

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ANÁLISE DA SELETIVIDADE NA CLORAÇÃO DE BUTANONA
PARA OBTENÇÃO DE ACETOÍNA

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

ÉLVIO PREVEDELLO

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL

30 DE JULHO DE 1987

ANÁLISE DA SELETIVIDADE NA CLORAÇÃO DE BUTANONA
PARA OBTENÇÃO DE ACETOÍNA

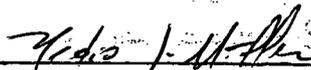
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

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



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Dr.

ORIENTADOR



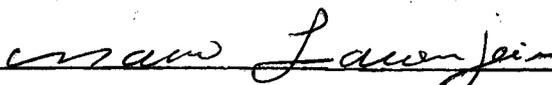
PROF. HÉLIO JOSÉ MÜLLER, Dr.

COORDENADOR

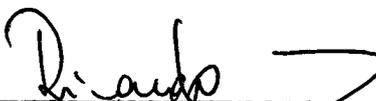
BANCA EXAMINADORA:



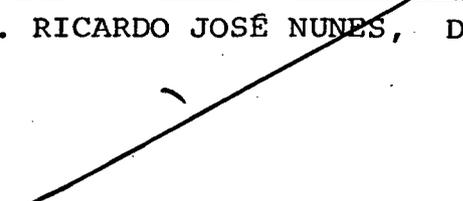
PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Dr.



PROF. MAURO SESAR MARGHETTI LARANJEIRA, Dr.



PROF. RICARDO JOSÉ NUNES, Dr.



Agradeço a todos aqueles que de uma forma ou de outra me auxiliaram neste trabalho. Em especial, ao Dr. Rosendo Augusto Yunes, pela sua orientação segura e amiga, características estas peculiares à sua reconhecida probidade profissional.

R E S U M O

Foi estudada a cloração de butanona em diferentes solventes e em presença de diferentes catalisadores com o objetivo de se obter uma informação sobre as causas da orientação do cloro nas posições 3 e 1, procurando conseguir condições adequadas para uma cloração seletiva na posição 3 como via de síntese para Acetoína.

A cloração de butanona em metanol, i-propanol e t-butanol demonstrou que: i) a cloração se realiza sobre o enol-éter ou o enol segundo o álcool seja metanol ou t-butanol, ii) que a orientação do cloro depende de fatores estéricos.

A cloração realizada em solventes de natureza muito diferentes como tetracloreto de carbono, dissulfeto de carbono, benzeno e ácido acético dá sempre uma relação de produtos 3:1 de 1,5.

Este mesmo comportamento foi observado na cloração de butanona em água na presença de diferentes catalisadores com ácido clorídrico (3 e 6M), trietilamina (0,25M) trimetilamina (0,25 e 2M), $AlCl_3$ (0,1M) e ácido oxálico (2M).

Isto leva a sugerir que a etapa de halogenação é rápida e que a enolização seria a etapa determinante da velocidade. O fato de se obter em condições muito diferentes, fundamentalmente catalisadores ácidos e básicos, uma relação muito aproximadamente igual de 1,5 para compostos 3 e 1, parece indicar que a reação estaria governada pelo equilíbrio ou perto do equilíbrio de formação dos enóis.

Finalmente a cloração em água na presença de car

bonatos e acetato, dá nos primeiros 15' de reação 100% de 3-cloro-2-butanona. Este fato pode ser explicado somente considerando que neste caso a etapa determinante da velocidade é a halogenação do enol. Isto poderia ser explicado por duas causas: i) a baixa concentração de cloro em razão dos equilíbrios de formação de ácido hipohalogenado e o ânion Cl_2^- nestas condições; ii) por provável formação de um complexo de transferência de carga do cloro com carbonatos e acetatos.

A B S T R A C T

Butanone chlorination in different solvents and in the presence of different catalysts was studied, to the purpose of obtaining information on the causes of chlorine orientation in positions 3 and 1, seeking to obtain adequate conditions for a selective chlorination in position 3 as a way of synthesis for acetoin.

Butanone chlorination in methanol, i-propanol and t-butanol showed that: 1) chlorination is realized upon enol-ether or enol, depending on the alcohol being methanol or t-butanol; 2) chlorine orientation depends on steric effects.

Chlorination performed in solvents of very different nature, such as carbon tetrachloride, carbon disulfide, benzene and acetic acid, yields always a relation of 1,5 on 3:1 products.

The same behavior was observed on butanone chlorination in water in the presence of different catalysts such as hydrochloric acid (3 and 6M), triethylamine (0,25M) trimethylamine (0,25 and 2M), AlCl₃ (0,1M) and oxalic acid (2M).

This suggests a fast halogenation step and that the enolization would be the rate determining step. The fact of obtaining, under very different conditions, fundamentally acid and basic catalysts, a very closely equal relation of 1,5 for compounds 3 and 1, suggest that the reaction would be governed by the equilibrium, or near equilibrium, of enol formation.

Finally, chlorination in the presence of carbonates and acetates yields, in the first 15' of reaction, 100% 3-chlorine-2-butanone. Such fact can be explained only if we consider that in this case the rate determining step is enol halogenation. This can be explained through 2 reasons: 1) Low chlorine concentration due to formation of hypohalogenated acid and Cl_2^- anion under such conditions; 2) possible formation of a charge transference complex between chlorine and carbonates or acetates.

S U M Á R I O

1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Objetivos do Trabalho	01
1.2 - Importância do Tema em Estudo	01
1.3 - Apêndice	05
2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	06
3 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	13
4 - PARTE EXPERIMENTAL	
4.1 - Equipamentos	22
4.2 - Reagentes	22
4.3 - Cloração de Butanona em Álcoois	23
4.4 - Cloração de Butanona em CCl_4	26
4.5 - Cloração de Butanona em Benzeno	26
4.6 - Cloração de Butanona em Dissulfeto de Carbono .	33
4.7 - Cloração de Butanona em Ácido Acético em presen ça de Acetato de Sódio	33
4.8 - Cloração de Butanona em Água	33
4.9 - Fracionamento da Butanona Clorada por Destila- ção por Arraste de Vapor	38

4.10 - Hidrólise da 3-cloro-2-butanona	46
4.11 - Cloração de 3-cloro-2-butanona em Metanol e Água	46
4.12 - Cloração de 3-cloro-2-butanona em Diclorometano e tetracloreto de carbono	49
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 - Resultados	52
5.2 - Discussão	87
5.2.1 - Cloração em Álcoois	94
5.2.2 - Cloração em Tetracloreto de Carbono ..	98
5.2.3 - Cloração em Benzeno	99
5.2.4 - Cloração em Dissulfeto de Carbono	99
5.2.5 - Cloração em Água	99
5.3 - Conclusões	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Comparação da orientação de bromação de cetonas em tetracloreto de carbono e metanol	07
TABELA II	- Produtos da cloração de cetonas	08
TABELA III	- Proporção de forma cetônica e enólica para diferentes cetonas.....	15
TABELA IV	- Velocidades relativas de deuteração por bases	18
TABELA V	- Velocidades relativas de cetonas catalisadas por ácidos. Em D ₂ O-Dioxano em DCI como catalisador	21
TABELA VI	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles) a 40°C em função do tempo da reação (300ml de metanol + 75ml de butanona)	53
TABELA VII	- Produtos de cloração de butanona (0,83 moles) em 1-propanol 25°C em função do tempo da reação (300ml de 1-propanol + 75ml de butanona).....	54

TABELA VIII	- Produtos da Cloração da butanona (0,83 moles), em i-propanol a 35°C em função do tempo da reação (300 ml de i-propanol + 75 ml de butanona) ..	55
TABELA IX	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em t-butanol a 35°C em função do tempo da reação (300 ml de t-butanol + 75ml de butanona).....	56
TABELA X	- Produtos de cloração de butanona (0,72 moles) a 25°C em função do tempo da reação (300ml CCl ₄ + 6,5ml de butanona).....	57
TABELA XI	- Produtos da cloração de butanona (0,144 moles) a 25°C em função do tempo da reação (300ml CCl ₄ + 13ml de butanona)	58
TABELA XII	- Produtos de cloração de butanona (0,666 moles), em tetracloreto de carbono a 25°C em função do tempo da reação (300ml CCl ₄ + 60ml de butanona)	59
TABELA XIII	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles) a 40°C em função do tempo da reação (300ml CCl ₄ + 75ml de butanona)	60

TABELA XIV	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em CCl_4 em presença de ácido oxálico (0,25M) em função do tempo da reação (300ml CCl_4 + 75ml de butanona)	61
TABELA XV	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em CCl_4 e em presença de trimetilamina (0,25M), a 25°C em função do tempo da reação (300ml de CCl_4 + 75ml de butanona)	62
TABELA XVI	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles) em benzeno, a 25°C em função do tempo da reação (300ml de benzeno + 75ml de butanona)	63
TABELA XVII	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em dissulfeto de carbono, a 25°C em função do tempo da reação (300ml de CS_2 + 75ml de butanona) .	64
TABELA XVIII	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H_2O , a 30°C, em função do tempo da reação (300ml de H_2O + 75ml de butanona).....	65

TABELA XIX	- Produtos de cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O, e em presença de HCl (3M), a 35°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml butanona)	66
TABELA XX	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de HCl (6M), a 35°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	67
TABELA XXI	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de AlCl ₃ (0,1M), a 30°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	68
TABELA XXII	- Produtos de cloração de butanona (0,83 moles) em H ₂ O e em presença de (COOH) ₂ · 2H ₂ O (1M), a 28°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	69
TABELA XXIII	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de (C ₂ H ₅) ₃ N (0,25M), a 30°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona).....	70

TABELA XXIV	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de (CH ₃) ₃ N (0,25M), a 25°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	71
TABELA XXV	- Produtos de cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de (CH ₃) ₃ N (2M), a 35°C em função do tempo da reação de (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	72
TABELA XXVI	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de CaCO ₃ (0,1M), a 25°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	73
TABELA XXVII	- Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H ₂ O e em presença de CaCO ₃ (0,4M), 25°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 75ml de butanona)	74
TABELA XXVIII	- Produtos da cloração de butanona (0,55 moles), em H ₂ O e em presença de CaCO ₃ (0,4M), ph inicial 9,27 a 55°C em função do tempo da reação (300ml de H ₂ O + 40ml de butanona)	75

- TABELA XXIX - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H₂O, a 4-6°C em função do tempo da reação (300ml de H₂O + 75ml de butanona) 76
- TABELA XXX - Produtos da cloração de butanona (0,55 moles), em H₂O e em presença de NaCO₃ (0,29M), pH inicial 11,40 a 25°C em função do tempo da reação (300ml de H₂O + 40ml de butanona)..... 77
- TABELA XXXI - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H₂O e em presença de CH₃CO₂Na.3H₂O (0,2M), a 20°C em função do tempo da reação (300ml de H₂O + 75ml de butanona) 78
- TABELA XXXII - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H₂O e em presença de CH₃Na.3H₂O (0,06M), CH₃CO₂H (0,09M), pH inicial 4,32 a 25°C em função do tempo da reação (300ml de H₂O + 75ml de butanona)..... 79
- TABELA XXXIII A - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H₂O e em presença de CaCO₃ (0,4M), a 25°C em função do tempo da reação, 4 horas (300ml de H₂O + 75ml de butanona) 80

- TABELA XXXIII B - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em H₂O e em presença de CaCO₃ (0,4M), a 25°C em função do tempo da reação, 4 horas (300ml de H₂O + 75ml de butanona) 81
- TABELA XXXIV - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), e em presença de CaCO₃ (0,4M) inicial, adicionando mais (0,4M) após 4 horas, pH inicial 9,28 a 25°C em função do tempo da reação (300ml de H₂O + 75ml de butanona)..... 82
- TABELA XXXV - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em ácido acético, a 25°C em função do tempo da reação (300ml de CH₃CO₂H + 75ml de butanona)..... 83
- TABELA XXXVI - Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em ácido acético e em presença de acetato de sódio (0,63), a 25°C em função do tempo da reação (300ml de ácido acético + 75ml de butanona)..... 84
- TABELA XXXVII - Produtos da cloração de 3-cloro-2-butanona (4,5ml) em metanol (100ml), a 25°C em função do tempo da reação..... 85

TABELA XXXVIII	- Produtos da cloração de 3-cloro-2-butona (4,5 ml), em tetracloreto de carbono (100 ml) a 25°C em função do tempo da reação	86
TABELA XXXIX	- Cloração e bromação de cetonas dissimétricas em tetracloreto de carbono	89
TABELA XL	- Bromação e cloração em acetilciclohexona em tetracloreto de carbono	91
TABELA XLI	- Bromação e cloração em cetonas não simétricas em tetracloreto de carbono. Influência dos hidrácidos correspondentes	92
TABELA XLII	- Influência da concentração de cloro e bromo sobre a cloração de cetonas não simétricas em tetracloreto de carbono.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Aparelho utilizado nas clorações desenvolvidas no presente trabalho	24
FIGURA 2	- Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em metanol (300ml de metanol + 75ml de butanona)	27
FIGURA 3	- Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em metanol (300ml de metanol + 75ml de butanona)	28
FIGURA 4	- Cromatograma da amostra aos 75' da cloração de butanona em 1-propanol (300ml de 1-propa nol + 75ml de butanona)	29
FIGURA 5	- Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em 1-propanol (300ml de 1-propa nol + 75ml de butanona)	30
FIGURA 6	- Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em tetracloreto de carbono (300ml de CCl_4 + 75ml de butanona).....	31
FIGURA 7	- Cromatograma da amostra aos 75' da cloração de butanona em tetracloreto de carbono (300ml de CCl_4 + 75ml de butanona)	32

- FIGURA 8 - Cromatograma da amostra aos 45' da cloração de butanona em benzeno (300ml de benzeno + 75ml de butanona) 34
- FIGURA 9 - Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em benzeno (300ml de benzeno + 75ml de butanona) 35
- FIGURA 10 - Cromatograma de amostra aos 60' da cloração de butanona em dissulfeto de carbono (300ml de CS₂ + 75ml de butanona) 36
- FIGURA 11 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em dissulfeto de carbono (300ml de CS₂ + 75ml de butanona)..... 37
- FIGURA 12 - Cromatograma da amostra aos 15' da cloração de butanona em água na presença de carbonato de cálcio (300ml de água + 75ml de butanona) 39
- FIGURA 13 - Cromatograma da amostra às 4 horas da cloração da butanona em água na presença de carbonato de cálcio (300ml de água + 75ml de butanona)..... 40
- FIGURA 14 - Cromatograma da amostra às 5 horas da cloração de butanona em água na presença de carbonato de cálcio (300ml de água + 75ml de butanona)..... 41

- FIGURA 15 - Cromatograma da amostra aos 45' da cloração de butanona em água na presença de carbonato de sódio (300ml de água + 75ml de butanona)... 42
- FIGURA 16 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em água na presença de carbonato de sódio (300ml de água + 75ml de butanona)... 43
- FIGURA 17 - Cromatograma da amostra aos 75' da cloração de butanona em água na presença de ácido oxálico (300ml de água + 75ml de butanona)..... 44
- FIGURA 18 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em água na presença de ácido oxálico (300ml de água + 75ml de butanona)..... 45
- FIGURA 19 - Cromatograma da amostra aos 30' da cloração de 3-cloro-2-butanona em metanol (100ml de metanol + 4,5ml de 3-cloro-2-butanona)..... 47
- FIGURA 20 - Cromatograma da amostra aos 240' da cloração de 3-cloro-2-butanona em metanol (100ml de metanol + 4,5ml de 3-cloro-2-butanona)..... 48
- FIGURA 21 - Cromatograma da amostra aos 30' da cloração de 3-cloro-2-butanona e tetracloreto de carbono (100ml de CCl_4 + 4,5ml de 3-cloro-2-butanona)..... 50

FIGURA 22 - Cromatograma da amostra aos 240' da cloração de 3-cloro-2-butanona e tetracloreto de carbono (100ml de CCl_4 + 4,5ml de 3-cloro-2-butanona) 51

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem o objetivo de aprofundar o conhecimento da cloração de butanona baseado nos estudos de:

1 - Cloração de butanona em diferentes solventes:

(CCl_4 , MeOH, H_2O , CS_2 , C_6H_6 , CH_3COOH , i-propanol, 1-propanol, t-butanol).

2 - Cloração de butanona em diversos solventes na presença de ácidos e bases.

3 - Determinação de produtos clorados em função do tempo da reação, e obtenção da maior proporção de 3-cloro-2-butanona em diferentes temperaturas.

4 - Obtenção da cloração mais específica possível na posição 3 da butanona.

5 - Separação de 3-cloro-2-butanona na mistura da reação.

6 - Hidrólise alcalina de 3-cloro-2-butanona para obtenção da Acetoína.

1.2 - IMPORTÂNCIA DO TEMA EM ESTUDO

A cloração da butanona, além do interesse industrial, como matéria produtora de matérias-primas e insumos, apresenta relevantes aspectos científicos em alguns casos.

O processo de cloração desenvolveu-se em ambientes caracterizados como solventes, sendo um dos menos usuais a água.

Historicamente, as aplicações da cloração, devido aos efeitos fisiológicos do cloro, foram destinados à indústria da guerra. Ainda na década de 50, quando o esforço atômico nuclear exigia grandes investimentos e o domínio de uma tecnologia de ponta, cujas bases teóricas não estavam devidamente explicitadas, as ações bélicas convencionais, também, não canalizavam os recursos necessários das grandes potências.

Com uma visão estrutural dicotômica (ocidente e oriente), a conjuntura mundial encaminhava-se para o desenvolvimento da guerra ideológica. O desdobramento óbvio da dinâmica política de então, conduziu principalmente a guerra química bacteriológica. Nestas contingências tecnológicas desenvolveram-se as contribuições teóricas que apresentavam avanços em diversos campos da ciência, especificamente na química.

Técnicas de alto grau de complexibilidade, tais como a investigação da estrutura da matéria, por intermédio de feixes eletrônicos e de nêutrons, desvelaram ao homem, a validade das doutrinas de Plank, Eisemberg e outras sobre a química quântica.

Altamente significativo é o fato de que, mesmo com o progresso da ciência, a corrida armamentista permanece, e para tal necessita incrementar os índices de sofisticação operacional e de equipamentos, que são usados nas investigações de guerra.

Observa-se que experimentos com equipamentos simples, porém, de alta precisão, buscando aplicações fora da área de influência da indústria armamentista, tiveram seus financiamentos reduzidos e a própria comunidade científica passou a entendê-los como senão inúteis-desnecessários.

A conotação política é evidente. Se a sofisticação tecnológica gera a pesquisa de ponta, ela mesma gera sofisticação tecnológica. Esta espiral introspectiva da ciência fortalece as relações internacionais de dominação, aprofundando as desigualdades econômicas entre países ricos e pobres.

O corte epistemológico provocado pela castração de determinadas pesquisas "convencionais", encaminha a um aprofundamento na dominação cultural, impondo aos países periféricos, usos, juízos e costumes exógenos.

As universidades dos países pobres, arcam com os ônus dos recursos humanos, econômicos e financeiros nas pesquisas de ponta, sem poderem sequer, repetir satisfatoriamente, os experimentos realizados nos grandes centros.

Romper com a filosofia da miséria (intelectual), é obrigação do pesquisador que, enquanto agente e produto de transformação da sociedade, não se alienou pela artificial divisão do trabalho.

Um dos métodos para contribuir, neste rompimento necessário, é centrar as pesquisas em problemas reais, coerentes com o nosso grau de desenvolvimento social e que possam contribuir teoricamente.

Nosso trabalho tem por eixo central obter um produto específico da cloração de butanona: 3-cloro-2-butanona. A butanona é um derivado do petróleo que, quando clorado, pode resultar em: 1-cloro-2-butanona, 3-cloro-2-butanona e outros produtos.

O interesse na teoria da cloração resulta do potencial industrial, especificamente para produzir 3-cloro-2-butanona.

Se historicamente as técnicas da cloração foram desenvolvidas para a produção de gás lacrimogêneo, de efeito moral, a cloração também pode conduzir ao 3-hidroxi-2-butanona que é conhecido também como Acetoína.

Citamos como de fundamental importância os seguintes aspectos relacionados com a Acetoína:

1 - A Acetoína, está presente nas reações metabólicas de organismos vivos;

2 - Atualmente, desempenha preponderante papel na indústria de alimentos [1];

3 - Em síntese a Acetoína contribui no aroma e sabor da cerveja [2], também é importante na produção da manteiga, queijo e outros produtos originários da fermentação do leite [3];

4 - Acetoína (3-hidróxi-2-butanona) é um metabólito. Embora conhecido como produto de fermentações microbológicas é também produzido por sistemas enzimáticos de animais e plantas [4];

5 - Porém, mais que isto, deve ser utilizada e produzida para melhorar a alimentação de milhões de brasileiros, tendo em vista que a alimentação digna e saborosa é um direito de todos.

1.3 - APÊNDICE

Em um país pobre, com problemas de alimentação básica, qualquer contribuição técnica, por ínfima que seja, em tal setor, é importante e reveste-se de um cunho sócio-político.

Creemos ser função da universidade e de seus pesquisadores tentarem fornecer métodos e tecnologias de eficiência de alto e de baixo custo, que venham a contribuir na solução dos graves problemas sociais.

2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Gaudry e Marquet [5], em estudos realizados, concluíram que a bromação de cetonas dissimétricas em meio alcalino se realizam no carbono-menos substituído, fornecendo fundamentalmente, uma série de produtos polibromados.

Quando se efetua uma mudança de meio da bromação de básico para ácido, o processo se realiza, então, sobre o carbono - mais substituído.

A orientação da bromação altera-se, segundo observações dos autores, quando trabalha-se com CCl_4 ou com o metanol.

Os resultados publicados, apresentando comparações de orientação da bromação, podem ser resumidos na Tabela (I).

Gallucci e Going [6], realizaram a cloração da acetona, butanona, 3-metil-2-butanona ou 4-heptanona em metanol, com 1 ou 2 equivalentes de cloro adicionados lentamente por borbulho, com pressão normal e temperatura variando $T_1=20^\circ\text{C}$ até $T_2=50^\circ\text{C}$, observaram que com 1 equivalente de cloro, há formação preponderante de monocloroacetona e seus dimetilcetais, ao passo que com o uso de 2 equivalentes de cloro, observa-se a formação de dicloroacetona e seus respectivos cetais. Os resultados podem ser visualizados na Tabela (II).

A conclusão que podemos formular quando da orientação da cloração, é de que o efeito do metanol é, efetivamente substancial.

Alguns casos apresentam alta seletividade, fenômeno que não ocorre em casos clássicos como o do tetracloreto de

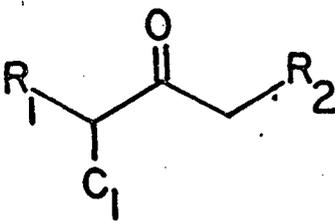
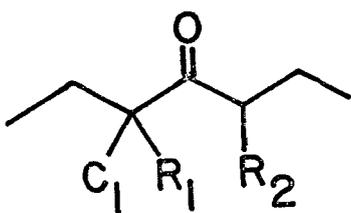
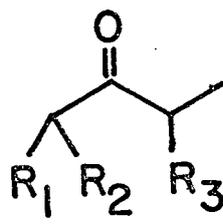
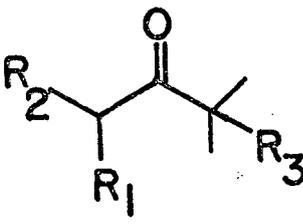
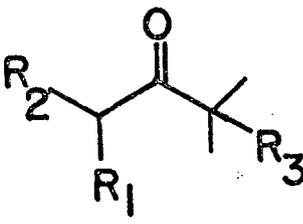
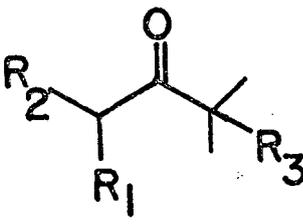
TABELA I

Comparação da orientação da bromação de cetonas em CCl_4 ou MeOH .

CETONAS	SOLVENTES	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{O} \end{array}$
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}-\text{CH}_3$	CCl_4	40	60	23
	CH_3OH	100	0	0
$(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	CCl_4	10	90	16
	CH_3OH	95	5	0
$\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}-\text{CH}_3$	CCl_4	0	100	10
	CH_3OH	85	15	4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	CCl_4	13	87	13
	CH_3OH	70	30	3
$\text{PHCH}_2\text{COCH}_3$	CCl_4	0	100	20
	CH_3OH	40	60	5

TABELA II

Produtos da cloração de cetonas em MeOH e CCl₄

		R ₁ =Cl	R ₂ =H	R ₂ =Cl	R ₁ =H
	MeOH	-	(40)	-	(60)
	CCl ₄	67	-	33	-
		R ₁ =Cl	R ₂ =H	R ₂ =Cl	R ₁ =H
	MeOH	7	(-)	44	(49)
	CCl ₄	41	-	59	-
		R ₂ R ₃ =H	R ₁ =Cl	R ₁ R ₂ =H	R ₃ =Cl
	MeOH	25	(30)	32	(13)
	CCl ₄	22	-	78	-
		R ₁ R ₂ =H	R ₃ =H	R ₂ R ₃ =Cl	R ₁ =H
	MeOH	16	(3)	22	(59)
	CCl ₄	13	-	87	-
		R ₁ R ₂ =H	R ₃ =Cl	R ₂ R ₃ =H	R ₁ =Cl
	MeOH	8	(-)	92	(-)
	CCl ₄	53	-	47	-
		R ₁ R ₂ =Cl	R ₃ =H	R ₂ R ₃ =Cl	R ₁ =H
	MeOH	46	(31)	10	(13)
	CCl ₄	12	-	88	-

carbono. Em outros casos o efeito do metanol é uma mudança na posição de ataque.

Enfim, os indícios apresentados pela pesquisa de Gallucci e Going [6], apontam para que exista uma dependência entre a dimensão do efeito do metanol sobre a distribuição dos produtos e a estrutura da cetona. Tal dependência é bastante acentuada.

A especificidade da alfa-cloração das cetonas pode ser visualizada segundo o esquema (I). No caso da cloração de butanona considera-se que, a 1,3-dicloro é formada a partir de 3-cloro-2-butanona. Os efeitos, do solvente, exigem uma análise mais rigorosa, portanto, a cloração da cetona foi estudada com maiores detalhes.

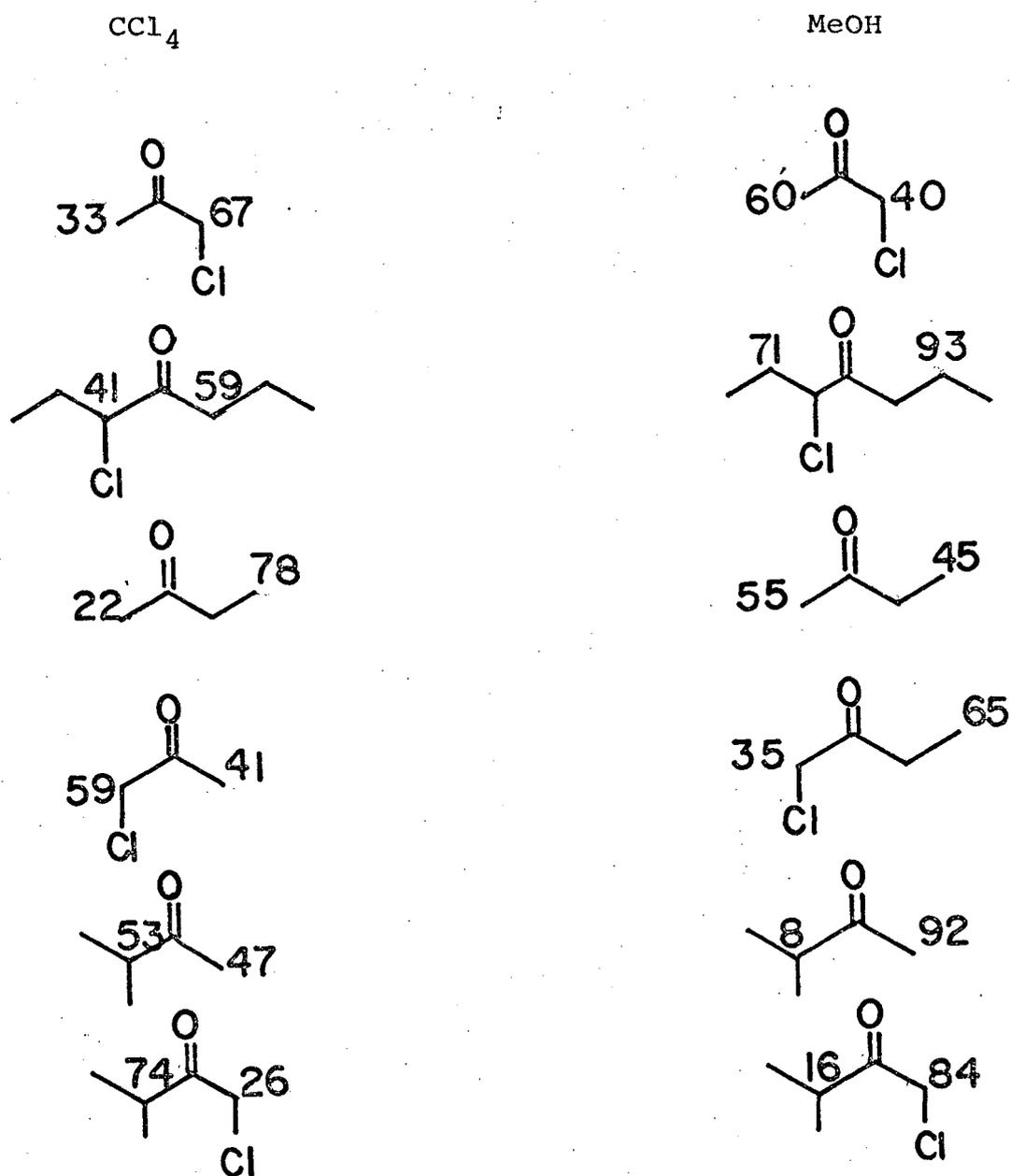
Alguns resultados obtidos pelos citados autores [6], podem ser descritos como:

a) Não há dependência entre a distribuição de produtos e a cloração quando a temperatura varia entre os limites $T_1=10^\circ\text{C}$ e $T_2=50^\circ\text{C}$. Depois da cloração, a distribuição de produtos permanece constante, mesmo que a mistura seja aquecida a refluxo, ou mesmo permanecendo na temperatura ambiente por diversas horas.

b) Quando se mantém a temperatura fixa 0°C , a cloração de cetona em metanol se torna bastante lenta.

c) Quando a adição de 1 equivalente de cloro à cetona em metanol, o produto com formação preponderante é a cloroacetona dimetilacetal. São observadas em menor proporção dicloroacetona e dimetilacetais.

ESQUEMA I

Região específica da Cloração de Cetonas em MeOH e CCl_4 

d) A utilização de recursos químicos, tais como a adição de Cl_2H ou ClO_4H , ou ainda, de processos físicos como uma breve radiação através de lâmpadas, agem no sentido de diminuir o tempo de indução do início da reação, porém tais artifícios não afetam a distribuição final dos produtos.

e) Quando são adicionados frações de iodo na reação, a distribuição final dos produtos não se altera.

f) Em metanol anidro, a cloração da cetona, fornece uma mistura de 1,3 e 1,1-dicloroacetona dimetilacetal, apresentando a relação 60:40. A adição de uma pequena quantidade de água no início da cloração teve pouco efeito sobre a razão de dicloroacetais, no entanto dicloroacetonas foram observadas na mistura.

g) Na cloração, a troca de cetona como reagente para o 2,2-dimetoxipropanol em metanol, apresenta resultados similares.

h) Dicloroacetais e dicloroacetonas são produzidos por intermédio da cloração de cloroacetona em metanol. A razão de 1,1 a 1,3-dicloro produtos é muito similar à adição de 2 equivalentes de cloro à acetona em metanol.

i) A mudança do meio pode alterar a distribuição de produtos finais. A cloração em ácido acético ou tetracloreto de carbono - em substituição ao metanol, fornece uma relação de 67:33 de 1,1 a 1,3 - dicloroacetonas, observando-se, ainda, menores quantidades de outros produtos.

j) A substituição de metanol pelo etanol fornece resultados similares aos originais.

l) A bromação de cetona em metanol é uma reação que se mostra mais lenta. A razão de 1,1 a 1,3 foi de 32:68. Após 24 horas do início da reação os produtos finais são, em sua grande maioria, dibromoacetais e a razão de 1,1 a 1,3 - produtos é 26:74.

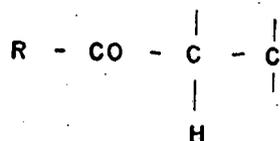
m) A cloração de cetona em solução básica de metanol - água com 2 equivalentes de cloro produz 1,1 - dicloroacetona.

Quando a cloração é feita em metanol - DMF (Dimetilformamida), observa-se como resultado uma mistura de 1,1-dicloro, representando 55% do total, com pequenas quantidades de 1,1,1 - tricloroacetona (5%) e uma mistura de 1,1 e 1,3-dicloro acetoadimetilacetal (18% e 22%).

A cloração da cetona em DMF (dimetilformamida) fornece 1,1 - dicloroacetona, e pequenas quantidades de 1,1,1 - tricloroacetona.

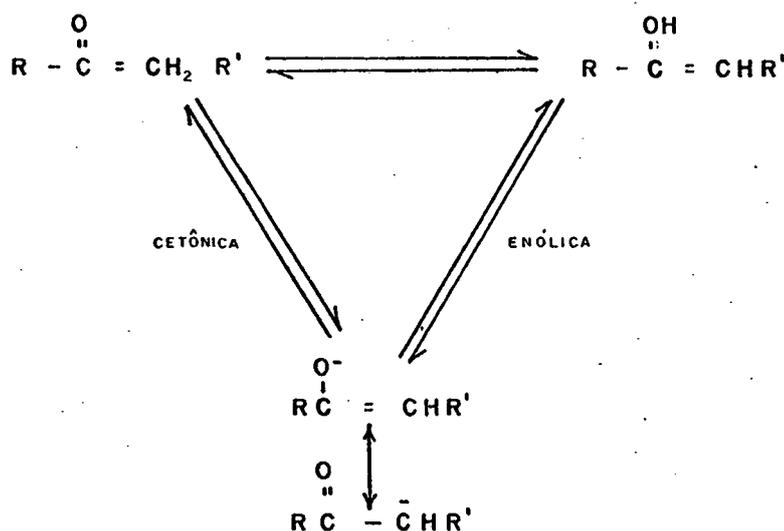
3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Uma característica importante dos compostos carbonílicos é a acidez incomum dos hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes ao grupo carbonila (alfa-hidrogênios):



O motivo pelo qual tais hidrogênios apresentam um caráter ácido, é que durante a formação do ânion, o mesmo é estabilizado por ressonância. Este ânion produzido a partir de compostos carbonílicos denomina-se enolato [7].

O enolado é a base conjugada das formas cetônica e enólica dos compostos carbonílicos.



As formas cetônica e enólica são isômeros de um tipo especial, são facilmente interconvertidos por traços de ácidos e bases, e se denominam tautômeros, sendo portanto, o processo de interconversão denominado tautomerismo.

Em compostos, como acetona, a quantidade de enol existente no equilíbrio é percentualmente, muito pequena, basta para isto verificar que, em acetona seu índice é inferior a 1%.

Existem indícios de que a maior estabilidade da forma cetônica está relacionada com a maior força na dupla ligação.

$C - O$ (87 Kcal/mol), do que existe na dupla ligação.

$C = C$ (60 Kcal/mol).

Compostos beta-dicarbonílicos (dois grupos carbonila separados por um carbono saturado), como a 2,4-pentanodiona, existem na forma enólica em 70% [8].

Na Tabela (III), indicamos alguns valores para diferentes cetonas.

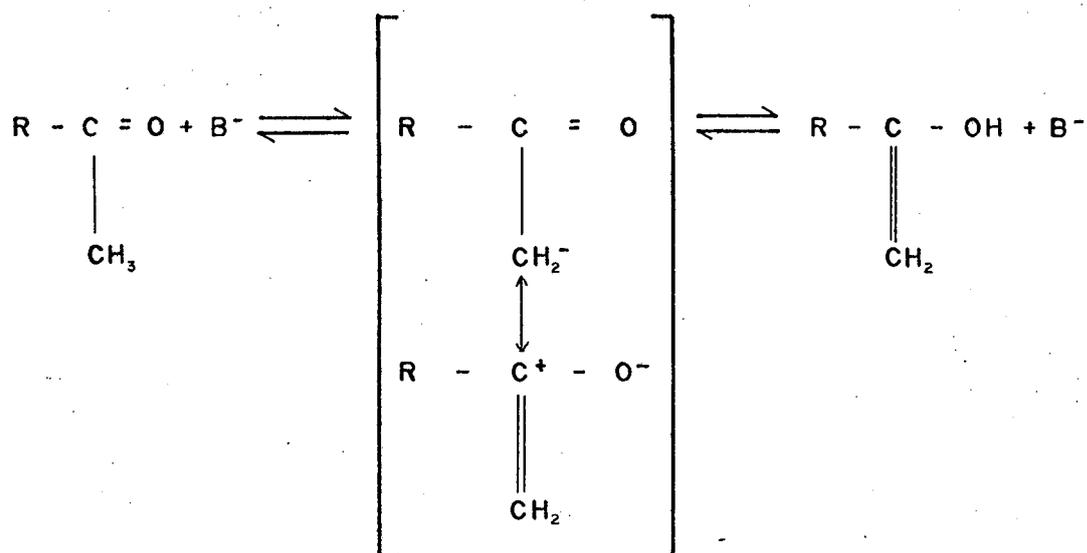
Os tautômeros podem interconverter por catálise ácida ou básica.

O mecanismo da catálise básica é:

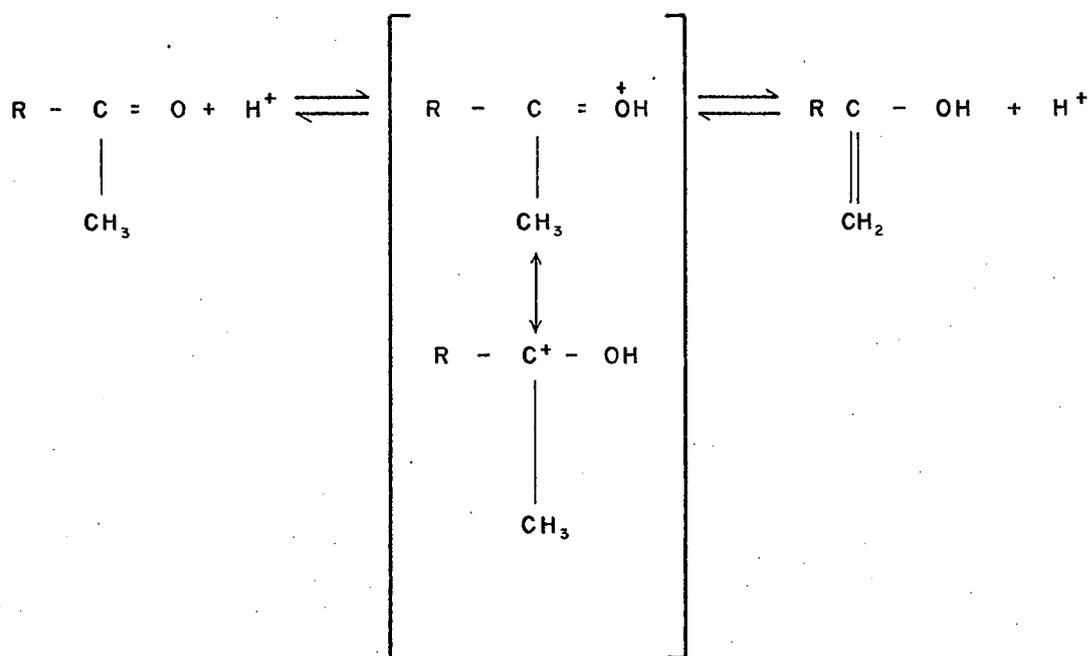
TABELA III

Proporção de forma cetônica e enólica para diferentes cetonas [12].

FORMA CETÔNICA	FORMA ENÓLICA	ENOL %
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{OEt}$	0
CH_3COCH_3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	0,00015
$\text{EtO-CO-CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	$\text{EtOCOCH}=\text{C}(\text{OH})\text{OEt}$	0,1
$\text{CH}_3-\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCO}_2\text{Et}$	7,5
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHOCOCH}_3$	76
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{COCH}_2\text{C})\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})=\text{CHOCH}_3$	90

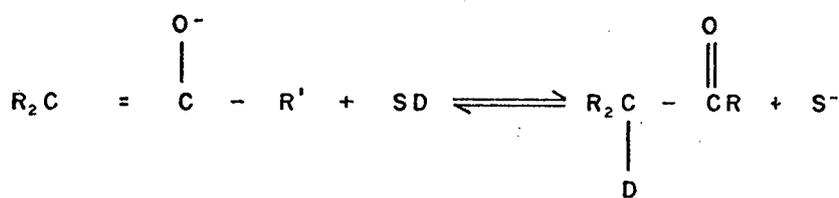
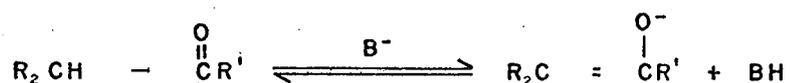


Na catálise ácida, existe a protonação do oxigênio do grupo carbonila, ou do carbono quando há predominância da forma enólica:



A importância do estudo da velocidade de protonação dos compostos carbonílicos reside no fato de que as mesmas (velocidades) definem a relação entre o controle termodinâmico e cinético.

Estas velocidades podem ser medidas por intercâmbio isotópico, usando deutério ou trítio, segundo o esquema que segue:



Outra técnica usada é pela medida da velocidade de halogenação de compostos carbonílicos [9].

Estudos de velocidades relativas de deuteração catalisada por bases, apresentam os seguintes resultados em cetonas, conforme demonstra a Tabela (IV).

A tabela registra os valores de velocidade relativa de deuteração catalisada por base de algumas alquicetonas, e tais dados demonstram que a reatividade de protonação segue uma ordem de incrementos, que segue a série [10].



TABELA IV

Velocidades Relativas de Deuteração Catalisada por Bases
[13].

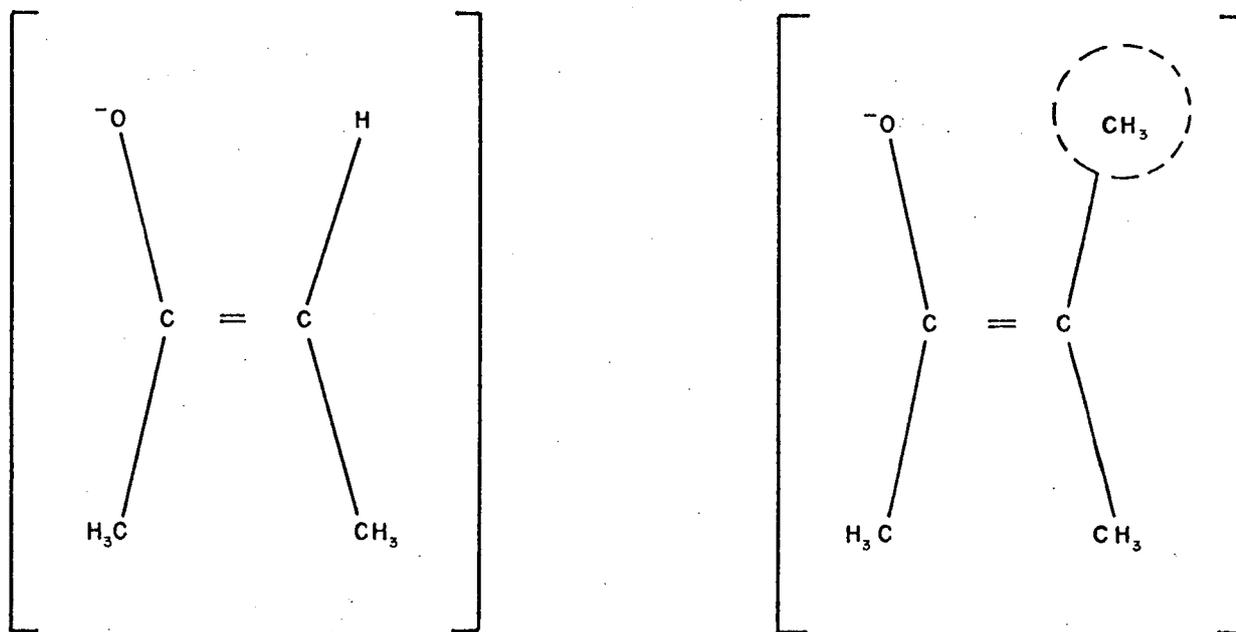
CETONA	VELOCIDADE RELATIVA
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\underline{\text{H}}$	100
$\text{CH}_3\text{COCH}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \underline{\text{H}}$	41,5
$\underline{\text{H}}-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	45
$\text{CH}_3-\text{COC}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad \underline{\text{H}}$	0,1
$\text{CH}_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad \underline{\text{H}}$	0,45
$\underline{\text{H}}-\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	45
$\underline{\text{H}}-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5,1

Não há dúvida que esta ordem se encontra intimamente relacionada com fatores estéricos e eletrônicos.

O aumento da substituição alquílica diminui a estabilidade do ânion, embora este efeito não seja de grande magnitude. Provavelmente a contribuição maior a níveis de estabilidade esteja no impedimento estérico.

A importância supramencionada se faz evidente quando se compara 2-butanona com 4,4-dimetil-2-pentanona. Os dois grupos metila do último composto são responsáveis pelo impedimento estérico ao ataque sobre o próton.

Os dados mostram ainda que os enolatos substituídos apresentam menos estabilidade, provavelmente originada por motivos estéricos. O enolato deve ser planar nesta geometria e grupo alquílico que é cis do oxigênio, impede (ou mais rigorosamente evita) a solvatação do mesmo, aumentando a energia da espécie:



Em contraste com a enolização catalisada por base, a enolização catalisada por ácido, leva à formação preferencial do enol mais substituído, assim temos para 2-butanona a ração de substituição em CH_2 a CH_3 de 4:2, considerando, naturalmente, a correção estatística para o número de hidrogênios.

Os valores estão organizados na Tabela (V).

A preferência para a formação do enol mais substituído pode ser explicada em termos do efeito estabilizante dos alquilos sobre a dupla ligação. Enquanto o estado de transição é mais semelhante a produtos e mais estabilizado por maior substituição com grupos alquilos [11]. O efeito estérico é evidente no caso de 4,4-dimetil-2-pentanona no qual o grupo metileno se encontra impedido por um grupo t-tubila, logo é menos reativo que o grupo metila.

TABELA V

Velocidades Relativas de Enolização/De Cetonas Catalisadas por Ácidos [14]. Em D₂O-Dioxano com DCl como catalisador.

CETONA	VELOCIDADE RELATIVA
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-}\underline{\text{H}}$	100
$\text{CH}_3\text{COCHCH}_3$ H-	220
$\underline{\text{H}}\text{-CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}$	76
$\text{CH}_3\text{COCHCH}_2\text{CH}_3$ H-	171
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2$ H-	195
$\underline{\text{H}}\text{-CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	80
$\text{CH}_3\text{CO}\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ H-	46
$\underline{\text{H}}\text{-CH}_2\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	105

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - EQUIPAMENTOS

Espectros infra-vermelhos (IV) foram tirados num espectrofotômetro PERKIN ELMER 781, série 780. As amostras foram tiradas em filme de NaCl. Os cromatogramas das separações por cromatografia gasosa foram estudadas em um Cromatógrafo a gás (Modelo CG 370) da CG Instrumentos Científicos, equipado com um detector de ionização de chama usando uma coluna de 18 pés x 0,25 polegadas preenchida com 3% de OV - 17 em Chromosorb Q 60/80 mesh, atenuação 100 x 512. Os registros das amostras foram colhidos em um registrador potenciométrico (Modelo RE 541) marca SERVOGOR - 5.

As clorações feitas em água, todas foram realizadas com água destilada e deionizada através de um leito misto de resinas trocadoras de íons num deionizador Permutation.

4.2 - REAGENTES

Os reagentes utilizados no preparo das soluções e misturas de reação foram todos de grau analítico de acordo com os requisitos da American Chemical Society (ACS) fornecidas pelas firmas Merck e ou Carlo Erba, com exceção do ácido clorídico utilizado na produção de gás cloro, onde usamos um produto comercial. A 3-cloro-2-butanona fornecida por Aldrich e 1-cloro-2-butanona doados pelo Prof. E.H-Cordes, 1,3-diclorobutanona e 1,1-diclorobutanona foram identificados por (IV) (infra-vermelho).

4.3 - CLORAÇÃO DE BUTANONA EM ALCOOIS

Todas as clorações de Butanona em Metanol, 1-propanol, Iso-propanol e ter-butanol deste trabalho foram feitas conforme descrito abaixo.

O gás cloro foi produzido pela ação do ácido clorídrico concentrado sobre permanganato de potássio, na aparelhagem mostrada na Fig. (1). A quantidade calculada de permanganato de potássio (0,3g de $KMnO_4 = 0,4g$ de Cl_2) é colocada em um balão de destilação e um ligeiro excesso de ácido clorídrico concentrado no funil de haste longa (1g de $KMnO_4$ necessita de 6,2ml de HCl concentrado) [15].

O cloro desprendido é passado por um frasco lavador que contém água para remover gás clorídrico e, secado por meio de outro frasco lavador contendo ácido sulfúrico concentrado. Para evitar refluxos devido ao desenvolvimento de pressões excessivas, inserimos dois frascos retentores de segurança.

Deixamos o ácido clorídrico concentrado gotejar lentamente sobre os cristais de permanganato de potássio. O balão foi agitado de vez em quando. Quando foi adicionado cerca de metade do ácido clorídrico, o desprendimento de gás começou a diminuir e o balão de destilação foi aquecido ligeiramente, e após a adição de todo o ácido, a mistura foi fervida suavemente para completar a reação.

O gás cloro foi conduzido por um sifão conectado aos frascos cloradores, munidos de termômetros. Nos frascos continham as misturas a serem cloradas.

O gás cloro foi borbulhado na mistura reagente,

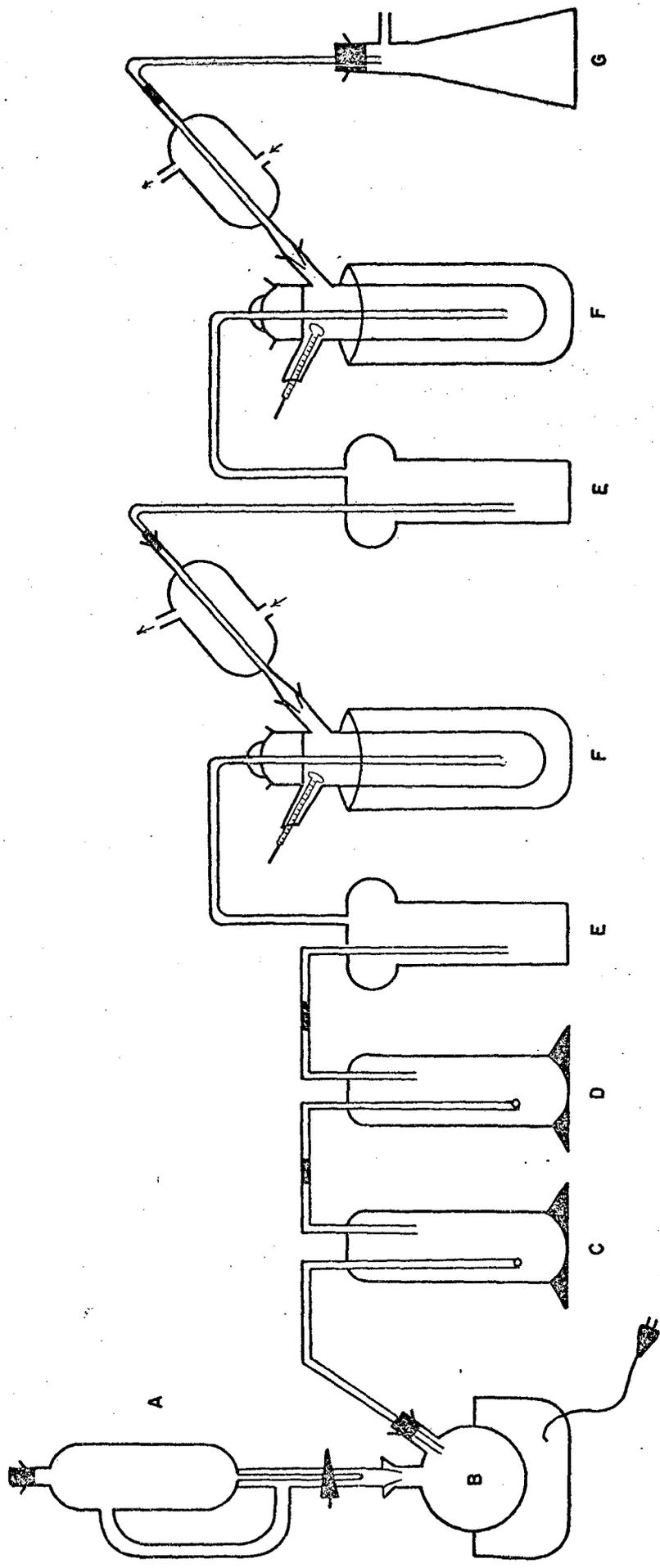


Figura 1 - Aparelho utilizado nas clorações apresentadas no presente trabalho.

- A - Funil de separação, B - Balão de 1000ml, C - Frasco Lavador (contendo H_2O),
- D - Frasco Lavador (contendo ácido sulfúrico), E - Frasco Retentor de Segurança,
- F - Frasco Clorador, G - Frasco Coletor.

controlando-se um fluxo contínuo de 80ml por minuto.

A temperatura da reação foi controlada entre 20-50°C. Por um banho de gelo e pelo controle da adição do cloro, cuidamos das liberações de calor que freqüentemente ocorrem quando segue um breve período de indução.

Este período de indução usualmente 5-10 minutos, muito freqüente na água, pode ser diminuído pela adição de uma quantidade catalítica de cloreto de hidrogênio.

Nas experiências onde as cetonas foram cloradas em solventes analíticos, o resfriamento da reação foi feito com gelo, sendo que o resfriamento é desnecessário na primeira etapa de cloração. Nas experiências que realizamos, observamos as reações durante um período de duas horas, com exceção de observações complementares, citadas no trabalho. Após a adição de cloro, a mistura foi deixada à temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura reagente bruta pode ser deixada por longos períodos (15 horas) sem sofrer mudanças.

As misturas reagentes, brutas incolores, foram extraídas, adicionando porções de 100ml de água e cloreto de metileno (CH_2Cl_2). Após a decantação e separação, a camada orgânica foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio em água.

Não houve mudança na distribuição do produto após qualquer dessas extrações. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio anidro e analisada por cromatografia. As quantidades relativas de produtos das misturas das reações estão mostradas nas tabelas anexas, bem como a relação entre 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona, por serem produtos do interesse da investigação.

A cloração de butanona em álcoois deu resultados muito semelhantes (Cromatogramas Figura 2, 3, 4 e 5).

4.4. CLORAÇÃO DE BUTANONA EM CCl₄

As clorações de butanona em solução de CCl₄, foram feitas de maneira semelhante às clorações feitas nos álcoois. Devendo ter todo cuidado para manter a temperatura da reação abaixo de 30°C. Nas temperatura mais altas, são observadas reações secundárias, além das reações de cloração de butanona. Após a adição de cloro (2 horas), as reações foram deixadas agitando à temperatura ambiente por meia hora. As reações foram tratadas com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio e extraídas com Cl₂CH₂.

A camada orgânica foi secada sobre MgSO₄ anidro e analisada por cromatografia.

É importante tratar as reações rapidamente, já que algumas misturas reagentes, decompõe-se lentamente. Para determinar se ocorreu interconversão do produto nas condições da reação, as misturas foram deixadas paradas após o fim da adição de cloro. A composição dos produtos da reação foram acompanhadas por cromatografia, e foi observado o desaparecimento de produtos. A velocidade global de reação foi lenta (Cromatogramas Fig. 6 e 7).

4.5 - CLORAÇÃO DE BUTANONA EM BENZENO

As clorações de butanona em benzeno e éter de petróleo, foram conduzidas de maneira semelhante a cloração de bu

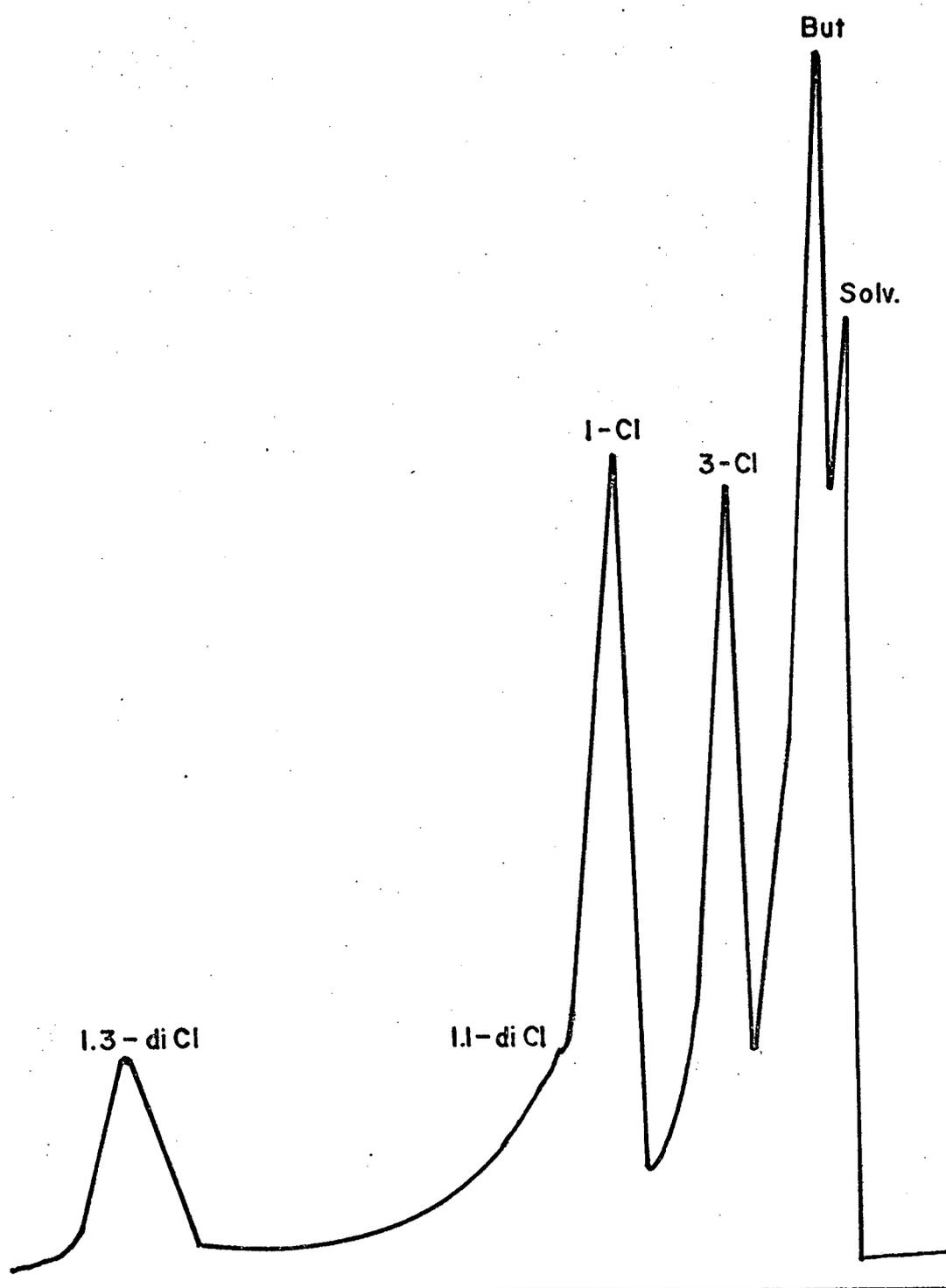


Figura 2 - Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em metanol (300 ml de metanol + 75 ml de butanona).

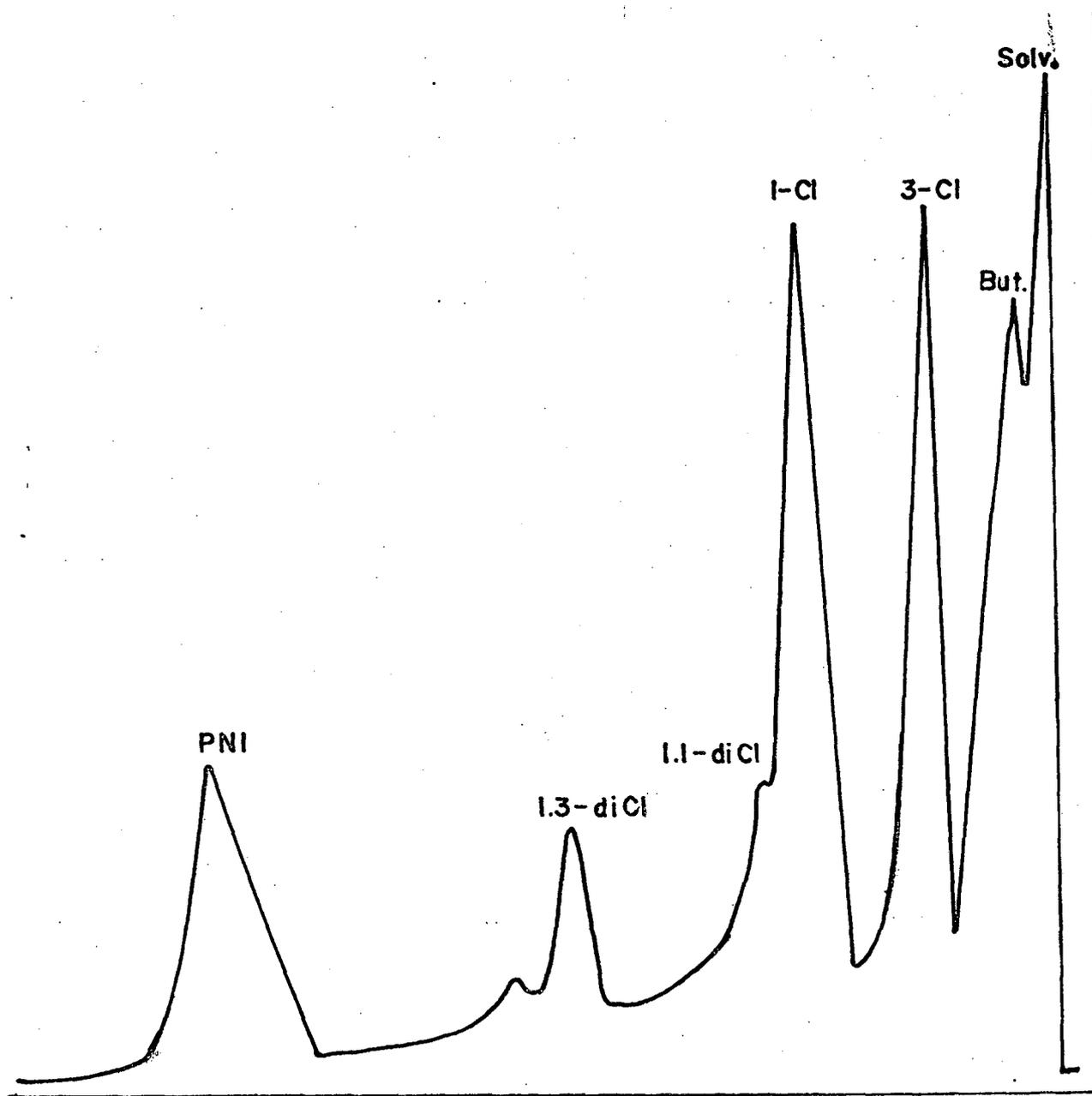


Figura 3 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em metanol (300 ml de metanol + 75 ml de butanona).

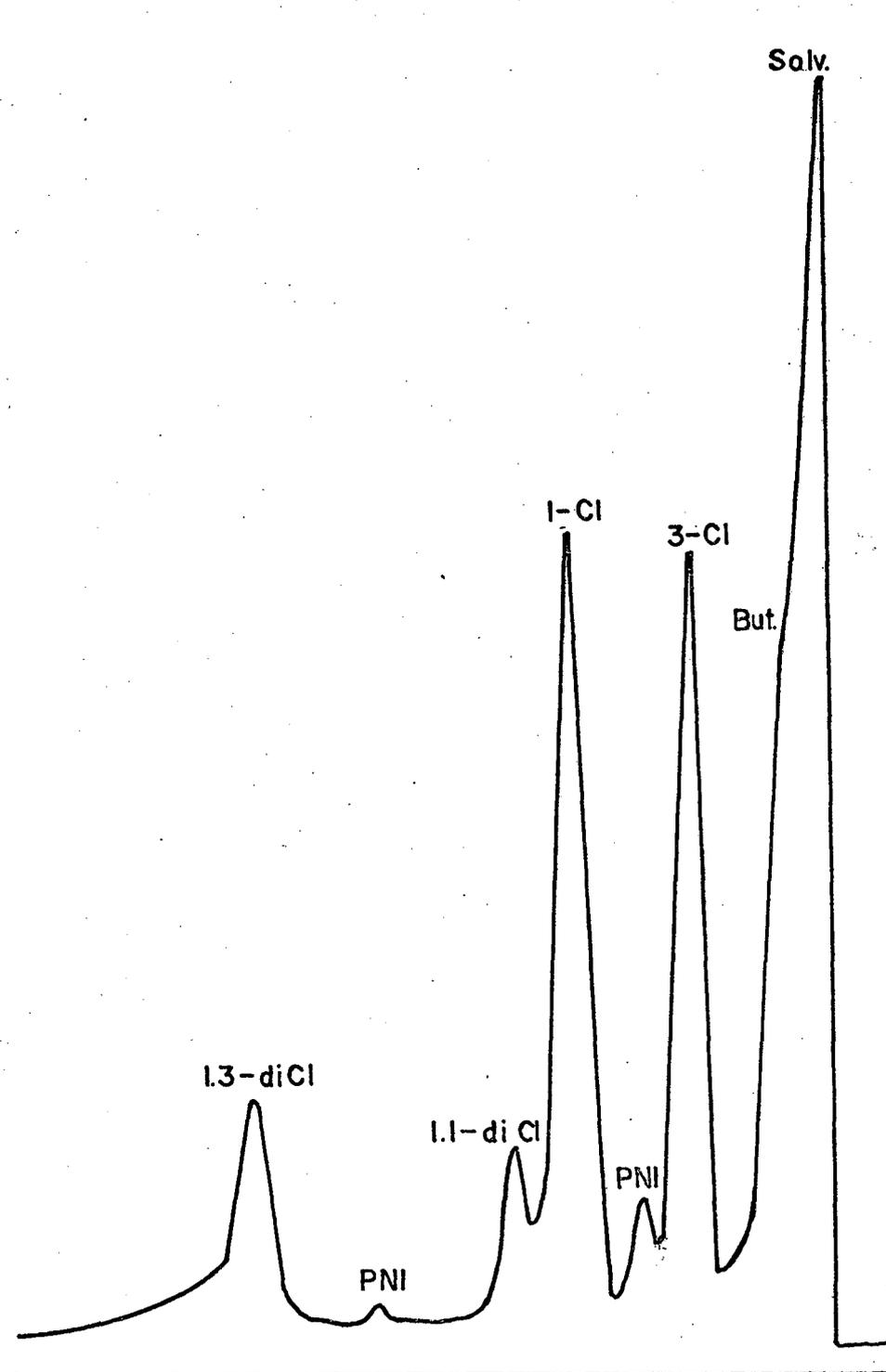


Figura 4 - Cromatograma da amostra aos 75' da cloração de butanona em 1-propanol (300 ml de 1-propanol + 75 ml de butanona).

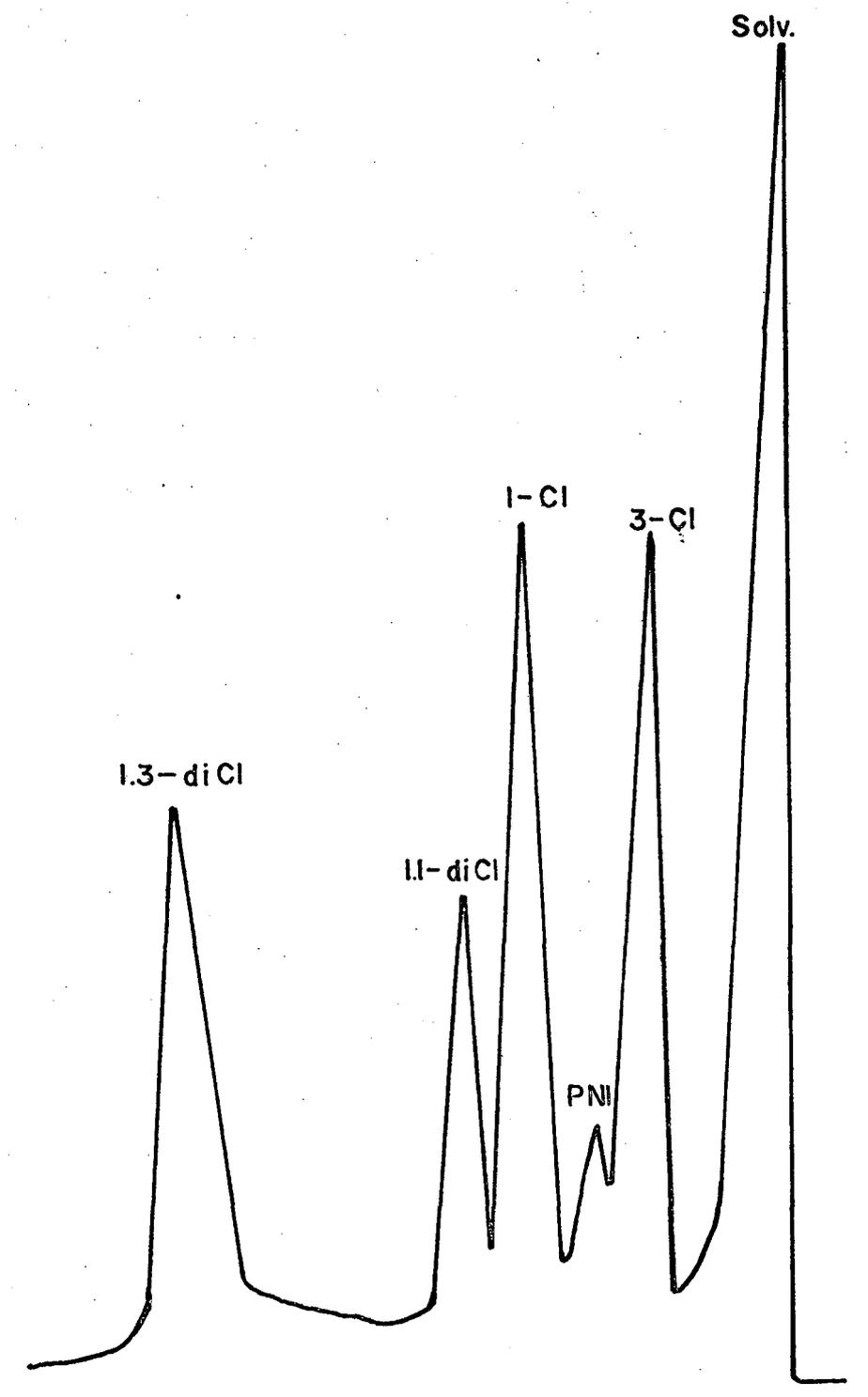


Figura 5 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em 1-propanol (300 ml de 1-propanol + 75 ml de butanona).

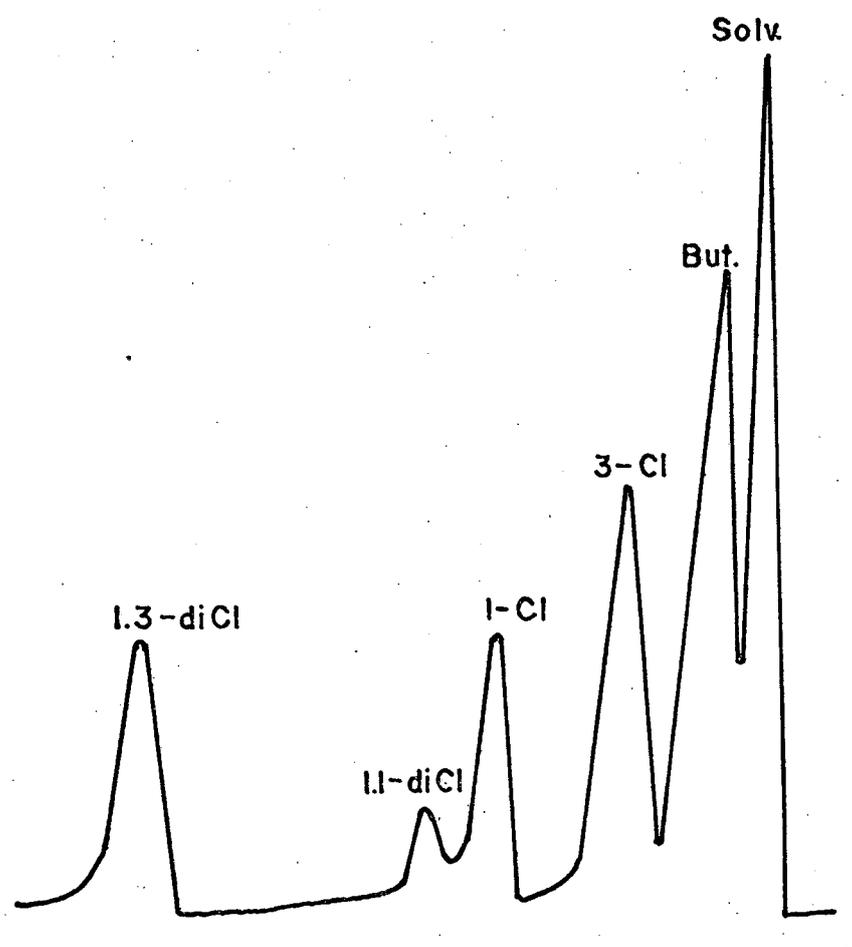


Figura 6 - Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em tetracloreto de carbono (300 ml de CCl_4 + 75 ml de butanona).

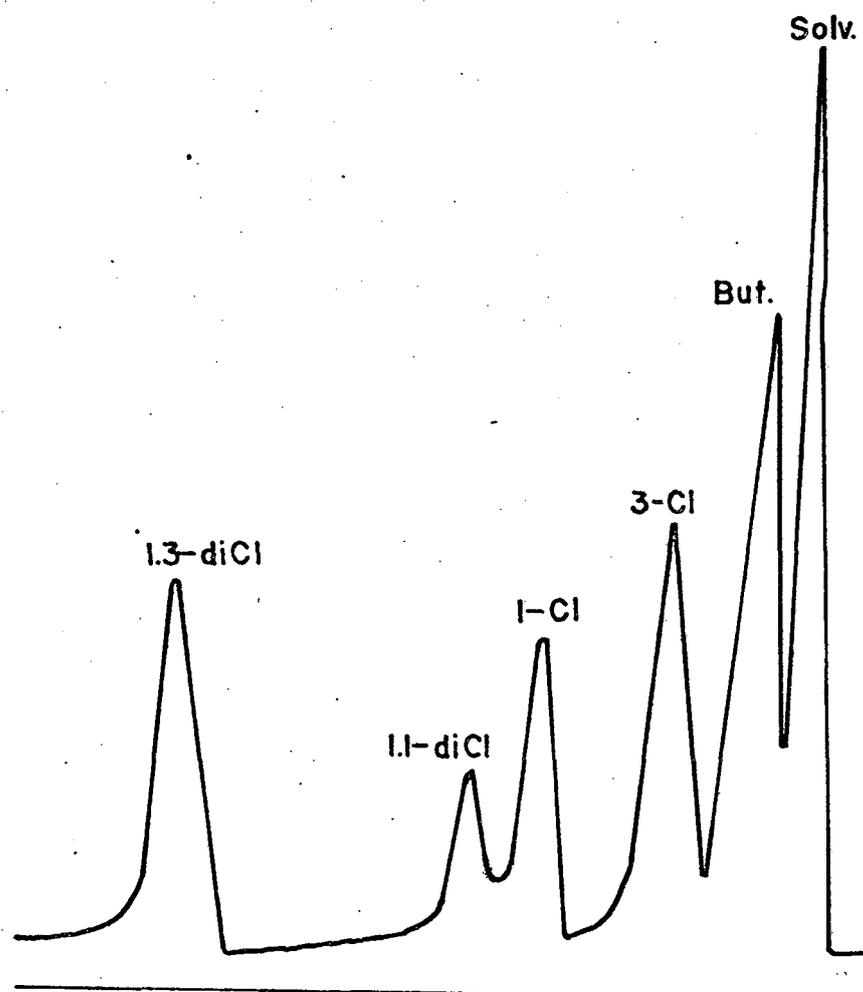


Figura 7 - Cromatograma da amostra aos 75' da cloração de butanona em tetracloreto de carbono (300 ml de CCl_4 + 75 ml de butanona).

tanona em tetracloreto de carbono (Cromatogramas Figuras 8 e 9).

4.6 - CLORAÇÃO DE BUTANONA EM DISSULFETO DE CARBONO

A cloração de butanona em CS_2 foi realizada de maneira semelhante à cloração no tetracloreto de carbono (Cromatogramas Figuras 10 e 11).

4.7 - CLORAÇÃO DE BUTANONA EM ÁCIDO ACÉTICO EM PRESENÇA DE ACETATO DE SÓDIO

A reação foi conduzida como nas demais clorações. Notamos que a temperatura durante a reação permaneceu pouco alterada, em torno de $25^{\circ}C$. A partir da primeira hora formou-se precipitado branco, que continuou aumentando até a interrupção da reação. O precipitado branco foi extraído dos demais produtos purificado e testado pelo método de Mohr, indicando que o precipitado branco é cloreto de sódio. Desde os primeiros instantes da reação a mistura fica amarelada, e a medida que continua a reação, o amarelado fica a cada instante mais intenso. As amostras foram neutralizadas com bicarbonato de sódio, diluídas com bastante água e extraídas com diclorometano.

4.8 - CLORAÇÃO DE BUTANONA EM ÁGUA

As clorações de butanona em água, foram realizadas de maneira semelhante às clorações feitas nos álcoois e no CCl_4 . É importante ter cuidado com a temperatura da reação, pois

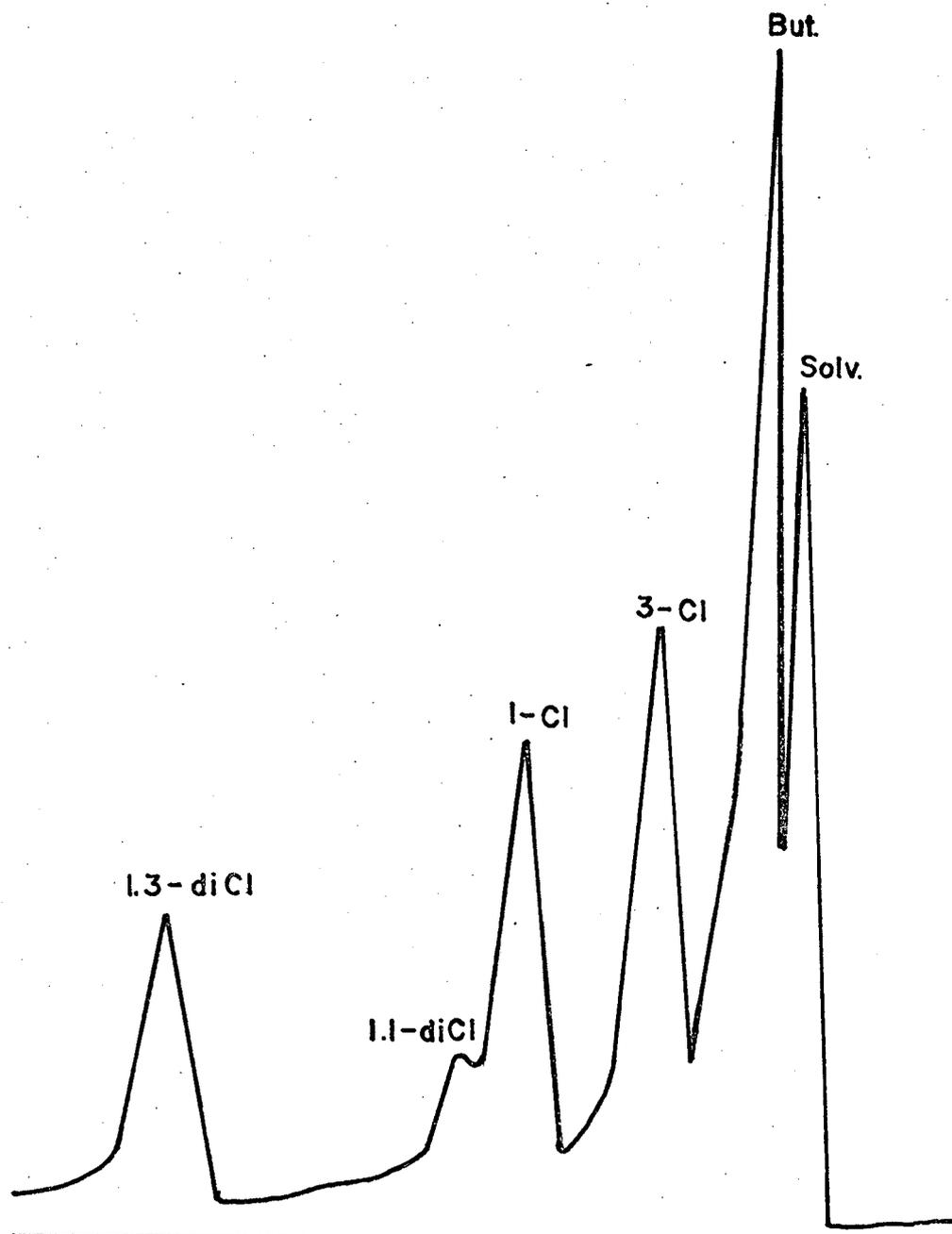


Figura 8 - Cromatograma da amostra aos 45' da cloração de butanona em benzeno (300 ml de benzeno + 75 ml de butanona).

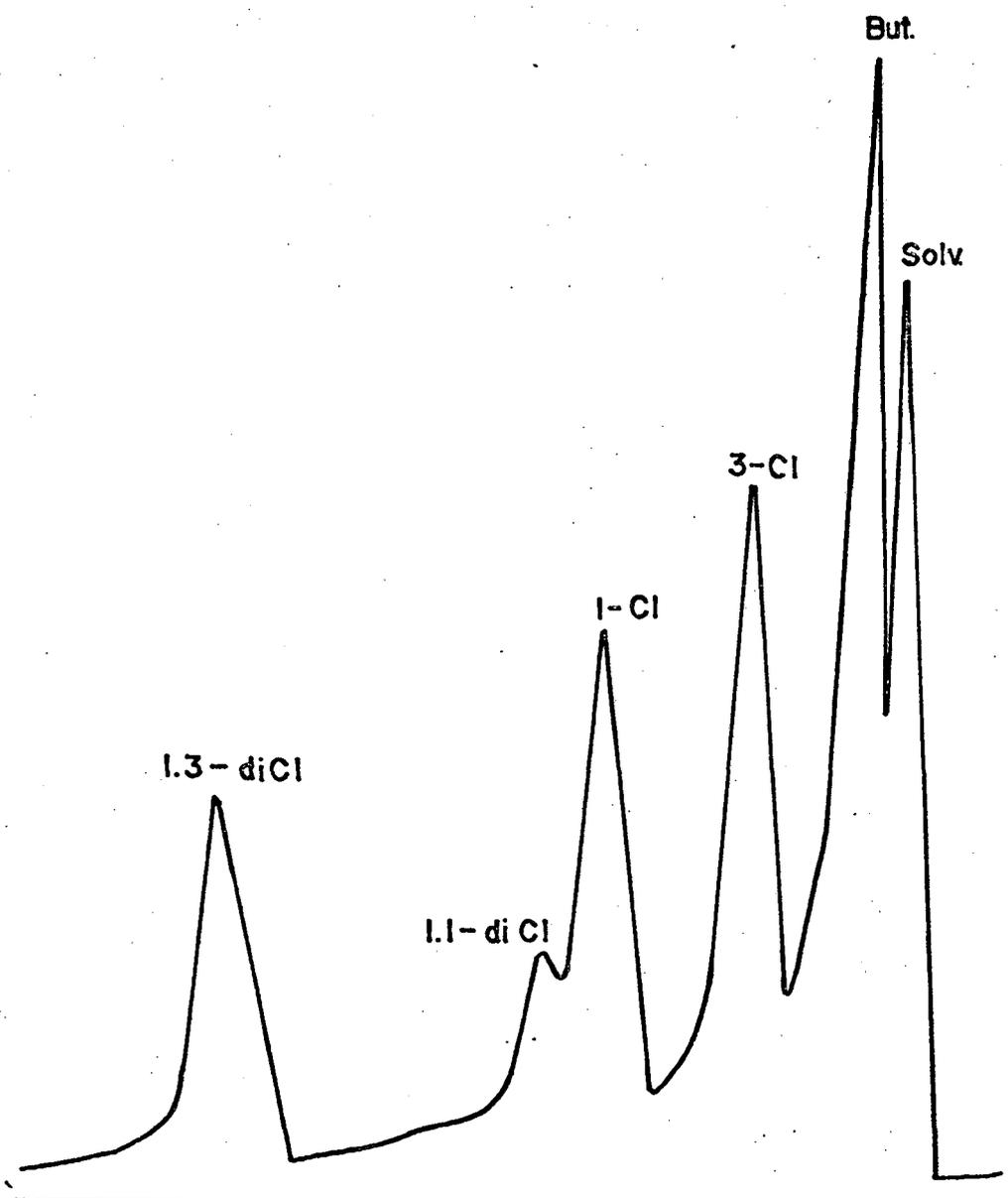


Figura 9 - Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em benzeno (300 ml de benzeno + 75 ml de butanona).

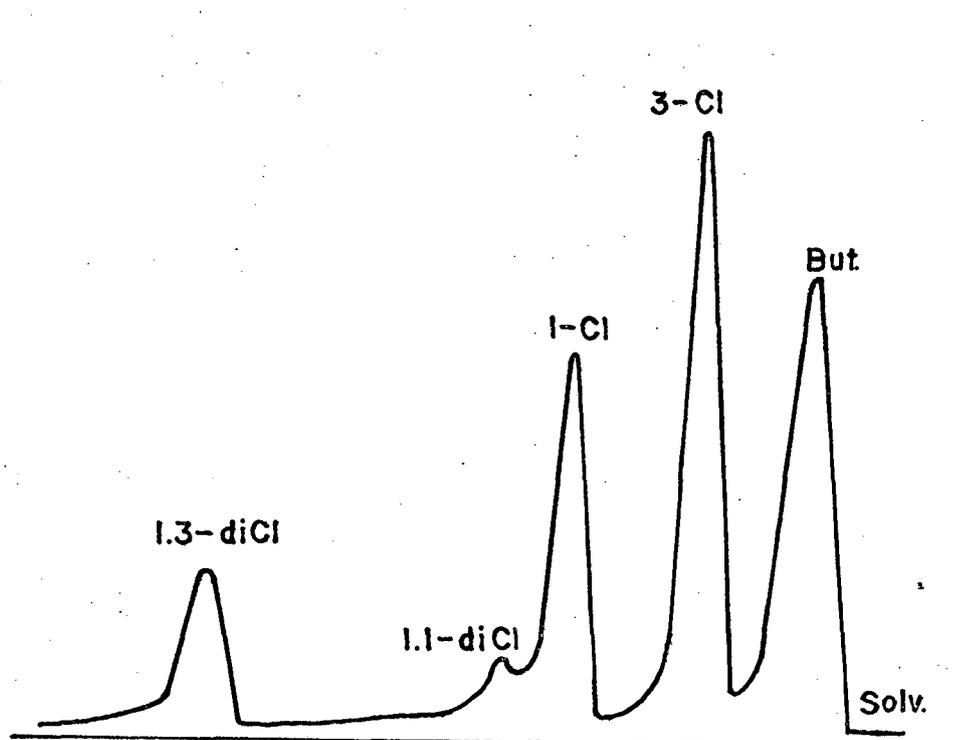


Figura 10 - Cromatograma da amostra aos 60' da cloração de butanona em dissulfeto de carbono (300 ml de CS_2 + 75 ml de butanona).

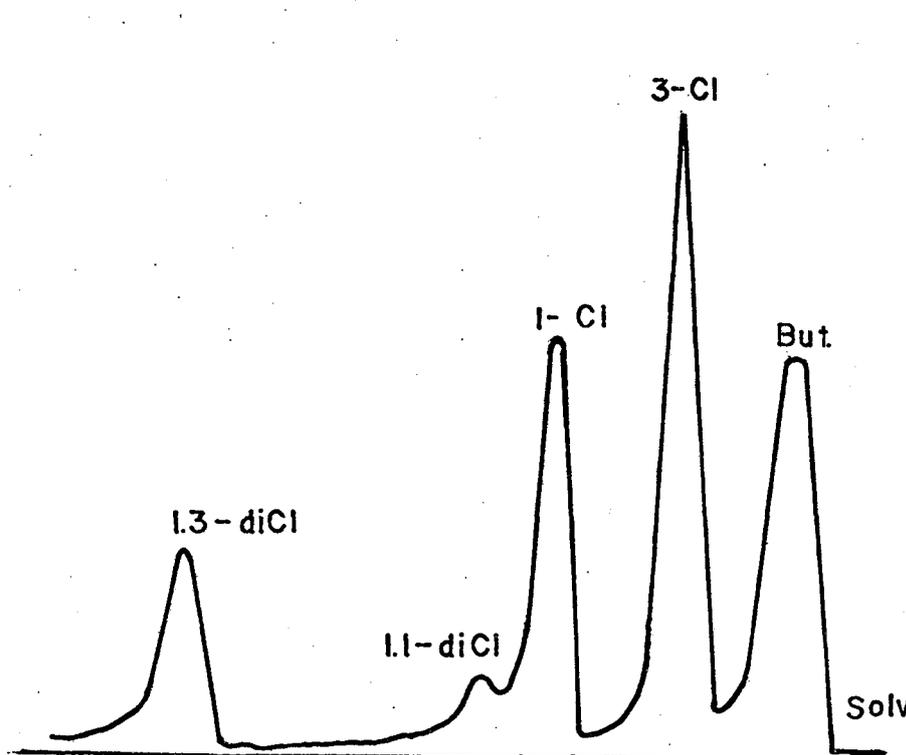


Figura 11 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em dissulfeto de carbono (300 ml de CS_2 + 75 ml de butanona).

facilmente ocorrem liberações de calor freqüentes e bruscas após breves períodos de indução. Este fenômeno é bastante diminuído quando a cloração é realizada na presença de carbonato de cálcio. Em todas as clorações realizadas, a parte orgânica das amostras, foram extraídas com diclorometano, neutralizadas com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e secadas com sulfato de sódio (Cromatogramas Figuras 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18).

4.9 - FRACIONAMENTO DE BUTANONA CLORADA POR DESTILAÇÃO POR ARRASTE DE VAPOR

A parte orgânica das misturas cloradas após limpas e secas foram destiladas por arraste de vapor. Foi escolhido este método, porque nos métodos ordinários de destilação o rendimento é insatisfatório, devido a grande porção de pirólise que ocorreu, causando baixos rendimentos e pesados depósitos de carbono sobre o equipamento de destilação. O 3-cloro-2-butanona destila a $114-115^\circ\text{C}$ e o 1-cloro-2-butanona destila a $137-138^\circ\text{C}$.

A mistura de butanona foi submetida a injeção de vapor aquecido a uma temperatura de aproximadamente 160°C , a partir de uma fonte externa para dentro da mistura, até que, substancialmente, todos os produtos monoclorados foram destilados, e coletando uma primeira fração do destilado, que é principalmente 3-cloro-2 butanona, e uma última fração, que é principalmente 1-cloro-2-butanona. Repetindo-se o processo para a primeira fração obtemos a 3-cloro-2-butanona bastante pura.

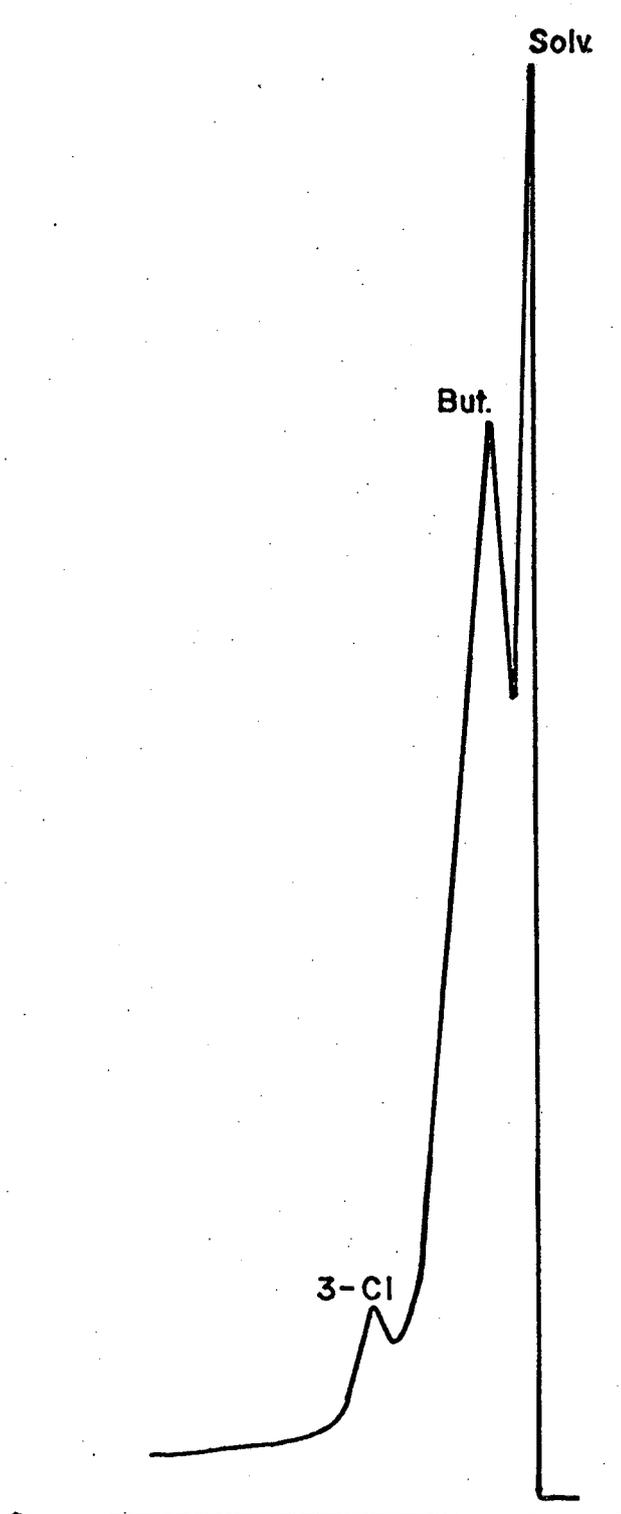


Figura 12 - Cromatograma da amostra aos 15' da cloração de butanona em água na presença de carbono de cálcio (300 ml de água + 75 ml de butanona).

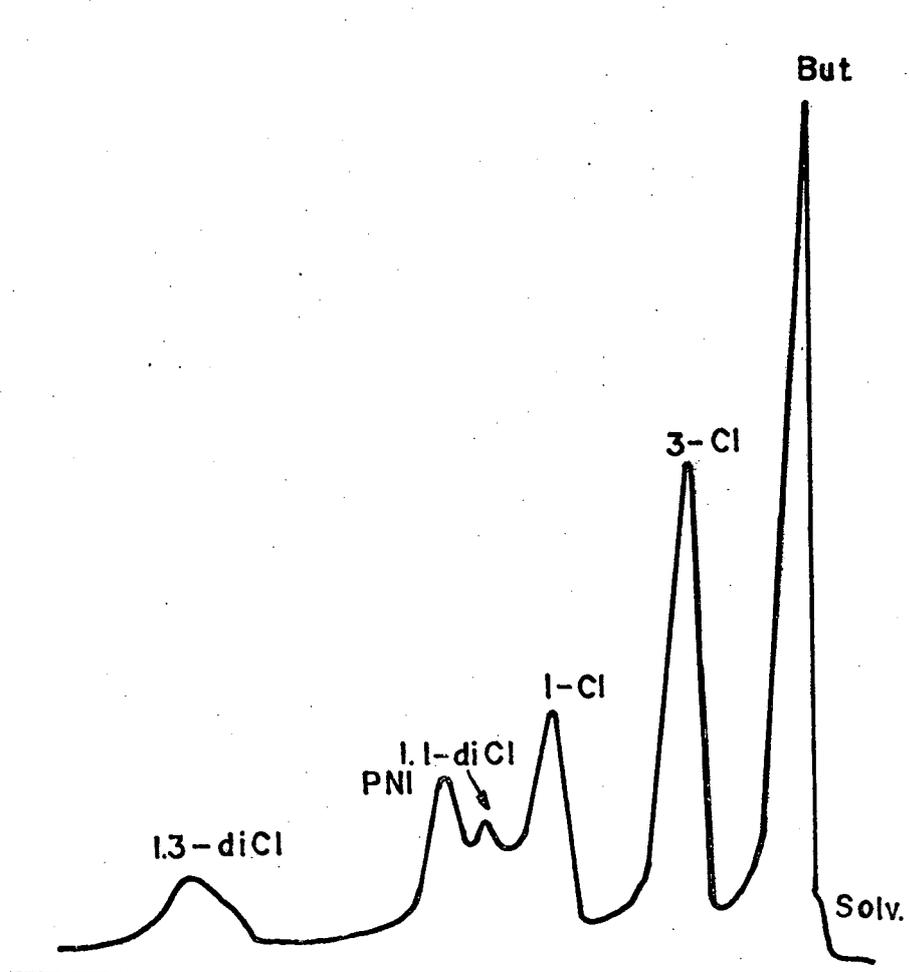


Figura 13 - Cromatograma da amostra às 4 horas da cloração da butanona em água na presença de carbonato de cálcio (300 ml de água + 75 ml de butanona).

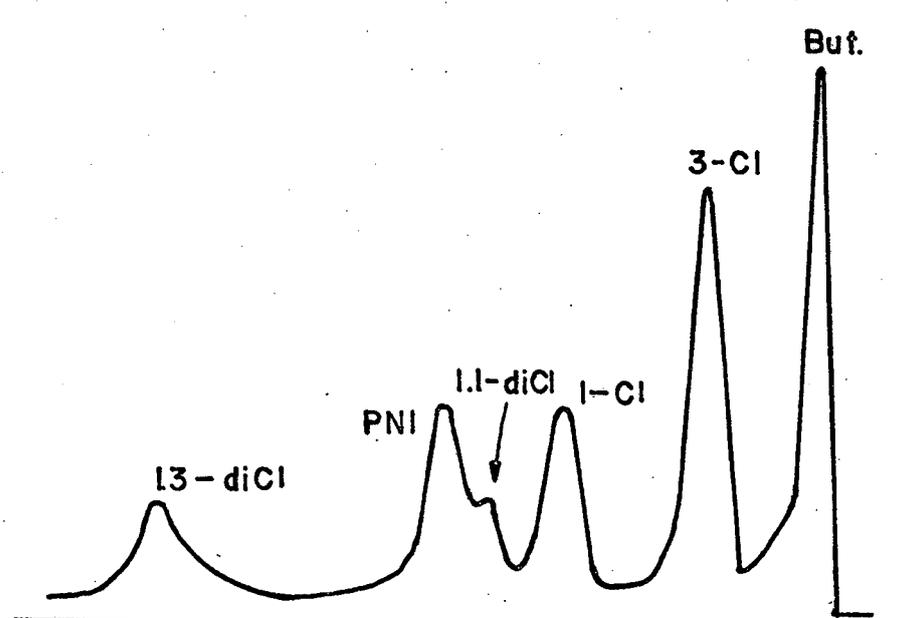


Figura 14 - Cromatograma da amostra às 5 horas da cloração da butanona em água na presença de carbonato de cálcio (300 ml de água + 75 ml de butanona).

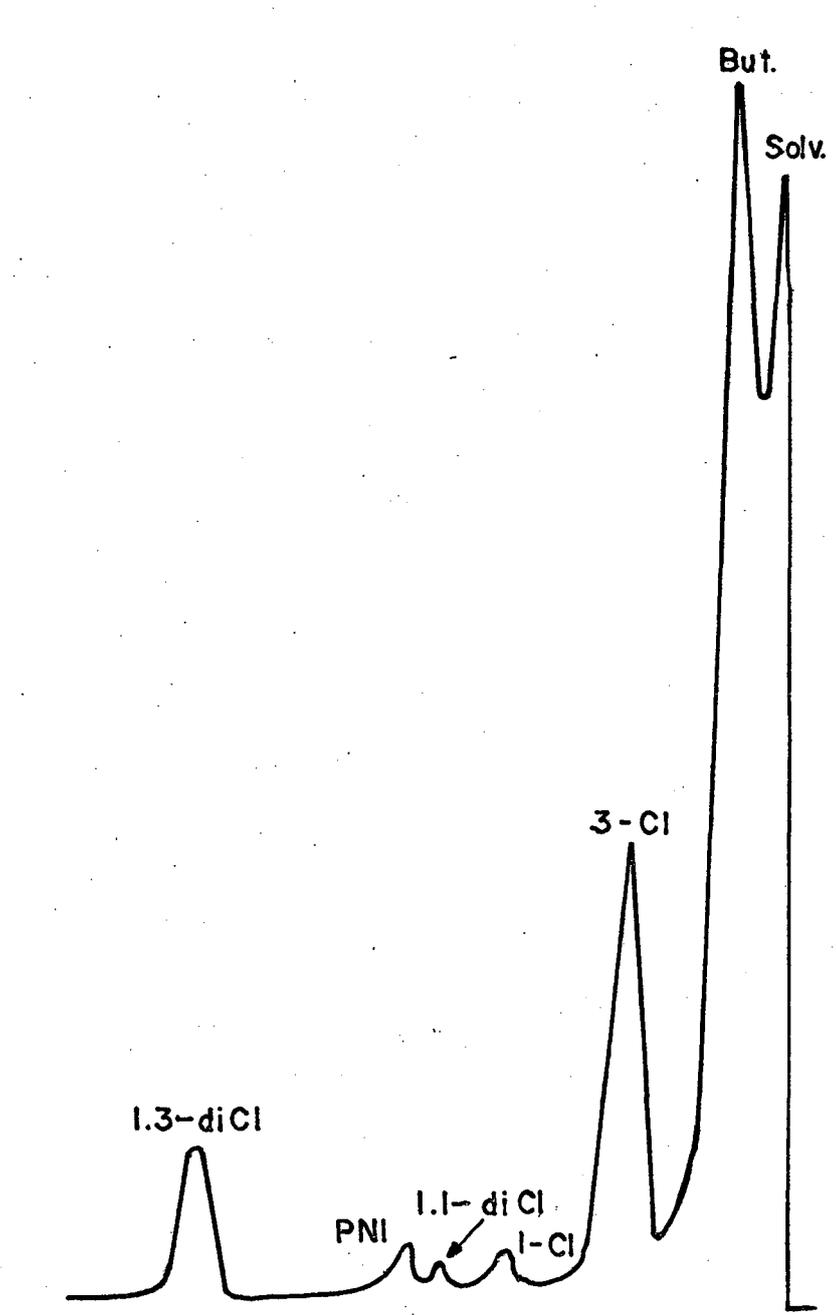


Figura 15 - Cromatograma da amostra aos 45' da cloração de butanona em água na presença de carbonato de sódio (300 ml de água + 75 ml de butanona).

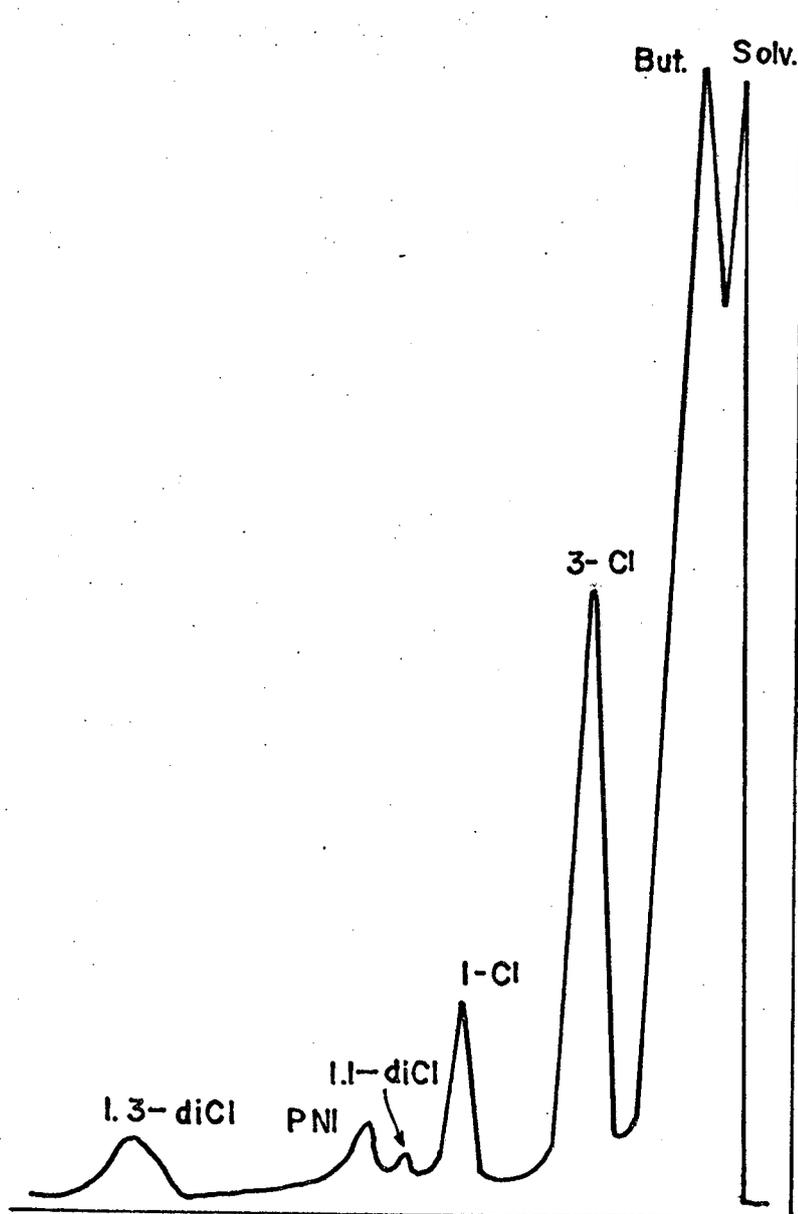


Figura 16 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em água na presença de carbonato de sódio (300 ml de água + 75 ml de butanona).

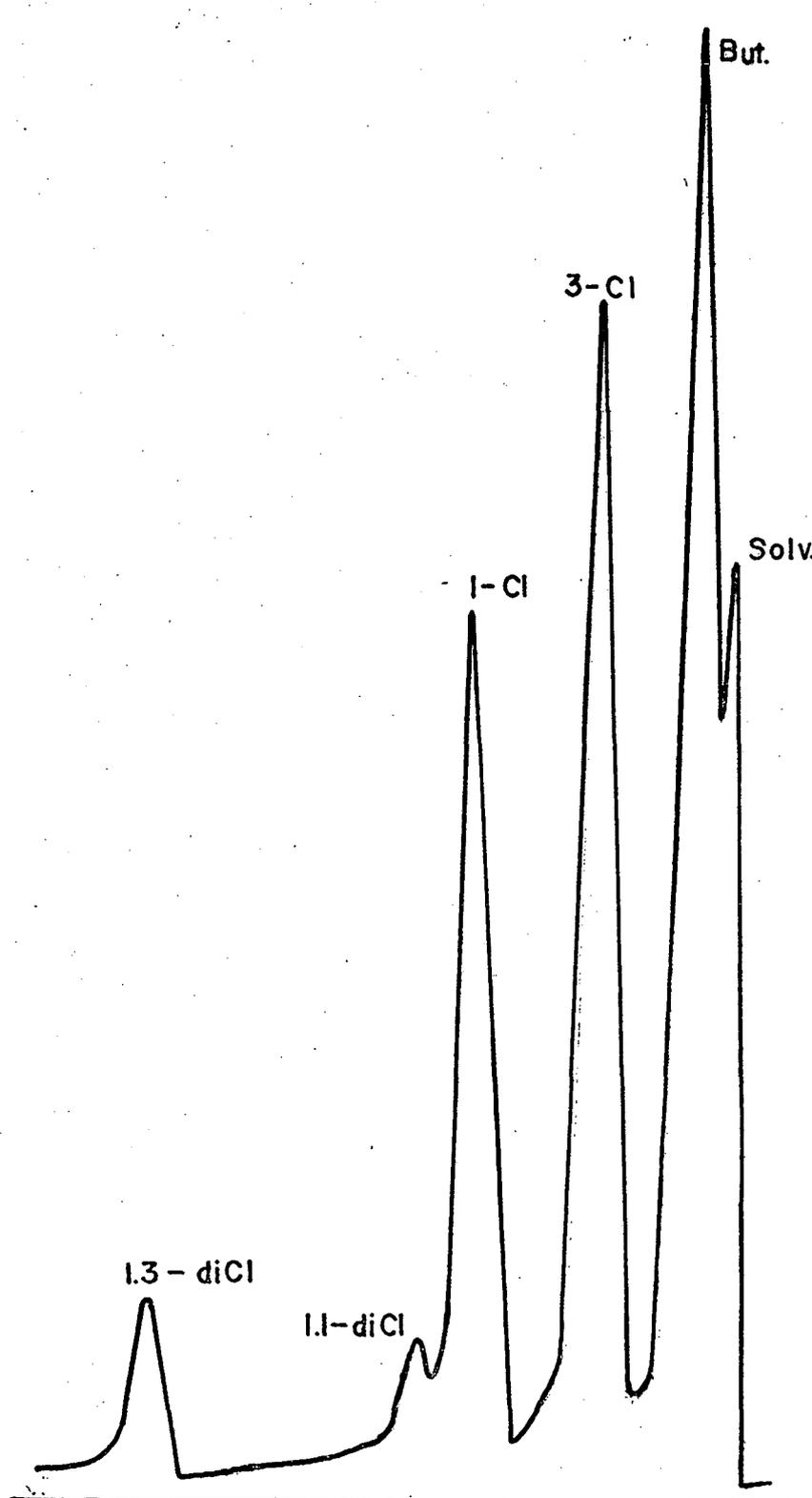


Figura 17 - Cromatograma da amostra aos 75' da cloração de butanona em água na presença de ácido oxálico (300 ml de água + 75 ml de butanona).

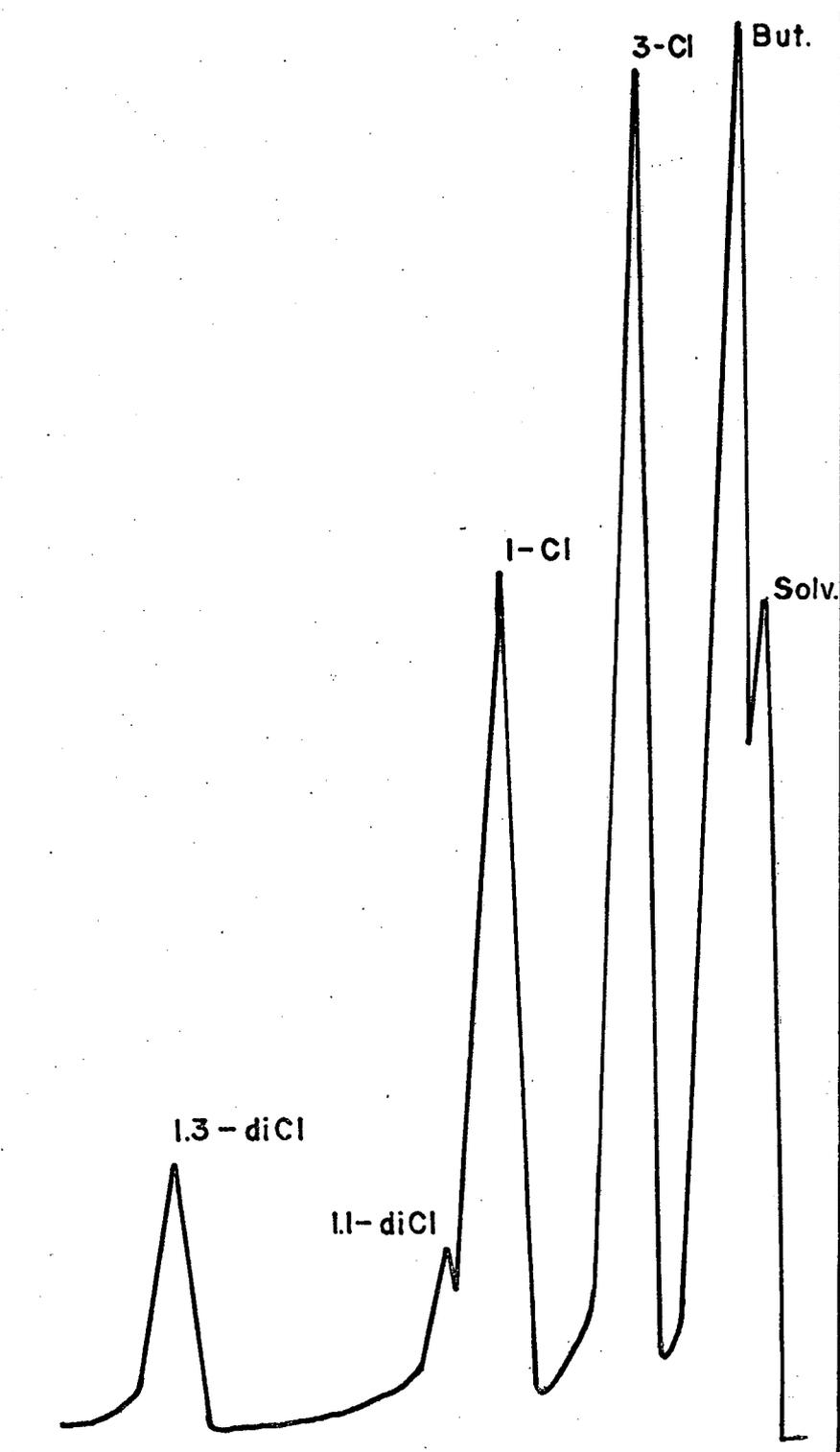


Figura 18 - Cromatograma da amostra aos 90' da cloração de butanona em água na presença de ácido oxálico (300 ml de água + 75 ml de butanona).

4.10 - HIDRÓLISE DE 3-CLORO-2-BUTANONA

A 3-cloro-2-butanona é o intermediário útil e necessário na síntese química da reação de produção de Acetoína por hidrólise.

Ela foi purificada por destilação fracionada a 114-115°C. Depois foi tratada com uma solução de hidróxido de sódio em metanol para se obter Acetoína. A temperatura foi de 40°C. Por destilação posterior, foi obtida entre 79-80°C a Acetoína purificada.

4.11 - CLORAÇÃO DE 3-CLORO-2-BUTANONA EM METANOL E ÁGUA

Foram clorados 4,5ml de 3-cloro-2-butanona em 100ml de metanol durante 4 horas, à temperatura de 25°C, com um fluxo constante de gás cloro de 80ml por minuto. A mistura incolor passou para amarelada nos primeiros instantes da cloração, mas a partir de uma hora de cloração a cor amarelada passou a ficar menos intensa na parte superior do frasco clorador e continuou intensa na parte inferior do frasco, até que para o final da cloração a parte superior ficou incolor e a inferior permanecia amarelada, aumentando de volume, sem formar fases. A temperatura foi mantida com banho de gelo.

Extraída a parte orgânica com água (50ml de H₂O para 5ml de amostra) e diclorometano (10ml de Cl₂CH₂ por amostra), neutralizando com bicarbonato de sódio, e secado com sulfato de sódio. As amostras foram imediatamente limpas e observadas por cromatografia gasosa (Cromatogramas Figuras 19 e 20).

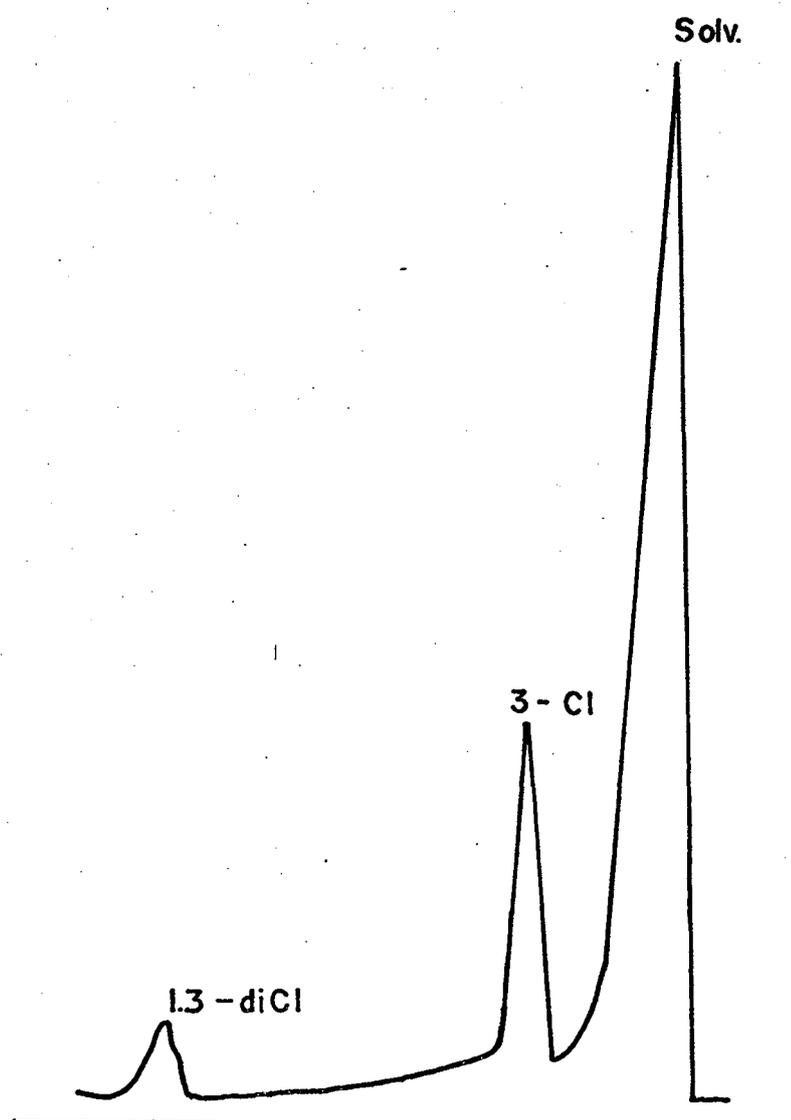


Figura 19 - Cromatograma da amostra aos 30' de cloração de 3-cloro-2-butanona em metanol (100 ml de metanol + 4,5 ml de 3-cloro-2-butanona).

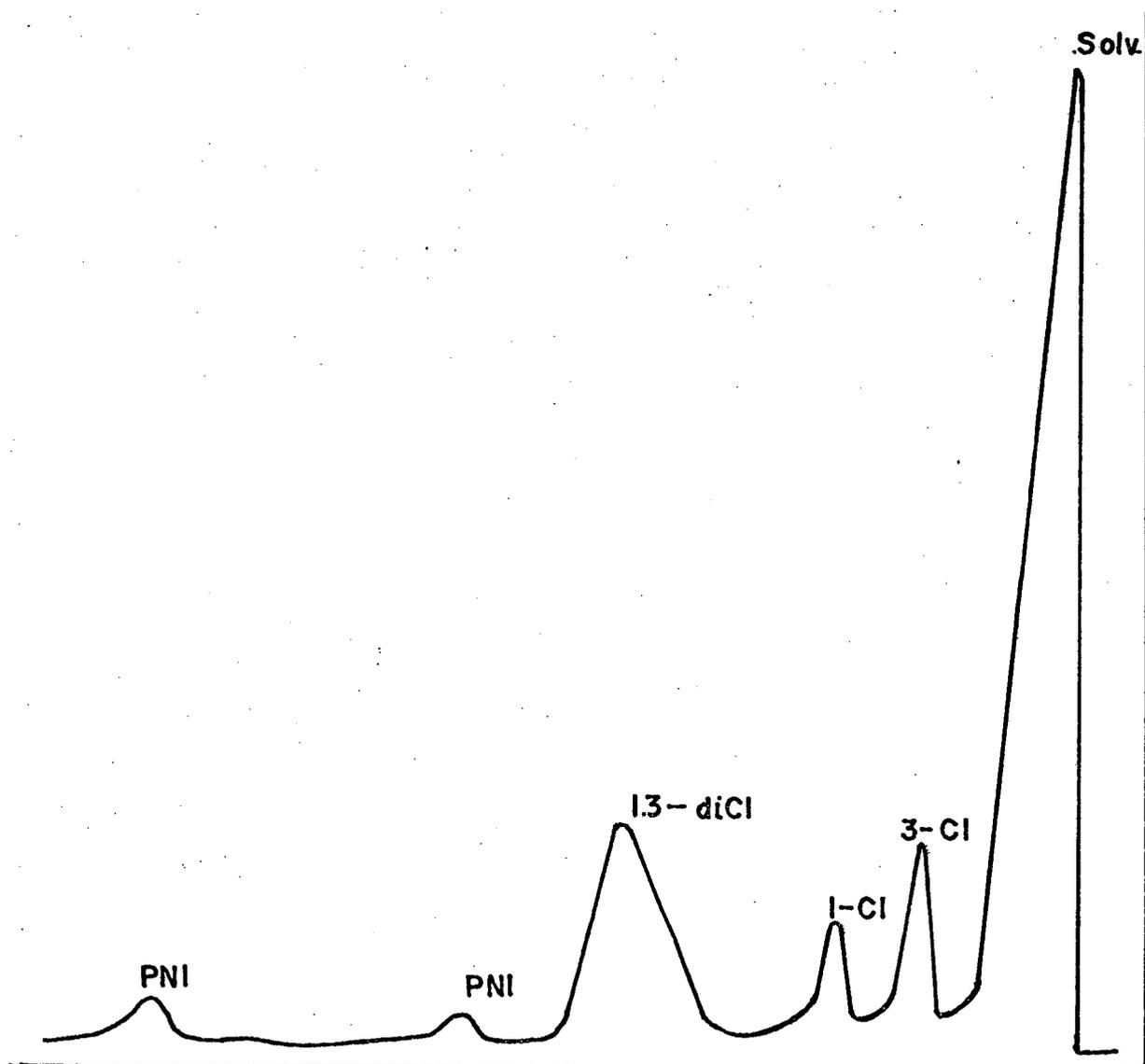


Figura 20 - Cromatograma da amostra aos 240' da cloração de 3-cloro-2-butanona em metanol (100 ml de metanol + 4,5 ml de 3-cloro-2-butanona).

4.12 - CLORAÇÃO DE 3-CLORO-2-BUTANONA EM DICLOROMETANO E TETRA
CLORETO DE CARBONO

A cloração de 3-cloro-2-butanona em Diclorometano e Tetracloreto de Carbono foram realizadas de maneira semelhante a cloração em Metanol e Água (Cromatogramas Figuras 21 e 22).

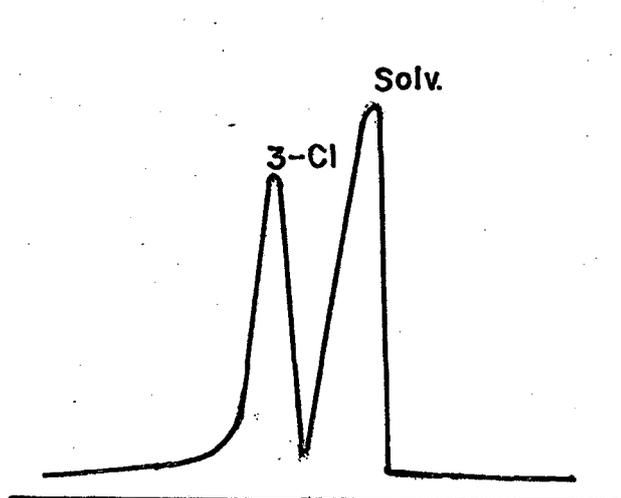


Figura 21 - Cromatograma da amostra aos 30' da cloração de 3-cloro-2-butanona e tetracloreto de carbono (100 ml de CCl_4 + 4,5 ml de 3-cloro-2-butanona).

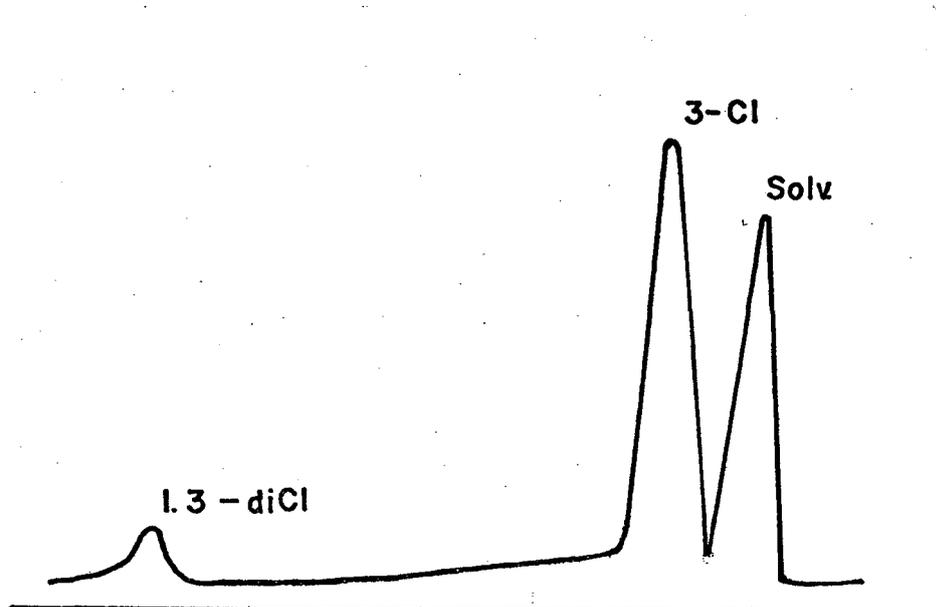


Figura 22 - Cromatograma da amostra aos 240' da cloração de 3-cloro-2-butanona e tetracloreto de carbono (100 ml de CCl_4 + 4,5 ml de 3-cloro-2-butanona).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - RESULTADOS

As reações de cloração de butanona em diferentes solventes, foram acompanhadas em função do tempo das reações e calculados os percentuais relativos às amostras colhidas, nos momentos indicados, no conjunto de tabelas do autor. Em nossas medidas, preocupando-nos não apenas com os percentuais absolutos, mas também com os relativos. Construímos uma experiência determinante onde objetivamos resultados, que para melhor entendimento assim codificamos: (os dados das Tabelas estão registrados em percentuais).

t = Tempo em que as amostras foram colhidas e observadas.

But. = Metil-etil-cetona (butanona).

3-Cl. = 3-cloro-2-butanona.

1-Cl. = 1-cloro-2-butanona.

1,1-diCl. = 1,1-cloro-2-butanona.

1,3-diCl. = 1,3-cloro-2-butanona.

P.N.I. = Produtos não Identificados

TABELA VII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles), em 1-propa-
nol 25°C em função do tempo da reação (300 ml de 1-propa-
nol + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	180'
But.	64,6	57,5	55,1	41,3	34,6	24,7	23,1	23,8
3-Cl.	14,5	15,7	15,6	21,5	22,9	24,5	20,1	17,8
1-Cl.	13,3	20,4	20,1	27,1	28,8	31,2	24,9	22,9
1,1-diCl.	0	0	2,9	2,5	3,7	5,3	10,5	7,1
1,3-diCl.	1,9	2,2	2,1	4,3	6,3	10,9	17,2	24
P.N.I.	5,7	4,2	4,2	3,3	3,7	3,4	4,2	4,4

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-
butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	53	44	44	44	44	44	44	44
1-Cl.	47	56	56	56	56	56	56	56

TABELA VIII

Produtos da cloração da butanona (0,83 moles) em i-propa-
nol a 35°C em função do tempo da reação (300 ml de i-pro-
panol + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	89	80	76	70	69	55	49,5	40
3-Cl.	7	13	14	14	15	17	20	20
1-Cl.	4	7	10	12	12	16	18	18
1,1-diCl.	0	0	0	1,5	1,5	5	5,5	6
1,3-diCl.	0	0	0	2,5	2,5	3	3,5	8
P.N.I.	0	0	0	0	0	3	3,5	8

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-
butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	58	57	56	53	53	53	53	53
1-Cl.	42	43	44	47	47	47	47	47

TABELA IX

Produtos da cloração de butanona (0,83 moles), em t-butanol a 35°C em função do tempo da reação (300 ml de t-butanol + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	78	68	64	54	53	50	44	38
3-Cl.	14	21	23	25	25	26	28	28
1-Cl.	8	11	13	14	15	16	17	18
1,1-diCl.	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2-diCl.	0	0	0	4	4	4	5	7
P.N.I,	0	0	0	3	3	4	6	9

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	56	60	60	62	60	60	62	60
1-Cl.	44	40	40	38	40	40	38	40

TABELA X

Produtos da cloração de butanona (0,72 moles) a 25°C em função do tempo da reação (300 ml CCl_4 + 6,5 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	64	39,9	39,3	37,1	37,1	37	36,5	33,9
3-Cl.	24,5	30,5	31,8	30,2	30,2	29,2	29,2	31,4
1-Cl.	11,5	16	14,4	15,6	15	14,6	15,2	16,1
1,1-diCl.	0	5,3	5,7	6,3	6,5	7,3	7,6	6,8
1,3-diCl.	0	8,3	8,8	10,8	11,2	11,9	11,5	11,8
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	68	66	68	66	65	66	68	68
1-Cl.	32	34	32	34	35	34	32	32

TABELA XI

Produtos da cloração de Butanona (0,144 moles) a 25°C em função do tempo da reação (300 ml CCl_4 + 13 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	65,5	38,8	27	18,8	19,5	19,5	19,5	18
3-Cl.	20,7	36,9	36,2	36,2	37	36,6	35,7	36,5
1-Cl.	10,2	15,9	16,2	16,1	15	15,4	15,7	15,4
1,1-diCl.	2,2	3,5	4,7	6,6	6,5	6,5	6,6	6,7
1,3-diCl.	1,4	4,9	15,5	22,3	22	22	22,5	23,4
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	67	68	69	69	71	70	70	70
1-Cl.	33	32	31	31	29	30	30	30

TABELA XII

Produtos da cloração de Butanona (0,666 moles) em tetracloreto de carbono a 25°C em função do tempo da reação (300 ml CCl_4 + 60 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	73,5	38,2	34,4	29,8	26,9	22,4	20,4	14,4
3-Cl.	20,4	30,5	31,2	32,9	33,4	36	34,6	35,5
1-Cl.	6,1	18,4	19,9	21	21,2	21	21,9	22,2
1,1-diCl.	0	4,3	4,2	3,8	4,6	4,7	5,1	6,7
1,3-diCl.	0	8,6	10,3	12,5	13,9	15,9	18	21,2
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	77	62	61	61	62	63	63	62
1-Cl.	23	38	39	39	38	37	37	38

TABELA XIII

Produtos da cloração de butanona (0,83 moles) a 40°C em função do tempo da reação (300 ml CCl_4 + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	73	60	54	51	49	41	37	35
3-Cl.	14	17	19	20	21	25	25	26
1-Cl.	9,5	14	15	16	16	17	18	18
1,1-diCl.	0	2,5	3,5	3	4	4	4	5
1,3-diCl.	3,5	6,5	8,5	10	10	13	16	16
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	60	55	56	56	58	59	58	59
1-Cl.	40	45	44	44	42	41	42	41

TABELA XIV

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em CCl_4 em presença de ácido oxálico (0,25M) a 25°C em função do tempo da reação (300 ml CCl_4 + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	34,5	25	21	19,5	18,5	16,5	15	14,5
3-Cl.	24,5	26,5	26,5	26	28,5	29	29,5	30
1-Cl.	22,5	24,5	23,5	22,5	21	22	21,5	21,5
1,1-diCl.	4,5	6	7,5	7,5	7,5	7,5	9	9
1,3-diCl.	14	18	21,5	24,5	24,5	25	25	25
P.N.I.	-	-	-	-	-	-	-	-

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	99'	105'	120'
3-Cl.	52	53	53	54	57	57	58	58
1-Cl.	48	47	47	46	43	43	42	42

TABELA XV

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em CCl_4 em presença trimetilamina (0,25M), a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de CCl_4 + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	81,5	52,5	50,5	36,5	32	25,5	17,5	14,5
3-Cl.	13,5	26,5	27	30,5	30	28,5	27,5	27,5
1-Cl.	5	15,5	16	23,5	24,5	25,5	25,5	25,5
1,1-diCl.	0	3	3,5	4,5	5,5	8,5	11,5	11,5
1,3-diCl.	0	2,5	3	5	8	12	18	21
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	73	63	63	56	55	53	52	52
1-Cl.	27	37	37	44	45	47	48	48

TABELA XVI

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em Benzeno, a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de Benzeno + 75ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	47	36,5	28,5	25	24,5	22,5	19,5	18
3-Cl.	24,5	25,5	28,5	28,5	28,5	29,5	31	29
1-Cl.	17,5	19	21	21	21	21	21	22
1,1-diCl.	2,5	5	6	7	7	7	7,5	8,5
1,3-diCl.	8,5	14	16	18,5	19	20	21	22,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	58	59	58	58	59	58	59	59
1-Cl.	42	41	42	42	41	42	41	41

TABELA XVII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em dissulfeto de carbono, a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de CS₂ + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	90,2	78,4	59,3	49,4	43,7	37,9	34,3	29,5
3-Cl.	7,2	13,4	23,8	28,6	30,9	32,2	33,2	35,5
1-Cl.	2,6	5,3	11,1	15,2	17,1	19,9	20,7	21,9
1,1-diCl.	0	1,6	2,5	2,2	2,6	2,6	2,9	3,6
1,3-diCl.	0	1,3	3,3	4,6	5,7	7,4	8,9	9,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	73	71	68	65	64	61	61	61
1-Cl.	27	29	32	35	36	39	39	39

TABELA XVIII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O, a 30°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	56	39,5	39	35,5	35	32,5	32,5	31
3-Cl.	22	28,5	29	30,5	29	29,5	28,5	29
1-Cl.	15	17,5	17,5	17	16,5	16,5	16,5	16,5
1,1-diCl.	2	4,5	4,5	5	4,5	4,5	4,5	4,5
1,3-diCl.	0	0	0	2,5	5,5	6,5	7,5	8
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	69	65	64	66	64	63	63	64
1-Cl.	31	35	36	34	36	37	37	36

TABELA XIX

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O, e em presença da HCl (3M), a 35°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O ' 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	58,5	35,5	34,5	32	28	23,5	23	20,5
3-Cl.	21,5	34,5	35,5	36,5	38,5	39,5	40,5	41,5
1-Cl.	20	22,5	22	22,5	23,5	23	23,5	24
1,1-diCl.	0	3,5	3,5	3,5	3,5	5,5	5,5	6,5
1,3-diCl.	0	4	4,5	5,5	6,5	7,5	7,5	7,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	52	60	62	62	62	63	63	63
1-Cl.	48	40	33	35	38	37	37	37

TABELA XX

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H_2O e em presença de HCl (6M), a $35^\circ C$ em função do tempo da reação (300 ml de H_2O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	39,5	35	30,5	27	26,5	24	19	17
3-Cl.	28,5	31,5	31,5	33	32,5	33,5	35	34,5
1-Cl.	22	23,5	26,5	25	25	24,5	25	25,5
1,1-diCl.	4,5	4	5	6,5	6,5	7	8,5	9,5
1,3-diCl.	5,5	6	6,5	8,5	9,5	11	12,5	13,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	57	57	56	57	57	58	58	58
1-Cl.	43	43	44	43	43	42	42	42

TABELA XXI

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O em em presença de AlCl₃ (0,1M), a 30°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	72,5	45	41,5	35	32,5	31	25,5	25
3-Cl.	15,5	31,5	33,5	33,5	34,5	36	36,5	37
1-Cl.	12	14,5	15	19,5	20	20	24	24
1,1-diCl.	0	2,5	3,5	3,5	4,5	4,5	4,5	4,5
1,3-diCl.	0	6,5	6,5	8,5	8,5	8,5	9,5	9,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	53	67	68	66	66	66	65	65
1-Cl.	47	33	32	34	34	34	35	35

TABELA XXII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 ml), em H₂O e em presença de (COOH)₂ · 2H₂O (1M), a 28°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	77,3	56,5	44,1	41,2	35,7	30,9	28,2	22,9
3-Cl.	12,5	23,7	28,6	30,2	31,7	34,4	34,8	37,4
1-Cl.	10,2	15,7	22	23,2	23,6	23,5	26,1	26,3
1,1-diCl.	0	1,7	2,7	2,3	3,4	4,1	3,8	6,1
1,3-diCl.	0	2,4	2,6	3,1	5,6	7,1	7,1	7,3
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	56	61	57	57	58	60	58	59
1-Cl.	44	39	43	43	42	40	42	41

TABELA XXIII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O e em presença de (CH₂H₅)₃N (0,25M), a 30°C em função do tempo de reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	74,5	35	32	28,5	28	27,5	25	22,5
3-Cl.	18,5	33,5	33,5	36,5	36,5	37	37,5	39,5
1-Cl.	7	19,5	20,5	21	21,5	21,5	22,5	23
1,1-diCl.	0	4,5	5,5	5,5	4,5	4,5	4,5	4,5
1,3-diCl.	0	7,5	8,5	8,5	9,5	9,5	10,5	10,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	64	64	64	66	66	66	66	66
1-Cl.	36	36	36	34	34	34	34	34

TABELA XXIV

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O em em presença de (CH₃)₃N (0,25M), a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	68,5	62	48,5	41	38,5	36	34,5	33
3-Cl.	19,5	23,5	26,5	27,5	28	28,5	29,5	30,5
1-Cl.	12	14,5	17,5	18,5	19,5	19,5	19	19,5
1,1-diCl.	0	0	2,5	3,5	4,5	4,5	5,5	5,5
1,3-diCl.	0	0	5	9,5	9,5	11,5	11,5	11,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da relação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	58	59	59	59	58	59	62	62
1-Cl.	42	41	41	41	42	41	38	38

TABELA XXV

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O e em presença de (CH₃)₃N (2M), a 35°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	76,5	53,5	39,5	32	27	20,5	19	18,5
3-Cl.	12	23,5	30	31,5	31,5	34,5	34,5	35
1-Cl.	11,5	21	22,5	24,5	25,5	26	26,5	26,5
1,1-diCl.	0	0	2,5	5,5	6,5	7,5	7,5	8,5
1,3-diCl.	0	2	5,5	6,5	9,5	11,5	12,5	11,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	51	53	60	59	59	58	58	58
1-Cl.	49	47	40	41	41	42	42	42

TABELA XXVI

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O e em presença de CaCO₃ (0,4M), a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	89,5	73,5	70	67	65,5	64	61	57,5
3-Cl.	10,5	15	16	17,5	18	19	21	24
1-Cl.	0	4	5	5,5	6	6	6	6,5
1,1-diCl.	0	2,5	4	4,5	5	5,5	5,5	5,5
1,3-diCl.	0	5	5	5,5	5,5	5,5	6,5	6,5
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	79	76	76	75	76	78	79
1-Cl.	0	27	24	24	25	24	22	21

TABELA XXVII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles), em H₂O e em presença de CaCO₃ (0,1M), 25°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	86,5	82	81	80	79	71,5	64,5	64,5
3-Cl.	13,5	13,5	13,5	14,5	14	19,5	22,5	22,5
1-Cl.	0	2,5	2,5	2,5	2,5	3,5	6	7
1,1-diCl.	0	1	1	1	1	2	3	3
1,3-diCl.	0	1	2	2	3,5	3,5	4	3
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	82	83	84	83	83	78	78
1-Cl.	0	18	17	16	17	17	22	22

TABELA XXVIII

Produtos da cloração de Butanona (0,55 moles) em H₂O e em presença de CaCO₃ (0,4M), pH inicial 9,27 a 55°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 40 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	95,5	31,5	25,5	23,5	22,5	22,5	22	21
3-Cl.	4,5	25,5	26,5	31,5	33,5	35,5	32	32
1-Cl.	0	14,5	15,5	15,5	15	14	15	15
1,1-diCl.	0	7,5	9,5	9,5	14,5	8	7,5	7,5
1,3-diCl.	0	18,5	18,5	16,5	8,5	4	5,5	5,5
P.N.I.	0	2,5	4,5	3,5	6	16	18	19

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	64	64	67	69	72	67	67
1-Cl.	0	36	36	33	31	28	33	33

TABELA XXIX

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O, a 4-6°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	96,7	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2
3-Cl.	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
1-Cl.	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
1,1-diCl.	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-diCl.	0	0	0	0	0	0	0	0
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	87	88	88	88	88	88	88
1-Cl.	0	12	12	12	12	12	12	12

TABELA XXX

Produtos da cloração de butanona (0,55 moles) em H₂O e em presença de Na₂CO₃ (0,29M), pH inicial 11,40 a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 40 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	93,5	89,5	76	74	73	70	63	61,5
3-Cl.	6,5	8,5	18	18,5	19	20	24	25
1-Cl.	0	0,5	1,5	2,5	3	4,5	6,5	7
1,1-diCl.	0	0	1	1,5	1	1	1	1
1,3-diCl.	0	0	2	2	2	2,5	3	3
P.N.I.	0	1,5	1,5	1,5	2	2	2,5	2,5

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	91	91	87	86	84	78	78
1-Cl.	0	9	9	13	14	16	22	22

TABELA XXXI

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O e em presença de CH₃CO₂Na.3H₂O (0,2M), a 20°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	94,4	84,7	81,2	74	67,4	35,6	35,5	35
3-Cl.	4,4	9	11,9	14	16,4	29,2	27,6	29,5
1-Cl.	0	2,5	3,3	4,7	7,3	16,3	16,2	16,1
1,1-diCl.	0	0	0	1,1	1,5	3,4	3,2	3,1
1,3-diCl.	1,2	1,4	1,4	2,9	3,9	12	12,5	11,1
P.N.I.	0	2,4	2,2	3,3	3,5	3,5	5	5,2

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	78	78	75	70	64	64	64
1-Cl.	0	22	22	25	30	36	36	36

TABELA XXXII

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em H₂O e em presença de CH₃CO₂Na.3H₂O (0,06M), CH₃CO₂H (0,09M), pH inicial 4,32 a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	95,5	83	81	80	78	73	67,5	60,5
3-Cl.	3,5	11,5	13,5	14	14	17	19	21,5
1-Cl.	1	2,5	3	4	4,5	5,5	6,5	7,5
1,1-diCl.	0	0,5	0,5	0,5	1	1,5	2	3
1,3-diCl.	0	0,5	0,5	0,5	1	1	2	2,5
P.N.I.	0	2	1,5	1	1,5	2	3	5

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	84	83	81	80	79	76	75	75
1-Cl.	16	17	19	20	21	24	25	25

TABELA XXXIII-A

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles), H₂O e em presença CaCO₃ (0,4M), a 25°C em função do tempo da reação, 4 horas. (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	88,6	81,8	79,2	75,4	73,6	73,2	73	72,7
3-Cl.	11,4	11,5	12,9	15,7	16,8	17,3	17,5	17
1-Cl.	0	3	4,2	5,9	6,3	5,8	4,5	4,4
1,1-diCl.	0	2,1	2,1	1,6	1,9	1,9	1,6	2,1
1,3-diCl.	0	0	0	0	0	0	1,5	1,7
P.N.I.	0	1,6	1,6	1,4	1,4	1,8	1,9	2,1

Percentagens relativas de 2-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	100	79	75	73	73	78	78	78
1-Cl.	0	21	25	27	27	22	22	22

TABELA XXXIII-B

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles), H_2O e em presença de $CaCO_3$ (0,4M), a $25^\circ C$ em função do tempo da reação, 4 horas. (300 ml de H_2O + 75 ml de Butanona).

t	135'	150'	165'	180'	195'	210'	225'	240'
But.	71,5	69,8	69	64,7	61,4	61	58,8	56,4
3-Cl.	17,5	18,5	18,7	22	23,4	23,5	24,3	24,8
1-Cl.	5,2	5,6	6	6,4	6,8	7,1	7,2	7,6
1,1-diCl.	1,6	1,6	1,7	1,8	1,8	1,9	2,1	2,8
1,3-diCl.	1,9	2,3	2,4	2,7	3,3	3,2	4,2	4,9
P.N.I.	2,0	2,2	2,2	2,4	3,3	3,3	3,4	3,5

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	135'	150'	165'	180'	195'	210'	225'	240'
3-Cl.	77	77	76	77	76	77	77	78
1-Cl.	23	23	24	23	24	23	23	22

TABELA XXXIV

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles), em H₂O e em presença de CaCO₃ (0,4M) inicial, adicionando mais (0,4M) após 4 horas, pH inicial 9,28 a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de H₂O + 75 ml de Butanona).

t	60'	120'	180'	240'	300'	360'	420'	480'
But.	55	54	43,7	31,9	31,3	29,9	25,2	24,7
3-Cl.	30,5	29,3	30,3	37,2	37,5	37	37,5	40,9
1-Cl.	8,5	8,1	10,2	12,5	12,7	12,2	12,7	10,3
1,1-diCl.	1,6	2,3	2,9	3	2,9	3,7	6,3	4,8
1,3-diCl.	3	4,1	9,4	9,5	9,5	10	8,5	8
P.N.I.	1,7	2,2	3,5	5,9	6,1	7,2	9,8	11,3

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	60'	120'	180'	240'	300'	360'	420'	480'
3-Cl.	78	80	75	75	75	76	78	80
1-Cl.	22	20	25	25	25	24	22	20

TABELA XXXV

Produtos da cloração de Butanona (0,83 moles) em ácido acético, a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ + 75 ml de Butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	90,5	81,5	67,5	59,5	56,3	55,4	54	53,5
3-Cl.	6,1	11,1	16,2	19,9	21,2	21,3	22	22
1-Cl.	2,6	5,8	12,2	14,6	15,6	16,2	17	17
1,1-diCl.	0	0	1,3	1,3	1,8	1,8	1,8	1,9
1,3-diCl.	0,8	1,6	2,8	4,7	5,1	5,3	5,2	5,6
P.N.I.	0	0		0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	70	66	57	58	56	56	56	56
1-Cl.	30	34	43	42	44	44	44	44

TABELA XXXVI

Produtos da cloração de butanona (0,83 moles) em ácido acético e em presença de acetato de sódio (0,63M), a 25°C em função do tempo da reação (300 ml de ácido acético + 75 ml de butanona).

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
But.	94	93,4	91,8	91,5	91	90	88,5	88,1
3-Cl.	3,5	3,7	4,5	4,5	4,7	5,5	6,6	6,6
1-Cl.	2,5	2,9	3,5	3,5	3,4	3,6	3,7	4,1
1,1-diCl.	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-diCl.	0	0	0,2	0,5	0,9	0,9	1,2	1,2
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0

Percentagens relativas de 3-cloro-2-butanona e 1-cloro-2-butanona em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
3-Cl.	59	55	56	56	58	60	62	60
1-Cl.	41	45	44	44	42	40	38	40

TABELA XXXVII

Produtos da cloração de 3-cloro-2-butanona (4,5 ml) em metanol (100 ml), a 25°C em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'	135'	150'	165'	180'	195'	210'	225'	240'
3-Cl.	85	72	65	65	65	65	55	55	25	25	25	25	25	25	25	25
1-Cl.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	9	13
1,1-dicl.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-dicl.	15	28	35	35	35	35	15	5	5	5	0	0	0	3	5	15
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	30	40	70	70	75	75	73	72	61	47

OBS.: A cloração de 3-cloro-2-butanona, realizada em água nas mesmas proporções, produz resultados idênticos.

TABELA XXXVIII

Produtos da cloração de 3-cloro-2-butanona (4,5 ml) em tetracloreto de carbono (100 ml), a 25°C em função do tempo da reação.

t	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'	135'	150'	165'	180'	195'	210'	225'	240'
3-Cl.	100	100	100	100	100	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90
1-Cl.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1-diCl.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-diCl.	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P.N.I.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

OBS.: A eloração da 3-cloro-2-butanona, realizada em diclorometano mas mesmas proporções, produz resultados idênticos.

5.2 - DISCUSSÃO

Toullec e Dubois [16] estudaram a bromação de acetona e metanol e demonstraram que, ainda na presença de pequenas quantidades de água, o principal caminho de reação é a bromação de enol-ésteres.

O mecanismo é análogo a halogenação de cetonas onde a formação do enol é a etapa determinante da velocidade da reação, seguida por uma rápida halogenação. Para a menor concentração de água em metanol a velocidade da bromação independe da concentração do halogênio, e é 400 vezes mais rápida que em água à mesma acidez.

O esquema proposto pelos autores citados é o Esquema (II).

Foi demonstrada uma competição entre o caminho do enol e do enol-éter.

Gallucci e Going [6] consideram o problema da existência de um controle termodinâmico ou cinético da mistura de enol-éter nas condições de reação de cloração de cetona. A conclusão é que não existem provas, mas que aparentemente existe um controle termodinâmico ou perto do termodinâmico.

No entanto, o problema é muito complexo. Jasor e Col [17] estudaram a bromação e cloração de cetonas dissimétricas determinando alguns fatos muito interessantes.

Os resultados são indicados na Tabela (XXXIX).

Os autores sugerem que a bromação indica a orientação da enolização [18].

ESQUEMA II

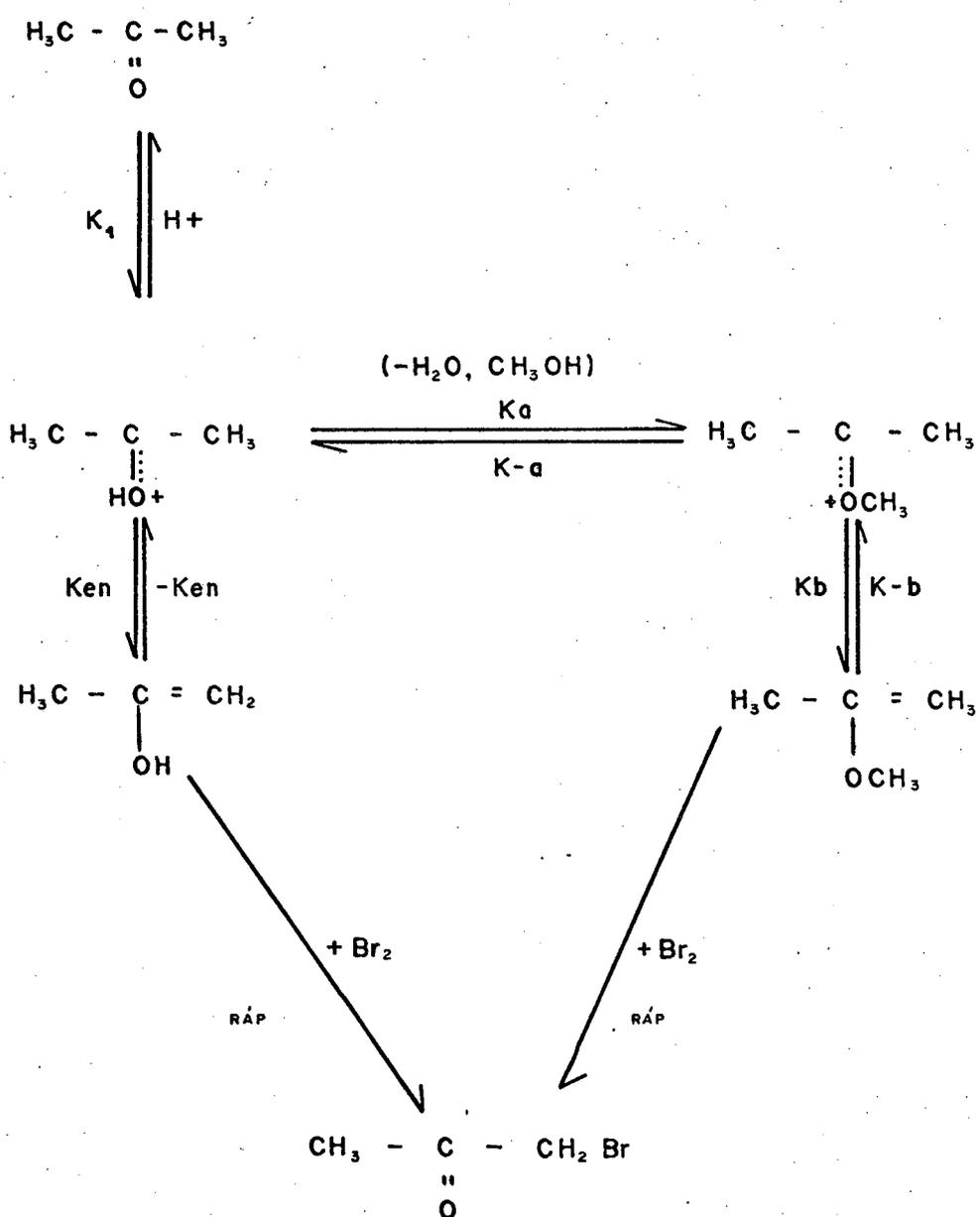
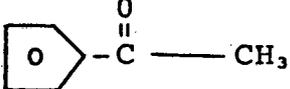
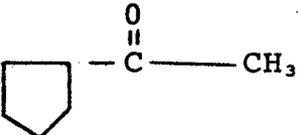
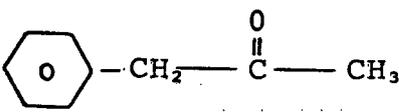


TABELA XXXIX

Cloração e bromação de cetonas dissimétricas em tetra
cloreto de carbono.

CETONA	HALOGÊNIO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$
	Br ₂ Cl ₂	38 91	62 9
	Br ₂ Cl ₂	0 50	100 50
	Br ₂ Cl ₂	0 44	100 56

Considerando a estabilidade dos halogênios no solvente, devem estudar-se os equilíbrios.



Destes equilíbrios, os de formação de Br_3^- são muito mais favoráveis. Em razão disto e considerando que durante a reação as concentrações de Br_2 , BrH e Br_3H mudam em função da reação, os autores analisaram as percentagens de produtos em função do grau de avanço da reação. Os resultados obtidos são indicados na Tabela (XL).

Pode-se observar que aumenta a bromação na metila menos substituída à medida em que aumenta a produção de BrH , e por conseguinte, a formação de Br_3^- , ou seja, um reagente menos potente (menos eletrofílico).

Confirmando esta idéia, os autores adicionaram BrH no início da reação, conseguindo resultados semelhantes para a bromação. No caso da cloração os resultados praticamente não mudam, já que o equilíbrio é muito desfavorável para formação de Cl_3^- , mostrando que o mecanismo é mais complexo e envolve outros aspectos não definidos. Os resultados da bromação e cloração de cetonas não simétricas realizadas em presença de BrH e HCl são indicadas respectivamente na Tabela (XLI).

Finalmente estudando a influência da concentração dos reagentes os autores conseguiram os resultados indicados na Tabela (XLII).

TABELA XL

Bromação de acetilciclohexanona em Tetracloreto de Carbono (CCl₄).

Reação (%)	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COCH}_2\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COCH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$
1	70	30
3	58	42
100	40	60

TABELA XLI

Bromação e cloração em cetonas não simétricas em CCl_4 .
 Influência dos hidrácidos correspondentes.

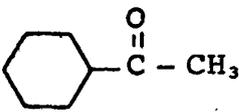
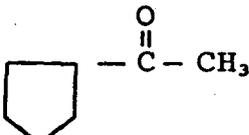
CETONA	HALOGÊNIO	HIDRÁCIDO	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COCO}_2\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COCH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \\ \\ \text{1eq} \end{array} \right.$	(HBr) = 0	40	60
		(HBr) = 1,2eq	13	87
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \\ \\ \text{1eq} \end{array} \right.$	(HCl) = 0	50	50
		(HCl) = 0,9eq	48	52

TABELA XLII

Influência da concentração de cloro e bromo sobre a cloração de cetonas não simétricas em CCl_4 .

CETONA	HALOGÊNIO	CONC.	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COCH}_2\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COCH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$
 -COCH ₃	Br ₂	0,4M	40	60
	Br ₂	0,04M	15	85
 -COCH ₃	Cl ₂	0,4M	55	45
	Cl ₂	0,04M	68	32

Pode-se observar que no caso da bromação, a proporção de produto bromado na metila diminui como era de se esperar. No entanto, no caso da cloração o resultado é inverso, a cloração do grupo metila aumenta com a diluição.

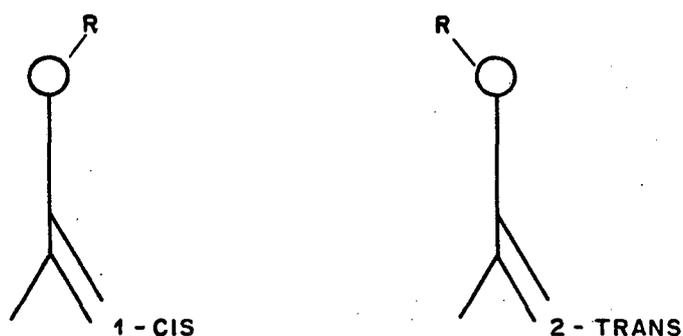
Considerando os objetivos do presente trabalho que é de obter uma cloração, o mais específica possível, na posição 3 da butanona, foi necessário analisar aspectos teóricos e experimentais da cloração para obter uma orientação mais clara, a fim de conseguir os objetivos procurados. O problema como já foi analisado é muito complexo e ainda não existem fundamentos suficientes para poder prever o comportamento de uma forma aceitável.

Com base no objetivo proposto, foi analisada a cloração de butanona em diferentes solventes e na presença de diferentes ácidos e bases, que poderiam influir no comportamento da mesma.

5.2.1 - CLORAÇÃO EM ÁLCOOIS

Com objetivo de analisar a teoria de Gallucci e Goings [6], no sentido de que em metanol a configuração de enol-éter mais estável é uma, na qual o grupo alcoxi é coplanar e eclipsado a dupla ligação [19], ou seja, a configuração "cis" 1. Esta mais estável que a "trans" 2.

Desta forma o grupo alquila do oxigênio cis a dupla ligação aumentaria o impedimento estérico na posição 3 da butanona. Isto explicaria o resultado de uma relação 1:3 de 55:45 quando é clorada a butanona em metanol.

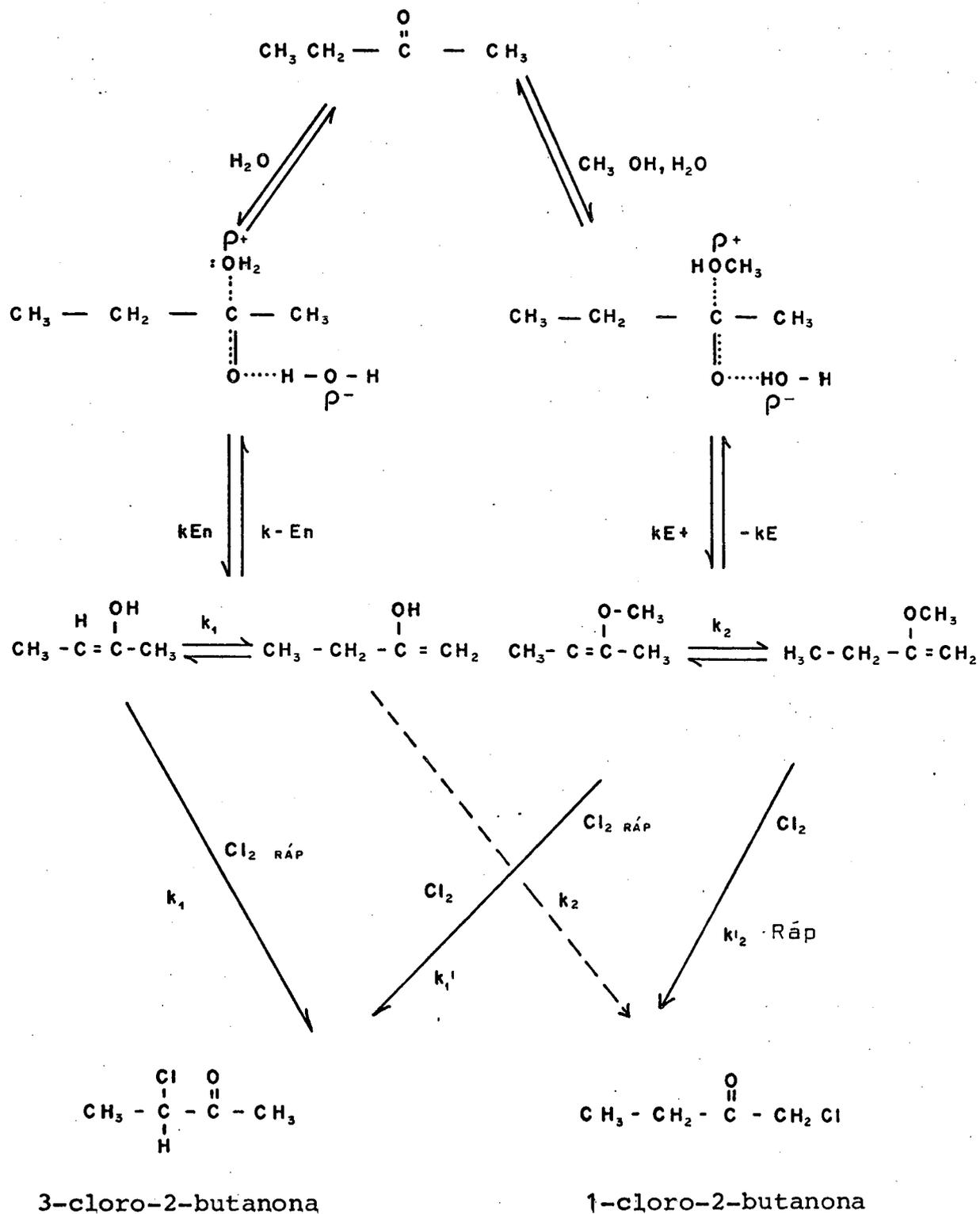


Por outra parte devemos considerar, que em álcoois o esquema da cloração de 2-butanona é um pouco mais complexo que aquele indicado para acetona. No início a reação ocorre segundo o Esquema (III) e depois de formado o ácido, segundo o Esquema (IV).

Analisando as Tabelas VI, VII, VIII e IX podemos observar que ao trabalhar com 1-propanol a relação 1:3 é similar àquela que foi obtida trabalhando com metanol, ou seja, 55:45, porque a cloração se realiza fundamentalmente pelo caminho de formação do enol-éter. Com iso-propanol esta proporção muda para 47:53 e finalmente com t-butanol, um álcool que apresenta muito impedimento estérico para formar o enol-éter, a proporção é 40:60. Nestes casos o caminho mais importante seria através da formação do enol (Esquema IV).

Isto se pode explicar, porque a proporção de cetona em forma enólica deve ser muito maior que em forma de enol-éter, e neste caso, os caminhos de reação mais importantes são K_1 e K_{En} (isto se justifica também porque a proporção é a mesma que aquela obtida em água, onde só temos a formação do enol).

ESQUEMA III



5.2.2 - CLORAÇÃO EM TETRACLORETO DE CARBONO

Em CCl_4 foi analisada a influência da concentração de butanona. Assim pode-se observar nas Tabelas X, XI, XII e XIII que a proporção de butanona foi aumentada de 0,072 moles a 0,144, 0,66 e 0,83 moles respectivamente em 300 ml de tetracloreto de carbono. O efeito observado foi pequeno no sentido que um aumento da concentração de butanona diminui a relação 3:1 de 70:30 para 60:40.

Na Tabela (XIV) pode observar-se a cloração de 0,83 moles de butanona em 300 ml de CCl_4 em presença de 0,25M de $(\text{COOH})_2$. A relação entre produtos 3:1 não varia com respeito a CCl_4 puro. No entanto, um fato significativo é que os 15' de reação a percentagem de butanona que reagiu é de 65%. Nas Tabelas X, XI, XII e XIII pode-se observar que a percentagem de butanona que reagiu sem a presença de $(\text{COOH})_2$ é de 40%. Isto significa que o $(\text{COOH})_2$ aumenta a velocidade de reação nos primeiros 15'.

Na Tabela (XV) pode observar-se a cloração de butanona em CCl_4 na presença de 0,25M de trimetilamina. É interessante observar os seguintes fatos nesta experiência:

- a) Aos 15' de reação a relação 3:1 é de 75:25.
- b) A percentagem de butanona que reagiu é de 19% aos 15'.
- c) Aos 120' a percentagem de butanona que reagiu é de 85% aproximadamente.

5.2.3 - CLORAÇÃO EM BENZENO

Na Tabela (XVI) observamos a cloração de 0,83 moles de butanona em 300 ml de benzeno. Os resultados obtidos apresentam uma relação de produtos 3:1 substituídos de 60:40, ou seja, iguais aos obtidos em CCl_4 .

5.2.4 - CLORAÇÃO EM DISSULFETO DE CARBONO

Na Tabela (XVII) indica-se os resultados da cloração de 0,83 moles de butanona em 300 ml de dissulfeto de carbono. Alguns fatores importantes a ser indicados são:

- a) Aos 15' de reação a percentagem de butanona que reagiu é de 10% e a relação de 3:1 cloro de derivados é 73:27.
- b) Aos 12' de reação a percentagem de butanona que reagiu é de 70% e a relação mudou para 61:39.

5.2.5 - CLORAÇÃO EM ÁGUA

A água é o solvente mais apropriado na cloração considerando preço, disponibilidade, facilidade de uso. Os estudos realizados foram os mais completos. Na Tabela (XVIII) está indicada a cloração de 0,83 moles de butanona em 300 ml de água a 30°C. A relação 3:1 muda desde 70:30 aos 15' para 60:40 aos 120' de reação.

Na presença de (3M) de ácido clorídrico não mudam os resultados antes mencionados conforme indicado na Tabela (XIX), no entanto, mudam com relação a produção.

Na Tabela (XX) observa-se a presença de (6M) de ácido clorídrico. A proporção 3:1 não muda, mas a percentagem de butanona que reagiu aos 15' é de 60% enquanto nos casos anteriores era de 40%, mostrando a variação do aproveitamento de butanona.

Na Tabela (XXI) indica-se a cloração de butanona em água em presença de um ácido de Lewis: $AlCl_3$ (0,1M) a 30°C. Os resultados são semelhantes aos obtidos com água pura não existindo nenhum dado significativo. Adicionando ácido axálico que é um diácido os resultados são completamente semelhantes aos anteriores como é indicado na Tabela (XXII).

Todas estas experiências estão desmonstrando, que a adição de ácido, não muda o comportamento da reação em relação aos percentuais relativos de produtos 1 ou 3 substituídos. Por esta razão foram usadas diferentes bases. Com o objetivo de analisar o comportamento em meio básico. Assim nas Tabelas XXIII, XXIV e XXV pode-se observar os resultados da cloração de butanona em presença de (0,25M) de trietilamina, (0,25M) de trimetilamina e (2M) de trimetilamina. Os resultados são totalmente semelhantes aos obtidos em meio ácido não apontando dados significativos.

Na Tabela (XXVI) indica-se a cloração de butanona em água em presença de (0,4M) de carbonato de cálcio a 25°C. Os resultados agora foram surpreendentes. Pode-se observar o seguinte:

- a) Aos 15' de reação a percentagem de butanona que reagiu é de 10% (bastante baixo comparado com os anteriores).
- b) Aos 15' de reação obtemos a 3-cloro-2-butanona, como único produto.
- c) No fim da reação, depois de 120' a percentagem de butanona que reagiu é de 40% e a relação 3:1 é de 80:20.

Considerando estes resultados trabalhou-se diminuindo a concentração de butanona, como pode-se observar na Tabela (XXX). Os resultados indicam que a relação final 3:1 é de 86:14 ou seja, melhor que a anterior.

O efeito da concentração de carbonato de cálcio foi analisada e os resultados são indicados na Tabela (XXVII). Mudando de (0,4M) (Tabela XXV) para (0,1M) de carbonato de cálcio, os resultados são semelhantes.

A influência da temperatura foi analisada trabalhando com carbonato e sem carbonato de cálcio. Os resultados estão indicados nas Tabelas (XXVIII e XXIX). Trabalhando-se com carbonato de cálcio (0,4M) a 55°C observa-se que nos primeiros 15' de reação os resultados são semelhantes, quando se trabalha a 25°C. No entanto, depois a reação, dá uma relação 3:1 de 67:33, ou seja, uma menor proporção de composto 3 e uma maior de composto 1. É importante salientar que a percentagem de butanona que reagiu é de 5% aos 15' e de 80% aos 120' a 55°C, porém é de 10% aos 15' e 40% aos 120' a 25°C.

É importante salientar que trabalhando em água sem carbonato de cálcio as temperaturas que mudaram entre 4 e 6°C, a reação só ocorre nos primeiros 30', dando uma relação 3:1 de 88:12 e uma percentagem de butanona que reagiu de 4%.

Considerando estes resultados, procurou-se analisar o efeito de outros sais. Assim, trabalhou-se com carbonato de sódio (0,25M), a 25°C e pH=11,40. Os resultados foram iguais aos de carbonato de cálcio e são indicados na Tabela (XXX).

Na Tabela (XXXI) indicam-se os resultados obtidos com acetato de sódio. Observa-se que no início o comportamento é semelhante aos anteriores, mas depois entre os 60' e 90' a percentagem de butanona que reagiu muda de 25% até 65% e a relação 3:1 de 7:25 a 64:36.

A cloração de butanona em um tampão acetato/acético (pH=4,32) foi realizada a 25°C. A reação apresentou aos 15' uma relação 3:1 de 84:16 que lentamente diminui até 75:25 ao final de duas horas. (Tabela XXXII).

Na Tabela (XXXIII) indica-se a cloração de butanona em água na presença de carbonato de cálcio, nas mesmas condições da Tabela XXVIII, durante 4 horas. Pode-se observar que a percentagem de butanona clorada é de 42,6% ao final da reação. Em duas horas a percentagem era de 23% (Tabela XXVIII).

Trabalhou-se então durante 8 horas (Tabela XXXIV) adicionando (0,4 moles) de carbonato de cálcio no início da reação, e (0,4 moles) de carbono depois de 4 horas de reação. Os resultados indicam que a percentagem de butanona que reagiu, foi de aproximadamente 76%, e a relação de produtos 3:1 foi de 80:20 e a percentagem de produtos polihalogenados é de 24%.

Na Tabela (XXXV) indica-se a cloração de butano na em ácido acético a 25°C. A relação 3:1 que é de 70:30 aos 15' passa para 56:44 depois de duas horas de reação. Trabalhando-se em ácido acético na presença de (0,63 moles) de acetato, é interessante observar que a percentagem de butanona que reage depois de duas horas é somente de 12%, (no caso de ácido acético puro era de 46%) e a relação 3:1 é de 60:40 (Tabela XXXVI).

Nas Tabelas (XXXVII e XXXVIII) pode observar-se a cloração de 3-cloro-2-butanona em metanol e tetracloreto de carbono respectivamente. Em tetracloreto de carbono, observa-se a formação de 1,3-diclorobutanona depois de muito tempo de reação (105' até 240'). No entanto, em metanol, a formação de 1,3-diclorobutanona é rápida (aos 15' o rendimento é de 15% e dá também outros produtos não identificados depois de bastante tempo, 105' até 240'). É interessante salientar que existe formação de 1-cloro-2-butanona que aparece aos 195' de reação.

Para explicar a formação de 1-cloro-2-butanona poderia considerar-se os mecanismos a partir de 3-cloro-2-butanona, sugeridos em outros trabalhos, como sendo por rearranjo alfa-enol alílico [20], ou por rearranho de dehalogenação-rehalogenação. Não podemos excluir a possibilidade de algum outro mecanismo de produção de 1-cloro-2-butanona a partir de outros compostos diferentes de 3-cloro-2-butanona.

De qualquer forma é evidente que estes mecanismos, considerando o tempo de reação necessário para ocorrer, não influem na seletividade observada para a cloração de butano na em diferentes solventes.

Os dados analisados das Tabelas VI à XXXVIII, podemos indicar como fatos fundamentais:

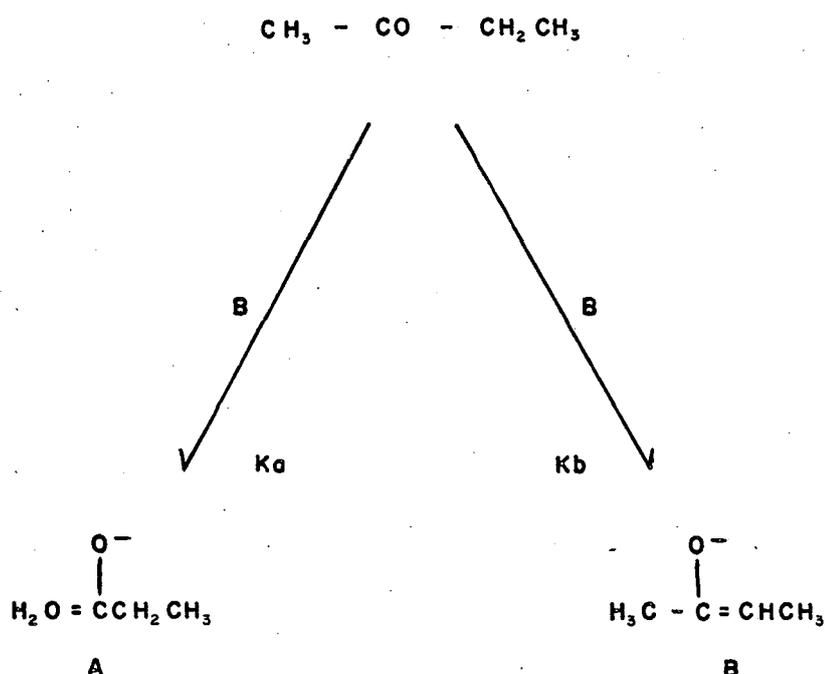
1 - A cloração de butanona em água com carbonato de cálcio, carbonato de sódio ou acetato de sódio durante os primeiros 15' de reação dá como único produto 3-cloro-butanona. Isto significa, como será analisado posteriormente, que não segue a mesma orientação da enolização.

2 - Esta maior seletividade da reação a respeito da adição do cloro, é acompanhada de uma diminuição da velocidade da reação, considerando-se a percentagem de butanona que reage, com relação ao observado na reação em água pura.

3 - A cloração de butanona em água na presença de catalisadores ácidos: (HCl 3M, 6M), de ácido oxálico, ou ácidos de Lewis como Cl_3Al ou com bases como trietilamina, os resultados são semelhantes. A relação de produtos 3:1 é em média 60:40.

Para a discussão destes fatos devemos considerar como é governado o processo de enolização em meio básico que é o que temos com os carbonatos e acetato. Isto é em razão de que pelo geral (mas não sempre) a velocidade de enolização é a determinante da velocidade de reação tanto para bromação, cloração ou iodação [21].

A composição de uma mistura de enóis pode ser governada pela cinética ou por fatores termodinâmicos. No primeiro caso a composição de produtos é governada pelas velocidades relativas de reações de transferência de prótons:

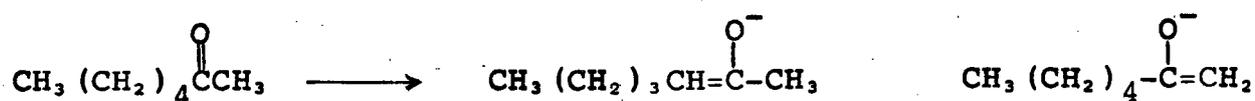


$$K_a/K_b = (A)/(B)$$

Por outra parte, se os enóis A e B podem interconverter-se rapidamente pode se estabelecer o equilíbrio e então a composição dos produtos indicaria a estabilidade dos enóis formados. Assim a composição dos enóis é governada pela termodinâmica.

Trabalando com uma base muito forte como trifenilmetilitio em um solvente aprótico e sem excesso de cetona é possível observar a reação controlada pela cinética. O Li é fortemente coordenado ao oxigênio do enolato e assim diminui a velocidade de troca de prótons.

Assim para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$, demonstraram que a composição é:



Controle cinético	25	75
Controle termodinâmico	87	13

Como vemos o controle cinético favorece o enol menos substituído provavelmente porque o H menos impedido estericamente é removido mais rápido e isto leva ao enolato menos substituído. O controle termodinâmico dá como espécie dominante o enolato mais substituído, isto porque a estabilidade da dupla ligação aumenta com a substituição.

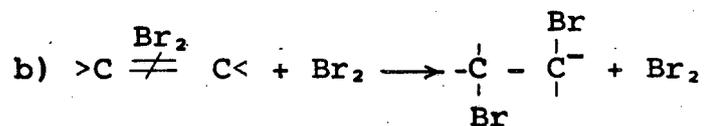
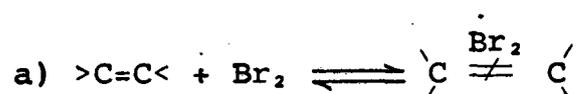
Como já foi mencionado Jasor e Col [17] demonstraram que a bromação de acetilciclohexonona em tetracloreto de carbono, muda segundo o tempo de reação ou permanece o mesmo, segundo a percentagem de cetona que reagiu. Isto foi atribuído ao fato de mudar as características dos reagentes.

Na realidade o mecanismo de bromação é complexo com ao menos três termos contribuindo à cinética da reação (23):

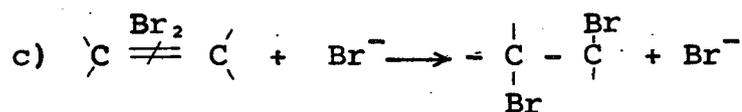
$$v = k_1 (\text{C}=\text{C}) (\text{Br}_2) + k_2 (\text{C}=\text{C}) (\text{Br}_2)^2 + k_3 (\text{C}=\text{C}) (\text{Br}_2) (\text{Br}^-)$$

Os termos k_2 e k_3 desta equação podem ser expli

cados pelos mecanismos seguintes:



ou



Este fato poderia explicar o comportamento da bromação.

A cinética da cloração pelo geral é de primeira ordem em olefina e de primeira ordem em cloro.

Daqui decorrem algumas mudanças nas proporções das olefinas ou da reatividade do cloro podendo modificar a seletividade da reação. Sabemos que à medida que um reagente é mais reativo é menos seletivo. Neste caso a medida que o cloro é mais electrofilico será menos seletivo.

Segundo Deno e Fishbein [21], a velocidade de reação em ácidos diluídos apresentam como etapa determinante da velocidade, a enolização.

$$v = K_1 (\text{cetona}) (\text{H}^+)$$

No entanto, a determinante da velocidade pode mudar para

$v=K_2$ (cetona) (agente halogenante)

se:

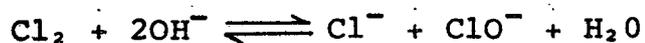
- 1) Um agente halogenante inativo é usado e sua velocidade de ataque ao enol é lenta;
- 2) A concentração de halogênio é pequena;
- 3) A concentração de ácido é grande, como para fazer o equilíbrio ceto-enólico muito rápido.

O fato é que nos primeiros 15' de reação, usando carbonatos e acetatos, produz unicamente 3-cloro-2-butanona, indica que não existe nem um controle termodinâmico nem cinético da formação dos enóis correspondentes sobre a reação. Como já foi analisado, a formação do enolato menos substituído é maior e a relação entre cetona mais e menos substituída no equilíbrio é de aproximadamente 85:15. Isto não explica a obtenção de 3-cloro-2-butanona, como único produto.

E. Campaigne e Col [24] trabalhando com cloreto de sulfurilo, como agente halogenante (1 equivalente), diluída em n-pentano (5 vezes o volume de butanona) a 0°C observaram a formação de 90% de 3-cloro-2-butanona e 5% de 1-cloro-2-butanona. Isto significa que esta orientação também não segue a orientação da enolização.

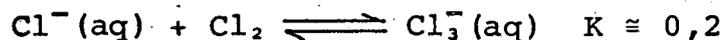
É evidente que trabalhando com carbonatos e acetatos não pode existir um deslocamento do equilíbrio total para a olefina mais substituída. Daqui devemos considerar que a etapa determinante da velocidade de reação nestas condições é a

halogenação. E isto pode dever-se a várias causas: i) em primeiro lugar sabemos que os halogênios em meio básico produzem ácidos hipohalogenados.

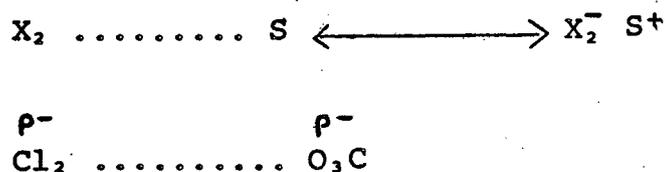


A constante de equilíbrio é completamente favorável: $7,5 \cdot 10^{15}$ [25].

Esta reação evidentemente diminui a concentração de cloro que é a segunda razão considerada por Deno e Fishbein [21] para que a halogenação possa ser determinante da velocidade. ii) Por outro lado sabemos que em soluções concentradas de Cl^- que são saturadas de Cl_2 pode existir a seguinte reação [25]



Esta reação pode ocorrer depois de um certo tempo de trabalho, quando bastante Cl^- foi liberado. iii) Sabemos que os halogênios podem formar complexos de transferências de carga com solventes. Por exemplo o complexo $\text{I}_2 - \text{ETOH}$ é muito estável (-4,5 Kcal/mol em n-heptano) [26]. Neste caso o álcool é um doador n e o I_2 um sigma aceptor. O estado fundamental deste complexo pode ser indicado pelos híbridos de ressonância:



Se o cloro pode formar estes complexos com carbonatos e acetatos é evidente que ficaria mais inativo no sentido de ser menos electrofílico, considerando as fórmulas de ressonância mostradas. Isto também pode ser uma razão para considerar que a etapa determinante seja a halogenação, e a seletividade aumente. Se a halogenação é a etapa determinante, considerando que o ataque a posição 3 é muito mais rápida que a posição 1, podemos explicar um rendimento de 100% de 3-cloro-butano na [27, 28]. No entanto, durante a reação a liberação de HCl vai mudando a concentração de cloro e de carbonatos ou acetatos, isto leva a que, a relação final fique na média de 80:20. Para entender isto, devemos considerar que estamos trabalhando com uma solução (2,7M) de butanona (75 ml em 300 ml de solvente) e que a liberação de cloro é de aproximadamente 0,824 gr por minuto, ou seja, 12,36 gr para cada 15' o que daria, nos primeiros 15' uma solução de (0,58M). Quando se trabalha com 25 gr de carbonato em 300 ml de água temos uma solução de (0,83M) de carbonato.

Estes valores estão mostrando porque depois dos primeiros 15' de reação, a situação muda para uma cloração menos seletiva.

Sintetizando, a reação teria em seu início uma

velocidade de enolização rápida, e a etapa determinante da velocidade seria a halogenação em razão da pequena concentração de cloro ou deste estar formando uma espécie menos reativa, como já foi indicado. Com a evolução da reação, a etapa de halogenação vai fazendo-se mais rápida que a enolização, e seu equilíbrio levando a relação de produtos 3:1 para 80:20.

No caso de reações realizadas em água em meio ácido ou de bases nitrogenadas a reação de halogenação é rápida e a etapa determinante da velocidade é a enolização. Daqui decorre a proporção de produtos 3:1 que é aproximadamente 60:40 que é sempre a mesma.

Evidentemente estas considerações permitirão no futuro conseguir uma seletividade maior durante toda a reação e assim obter fundamentalmente 3-cloro-2-butanona que é o produto procurado para a obtenção de Acetofina.

5.3 - CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho são:

1 - A cloração de 2-butanona em metanol dá uma relação de produtos 3:1 de 45:55. Considerando que: i) o enol éter apresenta uma configuração "cis" do grupo 0-metila a respeito da dupla ligação, que é mais estável que a configuração "trans" , ii) que a cloração se realiza fundamentalmente sobre o enol-éter, seria o aumento do impedimento estérico sobre a posição 3, pelo grupo metila, que causaria esta relação. Esta

hipótese é apoiada porque a cloração de 2-butanona em 1-propanol dá uma relação 3:1 de 53:47 e em t-butanol de 60:40 (igual que em água). Nestes casos é evidente que a cloração se realiza no caso do i-propanol também sobre a forma enólica, e no caso de t-butanol fundamentalmente sobre a forma enólica considerando que o impedimento estérico do ataque sobre a carbonila deve diminuir dramaticamente a proporção do enol-éter presente.

2 - A cloração realizada em solventes de diferentes naturezas como CCl_4 , benzeno, disulfeto de carbono e ácido acético, dá sempre uma relação aproximada de compostos 3:1 de 60:40, trabalhando-se com soluções (2,7M) de butanona. Podemos pensar que nestes casos a cloração é rápida e a etapa determinante da velocidade é a enolização. Assim a orientação da enolização leva a mesma relação de produtos 3:1.

3 - A cloração em água na presença de ácido clorídrico (3 e 6M), de trimetilamina (0,25 e 2M), de trietilamina (0,25M) de AlCl_3 (0,1 M) e ácido oxálico (2M), produz sempre uma relação de produtos 3:1 de 60:40. Isto levaria a pensar que a reação poderia estar governada nestes casos pelo equilíbrio de enolização que para os enóis de butanona, seria de aproximadamente 60:40.

4 - Finalmente a cloração de butanona em água na presença de carbonatos e acetato, leva a formação nos primeiros 15' de reação de 100% de 3-cloro-2-butanona. Este fato somente pode ser interpretado considerando que o equilíbrio da

enolização é agora rápido e a etapa determinante da velocidade é o ataque do halogênio sobre os enóis. Este fato pode ser consequência de que: i) a concentração de cloro é baixa em razão do equilíbrio de formação de ácidos hipohalogenados ou do ânion Cl_2^- . ii) por formação provável de complexos de transferência de carga do cloro com carbonato e acetatos.

5 - Novos trabalhos que explorem esta idéia, permitirão obter resultados promissores para a síntese de Acetoína via a cloração seletiva de butanona.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - HEATH, H. B. Flavor Technology: Profiles, Products, Applications, Avi. Pub. Co. Inc, USA (1978).
- [2] - D. HAUKELI, S. LIE, J. Inst. Brew 81, 58 (1975).
- [3] - H. SONSSON, H. E. Petterson Milchwissenschaft 32, 587 (1977).
- [4] - D. E. GREEN, W.W. WESTERFELD, B. VENNESLAND, W. E. KNOX. J. Biol. Chem. 1942, 145, 69 e
T.P. Singer, J. Pensky Biochim Biophys Acta 9, 316 (1956).
- [5] - GAUDRY M. MARQUET A. Tetrahedron 26, 5611 (1970).
- [6] - GALLUCCI, R. R. & GOING, R. J. Org. Chem. 46, 2532 (1981).
- [7] - GOOLD, E. S. Mecanismos e Estruturas em Química Orgânica, Kapelusa, Argentina (1967) p. 403-404.
- [8] - HAMMOND, G. S. em Stetic Effets in Organic Chemistry, Newman Ed., J. Wiley Son, Inc. USA (1956) p. 446-453.
- [9] - C. RAPPE Acta Chem, Scand. 21, 1823 (1967).
- [10] - CAREY, F. A., SUNDBERG, R. S. Advanced Organic Chemistry, Part A, Plenum Press, USA (1977).

- [11] - SWAIN, C. G., STIVETS, E. C., REUWER, J. F., Schaad, L. S.
J. Am. Chem. Soc. 80, 5885 (1958).
- [12] - D. C. NECKERS, M. P. DOYLE, Organic Chemistry, J. Willey
USA, (1977).
- [13] - C. RAPPE, W. H. SACHS, J. Org. Chem. 32, 4127 (1967).
- [14] - C. RAPPE, W. H. SACHS, J. Org. Chem. 32, 3700 (1967).
- [15] - VOGEL, A. I. Análise Orgânica Qualitativa, Ed. Ao Livro
Técnico S.A. Rio de Janeiro (1984).
- [16] - TOULLEC, J., DUBOIOUS, J. E. J. Chem Soc. 98, 5518 (1976).
- [17] - JASOR Y. GAUDRY M., MARQUET A., BETTAHAR M. Bull. Soc.
Chem. France 2732 (1973).
- [18] - GAUDRY & MARQUET A. Bull. Soc. Chem, 4169 (1969).
- [19] - E. W. GARBISH, J. Org. Chem. 30, 2109 (1965).
- [20] - WARHOFF E., RAMFERSAD M., SUNDARA RAMAN P., YERSHOFF F.W.
Tetrahedron Lett, 1959 (1978).
- [21] - N. C. DENO, R. FISHBEIN. J. Am. Chem. Soc. 95, 7445 (1973).
- [22] - HOUSE H. C., TROST B. M. J. Org. Chem. 30, 1341 (1965).
- [23] - P. B. D. DE LA MARE & R. BOLTON "Eletrophilic Additions
yo Unsaturated Systems" Elsevier, N. York (1964).

- [24] - E. COMPAIGNE, T. BONNIE, N. W. JACOBSEN J. Chem Eng. Data 12, 454 (1967).
- [25] - F. A. COTTON, G. WILKINSON "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Pub. USA (1972).
- [26] - L. M. JULIEN, W. E. BENNET W. B. PERSON J. Am. Chem. Soc. 91, 6915 (1969).
- [27] - LOWRY T. H., KATHLEEN S. R. Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper Row Pub. USA (1976) p. 345.
- [28] - DUVOIS J. E., MOUVIER G., Bull. Soc. Chem. France, 1426 (1968).