

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

DECOMPOSIÇÃO BÁSICA DE 1-ARIL-2,2,2-TRICLOROETANOIS

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarin
a para a obtenção do Grau de "Mestre em Ciências"

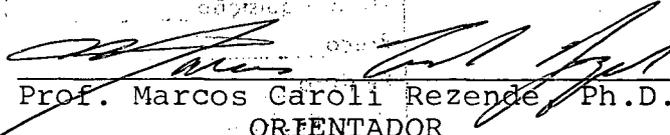
HILVÂNIA MARIA SILVA E LINS

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
DEZEMBRO-1983

DECOMPOSIÇÃO BÁSICA DE
1-ARIL-2,2,2-TRICLOROETANOIS

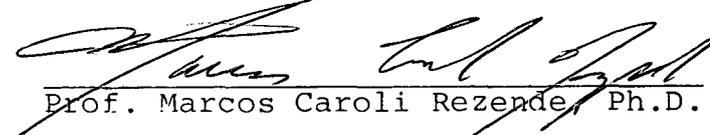
HILVÂNIA MARIA SILVA E LINS

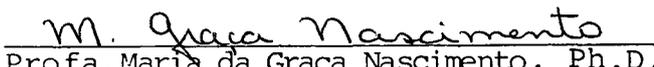
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTA
DOR E MEMBROS DA BANDA EXAMINADORA.

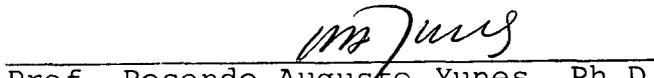

Prof. Marcos Caroli Rezende, Ph.D.
ORIENTADOR


Prof. Luiz Taylor Siedler, Ph.D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Marcos Caroli Rezende, Ph.D.


Profa. Maria da Graça Nascimento, Ph.D.


Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao professor Marcos Caroli pelo apoio e orientação durante toda a realização desse trabalho.

Ao professor Faruk Nome pelo grande auxílio durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Rosendo e todos os professores do curso de Pós-Graduação pela amizade e auxílio nesse período.

À nossa secretária Graça, Dona Leonete e Jadir, pela amizade e colaboração durante todo esse período.

À professora Maria da Graça pela sua dedicação e apoio.

A todos os amigos e colegas do Departamento de Química e Pós-Graduação em Físico-Química e em especial ao grupo do Q-9.

A CAPES, CNPq e Universidade Federal de Santa Catarina pelo auxílio financeiro.

Ao Gouvêa e à Dona Ivone

S U M Á R I O

	<u>PAG.</u>
<u>C A P Í T U L O I</u>	
INTRODUÇÃO	
1.1 - Objetivos.....	01
1.2 - Ação Herbicida e/ou Pesticida.....	02
1.3 - Reações com Nucleófilos.....	04
1.4 - Mecanismo E_1CB (Eliminação Unimolecular de Base Conjugada).....	06
1.4.1 - Mecanismo $(E_1CB)_I$ ("I" por irreversível).....	06
1.4.2 - Mecanismo $(E_1CB)_R$ ("R" por reversível-anion reversível).....	07
1.5 - Equação de Hammett.....	08
	07
 <u>C A P Í T U L O I I</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Materiais e Métodos.....	10
2.1.1 - Síntese do composto 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol.....	14
2.1.2 - Síntese do composto 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	15
2.1.3 - Síntese do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	19
2.1.4 - Síntese do composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	19
2.1.5 - Síntese do composto 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	22
2.1.6 - Síntese do composto 1-(p-N,N-dimetilamino)-2,2,2-tricloroetanol).....	24
2.2 - Estudo Cinético.....	11

<u>C A P Í T U L O</u>	<u>I I I</u>	<u>PAG.</u>
RESULTADOS E DISCUSSÃO		26
3.1 - Relação entre as Constantes Cinéticas.....		34
3.2 - Correlação de Hammett.....		44
<u>C A P Í T U L O</u>	<u>I V</u>	
CONCLUSÕES.....		50
BIBLIOGRAFIA.....		51

I N D I C E D E T A B E L A S

	<u>PAG.</u>
TABELA I - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para reação do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.....	27
TABELA II - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para reação do 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.....	28
TABELA III - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.....	29
TABELA IV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.....	30
TABELA V - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.....	31
TABELA VI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-N,N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.....	32

TABELA VII - Constantes limites k_2 de pré-equilíbrio, K , e valores de pK_a correspondentes aos etanóis (1) estudados, a 25°C.	36
TABELA VIII - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.....	37
TABELA IX - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.....	38
TABELA X - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.....	39
TABELA XI - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.....	40
TABELA XII - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.....	41
TABELA XIII - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-N,N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.....	42

TABELA XIV - Correlação entre os valores das constantes limites k_2 e os parâmetros (σ) na equação de Hammett.....	45
TABELA XV - Correlação entre a acidez dos etanóis (1) e os parâmetros (σ) na equação de Hammett....	46

I N D I C E D E F I G U R A S

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Formação de benzaldeído a partir do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol ($2,38 \times 10^{-4}$ M) em solução de NaOH 0,2 M. Curva 1 em tempo zero , 2 após 20 minutos e 3 após 4 horas.....	12
FIGURA 2 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na decomposição em solução aquosa de base do 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol, a 25°C em NaOH 0,2 M.....	13
FIGURA 3 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em KBr...	16
FIGURA 4 - Espectro de absorção no UV em etanol do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol.....	17
FIGURA 5 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl ₃) do composto 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol.....	18
FIGURA 6 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl ₃) do composto 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	20
FIGURA 7 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl ₃) do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	21
FIGURA 8 - Espectro de ressonância nuclear magnética	

	(CDCl ₃) do composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	23
FIGURA 9	- Espectro de ressonância nuclear magnética (CF ₃ COOH) do composto cloridrato de 1-(p-N,N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloroetanol.....	25
FIGURA 10	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para as reações dos etanóis(1)	33
FIGURA 11	- Determinação da energia de ativação para a reação de decomposição do 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (0,2 M) em solução aquosa de base, a 25, 29, 35 e 40°C.....	43
FIGURA 12	- Correlação de Hammett para as constantes limites (k ₂).....	47
FIGURA 13	- Correlação de Hammett para os pKa's do etanóis (1).....	48

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

- IV - Infravermelho
RMN - Ressonância magnética nuclear
s - Sinal singlete (RMN)
d - Sinal duplete (RMN)
m - Sinal multiplete (RMN)
UV - Ultra-violeta
Hz - Hertz

R E S U M O

As reações de decomposição básica dos 1-aril-2,2,2-tri-cloroetanóis em meio aquoso foram estudadas em função da concentração de hidróxido e da temperatura.

A velocidade de formação dos benzaldeídos a partir dos etanóis correspondentes mostrou um aumento até alcançar um patamar a altas concentrações de hidróxido. Os parâmetros de ativação para a decomposição dos etanóis foram determinados a partir de corridas cinéticas efetuadas a 25, 30, 35 e 40°C.

O comportamento cinético é compatível com um mecanismo E_1CB .

Foram determinadas as constantes K e k_2 de pré-equilíbrio e constante limite da velocidade no patamar respectivamente para todos os etanóis.

Os valores dos pK_a 's dos etanóis foram comparados com valores para análogos 1-aril-2,2,2-trifluoretanóis e 1,1-diaril-2,2,2-tricloroetanóis.

A B S T R A C T

The basic decomposition of 1-aryl-2,2,2-trichloroethanols in water was studied at various hydroxide concentrations and different temperatures.

The rate of formation of the benzaldehydes from the corresponding ethanols increases with the hydroxide concentration, reaching a limit value at high concentrations of base. The activation parameters for the decomposition of the ethanols were determined from kinetic runs at 25, 30, 35 and 40°C.

The kinetic behaviour is compatible with a E_1cB .

The pre-equilibrium constants, K and the limit rate constants k_2 , were estimated for all compounds studied.

A comparison is made of the pK_a 's values obtained for the ethanols studied and pK_a values for the analogous 1-aryl-2,2,2-trifluoroethanols and 1,1-diaryl-2,2,2-trichloroethanols.

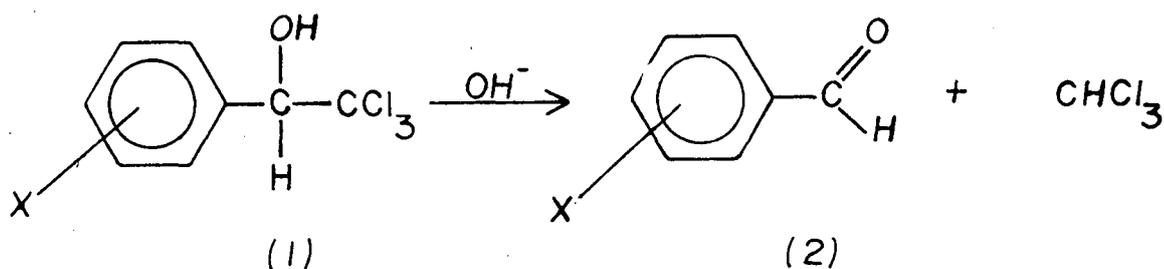
C A P I T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

1.1 - OBJETIVOS

O trabalho proposto vem dar continuidade aos estudos realizados na área de pesticidas e herbicidas neste departamento.

Especificamente estudou-se a degradação em meio básico aquoso de vários 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis(1), os quais se decompõem formando os benzaldeídos correspondentes (2).



X = H(a); m-NO₂ (b); p-CH₃ (c); p-CH₃O (d); p-Cl (e); p-N(CH₃)₂ (f)

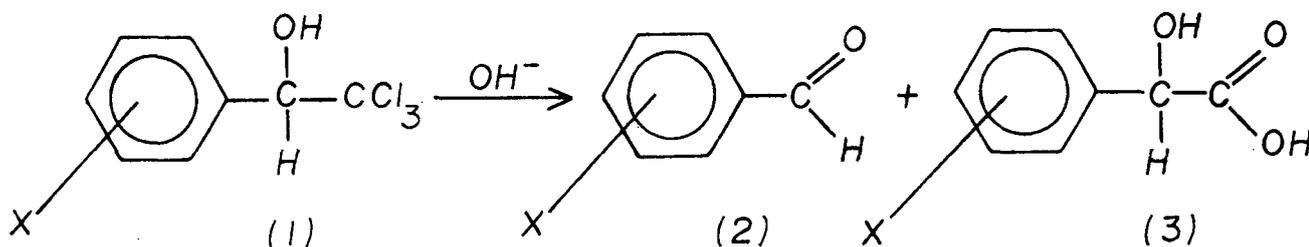
Esquema 1

São várias as razões que nos induziram a estudar essa reação. Em primeiro lugar os compostos (1) são estruturalmente aparentados a acaricidas e herbicidas como o DICOFOL(4a), tendo apresentado já alguma atividade herbicida ^{1, 2, 3}.

O estudo da degradação desses compostos, tendo em vis

ta sua utilização como herbicidas alternativos, faz-se portanto necessário.

Em segundo lugar, embora a degradação representada no Esquema 1 seja conhecida de longa data ⁴, não se fez ainda nenhum estudo cinético sobre a reação, existindo alguma controvérsia sobre os produtos da mesma. Assim, diversos autores descrevem a formação de derivados do ácido mandélico (3) a partir de (1) em condições semelhantes ^{5, 6}.



Esquema 2

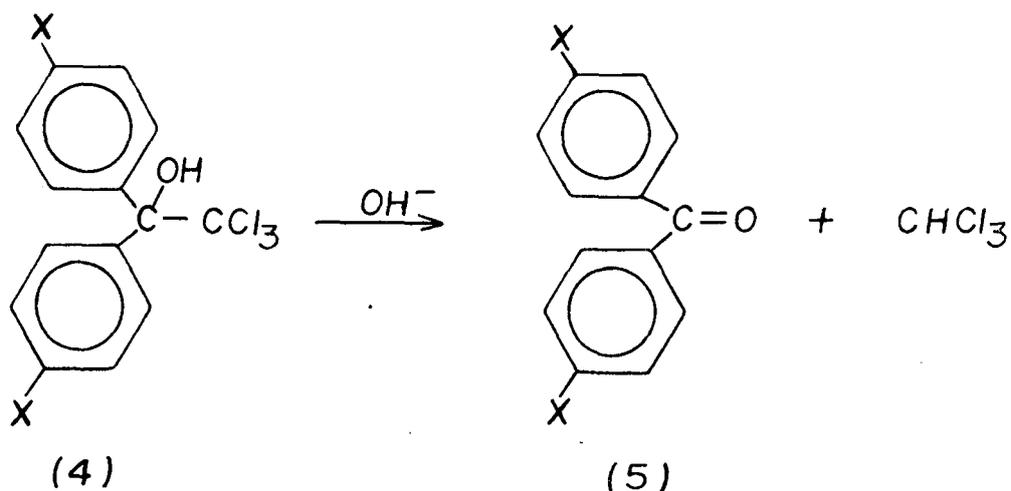
Como os etanóis (1) podem ser obtidos por ação do clo^oral sobre o areno correspondente em presença de um ácido de Lewis ^{7, 8} a reação em questão tem também importância sob o ponto de vista sintética, já que ela representaria a segunda etapa de um processo geral em dois passos para a formação de arenos.

1.2 - AÇÃO HERBICIDA E/OU PESTICIDA

Os etanóis (1) são estruturalmente aparentados com

pesticidas da família do DDT, tal como o acaricida 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (DICOFOL ou KELTHANE), acaricida de baixa toxicidade⁹ e provavelmente um catabólito na degradação enzimática do DDT.

A degradação do Dicofol em meio básico formando 4,4"-diclorobenzofenona (DPB) (5) e clorofórmio, foi estudada neste departamento na presença e ausência de micelas^{10, 11}.



Esquema 3

Análogos dos tricloroetanóis (1), tais como o 1-(p-clorofenil)-2,2,2-trifluoroetanol, mostram propriedades inseticidas, embora inferiores às do DDT ou do hexaclorobenzeno^{12, 13}. Por outro lado os etanóis trifluorados apresentam excelente ação sinérgica em relação ao DDT. O 1-(p-cloro

fenil) etanol apresenta atividade pesticida inferior à do composto trifluorado. A halogenação do carbono 2 aumenta, entretanto, a ação pesticida destes etanóis.

Compostos do tipo RCH_2OHCCl_3 , quando "R" é fenil, p-clorofenil, p-tolil, tienil, pirril, furil, N-metilpirril, foram preparados e testados como inseticidas contra quatro espécies de insetos ¹⁴. Tais compostos apresentaram ação efetiva contra pragas cítricas, mas nenhuma ação contra a mosca caseira.

1.3 - REAÇÕES COM NUCLEÓFILOS

A degradação de triclorometilariletanóis (1) em hidróxido conduz aos benzaldeídos correspondentes (2) e derivados do ácido mádelico (3).

A literatura é confusa a respeito da formação preferencial de (2) ou (3). Algumas patentes ^{15, 16} descrevem a obtenção de benzaldeídos com bons rendimentos a partir dos etanóis (1).

Por outro lado a formação de ácidos carboxílicos α -substituídos, dos quais os compostos (3) são um caso particular, foi descrita em algumas publicações ^{17, 18}.

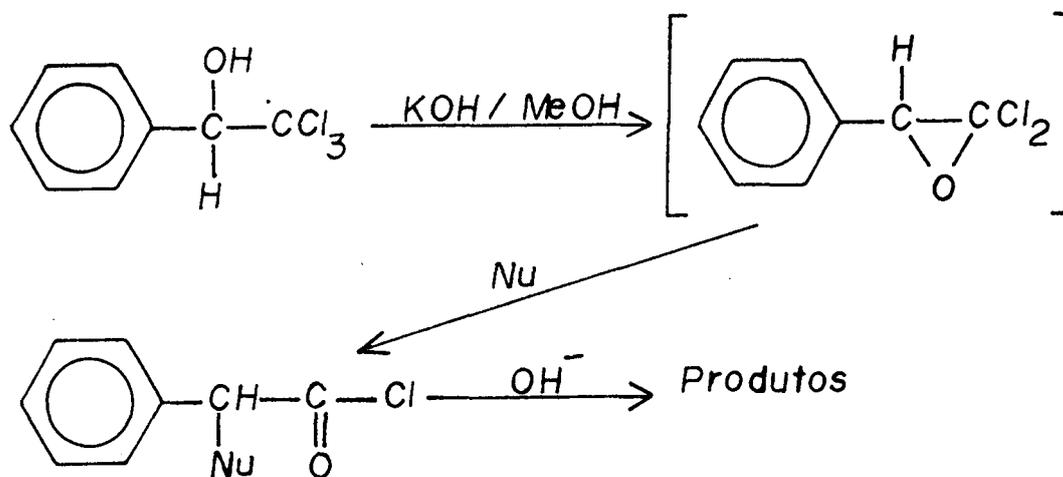
Pfeil e colaboradores ¹⁹ observaram a formação de benzaldeído quando trataram o 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol com base aquosa: nas mesmas condições, entretanto, o 1-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2,2,2-tricloroetanol não formou a vanilina esperada, mas outro produto que os autores sugeriram ser um ácido mádelico substituído.

A reação entre o etanol (1) e hidróxido de potássio

a 0°C foi descrita por Jovic em 1897, com formação de um ácido carboxílico α -cloro substituído com 27 % de rendimento.

Posteriormente a reação entre os etanóis (1) e diversos nucleófilos foi estudada do ponto de vista mecanístico e com o objetivo de síntese.

Assim os compostos (1) foram utilizados como material de partida para preparação de diversos derivados α -substituídos do ácido fenil acético ^{20, 21}, bem como para heterocíclicos sulfurados ²². Em todas essas reações se postulou a formação de um dicloro epóxido intermediário, o qual sofre posteriormente ataque nucleofílico originando derivados de ácido α -substituído.



Esquema 4

Quando se empregam nucleófilos sulfurados como tioureas, tióis ²³, a abertura do anel epóxido pelo nucleófilo é seguida da ciclização espontânea do cloreto de acila formado, conduzindo a heterocícl^{os} de cinco membros ²⁴.

ção 2.

$$v = k_1 |\text{SHX}| |\text{B}| \quad (2)$$

Esta lei de velocidade é cineticamente indistinguível da lei para uma eliminação bimolecular E_2 , sendo a única diferença o significado da constante de velocidade. No caso do mecanismo E_2 , esta constante está relacionada com a ruptura simultânea das ligações C-H e C-X, enquanto no mecanismo $E_1\text{CB}$ a constante se relaciona com a abstração do próton.

1.4.2 - Mecanismo $(E_1\text{CB})_R$ (R por reversível)

Neste caso o carbânion retorna mais rapidamente a reagentes do que se decompõe em produtos, isto é, $k_{-1} \gg k_2$ e a primeira etapa passa a ser reversível. A equação resultante passa a ser (3).

$$v = \frac{k_1 k_2 |\text{SHX}| |\text{B}|}{k_{-1} |\text{BH}^+|} \quad (3)$$

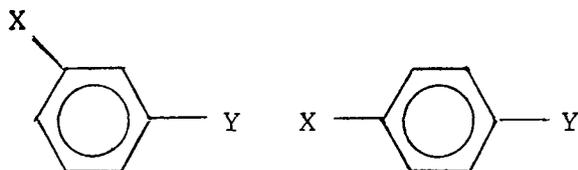
A reação é de primeira ordem em relação à base, mas depende inversamente da concentração do ácido conjugado BH^+ .

Uma terceira possibilidade para substratos muito ácidos e que possuam maus grupos de saída é cineticamente distinguível dos casos anteriores. Adição de excesso de base converte o substrato à forma carbiônica, a qual se decompõe lentamente

a produtos. Nestas condições a reação será de 1ª ordem em substrato mas de ordem zero em base.

1.5 - EQUAÇÃO DE HAMMETT 29, 30

Em 1937 Hammett sugeriu uma equação para medir a influência de um substituinte X em derivados do benzeno sobre reações que ocorrem em uma cadeia lateral Y.



A conhecida relação de Hammett (equação 4) envolve a correlação da estrutura com constantes de equilíbrio e constantes de velocidade de reação, para os derivados do benzeno m- ou p-substituídos ²⁶.

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho \quad (4)$$

Na equação acima k é a constante de velocidade da reação e k_0 é a constante de velocidade para o composto não substituído. O parâmetro ρ é uma medida da susceptibilidade da reação e é uma característica de cada reação. O parâmetro σ representa a capacidade do substituinte de atrair ou repelir elétrons por combinação de efeitos de resso-

nância e polares, e é uma característica de cada substituinte.

Como os valores originais de σ de Hammett foram definidos a partir da acidez relativa de ácido benzóico substituído, os valores de σ são positivos para substituintes que atraem elétrons e negativos para substituintes que doam elétrons.

Por sua vez as reações nas quais ρ é positivo são facilitadas por substituintes que retiram elétrons do anel, ocorrendo o inverso para reações em que ρ é negativo.

Após a sugestão original de Hammett, inúmeros outros sistemas de referência foram propostos e novas escalas de σ foram tabeladas.

Assim para reações nas quais se gera uma carga positiva ou negativa em ressonância direta com o anel se sugeriram novas constantes σ^+ e σ^- respectivamente ²⁶.

Outro grupo de constantes sugerido é o conjunto de valores σ^0 . Essas constantes que em muitos casos são iguais às constantes originais de Hammett, fornecem boas correlações principalmente em reações nas quais um grupo metileno isola o sítio de reação do anel aromático.

C A P I T U L O I I

P A R T E E X P E R I M E N T A L

2.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os espectros RMN foram registrados em um aparelho VARIAN-T-S-60 sendo o tetrametilsilano (Me_4Si) utilizado como padrão interno de referência na escala δ .

Os espectros de IV foram determinados com um espectro fotômetro PERKIN-ELMER modelo 457 A em amostras de brometo de potássio (KBr).

Os espectros de UV foram determinados em etanol usando-se o espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-210 A com registrador SHIMADZU modelo U-135.

Os produtos de reação foram caracterizados também no cromatógrafo de gás modelo 370 (Instrumentos Científicos CG Ltda), utilizando uma coluna OV₁₇. Os pontos de fusão, foram determinados com um aparelho de chapa quente tipo KOFFLER.

Os índices de refração foram determinados usando-se um retratômetro ABBE (Carl Zeiss).

Para análise cromatográfica em camada fina (TLC), utilizaram-se placas 5 X 20 cm e a sílica-gel 60 GF₂₅₄ adquirida da MERCK, as placas foram geralmente eluídas usando-se uma proporção de 1:1 de tetracloreto de carbono (CCl_4) e clorofórmio (CHCl_3) . As soluções aquosas foram preparadas com água destilada e hidróxido de sódio (NaOH) da MERCK, as concentrações

de hidróxido foram determinadas por titulação com ácido clorídrico tritisol 1 N .

Todas as soluções estoques dos etanóis foram preparadas em etanol da MERCK, com concentração aproximada de 10^{-2} M, e mantidas no freezer.

2.2 - ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo cinético de todas as reações, utilizouse um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-210 A acoplado a um registrador Shimadzu U-135.

As temperaturas das reações foram mantidas constantes ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) acoplando-se às células um termostato HAAKE FJ.

Foram acompanhadas as velocidades de degradação pelo aparecimento dos benzaldeídos correspondentes. Na figura 1 é mostrada a formação do benzaldeído a partir do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol e o comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 250$ nm.

As constantes de pseudo-primeira ordem k_{ψ} , a temperaturas diferentes e várias concentrações de bases, foram obtidas a partir dos gráficos $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo (Figura 2).

As reações foram acompanhadas por pelo menos duas vidas médias e os gráficos de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo foram sempre lineares, com coeficientes de correlação linear iguais ou superiores a 0,99. Os coeficientes angulares destas retas forneceram as constantes de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} .

Para os cálculos dos parâmetros de ativação, usaram-se medidas de temperaturas no intervalo de 25-40 $^{\circ}\text{C}$.

Determinou-se a energia de ativação E_a , a partir dos gráficos lineares de $\log k_{\psi}$ versus $1/T$, onde k_{ψ} é a constante de

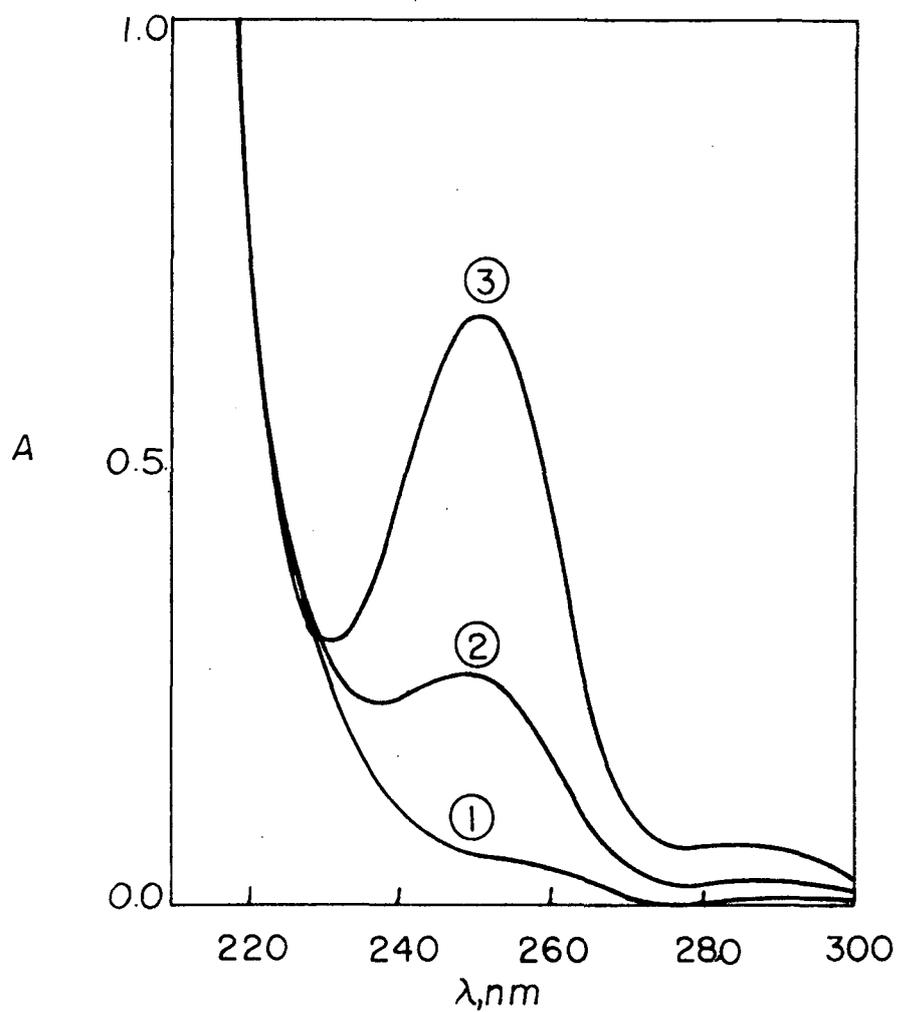


FIGURA 1 - Formação de benzaldeído a partir do 1-fenil-2,2,2-tri
cloroetanol ($2,38 \times 10^{-4}$ M) em solução de NaOH 0,2 M.
Curva 1 em tempo zero, 2 após 20 minutos e 3 após
4 horas.

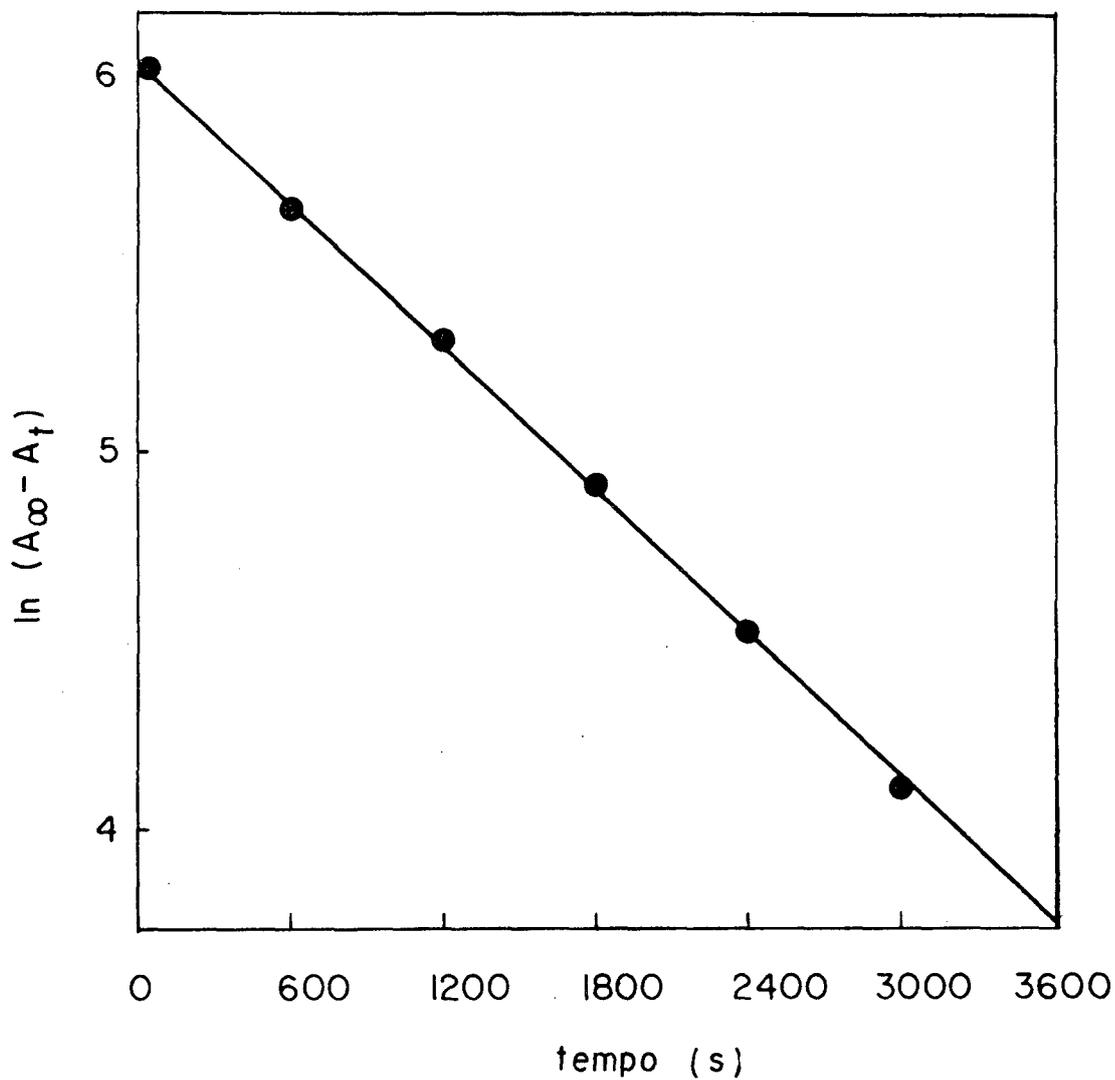


FIGURA 2 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na decomposição em solução aquosa de base do 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol ($3,19 \times 10^{-4}$ M), a 25°C em NaOH 0,2 M.

pseudo-primeira ordem, na região do patamar.

Para o cálculo da entalpia de ativação utilizou-se a equação 5 e a entropia de ativação, através da equação 6.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5)$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} = \log k_{25} - \log \frac{K'}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (6)$$

Onde, k_{25} representa a constante de velocidade experimental a 25°C; K' é a constante de Boltzmann = $1,38044 \times 10^{-16}$ erg/grau; h é a constante de Plank = $6,6252 \times 10^{-27}$ erg.seg.; R = constante dos gases = 1,9872 cal/grau.mol; T = temperatura absoluta;

Para os cálculos da energia livre de ativação ΔG^\ddagger , utilizou-se a equação 7.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

2.1.1 - Síntese do composto 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol

A uma mistura de benzaldeído (1,11g, 0,01 moles) e clorofórmio (5 ml, 0,062 moles) imersa em banho de gelo, adicionou-se uma solução de t-butóxido de potássio em t-butanol (0,4 g de K em 2 ml de t-butanol) com agitação constante durante 30 a 40 minutos.

Após o término da reação exotérmica foi adicionada uma solução de ácido sulfúrico concentrado (1 ml) em 3 ml de água e em seguida éter sulfúrico (5 ml); a fase orgânica

foi lavada com bicarbonato de sódio e em seguida com água (3 ml), e secada sobre MgSO_4 .

O éter foi evaporado, e o óleo residual foi purificado através da cromatografia em coluna usando-se sílica-gel (Kieselgel - 60, 0,2 - 0,5 mm) e como eluente o clorofórmio. O 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol (1,35 g, 60 %) foi isolado como um óleo viscoso.

$$n_D^{20} = 1,568, \quad n_D^{20} \text{ lit }^{31} = 1,5694$$

IV (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 3460, 3035, 760 cm^{-1} (Figura 3).

Espectro UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}}$ 257, 263, 250 e 270 nm (Figura 4).

RNM (CDCl_3) δ 3,22 (1 H, s), 5,18 (1 H, s) e 7,30 - 7,62 (5 H, m) (Figura 5).

2.1.2 - Síntese do composto 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol ³²

Ao m-nitrobenzaldeído (1,5 g, $9,9 \times 10^{-3}$ moles) adicionou-se clorofórmio (30 ml, 0,37 moles) e durante o período de 40 a 50 minutos, foi adicionada uma solução de t-BuOK (1 g de K em 10 ml de t-butanol) em THF (seco) (25 ml, 0,3 moles) mantendo-se a temperatura a 0°C em banho de gelo.

À mistura reacional adicionamos água e ácido sulfúrico concentrado (5 ml), e extraímos com éter etílico, a fase orgânica foi lavada da várias vezes com água, secada sobre MgSO_4 e evaporada; o óleo residual foi purificado através de cromatografia em coluna usando-se Kieselgel -60 (0,2 - 0,5 mm) e como eluente o clorofórmio; 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol assim obtido pesou (1,25 g, 56 %), pf $91,8^\circ\text{C}$, pflit ³² 92°C .

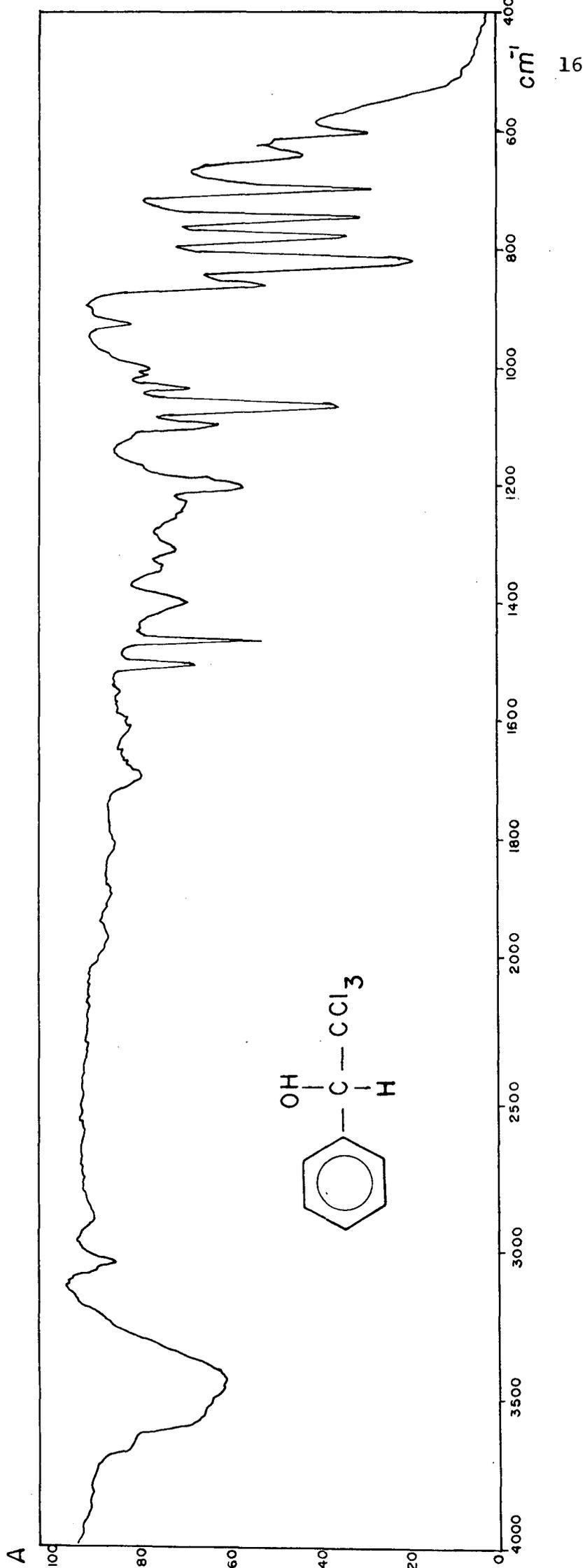


FIGURA 3 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em KBr.

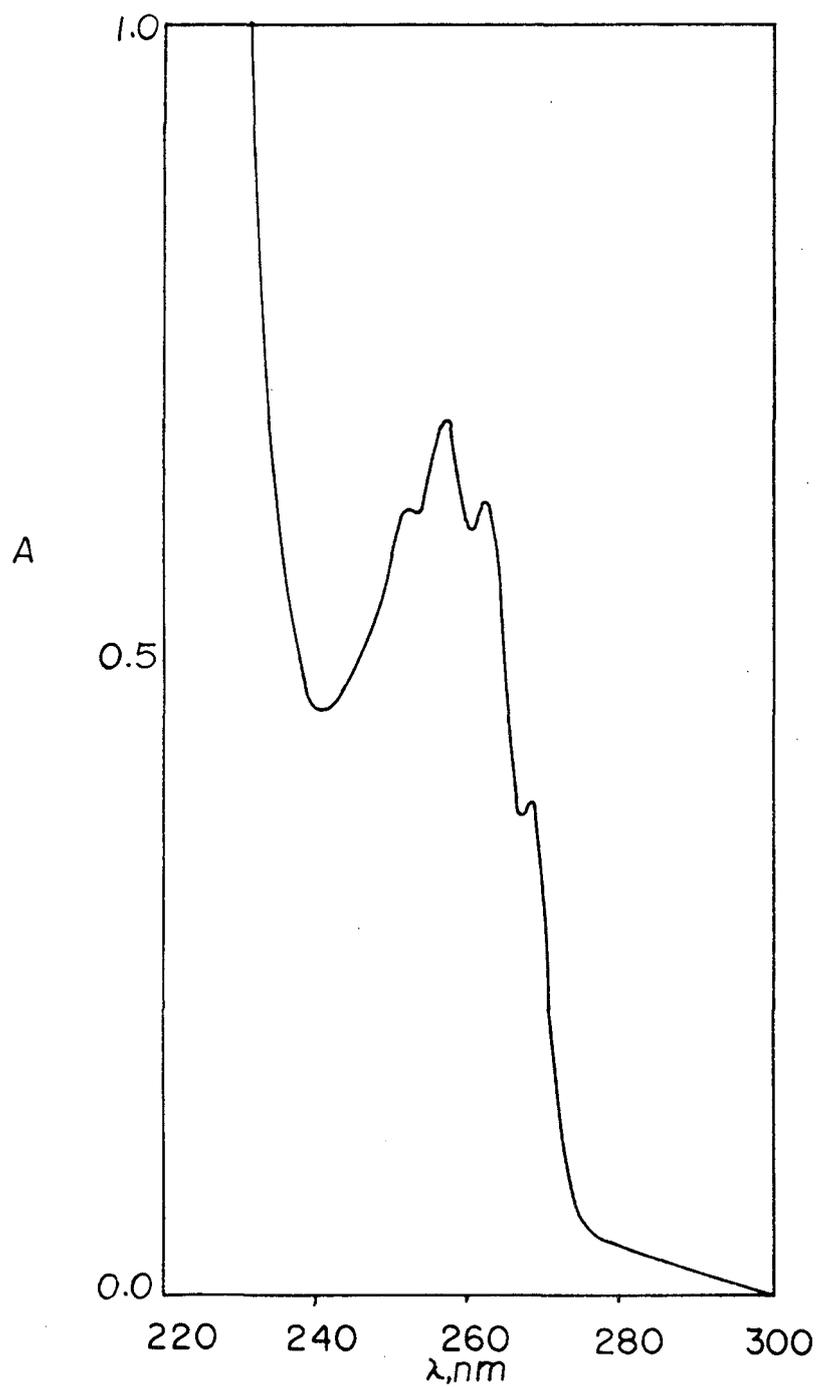


FIGURA 4 - Espectro de absorção no UV em etanol do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol.

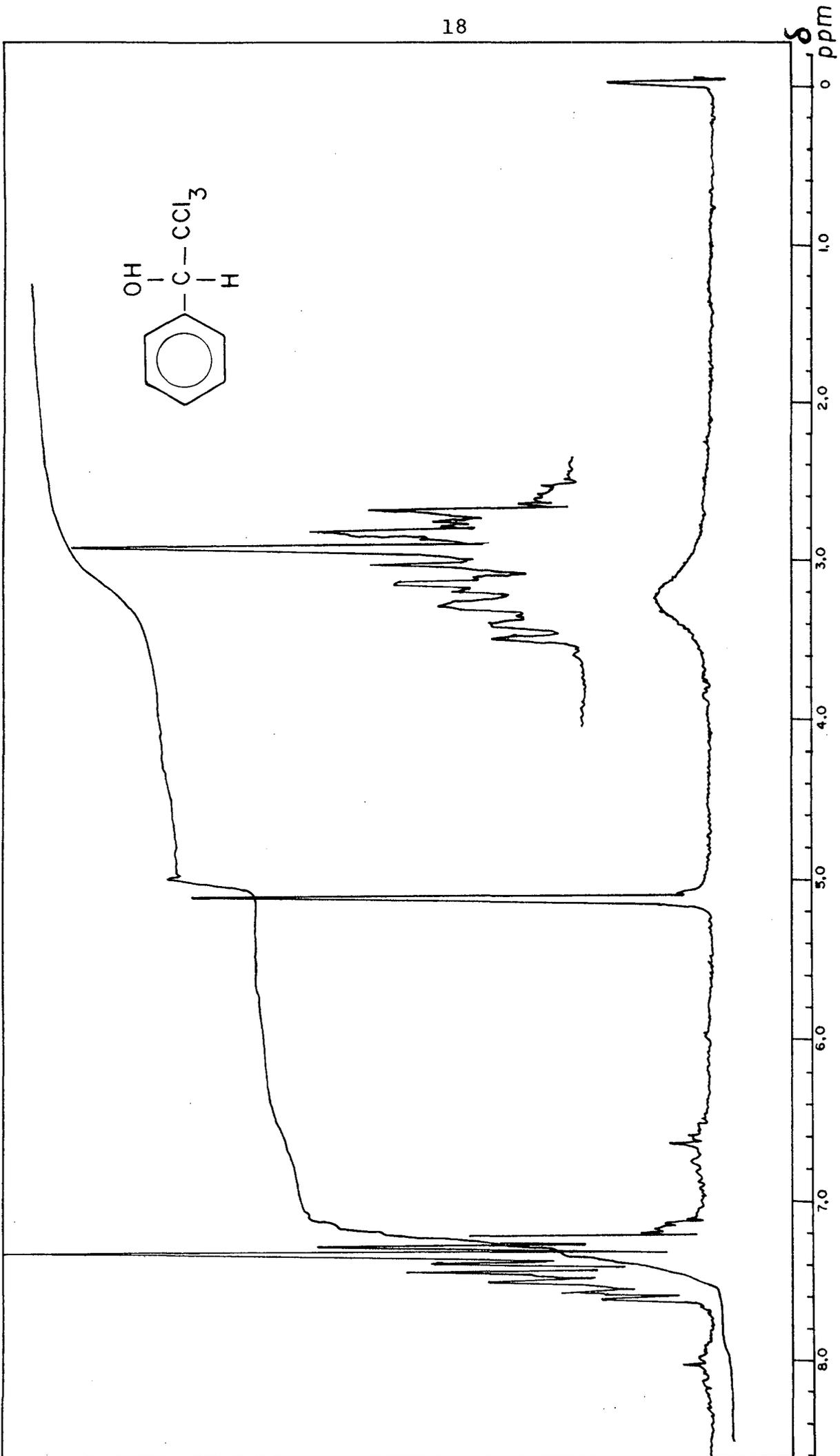


FIGURA 5 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl_3) do composto 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol.

O espectro UV (etanol) λ_{\max} 240 nm.

RMN (CDCl_3) δ 3,98 (1 H, s), 5,50 (1 H, s) e 7,30 - 8,7 (4 H, m) (Figura 6).

2.1.3 - Síntese do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol

Foi colocado num becker, clorofórmio (4 ml, 0,05 moles) e p-metil-benzaldeído (1,0 ml, 0,008 moles), e em seguida adicionou-se aos poucos, com agitação constante e resfriamento (banho de gelo) hidróxido de potássio (KOH) moído (0,4 g).

Após vinte minutos, adicionou-se água e ácido clorídrico (1 ml) e se extraiu com éter etílico; a solução etérea foi lavada, seca e evaporada.

O resíduo oleoso foi cromatografado em coluna sílica-gel (Kieselgel -60, 0,2 - 0,5 mm) e como eluente clorofórmio para fornecer 1,23 g, 60%, de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol sob a forma de um produto oleoso que cristalizou ao fim de duas semanas num dessecador.

pf 60°C, pf lit³⁵ 63°C, $n_D^{20} = 1,5620$, $n_D^{20} \text{ lit } ^7 = 1,5675$

Espectro UV (etanol) λ_{\max} 260 e 265 nm.

RMN (CDCl_3) δ 2,40 (3 H, s), 3,58 (1 H, s), 5,10 (1 H, s), 7,20 (2 H, d, $J = 10 \text{ Hz}$) e 7,50 (2 H, d, $J = 10 \text{ Hz}$) (Figura 7).

2.1.4 - Síntese do Composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol

À mistura de anisaldeído (2,72 g, 0,01 moles) e clorofórmio (5 ml, 0,062 moles) adicionou-se aos poucos hidróxido de

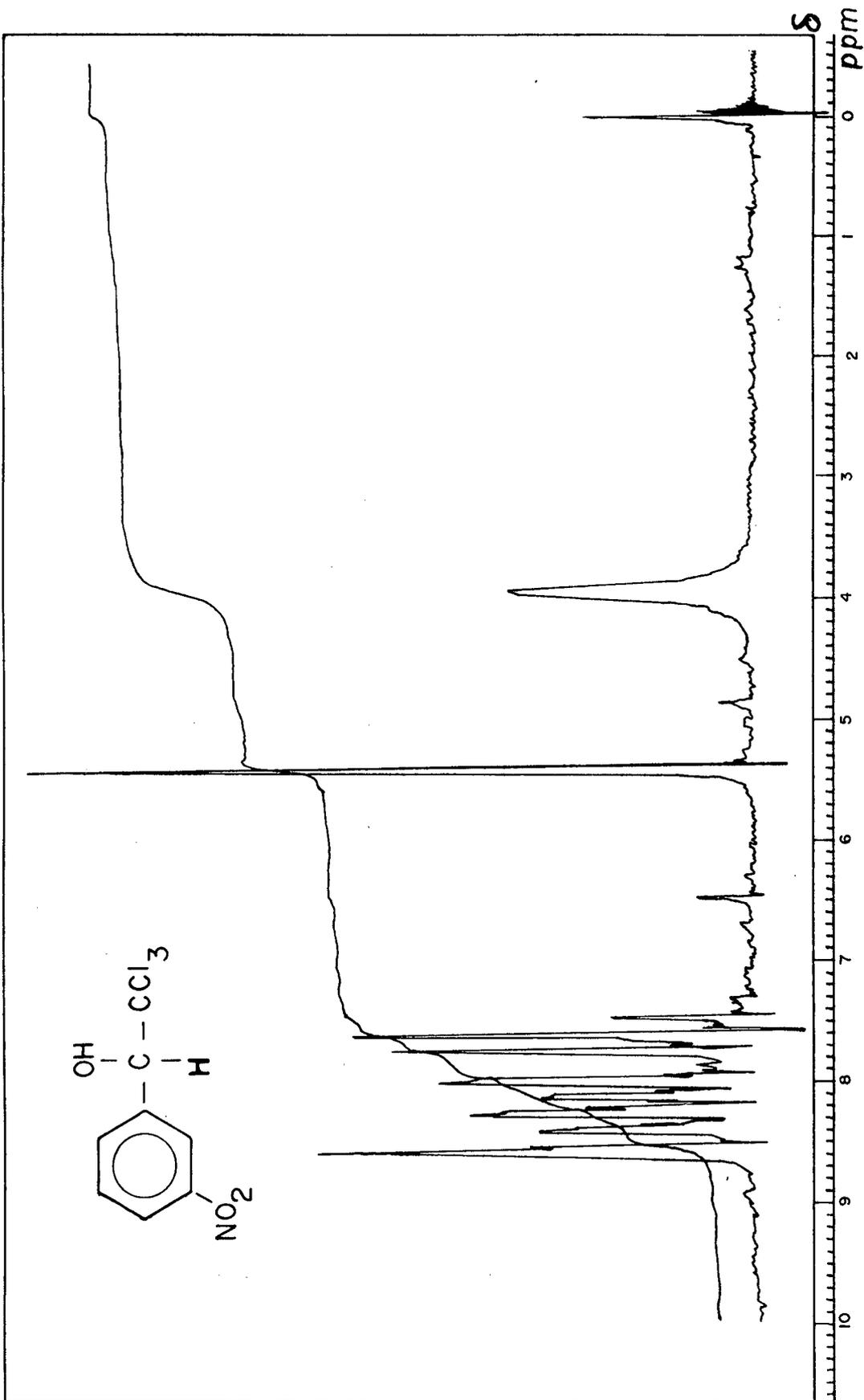


FIGURA 6 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl₃) do composto 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol.

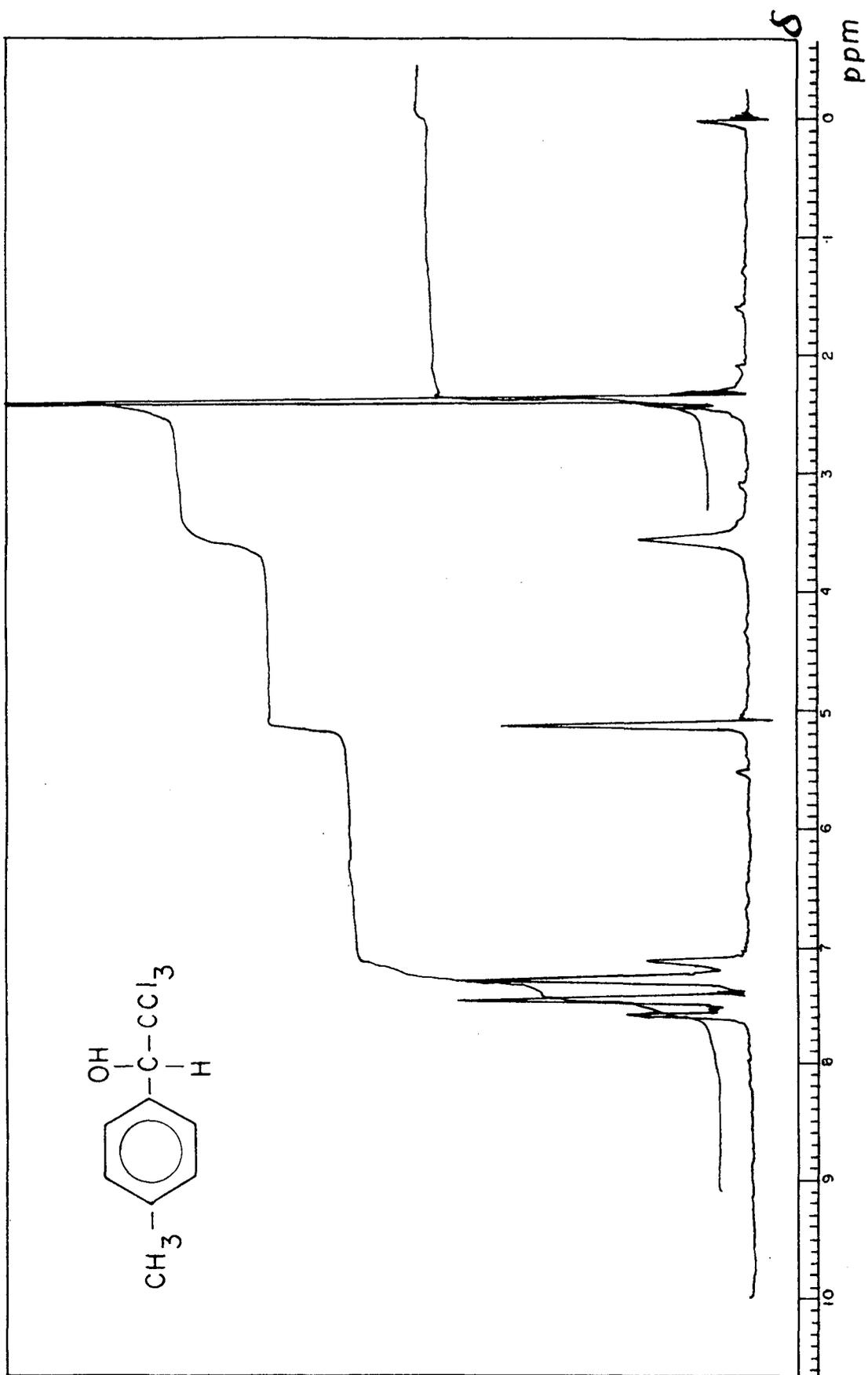


FIGURA 7 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl₃) do composto 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol.

potássio (KOH) moído (0,6 g), deixou-se reagir no período de 15 a 20 minutos.

Após o término da reação, seguiu-se o mesmo procedimento do 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol para se obter o produto resultante sob a forma de um óleo (2,45 g, 48%) que cristalizou ao fim de uma semana em um dessecador.

pf 49-50°C, pf lit ⁴ 55-56°C

IV(KBr) ν_{\max} 3300, 2000, 1660, 1240, 1220, 800 e 740 cm^{-1} .

Espectro UV (KBr) λ_{\max} 270 e 278 nm.

RNM (CDCl_3) δ 3,80 (3 H, s), 5,20 (1 H, d, $J = 3 \text{ Hz}$), 3,65 (1 H, d, $J = 3 \text{ Hz}$), 6,85 (2 H, d, $J = 8 \text{ Hz}$) e 7,50 (2 H, d, $J = 8 \text{ Hz}$) (Figura 8).

2.1.5 - Síntese do composto 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol ⁷

A uma mistura de clorobenzeno (4,77 ml, 0,047 moles) e cloral anidro ^{33, 34} (0,975 ml, 0,01 moles) em banho de gelo, adicionou-se lentamente cloreto de alumínio (AlCl_3) (1,07 g, 8×10^{-3} moles) e a mistura foi agitada por um período de 63 horas em banho de gelo.

Adicionou-se água (5 ml) e extraiu-se com éter etílico (30 ml). O resíduo de evaporação da solução orgânica foi cromatografado em coluna (C.C.) sílica-gel (Kiesegel -60, 0,2 - 5 mm) e utilizou-se como eluente o clorofórmio, para fornecer o produto (2,13g, 82%) sob a forma de um óleo amarelado.

$n_D^{20} = 1,5800$, $n_D^{20} \text{ lit}^7 = 1,5790$

UV (etanol) λ_{\max} 264, 273 e 260 nm.

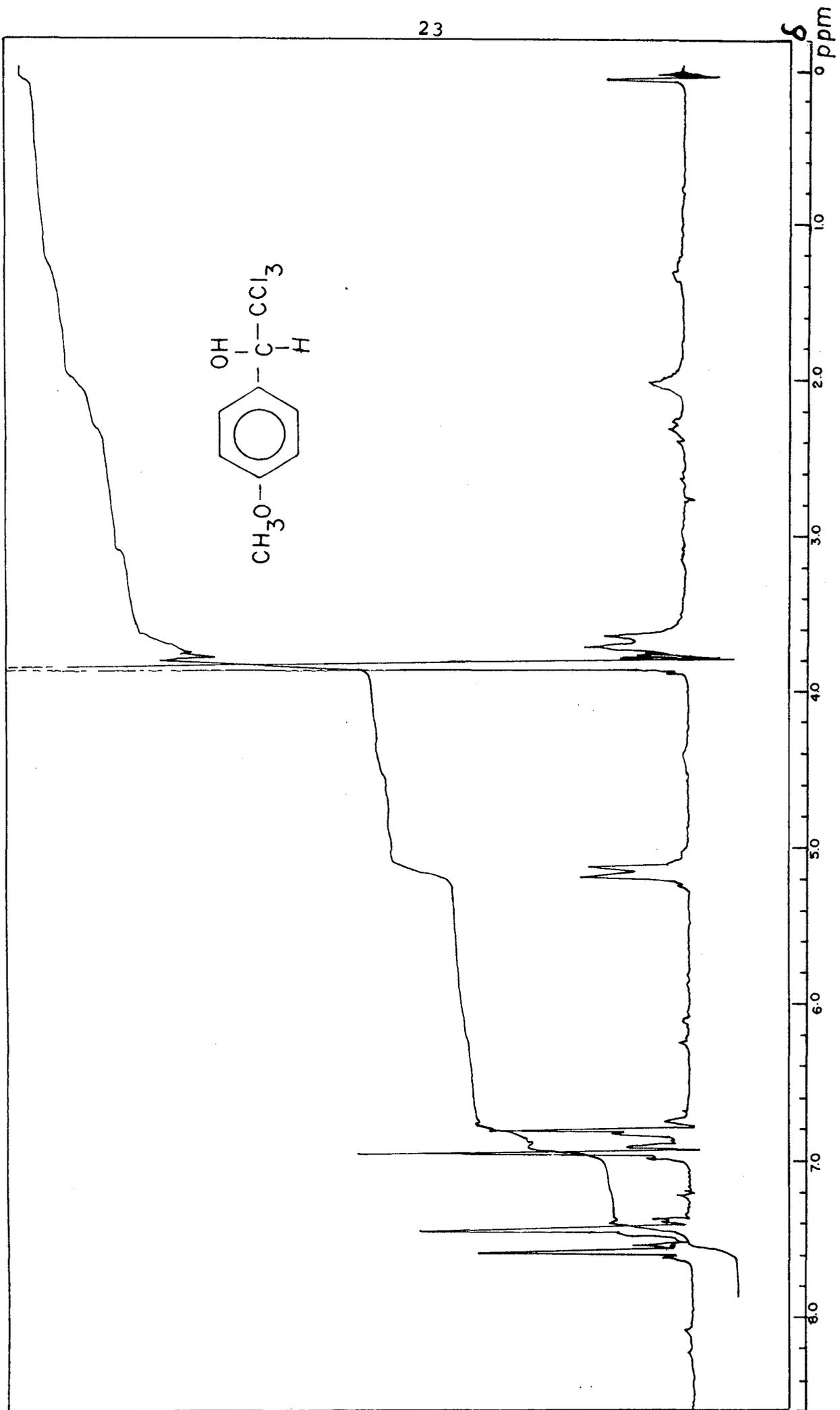


FIGURA 8 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl₃) do composto 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol.

2.1.6 - Síntese do composto 1-(p-N,N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloro
etanol 36

A mistura de quantidades equimolares de N-N-dimetilamina (1,27 ml, $9,9 \times 10^{-3}$ moles) e cloral hidratado (0,97 ml, $9,9 \times 10^{-3}$ moles), foi aquecida por um período de 4 horas em banho de água a $50 - 60^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.

Em seguida esfriou-se a solução e adicionou-se ácido clorídrico concentrado (HCl) (5 ml) obtendo-se um precipitado branco do cloridrato (2,26 g, 85 %); o produto bruto foi cristalizado em água, com gotas de HCl, fornecendo cristais incolores, pf 168°C .

Espectro UV (etanol) λ_{max} 340 nm.

RNM (CF_3COOH) δ 3,55 (3 H, s), 3,6 (3 H, s), 5,60 (1 H, s), 7,80 (2 H, d, $J = 8 \text{ Hz}$) e 8,10 (2 H, d, $J = 8 \text{ Hz}$) (Figura 9).

Análise: Achado C, 39,42; H, 4,26; N, 4,47. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{NO}$ exige C, 39,34; H, 4,26 e N, 4,59 %.

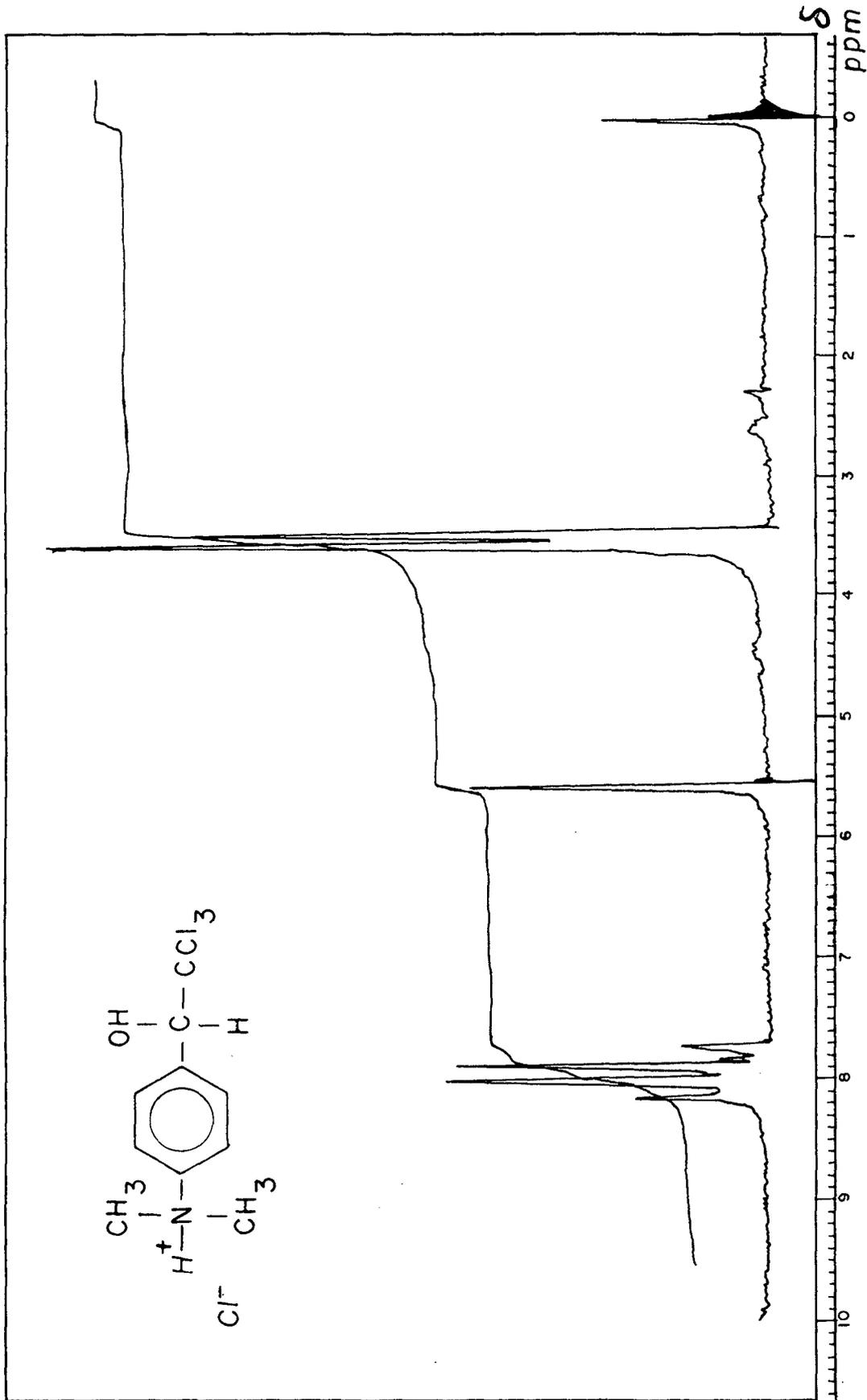


FIGURA 9 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CF₃COOH) do composto cloridrato de 1-(p-N-N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloroetanol.

C A P I T U L O I I I

R E S U L T A D O S E D I S C U S S Ã O

A reação de decomposição dos etanóis (1) foi acompanhada em meio aquoso a várias concentrações de hidróxido de sódio.

A variação da força iônica do meio foi desprezada, pois verificou-se que um aumento da força iônica de 50 vezes pela adição de NaCl ao meio não acarretava maior alteração na velocidade de uma corrida na qual a concentração de hidróxido de sódio (NaOH) era igual a 10^{-2} M. Assim, duas corridas com a mesma concentração de $[OH^-] = 0,01$ M e com forças iônicas 0,01 e 0,5 forneceram constantes observadas de 2,3 e $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Não se detectou a formação dos ácidos (3) como segundos produtos da decomposição básica dos etanóis (1).

Verificou-se apenas um produto, o benzaldeído correspondente (2), o qual foi observado na análise cromatográfica dos produtos da reação e no UV (Figura 1).

A velocidade de formação dos benzaldeídos (2) a partir dos etanóis (1) cresce com a concentração de hidróxido, alcançando um patamar a elevadas concentrações de base (Tabelas I a VI) (Figura 10).

Este comportamento cinético é compatível com um mecanismo E_1CB ³⁸.

A baixas concentrações de base, a velocidade é função da concentração de hidróxido. Aumentando $[OH^-]$ forma-se ca

TABELA I - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para reação do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{M}$	$10^4 k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
3	0,994
4	1,41
5	1,55
10	1,75
20	2,41
30	3,00
60	3,62
80	3,98
100	4,00
120	4,15
150	4,17
180	4,23
200	4,35

TABELA II - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{M}$	$10^4 k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
3	1,16
5	1,44
10	1,50
20	1,51
30	1,51
40	1,6
60	1,65
80	1,55
100	1,55
120	1,59
200	1,66

TABELA III - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{ M}$	$10^4 k_{\psi}, \text{ s}^{-1}$
3	1,14
4	1,19
5	1,27
6	1,47
30	3,34
60	4,12
100	4,45
120	4,54
150	4,72
180	4,88
200	5,0

TABELA IV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{ M}$	$10^4 k_{\psi}, \text{ s}^{-1}$
4	1,31
5	1,78
10	2,57
12	2,69
15	2,75
20	3,15
30	3,71
60	4,62
100	4,71
120	4,81
200	5,25

TABELA V - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-clorofenil)2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{ M}$	$10^4 k_{\psi}, \text{ s}^{-1}$
2	0,464
5	1,35
10	1,52
12	1,89
15	1,91
20	2,30
30	2,40
60	2,59
80	2,81
100	2,90
120	3,04
150	3,12
180	3,24
200	3,25

TABELA VI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1-(p-N-N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloroetanol com base em água a 25°C.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{M}$	$10^4 k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
3	0,766
5	1,16
10	2,13
30	4,20
40	5,02
50	5,37
60	5,77
80	6,24
100	6,42
120	6,60
200	6,89

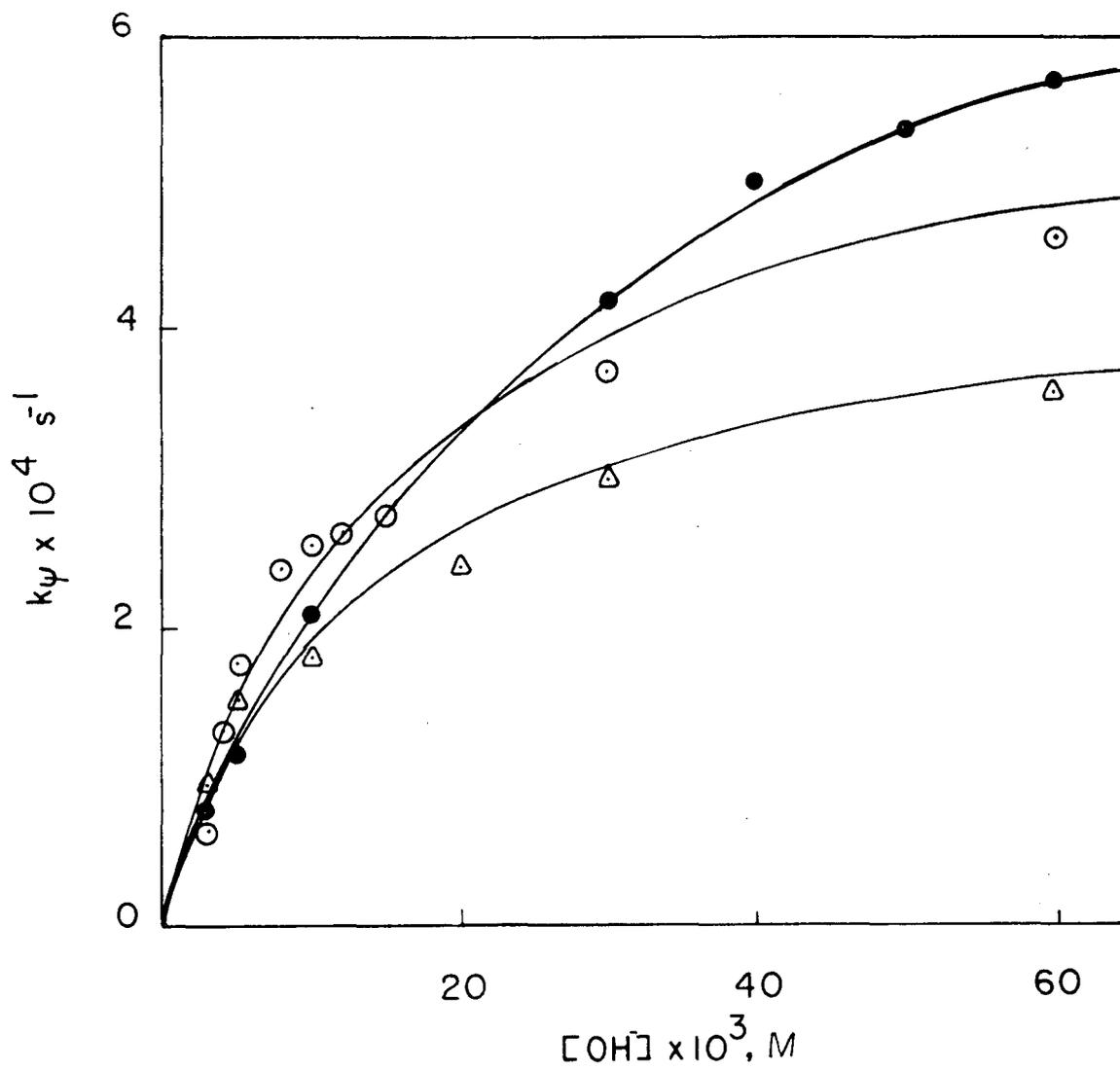
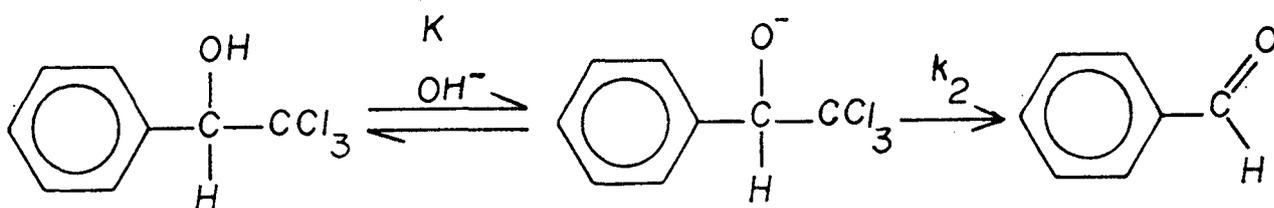


FIGURA 10 -Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para as reações dos etanóis, (1f) (●), (1d) (○) e (1a) (Δ).

da vez mais alcóxido até um ponto, quando praticamente todo o etanol (1) está sob a forma de alcoolato. Nessa região a velocidade tende a um valor constante e independe da concentração de $[\text{OH}^-]$.

3.1 - RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES CINÉTICAS

A relação entre as constantes cinéticas observadas e a concentração de hidróxido no meio é dada pela equação 8 derivada do esquema 7, onde K é a constante de pré-equilíbrio



Esquema 7

entre o álcool e o alcoolato, e k_2 é a constante limite de primeira ordem para a formação do benzaldeído a partir do alcoolato.

$$k_{\psi} = \frac{k_2 K [\text{OH}^-]}{1 + K [\text{OH}^-]} \quad (8)$$

A equação 8 se reduz a uma reta, a qual passa pela origem, $k_{\psi} = k_2 \cdot K [\text{OH}^-]$, quando $K \cdot [\text{OH}^-] \ll 1$. A altas concentrações de hidrólise $K \cdot [\text{OH}^-] \gg 1$, $k_{\psi} = k_2$, e a velocidade independe da concentração de base.

Os valores das constantes K e k_2 para os etanóis estudados foram estimados através de ajuste de curvas teóricas segundo a equação 8 aos dados experimentais. Os limites de confiança com margem de 90 % para os valores assim estimados foram obtidos através de gráficos lineares $1/k_\psi$ versus $1/[\text{OH}^-]$, os quais fornecem coeficientes lineares e angulares iguais a $1/k_2$ e $1/k_2 \cdot K$, respectivamente.

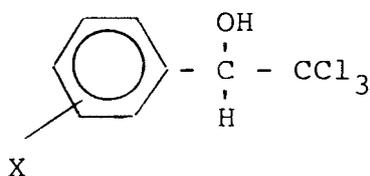
Os valores de K , k_2 e pKa obtidos estão na tabela VII.

Os parâmetros termodinâmicos de ativação para a decomposição dos etanóis (1), na região do patamar, com concentração de hidróxido (0,2 M) foram determinados a partir das cinéticas efetuadas a 25, 30, 35 e 40°C (Tabelas VIII a XIII). Através do gráfico $\ln k_\psi$ versus $\frac{1}{T}$ (Figura 11) obtiveram-se os valores das energias de ativação de Arrhenius (E_a), energia livre de ativação (ΔG^\ddagger), entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e a entropia de ativação (ΔS^\ddagger).

As entropias de ativação para a decomposição básica dos etanóis (1) são de uma maneira geral maiores que as dos análogos diarílicos (4a) e (4b)³⁸. Este fato pode ser explicado por uma maior solvatação dos alcoolatos de (1) quando comparados com os análogos diarílicos de (4a) e (4b), os quais, devido ao segundo anel aromático, são menos hidrofílicos que os etanóis (1).

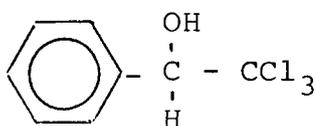
Podemos observar que os pKa 's estão na mesma faixa de valores dos pKa 's de 1-aryl-2,2,2-trifluoroetanóis re

TABELA VII - Constantes limites k_2 de pré-equilíbrio, K , e valores de pK_a correspondentes aos etanóis (1) estudados, a 25°C.



ETANÓIS	$k_2 \times 10^4, \text{ s}^{-1}$	$K, \text{ M}^{-1}$	pK_a
(X = p-Cl)	3,25 ± 0,3	104 ± 15	12,0 ± 0,1
(X = H)	4,5 ± 0,3	75 ± 8	12,1 ± 0,1
(X = p-CH ₃)	5,25 ± 0,2	65 ± 7	12,2 ± 0,1
(X = p-OCH ₃)	5,35 ± 0,2	75 ± 7	12,1 ± 0,1
(X = p-N(CH ₃) ₂)	8,0 ± 0,2	38 ± 2	12,4 ± 0,05
(X = m-NO ₂)	1,65 ± 0,1	400 ± 80	11,4 ± 0,1

TABELA VIII - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.



TEMPERATURA °C	$10^4 \cdot k_{\psi}, s^{-1}$
25	4,25
35	17,36
40	33,46

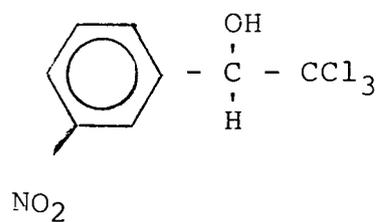
$$\Delta H^{\ddagger} = 24,6 \pm 0,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 8,6 \pm 0,2 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 22,0 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 25,2 \pm 0,1 \text{ Kcal/mol}$$

TABELA IX - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(m-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.



TEMPERATURA °C	10 ⁴ · k _ψ , s ⁻¹
25	1,66
30	3,63
35	7,58
40	15,5

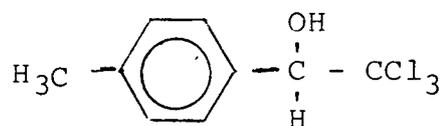
$$\Delta H^\ddagger = 26,9 \pm 0,4 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 14,7 \pm 1,3 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^\ddagger = 22,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 27,6 \pm 0,4 \text{ Kcal/mol}$$

TABELA X - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.



TEMPERATURA °C	$10^4 \cdot k_{\psi}, s^{-1}$
25	5,0
30	10,6
35	21,76
40	45,2

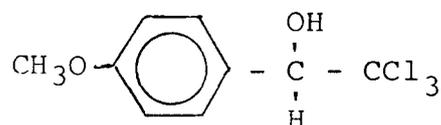
$$\Delta H^{\ddagger} = 26,6 \pm 0,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 15,5 \pm 0,2 \text{ u.e}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 21,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 27,2 \pm 0,6 \text{ Kcal/mol}$$

TABELA XI - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.



TEMPERATURA °C	$10^4 \cdot k_{\psi}, s^{-1}$
25	5,25
30	10,81
35	21,51
40	41,61

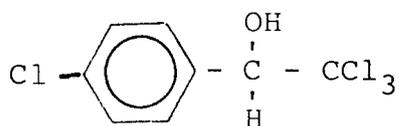
$$\Delta H^{\ddagger} = 25,0 \pm 0,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 10,3 \pm 1,0 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 21,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 25,6 \pm 0,3 \text{ Kcal/mol}$$

TABELA XII - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.



TEMPERATURA °C	$10^4 \cdot k_{\psi}, s^{-1}$
25	3,25
29	5,96
35	14,74
40	30,28

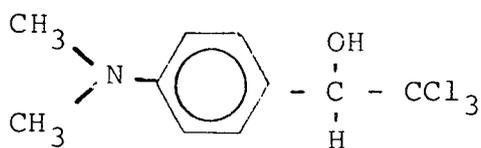
$$\Delta H^{\ddagger} = 26,9 \pm 0,4 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 16,1 \pm 1,2 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 22,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 27,6 \pm 0,4 \text{ Kcal/mol}$$

TABELA XIII - Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para o 1-(p-N,N-dimetilaminofenil)-2,2,2-tricloroetanol, em solução aquosa de base a várias temperaturas.



TEMPERATURA °C	$10^4 \cdot k_{\psi}, s^{-1}$
25	6,89
29,5	13,88
34,5	30,89
40	70,83

$$\Delta H^{\ddagger} = 28,2 \pm 0,8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 21,8 \pm 2,5 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 21,7 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 28,8 \pm 0,8 \text{ Kcal/mol}$$

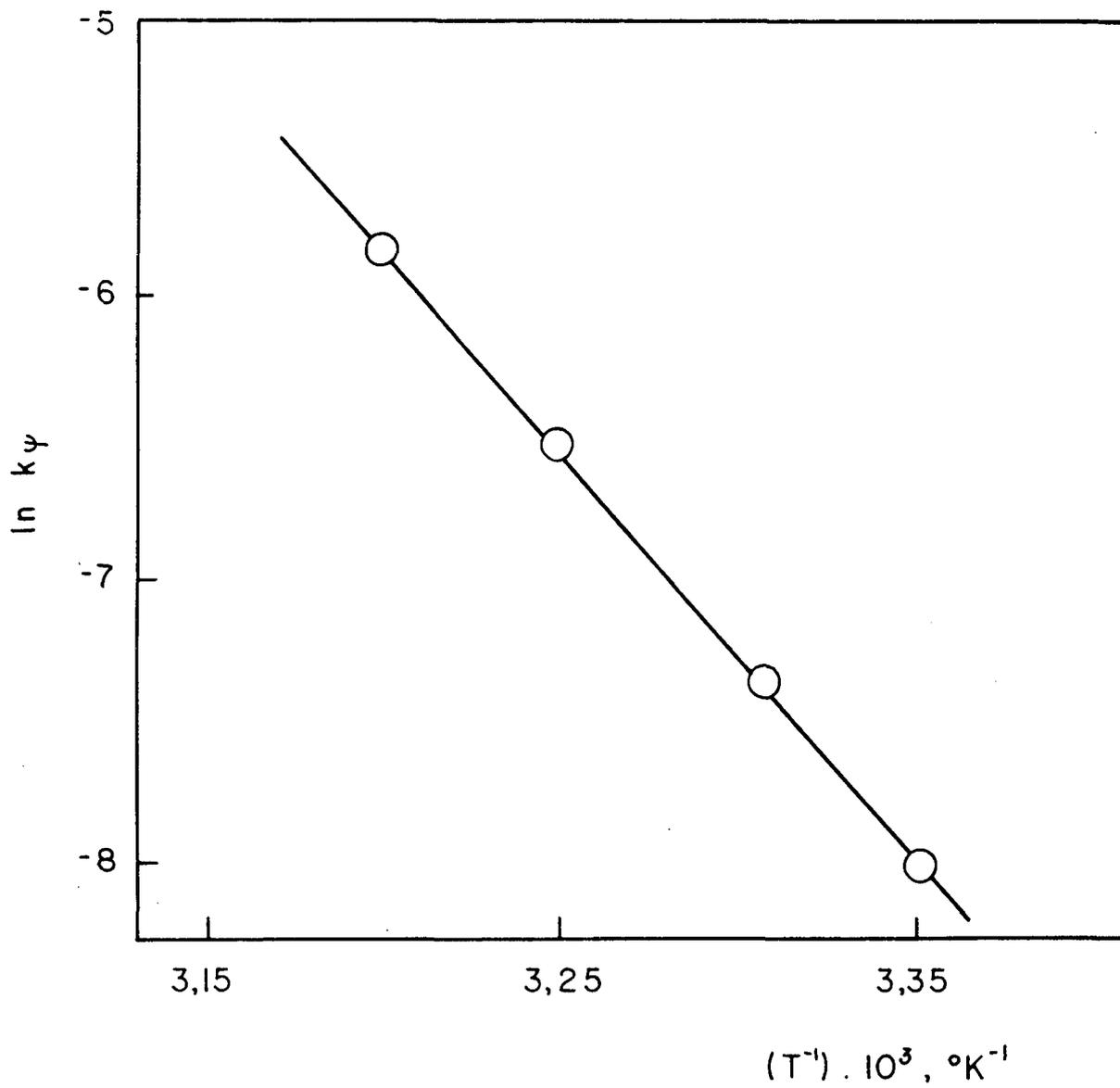


FIGURA 11 - Determinação da energia de ativação para a reação de decomposição do 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (0,2, M) em solução aquosa de base, a 25,29, 35 e 40°C.

lacionados abaixo ³⁷, do dicofol e 1,1-difenil-2,2,2-tricloroe

SUBSTITUENTES	pK _a
H	11,9
p-CH ₃ O	12,24
p-CH ₃	12,04
m-NO ₂	11,23

tanol, iguais a 11,8 e 12,3 respectivamente ^{11, 38}.

Comparando os valores acima com os valores de pKa's dos etanóis (1), podemos verificar que a acidez destes compostos não varia muito de série para série.

Verificamos ainda que, numa mesma série, substituintes doadores de elétrons no anel tendem a aumentar os valores de pKa's, isto é, diminuir a acidez dos etanóis (1).

Por outro lado a tabela VII mostra que as constantes limites k_2 aumentam com o efeito doador do substituinte do anel.

3.2 - CORRELAÇÃO DE HAMMETT

As correlações de Hammett para os valores de k_2 e pKa obtidos estão relacionados nas tabelas XIV e XV respectivamente. A figura 12 mostra a boa correlação ($r = 0,998$) obtida quando se graficam os valores de $\log k_2$ versus σ^0 . O valor de ρ calculado foi $-0,58$.

O gráfico de pKa versus as constantes σ^0 ($r = 0,97$) é representado na figura 13, o valor de ρ obtido para essa últi

TABELA XIV - Correlação entre os valores das constantes limites k_2 e os parâmetros (σ^o) na equação de Hammett.

SUBSTITUINTE	$k_2 \times 10^4, s^{-1}$	$\log k_2$	σ^o
m-NO ₂	1,65	3,78	0,71
p-Cl	3,25	3,48	0,23
H	4,5	3,34	0
p-OMe	5,35	3,28	-0,12
p-Me	5,25	3,27	-0,17
p-N(CH ₃) ₂	8,0	3,09	-0,44

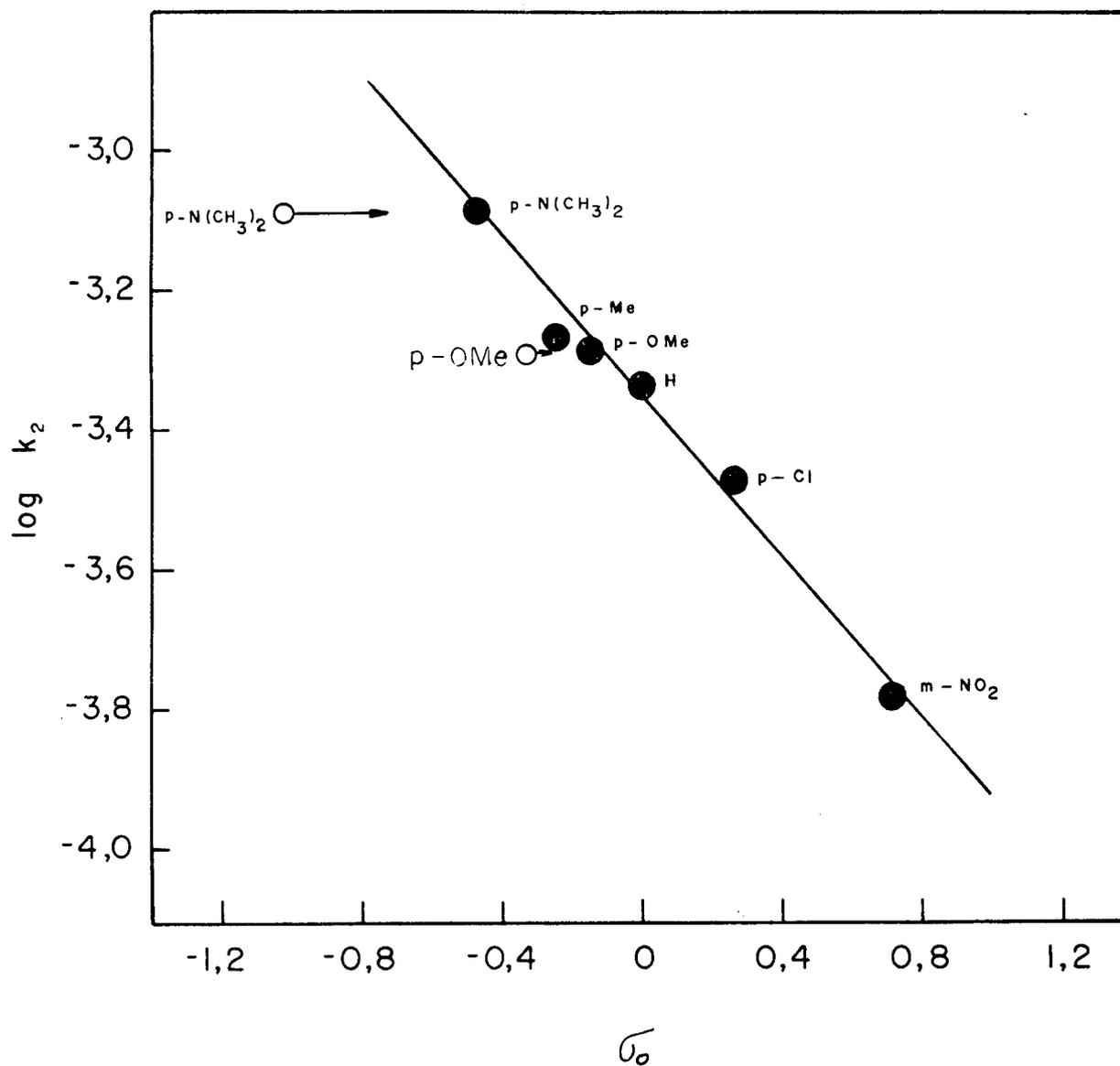


FIGURA 12 - Correlação de Hammett para as constantes limites (k_2).
Os círculos vazios correspondem a valores de σ .

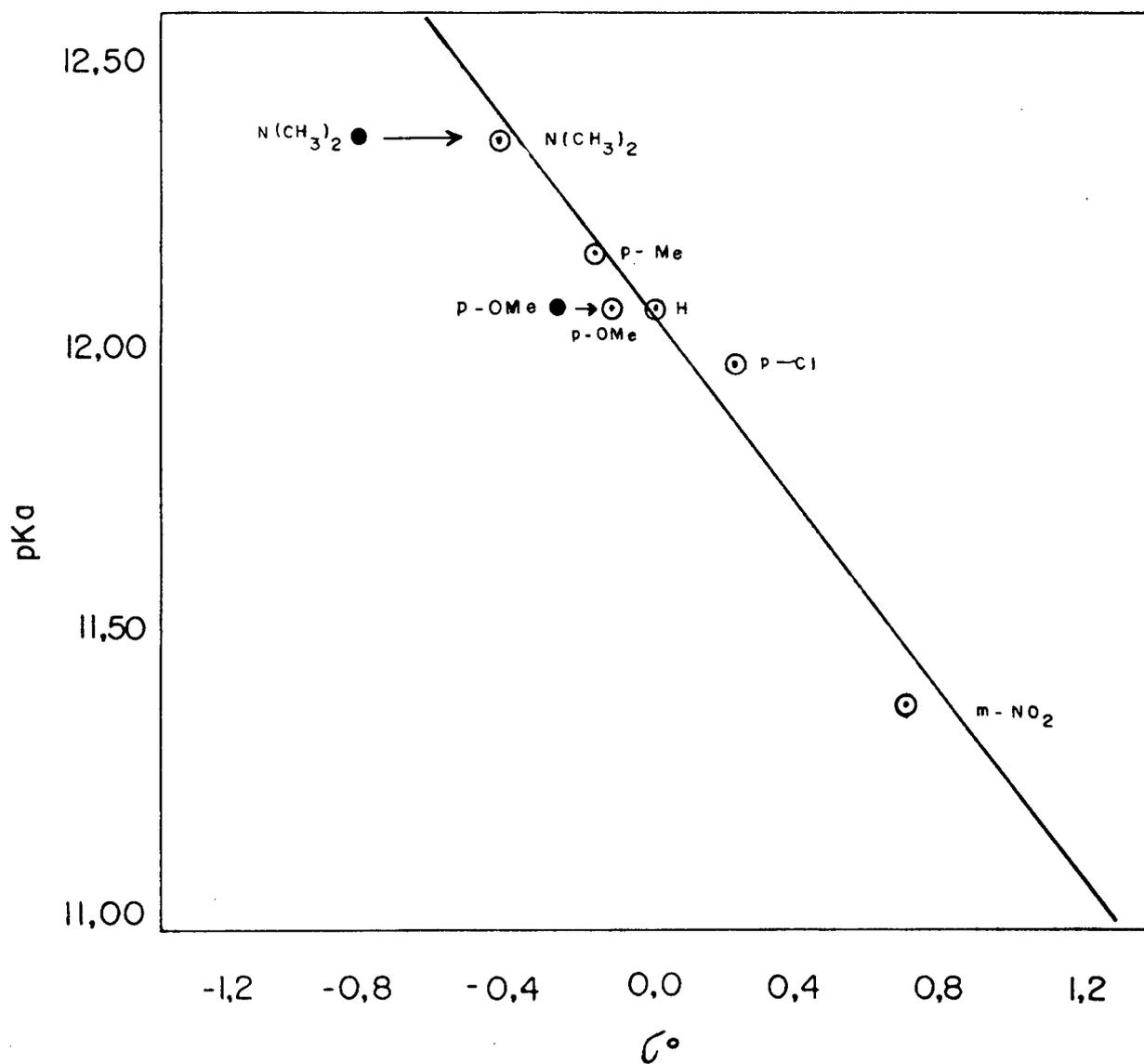


FIGURA 13 - Correlação de Hammett para os pKa's do etanóis (1).
Os círculos cheios correspondem a valores de σ .

ma correlação foi de $-0,72$.

Quando utilizamos as constantes σ^0 , ao invés das constantes σ de Hammett, as correlações obtidas são boas (Figura 12).

Esta melhor correlação com σ^0 , já havia sido prevista por Van der Linden³⁷, e é baseada no fato de não haver conjugação entre a cadeia lateral e o substituinte.

A tabela VII mostra que a decomposição básica do etanol(1, X = H) é aproximadamente 540 vezes mais lenta que a do composto(4b) no qual um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo fenila.

Essa diferença de reatividade pode ser racionalizada em termos de um estado de transição mais estabilizado pelos dois grupos fenilas de(4b) que interagem com a carbonila, ou por uma repulsão estérica relacionada com o volume do grupo fenila comparado assim com o hidrogênio.

A ação aceleradora dos substituintes doadores de elétrons sobre a etapa determinante k_2 (constante limite) pode ser entendida em termos das perturbações que afetam a força e a distância da ligação no estado de transição³⁹. Assim, um substituinte que doe elétrons ao anel aumentará a densidade eletrônica do carbono-1 e portanto a repulsão entre C-1 e o grupo de saída $^-CCl_3$. Em consequência, e de acordo com o postulado de Hammond, a ligação C- $^-CCl_3$ no estado de transição será tanto mais curta quanto maior for a doação eletrônica por parte do substituinte, com estados de transição tanto mais próximos dos reagente. As energias de ativação serão portanto menores quanto mais doadores de elétrons forem os substituintes do anel.

C A P I T U L O I V

C O N C L U S Õ E S

Todos os resultados obtidos neste trabalho nos levam às seguintes conclusões:

- A decomposição básica dos etanóis em condições de pseudo-primeira ordem formam benzaldeídos e clorofórmio. Não foi observada nas condições estudadas formação de derivados do ácido mandélico.

- A decomposição dos etanóis, se processa por mecanismo E_1cB , onde a formação do benzaldeído corresponde a etapa lenta da reação.

- A acidez dos etanóis diminui com substituintes doadores de elétrons ao anel, os quais também facilitam a decomposição do alcóxido intermediário.

- Os valores de pK_a e k_2 calculados correlacionam com as constantes σ^o de Hammett.

- A acidez dos etanóis não parece depender muito dos grupos adjacentes como CF_3 , CCl_3 , aril, etc.

A decomposição básica é mais rápida para o dicofol e compostos diarílicos. Este fato pode ser racionalizado por acelerações estéricas devidas a um segundo grupo arila em C-1 ou pela estabilização da carbonila incipiente no estado de transição devida ao segundo grupo arila.

B I B L I O G R A F I A

- 1 - MAMEDOV, Sh. et alii. Herbicidal activity of efiran-99. Tr.-Inst. Neftekhim. Protsessov., Akad. Nauk Az. SSR, 7:143-5, 1976. Apud C.A. 86: 84699 w .

- 2 - NAGAI, S. et alii. Methvlbenzylalcohol herbicide for rice paddies. Japan Kokai 77 79, 026. 02/Jul. 1977. 7n. Apud C.A. 88: 17323 x.

- 3 - SCHMIDT, T. et alii. Insecticidal optically active substituted 1-phenyl-2,2,2-trihaloethanol esters and their intermediates. Ger. Offen 2,644,590. 06/Apr. 1978. 32p. Apud C.A. 89: 23992 b.

- 4 - BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie. Berlin, Julius Springer Verlag , 1923. b.6, p.476 e 904; v.7, p.283 1925.

- 5 - SCHOFIELD, J. A. & HAWES, J. E., GER. OFFEN. 2733002, 2/Fev. 1978. Apud C. A. 89: 55065.

- 6 - REEVE, W. et alii. A stereochemical study of the mechanism of the conversion of phenyl (trichloromethyl)carbinol to α -methoxyphenylacetic acid. J. Org. Chem., 40(3):339-42 1975.

- 7 - CROOY, P. Synthesis of substituted α -alkoxyphenylacetic acids.

Ind. Chim. Belge, 32(spec. n^o Pt. III):268-71,1967.

Apud C.A. 70: 67818 m.

- 8 - KNOEFLER, O. & BOESSNECK, B. Chem. Ber., 20:3193, 1887.
- 9 - CAVERO, H. S. et alii. Manual de inseticidas e acaricidas: aspectos toxicológicos. Pelotas, Aimara, 1976.
- 10 - NOME, F. & SCHWINGEL, E. W. Micellar effects on the base-catalyzed oxidative cleavage of a carbon - carbon bond in 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol. J. Org. Chem., 45: 706-10, 1980.
- 11 - NOME, F. Kinetic and thermodynamic study of the base-catalyzed oxidative cleavage of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol. J. Org. Chem., 46(19):3802-4, 1981.
- 12 - KALUSZYNER, A. et alii. Synthesis and biological properties of diaryl(trifluoromethyl) carbinols. J. Amer. Chem. Soc., 77:4164-8, 1955.
- 13 - BERGMANN, E. & KALUSZYNER, A. Di(p-chlorophenyl) trichloromethylcarbinol and related compounds. J. Org. Chem., 23: 1306-8, 1958.
- 14 - BLINN, R. G. et alii. Insecticidal action of heterocyclic analogs of 2,2,2-trichloro-1-(p-chlorophenyl)ethanol. J. Amer. Chem. Soc., 76: 37-9, 1954.

- 15 - CORNFORTH, J. W. & SCHOFIELD, J. A. Hydroxybenzaldehyde and derivatives. Brit. 1,331,664. 26/Sept. 1973. 5p. Apud .C.A. 80: 26950 m.
- 16 - MAGYARI, B. C. et alii. 3-ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde. Rom. 60,193. 26/Feb. 1976. 3p. Apud C.A. 89: 2363 t.
- 17 - JOCICZ, Z. J. Russ. Phys. Chem. Soc., 29: 97, 1897.
- 18 - REEVE, W. & FINE, L. W. Preparation of amino acids from tri chloromethylcarbinols. J. Org. Chem., 29: 1148, 1964.
- 19 - PFEIL, E. & LOEMKER, F. Justus Liebigs Annalen, 74:623, 1959.
- 20 REEVE, N. Synthesis. 131, 1971.
- 21 - REEVE, W. et alii. Studies on the rearrangement of (trichloromethyl) carbinols to α -chloroacetic acids. Can. J. Chem., 58(5):485-93, 1980.
- 22 - REEVE, W. & COLEY, W. P. Reactions of phenyl(trichloromethyl) carbinol with substituted thioureas, thiobenzhydrazide, and amino thiols to form heterocyclic compounds. Can. J. Chem., 57(4):444-9, 1979.
- 23 - REEVE, W. & STECKEL, T. F. The reaction of ethyl-, vinyl, and ethenyl (trichloromethyl) carbinols with aqueous and methanolic potassium hydroxide, thiourea and cyanamide.

- 24 - REEVE, W. & NEES, M. Reactions of aryl (trichloromethyl)carbinols with sulfur nucleophiles. Formation and proof of zwitterionic structure of iminothiazolidinones. J. Amer. Chem. Soc., 89: 647, 1967.
- 25 - MARCH, J. Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure. Tokyo, McGraw-Hill, 1977.
- 26 - LOWRY, T. H. & RICHARDSON, K. S. Mechanism and theory and in organic chemistry. New York, Harper & Row.
- 27 - SAUNDERS, W. H. Jr. & COCKERILL, A. F. Mechanisms of elimination reactions. New York Wiley-Interscience, 1973.
- 28 - RAPPOPORT, Z. & SHOHAMY, E. E_1cB eliminations. Part V. Two types of E_1cB reaction in the amine-catalysed elimination of HCN from 2,6-dimethyl-4-($\alpha\alpha\beta\beta$ -tetracyanoethyl) aniline in chloroform. J. Chem. Soc. B, :2060-8, 1971.
- 29 - JOHNSON, C. D. The Hammett equation. London, Cambridge University Press, 1973.
- 30 - HINE, J. Physical organic chemistry. Tokyo, Mc-Graw-Hill, 1962.
- 31 - BERGKVIST, T. Preparation of halohydrins from halogenated ketones by reduction with aluminum isopropoxide in isopropylalcohol. Svensk Kem. Tid., 59: 24-7, 1947. Apud C.A. 41: 5119 i.

- 32 - KASPAR, E. & WIECHERT, R. Über die Einwirkung von Haloform auf Steroidcarbonylfunktionen. Chem. Ber., 91:2664-70 , 1958.
- 33 - VOGEL, A. Text-book of practical organic chemistry. 4.ed. London, Longman, 1978. p.627.
- 34 - SCHWETLICK, K. Organikum. Deutscher Verlag der Wissenchaften. 15.ed. Berlin, 1977. p. 729.
- 35 - CHATTAWAY, F. D. & MUIR, R. J. K. The formation of carbinols in the condensation of aldehydes with hydrocarbons. J. Chem. Soc., :701-2, 1934.
- 36 - KNOEFLER, O. & BOESSENECK, B. Trichloromethyl (p-dimethylamino phenyl) carbinols. Chem. Ber., 20:3293, 1887.
- 37 - STEWART, R. & LINDEN, V. The acidity of some aromatic fluoro alcohols and ketones. Can. J. Chem., 38:399, 1960.
- 38 - CORREIA, V. R. Reações de eliminação em pesticidas poligena dos da família do DDT. 80f. Tese (M.Sc), curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis(SC), 1981.
- 39 - SAUNDERS, W. H. Jr. & COCKERILL, A. F. Mechanisms of elimination reactions. New York, J. Wiley, 1973. p.56.