

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

HIDRATAÇÃO DA 2,2-DICLORO-1-(METANITROFENIL
ETANONA): UM NOVO TRATAMENTO MATEMÁTICO PARA ANÁLISE
DOS DADOS CINÉTICOS

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

RENATO WENDHAUSEN JUNIOR

FLORIANÓPOLIS - SC
DEZEMBRO DE 1988.

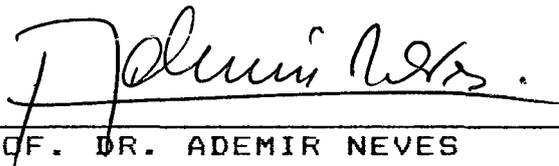
HIDRATAÇÃO DE 2,2-DICLORO-1-(METANITROFENIL
ETANONA): UM NOVO TRATAMENTO MATEMÁTICO PARA ANÁLISE
DOS DADOS CINÉTICOS

RENATO WENDHAUSEN JUNIOR

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



PROF. DR. FARUK JOSE NOME AGUILERA
ORIENTADOR



PROF. DR. ADEMIR NEVES
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. FARUK JOSE NOME AGUILERA



PROF. DR. MARCOS CARLI REZENDE



PROF. DR. HUGO ALEJANDRO GALHARDO
OLMEDO

AOS MEUS PAIS RENATO E FRANCISCA

AGRADECIMENTOS

Ao professor Faruk pela orientação e importantes contribuições ao meu trabalho.

Aos professores Marcos Caroli, Cesar Zuco e Hugo pelo apoio e colaboração.

A todos os amigos e colegas da Pós-graduação e em especial a Vera Janice e Jose pelo apoio moral e amizade.

A Gilvana pelo ajuda na elaboração e confecção da parte datilográfica.

Ao Jorge pelo carinho e compreensão.

Ao pessoal da secretaria e as bibliotecárias.

A CAPES E CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	1
1.2 Reações de adição nucleofílica à carbonila.....	1
1.2.1 Adição de água à carbonila	2
1.3 Efeito do solvente (misturas aquosas)	9
1.3.1 Tipos de misturas aquosas	11
1.4 Efeito isotópico cinético do deutério	14
1.5 Efeito isotópico cinético do solvente	21
1.5.1 Cálculo do efeito isotópico do solvente.....	23
1.5.2 Efeito isotópico do solvente em misturas de H ₂ O / D ₂ O	26

CAPITULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL	32
2.1 Reagentes e solventes	32
2.2 Soluções	32
2.3 Estudo cinético	33
2.4 Equipamentos	33

CAPITULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1 Reprodutividade das absorvâncias com a mudança da composição isotópica do sol- vente.....	34
3.2 Estudo do efeito isotópico: técnica do inventário de Prótons	45
3.3 O comportamento termodinâmico de mistu- ras solventes frente a variações em sua composição e sua influência sobre a estrutura do estado de transi- ção.....	59

CAPITULO IV

4. CONCLUSÃO	65
--------------------	----

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	66
--------------------------------	----

ÍNDICE DE TABELAS

- TABELA 1. Fator de fracionamento isotópico relativo à água.....25
- TABELA 2. Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da m-NO₂DCA em misturas H₂O-D₂O a diferentes composições, a 25 C. A concentração final do composto é em torno de $2,9 \cdot 10^{-4}$ M.39
- TABELA 3. Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de Hidratação da p-CH₃ DCA em misturas H₂O-D₂O a diferentes composições, a 25°C. A concentração final do composto é em torno de $2,9 \cdot 10^{-4}$ M.40
- TABELA 4. Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da p-Br DCA em misturas H₂O-D₂O a diferentes composições, a 25 C. A concentração final do composto é em torno de $2,9 \cdot 10^{-4}$ M.41
- TABELA 5. Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da DCA em misturas H₂O-D₂O em diferentes composições, a 25 C. A concentração final do composto é em torno de $2,9 \cdot 10^{-4}$ M42

- TABELA 6. Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA em misturas $\text{H}_2\text{O}\text{-D}_2\text{O}$ / THF a 10, 20 e 30 molar a 25 C.....43
- TABELA 7. Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem observadas para a hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA e misturas H_2O / D_2O -THF para as concentrações de 10, 20 e 30 molar em conteúdo aquoso, a 25°C.....44
- TABELA 8. Resultados de uma série de trabalhos sobre hidratação de cetonas cloradas. Os valores obtidos neste estudo estão também incluídos.....58

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1. Logaritmo da velocidade de simples transferências de prótons .
.....5
- FIGURA 2. Grafico de $\log k / k_{H_2O}$ vs. n_{H_2O} para a detritiação da t-butilmalonitrila contendo HCl 10^{-3} M a $25^{\circ}C$.
.....10
- Figura 3. Funções termodinâmicas de excesso de misturas para misturas água-THF a 298.15 K
.....12
- FIGURA 4. Curva de energia potencial e distância interatômica.....15
- FIGURA 5. Perfil de energia potencial mostrando a diferença na altura da barreira de energia potencial entre um composto contendo hidrogênio E_a (H) e o correspondente contendo deutério E_a (D).....18

- FIGURA 6. Ponto zero de energia e efeito isotópico do hidrogênio para uma reação de transferência de prótons.....20
- FIGURA 7. Curvas hipotéticas de k_n vs. n_{D_2O} , derivadas da equação de Gross-Butler28
- FIGURA 8. Comparação entre as curvas $k_{obs.}$ vs. n_{D_2O} para as reações da *m*-NO₂ DCA a 10, 20 e 30 molar de conteúdo aquoso em THF45
- FIGURA 9. Inventário de prótons para a reação de hidratação da *m*-NO₂ DCA em misturas água-THF 10M, a 25 C.....47
- FIGURA 10. Inventário de prótons para a reação de hidratação da *m*-NO₂ DCA em misturas água-THF 20 M, a 25 C.....48
- FIGURA 11. Inventário de prótons para a reação de hidratação da *m*-NO₂ DCA em misturas água-THF 30 M, a 25 C.....49
- FIGURA 12. Teste de linearidade referente a dois prótons para a reação de hidratação da *m*-NO₂ DCA em misturas água-THF 10 M, a 25 C.....50

- FIGURA 13. Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da $m\text{-NO}_2\text{DCA}$ em misturas água-THF 20 M, a 25 C.....51
- FIGURA 14. Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da $m\text{-NO}_2\text{ DCA}$ em misturas água-THF 30 M a 25 C.....52
- FIGURA 15. Inventário de prótons para a reação de hidratação da $p\text{-CH}_3\text{ DCA}$ em água, a 25 C.....53
- FIGURA 16. Inventário de prótons para a reação de hidratação da $m\text{-NO}_2\text{ DCA}$ em água, a 25 C.....54
- FIGURA 17. Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da $p\text{-CH}_3\text{DCA}$ em água, a 25 C55
- FIGURA 18. Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da $m\text{-NO}_2\text{DCA}$ em água a, 25°C.56

- FIGURA 19. Variação do logaritmo da constante de velocidade observada em função do logaritmo da concentração de água para DCA m-nitro DCA, p-Br DCA e p- metil DCA.60
- FIGURA 20. Variação da atividade da água com a composição da mistura solvente água-THF a 25 C.....61
- FIGURA 21. Diagrama termodinâmico de entalpia de excesso de misturas água-THF a 25 C, com indicações das regiões de concentração onde foram realizados os experimentos.62

R E S U M O

A hidratação reversível da 2,2-dicloro-1-(*m*-nitroaril etanona), *m*-NO₂ DCA foi estudada em misturas de THF-água.

Para avaliação do número de prótons envolvidos no estado de transição, foi utilizada a técnica do inventário de prótons, a qual utiliza a equação de Gross-Butler para cálculo das curvas teóricas k_n vs. n_{D_2O} , as quais, em comparação com a curva obtida dos dados experimentais k_{obs} vs. n_{D_2O} , fornecem uma aproximação para o número de prótons envolvidos no estado de transição. Trabalhos anteriores (E.A. Zampiron - Tese de Mestrado - UFSC, 1984) utilizaram compostos de estrutura análoga ao hidrato (produto da reação) para o cálculo das constantes de equilíbrio e constantes de velocidade de hidratação e desidratação, uma vez que o hidrato puro não é isolável, pois a reação é reversível. Isto gerou dúvidas quanto à validade do método, devido a erro na constante de equilíbrio.

Neste trabalho, verifica-se, experimentalmente, que a absorbância da *m*-NO₂-DCA permanece constante, independente da razão H₂O / D₂O. Isto implica que a constante de equilíbrio não muda, permanecendo a razão das velocidades de hidratação e desidratação constante. Portanto, é válido utilizar diretamente os dados experimentais das constantes de velocidade observada para o cálculo do número de prótons envolvidos no estado de transição. Os resultados mostram que o número de prótons que participam do estado de transição é uma função da fração molar de água, variando de dois a infinitos prótons. Uma explicação coerente com este fenômeno é dada em função da variação da estrutura da água na presença do cossolvente THF.

A B S T R A C T

The reversible hydration of 2,2-dicloro-1-(*m*-nitrophenyl)ethanone (*m*-NO₂ DCA), has been studied in mixtures of THF-H₂O.

The experimental data were treated using the proton inventory technique in order to evaluate the number of protons involved in the transition state. This technique uses the Gros Butler equation to obtain theoretical curves k_n vs. n_{H_2O} which are compared to the experimental curves k_{obs} vs. n_{D_2O} .

Other authors (E. A. Zampiron-Tese de mestrado-UFSC, 1984) have used compounds structurally similar to the hydrate (reaction product) to calculate equilibria and rate constants of hydration and dehydration, since the pure hydrate is not possible to isolate (reversible reaction). The validity of the equilibrium constants obtained with this approach is somewhat dubious.

The experimental evaluation of *m*-NO₂DCA absorbance by a UV spectrophotometer, carried out in this work, showed constant values, independent of the H₂O / D₂O ratio. This fact implies a constant value of the equilibrium constant, therefore, is valid to use the experimentally observed rate constant directly in the Gros Butler equation to evaluate the number of protons in the transition state. The results show that the number of protons in the transition state depends on the mol fraction of water changing from two to infinity. A coherent explanation for these phenomena is given in terms of water structure changes in the presence of the cosolvent (Tetrahydrofuran).

1 - INTRODUCAO

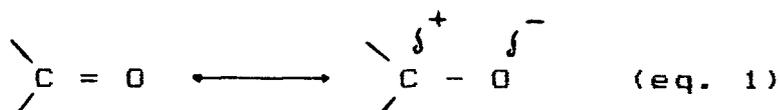
1.1. Objetivo.

Este trabalho propõe um novo tratamento matemático para os dados experimentais das reações de hidratação de acetofenonas cloradas, pelo uso da técnica do inventario de próton, a partir de possíveis provas experimentais da não alteração da constante de equilíbrio com a variação isotópica do solvente e, ao final, em comparação aos trabalhos já realizados sobre este assunto, propor estruturas para o estado de transição.

Um resumo sobre a parte teórica envolvida neste trabalho é mostrado nos itens a seguir, com o objetivo de tornar a análise dos resultados mais fácil.

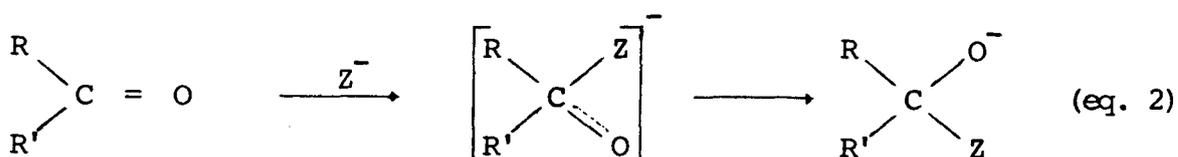
1.2. Reações de adição nucleofílica à carbonila

O grupo carbonilo contém uma dupla ligação carbono - oxigênio ($C = O$), nesta ligação os elétrons π de maior mobilidade são fortemente atraídos para o átomo de oxigênio, que é mais eletronegativo. Isto causa uma baixa densidade eletrônica no carbono carbonílico e uma alta densidade eletrônica no oxigênio, assumindo a ligação uma forma polar, que contribui para a estrutura da carbonila.⁴ (eq. 1)



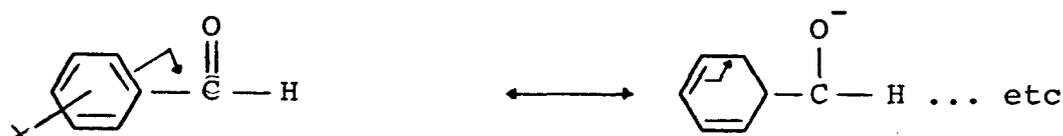
Por este motivo o grupo $C=O$ é muito reativo e está sujeito ao ataque de reagentes de alta densidade eletrônica (adição nucleofílica) sobre o carbono carbonílico e, por ser uma molécula plana, o ataque se dá por cima e por baixo do plano da molécula.

Como o produto de adição possui configuração tetraédrica, provinda de uma configuração originalmente trigonal plana (carbono carbonílico), pode-se prever um estado de transição sujeito a impedimento estérico pelos grupos R e R' .^{1,2} (eq. 2).



Por isso, grupos R muito volumosos estabilizam o reagente em relação ao produto.

Grupos ligados ao carbono vizinho a carbono carbonílico, que tendem a doar elétrons, diminuem a reatividade na adição nucleofílica, uma vez que amenizam a carga positiva desenvolvida no carbono carbonílico. Os grupos que retiram elétrons oferecem efeito inverso. Seria de se esperar que um grupamento aromático aumentasse a reatividade da carbonila por seu efeito sacador de elétrons, no entanto, isto não se verifica e é explicado pela dispersão da carga positiva devido ao efeito de ressonância oferecido pelo anel aromático. (eq.3) «3.2»



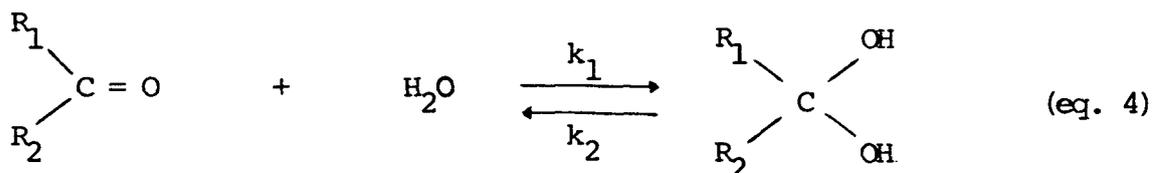
(Eq. 3)

Este efeito é reforçado por substituintes X doadores de elétrons (OH, CH₃ etc.) e enfraquecido por aceptores de elétrons (NO₂, Cl etc.).

Os fatores limitantes na adição nucleofílica são, portanto, de ordem eletrônica ou estérica.

1.2.1 - Adição de água à carbonila.

A reação geral de adição de água à carbonila de aldeídos e cetonas obedece à equação 4, com a formação de gêns dióis.



R₁, R₂ = H, alquila, arila.

Muitas reações de hidratação têm sido estudadas cineticamente, ^(10, 9) mostrando ser muito rápidas e sujeitas a catálise ácida e básica geral, devendo, portanto, seguir as equações 5 e 6, para catálise por ácidos e bases, respectivamente.

$$\text{Veloc} = k_{\text{obs.}} + k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_1 \cdot [\text{HA}_1] + k_2 \cdot [\text{HA}_2] + \dots$$

(eq. 5)

$$\text{Veloc} = k_{\text{obs.}} + k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot [\text{B}_1] + K_2 \cdot [\text{B}_2] + \dots$$

(eq. 6)

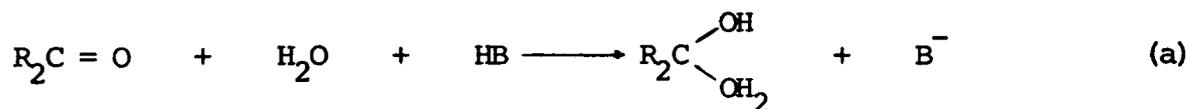
A lei da catálise de Bronsted, equações 7 e 8, indica que as constantes catalíticas individuais k_n dependem das constantes de acidez ou basicidade. ⁽¹⁰⁾

$$\log k_n = \alpha \log K_{a_n} + \log C \quad \text{or} \quad k_n = CK_{a_n}^\alpha \quad (\text{Eq. 7})$$

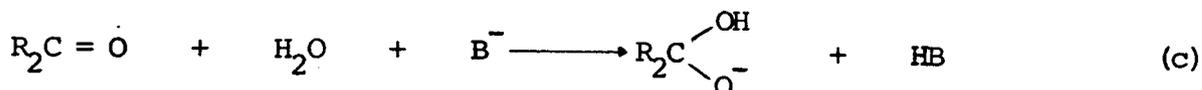
$$\log k_n = -\beta \log K_{a_{\text{BH}^+}} + \log C' \quad \text{or} \quad k_n = C'K_{a_{\text{BH}^+}}^{-\beta} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde α e β relacionam-se à sensibilidade da reação à catálise ácida ou básica, para uma série de catalisadores.

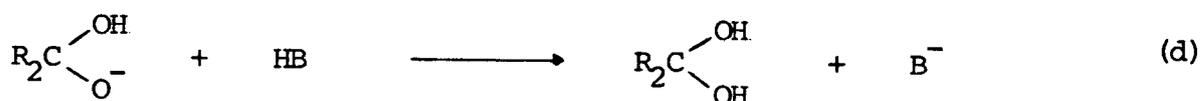
O mecanismo geral para hidratação, apontado por uma série de autores, é aquele no qual a transferência de prótons ocorre simultaneamente com a adição do nucleófilo (eq. 9 e 10).

Catalise ácida

(eq. 9)

Catalise básica

(eq. 10)



Os passos b e d envolvem simples transferências de prótons entre átomos de oxigênio, cujas velocidades são extremamente rápidas, e serão controladas por difusão ($10^{10} M^{-1} s^{-1}$) quando a constante de equilíbrio é favorável na direção em que o prótom está sendo transferido.^{12,10} Os passos a e c serão, portanto, limitantes da velocidade, e parece lógico, uma vez que maiores mudanças estruturais ocorrem nestes passos. Além disso, o mecanismo com transferência de prótons e ataque nucleofílico ocorrendo simultaneamente encontra embasamento em um fenômeno observado por Eigem.¹² Ele notou que para simples transferências de prótons entre átomos de oxigênio, as velocidades de transferência de prótons respondem como mostra a figura 1, para mudanças na relativa acidez dos dois ácidos.

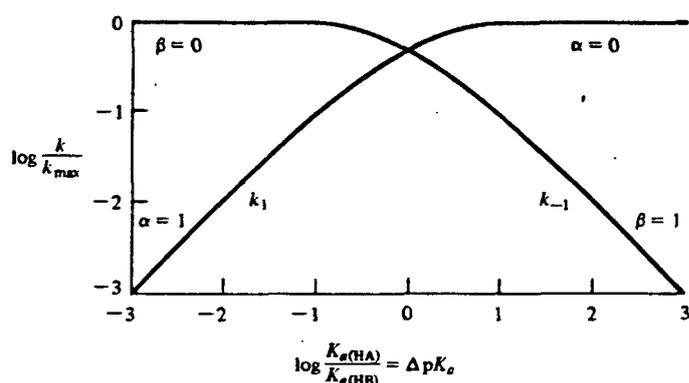
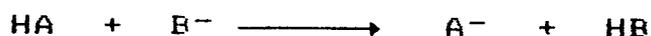


Figura 1 - Logarítmo da velocidade de simples transferências de prótons do tipo:

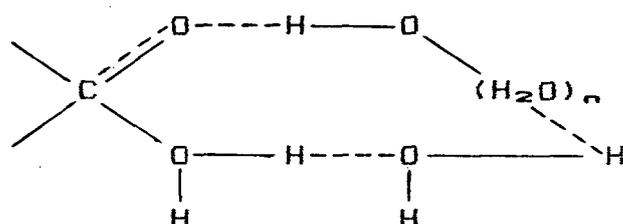


Ou seja, α varia de 0 a 1 para mudanças na acidez. Então, a constante de velocidade k_1 de transferência de prótons de HA para B^- , será controlada por difusão e se tornará insensível à catálise ácida ($\alpha = 0$). Como nas reações de hidratação de compostos carbonílicos α tem sido encontrado ser constante para uma extensa série de catalizadores, isto sugere que o passo limitante da velocidade da reação não é uma simples transferência de prótons e, sim, um passo concertado, com outros processos ocorrendo ao mesmo tempo, tais como adição ou remoção de uma molécula de água. Por esta razão, as constantes de velocidade absolutas são relativamente baixas, mesmo com o emprego de ácidos e bases fortes, e não se aproximam da velocidade controlada por difusão.^{7,10}

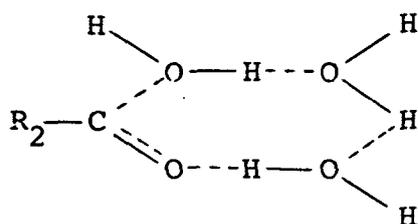
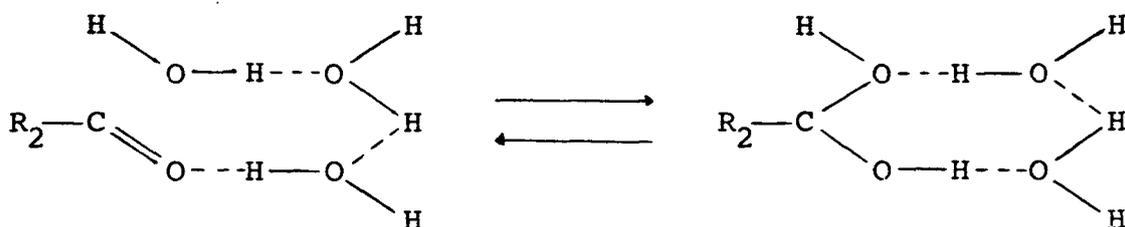
Tendo-se aceito o mecanismo de hidratação como um processo concertado, há evidências de que, pelo menos, uma molécula de água participa do estado de transição.^{7,9} Eigem, no entanto, sugere que um estado de transição mais razoável teria, pelo menos, três moléculas de água participando do estado de transição e, neste caso, os passos a, b, c e d, são substituídos por um processo concertado, envolvendo uma estrutura cíclica ligada por pontes de hidrogênio. Esta suposição se baseia em detalhadas considerações a respeito das velocidades absolutas dos processos individuais, dos quais as reações reversas dos passos a e c apresentam constantes de velocidade maiores que a velocidade controlada por difusão, neste caso, haveria tempo insuficiente para

as espécies B^- ou HB se tornarem livres e moverem-se para o outro átomo de oxigênio do hidrato. E mesmo que a reação não excedesse à velocidade controlada por difusão, a velocidade é tão alta que uma considerável curvatura seria esperada em gráficos de $\log K_a$ vs. pK_a , para uma série de catalizadores e, comprovadamente, isto não ocorre.

Portanto, o mecanismo que melhor corresponde às evidências apontadas é um processo concertado, incluindo muitas moléculas de água, uma vez que muitas transferências de prótons ocorrem durante a reação completa. Para a reação catalizada por água, isto pode ser representado por:¹³

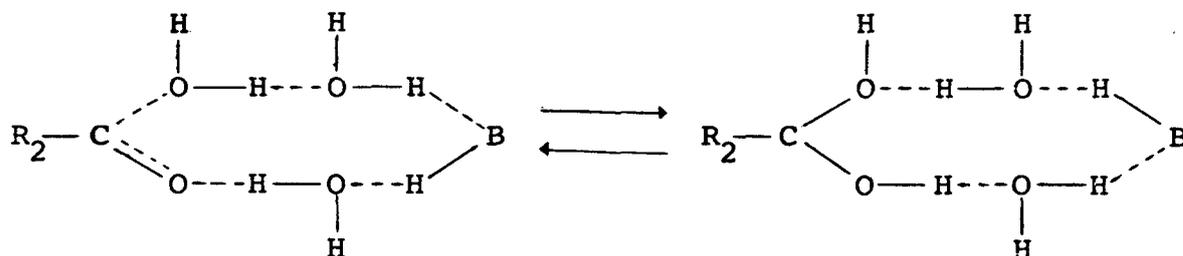


Onde a água está atuando como ácido e base pelos ataques conjugados ao oxigênio e ao carbono carbonílico, pelos íons H_3O^+ e OH^- , respectivamente. trabalhos sobre a determinação da ordem da reação na hidratação de 1-3 dicloroacetonas, constataram, para a reação não catalisada, a participação de três moléculas de água para a reação direta e duas para a reação inversa eq. 12



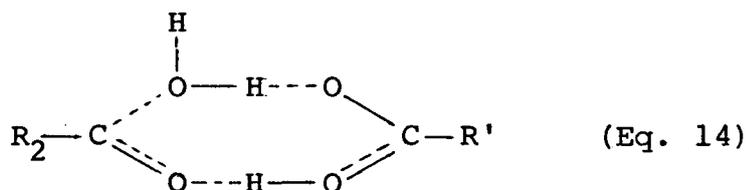
(eq. 12)

Nas reações ácido ou base catalisadas temos a incorporação de uma molécula do catalisador. (eq. 13)
7.9



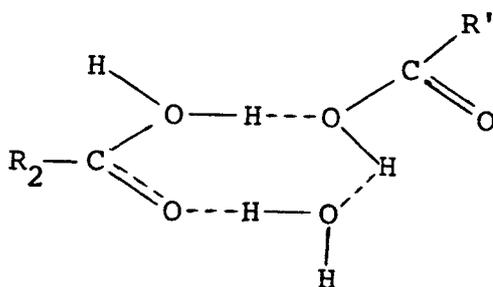
(Eq. 13)

Supôs-se, originalmente,¹⁴ que uma molécula de ácido carboxílico pudesse substituir duas moléculas de água no mecanismo de reação não catalisada. (eq. 14)



(Eq. 14)

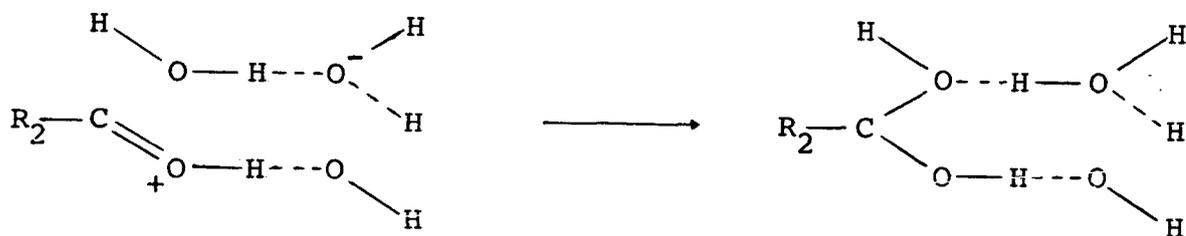
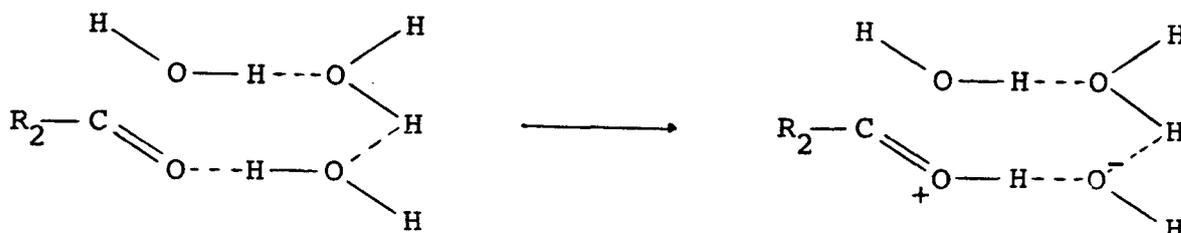
Porém, tal suposição baseou-se nas ordens encontradas para a água, cujos valores mostravam um decréscimo ao passar de fenol para ácido carboxílico, ignorando a hidratação do catalisador no estado inicial. Estudos mais recentes mostram um mecanismo onde apenas uma molécula pode ser substituída. (eq. 15)



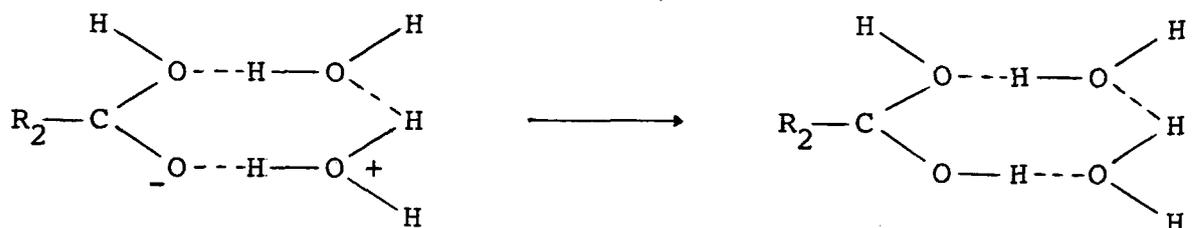
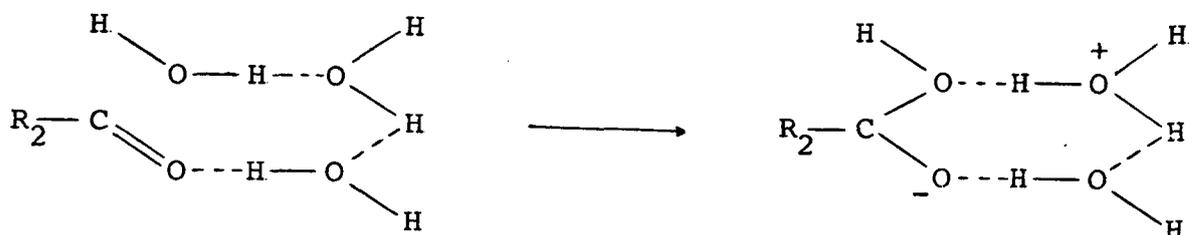
(Eq. 15)

Conclui-se então que as diferenças observadas nas ordens cinéticas, refletem diferenças na hidratação do catalisador no estado inicial.

Uma vez que a reação de hidratação envolve muitas transferências de prótons, muitas dúvidas existem quanto ao fato destas se darem em um processo cíclico concertado ou em etapas. No processo concertado, para a reação não catalisada, (eq. 11 e 12) todos os hidrogênios apresentam cargas positivas parciais e todos os oxigênios cargas negativas parciais. No processo em etapas as cargas parciais passam a ser formais. (eq. 16 e 17)



(Eq. 16)

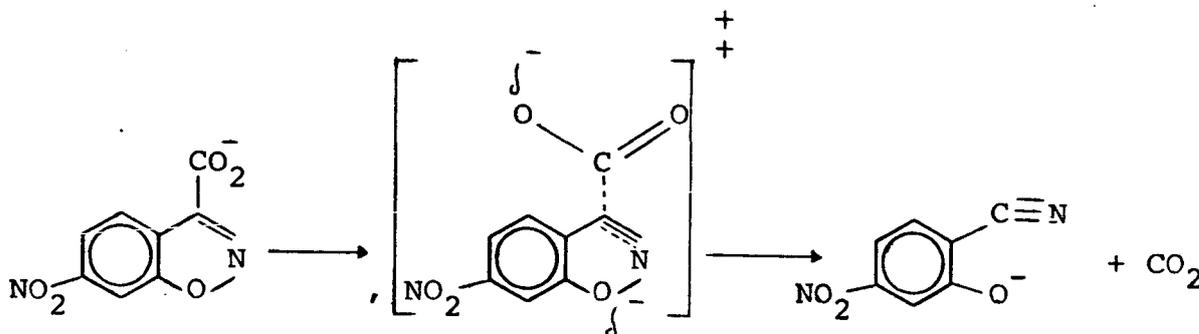


(Eq. 17)

Onde a água atua como ácido, na sequência da equação 16 e, como base, na 17. A diferença entre este processo em etapas e aquele proposto originalmente (eq. 9 e 10), é que ele ocorre através de um sistema cíclico ligado por pontes de hidrogênio, havendo o desenvolvimento de cargas formais. Foram realizados cálculos de energia de ativação para tais processos, a partir de modelos eletrostáticos teóricos. Estes apontam o mecanismo em etapas como tendo uma energia de ativação duas vezes menor que o mecanismo concertado, sendo, portanto, mais razoável. Porém, evidências experimentais se fazem necessárias para tomar um ou outro mecanismo.

1.3 - Efeito do solvente (misturas aquosas)

E de longa data o conhecimento de que a mudança do solvente afeta consideravelmente a velocidade de uma reação, da mesma forma que altera os parâmetros termodinâmicos de ativação. Como exemplo de tais efeitos, pode-se citar a reação não catalisada de descarboxilação do 6 - nitrobenzoxazol - 3 carboxilato, estudado por Kemp e Poul²¹. (eq. 18)



(Eq. 18)

Diante de uma mudança de solvente do hexametil fosforamida (HMPA) um solvente dipolar aprótico, para água, a velocidade é decrescida de um fator de 10^9 . Da mesma forma, uma mudança para etanol decresce a velocidade de um fator de 10^6 . Tal comportamento mostra que a reação é desacelerada por solventes que formam pontes de hidrogênio e, por isso, tendem a deslocalizar a carga negativa no estado de transição. Outras reações, no entanto, mostram um aumento na velocidade da reação ao passar de um solvente não polar para a água. É o exemplo de reações que envolvem criação ou localização de carga no estado de transição.

Misturas de solventes são usadas para muitas reações orgânicas, uma vez que as misturas mostram um comportamento diferente dos comportamentos individuais de cada solvente, apresentando, muitas vezes, propriedades

surpreendentes. As misturas aquosas são exemplo de tal comportamento, onde a altas concentrações de água, um fato bastante complexo e intrigante é observado, à medida que se varia a concentração de água. Por exemplo a detritiação aquocatalisada da t-butilmalonitrila numa mistura DMSO - H₂O²¹ mostra, ao invés de um esperado decrescimo na velocidade pela adição de um cossolvente menos polar, um aumento gradativo da velocidade, à medida que se adiciona o cossolvente (fig. 2), tendo um máximo em uma fração molar de água (n_{H_2O}) = 0.8 e o efeito retardador da velocidade é observado apenas abaixo de $n(H_2O)$ = 0.4.

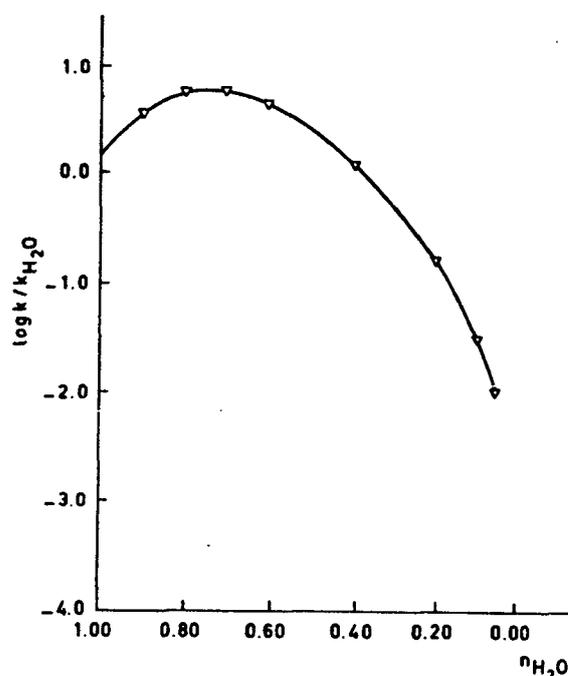


Figura 2 - Gráfico de $\log k / k_{H_2O}$ vs. n_{H_2O} para a detritiação da t-butilmalonitrila contendo HCl 10^{-3} M a 25°.

Os autores propõem para tal comportamento a explicação de que a adição inicial do cossolvente orgânico é acompanhada de um aumento na estrutura da água, a qual estabilizaria o estado de transição polar, relativamente ao substrato apolar.

1.3.1 - Tipos de Misturas aquosas.

As propriedades físicas e termodinâmicas de misturas aquosas binárias dependem fortemente do componente não aquoso e desvios do comportamento de misturas ideais são fenômenos comuns.²¹ O estudo de soluções reais é feito tomando-se as soluções ideais como sistema de referência, e as discrepâncias em relação a tal comportamento são expressas pelas grandezas termodinâmicas de excesso,²³ cujo valor é tomado da diferença (positiva ou negativa) entre o valor de uma propriedade termodinâmica real e o valor da mesma propriedade da solução ideal correspondente. Por exemplo: a energia livre de mistura de uma solução ideal é dada por:

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (\text{Eq. 19})$$

que é sempre uma quantidade negativa pois a mistura é um processo espontâneo. Para uma solução real ΔG é dado por:

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i + RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 20})$$

e a energia livre de excesso por:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 21})$$

ou para misturas de dois componentes:

$$G^E = x_1 RT \ln f_1 + x_2 RT \ln f_2 \quad (\text{Eq. 22})$$

da mesma forma define-se a entropia de excesso:

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_P = - R \sum_i n_i \ln \gamma_i - RT \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Eq. 23})$$

entalpia de excesso:

$$H^E = - T^2 \left[\frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right]_P = - RT^2 \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Eq. 24})$$

e volume de excesso:

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_T = RT \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (\text{Eq. 25})$$

Segundo a classificação de Frank,^{22,23} as misturas aquosas se dividem em tipicamente aquosas e tipicamente não aquosas. As misturas tipicamente aquosas se caracterizam termodinamicamente por apresentarem G^E positivo e $T.S$ grande e negativo, tal que $T.S^E > H^E$. Cossolventes que formam tais misturas, incluem alcoóis monohídricos, acetona, THF e dioxano. Um quadro termodinâmico bastante característico de tais misturas, é apresentado pela mistura $H_2O - THF$ fig. 3,²⁴ onde estão sumarizados G^E , H^E e $T.S^E$

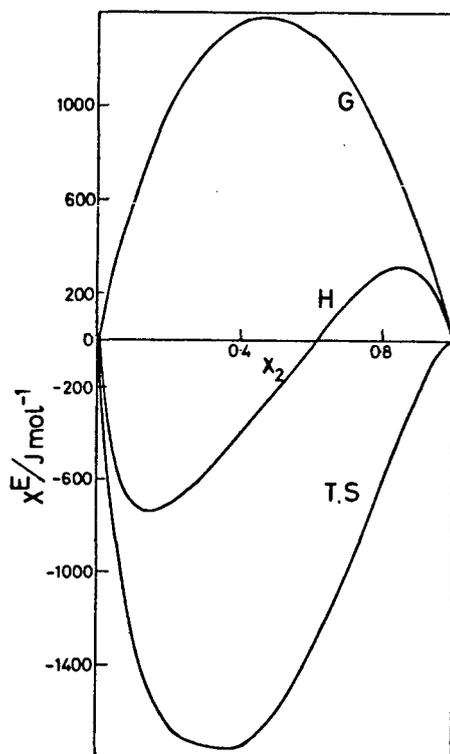


Figura 3 - Funções termodinâmicas de excesso de misturas para misturas água - THF a 298.15 K, onde X_2 se refere a fração molar de THF.

Como pode ser visto, inicialmente à medida que se vai adicionando o THF (componente apolar), as primeiras moléculas do cossolvente tendem a criar uma camada de moléculas de água, alterando a estrutura tridimensional da água (pontes de hidrogênio), criando uma nova ordenação (ΔS grande e negativo), de maneira cooperativa. Isto gera uma situação de maior estabilidade para a água, provinda de interações de Van Der Waals, que se estabelecem entre os dois solventes.^{21.22} Esta estabilidade adicional é dependente da extensão na qual o espaço vazio da cadeia aquosa é ocupado. Por este motivo, quanto maior é a cadeia carbônica (parte hidrofóbica), maior é a ocupação do espaço intermolecular e, portanto, maior é a estabilidade da estrutura formada. A mistura parece, portanto, desenvolver uma estrutura de hidrato com uma relação estequiométrica definida, baseada num dodecaédro pentagonal de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio.²²

A formação destas esferas hidrofóbicas de hidratação alcançam um máximo na região rica em água, a uma fração de água que é determinada pela natureza do componente orgânico (região exotérmica de ΔH fig. 3). Neste ponto, e a partir dele, a adição de THF produz uma ação de ruptura ou quebra da estrutura, e pode variar de acordo com o tamanho do grupamento apolar. Há evidências de que os grupamentos de moléculas ordenadas, formam microscópicas heterogeneidades, ou seja, regiões que são, ou ricas em água, ou ricas em THF. Parece que as moléculas de água, tentam manter redes locais de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio, ejetando as moléculas do THF em excesso (região de ΔH endotérmica). No limite, este sistema separa-se em duas fases líquidas.

As misturas tipicamente não aquosas são formadas por cossolventes hidrofílicos, tais como: H_2O_2 , acetonitrila, ureia, DMSO etc. As propriedades dessas misturas são determinadas por interações entre a água e os sítios hidrofílicos do componente orgânico, impondo diferentes comportamentos termodinâmicos, o que subdivide as misturas tipicamente não aquosas em duas classes: misturas TNA com G^E negativo ($G^E < 0$) e $H^E > T.S^E$ e um segundo tipo com G^E positivo ($G^E > 0$) e $H^E > T.S^E$. Devido às fortes interações entre os dois solventes, há dificuldade de formação de esferas hidrofóbicas organizadas como no caso das misturas tipicamente aquosas. Por este motivo, em geral estas soluções apresentam um pequeno desvio da idealidade e não há evidências para pronunciadas heterogeneidades.

1.4 - Efeito isotópico cinético do deutério

A descoberta do deutério em 1931, mudou o antigo conceito que se tinha, de que dois isótopos do mesmo elemento, ou compostos deles derivados, possuíam as mesmas propriedades físicas e químicas.²⁹

Após a existência do deutério ter sido confirmada experimentalmente, foi previsto que o hidrogênio e deutério reagiriam a diferentes velocidades, por causa da diferença no ponto zero de energia. Esta previsão tem sido amplamente verificada, e o efeito isotópico do deutério, tem sido considerado de grande valor no estudo de mecanismos de reações químicas e no desenvolvimento de teorias de processos de reações.³⁴

A magnitude do efeito isotópico, dado pela razão entre as velocidades de reação do composto contendo hidrogênio e o composto deuterado (K_H / K_D), é função da posição e envolvimento do composto isotópico, na etapa determinante da velocidade da reação. O efeito isotópico é máximo, quando a ruptura ou formação da ligação X - L (onde X é geralmente carbono e L é hidrogênio ou deutério), ocorre na etapa determinante da velocidade da reação (este efeito é chamado efeito isotópico primário). Quando as ligações X - L não estiverem sendo rompidas ou formadas na etapa determinante da velocidade da reação, mas estiverem suficientemente próximas do centro reacional, podendo interferir na velocidade da reação, temos o efeito isotópico secundário.

Dos fatores responsáveis pela diferença em magnitude das velocidades para reações com compostos de hidrogênio e deutério, três contribuem de forma mais acentuada: A diferença em energia livre, as frequências vibracionais do estado de transição e o efeito túnel. O fator que mais contribui para a diferença em energia livre é a diferença no ponto zero de energia entre uma ligação de deutério e a correspondente ligação com hidrogênio. As curvas de energia potencial (fig. 4)³⁴ para uma ligação de hidrogênio e a correspondente para uma de deutério são essencialmente idênticas e, portanto, independentes da massa do átomo em jogo.

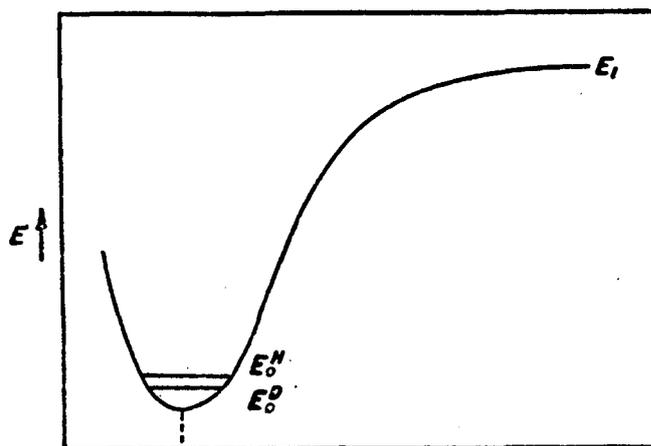


Figura 4 - Curva de energia potencial (E) e distância interatômica (r).

Isso provém diretamente do fato de que as forças interatômicas e intermoleculares dependem da atração ou repulsão entre as cargas dos elétrons e as do núcleo, e não das massas nucleares, o que está de acordo com a aproximação de Born Oppenheimer^{28,29,35,36}. Considerando as reações abaixo (eq. 26 e 27)



pode-se esperar, segundo o princípio acima descrito, que as duas reações ^{25,26} tenham a mesma curva de energia potencial. Porém, cada reagente no estado fundamental situa-se a diferentes posições relativamente ao fundo da curva de energia potencial. Esta energia, característica de cada ligação, está relacionada à energia vibracional contida pela molécula no zero absoluto de temperatura, e é chamada ponto zero de energia,^{36,40} o que corresponde, segundo a mecânica

quântica a $1/2 h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de oscilações. As oscilações presentes na molécula derivam do fato destas não manterem uma distância fixa entre seus átomos, pois o momento de inércia muda de valor quando a molécula gira, devido a variações na distância internuclear. Os núcleos vibram em torno de uma distância dada de equilíbrio, sendo este movimento vibracional quantizado. Próximo ao fundo da curva de energia potencial, as oscilações podem ser consideradas harmônicas simples, devido a seu formato aproximadamente parabólico.³⁷ Segundo a lei de Hook, a frequência de vibração de uma partícula em movimento harmônico simples é dada por (eq. 28).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{eq. 28})$$

onde k é a constante de força e μ é a massa reduzida dada por (eq. 29)

$$k = (m_a \times m_b) / (m_a + m_b) \quad (\text{eq. 29})$$

E portanto visível que, tendo o hidrogênio e o deutério diferentes massas, apresentem diferentes frequências de oscilação no estado fundamental e conseqüentemente, diferentes pontos zero de energia. Esta energia pode ser calculada das frequências de estiramento para as ligações C - L quando da conversão no estado de transição. Assumindo uma frequência de 2900 A

para a ligação C - H, o ponto zero de energia (segundo $1/2$ de $h\nu$) é 4.15 Kcal.M^{-1} . A correspondente frequência para a ligação C - D é 2100 A e o ponto zero de energia 3 Kcal.M^{-1} . A diferença no ponto zero de energia é, portanto:

$$1/2 h\nu - 1/2 h\nu = 1.15 \text{ Kcal.Mol}^{-1}$$

A diferença no ponto zero de energia tem duas consequências: a energia de dissociação de um composto é a diferença entre E_1 na figura 4 e o ponto zero de energia. uma vez que os compostos de deutério apresentam um ponto zero de energia mais baixo do que os análogos compostos de hidrogênio, eles serão mais estáveis, pois contêm uma energia livre mais baixa. Assim, a diferença no ponto zero de energia dos reagentes resultará numa diferença na barreira de energia potencial para as duas reações e, conseqüentemente, numa entalpia de ativação (ΔH) mais alta para os compostos contendo deutério (figura 5). Se a diferença em energia de ativação se reflete no efeito isotópico, o valor de k_H / k_D , pode ser dado por (equação 30).

$$k_H / k_D = \exp. (E_0^H - E_0^D) / RT$$

(eq. 30)

que deve ser modificada se o estado de transição for não simétrico no qual as vibrações de hidrogênio ou deutério não são anuladas no estado de transição (equação 31).

$$k_H / k_D = \exp. (\Delta E^\ddagger / RT)$$

(eq. 31)

$$\Delta E^\ddagger = (E_0^H - E_0^D)_x - 1 - (E_0^H - E_0^D)$$

considerações mais detalhadas sobre esta última situação em particular, são dadas a seguir.

Outro fator que contribui para a magnitude do efeito isotópico, são as frequências vibracionais do estado de transição, as quais têm sido estudadas em sistemas lineares triatômicos. (equação 32)



onde $A \text{ ---H--- } B$ é o estado de transição linear. É necessário levar em conta, no cálculo do efeito isotópico, as energias de ponto zero associadas às vibrações deste estado, alguns dos quais dependem da massa do hidrogênio ou deutério.^{20, 41} A figura 6 ilustra as possíveis transições de energia para o estado de transição da reação acima (eq. 32).^{32, 20, 41, 7} Onde E_H e E_D na figura 6 são as energias de ativação para as reações com hidrogênio ou deutério respectivamente. As parcelas de contribuição em termos de energia de ativação podem ser conseguidas a partir da equação 31.

Do termo E_0 fica claro que, levando em conta as energias de ponto zero associadas ao estado de transição, decresce a diferença em energia de ativação para os dois isótopos, decrescendo, por isto, a magnitude do efeito isotópico observado.

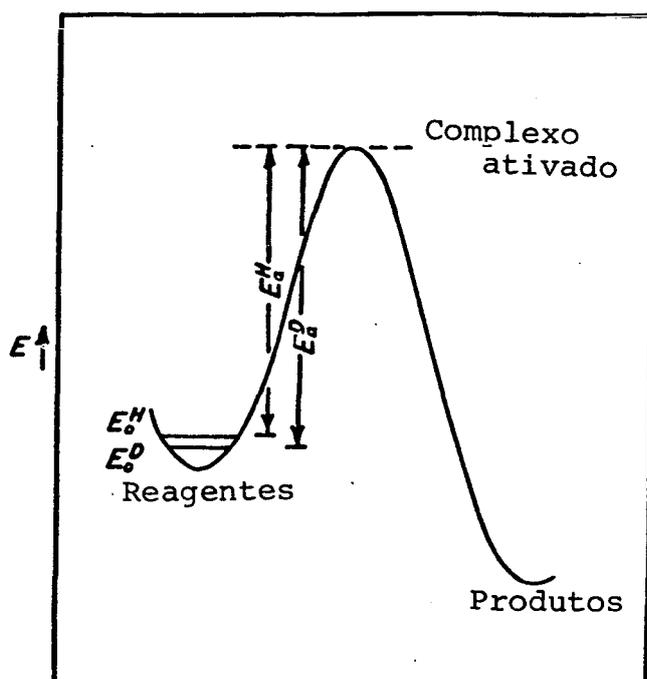


Figura 5 - Perfil de energia potencial mostrando a diferença na altura da barreira de energia potencial entre um composto contendo hidrogênio e o correspondente contendo deutério.

C-H e C-D. Neste caso temos um efeito isotópico máximo. Porém, em um estado de transição menos simétrico, caso em que as forças de ligação entre H e A são diferentes daquelas entre H e B, o átomo central não permanece imóvel como no caso anterior, e sim, possui um estado vibracional que é dependente de sua massa (eq. 28).^{29,32} Esta vibração terá, portanto, uma energia de ativação de ponto zero para o hidrogênio diferente daquela para o deutério e esta diferença diminui a contribuição do ponto zero de energia para o efeito isotópico, como pode ser constatado pela equação 31. Consequentemente o efeito isotópico será menor.

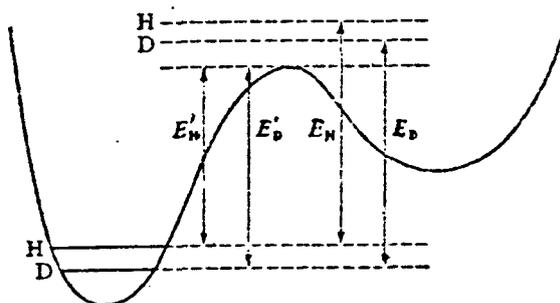


Figura 6 - Ponto zero de energia e efeito isotópico do hidrogênio para uma reação de transferência de prótons.

O terceiro fator de maior contribuição para o efeito isotópico, comumente chamado efeito túnel, pode ser explicado a partir de partículas extremamente pequenas, tais como elétrons, os quais são caracterizados por grandes comprimentos de onda e grandes incertezas em relação às suas posições. No caso de reações de transferências de prótons, o comprimento de onda de tais partículas, é comparado à esperada largura da barreira de energia (1 a 2 Å), levando a previsão de que há uma possibilidade finita de que moléculas que possuam menos energia do que a referida barreira de energia possam reagir (penetração da barreira de energia potencial). A probabilidade de tais penetrações é função da altura e forma da barreira, bem como da massa da partícula, o resultado de tais penetrações será um aumento na constante de velocidade, cuja probabilidade de acontecer é maior para o hidrogênio do que para o deutério, uma vez que este último, possui maior massa. O efeito isotópico esperado será, portanto, aumentado. A expressão matemática para a correção deste efeito, deduzida a partir de tratamento da barreira de reação como uma parábola, é a equação 33²⁹

$$\Gamma = \frac{v}{v_{\text{class}}} = \left[\frac{\frac{1}{2}\mu}{\sin \frac{1}{2}\mu} \right] \quad (\text{Eq. 33})$$

$$- \left[\mu \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{y}{2\pi - \mu} - \frac{y^2}{4\pi - \mu} + \frac{y^3}{6\pi - \mu} - \dots \right) \right]$$

onde "U" e "U_{class}" são as velocidades de uma reação com e sem efeito túnel respectivamente. "E" é a altura da barreira de energia "M" =

e "Y" = . A temperatura ambiente, o primeiro termo é normalmente dominante e é uma função da frequência da barreira de energia que pode ser expressa em termos da equação 34.

$$v = \frac{S^{1/2}}{2\pi M^{1/2}} \quad (\text{Eq. 34})$$

A frequência será grande quando a curvatura no topo da barreira de energia "S" for grande e quando a massa da partícula for pequena.

1.5 -Efeito isotópico cinético do solvente (E.I.C.S)

Diferenças na velocidade de uma determinada reação podem ser observadas, quando mudamos o solvente comum para o seu correspondente isotopicamente marcado. Exemplo são as reações que ocorrem em água comum e água deuterada, ou R - OH e R - OD. A magnitude do E.I.C.S. observado pode fornecer informações valiosas a respeito do estado de transição de uma reação particular sob investigação.

Os fatores que mais contribuem para o E.I.C.S. estão ligados a variações nas frequências de vibrações internas e externas, no trajeto para o estado de transição.

O solvente pode ele mesmo ser um dos reagentes, e se a reação envolve transferência ou troca de hidrogênio no passo limitante da velocidade da reação, o efeito isotópico é bastante evidente, e neste caso, denota-se um E.I.C.S. primário.⁴³

As moléculas de soluto podem sofrer troca de hidrogênio com o solvente e, assim, o soluto difere isotopicamente nos dois solventes. Este tipo de efeito pode se apresentar como primário e secundário.⁴³

O efeito provocado por diferença nas interações soluto-solvente, o qual tem mostrado ser pequeno, na ordem de 1.2 a 1.3 é uma consequência da

estrutura íntima da água, a qual é conhecida ter uma estrutura interna em grau bastante elevado,^{21,22,29} que provém de ligações de hidrogênio intermoleculares. Evidências mostram que a água deuterada possui uma estrutura interna com ligações de hidrogênio intermoleculares, em maior grau que a água comum. Com base nestas estruturas, dois modelos físicos foram propostos para explicar o efeito isotópico resultante da solvatação. Bunton e Shiiner²⁹ enfatizam mudanças nas frequências de estiramento interno das ligações de hidrogênio nas moléculas de água, enquanto Swain e outros^{42,43} têm preferido as oscilações dos graus de liberdade das moléculas de água (impedimento rotacional externo).

É possível que pequenas mudanças em alguma propriedade física do soluto tais como variações na constante dielétrica, possam influenciar a velocidade da reação, mas estes efeitos mostram ser tão pequenos que são negligenciados.

O E.I.C.S é dado pela razão entre a velocidade observada para a reação em água comum e em água deuterada (k_{H_2O} / k_{D_2O}) e é igual a soma dos fatores responsáveis pelo E.I.C.S. equação 35.

$$\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} = \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\text{prim.}} \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\text{sec.}} \left(\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \right)_{\text{meio}} \quad (\text{Eq. 35})$$

1.5.1 - Cálculo do efeito isotópico do solvente

Para a distribuição do hidrogênio entre um soluto SH e uma mistura de solventes R - OH e R - OD, resulta um equilíbrio dado pela equação 36.

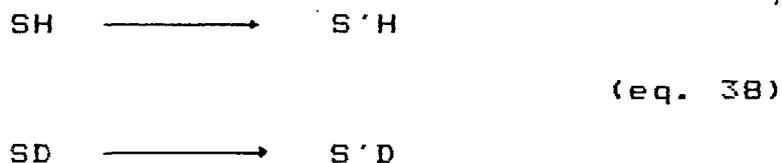


e cuja constante de equilíbrio equação 37

$$K = \frac{[\text{SD}] / [\text{R} - \text{OH}]}{[\text{SH}] / [\text{R} - \text{OD}]} = \frac{[\text{SD}] / [\text{R} - \text{OD}]}{[\text{SH}] / [\text{R} - \text{OH}]} = \phi \quad (\text{eq. 37})$$

define o termo ϕ , ou fator de fracionamento isotópico, que expressa a preferência do hidrogênio ou deutério no SL (L = hidrogênio ou deutério), relativamente à preferência do hidrogênio ou deutério no R - OL. Um fator de fracionamento maior que um ($\phi > 1$) implica que o deutério prefere o sítio particular do soluto relativamente ao do solvente, indicando que o hidrogênio está mais fracamente ligado ao soluto do que ao solvente. Do mesmo modo, um fator de fracionamento menor que a unidade ($\phi < 1$) indica uma preferência do hidrogênio pelo sítio do soluto relativamente ao sítio do solvente. um fator de fracionamento igual à unidade ($\phi = 1$), indica uma distribuição aleatória entre soluto e solvente.

Supondo-se para a equação 36 uma conversão do soluto SL em uma espécie quimicamente diferente S'L (eq. 38)



Pode-se supor que o produto formado tenha um ϕ^P (fator de fracionamento dos produtos) diferente de ϕ^R (fator de fracionamento dos reagentes). O efeito isotópico no equilíbrio entre as espécies

reagentes SH e SD, pode então ser avaliada pela razão dos fatores de fracionamento dos produtos e reagentes (eq. 39).

$$\frac{K_H}{K_D} = \frac{PH / RH}{PD / RD} = \frac{RD / RH}{PD / PH} = \frac{\phi^R}{\phi^P}$$

(Eq. 39)

Para substratos com múltiplas posições de hidrogênio mutáveis, o efeito isotópico no equilíbrio é dado pela equação 40.

$$\frac{k_H}{k_D} = \prod_i^{SR} \phi_i^R \prod_j^{SP} \phi_j^P \quad (\text{Eq. 40})$$

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

Pelo raciocínio exposto anteriormente, pode-se igualmente prever um fator de fracionamento para o estado de transição e, através disso, calcular o efeito isotópico secundário do hidrogênio (eq. 41)

$$\frac{K_H}{K_D} = \frac{\phi^R}{\phi^T} \quad (\text{eq. 41})$$

e para substratos com múltiplas posições de hidrogênio mutáveis (eq. 42).

$$\frac{k_H}{k_D} = \prod_i^{SR} \phi^R = \prod_j^{ST} \phi^T \quad (\text{Eq. 42})$$

Os ϕ^R podem ser obtidos experimentalmente ou por técnica de RMN. alguns estão listados na tabela 1.

tabela 1 - Fator de fracionamento isotópico relativo à água. (L = H ou D).^a

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

a = tabela extraída da referência 29

Já os Δ^\ddagger são menos acessíveis, pelo carácter dúbio das ligações que podem estar parcialmente formadas ou quebradas. Assim, a estimativa pode ser feita pela relação abaixo (eq. 42) conhecendo-se os Δ^R e Δ^P 27.43

$$\Delta^\ddagger = (\Delta^R)^{1-x} \cdot (\Delta^P)^x$$

(eq. 43)

Onde x é a média ponderada das energias livres dos reagentes e dos produtos e descreve a energia livre do estado de transição. Para x igual a zero ($x = 0$) a estrutura do estado de transição parece exatamente com a estrutura do reagente e para x igual a um ($x = 1$) o estado de transição parece exatamente com o produto. Uma estimativa de x pode ser feita, conhecendo-se o valor de k_H / k_D , Δ^R e Δ^P , pela equação 44²⁷

$$x = \frac{(-\log k_H / k_D)}{2 \log \Delta^P} \quad (\text{eq. 44})$$

Assim, o efeito isotópico cinético do solvente pode ser usado em combinação com fatores de fracionamento, para se obter dados da estrutura do estado de transição.

1.5.2 - Efeito isotópico do solvente em misturas H_2O-D_2O .

Para processos complexos que envolvem um grande número de hidrogénios mutáveis no estado de transição, a técnica descrita anteriormente para o cálculo do efeito isotópico do solvente torna-se insuficiente para descrever as possíveis estruturas do estado de transição, que agora podem ser muitos.

Uma listagem de todos os hidrogênios que sofrem mudança de estado ao irem para o estado de transição, bem como o efeito isotópico relativo a cada um deles, é necessário. Tal técnica é conhecida como listagem de prótons e é obtida do estudo de velocidades de reações em misturas de H_2O e D_2O .

Gross et al e Butler²⁹ relataram que o efeito isotópico do solvente (k_o/k_n), para uma variedade de reações de transferência de prótons em misturas de H_2O-D_2O não varia linearmente com a fração atômica do deutério na mistura. A razão para este comportamento, reside no fato de que nem todos os prótons lábeis responsáveis pelo efeito isotópico, têm a mesma composição isotópica do solvente, isto é, seus fatores de fracionamento não são necessariamente iguais à unidade. Um tratamento teórico a respeito deste fenômeno da origem a uma formulação matemática conhecida como equação de Gross - Butler, equações 45 e 46 para processos de equilíbrio e velocidade respectivamente.^{29.43}

$$k_n = k_o \prod (1-n + n\phi^p) / \prod (1-n + n\phi^r) \quad (\text{eq. 45})$$

$$k_n = k_o \prod (1-n + n\phi^T) / \prod (1-n + n\phi^r) \quad (\text{eq. 46})$$

Onde : ϕ = fator de fracionamento

n = fração atômica de deutério na mistura solvente podendo assumir valores entre 0 e 1.

k_o = constante de equilíbrio para a equação 45 e velocidade para a equação 46 em solvente protonado puro.

k_n = constante de equilíbrio para a equação 45 e velocidade para a equação 46 a um dado valor de n .

A equação de Gross - Butler pode ser expressa em termos da contribuição do estado reagente (RCS) e da contribuição do estado de transição (TSC). (eq. 47)

$$k_n = k_o \quad (TSC)_n / (RSC)_n \quad (\text{eq. 47})$$

Uma listagem de todos os θ^{\ddagger} obtidos, fornece um inventário de prótons no estado de transição, e o efeito isotópico associado a cada um deles.

O inventário de prótons é obtido por medida da velocidade de uma determinada reação em solvente protonado puro, em solvente deuterado puro e em misturas dos dois solventes, a diferentes composições. As constantes de velocidade observadas são então plotadas contra a fração atômica do deutério e a curva resultante é examinada por comparação com as curvas teóricas estabelecidas pela equação de Gross - Butler.

Para uma reação hipotética onde k_0 / k_1 é 2.5 e apresenta um efeito isotópico normal onde $k_0 > k_1$ e TSC RSC, podemos considerar as várias possibilidades sobre as curvas hipotéticas na figura 7 abaixo.

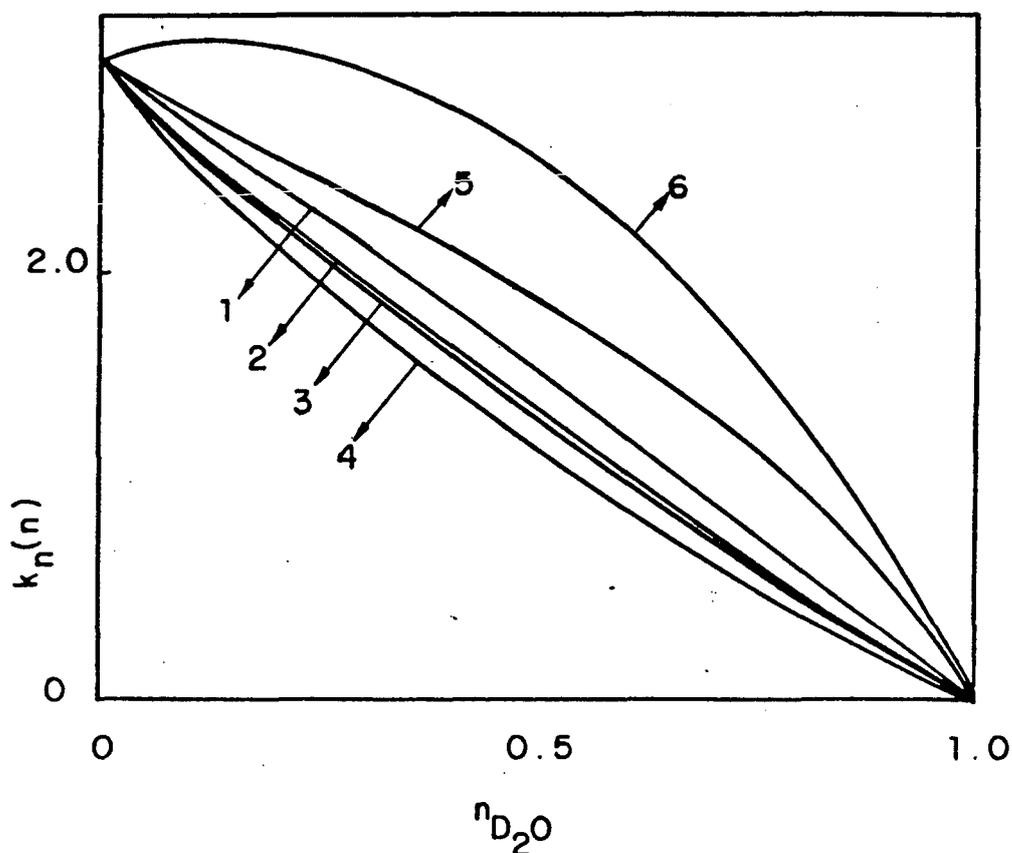


Figura 7 - Curvas hipotéticas de $k_n(n)$ vs. n_{D_2O} derivadas da equação de Gross-Butler.

Na curva 1, temos um plote linear e neste caso, o efeito isotópico do solvente provém de um simples sítio hidrogeniônico no estado de transição, ou seja, apenas um prótom sofre mudança ao ir para o estado de transição no passo determinante da velocidade da reação. A constante de velocidade observada será a média aritmética entre k_0 e k_1 (eq. 48).

$$k_n = k_0 (1 - n + n k_D / k_H) \quad (\text{eq. 48})$$

Que é equivalente a forma linear da equação de Gross-Butler (eq. 49).

$$K_n = k_0 (1 - n + n \theta^T) \quad (\text{eq. 49})$$

Logo, um plote linear é esperado para uma reação que envolve um prótom no estado de transição e, informações mecanísticas a este respeito, são facilmente acessíveis por medidas das velocidades nos solventes puros k_0 e k_1 e em uma mistura dos dois solventes na proporção 1:1. Se o mecanismo da reação corresponde a um prótom a $k_{0.5}$ coincide com a média aritmética entre k_0 e k_1 . (eq. 50)

$$k_{0.5} = 1 / 2 (k_0 + k_1) \quad (\text{eq. 50})$$

As curvas 2 e 4 indicam a existência de muitos prótons no estado de transição e a equação de Gross-Butler assume a forma da equação 51.

$$K_n = k_0^n (1 - n + n \theta^T) \quad (\text{eq. 51})$$

Com todos os $\theta^T = 1$ e todas as contribuições do estado reagente iguais a um ($RSC = 1$). Os graficos de K_n são polinomiais de ordem n (eq. 52).

$$k = k_0 + C_1 n + C_2 n^2 + \dots + C_n n^x$$

(eq. 52)

A ordem x dos polinômios dá o número de hidrogênios envolvidos na ativação e pode estar entre 2 e infinito. Se existe um número elevado de prótons, cada um dos m prótons contribui de forma igual para o efeito isotópico observado k_0 / k_1 , logo

$$k_1 / k_0 = \phi^m \quad \phi = (k_1 / k_0)^{1/m}$$

(eq. 53)

$$k_n = k_0 (1 - n + n\phi)^m \quad (\text{eq. 54})$$

Um gráfico de $\ln k_n$ X n apresenta-se linear para este caso, uma vez que

$$\ln k_n = (-mx)_n + \ln k_0 \quad (\text{eq. 55})$$

Onde x é um número muito pequeno e corresponde à aproximação de ϕ a 1. (eq. 56)

$$\phi = 1 - x \quad (\text{eq. 56})$$

A curva 3 é consistente com um mecanismo de reação, no qual um número pequeno de prótons (2 ou 3) sofre mudança na ida para o estado de transição. Neste caso, pode-se fazer uma rápida checagem para a possibilidade de um mecanismo de dois prótons, no qual cada um contribui da mesma forma para o efeito isotópico.

$$k_n = k_0 (1 - n + n\phi^{\tau_1}) (1 - n + n\phi^{\tau_2})$$

(eq. 57)

$$\text{como } \phi^{\tau_1} = \phi^{\tau_2}$$

$$k_n = (1 - n + n\phi^T)^2 \quad (\text{eq. 58})$$

O valor de ϕ^T é dado por $(k_n / k_o)^{1/2}$ e um plote deste valor contra a fração atômica de deutério deverá ser linear para este caso.

As curvas 5 e 6 indicam um estado de transição, onde grandes efeitos isotópicos inversos estão sendo parcialmente compensados por um menor efeito isotópico normal. O cancelamento parcial pode vir dos termos RSC, TSC ou ambos. estas curvas apresentam mudanças de velocidade na etapa determinante da velocidade da reação e um mecanismo envolvendo dois prótons, no qual um apresenta efeito isotópico normal e o outro efeito isotópico inverso.

Para o caso dos dados não se enquadrarem em nenhum dos casos antes mencionados, a determinação do número de prótons ativos, pode ser avaliada por análise de regressão polinomial cujo programa de computador é bastante acessível.²⁷

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e solventes.

O tetrahidrofurano (THF) de procedencia da Merck - Uvasol, utilizado como cosolvente nas misturas H_2O / D_2O , foi previamente seco e purificado, para uma estimativa precisa do conteúdo molar dos componentes na mistura.

Na purificação, reduziram-se as impurezas (geralmente peróxidos formados por exposição ao O_2 atmosférico) por refluxo, na presença de cloreto de cobre, durante quatro horas, seguida de destilação fracionada sobre NaOH. Procedeu-se, a seguir à secagem também por refluxo sobre sódio metálico, em um período suficiente para o aparecimento de uma cor azulada intensa, dada por um indicador de umidade. após a destilação final, o THF foi mantido em atmosfera de nitrogênio e na ausência de luz.

A água comum foi deionizada e bidestilada antes do uso.

A água deuterada é de procedencia da Fluorochem - LTDA com 99,8% de deutério.

Os compostos derivados da acetofenona (m- NO_2 DCA, DCA, p-Br DCA e p- CH_3 DCA) foram preparados e identificados por E. A. Zamprom⁴⁵. Antes do uso foram, porém, parcialmente reavaliados por espectrometria de infra vermelho, ultra violeta e cromatografia gasosa, apresentando boa pureza.

2.2 - Soluções.

As soluções estoque das dicloroacetofenonas (DCAs) foram preparadas pesando-se estes compostos e completando-se o volume com THF seco. As concentrações utilizadas foram na ordem de 10^{-2} Molar.

Para as misturas H_2O / D_2O em THF, as soluções foram preparadas volume a volume, a partir de soluções de H_2O / THF e D_2O / THF , as quais foram previamente preparadas pesando-se a massa de H_2O ou D_2O e completando-se o volume final com THF.

2.3 - Estudo cinético.

O estudo das cinéticas de hidratação-desidratação, bem como os testes de reprodutividade das absorvâncias no equilíbrio para as misturas H_2O / D_2O , foram realizados, acompanhando-se o desaparecimento das banda n - II* características das DCAs em 271, 258, 272, e 255 nm, respectivamente para a p- CH_3 DCA, DCA, p-Br DCA e m- NO_2 DCA. a temperatura foi mantida a 25°C durante todos os experimentos.

As reações foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 0.4 cm com capacidade para 0.5 ml. A mistura solvente era injetada na cubeta por uma seringa marca Hamilton 0.5 ml de boa precisão e após um pequeno tempo para termostatização dentro do aparelho, injetava-se sobre a mistura solvente, 15 μ l de solução estoque de uma das DCAs de concentração conhecida. A solução era rapidamente agitada e colocada no aparelho, acompanhando-se a reação por um intervalo de tempo algumas vezes superior ao tempo de meia vida.

O teste da reprodutividade das absorvâncias no equilíbrio foi realizada para as DCAs, observando-se a absorvância no equilíbrio após determinado tempo, variando-se a razão H_2O / D_2O entre 0 e 1 na ausência de THF.

O estudo da cinética de hidratação-desidratação, foi realizado, apenas, para a m- NO_2 DCA em misturas H_2O / D_2O em cossolvente THF, variando a fração molar de água a concentrações fixas de 10, 20 e 30 molar da mistura H_2O / D_2O . Este procedimento tem como objetivo uma análise do número de prótons envolvidos no estado de transição, através da técnica do inventário de prótons.

2.4 - Equipamentos.

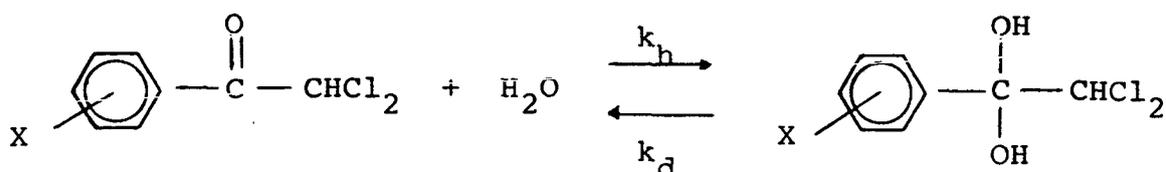
Os espectros ultravioleta (UV) para as DCAs, o acompanhamento das reações de hidratação - desidratação e os testes de reprodutividade das absorvâncias no equilíbrio foram obtidos num espectrofotômetro U.V - visível Shimadzu U.V - 210 A, acoplado a um termostato modelo HAAKE FJ número 73914, para estabilização da temperatura. Um cromatógrafo de gás modelo 370 da Instrumentos Científicos CG LTDA, equipado com detector de ionização de chama e um espectrofotômetro infra - vermelho (I.V.) da Perkin Elmer modelo 720, forneceram as restantes informações sobre a pureza dos reagentes.

Nas cinéticas de hidratação - desidratação (corridas cinéticas) os dados de variação da absorvância eram coletados e processados através de um programa de tratamento de dados cinéticos da Microdigital, com o auxílio de um computador modelo TK - 3000, interfaciado com o espectrofotômetro de UV, o qual fornecia ao final de cada corrida cinética as constante de velocidade observadas de pseudo primeira ordem.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1 - Reprodutividade das absorvâncias com a mudança da composição isotópica do solvente.

A hidratação de acetofenonas cloradas (x-DCA e x-TCA, onde x = H, CH₃, Cl, Br, NO₂) tem sido estudada^{45,46,48} em misturas THF-H₂O/D₂O e H₂O/D₂O, acompanhando-se as reações por espectroscopia de ultra violeta (U.V.). Para determinação do número de prótons que participam do estado de transição, utilizou-se a técnica do inventário de prótons, descrito na seção 1.5.2. A utilização de tal técnica requer o conhecimento das constantes de velocidade individuais de hidratação (k_h) e desidratação (k_d), uma vez que a reação envolve um processo reversível (eq. 59)..



Os valores de k_h e k_d foram obtidos das equações 60 e 61 combinadas (equações 62 e 63).

$$K_{eq.} = k_h / k_d \quad (\text{eq. } 60)$$

$$k_{obs.} = k_h + k_d \quad (\text{eq. } 61)$$

$$k_h = \frac{k_{obs.}}{\frac{K_{eq.} + 1}{K_{eq.}}} \quad (\text{eq. } 62)$$

$$k_d = \frac{k_{obs.}}{K_{eq.} + 1} \quad (\text{eq. } 63)$$

A constante de velocidade observada ($k_{obs.}$) é obtida experimentalmente do acompanhamento das reações de hidratação e $K_{eq.}$, a partir de medidas espectroscópicas, combinadas pela equação 64.

$$K_{eq.} = \frac{A(\text{cetona}) - A(\text{equilíbrio})}{A(\text{equilíbrio}) - A(\text{hidrato})}$$

(eq. 64)

Os dados de absorvância da cetona (A_{cetona}) e no equilíbrio de hidratação ($A_{\text{equilíbrio}}$), são facilmente acessíveis. Os dados de A_{hidrato} , no entanto, não são possíveis de se obter uma vez que o hidrato (2) não é isolável existindo apenas na solução em equilíbrio. O valor de A_{hidrato}

tem sido, por isto, tomado de compostos com estrutura análoga ao hidrato, procedimento que tem gerado dúvidas quanto ao valor final de $K_{eq.}$ pondo em questão a validade dos resultados obtidos com a técnica de inventário de prótons.

Uma nova proposta para tratameto dos dados cinéticos é usar diretamente os valores de $k_{obs.}$, obtidos experimentalmente, na equação de Gross - Butler para o cálculo das curvas teóricas ao invés das constantes individuais de hidratação e desidratação. Este procedimento, baseia-se no fato de que se a constante de equilíbrio permanece constante com a variação isotópica do solvente (H_2O / D_2O), a constante de velocidade observada usada na equação de Gross Butler pode fornecer dados sobre o número de prótons no estado de transição, tanto para hidratação, quanto para desidratação, de forma combinada. Isto pode ser comprovado matematicamente a partir da forma geral da equação de Gross Butler. (eq. 46)

$$k_n = k_0 \prod (1-n + nO^T) / \prod (1-n + nO^S)$$

(eq. 46)

Aplicando às reações direta e inversa da equação 59 temos

$${}^n k_h = {}^o k_h \prod (1 - n + n\phi^T) / \prod (1 - n + n\phi^R) \quad (\text{Eq. 65})$$

$${}^n k_d = {}^o k_d \prod (1 - n + n\phi^T) / \prod (1 - n + n\phi^R) \quad (\text{Eq. 66})$$

Segundo a equação 61 a soma de k_h e k_d é o próprio $k_{obs.}$, portanto, somando-se as equações 65 e 66 e considerando a produtória das contribuições do estado reagente como sendo igual a 1 ($\phi^R = 1$), obtemos a equação 67.

$${}^n k_h + {}^n k_d = (k_h + k_d) \prod (1 - n + n\phi^T) \quad (\text{Eq. 67})$$

Mas, a soma das constantes teóricas individuais de hidratação e desidratação é igual à constante teórica observada ($k_h^n + k_d^n = k_{obs.}^n$) e a soma das constantes individuais observadas experimentalmente é igual à constante experimental observada ($k_h^o + k_d^o = k_{obs.}^o$), logo a equação 67 se resume a equação 68, que mostra a dependência da equação de Gross - Butler como função de $k_{obs.}$.

$${}^n k_{obs.} = {}^o k_{obs.} \prod (1 - n + n\phi^T) \quad (\text{Eq. 68})$$

Se a constante de equilíbrio é invariável com a composição isotópica do solvente a equação 68 pode ser escrita:

$${}^n k_{obs.} = {}^o k_d (K_{eq.} + 1) \prod (1 - n + n\phi^T) \quad (\text{Eq. 69})$$

ou se isolarmos k_d na equação 60 ao invés de k_h a equação 70

$$k_{obs.}^n = \frac{k_h^o}{K_{eq.} + 1} \prod (1 - n + n\phi^T) \quad (\text{Eq. 70})$$

E, portanto, visível pelas equações 68, 69 e 70 que o uso de $k_{obs.}$ pode promover a avaliação do número de prótons no estado de transição para a hidratação e desidratação, se a constante de equilíbrio for constante.

O problema se resume, portanto, a provar experimentalmente a invariabilidade da constante de equilíbrio. Uma vez que a equação 64 é a combinação experimental de medidas de absorvância, pode-se prever que os valores de A (equilíbrio) não mudam com a composição isotópica do solvente^o, logo, o valor de $K_{eq.}$ é constante na faixa de valores de composição isotópica utilizada. Matematicamente isto pode ser visto através das equações 71 e 72

$$K_{eq.} (\text{H}_2\text{O pura}) = \frac{A(\text{cetona}) - A(\text{equilíbrio})}{A(\text{equilíbrio}) - A(\text{hidrato})} \quad (\text{Eq. 71})$$

$$K_{eq.} (\text{D}_2\text{O pura}) = \frac{A(\text{cetona}) - A(\text{equilíbrio})}{A(\text{equilíbrio}) - A(\text{hidrato})} \quad (\text{Eq. 72})$$

comparando 71 e 72 pode-se ver que se:

$$A(\text{equilíbrio})_{\text{H}_2\text{O}} = A(\text{equilíbrio})_{\text{D}_2\text{O}}$$

então.

$$K_{eq.} (\text{H}_2\text{O}) = K_{eq.} (\text{D}_2\text{O})$$

A verificação experimental de A (equilíbrio) foi realizado para as X - DCAs a diferentes composições da mistura H_2O / D_2O e para a m - NO_2 DCA em misturas THF - H_2O / D_2O a 10, 20 e 30 molar de conteúdo aquoso, variando-se também em cada caso a razão H_2O / D_2O . Os resultados estão expostos nas tabelas 2,3,4,5 e 6. Para todos os compostos e condições experimentais, pode-se claramente observar a constância de A (equilíbrio), com erros que correspondem a flutuações experimentais, concluindo-se ser válida a análise do número de prótons envolvidos no estado de transição, utilizando-se a constante de velocidade observada na equação de Gross - Butler.

3.2 - Estudo do efeito isotópico: técnica do inventário de prótons.

As reações de hidratação da m- NO_2 DCA foram submetidas a uma análise do número de prótons envolvidos no estado de transição, utilizando-se para isto a técnica do inventário de prótons descrita na seção 1.5.2. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem para tais reações a concentrações fixas 10, 20 e 30 molar em misturas água - THF e variando-se em cada caso a fração molar da mistura H_2O / D_2O , estão listadas na tabela 7. As constantes observadas são a média de dois ou três experimentos.

Pode-se observar uma diminuição de $k_{obs.}$ à medida que aumenta em cada caso a fração molar de D_2O , indicando um efeito isotópico normal ($k_H > k_D$). Observa-se, ainda, que $k_{obs.}$ aumenta com o aumento da concentração de água na mistura de 10 para 20 e 30 molar. Um gráfico comparativo de $k_{obs.}$ vs. n- D_2O para 10, 20 e 30 molar (figura 8), mostra claramente um aumento na curvatura com o aumento da concentração de água, indicando que à medida que aumenta a concentração de água na mistura aumenta também o número de prótons que participam do estado de transição. Como as curvaturas são todas voltadas para baixo, em nenhum caso se apresentando retilínea, dois ou mais prótons devem estar envolvidos no processo.

Uma estimativa concreta é conseguida pela comparação com as curvas teóricas estabelecidas pela equação de Gross Butler na forma simplificada, assumindo-se o uso de $k_{obs.}$ ao invés de k_H e k_D e considerando-se a contribuição do estado reagente como sendo igual a 1 ($RSC = 1$). (eq. 73)

$$k_{obs.}^n = k_{obs.}^0 (1 - n + n\theta^T)^n \quad (\text{eq. 73})$$

TABELA 2 - Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da m-NO₂DCA em misturas H₂O-D₂O a diferentes composições, a 25°C. A concentração final do composto é em torno de 2,9 x 10⁻⁴ M.

Variações na composição do solvente H ₂ O/D ₂ O	Valores de A x 10 ³				
	H ₂ O 100%	D ₂ O 100%	H ₂ O/D ₂ O 50:50	H ₂ O/D ₂ O 30:70	H ₂ O/D ₂ O 70:30
Exp. 1	711-712	709-708	713-714	710-711	712-713
Exp. 2	708-709	710-711	713-714	714-715	711-712
Exp. 3	713-714	709-710	708-709	712-713	708-709
Exp. 4	712-713	712-713	710-711	709-710	711-712
Exp. 5	710-711	715-716	711-712	712-713	710-711
Valor médio ± desvio	711±3	711±4	711±3	712±3	711±5

TABELA 3 - Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da p-CH₃ DCA em mistura H₂O-D₂O em diferentes composições, a 25°C. A concentração final do composto é em torno de 2,9 x 10⁻⁴ M.

Variações na composição do solvente H ₂ O/D ₂ O	Valores de A x 10 ³				
	H ₂ O 100%	D ₂ O 100%	H ₂ O/D ₂ O 50:50	H ₂ O/D ₂ O 30:70	H ₂ O/D ₂ O 70:30
Exp. 1	787-788	789-790	788-789	794-795	789-790
Exp. 2	789-790	792-793	790-791	789-790	787-788
Exp. 3	789-790	787-788	789-790	788-789	790-791
Exp. 4	790-791	789-790	785-786	788-789	791-792
Exp. 5	785-786	789-790	792-793	790-791	792-793
Valor médio + desvio	789 _± 3	790 _± 3	790 _± 3	790 _± 5	790 _± 3

TABELA 4 - Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da p-Br DCA em misturas H₂O-D₂O a diferentes composições, a 25°C. A concentração final do composto é em torno de $2,9 \times 10^{-4}$ M.

Variações na composição do solvente H ₂ O/D ₂ O	Valores de A x 10 ³				
	H ₂ O 100%	D ₂ O 100%	H ₂ O/D ₂ O 50:50	H ₂ O/D ₂ O 30:70	H ₂ O/D ₂ O 70:30
Exp. 1	757-758	754-755	758-759	755-756	760-761
Exp. 2	760-761	757-758	760-761	759-760	758-759
Exp. 3	755-756	756-757	755-756	757-758	759-760
Exp. 4	757-758	757-758	761-762	760-761	754-755
Exp. 5	757-758	755-756	756-757	758-759	758-759
Valor médio + desvio	758 ₊₃	756 ₊₂	758 ₊₃	758 ₊₃	758 ₊₄

TABELA 5 - Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da DCA em misturas H₂O-D₂O em diferentes composições, a 25°C. A concentração final do composto é em torno de $2,9 \times 10^{-4}$ M.

Variações na composição do solvente H ₂ O/D ₂ O	Valores de A x 10 ³				
	H ₂ O 100%	D ₂ O 100%	H ₂ O/D ₂ O 50:50	H ₂ O/D ₂ O 30:70	H ₂ O/D ₂ O 70:30
Exp. 1	692-693	690-691	689-690	687-688	693-694
Exp. 2	690-691	689-690	692-693	690-691	689-690
Exp. 3	689-690	687-688	690-691	685-686	690-691
Exp. 4	690-691	691-692	690-691	691-692	690-691
Exp. 5	693-694	687-688	691-692	690-691	687-688
Valor médio ± desvio	691±3	689±3	691±2	689±4	690±4

Tabela 6 - Valores de absorvância no equilíbrio para as reações de hidratação da m-NO₂ DCA em misturas H₂O-D₂O / THF a 10, 20 e 30 molar a 25° C.

% H ₂ O	10 M	20 M	30 M
	A.10 ³	A.10 ³	A.10 ³
100	756 - 757	760 - 761	662 - 663
90	761 - 762	759 - 760	656 - 657
80	763 - 764	758 - 759	660 - 661
70	760 - 761	753 - 754	661 - 662
60	758 - 759	762 - 763	664 - 665
50	761 - 762	_____	658 - 659
40	763 - 764	763 - 764	661 - 662
30	758 - 759	754 - 755	_____
20	759 - 760	758 - 759	657 - 658
10	762 - 763	755 - 756	662 - 663
0	758 - 759	761 - 762	658 - 659
_____	760 +/- 4 ^b	759 +/- 5 ^b	660 +/- 5 ^b

b - Valores médios +/- desvio.

Tabela 7 - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem observadas para a hidratação da m-NO₂ DCA em misturas H₂O / D₂O - THF para as concentrações de 10, 20 e 30 molar em conteúdo aquoso, a 25°C.

n-H ₂ O	10 M	20 M	30 M
	$k_{obs} \times s^{-1}$	$k_{obs} \times s^{-1}$	$k_{obs} \times s^{-1}$
1	2.36×10^{-3}	5.77×10^{-3}	1.24×10^{-2}
0.9	2.16×10^{-3}	5.21×10^{-3}	1.13×10^{-2}
0.8	1.97×10^{-3}	4.72×10^{-3}	1.00×10^{-2}
0.7	1.80×10^{-3}	4.28×10^{-3}	9.20×10^{-3}
0.6	1.60×10^{-3}	3.97×10^{-3}	8.10×10^{-3}
0.5	1.40×10^{-3}	3.70×10^{-3}	7.60×10^{-3}
0.4	1.23×10^{-3}	3.28×10^{-3}	6.65×10^{-3}
0.3	1.08×10^{-3}	3.02×10^{-3}	5.90×10^{-3}
0.2	9.45×10^{-4}	2.28×10^{-3}	5.30×10^{-3}
0.1	7.82×10^{-4}	2.52×10^{-3}	4.90×10^{-3}
0	6.70×10^{-4}	2.30×10^{-3}	4.48×10^{-3}

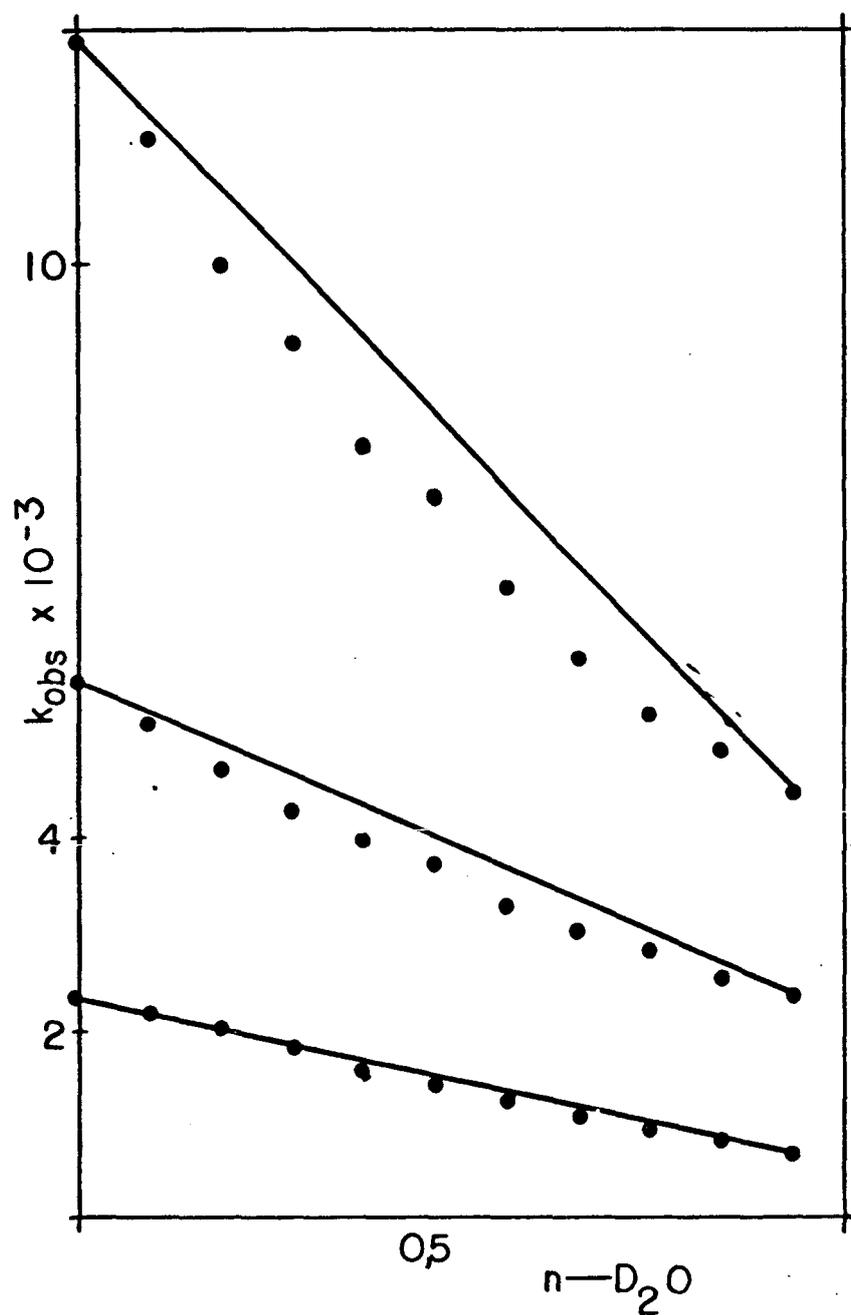


Figura 8 - Comparação entre as curva k_{obs} . vs. $n-D_2O$ para as reações da $m-NO_2$ DCA a 10, 20 e 30 molar de conteúdo aquoso em THF.

Os valores de θ^T podem ser obtidos da equação 53

$$\theta^T = (k_1 / k_0)^{1/M} \quad (\text{eq. 53})$$

As figuras 9, 10 e 11 mostram as curvas teóricas k_n vs. $n - D_{20}$ em comparação as experimentais para 10, 20 e 30 molar respectivamente. Observa-se para 10 M uma aproximação para 2 prótons e para as reações a 20 e 30 molar, infinitos prótons, confirmando o fato de que a ordem da reação em relação a água, muda com o aumento da fração molar desta. Os testes específicos para comprovar o número de prótons em cada caso, segundo as equações 74 e 75

$$(k_n / k_0)^{1/n} = 1 + (\theta^T - 1) n(D_{20}) \quad (\text{eq. 74})$$

$$\ln k_n = \ln k_0 - (m.x) \cdot n(D_{20}) \quad (\text{eq. 75})$$

e cujos gráficos de (k_n / k_0) vs. $n(D_{20})$ para 2 prótons e $\ln k_n$ vs. $n(D_{20})$ para infinitos prótons devem apresentar-se lineares, estão expostos nas figuras 12, 13 e 14. A linearidade observada em todos os casos confirma as expectativas de dois prótons para as reações a 10 M e infinitos prótons para aquelas a 20 e 30 molar.

O novo modo de utilização da equação de Gross - Butler foi aplicado a dados de trabalhos anteriores como o de E. A. Zampiron⁴⁵ sobre hidratação de X - DCAs. As curvas teóricas obtidas em confronto com as curvas experimentais são mostrados nas figuras 15 e 16 com os correspondentes testes de linearidade figuras 17 e 18. O resultado de infinitos prótons para todos os casos confirma as estimativas feitas pelo autor, concluindo-se que o método anteriormente aplicado por este e outros autores^{46, 48} não apresenta erros significativos. Considerando-se, portanto, válidos os trabalhos anteriormente realizados, podem-se estabelecer comparações com aqueles resultados. Os dados obtidos por alguns trabalhos sobre hidratação de cetonas cloradas estão sumarizados na tabela 8. Algumas observações podem ser feitas.

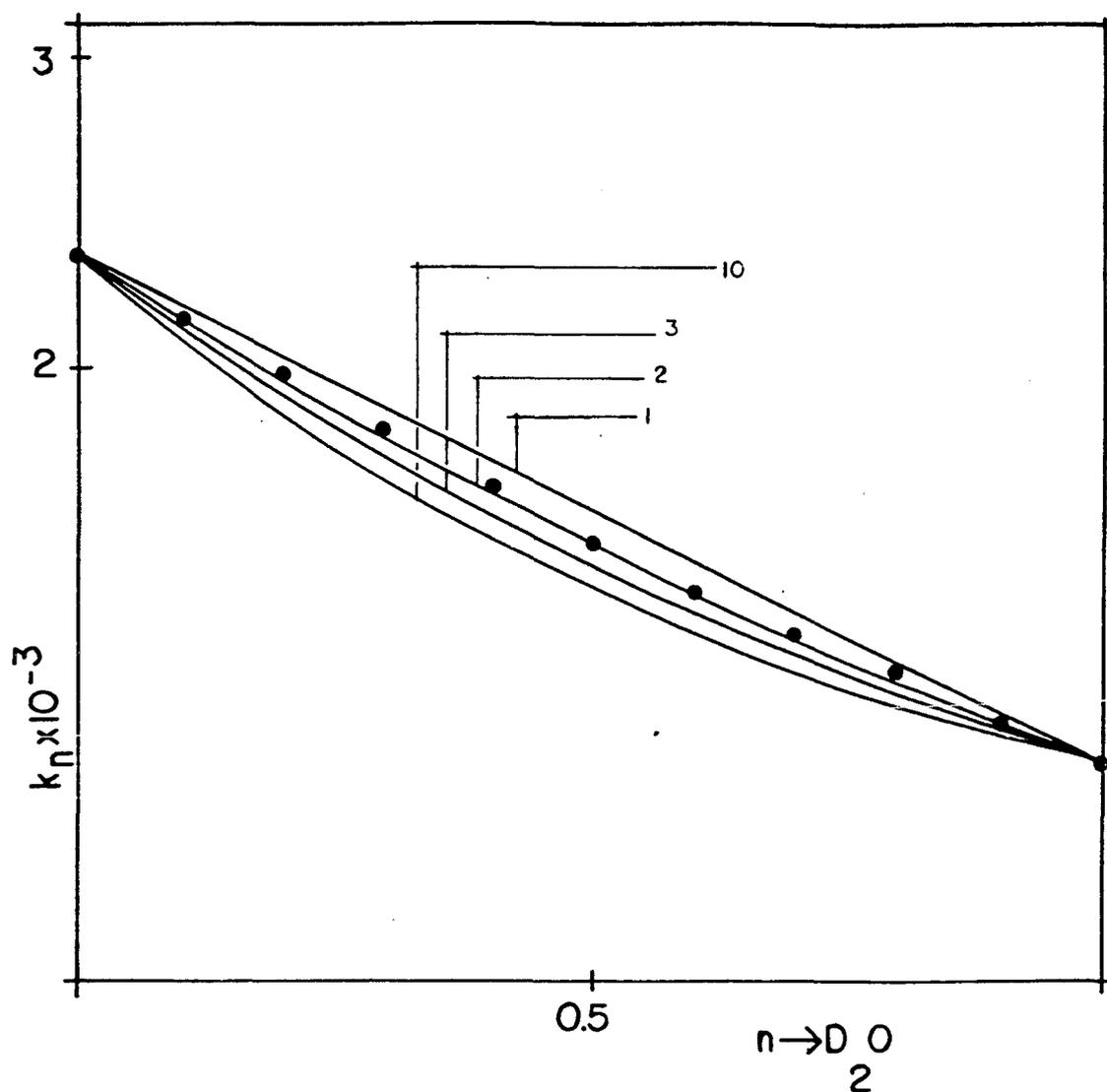


Figura 9 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA em misturas água - THF. As curvas representadas pelas linhas contínuas, correspondem às curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler, para diferentes números de prótons e os pontos cheios correspondem aos valores obtidos a 25°C .

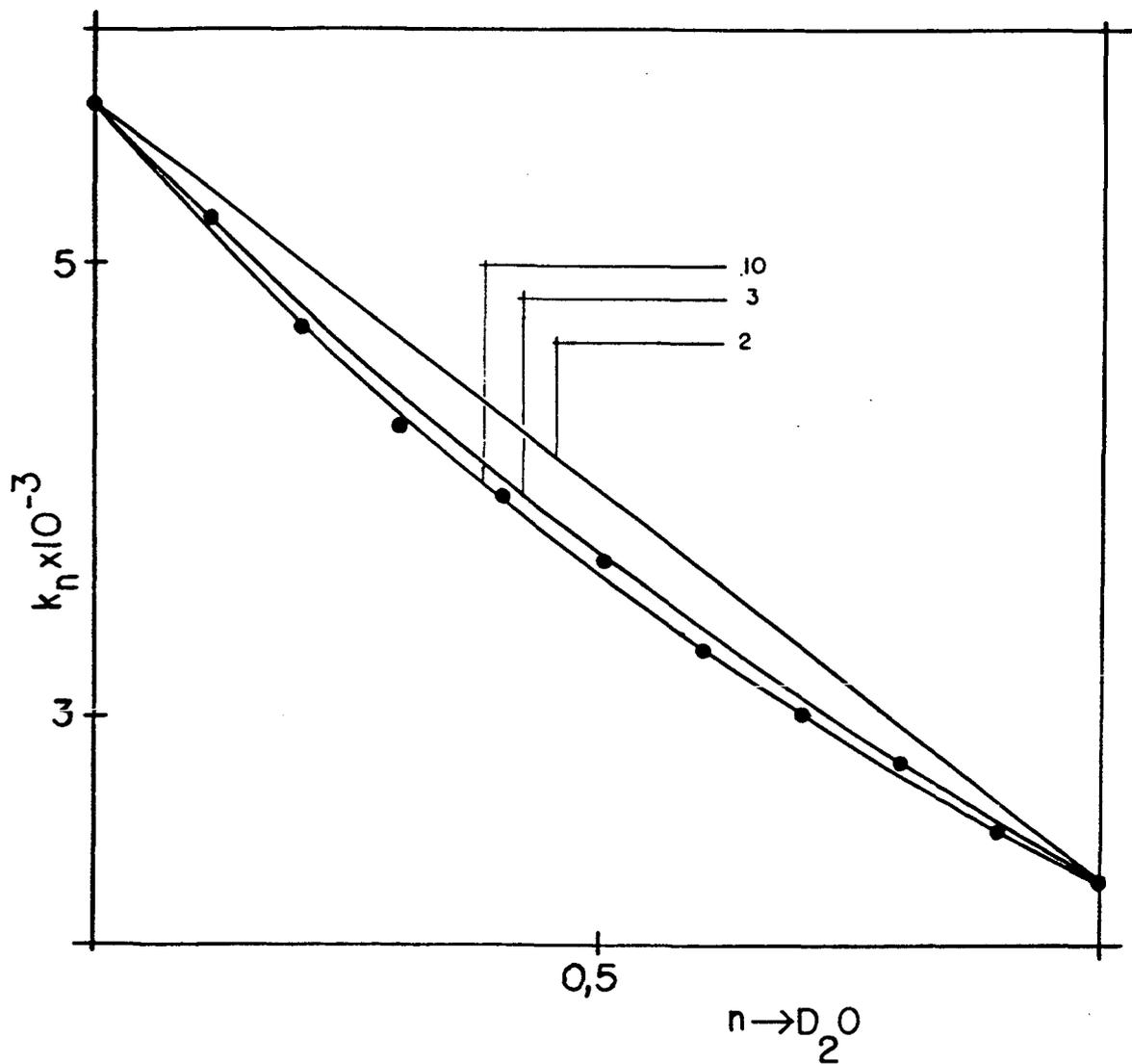


Figura 10 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA em misturas água-THF 20 M, a 25°C . As linhas cheias correspondem às curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler e os pontos cheios correspondem aos dados obtidos experimentalmente.

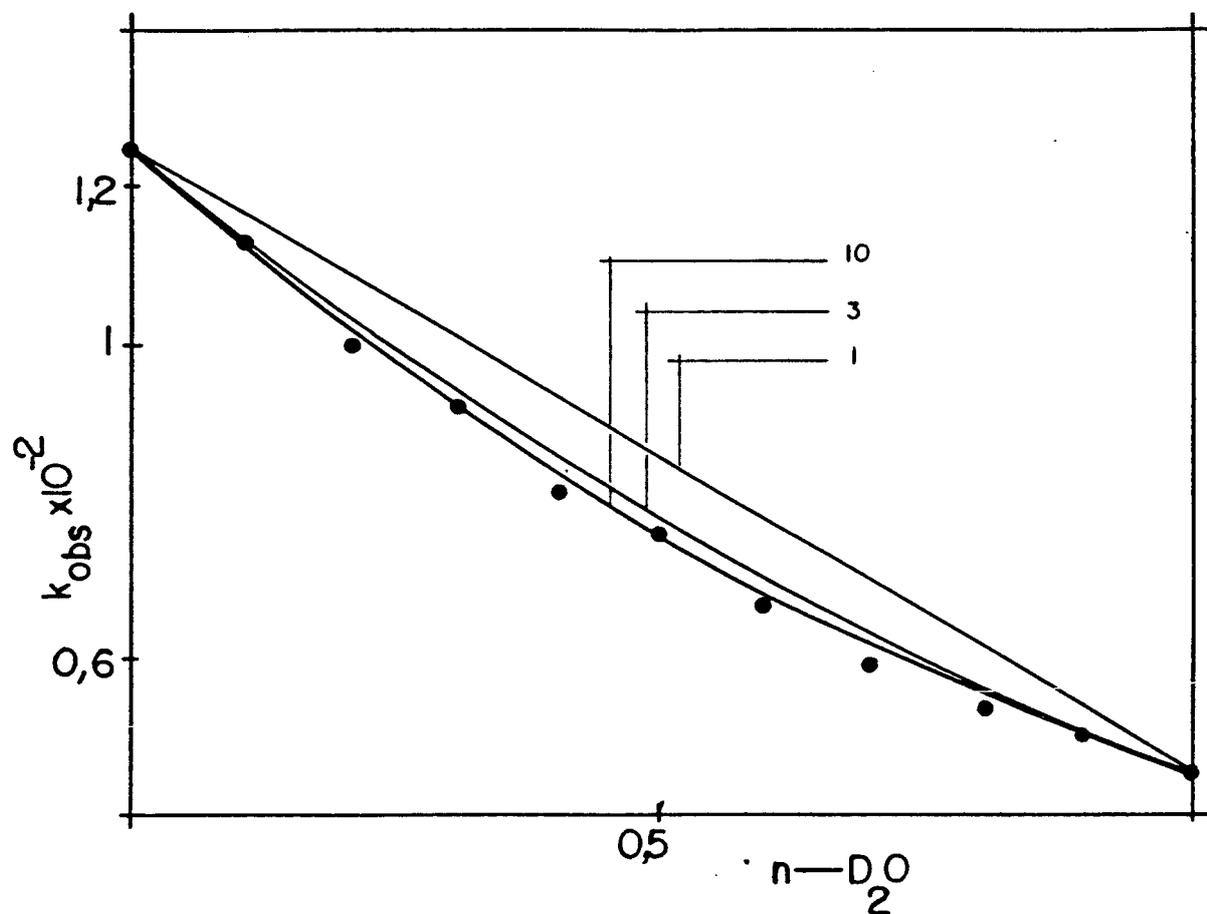


Figura 11 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da $m-NO_2$ DCA em misturas água-THF 30 M, a $25^\circ C$. As linhas cheias correspondem às curvas teóricas derivadas da equação de Gross-Butler e os pontos cheio aos valores obtidos experimentalmente.

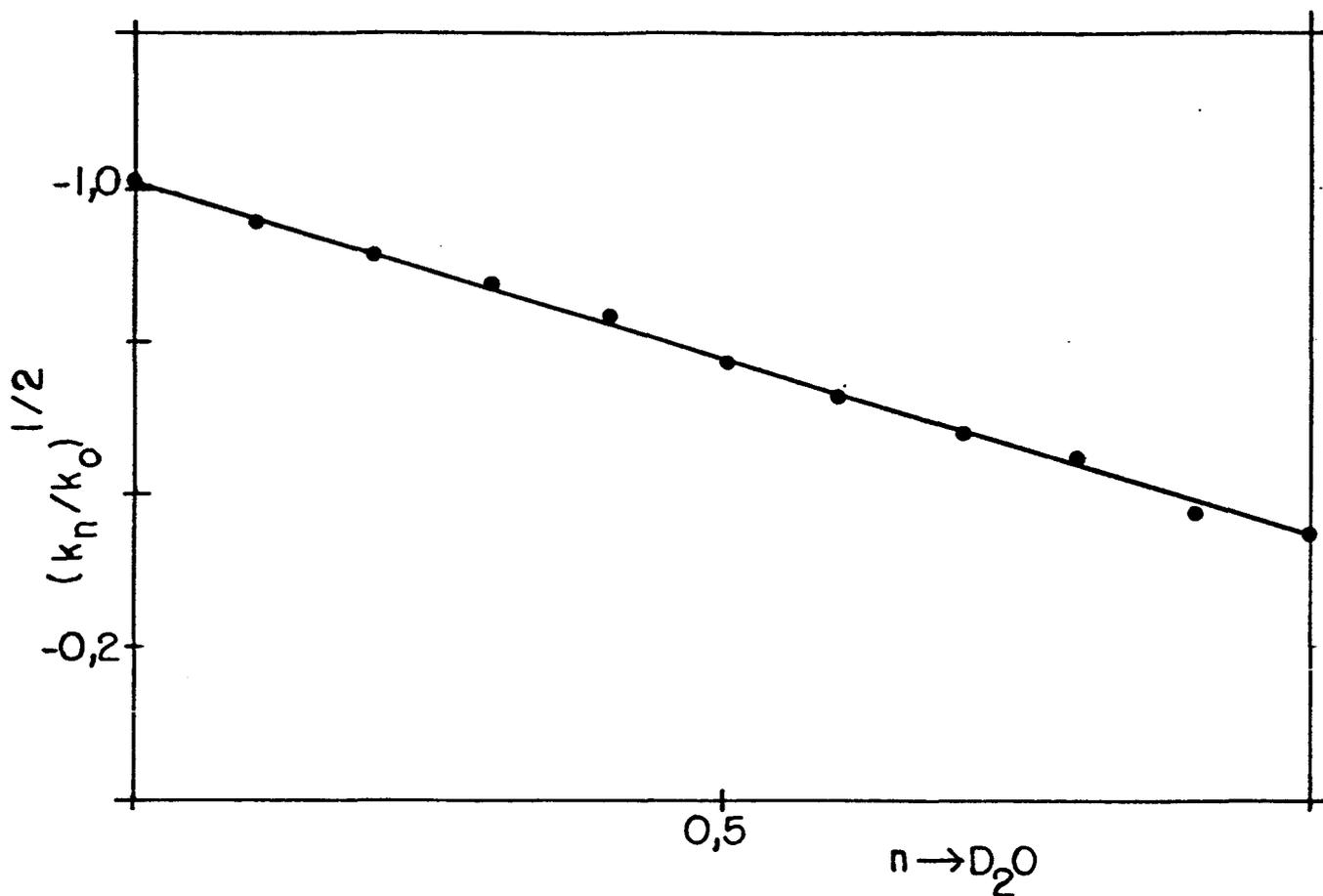


Figura 12 - Teste de linearidade referente a dois prótons para a reação de hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA em misturas água-THF 10 M, a 25°C.

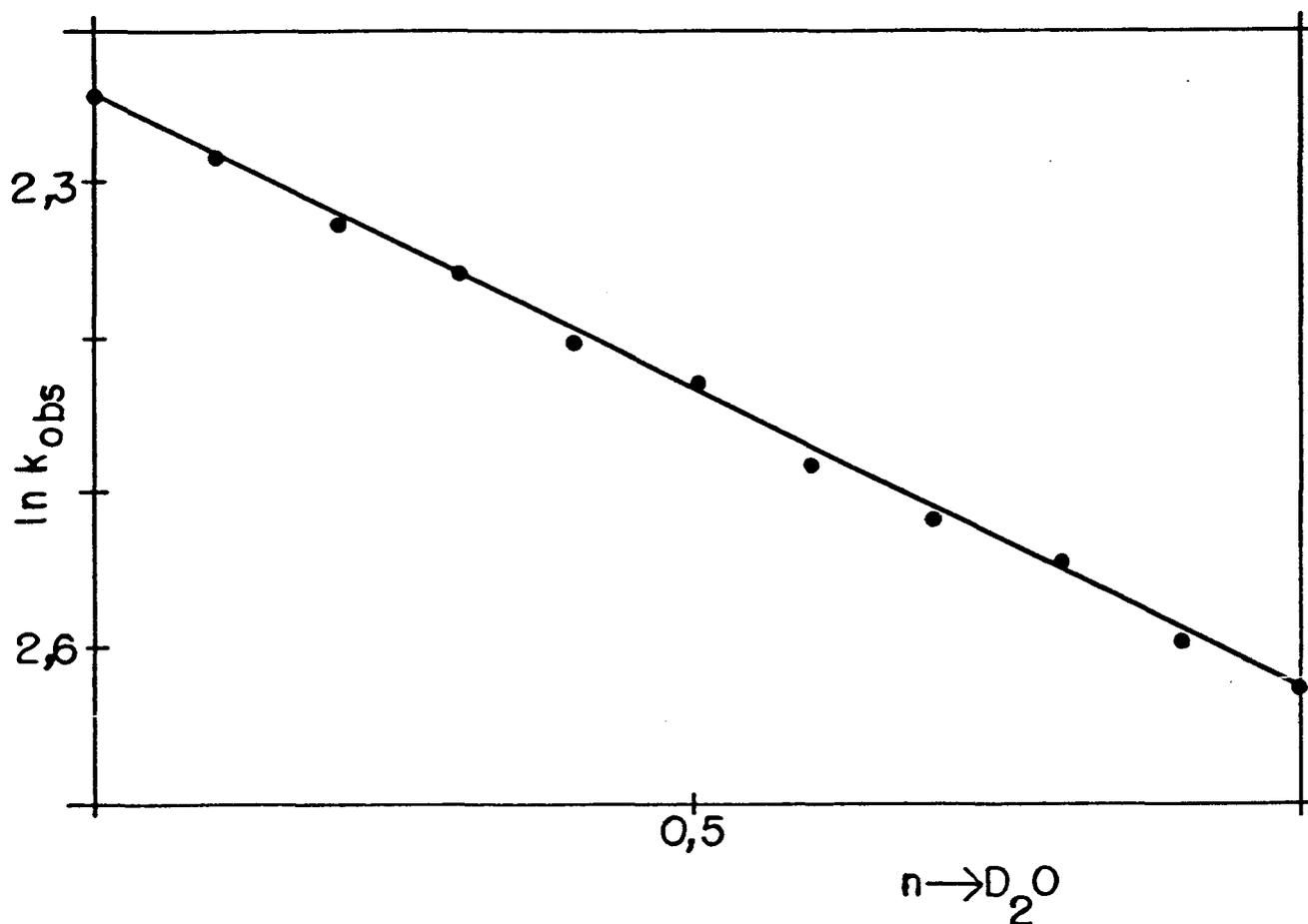


Figura 13 - Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da *m*-NO₂DCA em misturas água-THF 20 M, a 25°C.

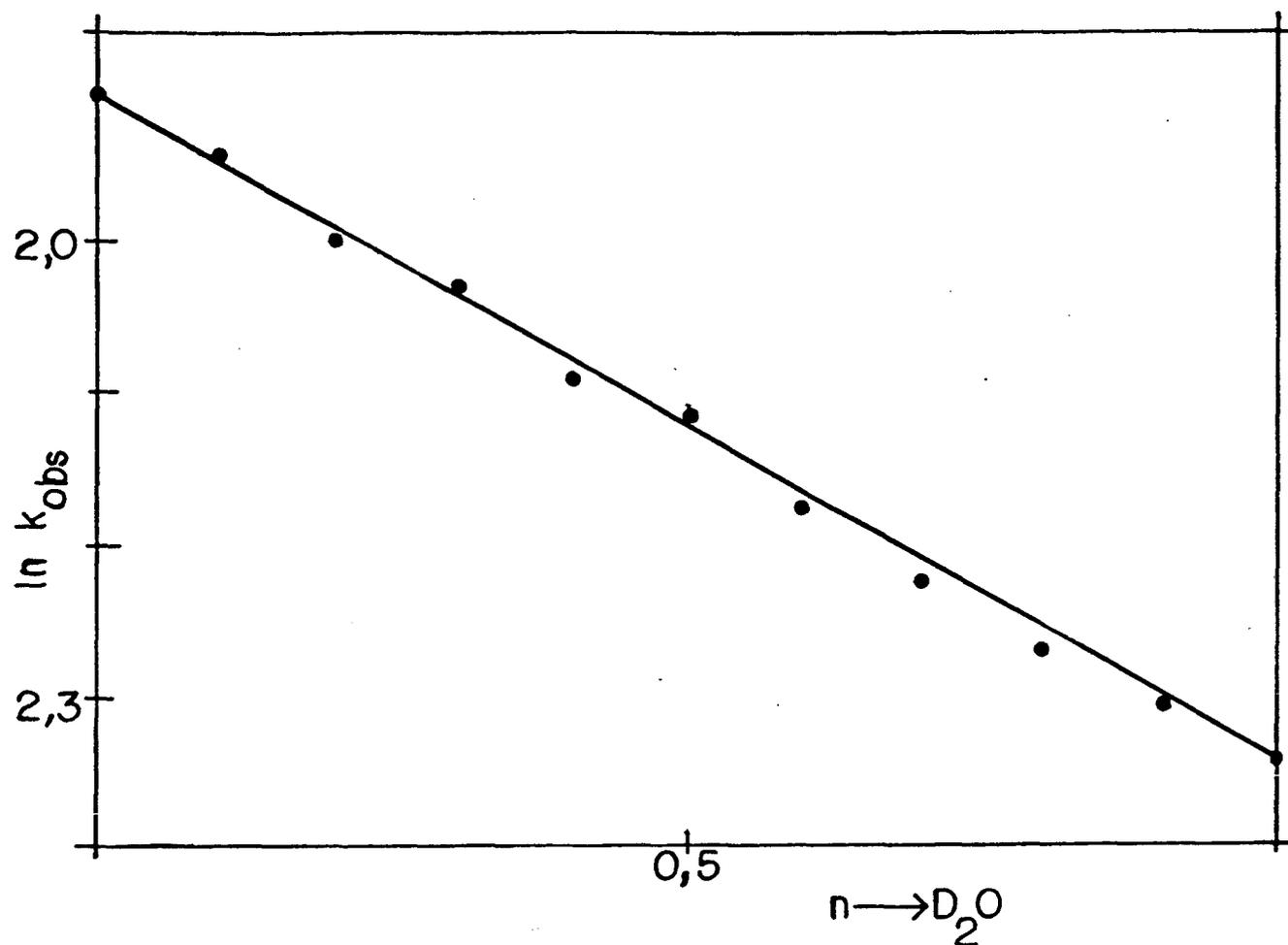


Figura 14 - Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA em misturas água-THF 30 Molar, a 25°C.

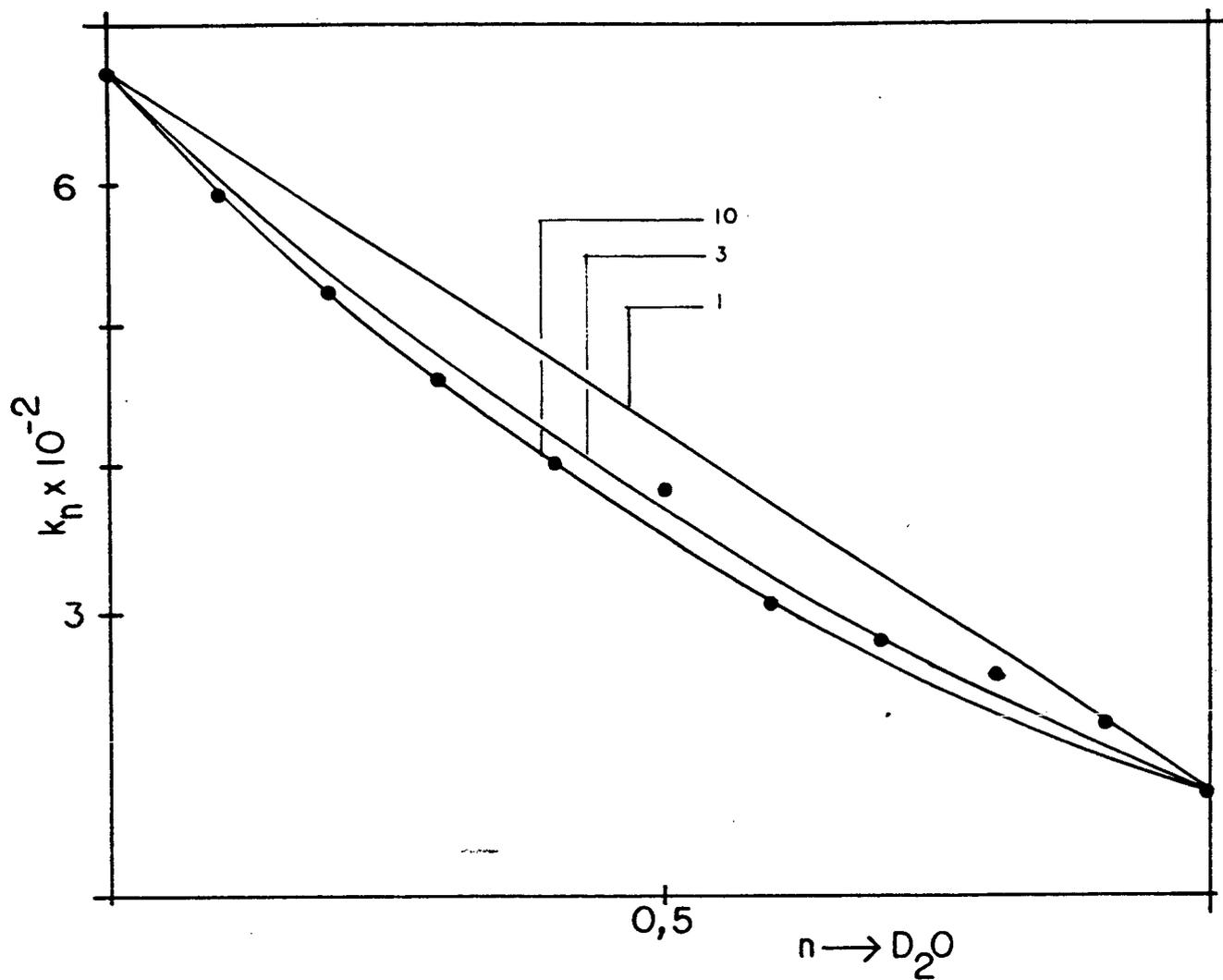


Figura 15 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da p-CH₃ DCA em água, a 25°C.

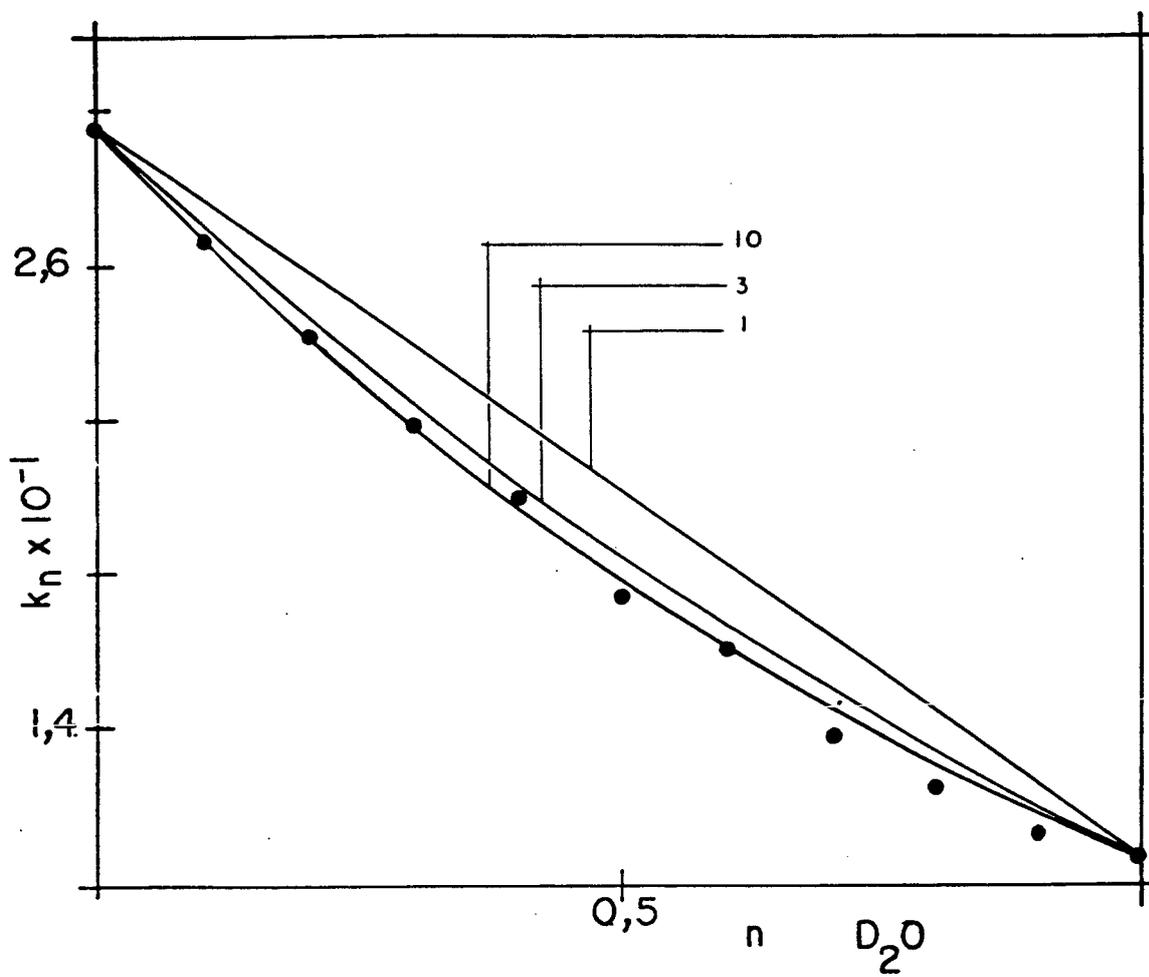


figura 16 - Inventário de prótons para a reação de hidratação da $m\text{-NO}_2$ DCA em água, a 25°C .

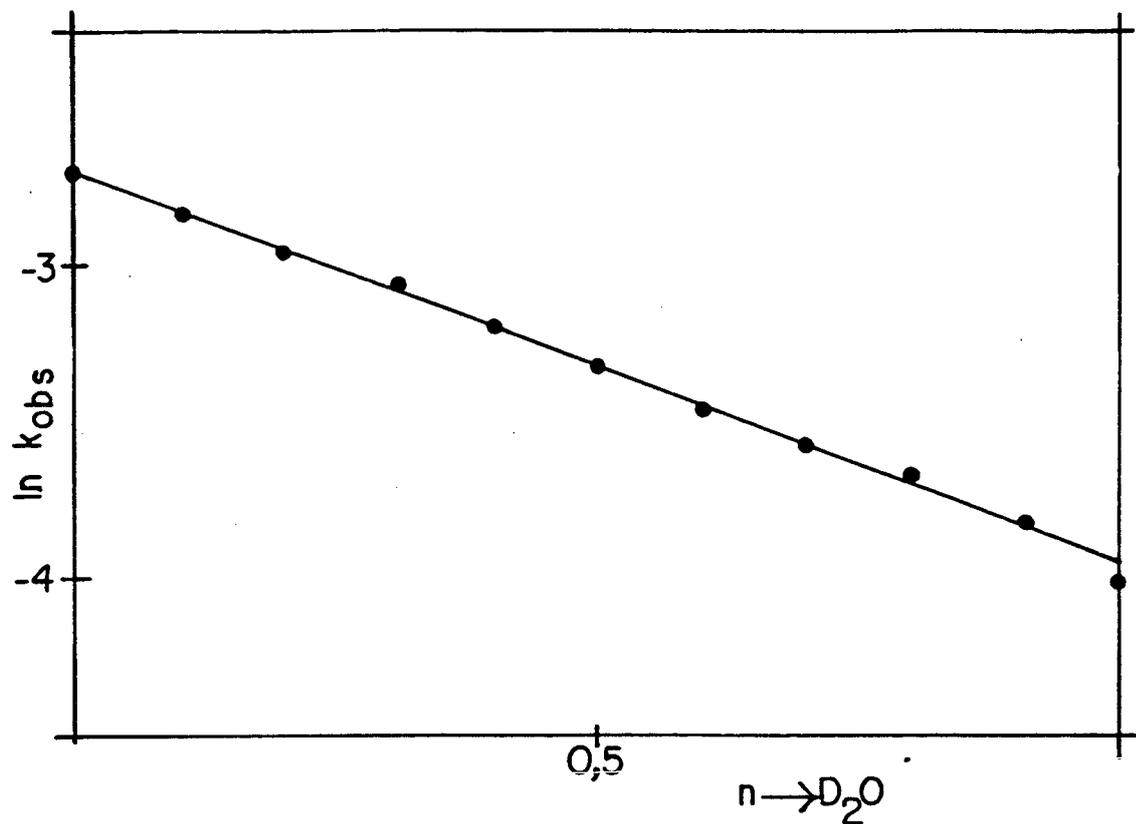


Figura 17 - Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da p-CH₃DCA em água, a 25°C.

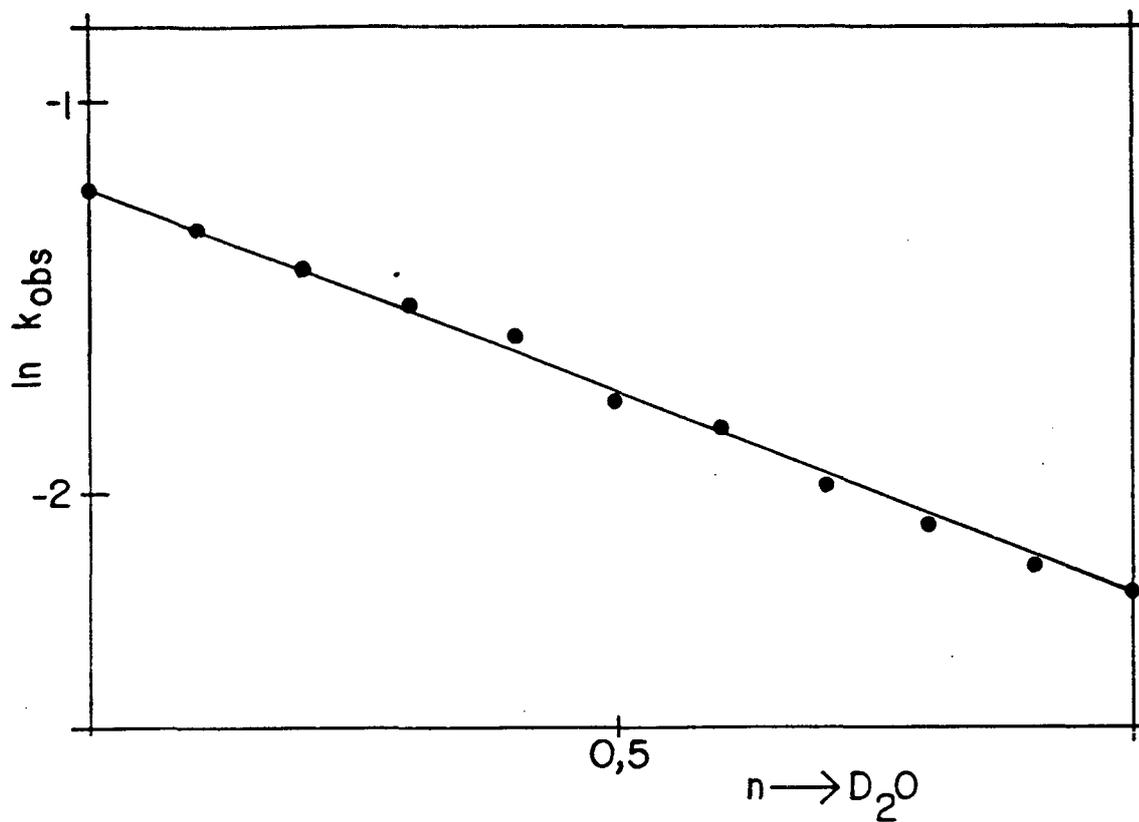


Figura 18 - Teste de linearidade para infinitos prótons relativo à reação de hidratação da *m*-NO₂DCA em água a, 25°C.

A *m*-NO₂ DCA apresenta dois prótons no estado de transição para uma mistura água - THF 10 M, comportamento também observado para a *m* - NO₂ TCA em misturas água - THF 5.5 M, *p* - Cl TCA em misturas água - THF 27 M e *p* - Br TCA em misturas água - THF 20 M. Observa-se, no entanto, que em mistura água - THF a 20 e 30 M a *m* - NO₂ DCA apresenta infinitos prótons no estado de transição. Da mesma forma, as X - DCAs apresentam todas infinitos prótons em água 55 M. Isto concorda com as sugestões anteriores de que a ordem da reação com relação à água, muda com a composição do solvente e para a maioria dos casos, quanto maior a concentração de água na mistura, maior o número de prótons que participam do estado de transição.

Outro fator que influi de forma acentuada sobre o número de prótons que participam do estado de transição é o substituinte no anel das acetofenonas cloradas. Uma comparação entre as reações de hidratação da *p* - CH₃ TCA e *p* - Br TCA ambas realizadas em misturas água - THF 20 M, mostra diferenças marcantes no estado de transição. Infinitos prótons foram encontrados para a *p* - CH₃ TCA e dois para a *p* - Br TCA, o que sugere que grupos aceptores de elétrons (Cl, Br, NO₂ etc.) diminuem o número de prótons no estado de transição.

Dois fatores são, portanto, determinantes da estrutura do estado de transição nas reações de hidratação de acetofenonas cloradas: a concentração molar de água e o substituinte no anel. É necessário ter em conta que estes fatores se confundem e uma análise do comportamento frente à hidratação entre compostos análogos só é possível para reações realizadas em iguais concentrações de água.

As possibilidades para a estrutura do estado de transição para as reações de hidratação da *m*-NO₂ DCA, de acordo com os estudos e considerações feitas anteriormente (seção 1) são, portanto: 1) - para a reação em misturas água - THF 10 M um processo concertado cíclico deve corresponder à estrutura (A) com duas moléculas de água no estado de transição.

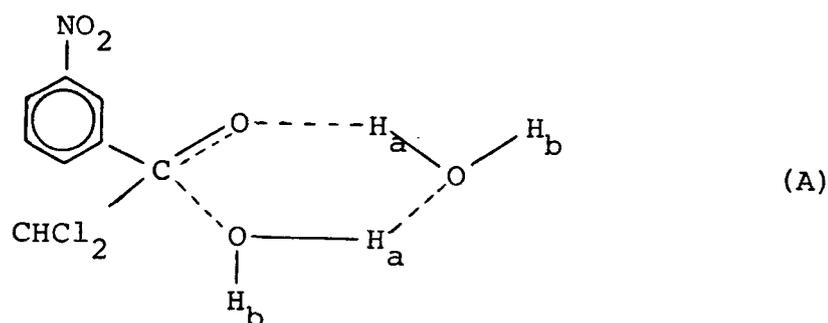
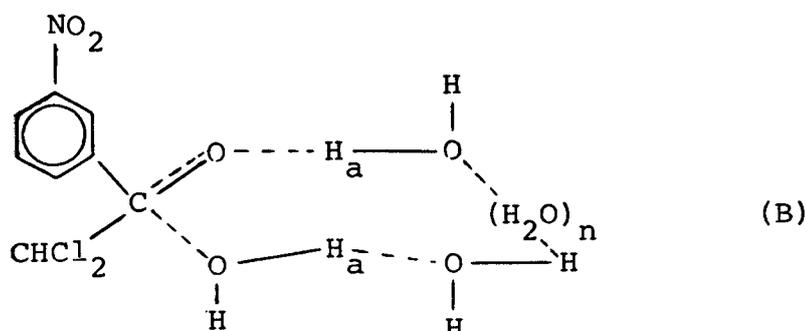


TABELA 8 - Resultados de uma série de trabalhos sobre hidratação de cetonas cloradas. Os valores obtidos neste estudo estão também incluídos.

Nome do composto	Solvente ou mistura solvente	Concentração Molar de água	Método de análise utilizado	Nº protons no est.transição	Ef.isotópico k_H / k_D
m-NO ₂ -DCA ⁴⁵	H ₂ O/D ₂ O	55	Inv.Prótons	∞	2,75
p-Br-DCA ⁴⁵	H ₂ O/D ₂ O	55	Inv.Prótons	∞	2,32
p-CH ₃ -DCA ⁴⁵	H ₂ O/D ₂ O	55	Inv.Prótons	∞	3,88
DCA ⁴⁵	H ₂ O/D ₂ O	55	Inv.Prótons	∞	2,79
TCA ⁴⁶	H ₂ O/D ₂ O/THF	37	Inv.Prótons	∞	3,07
p-Cl-TCA ⁴⁶	H ₂ O/D ₂ O/THF	27	Inv.Prótons	2	3,26
m-NO ₂ -TCA ⁴⁶	H ₂ O/D ₂ O/THF	5,5	Inv.Prótons	2	2,7
p-Br-TCA ⁴⁸	H ₂ O/D ₂ O/THF	20	Inv.Prótons	2	3,2
p-CH ₃ -TCA ⁴⁸	H ₂ O/D ₂ O/THF	20	Inv.Prótons	∞	3,36
1-3-dicloroacetona ¹⁴	H ₂ O/Dioxano	0,33 a 10,4		2a3	2,7
1-3-dicloroacetona ¹⁴	H ₂ O/Acetonitrila	2,51 a 20		2a3	2,7
1-3-dicloroacetona ⁸	H ₂ O/Dionano	1,01 a 4,6		2a3	2,7
m-NO ₂ -DCA	H ₂ O/D ₂ O/THF	10	Inv.Prótons	2	3,36
m-NO ₂ -DCA	H ₂ O/D ₂ O/THF	20	Inv.Prótons	∞	2,65
m-NO ₂ -DCA	H ₂ O/D ₂ O/THF	30	Inv.Prótons	∞	2,76

2) - já para as reações a 20 e 30 molar, onde a participação de moléculas de água não pode ser descrita como a participação singela de algumas moléculas de água ou um agregado de moléculas desorganizadas, uma vez que muitas moléculas de água estruturadas de forma ordenada participam da reação, a estrutura (B) parece mais adequada.



Um mecanismo semelhante à estrutura (B) foi proposto por Hogg⁴⁷ para a hidrólise aquo catalizada do p-nitrofenil dicloroacetato.

Na estrutura (A) os hidrogênios H_b não sofrem mudança ao irem para o estado de transição logo $\rho_{Hb} = 1$ e estes não contribuem para o efeito isotópico observado, cabendo este papel aos hidrogênios H_a intimamente ligados ao substrato no estado de transição.^{47, 48}

3.3 - O comportamento termodinâmico de misturas solventes frente a variações em sua composição e sua influência sobre a estrutura do estado de transição.

O estado de transição das reações de hidratação da m-NO₂ DCA mostra uma variação do número de prótons que nele participam ao mudar a composição da mistura solvente água - THF, como foi mostrado no item anterior para as reações a 10, 20 e 30 molar, ou seja, uma variação da fração molar dos componentes na mistura. Este fato tem sido também constatado em recentes trabalhos, os quais utilizaram a técnica do inventário de prótons como meio de determinação do número de prótons que participam do estado de transição^{45, 46, 48}. Além deste fato, as tentativas de determinação da ordem da reação usando o gráfico de $\ln k_{obs}$ vs. $\ln H_2O$ realizadas nestes trabalhos têm mostrado um comportamento incomum, com uma variação não linear

na faixa de concentrações de água acima de 30 M (figura 19),⁴⁵ o que sugere mudanças na ordem da reação, com a mudança da composição do solvente. Estes fatos levantam uma série de dúvidas sobre a maneira como a estrutura do solvente afeta o estado de transição, ou seja, que interações entre soluto (reagente), solvente e cossolvente conduzem a uma participação maior de prótons no estado de transição com o aumento da concentração de água relativa ao cossolvente THF.

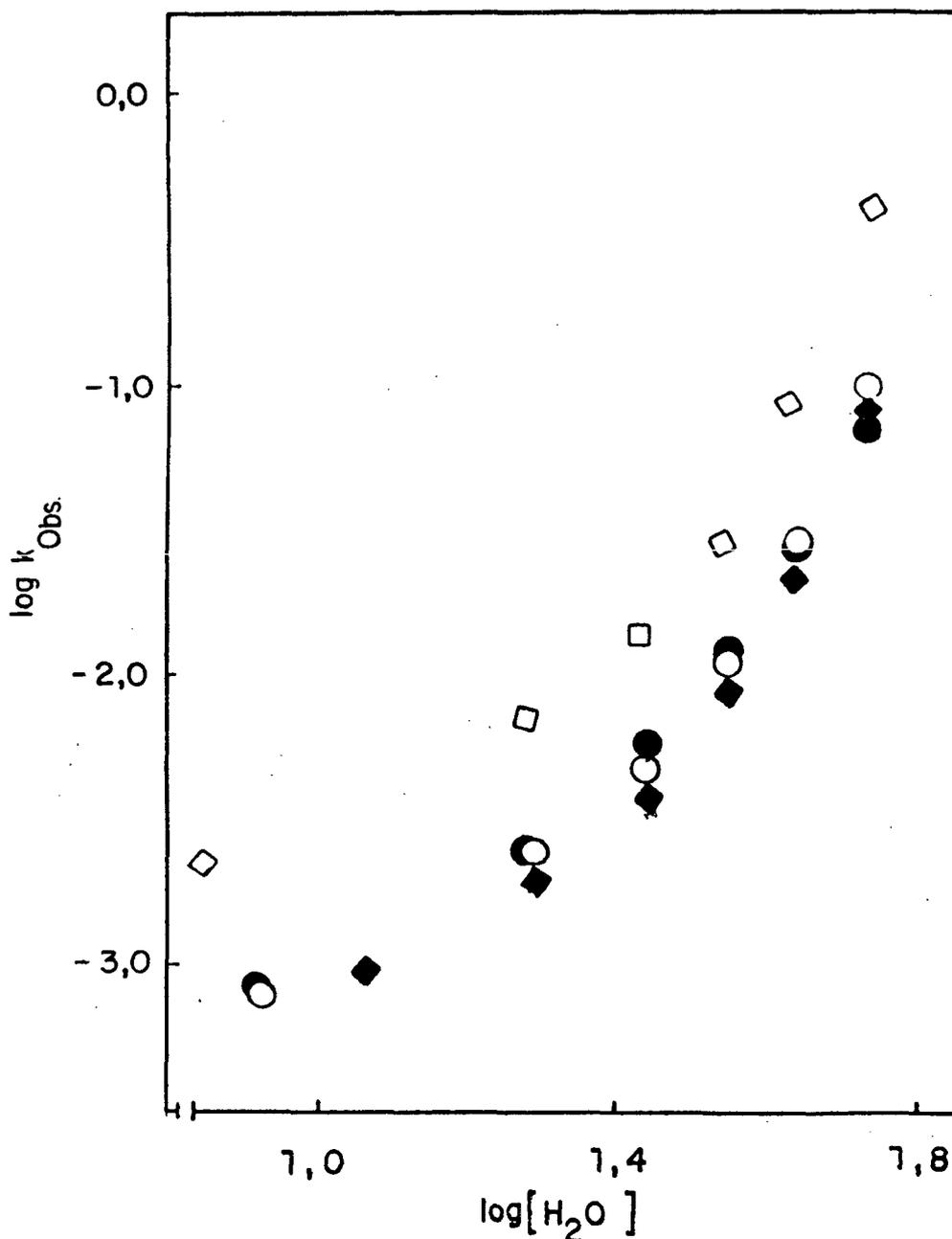


Figura 19 - Variação do logaritmo da constante de velocidade observada em função do logaritmo da concentração de água para DCA (\triangle), m-nitro DCA (\square), p-Br DCA (\circ) e p-metil DCA (\bullet).

Um dos fatores que poderiam influenciar a determinação do número de prótons no estado de transição é a possível mudança que poderia ocorrer na atividade da água com a mudança na composição da mistura água - THF. Porém, na faixa de concentrações utilizadas, a atividade da água permanece constante (fig. 20),^{24,27}concluindo-se não haver qualquer interferência deste fator.

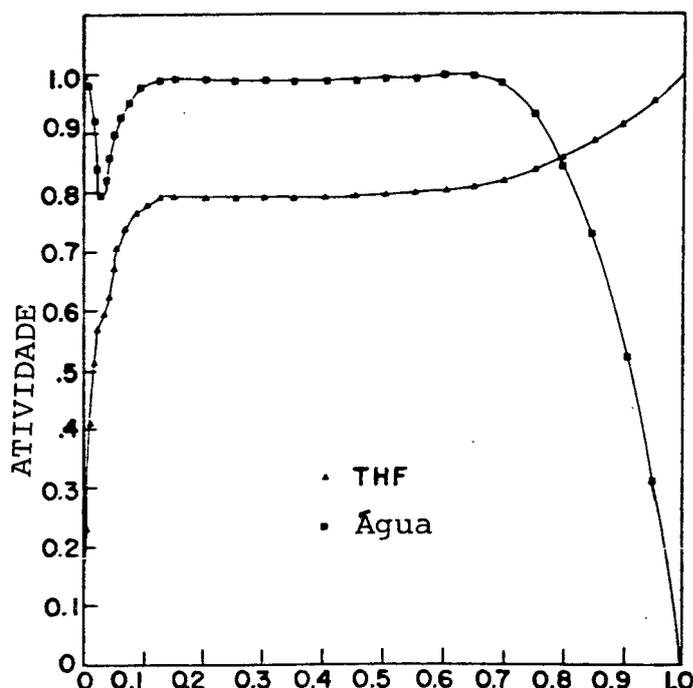


Figura 20 - Variação da atividade da água com a composição da mistura solvente água-THF a 25°C.

Por outro lado, analisando-se o comportamento termodinâmico dos sistemas água - THF²⁵, ele se situa no grupo de sistemas binários fortemente não ideais, cujas propriedades termodinâmicas de excesso (X^E) e sua dependência sobre temperatura e composição são similarmente mostradas por soluções aquosas de alcoóis e éteres. A dependência da entalpia de excesso (H^E) sobre a composição, mostra uma curvatura em forma de "S" (fig. 3), com valores negativos na região de altas concentrações de água. Os valores de H^E aumentam em todo o intervalo de concentrações com o aumento da temperatura. Os desvios da lei de Raoult são

positivos à temperatura ambiente e mais altas e os valores de volume de excesso são negativos em toda a faixa de concentrações sob estas condições. O comportamento de H^E , na faixa de concentrações em que foram realizados nossos experimentos, corresponde à região onde ocorre uma grande mudança nas interações entre os componentes da mistura, deflagrada por variações intensas na entalpia de mistura. As regiões de concentrações relativas às reações a 10, 20 e 30 molar, que correspondem a frações molares de THF de 0.5, 0.3 e 0.15, respectivamente, são indicadas na figura 21 abaixo.

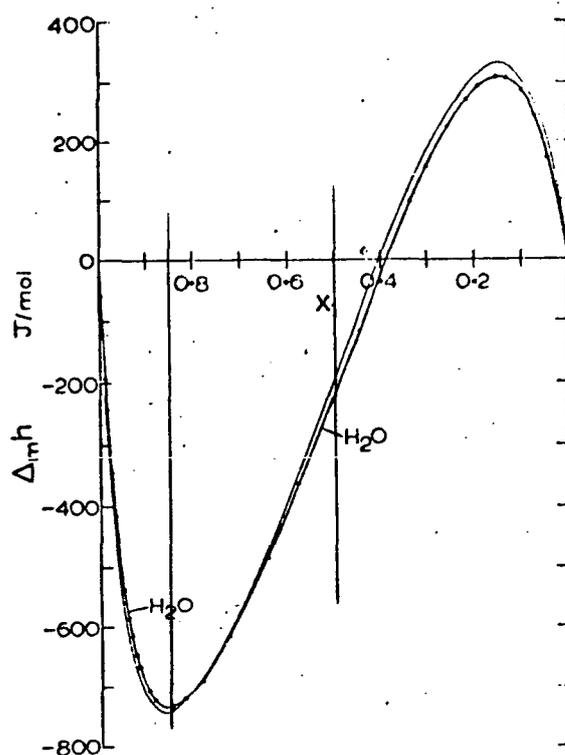


Figura 21 - Diagrama termodinâmico de entalpia de excesso de misturas água - THF à 25°C. As barras verticais correspondem às regiões de concentração onde foram realizados os experimentos. O termo x_1 refere-se a fração molar de água.

As reações realizadas a 30 M em conteúdo aquoso, encontram-se na chamada região rica em água (100 a 80% H_2O), as interações hidrofóbicas ocorridas nesta região podem ser vistas como decorrentes parte pelas ligações de hidrogénio formadas entre THF e pequenas quantidades de grupos OH presentes na solução e que não se encontram

ligadas por pontes de hidrogênio, parte pela reorientação das moléculas de água em torno das moléculas de THF e parte por forças centrais de van der Waals entre uma molécula de THF e a molécula de água adjacente.

A reorientação da água alivia as tensões na rede de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio, permitindo às ligações assumirem ângulos aproximados de um tetraedro regular, tomando uma estrutura de hidrato de composição química definida ($M17H_{20}$)²⁰. O resultado é um fortalecimento das ligações de hidrogênio, com conseqüente abaixamento da entalpia por causa da permuta de interações entre moléculas de água vizinhas por fortes interações de van der Waals com as moléculas de THF mais próximas. A medida que mais THF é adicionado a competição dos átomos de oxigênio do THF por formação de ligações de hidrogênio com a água, leva a uma troca da rede de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio por ligações de hidrogênio entre água e THF, com conseqüente aumento da entalpia, o qual é responsável pelo mínimo observado.

Já as reações a 10 e 20 M se encontram na parte intermediária da curva de H^E que corresponde a frações molares de THF na faixa de 0.15 a 0.5 (85 a 50 % de água) onde uma relação linear de ΔH é observada. Esta linearidade pode ser explicada como sendo devida à troca de ligações de hidrogênio entre moléculas de água por ligações de hidrogênio entre água e THF. Esta troca deve ocorrer de maneira perfeitamente regular, o que causa a região de contínua linearidade. As mudanças químicas ocorridas na estrutura da água nesta região são mostradas por espectros de R.M.P. (ressonância magnética protônica), que mostra um número aproximadamente constante de ligações de hidrogênio entre água e THF por mol de solução, com o número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água decrescendo linearmente com o aumento da fração molar de THF. Isto significa que o aumento linear de ΔH com a fração molar de THF reflete diretamente um decrescimento linear do número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água por mol de solução.

Com a diminuição das ligações de hidrogênio entre moléculas de água na região intermediária de ΔH (comportamento retilíneo) pode-se observar uma ruptura da estrutura altamente organizada alcançada com a adição de pequenas quantidades de THF. Com base nisto, pode-se prever que o estado de transição das reações de hidratação da *m*-NO₂ DCA, sendo formado por uma estrutura cíclica ligada por pontes de hidrogênio entre moléculas de água, sofra ação direta da ruptura e conseqüente diminuição da rede de moléculas de água, refletindo-se numa diminuição da participação de moléculas de água no estado de transição, à medida que aumenta a fração molar de THF na mistura, o que explica o baixo número de prótons no estado de transição

encontrado para as reações a 10 M de água. As moléculas de água atuam sobre o estado de transição como uma rede de dispersão das cargas parciais formadas, aumentando a estabilidade do sistema. O poder dispersivo da rede de moléculas de água é, portanto, maior quanto maior é sua organização, que é máxima na região rica em água onde foram realizadas as reações a 30 M de água, com a participação de muitos prótons no estado de transição.

4 - CONCLUSOES

Os conhecimentos adquiridos neste trabalho nos permitem chegar às seguintes conclusões:

1) - É válido utilizar diretamente os dados de k_{obs} na equação de Gross-Butler para análise do número de prótons envolvidos no estado de transição através da técnica do inventário de prótons na reação.

2) - O número de prótons envolvidos no estado de transição mostra ser uma função da concentração molar de água variando de dois até infinitos.

3) - Os resultados obtidos neste estudo mostram resultados compatíveis com os de trabalhos anteriores, concluindo-se que o método utilizado anteriormente não conduz a grandes erros.

4) - A sugestão para o estado de transição com base em estudos deste e de outros trabalhos, é de uma estrutura cíclica ligada por pontes de hidrogênio.

5) - A variação do número de prótons no estado de transição com a concentração molar de água é uma consequência da alteração da estrutura do solvente (água - THF) em termos de arranjo das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e entre estas e as moléculas de THF, apresentando a mistura regiões de comportamento termodinâmico distinto. As regiões ricas em água possuem uma estrutura altamente organizada em termos de pontes de hidrogênio entre moléculas de água, o que caracteriza um estado de transição com a participação de muitos prótons. Já nas regiões ricas em THF a estruturação entre moléculas de água é dificultada pelas moléculas de THF em excesso, impondo um estado de transição com a participação de poucos prótons.

6) - A análise da ordem da reação empregando o método gráfico de $\ln (H_2O)$ vs. $\ln (k_{obs})$, também utilizado em trabalhos anteriores, mostra um comportamento não retilíneo para concentrações de água maiores que 30 molar e este fato é explicado pela intensificação da estrutura da água nesta região, com uma consequente mudança na ordem da reação.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

01. MORRISON, R. T. and BOYD, R. N. Quimica organica. 7. ed. Lisboa, Fundação Caloust Gulbenkian, 1981.
02. ALLINGER, N. L. and CAVA, M. P. Quimica organica. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
03. SYKES, P. Guia de mecanismos da quimica organica. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico e Científico, 1969.
04. GUTSCHE, C. D. Quimica de compostos carbonilicos. São Paulo, E. Blucher, 1969.
05. REUTOV, O. Theoretical principles of organic chemistry. Moscou, MIR, 1967.
06. CALDIM, E. and GOLD, V. Proton-transfer reactions 1. ed. , London, Chapman and Hall, 1975.
07. BELL, R. P. The proton in chemistry. 2. ed. London, Chapman and Hall, 1973.
08. BELL, R. P. Reaction orders and isotope effects in the reversible addition of water to 1,3-dicloroacetona in aqueous dioxan. Proc. Roy. Soc. A. 325:25-55, 1971.
09. BELL, R. P. The reversible hidration of carbonil compounds. Adv. Phys. Org. Chem., 4:1-2 1966.
10. LOWRY, T. H. and RICHARDSON, K. S. Mecanism and theory in organic chemistry. New York, Harper e Row, 1967.
11. EIGEM, M. Kinetics of proton transfer process. Disc. Faraday Soc., 39:7-15, 1965.
12. EIGEM, M. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hidrolysis. Ang. Chem., 3: 1-19, 1964.

13. BUNTON, C. A. and SHINER JR. V. J. Isotope effects in deuterium oxide solution. Part III. Reactions involving primary effects. J. Am. Chem. Soc. , 3:3207, 1961.
14. BELL, R. P. , MILLINTON, F. R. S. , and PINK, J. M. Kinetics of the reversible hydration of 1,3-dichloroacetone in dioxane and acetonitrile solution, Proc. Roy. Soc. A 303:1-16, 1968.
15. DAHN, H. and AUBORT, J. D. Echange d'oxygène entre des p-benzoquinones substituées et l'eau. Helv. Chim. Acta., 51:6, 1968.
16. SWAIN, C. G. and BROWN JR J. F. The mechanism of acid - base catalysis in nonaqueous solvents. J. Am. Chem. Soc. 74:37-19, 1952.
17. BELL, R. P. and SORENSEN, P. E. , Thermodynamic and activation parameters in the reversible hydration of 1,3-dichloroacetone in dioxane. Proc. Roy. Soc., 2:271, 1973.
18. ELSEOUD, O. A. and VIDATTI, G. J. Kinetics of the reversible hydration of 1,3-dichloroacetone in the presence of triton x - 100 reversed micelles in carbon tetrachloride. J. Am. Chem. Soc. 47:3987-91, 1982.
19. BOSCH, A. K. , SAHV, D. P. and MONHAS, M. S. Evidence for the effect of a reversed micelle on the transition state for the hydration of 1,3-dichloroacetone. J. Org. Chem., 46: 1231-32, 1981.
20. JENCKS, W. P. Catalysis in chemistry and enzymology, New York, Mac Grow Hill, 1969.
21. ENGBERTS, J. B. F. N. In: Water: A comprehensive treatise. New York, Plenum Press 1979. V. 6, cap. 4
22. BLANDAMER, M. J. Kinetics of organic reactions in water and aqueous mixtures. in: Advances in physical org. chemistry, London, Academic Press, 1977. V. 14
23. PILLA, L. Fisico quimica. Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos, 1980.
24. TREINER, C. , BOCQUET, J. and CHEMLA, M. Seconds coefficients d'activité de l'eau et du THF e 25°C. J. Chim. Phys. :72-9, 1973.

25. MATTOUS, J. et alii Phase equilibria in the sistem THF-Water. J. Chem. Com. 37:2653 1972.
26. GLEW, D. N. and WATTS, H. Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XII. Enthalpies of mixing of water and deuterium oxide with tetrahydrofuran. Can. J. Chem. 51:1933, 1973.
27. PINDER, K.L. Activity of water in solution with tetrahydrofuran. J. of Chem. and Eng. Data 18:275, 1973.
28. BELL, R. P. Recent advances in the study of kinetic hydrogen isotope effects. Chem. Soc. Rev. 3:513-43, 1974.
29. SHOWEN, K. B. J. Solvent hydrogen isotope effects in: GANDOUR R. D. and SHOWIN, R. C. Transition states of biochemical process. New York, Plenum Press, 1978. p. 225-89.
30. CARBONEL, L. and ROSSO, G. L. Les hidrates clathrates des éthers cycliques stoechiométrie et domaine de stabilité. Rev. de Chim. Minerale 9:771, 1972.
31. HOGG, J. L. et alii. Substrates hydrophobicity and its influence on the transition-state structure for the water-catalysed hydrolysis of ethyl esters. J. Org. Chem. 46:59-63 (1), 1981.
32. WESTHEIMER, F. H. The magnitude of the primary isotope effect for compounds of hydrogen and deuterium. Chem. Rev., 61:265-273, 1961.
33. WESTON, JR. R. E. Transition state model and hydrogen isotope effects. Science. 158:332-342, 1967.
34. WIBERG, K. B. The deuterium isotope effect. Chem. Rev. 55: 713, 1955.
35. KLUMPP, G. W. Reactivity in organic chemistry. New York, Wiley Interscience, 1981.
36. HAMMES, C. G. Investigation of rates and mechanisms of reaction. 3. Ed. New York, Wiley Interscience. 1974. V. 6
37. EISBERG, R. and RESNICK, R. Fisica quântica Rio de Janeiro Ed. Campus, 1979.
38. EVERETT, D. H. An introduction to the study of chemical thermodynamics. 2. Ed. London, Longman, 1971.

39. FRIESS, S. C. and WEISSBERGER, F. Investigations and mechanisms of reactions. New York, Interscience Publishers, 1953.
40. COLLINS, C. J. and BOWMAN, N. S. ed, Isotope effects in chemical reactions. New York Van Nostrand Reinold, C 1970 ACS Mongrapf 167.
41. BELL, R. P. The tunnel effect in chemistry. London and New York, Chapman and Hall, 1980.
42. SWAIN, C. G. and BADER, R. W. The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect. Tetrahedron. 10:182, 1960.
43. SCHOWEN, R. L. Mechanistic deductions from solvent isotope effects. In: Progr. Phys. Org. Chemistry. 9:275, 1972.
44. SWAIN, C. G. et alii. A theoretical interpretation of isotope effects in mixtures of light and heavy water. Tetrahedron 10:200, 1960.
45. ZAMPIRON, E. A. Hidratação de 2,2-dicloro-1-feniletanonas. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química UFSC, Florianópolis, 1984.
46. TANAKA, A. S. Reações de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e derivados. Efeito isotópico e degradação alcalina. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química UFSC, Florianópolis, 1983.
47. JENKS, W. P. General acid-base catalysis of complex reactions in water. Chem. rev. 72:705-719, 1972.
48. MARCONI, D. M. O. Reações de hidratação da 2,2,2 tricloro-1-feniletanonas e derivados. Estudo do efeito isotópico. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química UFSC Florianópolis, 1986.