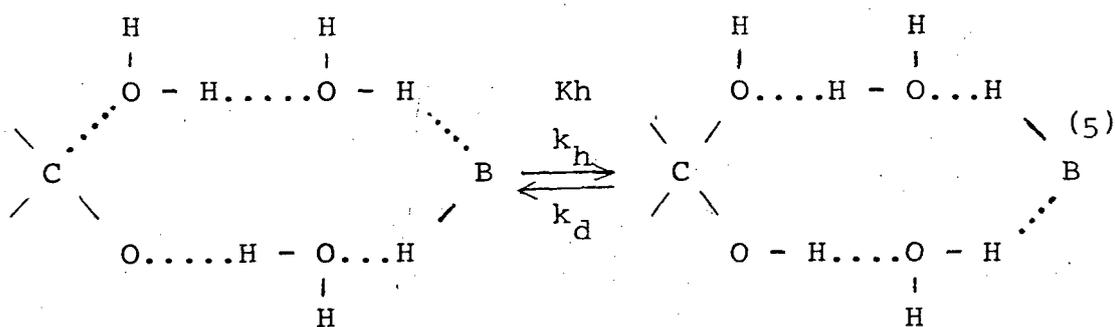
b) Catálise básica geral:



As etapas finais dos dois mecanismos envolvem simples transferência de prótons de e para o átomo de oxigênio na catálise ácida geral e na catálise básica geral respectivamente. As experiências mostraram que estes equilíbrios são estabelecidos muito rapidamente. Assim as etapas iniciais

são as determinantes da velocidade, pois envolvem maiores mudanças estruturais, (transferência de próton e formação de ligações covalentes entre carbono e oxigênio), o que envolve uma maior barreira de energia. A segunda etapa nos dois mecanismos, a etapa de transferência de prótons, deve ter a sua velocidade controlada por difusão.

Existem boas evidências que o estado de transição contém pelo menos uma molécula de água e sugeriu-se que um quadro físico mais razoável seria obtido se duas moléculas a mais fossem incluídas, tornando possível a substituição das etapas iniciais ou finais por um processo concertado, incluindo várias moléculas de água³. Assim para a catálise ácida pode ser escrito (equação(5)):



Ainda que seja óbvio por simples inspeção da equação(5) parece-nos importante salientar que a ordem da reação com relação à água é diferente para a reação de hidratação (k_h , ordem 3) e para a reação de desidratação (k_d , ordem 2).

1.3. EFEITO ISOTOPICO

O estudo do efeito isotópico baseia-se no fato de que as velocidades de reação dependem da massa isotópica e isto

tem-se tornado um dos mais importantes instrumentos para o esclarecimento dos mecanismos das reações químicas. Evidências sobre a possível estrutura do estado de transição podem ser obtidas utilizando-se de compostos isotopicamente substituídos, sendo que o conhecimento da estrutura do estado de transição nos dá significativas informações sobre os requisitos dinâmicos e estruturais dos mecanismos das reações químicas. Além disto, a substituição isotópica é a menor mudança em um sistema ordenado que nos fornece informações sobre os mecanismos das reações. Assim, a distribuição eletrônica, carga nuclear e energia potencial permanecem inalteradas e as reações ocorrem na mesma superfície de potencial⁴. Como a única mudança é a da massa, as propriedades que distinguem as diferentes espécies isotópicas são: energia translacional da molécula como um todo e as energias rotacionais e vibracionais das ligações dos átomos isótopos. A energia vibracional no estado padrão de uma ligação depende da massa reduzida dos átomos que formam a ligação e diminui com o aumento da massa reduzida⁵. Assim, as velocidades das reações para compostos com átomos isótopos serão diferentes e valores experimentais de efeitos isotópicos podem ser obtidos destas reações. Essas medidas experimentais de efeitos isotópicos nos permitem determinar os mecanismos de reações e possíveis estruturas do estado de transição.

1.3.1. Efeito Isotópico do Deutério

Quando a substituição de um átomo de hidrogênio em uma molécula reagente é feita por um átomo de deutério

rio, resulta em mudanças na velocidade da reação. Tais mudanças são conhecidas como efeito isotópico do deutério⁶.

Em geral os estudos dos efeitos isotópicos envolvem isótopos do hidrogênio, pois os efeitos isotópicos serão maiores, principalmente por duas razões: primeira, a razão das massas $m_{\text{prótio}} : m_{\text{deutério}} : m_{\text{trítio}} = 1 : 2 : 3$ é significativamente maior que as razões correspondentes dos outros elementos, as quais estão entre 1 e 1,1; segunda, a massa menor destes átomos por si só favorece um efeito isotópico significativo. De fato, ainda que considerando todos os outros fatores como sendo iguais, a contribuição do efeito quântico, o efeito túnel (tunelamento) que depende dos desvios do comportamento clássico, são maiores para partículas de massa pequena.

Um dos fatores que contribuem para a mais baixa reatividade das ligações do deutério comparadas com a correspondente ligação do hidrogênio é a diferença de energia livre de ativação, ocasionada pela diferença na energia no ponto zero entre uma ligação do deutério e a correspondente ligação do hidrogênio. Considerando o primeiro nível vibracional de uma molécula a quantidade de energia vibracional é dada por (equação (6)):

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (6)$$

onde h = constante de Planck.

ν_0 = frequência fundamental das moléculas

A frequência fundamental é função da massa dos átomos ligados e é dada pela lei de Hooke (equação (7):

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7)$$

onde k é a constante de força e tem um valor que depende da natureza dos átomos ligados e μ é a massa reduzida dos átomos que formam a ligação.

As curvas da energia potencial de ligações X - H e X - D tem valores da constante de força idênticos para hidrogênio e deutério, mas o valor de ν_0 é $\sqrt{2}$ vezes maior para o hidrogênio.

A figura 1 ilustra este fato, onde está relacionada a energia potencial e distância interatômica, mostrando a diferença de energia no ponto zero devido ao efeito da diferença da massa sobre as frequências de estiramento. Esta diferença é da ordem de 1,2 a 1,5 kcal/mol⁶.

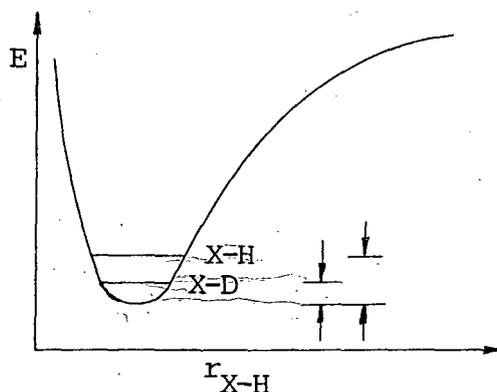


Figura 1: Diagrama de potencial indicando a energia no ponto zero do hidrogênio e deutério.

Assim sendo, a diferença de energia no ponto zero dos reagentes resulta em uma entalpia de ativação diferente para os compostos hidrogenado e deuterado. Como consequência, tem-se diferentes constantes de velocidade para reação onde a razão k_H/k_D expressa o efeito isotópico correspondente à reação, onde k_H é a constante de velocidade para a reação com composto hidrogenado e k_D a constante de velocidade para a reação com composto deuterado^{6,7}.

Quando $k_H/k_D > 1$ tem-se efeito isotópico normal e quando $k_H/k_D < 1$ efeito isotópico inverso. A figura 2 é uma representação esquemática de ambos os casos, mostrando a diferença de energia dos reagentes ao estado de transição⁴:

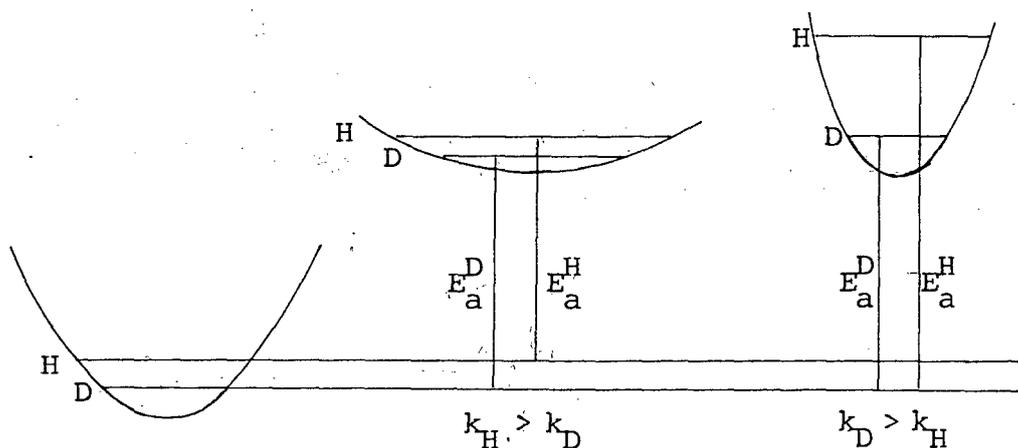


Figura 2: Esboço da energia para a coordenada da reação ilustrando as diferenças de energia no ponto zero ao estado de transição originando efeito isotópico normal e inverso.

Efeitos isotópicos podem ser divididos em primário e secundário. Estas divisões não são inteiramente distintas, mas uma definição útil é que o efeito isotópico primário é aquele em que o átomo isotopicamente substituído é o que reage, isto é, as ligações dos átomos isótopos estão sendo quebradas e/ou formadas durante o curso da reação. Efeito isotópico secundário é a diferença na velocidade da reação produzida pela substituição isotópica de átomos que não fazem parte das ligações que estão sendo quebradas ou formadas durante a reação. Tais efeitos são classificados como α, β ou remotos (γ, δ) dependendo da posição do isótopo em relação à ligação na qual as mudanças estão ocorrendo. Efeitos isotópicos secundários α são em geral, considerados originados das mudanças nas frequências de deformação, angular das ligações isotópicas ao atingir o estado de transição. Efeitos isotópicos oriundos da hiperconjugação são chamados de efeito secundário β . Efeitos remotos podem originar-se de uma combinação de muitos efeitos que dependem do sistema em estudo. Diferenças estéricas também tem sido usadas para explicar muitos efeitos isotópicos remotos⁸.

1.3.2. Efeito Isotópico do Solvente

As constantes de velocidade de reação freqüentemente mudam quando mudamos o solvente de H_2O para D_2O . Estas diferenças de constantes de velocidades são con-

vencionalmente expressas e descritas como a razão das constantes de velocidade para a reação em óxido de hidrogênio e óxido de deutério ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$). Esta razão define o efeito isotópico do solvente. Este efeito pode ser causado por um ou mais dos seguintes fatores⁴:

- Efeito de transferência, o qual provém da mudança das propriedades do solvente;
- Efeito de solvatação, o qual é originado de diferenças nas interações soluto-solvente;
- Diferenças no ponto zero de energia de ligação O - L (L = H ou D) das moléculas de água que reagem durante o processo;
- Diferenças no ponto zero de energia das ligações do soluto cujas moléculas tornam-se labilizadas pela rápida troca do hidrogênio com o solvente.

Estes dois últimos fatores provém das mudanças na ligação, podendo ser classificados como efeitos isotópicos primários ou secundários do solvente. Explicações destas várias contribuições ao efeito isotópico do solvente igualmente envolverão⁴:

1. o efeito da substituição isotópica nas frequências vibracionais internas (deformações axial e/ou angular das moléculas que reagem) das ligações do hidrogênio ou deutério e as mudanças nestas frequências ao ir do reagente ao estado de transição, ou:
2. o efeito da substituição isotópica nas frequências

de rotação impedida ("libration") das moléculas de água do solvente e as mudanças nestas frequências na ativação.

O efeito isotópico do solvente pode ser dado pelo produto de cada uma das várias contribuições do efeito isotópico, isto é^{4, 11} (equação (8)):

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{primário}} \times \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{secundário}} \times \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} \right)_{\text{meio}} \quad (8)$$

O caminho para se descrever um efeito isotópico do solvente, observado experimentalmente, é propor um número de estruturas razoáveis do estado de transição, designando para cada uma o efeito isotópico esperado e comparar o resultado real com o modelo proposto. Para calcular rigorosamente o efeito isotópico esperado, é necessário uma análise vibracional completa, o que é um processo difícil.

Schowen¹¹ descreve um método aproximado, porém simples, utilizando-se do fator de fracionamento isotópico para obter a contribuição do efeito isotópico secundário e o modelo de Westheimer¹² propondo um estado de transição triatômico de transferência protônica, para obter a contribuição primária.

Colocando-se uma molécula SH com um átomo de hidrogênio intercambiável numa mistura de solvente de ROH e ROD resulta no estabelecimento do equilíbrio abaixo (equação (9)):



A constante de equilíbrio para a reação acima descrita é:

$$K = \frac{[\text{SD}][\text{ROH}]}{[\text{SH}][\text{ROD}]} = \frac{[\text{SD}]/[\text{SH}]}{[\text{ROD}]/[\text{ROH}]} = \phi \quad (10)$$

A constante de equilíbrio é chamada de fator de fracionamento, ϕ , e é uma expressão da preferência da posição do hidrogênio em SL (L = H ou D) do deutério sobre o prótio em relação à preferência da posição do hidrogênio de ROL (L = H ou D) do deutério sobre o prótio.

Para um fator de fracionamento maior do que 1, a equação (10) implica que o D prefere o sítio particular do soluto em relação a um sítio particular do solvente, indicando que os hidrogênios são mais firmemente ligados em SL do que no solvente. Do mesmo modo, para valores de ϕ menores do que 1 implica que o H prefere o sítio particular do soluto em relação ao solvente e que a ligação particular SL é mais fraca do que as ligações do sol-

vente ao hidrogênio.

Valores de fatores de fracionamento tem sido experimentalmente determinados e estão na tabela I.^{11, 13} Vê-se que o fator de fracionamento isotópico para uma posição - O - L é 1,0, significando que deutério ou hidrogênio está aleatoriamente distribuído entre tais ligações.

Pode-se definir um fator de fracionamento do estado de transição para se calcular o efeito isotópico cinético secundário do hidrogênio. Demonstrase que o efeito isotópico cinético pode ser dado pela razão dos fatores de fracionamentos do reagente e estado de transição⁴

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\phi^R}{\phi^T} \quad (11)$$

e para substratos com múltiplas posições do H capazes de se intercambiarem, o efeito isotópico é dado por (equação (12)):

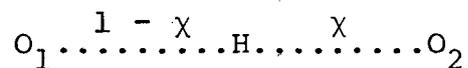
$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\prod_i \phi_i^R}{\prod_j \phi_j^T} \quad (12)$$

Valores aproximados do efeito isotópico primário do solvente podem ser obtidos pelo método descrito por Schowen¹¹. Considere-se um estado de transição para a transferência de um próton do O₁ pa-

Tabela I - Fator de fracionamento isotópico em relação
 à água. (L = H ou D).

Grupo Funcional	ϕ
$\text{O} - \text{L}$	1,0
$-\text{CO}_2 - \text{L}$	1,0
$\begin{array}{c} \text{O} - \text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} - \end{array}$	1,23 - 1,28
$\text{O}^{\oplus} - \text{L}$	0,69
$\text{O}^- - \text{L}$	0,47 - 0,56
$\text{N} - \text{L}$	0,92
$\text{N}^{\oplus} - \text{L}$	0,97
$\text{S} - \text{L}$	0,40 - 0,46
$\equiv \text{C} - \text{L}$	0,62 - 0,64
$= \text{C} - \text{L}$	0,78 - 0,85
$\begin{array}{c} \\ - \text{C} - \text{L} \\ \end{array}$	0,84 - 1,18

ra o O_2 :



onde χ define a ordem de ligação para a ligação H-O que está sendo formada. Para $\chi=0$, o estado de transição é igual aos reagentes e não há efeito isotópico, isto é $k_H/k_D = 1$. Para $\chi = 1$, o estado de transição é igual aos produtos e o efeito isotópico é igual ao efeito isotópico no equilíbrio:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{K_H}{K_D} = \frac{\phi^R}{\phi^P} \quad (13)$$

onde R e P referem-se aos reagentes e produtos próximos da etapa determinante da velocidade. Um terceiro valor de χ é $\chi_{\text{máx.}}$ definido como a ordem de ligação que dá um efeito isotópico máximo. Utilizando-se das equações (14) e (15) para valores de $\chi \leq \chi_{\text{máx.}}$ e $\chi \geq \chi_{\text{máx.}}$ respectivamente:

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{pri.}} = 1 + \left[\left(\frac{k_H}{k_D}\right) - 1\right] \left(\frac{\chi}{\chi_{\text{máx.}}}\right) \quad (14)$$

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{pri.}} = \left(\frac{\phi^R}{\phi^P}\right) + \left[\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{máx.}} - \left(\frac{\phi^R}{\phi^P}\right)\right] \left(\frac{1-\chi}{1-\chi_{\text{máx.}}}\right) \quad (15)$$

chega-se a estimar o efeito isotópico primário.

A contribuição do meio ao efeito isotópico resulta das interações soluto-solvente, isto é, da solvatação dos solutos que reagem, pelas moléculas de água do solvente. Segundo Thornton e Thornton⁴ tais efeitos isotópicos são estimados estarem na faixa de 1,2 a 1,3. As interações soluto-solvente que originam o efeito isotópico de solvatação são devidas à estrutura da água. Baseado neste fato dois modelos físicos tem sido propostos para explicar o efeito isotópico de solvatação.

Bunton e Shiner¹⁵ enfatizam o papel das mudanças das frequências de deformação axial internas de ligações com hidrogênio nas moléculas do solvente, produzidas por variações na acidez ou basicidade do soluto durante o processo de ativação.

Swain, Bader e Thornton^{16,17}, por outro lado, salientam as mudanças nas frequências de rotação externa impedida ("libration") das moléculas do solvente, como origem do efeito isotópico de solvatação, que tem seus movimentos parcialmente impedidos por pontes de hidrogênio.

De um modo geral, porém, pode-se expressar o efeito isotópico total do solvente por (equação (16)).

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{prim.}} \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{sec.}} \quad (16)$$

já que as maiores contribuições provêm ou dos e-

feitos isotópicos primários ou dos efeitos isotópicos secundários⁴.

Assim, uma vez determinado o efeito isotópico do solvente e comparado com os valores experimentais obtidos, pode-se chegar a uma possível estrutura do estado de transição. Embora para sistemas mais complexos, com numerosos hidrogênios intercambiáveis, o que acarretará um certo grau de ambiguidade, os efeitos isotópicos obtidos dos solventes isotópicos puros podem sempre ser usados para dar informação inicial sobre o estado de transição.

1.3.3. Técnica do Inventário de Prótons. Efeitos Isotópicos do Solvente em Misturas de Óxido de Hidrogênio e Óxido de Deutério.

Para processos mais simples, através dos dados experimentais e cálculos dos efeitos isotópicos do solvente pode-se chegar a estruturas do estado de transição com boa precisão. Contudo, para processos químicos mais complexos, a determinação do mecanismo e estrutura do estado de transição também torna-se mais complexa. Para estes casos, a técnica do inventário de prótons tem sido de muita importância para se chegar a estruturas razoáveis do estado de transição.

Esta técnica consiste em se listar todos os hidrogênios que sofrem uma mudança ao ir para o estado de transição e que dão origem ao efeito isotópico e em se determinar o efeito isotópico para cada hidrogênio.

Estes dados são obtidos de estudos da velocidade de reação em misturas de H_2O/D_2O .

LaMer e Chittum¹⁸ Gross et. al.^{19, 20} e Butler^{21, 22} descreveram que o efeito isotópico do solvente, k_0/k_n , onde k_0 é a constante de velocidade em H_2O pura e k_n a constante de velocidade para uma fração atômica de deutério igual a n , para uma série de reações de transferência protônica em misturas de H_2O/D_2O , não variam linearmente com n , a fração atômica de deutério na mistura. Eles basearam a razão deste comportamento no fato de que nem todos os prótons que sofrem mudanças e portanto, responsáveis pelo efeito isotópico, tem a mesma composição isotópica no solvente, ou seja, seus fatores de fracionamento, ϕ , não são necessariamente iguais à unidade. Tratamento teórico deste fato levou às equações (17) e (18) para as constantes de equilíbrio e velocidade respectivamente.

$$K_n = K_0 \cdot \prod_i^v (1 - n + n\phi_i^P) / \prod_j^v (1 - n + n\phi_j^R) \quad (17)$$

$$k_n = k_0 \cdot \prod_i^v (1 - n + n\phi_i^T) / \prod_j^v (1 - n + n\phi_j^R) \quad (18)$$

Estas equações são conhecidas como Equações de Gross-Butler onde:

n = fração atômica de deutério

K_n = constante de equilíbrio da reação a uma fração atômica de deutério n

k_n = constante de velocidade da reação a

uma fração atômica de deutério n .

K_0 = constante de equilíbrio a $n = 0$

k_0 = constante de velocidade a $n = 0$

A equação (18) pode ser expressa em termos da contribuição do reagente (CR) e contribuição do estado de transição (CET)⁴, portanto:

$$k_n = k_0 \cdot \frac{[(CET)]}{[(CR)]} \quad (19)$$

Como k_n e k_0 são valores experimentais e (CR) pode ser calculado dos fatores de fracionamento conhecidos ou estimados, é possível calcular (CET) e obter informações sobre o número e valor dos fatores de fracionamento. Uma lista de todos os ϕ_i^T obtidos dá um inventário dos prótons no estado de transição e o efeito isotópico associado a cada um.

Gráficos de k_n vs. n podem ser construídos e a forma das curvas podem imediatamente fornecer dados sobre o número de prótons no estado de transição e consequentemente a expressão geral da equação de Gross-Butler para o sistema em estudo.

Assim, por exemplo, em uma série de reações que apresentam efeito isotópico normal ($k_0 > k_1$), a constante de velocidade diminui à medida que aumenta a fração molar de deutério, porém, a forma das curvas poderão ser diferentes. Um gráfico linear informa a existência de um único próton no estado de transição que está sofrendo mudanças e a equação de Gross-Butler terá a forma dada pela equação (20):

$$k_n = k_o (1 - n + n\phi_1^T) \quad (20)$$

Curvas com convexidade para baixo indicam um estado de transição com dois ou mais prótons contribuindo para o efeito isotópico global, sendo que uma curvatura mais pronunciada implica em um maior número de prótons. Um mecanismo auxiliar para se saber o número de prótons envolvido é a construção de gráficos $(k_n/k_o)^{1/2}$ vs. n e $\ln k_n$ vs. n . Um gráfico linear de $(k_n/k_o)^{1/2}$ vs. n indica a existência de dois prótons e $\phi_1^T = \phi_2^T$ e o valor de ϕ^T pode ser calculado pela raiz quadrada de k_1/k_o . Um gráfico linear de $\ln k_n$ vs. n sugere infinitos prótons no estado de transição.

Gráficos de k_n vs. n podem apresentar-se com convexidade para cima e ocorrem em reações que: 1. apresentam um efeito isotópico normal que é parcialmente contrabalanceado por um efeito isotópico inverso; 2. apresentam uma mudança de mecanismo na etapa determinante de velocidade de reação com a variação da fração molar de deutério.

Informações análogas podem ser tiradas das formas dos gráficos de k_n vs. n para reações com efeito isotópico inverso do solvente.

Desta maneira, um completo inventário de prótons sobre uma variedade de condições é indicativo das contribuições dos diferentes prótons na etapa limitante da velocidade. A partir daí pode-se examinar várias es

truturas do estado de transição que sejam compatíveis com esses dados.

1.4. DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

Há cerca de uns 35 anos, pesticidas químicos tem sido aplicados em larga escala, visando um aumento da produtividade agrícola. Através de uma combinação das propriedades físicas, químicas e biológicas, determinados compostos químicos adquirem propriedades de pesticidas. As propriedades físicas e químicas determinam como esses produtos se estendem no meio e a persistência dos pesticidas em termos de possíveis reações de degradação e remoção por adsorção. As propriedades biológicas determinam não somente o fim para os quais os pesticidas são utilizados, como também o grau de perigo incidental para outras espécies vivas^{2 3}.

Com o desenvolvimento industrial desses defensivos, com os custos dos produtos sendo reduzidos, o uso indiscriminado desses produtos químicos resultam em efeitos inconvenientes. Algumas pragas tornam-se resistentes aos pesticidas e o poder residual acaba tornando-os, em alguns casos, impróprios à alimentação humana e animal. Assim a produção agrícola é afetada em sua quantidade e qualidade, apresentando custos mais elevados e acarretando prejuízos^{2 4}.

Outro problema que tem causado preocupações é a extensão da contaminação ambiental que estes pesticidas podem produzir, bem como sua persistência no meio ambiente. A par disto, a preocupação com os efeitos ambientais e biológicos sobre os pesticidas também tem sido objeto de estudo.^{2 3}

Portanto, um contínuo e permanente trabalho de pesquisa visando ao aperfeiçoamento dos produtos, se faz necessário. Pesticidas são produtos químicos e portanto eles tem certas propriedades que governam sua eficiência e destino em um dado sistema. Eles vaporizam-se, oxidam-se, hidrolizam-se e são metabolizados. As diferenças nas propriedades e velocidades de reação são aquelas que as tornam então úteis como pesticidas sob dadas condições e determinam sua importância como contaminantes do meio ambiente. Sua simples presença no meio ambiente não necessariamente compromete a saúde humana. As quantidades presentes, sua toxicidade e sua velocidade de desintoxicação e decomposição devem ser considerados para estimar sua significância no ambiente²⁵.

Três importantes fases da decomposição de pesticidas devem ser considerados: as causas, os caminhos químicos e as velocidades de degradação.

Pesticidas podem ser degradados por processos fotoquímicos, químicos e microbiológicos.

Processos de fotodecomposição dos pesticidas no ar e na água são muito comuns²⁶. Isto ocorre devido à presença da luz solar e abundância de oxidantes e catalisadores.

As transformações químicas são as mais comuns²⁵. As reações, em geral, tem participação da água, que funciona como um reagente ou como meio da reação. Hidrólise e oxidação são fenômenos muito comuns. Menos conhecidos são as reduções, isomerizações químicas e substituição nucleofílica.

Skujins²⁷ mostrou que enzimas extracelulares, sem dúvida, desempenham um papel significativo na degradação de

muitos pesticidas e representam o ponto de transição entre a decomposição química e a microbiológica intracelular. Em geral a decomposição microbiológica de pesticidas é considerada como sendo um processo pelo qual os microorganismos adaptam-se aos pesticidas e produzem enzimas capazes de degradá-los²⁵.

Tendo em vista os problemas que podem ser causados pelos pesticidas, existe a necessidade da pesquisa de novos compostos que minimizam esses problemas, bem como a necessidade de um desenvolvimento da tecnologia nacional nessa área, com conseqüente barateamento dos insumos agrícolas.

Neste trabalho procurou-se estudar os mecanismos das reações das tricloroacetofenonas. Estes compostos tem sido testados como pesticidas e sua ação verificada, como herbicidas e desfolhantes²⁸ no combate às ervas daninhas do tomate, trigo e outros, e como inseticidas no combate à mosca doméstica²⁹ e outras variedades de moscas³⁰.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

A 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA), a 2,2,2-tricloro-1-(p-clorofenil)-etanona (p-ClTCA) e 2,2,2-tricloro-1-(m-nitrofenil)-etanona (m-NO₂TCA) foram preparados em nossos laboratórios^{31,32,33} e sua pureza, determinada por cromatografia gasosa, considerada satisfatória.

O tetrahidrofurano (THF) (MERCK) utilizado no preparo das soluções e nos estudos cinéticos, foi seco com sódio metálico e destilado.

A água deuterada (UVASOL-MERCK) e cloreto de deutério (ALDRICH, 20% em solução de D₂O, % D 99⁺) foram utilizados sem purificação. A pureza isotópica da água deuterada foi determinada por medidas de densidade e os resultados ($d_4^{25} = 1,100029$) concordam com a pureza especificado pelo fabricante.

A água foi destilada antes do uso.

No estudo da decomposição das tricloroacetofenonas foram utilizados trishidroximetilaminometano (MERCK) e fosfato diácido de sódio (MERCK) para o preparo das soluções tampão.

2.2. SOLUÇÕES

Soluções estoques $5 \cdot 10^{-2}$ M de TCA, p-ClTCA e m-NO₂TCA fo

ram preparadas em THF previamente seco.

Soluções de HCl foram preparadas pela diluição do ácido concentrado (MERCK, 37%) com água destilada e foram tituladas com hidróxido de sódio Titrisol da MERCK, usando como indicador a fenolftaleína. Foram efetuados um mínimo de três titulações para a solução estoque e considerado o valor médio para a concentração do ácido.

Soluções de DCl foram preparadas a partir de diluições do DCl (5,8M) com D₂O e tituladas com hidróxido de sódio Titrisol da MERCK.

Para as soluções tampão o seguinte procedimento foi utilizado: calculou-se a massa de soluto (TRIS, pH=8,00 , 8,38, 8,99 , 9,21 e NaH₂PO₄, pH= 7,09 e 7,52) necessária para a preparação de 100ml de solução 0,1M. Dissolveu-se essa massa em cerca de 50ml de H₂O destilada. Ajustou-se ao pH desejado com soluções estoques padronizadas de HCl ou NaOH, em um pHmetro digital B-222 da Micronal. A seguir em um balão volumétrico completou-se o volume a 100ml com água destilada. Antes do seu uso o pH foi confirmado no pHmetro previamente calibrado.

2.3. ESTUDOS CINÉTICOS

2.3.1. Estudos da Hidratação da TCA, p-ClTCA e m-NO₂TCA em misturas H₂O/D₂O.

As reações de hidratação em misturas H₂O/D₂O em THF TCA, p-ClTCA e m-NO₂TCA foram acompanhadas seguindo a diminuição da absorbância a 258, 269 e 244,5 nm res

pectivamente. As reações foram acompanhadas num espectrofotômetro Shimadzu UV-210 A acoplado a um registrador Shimadzu U-135, a 25,0 °C mantendo-se a temperatura constante com oscilações de $\pm 0,1$ °C, utilizando-se um banho termoregulado HAAKE FJ nº 73914 o qual fornecia um fluxo contínuo de água.

As constantes de velocidade foram determinadas em células de quartzo, com caminho ótico de 1 cm, na qual se colocava 3ml de mistura H_2O/D_2O em THF cujas proporções variavam de 0 a 100% de D_2O . As reações eram iniciadas após 3 minutos da colocação da célula no espectrofotômetro para a termoestabilização e posterior injeção de 5 μ l da solução estoque de TCA, p-Cl-TCA e m- NO_2 TCA.

As constantes experimentais de pseudo-primeira ordem (k_ψ) foram calculadas a partir dos gráficos de $\ln (A_t - A_\infty)$ vs. tempo de reação. Estes gráficos apresentam boa linearidade para no mínimo 90% da reação e a figura 3 mostra o gráfico para a reação de hidratação da p-ClTCA. Os valores das constantes de velocidade foram confirmados através da regressão linear e calculados os coeficientes de correlação todos se encontravam próximos a 0,999.

2.3.2. Estudo da Hidratação da TCA, p-ClTCA e m- NO_2 TCA em presença de LCl (L = H ou D).

A partir dos dados obtidos das reações de hidratação

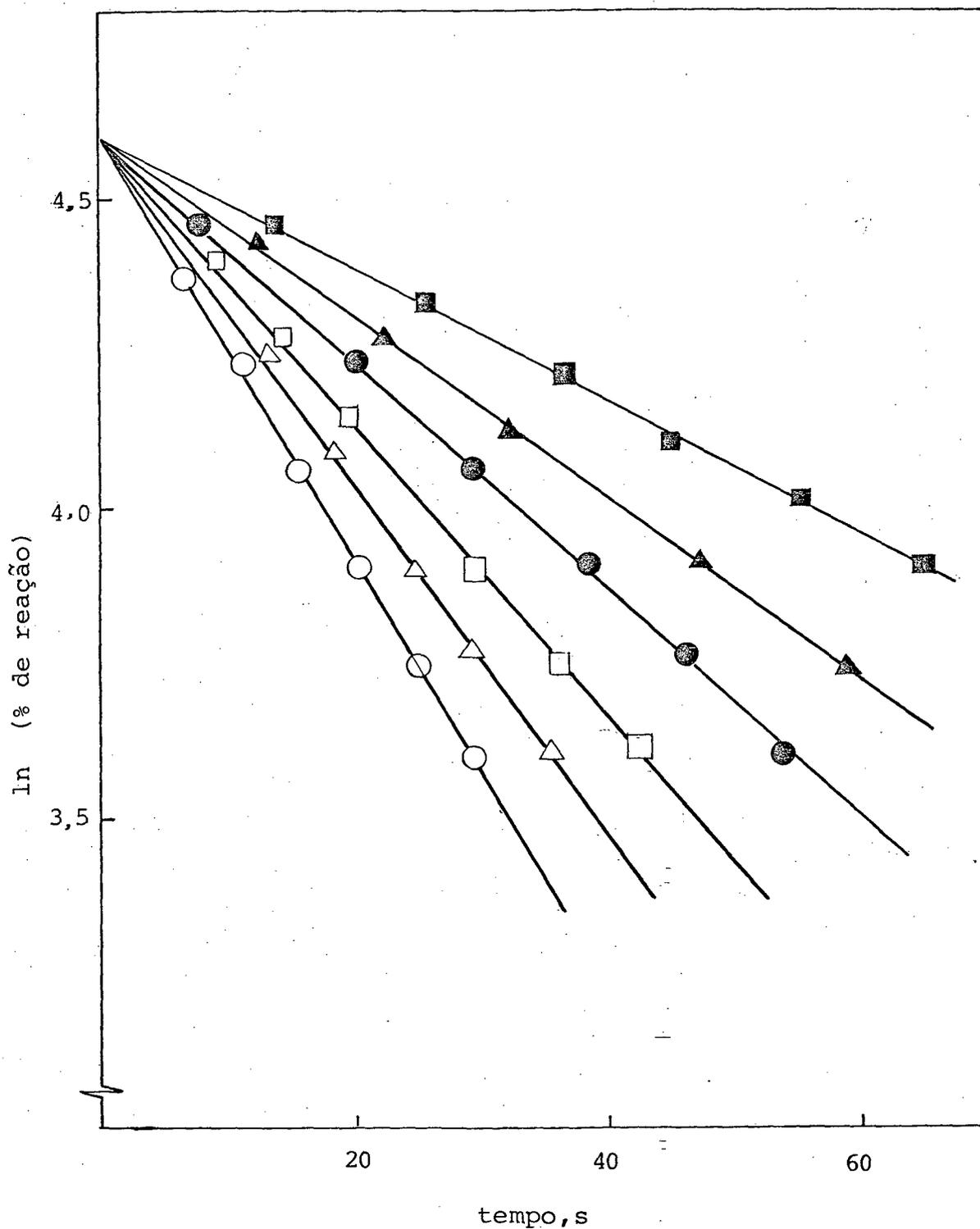


Figura 3' - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da p-ClTCA a $25,0 \pm 0,1$ °C a frações molares de D_2O de 0,0 (O), 0,2 (Δ), 0,4 (\square), 0,6 (\bullet), 0,8 (\blacktriangle) e 1,0 (\blacksquare).

da TCA, p-ClTCA e m-NO₂TCA a diferentes frações molares de água³², procurou-se inicialmente uma fração molar de água adequada para a reação de hidratação catalisada pelo LCl.

Para a reação da TCA, a partir das soluções estoques de LCl, foram preparadas soluções na proporção de 2 V LCl para 1 V THF, o mesmo ocorrendo com as soluções de L₂O (L = H ou D). Diferentes volumes destas soluções foram misturadas obtendo-se diferentes concentrações de ácido.

Para a p-ClTCA utilizou-se 1 V LCl (L₂O) para 1 V THF e para a m-NO₂TCA 1 V LCl (L₂O) para 9 V THF.

2.3.3. Estudo da Decomposição da TCA e p-ClTCA.

No estudo da decomposição das 2,2,2-tricloroacetofenonas utilizou-se de soluções tampão na faixa de pH 7,09 a 9,21. Na célula de quartzo adicionou-se 3ml de tampão e uma vez termoestabilizada, 5µl da solução estoque foram adicionados. As reações foram estudadas em condições de pseudo-primeira ordem, sendo que as constantes de velocidade de decomposição foram determinadas seguindo-se o aparecimento dos respectivos ácidos benzóicos a um comprimento de onda de 227 e 234 nm para TCA e p-ClTCA respectivamente.

2.3.4. Determinação da Absortividade Molar dos Reagentes e Produtos.

Valores da absorvância dos reagentes em THF e dos produtos de hidratação em THF/H₂O foram determinados em pelo menos cinco concentrações diferentes e valores da absorvidade molar foram calculados pelo gráfico de absorvância vs. concentração. Ao final de cada experimento valores da absorvância infinita foram determinados para os cálculos dos valores das constantes de equilíbrio da reação.

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DE TCA e p-ClTCA EM MEIO BÁSICO

Quando TCA (ou p-ClTCA ou m-NO₂TCA) é agregada a uma solução de pH>7, uma decomposição irreversível toma lugar, sendo que o produto da reação é o ácido benzóico (pCl-benzóico e m-NO₂-benzóico nos casos de p-ClTCA e m-NO₂TCA respectivamente).

A reação de TCA com base foi estudada com detalhes em nossos laboratórios³¹ e nossos resultados na faixa de pH entre 7,09 a 9,21, concordam plenamente com os resultados anteriormente descritos (Tabela II).

A reação de p-ClTCA nos mesmos valores de pH observou-se ser mais rápida do que aquela observada para TCA (Tabela II). Estes resultados podem ser visualizados na figura 4.

Para a m-NO₂TCA não foi possível seguir a reação, visto que a absorvidade molar do hidrato em solução aquosa é aproximadamente igual a do ácido m-nitrobenzóico. Ainda que a reação não pode ser acompanhada por espectroscopia ultravioleta, após acidular a mistura, o ácido m-nitrobenzóico foi isolado da mistura reacional após um tempo equivalente aquele do TCA e p-ClTCA para atingir o infinito.

O mecanismo proposto por J.F.Vianna³¹ está descrito no esquema I:

Tabela II - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de decomposição da TCA e p-ClTCA na presença de soluções tampão a $25,0 \pm 0,1$ °C.

pH	TCA	p-ClTCA
	k_{ψ} , s ⁻¹	k_{ψ} , s ⁻¹
7,09	$8,73 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
7,52	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
8,00	$8,83 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
8,38	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$
8,99	$3,46 \cdot 10^{-2}$	$5,96 \cdot 10^{-2}$
9.21	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$

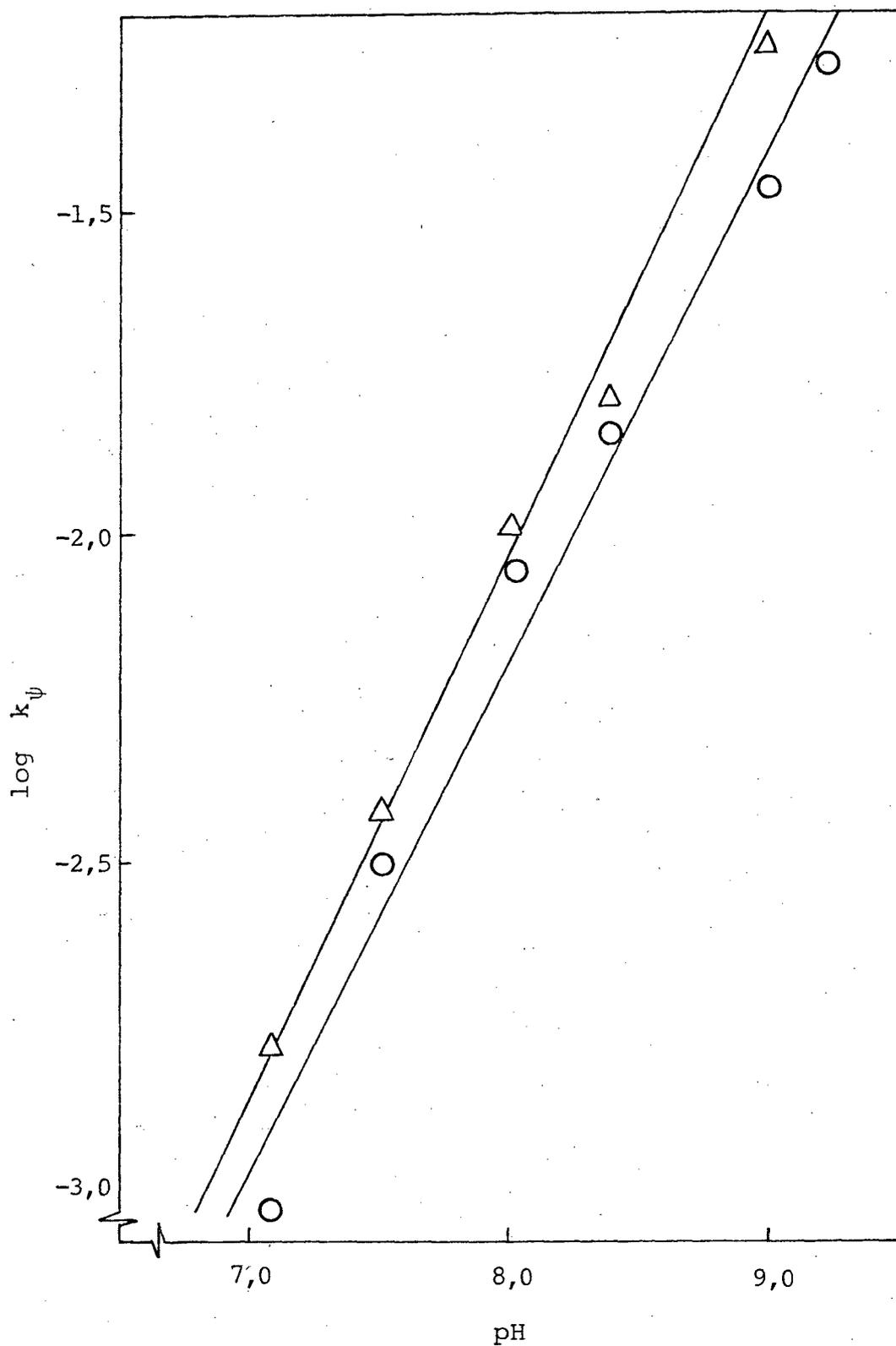
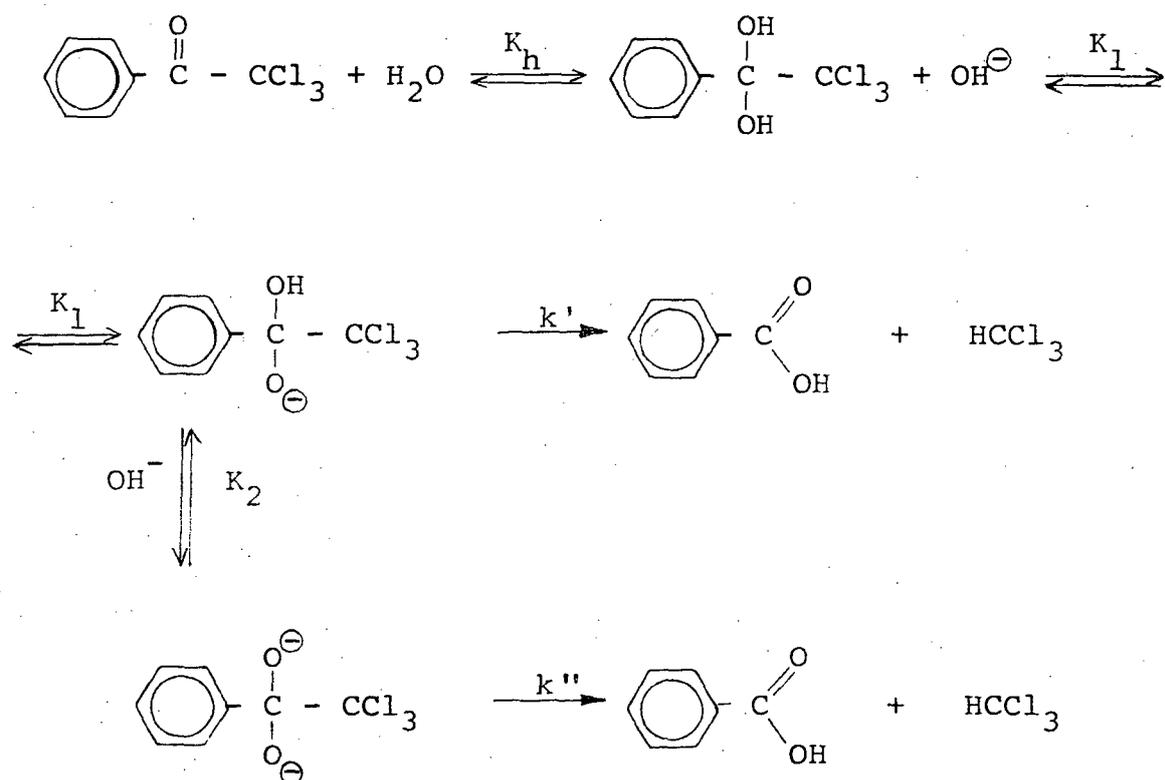


Figura 4 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação de decomposição de TCA (\circ) e p-ClTCA (Δ) na presença de soluções tampão a $25,0 \pm 0,1$ °C.



ESQUEMA I

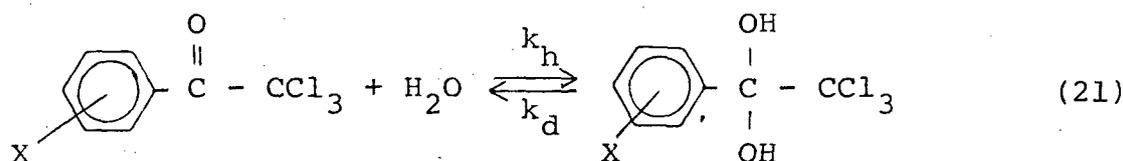
Infelizmente não temos dados suficientes a $\text{pH} > 9$, onde a reação deve atingir um patamar e portanto não é possível reafirmar a validade do mecanismo proposto. Porém na faixa de pH estudada, a reação mostra ser de primeira ordem com relação ao hidróxido e primeira ordem em TCA como foi sugerido anteriormente.

O fato das triclorometilarilcetonas se degradarem com facilidade em meio básico produzindo ácidos benzóicos, sugere que sua utilização como pesticidas não deve representar um perigo maior de contaminação e/ou acumulação, desde que os

ácidos benzóicos podem ser eliminados com facilidade.

3.2. ESTUDO DO EFEITO ISOTÓPICO EM MISTURAS DE H_2O/D_2O

A reação de hidratação das 2,2,2-tricloroacetofenonas foram estudadas^{31,32} a diferentes frações molares de água e a diferentes temperaturas. A equação abaixo (equação (21)) descreve os resultados obtidos.



$$\text{X} = \text{H}, \text{p-Cl}, \text{m-NO}_2 \quad K_h = \frac{k_h}{k_d}$$

A reação pode ser caracterizada pelas constantes de velocidade k_h e k_d para a hidratação e desidratação respectivamente e uma constante de equilíbrio K_h . Todas as três constantes dependem da concentração de água, sendo que as velocidades de hidratação e desidratação dependem também da natureza e concentração de catalisadores presentes.

A constantes de velocidade observada é uma função das constantes individuais de hidratação e desidratação (equação (22)), sendo necessário o conhecimento da constante de equilíbrio para se obter o valor das constantes k_h e k_d .

$$k_\psi = k_h + k_d \quad (22)$$

A constante de equilíbrio pode ser determinada por métodos espectroscópicos a partir da relação (equação (23)):

$$K_h = \frac{\epsilon(\text{cetona}) - \epsilon(\text{cetona} + \text{hidrato})}{\epsilon(\text{cetona} + \text{hidrato}) - \epsilon(\text{hidrato})} \quad (23)$$

O valor da absorvividade molar das 2,2,2-tricloroacetofenonas não hidratadas, $\epsilon(\text{cetona})$, foram determinadas em THF, sendo que os valores da $\epsilon(\text{cetona} + \text{hidrato})$ foram determinadas individualmente para cada reação após atingir o tempo infinito. Os valores da $\epsilon(\text{hidrato})$ não foram possíveis de se medir experimentalmente, devido ao fato de que os dimetilacetais das 2,2,2-tricloroacetofenonas não foram possíveis de serem sintetizados, provavelmente devido às razões estéricas. Assim os compostos feniltriclorometil carbinol, p-clorofeniltriclorocarbinol e 1-(m-nitrofenil)-1-hidróxi-2-cloro-epoxietano foram usados como modelos para se fazer uma estimativa razoável das tricloroacetofenonas totalmente hidratadas.

A tabela III apresenta os valores da absorvividade molar dos diferentes compostos estudados.

O valor da absorvividade molar do 1-(m-nitrofenil)-1-hidróxi-2-cloro-epoxietano é da mesma ordem de grandeza, considerando o erro experimental, que o produto da reação de hidratação da 2,2,2-tricloro-1-(m-nitrofenil)-etanona. Isto indica que neste composto o equilíbrio está fortemente deslocado para a forma hidratada, resultando portanto, ser impossível determinar com precisão o valor de K_h por métodos espectroscópicos. Uma estimativa de $K_h = 67$ pode ser feita a partir dos valores de $\sigma(\sigma_H=0, \sigma_{p-Cl}=0,23$ e $\sigma_{m-NO_2}=0,71)$ ³⁴ e

Tabela III - Absortividade molar das tricloroacetofenonas, triclorometilcarbinol e 1-(m-nitrofenil)-1-hidróxi-2-cloroepoxietano.

	TCA	p-ClTCA	m-NO ₂ TCA
ϵ (cetona)	9844	13265	18451
ϵ (cetona+hidrato)	4124	2361	~5000
ϵ (hidrato)	396 ^a	428 ^b	5900 ^c

a) absortividade molar do feniltriclorometil carbinol

b) absortividade molar do p-clorofeniltriclorofenil carbinol

c) absortividade molar do 1-(m-nitrofenil)-1-hidróxi-2-cloroepoxietano.

K_h da TCA e p-ClTCA.

O valor estimado é consistente com os dados experimentais, desde que um erro de 2% na determinação das absorptividades molares resulta em um erro de 100% no valor da constante de equilíbrio. Ainda que a estimativa da constante de equilíbrio usando a equação de Hammett, pode não ser o melhor método para a sua determinação, não temos nenhum outro meio disponível para determiná-la experimentalmente.

Combinando as equações (22) e (23) obtemos:

$$k_d = \frac{k_\psi}{1 + K_h} \quad (24)$$

onde é possível determinar o valor de k_d o qual nos permite calcular também o valor de k_h .

3.1.1. Inventário de Prótons e Efeito Isotópico no Equilíbrio.

A tabela IV apresenta as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de TCA, p-ClTCA e m-NO₂TCA em misturas de H₂O/D₂O em THF a diferentes frações molares de D₂O. Na figura 5 estão representados os resultados experimentais contidos na tabela IV.

Usando as equações (22), (23) e (24), os valores das constantes de velocidade da tabela IV e as absorptividades molares da mistura no equilíbrio ($\epsilon_{\text{(cetona+hidrato)}}$) foram calculados os valores de K_h , k_h e k_d em

Tabela IV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidratação da TCA p-ClTCA e m-NO₂TCA em misturas H₂O/D₂O em THF a 25,0 ± 0,1 °C.

	TCA ^a	p-ClTCA ^b	m-NO ₂ TCA ^c
n _{D₂O}	k _ψ , s ⁻¹	k _ψ , s ⁻¹	k _ψ , s ⁻¹
0,0	2,78.10 ⁻²	3,43.10 ⁻²	4,73.10 ⁻²
0,098	2,49.10 ⁻²	3,08.10 ⁻²	4,33.10 ⁻²
0,198	2,18.10 ⁻²	2,83.10 ⁻²	3,97.10 ⁻²
0,298	1,95.10 ⁻²	2,57.10 ⁻²	3,66.10 ⁻²
0,398	1,76.10 ⁻²	2,34.10 ⁻²	3,39.10 ⁻²
0,498	1,57.10 ⁻²	2,06.10 ⁻²	3,09.10 ⁻²
0,598	1,43.10 ⁻²	1,82.10 ⁻²	2,80.10 ⁻²
0,698	1,29.10 ⁻²	1,66.10 ⁻²	2,47.10 ⁻²
0,799	1,16.10 ⁻²	1,45.10 ⁻²	2,21.10 ⁻²
0,899	1,01.10 ⁻²	1,28.10 ⁻²	2,04.10 ⁻²
0,997	9,04.10 ⁻³	1,06.10 ⁻²	1,79.10 ⁻²

a) em THF : H₂O = 1 : 2 V/V

b) em THF : H₂O = 1 : 1 V/V

c) em THF : H₂O = 9 : 1 V/V

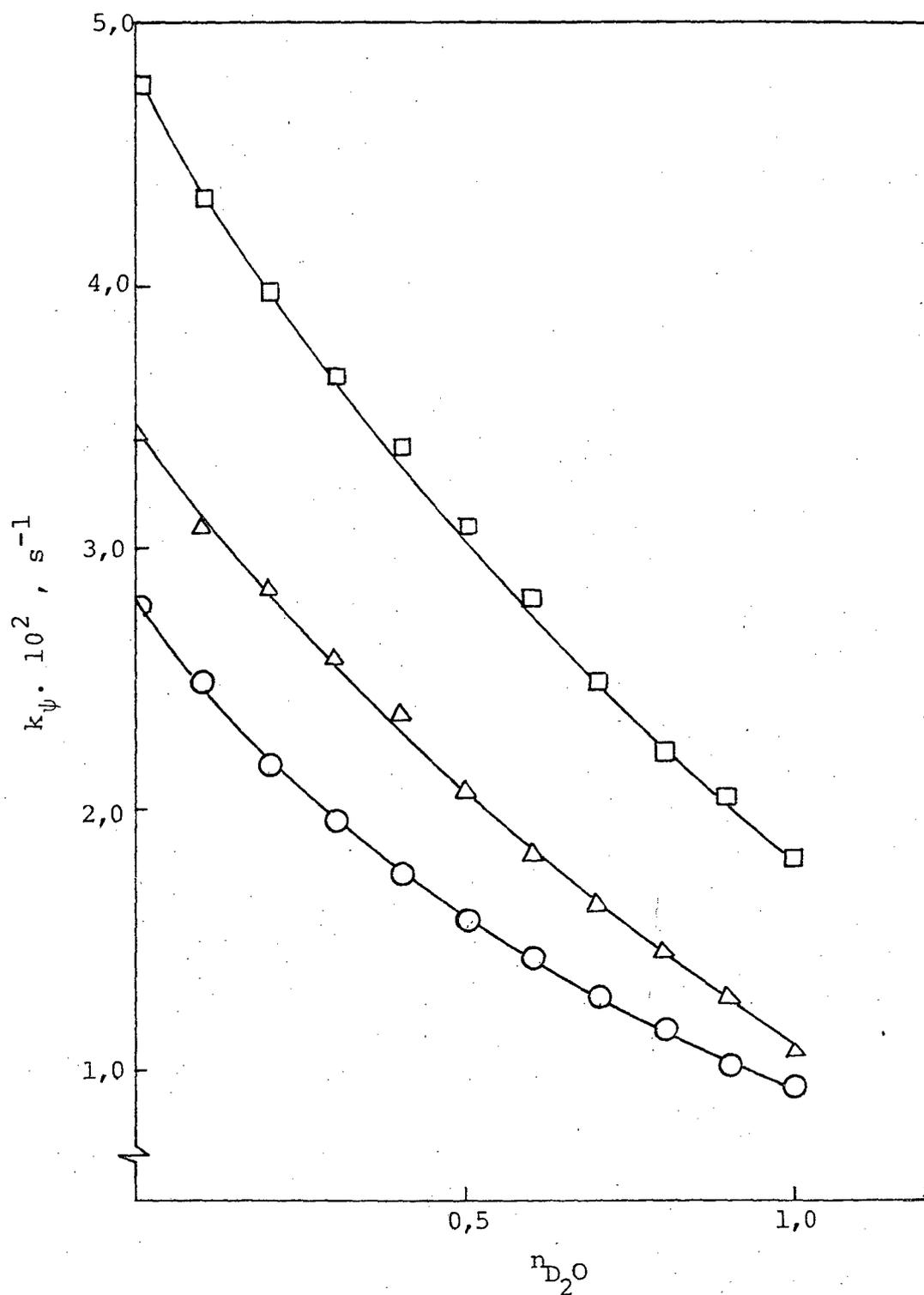


Figura 5 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da TCA (○), p-ClTCA (Δ), e m-NO₂TCA (□) em misturas H₂O/D₂O em THF a 25,0 ± 0,1 °C.

misturas H_2O/D_2O em THF a diferentes frações molares de D_2O . Nas tabelas V, VI e VII estão contidos estes resultados para TCA, p-ClTCA e m- NO_2 TCA respectivamente.

Os valores das constantes de equilíbrio (tabelas V e VI) para TCA e p-ClTCA são constantes considerando o erro experimental da medida e valores de $1,70 \pm 0,08$ e $5,60 \pm 0,50$ foram calculados para o equilíbrio de formação de TCA e p-ClTCA respectivamente. Usando estes valores e um valor de $K_h = 67$ para m- NO_2 TCA, extrapolado conforme descrito anteriormente, foram calculados os valores de k_h e k_d que estão contidos nas tabelas V, VI e VII.

Em todos os casos, tanto k_h quanto k_d mostram efeitos isotópicos normais e uma diminuição da constante de velocidade ocorre com o aumento da fração molar de \bar{o} xido de deutério. Gráficos de k_h e k_d versus n_{D_2O} são típicos de estado de transição que envolvem mais de um próton. De fato, em nenhum dos casos uma relação linear entre a constante de velocidade e a fração molar de deutério foi observado (Figuras 6, 7 e 8).

Nas figuras 6, 7 e 8 foram incluídas a dependência teórica esperada para o aumento de n_{D_2O} , usando a equação de Gross-Butler (equação (18)). Os valores das constantes de hidratação e desidratação a uma dada fração molar de D_2O , k_h^n e k_d^n respectivamente, foram calculados da seguinte relação simplificada:

Tabela V - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da TCA em misturas H₂O/D₂O a 25,0 ± 0,1°C

n_{D_2O}	K_h	k_h^a, s^{-1}	k_d^a, s^{-1}
0	1,78	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$
0,098	1,62	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$8,08 \cdot 10^{-3}$
0,198	1,61	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$8,07 \cdot 10^{-3}$
0,298	1,59	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$7,22 \cdot 10^{-3}$
0,398	1,63	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-3}$
0,498	1,67	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$
0,598	1,70	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$
0,698	1,73	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$
0,799	1,76	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$4,29 \cdot 10^{-3}$
0,899	1,78	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$
0,997	1,79	$5,69 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$

a) valores calculados utilizando-se o valor médio de $K_h = 1,7$

Tabela VI - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da p-ClTCA em H_2O/D_2O a $25,0 \pm 0,1^\circ C$.

n_{D_2O}	K_h	k_h^a, s^{-1}	k_d^a, s^{-1}
0	5,96	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$5,19 \cdot 10^{-3}$
0,098	5,20	$2,61 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-3}$
0,198	5,11	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$4,29 \cdot 10^{-3}$
0,298	5,08	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$
0,398	5,13	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^{-3}$
0,498	5,19	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$
0,598	5,40	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$
0,698	5,60	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$
0,798	5,66	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$
0,899	6,00	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$
0,997	6,55	$0,89 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$

a) valores calculados utilizando-se o valor médio de $K_h = 5,6$

Tabela VII - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da m-NO₂TCA em misturas H₂O/D₂O a 25,0 ± 0,1°C.

n_{D_2O}	K_h^a	k_h^b, s^{-1}	k_d^b, s^{-1}
0	67,0	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$6,97 \cdot 10^{-4}$
0,098	67,0	$4,27 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$
0,198	67,0	$3,91 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$
0,298	67,0	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$
0,398	67,0	$3,34 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$
0,498	67,0	$3,04 \cdot 10^{-2}$	$4,54 \cdot 10^{-4}$
0,598	67,0	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{-4}$
0,698	67,0	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$
0,799	67,0	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$
0,899	67,0	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$
0,997	67,0	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$

a) calculada utilizando-se a equação de Hammett e os valores das constantes de equilíbrio de hidratação da TCA e p-ClTCA

b) valores calculados utilizando-se o valor de $K_h = 67$

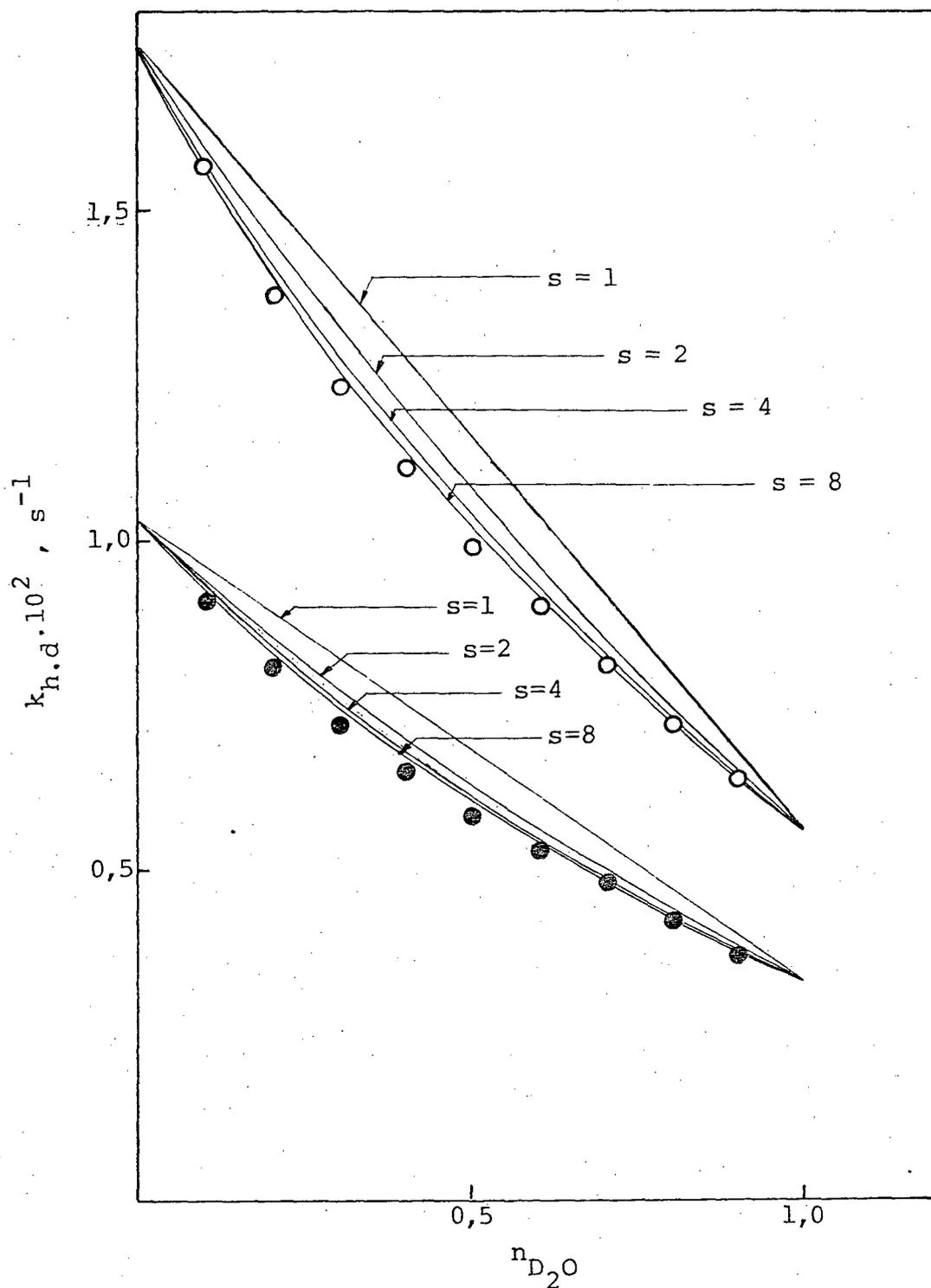


Figura 6 - Variação das constantes de velocidade de hidratação (O) e desidratação (●) de TCA em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas corresponde as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler (eq. (25)) para diferentes valores de s . (O, ●) indicam os valores experimentais obtidos.

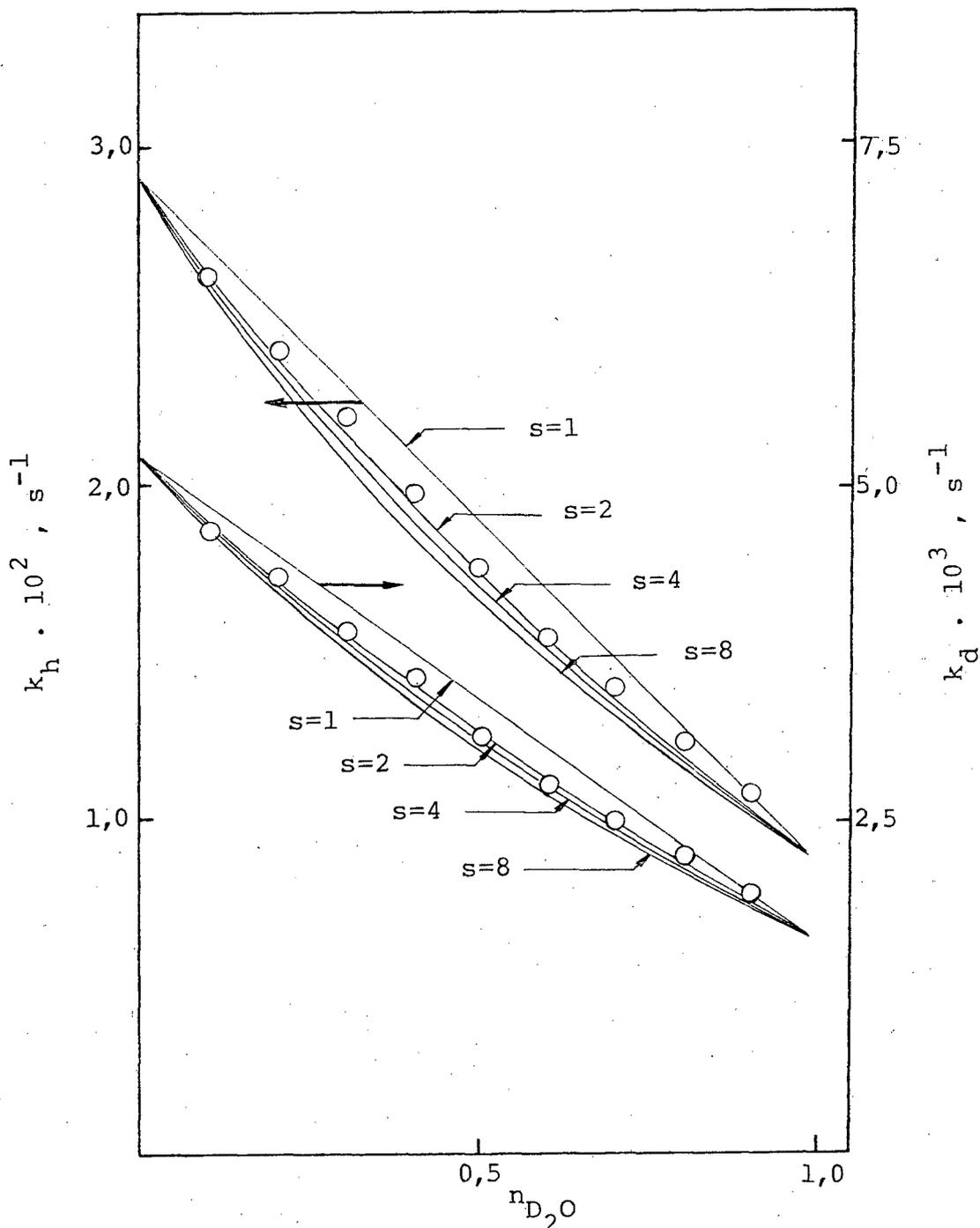


Figura 7 - Variação das constantes de velocidade de hidratação e desidratação de p-ClTCA em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler (eq. (25)) para diferentes valores de s . (O) indica os valores experimentais obtidos.

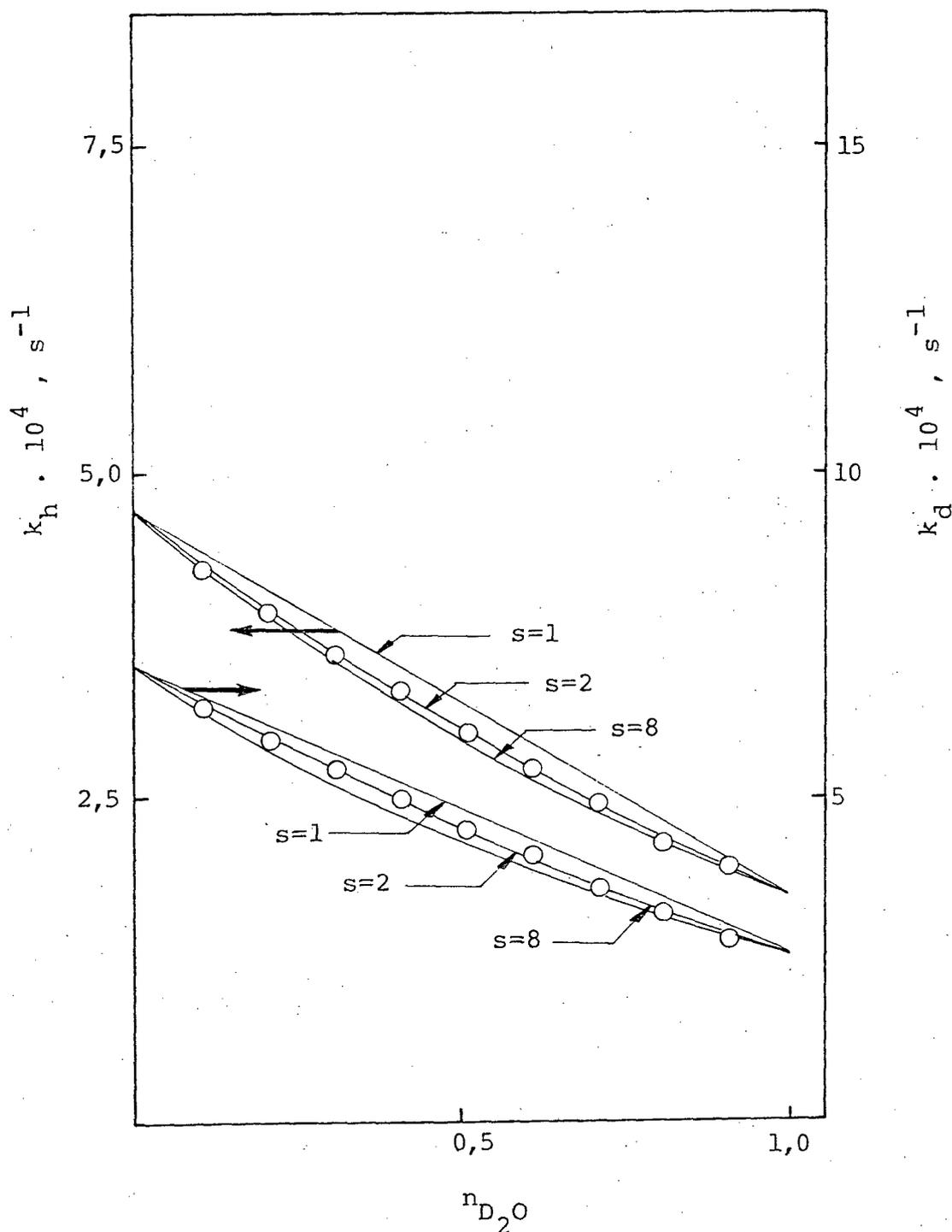


Figura 8 - Variação das constantes de velocidade de hidratação e desidratação de $m\text{-NO}_2\text{TCA}$ em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas correspondem as curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler (eq.(25)) para diferentes valores de s . (O) indica os valores experimentais obtidos.

$$k_{h,d}^n = k_{h,d}^0 \prod_{i=1}^{i=s} (1 - n + n\phi_i^T) \quad (25)$$

na qual considera-se que o produtório dos efeitos dos reagentes é considerado como sendo igual a 1,0, desde que ϕ_i^R para o hidrato é igual a 1,0^{8,11}. Na equação (25):

$k_{n,d}^n$ = constante de hidratação e desidratação a uma fração molar n de D_2O

$k_{h,d}^0$ = constante de hidratação e desidratação em presença de H_2O

s = número de prótons

n = fração molar de D_2O

ϕ_i^T = fator de fracionamento do estado de transição.

Os diferentes valores de ϕ_i^T utilizados no cálculo da variação da constante de hidratação em função de n , foram obtidos a partir da relação (equação (26)):

$$\frac{k_h^D}{k_h^H} = \prod_{i=1}^{i=s} \phi_i^T \quad (26)$$

onde: k_h^D = constante de velocidade de hidratação em D_2O

k_h^H = constante de velocidade de hidratação em H_2O

Os valores obtidos estão na tabela VIII.

A curvatura para baixo, obtida em todos os casos, sugere que vários prótons participam do estado de transição. Isto vem ao encontro da sugestão de Bell e colaboradores^{3 5} de que três moléculas de água participam do estado de transição na reação de hidratação de 1,3-dicloroacetona. O efeito isotópico global, k^D/k^H , é característico de um efeito isotópico normal e valores de 0,32, 0,31 e 0,38 foram obtidos para TCA, p-ClTCA e m-NO₂TCA respectivamente. Os valores encontrados estão na mesma ordem de grandeza daquele relatado por Bell e colaboradores^{3 5} para a hidratação de 1,3-dicloroacetona ($k^D/k^H = 0,37$).

Como pode ser observado na tabela VIII, os fatores de fracionamento 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.

Dois tipos de comportamento diferentes são observados. TCA mostra um efeito isotópico maior do que aquele esperado pela contribuição de oito prótons ao estado de transição, enquanto p-ClTCA e m-NO₂TCA mostram um efeito isotópico que corresponde a aproximadamente dois prótons.

Esta inspeção visual das figuras 6, 7 e 8 pode ser confirmada utilizando-se das relações específicas para dois e infinitos prótons. Schowen e colaboradores⁴

Tabela VIII - Efeitos isotópicos globais e fatores de fracionamento do estado de transição para diferentes números de prótons

	k_h^H/k_h^D	ϕ^T				
		s=1	s=2	s=4	s=8	s= ∞
TCA	3,07 ^a	0,33	0,57	0,76	0,87	1
p-ClTCA	3,26 ^b	0,31	0,55	0,74	0,86	1
m-NO ₂ TCA	2,70 ^c	0,37	0,61	0,78	0,89	1

a) valor obtido da Tabela V

b) valor obtido da Tabela VI

c) valor obtido da Tabela VII

sugerem que no caso de infinitos prótons o valor do logaritmo natural da razão k^n/k^0 deve variar linearmente com a mudança do valor de n_{D_2O} segundo a relação (equação (27)):

$$\ln k^n/k^0 = - (m \cdot \chi) \cdot n_{D_2O} \quad (27)$$

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

A figura 9 mostra a relação obtida para a hidratação e desidratação de TCA. Os valores do coeficiente de correlação para dois casos foram maiores que 0,999.

Para os casos de p-ClTCA e m-NO₂TCA, seguindo a sugestão de Schowen⁴ um gráfico $(k^n/k^0)^{1/2}$ vs. n_{D_2O} deveria obedecer a seguinte relação (equação (28)):

$$(k^n/k^0)^{1/2} = 1 + (\phi^T - 1) \cdot n_{D_2O} \quad (28)$$

As figuras 10 e 11 mostram os resultados experimentais tratados conforme a equação (28).

Valores de ϕ^T de 0,56 , 0,57 , 0,61 e 0,61 foram calculados a partir dos dados de k_h (p-ClTCA), k_d (p-ClTCA), k_h (m-NO₂TCA) e k_d (m-NO₂TCA) respectivamente. Os valores encontrados concordam razoavelmente bem com os valores de ϕ^T (tabela VIII) usados nos cálculos das curvas teóricas com a equação de Gross-Butler para $s = 2$.

Nossos resultados indicam que o número de prótons que

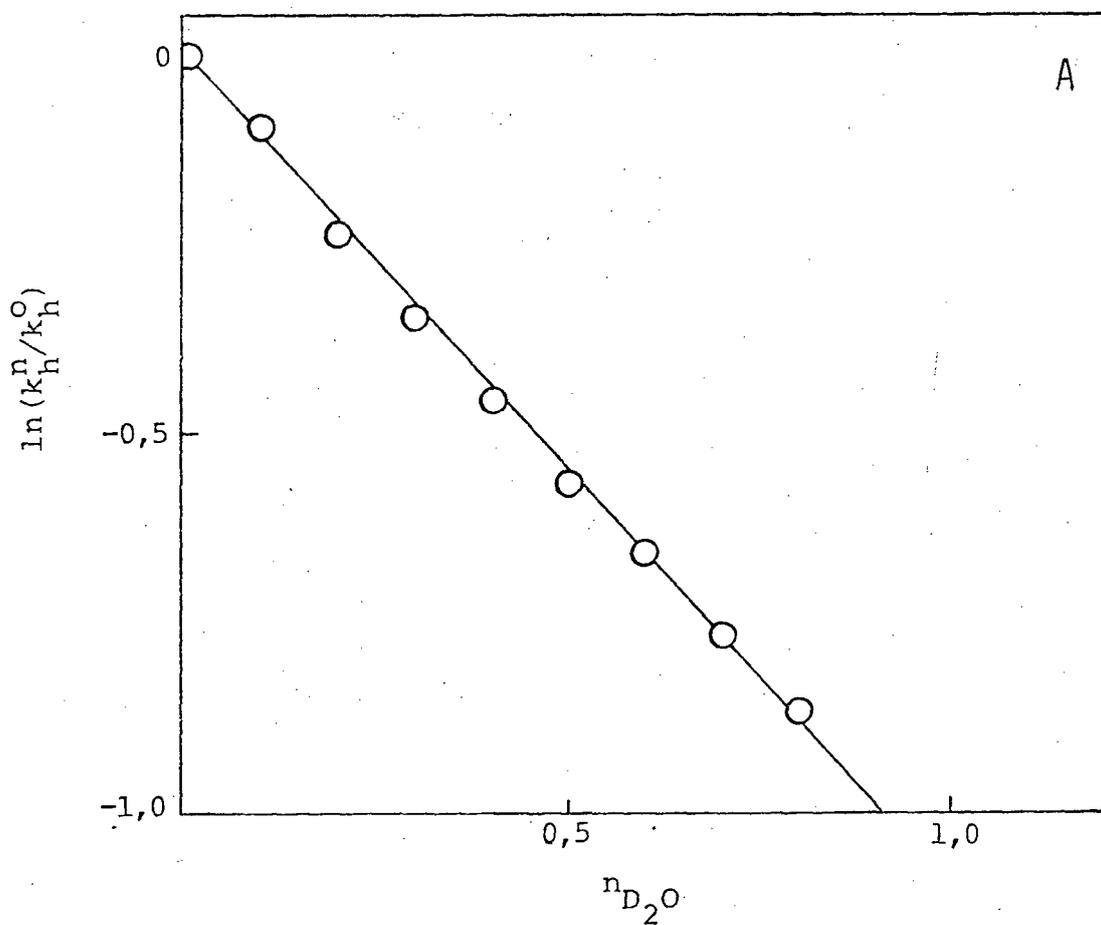
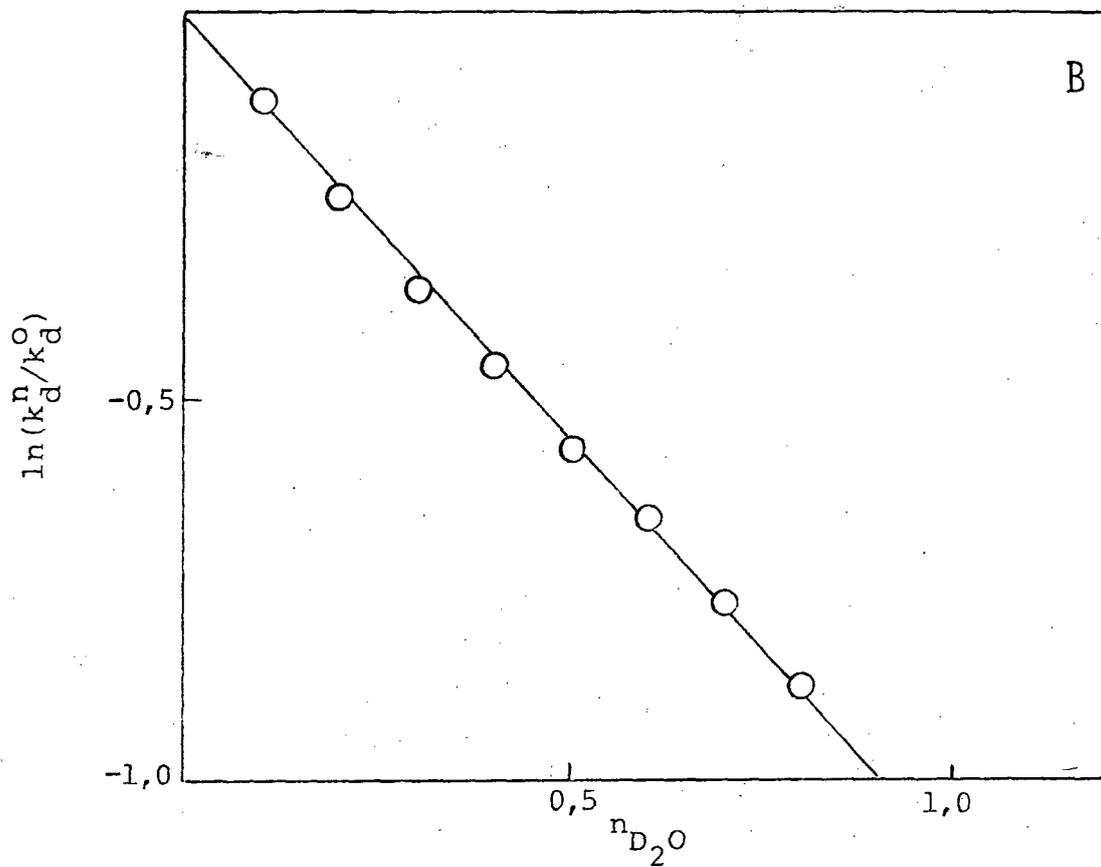


Figura 9 - Teste da linearidade para infinitos prtons do inventrio de prtons pa ra a reao de hidratao (A) e de sidratao (B) da TCA a $25,0 \pm 0,1$ °C.

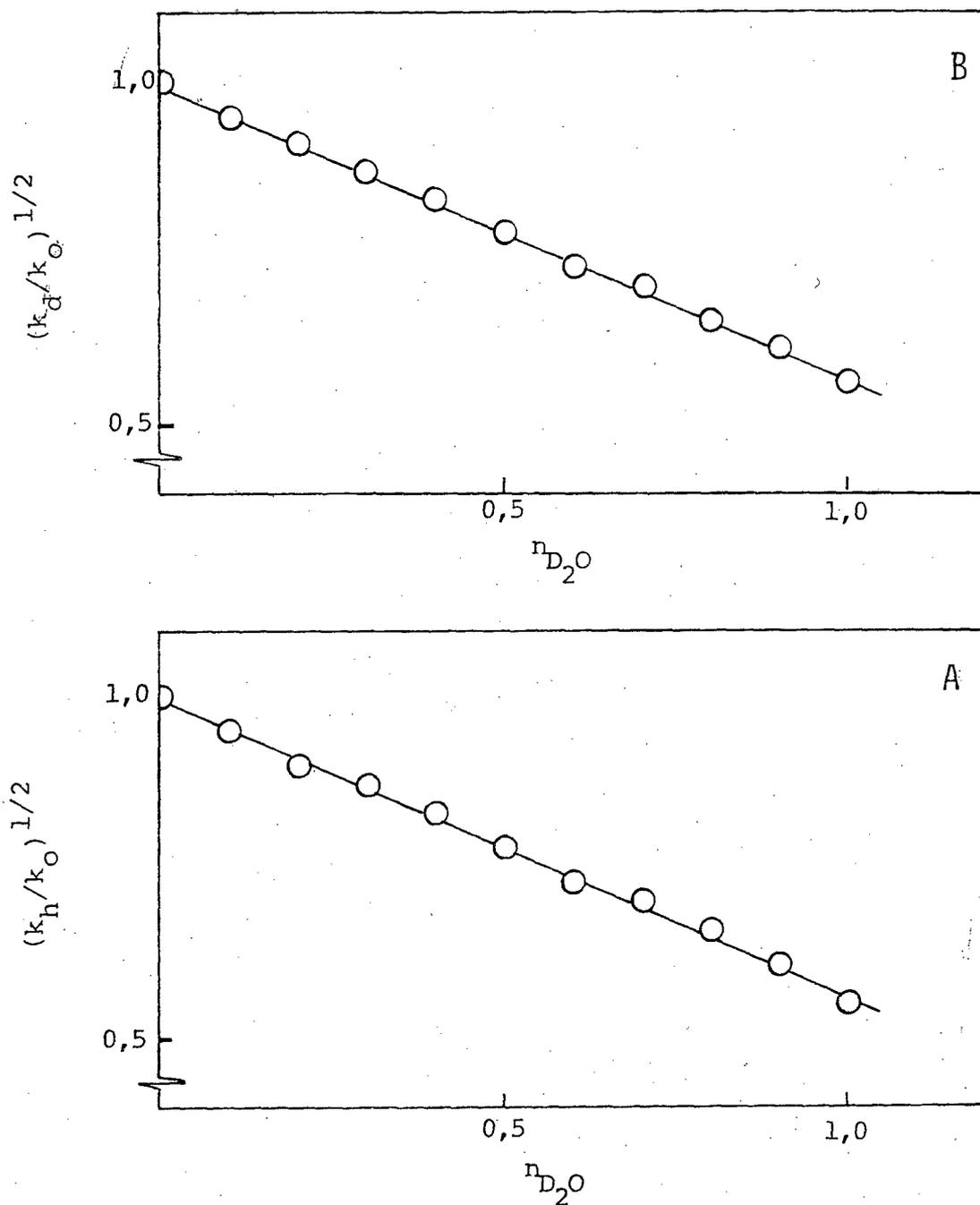


Figura 10 - Teste da linearidade para dois prótons do inventário de prótons para a reação de hidratação (A) e desidratação (B) da p-ClTCA a $25,0 \pm 0,1$ °C.

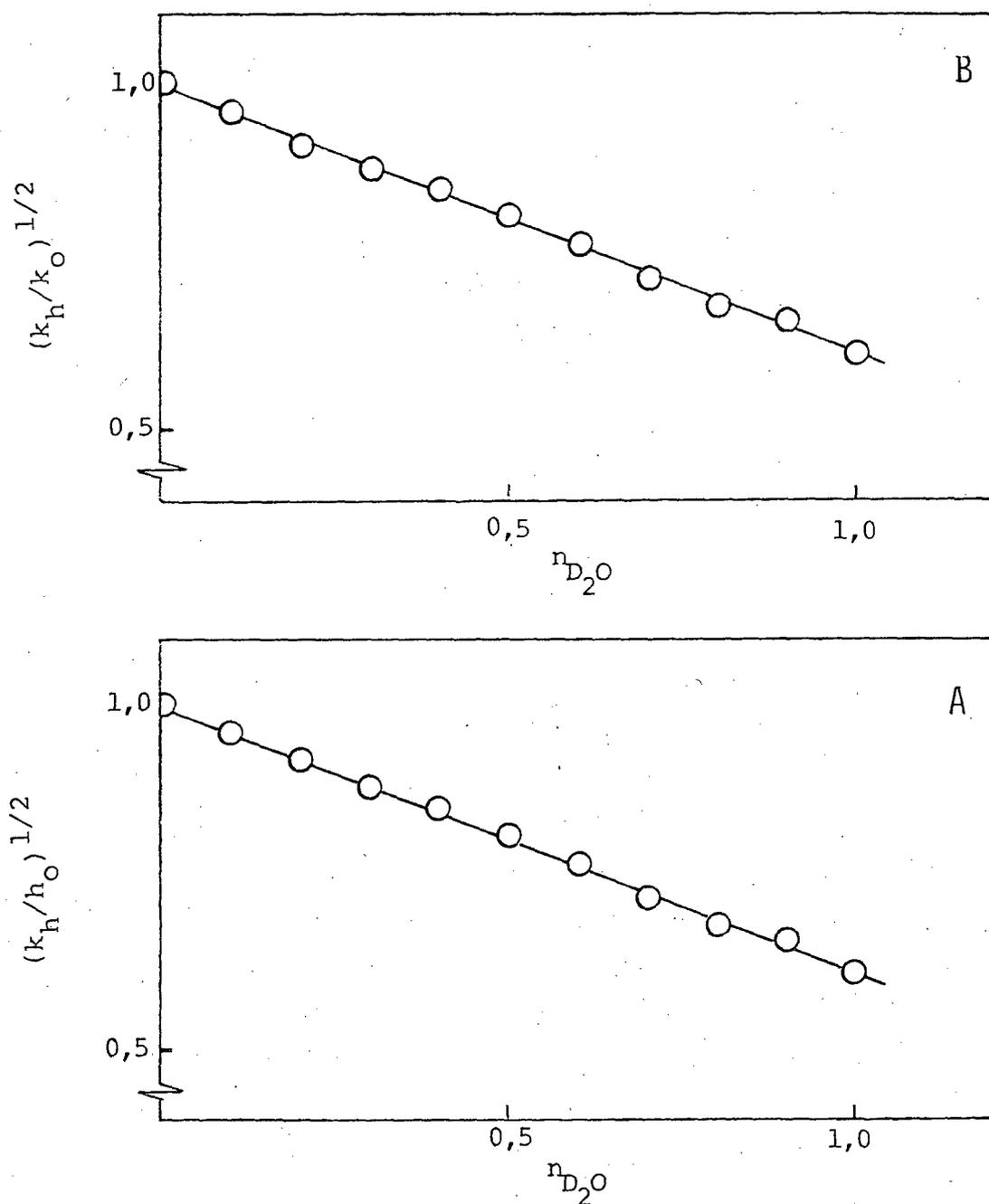
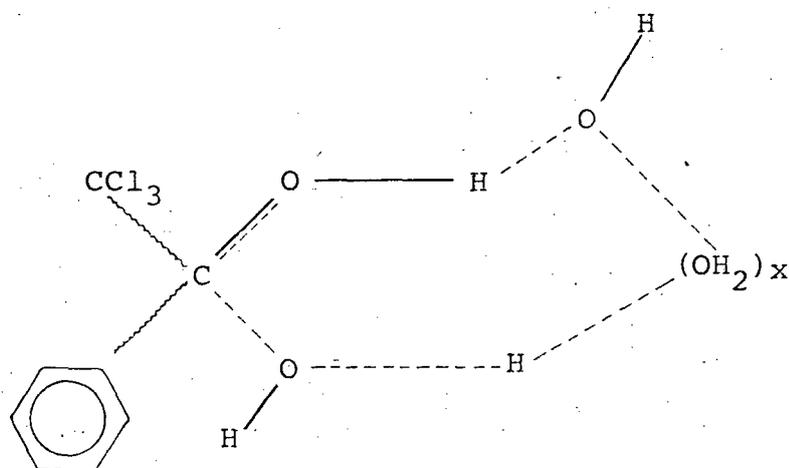
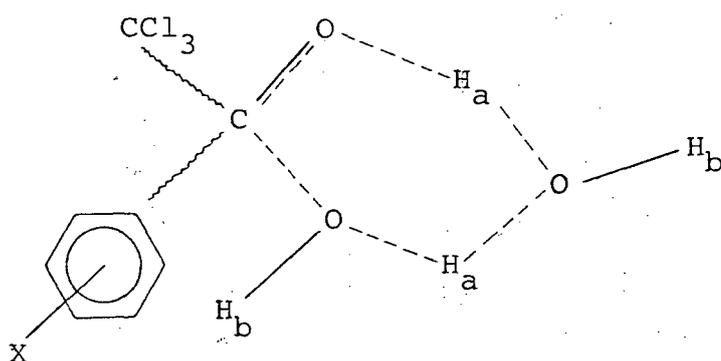


Figura 11 - Teste de linearidade para dois prótons do inventário de prótons, para a reação de hidratação (A) e desidratação (B) da $m\text{-NO}_2\text{TCA}$ a $25,0 \pm 0,1$ °C.

participam do estado de transição depende fortemente da natureza do substituinte, sendo que grupos aceptores de elétrons diminuem fortemente o número de moléculas de água que participam do estado de transição. Assim enquanto que em TCA, a estrutura I mostra um esquema razoável do estado de transição da reação e no caso de p-ClTCA e m-NO₂TCA a estrutura II parece representar melhor os dados obtidos através do inventário de prótons em misturas de H₂O/D₂O.



ESTRUTURA I



ESTRUTURA II

Na estrutura II presumivelmente os dois prótons que estão sendo formalmente transferidos H_a sejam responsáveis pelo efeito isotópico observado, enquanto que os H_b teriam um fator de fracionamento próximo a 1,0 e portanto não contribuem significativamente ao efeito isotópico global.

3.1.2. Efeito Isotópico na Catálise Ácida da Reação de Hidratação de TCA e p-ClTCA:

Quando a reação de hidratação de TCA e p-ClTCA é realizada em presença de LCl (L = H ou D), um aumento da constante de velocidade é observado com o aumento da concentração de ácido (Tabela IX, X, XI e XII).

O valor da constante de equilíbrio, em todos os casos, diminui com o aumento da concentração de LCl. Resultados semelhantes tem sido relatados por Bell e colaboradores³⁵ e por El Seoud e colaboradores³⁶ em reações de hidratação da 1,3-dicloroacetona.

Os valores das constantes de velocidade de hidratação (k_h) e de desidratação (k_d) em função da concentração de ácido estão contidos nas figuras 12 e 13. Como pode ser visualizado, as tendências experimentais são semelhantes para TCA e p-ClTCA, sendo que os valores de k_h^{obs} e k_d^{obs} variam linearmente com a concentração de ácido.

A partir dos valores de k_h^{obs} e k_d^{obs} descritos nas

Tabela IX - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da TCA em presença de HCl/H₂O a 25,0 ± 0,1°C.

[HCl]	K _h	k _h ^{obs} , s ⁻¹	k _d ^{obs} , s ⁻¹
0,0	1,75	1,55.10 ⁻²	9,03.10 ⁻³
0,2	1,79	2,25.10 ⁻²	1,25.10 ⁻²
0,4	1,65	2,73.10 ⁻²	1,65.10 ⁻²
0,6	1,56	3,17.10 ⁻²	2,04.10 ⁻²
0,8	1,50	3,89.10 ⁻²	2,60.10 ⁻²
1,0	1,37	4,18.10 ⁻²	3,13.10 ⁻²

Tabela X - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da TCA em presença de DCl/D₂O a 25,0 ± 0,1 °C.

[DCl]	K_h	k_h^{obs}, s^{-1}	k_h^{obs}, s^{-1}
0,0	1,73	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$
0,2	1,64	$7,27 \cdot 10^{-3}$	$4,43 \cdot 10^{-3}$
0,4	1,58	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$
0,6	1,49	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$8,07 \cdot 10^{-3}$
0,8	1,45	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
1,0	1,35	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$

Tabela XI - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da p-ClTCA em presença de HCl/H₂O a 25,0 ± 0,1 °C.

[HCl]	K _h	k _h ^{obs} , s ⁻¹	k _d ^{obs} , s ⁻¹
0,0	4,89	2,54.10 ⁻²	0,51.10 ⁻²
0,2	4,63	2,91.10 ⁻²	0,63.10 ⁻²
0,4	4,44	3,46.10 ⁻²	0,78.10 ⁻²
0,6	4,28	3,89.10 ⁻²	0,90.10 ⁻²
0,8	4,00	4,67.10 ⁻²	1,17.10 ⁻²
1,0	3,78	5,18.10 ⁻²	1,37.10 ⁻²

Tabela XII - Constantes de equilíbrio, constantes de velocidade de hidratação e desidratação da p-ClTCA em presença de DCl/D₂O a 25,0 ± 0,1° C.

[DCl]	K _h	k _h ^{obs} , s ⁻¹	k _d ^{obs} , s ⁻¹
0,0	5,96	0,75.10 ⁻²	0,12.10 ⁻²
0,2	4,38	1,13.10 ⁻²	0,26.10 ⁻²
0,4	4,33	1,40.10 ⁻²	0,33.10 ⁻²
0,6	3,98	1,66.10 ⁻²	0,42.10 ⁻²
0,8	3,84	2,02.10 ⁻²	0,52.10 ⁻²
1,0	3,63	2,33.10 ⁻²	0,64.10 ⁻²

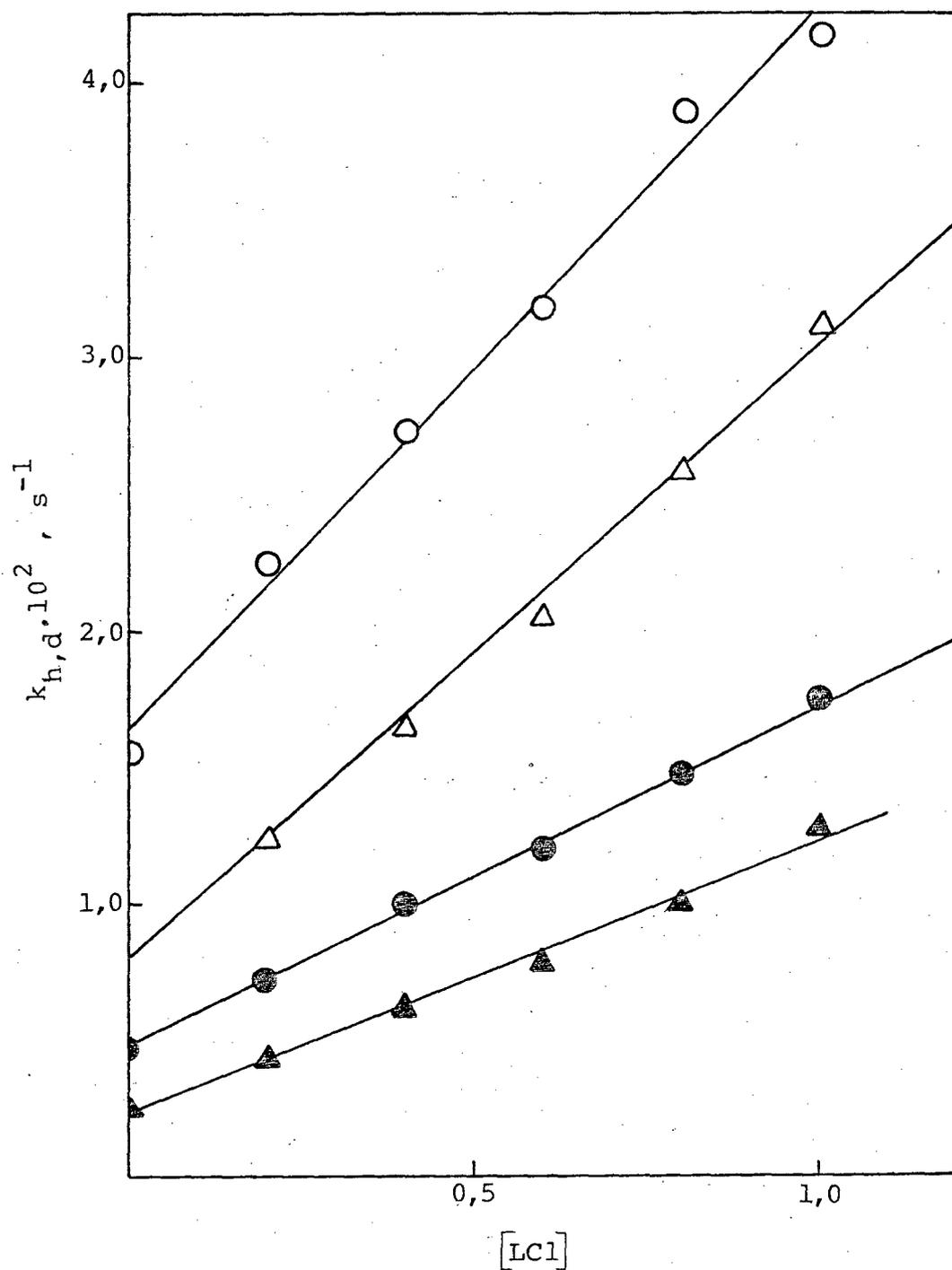


Figura 12 - Constantes de velocidade de hidratação (O) e desidratação (Δ) em HCl, constantes de velocidade de hidratação (●) e desidratação (▲) em DCl de TCA a diferentes frações molares de D₂O a 25,0 ± 0,1 °C.

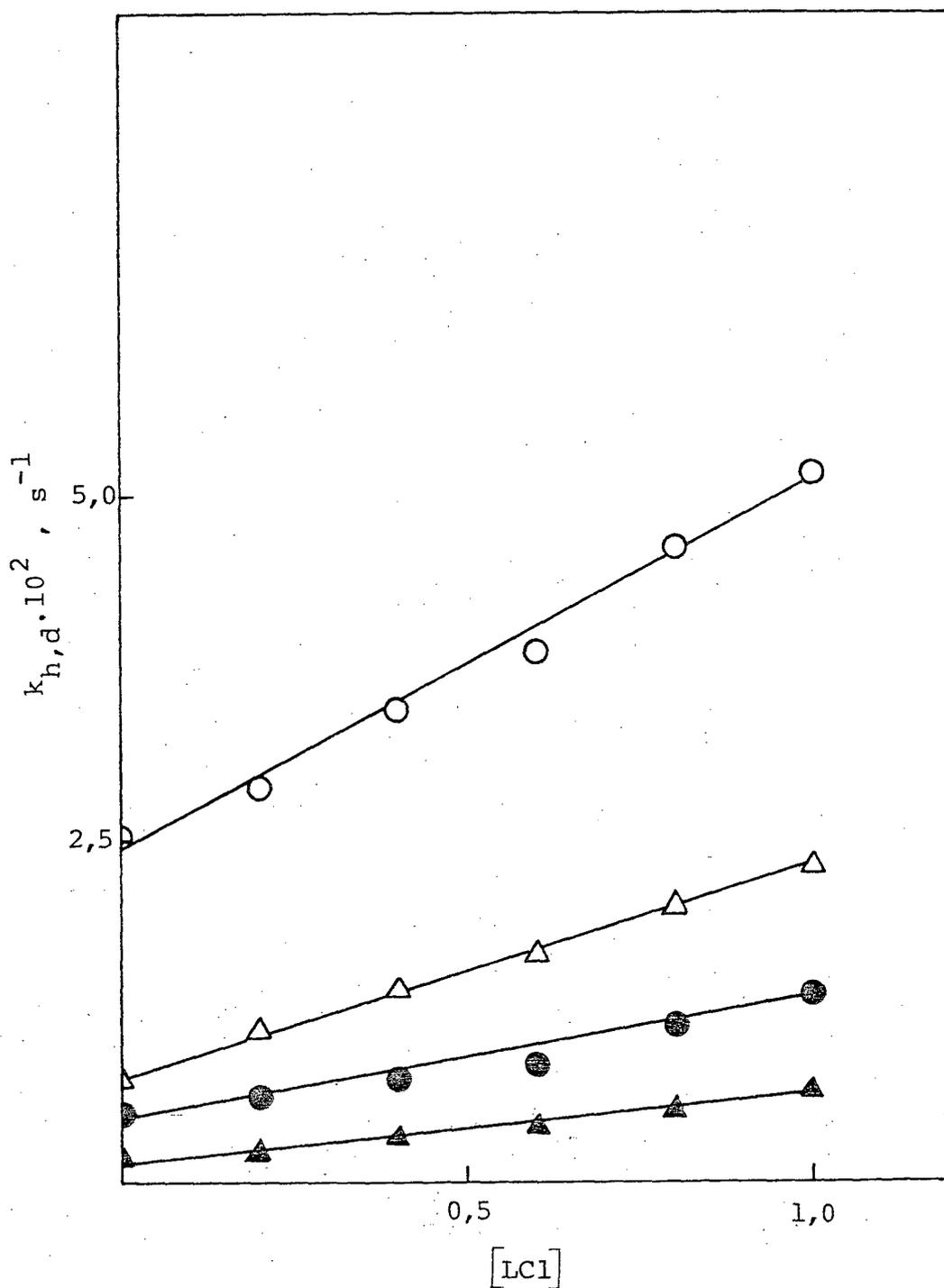


Figura 13 - Constantes de velocidade de hidratação (O) e desidratação (Δ), constantes de velocidade de hidratação (\bullet) e desidratação (\blacktriangle) em DCl de p-ClTCA a diferentes frações molares de D_2O a $25,0 \pm 0,1$ °C.

tabelas IX , X , XI e XII, é possível calcular o valor da constante de catálise ácida específica pelo íon hidrônio. Em todos os casos, a reação é de primeira ordem com relação à concentração de LCl (figuras 12 e 13). Os valores das constantes de segunda ordem para a catálise ácida específica nas reações de hidratação e desidratação de TCA e p-ClTCA foram calculados da dependência de $k_{h,d}^{obs}$ na concentração de LCl segundo a equação (29):

$$k_{h,d}^{obs} = k_{h,d} + k_{h,d}^2 [LCl] \quad (29)$$

e estão contidos na tabela XIII.

Ainda nesta tabela, pode-se observar que os efeitos isotópicos são normais em todos os casos e sendo maiores do que aqueles observados na hidratação de 1,3-dicloroacetona pelo ácido clorídrico $(k_{h(H_2O)}^2 / k_{h(D_2O)}^2) = 1,25)^{35}$.

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 próton ocorre através de um pré-equilíbrio inicial³⁷, concordando com o mecanismo sugerido por Bell e colaboradores³⁵.

As razões das constantes catalíticas (k_h^2/k_d^2) estão incluídas na tabela XIII e mostram um efeito de aproximadamente 1,2 e 3,1 para TCA e p-ClTCA respecti

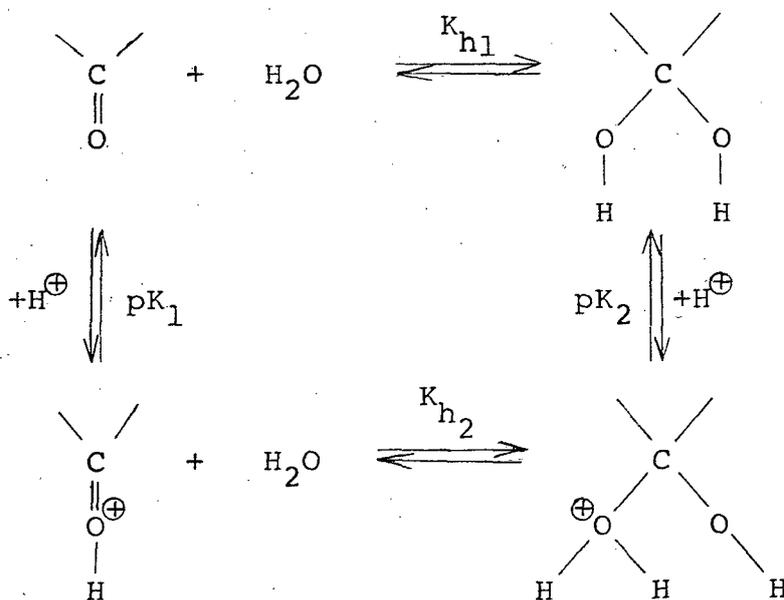
Tabela XIII - Constantes de segunda ordem para a catálise ácida específica, razão entre as constantes catalíticas e efeitos isotópicos nas reações de hidratação e desidratação de TCA e p-ClTCA em presença do catalisador LCl (L=H ou D a 25,0 ± 0,1 °C).

	$k_h^2, M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_d^2, M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_h^2 / k_d^2	$k_h^2(HCl) / k_h^2(DCl)$	$k_d^2(HCl) / k_d^2(DCl)$
TCA	HCl	0,0261	0,02225	1,19	
	DCl	0,0125	0,00986	1,26	2,11
p-ClTCA	HCl	0,0270	0,00862	3,12	
	DCl	0,0154	0,00495	3,11	1,75
					1,74
					2,25

vamente, independentemente de se HCl ou DCl é utilizado como catalisador. Isto sugere que a concentrações altas de ácido, onde $k_{h,d}^2 [LCl] \gg k_{h,d}$, o valor da constante de equilíbrio para a reação de hidratação deve aproximar-se deste valor desde que (equação (30)):

$$K_h = \frac{k_h + k_h^2 [LCl]}{k_d + k_d^2 [LCl]} \quad (30)$$

Estes valores limites de K_h para altas concentrações de ácido, sugerem que alguma outra espécie esteja sendo incluída no equilíbrio em consideração. Se nós consideramos que o efeito isotópico obtido com LCl sugere um mecanismo de pré-associação, uma possibilidade de explicar os resultados experimentais consiste em considerar o seguinte modelo (esquema II):



ESQUEMA II

onde na presença de ácido, as formas protonadas da cetona e do hidrato estariam contribuindo ao equilíbrio de forma significativa.

CAPITULO IV

CONCLUSÃO

Os estudos realizados com as tricloroacetofenonas no presente trabalho, permitem chegar a algumas conclusões que podem servir de base para estudos posteriores com outros derivados das tricloroacetofenonas, bem como para uma necessária complementação deste estudo.

1. Em meio básico, as reações com as tricloroacetofenonas produzem os respectivos ácidos benzóicos e confirma os resultados obtidos dos estudos já realizados³¹. É importante salientar que há necessidade de um estudo da degradação destes compostos a $\text{pH} > 9$, para um estudo mais completo do mecanismo da degradação destes compostos.
2. A degradação destes compostos ocorrem facilmente em meio básico e assim sua utilização como pesticidas não deve representar um perigo maior de contaminação e/ou acumulação, já que os produtos da decomposição podem ser eliminados facilmente.
3. Em meio ácido, estes compostos formam os hidratos correspondentes numa reação reversível, sendo caracterizados pelas constantes de equilíbrio e constantes de velocidade de hidratação e desidratação.
4. O número de prótons que participam do estado de transição, usando a técnica de inventário de prótons, é infinito para a TCA e dois para p-ClTCA e m-NO₂TCA. Os resul-

tados indicam que o substituinte no anel tem importante influência para o número de prótons no estado de transição.

5. Os resultados obtidos no estudo do efeito isotópico, na reação catalisada pelo LiCl , sugerem que a transferência do próton ocorre através de um pré-equilíbrio inicial.

BIBLIOGRAFIA

1. BELL, R. P. The reversible hydration of carbonyl compounds. In: Gold, V., Advances in physical organic chemistry, London, Academic Press, 1966, v.4, p.1-29.
2. BELL, R. P., HIGGINSON, W. C. E. The catalyzed dehydration of acetaldehyde hydrate and the effect of structure on velocity of protlytic reactions, Proc. Roy. Soc. A 197, 141, 1949.
3. BELL, R. P., MILLINTON, F. R. S., PINK, J. M. Kinetics of the reversible hydration of 1,3-dichloroacetone in dioxan and acetonitrile solution, Proc. Roy. Soc. A 303, 1-16, 1968.
- ④ SCHOWEN, K. B. J. Solvent hydrogen isotope effects. In: Gandour R. D., Schowen R. L. Transition states of biochemical processes. New York, Plenum Press, 1978, p. 225-283
- ⑤ MARCH, J. Mechanisms and methods of determining them. In: Advanced organic chemistry. Tokio, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1977, p. 204-207.
6. WIBERG, K. B., The deuterium isotope effect, Chem. Rev. 55, 713, 1955
7. BELL, R. P., Isotope effects in proton-transfer equilibria. In: The proton in chemistry, 2. ed. London, Chapman and Hall, 1973, p. 227.

8. JENCKS, W. P., Isotope effects. In: Catalysis in Chemistry and Enzymology, New York, McGraw-Hill, 1969, p. 243.
9. BIGELEISEN, J., WOLFSBERG, M., Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics, Advan. Chem. Phys., 1, 15, 1958.
10. BIGELEISEN, J., The relative reaction velocities of i isotopic molecules, J. Chem. Phys. 17, 675, 1949.
11. SCHOWEN, R. L., Mechanistic deductions from solvent i isotope effects. In: Progress in Physical Organic Chemistry, 9, p. 275, 1972.
12. WESTHEIMER, F., The magnitude of the primary kinetic isotope effect for compounds of hydrogen and deuterium, Chem. Rev. 61, 265-273, 1961.
13. SCHOWEN, R. L., Isotope effects on enzyme catalyzed reactions, Baltimore, University Park Press, 1977, p. 64-99.
14. THORNTON, E. K., THORNTON, E. R., Origin and interpretation of isotope effects. In: C. J. Collins and Bowman N. S. eds. Isotope effects in chemical reactions, New York, 1970, p. 266-270.
15. BUNTON, C. A., SHINER, V. J., Isotope effects in deuterium oxide solution, J. Am. Chem. Soc. 83, p. 42-47, 1961.

- 16., SWAIN, C. G., BADER, R. F. W., The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect, Tetrahedron, 10, p. 182-199, 1960.
17. SWAIN, C. G., BADER, F. W., THORNTON, E. R., A theoretical interpretation of isotope effects in mixtures of light and heavy water, Tetrahedron, 10, p. 200-211, 1960.
18. LAMER, V. K., CHITTUM, J. P., The conductance of salts and the dissociation constant of acetic acid in deuterium oxide, J. Am. Chem. Soc. 58, 1642-1644, 1936.
19. GROSS, P., WISCHIN, A., On the distribution of picric acid between benzene and mixtures of light and heavy water, Trans. Faraday Soc. 32, 879-883, 1936.
20. GROSS, P., STENEINER, H., SUESS, H., The inversion of cane sugar in mixtures of light and heavy water, Trans. Faraday Soc. 32, 883-889, 1936.
21. BUTLER; J. A. V., HORNEL, J. C., The rates of some acid and base-catalysed reactions and the dissociation constants of weak acids in heavy water, J. Chem. Soc. 1936, 1361-1366, 1936.
22. BUTLER, J. A. V., ORR, W. J. C., The kinetic and thermodynamic activity of protons and deuterium in water-deuterium solutions, J. Chem. Soc. 1937, 330-335, 1937.

23. ROSEN, A. A., Preface. In: R. F. Gould, Organic pesticides in the environment advances in chemistry series, R. F. Gould editor, 1970, p. vii-viii.
24. IPEA. Tecnologia moderna para a agricultura, v. I, Rio de Janeiro, 1973, p. 52.
25. GORING, C. A. I., et alii., Principles of pesticide degradation in soil. In: R. Haque and V. H. Freed, Environmental dynamics of pesticides, New York, Plenum Press, 1975, p. 135-172.
26. CROSBY, D. G., LI. M., Herbicide photodecomposition, In: Kearney P. C. and Kaufman D. D., Degradation of Herbicides, New York, 1969, p. 321.
27. SKUJINS, J. J. Enzymes in soil. In: McClaren, A. D., Peterson, G. H., Soil Biochemistry, New York, 1967, p. 371.
28. KALTWASSER, H., KOCHMANN, W. et alii., Halogenated acetophenone herbicides and depholiantes, Ger (East), 71, 245, 1970.
29. TIWARI, S. S., TRIPATHI, B. N., New insecticides, Current Sci. (India) 26, 397, 1957.
30. PROVERBS, M. D., MORRISON, F. O., Relative insecticidal activities of DDT and related organic molecules, Can. J. Research, 25D, 12, 1947.
31. VIANNA, J. F., Hidratação e decomposição da w,w,w-tricloroacetofenona e da w,w-dicloroacetofenona. Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 1982.

32. SILVA, M. B., Reação de hidratação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona. Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 1983.
33. UIEARA, M., Reações de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 1983.
34. JOHNSON, C. D., The Hammett equation, London, Cambridge University Press. p.23, 1973.
35. 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, p. 35-55, 1971.
36. EL SEOUD, O. A., SILVA, M.J., Kinetics of the reversible hydration of 1,3-dichloroacetone catalysed by aerosol-OT-solubilized acids and bases in carbon tetrachloride. J. C. S. Perkin II, p. 127-133, 1980.
37. BUNTON, C. A., SHINER, V. J. Jr., Isotope effects in deuterium oxide solution. Part III. Reactions involving primary effects. J. Am. Chem. Soc. 83, 3214-3220, 1961.