

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

REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO EM PESTICIDAS
POLIALOGENADOS DA FAMÍLIA DO DDT

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

VALDIR ROSA CORREIA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JULHO - 1981

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

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

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.
ORIENTADOR

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

Marcos Caroli Rezende

PROF. MARCOS CAROLI REZENDE, Ph.D.

Shankar Bennur

PROF. SHANKAR BENNUR, Ph.D.

A minha esposa Ranusia e
meu filho Marcel.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk Nome por sua eficiente orientação e apoio durante toda a realização do trabalho;
- Ao Professor Shankar Bennur pelo auxílio no decorrer da parte experimental;
- Ao Professor Walmir Dias pelas valiosas contribuições;
- Ao Professor Henrique E. Toma, da USP, pela obtenção de dados cinéticos e uso do Stopped-Flow;
- Aos colegas do Departamento de Química, Pós-Graduação em Físico-Química e em especial ao grupo de pesticidas clorados por terem proporcionado bom ambiente de trabalho e auxiliado em diversas situações;
- A CAPES, CNPq, FINEP e Universidade Federal de Santa Catarina pelo auxílio financeiro.

RESUMO

As reações de oxidação do Dicofol e do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, catalisada por base, foram estudadas em função da concentração de base e temperatura. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas mostraram um aumento linear até atingir um patamar, que era alcançado a altas concentrações de base.

A partir dos dados obtidos na região do patamar, para a oxidação do Dicofol, foram determinados os valores de energia livre, entalpia e entropia de ativação: 18,7 kcal/mol, 21,3 kcal/mol e 8,8 u.e., respectivamente.

Os parâmetros de ativação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol foram idênticos aos do Dicofol. Estes dados estão de acordo com um mecanismo do tipo ElcB.

As reações do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-fenil-substituído)etano com bromo em tetracloreto de carbono, em atmosfera de nitrogênio e em presença de luz, resultaram na formação do 1,1-dicloro-2,2-bis(p-fenil-substituído)etileno. Quando a reação foi realizada em atmosfera de oxigênio, o produto formado era a benzofenona. Um mecanismo de eliminação via radical livre foi proposto para este tipo de reação, discutindo-se as limitações existentes para este método.

A reação do DDT com bis(dimetilgloximato) de cobalto (I) resultou na formação de trans-estilbenos. O processo requer um excesso de complexo de Co(I), o que o torna economicamente inviável, ao contrário da síntese a partir do DDD.

ABSTRACT

The kinetics and mechanism of the base catalysed oxidative cleavage of Dicofol and 1,1,1-trichloro-2,2-diphenyl ethanol has been studied as a function of base concentration and temperature. The pseudo-first-order rate constant for the disappearance of both the compounds increases linearly at low base concentration, reaching a plateau at high hydroxide ion concentration. Using data obtained in the plateau region, values of 18,7 kcal/mole, 21,3 kcal/mole and 8,8 e.u. were determined for the free energy, enthalpy and entropy of activation of Dicofol respectively. The values of the activation parameters for compound 1,1,1-trichloro-2,2-diphenyl ethanol are similar to those described for Dicofol. The data obtained are consistent with an ElcB.

The reaction of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-substituted phenyl)ethanes with bromine in carbon tetrachloride, in a nitrogen atmosphere, in the presence of light results in the formation of 1,1-dichloro-2,2-bis(p-substituted-phenyl)ethylenes. When an identical reaction is conducted in an oxygen atmosphere leads to the formation of benzophenone derivatives. A free radical type intermediate is proposed and limitations of the scope of the reaction are discussed.

The reaction of DDT with bis(dimethylglyoximate) cobalt (I) resulted in the formation of trans-stilbenes. The process requires an excess of the cobalt (I) complex, which results in the reaction being economically inconvenient, as compared with the some reaction using 1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane, DDD, as starting material.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - 1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Objetivos	01
1.2. Pesticidas	02
1.2.1. Nomenclatura e Estrutura	03
1.2.2. Degradação do DDT	03
1.2.3. Degradação do Dicofol	06
1.2.4. Reação de Desidrocloração do DDT	08
1.2.5. Reações de Modelos de Vitamina B ₁₂	09
1.3. Reações de Eliminação	10
1.3.1. Mecanismo E1	11
1.3.2. Mecanismo E2	12
1.3.3. Mecanismo ElcB	13
1.3.4. Mecanismo de Eliminação Via Radical Livre	16
CAPÍTULO II - 2. PARTE EXPERIMENTAL	18
2.1. Cromatografia	18
2.2. Instrumentação	19
2.3. Materiais e Métodos	20
2.3.1. Síntese e Identificação	21
2.3.1.1. Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etano (DDT _H)	21
2.3.1.2. Síntese do Composto 1,1-dicloro-2,2-difenil etileno (DDE _H)	25
2.3.1.3. Síntese do Composto 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difenil etano	25

2.3.1.4.	Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil-2-acetóxi etano	26
2.3.1.5.	Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol	27
2.3.1.6.	Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano (DDT_{CH_3})	32
2.3.1.7.	Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metóxi)fenil)etano (DDT_{OCH_3})	35
2.3.1.8.	Reação do DDT com Bromo em Ambiente Nitrogenado	36
2.3.1.9.	Reação do DDT com Bromo em Ambiente Oxigenado	40
2.3.1.10.	Reação do DDT_H com Bromo em Ambiente Nitrogenado	44
2.3.1.11.	Reação do DDT_H com Bromo em Ambiente Oxigenado	49
2.3.1.12.	Reação do DDT_{CH_3} com Bromo em Ambiente Oxigenado	49
2.3.1.13.	Reação do DDT_{OCH_3} com Bromo em Ambiente Nitrogenado	52
2.3.1.14.	Síntese do Composto trans-4,4'-dicloro-estilbeno (DCS)	56
2.3.1.15.	Síntese do Composto trans-estilbeno (DCS_H)	62
2.3.1.16.	Síntese do Composto trans-4,4'-dimetil-estilbeno (DCS_{CH_3})	63
2.4.	Estudo Cinético	67

CAPÍTULO III - 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1. Reação do Dicofol e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com Base	70
3.2. Reações do DDT-di-p-substituído com Bromo	86
3.3. Reações do DDT-di-p-substituído com Complexo de Co- balto (I)	92
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos principais compostos envolvidos no presente trabalho	04
Figura 2 - Esquema da degradação do DDT em ratos	05
Figura 3 - Esquema proposto para a transformação enzimática do DDT, (—→) etapas comprovadas; (~~~~) etapas prováveis	07
Figura 4 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDT _H	23
Figura 5 - Espectro de absorção no UV em metanol do DDT _H	24
Figura 6 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol; 1,98x10 ⁻³ M	29
Figura 7 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol	30
Figura 8 - Espectro de ressonância nuclear magnética do composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol.	31
Figura 9 - Espectro de absorção no UV em metanol do DDT _{CH₃}	33
Figura 10 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDT _{CH₃}	34
Figura 11 - Espectro de absorção no UV em metanol do DDT _{OCH₃}	37
Figura 12 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDT _{OCH₃}	38
Figura 13 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DDE, 7,26 x 10 ⁻⁵ M.	39
Figura 14 - Espectro de absorção no infravermelho do DDE.	41
Figura 15 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDE	42

Figura 16 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25 ^o C do DBP; (a) $5,50 \times 10^{-5}$ M e (b) $1,13 \times 10^{-4}$ M.	43
Figura 17 - Espectro de absorção no infravermelho do DBP.	45
Figura 18 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DBP.	46
Figura 19 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25 ^o C do DDE _H , $7,58 \times 10^{-5}$ M	47
Figura 20 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDE _H	48
Figura 21 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25 ^o C do DBP _H ; (a) $3,87 \times 10^{-5}$ M e (b) $8,98 \times 10^{-4}$ M.	50
Figura 22 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DBP _H	51
Figura 23 - Espectro de absorção no UV em água a 25 ^o C do DCA $5,12 \times 10^{-5}$ M.	53
Figura 24 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DCA.	54
Figura 25 - Espectro de massa do DCA	55
Figura 26 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25 ^o C do DDE _{OCH₃} , $6,27 \times 10^{-5}$ M	57
Figura 27 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDE _{OCH₃}	58
Figura 28 - Espectro de absorção UV em metanol a 25 ^o C do DCS, $3,77 \times 10^{-5}$ M.	60
Figura 29 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DCS.	61
Figura 30 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25 ^o C do DCS _H , $3,99 \times 10^{-5}$ M.	64
Figura 31 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DCS _H	65
Figura 32 - Espectro de absorção UV em metanol do DCS _{CH₃}	66

- Figura 33 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada para a decomposição em solução aquosa de base dos compostos: a) Dicofol em pH 9,98 (○) e 11,20 (●); b) 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol em pH 10,00 (□) e 10,25 (■) . . . 68
- Figura 34 - Espectros de absorção no UV em metanol a 25°C, dos compostos DBP (—) $5,59 \times 10^{-5}$ M e Dicofol (- - -) $3,2 \times 10^{-3}$ M 71
- Figura 35 - Espectros de absorção no UV em metanol a 25°C, dos compostos DBP_H (—) $7,84 \times 10^{-5}$ M e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol (-.-.-) 73
- Figura 36 - Dependência da constante de pseudo-primeira ordem observada com o pH para a oxidação do composto 1, 1,1-tricloro-2,2-difenil etanol em solução aquosa de base a 15,0 (Δ), 20,0 (○), 25,0 (□) e 30,0°C (●) 82
- Figura 37 - Determinação da energia de ativação para a reação de oxidação dos compostos; Dicofol (●) e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol (■) em solução aquosa de base 84

ÍNDICE DE TABELAS

- TABELA I - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol com base, em água, a 25°C .. 74
- TABELA II - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol com base, em água, a 15,0 e 20,0°C 75
- TABELA III - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 15,0°C 76
- TABELA IV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 20,0°C 77
- TABELA V - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 25,0°C 78
- TABELA VI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 30,0°C 79

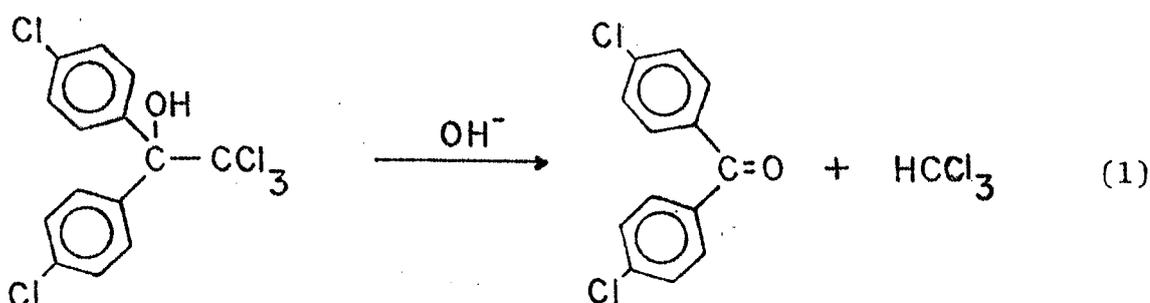
- TABELA VII - Constantes cinéticas e parâmetros de ativação para a hidrólise básica do clorofórmio em solução aquosa de base a várias temperaturas 81
- TABELA VIII - Parâmetros de ativação para a reação de oxidação do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil) etanol (1a) e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol (1b), em água 85
- TABELA IX - Caracterização dos produtos de reação da interação do DDT e seus derivados com bromo em tetracloreto de carbono 89

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO1.1. Objetivos

Na investigação de reações com pesticidas polihalogenados da família do DDT¹⁻⁴, teve-se como principais objetivos:

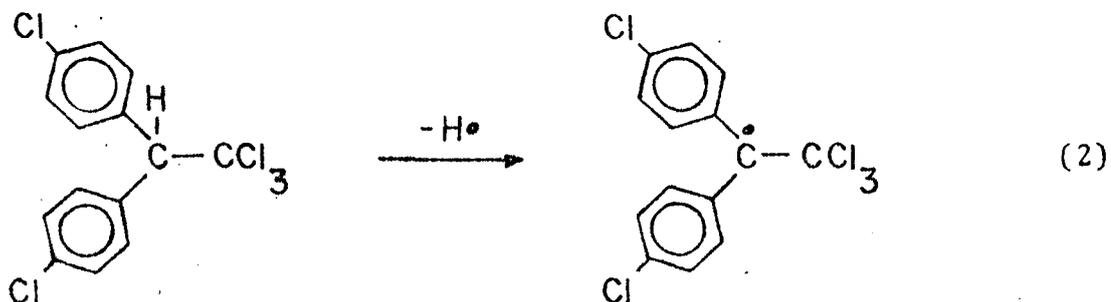
- i) Estudar a degradação oxidativa do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol (Dicofol ou Kelthane) que ocorre em solução aquosa de base, para formar o 4,4'-diclorobenzofenona (DBP) e clorofórmio, de acordo com a equação (1).



A decomposição do Dicofol tem muitas implicações biológicas, mas o interesse do estudo dessa reação foi no sentido de obter informações sobre o mecanismo da degradação oxidativa e estabilidade do Dicofol em solução.

- ii) Explorar a possibilidade da existência de reações de eliminação por radical livre em solução, tipos estes não comumente encontrados⁵. Considerando-se o 1,1,1-triclorofenil-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDT), como um derivado do metano com três subs

tituintes volumosos, a abstração do átomo de hidrogênio metilino deve gerar radical livre (equação (2)), o qual sofre pre-



ferencialmente eliminação de cloreto à aceitação de um grupo incomum para dar reação de substituição.

Estas considerações levaram ao estudo de várias reações de derivados do DDT-4,4'-di-substituídos com bromo em presença e/ou ausência de luz e oxigênio.

- iii) Utilizar reações de modelo de vitamina B₁₂, como o bis(dimetilgloximato) de cobalto (III) (cobaloxima), para estudar a possibilidade de obter trans-estilbenos 4,4'-di-substituídos, a partir do DDT-4,4'-di-substituído.

1.2. Pesticidas

Os pesticidas clorados são quimicamente estáveis e suas degradações em condições normais e ambientais são muito lentas e difíceis. O DDT usado em escala comercial possui alto poder residual, sendo sua degradação nos solos variável entre 4 a 30 anos, conforme as condições, e nas plantas até 25 dias⁶. Em alguns países da Europa e nos Estados Unidos o uso do DDT está

proibido, ao passo que no Brasil os pesticidas clorados ainda são usados no combate a vários tipos de pragas e doenças.

1.2.1. Nomenclatura e Estrutura

Os compostos mais importantes envolvidos no presente trabalho têm a seguinte nomenclatura: DDT - 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano; DDT_H - 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etano; DDT_{CH_3} - 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano; DDT_{OCH_3} - 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metóxfenil)etano; DDE - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno; DDE_H - 1,1-dicloro-2,2-difenil-etileno; DDE_{OCH_3} - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metóxfenil)etileno; DBP - 4,4'-diclorobenzofenona; DBP_H - benzofenona; DCS - trans-4,4'-dicloro-estilbeno; DCS_H - trans-estilbeno; DCS_{CH_3} - trans-4,4'-dimetilestilbeno; DCA - 4,4'-dicarboxibenzofenona monoetil éster. As estruturas dos compostos acima estão representadas na figura 1.

1.2.2. Degradação do DDT

Três caminhos são propostos para a degradação do DDT in vivo: i) Desidrocloração produzindo DDE; ii) Descloração redutiva para formar DDD; iii) Hidroxilação no C(2) produzindo Dicofol⁷.

O metabolismo do DDT em ratos, bastante estudado, indica a presença de DDA como produto final da degradação⁷, figura 2. O mecanismo de reação apresenta DDE e DDD como intermediários da degradação.

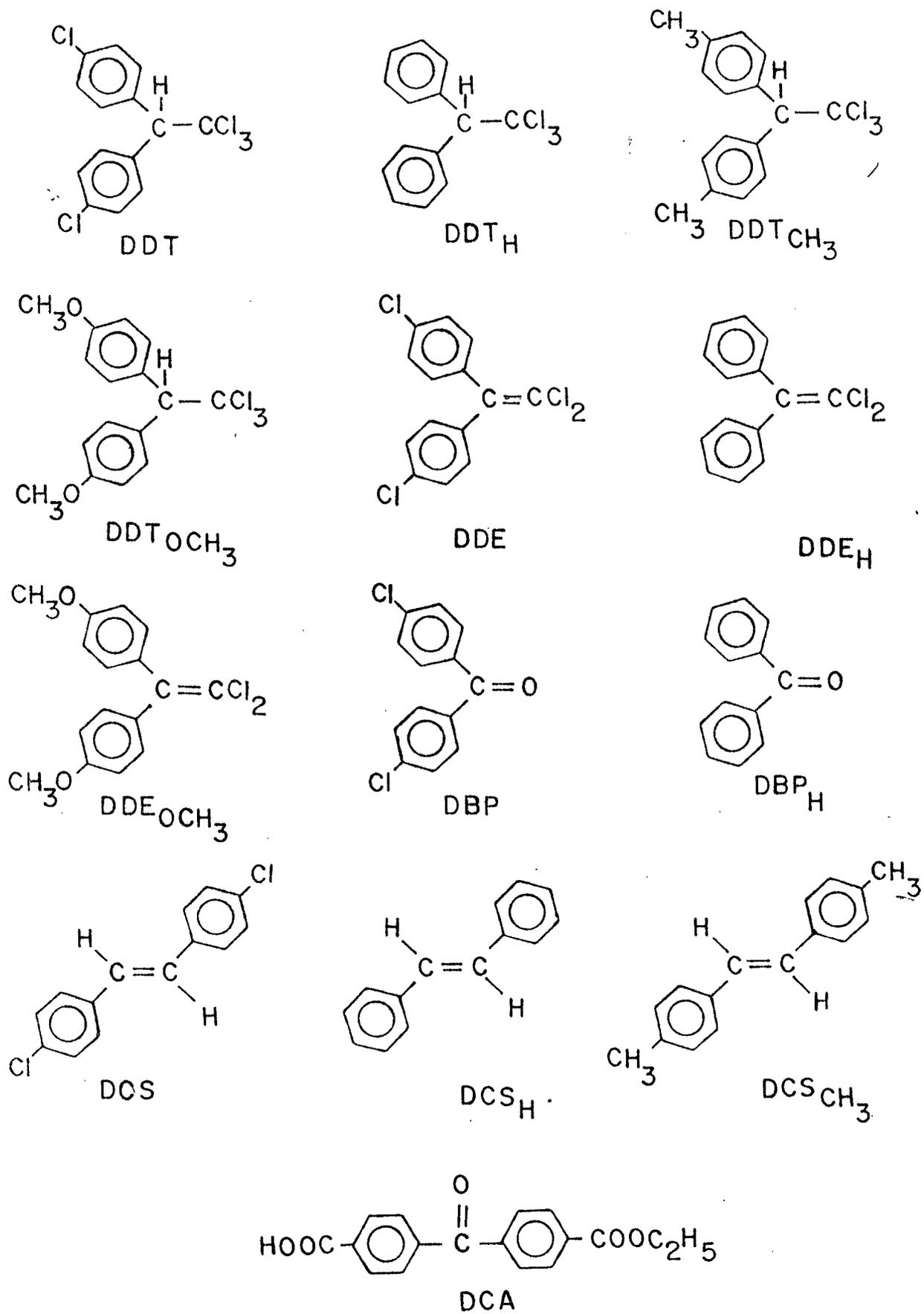


Figura 1 = Estrutura dos principais compostos envolvidos no presente trabalho.

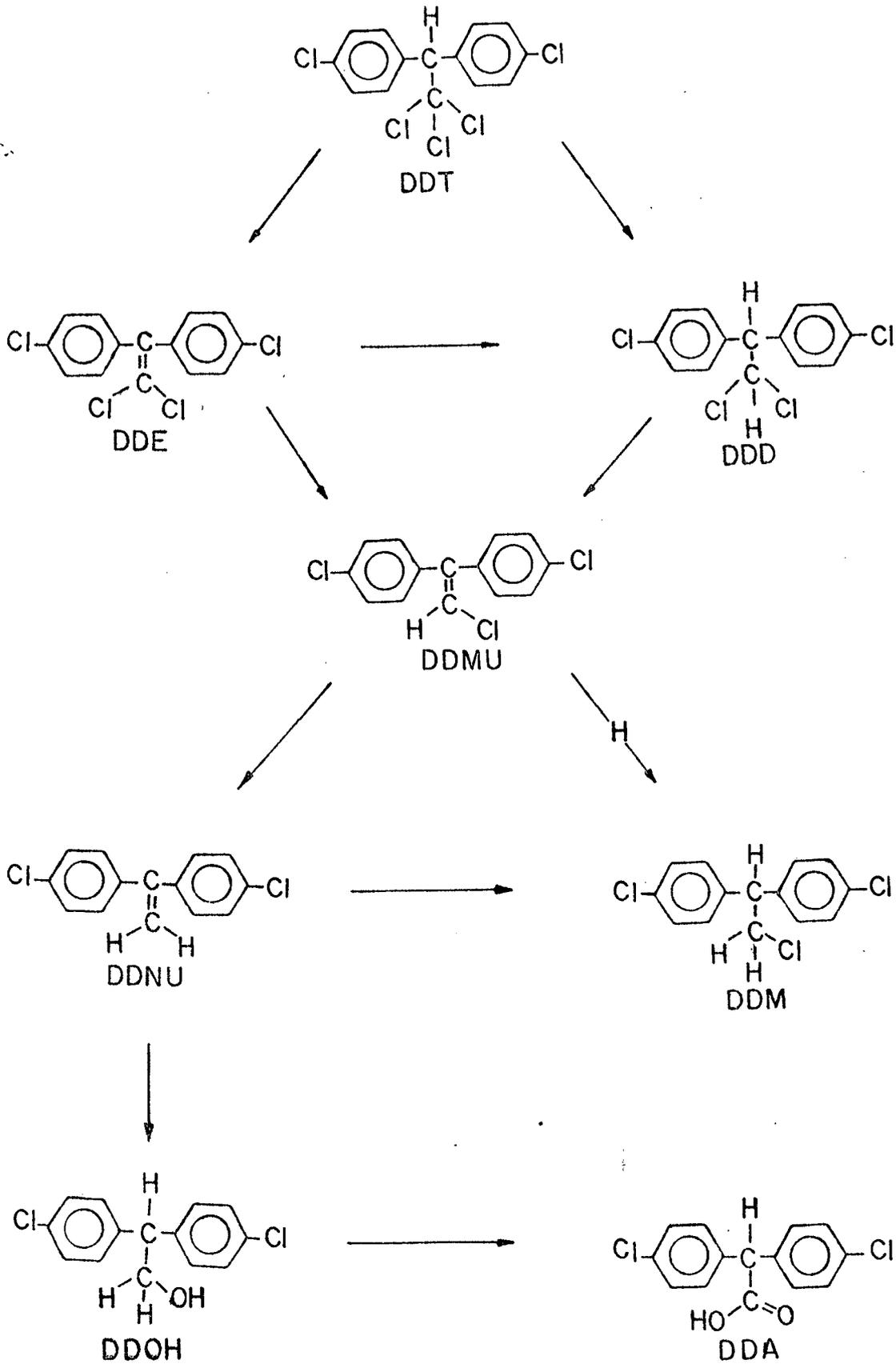


Figura 2 - Esquema da degradação do DDT em ratos.

Experiências feitas, mostram que a mosca doméstica é resistente a ação do DDT porque possui uma enzima DDT-desidroclorease, a qual reage produzindo DDE, cuja atividade inseticida é menor que a do DDT⁸. No caso da mosca da fruta-"*Drosophila melanogaster*" há uma diferença na rota do metabolismo, pois os estudos mostram que o DBP é o outro metabólito⁹. As rotas de degradação do DDT in vivo são bastante complexas e variam de acordo com as espécies. Em trabalhos recentes propõem-se que o DDT é metabolizado segundo uma rota bastante complexa¹⁰, conforme a figura 3.

1.2.3. Degradação do Dicofol

O Dicofol é um acaricida da família dos pesticidas clorados, usado em escala comercial, tendo sido identificado em animais e plantas como metabólito produzido na degradação enzimática do DDT¹⁰⁻¹². A Figura 3 mostra os dados obtidos na degradação do DDT in vivo⁹, sendo que o DBP é formado por uma série de reações sem participação do Dicofol. Entretanto, sabe-se que in vitro o Dicofol em meio básico é degradado diretamente para DBP¹³⁻¹⁴, o que leva a esperar que no metabolismo do DDT exista um caminho DDT-Dicofol-DBP.

Tem sido proposto⁴, que na presença de interfaces biológicas o DBP pode ser formado diretamente a partir do Dicofol. Contudo a transformação do Dicofol para formar DBP não requer altas concentrações de base, nem micelas, sendo muito provável que a formação do DBP como produto da decomposição oxidativa do Dicofol seja a rota principal para o seu metabólito do DDT¹⁵.

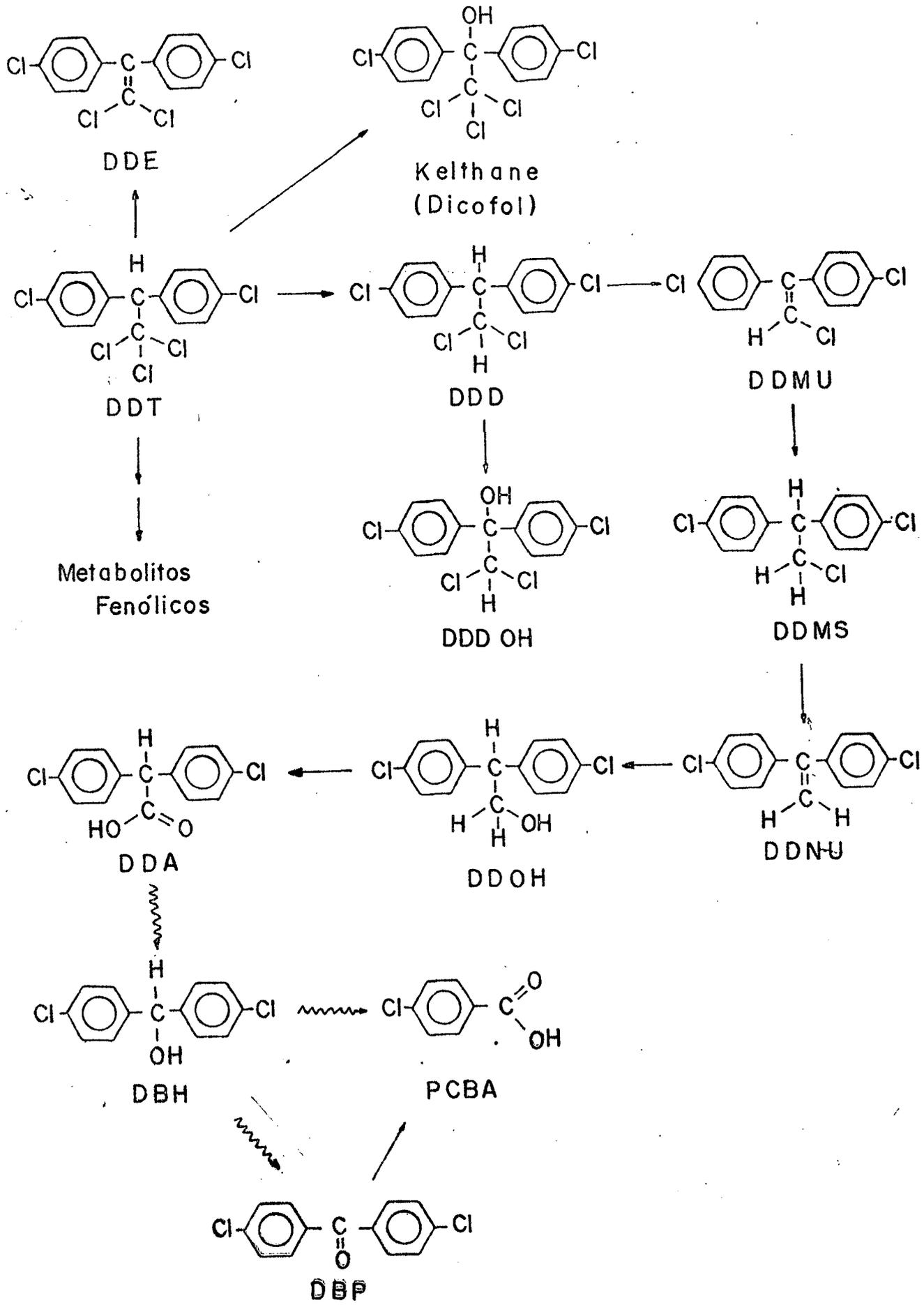


Figura 3 = Esquema proposto para a transformação enzimática do DDT, (→) etapas comprovadas; (~~~~) etapas prováveis.

1.2.4. Reação de Desidrocloração do DDT

A desidrocloração do DDT, reação de eliminação bastante estudada, ocorre biologicamente quando o DDT reage para formar DDE. A reação de desidrocloração do DDT sugere um mecanismo tipo E₂, envolvendo, simultaneamente, saída do próton, saída do íon cloreto e formação da dupla Carbono-Carbono. Contudo, nas reações de eliminação do DDT os grupos beta arila ativam o hidrogênio beta e os substituintes halogênicos, na posição alfa, dificultam a saída do íon haleto¹⁶. Estes fatores favorecem um mecanismo do tipo E1cB, onde primeiro é removido o próton beta para dar um intermediário carbaniônico e o íon cloreto é removido na etapa posterior.

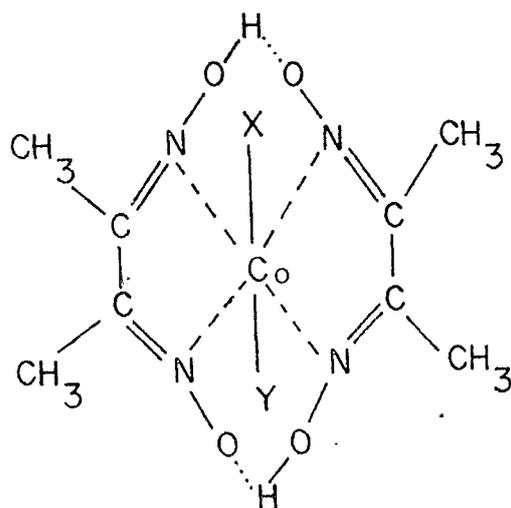
Cristol e colaboradores¹⁸ estudando a reação do DDT em meio básico obtiveram um valor de $\rho = 2,4$, o que é considerado muito pequeno para processos carbaniônicos, quando deveria se esperar, para a remoção do próton, valores de ρ entre 4 a 5⁵. O valor encontrado para ρ é também pequeno para caracterizar um mecanismo tipo E2, comparado com valores observados para alguns derivados de haletos de 2-ariletila⁵, embora para estes fortes evidências mostrem que o mecanismo seja do tipo E2.

MacLennan e Wong^{19,20} argumentam que os valores de ρ não são tão altos, pelo fato dos átomos de cloro não reacionantes, da posição alfa, ajudarem a dispersar parte da carga negativa do carbono beta, fazendo com que o mecanismo E1cB possa estar deslocado para E2.

1.2.5. Reações de Modelos de Vitamina B₁₂

A vitamina B₁₂ (cianocobalamina) é um complexo orgânico-metálico contendo um átomo de cobalto central. Na interação de pesticidas clorados da família do DDT com derivados da vitamina B₁₂ são obtidos resultados significativamente diferentes, dependendo do estado de oxidação do cobalto^{21,22}. A vitamina B_{12s}, facilmente observável por apresentar cor verde característica de Co(I), interage com DDD em presença de borohidreto de sódio para formar DCS, pois a reatividade da vitamina B_{12s} como nucleófilo é superior a todos os agentes nucleofílicos conhecidos²³, tendo o valor de $\eta = 14,4$ na escala de Pearson.

O composto bis(dimetilglioimato) de cobalto (III) (cobaloxima), estrutura I, mais simples do que as cobalaminas,



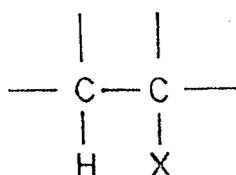
Estrutura I.

possue nucleofilicidade do cobalto (I) comparável com a reatividade da vitamina B_{12s}²³. As propriedades das alquilcobalaminas são muito semelhantes às das alquilcobaloximas. As

cobalaminas e cobaloximas interagem com pesticidas clorados em excesso de borohidreto de sódio. Assim na interação com DDD tanto as cobalaminas como as cobaloximas dão como produto o DCS. Levando-se em consideração as características em comum, decidiu-se utilizar o bis(dimetilglioximato) de cobalto (III) como modelo de vitamina B_{12s}, na interação da espécie Co(I) com DDT para estudar a síntese de trans-estilbenos.

1.3. Reações de Eliminação

As reações de eliminação embora existam em grande número, podem ser divididas em dois tipos gerais: em solução e em fase gasosa (eliminação térmica). As reações de eliminação mais frequentes são as da preparação de olefinas a partir de reagentes onde X é um grupo de saída, estrutura II. A remoção de



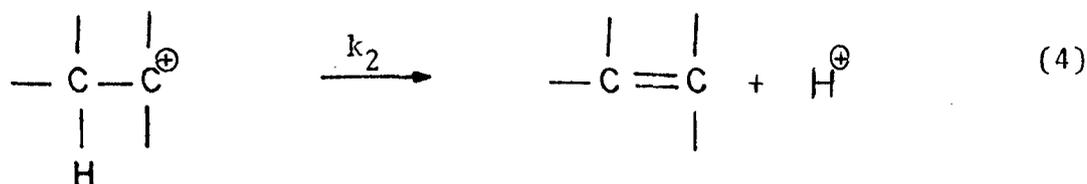
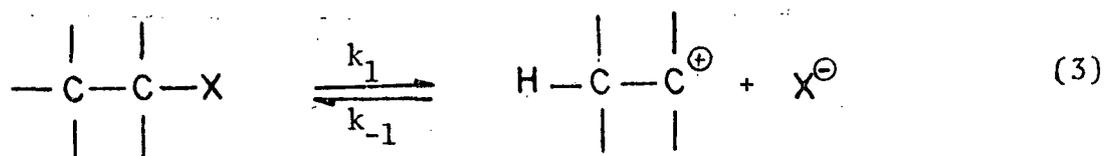
Estrutura II.

HX de reagentes deste tipo resulta alcenos. Estas reações são chamadas de eliminação 1,2 ou eliminação alfa, beta²⁴, porque H e X estão em posições adjacentes.

As reações de eliminação 1,2 podem ser classificadas em: unimolecular (E1); bimolecular (E2) e unimolecular de segunda ordem (E1cB).

1.3.1. Mecanismo E1

O mecanismo E1 (eliminação unimolecular) é um processo de duas etapas. A primeira é lenta correspondendo à ionização do substrato para formar o íon carbônio, sendo também esta a etapa determinante da velocidade de reação. Na segunda etapa o íon carbônio perde rapidamente o próton da posição beta resultando na formação de alceno, equações (3) e (4).



Se a ionização da equação (3) for reversível, é possível o tratamento cinético pelo método do estado estacionário aplicado à concentração do íon carbônio, equações (5), (6) e (7).

$$\frac{d|\text{R}^{\oplus}|}{dt} = 0 = k_1|\text{RX}| - k_{-1}|\text{R}^{\oplus}||\text{X}^-| - k_2|\text{R}^{\oplus}| \quad (5)$$

$$|\text{R}^{\oplus}| = k_1|\text{RX}|/k_{-1}|\text{X}^-| + k_2 \quad (6)$$

$$\frac{d\text{P}}{dt} = k_2|\text{R}^{\oplus}| = \frac{k_1k_2|\text{RX}|}{k_{-1}|\text{X}^-| + k_2} \quad (7)$$

Considerando que

$$k_2 \gg k_{-1} |X^-|, \quad (8)$$

a equação (7) reduz-se à forma usual para o mecanismo E1, equação (9).

$$\frac{dP}{dt} = k_1 |RX| \quad (9)$$

Admitindo que a reação seja fortemente reversível, então a velocidade se torna dependente do inverso da concentração do ânion X^- .

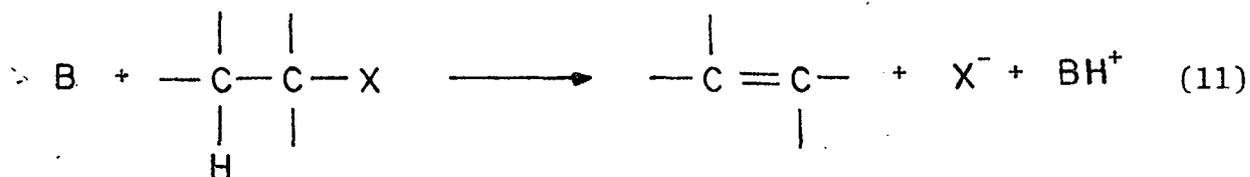
$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 |RX|}{k_{-1} |X^-|} \quad (10)$$

Reações típicas que apresentam o mecanismo E1 são as de desidratação de álcoois. Estas reações passam por um íon carbônio intermediário, que pode sofrer rearranjo dependendo da estabilidade do mesmo.

1.3.2. Mecanismo E2

O mecanismo E2 (eliminação bimolecular) foi proposto por Hanhard e Ingold²⁵, em 1927, de acordo com a equação (11).

O ataque de base ao próton, na posição beta, gera eliminação dos dois grupos de saída simultaneamente com a formação da dupla ligação. O mecanismo se realiza em uma etapa e cineticamente é de segunda ordem. Sendo de primeira ordem em relação



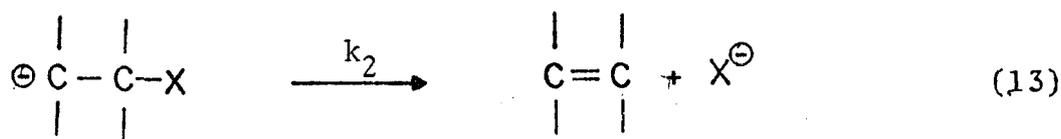
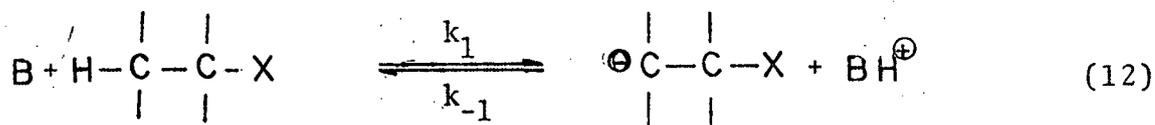
ao substrato e de primeira ordem em relação à base. As evidências para a existência de mecanismo E2 são: i) que a cinética de reação seja de segunda ordem; ii) e quando o hidrogênio beta (hidrogênio de saída) for trocado por deutério, em reações de eliminação de segunda ordem, haja um efeito isotópico da ordem de 3 para 8, consistente com a quebra desta ligação na etapa determinante da velocidade^{26,27}.

Cineticamente não existe dificuldade para distinguir mecanismos E1 e E2, visto que a etapa determinante da velocidade no mecanismo E1 não depende da concentração da base. Entretanto a demonstração da cinética de primeira ordem em relação ao substrato e de primeira ordem em relação à base não é prova concreta que o mecanismo seja E2, porque outros mecanismos podem apresentar cinéticas semelhantes, como no caso do mecanismo E1cB.

1.3.3. Mecanismo E1cB

No mecanismo E1 primeiro sai o grupo X e depois o H e no mecanismo E2 os dois grupos saem simultaneamente. O mecanismo E1cB (eliminação unimolecular de base conjugada) é um processo de duas etapas, onde na primeira o próton beta é retirado para

gerar um íon carbânio intermediário (equação (12)), e na etapa seguinte é removido o grupo de saída (equação (13)).



Admitindo concentração estacionária para o íon carbânio, o tratamento cinético para o estado estacionário resulta nas equações (14) e (15), em que SHX é o substrato e SX^- é o carbânio.

$$\frac{d|SX^-|}{dt} = 0 = k_1 |SHX| \cdot |B| - k_{-1} |SX^-| \cdot |BH^+| - k_2 |SX^-| \quad (14)$$

$$|SX^-| = \frac{k_1 |SHX| \cdot |B|}{k_{-1} |BH^+| + k_2} \quad (15)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_2 |SX^-| = \frac{k_1 k_2 |SHX| \cdot |B|}{k_{-1} |BH^+| + k_2} \quad (16)$$

Existem três casos limites para o mecanismo $ElcB^{28}$:

i) quando a primeira etapa é lenta e o íon carbânio atua de modo

a formar mais rapidamente os produtos do que os reagentes. Neste caso a primeira etapa é irreversível e $k_2 \gg k_{-1} |BH^+|$, o que permite a simplificação da equação (16) para:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 |SHX| |B| \quad (17)$$

Esta lei de velocidade é cineticamente indistinguível da lei para o mecanismo E2. Neste caso limite a lei de velocidade é idêntica para E2 e ElcB, sendo a única diferença o significado da constante de velocidade. No mecanismo E2 esta constante está relacionada com as rupturas das ligações hidrogênio-carbono beta e grupo X-carbono alfa numa só etapa, enquanto que no mecanismo ElcB a reação ocorre em duas etapas. Em geral para distinguir os dois mecanismos é utilizado efeito isotópico.

ii) quando o íon carbânio retorna mais rapidamente a reagentes que sua decomposição a produtos, a primeira etapa é reversível e $k_{-1} |BH^+| \gg k_2$, resultando na equação (18).

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 |SHX| \cdot |B|}{k_{-1} |BH^+|} \quad (18)$$

O que significa que a velocidade é de primeira ordem em relação à base, mas depende inversamente da concentração do ácido conjugado da base e nem sempre pode ser determinada.

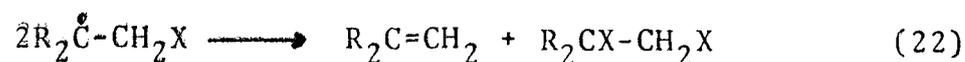
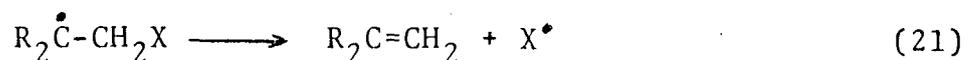
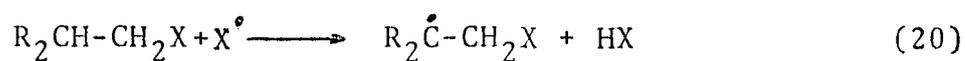
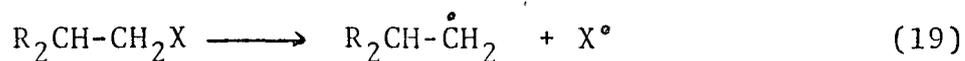
iii) quando a primeira etapa é rápida e o íon carbânio vai lentamente a produto, a etapa é reversível. Este caso limite ocorre

somente com íons carbânios estáveis. Bordwell e Roppoport^{29,30} têm enfatizado ser este caso limite cineticamente distinguível. Quando o substrato é muito ácido e o grupo de saída de difícil eliminação, um excesso de base forte converte rapidamente o substrato a carbânio, o qual lentamente sofrerá uma decomposição de primeira ordem a produtos.

Enquanto este terceiro caso limite pode ser facilmente distinguível cineticamente do mecanismo E2, o primeiro não pode sê-lo no todo e o segundo pode somente sob certas circunstâncias. O efeito isotópico⁵, método não cinético, tem sido utilizado para distinguir mecanismos de reações.

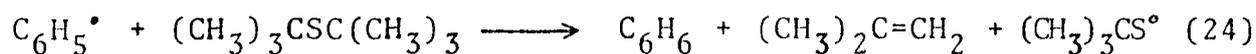
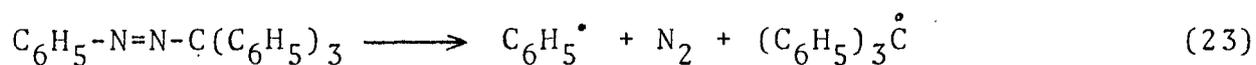
1.3.4. Mecanismo de Eliminação Via Radical Livre

A maioria dos mecanismos de eliminação via radical livre são encontrados em reações de pirólise de polialeto, monoaleto e, também, em alguns casos de pirólise de éster²⁸. As equações (19), (20), (21) e (22) representam as etapas envolvidas na pirólise de um haleto de alquila primário.



Reações de eliminação via radicais livres em solução, embora raramente encontradas, são também conhecidas^{5,28}.

Kampmeier e colaboradores^{31,32}, apresentam a formação de metil propeno conforme as equações (23) e (24).



Na equação (23) o radical fenila é produzido a partir da decomposição térmica do fenilazotrifenilmetano. A formação de olefina é iniciada com o ataque do radical fenila a um dos hidrogênios beta do t-butilsulfeto, equação (24).

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Cromatografia

A purificação dos compostos sintetizados foi feita, em grande parte, através do método de cromatografia em coluna (CC). Os solventes normalmente usados para a eluição foram: éter do petróleo, hexano, tetracloreto de carbono e éter etílico, adquiridos da Ecibra (São Paulo) e da Reagen (Rio de Janeiro), sendo a sequência de eluição acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD).

O método de análise de cromatografia em camada delgada foi utilizado com os seguintes objetivos: i) identificação qualitativa de produtos obtidos nas reações; ii) controle do aparecimento dos produtos das reações e o desaparecimento dos reagentes; iii) controle da eluição dos produtos de uma mistura em cromatografia em coluna.

Foram usadas placas de vidro 200 x 200 mm, preparadas pesando-se 40 g de sílica-gel HF₂₅₄ da Merck e adicionando-se 80 ml de água destilada. A mistura foi agitada vigorosamente e aplicada sobre cinco placas através de um aplicador Desaga³³. As placas eram então deixadas ao ar pelo espaço de 2 (duas) horas e em seguida levadas a estufa e ativadas durante 1 (uma) hora, a 120°C. A aplicação das amostras sobre as placas foi feita através de tubos capilares, com o auxílio do gabarito Desaga³³. A eluição foi feita em uma cubeta de vidro com tampa esmerilhada de

220 x 220 mm, para em seguida se processar a revelação com auxílio de uma lâmpada ultravioleta UVSL-25.

2.2. Instrumentação

Os espectros de absorção no ultravioleta (UV) foram usados para identificação das bandas de absorção e obtidos em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV 210 A, equipado com registrador Shimadzu U-135, utilizando cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Os espectros infravermelho (IV), foram efetuados em espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 720. Todos os espectros foram obtidos em fase sólida, 2 a 3% de amostra em KBr. O brometo de potássio (Merck, pa) era secado a 110°C, durante 6 horas em estufa, e as pastilhas preparadas por meio de uma prensa Perkin Elmer, segundo as técnicas descritas³⁴. A escala do aparelho foi ajustada com um filme de poliestireno.

Na identificação dos compostos usou-se também o método de ressonância nuclear magnética (RNM). Os espectros foram obtidos em CCl₄ ou CDCl₃ em aparelhos Varian HA-100 e Varian T-60, usando tetrametil silano (TMS) como padrão interno de referência. As amostras orgânicas foram secas previamente em aparelho Abderhalden. As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas em aparelho Perkin Elmer 240. O espectro de massa foi obtido em aparelho Finnigan modelo D-1015-S.

O método de cromatografia gasosa foi utilizado para identificar qualitativamente produtos de reação. Foi usado

Cromatógrafo de Gás modelo 370 (Inst. Científicos C.G. Ltda.) , com coluna 3% OV-17 sob chrom-W-AW-DMCS (80-100 mesh). As temperaturas da coluna do detector e do bloco de injeção foram 190, 200 e 215°C respectivamente. Para a determinação dos pontos de fusão usou-se microscópio Mettler, modelo FP-52. As temperaturas não foram corrigidas. Para as medidas de pH utilizou-se pH-metro digital B-222, Micronal.

2.3. Materiais e Métodos

Os compostos 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDT) e o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol (Dicofol) foram adquiridos da Aldrich e Chem. Service (West Chester, p.a., USA), com pureza considerada satisfatória através de análises em cromatografia gasosa, espectroscopia ultravioleta e infravermelho.

Os compostos 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etano (DDT_H), P.F. 64.65, lit.³⁵ P.F. 65; 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano (DDT_{CH₃}), P.F. 92-93, lit.³⁵ P.F. 92; 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metóxfenil)etano (DDT_{OCH₃}), P.F. 93-94, lit.³⁵ P.F. 92, 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, P.F. 67-68,5 lit.³⁶ P.F. 67-68,5, foram preparados pelos processos³⁵⁻³⁸ descritos na parte referente a sínteses. Os solventes utilizados na recristalização foram metanol e etanol. As análises por cromatografia gasosa e CCD, em cada caso, revelaram a presença de apenas um composto.

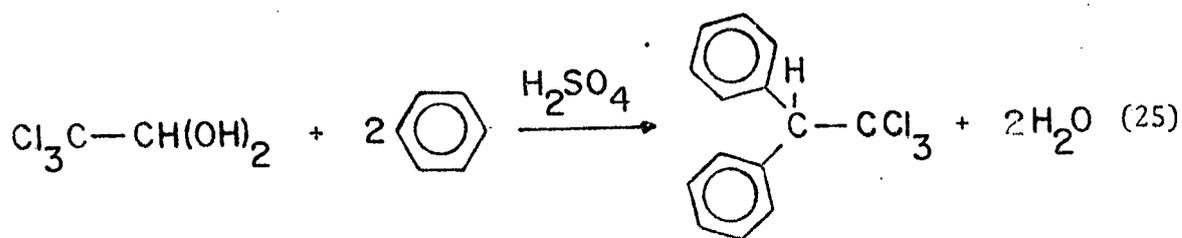
As soluções para medidas cinéticas foram prepara-

das com água destilada e tamponadas com borato de sódio deca - hidratado, para uma faixa de pH entre 9,75 - 10,75. O pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio e medido em temperatura idêntica à da solução para as cinéticas, com correções de pKw para cada temperatura. As soluções de pH > 11 foram preparadas diretamente por titulação. As soluções estoques de 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, de concentração 10^{-3} e 10^{-2} M respectivamente, foram preparadas em metanol e mantidas em condições estáveis por alguns meses.

2.3.1. Síntese e Identificação

2.3.1.1. Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etano (DDT_H)

A síntese do composto DDT_H consiste na condensação do hidrato de cloral com benzeno, em presença de ácido sulfúrico concentrado, equação 25³⁵. Num balão de 500 ml, fundo



redondo, equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo e funil de adição, foram colocados 30 g de hidrato de cloral e 40 ml de benzeno. A mistura foi aquecida até 50°C em banho-maria para dissolver o hidrato de cloral. Através do funil adicionou-se lentamente ácido sulfúrico, continuando-se a agitação por mais uma hora e em seguida deixou-se a mistura em repouso por 30 minutos. O produto da reação foi precipitado em bequer contendo água com gelo. O precipitado de cor branca foi filtrado a vácuo, lavado inicialmente com água e solução aquosa de bicarbonato de sódio a 4% e novamente com água. O sólido resultante foi recristalizado em metanol e o produto puro DDT_H seco em estufa a 50°C, durante 8 horas. O ponto de fusão do composto: 64-65 °C (literatura ³⁵ 64-65°C). O rendimento da reação foi de 70%.

A cromatografia em camada delgada, com sílica-gel e eluente éter do petróleo (P.E. 30-60), do DDT_H, acusou a formação de uma mancha. A cromatografia gasosa indicou a presença de um só composto.

O espectro de ressonância nuclear magnética (RNM) revelou duas regiões de absorção: em 5,05 ppm um singlete referente ao próton (a) e em 7,33 e 7,60 ppm dois multipletes dos prótons (b) e (c) dos anéis aromáticos, figura 4. A integração apresentou uma proporção de 1:10 referentes aos prótons (a) e (b, c).

O espectro ultravioleta do DDT_H apresentou uma região de absorção referente a banda B dos anéis benzênicos com λ_{max} de 254, 259, 264 e 270 nm e outra da banda E₂ deslocada para 228 nm, figura 5.

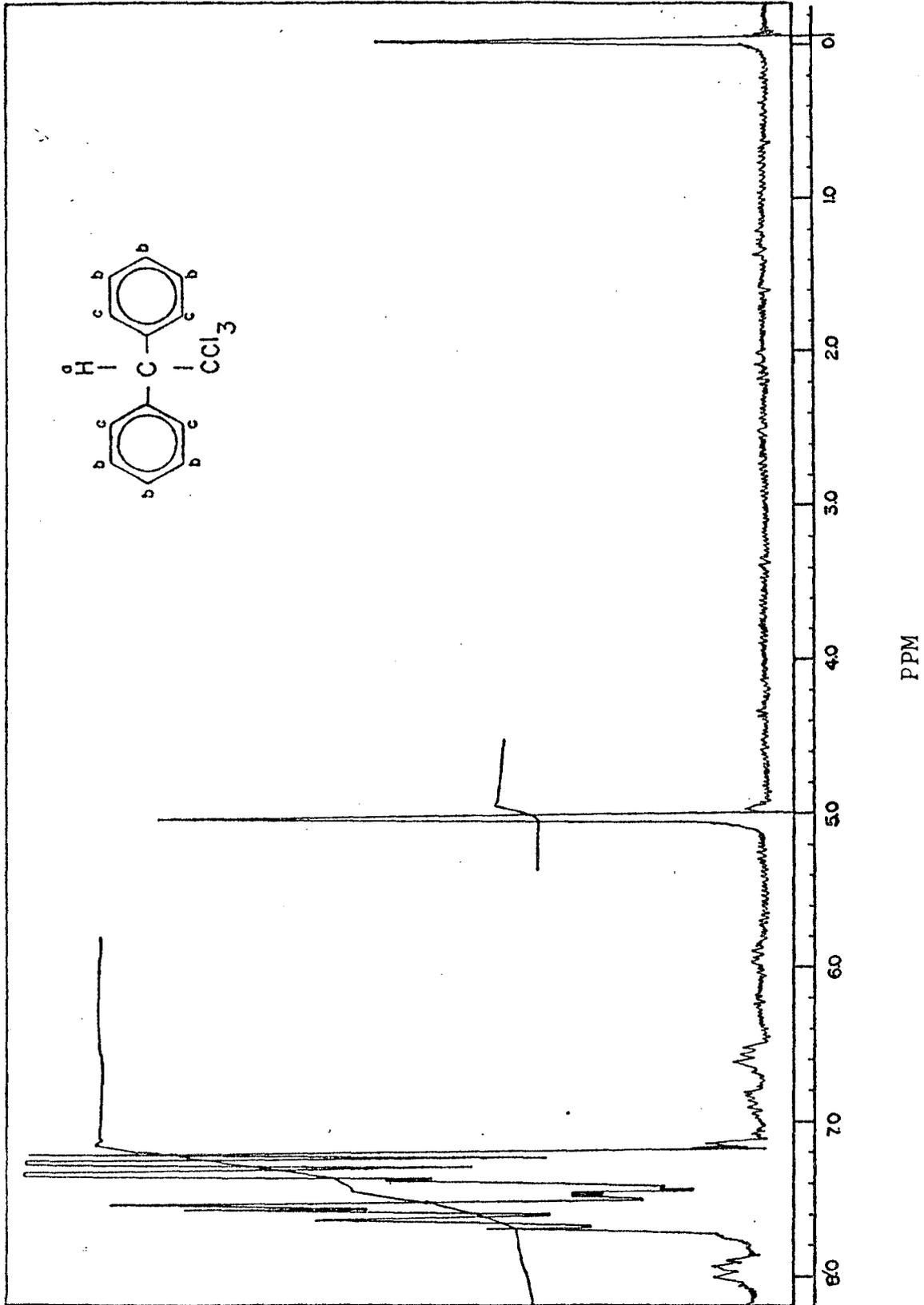


Figura 4 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDT_H.

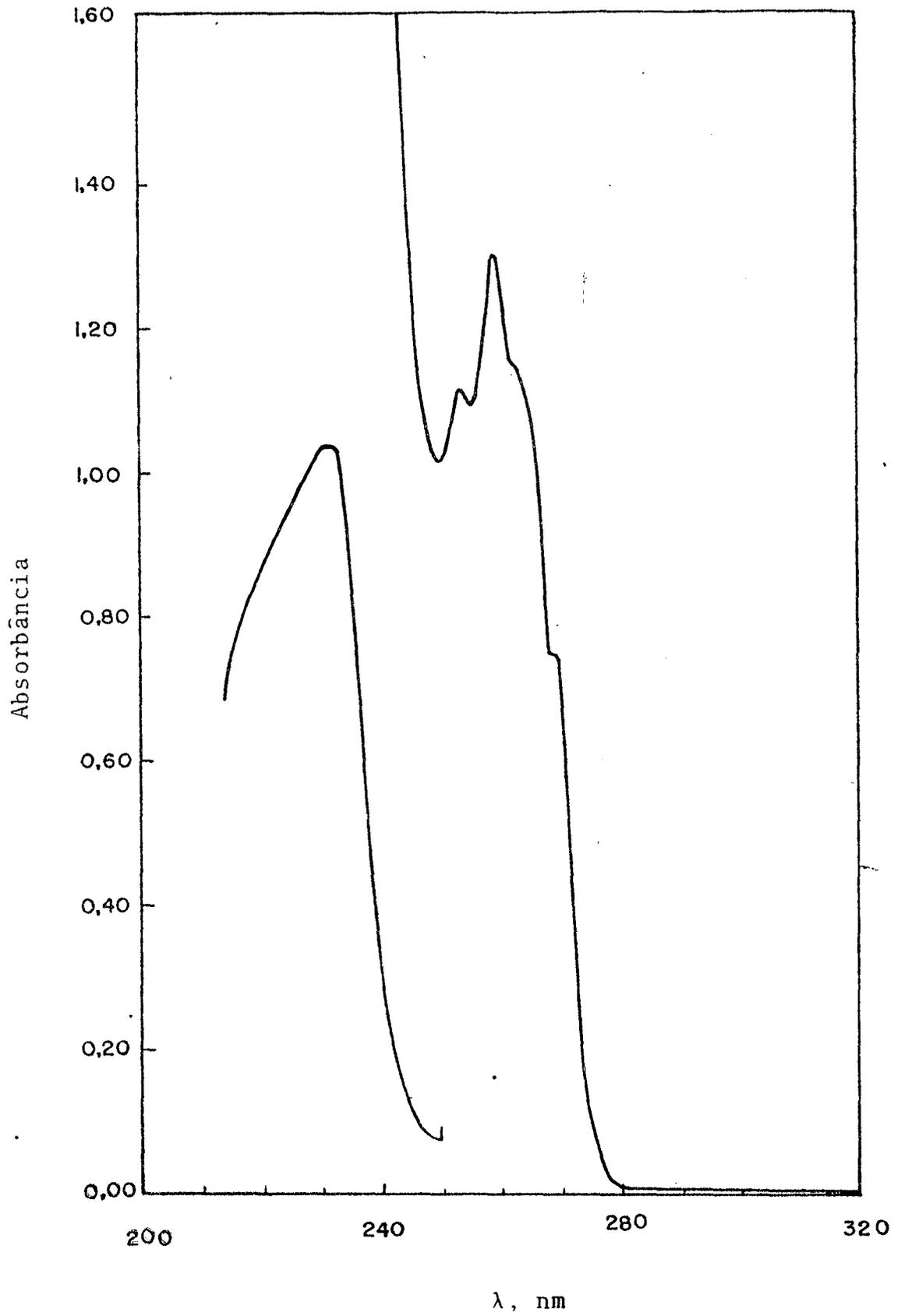
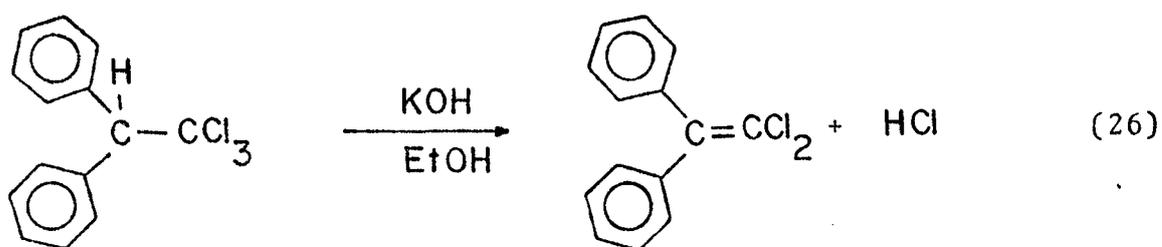


Figura 5 = Espectro de absorção no UV em metanol do DDT_H.

2.3.1.2. Síntese do Composto 1,1-dicloro-2,2-difenil etileno (DDE_H)

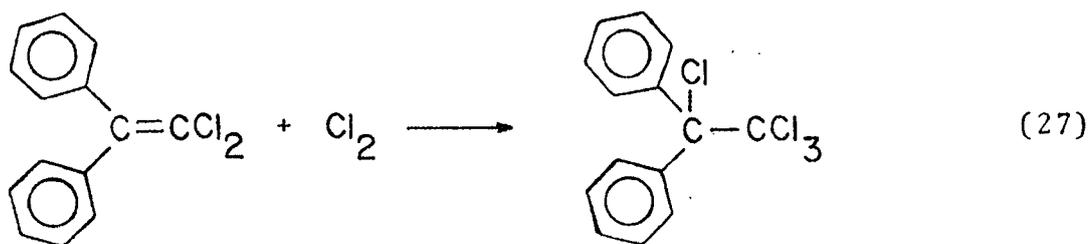
O composto DDE_H foi obtido pela desidrocloração³⁶ do DDT_H com solução etanólica de hidróxido de potássio, equação 26.



Num balão de 1000 ml foram colocados 17 g de DDT_H e 500 ml de uma solução etanólica de hidróxido de potássio 1 M. A mistura foi refluxada durante 2 horas. O avanço da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada. A amostra foi concentrada em rota-vapor, resfriada e o sólido precipitado em água fria sob agitação constante. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado diversas vezes com água e o produto final recristalizado em metanol. O produto puro DDE_H foi seco em estufa a 60°C durante 6 horas, apresentando ponto de fusão 77-78°C (literatura³⁶ 77-78°C). O rendimento da reação foi de 88%.

2.3.1.3. Síntese do Composto 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difenil etano

A síntese do composto 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difenil etano foi realizada pela adição de cloro ao DDE_H, equação 27. Em balão de 250 ml com três bocas, foram colocados 8,5 g de DDE_H

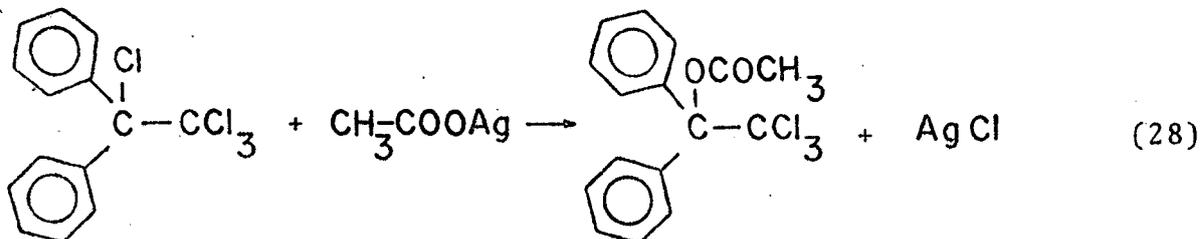


e 120 ml de ácido acético glacial. À boca central do balão adaptou-se um condensador de refluxo e a este um sistema de "trapping" para neutralizar o excesso de cloro, que era borbulhado na mistura através de dois capilares adaptados nas bocas laterais do balão. O borbulhamento de cloro gasoso seco na mistura efetuou-se até saturação em banho-maria a 10°C. A mistura obtida foi guardada durante dois dias. Usando o mesmo sistema anterior tratou-se a mistura com uma corrente de cloro gasoso seco por 4 horas, mantendo-se a temperatura entre 95-105°C, em banho de glicerina. O solvente foi reduzido a 1/3 em rota vapor e o sólido precipitado com adição de água fria, sob agitação contínua até cessar a precipitação, e em seguida filtrado a vácuo e lavado diversas vezes com água. O produto foi recristalizado em 150 ml de metanol e a seguir filtrado e secado em estufa a 60°C durante 6 horas. Ponto de fusão do composto: 86,5 - 88°C (literatura³⁶ 87-88°C). O rendimento da reação foi de 83%.

2.3.1.4. Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil-2-acetóxi etano

A síntese do composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil -

-2-acetóxi etano foi realizada conforme o método descrito por Bergmann e Kaluszyner³⁶ e a reação é a representada pela equação 28. Uma mistura de 8 g de 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difenil etano,

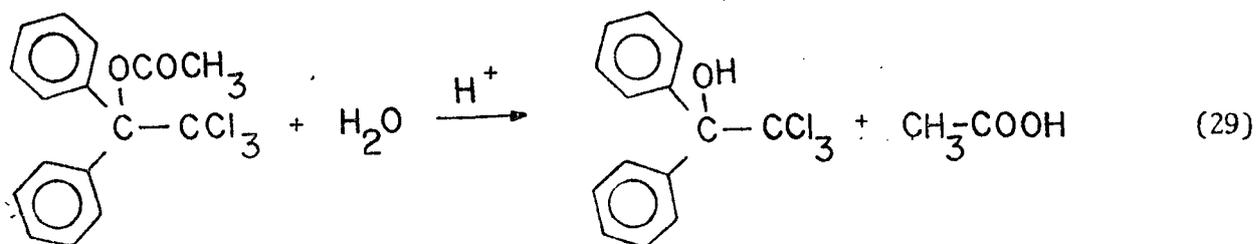


4,3 g de acetato de prata e 60 ml de ácido acético glacial foi colocada em balão de 250 ml em refluxo durante 2 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. A mistura foi filtrada e o solvente reduzido até a metade. O sólido foi precipitado em água com gelo, filtrado a vácuo, lavando-se diversas vezes com água. O composto puro obteve-se após duas recristalizações sucessivas em metanol e éter do petróleo (P.E. 30 - 60), respectivamente. Ponto de fusão do composto: 84-85°C (literatura³⁶ 83-85°C). O rendimento da reação foi de 72%.

A identificação do composto efetuou-se por espectroscopia UV, que apresentou um espectro com λ_{max} em 261, 266 e 272 nm, correspondendo aos valores encontrados na literatura³⁶.

2.3.1.5. Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol

O composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol foi sintetizado através da hidrólise ácida do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil-2-acetóxi etano segundo a equação 29. Tipicamente 3,4 g de éster, 22 ml de ácido acético glacial, 7,5 ml de água e 2,2 ml de ácido sulfúrico concentrado foram colocados em balão de 100 ml em refluxo, durante 2 horas, e a seguir esfriado. A mistura foi



neutralizada com solução aquosa de hidróxido de potássio 5 M, sob agitação contínua, controlando-se o pH para não exceder a 7,0. O sólido foi filtrado a vácuo em funil de vidro sinterizado e o produto puro obtido após três recristalizações com éter de petróleo (P.E. 65-110).

A cromatografia em camada delgada revelou uma mancha. Ponto de fusão do composto: 67,5-68°C (literatura³⁶ 67-68°C). O rendimento da reação foi de 60%.

O espectro UV apresentou λ_{max} em 258 nm ($\log a_m = 2,79$) referente à absorção máxima da banda B do benzeno e λ_{max} em 254, 264 e 270 nm bandas características de estrutura fina e a banda E_2 encontrou-se em 230 nm, valores estes que estão de acordo com a literatura³⁶, figura 6.

O espectro infravermelho, figura 7, em 3490 cm^{-1} apresentou uma banda de deformação axial O-H em ligação hidrogênio intramolecular, em 3040 cm^{-1} uma banda correspondente a deformação axial C-H aromática, entre 1950 a 1760 cm^{-1} frequências de combinações características de compostos monossubstituídos e em 1350 cm^{-1} deformação angular fora do plano de O-H.

O espectro RNM, figura 8, revelou duas regiões de absorção; uma em 3,26 ppm um singlete referente ao próton (a) e em outra dois multipletes centrados em 7,30 e 7,68 ppm correspondentes aos prótons (b) e (c) respectivamente. A integração mostrou uma proporção de 1:10 dos prótons (a) e (b, c).

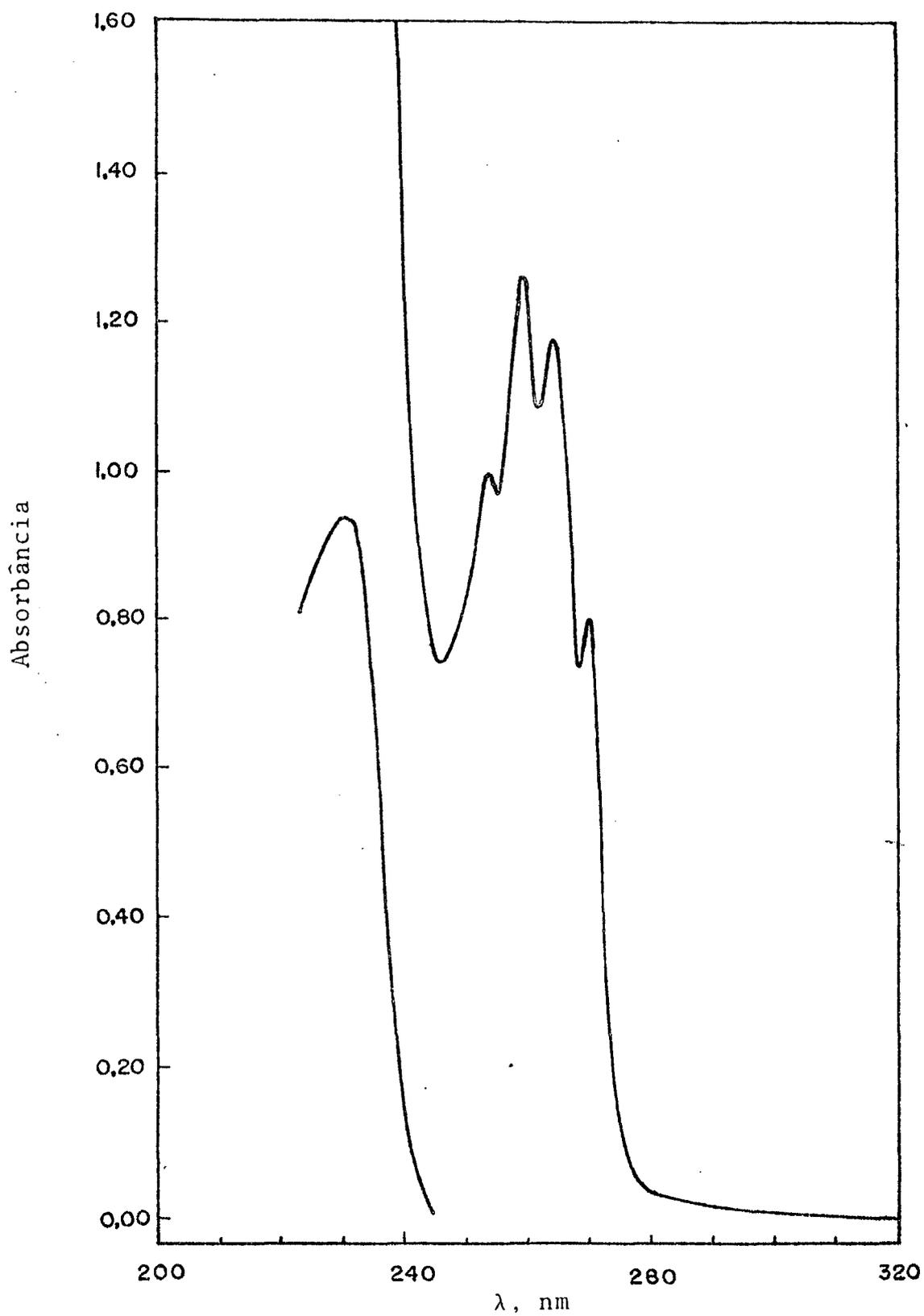


Figura 6 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol; $1,98 \times 10^{-3} M$.

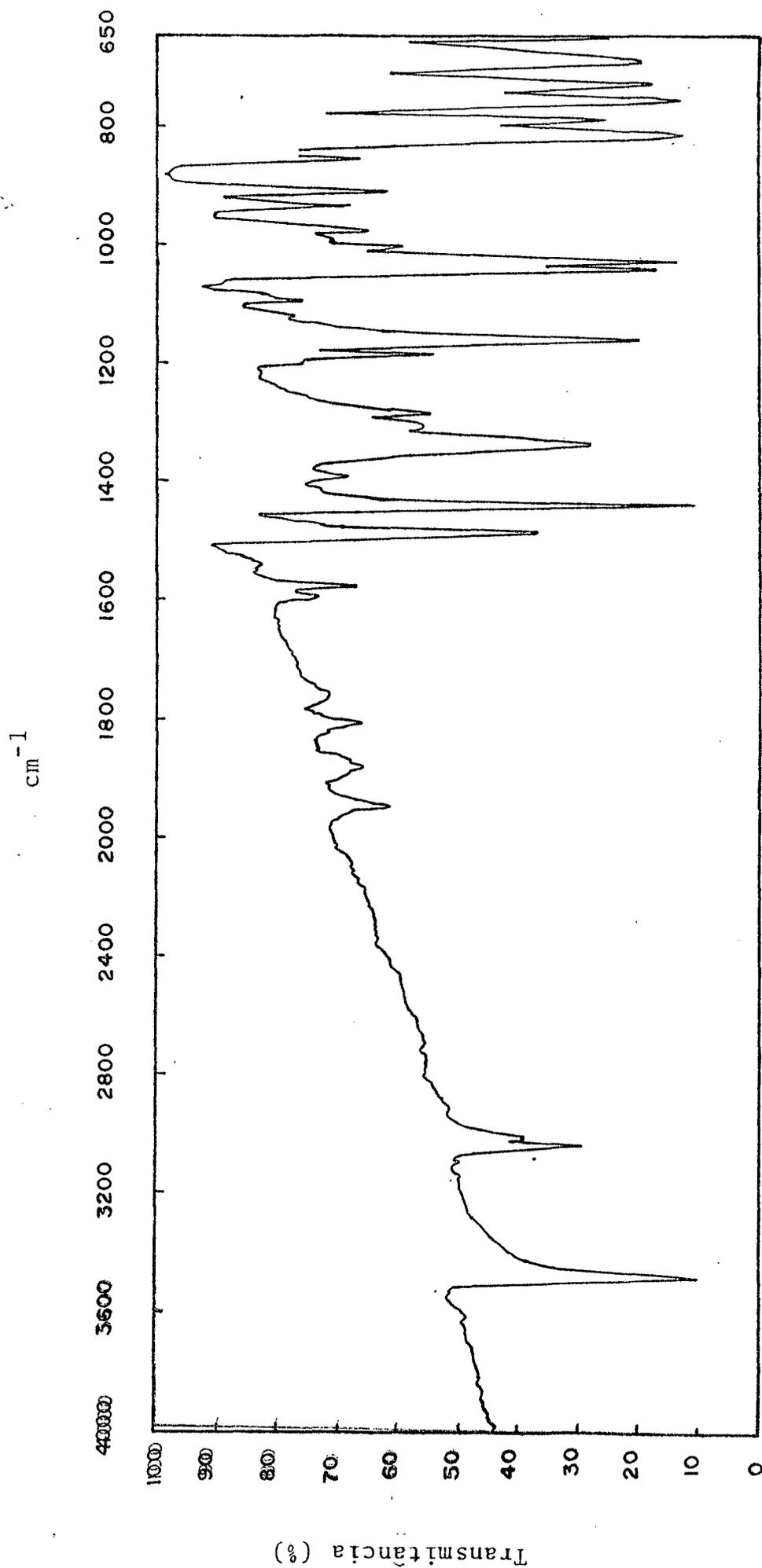


Figura 7 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol.

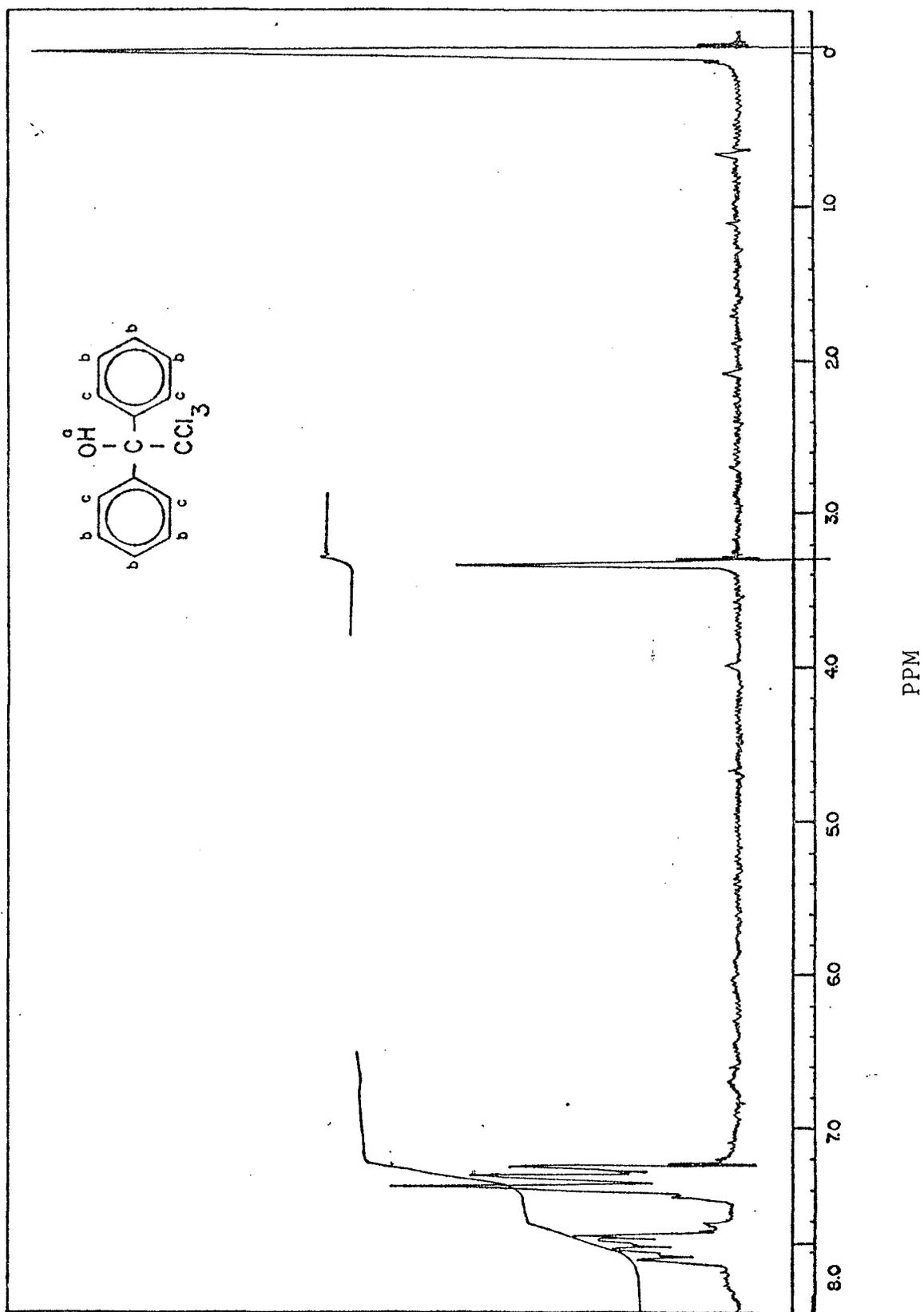
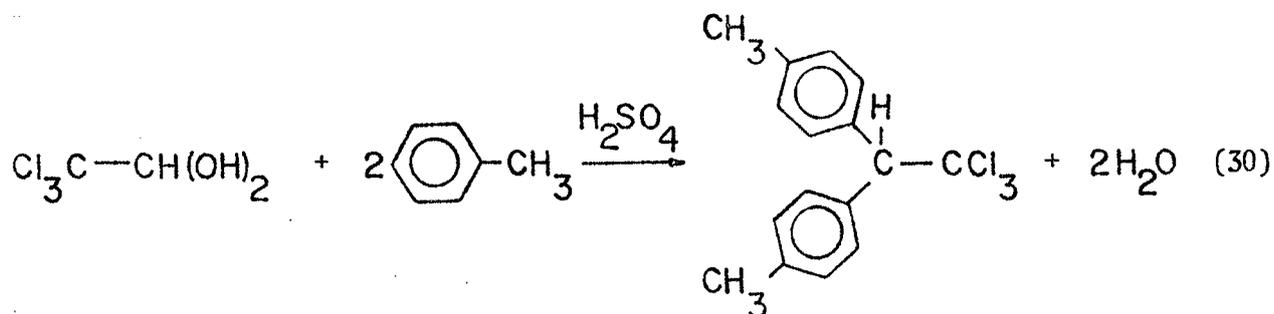


Figura 8 - Espectro de ressonância nuclear magnética do composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol.

2.3.1.6. Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano (DDT_{CH₃})

O DDT_{CH₃} foi sintetizado pelo método similar ao do DDT_H³⁵, equação 30. Tipicamente 30 g de hidrato de cloral e 45 ml



de tolueno foram misturados e a esta mistura adicionou-se lentamente 350 ml de ácido sulfúrico concentrado.

A cromatografia em camada delgada, com adsorvente sílica-gel e éter de petróleo (P.E. 30-60) como eluente, revelou uma só mancha. O ponto de fusão do composto 93-94°C (literatura³⁷ 92°C). O rendimento da reação foi de 75%.

O espectro UV apresentou uma região de absorção em 274 e 264 nm da banda B do benzeno e a banda E₂ em 234 nm, figura 9.

O espectro RNM revelou um singlete na região de 2,32 ppm dos prótons (a) dos grupos metilas, em 4,94 ppm outro singlete referente ao próton (b) e um sistema de acoplamento A₂B₂ centrado em 7,30 ppm dos prótons (c) e (d) dos anéis aromáticos, figura 10. A integração apresentou uma proporção 1:6:8 dos prótons (a), (b) e (c, d) respectivamente.

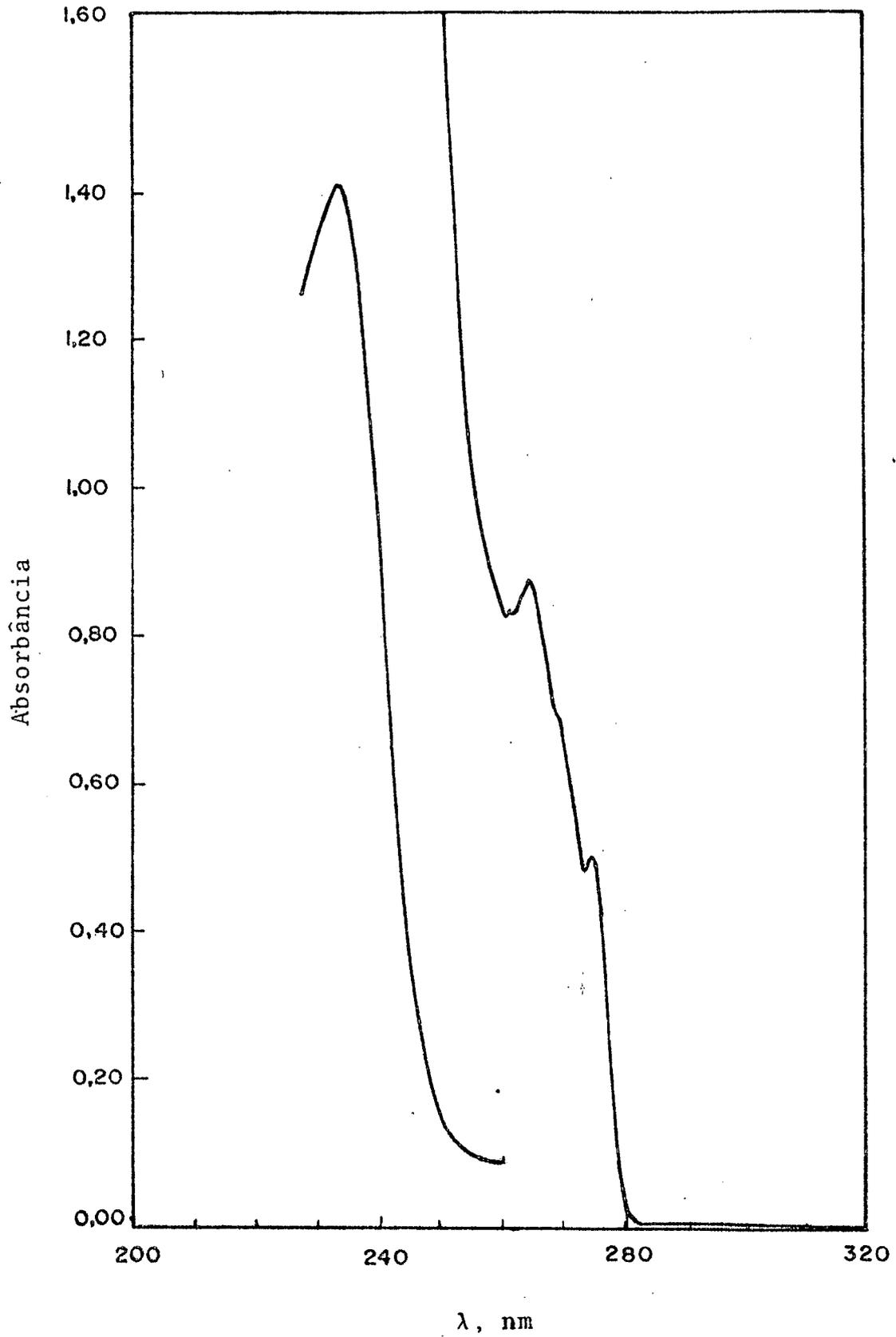


Figura 9 = Espectro de absorção no UV em metanol do DDT_{CH₃}.

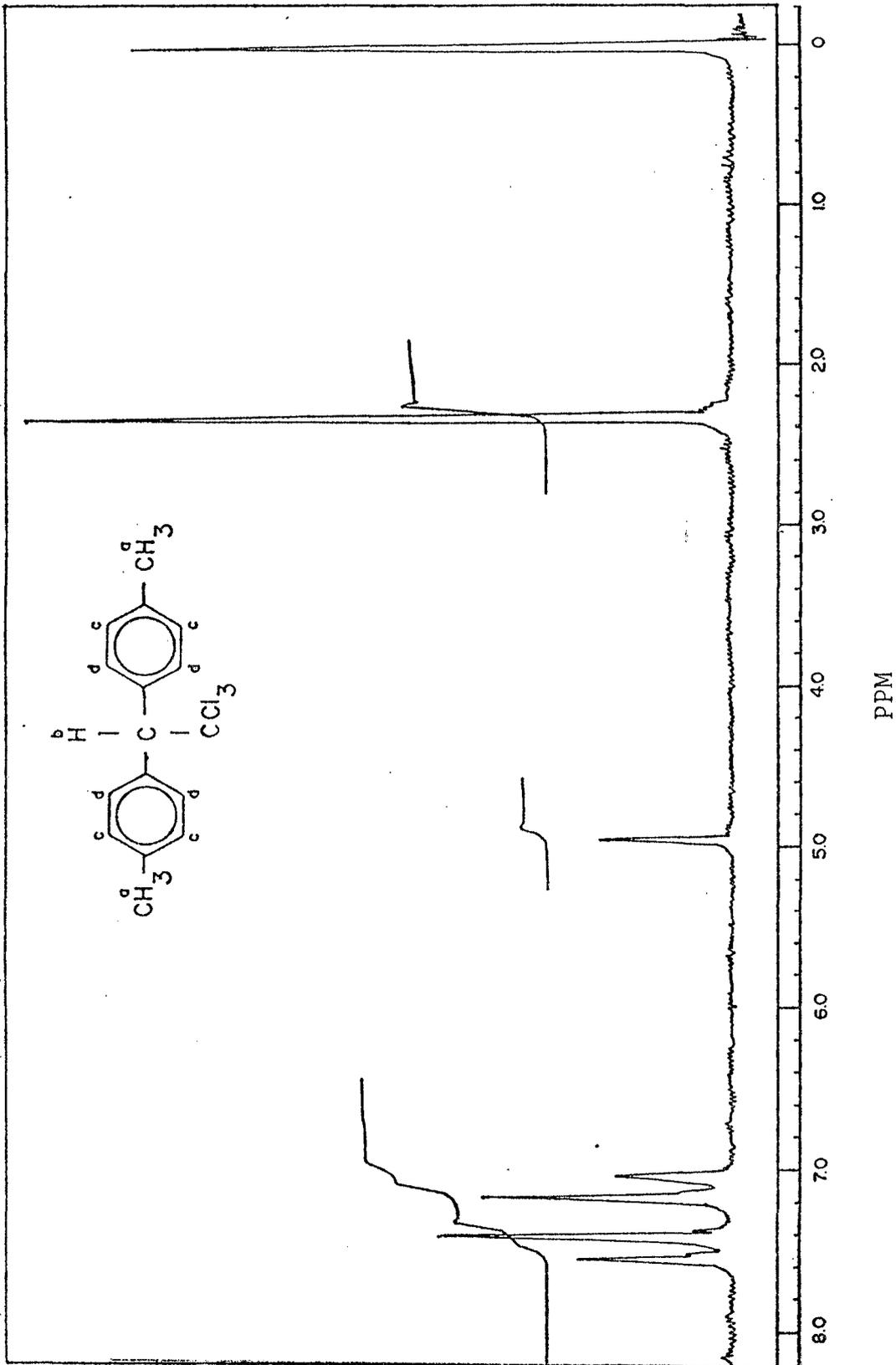
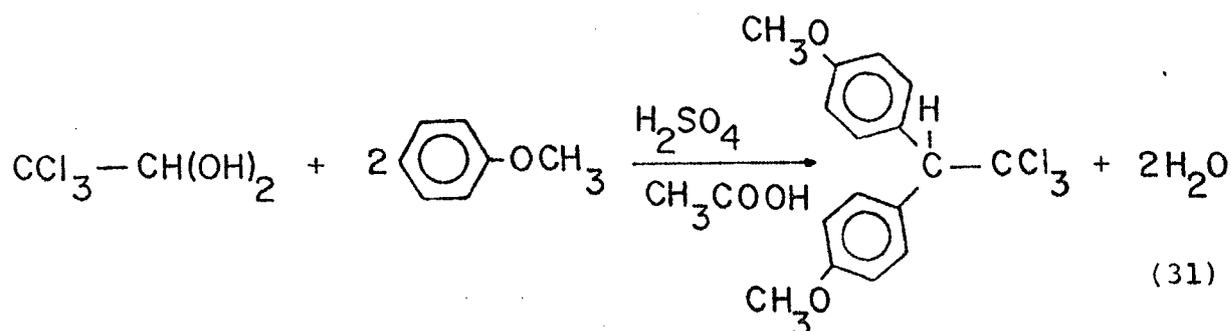


Figura 10 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDT-CH₃.

2.3.1.7. Síntese do Composto 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metóxi-
nil)etano (DDT_{OCH₃})

O DDT_{OCH₃} foi preparado por método similar ao DDT_H³⁵ com o anisol sendo gotejado na mistura de hidrato de cloral e ácido sulfúrico para evitar a formação do sulfonato, equação 31. Em balão de três bocas de 500 ml, equipado com agitador



mecânico, condensador de refluxo e funil de adição, foram colocados 28 g de hidrato de cloral, 160 ml da mistura 1:1 de ácido sulfúrico concentrado e ácido acético glacial. Através do funil de adição foram colocados 40 ml de anisol, gota a gota, durante 4 horas. A mistura reacionante foi mantida a temperatura de 20°C em banho-maria.

A cromatografia em camada delgada, com adsorvente sílica-gel e o eluente éter do petróleo (P.E. 30-60) com 5% de éter etílico, formou uma só mancha. Ponto de fusão do composto: 93-94°C (literatura³⁵ 92°C). O rendimento da reação foi de 65%.

A espectroscopia UV apresentou uma região de absorção referente a banda B do benzeno em 273 nm e em 230 nm

outra absorção correspondente a banda E_2 do benzeno, figura 11.

O espectro RNM revelou um singlete a 3,80 ppm referente aos prótons (a), em 4,96 um singlete referente ao próton (b) e um sistema de acoplamento A_2B_2 em 6,86 e 7,52 ppm dos prótons (c) e (d) respectivamente, o que confere com a literatura³⁹, figura 12. A integração forneceu a relação 6:1:8 dos prótons (a), (b) e (c, d).

2.3.1.8. Reação do DDT com Bromo em Ambiente Nitrogenado

Em balão de 100 ml, fundo redondo, equipado com condensador, agitador magnético e funil de adição, foram colocados 3,54 g (0,01 mol) de DDT e 30 ml de tetracloreto de carbono seco. Pelo funil foram adicionados 0,01 mol de bromo em 10 ml de tetracloreto de carbono seco, gota a gota. A energia necessária à reação foi fornecida por uma lâmpada de 300 Watts colocada a 20 cm do balão. A reação durou 4 horas, acompanhada por cromatografia em camada delgada. O solvente foi evaporado a vácuo e o produto passado em coluna de sílica-gel, usando tetracloreto de carbono para removê-lo. A seguir procedeu-se a recristalização em metanol obtendo-se 2,54 g de DDE, com ponto de fusão 88,5-90°C. O rendimento da reação foi de 80%.

O espectro UV do DDE apresentou absorção máxima em 244,5 nm ($\log a_m = 4,25$) referente a banda K, enquanto que a banda B submergiu, figura 13.

O infravermelho do DDE revelou as seguintes bandas (médias e fortes): 1590; 1480; 1440; 1075; 1030; 965; 855; 745 e

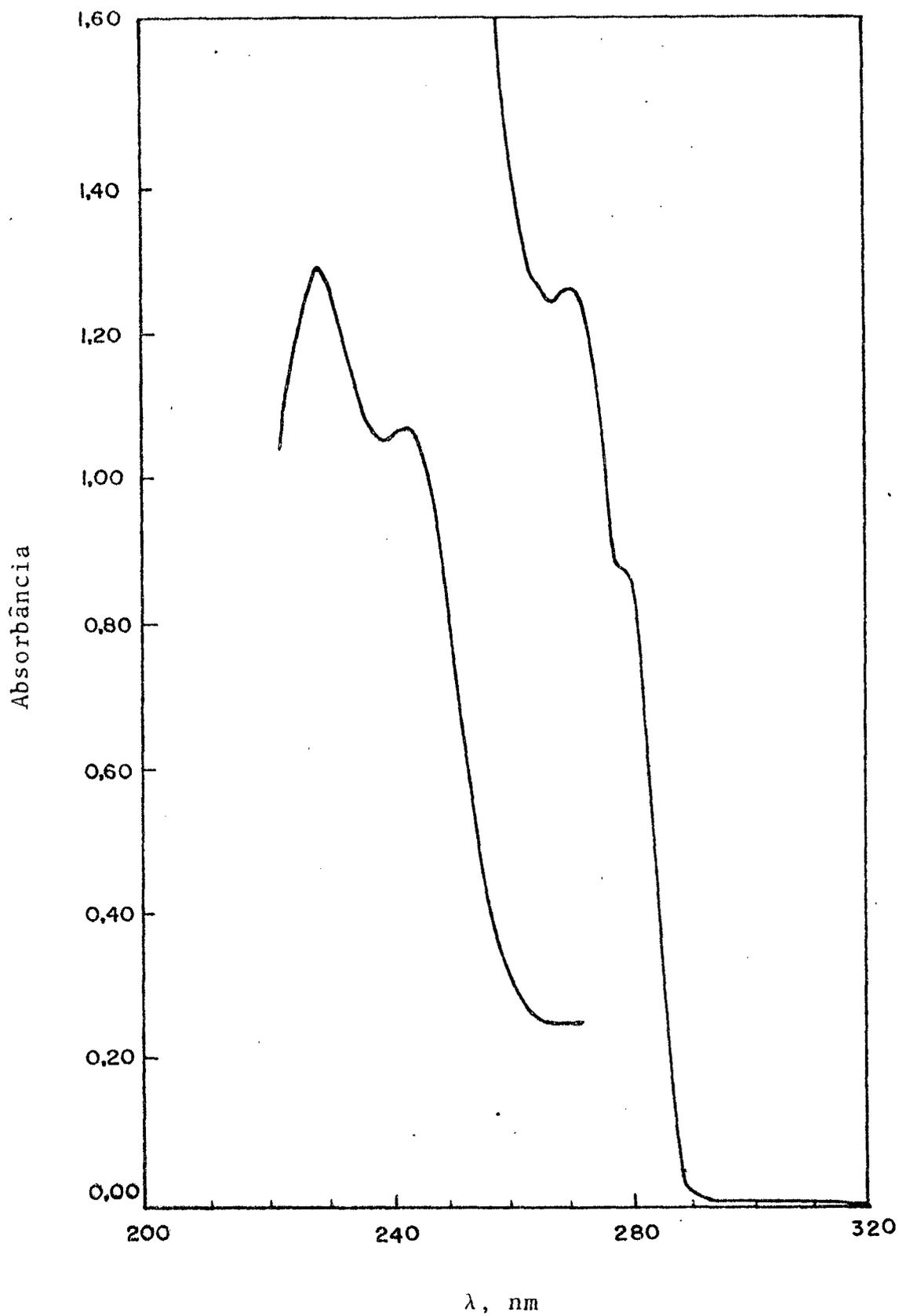


Figura 11 = Espectro de absorção no UV em metanol do DDT-OCH₃.

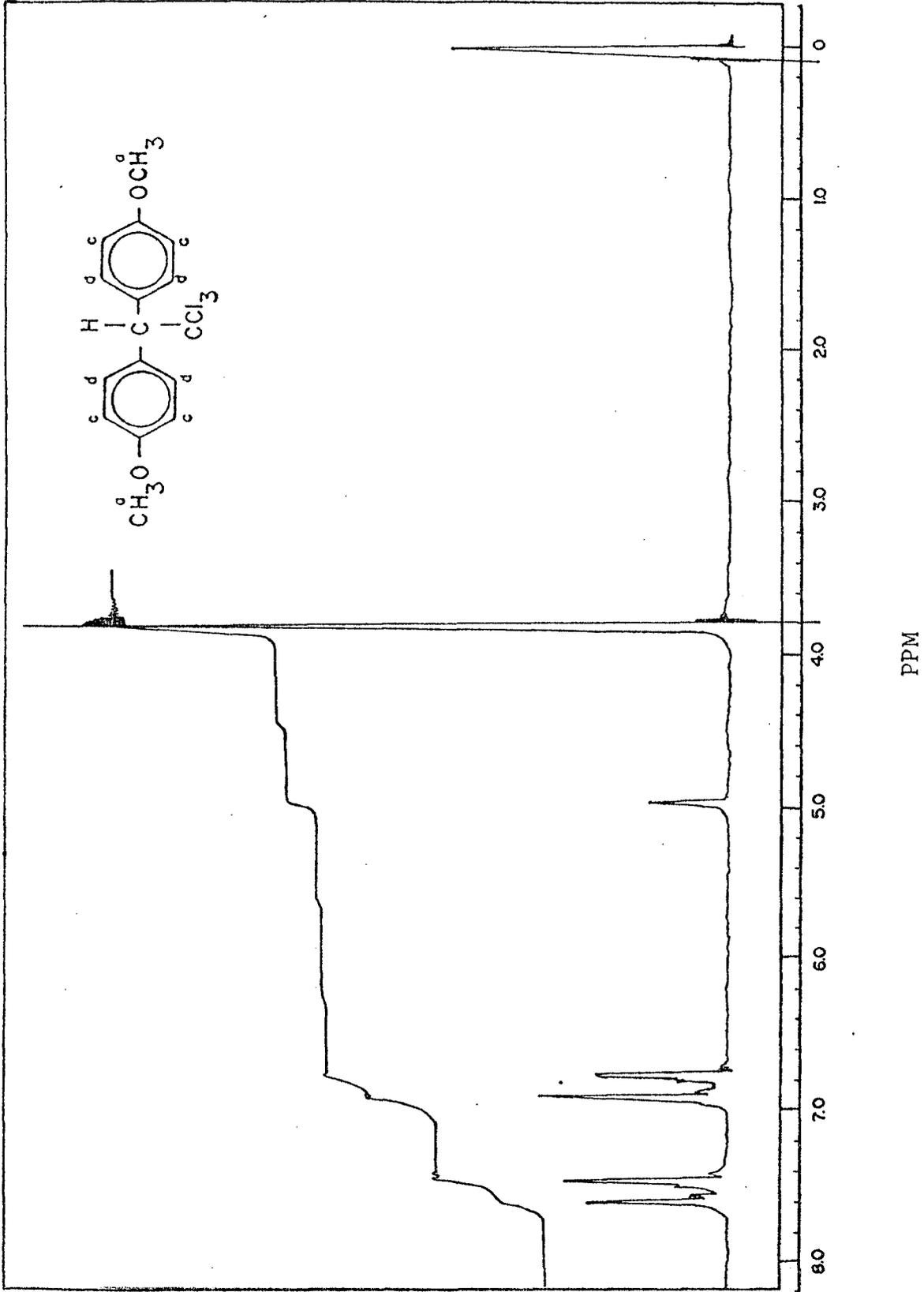


Figura 12 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDT OCH_3 .

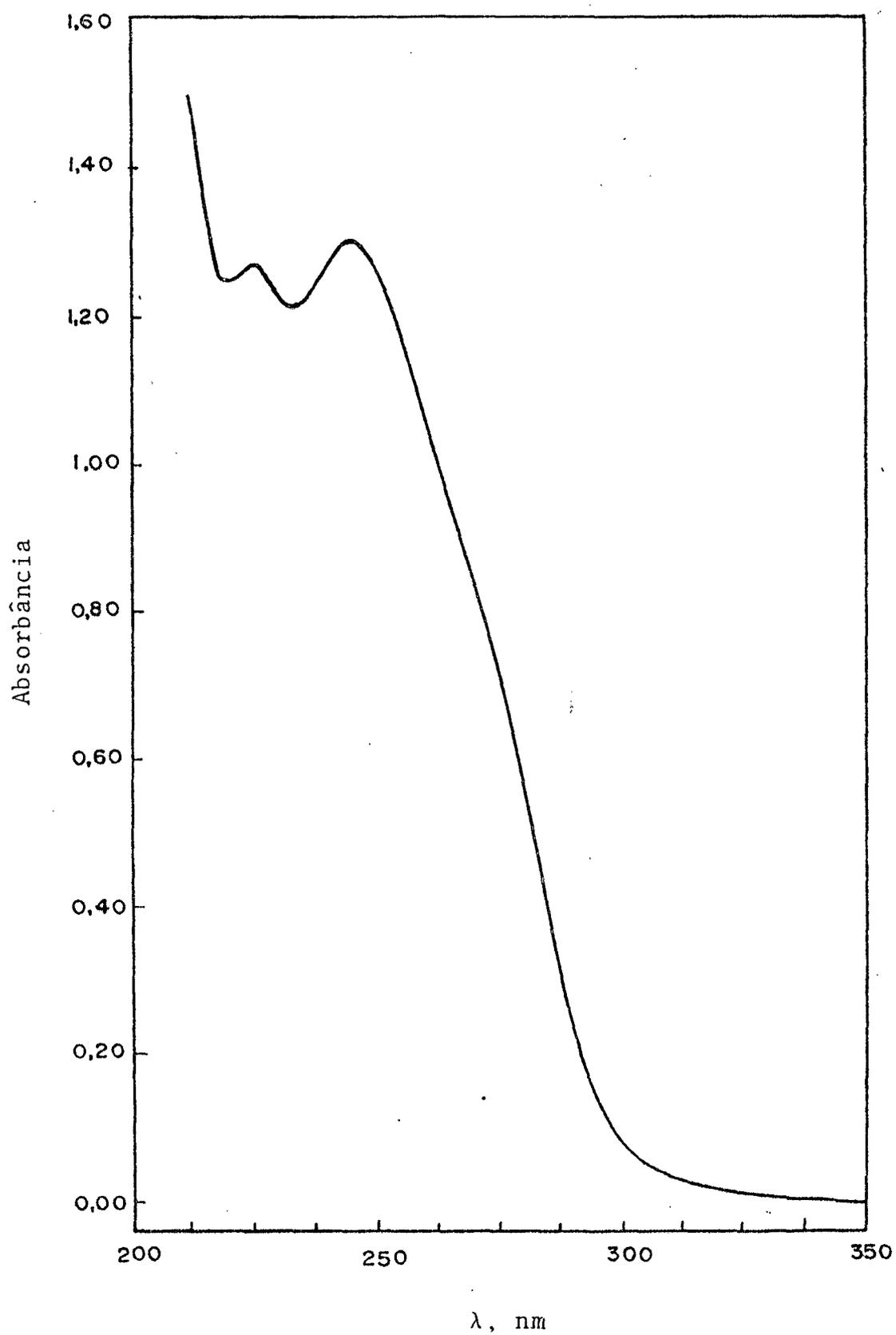


Figura 13 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DDE, $7,26 \times 10^{-5}M$.

690 cm^{-1} , figura 14.

O espectro RNM mostrou um sistema de acoplamento A_2B_2 centrado em 7,27 ppm referente aos prótons (a) e (b), figura 15. A análise elementar determinada foi satisfatória: C, 52,52%; H, 2,66% e a calculada, C, 52,82%; H, 2,66%. O ponto de fusão, os espectros UV, IV e RNM estão de acordo com a literatura³⁹.

2.3.1.9. Reação do DDT com Bromo em Ambiente Oxigenado

Como no processo descrito anteriormente para a reação em ambiente nitrogenado, 3,54 g de DDT, 30 ml de tetracloreto de carbono seco e 0,01 mol de bromo em 10 ml de tetracloreto de carbono seco foram adicionados lentamente na solução, sob constante corrente de oxigênio gasoso. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, sendo que após um período de sete dias observou-se o desaparecimento de DDT e obteve-se como produto principal o DBP e traços de DDE. O produto principal foi separado em coluna de sílica-gel usando o eluente tetracloreto de carbono, recristalizado em metanol, obtendo-se 1,65 g de DBP. Ponto de fusão do composto: 146-147°C. O rendimento da reação foi de 60%.

O espectro ultravioleta em metanol apresentou um λ_{max} em 262 nm ($\log a_m = 4,39$) referente a banda K, enquanto que a banda B do benzeno ficou submersa e a 332 nm ($\log a_m = 2,16$) apareceu a transição $n \rightarrow \pi^*$ (banda R), figura 16.

O infravermelho do DBP apresentou as seguintes bandas de absorção (médias e fortes): 1590; 1480; 1440; 1075 ;

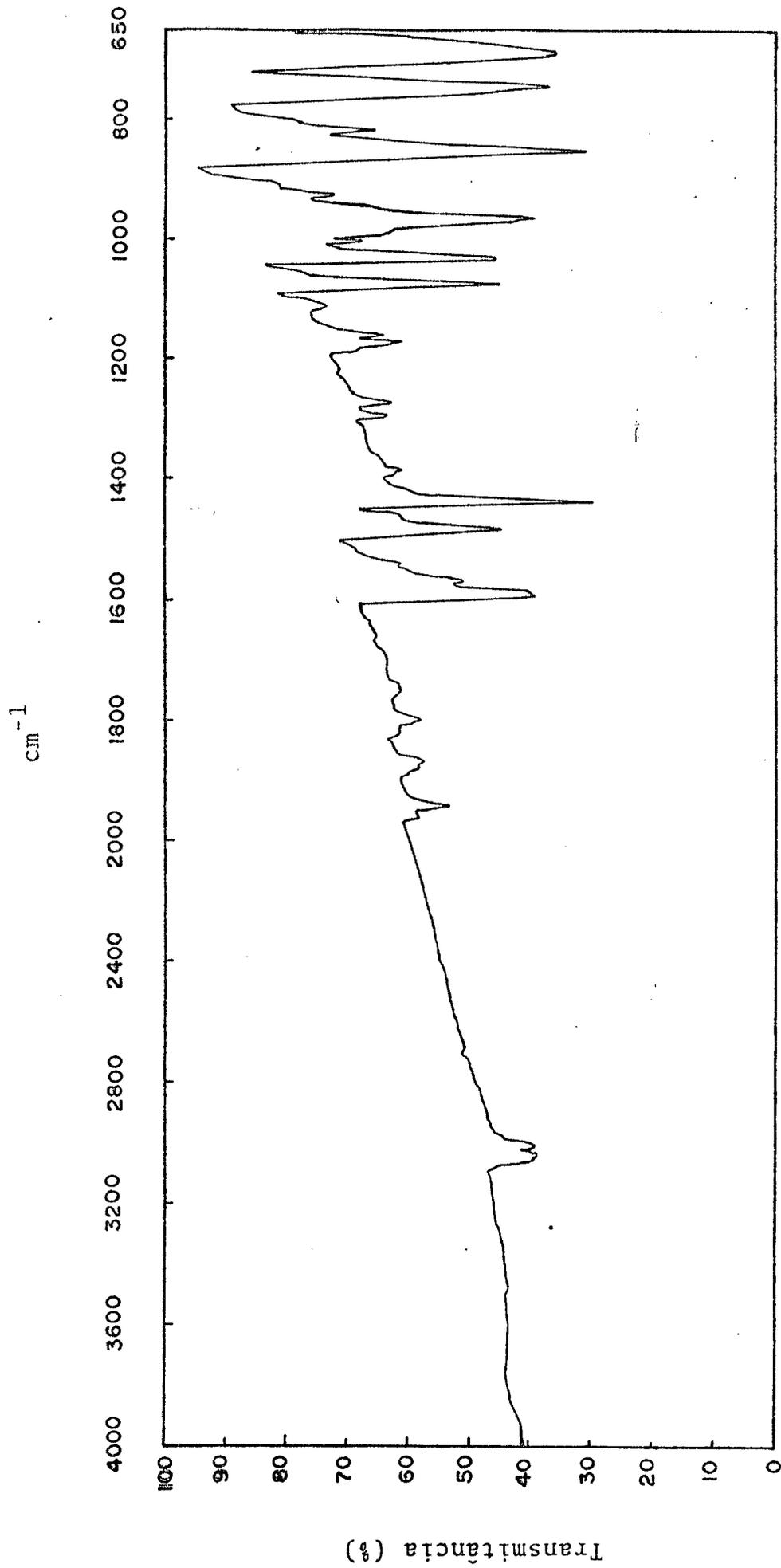


Figura 14 - Espectro de absorção no infravermelho do DDE.

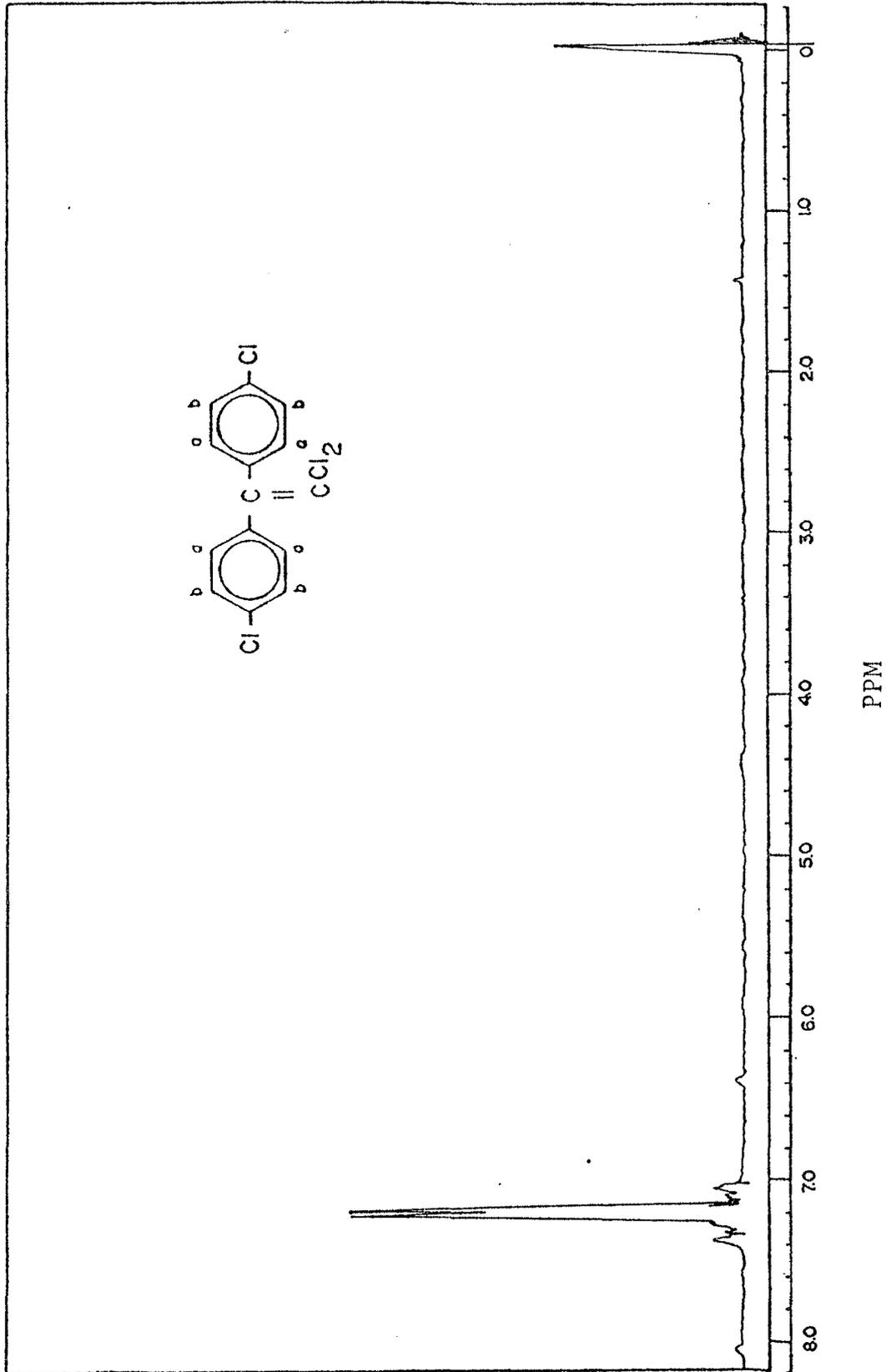


Figura 15 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDE.

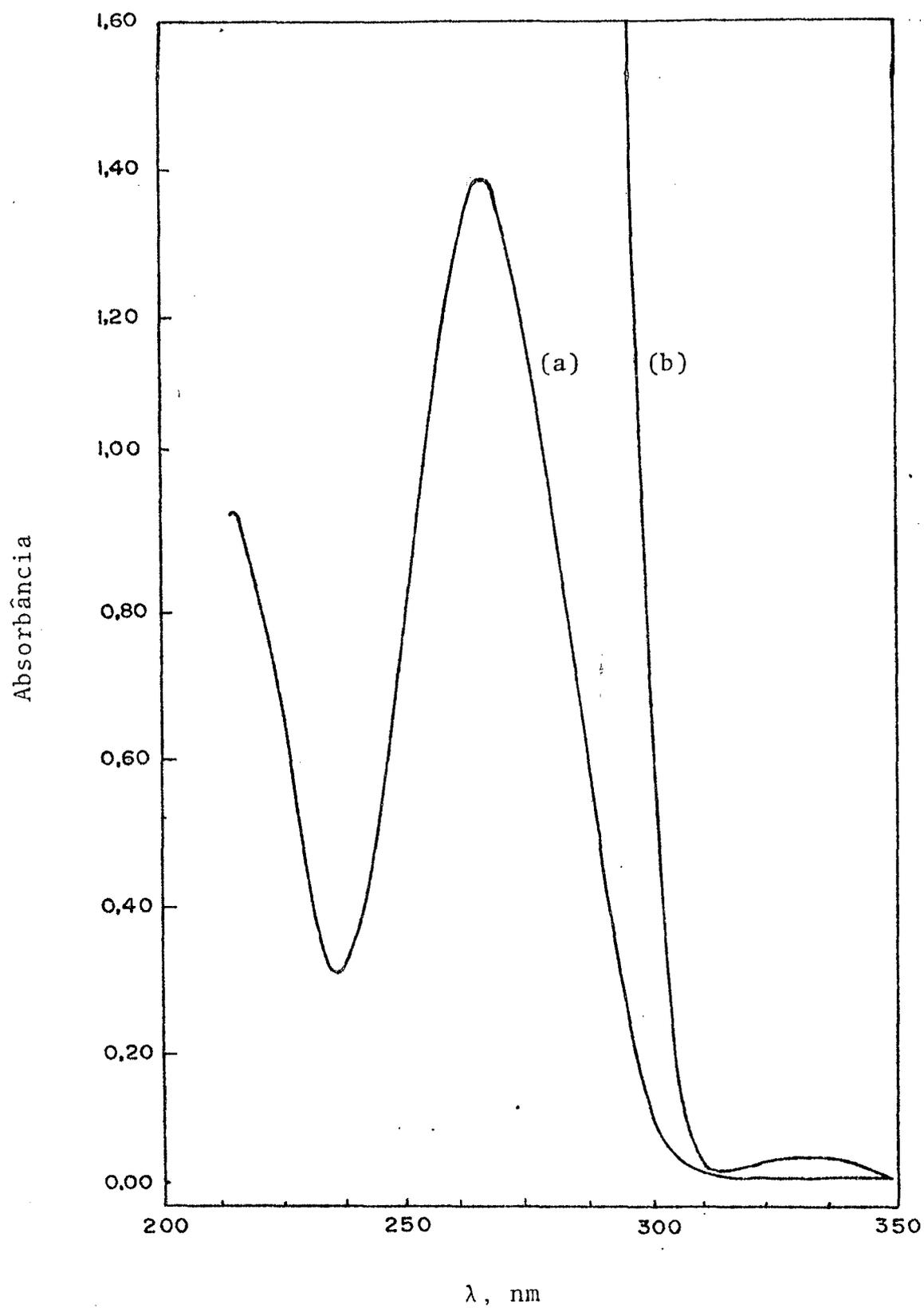


Figura 16 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DBP; (a) $5,50 \times 10^{-5} \text{ M}$ e (b) $3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$.

1030; 965; 855; 745 e 690 cm^{-1} , figura 17.

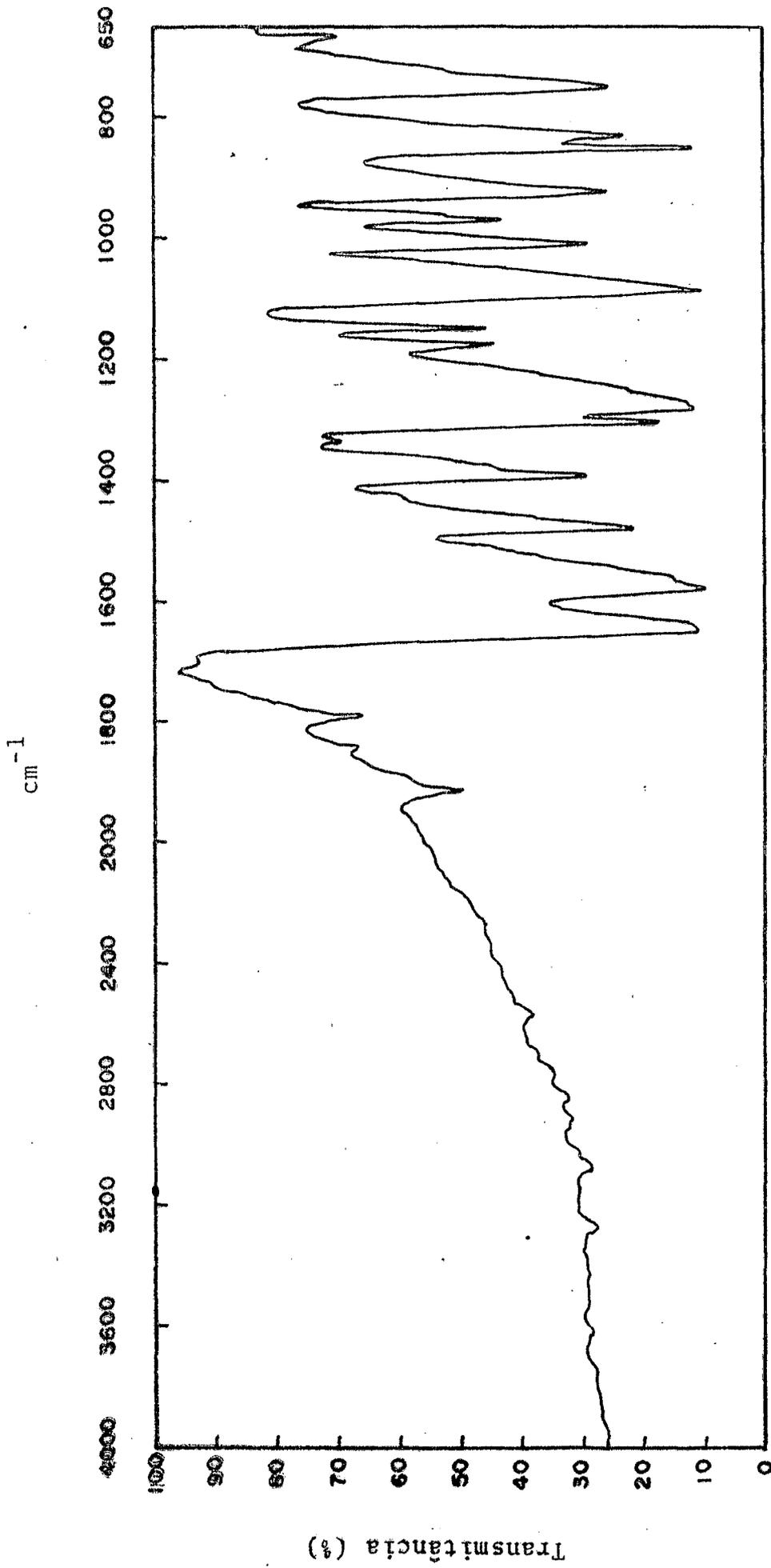
O espectro RNM apresentou um sistema de acoplamento A_2B_2 centrado em 7,63 ppm referente aos prótons (a) e (b) respectivamente, figura 18. Os espectros UV, IV e RNM e o ponto de fusão estão de acordo com a literatura³⁹. A análise elementar determinada apresentou: C, 62,24%; H, 3,24% e a calculada C, 62,15%; H, 3,18%.

2.3.1.10. Reação do DDT_H com Bromo em Ambiente Nitrogenado

Usando procedimento similar ao descrito para a reação do DDT, 2,85 g (0,01 mol) de DDT_H , 30 ml de tetracloreto de carbono seco e 0,01 mol de bromo em 10 ml de tetracloreto de carbono seco foram adicionados lentamente. O tempo de reação foi de 4 horas, acompanhada por cromatografia em camada delgada. O produto foi recristalizado em metanol obtendo-se 1,74 g de DDE_H . Ponto de fusão do composto: 77-78°C (literatura³⁶ 77-78°C). O rendimento da reação foi de 70%.

O espectro UV do DDE_H apresentou a absorção máxima da banda K a 245 nm ($\log a_m = 4,26$), enquanto que a banda B submergiu, figura 19.

O espectro RNM, figura 20, registrou um singlete na região de 7,38 ppm dos prótons aromáticos. A análise elementar determinada para o DDE_H foi: C, 67,43%; H, 4,21% e a calculada C, 67,47%; H, 4,01%.



.Figura 17 - Espectro de absorção no infravermelho do DBP.

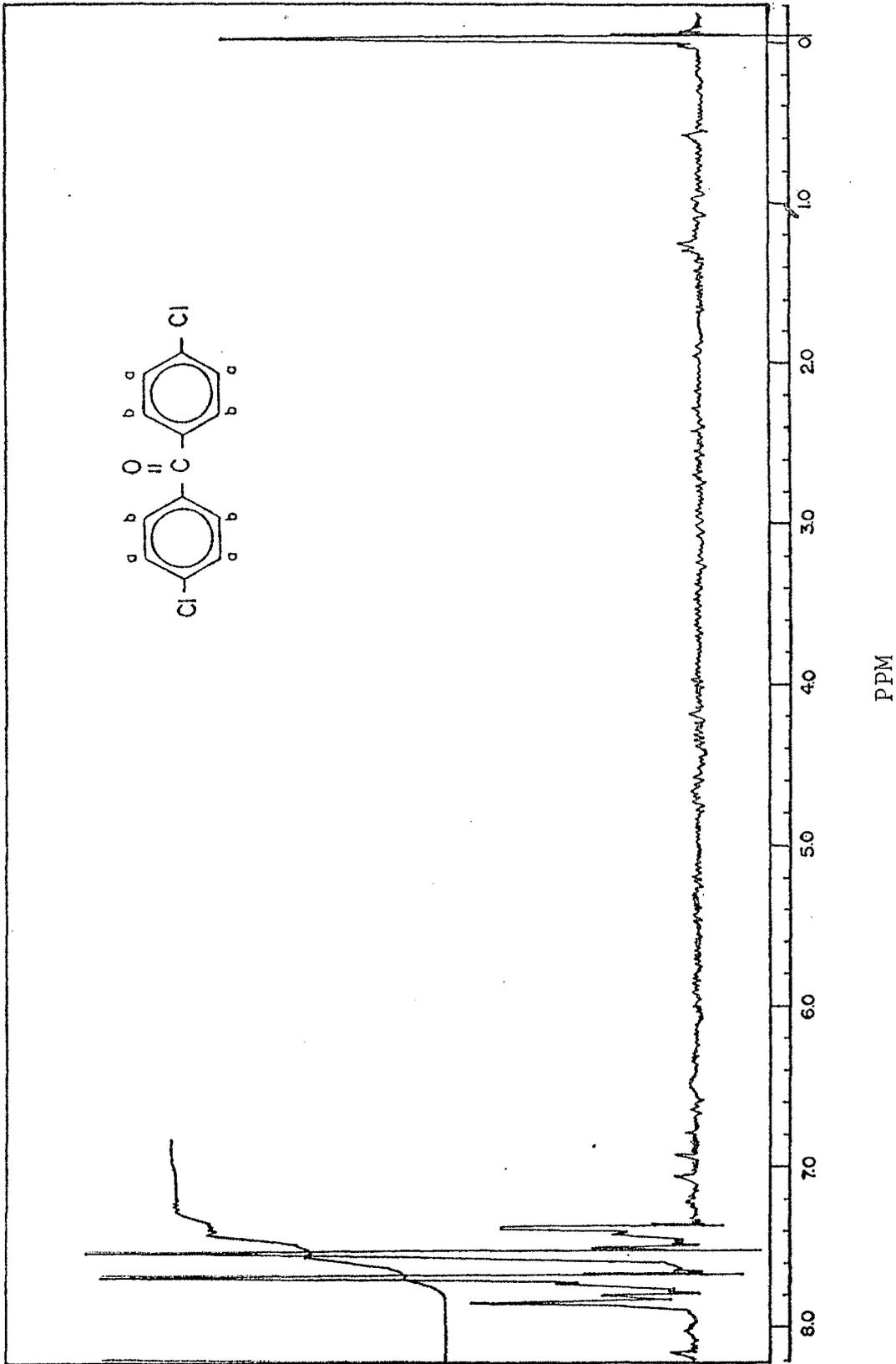


Figura 18 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DBP.

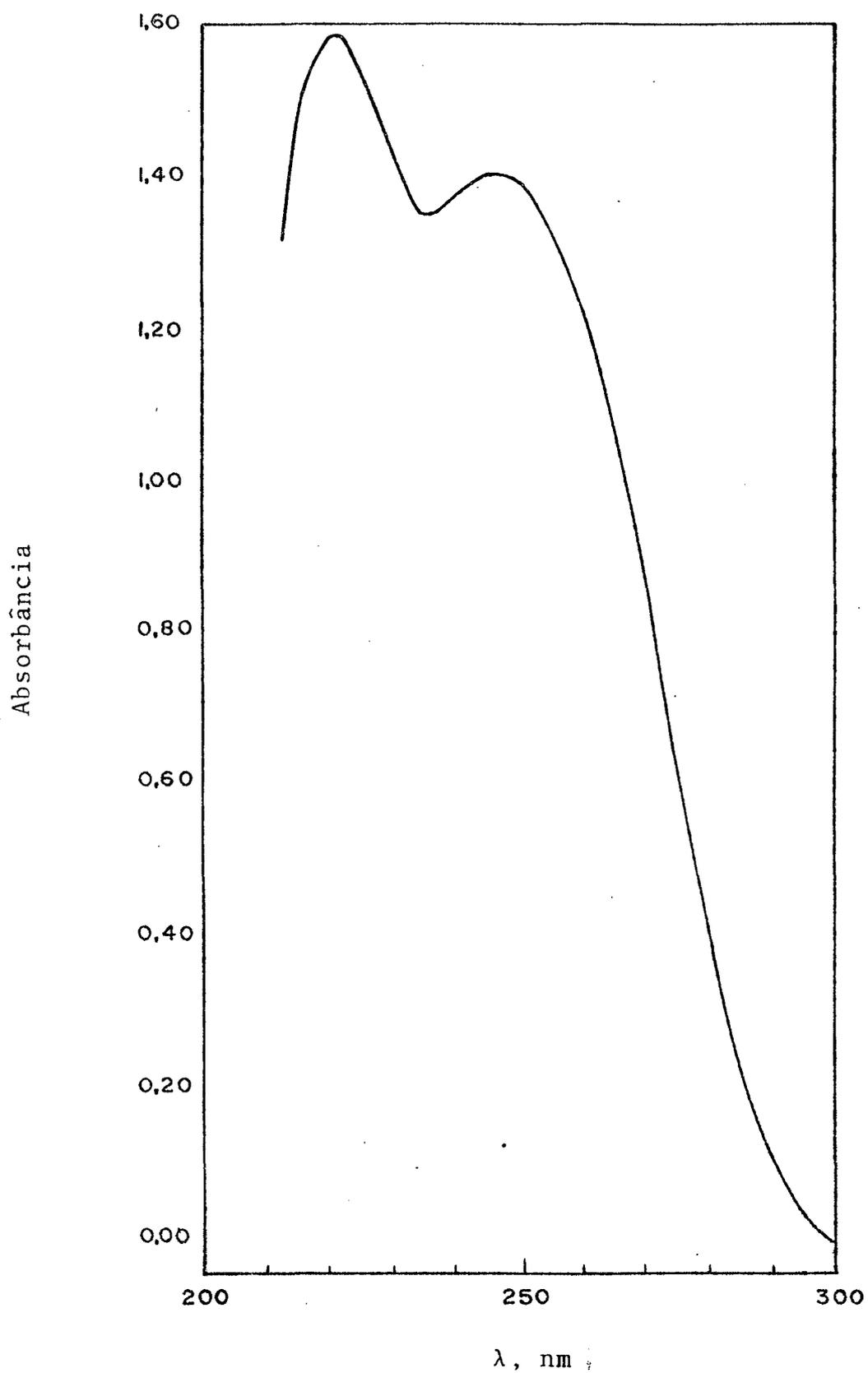


Figura 19 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DDE_H, $7,58 \times 10^{-5}M$.

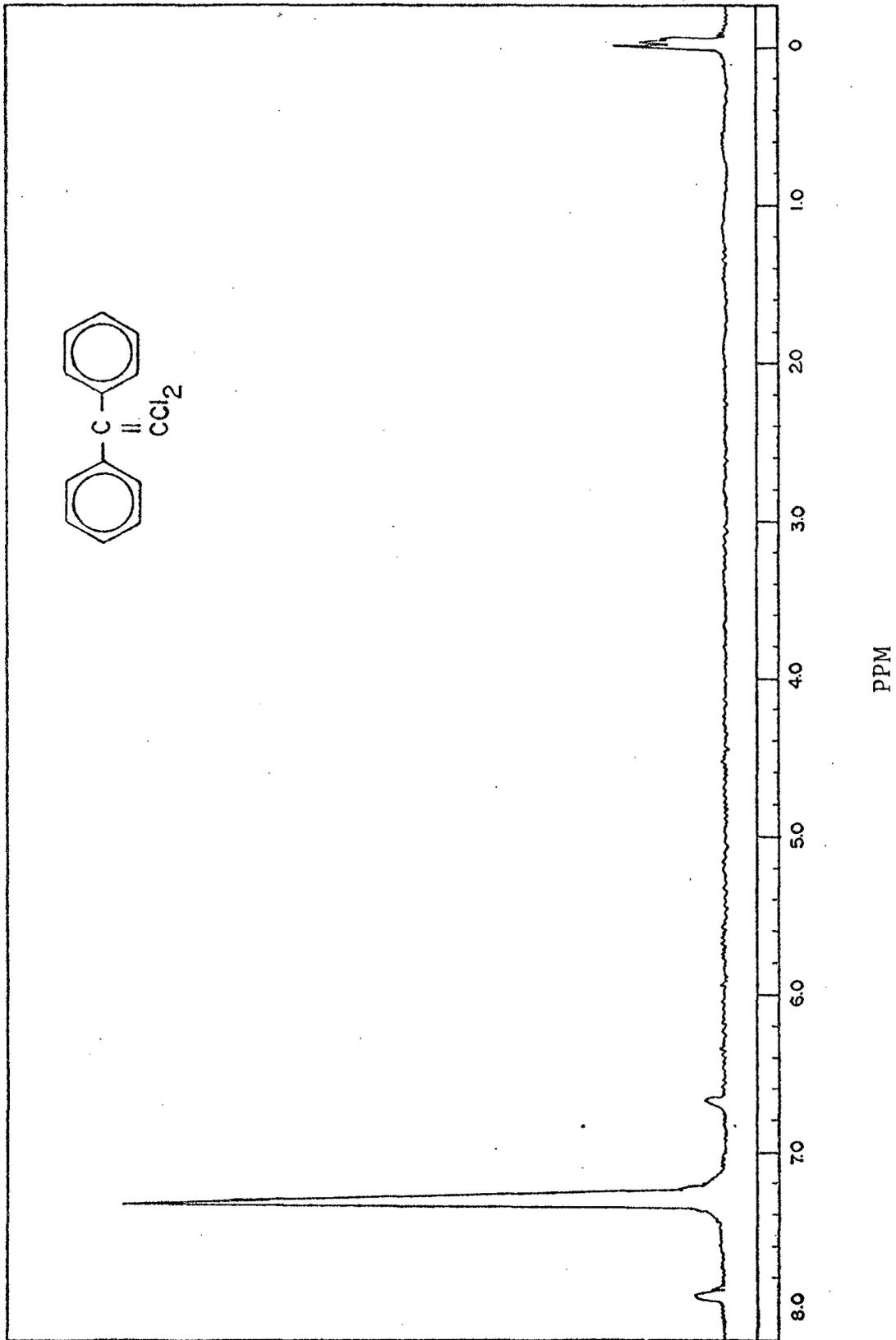


Figura 20 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDE $_H$.

2.3.1.11. Reação do DDT_H com Bromo em Ambiente Oxigenado

O procedimento utilizado para a reação do DDT_H foi similar ao descrito para a reação do DDT. Assim, 2,85 g de DDT_H, 30 ml de tetracloreto de carbono seco e 0,01 mol de bromo em 10 ml de tetracloreto de carbono seco foram adicionados gota a gota. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, observando-se após 7 dias o desaparecimento do DDT_H, com aparecimento de benzofenona (DBP_H) e traços de DDE_H. Na reação obteve-se 1,10 g do produto. Ponto de fusão 46-47°C (literatura³⁹ 47°C). O rendimento da reação foi de 60%.

O espectro UV revelou um λ_{max} em 252 nm ($\log a_m = 4,27$) referente a banda K, enquanto que a banda B do benzeno ficou submersa e a 332 nm ($\log a_m = 2,40$) apareceu a banda R, figura 21.

O espectro RNM apresentou uma região de absorção em 7,47 e 7,74 ppm dos prótons (a) e (b) respectivamente, figura 22. A análise elementar determinada foi: C, 85,71%; H, 5,49 % e a calculada C, 85,61%; H, 5,48%.

2.3.1.12. Reação do DDT_{CH₃} com Bromo em Ambiente Oxigenado

Utilizando procedimento similar ao descrito para a reação do DDT_H, a 3,13 g de DDT_{CH₃} e 30 ml de tetracloreto de carbono seco adicionou-se solução de bromo em tetracloreto de carbono seco até cessar o consumo de bromo. A reação foi acompa-

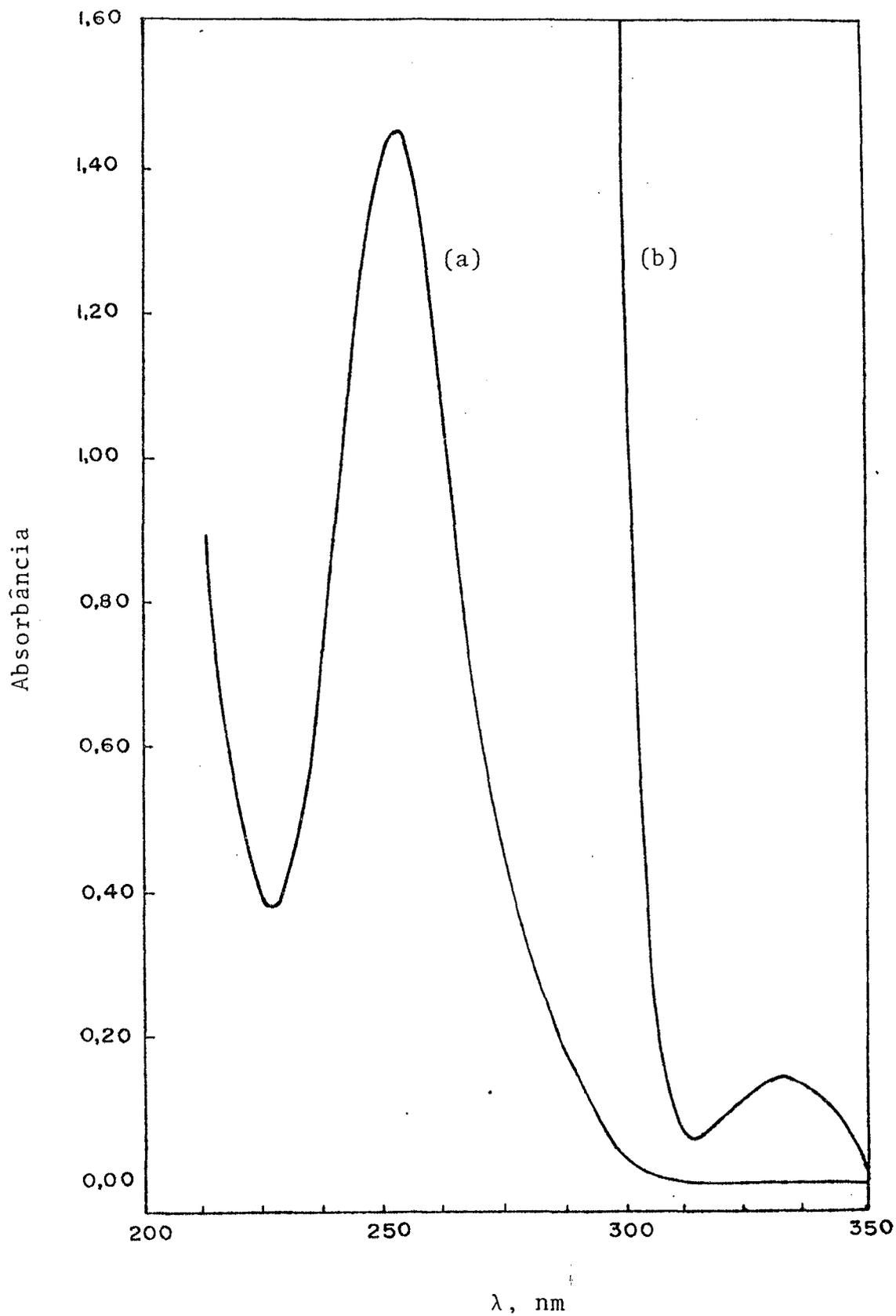


Figura 21 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DBP_H; (a) $3,87 \times 10^{-5} \text{M}$ e (b) $8,98 \times 10^{-4} \text{M}$.

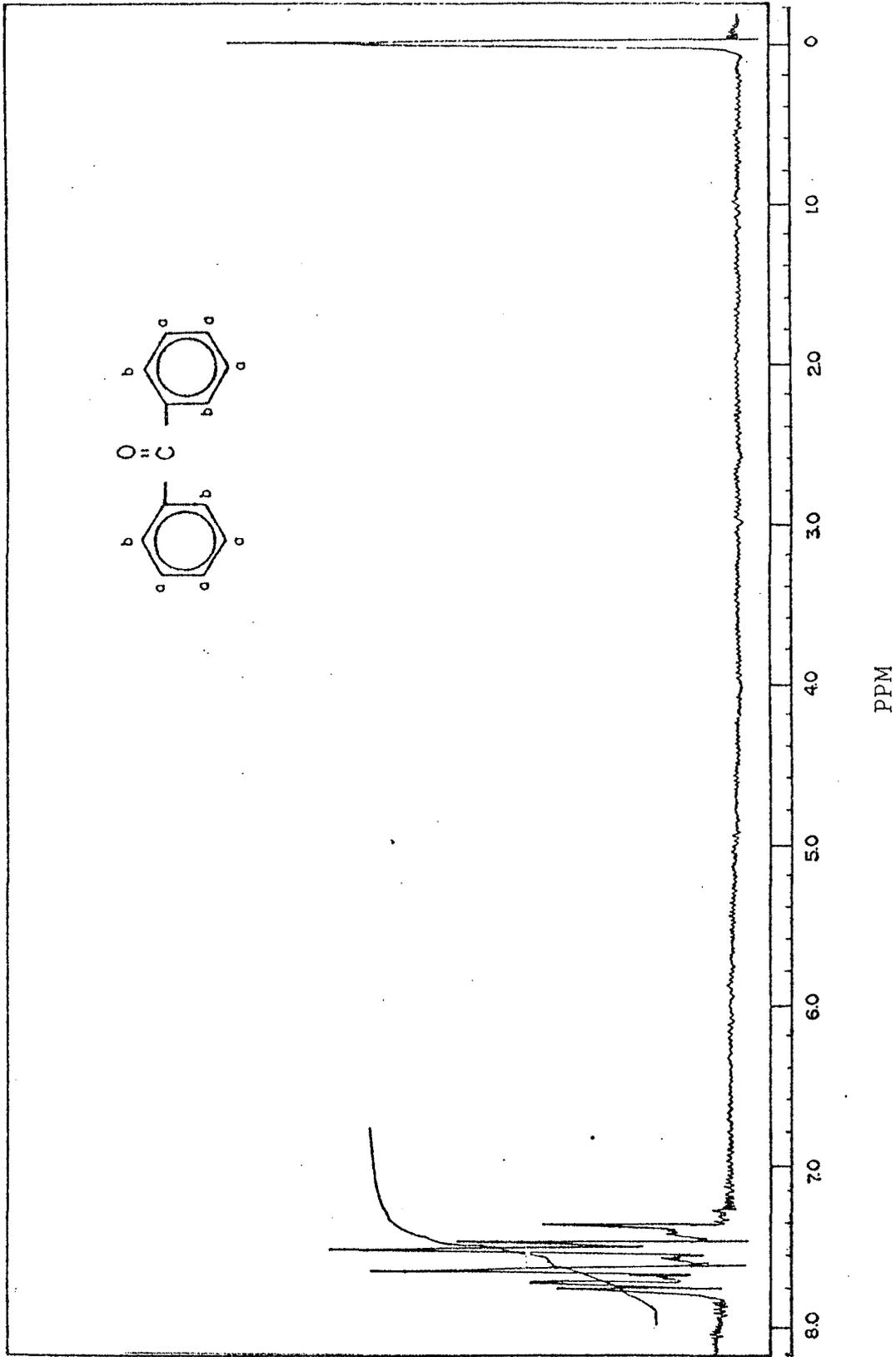


Figura 22 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DBP_H.

nhada por cromatografia em camada delgada e demorou 7 dias para se completar. O composto foi, inicialmente, purificado em coluna usando eluente tetracloreto de carbono, seguido de nova purificação com carvão ativo em etanol e recristalizado em etanol. O produto da reação apresentou temperatura de decomposição entre 247 e 250°C.

O espectro UV apresentou uma absorção máxima em 260 nm ($\log a_m = 4,28$) referente a banda K, figura 23.

O espectro RNM, usando ácido trifluor acético, revelou um triplete em 1,43 ppm referente aos prótons (a), em 4,56 ppm um quadruplete dos prótons (b) e um multiplete entre 7,9 e 8,5 ppm dos prótons (c) e (d), figura 24.

O espectro de massa, fundamental para identificação do composto, apresentou M^+ 298 e os picos mais importantes em: 253, 241, 225, 181, 178, 149, 121, 104, 76, 65, 51, 50, 29 e 28, sendo consistente com o composto 4,4'-dicarboxibenzofenona monoetil éster (DCA), figura 25. A análise elementar determinada foi: C, 68,50%; H, 4,69% e a calculada C, 68,45%; H, 4,70%.

2.3.1.13. Reação do DDT_{OCH_3} com Bromo em Ambiente Nitrogenado

Procedendo de modo similar aos descritos para a síntese do DDE e DDE_H , 3,45 g de (0,01 mol) de DDT_{OCH_3} , 30 ml de tetracloreto de carbono seco e 0,01 mol de bromo em 10 ml de tetracloreto de carbono seco, foram lentamente adicionados. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada e após 3

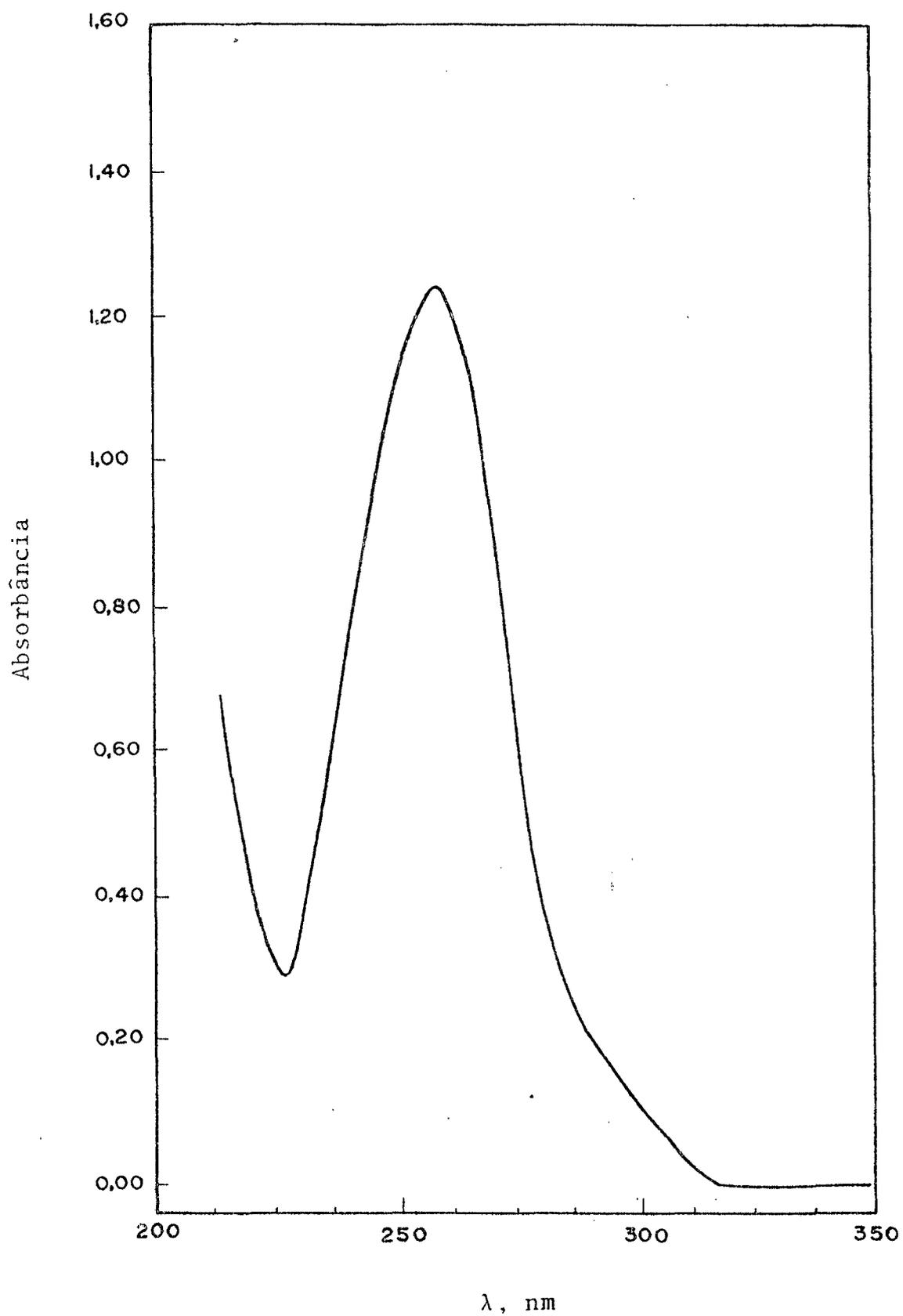


Figura 23 = Espectro de absorção no UV em água a 25°C do DCA, $5,12 \times 10^{-5} M$.

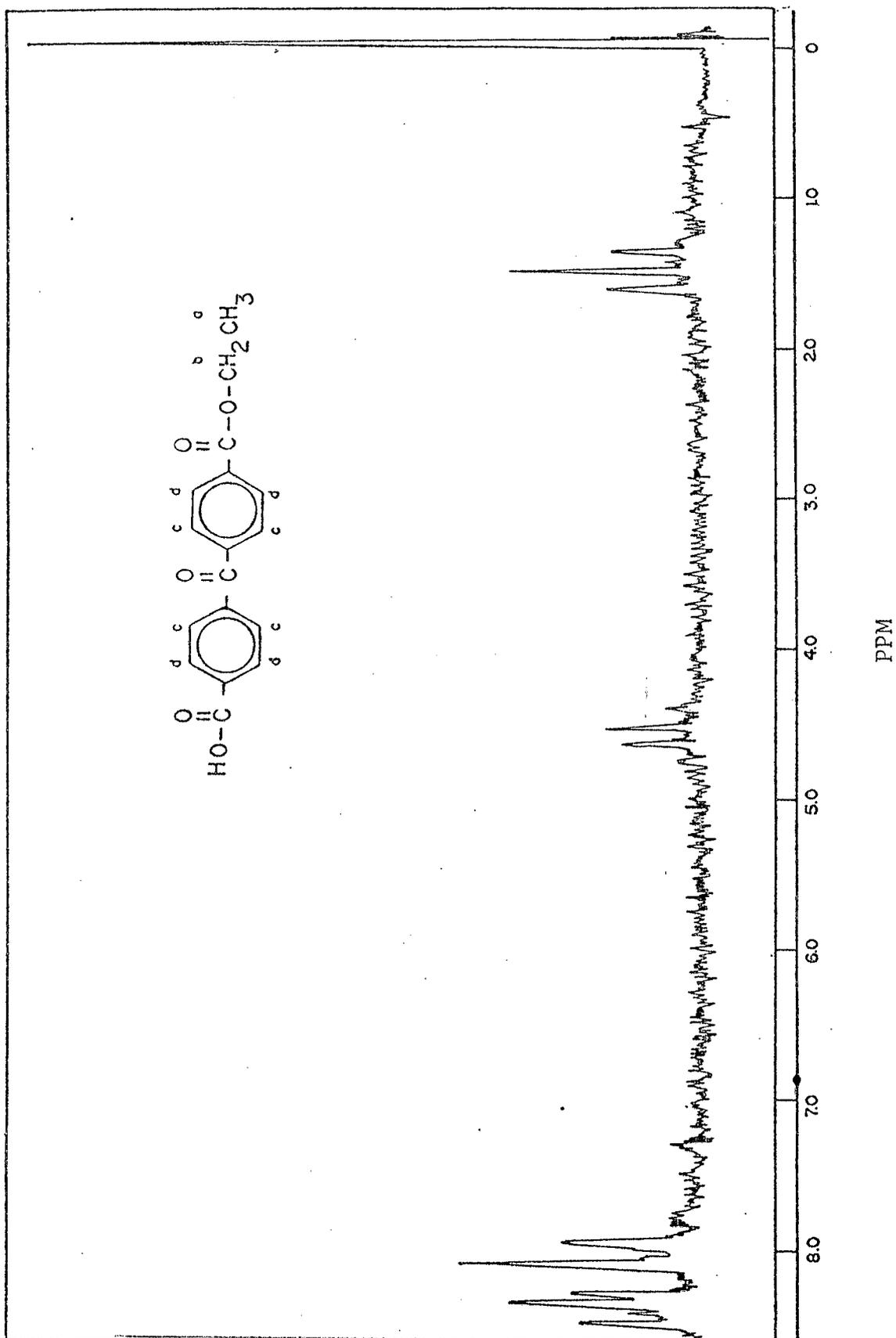


Figura 24 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DCA.

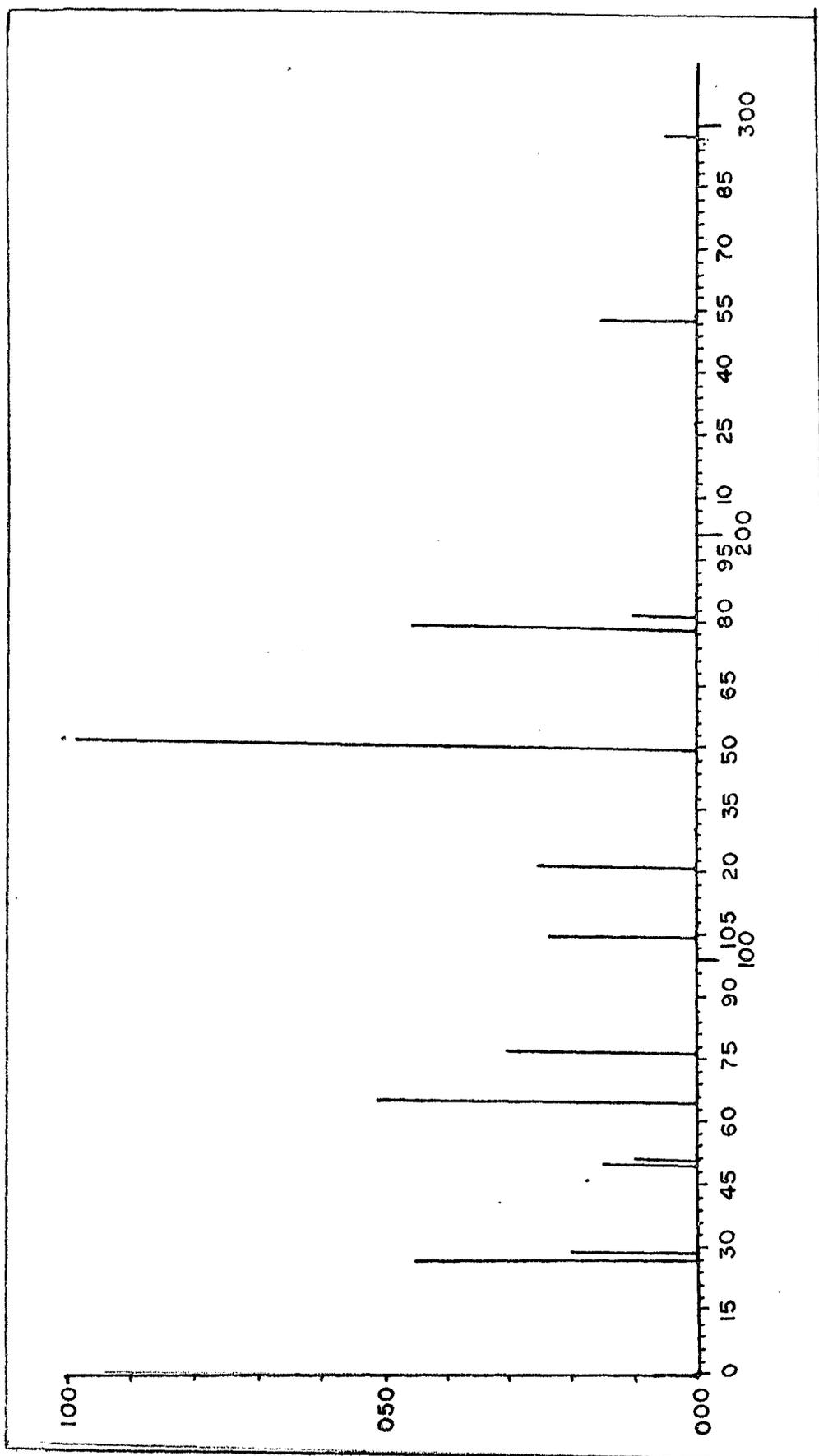


Figura 25 - Espectro de massa do DCA.

horas observou-se o desaparecimento do $\text{DDT}_{\text{OCH}_3}$ e o aparecimento de $\text{DDE}_{\text{OCH}_3}$. O produto purificado em coluna com sílica-gel e recristalizado em metanol pesou 2,2 g, com ponto de fusão 110-111°C (literatura³⁹ 110,5-111°C). O rendimento da reação foi de 72%.

O espectro UV revelou a absorção máxima em 252 nm ($\log a_m = 4,34$) da banda K, enquanto que a banda B submergiu, figura 26.

O espectro RNM do $\text{DDE}_{\text{OCH}_3}$ apresentou um singlete em 3,78 ppm referente aos prótons (a) e o sistema de acoplamento A_2B_2 está centrado em 6,96 ppm, figura 27. A integração revelou a proporção de 3:4. A análise elementar determinada foi, C, 62,48%; H, 4,60% e a calculada C, 62,13%; H, 4,52%.

2.3.1.14. Síntese do Composto trans-4,4'-dicloroestilbeno (DCS)

Uma mistura de 2,38 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,23 g de dimetilglioxima, 7,5 ml de amônia e 200 ml de metanol a 90% foi colocada em balão de fundo redondo em refluxo, durante 30 minutos, para formar o complexo bis(dimetilglioximato) de cobalto(III).

O bis(dimetilglioximato) de cobalto (III) foi colocado em balão de 1000 ml com três bocas, no qual a uma das bocas laterais foi adaptado um funil de adição contendo 500 mg (0,0014 mol) de DDT dissolvidos em 100 ml de metanol. A reação foi efetuada em meio inerte passando argônio no sistema durante 30 minutos. Em seguida adicionou-se boroidreto de sódio, em excesso, até aparecer a cor verde característica de Co(I), quando

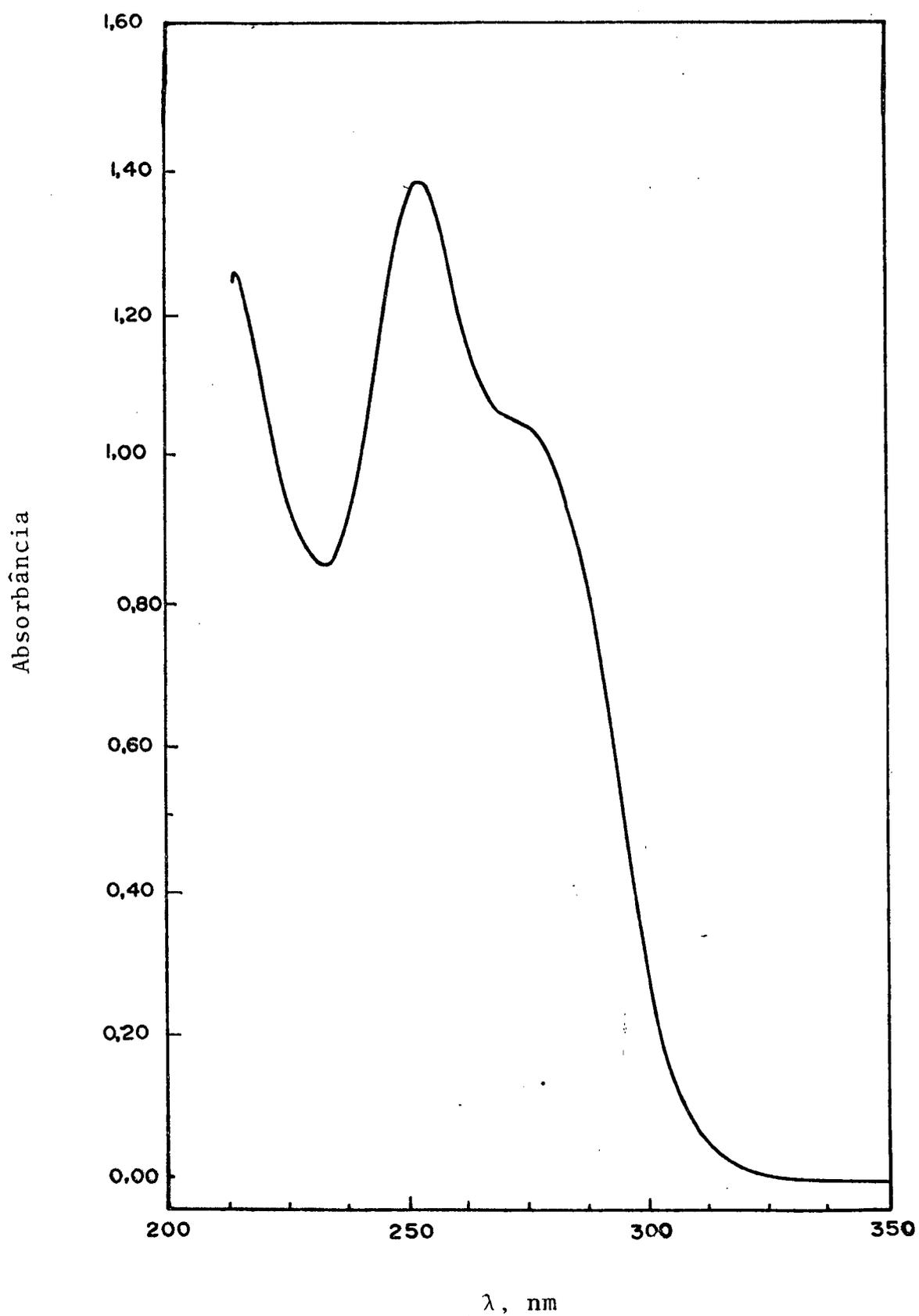


Figura 26 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DDE_{OCH₃}, $6,27 \times 10^{-5}$ M.

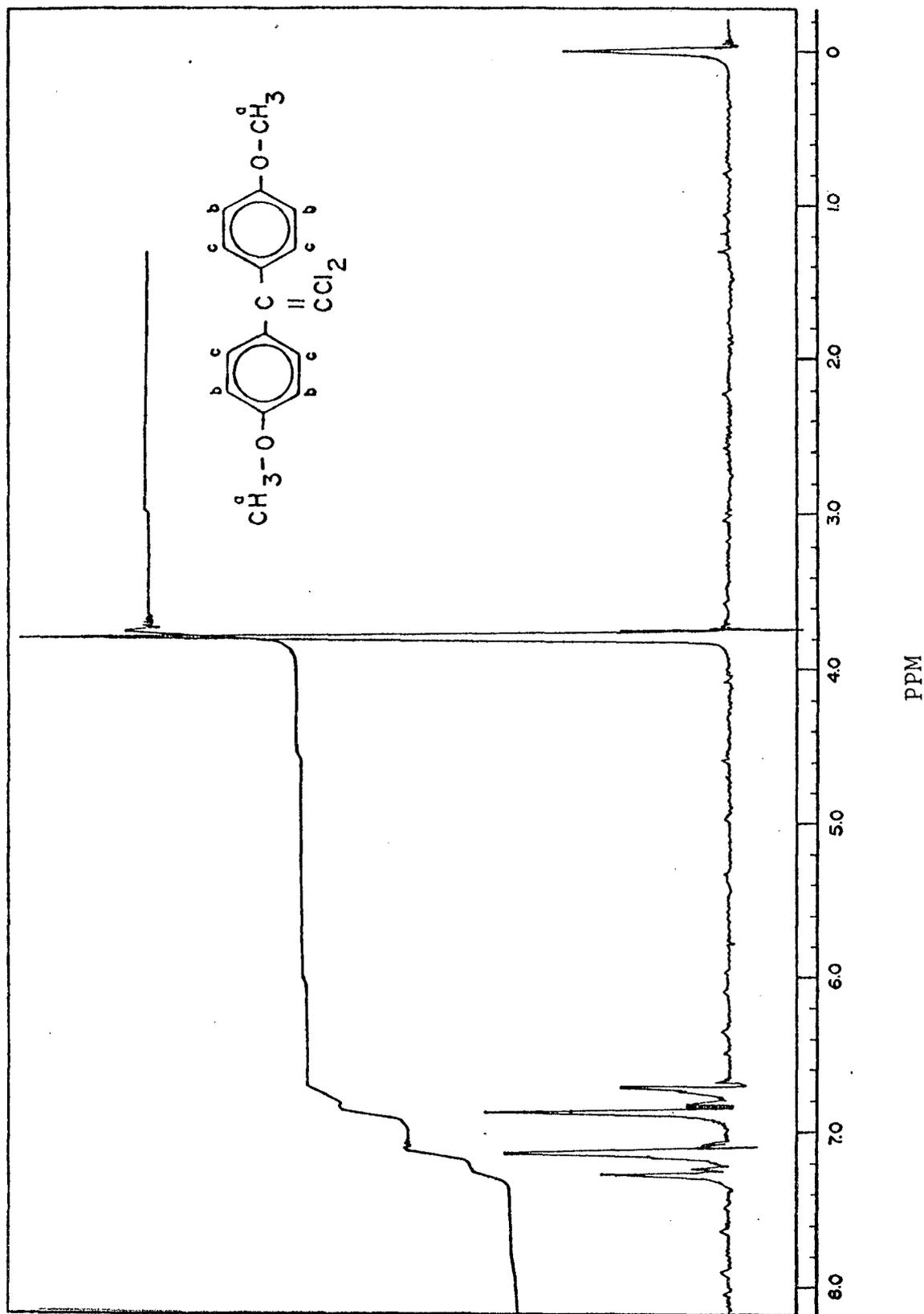


Figura 27 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DDE em CDCl₃.

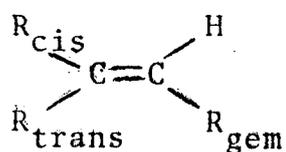
então tinha início a adição de DDT, e após uma hora extraía - se a fase orgânica com n-hexano.

A cromatografia em camada delgada com sílica-gel, usando o eluente tetracloreto de carbono, revelou duas manchas. A mancha principal era uma substância fluorescente, aparentemente DCS. Esta substância foi purificada em coluna e recristalizada em metanol, apresentando ponto de fusão 174-176°C (literatura ³⁹ 176°C).

A espectroscopia UV do DCS mostrou duas regiões de alta intensidade de absorção referentes a banda A, com λ max 315 nm ($\log a_m = 4,51$) e 302 nm ($\log a_m = 4,52$) e a banda B em 230 nm, concordante com a literatura^{40,41}, figura 28.

A espectroscopia RNM, figura 29, confirmou a estrutura do DCS com duas regiões de absorção de prótons: em 6,87 ppm um singlete referente aos prótons (a) e em 7,20 e 7,27 ppm um sistema aromático do tipo A_2B_2 dos prótons benzênicos, referentes aos prótons (b) e (c). A integração revelou a relação de 1:4 dos prótons (a) e (b, c) respectivamente.

O cálculo do deslocamento químico do próton vinílico, conforme as regras descritas por Pascual, Meier e Simon⁴², foi importante para comprovar o singlete em 6,87 ppm. Para a efetuação do cálculo os diferentes grupos substituintes são esteoquimicamente definidos em função do hidrogênio vinílico, estrutura III, e utilizando a equação 32 é possível determinar ,



Estrutura III.

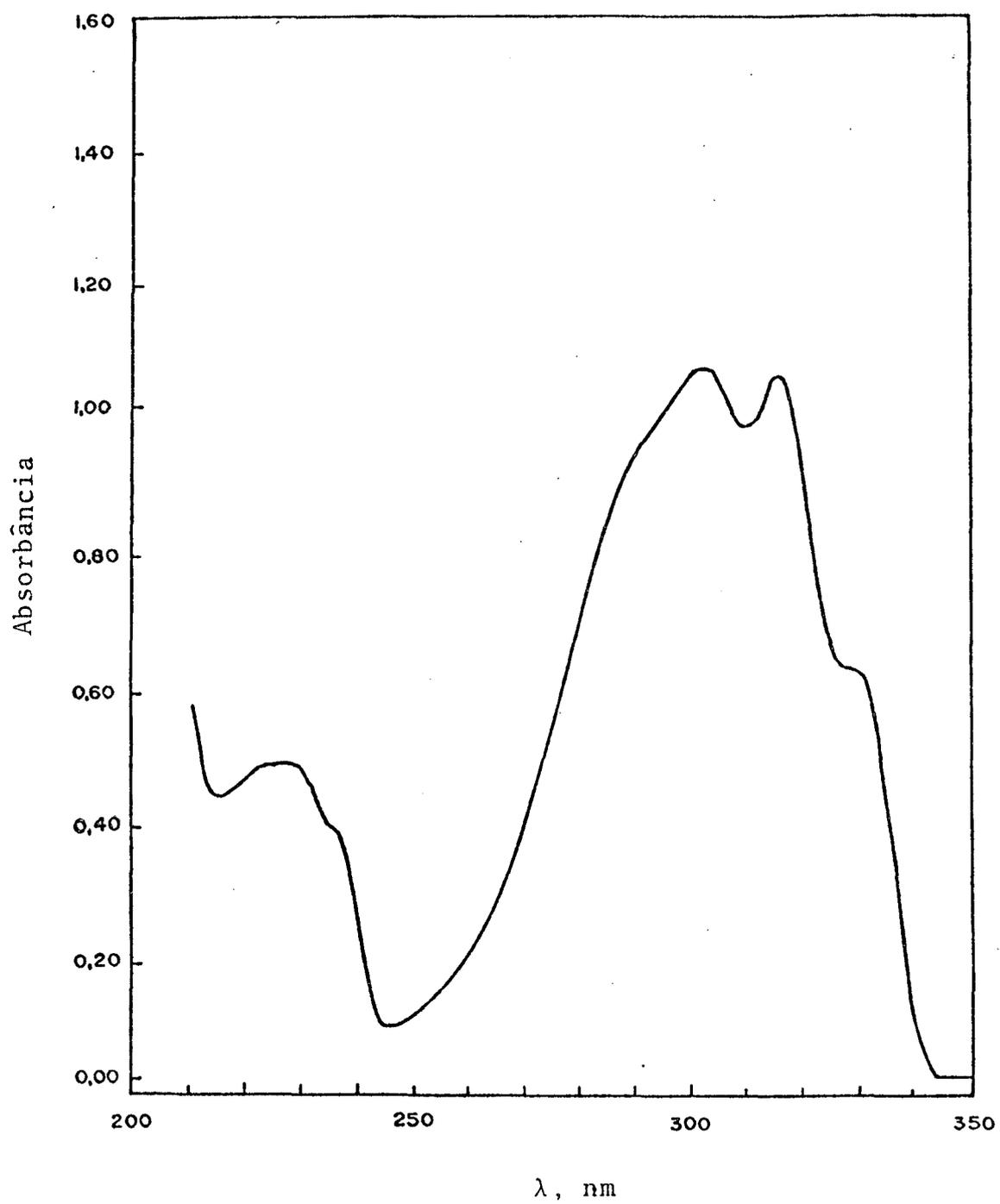


Figura 28 - Espectro de absorção UV em metanol a 25°C do DCS, $3,77 \times 10^{-5} M$.

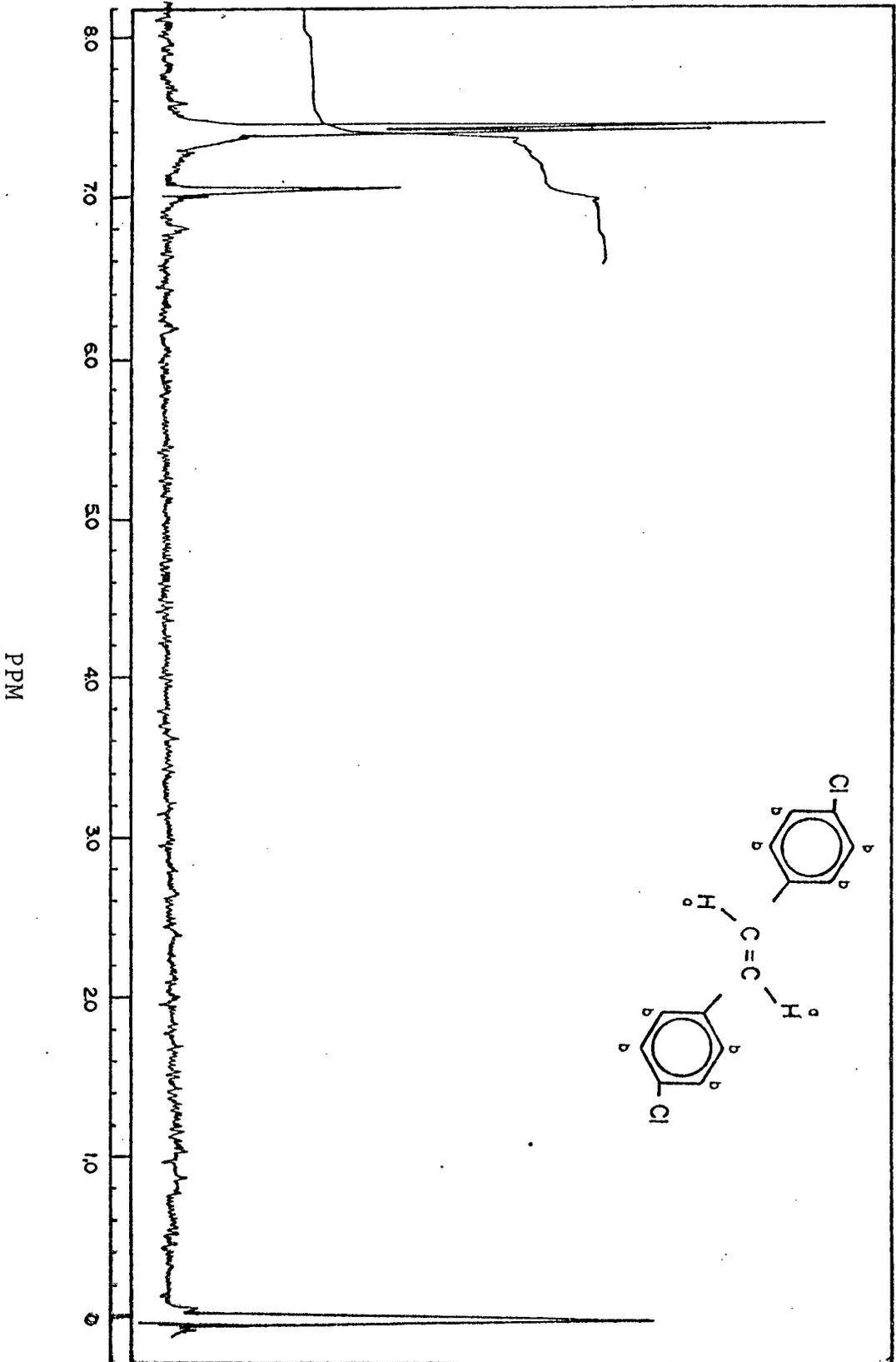


Figura 29 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DSC.

empiricamente, seu deslocamento, sendo que Z_i representa o deslocamento químico provocado pelo grupo ligante.

$$\delta = 5,28 + \sum_i Z_i \quad (32)$$

Com base nos dados experimentais foi calculado Z_i para as posições cis, trans e gem do grupo benzeno substituído por um átomo de cloro na posição "para". Os cálculos mostraram os seguintes valores: $Z_{cis} = 0,20$; $Z_{trans} = 0,02$; $Z_{gem} = 1,30$. Substituindo os valores obtidos para Z_i na equação 32, o deslocamento químico do hidrogênio olefínico será:

$$\delta_{H_a} = 5,28 + 1,30 + 0,02 + 0,02 + 0,20 = 6,80 \text{ ppm}$$

O valor encontrado está coerente com o tratamento teórico, considerando os erros experimentais e as aproximações envolvidas no tratamento.

2.3.1.15. Síntese do Composto trans-estilbeno (DCS_H)

A síntese do DCS_H foi efetuada por procedimento similar à do DCS, usando 0,0014 mol de DDT_H . A cromatografia em camada delgada revelou duas manchas, sendo uma fluorescente. Esta substância foi purificada em coluna e recristalizada em metanol, apresentando ponto de fusão 122-124°C (literatura³⁹ 124°C).

O espectro UV do DCS_H está de acordo com a literatura^{39,40}, e a análise em metanol mostrou o máximo de absorção

em 295 nm ($\log a_m = 4,44$) e 308 nm ($\log a_m = 4,42$) para a banda A, sendo que a banda B absorveu em 229 nm, figura 30.

O espectro RNM, figura 31, apresentou um singlete em 7,05 ppm referente aos prótons (a) e um multiplete entre 7,16 a 7,45 ppm dos prótons (b) dos anéis aromáticos. A integração revelou uma proporção de 1:5 referente aos prótons (a) e (b).

Aplicando a equação 32 o valor esperado para os

$$\delta_{H_a} = 5,28 + 1,35(Z_i \text{gem}) + 0,37(Z_i \text{cis}) = 7,0$$

prótons olefínicos (a) é igual a 7,0, confirmando a estrutura do trans-estilbeno.

2.3.1.16. Síntese do Composto trans-4,4'-dimetilestilbeno (DCS_{CH_3})

A síntese do DCS_{CH_3} foi realizada de modo similar ao método descrito para a síntese do CDS e DCS_H , usando 0,0014 mol de DDT_{CH_3} .

O DCS_{CH_3} foi identificado por espectroscopia ultravioleta em metanol, apresentando duas regiões de alta intensidade de absorção com λ_{max} em 300 nm e 313 nm referentes a banda A e a banda B em 299 nm, figura 32. O deslocamento batocrômico da banda A era perfeitamente esperado, devido a hiperconjugação provocada pelos elétrons da ligação alquila do tipo C-H em ressonância com o anel aromático.

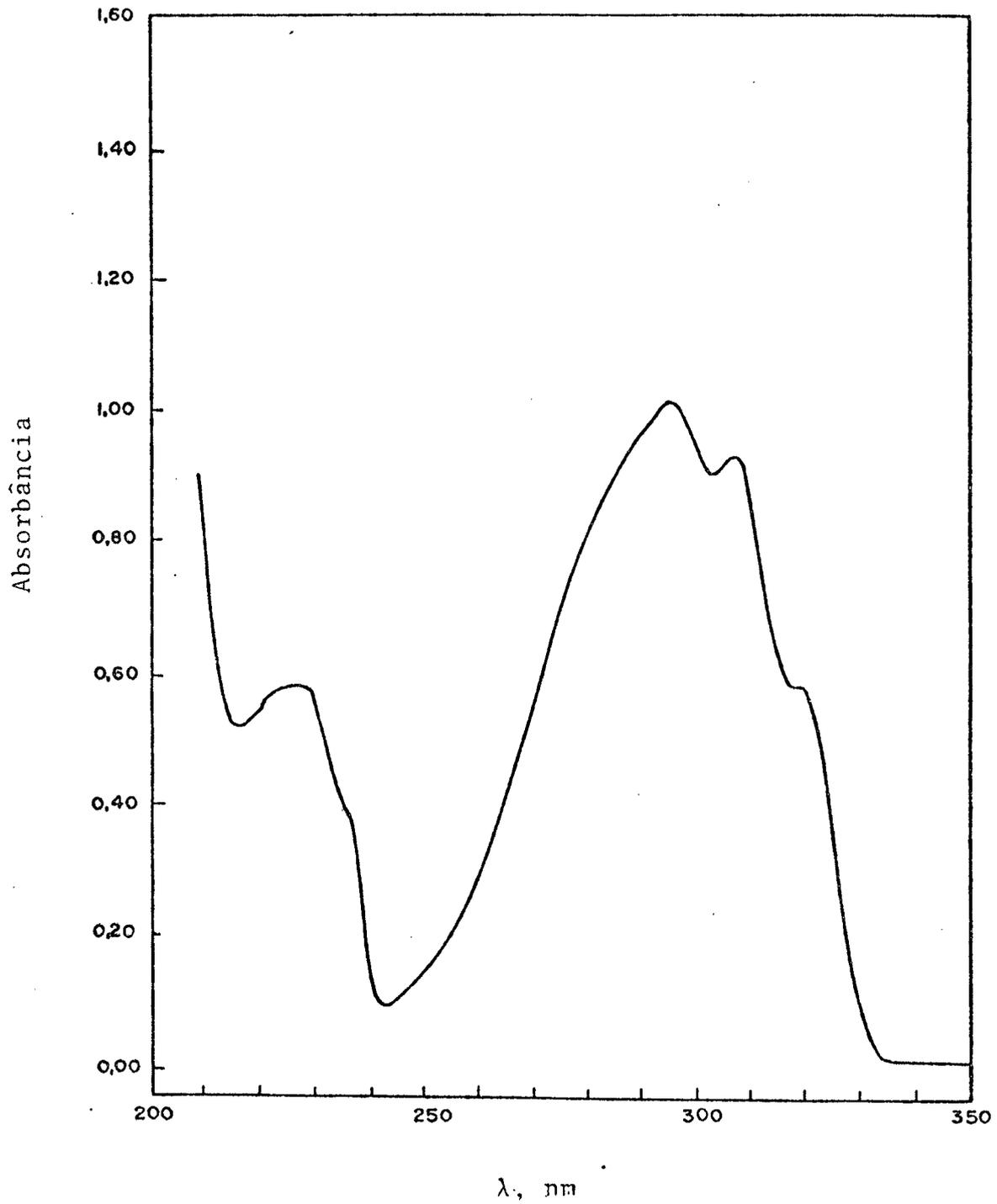


Figura 30 - Espectro de absorção no UV em metanol a 25°C do DCS_H , $3,99 \times 10^{-5}\text{M}$.

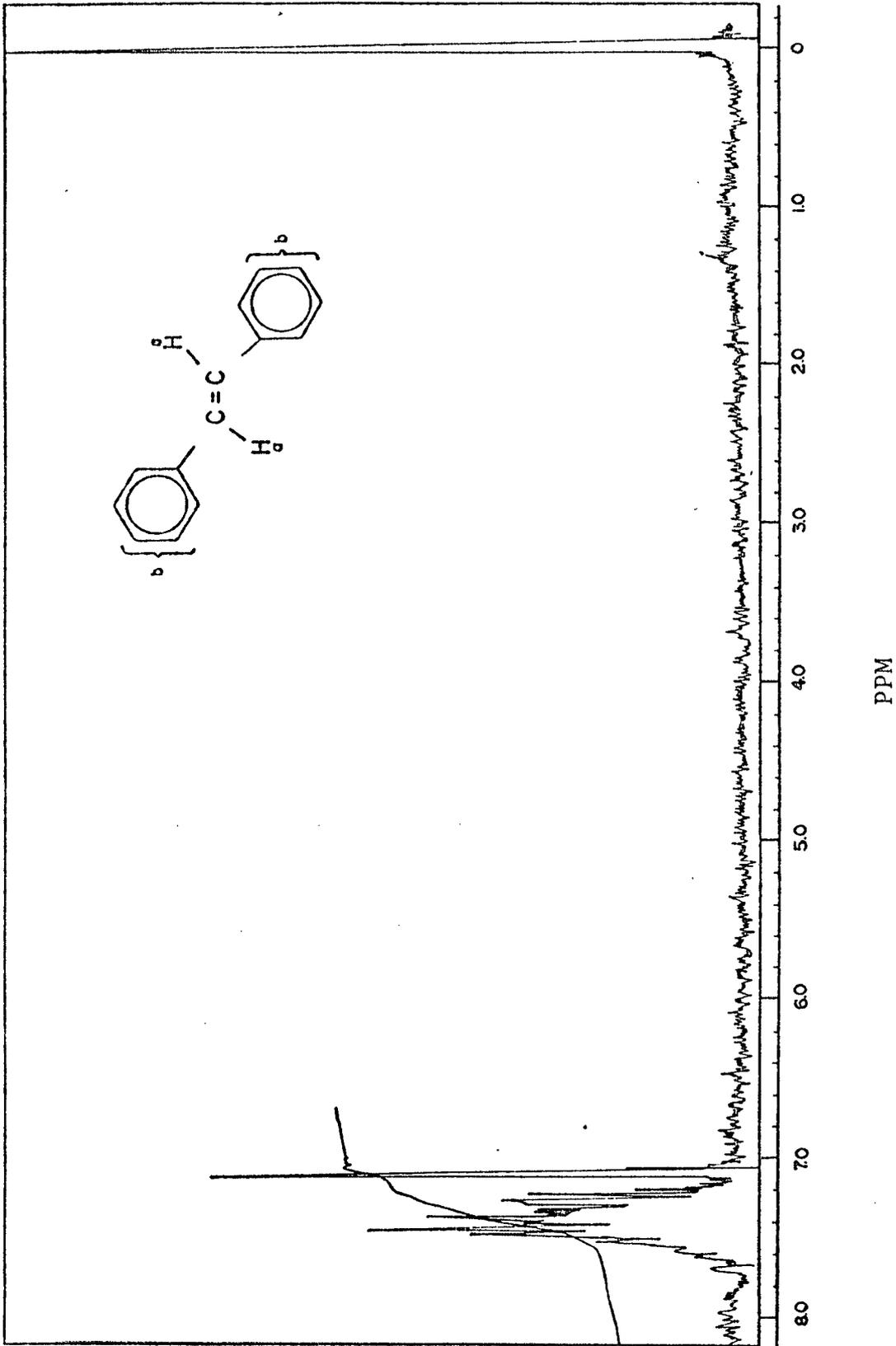


Figura 31 - Espectro de ressonância nuclear magnética do DCSh.

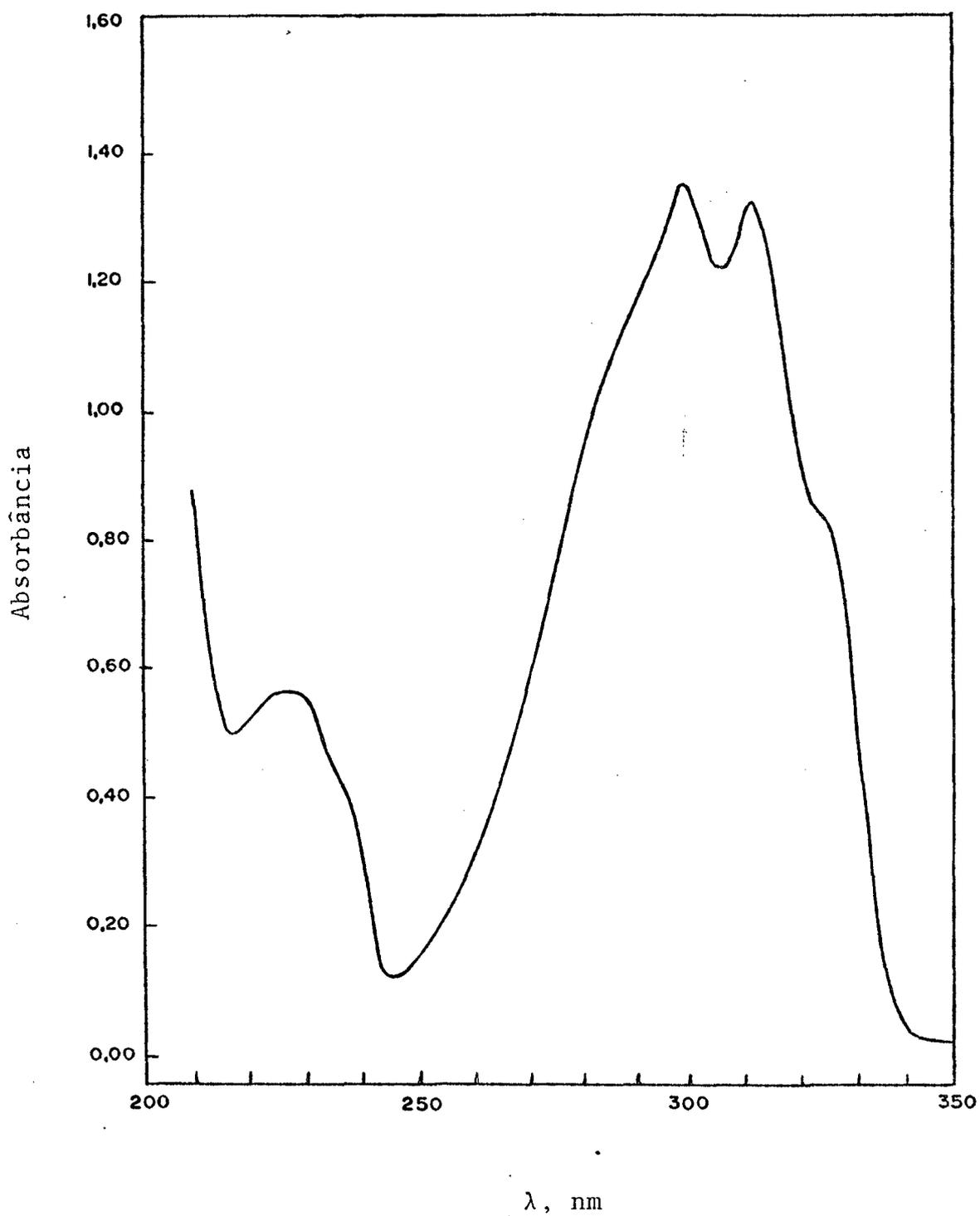


Figura 32 - Espectro de absorção UV em metanol do DCS_{CH_3} .

2.4. Estudo Cinético

As cinéticas do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol foram determinadas em espectrofotômetro Shimadzu UV-210 A, acoplado a um registrador Shimadzu U-135 e um Stopped-Flow Durrum Jasco. As velocidades de oxidação foram acompanhadas pelo aparecimento da 4,4'-diclorobenzofenona (DBP) que apresentou absorção máxima em 263 nm em metanol e 267 nm em água. As velocidades de oxidação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenol etanol foram acompanhadas pelo aparecimento da benzofenona (DBP_H) em 258 nm, com a absorção máxima em 252 nm, em metanol.

As reações foram efetuadas em cubeta de quartzo, na qual se colocava 3 ml de solução aquosa de base e 20 µl de substrato. As temperaturas foram mantidas constantes, com oscilações de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, mediante banho de água com fluxo contínuo através de termostato modelo F.J. .

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} , para cada reação a diferentes temperaturas e concentrações de base, foram determinadas a partir dos plotes de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ vs tempo da reação. O coeficiente angular da reta obtida forneceu as constantes de pseudo-primeira ordem para a formação do DBP e DBP_H. A figura 33 mostra duas cinéticas de formação do DBP e DBP_H para várias concentrações de base em água. Os pontos determinados em, no mínimo, 90% da reação apresentam perfeita linearidade, com coeficiente de correlação maior que 0,99.

A energia de ativação E_a , foi determinada a partir dos plotes lineares de $\log k$ vs $1/T$, onde k representa as constantes experimentais de velocidade de pseudo-primeira ordem

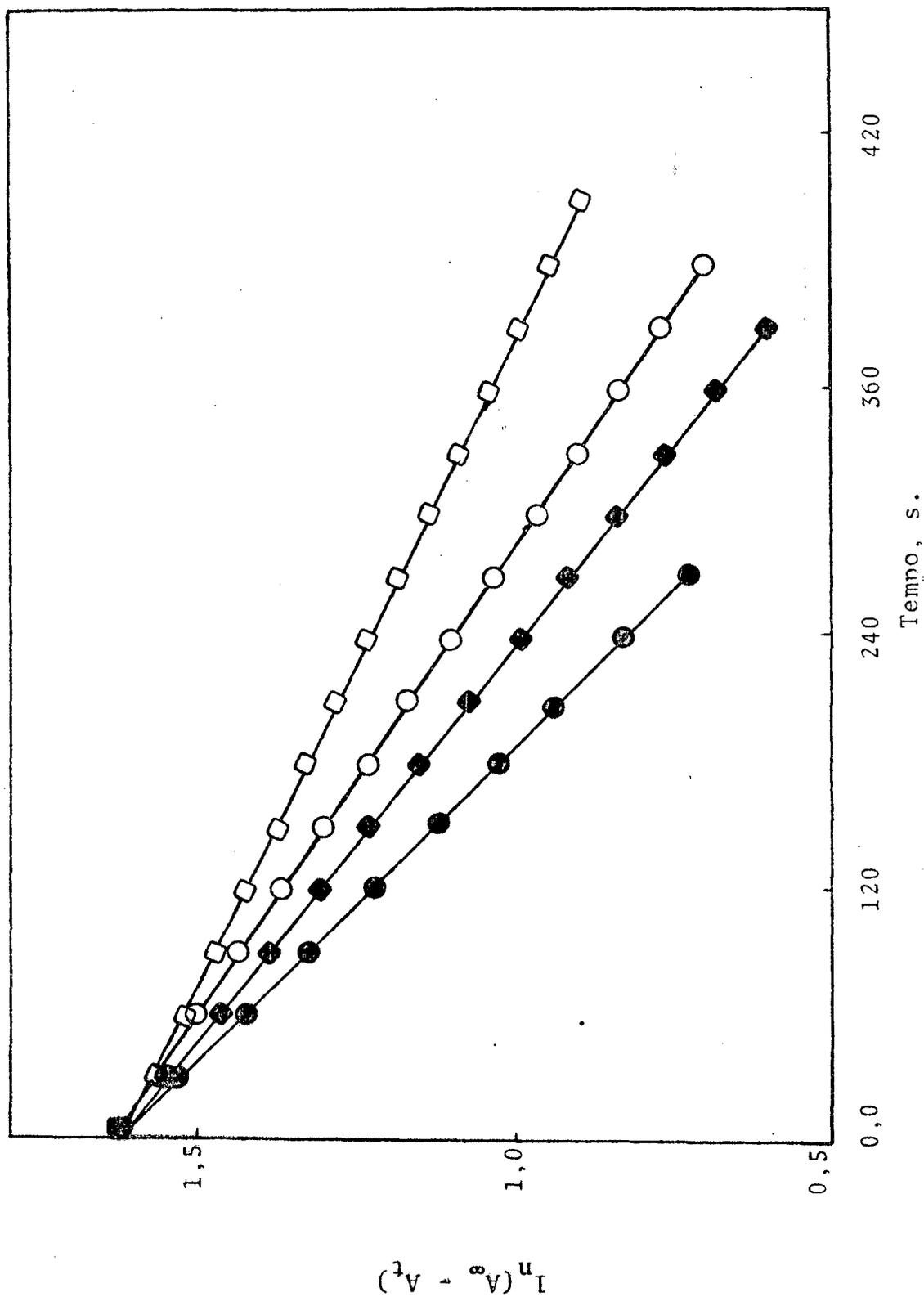


Figura 33 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada para a decomposição em solução aquosa de base dos compostos: a) Dicofof em pH 9,98 (○) e 10,25 (●); b) 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol em pH 10,00 (□) e 10,25 (■).

na região do patamar e o coeficiente angular corresponde a $-Ea/2,303R$.

Os diversos parâmetros de ativação foram calculados conforme as equações (33), (34) e (35).

$$\Delta H^\ddagger = Ea - RT \quad (33)$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \ln k - \ln \frac{k_b t}{h} + \frac{Ea}{RT} - n \quad (34)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (35)$$

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 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na região do patamar.

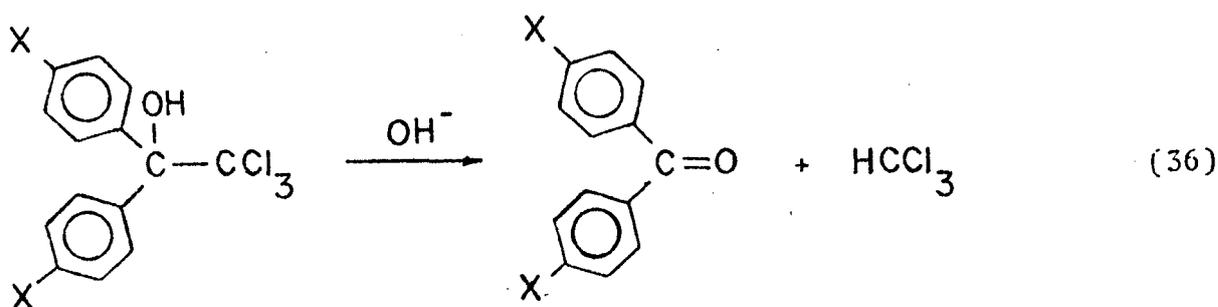
n = molecularidade.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO3.1. Reação do Dicofol e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com Base

A reação do Dicofol e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base foi estudada a diferentes concentrações de base e temperatura, em água.

A reação está representada pela equação 36.



X = Cl e H

Os produtos das reações foram identificados por cromatografia gasosa e espectroscopia ultravioleta. O Dicofol apresenta estrutura fina na região de 276 a 255 nm ($\log a_m = 2,81$), característica de sistema aromático não conjugado, enquanto que o DBP apresenta $\log a_m = 4,38$, o que mostra uma absorvidade molar aproximadamente 40 vezes maior, figura 34. A reação foi acompanhada pelo aparecimento do DBP, medindo-se sua velocidade

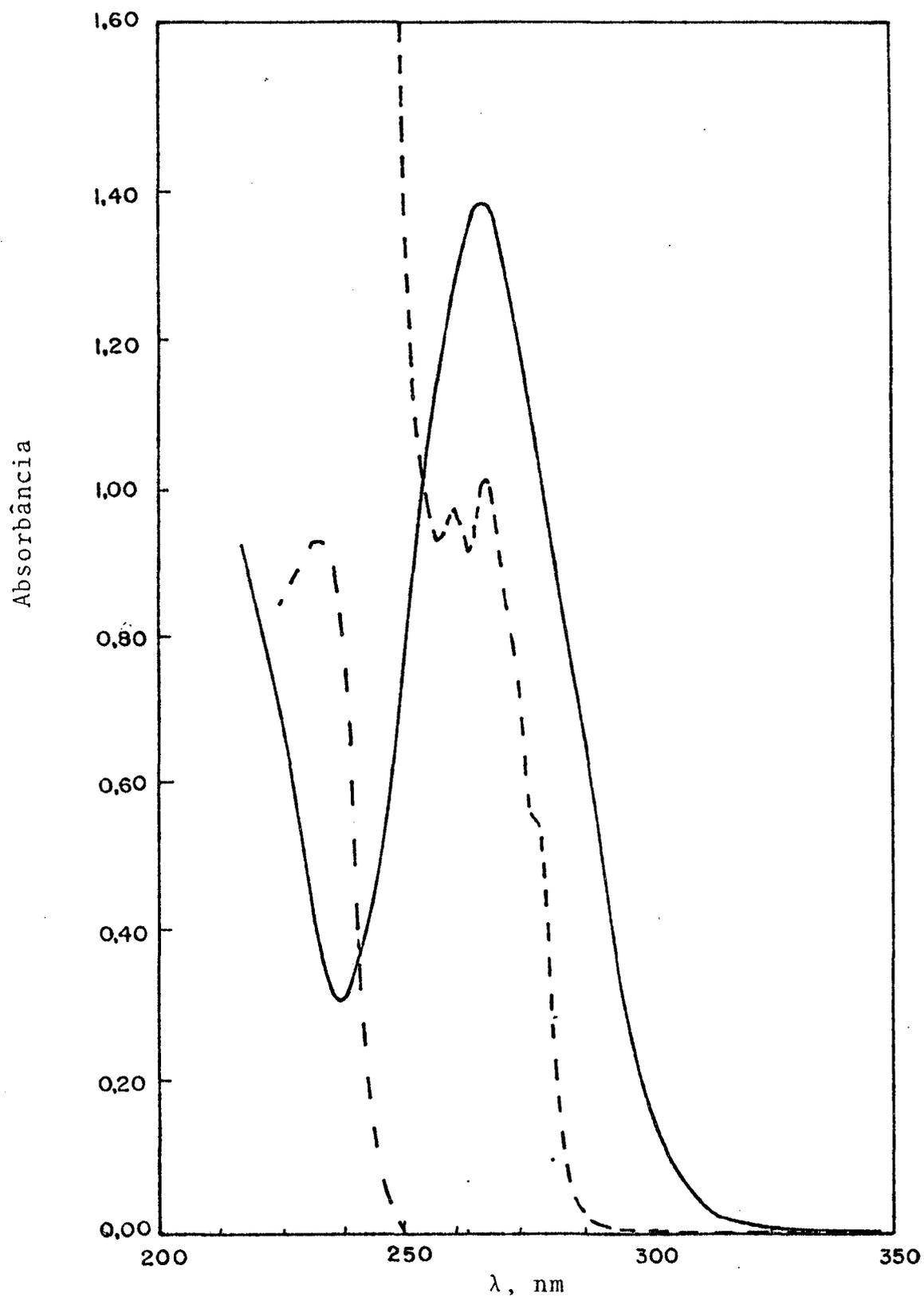


Figura 34 - Espectros de absorção no UV em metanol a 25°C dos compostos DBP (—) $5,59 \times 10^{-5} M$ e Dicofol (---) $3,2 \times 10^{-3} M$.

a 267 nm em solução aquosa de base.

O composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol tem comportamento semelhante ao Dicofol apresentando $\log a_m = 2,79$, ao passo que a benzofenona (DBP_H) com $\log a_m = 4,26$ mostra absortividade molar superior em mais de 30 vezes, figura 35. As velocidades de oxidação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol foram determinadas acompanhando-se o aparecimento do DBP_H a 258 nm, em solução aquosa de base.

Os valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observados para a oxidação do Dicofol e do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, resultando respectivamente na formação do DBP e DBP_H , são apresentados nas tabelas I, II, III, IV, V e VI. Para ambos os compostos observou-se um aumento da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_ψ) até alcançar um patamar, que era atingido à concentração de íons hidróxidos superiores a 0,05 M. A dependência de k_ψ em função da concentração de íon hidróxido, para o composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, está ilustrada na figura 36. Pode também ser observado que para valores de pH entre 9,50 e 12 os coeficientes angulares se igualam a 1,0, indicando uma dependência do íon hidróxido de primeira ordem em relação ao hidróxido da reação. Para pH maior que 12, o coeficiente angular decresce até alcançar um valor limite igual a zero. O comportamento do Dicofol é idêntico ao encontrado para o composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol.

Os resultados experimentais são consistentes com o esquema da reação apresentada na equação 37 e, conseqüentemente, o valor k_ψ pode ser expresso pela equação 38.

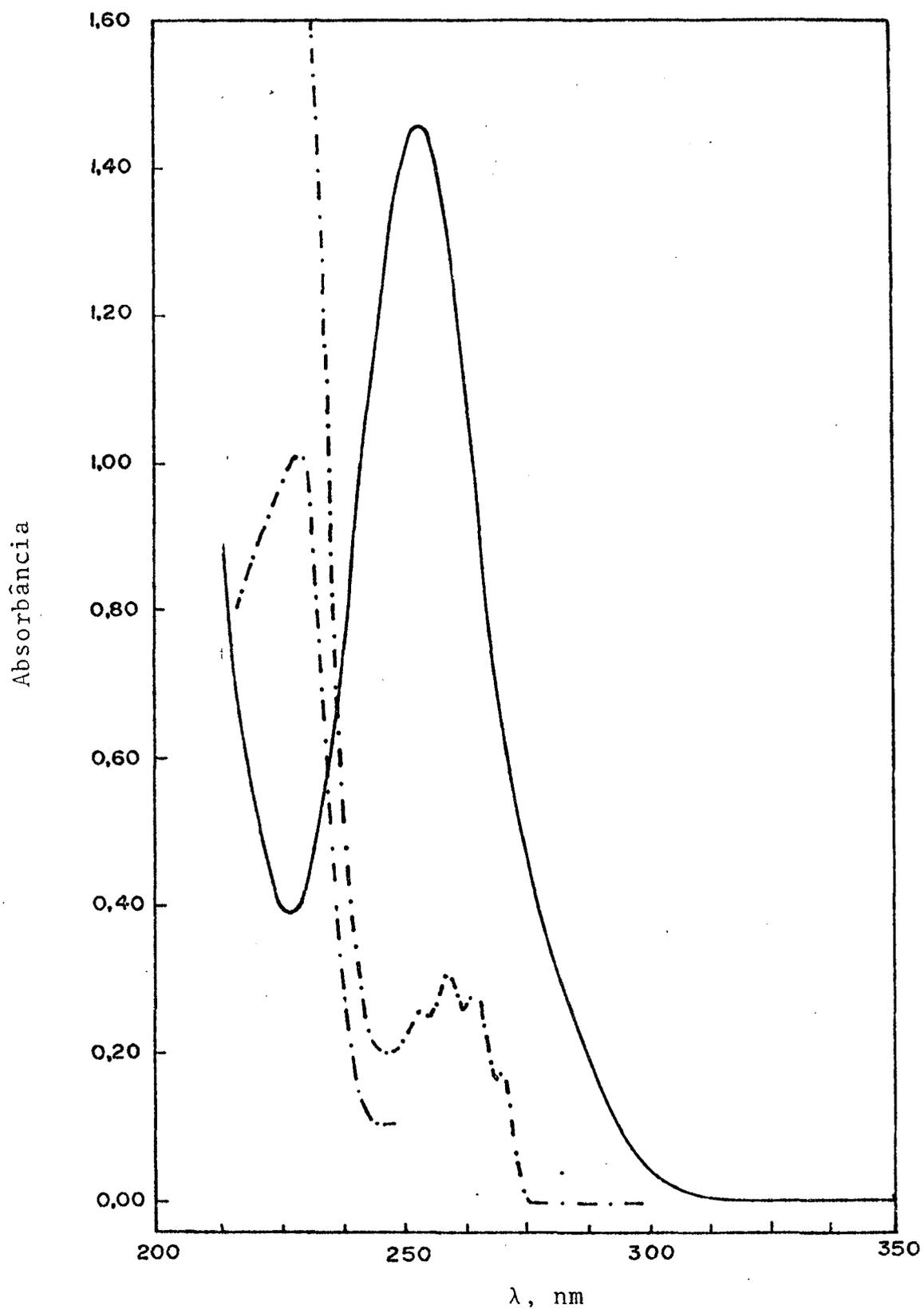


Figura 35 - Espectros de absorção no UV em metanol a 25°C, dos compostos DBP_H (—) 7,84 x 10⁻⁵M e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol (-.-.-).

TABELA I

Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil) etanol com base, em água, a 25,0 °C.

$[\text{OH}^-]$ M	k_{ψ} s ⁻¹
$3,20 \times 10^{-5}$	$8,40 \times 10^{-4}$
$9,50 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^{-3}$
$1,00 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-3}$
$1,59 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-3}$
	$2,91 \times 10^{-3}$
	$3,33 \times 10^{-3}$
$2,53 \times 10^{-4}$	$5,43 \times 10^{-3}$
$3,18 \times 10^{-4}$	$6,81 \times 10^{-3}$
$4,01 \times 10^{-4}$	$8,73 \times 10^{-3}$
$5,05 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-2}$
$6,36 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-2}$
$1,42 \times 10^{-3}$	$3,22 \times 10^{-2}$
$4,74 \times 10^{-3}$	$7,47 \times 10^{-2}$
$9,48 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-2}$
$2,37 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-1}$
$4,47 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-1}$
$7,11 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-1}$
$1,18 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$
$2,37 \times 10^{-1}$	$1,19 \times 10^{-1}$

TABELA II

Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil) etanol com base, em água, a 15,0 e 20,0 °C.

TEMPERATURA	$[\text{OH}^-]$ M	k_{ψ} s ⁻¹
15,0 °C	$8,20 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$
		$3,42 \times 10^{-2}$
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,31 \times 10^{-2}$
		$3,17 \times 10^{-2}$
20,0 °C	$8,20 \times 10^{-2}$	$7,09 \times 10^{-2}$
		$7,04 \times 10^{-2}$
	$1,00 \times 10^{-1}$	$7,04 \times 10^{-2}$
		$7,08 \times 10^{-2}$

TABELA III

Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 15,0 °C.

$[\text{OH}^-]$ M	k_{ψ} s ⁻¹
$4,50 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-4}$
$8,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-4}$
$1,42 \times 10^{-4}$	$5,30 \times 10^{-4}$
$2,53 \times 10^{-4}$	$9,20 \times 10^{-4}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$3,05 \times 10^{-3}$
$2,28 \times 10^{-3}$	$6,08 \times 10^{-3}$
$4,56 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-2}$
$1,00 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$
$2,28 \times 10^{-2}$	$4,22 \times 10^{-2}$
$4,56 \times 10^{-2}$	$5,21 \times 10^{-2}$
	$5,06 \times 10^{-2}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$6,98 \times 10^{-2}$
	$6,48 \times 10^{-2}$
$2,28 \times 10^{-1}$	$6,98 \times 10^{-2}$
	$7,27 \times 10^{-2}$

TABELA IV

Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 20,0 °C.

$[\text{OH}^-]$ M	k_{ψ} s ⁻¹
$3,80 \times 10^{-5}$	$3,40 \times 10^{-4}$
$6,80 \times 10^{-5}$	$5,60 \times 10^{-4}$
$1,21 \times 10^{-4}$	$9,40 \times 10^{-4}$
$2,15 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-3}$
$3,83 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-3}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
$2,28 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-2}$
$4,56 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-2}$
	$2,65 \times 10^{-2}$
	$2,77 \times 10^{-2}$
$1,00 \times 10^{-2}$	$5,65 \times 10^{-2}$
	$5,66 \times 10^{-2}$
$2,28 \times 10^{-2}$	$9,97 \times 10^{-2}$
	$9,54 \times 10^{-2}$
$4,56 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-1}$
	$1,12 \times 10^{-1}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$1,49 \times 10^{-1}$
	$1,42 \times 10^{-1}$
	$1,47 \times 10^{-1}$
$2,26 \times 10^{-1}$	$1,55 \times 10^{-1}$
	$1,60 \times 10^{-1}$
$4,56 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$
	$1,59 \times 10^{-1}$
$6,00 \times 10^{-1}$	$1,79 \times 10^{-1}$
	$1,64 \times 10^{-1}$
$7,50 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-1}$
	$1,77 \times 10^{-1}$

TABELA V

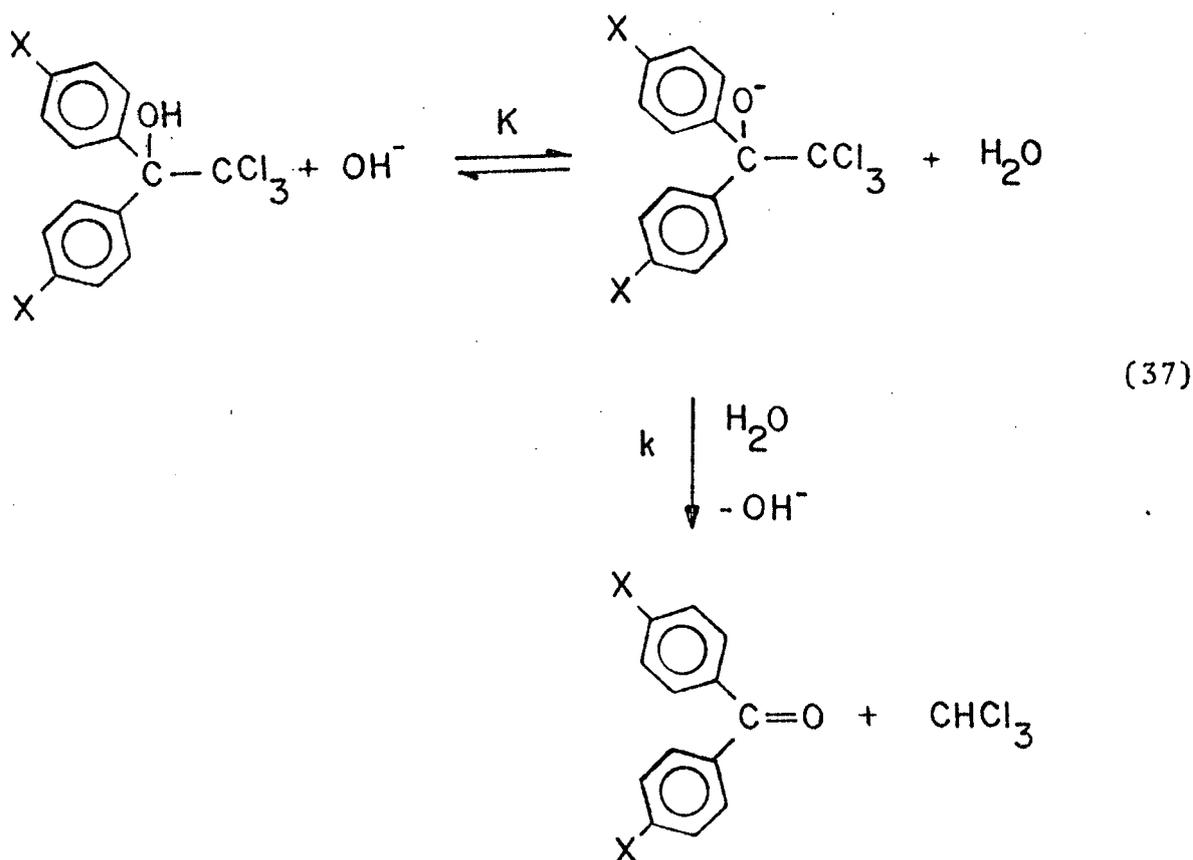
Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 25,0 °C.

$[\text{OH}^-] \text{ M}$	$k_{\psi} \text{ s}^{-1}$
$5,70 \times 10^{-5}$	$9,70 \times 10^{-4}$
$1,01 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-3}$
$1,79 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-3}$
$3,19 \times 10^{-4}$	$4,62 \times 10^{-3}$
$5,67 \times 10^{-4}$	$7,45 \times 10^{-3}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$9,07 \times 10^{-3}$
$2,28 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-2}$
	$2,31 \times 10^{-2}$
$4,56 \times 10^{-3}$	$6,93 \times 10^{-2}$
$1,00 \times 10^{-2}$	$9,54 \times 10^{-2}$
	$1,03 \times 10^{-1}$
$2,28 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-1}$
	$1,63 \times 10^{-1}$
$4,56 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-1}$
	$2,40 \times 10^{-1}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$2,51 \times 10^{-1}$
	$2,41 \times 10^{-1}$

TABELA VI

Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol com base, em água, a 30,0 °C.

$[\text{OH}^-]$ M	k_{ψ} s ⁻¹
$8,30 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-3}$
$1,41 \times 10^{-4}$	$4,20 \times 10^{-3}$
$2,61 \times 10^{-4}$	$7,70 \times 10^{-3}$
$4,65 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-2}$
$8,26 \times 10^{-4}$	$2,23 \times 10^{-2}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
$2,28 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-2}$
$2,90 \times 10^{-3}$	$6,03 \times 10^{-2}$
$4,56 \times 10^{-3}$	$8,56 \times 10^{-2}$
	$8,01 \times 10^{-2}$
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-1}$
	$1,81 \times 10^{-1}$
$2,28 \times 10^{-2}$	$3,18 \times 10^{-1}$
	$3,02 \times 10^{-1}$



X = Cl e H

$$k_{\psi} = \frac{k K |\text{OH}^-|}{1 + K |\text{OH}^-|} \quad (38)$$

Embora sejam conhecidos para a hidrólise básica do clorofórmio as constantes cinéticas e os parâmetros termodinâmicos de ativação a várias temperaturas⁴², tabela VII, os dados experimentais obtidos na oxidação do Dicofol e do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol indicam que o clorofórmio não sofreu hidrólise.

A dependência linear de k_{ψ} em relação a baixas concentrações de hidróxido, figura 36, é consistente com a equa-

TABELA VII

Constantes cinéticas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise básica do clorofórmio em solução aquosa de base, a várias temperaturas⁽⁴²⁾.

TEMPERATURA	$k_h \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0 °C	$6,00 \times 10^{-7}$
20 °C	$2,30 \times 10^{-5}$
35 °C	$2,41 \times 10^{-4}$
50 °C	$1,88 \times 10^{-3}$

$\Delta H \text{ kcal/mol}$	$\Delta S \text{ u.e.}$
$27,7 \pm 0,5$	$14,4 \pm 2$

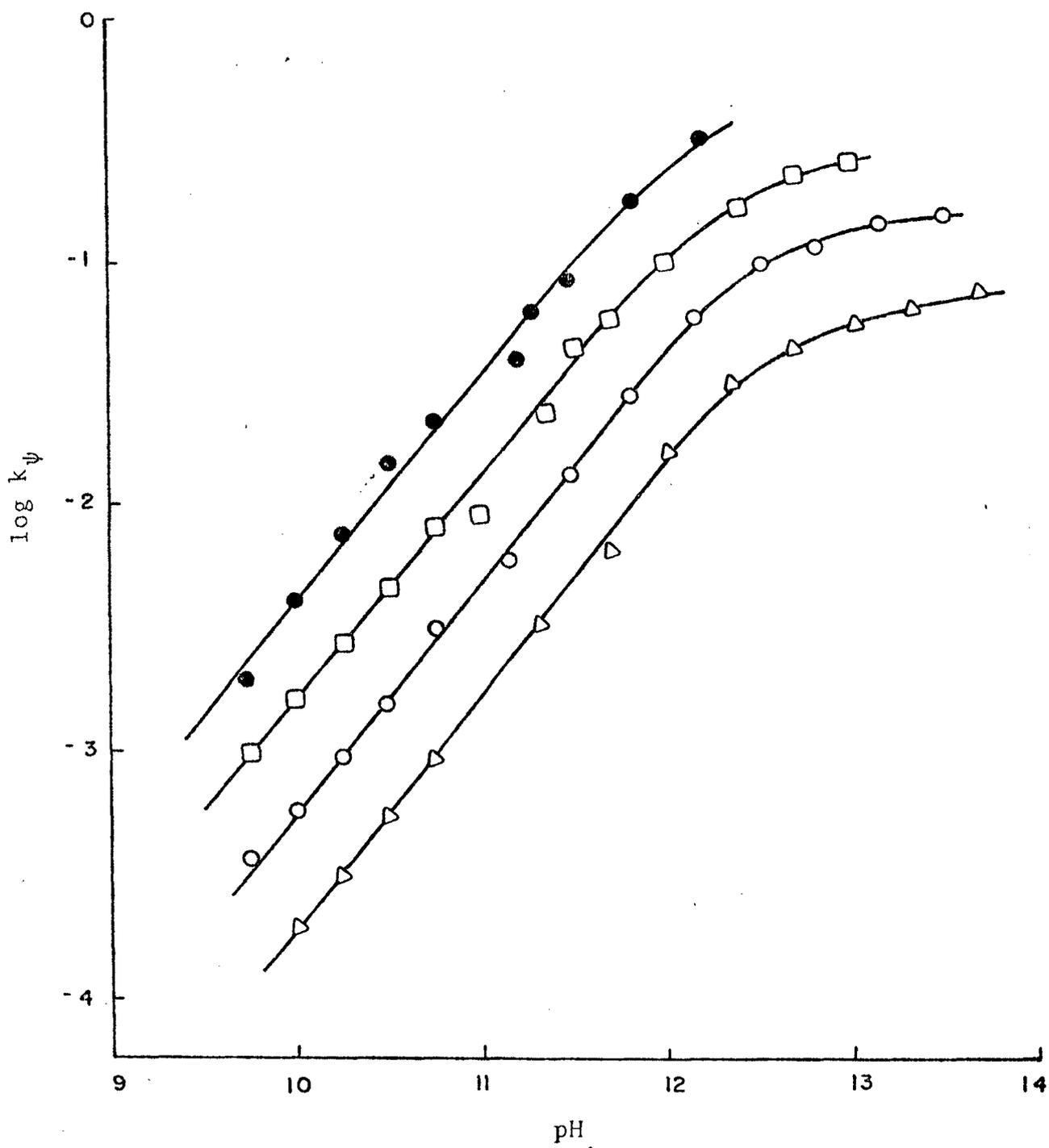
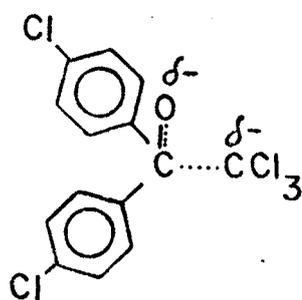


Figura 36 - Dependência da constante de pseudo-primeira ordem observada com o pH para a oxidação do composto 1,1,1-tri cloro-2,2-difenil etanol em solução aquosa de base a 15,0 (Δ), 20,0 (\circ), 25,0 (\square) e 30,0°C (\bullet).

ção 38, e admitindo que $1 \gg K [\text{OH}^-]$ o coeficiente angular da reta se torna igual a $k \cdot K$. Calculando-se $k \cdot K$ em relação a k , obtido do valor limite de k_ψ para altas concentrações de hidróxido, encontrou-se valores de K correspondentes a 166 M^{-1} e 47 M^{-1} , para os compostos Dicofol e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, respectivamente. A partir dos dados cinéticos acharam-se os valores de pK_a para a constante de ionização (K) do Dicofol e do 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol, iguais a 11,8 e 12,3, respectivamente. Os dados acima estão de acordo com os valores encontrados para este tipo de composto^{43,44}.

Os parâmetros termodinâmicos de ativação, para as reações de oxidação, foram calculados a partir dos valores de $\log k$ vs $1/T$, Figura 37. Os resultados obtidos para a energia livre de ativação (ΔG^\ddagger), entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger), são apresentados na tabela VIII. Admitindo que o estado de transição do Dicofol seja um ânion, estrutura IV, em coexistência com o alcóxido, na solvatação com



Estrutura IV.

água esta deverá preferencialmente solvatar o alcóxido, pois a deslocação de carga no estado de transição faz com que este se

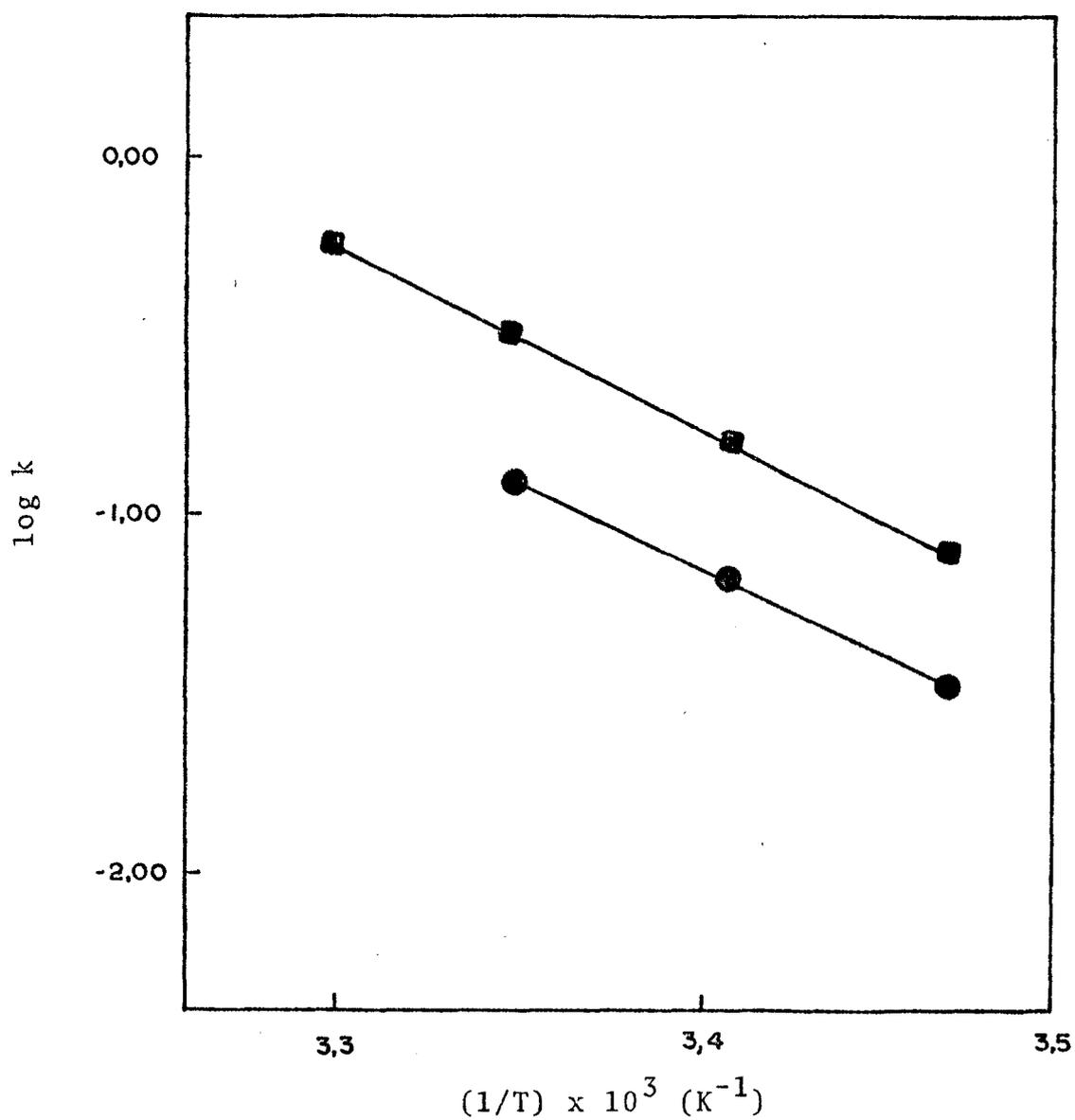


Figura 37 - Determinação da energia de ativação para a reação de oxidação dos compostos; Dicofol (●) e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol (■) em solução aquosa de base.

TABELA VIII

Parâmetros de ativação para a reação de oxidação do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etanol (1a) e 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etanol (1b), em água.

	ΔG^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	kcal/mol	kcal/mol	u.e.
Composto <u>1a</u>	18,7	21,3	8,8
Composto <u>1b</u>	18,1	20,8	8,8

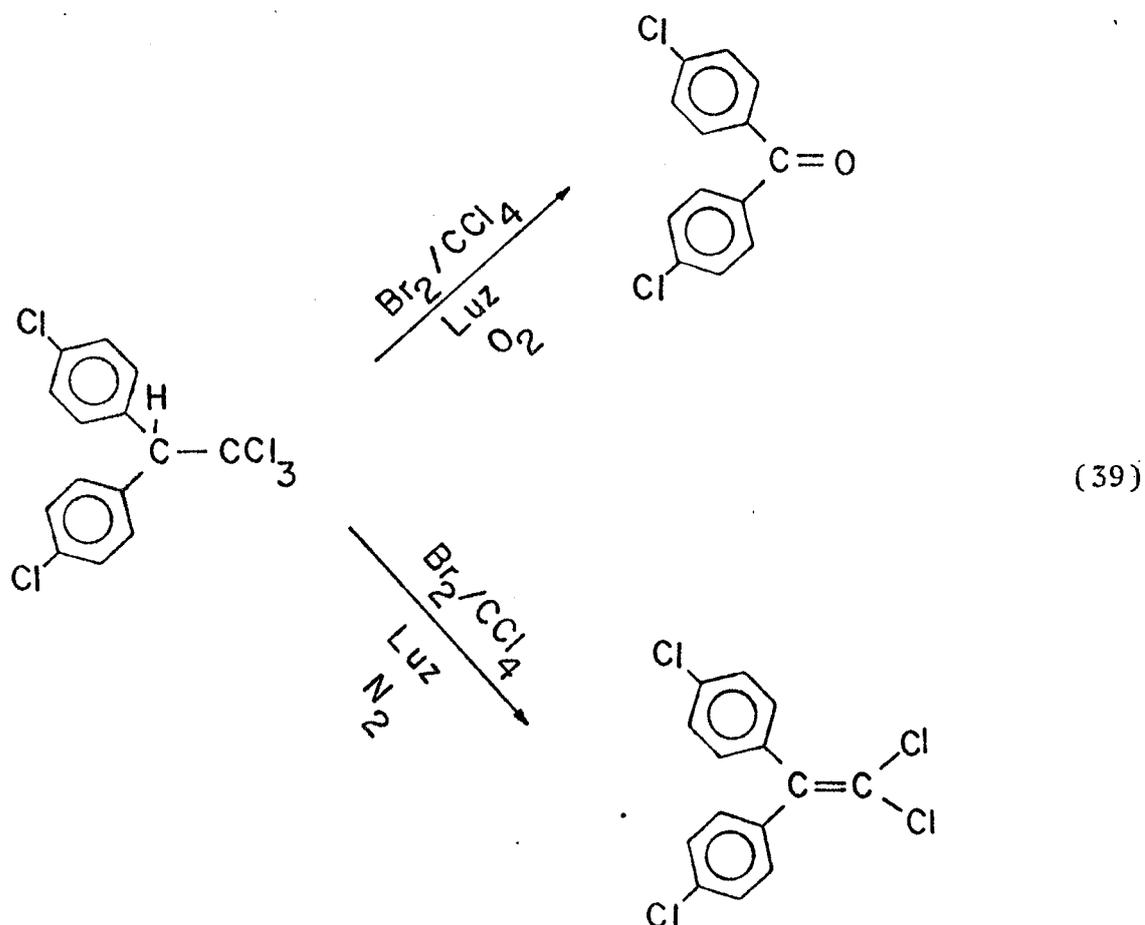
apresente como um ânion mais volumoso que aquele em relação ao solvente. Na reação de oxidação do Dicofol este é o principal fator para explicar o valor observado para a entropia de ativação, pois à medida que se avança na coordenada da reação, a partir dos reagentes até o estado de transição, ocorre um decréscimo na estruturação do solvente.

Esta reação de eliminação é mecanisticamente similar à da decomposição de cianidrinas catalisadas por base. Entretanto, neste caso, as análises cinéticas são mais simples, tendo em vista que o pKa do carbânio triclorometil, grupo de saída, na ruptura oxidativa, é maior que o do cianeto. Para efeitos práticos, a segunda etapa da reação torna-se irreversível pela formação espontânea de clorofórmio. Isto não significa, entretanto, que o princípio da reversibilidade microscópica seja quebrado nesta reação, mas sim que, na faixa de pH estudado, o carbânio triclorometil é mais rapidamente protonado que a 4,4'-diclorobenzofenona e que a benzofenona. Os resultados descritos são consistentes com o mecanismo tipo E1cB, onde a decomposição do alcóxido corresponde a etapa lenta da reação.

3.2. Reações do DDT-di-p-substituído com Bromo

A reação do DDT com bromo em tetracloreto de carbono, na presença de ar e luz, resultou na formação de 4,4'-diclorobenzofenona (DBP) e do 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etileno (DDE), na proporção de um para quatro (1:4). Entretanto, na ausência de luz durante 7 dias não foi detectado nenhum produto de reação: Considerando que os experimentos foram feitos em tetraclo

reto de carbono anidro e que o DBP é um dos produtos, o átomo de oxigênio só pode ter sido proveniente do ar. Para verificar esta hipótese decidiu-se fazer, separadamente, experimentos em presença de nitrogênio e de oxigênio. Em presença de nitrogênio não se formou DBP, mas o único produto da reação foi o DDE. Na presença de oxigênio a cetona (DBP) foi o produto que mais se formou na reação, com ocorrência apenas de traços da olefina. A equação 39 é consistente com os dados experimentais obtidos.



O bromo participa da reação tipicamente como catalisador, pois usando-se um excesso molar de DDT em relação ao

bromo de 10:1, a reação se processa até o desaparecimento total do pesticida, demorando porém mais tempo para se completar. O fato da luz ser necessária e de a reação ser mais lenta em atmosfera de oxigênio do que em atmosfera de nitrogênio, tabela IX, são indicadores da ocorrência de um mecanismo tipo radical livre.

A fim de testar esta hipótese foi realizada uma reação de DDT com N-bromosuccinimida. Os resultados experimentais foram idênticos aos descritos para a reação com bromo em presença de ar e se mostraram consistentes com um mecanismo tipo radical livre. A equação 40 mostra um possível esquema de reação. Ainda que meramente especulativo, a principal vantagem do esquema de reação proposto é de que o radical livre intermediário (1) pode ser comum para a formação de olefinas e cetonas. Assim a adição de oxigênio em 1 resulta na formação de um radical peróxido (2), o qual pode ir facilmente a produto, via ciclização através de intermediário tipo dioxetano (3). Intermediários do tipo dioxetano são normalmente postulados na formação de cetonas, já tendo sido demonstrada sua participação em diversos tipos de oxidação alfa⁴⁵⁻⁴⁷. Os produtos da reação, usando o composto 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etano (DDT_H), são todos consistentes com a equação 40, tabela IX.

Usando-se como substrato 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano (DDT_{CH₃}), em reações com bromo e em presença de oxigênio, aparentemente não se forma cetona até que os grupos metilas tenham sido extensivamente bromados, mas na realidade a reação continua e se completa com a formação de cetona. O produto bruto da reação foi purificado por cromatografia em coluna, recristalizado em metanol e submetido a análise. O espectro de

TABELA IX

Caracterização dos produtos de reação de interação do DDT e seus derivados com bromo em tetracloreto de carbono

SUBSTRATO	TEMPO DE REAÇÃO	GÁS DE ARRASTE	PRODUTOS ^a	PONTO DE FUSÃO ^b	$\lambda_{\max}(\log a_m)^c$	ANÁLISE ELEMENTAR ^d	RMN δ , ppm (Integral)
DDT	4 h.	N ₂	DDE	88,5-90(88-90) ³⁹	244,5(4,25) 244,5(4,24)	C, 52,52(52,82) H, 2,66(2,51)	A ₂ B ₂ centrado em 7,27
	7 dias	O ₂	DBP	146-147(147-148) ³⁹	262(4,39)	C, 62,24(62,15) H, 3,24(3,18)	A ₂ B ₂ centrado em 7,65
DDT _H	4 h.	N ₂	DDE _H	77-78(77-78) ³⁶	245(4,26)	C, 67,43(67,47) H, 4,21(4,01)	Singlete em 7,38
	7 dias	O ₂	DBP _H	46-47(47) ³⁹	252(4,27)	C, 85,71(85,61) H, 5,49(5,48)	Multipletê aromático entre 7,6 - 7,9
DDT _{CH₃}	7 dias	O ₂	DCA	247-250 decomp.	260(4,28) ^f	C, 68,50(68,45) H, 4,69(4,70)	Triplete em 1,43 (3) Quadruplete em 4,56 (2) Multiplete em 7,9 - 8,5 (8)
	2 h.	N ₂	DDE _{OCH₃}	110-111(110,5-111) ³⁹	252(4,34)	C, 62,48(62,13) H, 4,60(4,52)	Singlete em 3,78 (6) A ₂ B ₂ centrado em 6,96 (8)

a) DDE = 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno; DBP = 4,4'-diclorobenzofenona; DDE_H = 1,1-dicloro-2,2-difenil etileno;

DBP_H = benzofenona; DCA = 4,4'-dicarboxibenzofenona monoetil éster; DDE_{OCH₃} = 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metóxi-fenil)etileno.

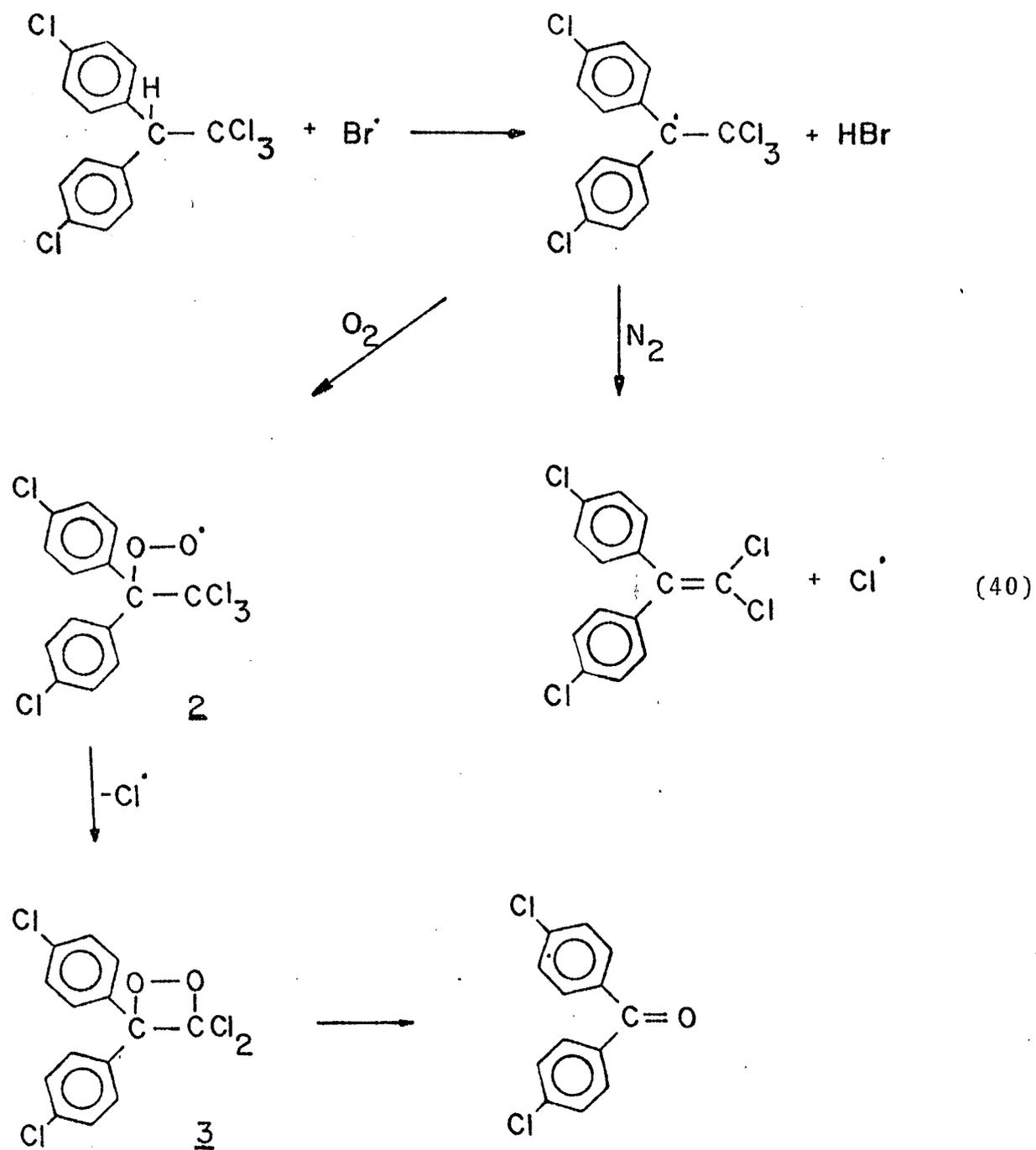
b) Os valores em parênteses correspondem aos valores da literatura.

c) Em metanol.

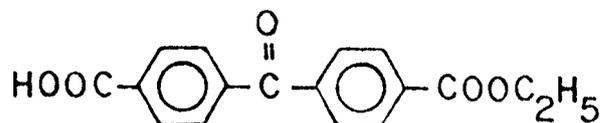
d) Os valores em parênteses são valores calculados.

e) Em água.

f) Os resultados são idênticos na presença de oxigênio, tempo de reação 15 dias.



massa apresentou o pico do íon molecular em (M^+ 298) e os principais picos em: 253, 225, 181, 178, 149, 121, 104, 76, 65, 51, 29 e 28, consistentes com o 4,4'-dicarboxibenzofenona monoetil éster (DCA), estrutura V, e não com uma provável cetona bromada.



Estrutura V.

Os dados da tabela IX também estão de acordo com o espectro de massa. O aparecimento do DCA pode ser explicado pela hidrólise do grupo CBr_3^- na purificação do produto da reação, seguido de esterificação na etapa de recristalização com etanol. Na reação do DDT_{CH_3} com bromo, em ambiente nitrogenado, foi observado por cromatografia em camada delgada a formação de cinco produtos, não se tentando contudo a identificação dos mesmos.

O composto 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metóxfenil)etano (DDT_{OCH_3}) em presença de oxigênio não formou a benzofenona correspondente, mas em atmosfera de nitrogênio ou oxigênio obteve-se o composto 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metóxfenil)etileno. O comportamento inesperado do DDT_{OCH_3} deve ser devido ao efeito do grupo metóxi. Em verdade, é possível que um radical livre intermediário 1 (equação 40) possa ser estabilizado pelo grupo metóxi⁴⁸, tornando menos susceptível sua captura pelo oxigênio. Por outro lado, a formação da olefina é mais rápida em presença do substituinte p-metóxi do que de cloro ou hidrogênio na posição "para" (tabela IX).

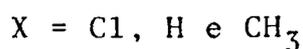
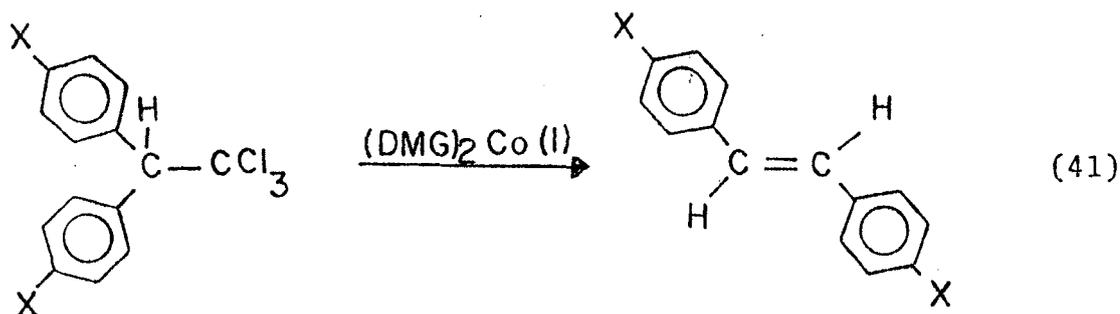
Os resultados experimentais demonstram claramente que derivados do DDT em presença de atmosfera de nitrogênio sofrem eliminação do tipo radical livre em solução, ao passo que na presença de oxigênio sofrem oxidação formando as benzofenonas correspondentes. Estas reações podem ter utilidade como método alternativo para síntese de derivados de benzofenonas. As principais limitações para o uso desta reação como método de síntese, são: i) capacidade do substituinte no anel fenílico de estabilizar o radical livre e assim evitar a oxidação; ii) reações laterais do bromo com substituintes de derivados do DDT.

A formação de benzofenona leva a crer que há possibilidade de um mecanismo tipo oxidação alfa, importante na degradação do DDT in vivo, visto que a 4,4'-diclorobenzofenona é encontrada normalmente como um dos produtos de degradação do DDT¹¹⁻¹³.

3.3. Reação do DDT-di-p-substituído com o Complexo bis(dimetilglioximato) de Cobalto (I)

A reação do DDT com o bis(dimetilglioximato) de cobalto (I), obtido pela redução do complexo de cobalto (III) com boroidreto de sódio em ambiente nitrogenado, dá como produto principal o trans-4,4'-dicloroestilbeno (DCS). A reação é similar para os compostos 1,1,1-tricloro-2,2-difenil etano (DDT_H) e 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano (DDT_{CH₃}), equação 41.

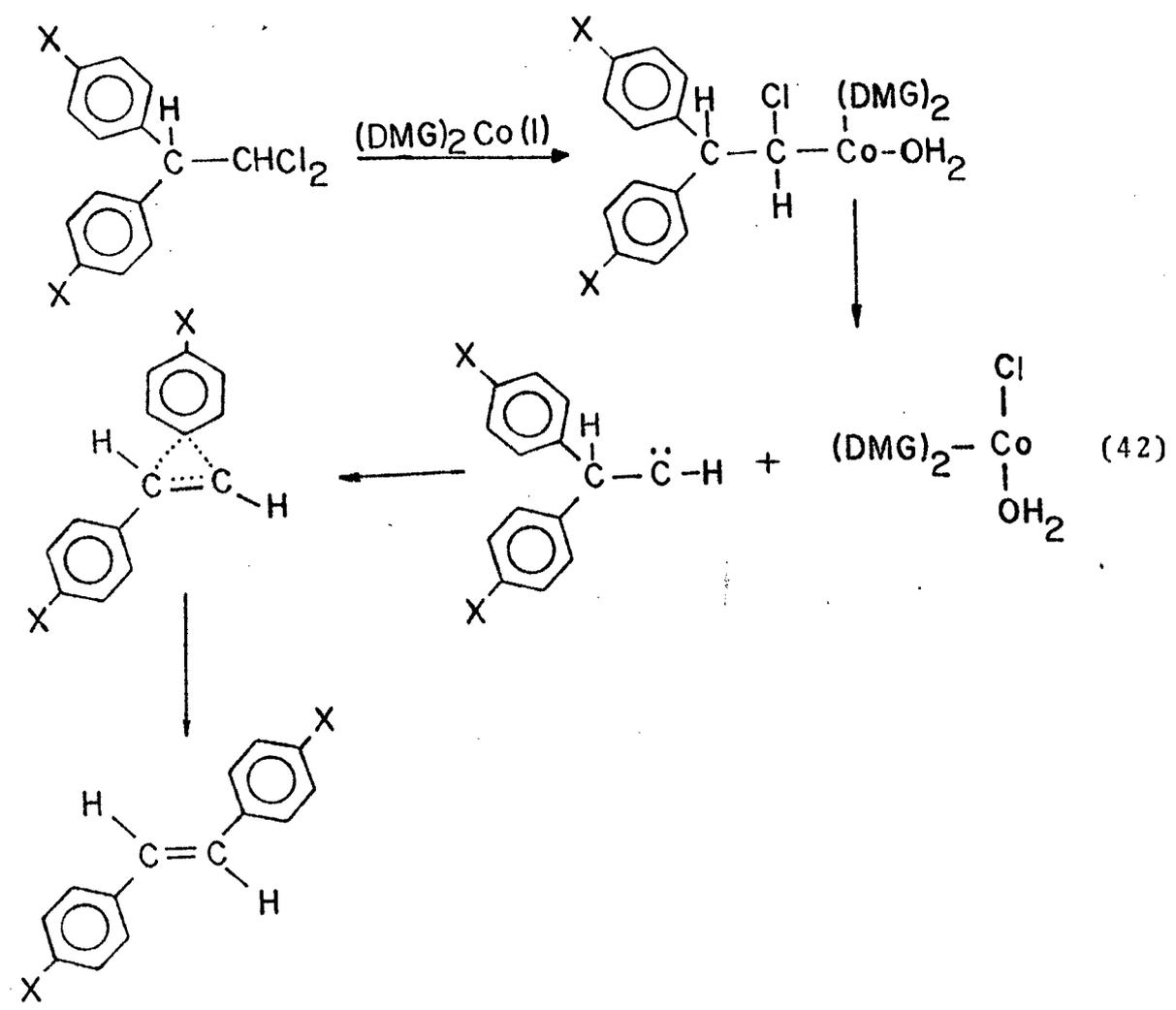
Usando um excesso molar de DDT, de aproximadamente 10 vezes, obtém-se como principal produto o DDD. Para se chegar até a formação de trans-estilbenos deve-se usar um excesso do



bis(dimetilgloximato) de cobalto (III). Como o DDD é o intermediário na formação de DCS, parece que o mecanismo da interação de DDD com o bis(dimetilgloximato) de cobalto (I), para produzir DCS, deve ser semelhante ao com o da vitamina B_{12s}^{2,3}. Assim, ocorre primeiro a formação de uma alquilcobaloxima com um cloro na posição alfa, seguido de eliminação alfa Co-Cl e formação de um intermediário carbeno ou carbenóide, o qual por migração do grupo fenila dá o produto final, equação 42.

Para a síntese de trans-estilbenos, a partir do DDT, o esquema apresentado oferece pouca utilidade prática devido a se ter que usar cobaloxima em excesso, o que o torna economicamente inviável.

A validade dos resultados, entretanto, está em permitir a indicação de derivados do DDD para a síntese de trans-estilbenos.



CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

As sínteses efetuadas no presente trabalho e os resultados obtidos, permitem chegar às seguintes conclusões:

1. A reação de oxidação do Dicofol em solução aquosa de base se processa via mecanismo ElcB, onde a decomposição do alcóxido corresponde a etapa lenta da reação.

2. A reação do DDT e derivados com bromo, em atmosfera de nitrogênio, resulta na formação de olefinas correspondentes, via mecanismo de eliminação por radical livre em solução.

3. As reações do DDT com bromo, em atmosfera de oxigênio, podem ser utilizadas como método alternativo para sínteses de benzofenonas, sendo que as principais limitações observadas são: i) capacidade do grupo substituinte do anel fenílico de estabilizar o radical livre e assim evitar a oxidação; ii) reações laterais do bromo com substituintes de derivados do DDT.

4. Na reação do DDT com bromo, em atmosfera de nitrogênio ou oxigênio, a ação do bromo é tipicamente de catalisador.

5. A síntese de trans-estilbenos a partir do DDT - di-p-substituído oferece pouca utilidade prática devido a se ter que usar excesso de cobaloxima, o que a torna economicamente in-

viável. A validade dos resultados está em permitir o uso de derivados do DDD como reagentes para a síntese de trans-estilbenos .

6. A formação do DBP a partir do Dicofol com base ou do DDT com bromo em presença de oxigênio, sugere possíveis rotas para explicar a ocorrência do DBP na degradação in vivo desses pesticidas.

BIBLIOGRAFIA

1. LARANJEIRA, M.C.M., ARMSTRONG, D.W. & NOME, F. Reactions of Vitamin B_{12r} with Polyhalogenated Hydrocarbon Pesticides. Bioorg. Chem., 9, 313 (1980).
2. NOME, F. & ZANETTE, D. Mechanistic Study of the reaction of Vitamin B_{12s} with 1,1-Dichloro-2,2-bis(p-Chlorophenyl)etano. Can. J. Chem., 58, 2402 (1980).
3. ZANETTE, D. & NOME, F. Vitamin B_{12s} Catalysed Dechlorination of 1,1-Dichloro-2,2-bis(p-Chlorophenyl)ethane. Novel Synthesis of Substituted Stilbenes. J. Org. Chem., 44, 2308 (1979).
4. 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)-2,2,2-trichloro ethanol. J. Org. Chem., 45, 705 (1980).
5. SAUNDERS, W.H., Jr. & COCKERILL, A.F. Mechanisms of Elimination Reactions. New York, Wiley - Interscience, 1973.
6. COVERO, E.S.; GUERRA, M.S. & SILVEIRA, C.P.D. Manual de inseticidas e acaricidas, aspectos toxicológicos. Pelotas, Aimara, 1976.
7. STOTTER, D.A. Metal Centres and DDT. J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 721 (1971).
8. PETERSON, J.E. & ROBINSON, W.J. Metabolic Products of p,p'-DDT. Toxicol. Appl. Pharmacol., 6, 321 (1964).
9. MENZEL, D.B.; SMITH, S.M.; MISKUS, R. & HOSHINS, N.M. Metabolism of C¹⁴ - Labeled DDT in the Larvae, Pupal and Adults of *Drosophila Melanogaster*. J. Ecn. Entomol., 54, 9 (1961).
10. KORTE, F. & KLEIN, W. Some Problems of Environmental Chemistry. Pharma Inter., 5, 12 (1971).
11. KHAN, M; GASSMAN, M. & HAQUE, R. Biodegradation of Pesticides. Chemtech. January, 62 - 9 (1976).
12. KHUR, R. Inseticides Metabolites in and on Plants. Chemtech, May, 316 - 21 (1976).

13. ROSENTHAL, I.; FRISONE, G.J. & GUNTHER, F.A. "Colorimetric Microdetermination of the Acaricide 4,4'-Dichloro-alpha-(trichloromethyl) benzhydrol (FW - 293). J. Agr. Food Chem., 5, 514 (1957).
14. GUNTHER, 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).
15. ERBS, W. Efeito de solvente na decomposição do dicofol. Florianópolis, 1980 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).
16. HINE, J.; THOMAS, C.H. & EHRENSON, S.J. The Effect of Halogens Atoms on the Reactivity of other Halogen Atoms in the same Molecule. V. The S_N2 Reactivity of Methylene Halides. J. Am. Chem. Soc., 77, 3886 (1955).
17. ENGLAND, B.D. & McLENNAN, D.J. Eliminations Promoted by Thiolate Ions. I. Kinetics and Mechanism of the Reactions of DDT with Sodium Benzenethiolate and other Nucleophiles. J. Chem. Soc., 696 (1966).
18. CRISTOL, S.J. et al. Mechanism of Eliminations Reactions. The Kinetics of Dehydrochlorination of Various 2,2-Diaryldichloroethanes. J. Am. Chem. Soc., 74, 3333 (1952).
19. McLENNAN, D.J. & WONG, R.J. Eliminations Promoted by thiolate ions. IV. Hammett Equations Study of the Reactions of 1,1-Diaryl-2,2,2-trichloro and 1,1-Diaryl-2,2-dichloroethane with Benzethiolate Ion in Methanol. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 279 (1972).
20. McLENNAN, D.J. & WONG, R.J. Carbon Mechanism of Olefin-Forming Eliminations. V. Evidence from Linear Free Energy Relations for $E_{1c}B$ Dehydrochlorination of 1,1-Diaryl-2,2,2-trichloroethane. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1373 (1974).
21. ZANETTE, D. Estudo da reação da vitamina B_{12s} com DDD. Florianópolis, 1978 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).
22. LARANJEIRA, M.C.M. Estudo das reações das vitaminas B_{12s} e B_{12r} com pesticidas clorados. Florianópolis, 1979 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).

23. SCHRAUZER, G.H. & DEUTSCH, E. Reactions of Cobalt (I) Super-nucleophiles. The Alkylation of Vitamin B₁₂, Cobaloximes (I), and Related Compounds. J. Am. Chem. Soc., 91, 3341 (1969).
24. LIBERLES, A. Introduction to Theoretical Organic Chemistry. New York, Ed. The MacMillan Co., 1968.
25. HANHART, W. & INGOLD, C.K. Nature of the Alternatives Effects in C Chains (XVIII). Mechanism of Exhaustive Methylation and its Relation to a Anomalous Hidrolyses. J. Chem.Soc., 997 (1927).
26. SAUNDERS, W.H., Jr. & EDISON, D.H. Mechanisms of Elimination Reactions of Some 2-Phenylethyl Derivatives. J. Am. Chem. Soc., 82, 138 (1960).
27. SHINER, V.J., Jr. & SMITH, M.L. The Arrherius Parameters of the Deuterium Isotope Rate Effet in a Base promoted Elimination Reaction: Evidence of Proton Tunnelling. J. Am. Chem. Soc., 83, 593 (1961).
28. MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Struture. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1977.
29. BORDWELL, F.B., KNIPE, A.C. & YEE, K.C. Eletrostatic Partici-pation by Carboxylate Groups in the Hidrolysis of β -Bromo and α , β -dibromo- β -aryil Propionates Ions. J. Am. Chem. Soc., 92, 5945 (1970).
30. RAPPOPORT, Z. & SHOHAMY, E.J. ElcB Eliminations. V. Two Ty-pes of ElcB Reactions in the Amine Catlyzed Elimination of Hydrogen Cyanide form 2,6 - dimethyl-4-(1,1,2,2-tetra-cyanoethyl) Aniline in Chloroform. J. Chem. Soc.,B, 2060 (1971).
31. KAMPMEIER, J.A., GEER, R.P., MESKIN, A.J. & D'SILVA, R.M. Free Radical Elimination Reactions. The Reactions of Phenyl Ra-dicals with t-Butyl Sulfide and Phenyl t-Butyl Sulfide. J. Am. Chem. Soc., 88, 1257 (1966).
32. HEPINSTALL, J.T., Jr. & KAMPMEIER, J.A. Free Radical Elimina-tion Reactions. Reaction of Phenyl Radicals with Phenyl Amyl Sulfides. J. Am. Chem. Soc., 95, 1904 (1973).

33. STAHL, E. Thin-Layer Chromatography. Berlin, Sprin-Verlag, 1969.
34. HANNAH, R.W. & SWINEHART, T.S. Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy, Perkin Elmer Corp., 1972.
35. FORREST, J.; STEPHENSON, O. & WATERS, A.W. Chemical Investigations of the Insecticide "DDT" and its Analogues. Part II. Symmetrical Analogues. J. Chem. Soc., 339 (1946).
36. BERGMANN, E.D. & KALUSZYNER, A. Di(p-chlorophenil) tri-chloro methylcarbinol and Related Compounds. J. Org. Chem., 23, 1306 (1958).
37. FORREST, J.; STEPHENSON, O. & WATERS, A.W. Chemical Investigations of the Inseticide "DDT" and its Analogues. Parte I. Reactions of "DDT" and Associated Compounds. J. Chem.Soc., 333 (1946).
38. HALLER, H.L.; BARTLETT, P.D.; DRAKE, N.L.; NEWMANN, M.S.; CRISTOL, S.J.; EAKER, C.N.; HAYES, R.A.; KILMER, G.W.; MAGERLEIN, B.; MUELLER, G.P.; SCHNEIDER, A. & WHETHEY, W. The Chemical Composition of Technical DDT. J. Am. Chem. Soc., 67, 1591 (1945).
39. SADTLER STANDARD SPECTRA. Pub. by Sadtler Research Lab. Philadelphia, PA.
40. BEVERIDGE, D.L. & JAFFÉ, H.H. The Electronic Structure and Spectra of cis and trans-Stilbene. J. Am. Chem. Soc., 87, 5340 (1965).
41. WHEELER, O.H. & PABON, H.N.B. Synthesis of Stilbenes. A Comparative Study. J. Org. Chem., 30, 1476 (1965).
42. HINE, J. & EHERESON, S.J. The Effect of Struture on the Relative Stability of Dihalomethylenes. J. Am. Chem. Soc., 80, 824 (1958).
43. STEWART, R. & LINDEN, V. The Acidity of some Aromatic Fluoro Alcohols and Ketones. Can. J. Chem., 38, 399 (1960).
44. PATAI, S. The Cheminsty of the Hydroxyl Group, London, 1973.
45. STEICHEN, D.S. & FOOTE, C.S. Chemistry of Singlet Oxigen. XXXIII. New Products from Sensitized Photooxygenation of 1,1-Diphenyl-2-metoxy-ethylene. TETRAHEDRON LETTERS, 45, 4363 (1979).

46. WILSON, T. Chemical Kinetics. International Review of Science, London, Butterworths, 1976.
47. BECHARA, E.J., BAUMSTARK, A.L. & WILSON, T. Tetraethyldioxetane and 3,4-Dimethyl-3,4-n-butyl-1,2-dioxetane. High Ratio of Triplet to Singlet Excited Products from the Thermolysis of both dioxetanes. J.Am.Chem.Soc., 98, 4948 (1976).
48. ISAACS, N.S. Reactive Intermediates in Organic Chemistry. New York, John Wiley and Sons, 1975.