

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

EFEITO DE SOLVENTES NA DECOMPOSIÇÃO DO DICOFOL

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

WILSON ERBS

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
ABRIL - 1980

A minha esposa Eliane e minhas
filhas Julie Candice e Pauline
Bianca.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk Jose Nome Aguilera por sua perspicaz e firme orientação e por sua constante atenção durante o desenvolvimento deste trabalho;
- Aos colegas do Departamento de Química por terem proporcionado bom ambiente de trabalho e auxiliado em diversas situações;
- Ao Professor Juan Jacob Eduardo Humeres Allende que possibilitou a utilização de equipamentos necessários ao desenvolvimento deste trabalho;
- Ao CNPq e a Universidade Federal de Santa Catarina que deram condições, sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

R E S U M O

A reação do 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (Dicofol) com base resulta na formação do 4,4'-diclorobenzofenona e clorofórmio. Os parâmetros de ativação para a reação oxidativa catalizada por base de clivagem da ligação carbono-carbono foram obtidas em água, 20% v/v, 40% v/v, 60% v/v, 80% v/v, metanol-água, etanol e dimetilsulfóxido. A entalpia de ativação variou entre 13,8 e 26,3 kcal/mol, a entropia de ativação entre -14,9 e 32,8 u.e., enquanto a energia livre de ativação varia na faixa de 16,3 a 18,8 kcal/mol.

A reação não é muito sensível a mudança de solvente, isto porque a reação é termicamente balanceada, sendo que o aumento em entalpia de ativação que ocorre com o incremento da fração molar de álcool é parcialmente compensado com uma mudança da entropia de ativação.

Os dados obtidos parecem indicar que a reação ocorre via um mecanismo do tipo E1cB. Assim sendo, as variações em entalpia e entropia de ativação experimentais acima descritas, são a resultante de dois efeitos diferentes, sendo um o efeito do meio sobre o pré-equilíbrio álcool-alcóxido, e outro a mudança na constante de velocidade de decomposição do ânion formado.

Baseado nos resultados obtidos propõe-se que a aparição da 4,4'-diclorobenzofenona como um metabólito do 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano (DDT) em mamíferos pode ser explicada através da decomposição oxidativa do Dicofol, a qual ocorre espontaneamente em soluções básicas.

A B S T R A C T

The reaction of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol with base results in the formation of 4,4'-dichlorobenzophenone and chloroform. Activation parameters for the base catalyzed oxidative carbon-carbon bond cleavage reaction were obtained in water, 20% v/v, 40% v/v, 60% v/v, 80% v/v, methanol-water, methanol, ethanol and dimethylsulfoxide. The enthalpy of activation changed between 13,8 and 26,3 kcal/mole, the entropy of activation between -14,9 u.e. and 32,8 u.e., while the free energy of activation is in the range of 16,3 to 18,8 kcal/mole.

The reaction is not very sensitive to change in solvent because it is thermally balanced. Thus, the increase of enthalpy of activation occurring upon an increment in the molar fraction of alcohol is partially compensated by a change in entropy of activation.

Our results seems to indicate that the reaction occurs via an E1cB type of mechanism. Thus, the variations in experiments enthalpy and entropy of activation described before, results from too different effects. The effect of medium on the alcohol-alcoide pre-equilibrium, and the effect of change in rate constant for the decomposition of the anion.

Based in the results, it is suggested that the appearance of 4,4'-dichlorobenzophenone as metabolite of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol (DDT) in mammals, can be explained through the oxidative decomposition of Dicofol, that spontaneous occurs in basic solutions.

ÍNDICE GERAL

	<u>PÁG.</u>
 <u>CAPÍTULO I</u>	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - Dicofol - Características e Propriedades..	1
1.2 - Método de Síntese do Dicofol	2
1.3 - Dicofol como metabólito do DDT	4
2. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO	7
2.1 - Distinção entre Mecanismos E1 e E2	8
2.2 - Mecanismo E1cB	11
3. EFEITO DO SOLVENTE	15
3.1 - Considerações Gerais	15
3.2 - Classificação dos Solventes	16
3.3 - Classificação de solventes baseados em e- feitos específicos	21
3.4 - Medidas empíricas da polaridade de solven- tes	22
3.4.1 - Escala Y de Grunwald e Winstein	24
3.4.2 - Escala Z de Kosower	25
3.4.3 - Escala E _T (30) de Dimroth	26
3.4.4 - Escalas S e R de Brownstein	26
3.4.5 - Parâmetro de solubilidade δ de Hilde- brand	27
3.4.6 - Escala Π^* de Kamlet e Taft	28
3.5 - Efeito de Solventes em Reações Bimolecula- res	31

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL	36
2.1 - Equipamentos	36
2.2 - Reagentes e Solventes	36
2.3 - Técnicas Empregadas	37
2.3.1 - Preparo de soluções	37
2.3.2 - Caracterização dos reagentes e produtos da reação	38
2.3.3 - Estudo cinético	38

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES	43
3.1 - Resultados e Discussão	43
3.2 - Conclusões	76
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	78

INDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Síntese do Dicofol	3
FIG. 2 - Rotas do metabolismo do DDT	5
FIG. 3 - Esquema proposto para a transformação enzimática do DDT	6
FIG. 4 - Perfis de energia para os três casos limites de mecanismo ElcB	14
FIG. 5 - Espectros de absorção na região ultra-violeta da 4,4'-diclorobenzofenona e Dicofol	39
FIG. 6 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do Dicofol, a diversas concentrações de base, em metanol a 25°C.	41
FIG. 7 - Determinação da constante de segunda ordem para a decomposição do Dicofol, a diversas temperaturas, em água	46
FIG. 8 - Determinação da constante de segunda ordem da decomposição do Dicofol, a diversas temperaturas, em metanol	47
FIG. 9 - Determinação da energia de ativação para a reação em água	49
FIG. 10 - Determinação da energia de ativação para a reação em metanol	50

FIG. 11 - Determinação da energia de ativação para a reação em 20% v/v metanol-água	59
FIG. 12 - Determinação da energia de ativação para a reação em 40% v/v metanol-água	60
FIG. 13 - Determinação da energia de ativação para a reação em 60% v/v metanol-água	61
FIG. 14 - Determinação da energia de ativação para a reação em 80% v/v metanol-água	62
FIG. 15 - Determinação da energia de ativação para a reação em etanol	63
FIG. 16 - Determinação da energia de ativação para a reação em dimetilsulfóxido	64
FIG. 17 - Dependência do conteúdo calorífico em relação a fração molar da água, Z_1 , no sistema água-metanol	68
FIG. 18 - Plote de $\frac{\partial \ln(f_1/f_2)}{\partial Z_1}$ contra a fração molar da água, Z_1 , no sistema binário água-metanol a 25 °C	69
FIG. 19 - Variação de $\ln(f_1/f_2)$ em função da fração molar da água, no sistema binário água-metanol a 25 °C	70
FIG. 20 - Variação do logaritmo natural da constante de velocidade de segunda ordem para a formação de 4,4'-diclorobenzofenona, em função da fração molar da água em misturas binárias água-metanol a 25 °C	72

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TABELA I - Classificação de solventes baseado no fator eletrostático e na estrutura	7
TABELA II - Valores de constante dielétrica, momento dipolar e fator eletrostático para alguns solventes comuns	18
TABELA III - Classificação de solventes conforme sua capacidade de formar ligações de hidrogênio..	23
TABELA IV - Valores de Π^* e α para alguns solventes ...	32
TABELA V - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em água	44
TABELA VI - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em metanol	45
TABELA VII - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 20% v/v metanol-água	52

TABELA VIII	- Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 40% v/v metanol-água	53
TABELA IX	- Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 60% v/v metanol-água	54
TABELA X	- Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 80% v/v metanol-água	55
TABELA XI	- Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em etanol	56
TABELA XII	- Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em dimetilsulfóxido	57
TABELA XIII	- Constantes de segunda ordem observadas para a reação de decomposição do Dicofol em meio básico, a diversas temperaturas, nos diferentes solventes	58

TABELA XIV	- Parâmetros de ativação para a reação de decomposição do Dicofol em meio básico, em diversos solventes	66
TABELA XV	- Parâmetros de ativação corrigidos para condições endostáticas, no sistema água-metanol	73

C A P Í T U L O I

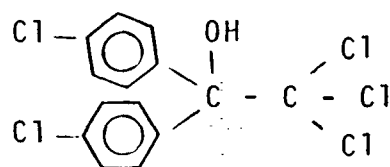
1. INTRODUÇÃO

1.1 - Dicofol - Características e Propriedades

O Dicofol é um acaricida clorado da família do DDT, sendo que seu uso é recomendado no combate de ácaros vermelhos, brancos e rajados, da ferrugem e da leprose. Estas pragas atacam os mais diversos tipos de vegetais, desde verduras e hortaliças até frutíferas. Embora considerado de baixa toxidez, sendo que sua DL₅₀ oral está na faixa 575 a 2000 mg/kg/P.V.,⁽¹⁾ o maior perigo do composto 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (Dicofol, Kelthane ou Acrane) e similares reside no seu poder de acúmulo nos tecidos do organismo devido a sua grande lipossolubilidade.

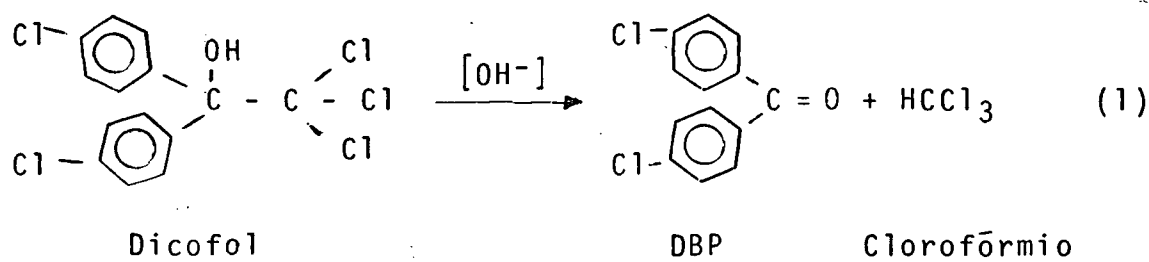
Os primeiros sinais de intoxicação por estes compostos são sintomas neuromuscular, constituindo-se principalmente por tremores, crises convulsivas, que em alguns casos pode assemelhar-se a crises epileptiformes, confusão mental, cefalalgia e fadiga, havendo ainda possibilidades de apresentar quadro sintomático de afecção renal e hepática.⁽²⁾

Quimicamente o Dicofol é um álcool, que em condições ambientais é um composto cristalino branco, com a seguinte fórmula estrutural:



Apresentando um P.F. = 78,5 - 79,5 °C, o Dicofol entra em ebulição a 180°C numa pressão inferior a 0,1 mmHg.

Sob condições moderadamente alcalina, o Dicofol se decompõe produzindo 4,4'-diclorobenzofenona (DBP) e clorofórmio.



O clorofórmio produzido foi identificado por cromatografia gasosa e através da reação de Fujiwara, que consiste em aquecer a 100°C o clorofórmio junto com uma mistura de piridina-NaOH-H₂O, que produz um corante de cor vermelha com absorptividade molar de 14.150 \tilde{a} $\lambda_{max} = 530$ nm. (3)

A DBP foi identificada por espectrofotometria U.V. , apresentando absorptividade molar de 24.540 \tilde{a} $\lambda_{max} = 265$ nm em solução de álcool etílico. (4)

1.2 - Método de Síntese do Dicofol

O Dicofol pode ser obtido a partir do 1,1-di(p-clorofenil)-2,2-dicloroetileno (DDE), conforme a Figura 1. (5) Por este método podem ser preparados uma variada gama de derivados

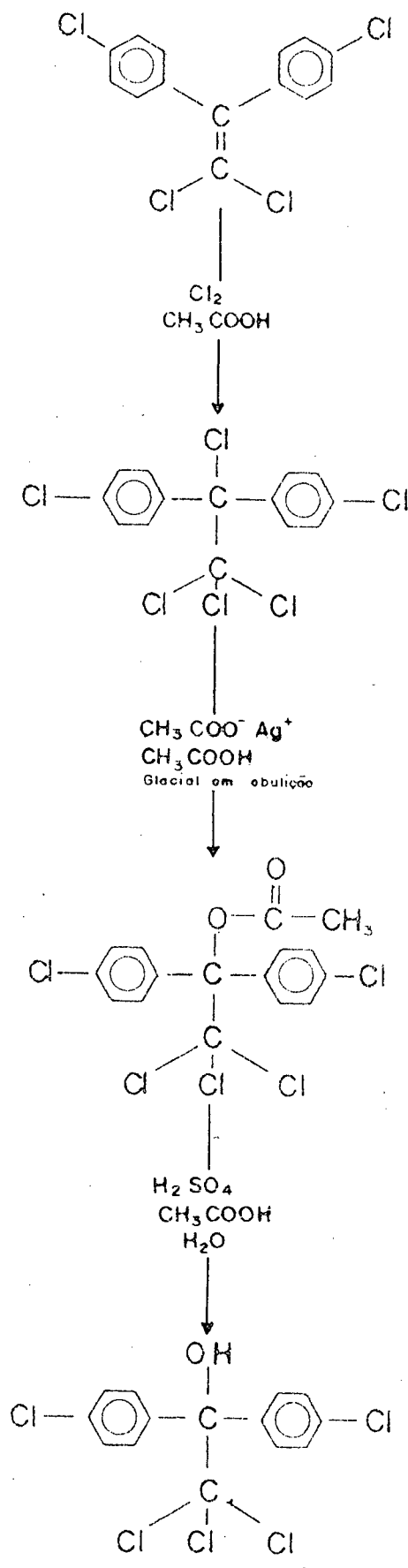


FIG. 1 - Síntese do Dicofol. (5)

do Dicofol com diferentes substituintes no anel benzênico.

1.3 - Dicofol como metabólito do DDT

Vários autores tem detectado o Dicofol e a DBP entre os diversos metabólitos do DDT. A Figura 2 apresenta diversas rotas para o metabolismo do DDT.⁽⁶⁾

Na mosca de fruta "Drosophila melanogaster", existe uma pequena diferença na rota do metabolismo. Estudos feitos com C^{14} - DDT ⁽⁷⁾ mostra que DBP é o outro maior metabólito na larva, mas na mosca adulta, dois outros metabólitos foram detectados sem ter sido identificados. Em trabalhos mais recentes é postulado que o DDT é metabolizado segundo uma rota bastante complexa, para chegar à DBP sem que haja participação do Dicofol, como mostra a Figura 3.⁽⁸⁾

Sabendo-se que "in vitro" o Dicofol resulta diretamente na DBP ^(3, 4) é de se supor que no metabolismo do DDT exista uma interligação entre DDT - Dicofol - DBP. De fato, tem sido proposto ⁽⁹⁾ que na presença de interfaces biológicas o DBP pode ser formada diretamente a partir do Dicofol.

Com base nestes fatos, o escopo principal deste trabalho é estudar a velocidade da reação de decomposição do Dicofol em meio básico, verificando a dependência desta com a natureza do solvente. Com o propósito de facilitar a compreensão do tema deste trabalho far-se-á um breve estudo sobre reações de eliminação e solventes.

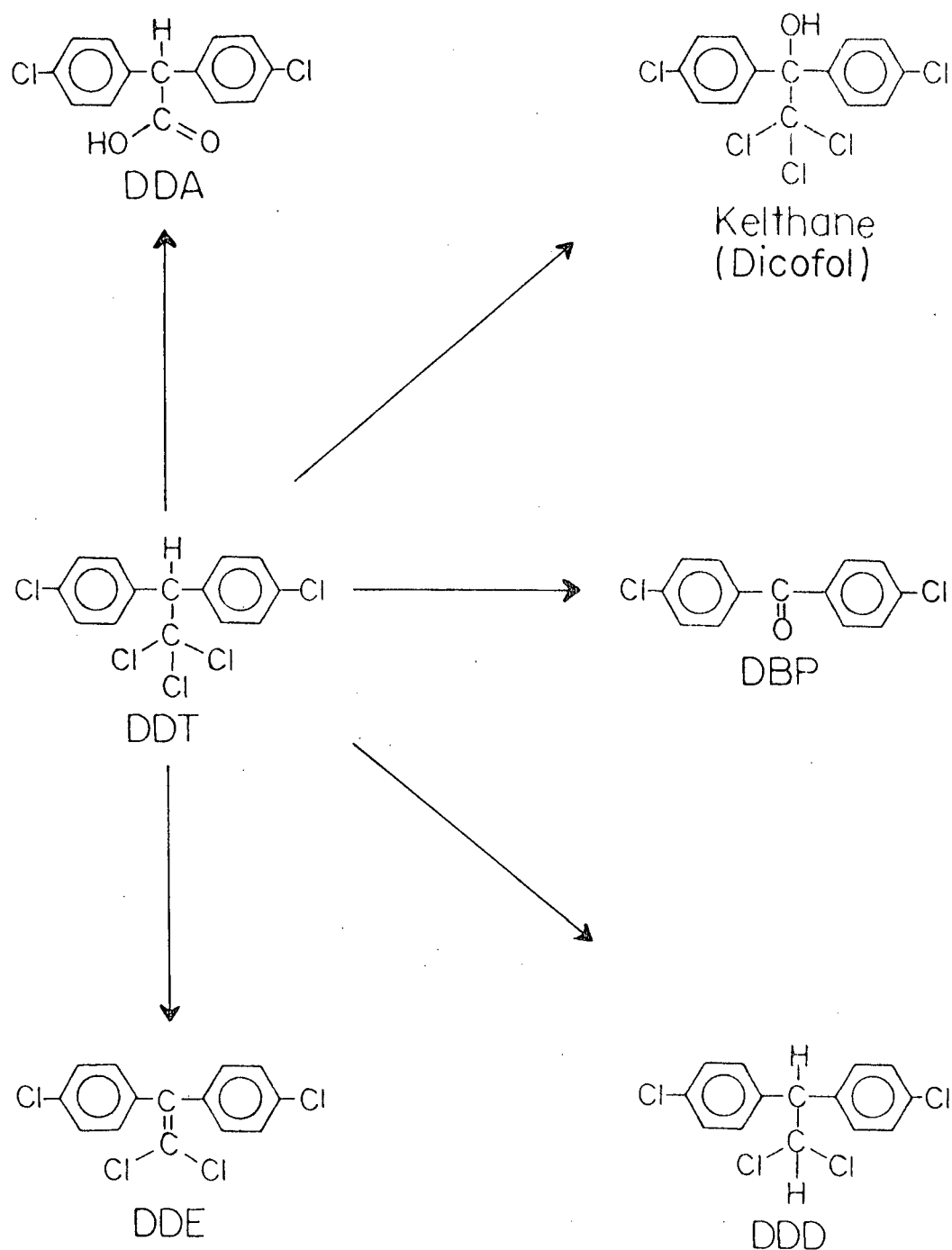


FIG. 2 - Rotas do metabolismo do DDT.

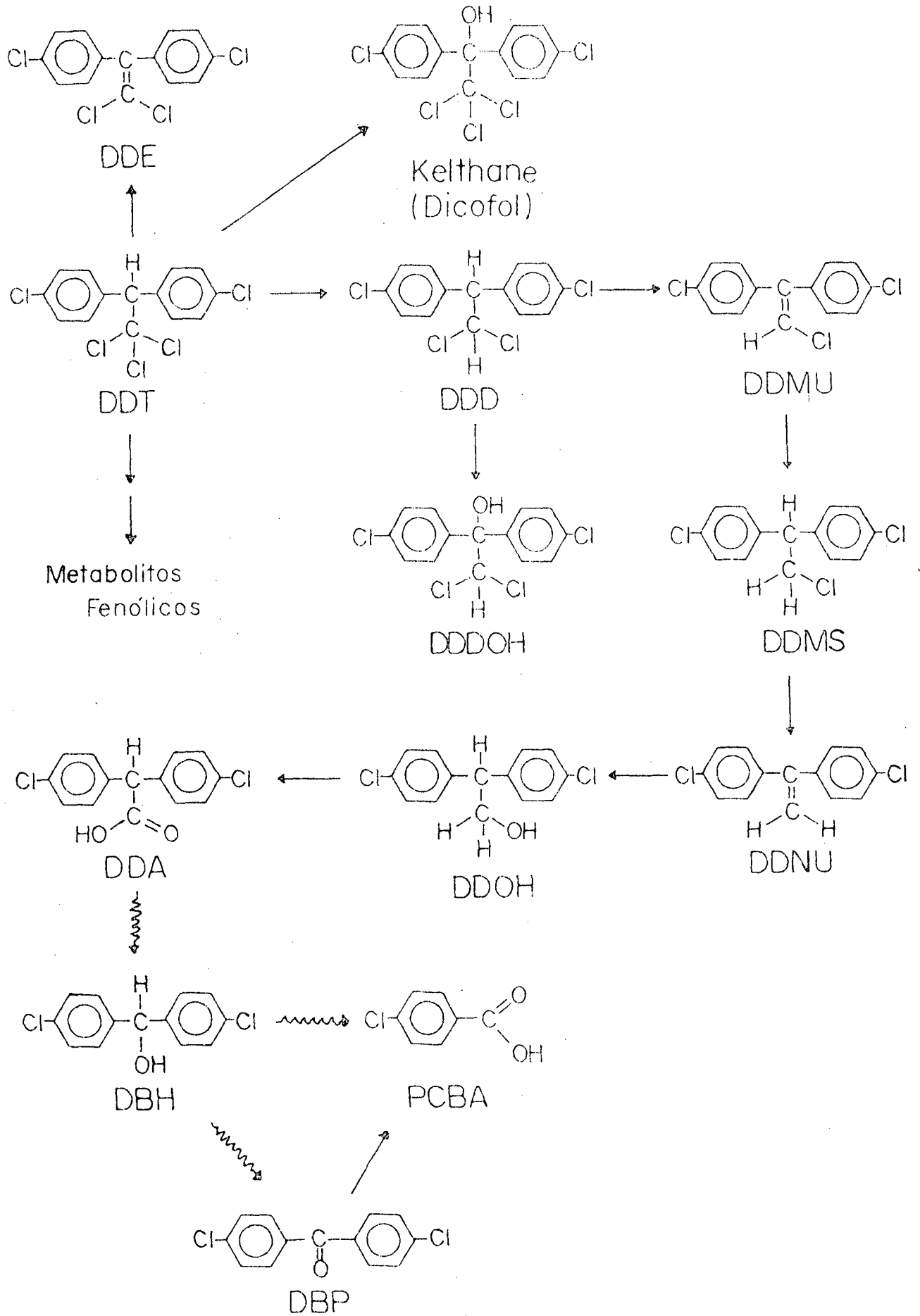
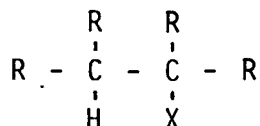


FIG. 3 - Esquema proposto para a transformação enzimática do DDT, (→) etapas comprovadas; (~~~~) etapas prováveis

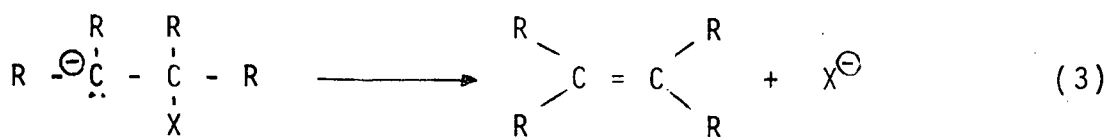
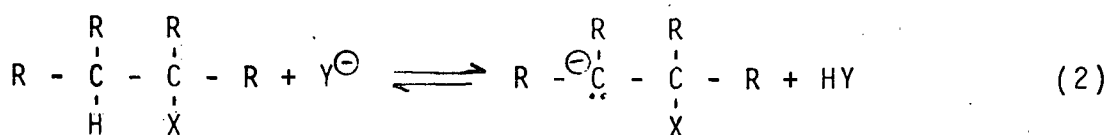
2. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

Apesar de existirem muitos tipos de reações de eliminação, o grupo de reações mais frequente consiste na preparação de alcenos a partir de reagentes do tipo



onde X é um bom grupo de saída. A eliminação de HX de reagentes deste tipo resulta em alcenos. Estes processos são chamados eliminação 1,2 ou eliminação α, β (10), porque H e X ocupam posições adjacentes. Também são conhecidas eliminações 1,1 embora não sejam muito comuns, sendo que um dos exemplos que a literatura apresenta é a formação do carbeno $\text{Cl} - \overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$, a partir do clorofórmio pela eliminação de HCl. A eliminação 1,2 pode ser unimolecular envolvendo ou um íon carbônio intermediário (E1) ou uma eliminação térmica. Por outro lado, a reação pode ser conduzida sob condições que favoreçam a eliminação bimolecular (E2), onde a adição de base promove a eliminação.

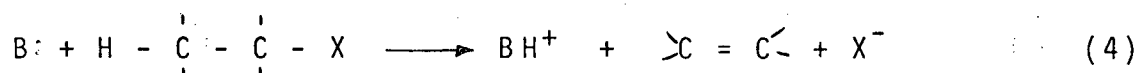
Contudo, uma outra possibilidade envolve um caminho unimolecular de segunda ordem (E1cB), o qual procede por mecanismo em duas etapas:



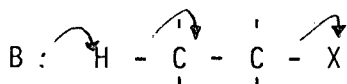
Entretanto, este esquema s \tilde{o} \acute{e} poss \acute{i} vel para certos tipos de substituintes R.

2.1 - Distin \tilde{c} o entre Mecanismos E1 e E2

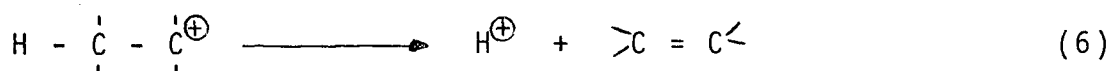
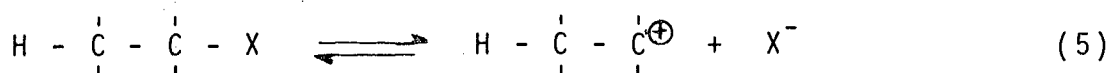
A distin \tilde{c} o entre mecanismos E1 e E2 \acute{e} geralmente fa-
cilitado a partir dos dados cin \acute{e} ticos. Ambos os processos s \tilde{a} o
de primeira ordem em rela \tilde{c} o ao substrato, mas E2 \acute{e} dependente
da concentra \tilde{c} o de base. Uma possibilidade amb \acute{i} gua pode ocu-
rer quando somente substrato e solvente est \tilde{a} o presentes. A rea-
 \tilde{c} o pode ser E1 mas tamb \acute{e} m pode ser E2 com o solvente funcio-
nando como base.⁽¹²⁾ A distin \tilde{c} o pode ser feita por adi \tilde{c} o de
base forte e verificar como a velocidade da rea \tilde{c} o \acute{e} dependen-
te da concentra \tilde{c} o de base. O mecanismo E2 aceito atualmente
foi proposto pela primeira vez em 1927 por Hammett e Ingold⁽¹³⁾.



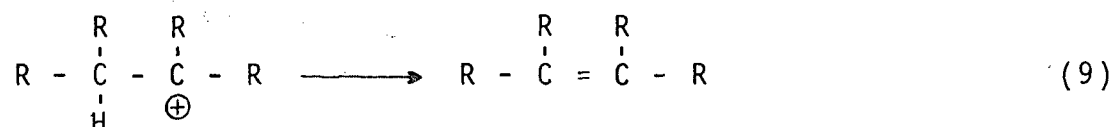
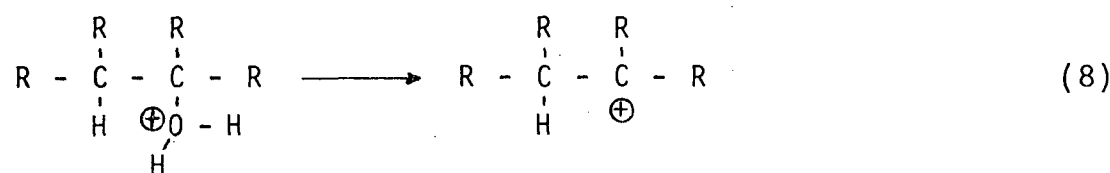
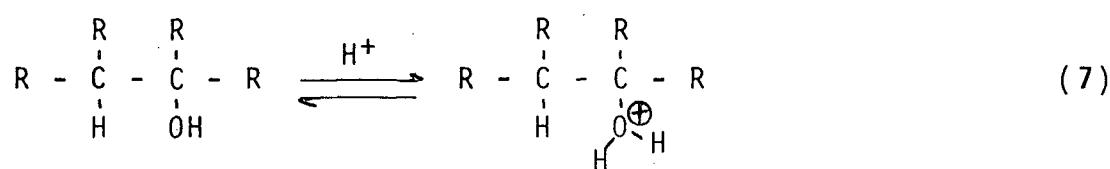
A depend \tilde{e} ncia das concentra \tilde{c} oes de base e substrato
resulta do ataque da base sobre o H da posi \tilde{c} o β , acompanhada
pela sa \tilde{i} da de X (grupo de sa \tilde{i} da) junto com um par de el \tilde{e} trons.



A rea \tilde{c} o E1, como implica o nome, \acute{e} uma elimina \tilde{c} o
unimolecular. O processo acontece pela forma \tilde{c} o de um \tilde{i} on car-
b \tilde{o} nio, sendo que a etapa determinante da velocidade \acute{e} a forma-
 \tilde{c} o deste intermedi \tilde{a} rio cati \tilde{o} nico. A etapa seguinte \acute{e} uma r \tilde{a} -
pida sa \tilde{i} da do pr \tilde{o} ton resultante na forma \tilde{c} o do alceno, confor-
me equa \tilde{c} oes (5) e (6).

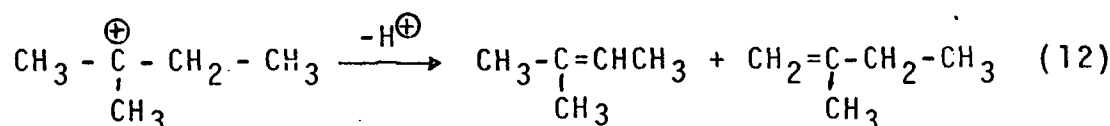
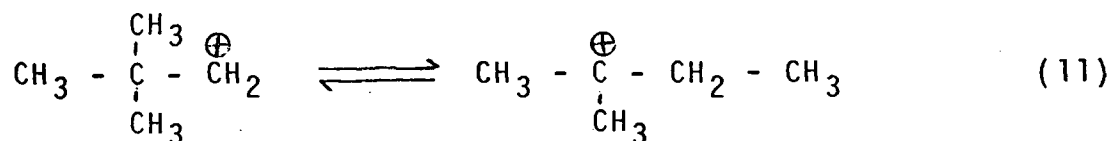
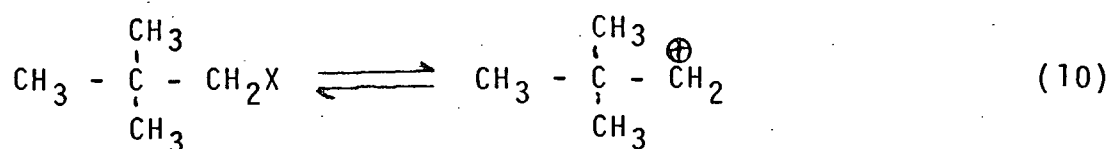


Um outro caso de eliminação E1 é a desidratação de álcoois com ácido sulfúrico concentrado, resultando na formação de alceno, geralmente via um intermediário catiônico, conforme equações (7)-(9).



Uma variedade bastante grande de compostos podem sofrer reações E1 e E2 sob condições apropriadas. A única restrição estrutural é a de que o grupo de saída (X nos exemplos anteriores) não tenha uma ligação muito forte que torne a reação impossível e que a molécula possua pelo menos um hidrogênio β ao grupo de saída. Esta última restrição não é necessária na reação E1 se o íon carbônico produzido na primeira etapa (eq. (5)) pode rearranjar para um íon carbônico isomérico, possuindo um hidrogênio β à posição da carga.

Um exemplo é o rearranjo de derivados do neopentil (14, 15), conforme equações (10 - 12).



Os substituintes ligados aos átomos de carbono α ou β em reações E1 e E2 podem ser hidrogênio, alquil, aril ou qualquer outro grupo não reativo sob as condições experimentais. Os grupos de saída mais comuns são trialquil-amônio, dialquil-sulfônio e haletos.

Se a ionização da equação (5) é reversível, torna-se possível o tratamento cinético pelo método do estado estacionário aplicado à concentração do íon carbônio.

$$\frac{d[\text{R}^{\oplus}]}{dt} = 0 = k_1[\text{RX}] - k_{-1}[\text{R}^{\oplus}][\text{X}^-] - k_2[\text{R}^{\oplus}] \quad (13)$$

$$[\text{R}^{\oplus}] = k_1[\text{RX}] / k_{-1}[\text{X}^-] + k_2 \quad (14)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_2[\text{R}^{\oplus}] = \frac{k_1 k_2 [\text{RX}]}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2} \quad (15)$$

Considerando que

$$k_2 \gg k_{-1}[\text{X}^-] \quad (16)$$

a equação (15) reduz-se a forma usual para reação E1.

$$\frac{dP}{dt} = k_1 [RX] \quad (17)$$

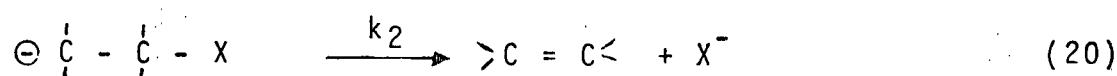
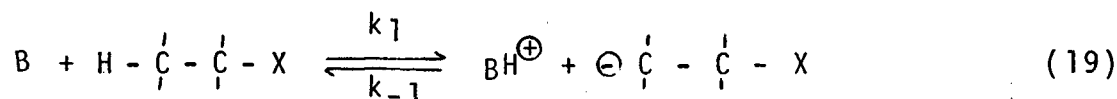
Se a reação for fortemente reversível, então a velocidade torna-se dependente do inverso da concentração do ânion X^- .

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 [RX]}{k_{-1} [X^-]} \quad (18)$$

Embora não haja dificuldade para distinguir cineticamente reações E1 de E2, a demonstração da cinética de primeira ordem em relação ao substrato e de primeira ordem em relação à base não prova que uma reação seja E2, porque existem outros mecanismos que podem apresentar cinética semelhante. Uma destas possibilidades é o mecanismo E1cB.

2.2 - Mecanismo E1cB

A alternativa mais frequente para reação E2 é a reação E1cB que se denomina eliminação unimolecular de base conjugada. Em vez de renovação simultânea do próton β e do grupo de saída, o próton β é removido primeiro para dar um intermediário carbânio (equação (19)) e na etapa seguinte é removido o grupo de saída (equação (20)).



Uma possibilidade cinética é a discussão com auxílio do tratamento do estado estacionário. Assumindo concentração

estacionária para o íon carbânio resulta nas equações (21) e (22). Nestas equações, SHX é o substrato e SX^- é o carbânio.

$$\frac{d[SX^-]}{dt} = 0 = k_1 [SHX] \cdot [B] - k_{-1} [SX^-] \cdot [BH^+] - k_2 [SX^-] \quad (21)$$

$$[SX^-] = \frac{k_1 [SHX] \cdot [B]}{k_{-1} [BH^+] + k_2} \quad (22)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_2 [SX^-] = \frac{k_1 k_2 [SHX] \cdot [B]}{k_{-1} [BH^+] + k_2} \quad (23)$$

Se o carbânio forma a olefina mais rapidamente que o material inicial, então $k_2 \gg k_{-1} \cdot [BH^+]$, e a equação (23) é simplificada a:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 [SHX] \cdot [B] \quad (24)$$

Esta lei de velocidade é cineticamente indistinguível daquela para reação E2, sendo que a única diferença é o significado da constante de velocidade. Na reação E2 a constante refere-se a clivagem concentrada das ligações hidrogênio-carbono- β e grupo X-carbono- α , enquanto que no caso E1cB, a reação ocorre em duas etapas. Em geral, critérios não cinéticos são utilizados para distinguir os dois mecanismos, sendo que efeito isotópico, efeito do grupo de saída e efeitos entrópicos são os mais utilizados. Um segundo caso limite de reação E1cB ocorre quando o retorno do carbânio ao material inicial é mais rápido que sua decomposição aos produtos. Neste caso, $k_{-1} [BH^+] \gg k_2$, resultando na equação (25).

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 [SHX][B]}{k_{-1}[BH^+]} \quad (25)$$

A velocidade \bar{v} é ainda de primeira ordem em relação ao substrato e de primeira ordem em base, mas depende inversamente da concentração do ácido conjugado da base, o que permite uma distinção cinética.

Muitas discussões de reações E1cB citam somente estas duas possibilidades, mas Bordwell e Rappoport (17) tem enfatizado que há um terceiro caso cineticamente distinguível.

Se o substrato é muito ácido mas o grupo de saída não é muito bom, um excesso de base forte, rapidamente convertem completamente ou quase completamente o substrato em carbânio, o qual lentamente sofrerá uma decomposição de primeira ordem a produtos.

Se quantidades adicionais de base não variar a concentração do íon carbânio e assim não afetará a velocidade de reação. Sob estas condições, a reação será de primeira ordem na estequiometria do substrato em relação à base.

Enquanto esta terceira categoria pode ser facilmente distinguível cineticamente de reações E2, a primeira não pode ser distinguível ao todo e a segunda pode ser distinguível somente sob certas circunstâncias. Perfis de energia para os três casos são dados na Figura 4.

Consequentemente, diversos métodos não cinéticos tem sido desenvolvidos num esforço para fazer esta distinção, dos quais o método clássico é o da troca isotópica. (12)

3. EFEITO DO SOLVENTE

3.1 - Considerações Gerais

Para uma reação qualquer, o solvente influencia o movimento e a energia das espécies reacionantes, de tal modo que a reação pode sofrer grandes variações na sua velocidade quando trocamos o solvente.

Portanto, o solvente não pode ser encarado como um meio inerte, mas sim como uma entidade que contribue ativamente algumas vezes, seletivamente para os parâmetros termodinâmicos da reação, através das interações soluto-solvente.

Considerando a notável influência do solvente sobre a reatividade de espécies químicas, parece interessante um estudo dos solventes e suas propriedades, tais como: constante dielétrica, momento dipolar, acidez ou basicidade, e habilidade para fazer ligações hidrogeniônicas, etc.

Destas propriedades, a constante dielétrica (ϵ) aparece como um dos fatores mais importantes na seleção de um ou de outro solvente. Assim, ainda que não haja qualquer linearidade da solubilidade da água em solventes orgânicos com a constante dielétrica, existe uma inclinação nesta direção.⁽¹⁸⁾

Em geral solventes com constantes dielétricas semelhantes apresentam usualmente momento dipolar (μ) semelhantes, que podem variar entre 0 a 4,5 Debye. Os valores de ϵ e μ para solventes tipo hidrocarbonetos são relativamente baixos ($\epsilon = 1$ a 2; $\mu = 0$ a 2 D). Sendo que aumentam em solventes contendo grupos polares, tais como CN e NO₂ ($\epsilon > 20$, $\mu = 2$ a 4,5 D).

Na ausência de interações específicas entre soluto e solvente, o momento dipolar pode determinar a orientação das moléculas do solvente em torno de uma molécula de soluto, apresentando uma maior ou menor solvatação.

A velocidade de uma reação química pode sofrer influências dramáticas com a troca do solvente. Um exemplo que ilustra a drástica variação na velocidade de reação, foi determinado por Parker (19) para a reação entre o iodeto de etila e o íon cloreto a 25°C, onde as velocidades relativas em metanol e em N,N-dimetilacetamida são 1 e $7,4 \times 10^6$. Os dois solventes tem constantes dielétricas semelhantes, mas seus momentos dipolares são 1,66 e 3,79 D, respectivamente. Neste caso não há um paralelismo entre a constante dielétrica e o momento dipolar, sendo que a maior reatividade do cloreto em N,N-dimetilacetamida é devida a um decréscimo em solvatação para este ânion em comparação com a reação em metanol.

3.2 - Classificação dos Solventes

Para sistemas orgânicos, tanto como são importantes para a classificação dos solventes mais comuns, e para tanto utiliza-se o Fator Eletrostático (F.E.), o qual é definido como o produto entre ϵ e μ . Baseado nos valores do F.E. e na estrutura do solvente, estabeleceu-se uma classificação (18) em quatro classes (Tabela I). A Tabela II mostra uma seleção dos solventes mais usados e seus respectivos valores para ϵ , μ e F.E.

TABELA I - Classificação de solventes baseado no fator eletrostático e na estrutura. (a)

CLASSE	SOLVENTE	FATOR ELETROSTÁTICO (b)
I	Hidrocarbonetos	0 - 2
II	Doadores de elétrons	2 - 20
III	Hidroxílicos	15 - 50
IV	Dipolar apróticos	50

(a) Conforme referência (18).

(b) Fator eletrostático é definido como sendo o produto entre a constante dielétrica (ϵ) e o momento dipolar (μ).

TABELA II - Valores de constante dielétrica, momento dipolar e fator eletrostático para alguns solventes comuns.(a)

SOLVENTES	ϵ (b)	μ	F.E.
I - <u>Hidrocarbonetos</u>			
Benzeno	2,28 (25)	0	0
Ciclohexano	2,02 (20)	0	0
Heptano	1,92 (20)	0	0
Hexano	1,89 (20)	0,08	0,15
Tolueno	2,38 (25)	0,39	0,92
1-Penteno	2,10 (20)	0,47	0,99
II - <u>Doadores de Elétrons</u>			
Ácido propiônico	3,44 (40)	0,63	2,17
Tricloroetileno	3,42 (16)	0,90	3,08
Ácido acético	6,13 (20)	0,83	5,09
Clorofórmio	4,81 (20)	1,15	5,53
Bromobenzeno	5,40 (25)	1,73	9,34
Acetato de etila	6,02 (25)	1,81	10,90
Bromoetano	9,39 (20)	2,01	18,87
III - <u>Hidroxílicos</u>			
O-Cresol	11,50 (25)	1,41	16,21
Fenol	9,78 (60)	1,73	16,91
Álcool benzílico	13,10 (20)	1,66	21,75
Propanol-2	18,30 (25)	1,68	30,75
Propanol-1	20,10 (25)	1,66	33,37
Etanol	24,30 (25)	1,68	40,83
Metanol	32,63 (25)	1,66	54,17
Água (c)	78,50 (25)	1,84	144,44

- s e g u e -

TABELA II - Continuação

SOLVENTES	ϵ (b)	μ	F.E.
IV - <u>Aprótico Dipolares</u>			
Benzaldeido	17,80 (20)	2,77	49,31
Acetaldeido	21,10 (21)	2,49	52,54
Acetona	20,70 (25)	2,88 (Vap)	59,62
Nitrobenzeno	34,82 (25)	3,99	139,00
N,N-Dimetilformamida	36,70 (25)	3,82 (Vap)	140,30
Acetonitrilo	37,50 (20)	3,84 (Vap)	144,00
Dimetilsulfóxido	46,60 (25)	4,46 (Vap)	209,20

(a) Fator eletrostático $\bar{\epsilon}$ definido pelo produto entre ϵ e μ .

(b) Temperatura, em $^{\circ}\text{C}$, dado entre parênteses.

(c) Classificado conforme a estrutura e não devido ao F.E.

Em solventes da classe I, raramente são realizadas reações, pois, devido aos seus baixos valores para F.E., existe pouca a interação soluto-solvente, o qual é refletido na sua baixa força de dissolução. Há muitos solutos que se dissolvem formando dímeros ou agregados maiores; a maioria dos solventes são capazes de impedir estas auto-dissociações pela formação de uma camada de solvente em torno das moléculas do soluto, entretanto, os solventes da classe I não o fazem.

Solventes da classe II são doadores de elétrons e dissolvem normalmente bastante material orgânico. Estes solventes são capazes de interagir com o polo positivo do dipolo do soluto, produzindo um aumento na solvatação e conseqüentemente na solubilidade. Em trabalho de síntese, um fenômeno muitas vezes indesejável é associação do soluto, uma vez que as reações envolvem espécies monoméricas, solventes que evitam estas associações são os mais adequados. Esta é a razão principal porque os solventes da classe II, os hidroxílicos, são vantajosos. A facilidade com que os álcoois dissolvem solutos orgânicos é aliada a disponibilidade a baixo custo, a natureza ácida ou básica, e as altas velocidades de reações nestes solventes também contribuíram para sua popularidade.

Os solventes da classe IV são definidos por Parker⁽¹⁹⁾ como sendo solventes com constantes dielétricas maior que 15, os quais não podem fornecer átomos de hidrogênio para realizar fortes ligações hidrogeniônicas. Geralmente a nucleofilicidade é aumentada neste grupo de solventes, devido a um decréscimo em solvatação dos ânions.

3.3.-. Classificação de solventes baseados em efeitos específicos.

Uma das primeiras classificações de solventes baseada em efeitos específicos separa os solventes em termos de sua acidez ou basicidade (20) em quatro classes:

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

Embora quase todos os solventes possuem átomos doadores de elétrons, o anel benzênico pode agir como um "sítio básico" no solventes aromáticos. Para uma série de álcoois ou ésteres, a basicidade dos solventes será conforme a natureza indutiva do substituinte que atua sobre o sítio básico. (18)

O efeito eletrostático do solvente sobre o soluto pode ser sobreposto pelo efeito específico, podendo aumentar ou inibir tanto a solubilidade como a reatividade deste soluto. A alta solubilidade da água em fenol (21) pode ser atribuído à solvatação específica das moléculas de água por pontes de hidrogênio com os prótons ácidos.

Os efeitos eletrostáticos e específicos não são facilmente distinguidos. Bronsted (22) teve esta intenção ao classificar os solventes em oito tipos, conforme ambas as propriedades, atribuindo aos solventes do tipo 1, o nome de "com

pletamente ativos protoliticamente" (água, metanol), sendo am bos doadores e aceptores de prótons. Ao outro extremo colocou os solventes do tipo 8 que são "completamente indiferentes pro toliticamente", tais como, benzeno, tetracloreto de carbono, chamando-os de "apróticos", surgindo daí a distinção entre as classes de solventes próticos e apróticos.

Ainda, fazendo uso do critério da capacidade de for mar ligações hidrogeniônicas, Pimentel e McClellan ⁽²³⁾ divi diram os solventes em quatro classes, conforme a Tabela III.

3.4. - Medidas empíricas da polaridade de solventes

As dificuldades em relacionar a constante dielétrica com as interações soluto-solvente e obter medidas destas inte rações levaram diversos autores a definir a polaridade de sol ventes em termos de parâmetros empíricos. Estes parâmetros po dem ser constantes de velocidade de uma reação ou deslocamentos espectrais, sendo que Kosower ⁽²⁴⁾ sugeriu que o melhor "processo-modelo" é aquele que é capaz de maximizar o efeito de solvente.

Correlações de dados cinéticos com estes parâmetros empíricos são normalmente mais adequados que quando relaciona dos em função da constante dielétrica ⁽²⁵⁾, e como consequência estes parâmetros devem ser considerados como a prova mais realística da medida da polaridade do solvente.

Algumas das escalas empíricas da polaridade dos sol ventes são:

a) Escala Y de Grunwald e Winstein

TABELA III - Classificação de solventes conforme sua capacidade de formar ligações de hidrogênio. (23)

C L A S S E	S O L V E N T E S
a) Doadores de Pr \bar{o} tons	Clorof \bar{o} rmio
b) Aceptores de Pr \bar{o} tons	Cetonas, aldeidos, \bar{e} teres, \bar{e} steres, aminas terci \bar{a} rias, olefinas e alguns hidrocarbonetos arom \bar{a} ticos.
c) Doadores e aceptores de Pr \bar{o} tons	\bar{A} gua, \bar{a} lcoois, \bar{a} cidos carbox \bar{i} licos, aminas prim \bar{a} rias e secund \bar{a} rias.
d) N \bar{a} o formadores de li <u>g</u> ações hidrogeni \bar{o} nicas	Parafinas, dissulfetos de carbono e tetracloreto de carbono.

- b) Escala Z de Kosower
- c) Escala $E_T(30)$ de Dimroth
- d) Escala S e R de Brownstein
- e) Parâmetro de solubilidade e densidade de energia coesiva
- f) Escala Π^* de Kamlet e Taft

3.4.1 - Escala Y de Grunwald e Winstein

Grunwald e Winstein (25) basearam sua escala de polaridade na reação de solvólise do cloreto de t-butila, usando como solvente padrão a solução aquosa de 80% v/v de etanol, a 25°C. O parâmetro de polaridade Y foi definido por:

$$Y = \log k^{t\text{-but-Cl}} - \log k_0^{t\text{-but-Cl}} \quad (26.1)$$

sendo $k^{t\text{-but-Cl}}$ e $k_0^{t\text{-but-Cl}}$ as constantes de velocidade da reação de solvólise do cloreto de t-butila num dado solvente e no solvente padrão, respectivamente. Entretanto esta definição de Y apresenta maior aplicabilidade quando expressada na seguinte forma:

$$\log k = \log k_0 + mY \quad (26.2)$$

Nesta equação, as constantes de velocidade k_0 e k são para a reação em 80% v/v etanol-água e para um dado solvente. O parâmetro m mede a sensibilidade de uma reação de solvólise particular em relação a Y. Por definição, m é unitário para a solvólise do cloreto t-butila a 25°C.

3.4.2 - Escala Z de Kosower

A escala Z, desenvolvida por Kosower (26), mede a polaridade de solventes em função do deslocamento da banda de absorção do complexo de transferência de carga do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio.

Este corante é extremamente susceptível ao efeito do solvente. A energia de transição associada com λ_{\max} determinam os valores da escala Z como segue: (24)

$$Z = 2,859 \cdot 10^5 / \lambda_{\max} \text{ (Em Angstroms)} \quad (27)$$

Existe uma correlação linear de Z versus Y para misturas aquosas com metanol, etanol e acetona.

As equações (28)-(30) descrevem a relação entre Y e Z nestas misturas.

$$Y_M = 0,41632 Z - 35,877 \text{ (para metanol-água)} \quad (28)$$

$$Y_E = 0,35338 Z - 29,946 \text{ (para etanol-água)} \quad (29)$$

$$Y_A = 0,29887 Z - 24,758 \text{ (para acetona-água)} \quad (30)$$

Enquanto que existe dificuldades para a determinação dos valores de Y em solventes não hidroxílicos, os valores Z não podem ser determinados diretamente para solventes parafínicos e para solventes com polaridade maior que $Z = 86,4$ (correspondente a solução aquosa de 70% v/v de etanol). O valor de 94,6 para o parâmetro Z da água pura é obtido por extrapolação das relações (28 - 30).

3.4.3 - Escala $E_T(30)$ de Dimroth

Dimroth e colaboradores apresentam uma outra medida espectroscópica da polaridade de solventes. Esta medida es tã baseada no amplo deslocamento de bandas solvatocrômicas de transferência de carga ($E_T(30)$) do N-fenol betaina piridínio, sobre a mudança de solvente. A betaina usada tem uma banda de absorção na região visível do espectro, tornando possível uma estimativa colorimétrica da polaridade do solvente.

Os valores de $E_T(30)$ medidos por Dimroth e colaboradores, para os 30 solventes testados são relacionados pela mes ma equação de Kosower, ou seja:

$$E_T(30) = 2,859 \cdot 10^5 / \lambda_{\max} \text{ (em Angstroms)} \quad (27)$$

Apesar do iodeto de 1-etil-4-metancarboxil piridí-
nio, usado na medida dos valores Z apresentar restrições (já mencionadas) e ser menos ampla em sua escala que o N-fenol be-
taina piridí-
nio, um plote de $E_T(30)$ (energia de transferência, em kcal/mol) contra Z é bastante linear na faixa de polaridade do benzeno a água. (27)

3.4.4 - Escala S e R de Brownstein

A escala Y de Grunwald e Winstein pode ser aplicada a outras reações de solvólise, uma vez que o parâmetro m fornece a susceptibilidade para uma dada reação em relação a Y . A desvantagem dos valores de Z e $E_T(30)$ é que eles não apresentam uma medida de susceptibilidade do processo. Brownstein (28), propôs uma relação linear de energia livre do tipo,

$$\log \frac{k_S}{k_E} = S \cdot R \quad (31)$$

Os símbolos k_S e k_E podem representar constante de velocidade, constante de equilíbrio ou uma função do deslocamento espectral no solvente S e no solvente Etanol como referência, respectivamente. S é uma constante que depende da natureza do solvente, e R é uma constante da medida da sensibilidade da reação com respeito a troca de solvente. O sistema espectroscópico de Kosower foi arbitrariamente adotado para quantificar S. Usou-se um valor 1,00 para R e arbitrariamente se atribuiu um valor de $S = 0,00$ para o etanol.

Sabendo-se que Z para o etanol é 79,6 as duas escalas estão relacionadas ⁽²⁹⁾ pela equação (32):

$$Z = 79,6 + S \quad (32)$$

3.4.5 - Parâmetro de solubilidade δ de Hildebrand

Por definição, densidade de energia coesiva é a medida da energia potencial de 1 cm^3 de material, resultante das forças de Van der Waals entre as moléculas da solução.

O parâmetro de solubilidade δ de Hildebrand é numericamente definido como a raiz quadrada da densidade da energia coesiva. (30, 31)

$$\delta = (d.e.c)^{1/2} \quad (33)$$

Quando um material é vaporizado, as moléculas estão de tal modo separadas que a sua energia potencial é praticamente nula. Esta perda de energia potencial é compensada pelo ca

lor de vaporização.⁽³⁰⁾ Portanto, para uma substância volátil a densidade de energia coesiva pode ser determinada a partir do calor de vaporização, ΔH_{VAP} , diminuído do trabalho volumétrico que na fase vapor obedece a lei dos gases:

$$d.e.c = \frac{\Delta E_{VAP}}{\bar{V}} = \frac{\Delta H_{VAP} - RT}{\bar{V}} \quad (34)$$

O volume molar pode ser substituído pelo peso molecular e a densidade da substância ρ , tomando a equação anterior a seguinte forma:

$$d.e.c = \frac{\Delta H_{VAP} - RT}{M \rho} \quad (35)$$

A densidade de energia coesiva, ou pressão interna, como também é chamada, é muito útil para prever a solubilidade de polímeros.⁽³²⁾ Entretanto, vários trabalhos apresentam falhas demonstrando que o parâmetro de solubilidade δ de Hildebrand só é válido para solventes não polares e não associáveis.⁽¹⁸⁾

Por outro lado, Dack⁽¹⁸⁾ afirma que a pressão interna não é uma medida da polaridade do solvente, uma vez que polaridade representa a habilidade do solvente interagir com o soluto, enquanto que a pressão interna é um parâmetro estrutural, sendo apenas um dado auxiliar na interpretação da polaridade.

3.4.6 - Escala Π^* de Kamlet e Taft

A escala Π^* de polaridade-polarizabilidade de Kamlet

e Taft (33) está baseada nas correlações de efeitos solvatocrômicos sobre transições eletrônicas $p \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de moléculas não carregadas. (34)

O princípio utilizado por Kamlet e Taft para expressar sua escala provem do tratamento de efeitos de solventes de Koppel e Palm (35), onde os termos de polaridade e polarizabilidade são incorporados separadamente na equação (36):

$$XYZ = XYZ_0 + yY + pP + eE + bB \quad (36)$$

onde XYZ pode representar a velocidade de uma reação, a constante de equilíbrio, ou ainda a posição ou intensidade de absorção espectral. E e B representam eletrofilicidade e nucleofilicidade do solvente, enquanto que o termo Y é chamado de função de polaridade (relacionado com constante dielétrica), é o termo P de função de polarizabilidade (relacionado com índice de refração).

Para montar a escala π^* , Taft e Kamlet utilizaram dados espectrais UV-Vis, nas quais os efeitos de polaridade e polarizabilidade estão combinados (representados por EPPS), transformando a equação de Koppel e Palm do seguinte modo: (34)

$$XYZ = XYZ_0 + a\alpha + b\beta + EPPS \quad (37)$$

onde α e β tem o mesmo significado que E e B na equação (36), ou seja, eletrificilidade e nucleofilicidade, respectivamente. Quando o parâmetro π^* é usado para quantificar EPPS, a equação (37) torna-se,

$$XYZ = XYZ_0 + S\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (38)$$

onde S representa a susceptibilidade de XYZ com respeito a EPPBS.

Kamlet e Taft ao construir sua escala Π^* também tiveram o cuidado de excluir interações hidrogeniônicas por parte dos solventes através das seguintes estratégias: (34)

a) Os valores de Π^* para solventes não aceptores nem doadores de ligações-hidrogênio (NHB), portanto $\alpha = \beta = 0$, foram calculados da equação (39):

$$XYZ = XYZ_0 + S\Pi^* \quad (39)$$

Na determinação de Π^* usando dados espectrais, a equação (39) pode ser expressa em função da frequência:

$$\nu_{\max} = \nu_0 + S\Pi^* \quad (40)$$

b) Para solventes que apresentam caráter aceptor de ligações hidrogênio (HAB, $\beta \neq 0$) mas não doadores de ligações hidrogênio (HBD, $\alpha = 0$), limitaram os indicadores a solutos que sejam não doadores de ligações hidrogênio ($b = 0$), sendo que neste caso, a equação (37) novamente se reduz a eq. (39).

c) Para solventes anfipróticos (HBA-D, α e $\beta \neq 0$), utilizou-se de indicadores que sejam não aceptores e nem doadores de ligações de hidrogênio ($a = b = 0$), tornando ainda útil a equação (40).

Entretanto, os parâmetros α e β foram também estudados por Kamlet, Taft et al. (36, 37), donde a equação (37) pode transformar-se na equação (41):

$$\nu_{i(\max)} = \nu_0 + S\Pi^* + b\beta \quad (41)$$

onde S e b representam a susceptibilidade de $\nu_{i(\max)}$ em relação a mudança da polaridade-polarizibilidade e da basicidade do solvente HBA. Por outro lado, para medir a acidez,

$$\nu_{i(\max)} = \nu_0 + S\Pi^* + a^\alpha \quad (42)$$

que de modo semelhante para equação (41), s e a dizem da susceptibilidade de $\nu_{i(\max)}$ com respeito a mudança da polaridade polarizibilidade e da acidez do solvente HBD.

Na formulação da escala α , efeito de solvente somente inclui contribuição do tipo A (soluto HBA, solvente HBD), sendo que solvatação do tipo B (soluto HBD, solvente HBA), são excluídos. Apresentamos na tabela IV os valores de Π^* e α para um conjunto de solventes selecionados. (29)

3.5 - Efeito de Solventes em Reações Bimoleculares

A análise do efeito de solvente pode ser abordado sob dois aspectos. O mais antigo e conseqüentemente, o mais comum (18), é a utilização do estado de transição e considera a solvatação relativas aos estados inicial e de transição. Solvatação de um dos dois estados baixa a energia livre daquele estado e aumenta sua estabilidade. Para acelerar uma reação pela troca de solvente é necessário baixar a energia livre de ativação (ΔG^\ddagger) da reação. Há dois modos na qual a troca do solvente 1 para o solvente 2 pode baixar a ΔG^\ddagger ou o estado de transição é estabilizado em relação ao estado inicial instável em relação ao estado de transição.

À primeira vista este dois tratamentos podem parecer idênticos. Entretanto, isto enfatiza, baseado em considera-

TABELA IV - Valores de Π^* (a) e α (b) para alguns solventes. (37)

SOLVENTES	Π^*	α
Hexano	-0,081	0,000
Ciclohexano	0,000	0,000
Éter dietílico	0,273	0,000
Acetona	0,683	0,000
Dimetil sulfóxido	1,000	0,000
2-Metilptopanol-2	0,534	0,401
Propan-2-ol	0,505	0,695
Butanol-1	0,503	0,762
Etanol	0,540	0,826
Metanol	0,586	0,980
Água	1,090	1,068
Propanol-1	0,534	0,763

(a) Parâmetro de polaridade e polarizibilidade de Kamlet e Taft, equação (40).

(b) Acidicidade de Kamlet e Taft, conforme equação (41).

0.213.786-1

ções de solubilidade, que devemos nos dirigir para um solvente que solvate seus reagentes um mínimo possível e que solvate o complexo ativado de sua reação tanto quanto possível. (18)

A teoria eletrostática de Hughes e Ingold (38, 39), assume que espécies reacionantes normalmente alteram sua distribuição de carga quando passam ao estado de transição da reação. Reagentes iônicos formam complexos ativados que contêm menos carga, enquanto que moléculas neutras formam complexos ativados possuindo algum grau de separação de carga. Esta teoria examina o tipo de carga e prediz qual a influência de um solvente de certa polaridade exercerá sobre a reação. Se o estado de transição da reação contém mais carga iônica que o estado inicial, então a reação será favorecida por solventes de alta polaridade. Estes solventes interagem mais efetivamente com o complexo ativado que com os reagentes (forças dipolo-dipolo), conseqüentemente estabilizando o estado de transição relativo ao estado inicial. Assim, uma forte solvatação do complexo ativado baixa a energia livre de ativação da reação. Quando o estado de transição é menos carregado que o estado inicial, ou quando sua carga é mais dispersa que o estado inicial, reações são aceleradas por solventes menos polares.

As reações que ocorrem com formação ou destruição de carga são mais efetivamente influenciadas pela polaridade do solvente que aquelas que ocorrem com dispersão de carga (38,39). A maioria das reações estudadas por Ingold (39) foram investigadas em solventes com estruturas similares. Conseqüentemente a solvatação das moléculas do soluto se processava também de modo semelhante. Assim, uma mudança de solvente refletia a influência eletrostática do mesmo, sendo a influência de intera

ções específicas mascarada ou substancialmente reduzida. Por outro lado, Hughes e Ingold ⁽³⁸⁾ tratavam o solvente como se este fosse um meio dielétrico contínuo. Parker ⁽¹⁹⁾ demonstrou este defeito da teoria eletrostática estudando reações em solventes apróticos dipolares. Solventes como acetona, dimetil sulfóxido, dimetilacetamida e dimetilformamida são altamente polares, mas somente o final negativo do dipolo está exposto, enquanto que o polo positivo está protegido, blindado pelos substituintes. Nestes solventes resulta uma menor solvatação de solutos aniônicos do que em solventes próticos (álcoois, formamida), onde os solutos aniônicos formam pontes de hidrogênio com os prótons dos solventes. Ânions são portanto especificamente solvatados em solventes próticos e relativamente menos estabilizados em solventes apróticos dipolares. Como consequência disto os ânions em solventes apróticos são mais reativos.

A teoria eletrostática estabelece que as variações de entalpia são os fatores dominantes na determinação da energia livre de ativação. Esta suposição está baseada no fato de a solvatação ser usualmente acompanhada por uma perda na entropia de um dado estado.

Pearson ⁽⁴⁰⁾ enumerou uma série de reações onde as variações de entropia de ativação governam a energia livre de ativação. Estas reações envolvem ionização de reagentes como, por exemplo, a reação entre iodeto de metila (MeI) e piridina. ⁽⁴¹⁾ Neste caso, solventes mais polares, como benzonitrilo e nitrobenzeno, aumentam brevemente a entalpia de ativação e substancialmente a entropia de ativação.

Várias teorias baseadas nos efeitos específicos do solvente foram desenvolvidas para analisar seus efeitos sobre

a reatividade dos reagentes. Entretanto, estas teorias (Bell (42), Palit(43), Korblum(44), Dack e Colter (18) e outros), normalmente desprezam a influência eletrostática do solvente, e, por sua vez, a teoria eletrostática não levam em conta as interações específicas.

Por isso, uma abordagem envolvendo as duas teorias seria mais sensato.

C A P Í T U L O I I

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos

As corridas cinéticas e espectros foram obtidos num espectrofotômetro UV-Vis Varian 634, equipado com um registrador potenciométrico ECB, modelo RB-101. Células de quartzo com caminho ótico de 1 cm foram termostatizadas por um banho de fluxo contínuo modelo Haake.

Para a determinação de pH em soluções aquosas utilizaram-se um pHmetro digital da Micronal, modelo B-222, o qual também foi acoplado a banho circulante termostatizado Haake.

A caracterização do clorofórmio foi realizado num cromatógrafo Varian, modelo 2440-D, equipado com detector de ionização de chama.

2.2 - Reagentes e Solventes

O composto 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol foi obtido da Chemical Service (Westchester, P.A., U.S.A.) sendo sua pureza considerada satisfatória por cromatografia em camada delgada.

A água foi dionizada e destilada. Os solventes foram todos da Merck, P.A., com exceção do clorofórmio, o qual

era Uvasol. Todos os outros reagentes foram do melhor grau disponível.

2.3 - Técnicas Empregadas

2.3.1 - Preparo de soluções

As soluções foram preparadas com água destilada e tamponadas com borato de sódio decahidratado. O pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, sendo que o pH foi medido na temperatura que seria utilizada a solução para as cinéticas.

Para as soluções de NaOH em metanol, etanol e dimetil sulfóxido foram preparadas do seguinte modo: inicialmente pesou-se quantidade suficiente de NaOH sólido para uma dada concentração, o qual era solubilizado no solvente desejado. Desta solução assim preparada, era extraída uma alíquota a qual era adicionado 20 ml de água destilada e posteriormente titulada. As titulações foram repetidas pelo menos três vezes.

A partir destas soluções foram preparadas as soluções nas concentrações desejadas através de diluições em balões volumétricos, tendo-se o cuidado de completar os volumes destes balões na temperatura que o fabricante especifica na sua aferição.

As soluções onde usou-se mistura metanol-água foram preparadas volume a volume, e o cálculo das frações molares foi feita por determinação das densidades das soluções através de picnômetro aferido.

Uma solução estoque de Dicofol em metanol numa concentração inicial de 10^{-1} M, foi usada nas medidas cinéticas.

2.3.2 - Caracterização dos reagentes e produtos da reação.

A caracterização dos reagentes e produtos da reação de decomposição do Dicofol em meio básico resultando em DBP e clorofórmio, foi efetuada através de espectrofotometria U.V. e cromatografia gasosa como descrito abaixo.

O Dicofol apresenta uma estrutura fina na região de 276 a 255 nm ($\log a_M = 2,81$), característica do sistema aromático não conjugado do dicofol. A DBP apresenta absorção máxima a 263 nm em metanol, 265 nm em etanol e 267 nm em água, com $\log a_M = 4,38$. A DBP apresenta um aumento de 38 vezes na absortividade molar em relação a absortividade molar do Dicofol.

O clorofórmio, produto desta reação, foi detectado por cromatografia em fase gasosa.

Inicialmente, otimizou-se as condições do cromatógrafo, utilizando-se uma solução de metanol (P.A.) clorofórmio (Uvasol) em várias proporções. As misturas apresentaram um bom grau de separação com uma coluna de Squalane à temperatura de 85°C , gás de amostra N_2 (30 ml/min). Em seguida, fez-se a separação do clorofórmio como produto da reação, a partir da solução metanólica, sendo que o clorofórmio apresentou um tempo de retenção de 1 min. e 21 segundos.

2.3.3 - Estudo cinético

As velocidades de oxidação do Dicofol foram determi-

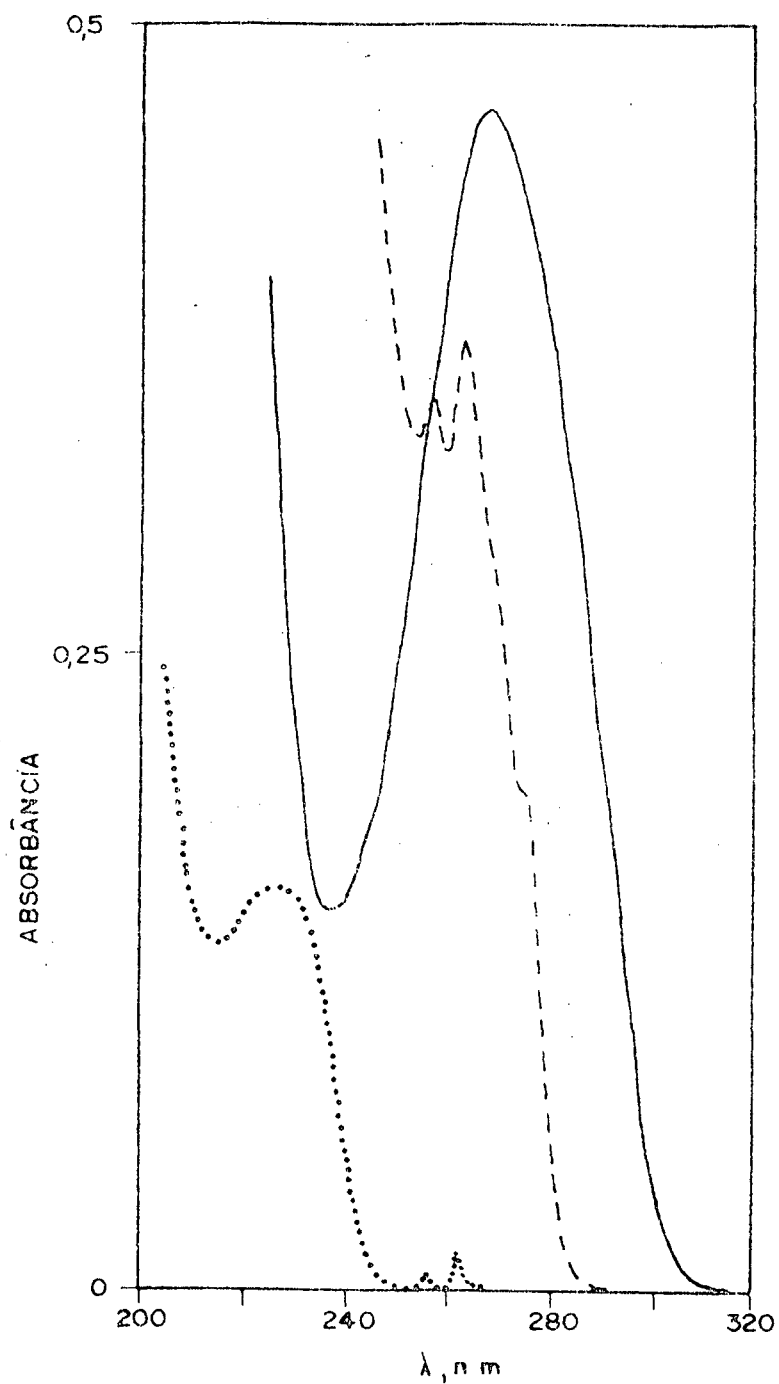


FIG. 5 - Espectros de absorção na região ultra violeta da benzofenona, concentração $2,21 \times 10^{-5}$ M (—); do Dicofol, $5,5 \times 10^{-4}$ M (---) e do Dicofol $4,15 \times 10^{-6}$ M (...).

nadas acompanhando o aparecimento da DBP num comprimento de onda entre 263 e 267 nm, dependendo o λ_{max} do solvente em questão.

As reações foram realizadas em cubeta de quartzo, com capacidade de 3 ml. Antes de cada reação a cubeta era lavada com água destilada, e três vezes com a solução reativa, e em seguida colocava-se uma quantidade fixa de solução reativa na cubeta e aguardava-se um tempo previamente determinado para a termostatização. Em seguida adicionava-se 10 μl Dicofol 10^{-3}M , disparando-se simultaneamente o registrador potenciométrico, o qual descrevia a curva de absorvância do aparecimento do DBP contra o tempo durante um intervalo maior que 10 vezes o tempo de meia vida.

Uma vez que em todas as corridas cinéticas realizadas procurou-se manter um grande excesso de base de pelo menos 50 vezes a concentração do Dicofol, trataram-se os dados obtidos como sendo uma reação de pseudo-primeira ordem. Portanto, para plote de $\ln(A_{\infty} - A)$ vs. tempo, o coeficiente angular nos fornece as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a formação da DBP. Estes plotes são mostrados na Figura 6 para várias concentrações de base em metanol. Analisando-se estes gráficos observa-se que é mantida uma boa linearidade de no mínimo 95% da reação. As diversas constantes observadas, k_4 , foram todas calculadas através de um programa de regressão linear. Para todas as cinéticas, as constantes observadas foram calculadas apresentando um coeficiente de correlação maior que 0,995.

Para cada solvente ou mistura de solventes estudados

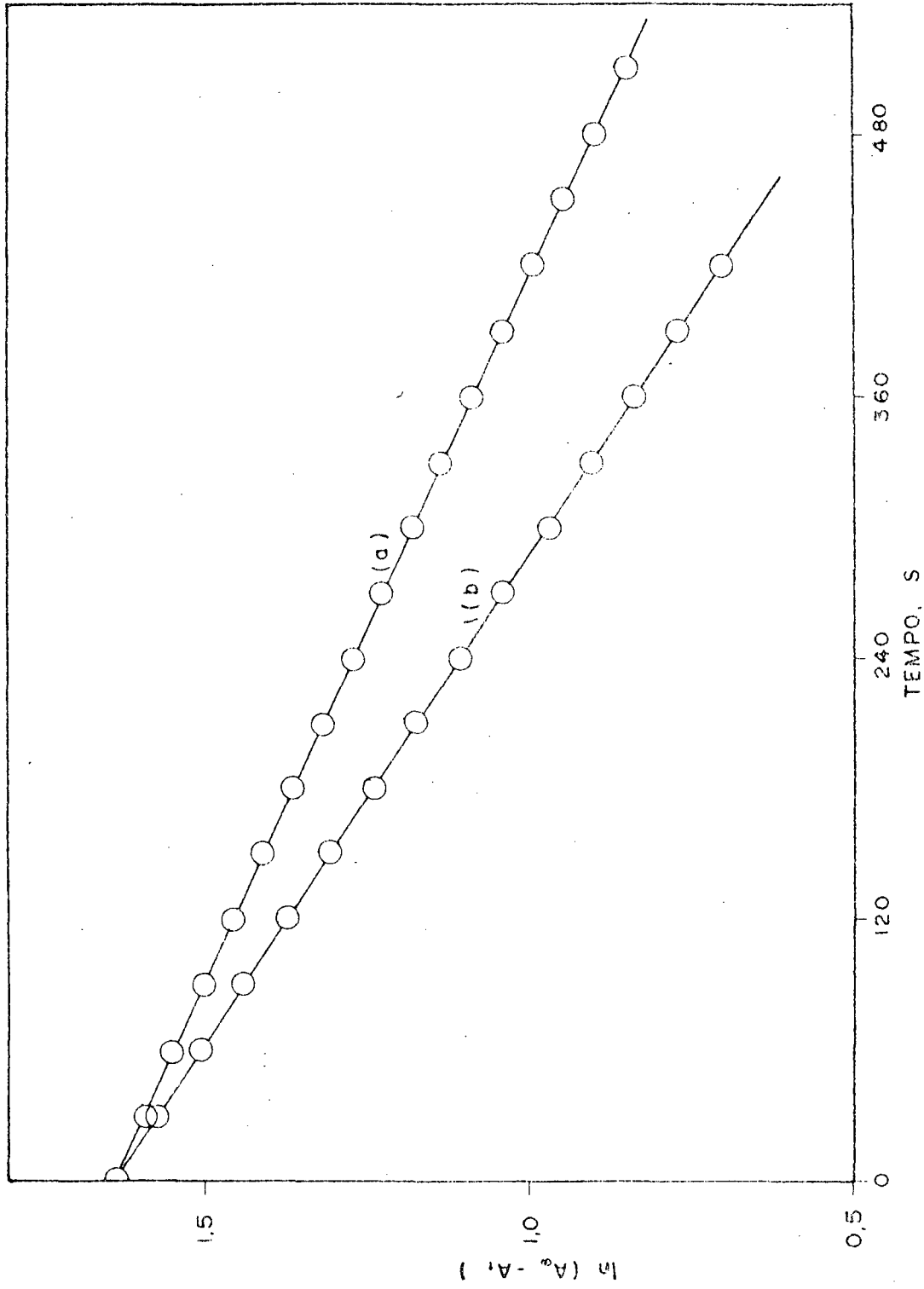


FIG. 6 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do Dicofol 10^{-5} M e concentrações de base $8,9 \times 10^{-3}$ M (a) e $1,5 \times 10^{-3}$ M (b) em metanol a 25°C .

ã várias temperaturas, as constantes de segunda ordem foram calculadas a partir de uma curva de k_{ψ} vs. $[OH^-]$, obedecendo a relação abaixo (equação (43)).

$$k_{\psi} = k_2 [OH^-] \quad (43)$$

Também para estes plotes, os coeficientes de correlação foram relativamente altos, os quais podem ser analisados no capítulo posterior.

As energias de ativação foram calculadas a partir da curva do logaritmo natural da constante de velocidade de segunda ordem vs. o inverso da temperatura absoluta, sendo que o coeficiente angular resultante em $-E_a/R$.

Os diversos parâmetros de ativação foram calculados conforme as equações (44), (45) e (46).

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT \quad (44)$$

$$\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} = \ln k_2 - \ln \frac{k_b T}{h} + \frac{E_a}{RT} - n \quad (45)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \quad (46)$$

onde:

k_b = constante de Boltzmann = $1,38044 \cdot 10^{-16}$ erg/grau

h = constante de Plank = $6,6252 \cdot 10^{-27}$ erg . seg

R = constante dos gases = $1,9872$ cal/grau mol

T = temperatura absoluta

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem

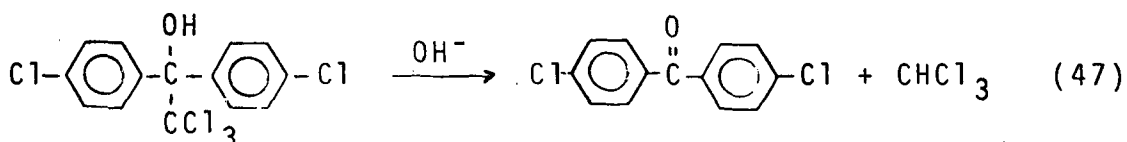
n = molecularidade

C A P Í T U L O I I I

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

3.1 - Resultados e Discussão

A reação de Dicofol com base foi estudada em diferentes solventes como água, metanol, misturas metanol-água, etanol, isopropanol e dimetilsulfóxido. Em todos os casos a reação que ocorre em nosso sistema está descrito na equação (47);



Os produtos da reação foram identificados por cromatografia gasosa e espectrofotometria no ultravioleta, conforme descrito anteriormente.

Os dados obtidos para a reação na presença de água e metanol em duas diferentes temperaturas estão contidas nas Tabelas V e VI. A constante de pseudo-primeira ordem determinada experimentalmente, k_ψ , depende em todos os casos, da concentração de base e da temperatura da reação. A dependência da constante experimental em concentração de base pode ser observada nas Figuras 7 e 8 para água e metanol, respectivamente. A linearidade da relação entre k_ψ e concentração de OH^- , nos dados obtidos indica que a reação é de primeira ordem com relação a OH^- . Isto, junto à linearidade dos plotes de $\ln(A_\infty - A_t)$ os tempos os quais indicavam que a reação é de primeira ordem

TABELA V - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em água.

TEMPERATURA	$[\text{OH}^-] \times 10^4 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
25 °C	0,32	0,84
	1,01	2,20
	1,59	3,33
	2,53	5,43
	3,18	6,81
	4,01	8,73
	5,05	10,13
	6,36	11,24
30 °C	0,73	2,15
	1,04	3,11
	1,47	3,43
	2,07	4,52
	2,93	7,96
	4,14	11,89
	5,85	16,10
35 °C	0,85	4,31
	1,35	6,28
	2,14	9,00
	3,31	15,52
	5,24	25,42
	8,51	38,94
40 °C	1,46	7,23
	1,88	10,07
	2,32	13,60
	2,92	16,67
	4,62	27,05
	5,82	33,69

TABELA VI - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em metanol.

[OH ⁻] x 10 ³ M	k _ψ x 10 ³ s ⁻¹		
	25 °C	35 °C	45 °C
2,90	0,93	4,31	14,80
5,90	1,57	7,32	-
8,90	3,52	14,90	59,30
11,80	5,18	19,30	72,30
14,80	5,24	23,80	97,00
17,80	6,20	28,70	115,00
20,70	8,15	-	-
23,70	9,14	37,30	156,00
26,70	10,36	-	-
29,60	-	46,90	-

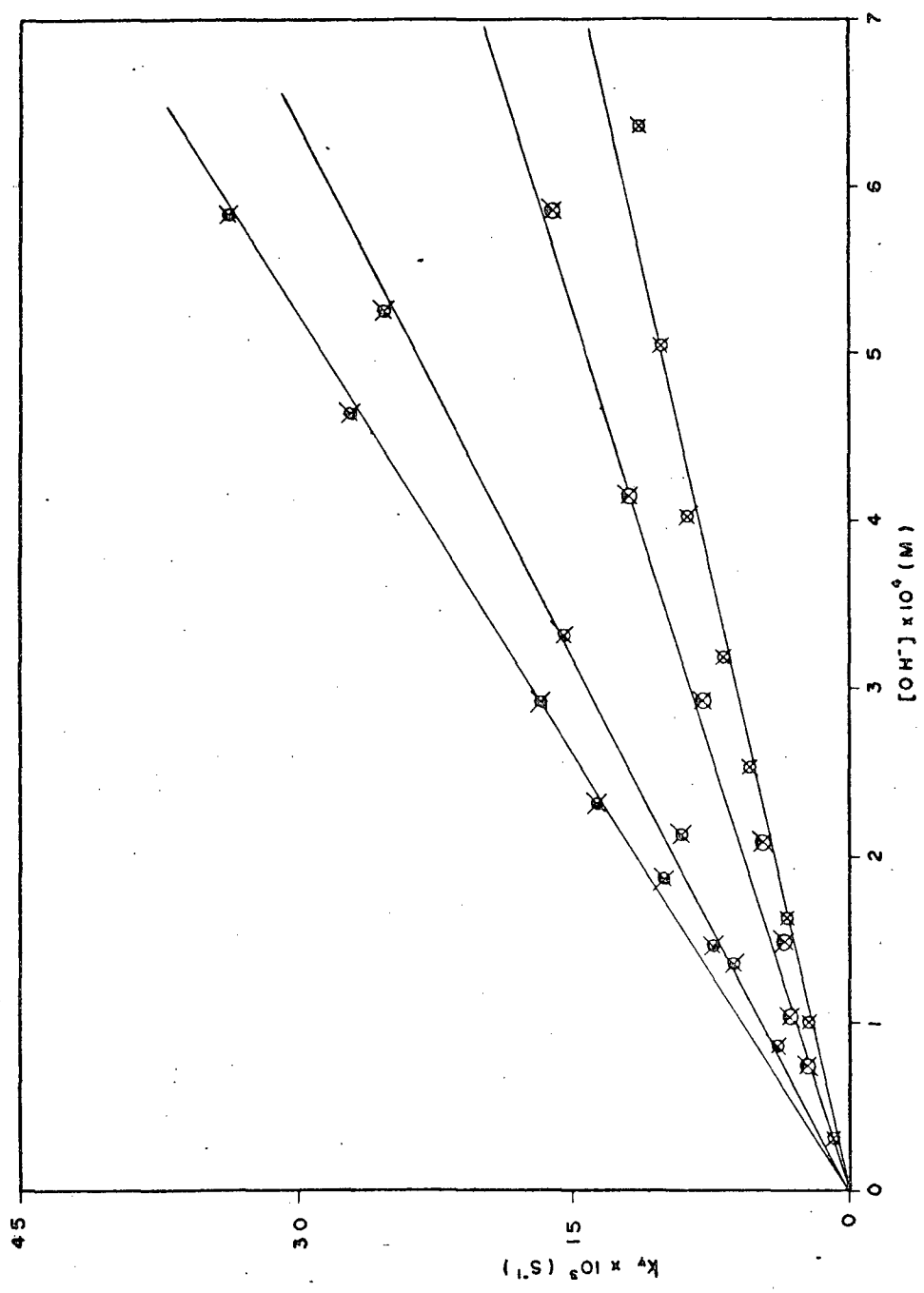


FIG. 7 - Determinação da constante de segunda ordem para a decomposição do Dicofol a 25°C (⊙), 30°C (—○—), 35°C (⊖) e 40°C (⊗) em água.

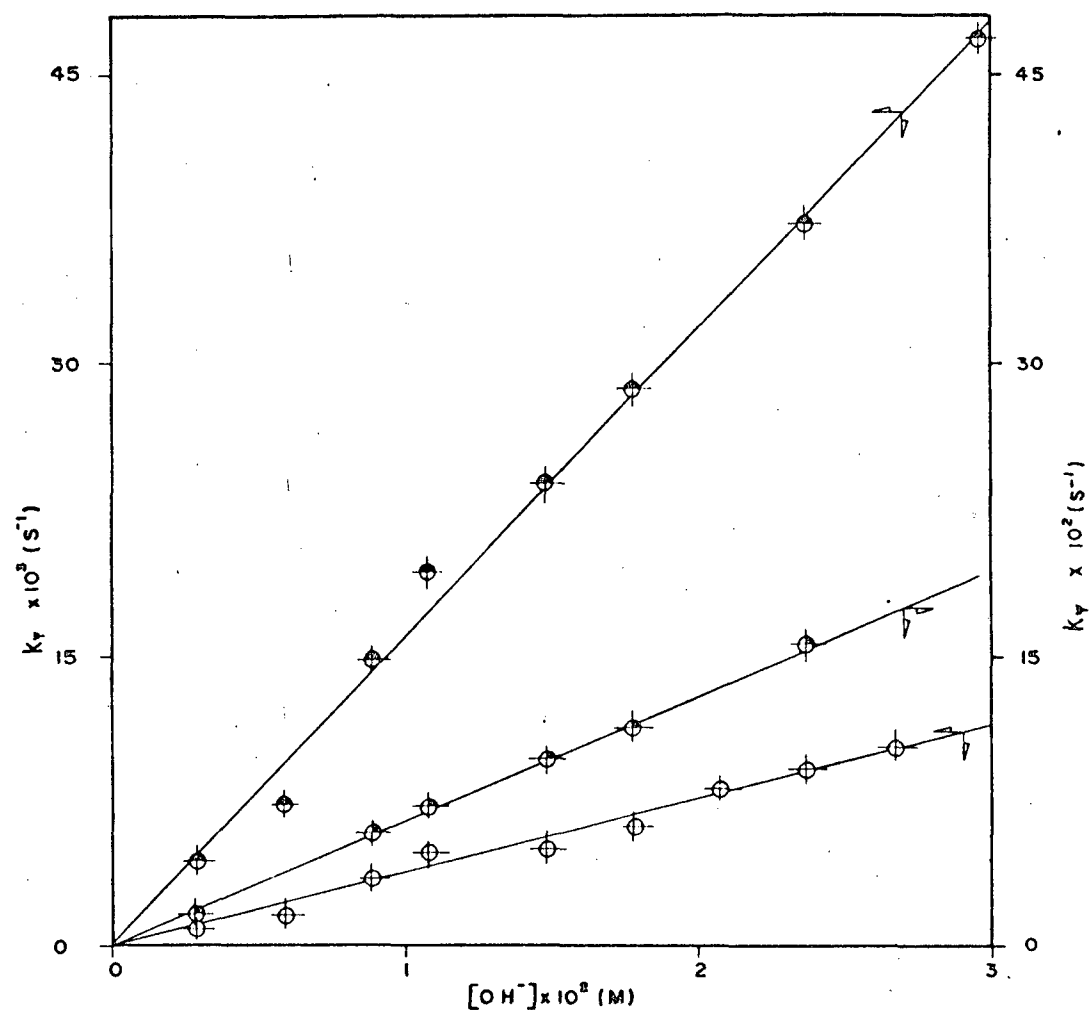


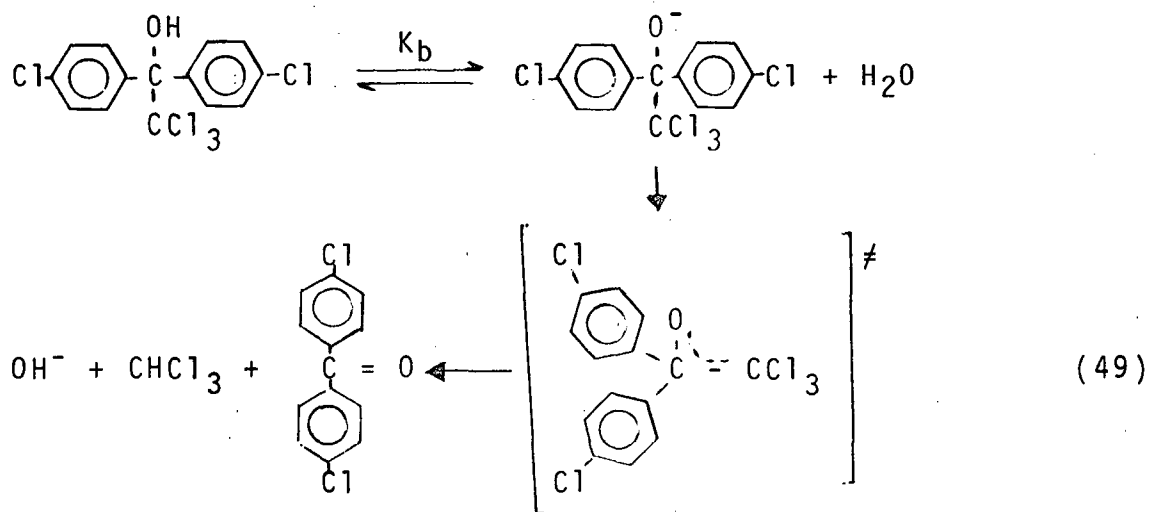
FIG. 8 - Determinação da constante de segunda ordem da decomposição do Dicofol a 25°C (○), a 35°C (○), a 45°C (●), em metanol.

em relação ao Dicofol, sugerem uma lei cinética do tipo:

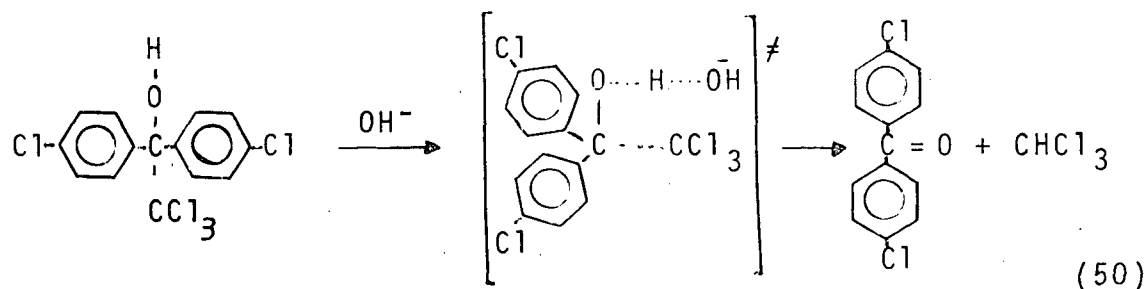
$$\frac{dP}{dt} = k_2 (\text{Dicofol}) \cdot (\text{base}) \quad (48)$$

Trabalhando em condições experimentais nas quais existe um grande excesso de base em relação a Dicofol. A constante de velocidade experimental, k_ψ , determinado são dadas pela relação $k_\psi = k_2 [\text{OH}^-]$, razão pela qual plotes de k_ψ vs $[\text{OH}^-]$ nos permitem determinar k_2 do coeficiente angular.

Este tipo de equação é consistente com reações de eliminação do tipo E2 ou E1cB. Os possíveis esquemas cinéticos estão descritos na equação (49) para o mecanismo E1cB.



e na equação (50) para o mecanismo E2,



Os parâmetros de ativação para a reação em água e metanol foram calculados plotando $\ln k_2$ vs. $1/T$, Figuras 9 e 10

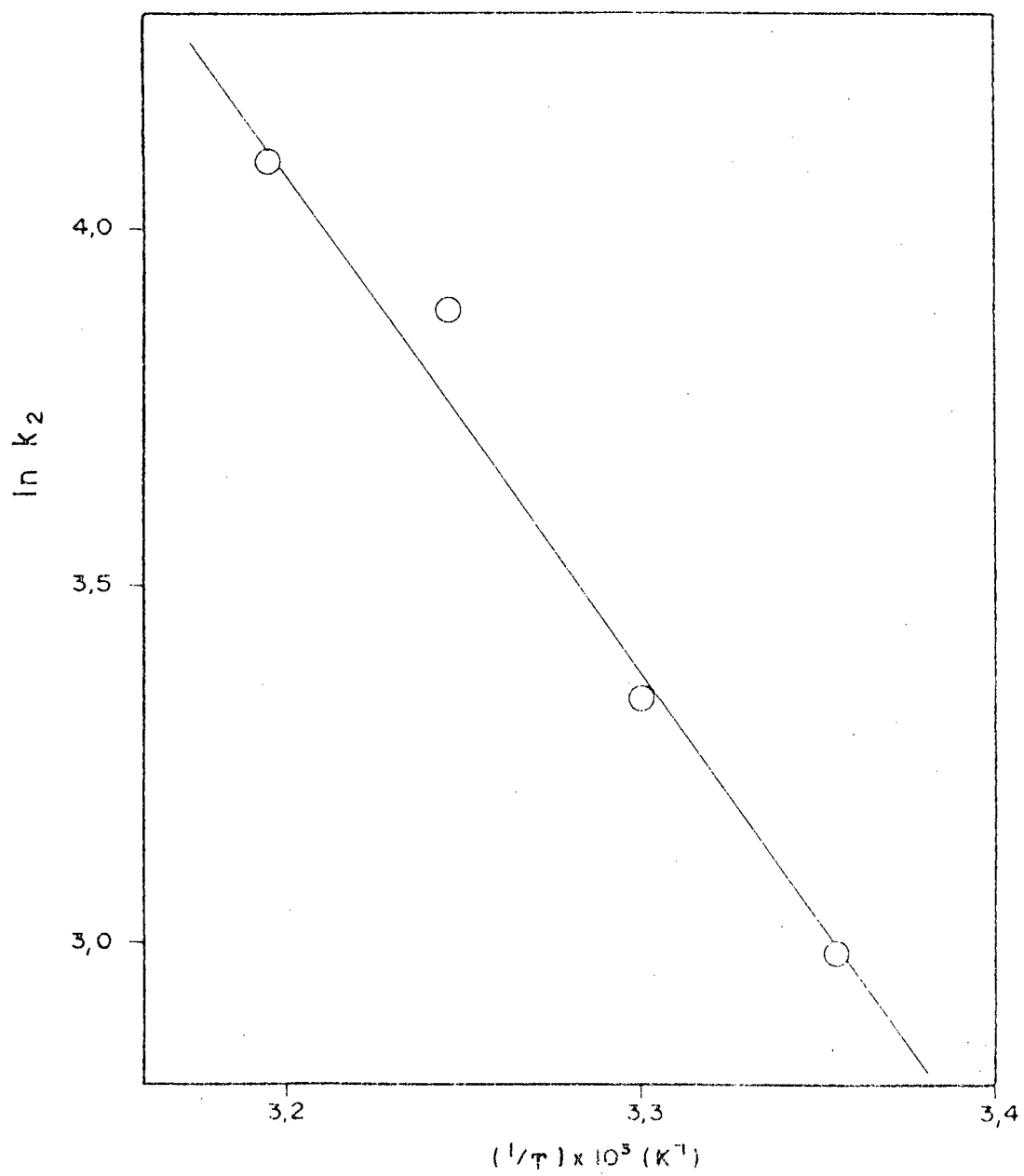


FIG. 9 - Determinação da energia de ativação para a reação em água.

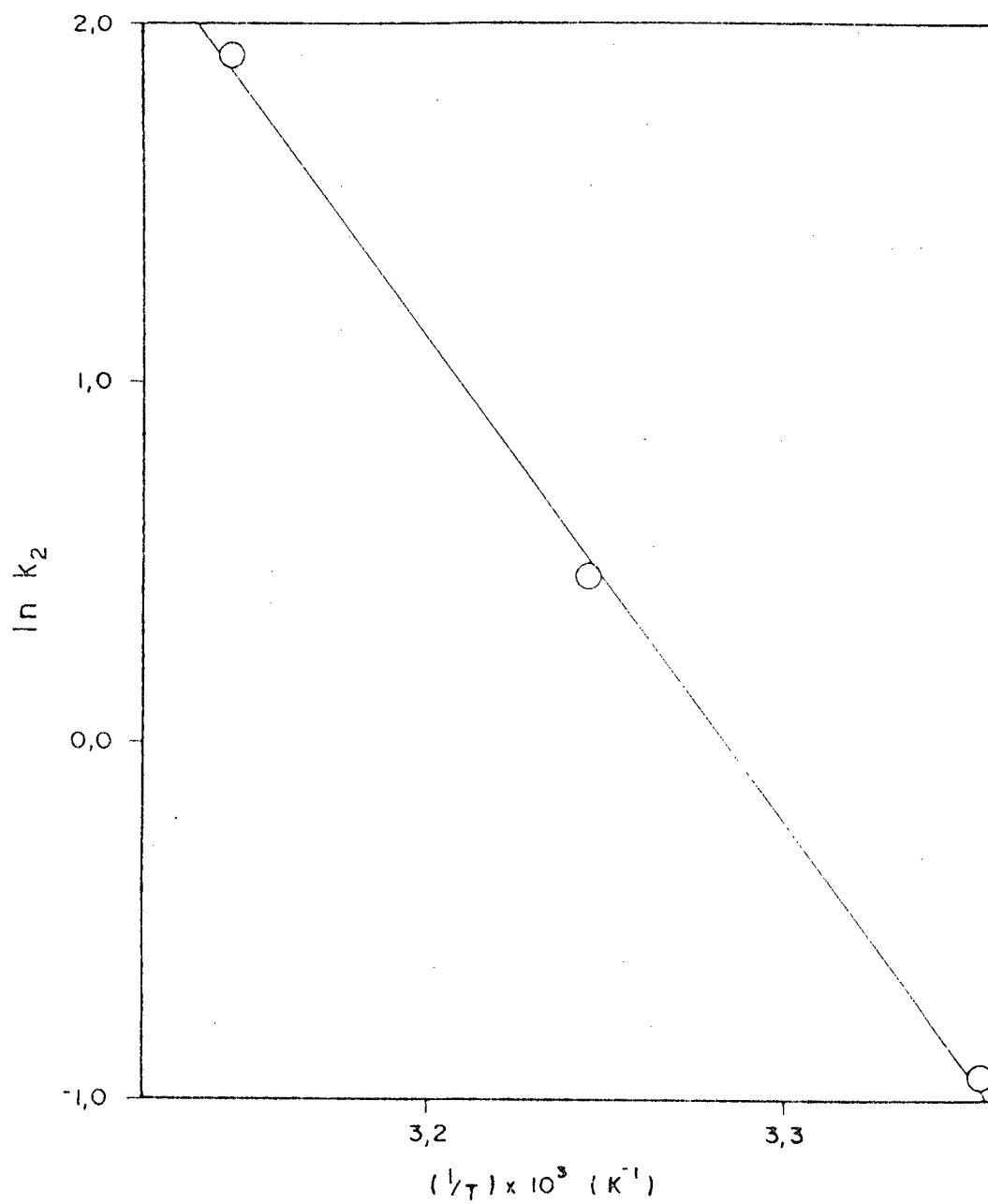


FIG. 10 - Determinação da energia de ativação para a reação em metanol.

respectivamente.

Os valores obtidos para a energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , entalpia de ativação ΔH^\ddagger , e entropia de ativação, ΔS^\ddagger , foram 16,3 kcal/mol; 13,8 kcal/mol, -8,20 u.e. para a água, e 18,6 kcal/mol; 26,1 kcal/mol, +25,1 u.e. para metanol, respectivamente.

A drástica variação na entalpia de ativação é parcialmente compensada pela mudança de 33 unidades de entropia, o que resulta num balanço térmico da reação e relativamente pequena diferença de energia livre de ativação. Esta grande variação em entalpia e entropia de ativação nos levou a estudar o efeito de misturas binárias metanol-água e outros solventes na velocidade de reação e conseqüentemente nos parâmetros de ativação.

Os dados obtidos para a constante de velocidade experimentalmente k_ψ , em função da concentração de base e as diferentes temperaturas para metanol-água 20% v/v, 40% v/v, 60% v/v, 80% v/v, etanol e dimetilsulfóxido estão contidos nas Tabelas VII, VIII, IX, X, XI e XII.

Em todos os casos foram obtidos relações lineares em k_ψ e concentração de base, similares a aquelas mostradas nas Figuras 7 e 8. Um resumo das constantes de velocidade de segunda ordem às diferentes temperaturas para os diferentes solventes, estão contidos na Tabela XIII. Como era de se supor um aumento da temperatura resulta num aumento de constante de segunda ordem. Os parâmetros de ativação podem ser calculados desta dependência linear de $\ln k_2$ contra o inverso da temperatura absoluta e os gráficos nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 mostram as relações obtidas por metanol-água 20% v/v, 40% v/v,

TABELA VII - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 20% v/v metanol-água.

[OH ⁻] x 10 ⁴ M	k _ψ x 10 ³ s ⁻¹			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
2,76	-	4,45	-	1,36
4,60	-	6,63	11,73	10,64
6,44	5,47	10,60	16,74	26,06
9,20	9,66	14,46	24,36	44,72
13,80	14,37	21,04	35,00	50,12
18,40	19,70	26,16	47,75	75,48
23,00	-	33,27	61,18	106,39

TABELA VIII - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 40% v/v metanol-água.

[OH ⁻] x 10 ⁴ M	k _ψ x 10 ³ s ⁻¹			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
4,60	2,17	4,53	8,07	11,42
6,90	3,85	7,80	13,41	21,38
9,20	4,76	9,71	16,84	30,78
11,50	6,70	13,10	22,67	38,20
13,80	8,67	15,28	27,20	47,86
16,10	-	17,01	30,49	53,01
18,40	11,59	22,30	37,54	66,94
20,70	11,88	24,01	44,25	72,64
23,00	14,25	28,17	49,84	84,04

TABELA IX - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 60% v/v metanol-água.

[OH ⁻] x 10 ⁴	k _ψ x 10 ³ s ⁻¹			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
2,30	0,30	-	-	-
4,60	1,00	-	-	-
6,90	1,79	3,29	-	11,64
9,20	2,31	4,09	-	14,30
11,50	3,08	5,64	10,44	19,68
13,80	3,84	6,86	13,66	-
16,10	4,47	8,16	15,97	29,92
18,40	5,13	9,47	16,23	34,79
20,70	6,31	11,28	19,71	41,56
23,00	6,61	12,66	23,45	44,78

TABELA X - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em 80% v/v metanol-água.

$[\text{OH}^-] \times 10^4 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
2,30	0,18	-	-	-
4,60	0,40	0,88	1,31	2,52
6,90	0,72	1,40	2,52	4,79
9,20	1,04	2,03	3,33	7,20
11,50	1,26	2,70	4,06	10,57
13,80	1,51	3,00	-	11,48

TABELA XI - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em etanol.

$[\text{OH}^-] \times 10^4 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$		
	25 °C	30 °C	40 °C
3,84	3,40	8,26	-
5,76	6,29	14,97	31,13
7,68	6,67	-	36,63
9,60	12,85	28,43	58,33
11,52	13,70	32,17	64,34
13,44	16,25	36,14	74,96
15,36	19,24	43,92	85,57

TABELA XII - Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do Dicofol com base, a diversas concentrações de base e diferentes temperaturas, em dimetil-sulfóxido.

[OH ⁻] x 10 ³ M	k _ψ x 10 ² s ⁻¹			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
1,32	0,73	0,53	0,79	1,03
2,64	1,32	1,16	2,24	1,96
6,60	2,18	2,84	3,83	6,27
7,20	-	-	5,33	7,15
10,56	3,58	5,18	-	10,51
13,20	-	-	8,89	12,16
14,52	3,79	7,75	9,79	13,88
15,84	4,13	-	11,83	16,03
21,12	-	-	14,51	-
26,40	8,50	12,92	17,48	-

TABELA XIII - Constantes de segunda ordem observadas para a reação de decomposição do DicofoI em meio básico, a diversas temperaturas, nos diferentes solventes.

SOLVENTES	k_2 ($M^{-1} s^{-1}$)				
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
Água	19,86	28,24	48,61	60,15	-
20% v/v metanol-água	10,85	14,30	26,36	44,05	-
40% v/v metanol-água	6,45	12,48	22,38	38,50	-
60% v/v metanol-água	3,10	5,92	10,36	21,65	-
80% v/v metanol-água	1,18	2,41	3,94	10,30	-
Metanol	0,39	-	1,61	-	6,73
Etanol	13,24	29,15	58,52	-	-
Dimetil-sulfóxido	0,29	0,50	0,67	1,00	-

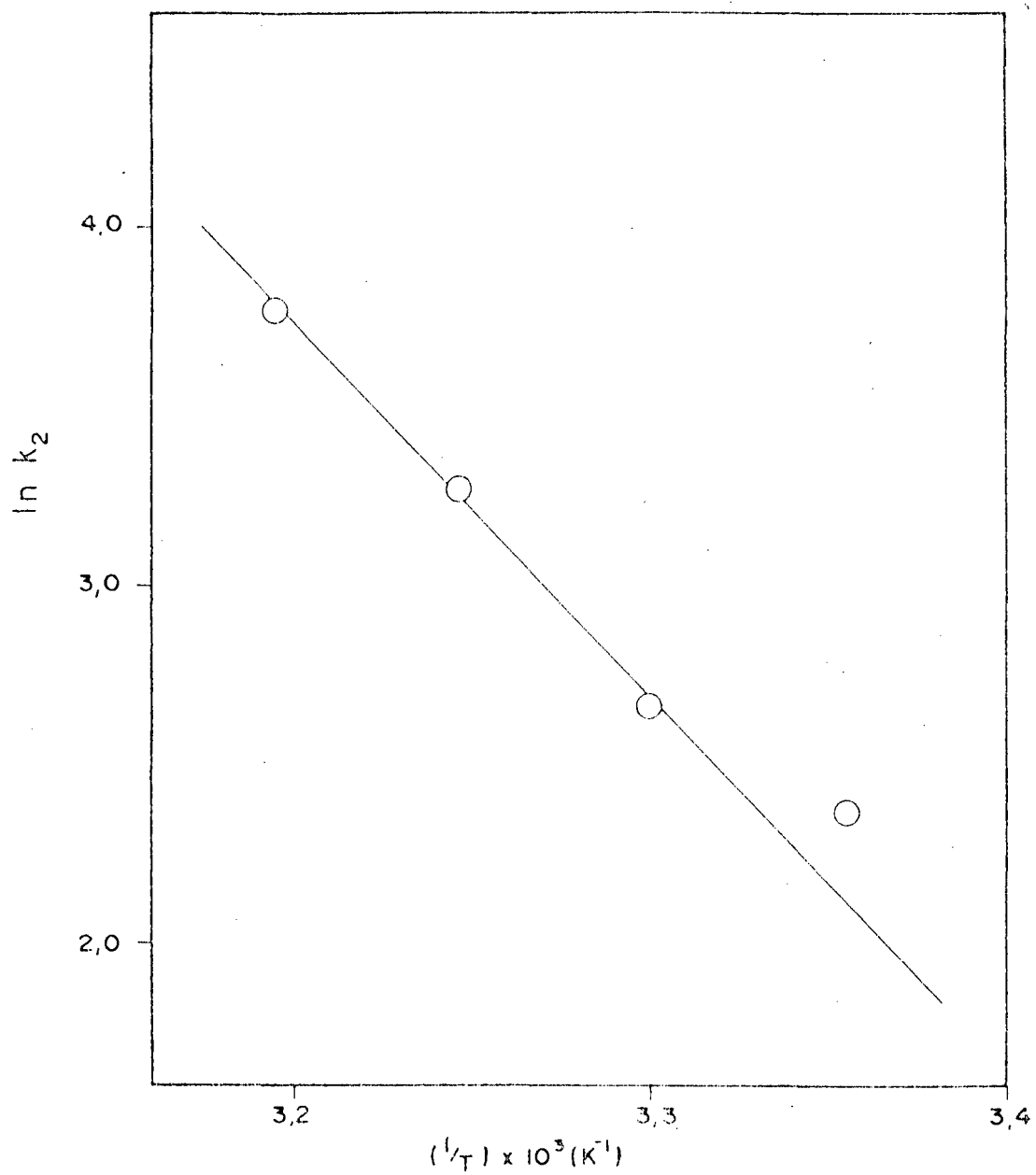


FIG. 11 - Determinação da energia de ativação para a reação em 20% v/v metanol-água.

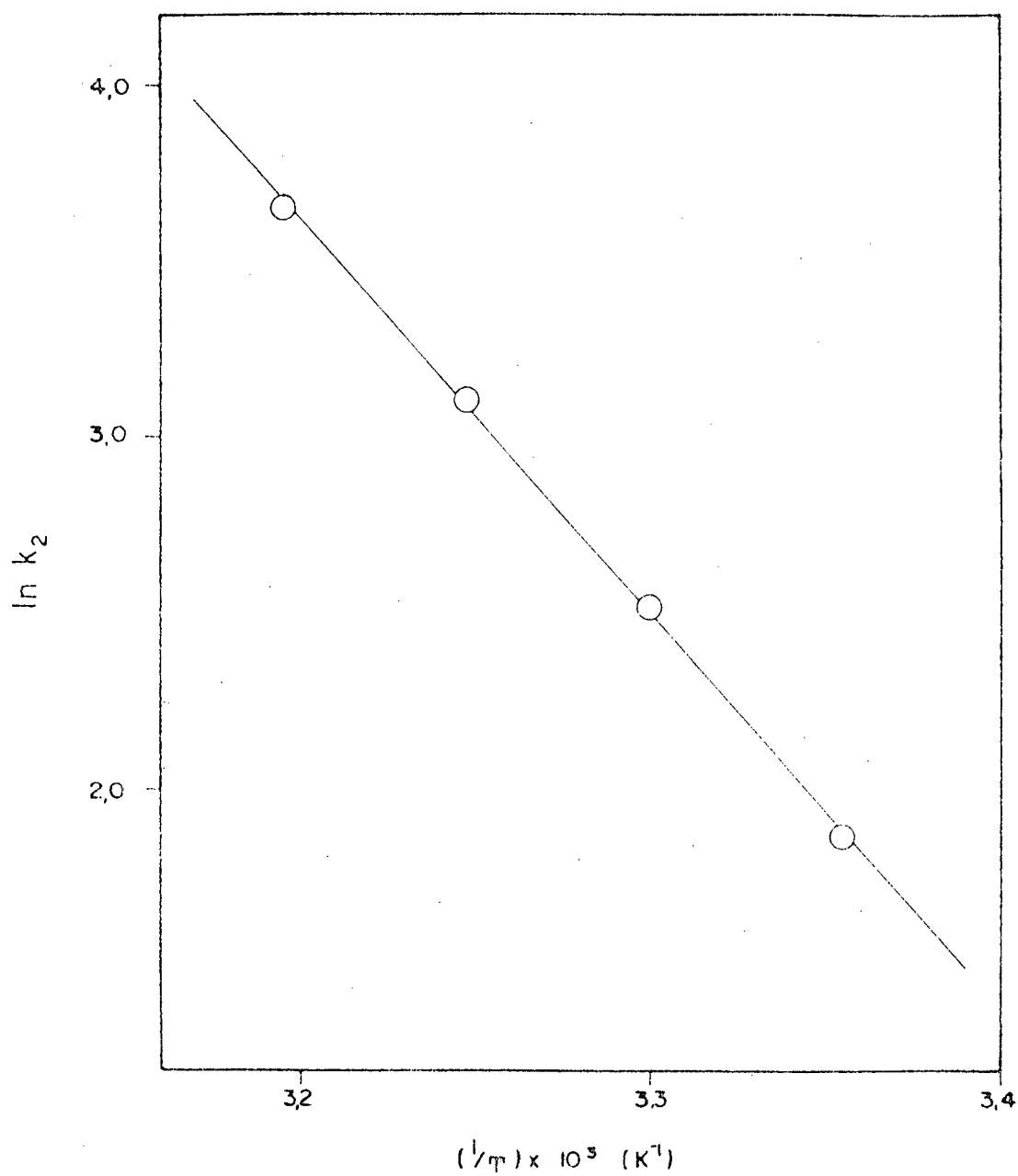


FIG. 12 - Determinação da energia de ativação para a reação em 40% v/v metanol-água.

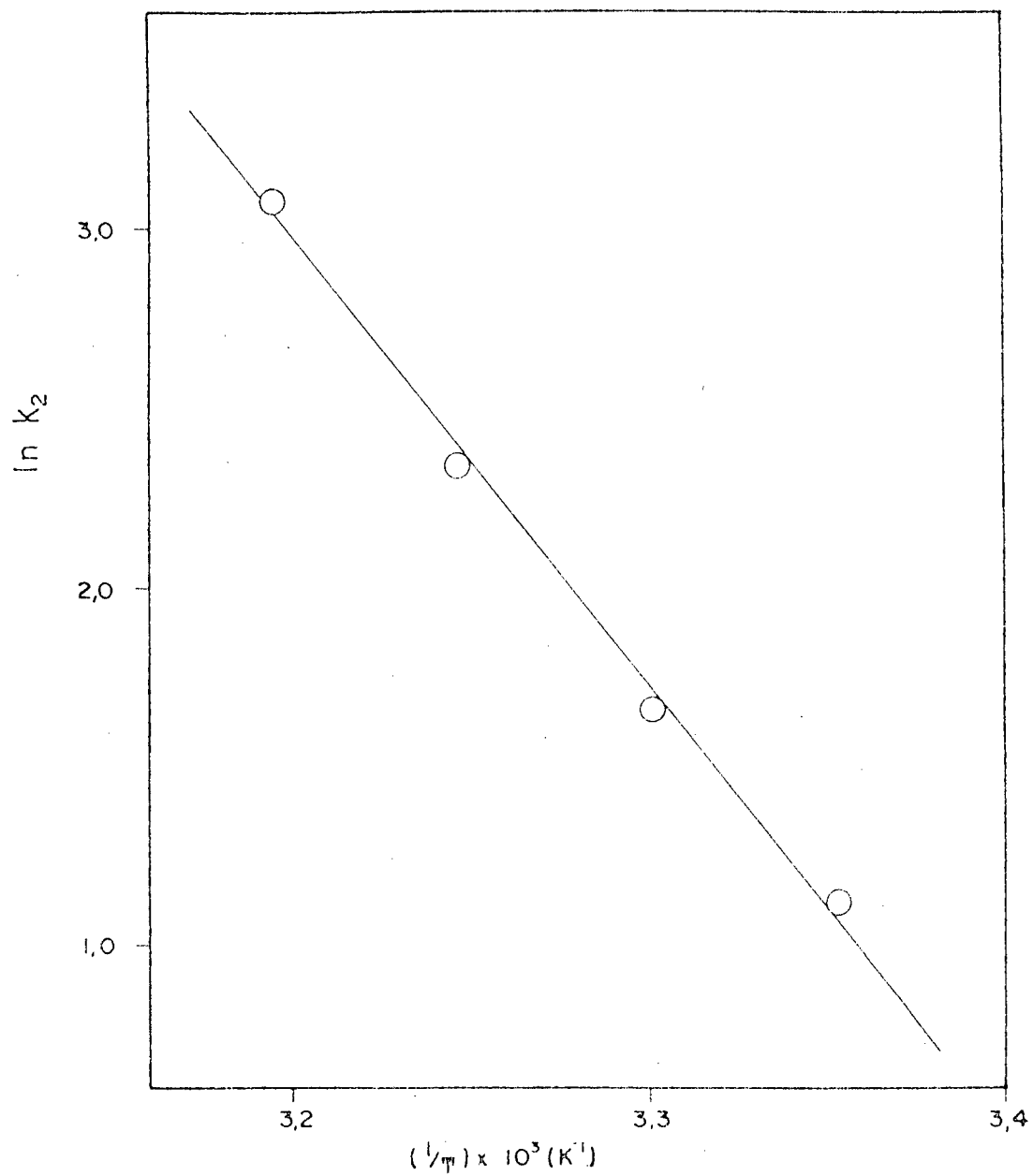


FIG. 13 - Determinação da energia de ativação para a reação em 60% v/v metanol-água.

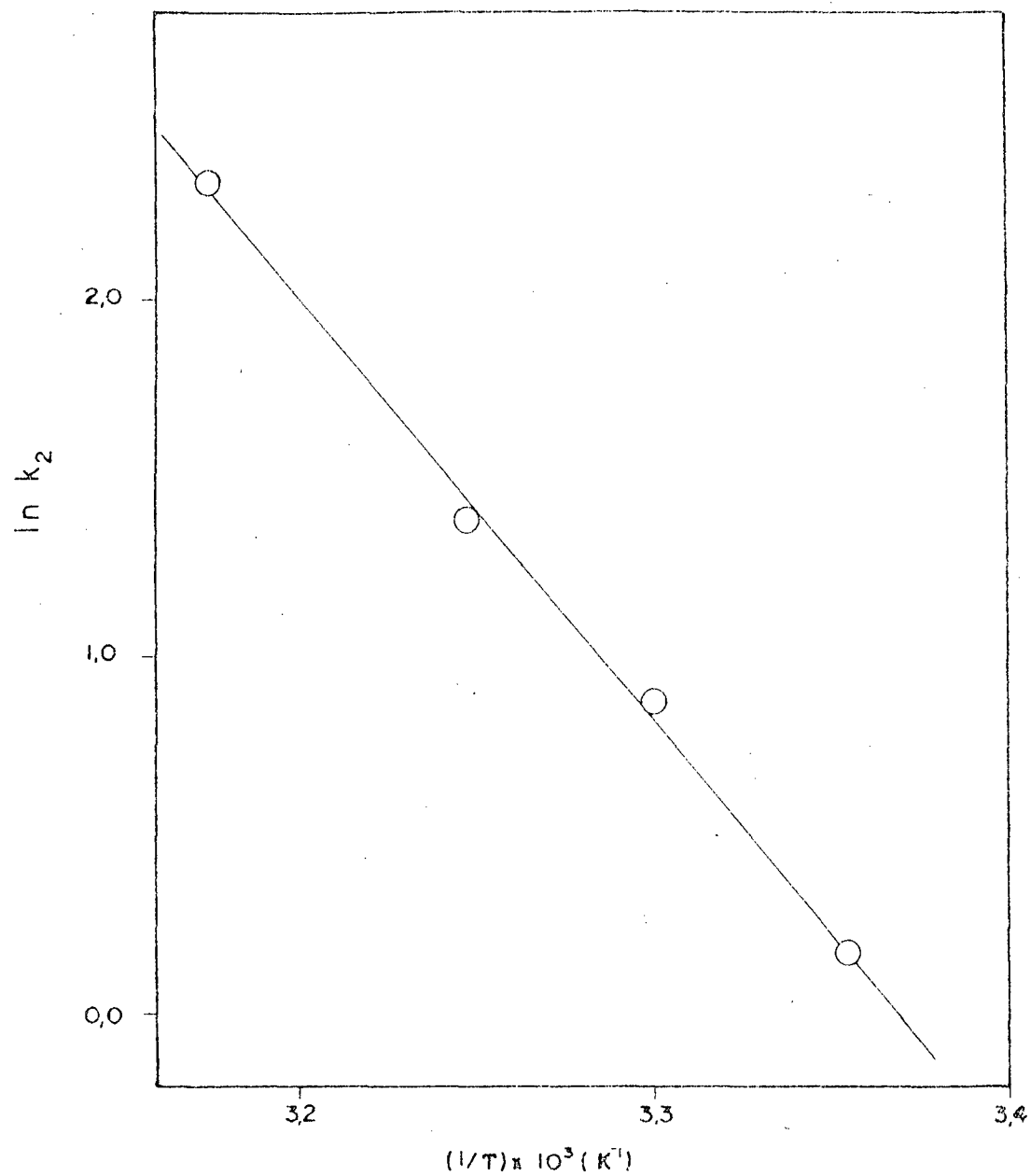


FIG. 14 - Determinação da energia de ativação para a reação em 80% v/v metanol-água.

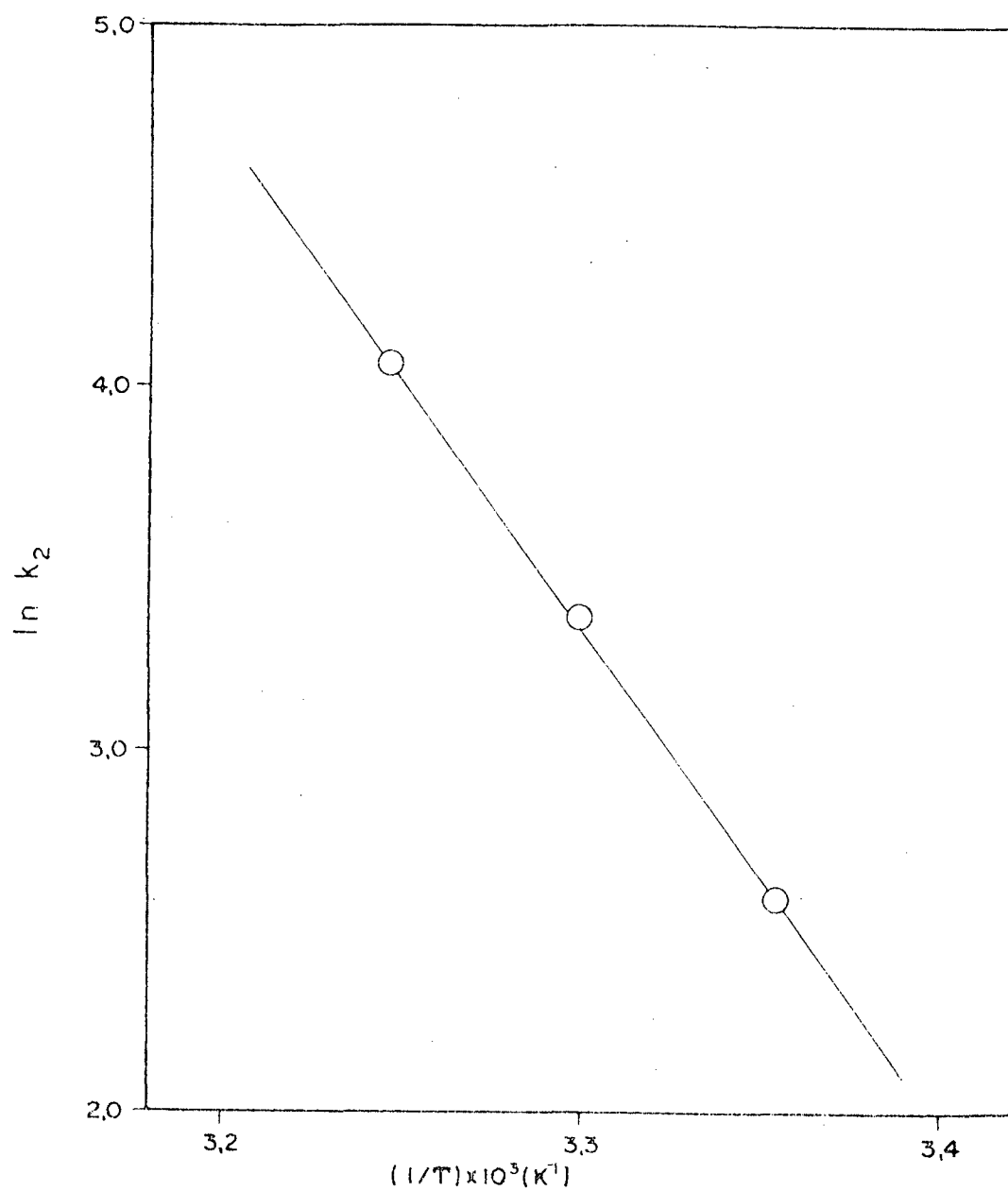


FIG. 15 - Determinação da energia de ativação para reação em etanol.

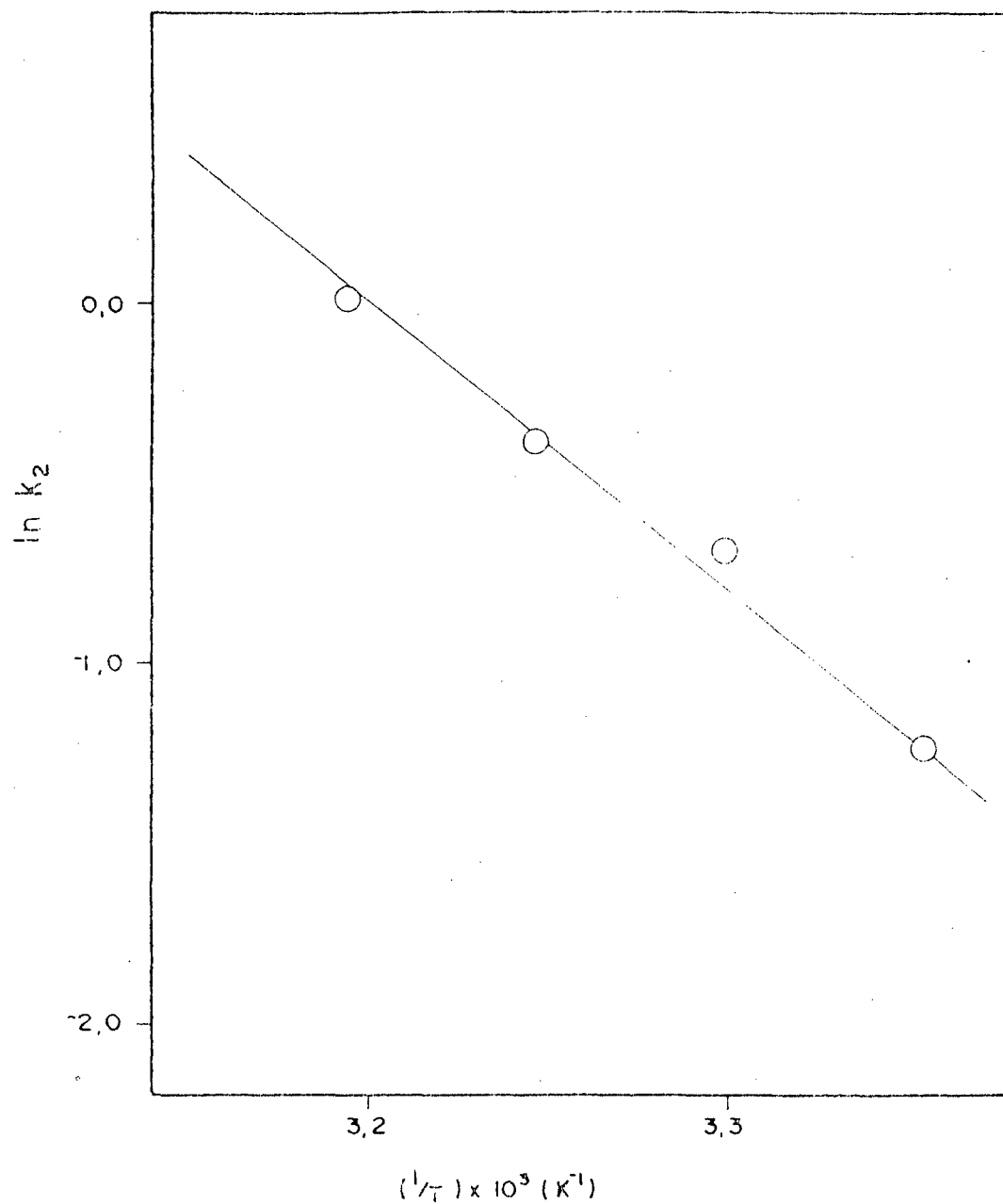


FIG. 16 - Determinação da energia de ativação para a reação em dimetilsulfóxido.

60% v/v, 80% v/v, Etanol e Dimetilsulfóxido, respectivamente.

Os parâmetros de ativação determinados para os diferentes solventes e misturas binárias estão contidos na Tabela XIV. Considerando que os dados foram obtidos a concentração constante de metanol e água. Nas misturas binárias é que os efeitos sobre os coeficientes de atividade dos solventes acima descritos podem estar afetando o valor dos parâmetros de ativação, parece interessante converter os dados a condições endostáticas, ou seja, a atividade de metanol e água constantes, antes de fazer uma análise mais aprofundada. Um método adequado para fazer esta transformação foi descrito por Grunwald e Colaboradores. ⁴⁸

$$\Delta H_{\alpha}^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} + (\bar{H}_1^{\rho} - \bar{H}_2^{\rho}) \left(\frac{d \ln k_2}{dZ_1} \right) / \left(\frac{d \ln \alpha^n}{dZ_1} \right) \quad (51)$$

onde:

$\Delta H_{\alpha}^{\ddagger}$ = é a entalpia de ativação para $\frac{a_{H_2O}}{a_{MeOH}} = \alpha = cte.$

ΔH^{\ddagger} = é a entalpia de ativação medida experimentalmente, ou seja, para $Z_1/Z_2 = constante.$

$(\bar{H}_1^{\rho} - \bar{H}_2^{\rho})$ = são as diferenças entre os conteúdos calóricos molares relativos da água e metanol.

$\frac{d \ln k_2}{dZ_1}$ = é o coeficiente angular entre a k_2 em relação a fração molar da água, para cada ponto.

$\frac{d \ln \alpha^n}{dZ_1}$ = é resultante da soma do coeficiente angular de $\ln(f_1/f_2)$ em relação a Z_1 e $(1/Z_1 \cdot Z_2).$

TABELA XIV - Parâmetros de ativação para a reação de decomposição do Dicofol em meio básico, em diversos solventes.

SOLVENTES	E_a (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (u.e.)
Água	14,14	13,8	16,3	- 8,2
20% v/v metanol-água	17,8	17,2	16,6	+ 2,0
40% v/v metanol-água	22,2	21,6	16,9	+15,5
60% v/v metanol-água	23,8	23,2	17,4	+19,5
80% v/v metanol-água	25,9	25,4	17,9	+24,9
Metanol	26,6	26,1	18,6	+25,1
Etanol	26,8	26,3	16,5	+32,8
Dimetil- Sulfóxido	14,9	14,4	18,8	-14,9

Z_1 e Z_2 = são as frações molares da água e metanol, respectivamente, sendo desprezado o soluto.

f_1 e f_2 = são os coeficientes de atividade, água e metanol, respectivamente.

$$\Delta G_{\alpha}^{\neq} = \Delta G^{\neq} + (RT \ln \alpha^M) \left(\frac{d \ln k_2}{dZ_1} \right) / \left(\frac{d \ln \alpha^M}{dZ_1} \right) \quad (52)$$

onde:

ΔG_{α}^{\neq} = \bar{e} a energia livre de ativação para $a_1/a_2 = \alpha =$ constante.

ΔG^{\neq} = \bar{e} a energia livre medida experimentalmente.

R = \bar{e} a constante dos gases 1,987 cal/mol.K

T = temperatura absoluta.

$$\Delta S^{\neq} = \frac{\Delta H_{\alpha}^{\neq} - \Delta G_{\alpha}^{\neq}}{T} \quad (53)$$

onde ΔH_{α}^{\neq} e ΔG_{α}^{\neq} são calculados pelas equações (51) e (52).

A Figura 17 mostra um gráfico de $(\bar{H}_1^0 - \bar{H}_2^0)$ vs. Z_1 , a qual foi utilizada para calcular por interpolação os valores correspondentes às nossas condições experimentais.

A Figura 18 contém a variação de $\frac{d \ln (f_1/f_2)}{dZ_1}$ em relação a Z_1 . O valor de $d \ln \alpha^M / dZ_1$ foi calculado usando o valor correspondente interpolado na Figura 18 segundo a equação (53).

O valor de $\ln \alpha^M$ pode ser calculado facilmente pois os valores de $\ln (f_1/f_2)$ são conhecidos (Figura 19) e obviamente,

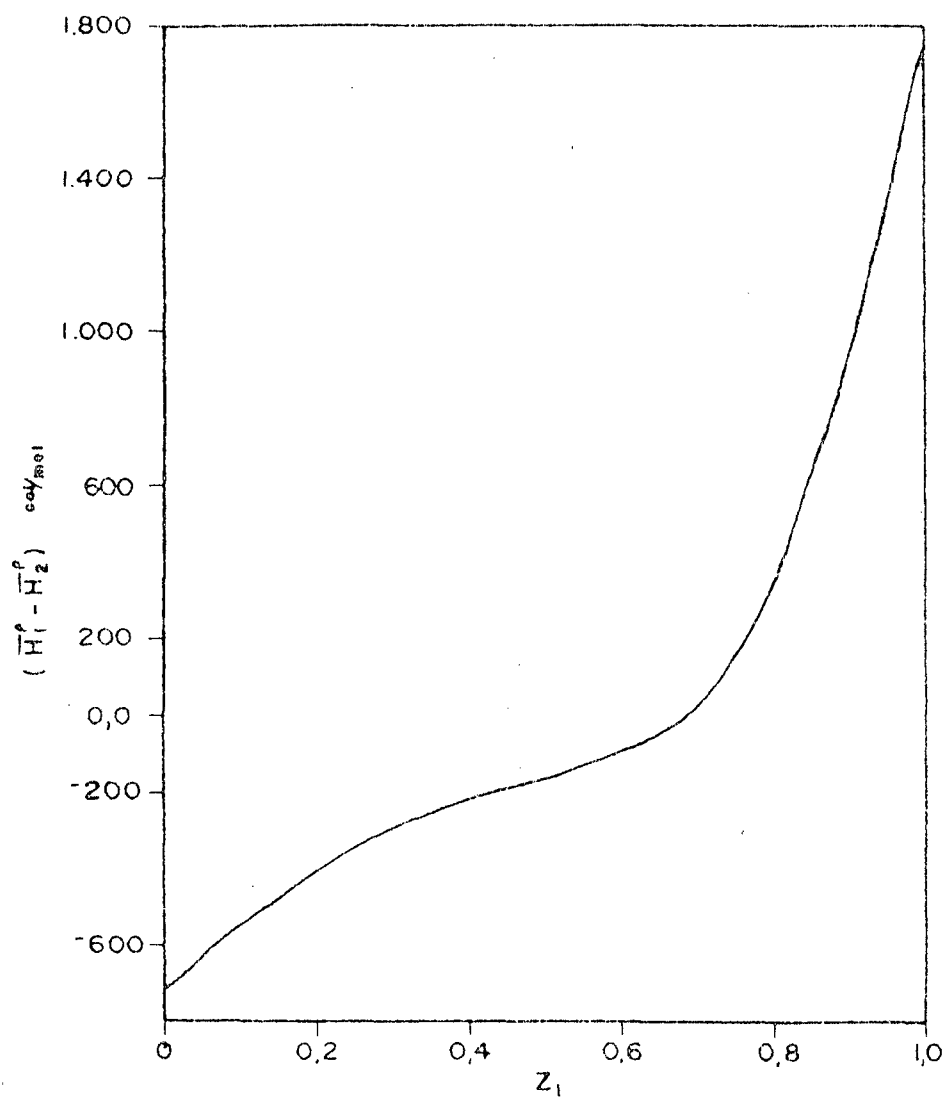


FIG. 17 - Dependência do conteúdo calorífico em relação a fração molar da água, Z_1 , no sistema água-metanol (Referência 48).

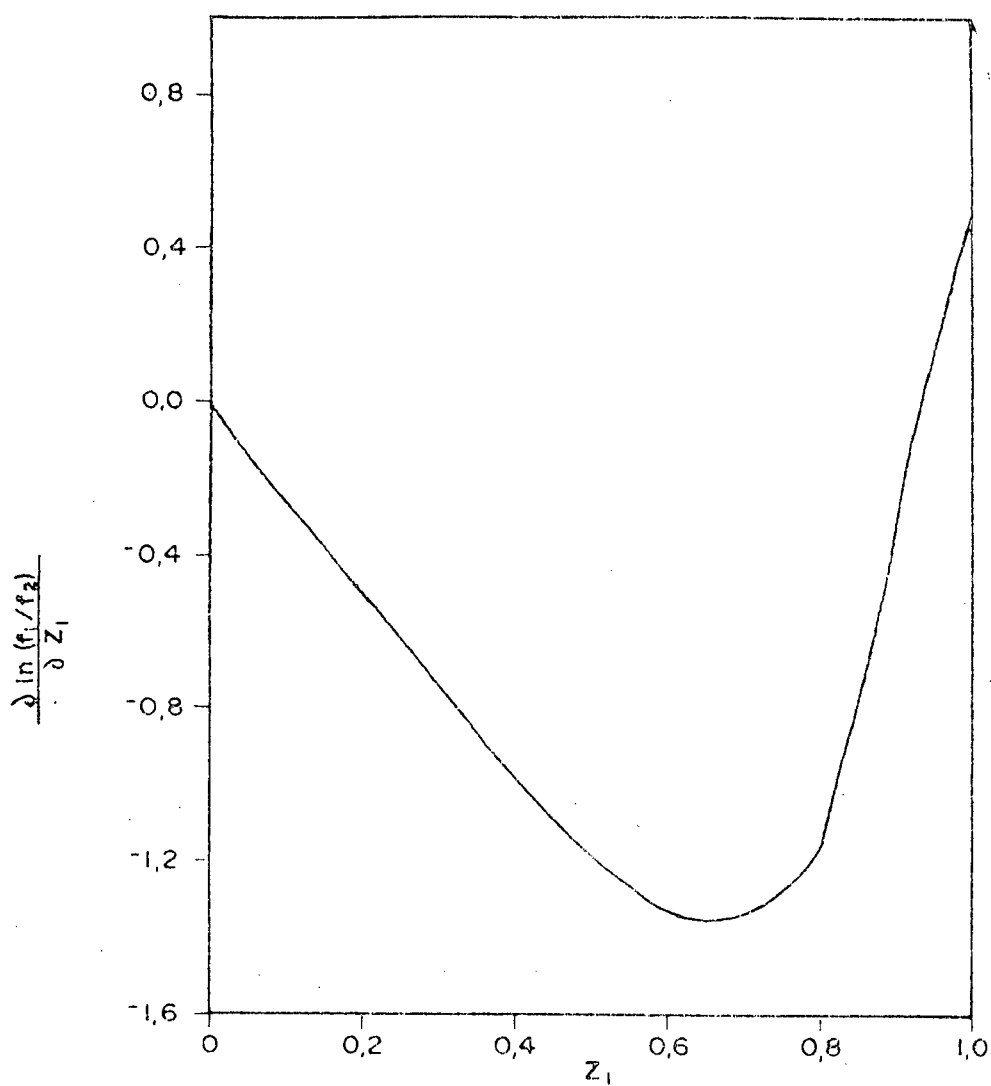


FIG. 18 - Plote de $\frac{\partial \ln(f_1/f_2)}{\partial Z_1}$ contra a fração molar da água, Z_1 , no sistema binário água-metanol a 25°C (Dados da Referência 48).

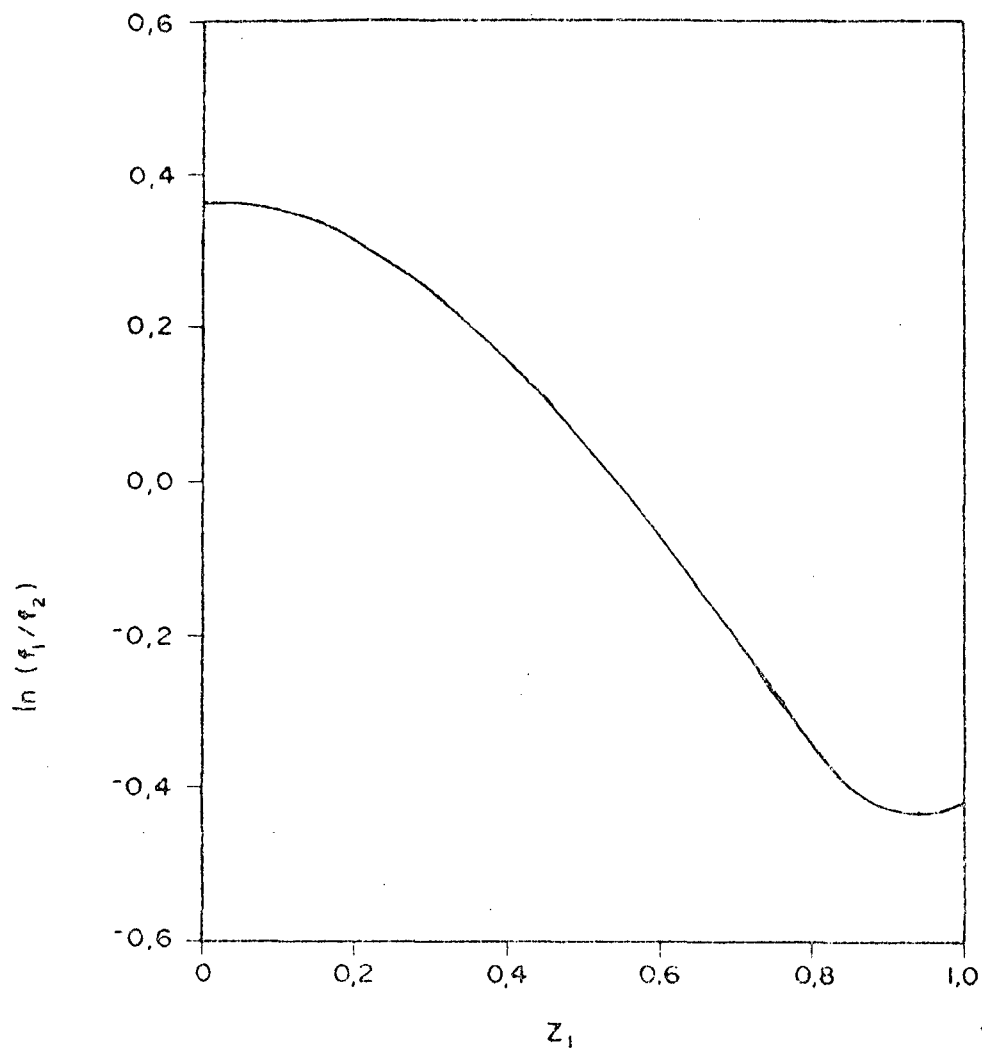


FIG. 19 - Variação de $\ln(f_1/f_2)$ em função da fração molar da água, no sistema binário água-metanol a 25°C (Dados tomados da Referência 48).

$$\ln \alpha^M = \ln \frac{a_1}{a_2} = \ln \frac{f_1}{f_2} + \ln \frac{Z_1}{Z_2} \quad (54)$$

pela definição de atividade.

Resta somente conhecer o valor de $d \ln k_2/dZ$, o qual pode ser calculado da tangente da curva de $\ln k_2$ vs. Z_1 .

Os parâmetros de ativação calculados conforme descrito acima para condições endostáticas estão resumidos na Tabela XV.

Em geral, pode-se observar que um aumento da fração molar de Metanol resulta num aumento da entalpia de ativação e um aumento de entropia de ativação, os quais resultam numa variação relativamente pequena da energia livre de ativação.

De especial significação é a variação de entropia de ativação. O alto valor de $\Delta S_{\alpha}^{\ddagger}$ em metanol e em misturas ricas em metanol nos indica que o estado de transição tem um menor grau de organização relativo ao estado inicial.

À nível molecular isto pode ser explicado em termos de uma maior deslocalização da carga no estado de transição, a qual resulta num decréscimo da solvatação e um aumento da desordem do sistema. Uma interpolação semelhante pode ser dada ao valor de ΔS^{\ddagger} para a reação realizada em etanol. O valor de ΔS^{\ddagger} em água é significativo desde o ponto de vista de análise dos esquemas mecanísticos. Análise do mecanismo E2 descrito na equação (50), sugere uma deslocalização de carga no estado de transição, resultando isto uma solvatação diminuída no estado de transição em comparação ao estado inicial; conseqüentemente, espera-se um valor de $\Delta S^{\ddagger} > 0$. Porém, no mecanismo E1cB (equa

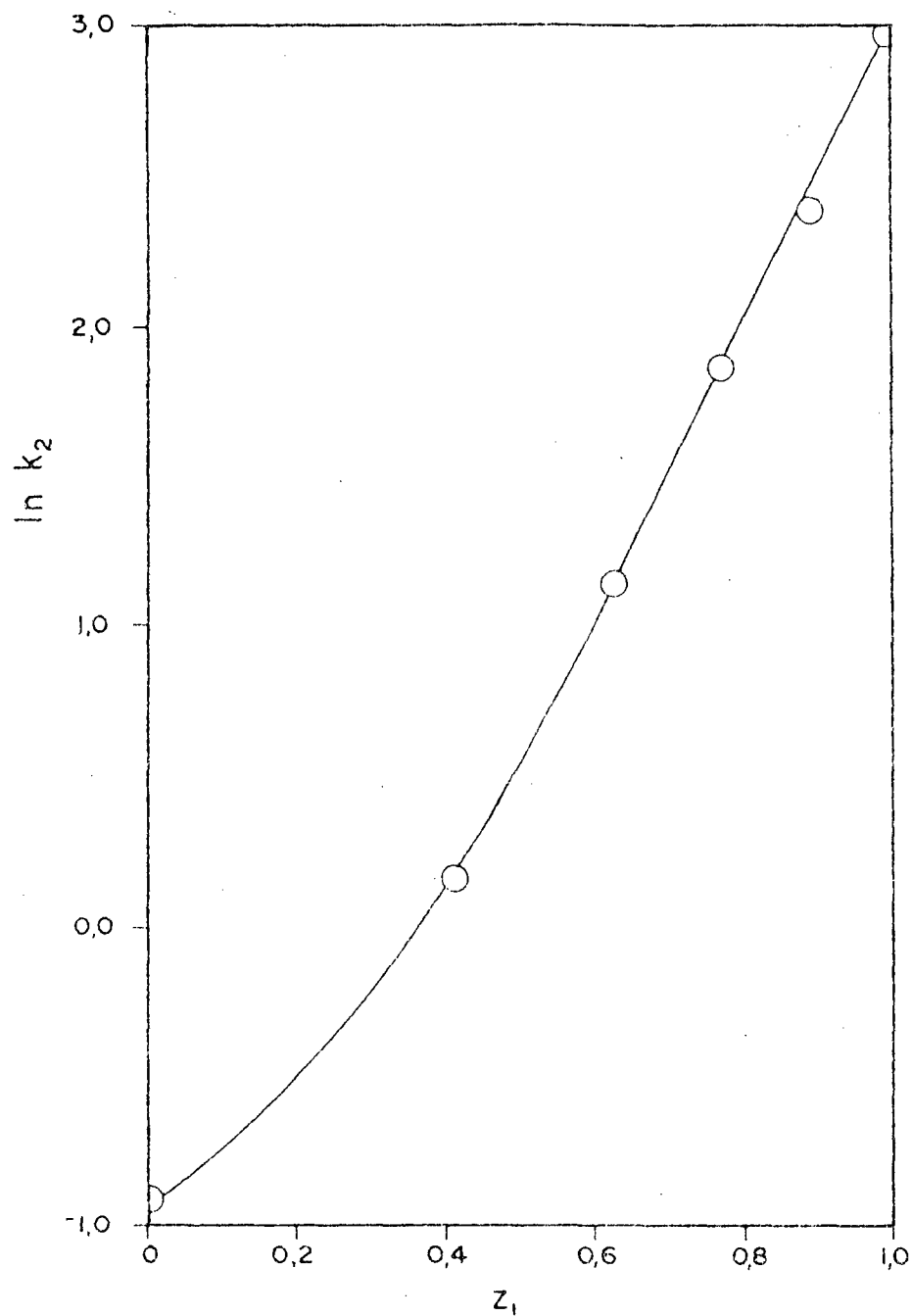


FIG. 20 - Variação do logarítmo natural da cons_{te} tante de velocidade de segunda ordem para a formação de 4,4'-diclorobenzeno, em função da fração molar da água em misturas binárias água-metanol a 25°C.

TABELA XV - Parâmetros de ativação corrigidos para condições endostáticas, no sistema água metanol.

SOLVENTES	$\Delta H_{\alpha}^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta G_{\alpha}^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S_{\alpha}^{\ddagger}$ (u.e.)
Água	13,8	16,3	- 8,2
20% v/v metanol-água	17,6	16,9	+ 2,5
40% v/v metanol-água	21,8	17,6	+ 14,1
60% v/v metanol-água	23,1	18,3	+ 15,9
80% v/v metanol-água	25,1	18,6	+ 21,7
Metanol	26,1	18,6	+ 25,1

ção 49) temos duas etapas a considerar. Na decomposição do alcóxido a situação é semelhante a aquela observada no mecanismo E2 e, conseqüentemente, ΔS^\ddagger deveria ser positivo. No entanto, para o mecanismo E1cB o ΔS^\ddagger é uma composição da variação de ΔS^0 para o pré-equilíbrio inicial e o ΔS^\ddagger da decomposição do ânion formado.

Assim o valor negativo observado para ΔS^\ddagger poderia ser explicado em termos de um valor negativo para ΔS^0 , o qual deve ser maior em valor absoluto que o aumento de entropia do sistema no passo de alcóxido a estado de transição. Ainda que este raciocínio é meramente especulativo e depende de uma avaliação quantitativa de ΔS^0 , ΔH^0 e ΔG^0 para o pré-equilíbrio, é a melhor alternativa encontrada.

Em verdade, um mecanismo do tipo E1cB parece ser razoável considerando que o dicofol possui um hidrogênio relativamente ácido, no qual uma etapa de pré-equilíbrio é favorecida.

A reação de halohidrinas, as quais possuem pKa's próximos de 12 - 12,5 ocorrem sempre via mecanismo E1cB.¹² Considerando que o pKa do dicofol deve ser na proximidade de 12 e que o CN^- é um melhor grupo de saída que o $^- \text{CCl}_3$, nos parece razoável supor que o mecanismo seja semelhante. A variação significativa no valor de ΔH^\ddagger nas misturas binárias poderia também ser uma resultante de uma contribuição de ΔH^0 .

Seria interessante talvez comparar nossos resultados com aqueles obtidos na decomposição oxidativa de Dicofol catalisada por micelas catiônicas do tipo CTABr. Como fosse sugerido por Nome, Schwingel e Ionescu,⁹ grande parte da vantagem catalítica do CTABr na decomposição do Dicofol consiste em concen

trar os reagentes na fase micelar. Comparando os valores de ΔH^\ddagger encontrados por eles ($\Delta H^\ddagger = 27,7$ cal/mol por 0,004 M CTABr e $\Delta H^\ddagger = 26,7$ kcal/mol para 0,1 M CTABr), com nossos resultados nas diferentes misturas binárias metanol-água e aproveitando o fato de que ΔH^\ddagger varia drasticamente com a composição do sistema, é possível utilizar a entalpia de ativação como um teste para determinar a natureza do micro-meio no qual a reação está acontecendo em micelas. Interpolação do ΔH^\ddagger em micelas em nossa curva de variação de ΔH^\ddagger em função da composição do sistema, sugere que o micro-meio no qual a reação está sendo desenvolvida em CTAB é semelhante a metanol. Assim, se não ocorresse uma significativa contribuição da concentração de reagentes na fase micelar, esperar-se-ia uma inibição efetiva da velocidade de reação, considerando que $k_2(\text{MeOH})$ é menor que $k_2(\text{H}_2\text{O})$.

CONCLUSÕES

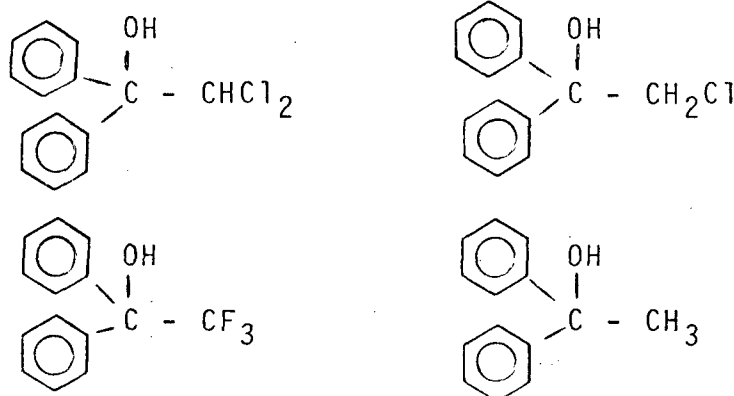
1. Os dados obtidos são indicativos que a reação ocorre via um mecanismo E1cB, semelhante ao caso de decomposição oxidativa de cianohidrinas.¹² Provavelmente a grande variação em entalpia e entropia de ativação é devida a dois efeitos diferentes, que são o efeito na constante de velocidade de decomposição do ânion formado. Isto significa que os parâmetros de ativação determinados são compostos de dois termos diferentes, ou seja,

$$\Delta H^{\ddagger}_{\text{exp.}} = \Delta H^{\circ} + \Delta H^{\ddagger}$$

2. A velocidade de reação não é muito sensível à mudança de solvente, porque o aumento em ΔH^{\ddagger} é balanceado por uma variação na entropia de ativação, sendo que a variação total em ΔG^{\ddagger} é menor que 3 kcal/mol, quando se compara água, metanol e etanol. A reação é bem menos sensível à mudança de solventes que a deshidrocloração de derivados do DDT¹² a qual ocorre via mecanismo E2. Ainda a reação do DDT é mais rápida em solventes orgânicos que em água, situação inversa àquela observada com o Dicofol.
3. Os parâmetros de ativação para a reação do Dicofol com base, em metanol, são bastantes semelhantes àqueles observados para a reação em micelas, usando CTABr. Isto poderia ser interpretado como sendo um indicativo de meios similares tanto micelas catiônicas como em metanol, ou como alternativa, a reação apresentando um estado de

transição de estrutura similar nos dois casos.

4. Talvez seria recomendável estudar a reação a altas concentrações de base usando o método de fluxo detido, para observar se ocorre uma curvatura no gráfico de k_{ψ} vs. $[\text{OH}^-]$ em valores de pH maior que o pKa do Dicofol. Isto implica em determinar o pKa do Dicofol, possivelmente através da síntese de algum dos compostos análogos menos reativos tais como



e usando relações lineares de energia livre para a determinação de pKa. Uma curvatura no gráfico de k_{ψ} vs. $[\text{OH}^-]$ seria uma prova segura de mecanismo E_{1cB} .

5. É importante salientar que a degradação do Dicofol para formar a DBP não requer de altas concentrações de base, nem de micelas, e portanto é muito provável que a formação da 4,4'-diclorobenzofenona como produto da decomposição oxidativa do Dicofol seja a rota principal para o seu aparecimento como metabólito do DDT.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 CAVERO, E.S.; GUERRA, M.S. e SILVEIRA, C.P.D. - "Manual de Inseticidas e Acaricidas: Aspectos Toxicológicos". Ed. Aimara Ltda., Pelotas, 1976.
- 2 DIEGO, J.S. - "Intoxicaciones Produzidas por Pesticidas". Ministério da Agricultura, Madrid, 1977.
- 3 ROSENTHAL, I.; FRISONE, G.J. & GUNTHER, F.A. - "Colorimetric Microdetermination of the Acaricide 4-4'-Dichloro-alpha-(trichloromethyl) benzydrol - (FW -293)". J. Agr. Food Chem., 5, 514 (1957).
- 4 GUENTHER, F.A. & BLINN, R.C. - Ultraviolet Spectrophotometric Microdetermination of the Acaricide 4-4'-Dichloro-alpha-(trichloromethyl) benzhydrol (FW - 293). J. Agr. Food Chem., 5, 517 (1957).
- 5 BERGMANN, E.D. & KALUSZYNER, A. - Di-(p-chlorofenyl) Methyl Carbinol and Related Compounds. J. Org. Chem., 23, 1306 (1958).
- 6 O'BRIEN, R.D. - Insecticides, Action and Metabolism. Academic Press, New York, 1969.
- 7 MENZEL, D.B.; SMITH, S.M.; MISKUS, R. & HOSKINS, N.M. - Metabolism of C¹⁴ - Labeled DDT in the Larvae, Pupal and Adults of Drosophila Melanogaster. J. Econ. Entonol., 54, 9 (1961).

- 8 KORTE, F. & KLEIN, W. - Some Problems of Environmental Chemistry. *Pharma Inter.*, 5, 1 (1971).
- 9 NOME, F.; SCHWINGEL, E.W. & IONESCU, L.G. - Micellar Effects on the Base - Catalyzed Oxidative Cleavage of a Carbon - Carbon Bond in 1,1-bis(p-chlorophenyl)-1,2,2-trichloro Ethanol. *J. Org. Chem.*, 45, 705 (1980).
- 10 LIBERLES, A. - Introduction to theoretical Organic Chemistry. Ed. The MacMillan Co., New York, 1968.
- 11 CASERIO, M. & ROBERTS, J.D. - Basic Principles of Organic Chemistry. 2nd Ed. W.A. Benjamin, Inc., Meulo Park, California, 1977.
- 12 SAUNDERS, W.H., Jr. & COCKERILL, A.F. - Mechanisms of Elimination Reactions. Wiley - Interscience, New York, 1973.
- 13 HANHART, W. & INGOLD, C.K. - Nature of the Alternatives effects in C Chains (XVIII). Mechanism of Exhaustive Methylation and its Relation to a Anomalous Hydrolyses. *J. Chem. Soc.*, 997 (1927).
- 14 DOSTROWSKY, I. & HUGHES, E.D. - The Role of Steric Hindrance. D. The Mechanism of Reaction of Neopentyl Bromide with Aqueous Ethyl Alcohol. *J. Chem. Soc.*, 166 (1946).
- 15 SAUNDERS, W.H., Jr. & PAINE, R.H. - Phenyl vs. Me Migration Aptitudes in Some Carbonium Ion Reactions of Neophyl Derivates. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 882 (1961).
- 16 BORDWELL, F.B.; KNIPE, A.C. & YEE, K.C. - Electrostatic Participation by Carboxylate Groups in the Hydrolysis of

- β -bromo and α,β -dibromo- β -aryl Propionates Ions. J. Am. Chem. Soc., 92, 5945 (1970).
- 17 RAPPoport, Z. & SHOhamy, E.J. - E₁cB Eliminations. V. Two Types of E₁cB Reaction in the Amine Catalyzed Elimination of Hydrogen Cyanide from 2,6-dimethyl-4-(1,1,2,2-tetra-cyanoethyl) Aniline in Chloroform. J. Chem. Soc., B, 2060 (1971).
- 18 DACK, M.R.J. - Solutions and Solubilities. Pt 2. IN: Techniques of Chemistry, New York, Wiley, 1976, vol. VIII.
- 19 PARKER, A.J. - The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. Quart. Rev. Chem. Soc., 16, 163 (1962).
- 20 BELL, R.P. - Acid-Base Catalysis. Oxford, University Press, 1941.
- 21 RIDDICK, J.A. & BUNGER, W.B. - Organic Solvents, 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, London, Sidney, Toronto, 1970.
- 22 BRONSTED, J.N. - The Theory of Acid-Base Reactions. Chem. Ber., 61, 2048 (1928).
- 23 PIMENTEL, G.C. & McCLELLAN, A.L. - The Hydrogen Bond. Freeman. San Francisco, 1960.
- 24 KOSOWER, E.M. - An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, London, 1968.
- 25 GRUNWALD, E. & WINSTEIN, S. - The Correlation of Solvoly-

- ses Rates. J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
- 26 KOSOWER, E.E. - The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity - Z - Values. J. Am. Chem. Soc., 80, 3253 (1958).
- 27 DIMROTH, K.; REICHARDT, C.; SIEPMANN, T. & BOHLMANN, F. - Pyridinium N-phenolbetaines and their use for Characterization of the Polarity of Solvents. Justus Liebigs, Ann. Chem., 661, 1 (1963).
- 28 BROWNSTEIN, S. - Effect of Solvents on Equilibrium Spectra and Reactions Rates. Can. J. Chem., 38, 1590 (1960).
- 29 TAFT, R.W. & KAMLET, M.J. - The Solvatochromic Comparison Method. 2. The α -Scale of Solvent Hydrogen - Bond Donor (HBD) Acidities. J. Am. Chem. Soc., 98, 2886 (1976).
- 30 HILDEBRAND, J.H. & SCOTT, F.F. - Regular Solutions. Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- 31 HERBRANDSON, H.H. & NEUFESD, F. Jr. - Organic Reactions and Criterion Energy Density of Solvent. Solubility Parameters, as a Solvent Parameter. J. Org. Chem., 31, 1140 (1966).
- 32 HANSEN, C.M. - The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Dan. Techn. Press, Copenhagen, 1967.
- 33 KAMLET, M.J.; HALL, N.H.; BOYKIN, J. & TAFT, R.N. - Linear Solvation Energy Relationships. 6. Additions to and Correlation with the Π^* Scale of Solvent Polarities.

- J. Org. Chem., 44, 2599 (1979).
- 34 KAMLET, M.J.; ABBOUD, J.L. & TAFT, R.W. - The Solvatochromic Comparison Method. 6. The Π^* Scale of Solvent Polarities. J. Am. Chem. Soc., 99, 6027 (1977).
- 35 KOPPEL, I.A. & PALM, V.A. - Advances in Linear Free Energy Relationships. Chapman, N.B. and Shorter, J. - Ed. Plenum Press, London, 1972. Chapter 5.
- 36 KAMLET, M.J.; HONES, M.E.; TAFT, R.W. & ABBOUD, J.L. - Linear Solvation Energy Relationships. Part 2. Correlations of Electronic Spectra and Data for Aniline Indicators with Solvent Π^* and β values. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 342 (1979).
- 37 KAMLET, M.J. & TAFT, R.W. - Linear Solvation Energy Relationships. Part 3. Some Reinterpretations of Solvents Effects based on Correlations with Solvent Π^* and α values. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 349 (1979).
- 38 HUGHES, E.D. & INGOLD, C.K. - Discussion of Constitutional and Solvents Effects on the Mechanism, Kinetics, Velocity and Orientation of Substitution. J. Chem. Soc., 244 (1935).
- 39 INGOLD, C.K. - Structure and Mechanism in Organic Chemistry. 2nd Ed., Cornell, U.P. Ithaca, 1953.
- 40 PEARSON, R.G. - Influence of the Solvent on Rates of Ionization Entropies and Heats of Activation. J. Chem. Phys., 20, 1478 (1952).

- 41 PICKLES, N.J.T. & HINSHELWOOD, C.N. - The Influence of Solvents on Reaction Velocity. The Interaction of Pyridine and Methyl Iodide and Benzoylation of m-Nitroaniline. J. Chem. Soc., 1353 (1936).
- 42 BELL, R.P. - The Role of the Solvent in Reaction Kinetics. Ann. Roy. Soc., 36, 82 (1939).
- 43 PALIT, S.R. - Electronic Interpretation of Organic Chemistry. I: The Role of Solvent in Determining Reaction. J. Org. Chem., 12, 752 (1947).
- 44 KORBLUM, N. et. alii. - Chemistry of Ambient Anions. V. Solvation as a Factor in Alkylation of Ambient Anions. The Importance of the Hydrogen Bonding Capacity of the Solvent. J. Am. Chem. Soc., 83, 1141 (1963).
- 45 SCHWINGELL, E.W. - Catálise Micelar da Reação de Decomposição Oxidativa do Dicofol em Meio Alcalino. Florianópolis, 1979 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).
- 46 AKERLOF, G. - Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures. J. Am. Chem. Soc., 54, 4125 (1932).
- 47 HANDBOOK of Chemistry and Physics, 53 ed., Ohio, Chemical Rubber, 1972, D - 105-109.
- 48 GRUNWALD, E. & EFFIO, A. - Solution Thermodynamics in Non-ideal Mixed Solvents under Endostatic Conditions. J. Am. Chem. Soc., 96, 423 (1974).