

EFEITO ISOTÓPICO NA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DE 2,2,2-TRICLORO-1-ARILETANONAS.

Dilma O.M. Marconi, César Zucco, Aloísio^{S.} Tanaka, Faruk Nome (Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, SC).

The isotopic effect in the hydration reactions of 2,2,2-trichloro-1-arylethanones was studied and the values of the equilibrium constants and rate constants for hydration and dehydration were determined in the presence of H₂O/D₂O mixtures in tetrahydrofurane (THF) and in the presence of THF/H₂O mixtures.

The experimental data were analyzed using the proton inventory technique and a transition state consistent with the experimental data is proposed.

INTRODUÇÃO

As reações de compostos carbonílicos com nucleófilos geralmente procedem através de adutos tetraédricos que podem ser os produtos finais da reação ou simplesmente intermediários da reação total¹.

A adição de água ao grupo carbonílico (eq.1) de alde



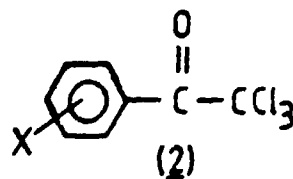
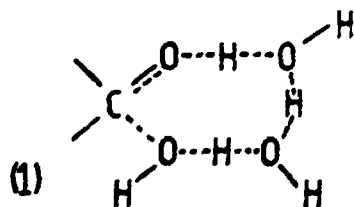
ído e cetona para formar o hidrato é o caso mais simples de adição nucleofílica a compostos carbonílicos e tem sido objeto de estudos por inúmeros pesquisadores². As constantes de equilíbrio para a hidratação de aldeídos aromáticos e cetonas são geralmente menores que a unidade, enquanto que os aldeídos alifáticos são apreciavelmente hidratados em solução^{1a}.

Questões mecanísticas sobre o equilíbrio de hidratação-desidratação estão centradas na relação ácido-base e na precisão da seqüência dos eventos da adição ou elimi-

nação da molécula de água. Na elucidação do mecanismo os estudos foram baseados primariamente na cinética de hidratação de aldeídos: as velocidades da reação foram medidas em ambas as direções por métodos espectroscópicos,³ por trocas de isótopos⁴, por calor de reação⁵ e também por "aprisionamento" do aldeído liberado⁶.

As investigações acima mostraram que a hidratação reversível de compostos carbonílicos apresenta catálise ácido-básica geral. Bell⁷ sugere uma seqüência razoável de etapas para o mecanismo de catálise, onde conclui-se que a transferência de próton na etapa-determinante é concertada com a formação e quebra da ligação carbono-oxigênio.

A hidratação-desidratação da 1,3-dicloroacetona foi estudada por Bell e Colaboradores⁸ em solução aquosa de dioxano e acetonitrila. Embora seja difícil obter-se o número de moléculas de água envolvidas no estado de transição (E.T.), os autores encontraram que a ordem cinética da reação em relação à água é aproximadamente 3 e 2 para a hidratação e desidratação respectivamente. Apoiados nos resultados em outros obtidos a partir dos efeitos isotópicos do hidrogênio⁹ e entropias de ativação¹⁰, Bell e Colaboradores postularam um E.T. cíclico (1) para a hidratação e desidratação da 1,3-dicloroacetona.



No presente trabalho estuda-se a hidratação-desidratação de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas (2) em THF/H₂O e THF/H₂O-D₂O com a finalidade de se obter informações a respeito do número de prótons envolvidos no E.T.

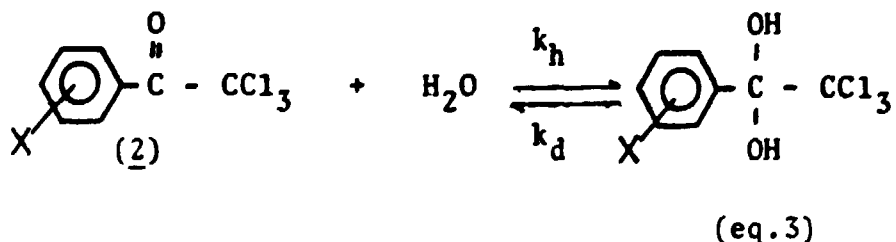
PARTE EXPERIMENTAL

A preparação e purificação das 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas (2) foi descrita anteriormente¹¹, sendo que sua caracterização foi procedida por cromatografia gasosa, IV e RMN. Doravante os compostos (2) serão abreviados por TCA (X=H), p-Cl-TCA (X=p-Cl), p-Br-TCA (X=p-Br), p-Me-TCA (X=p-Me), p-MeO-TCA (X=p-MeO) e m-NO₂-TCA (X=m-NO₂).

A cinética de hidratação-desidratação de (2) foi acompanhada espectrofotometricamente (Shimadzu UV-210-A) a 25,0[±]0,1 °C pelo desaparecimento das bandas de absorção características da carbonila conjugada, em comprimentos de onda característicos para cada composto (λ_{max} da banda $\Pi - \Pi^*$). As reações são de primeira ordem relativamente à cetona e os valores das constantes observadas (k_{obs}) foram calculados a partir dos gráficos $\ln(A_t - A_\infty)$ vs. tempo de reação. Esses gráficos são perfeitamente lineares para, no mínimo, 85-90% da reação. A reversibilidade do processo em estudo (eq.1) foi comprovada por cromatografia gasosa e camada fina, seguindo-se a hidratação a tempo infinito e analisando-se o produto da reação. Encontrou-se sempre somente a cetona original.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de hidratação-desidratação de (2) é representada pela eq.3.



Para se descrever quantitativamente o processo são

necessários os valores das constantes observada (k_{obs}) e equilíbrio (K_h) definidas pelas eq.3 e 4, respectivamente.

$$k_{obs} = k_h + k_d \quad (\text{eq.3}), \text{ onde}$$

k_h = cte. de veloc. de 1.ª ordem para a hidratação e

k_d = cte. de veloc. de 1.ª ordem para a desidratação.

$$K_h = k_h/k_d = [\text{Hidrato}] / [\text{Cetona}] \quad (\text{eq.4})$$

Pela combinação das eq.3 e 4 obtém-se os valores de k_h e k_d , uma vez que k_{obs} e K_h são determinadas experimentalmente (Figuras 1 e 2).

As constantes de equilíbrio (K_h) são determinadas experimentalmente (e individualmente) para todas as reações em cada mistura de THF/H₂O ou THF/H₂O-D₂O através da eq.5.

$$K_h = \frac{a_M(\text{cetona}) - a_M(\text{equilíbrio})}{a_M(\text{equilíbrio}) - a_M(\text{hidrato})} = \frac{[\text{Hidrato}]}{[\text{Cetona}]} \quad (\text{eq.5})$$

onde:

$a_M(\text{cetona})$ = absortividade molar da cetona não hidratada

$a_M(\text{equilíbrio})$ = absortividade molar da mistura em equilíbrio

$a_M(\text{hidrato})$ = absortividade molar do hidrato

Para efeitos de cálculo de K_h , $a_M(\text{hidrato})$ das diversas cetonas estudadas foi considerada como sendo igual ao carbinol análogo do hidrato correspondente nas mesmas condições, dado a impossibilidade de se obter o hidrato puro.

Tendo-se os valores de k_h e k_d pode-se estimar a ordem da reação em relação à água para a hidratação e desidratação de (2). A Figura (2) mostra que o gráfico de $\log k_h$ vs. $\log [H_2O]$ para os compostos p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA é linear, enquanto que para p-Br-TCA e p-Me-TCA há

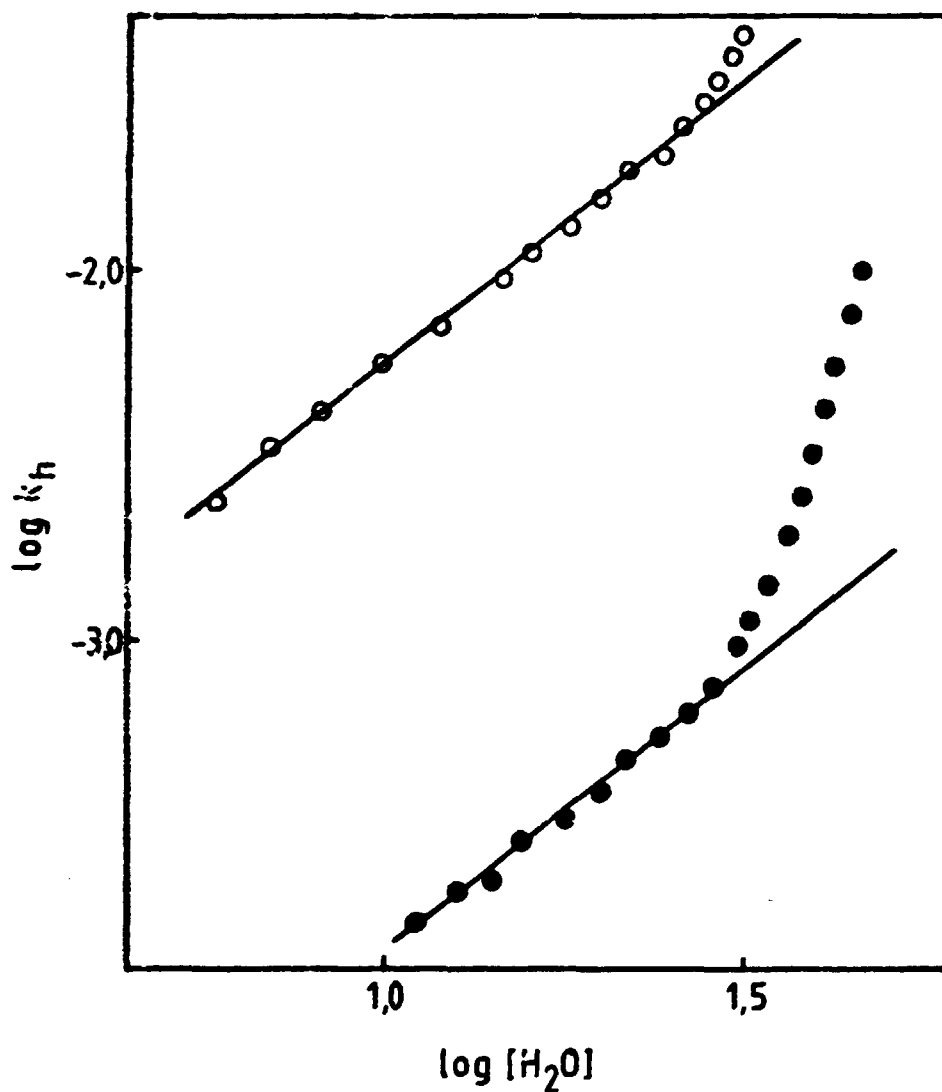


Figura 1. Determinação da ordem da reação hidratação da p-Br-TCA (○) e p-MeO-TCA (●) em relação à água em misturas de THF/H₂O, a 25 °C.

um desvio da linearidade (Figura 1), quando a [H₂O] atinge valores próximos a 30 M. O coeficiente angular dos gráficos, considerando-se apenas a parte retilínea, varia entre 1,6 e 1,9 para os compostos estudados, mostrando que a ordem da reação é de aproximadamente 2 para a hidratação.

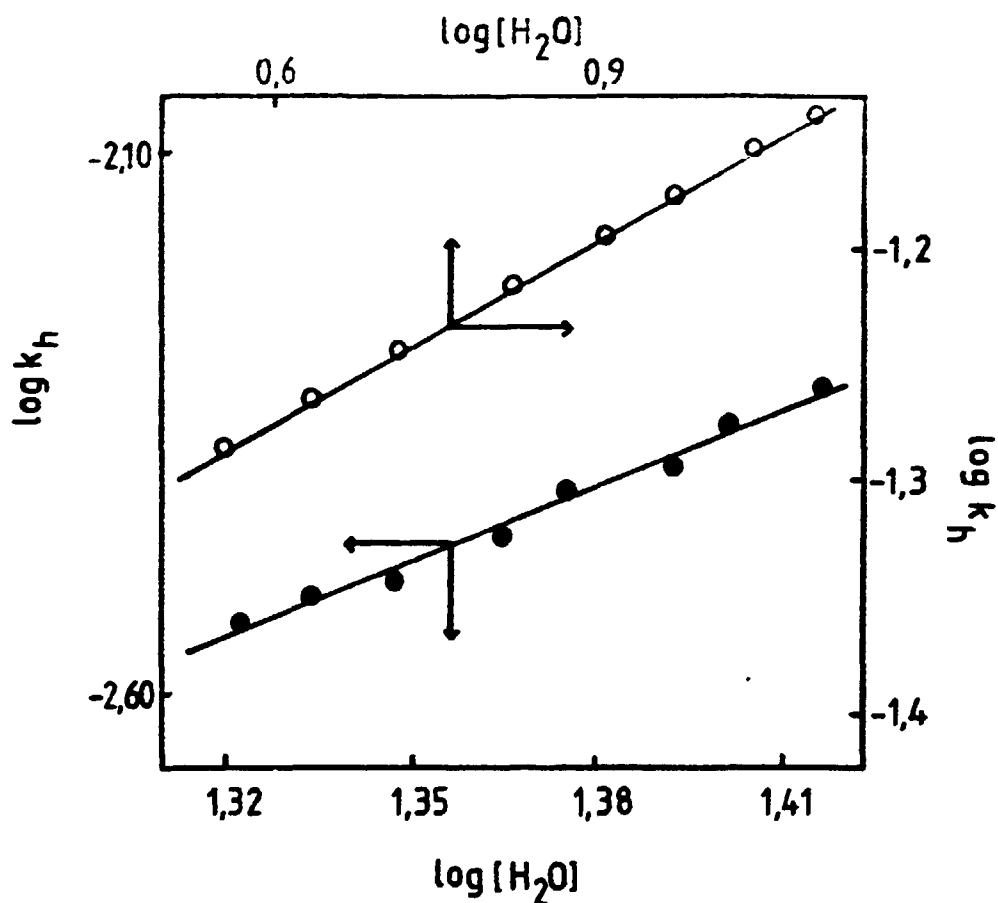


Figura 2. Determinação da ordem da reação de hidratação da $m\text{-NO}_2\text{-TCA}$ (○) e $p\text{-Cl-TCA}$ (●) em relação à água em misturas de THF/ H_2O , a 25 °C.

O desvio da linearidade não é observado para $p\text{-Cl-TCA}$ e $m\text{-NO}_2\text{-TCA}$ uma vez que a reação é muito rápida a concentrações de água aproximadamente 30 M para ser acompanhada por espectrofotometria convencional.

Na realidade é duvidosa qualquer conclusão tirada dos gráficos de $\log k_h$ vs. $\log [H_2O]$, pois que, ao menos para $p\text{-MeO-TCA}$ e $p\text{-Br-TCA}$, observa-se que a ordem da reação em relação à água está variando quando a $[H_2O]$ em THF for maior que 30 M. Tal fenômeno pode ser devido a inúmeros fatores, tais como: i) uma variação na estrutura do solvente; ii) efeitos de solvatação específica; iii) mu-

dança dos coeficientes de atividade e outros¹².

O estudo do efeito isotópico do solvente da reação de hidratação-desidratação de (2) foi efetuado a diferentes frações molares de água deuterada em misturas THF/H₂O - D₂O. O tratamento cinético foi semelhante ao descrito anteriormente para a cinética em THF/H₂O. A Técnica do Inventário de Prótons foi usada para a análise dos Efeitos Isotópicos¹³.

As Tabelas 1 e 2 contêm os valores das constantes de hidratação e equilíbrio para a p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA a diferentes frações molares de D₂O. Nos dois casos a reação de hidratação mostra efeito isotópico normal e próximo (ver tabelas) do valor encontrado por Bell e Colaboradores^{8,9} (2,70) para a hidratação da 1,3-dicloroacetona.

Os gráficos de k_h^n (constante de velocidade de hidratação a uma dada fração molar de D₂O) vs. n_{D_2O} (fração molar de D₂O na mistura) não são lineares e k_h^n diminui com o aumento de n_{D_2O} . A não linearidade desses gráficos indica que mais de um próton está envolvido no E.T. . As Figuras 3 e 4 mostram os valores de k_h^n para p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA em função de n_{D_2O} , onde também foi incluída a dependência teórica esperada para o aumento de n_{D_2O} , usando-se a equação de Gross-Butler¹³ (eq.6). Considerando-se que o fator de fracionamento para os reagentes é i

$$k_h^n = k_o \prod_i^v (1 - n + n \phi_i^T) / \prod_i^v (1 - n + n \phi_j^R) \quad (\text{eq.6})$$

igual a 1, os valores teóricos de k_h^n foram calculados pela equação em sua forma simplificada (eq.7) e os valores

$$k_h^n = k_h^o \prod_{i=1}^{i=s} (1 - n + n \phi_i^T) \quad (\text{eq.7})$$

k_h^o = cte. de veloc. de hidratação a $n = 0$

ϕ_i^T = fator de fracionamento para o E.T.

s = número de prótons

Tabela 1. Constantes observadas (k_{obs}), de equilíbrio (K_h) e de hidratação (k_h^n) para a reação de hidratação da p-Cl-TCA em misturas^a de THF/ H₂O-D₂O, a 25 °C.

n_{D_2O}	$k_{obs}, s^{-1} \times 10^2$	K_h	$k_h^n, s^{-1} \times 10^2$
0,0	3,43	5,40	2,89
0,098	3,08	5,20	2,58
0,198	2,63	5,11	2,36
0,298	2,57	5,08	2,14
0,398	2,34	5,13	1,95
0,498	2,06	5,19	1,73
0,598	1,82	5,40	1,54
0,698	1,66	5,60	1,41
0,799	1,45	5,67	1,23
0,899	1,28	6,00	1,10
0,997	1,06	6,55	0,89

^a THF:H₂O = 1:1 V/V - $k^H/k^D = 3,25$

Tabela 2. Constantes observadas (k_{obs}) e de hidratação^a (k_h^n) para a reação de hidratação da m-NO₂-TCA em misturas^b de THF/H₂O-D₂O, a 25 °C.

n_{D_2O}	$k_{obs}, s^{-1} \times 10^2$	$k_h^n, s^{-1} \times 10^2$
0,0	4,73	4,67
0,098	4,33	4,27
0,198	3,97	3,91
0,298	3,66	3,61
0,398	3,39	3,34
0,498	3,09	3,04
0,598	2,80	2,75
0,698	2,47	2,43
0,799	2,21	2,17
0,899	2,04	2,01
0,997	1,79	1,76

a Para o cálculo de k_h^n foi usado o valor de 67 para K_h (ver ref. 11a).

b THF:H₂O = 9:1 V/V
 $k^H/k^D = 2,65$

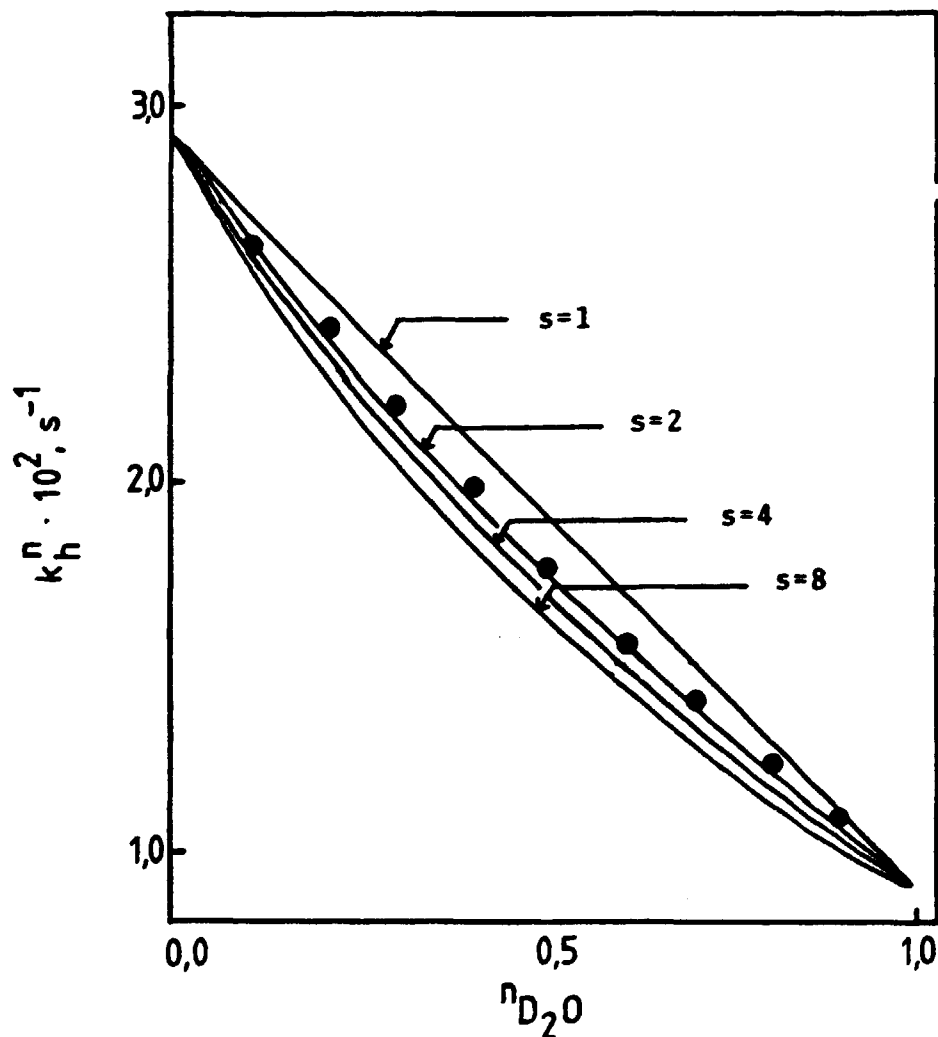


Figura 3. Variação das constantes de velocidade de hidratação da p-Cl-TCA em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas cor respondem às curvas teóricas segundo a eq. 7 para diferentes s e (●) são os valores experimentais.

de ϕ_i^T foram obtidos a partir da eq.8 .

$$\frac{k_h^D}{k_h^H} = \prod_{i=1}^{i=s} \phi_i^T \quad (\text{eq.8})$$

onde:

k_h^D = cte. de veloc. de hidratação em D_2O

k_h^H = cte. de veloc. de hidratação em H_2O

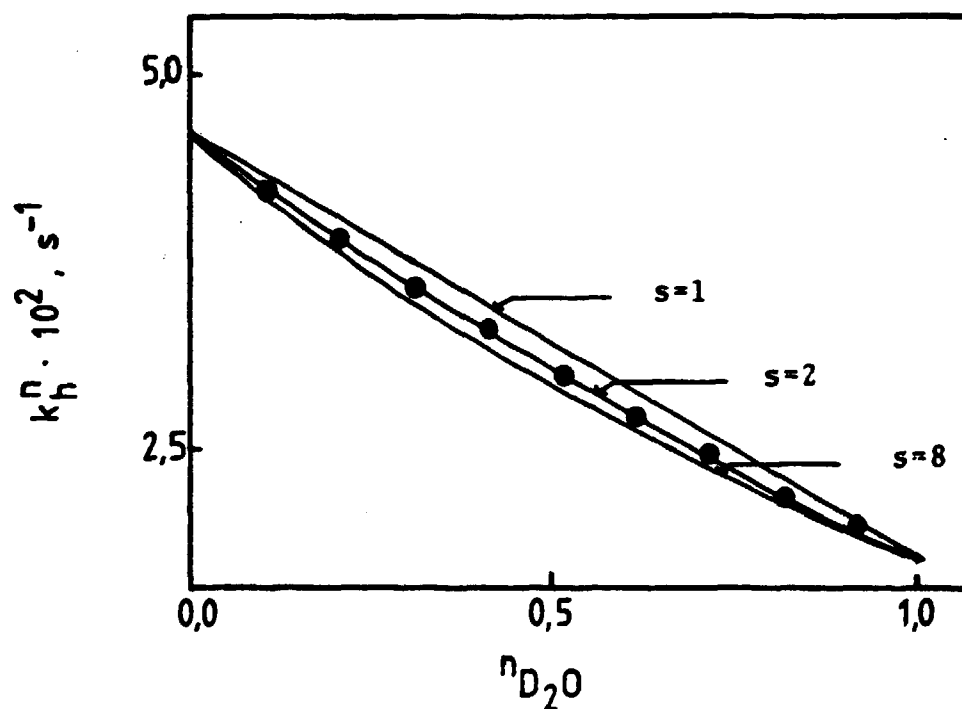


Figura 4. Variação das constantes de velocidade de hidratação da $m\text{-NO}_2\text{-TCA}$ em função da fração molar de D_2O . As diferentes linhas correspondem às curvas teóricas segundo a eq.7 para diferentes s e (●) são os valores experimentais.

Tanto para $p\text{-Cl-TCA}$ quanto para $m\text{-NO}_2\text{-TCA}$ os resultados mostrados nas Fig. 3 e 4 sugerem que 2 prótons estão sendo transferidos no E.T.. Um teste adequado para a verificação deste fato baseia-se na equação 9, ou seja,

$$(k_h^n / k_h^o)^{1/2} = 1 + (\phi_i^T - 1) n_{D_2O} \quad (\text{eq.9})$$

graficando $(k_h^n / k_h^o)^{1/2}$ vs. n_{D_2O} deve ser obtida uma relação linear na qual o coeficiente angular deve ser igual a $(\phi_i^T - 1)$. Como pode ser visto na Figura 5, os da -

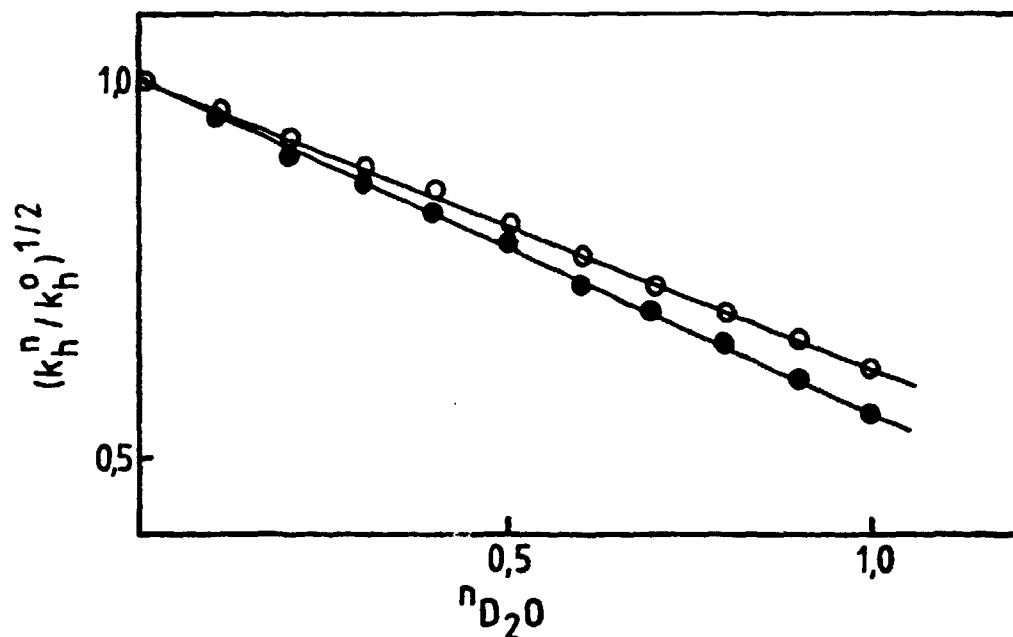
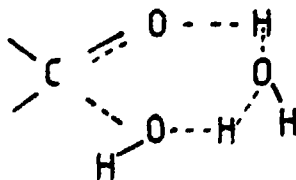


Figura 5. Teste da linearidade para dois prótons para a reação de hidratação de p-Cl-TCA (●) e m-NO₂-TCA (○).

dos experimentais confirmam que 2 prótons são transferidos no E.T.. O valor de ϕ_i^T , calculado a partir do coeficiente angular, está de acordo com aquele obtido a partir da equação 9.

Um estado de transição consistente com os dados experimentais está representado abaixo, sendo este estado vã



lido para reações de p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA em frações molares de H₂O e D₂O correspondentes a concentrações menores que 30 M e está de acordo com a participação de 2 moléculas de H₂O na reação de hidratação.

Estamos atualmente obtendo resultados detalhados sobre as outras cetonas descritas e em diferentes concentrações de água para testar a generalidade do mecanismo proposto.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao CNPq, FINEP e CAPES pelo auxílio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas:

- 1) a) Lowry, T.H. e Richardson, K.S. "Mechanism and Theory in Organic Chemistry". N.Y., Harper & Row, 1976, cap.8.
b) Ritchie, C.D. J.Am.Chem.Soc., 106, 7187, 1984.
- 2) Bell, R.P. The Reversible Hydration of Carbonyl compounds. In: Gold, V., Advances in physical organic chemistry, London, Academic Press, 1966, v.4, p. 1-29.
- 3) a) Greenzaid, P. e Samuel, D. J.Am.Chem.Soc., 89, 756, 1967.
b) Ahrens, M.-L. e Strehlow, H. Disc.Faraday Soc. 39, 112, 1965.
c) Bell, R.P. e Jensen, M.B. Proc. Roy.Soc., A261, 38, 1961.
- 4) Cohn, M. e Urey, H.C. J.Am.Chem.Soc., 60, 679, 1938.
- 5) Bell, R.P., Rand, M.H. e Wyne-Jones, K.M.A. Trans.Faraday Soc., 52, 1093, 1956.
- 6) Bell, R.P. e Evans, P.G. Proc. Roy.Soc., A291, 297, 1966.
- 7) Bell, R.P. "Proton in Chemistry". London, Chapman and Hall, 1973, 2a.ed.
- 8) Bell, R.P., Millington, J.F. e Pink, J.M. Proc.Roy.Soc. A, 303, 1, 1968.
- 9) Bell, R.P. e Critchlow, J.E. Proc.Roy.Soc., A, 325, 35, 1971.
- 10) Bell, R.P. e Sørensen, P.E. J.Chem.Soc.,Perk.Trans., 2, 1740, 1972.
- 11) a) Silva, M. Baldez da. Hidratação da 2,2,2-Tricloro-1-feniletanona e Derivados. (Tese de Mestrado em Ciências. UFSC); Florianópolis, 1983.
b) Tanaka, A.S. Reações da 2,2,2-Tricloro-1-feniletanona e Derivados. Efeito isotópico e degradação alcalina. (Tese de Mestrado em Ciências. UFSC); Florianópolis, 1983.

- 12) Blandamer, M.J. Kinetics of Organic Reactions in Water and Aqueous Mixtures. In: Gold, V. e Bethell, D. Ed., Advances in Physical Organic Chemistry, 1977, v.14, p.203-352.
- 13) Schowen, Katharine B.J. Solvent Hydrogen Isotope Effects. In: Gandour, R.D. e Schowen, R.L., Transition States of Biochemical Processes, N.J., Plenum Press, 1978, cap.6.