



Transformações Químico-ambientais I

reações de substituição e eliminação



Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Leitura Recomendada

Environmental Organic Chemistry

Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003. Capítulo 13.

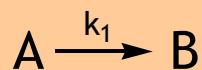
Artigos

- 1) Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.* 1995, **29**, 1246.
- 2) Kinetics and mechanism of degradation of dichlorvos in aqueous solutions containing reduced sulfur species. *Environ. Sci. Technol.* 2006, **40**, 5717.
- 3) Nucleophilic substitution reactions of chlorpyrifos-methyl with sulfur species. *Environ. Sci. Technol.* 2006, **40**, 784.

Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Mecanismo de reação e cinética

- Toda a transformação acontece segundo um mecanismo, o qual é subdividido em uma ou mais **etapas elementares**.
- A soma das etapas elementares é a **reação global**.
- A **etapa determinante da reação** é a etapa elementar de menor velocidade.
- Na **aproximação de estado estacionário** assume-se que a velocidade de formação de uma espécie é igual a de seu consumo (espécie reativa transiente).

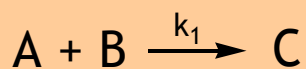


$$k_{\text{obs}} = k_1$$

$$d[A]/dt = -k_{\text{obs}}[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_{\text{obs}}t}$$

primeira ordem

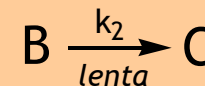
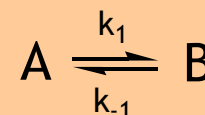


$$k_{\text{obs}} = k_1[A] \text{ ou } k_{\text{obs}} = k_1[B]$$

$$d[A]/dt = -k_{\text{obs}}[A] \text{ ou } d[B]/dt = -k_{\text{obs}}[B]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_{\text{obs}}t} \text{ ou } [B] = [B]_0 e^{-k_{\text{obs}}t}$$

pseudo-primeira ordem



$$d[C]/dt = k_2[B]$$

$$k_1[A] = k_{-1}[B] + k_2[B]$$

$$[B] = k_1[A] / (k_{-1} + k_2)$$

$$d[C]/dt = k_{\text{obs}}[A]$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{e} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ou} \quad \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Eq. Arrhenius}$$

Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Correlações Lineares de Energia Livre (LFERs)

efeito da estrutura sobre a reatividade

- A equação de Hammett, escrita de forma diferente, também pode ser utilizada para **estimar constantes de velocidade experimentais (k_{obs})** e **investigar mecanismos de reação**.

$$\Delta\Delta_r G^{\ddagger} = m\Delta\Delta_r G^{\circ}$$

$$\log(k/k_H) = m\log(K_a/K_{aH})$$

$$\log(k/k_H) = \rho\sigma \quad \text{ou} \quad \log k = \rho \sum_j \sigma_j + C (\log k_H)$$

- Em reações onde, na etapa limitante, ocorre a formação de intermediários com carga positiva ou negativa, fortemente estabilizados por ressonância com os substituintes, observa-se correlação melhor com σ^+ e σ^- , respectivamente.
- Somente a análise gráfica e por regressão linear dos dados de $\log(k/k_H)$ vs. σ , σ^+ ou σ^- , pode revelar qual a melhor correlação.

Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Estimando valores de pKa: equação de Hammett (LFERs)

efeito da estrutura sobre a acidez

- Pode-se utilizar esta relação para **determinar a acidez de diversos outros compostos aril-substituídos**. Neste caso, deve-se introduzir o *fator de susceptibilidade*, ρ , relacionado com o grau de dependência da dissociação com o substituinte.

$$\text{pK}_a = \text{pK}_{aH} - \rho \sum_j \sigma_j$$

$\rho = 1$ (ácido benzóico)

pK_a 4,55	4,30	4,19	9,90	4,63
ρ 0,21	0,49	1,00	2,25	2,90

Grupo	σ_p	σ_m
NO ₂	0,78	0,71
CN	0,66	0,56
Ac	0,50	0,38
Cl	0,23	0,37
F	0,06	0,34
H	0,00	0,00
AcNH	-0,01	0,21
Me	-0,17	-0,07
MeO	-0,27	0,12
NH ₂	-0,66	-0,16

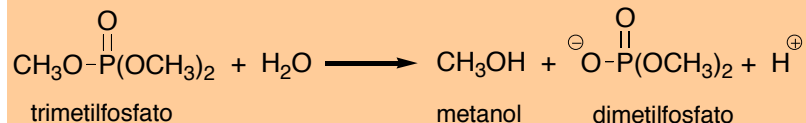
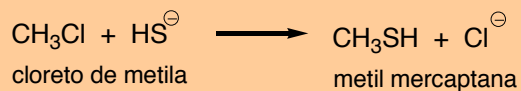
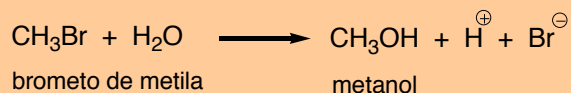
Transformação de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Principais tipos de reação

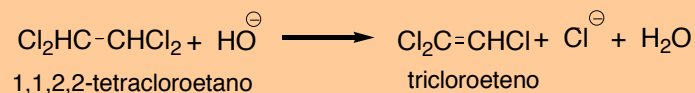
- **Substituição** e **eliminação** com diversos nucleófilos/bases, principalmente água.
- **Redox** na presença de espécies oxigenadas, metálicas e microorganismos. Especial atenção na oxidação com os desinfetantes hipoclorito e ozônio.
- Degradação **microbiológica** e **fotoquímica** direta ou na presença de cromóforos e radicais.

Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

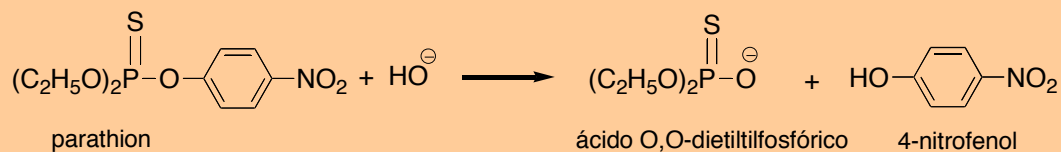
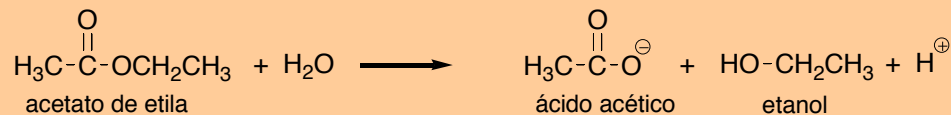
Substituição Nucleofílica



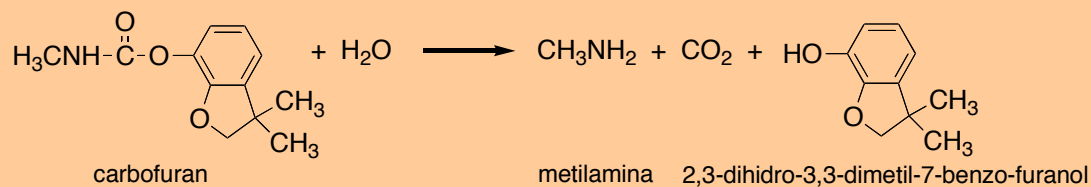
Eliminação-β



Hidrólise de Éster



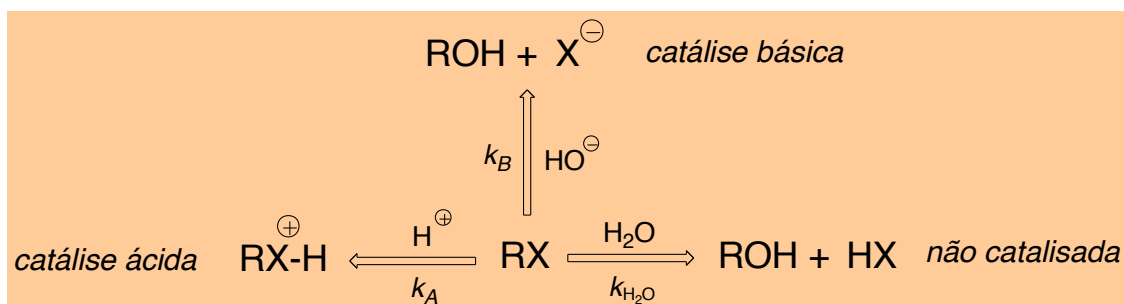
Hidrólise de Carbamato



Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Cinética e Mecanismos de Substituição

- A hidrólise de compostos orgânicos pode ocorrer de forma não catalisada, por catálise ácida e/ou básica.



$$\frac{d[RX]}{dt} = -k_A [H^+][RX]$$

$$\frac{d[RX]}{dt} = -k_B [OH^-][RX]$$

$$\frac{d[RX]}{dt} = -k_{H_2O} [H_2O][RX] = -k_N [RX], \text{ onde } k_N = k_{H_2O} [H_2O]$$

$$\frac{d[RX]}{dt} = -k_h [RX]$$

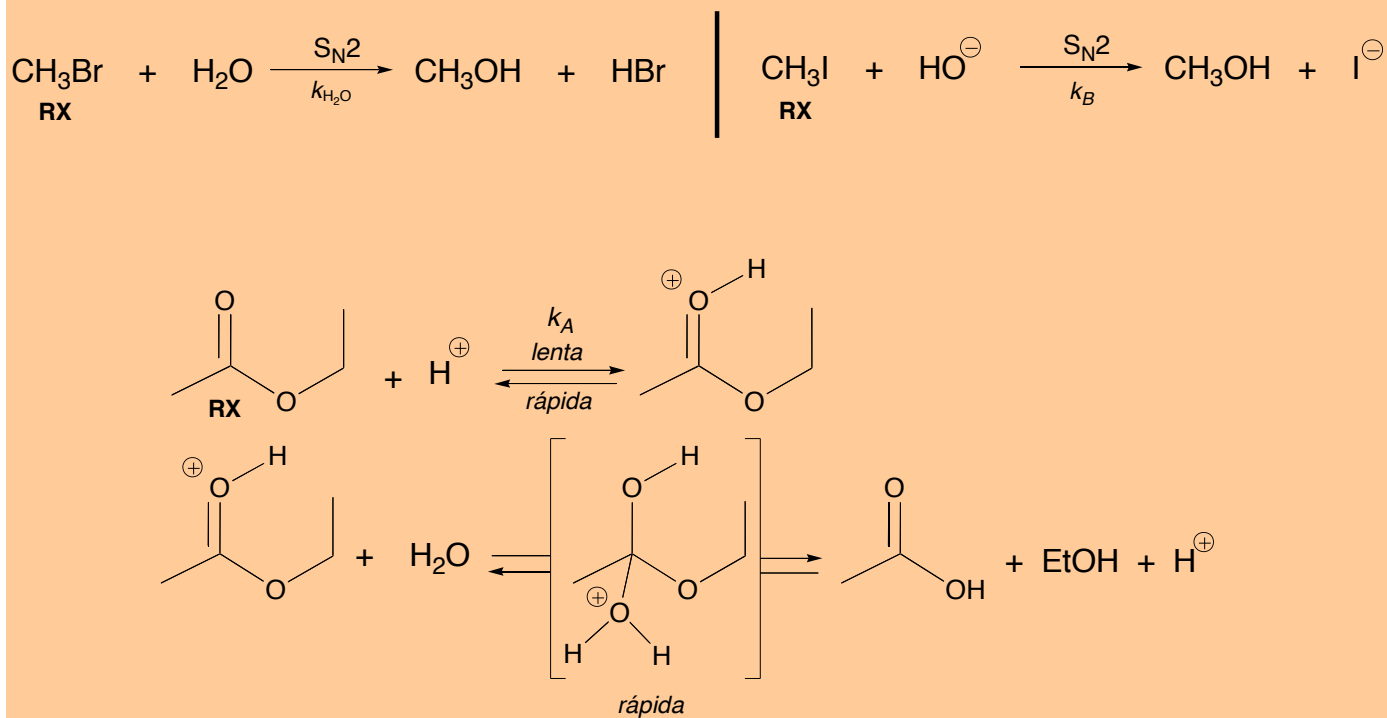
$$k_h = k_A [H^+] + k_B [HO^-] + k_N$$

Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Cinética e Mecanismos de Substituição

- Os mecanismos podem ser S_N1 , S_N2 e adição-eliminação, dependendo do composto e condições do meio.

Exemplos



Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Cinética e Mecanismos de Substituição

- Além da água existem outros nucleófilos/bases em corpos d'água.
- Outros nucleófilos/bases competem com a água em reações de substituição e eliminação.
- A nucleofilicidade pode ser quantificada, mediante a reação S_N2 de vários nucleófilos (Nu) com CH_3Br ou $CH_3(CH_2)_4CH_2Br$, em água, ou CH_3I , em metanol. Em ambos os casos atribui-se um valor de $s = 1$.
- O valor de s depende do substrato da reação S_N2 . Para o trimetilfosfato $s = 0,90$, óxido de etileno $s = 0,96$, cloreto de benzila $s = 0,86$. Em geral, s é muito diferente de 1 se a reação não ocorre via S_N2 .

Nucleophile	n_{Nu,CH_3Br}^a
ClO_4^-	<0
H_2O	0
NO_3^-	1.0
F^-	2.0
SO_4^{2-}	2.5
CH_3COO^-	2.7
Cl^-	3.0
HCO_3^- , HPO_4^{2-}	3.8
Br^-	3.9
OH^-	4.2
I^-	5.0
CN^- , HS^-	5.1
$S_2O_3^{2-}$	6.1 ^b
PhS^-	6.8 ^b
S_4^{2-}	7.2 ^b

^a Data from Hine (1962). ^b Data from Haag and Mill (1988a).

Nucleophile	n_{Nu,CH_3I}^a
CH_3OH	0
NO_3^-	~1.5
F^-	~2.7
SO_4^{2-}	3.5
HCO_3^{2-} , HPO_4^{2-}	3.8
CH_3COO^-	4.4
Cl^-	4.4
Pyridine	5.2
$PhNH_2$	5.7
PhO^-	5.8
Br^- , N_3^-	5.8
CN^-	6.7
$(C_2H_5)_2NH$	~7.0
I^-	7.4
HS^-	~8
$S_2O_3^{2-}$	8.9
PhS^-	9.9

^a Data from Pearson et al. (1968).

$$\log \frac{k_{Nu}}{k_{H_2O}} = sn_{Nu}$$

$$n_{Nu,CH_3Br} = 0,68n_{Nu,CH_3I} \quad (R = 0,99)$$

Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Cinética e Mecanismos de Substituição

- Pode-se estimar a concentração mínima que um Nu deva estar presente em corpos d'água ($Nu_{50\%}$) para competir com a água, em uma reação S_N2 :

$$k_{Nu} [Nu]_{50\%} = k_{H_2O} [H_2O]$$

$$\log \frac{k_{H_2O} [H_2O]}{k_{H_2O} [Nu]_{50\%}} = n_{Nu, CH_3Br} \Rightarrow [Nu]_{50\%} = 55,31 \times 10^{-n_{Nu, CH_3Br}}$$

Table 2.7. Relative Reactivities of Naturally Occurring Nucleophiles

Nucleophile	n	k_{rel}	$[Nuc]_{50\%}$
H ₂ O	0.0	1.0	0.0
NO ₃ ⁻	1.0		~ 6
SO ₄ ²⁻	2.5	3×10^2	2×10^{-1}
Cl ⁻	3.0	1×10^3	6×10^{-2}
HCO ₃ ⁻	3.8	6×10^3	9×10^{-3}
HPO ₄ ²⁻	3.8	6×10^3	9×10^{-3}
Br ⁻	3.9	8×10^3	7×10^{-3}
OH ⁻	4.2	2×10^3	3×10^{-3}
I ⁻	5.0	1×10^5	6×10^{-4}
HS ⁻	5.1	1×10^5	6×10^{-4}
SO ₃ ²⁻	5.1	1×10^5	6×10^{-4}
S ₄ ²⁻	7.2		
S ₅ ²⁻	7.2		

Na presença de vários Nu:

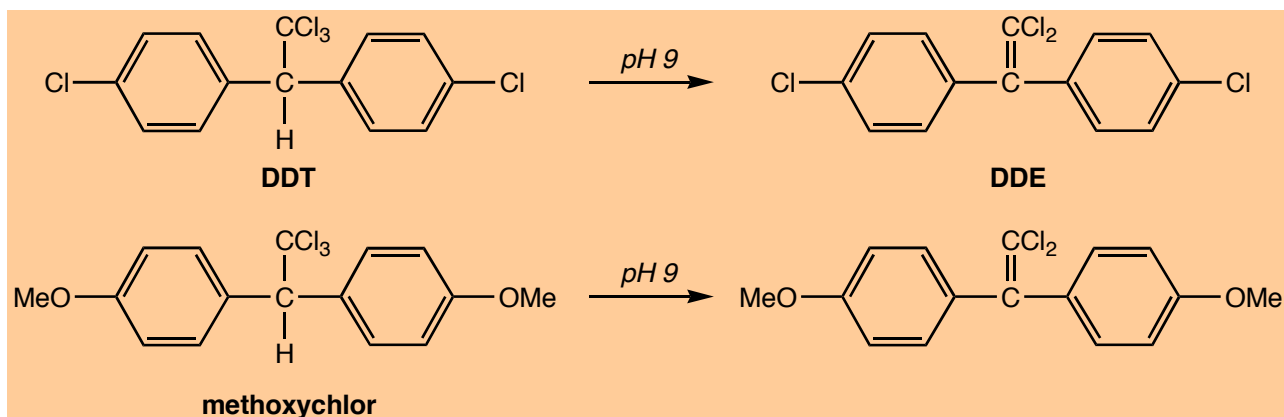
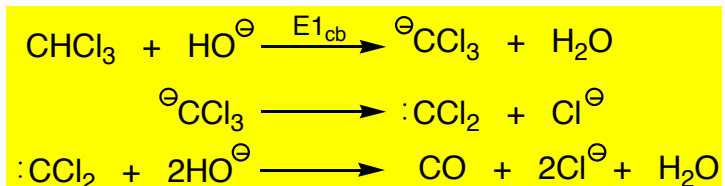
$$k_{obs} = k_{H_2O} [H_2O] + \sum_j k_{Nu_j} [Nu_j]$$

- Na água do mar e em rios poluídos, o cloreto e íons sulfeto, respectivamente, podem ser um dos principais Nu.

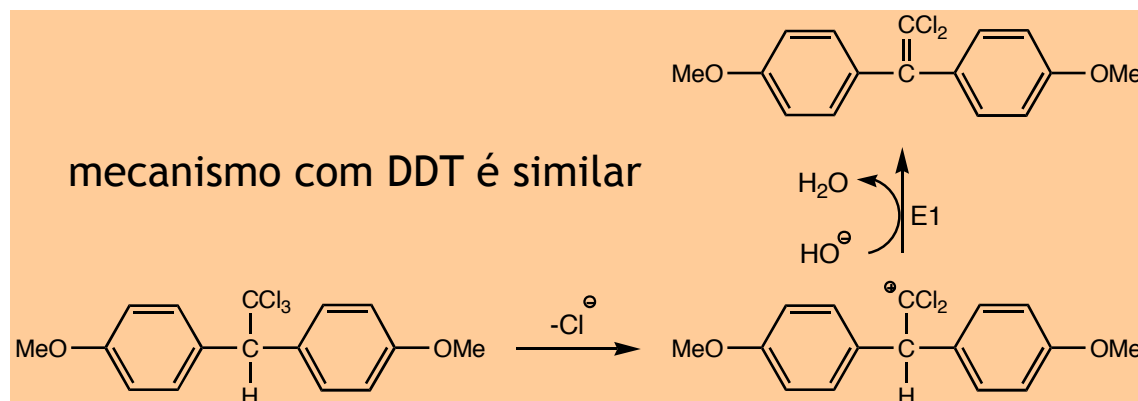
Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Cinética e Mecanismos de Eliminação

- Como todo nucleófilo é uma base sempre há competição entre as reações de substituição e eliminação.
- A estrutura do composto orgânico, nucleofilicidade, basicidade e condições do meio é que governam a distribuição dos produtos.
- Os mecanismos de eliminação podem ser E2, E1 e/ou E1_{cb}.



Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

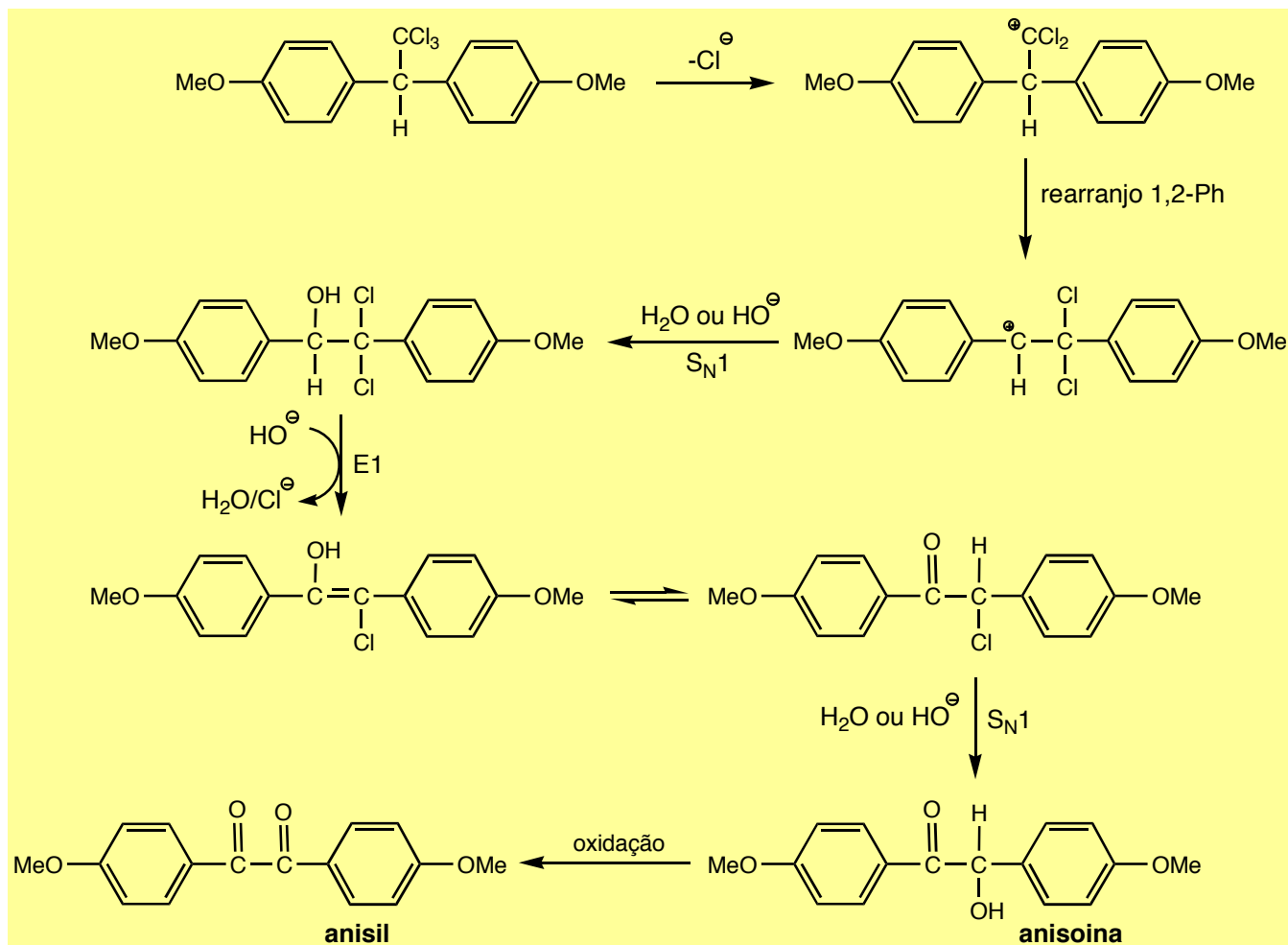


Como se formam a anisoína e o anisil?

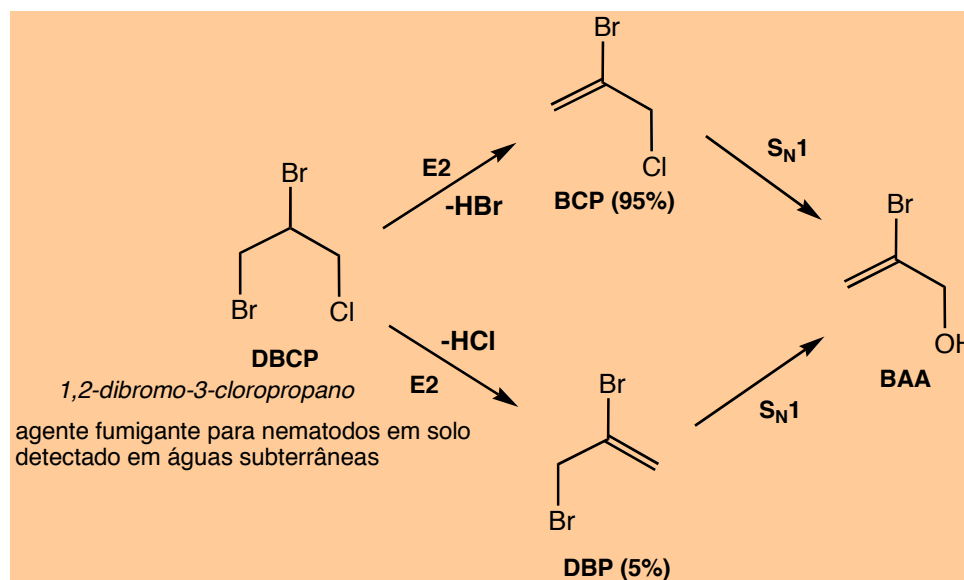


Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Carbocátions podem sofrer rearranjo...



Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases



$$5 < \text{pH} < 9: \frac{d[\text{DBCP}]}{dt} = -k_B[\text{HO}^-][\text{DBCP}] \therefore \text{E2}$$

- A eliminação de HBr é 20 vezes mais rápida do que a de HCl.
- As reações S_N1 do BCP e do DBP são 100 e 16 vezes mais rápidas do que o desaparecimento do DBCP, respectivamente.
- Tanto o BCP quanto o DBP não se acumulam no meio ambiente.

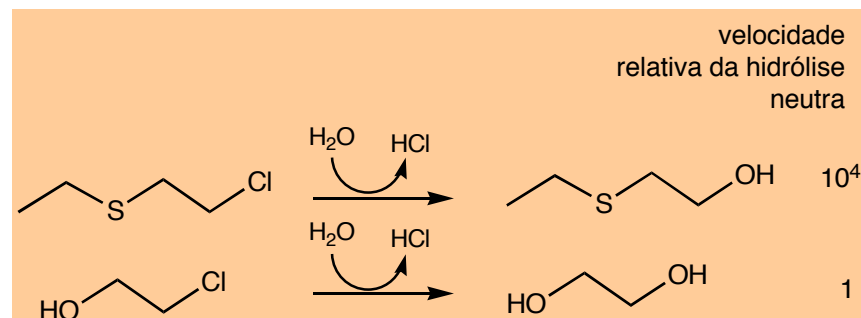
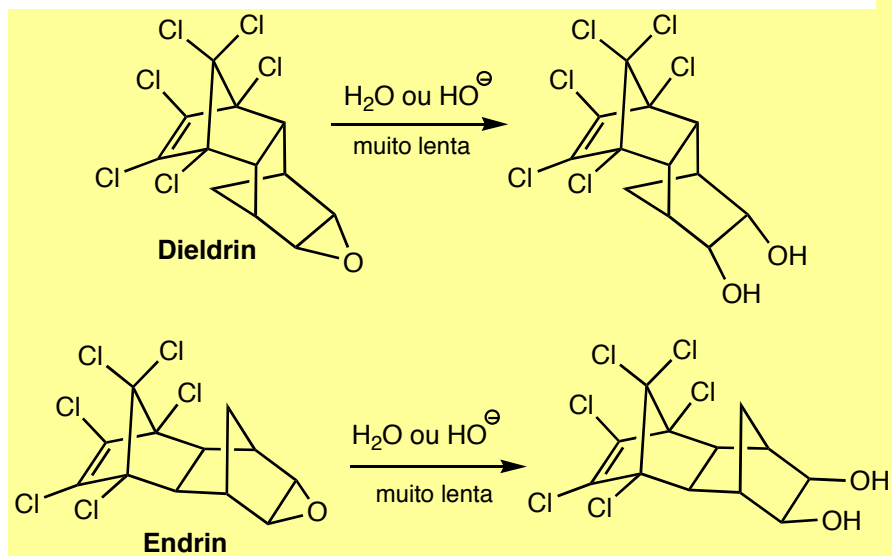
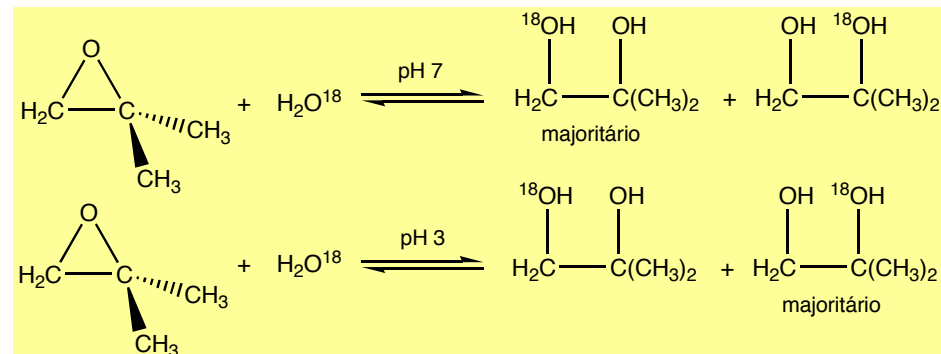
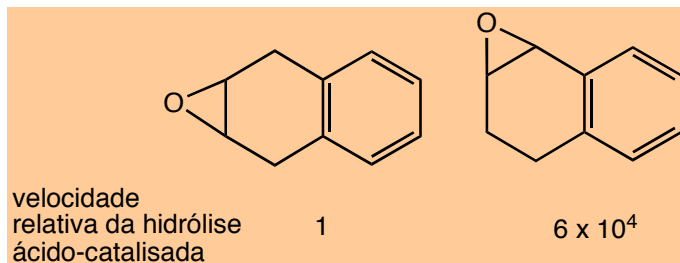
Qual o mecanismo detalhado das reações E2 e E1?

Por que o próton em C2 é o mais ácido?

Por que a formação do BCP é mais rápida (produto principal)?

Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

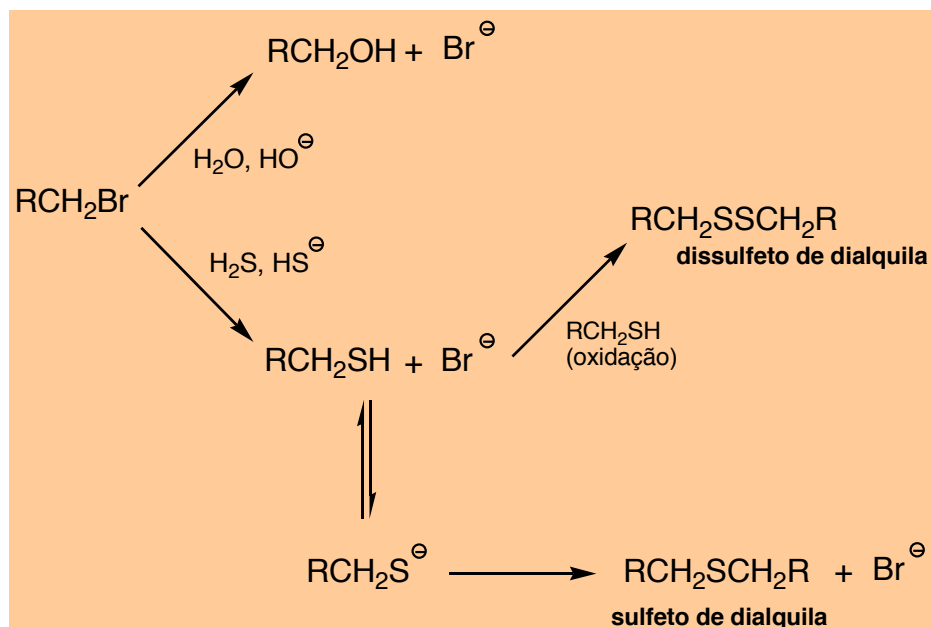
Explique com base no mecanismo



assistência anquimérica

Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

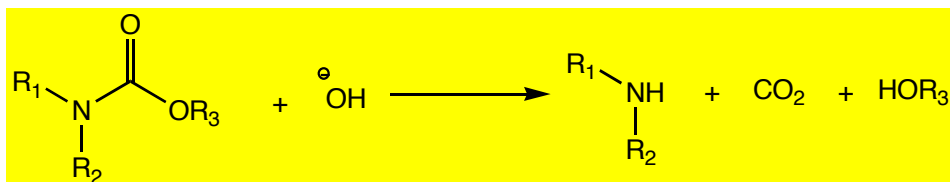
- A presença de Nu de enxofre, advindos da decomposição anaeróbica, tais como HS^- , pode levar a produção de sulfetos e dissulfetos de dialquila.
- Schwarzenbach *et al.* (1985) calcularam que para uma $[\text{RCH}_2\text{Br}]$ inicial de $10\text{ }\mu\text{M}$, em pH 8, na presença de $50\text{ }\mu\text{M}$ de H_2S , obtêm-se uma distribuição de álcool, tiol e sulfeto de dialquila de 75%, 25% e 0,2%, respectivamente. Os autores detectaram a presença de 24 tipos de sulfeto de dialquila (tóxicos e persistentes) em águas subterrâneas.



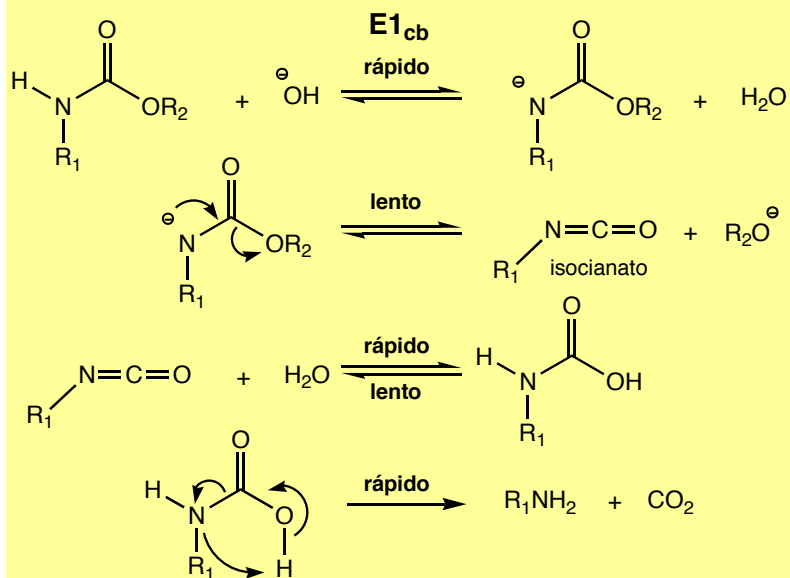
Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Carbamatos

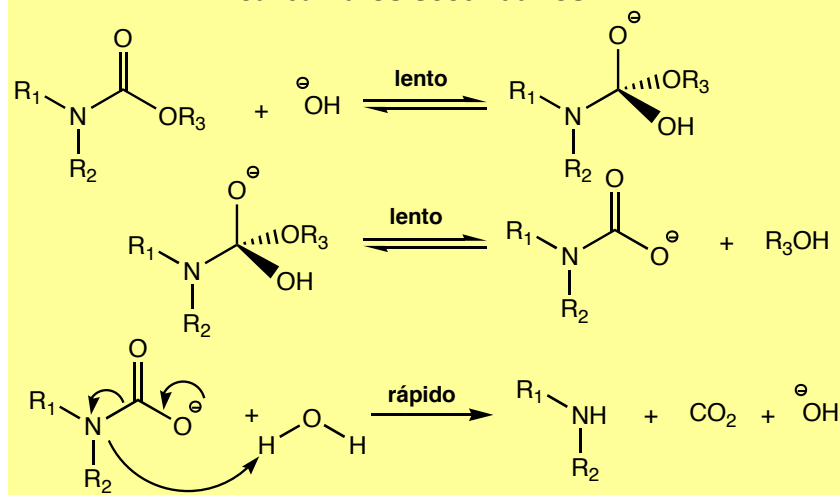
- Carbamatos apresentam atividade inseticida e herbicida.
- São suscetíveis à hidrólise ácida, neutra e básica, porém, em condições ambientais, predomina na maioria das vezes, a hidrólise básica.



carbamatos primários

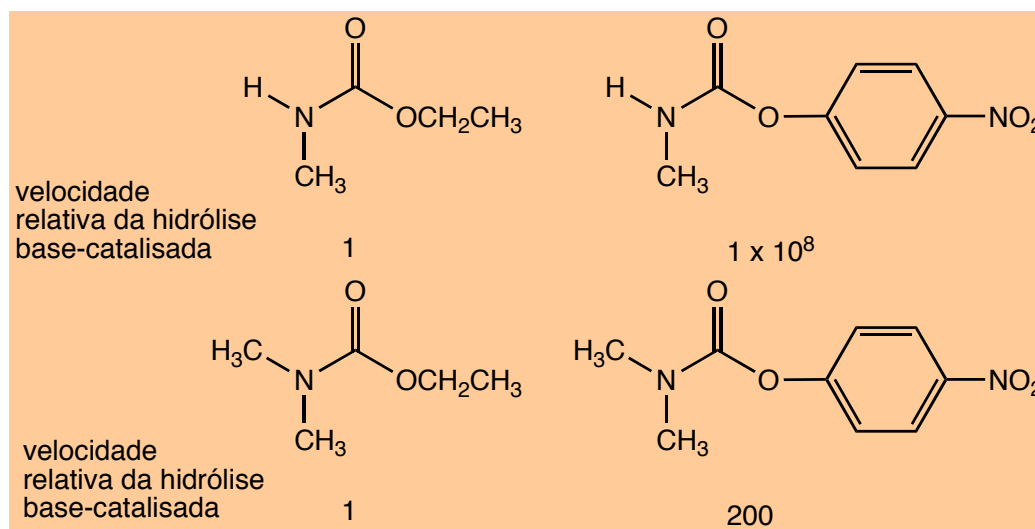


carbamatos secundários



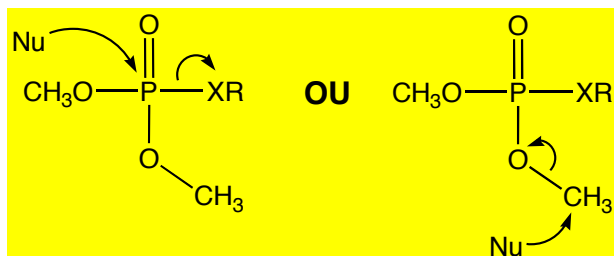
Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Explique com base no mecanismo as diferenças de velocidade e amplitude

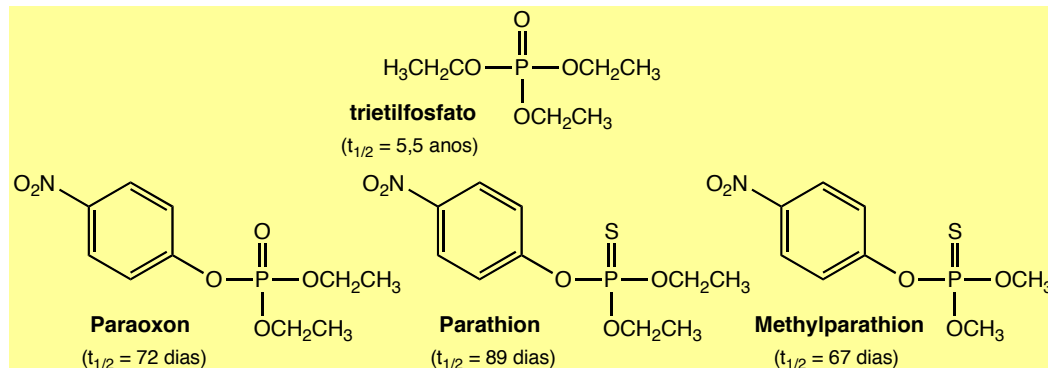
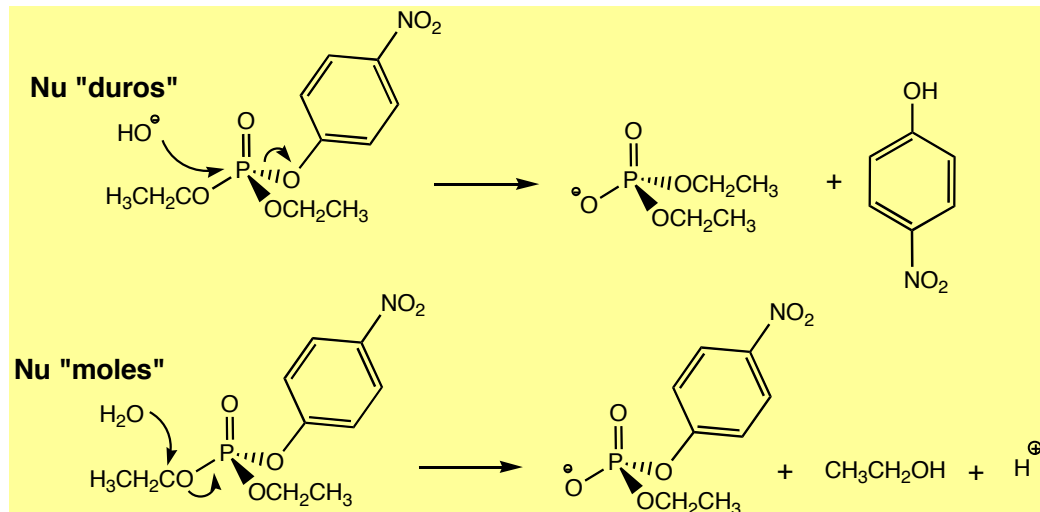


Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Organofosforados



- O efeito biológico (fosforilação da acetilcolinesterase) e a hidrólise em condições ambientais devem balanceados.
- Grupos sacadores de elétrons e/ou pequenos, aumentam a hidrólise.
- Substituintes $-\text{XR}$ com $6 < \text{pK}_a < 8$ apresentam a melhor relação de efeito biológico/hidrólise. $\text{pK}_a > 8$: sem atividade biológica e persistente no meio ambiente. $\text{pK}_a < 6$: hidrólise muito favorável.
- A substituição de oxigênio ($\text{P}=\text{O}$) por enxofre ($\text{P}=\text{S}$) diminui a eletrofilicidade do fósforo, aumentando a estabilidade frente hidrólise neutra e básica.



Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Modelo Duro-mole de Ácido Base (HSAB) R. G. Pearson *et al.* JACS, 89, 1827 (1967)

- A “dureza” é associada a um maior caráter iônico e a “moleza” a um caráter mais covalente em uma ligação química ou estado de transição. Logicamente, o conceito é gradativo para várias espécies de nucleófilos e eletrófilos.
- Ácidos (eletrófilos) duros preferem reagir com base (nucleófilos) duros e ácidos moles com bases moles.

Nucleófilos

duros

HO^- , H_2PO_4^- , HCO_3^-
 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^-
 NH_3 , CH_3CO_2^-

intermediários

H_2O , NO_2^- , SO_3^{2-}
 Br^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

moles

HS^- , RS^- , PhS^-
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_n^{2-} , I^- , CN^-
carbânions

Eletrófilos

duros

$\text{C}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, H^+ , Na^+ ,
 Li^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} ,
 Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ,
 Fe^{3+}

intermediários

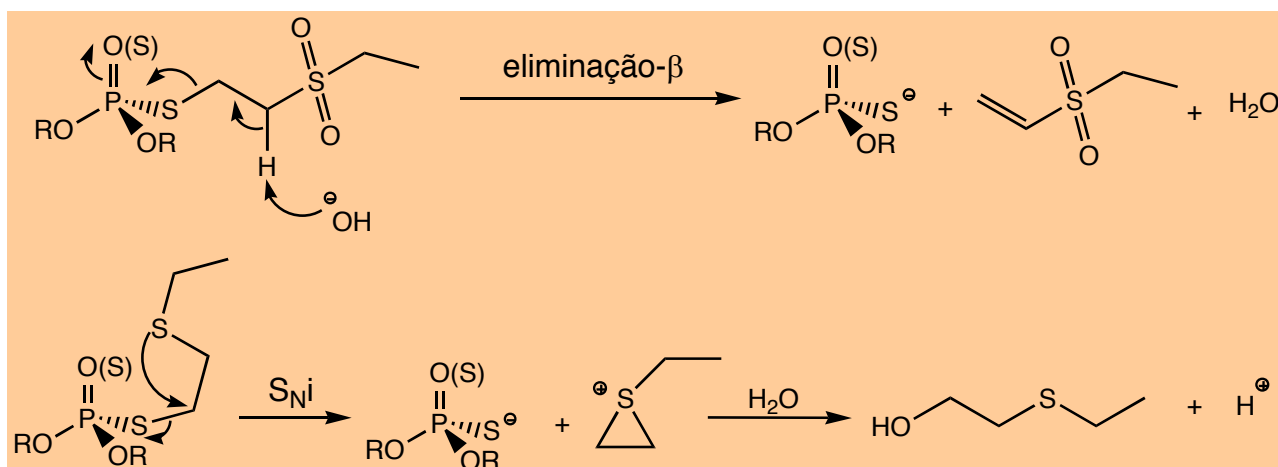
carbocátions Mn^{2+} ,
 Fe^{2+} , Co^{2+}
 Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

moles

$\text{CH}_3\text{-X}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{P}=\text{S}$, I_2
 Br_2 , BH_3 carbenos
 Cu^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}
 Sn^{2+}

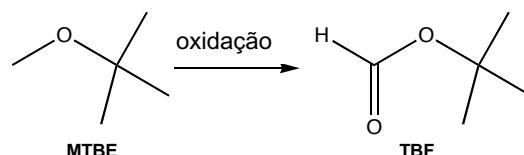
Reações Ambientais Relevantes com Nucleófilos/Bases

Organofosforados (reações adicionais)



Exercícios

1. Diversos estudos sobre o destino (“fate”) do aditivo da gasolina, metil *t*-butil éter (MTBE), mostram que ele pode ser oxidado ao formiato de *t*-butila (TBF), principalmente na atmosfera:

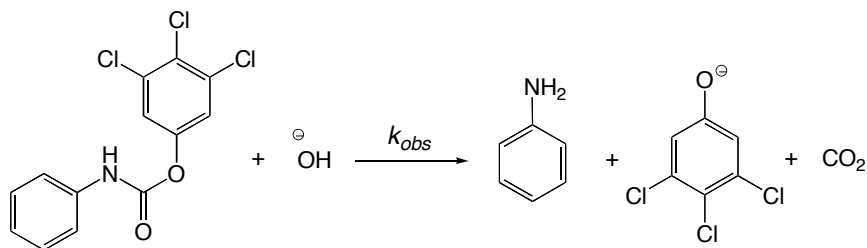


Church *et al.* (1999) investigaram a hidrólise do TBF em função do pH e temperatura. As constantes de velocidade para as reações ácido-catalisada neutra e base-catalisada a 25°C são: $k_A = 2,7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_N = 2,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_B = 1,7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente. Os valores de E_a são, respectivamente, 60, 80 e 90 kJ mol⁻¹. Esquematize o mecanismo detalhado de hidrólise do éster, identifique a etapa lenta e escreva sua equação de velocidade para as três condições. Calcule os valores de meia-vida do TBF a) em uma gota de chuva-ácida (pH 2,5) a 5°C, b) na superfície de um lago (pH 8,0) a 15°C e c) em uma solução alcalina (pH 12) a 25°C.

Dica: A constante de velocidade de hidrólise (k_h) é a soma de todas as reações simultâneas, ou seja: $k_h = k_A[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_B[\text{HO}^-]$, onde $k_N = k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]$. Use a equação de Arrhenius.

Exercícios

2. Estime os valores de pK_a a 25°C do a) 3,4,5-triclorofenol, b) pentaclorofenol, c) 4-nitrofenol e d) 3,4-dimetilanilina (ácido conjugado). No caso do 4-nitrofenol, como existe uma forte estabilização direta da carga negativa do fenolato por efeito de ressonância, utiliza-se $\sigma_p^- = 1,25$, ao invés de σ_p .
3. Estime a constante de velocidade da reação abaixo, a 25°C , utilizando os dados da tabela.



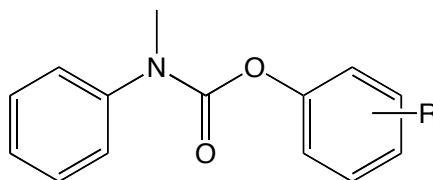
Grupo	σ_p	σ_m	σ_p^+
NO_2	0,78	0,71	0,74
Cl	0,23	0,37	0,04
H	0,00	0,00	0,00
Me	-0,17	-0,07	-0,26
MeO	-0,27	0,12	-0,65

Grupo	$k_{obs} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
4-Me	30
4-MeO	25
4-Cl	$4,2 \times 10^2$
3-Cl	$1,8 \times 10^3$
4- NO_2	$2,7 \times 10^3$
3- NO_2	$1,3 \times 10^4$

Exercícios

4. Vários estudos sugerem que a principal transformação do pesticida 1,2-dibromoetano (1,2-DBE), em água pura, é a hidrólise neutra, produzindo etileno glicol (Roberts *et al.*, 1993). Através de medidas em altas temperaturas, Jeffers e Wolfe (1996) estimaram $k_N = 3,5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ e $E_a = 108 \text{ kJmol}^{-1}$, a 25°C . Determine a concentração mínima de espécies polissulfonadas ($S_n^{2-} = \cdot S-S\cdot + \cdot S-S-S\cdot + \cdot S-S-S-S\cdot$), presentes em um lago a 10°C , para que a meia-vida seja 100 vezes menor do que a em água pura. O lago tem pH 6,8, $[\text{Cl}^-] = 400 \text{ mM}$, $[\text{HS}^-] = 3 \text{ mM}$ e $[S_n^{2-}] = 90 \text{ }\mu\text{M}$. Assuma que as reações envolvidas com as espécies polissulfonadas é S_N2 . Quais os produtos que você esperaria da reação do 1,2-DBE com as espécies polissulfonadas?
5. Você trabalha em uma indústria química, onde pediram-lhe para sintetizar um carbamato que deve ter meia-vida aproximada de 10 meses a 25°C e pH 9,0. Assume-se que somente a hidrólise básica é importante. Com base na tabela abaixo com valores de k_B para diversos carbamatos substituídos qual seria a estrutura do carbamato desejado?

Exercícios

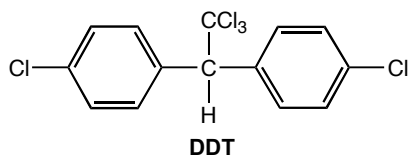


Grupo	σ_p	σ_m
H	0,00	0,00
NH ₂	-0,66	-0,16
⁺ N(CH ₃) ₃	-	0,88
NO ₂	0,78	0,71
Me	-0,17	-0,07

Grupo	k_B (M ⁻¹ s ⁻¹)
H	7,5 x 10 ⁻⁵
3-NH ₂	2,8 x 10 ⁻⁵
3- ⁺ N(CH ₃) ₃	2,5 x 10 ⁻⁴
4-NO ₂	3,9 x 10 ⁻⁴
3-Me-4-NO ₂	3,3 x 10 ⁻⁴

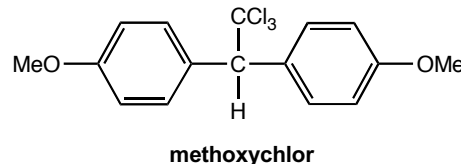
Para uma lista completa de substituintes veja J.C. Harris, M.J. Hayes, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, cap. 6 (1990)

6. Wolfe *et al.* (1977) determinaram as constantes de velocidade para a hidrólise neutra e base-catalisada do DDT e methoxychlor em água a 27°C.



$$k_N = 1,9 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

$$k_B = 9,9 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_N = 1,2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$k_B = 3,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Exercícios

Explique as diferenças entre os valores de k_N e k_B dos dois compostos. Qual reação (hidrólise neutra ou base-catalisada) domina a transformação destes dois compostos em pH 7 e em pH 9? Quais são os respectivos valores de meia-vida nestes dois pHs e quais os produtos principais de hidrólise? Esquematize o mecanismo.

Dica: Para a hidrólise do methoxychlor, Wolfe *et al.* (1977) propuseram um mecanismo alternativo, envolvendo um mecanismo S_N1 no grupo CCl_3 , seguido de uma migração-1,2 de um dos grupos fenil.