



UNICAMP

INSTITUTO DE QUIMICA

**contribuição ao estudo das reações de
substituição nucleofílica alifática**

**Aspectos Quantitativos
de Desmetilação de
Compostos Catiônicos**

MILADE DOS SANTOS CARNEIRO

TESE DE MESTRADO

orientador

Prof. Dr. Joseph Miller, Ph.D., D.Sc.

Campinas

1979

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

À memória de minha mãe.

Para meu pai com carinho.

Para meus irmãos

e sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meu agradecimento:

Ao Prof.Dr, Joseph Miller pela orientação deste trabalho;

Aos integrantes do grupo de Cinética, em particular ao Prof.Dr. Paulo José Samenho Moran pela cooperação e valiosas discussões;

A Profa. Celira Caparica pela assistência na preparação deste manuscrito;

Ao Prof.Dr. Arnaldo Felisberto Imbiriba da Rocha, chefe do Departamento de Química da Universidade do Amazonas;

A Universidade do Amazonas por ter me liberado para a realização deste trabalho;

A Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho;

A CAPES, pela bolsa concedida para este trabalho através do PICD (Programa Institucional de Capacitação de Docentes);

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio à nossa equipe com o auxílio em equipamentos prestado ao orientador;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento e Tecnológico pela bolsa concedida na parte final deste trabalho.

A todos aqueles que direta e indiretamente colaboraram para a elaboração deste trabalho.

A FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo auxílio financeiro através do I.Q.

ESTE TRABALHO FOI REALIZADO SOB A ORIENTAÇÃO DO

PROF. DR. JOSEPH MILLER

SUMÁRIO

Nossas medidas levam a um número de adições interessantes ao nosso conhecimento de reações de S_N alifática.

Os dados demonstram a força nucleofílica relativa à série I^- , Br^- , Cl^- e SCN^- com o substrato catiônico de alta reatividade a saber: metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio em metanol. As razões à 50°C são: I^- , 1343; SCN^- , 82,55; Br^- , 28,78 e Cl^- , 1. Estes valores são consistentes com a predominância da polarizabilidade e dessolvatação na determinação de velocidade; e demonstram grande susceptibilidade às diferenças na força nucleofílica.

Os resultados mostram também, que o grupo sulfônio é mais móvel que o iodo.

Pelos dados da literatura fomos capazes de demonstrar a validade do efeito "simbiótico" em nossas reações.

Com o mesmo substrato e usando o SCN^- como reagente, estudamos o efeito da mudança de solvente de metanol para N:N-dimetilformamida. Contrário aos resultados obtidos com substratos neutros, mostramos que o aumento na reatividade é pequena, por exemplo, à 50°C é 4,299, atribuímos este comportamento aos efeitos opostos do solvente sobre centros aniônicos e catiônicos que quase se cancelam.

Continuando-se os estudos com SCN^- , comparamos a mobilidade do grupo p-nitrofenilmetilsulfônio com: (a) o grupo p-nitrofenildimetilamônio (b) o grupo p-nitrofenilpiperidínio. O grupo sulfônio é bem mais móvel - à 50°C por exemplo, é 4900 vezes mais móvel do que o grupo amônio e 5900 vezes mais móvel do que o grupo piperidínio. Relacionamos estes valores altos especialmente com diferenças nos valores de energia de solvatação e afinidade eletrônica. A presença de um orbital vazio 3d sobre o átomo de enxofre, deve ter importante influência no último termo.

Estendemos nossos estudos sobre o efeito da mudança de solvente (de metanol para N:N-dimetilformamida) a fim de avaliar a maneira em que o efeito varia com o nucleófilo.

É esperado que o efeito da mudança de solvente seria muito maior sobre o Cl^- do que sobre o SCN^- . De acordo com este, notamos que em metanol a 50°C por exemplo, a razão de velocidade Cl^-/SCN^- é 0,01217; apesar que a razão em N:N-dimetilformamida é 140.

É claro que na reação Cl^- e o cátion, o grande aumento na reatividade de Cl^- , supera o pequeno decréscimo na reatividade do cátion; como é de se esperar baseado em discussões anteriores.

SUMMARY

Our measurements lead to a number of interesting additions to our knowledge of aliphatic S_N reactions.

Our data demonstrate relative nucleophilic strength of the series I^- , Br^- , Cl^- and SCN^- , with a highly reactive cationic substrate, viz; p-nitrophenyldimethylsulphonium methosulphate in methanol. These ratios at 50°C are: I^- 1343; SCN^- : 82,55; Br^- : 28,78; Cl^- : 1. These values are consistent with the predominance of polarizability and desolvation in determining rates, and demonstrate large susceptibility to differences in nucleophilic strength.

The results also show that the sulphonium group is more mobile than iodine.

From data in the literature we were able to demonstrate the validity of the "symbiotic" effect in our reactions.

With the same substrate and using SCN^- as reagent, we studied the effect of change of solvent from methanol to N,N-dimethylformamide. Contrary to results obtained with neutral substrates, we demonstrated that the increase in reactivity is small, e.g. 4,299 at 50°C. We ascribe this behaviour to nearly-cancelling effects of the solvent change on anionic and cationic centres.

Continuing studies with SCN^- we compared the mobility of the p-nitrophenylmethylsulphonium group with that of (a) the p-nitrophenyldimethylammonium group and (b) the p-nitrophenylpiperidinium group. The sulphonium group is much more mobile - at 50°C, for example, it is 4900 times more mobile than the ammonium group and 5900 times more mobile than the piperidinium group. We relate these large values especially with differences in solvation energy and electron-affinity. The presence of a vacant 3d orbital on the sulphur atom must have an important influence on the latter term.

We extended our studies on the effect of solvent

change (MeOH to DMF) to evaluate the way this varies with the nucleophile. It is to be expected that the effect of the solvent change would be much greater on Cl^- than SCN^- . In accordance with this we noted that whereas in methanol at 50°C for example, the rate ratio Cl^-/SCN^- is 0.01217; the ratio in DMF is 140.

It is clear that in the Cl^- - cation reaction, the large increase in chloride-reactivity swamps the relatively small decrease in cation reactivity, as would be expected from earlier discussions.

SÍMBOLOS E ABREVIações UTILIZADAS

μ = força iônica

EI = estado inicial

EF = estado final

E de Tr = estado de transição

$A_A Z_B$ = cargas unitárias dos íons

B_0 = fator de frequência

D = constante dielétrica do meio

ρ_0 = densidade do meio

LG^N = grupo nucleofugitivo (nucleofúgico)

LG^E = grupo eletrofugitivo (eletrofúgico)

fig. = figura

coef. = coeficiente

K_0 = constante de velocidade de 2ª ordem à força iônica zero

E_0 = energia de ativação à força iônica zero

S_NAr = substituição nucleofílica aromática

$S_NAlif.$ = substituição nucleofílica alifática

"s" = constante do substrato nas reações nucleofílicas S_N2 Alif.

"n" = força nucleofílica do nucleófilo nas reações S_N2 Alif.

ρ = constante de reação, de Hammett

σ^- = constante de substituinte de Hammett para reações S_NAr

p. = página

N.A. = nucleófilo aniônico

N.N. = nucleófilo neutro

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	i
SUMÁRIO	iii
SUMMARY	v
SÍMBOLOS E ABREVIACOES UTILIZADAS	vii
ÍNDICE	viii
1. OBJETIVOS DO TRABALHO	1
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA	2
2.1. Discussão comparativa de substituição ao	
carbono aromático e carbono alifático	2
Mecanismo dissociativo	3
Mecanismo associativo	5
Fatores que favorecem o mecanismo S_N1 ...	6
2.2. Força nucleofílica	12
i) Conceitos gerais	12
ii) Nucleófilos aniônicos e nucleófilos neu	
tros	13
iii) Nucleófilos leves e pesados	14
2.3. Mobilidade do grupo nucleofugitivo	15
2.4. Influência do grupo substituinte	16
i) Sobre a velocidade de reação	16
a) Fatores que afetam a disponibilidade	
de elétrons em ligações e em átomos	
individuais	16
b) Efeitos estéricos	17
ii) Sobre a energia de ativação	18
2.5. Força iônica e seus efeitos	18
2.5.1. Força iônica	18

2.5.2. Efeito da força iônica	19
2.5.3. Efeitos do solvente	20
3. ATAQUE COMPETITIVO AO CARBONO AROMÁTICO E SATURADO NA MESMA MOLECULA	21
i) O grupo p-NO ₂ é um forte grupo ativante para S _N Ar tendo um valor de $\sigma = 1,27$	21
ii) Os dois grupos -CH ₃ são bem móveis	21
4. CÁLCULOS	24
4.1. Cálculo das constantes de velocidade da reação de segunda ordem	24
4.2. Cálculo dos parâmetros de Arrhenius	25
4.3. Cálculo da força iônica	26
4.4. Cálculo das constantes de velocidade de reações iônicas com força iônica zero ...	26
5. DETERMINAÇÕES CINÉTICAS	31
Introdução	31
5.1. Reação do Metilsulfato de p-nitrofenil-dimetilsulfônio com iodeto de potássio em metanol	32
5.2. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildi-metilsulfônio com brometo de potássio em metanol	38
5.3. Reação do metilsulfato de p-nitrofenil-dimetilsulfônio com cloreto de potássio em metanol	42
5.4. Reação do metilsulfato de p-nitrofenil-dimetilsulfônio com tiocianato de potássio em metanol	46
5.5. Reação do metilsulfato de p-nitrofenil-dimetilsulfônio com tiocianato de potássio em metanol*	50

5.6.	Reação do metilsulfato de p-nitrofenil- dimetilsulfônio com tiocianato de potás- sio em N:N-dimetilformamida	54
5.7.	Reação do metilsulfato de p-nitrofenil- trimetilamônio com tiocianato de potás- sio em N:N-dimetilformamida	58
5.8.	Reação do tetrafluoborato de 1-metil-1- (p-nitrofenil)-piperidínio com tiociana- to de potássio em N:N-dimetilformamida ...	62
5.9.	Reação do cloreto de p-nitrofeniltrime- tilamônio em N:N-dimetilformamida	66
5.10	Reação do perclorato de 1-metoxipiridí- nio com tiocianato de potássio em N:N- dimetilformamida	70
6.	DISCUSSÃO	75
6.1.	Medidas da força nucleofílica dos hale- tos e pseudo-haleto (I^- , Br^- , Cl^-/SCN^- com o metilsulfato de p-nitrofenildime- tilsulfônio	75
6.2.	Efeito do solvente	82
6.3.	Mobilidade dos grupos fugitivos	83
6.4.	Estudo da força nucleofílica com haleto e pseudo-haleto	85
7.	SÍNTESE E IDENTIFICAÇÃO DOS SUBSTRATOS	91
7.1.	Metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfô- nio	91
	(i) p-Nitrotioanisol	91
	(ii) Metilsulfato de p-nitrofenildime- tilsulfônio	91
7.2.	Metilsulfato de p-nitrofeniltrimetila- mônio	92
	(i) p-Nitro-N:N-dimetilanilina	92
	(ii) Metilsulfato de p-nitrofeniltrime- tilamônio	92
7.3.	Cloreto de p-nitrofeniltrimetilamônio	92
	(i) Picrato de p-nitrofeniltrimefilamônio	92
	(ii) Cloreto de p-nitrofenildimefilamônio	93

7.4.	Perclorato de 1-metoxipiridínio	93
	(i) Metilsulfato de 1-metoxipiridínio	93
	(ii) Perclorato de 1-metoxipiridínio	93
7.5.	Tetrafluoborato de 1-metil-1-(p-nitro- fenil)-piperidínio	94
	(i) p-Nitrofenilpiperidina	94
	(ii) Metilsulfato de 1-metil-1-(p-nitro- fenil)-piperidínio	94
	(iii) Picrato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)- piperidínio	95
	(iv) Tetrafluoborato de 1-metil-1-(p-ni- trofenil)-piperidínio	95
8.	PARTE EXPERIMENTAL	102
8.1.	Material usado e equipamentos	102
8.2.	Procedimento geral para as determinações cinéticas	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
TABELAS	
1	32
2 e 3	33
4	34
5	35
6	38
7 e 8	39
9	40
10	41
11	42
12 e 13	43
14	44
15	45
16	46
17 e 18	47
19	48
20	49
21	50
22 e 23	51
24	52
25	53
26	54
27 e 28	55
29	56
30	57
31	58
32 e 33	59
34	60
35	61
36	62
37 e 38	63
39	64
40	65

41		66
42 e 43		67
44		68
45		69
46		70
47 e 48		71
49		72
50		73
51		75
52		76
53		79
54		81
55		84
56		86
57		88
58		89

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURAS

1.A e 1.B		4
2.A e 2.B		5
3		9
4		10
5		98
6		99
7		100

ÍNDICE DOS GRÁFICOS

GRÁFICO

1		36
2		36
3 e 4		37
5		77
6		78

1. Objetivos do trabalho

Os estudos desenvolvidos nesta Tese apresentam dois aspectos importantes. O primeiro relacionado ao fato de que compostos metilantes fortes são reconhecidos como agentes cancerígenos e também como agentes usados para cura do cancer¹.

O outro aspecto é que, embora as reações de metilação sejam de grande importância química no laboratório e na indústria, poucos são os estudos quantitativos disponíveis de metilantes catiônicos². Além do valor prático, as informações quantitativas são importantes como dados para teorias de reatividade e mobilidade dos grupos ligados ao grupo metila - como padrão de carbono saturado.

Os nossos estudos constituem, portanto, uma contribuição à medicina e, em especial, à química de agentes metilantes.

2. Introdução teórica

Um tipo de reação que foi estudada mais que qual quer outro, desde o início da ciência de Química Orgânica - é a substituição nucleofílica em um átomo de carbono saturado. Mas só a partir de 1930 é que várias interpretações quantitativas e mecanísticas foram dadas, em grande parte, pelo trabalho monumental de Ingold e sua escola^{3,4}, que esclareceram esta classe de reações.

Por outro lado, as substituições nucleofílicas em compostos aromáticos, embora tenham sido encontradas desde 1854⁵ e longamente utilizadas em sínteses, só na década de 1950 é que tiveram uma pesquisa mais ativa no campo de mecanismos e reatividades. Em certos compostos estas reações são desfavorecidas, devido a repulsões eletrônicas entre o nucleófilo e os elétrons- π do anel^{6,7}, porém melhorando as condições, as substituições nucleofílicas tornam-se mais favoráveis.

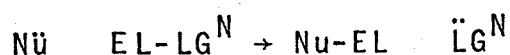
Bunnett e Zahler⁸, Miller⁶ publicaram revisões indicando fatores envolvidos nas substituições nucleofílicas de compostos aromáticos.

Um quadro mais completo foi mostrado em 1968 por Miller⁹ através de uma monografia sobre o assunto.

2.1. Discussão Comparativa de Substituição ao Carbono Aromático e Carbono Alifático¹⁰

As reações características de carbono saturado ligado a um grupo nucleofugitivo são de substituição nucleofílica. Em contraste, compostos aromáticos simples, mesmo contendo um grupo nucleofugitivo tem baixa susceptibilidade ao ataque nucleofílico, reagindo melhor com eletrófilos. Contudo, compostos aromáticos tendo um grupo nucleofugitivo e substituintes aceptores de elétrons (ou compostos hetero-aromático π -deficiente com um grupo nucleofugitivo) podem sofrer reações de substituição nucleofílica.

Tais reações de substituição nucleofílica são ilustradas pela equação geral



a qual exclui considerações de mecanismo, carga, reversibilidade ou qualquer rearranjo que possa ocorrer.

O nucleófilo (Nu) em geral é neutro ou negativamente carregado; o eletrófilo com um grupo nucleofugitivo (EL-LG^{N}) em geral é neutro ou positivamente carregado.

As substituições nucleofílicas alifáticas podem ser classificadas como associativas ($\text{S}_{\text{N}}2$) ou dissociativas ($\text{S}_{\text{N}}1$). Embora exista um grande número de reações que apresentem caráter intermediário entre mecanismos $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$ limitantes.

Mecanismo dissociativo

No mecanismo dissociativo, a etapa determinante de velocidade é a heterólise do grupo LG^{N} no substrato eletrofílico (EL-LG^{N}).

Não é necessário que um par de íons independentes ($\text{EL}^+; \text{LG}^{-\text{N}}$) se formem antes de iniciar a formação da ligação pela chegada do nucleófilo, fig. 1.A..

Para o mecanismo ser conceitualmente dissociativo, é suficiente que o pico do perfil de coordenada de energia livre da heterólise, seja ultrapassado antes que ocorra a reação com o nucleófilo, fig. 1.B.

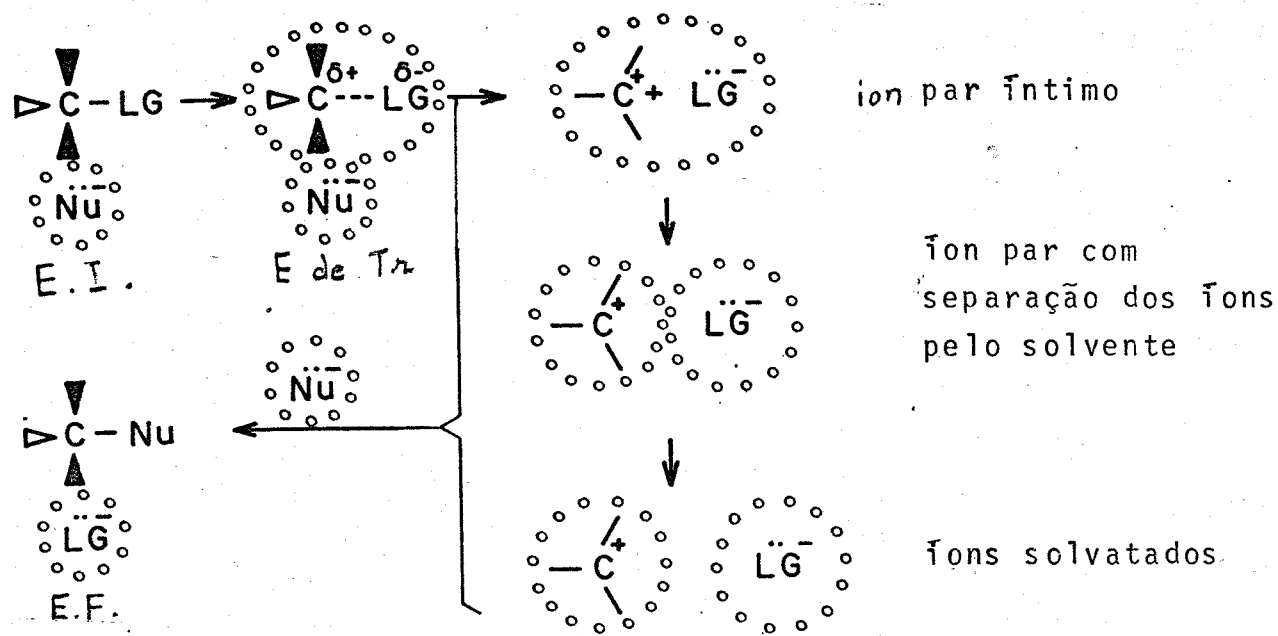


Figura 1.A. As linhas pontilhadas representam a camada de solvatação dos íons e dos íons em desenvolvimento.

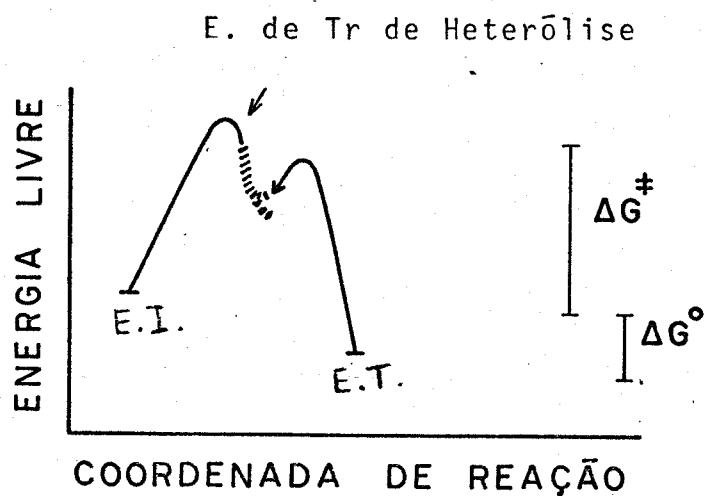


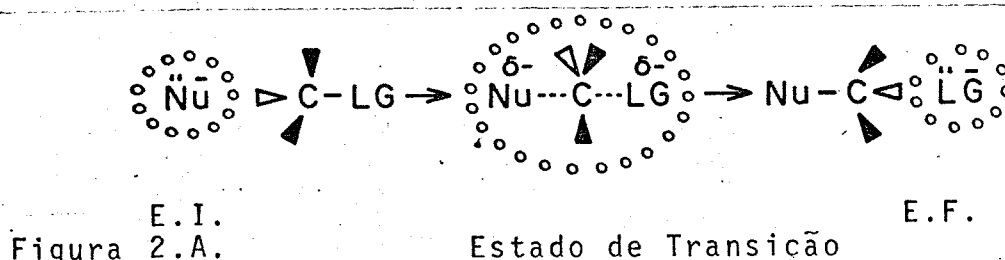
Fig. 1.B. $\Delta G^\ddagger$ = energia livre de ativação
 ΔG° = energia livre de reação

Mecanismo associativo

Neste tipo de mecanismo no Estado de Transição a formação da ligação nucleófilo-carbono saturado é simultânea à quebra da ligação grupo fugitivo-carbono saturado, mas não é necessariamente igual em grau.

A extensão e o ajustamento da ruptura da ligação do grupo fugitivo e a formação da ligação com o nucleófilo, variam grandemente. Esta variação tem influência nos modelos de reatividade, mas não é um diagnóstico do mecanismo associativo.

No Estado de Transição há uma ligação parcial do átomo de carbono central com o nucleófilo e com o grupo fugitivo, fig. 2.A.



A variação de energia neste processo é representada pela curva mostrada na fig. 2.B. A reação processa-se somente se Nu e C-LG inicialmente tiverem a Energia de ativação requerida para superar a barreira energética, o topo da barreira corresponde ao complexo ativado^{11a}

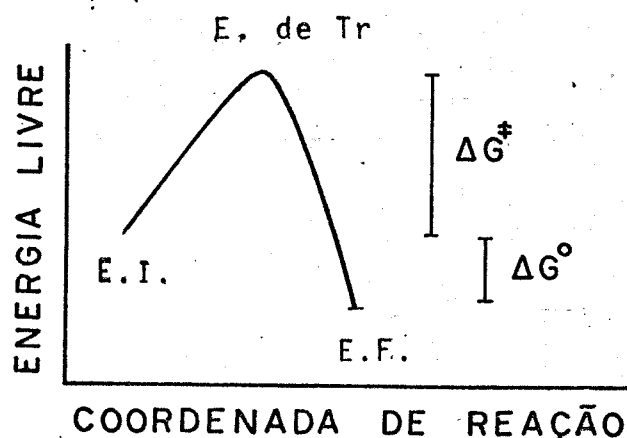


Figura 2.B. $\Delta G^\ddagger$ = energia livre de ativação
 ΔG° = energia livre de reação

No Estado de Transição das reações que ocorrem pelo mecanismo S_N2 limitante a formação e a quebra da ligação são sincronizadas para manter ao máximo a ordem total das ligações do carbono eletrofílico com o nucleófilo e grupo fugitivo. Assim, a ordem de ligação total dos cinco grupos ligados ao átomo de carbono eletrofílico na velocidade limitante, aproxima-se de quatro.

Como já indicado, nas reações que se processam pelo mecanismo S_N1 , o Estado de Transição envolve a heterólise do LG^N . Assim a ordem de ligação total dos quatro grupos ligados ao átomo de carbono eletrofílico na velocidade limitante, é substancialmente menor que quatro mas é maior que três.

Algumas reações se colocam numa categoria intermediária entre os mecanismos S_N1 e S_N2 . Nestes casos as reações são formalmente S_N2 pelos critérios expostos acima, mas a quebra da ligação ocorre sempre em maior grau do que a formação da nova ligação. Assim, a ordem de ligação total dos cinco grupos ligados ao átomo de carbono eletrofílico, na etapa limitante no Estado de Transição, é menor que quatro, porém maior que nas reações S_N1 . Estas reações são classificadas como S_N1 -semelhante.

Fatores que favorecem o mecanismo S_N1

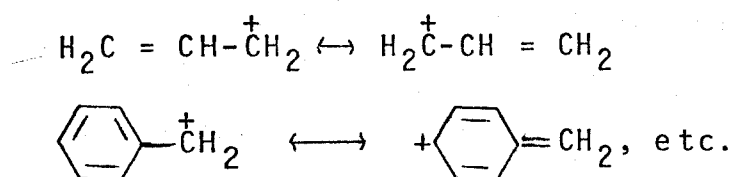
O mecanismo S_N1 é favorecido quando o carbocation sendo formado na heterólise é suficientemente estável. Neste caso, a heterólise tem menor energia livre de ativação do que a reação bimolecular do substrato com o nucleófilo¹².

Esta maior estabilidade do carbocation equivale a dizer que ele é um eletrófilo fraco, cinética e termodinamicamente para a reação reversa, isto é, do grupo fugitivo (um nucleófilo) com o carbocation.

Contribuindo para esta força eletrofílica fraca está "a força aceptora intrínseca" que pode ser relacionada à baixa Afinidade Eletrônica. Valores baixos de Afinidade Eletrônica de Carbocations são encontrados especialmente nas espécies

em que hã conjugação envolvendo a carga positiva (orbital vazio).

Por exemplo:



Quando o carbono positivo está ligado a grupos que doam elétrons por efeito indutivo, por exemplo grupos alquilas, a afinidade eletrônica do carbocation é reduzida, embora em menor grau.

Um outro fator que pode favorecer reações $\text{S}_{\text{N}}1$ é a solvatação. Um caso comum, por exemplo, é o da heterólise de um substrato neutro formando íons^{13a}. A energia de solvatação destes íons têm muita influência na facilidade da heterólise.

O efeito estérico também influe no tipo de mecanismo. No estado de transição do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, cinco espécies estão ligadas ao centro assimétrico (duas com ligações parciais), enquanto que no mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ existe só quatro espécies ligadas (uma enfraquecida) ao centro assimétrico. Espera-se, portanto, um aumento no efeito estérico na formação do estado de transição do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, e um alívio de efeito estérico na formação do estado de transição no mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$.

Além destes fatores, a energia da ligação quebra da favorece a ambos os mecanismos $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$, devendo favorecer mais ao $\text{S}_{\text{N}}1$. A ligação fraca entre o carbono e o grupo eletrofílico favorece a ambos os mecanismos, porém, como a quebra é mais importante no mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$, este deve ser o mais favorecido.

Após esta discussão geral sobre as reações de Substituição Nucleofílica Alifática, já podemos dirigir nossa atenção para as reações de Substituição Nucleofílica Aromática.

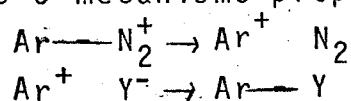
Não é difícil imaginar que reações $\text{S}_{\text{N}}1$ procedentes via espécies Ar^+ , são inerentemente menos propícias a ocorrer do que as reações $\text{S}_{\text{N}}1$ via espécies Alif^+ , devido às seguintes razões:

- a) espécies Ar^+ (singlete) carecem de conjugação interna, envolvendo o sistema aromático π , tal como

ocorre nas espécies $\text{Ar}-\text{CH}_2^+$. No Ar^+ o orbital vazio forma um ângulo reto, que não se sobrepõe com o sistema π . Dessa forma, a carga positiva permanece localizada em um átomo de carbono trivalente. Pressumivelmente, efeitos do tipo π -indutivo e efeitos indutivos dos substituintes, poderiam ser operativos para estabilizar a carga positiva. Contudo, o valor da Afinidade Eletrônica permanece relativamente alto; ainda que alguns autores sugeriram que haja um grau de estabilização pela hiperconjugação do Hidrogênio na posição 2¹⁴;

- b) o orbital vazio nas espécies Ar^+ , poderá ser formado pela heterólise do grupo abandonador com elétrons ligantes de uma ligação sp^2 e não sp^3 , isto é, de um átomo de carbono mais eletronegativo que na série alifática. Assim, contribui também, para um valor alto de Afinidade Eletrônica de Ar^+ ;
- c) a carga positiva da espécie Ar^+ é provavelmente menos acessível a interações favoráveis com moléculas do solvente do que com íons alquila ou cadeias laterais do grupo arila;
- d) uma diminuição nas interações estéricas procedendo via $\text{Ar}-\text{LG}^{\text{N}}$ para $\text{Ar}^+ \text{LG}^{\text{N}-}$, é menos provável ser significativa que procedendo via $\text{Alif}-\text{LG}^{\text{N}}$ para $\text{Alif}^+ \text{LG}^{\text{N}-}$. No primeiro caso, o número de átomos ligados ao carbono central de reação diminui de três para dois, enquanto no último diminui de quatro para três;
- e) comumente há uma interação de conjugação entre o LG^{N} e Ar , (como $\text{Ar}-\text{LG}^{\text{N}}$) que fortalece a ligação e reduz a sua polaridade. Ambos dificultando a substituição do grupo LG^{N} .

Assim evidenciamos as dificuldades dos compostos aromáticos reagirem através desse mecanismo. As únicas reações não catalizadas que são aceitáveis como pertencentes a esta classe, são certas reações de sais aril diazônio^{15,16}, em solventes polares seguindo o mecanismo proposto por Waters¹⁶



Reação tipo S_N1 dos cations aril diazônio

Segundo Taft¹⁷, a estrutura do cation aril formado é birradicalar (fig. 3), sugerido assim uma certa estabilidade ao cation aril

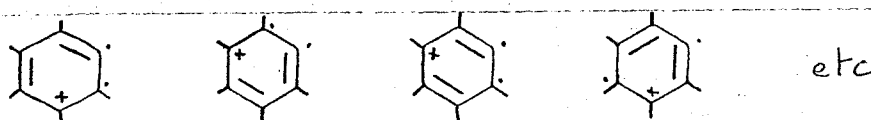


Figura 3. Estrutura do cation aril birradicalar

Consideremos agora o Mecanismo ArS_N2. É válido recordar, inicialmente, que compostos aromáticos consistem de um esqueleto de ligações e que acima e abaixo deste esqueleto existe uma nuvem relativamente difusa de elétrons π.

Consideráveis interações adversas não ligantes entre o sistema π e pares de elétrons não compartilhados de um nucleófilo podem ocorrer no benzeno e em muitos derivados simples com a aproximação do nucleófilo de um átomo de carbono potencialmente eletrofílico do anel. Por outro lado, é necessário um grupo abandonador bastante móvel para possibilitar a substituição nucleofílica. Se tal grupo abandonador é o único substituinte, por exemplo, em compostos C₆H₅LG^N, o carbono mais eletrofílico é aquele em que o grupo abandonador está ligado. Entretanto, em vista das interações adversas entre o sistema π e o nucleófilo, da polaridade da ligação Ar-LG^N ser mais baixa do

que a polaridade da ligação Alif- LG^{N} , da ligação Ar- LG^{N} ser mais forte que a ligação Alif- LG^{N} , o ataque pelo nucleófilo será muito mais difícil em Ar- LG^{N} do que em compostos Alif- LG^{N} .

Porém, se o sistema π , estiver desprotegido no centro $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{LG}^{\text{N}}$ pela união de grupos que retiram elétrons (ou pela influência do heteroátomo em compostos hetero-aromáticos π -deficientes), a reação com um nucleófilo será facilitada. Como mencionado adiante, tais substituintes tem também a função importante de estabilizar os intermediários da reação.

Considerando, por exemplo, uma reação na qual o estado inicial seja $p\text{-B} = \text{A}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LG}^{\text{N}}$; A=B representa um grupo ativante adequado com efeito de ressonância (-R). O átomo de carbono mais eletrofílico ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{LG}^{\text{N}}$) tem somente três átomos ligados a ele. Pela redistribuição do sistema de elétrons π , do estado inicial benzenóide para um complexo- σ tipo benzeneto (ver fig. 4), pode ser formada uma nova ligação entre o nucleófilo e o átomo de carbono eletrofílico, sem quebrar a ligação com o grupo abandonador.

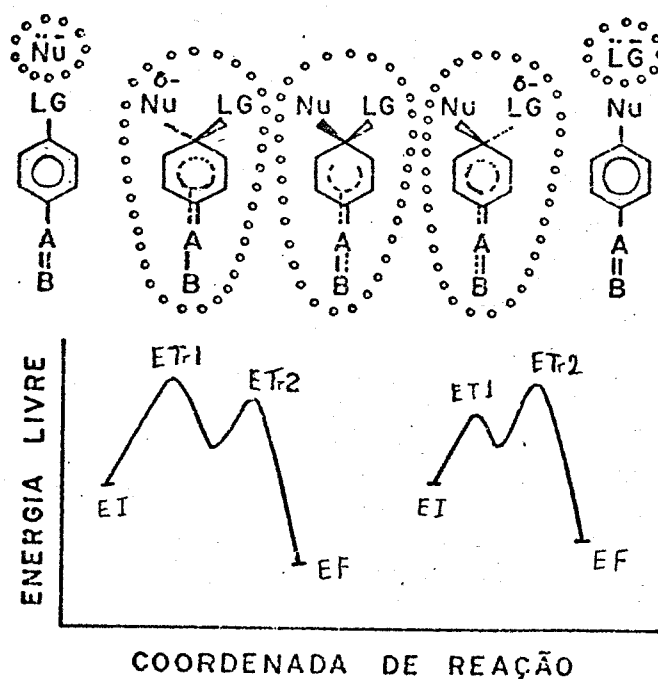


Figura 4: O mecanismo adição eliminação nos compostos aromáticos:

--- representa fraca conjugação, fração coordenação de uma ligação σ e $\bigcirc$ representam sistema estendido de conjugação aromática e benzeneto respectivamente.

Com grupos ativantes -R (ou equivalente em um sistema heterocíclico) a estabilização do benzeneto relativo ao sistema benzenóide é suficiente para permitir uma reação energeticamente fácil.

A expulsão do grupo abandonador do complexo intermediário (ou σ) resulta em uma substituição global que é classificada como uma reação de adição-eliminação S_N2 (AES_N2).

O processo é energeticamente mais favorável do que um mecanismo S_N2 síncrono, análogo ao descrito anteriormente para compostos alifáticos saturados.

O complexo- σ (aduto benzeneto) tem hibridização sp^3 (figura 4) ao centro reacional e é pelo menos uma espécie metaestável e, em exemplos propícios, uma espécie estável, ("complexos de Meisenheimer").¹⁸

Ao longo da coordenada de reação o complexo- σ está flanqueado pelos Estados de Transição de sua formação e decomposição. Poderiam ser outros Estados de Transição, por exemplo, se a reação procedesse também, através de complexo- π . Há uma ampla evidência para a existência do complexo- π aromático, mas não há evidência direta para ser considerado intermediário no mecanismo AES_N2 .

Mesmo se existissem tais intermediários, a sua formação como etapa determinante da velocidade seria muito improvável. Isto talvez pudesse ocorrer com um substrato aromático muito eletrofílico e com nucleófilo e grupo fugitivo tais que o ΔG^0 da reação fosse extremamente negativo.

Não é fácil dar uma representação estrutural realmente satisfatória dos intermediários no mecanismo AES_N2 , mas tentamos fazê-lo na figura 4. Como nas figuras 1 e 2, o exemplo é de uma reação de um nucleófilo aniônico com um substrato neutro, e a solvatação dos íons também está indicada. São mostrados dois tipos comuns de perfis de coordenadas de reação de energia livre. A deslocalização dos elétrons π , são mostrados na figura 4.

É difícil de se visualizar um mecanismo S_N2 síncrono (tipo alifático saturado) para substituição no anel aromático que mantenha a aromaticidade do anel e que tenha um estado

de transição de baixa energia⁸. A razão principal, é a impossibilidade de o nucleófilo e o grupo abandonador usarem o orbital (sp^2), com os quatro elétrons disponíveis, para as ligações parciais com o centro de reação (fig. 4). As ligações poderiam ser assim enfraquecidas pelas interações adversas não ligantes entre os pares parcialmente desemparelhados a se fecharem no anel dos elétrons- π . Nas reações S_N2 -Alifática (mecanismo síncrono), entretanto, os lobos de um orbital "p" é que são usados para as ligações parciais (de um lado o nucleófilo e do outro o grupo fugitivo) figura 1.A.

O mecanismo via um complexo intermediário, requer dois estados de transição (ET_1 e ET_2) como mostra a figura 3. (onde o nucleófilo é um anion e o substrato é neutro).¹⁹

Os fatores que favorecem o mecanismo adição-eliminação são : a) a presença de um bom grupo nucleofugitivo; b) substituintes que "puxam elétrons". Eles tem a dupla finalidade de desproteger o carbono, que é o centro da reação, e estabilizar os intermediários na forma ciclohexadieneto (benzeneto). Tais substituintes, estabilizam mais estes intermediários do que o estado inicial (e final) que tem caráter benzenóide.

2.2. Força nucleofílica

i) Conceitos gerais

A reatividade relativa dos nucleófilos em substituições nucleofílicas depende da natureza do substrato, sendo destacado o átomo que é eletrofílico e o grupo fugitivo.

Os nucleófilos são átomos ou grupo de átomos que possuem ou podem desenvolver por heterólise um par de elétrons para formar uma ligação covalente com uma espécie aceptora (eletrofílo). Estes doadores de elétrons, em geral são aniônicos ou neutros (por ex., íon metóxido (MeO^-), a metilamina. ($Me\ddot{N}H_2$)).

Esta definição é similar à de Brønsted²⁰ de uma

base, que reage com um proton de outra molécula para formar um ácido, ou $\bar{a}$ base de Lewis ^{2 1} onde um par de elétrons está pronto para coordenar-se com um centro eletrófilo.

As características necessárias para que tal par de elétrons possa ser compartilhado, depende de diversos fatores que foram indicados por Miller⁹.

As velocidades das reações S_N1 são independentes de força nucleofílica porque a etapa determinante de velocidade é a heterólise do substrato.

Uma generalização sobre força nucleofílica dos reagentes foi feita em discussões detalhadas por Miller e colaboradores^{2 2}, Bunnett^{2 3}, Edwards e Pearson^{2 4} e outros. Falando qualitativamente, a reatividade do nucleófilo depende:

- a) de sua força doadora intrínseca
- b) da natureza do solvente
- c) da natureza do grupo deslocado
- d) da força de ligação do reagente com o átomo eletrofílico
- e) de sua polarizabilidade (para força cinética)
- f) do mecanismo de reação (para força cinética).

No estado de transição das reações S_N2 , o grau de formação de ligação nucleófilo-substrato, na etapa determinante da reação, é menor para as reações S_N2 síncronos dos compostos alifáticos do que para as reações dos compostos carbonílicos e dos compostos aromáticos ^{2 5}.

ii) Nucleófilos Aniônicos e Nucleófilos Neutros

Uma diferença marcante entre nucleófilos aniônicos (N.A.) e nucleófilos neutros (N.N.) desfavorecendo os últimos é que os valores das energias de ionização relacionados com a força doadora intrínseca dos N.N., são muito maiores que as dos N.A. Apesar disso, é bem conhecido que por exemplo, muitas reações de amins como $(CH_3)_2\ddot{N}H$ tem reatividade parecida à do OH^- mesmo quando a diferença em energia de ionização é de cerca de

150 k.cal.mol⁻¹.

À primeira vista, este fato parece incoerente. Conclue-se, então, que deve existir um (ou uns) fator(es) que favorece(m) os N.N. Uma análise detalhada sugere que é a energia eletrostática - envolvida na energia de solvatação - que é responsável por esta diferença que ocorre entre os Estados Iniciais (E.I.) e os Estados de Transição (E.Tr.). O N.N. ao desenvolver um centro carregado está ganhando uma camada de solvatação, enquanto que o N.A. está sofrendo uma dessolvatação. Assim, a somatória dos valores envolvendo os vários estágios da reação (desde o Estado Inicial ao Estado Final), dá um resultado suficiente para superar as diferenças nas energias de ionização, devido a mudanças paralelas nas energias de solvatação, favorecendo os N.N.

Vale mencionar que as mudanças paralelas na entropia de solvatação diminuem este efeito. Mesmo assim as energias envolvidas são tais que explicam perfeitamente as reatividades relativas de nucleófilos neutros e aniônicos.

O segundo fator a ser considerado é a polarizabilidade, que, em geral, é maior para as espécies aniônicas. Este permite um balanceamento entre fatores favoráveis e desfavoráveis, durante uma reação. O nucleófilo aniônico sendo polarizável pode conseguir um substancial grau de formação de ligação, com menor perda proporcional da solvatação, e talvez também de energia de ionização. Este fator favorece, portanto, os N.A.

iii) Nucleófilos leves e pesados

Os nucleófilos, também podem ser classificados segundo a posição do átomo central, na Tabela Periódica. Nos nucleófilos leves, o átomo central pertence ao primeiro período da Tabela Periódica²⁶.

Em relação aos fatores acima discutidos, podemos citar os que de modo geral, favorecem os nucleófilos leves ou os pesados. A energia de ligação formada favorece nucleófilos

leves, a dessolvatação quando relacionada a nucleófilos aniônicos, favorece os nucleófilos pesados, a solvatação em relação aos nucleófilos neutros favorece os nucleófilos leves, a energia de ionização favorece os nucleófilos pesados, a polarizabilidade favorece os nucleófilos pesados.

Podemos dizer que, nas reações de nucleófilos aniônicos, no mecanismo S_N2 síncrono ao carbono saturado, a dessolvatação é maior em grau do que a formação de ligação e que a polarizabilidade tem grande importância.

Assim é bem coerente que em geral nucleófilos pesados tenham melhor desempenho nas reações S_N2 ao carbono saturado, do que nas reações S_N2 ao carbono aromático.

As reações aromáticas ocorrendo pelo mecanismo comum (AES_N2) passam através do estado de transição, etapa determinante de velocidade no qual há, consideravelmente, maior grau de formação da nova ligação. Assim, os fatores de dessolvatação de ânions e formação da nova ligação são mais enfatizados; o fator de energia de ligação formada tem maior peso no sentido absoluto e a polarizabilidade tem também considerável influência porém menor. Como resultado há uma mudança bastante significativa favorecendo mais os nucleófilos leves.

2.3. Mobilidade do grupo nucleofugitivo nas reações S_N2 Alif.

A mobilidade indica a facilidade com que um certo grupo nucleofugitivo é deslocado numa reação de substituição nucleofílica.

Quanto mais facilmente puder ser destorcida a ligação entre o grupo que é deslocado e o carbono, tanto mais facilmente será formado o estado de transição; de modo que, também aqui, a polarizabilidade fácil é uma vantagem. Assim, a facilidade de expulsão decresce ao longo da série $I > Br > Cl > F$; (esta ordem mas não as diferenças absolutas é independente do solvente) isto, evidentemente, exemplifica a bem conhecida diminuição de reatividade observada quando se passa do iodeto ao fluoreto de alquila. O fato do I ser capaz tanto de atacar como

de ser deslocado com tanta facilidade, faz com que seja frequentemente usado como catalisador em reações nucleofílicas.

A influência da mobilidade do grupo fugitivo na fase determinante da velocidade de reação é de grande importância. Vários fatores são favoráveis à mobilidade do grupo fugitivo nas reações S_N2 ao carbono alifático saturado:

- a) força da ligação C-LG^N
- b) polarizabilidade de ligação C-LG^N
- c) afinidade eletrônica do grupo fugitivo
- d) energia de solvatação

2.4. Influência do grupo substituinte

i) Sobre a velocidade de reação^{11b}

- a) Fatores que afetam a disponibilidade de elétrons em ligações e em átomos individuais.

Um aspecto importante das reações em solução surge do fato de que uma grande série de reações homólogas são conhecidas e proporcionam importantes informações como o efeito do substituinte sobre a velocidade de reação.

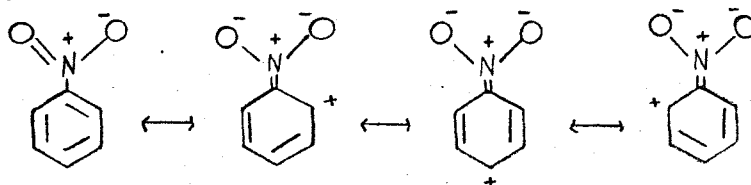
A influência dos substituintes nas velocidades de reações orgânicas tem sido interpretada em termos de efeito elétricos, e seu desenvolvimento foi permitido por um número considerável de cientistas como: J. Stieglitz, G.N. Lewis, H.J. Lucas, A. Lapworth, R. Robinson, e C.K. Ingold e L.P. Hammett.

Os efeitos mais importantes, provocados pela presença de substituintes são os seguintes:

Efeito Indutivo (I). Esta mudança eletrônica é transmitida de um átomo a outro ao longo de uma cadeia sem reorganização das ligações químicas na molécula: por exemplo, o efeito indutivo do grupo nitro na cadeia de carbono saturado, consiste na transferência de elétrons em sua direção. O efeito torna-se progressivamente menor a medida que a distância deste grupo

po aumenta. Este grupo tem efeito -I, porque retira elétrons do centro reativo da molécula.

Efeito Mesomérico (M): Quando certo tipo de estrutura eletrônica ocorre particularmente onde existem ligações múltiplas conjugadas, diz-se que as moléculas exibem estado de ressonância entre dois extremos estruturais:



Estas formas canônicas do estado real mostra que o nitrobenzeno tem uma deficiência eletrônica nas posições orto e para do núcleo benzênico. O grupo nitro exibe um efeito mesomérico (+M) além do efeito indutivo (-I). O efeito mesomérico difere do efeito indutivo, porque envolve mudança estrutural na ligação de valência. Ambos são permanentes.

Efeito Indutomérico. Somando-se ao efeito indutivo permanente considerado acima, um outro deslocamento eletrônico pode surgir durante a troca química, sendo induzido por uma troca dentro do meio elétrico produzida pela aproximação da segunda molécula. A extensão deste efeito induzido, depende sobretudo da força do campo polarizante da molécula que se aproxima.

Efeito Eletromérico (E): Este efeito tem o mesmo caráter do efeito mesomérico porém é induzido no meio só durante a reação na demanda do ataque da molécula.

- b) Efeitos Estéricos. Já discutimos os fatores que podem influenciar na disponibilidade relativa de elétrons nas ligações ou em certos átomos de uma molécula, e desta forma influir em sua reatividade. No entanto, a influência destes fatores pode ser modificada, ou até mesmo anulada, em consequência de fatores estéricos; assim, a deslocalização via orbital π somente poderá processar-se efetivamente quando os orbitais p ou π , sobre os átomos envolvidos

na deslocalização, podem tornar-se paralelos ou quase.

Um deslocamento estérico a esta geometria dificulta ou até anula a necessária interpretação das orbitas p e π .

Este tipo de impedimento, entretanto, não é muito comum, o efeito estérico mais comum é o impedimento estérico clássico, no qual, aparentemente, os grupos influem diretamente na reatividade em um determinado local do composto pelo seu volume puro e simplesmente e não pela promoção ou inibição da disponibilidade eletrônica^{13e}.

ii) Sobre a energia de ativação^{13f}

De conformidade com o que discutimos a respeito da influência dos fatores estruturais, tanto eletrônicos como estéricos, cabe aqui considerar os efeitos destes fatores sobre o estado de transição. Isto porque qualquer fator que sirva para estabilizar o estado de transição em relação ao estado inicial, isto é, diminuir o seu conteúdo energético, diminui a energia de ativação (E), oferecendo à reação um caminho mais fácil e menos exigente. Neste ponto tanto os fatores elétricos como estéricos tem capital importância.

2.5. Força iônica e seus efeitos

2.5.1. Força iônica²⁷

Muitas propriedades das soluções iônicas dependem das interações eletrostáticas entre as cargas dos íons. Para incluir tais efeitos da carga iônica, introduziu-se uma função da concentração iônica muito útil, denominada força iônica (I) e definida por

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (1)$$

A somatória é tomada para todos os diferentes íons da solução, multiplicando-se a molalidade (m) de cada um pelo quadrado de sua carga (z).

Em soluções diluídas, onde os coeficientes de atividade de eletrólitos, tem valores mais perto dos valores de soluções ideais as velocidades das reações iônicas e outras propriedades correlatas se tornam funções da força iônica.

Se usarmos a concentração molar c , em vez da molalidade m ,

$$c = \frac{m\rho_0}{1+mM},$$

onde ρ_0 é a densidade da solução e M , a massa molecular do soluto, esta relação se aproxima de $c = \rho_0 m$, onde ρ_0 é a densidade do solvente. Portanto

$$\mu = I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \approx \frac{1}{2\rho_0} \sum c_i z_i^2 \quad (2)$$

2.5.2. Efeito da força iônica

Nas reações que se processam entre íons semelhantes em um mesmo solvente, a força iônica tem um profundo efeito sobre a constante de velocidade (Laidler)¹¹. Este efeito é previsto pela equação Brønsted-Bjerrum-Debye-Hückel,

$$\log k = \log k_0 - 2A z_A z_B (\mu)^{0,5} \quad (3)$$

onde

k = constante de velocidade

k_0 = constante de velocidade na força iônica zero,

$z_A z_B$ = carga unitária dos íons reagentes,

μ = força iônica do meio

A = constante de Debye-Hückel

A expressão acima está de acordo com a equação de Brønsted. Um aumento na força iônica resulta num decréscimo da constante de velocidade para uma reação entre íons de cargas diferentes, enquanto que uma mudança similar, numa reação entre íons de cargas iguais, resultará num acréscimo da constante de velocidade. O efeito da força iônica tem sido encontrado também num mesmo solvente, variando as concentrações e consequentemente a distância entre os íons. Consequentemente, para o estudo da influência da ativação de vários grupos polares nas posições orto e para a um grupo a ser deslocado não é suficiente fazer comparações com uma mesma força iônica.

Estas comparações deverão ser feitas estritamente à força iônica zero.

Esta aproximação será necessária também, quando um fator solvente estiver envolvido na comparação de reações iônicas, desde que o efeito da força iônica seja muito grande num solvente de constante dielétrica mais baixa; isto porque a constante de Debye-Hückel (A) contém os termos: constante dielétrica e temperatura (Laidler)¹¹. Similarmente, procedimentos analíticos podem não permitir reações semelhantes num mesmo solvente por terem a mesma força iônica. Então a aproximação mais satisfatória é fazer todas as comparações envolvendo reações iônicas

2.5.3. Efeitos do solvente

A natureza do meio, na qual uma reação heterolítica se processa, tem profunda influência sobre a velocidade de reação. A troca de solvente acarreta mudanças na velocidade dos vários estados, tais como: estado inicial, estado de transição e estado final.

Os efeitos do solvente são mais notáveis em reações que envolvem espécies iônicas pois tais íons normalmente transportam consigo, um invólucro de moléculas de solvente que afeta muito sua estabilidade (e, portanto, a facilidade de sua formação) e que é fortemente influenciada pela composição e na-

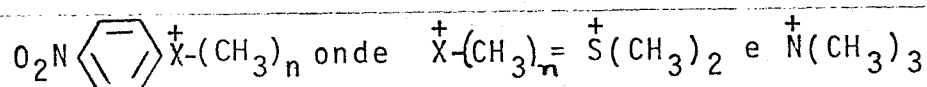
tureza do solvente empregado^{13b}.

Reações nas quais há formação de carga serão favorecidas por solventes polares e, inversamente, reações em que há destruição de carga serão favorecidas por solventes apolares.

3. Ataque competitivo ao carbono aromático e saturado na mesma molécula

Vamos discutir agora o problema de competição entre S_N Alifática e S_N Aromática na mesma molécula.

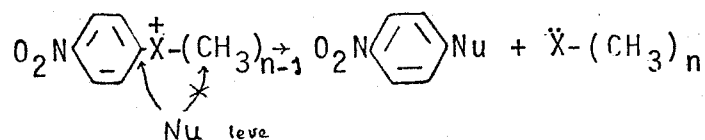
Considerando a série:



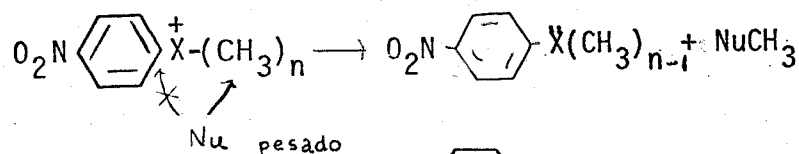
podemos dizer:

- (i) o grupo p-NO₂ é um forte grupo ativante para S_NAr , tendo um valor de $\sigma^- = 1,27$.
- (ii) os dois grupos $-X^+-CH_3)_{n-1}$ são bem móveis²⁸

Assim, os nucleófilos leves tem marcada preferência para a reação S_NAr , deslocando o grupo $-X^+-CH_3)_{n-1}$

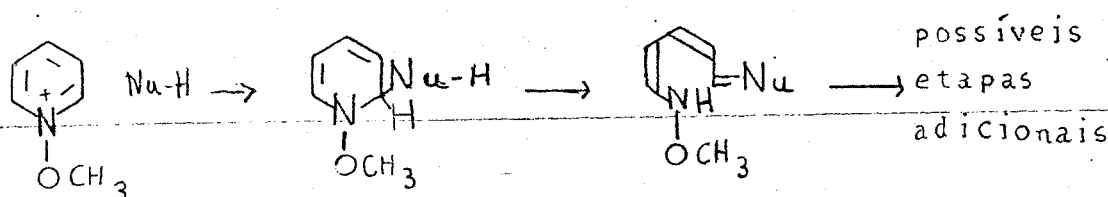


O grupo $O_2N-C_6H_4-X^+$ é também um grupo nucleofugitivo móvel quando ligado ao carbono saturado. Lembrando que nas reações S_N Alifático, os nucleófilos pesados tem melhor desempenho, é esperado que tais nucleófilos prefiram atacar o carbono saturado:



No caso do composto $\text{C}^+\text{N}-\text{OCH}_3$ a função anelar N^+-OCH_3 é bastante ativante. O seu valor de σ^- deve ser consideravelmente acima de 2,3 nas posições 2 e 4 do anel.*

Apesar de que nestas posições não exista um grupo nucleofugitivo é válida a possibilidade de adição nucleofílica na posição-2 seguida da fissão do anel²⁹



Contudo, as características da função anelar N^+-OCH_3 também levam à considerável mobilidade do grupo $\text{C}^+\text{N}-\text{O}-$ ligado ao carbono saturado. Assim, com nucleófilos pesados, podemos esperar a preferência para $\text{S}_{\text{N}}\text{Alifática}$ ao invés da fissão do anel.

(*) Considerando o efeito de N^+-OCH_3 maior do que o de N^+-CH_3 , cujo valor de σ^- em posição 2 é por volta de 2,38 (menor nas posições 3 e 4).

C Á L C U L O S

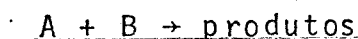
4. Cálculos

4.1. Cálculo das constantes de velocidade de reação de segunda ordem^{27b}

Define-se a constante de velocidade como sendo a velocidade de uma reação em condições específicas: Variação da concentração, dos reagentes ou produtos por unidade de tempo, em reações nas quais todas as espécies estão presentes em concentrações unitárias.

Podemos imaginar várias situações de reação de segunda ordem, levando em conta a concentração de cada reagente.

Trataremos aqui das reações de segunda ordem em que as concentrações iniciais dos reagentes são iguais.



A lei de velocidade na forma diferencial é:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \text{ sendo que } a = b \quad (4)$$

que integrada produz:

$$k \cdot t = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \quad (5)$$

onde k é a constante de velocidade de segunda ordem em unidades de $\text{litros.moles}^{-1}.\text{segundo}^{-1}$. Tanto para o nucleófilo como para o substrato o método analítico empregado foi a retirada de uma alíquota em proporção equimolar, seguida da titulação do nucleófilo que não foi consumido no decorrer da reação, com uma solução padrão de nitrato de prata. Assim $(a-x)$ foi obtido com o volume de nitrato de prata gasto. Pela equação (5) um gráfico $1/a-x$ versus tempo (s) dará uma linha reta para a reação de segunda ordem nas unidades usuais, onde a inclinação é k .

4.2. Cálculo dos parâmetros de Arrhenius²⁷

A equação de Arrhenius é:

$$k = B.e^{-\Delta E/RT} \text{ ou } \ln k = -\frac{\Delta E}{RT} + \text{cte} \quad (6)$$

onde:

ΔE = energia de ativação (kJ.mol^{-1})

B = fator de frequência ($\text{L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

k = constante de velocidade de segunda ordem ($\text{L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)

R = constante dos gases ($\text{J.k}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

O fator de frequência B está relacionado com $\Delta S^\ddagger$ de acordo com a teoria do estado de transição³⁰ pela expressão:

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = (\log B - \log k' \frac{T}{h}) R.2,303 \text{ (J.mol}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (7)$$

k' = constante de Boltzmann ($1,38044.10^{-23} \text{ J.k}^{-1}$)

h = constante de Planck ($6,6252.10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$)

Faremos uso ainda das seguintes expressões

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = \Delta E_{298,16}^\ddagger - RT \text{ (J.mol}^{-1}) \quad (8)$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = \Delta H_{298,16}^\ddagger - T\Delta S_{298,16}^\ddagger \text{ (J.mol}^{-1}) \quad (9)$$

4.3. Cálculo da força iônica

Na teoria de Debye-Hückel o efeito da concentração é relacionado com a força iônica ($\mu=I$) da solução que é a medida da concentração de ions. Expressão (1).

$$\mu = \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Por exemplo, a força iônica para a reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com iodeto de potássio, em metanol a 50°C, foi assim calculada:

$$\mu = \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{1}{2} (C_A z_A^2 + C_B z_B^2 + C_C z_C^2 + C_D z_D^2)$$

$$\mu = \frac{1}{0,7627} \cdot \frac{1}{2} (0,014 \cdot 1^2 + 0,014 \cdot 1^2 + 0,014 \cdot 1^2 + 0,014 \cdot 1^2)$$

$$\mu = \frac{1}{0,7627} \cdot \frac{1}{2} \quad , \quad 0,056$$

$$\mu = 0,03671$$

4.4. Cálculo das constantes de velocidade de reações iônicas com força iônica zero

Para calcular as constantes de velocidade a força iônica zero, partimos das constantes de velocidade nas forças iônicas experimentais usando a expressão conhecido como equação de Brønsted - Bjerrum-Debye-Hückel

$$\log K = \log K_0 + 2A z_A z_B \sqrt{\mu}$$

expressão válida para soluções diluídas ($< 0,01M$)¹¹ na qual:

k = constante de velocidade

k_0 = constante de velocidade para força iônica zero

$z_A z_B$ = cargas unitárias dos íons em reação

μ = força iônica do meio

A = constante de Debye-Hückel

onde A é dado por:

$$A = \frac{N^2 e^3 (\pi/500)^{0,5}}{2,303 (RDT)^{1,5}} \quad (10)$$

com N = número de Avogadro ($6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e = carga eletrostática ($4,80298 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$)

R = constante dos gases ($8,3143 \cdot 10^7 \text{ ergs mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$)

D = constante dielétrica

T = temperatura absoluta ($^{\circ}K$)

fazendo:

$$C = \frac{N^2 e^3 (\pi/500)^{0,5}}{2,3026 \cdot (R)^{1,5}}, \text{ isto é,} \quad (11)$$

$$A = \frac{C}{(DT)^{1,5}} \quad (12)$$

obtemos

$$\log k = \log k_0 + \frac{2 C z_A z_B (\mu)^{0,5}}{(DT)^{1,5}} \quad (13)$$

onde C é uma constante independente da temperatura, da constante dielétrica e da força iônica.

Embora o valor de C possa ser calculado pela expressão (11), estamos interessados em calcular um valor de C experimental que, possivelmente será diferente do valor obtido, pela expressão (12), devido as implicações mencionadas adiante.

O cálculo do valor de C experimental, utiliza o estudo das constantes de velocidade de reação a várias forças

iônicas a temperatura constante.

Então, pela expressão (13), fazendo-se um gráfico de $\log K$ versus $\mu^{0,5}$, o seu coeficiente angular (M) será:

$$M = \frac{2Cz_A z_B}{(DT)^{1,5}} \quad \text{ou} \quad C = \frac{(DT)^{1,5}}{2z_A z_B} \cdot M \quad (14)$$

De acordo com a equação de Brønsted, houve uma variação linear de $\log k$ versus $\sqrt{\mu}$ com um gráfico de inclinação igual a $(2Az_A z_B)$, isto é, dependendo somente do produto $z_A z_B$ das cargas dos íons reagentes. Esta inclinação apresenta discrepância em relação aos valores teóricos. Esta discrepância era esperada porque as medidas foram feitas em uma força iônica entre 0,028 a 0,005M.

A equação de Brønsted é estritamente aplicada, quando a lei de Debye-Hückel é válida, isto é, a soluções diluídas ($< 0,01M$)¹¹.

Outros fatores responsáveis por esta discrepância é que os íons envolvidos na reação não são de natureza esférica e a distância do centro da carga do ponto de ataque nucleofilo no substrato. Nestas reações houve a formação de moléculas neutras, o que causa um decréscimo da força iônica no decorrer da reação. Este decréscimo na força iônica poderia ser evitado com a presença de sais inertes na solução, agindo somente sobre a velocidade da reação. Esta influência pode ser explicada pela teoria do estado de transição.

Um gráfico típico de $\log k$ versus $\sqrt{\mu}$ é mostrado no gráfico 3, para a reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com iodeto de potássio em metanol a 50°C. A inclinação experimental é -5,064, enquanto que a inclinação predita pela equação de Brønsted é -4,231. Deste gráfico foi retirado o valor da constante C.

$$C = \frac{(DT)^{1,5}}{2z_A z_B} \cdot M$$

$$C = \frac{(28,04 \cdot 323,16)^{1,5}}{2(+1)(-1)} \cdot (-5,064)$$

$$C = 2,184 \cdot 10^6$$

A ordem para calcular a constante de velocidade com força iônica zero a outras temperaturas usou-se a expressão (13).

DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

5. Determinações cinéticas

Introdução

Com a finalidade de reduzir o volume desta, colocamos apenas um exemplo do tratamento usado para todas as reações. Dados completos para somente uma determinação cinética, bem como as tabelas com seus respectivos gráficos.

Cada determinação cinética consta de cinco tabelas assim discriminadas: (1) dados de uma medida cinética a uma temperatura, (2) sumário das constantes a todas as temperaturas estudadas, (3) dados para a determinação da constante C , (4) sumário das constantes e dos parâmetros de Arrhenius à força iônica zero e (5) os valores médios das constantes experimentais e extrapoladas.

Os parâmetros de Arrhenius²⁷, para cada reação em particular, foram obtidos através das constantes de velocidade de reação^{27b} (no mínimo seis constantes) e as respectivas temperaturas absolutas. A faixa de temperatura variou de mais ou menos 20 à 30 graus centígrados. Os valores dos parâmetros de Arrhenius foram determinados utilizando um programa de computador, elaborado por nosso grupo, onde todos os ajustes de regras obedeceram ao modelo estatístico de uma regressão linear simples. Os parâmetros foram estimados pelo método dos mínimos quadrados. O grau de dependência entre as variáveis foi obtido pelo coeficiente de correlação.

5.1. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com iodeto de potássio em metanol

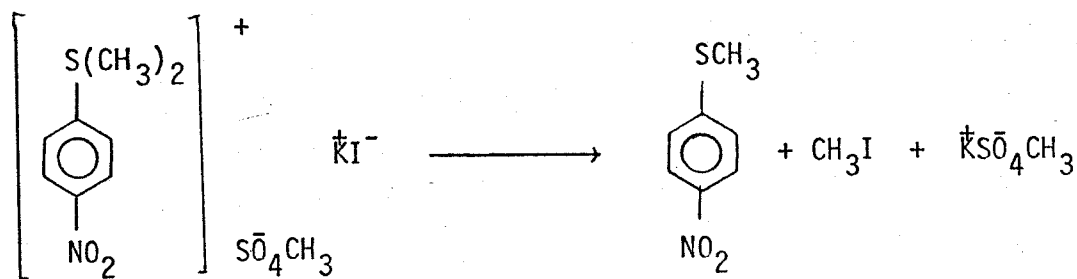


TABELA 1

Temperatura: 24,76°C

x = concentração de I⁻ não consumido = mol.ℓ⁻¹

Concentração da solução titulante (AgNO₃) = 2,279.10⁻²N

Volume de cada alíquota = 2,06 ml

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0140 mol⁻¹

Vol. AgNO ₃ ml	(a-x).10 ² mol.ℓ ⁻¹	(a-x) ⁻¹ ℓ.mol ⁻¹	tempo s
1,216	1,344	74,35	413
1,140	1,260	79,31	915
1,066	1,179	84,81	1570
0,976	1,079	92,63	2471
0,896	0,990	100,91	3729
0,680	0,752	132,96	7440
0,624	0,690	144,89	8730
0,438	0,484	206,42	15780
0,380	0,420	237,93	19990

Com os valores da tabela acima foi construído o gráfico 1 de onde foi obtido:

$$k = 8,330.10^{-3} \text{ ℓ.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

TABELA 2

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica $0,03648 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	T °C	$1/T \cdot 10^3$ K^{-1}	$10^2 k$ $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\ln k$	$\log k$	coef. de correlação
34,65	14,90	3,471	0,2620	-5,943	-2,581	0,9981
32,68	24,76	3,356	0,8270	-4,783	-2,082	0,9995
32,68	24,76	3,356	0,8330	-4,787	-2,079	0,9989
30,73	35,04	3,244	2,510	-3,688	-1,600	0,9989
30,73	35,04	3,244	2,430	-3,713	-1,614	0,9994
29,79	39,96	3,193	4,841	-3,027	-1,315	0,9989

D* = Extrapolados dos dados da literatura³¹

Com os valores de $\ln k$ versus $1/T(\text{K}^{-1})$ da tabela 2, traçamos o gráfico 2 e obtivemos uma variação linear.

TABELA 3

Variação da constante de velocidade e da força iônica à temperatura de 50°C .

coef. de correlação	μ mol.l^{-1}	$\sqrt{\mu}$ mol.l^{-1}	$\log k$
-0,9998	0,03648	0,191	-0,966
-0,9998	0,02592	0,161	-0,816
-0,9998	0,01562	0,125	-0,752

Com estes dados construímos o gráfico 3 de onde obtivemos:

$$M = (2Az_A z_B) = -5,0641$$

$$C = 2,184 \cdot 10^6$$

$$K_0 = 2,483 \cdot 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

TABELA 4

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	$1/t \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 \cdot k_o$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk _o
14,90	3,471	1,799	-4,018
24,76	3,356	6,109	-2,795
24,76	3,356	6,153	-2,788
35,04	3,244	20,18	-1,601
35,04	3,244	19,53	-1,633
39,96	3,193	40,83	-0,8957

Com os valores de lnk versus $1/T(K^{-1})$, da tabela 4, construímos o gráfico 4, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_o = 91,24 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_o = 14,78 \text{ B(l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9985$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 29,87 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 79,86 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 88,77 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_o l.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,2188 \cdot 10^{-2}$
50	1,095
100	103,7
150	3348

TABELA 5

Sumário dos valores das constantes, obtidos para as reações do íon p-nitrofenildimetilsulfônio com o íon iodeto em metanol.

t °C	$10^2 k$ $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ $\mu=0,03648 \text{ mol.l}^{-1}$ (valor médio)		$10^2 k_o$ $\mu=0$ (valor médio)	
14,90	0,2620	0,2620	1,799	1,799
24,76	0,8270	0,8300	6,109	6,131•
24,76	0,8330		6,153	
35,04	2,510	2,470	20,18	19,85
35,04	2,430		19,53	
39,96	4,841	4,841	40,83	40,83

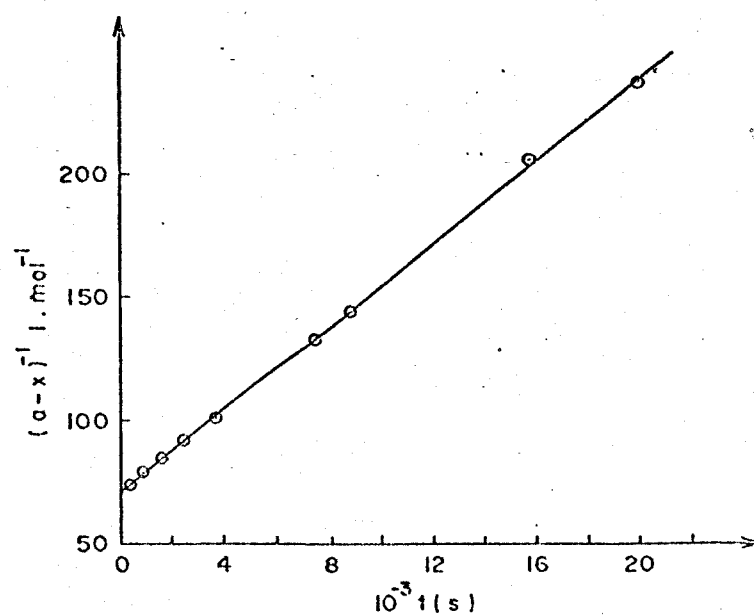


GRÁFICO 1: Concentração versus tempo. Para a reação do metil-sulfato de p-nitrofenildimetilsulfônico com iodeto de potássio em metanol a 24,76°C.

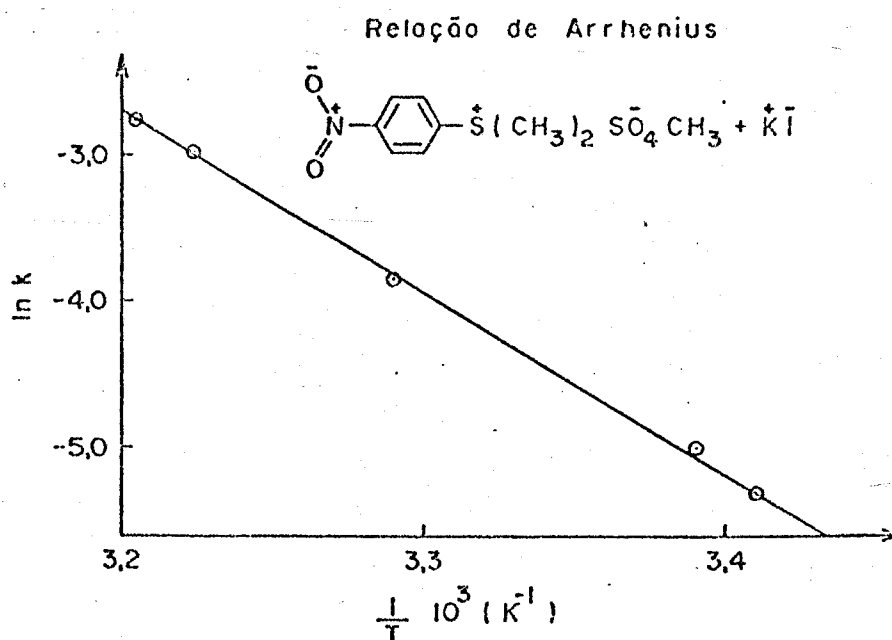


GRÁFICO 2

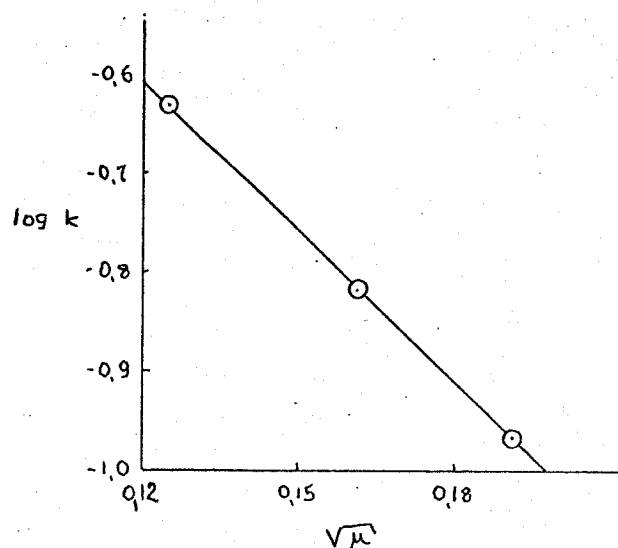


GRÁFICO 3: Relação de velocidade e força iônica.

($\log k$ versus μ)

Para a reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetil sulfônio com iodeto de potássio em metanol a 50°C.

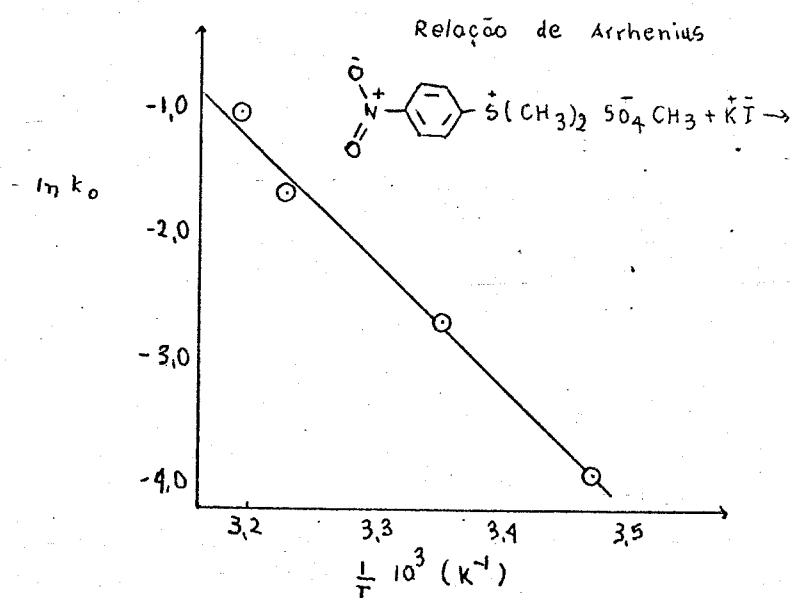


GRÁFICO 4

5.2. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com brometo de potássio em metanol.

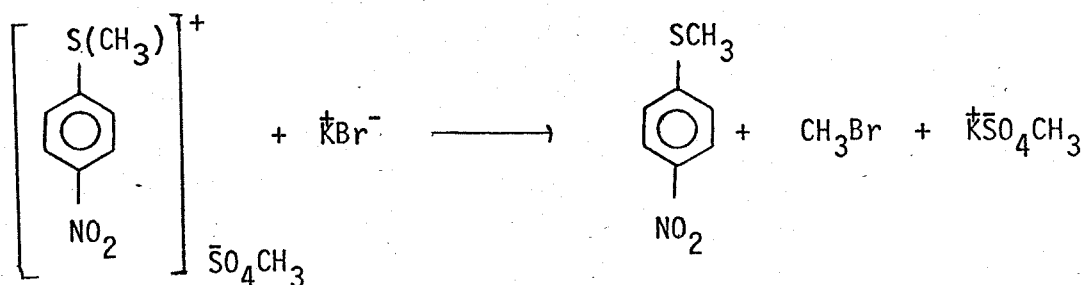


TABELA 6

Temperatura = 45,40°C

x = Concentração de Br⁻ não consumido = mol.ℓ⁻¹

Concentração da solução titulante (AgNO₃) = 1,951.10⁻²N

Volume de cada alíquota = 2,56ml

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0140 mol.ℓ⁻¹

Vol. AgNO ₃ ml	(a-x) · 10 ² mol.ℓ ⁻¹	(a-x) ⁻¹ ℓ.mol ⁻¹	tempo s
1,616	1,231	81,20	1500
1,476	1,124	88,91	3480
1,320	1,005	99,41	6000
1,128	0,859	116,34	9900
1,000	0,762	131,23	13500
0,884	0,673	148,45	17100
0,820	0,624	160,04	20400
0,746	0,568	175,91	24000
0,684	0,521	191,86	26700

$$k = 4,158 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 7

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas, a força iônica $0,03534 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 \cdot k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
28,80	45,40	3,139	0,4364	-5,434	-2,360	0,9987
27,27	54,70	3,050	1,298	-4,343	-1,886	0,9975
27,27	54,70	3,050	1,376	-4,285	-1,861	0,9929
27,08	55,84	3,039	1,493	-4,195	-1,825	0,9984
25,55	65,34	2,954	4,158	-3,180	-1,381	0,9997
25,55	65,34	2,954	3,952	-3,230	-1,403	0,9997

* Extrapolado para os dados da literatura ³¹

TABELA 8

Variação das constantes de velocidade e da força iônica a temperatura de $54,70^\circ\text{C}$

coef. de correlação	μ mol.l ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9884	0,03534	0,188	-1,94
0,9884	0,03534	0,188	-1,94
0,9995	0,02528	0,159	-1,87
0,9995	0,02528	0,159	-1,87
0,9994	0,01512	0,123	-1,77
0,9994	0,01512	0,123	-1,77

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os seguintes dados:

$$M(1/2A z_A z_B) = -2,637$$

$$C = 1,114 \cdot 10^6$$

$$k_0 = 1,949 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

TABELA 9

Sumário dos valores obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_0$ L.mol ⁻¹ s ⁻¹	$\ln k_0$
45,40	3,139	1,308	-4,337
54,70	3,050	4,062	-3,204
54,70	3,050	4,306	-3,145
55,80	3,039	4,700	-3,058
65,34	2,954	13,79	-1,981
65,34	2,954	13,11	-2,032

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_0 = 104,2 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_0 = 15,21 \text{ B(L.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9994$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 37,99 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 90,39 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 101,7 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_0 L.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,1941 \cdot 10^{-4}$
50	$0,2347 \cdot 10^{-1}$
100	4,238
150	224,1

TABELA 10

Sumário dos valores das constantes obtidos para as reações do íon p-nitrofenildimetilsulfônio com o íon brometo em metanol.

t °C	$10^2 k$ $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_0$	
	$\mu=0,03534 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
45,40	0,0436	0,0436	1,308	1,308
54,70	0,1298	0,1337	4,062	4,184
54,70	0,1376		4,306	
55,80	0,1493	0,1493	4,700	4,700
65,34	0,4158	0,4055	13,79	13,45
65,34	0,3952		13,11	

5.3. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com cloreto de potássio em metanol.

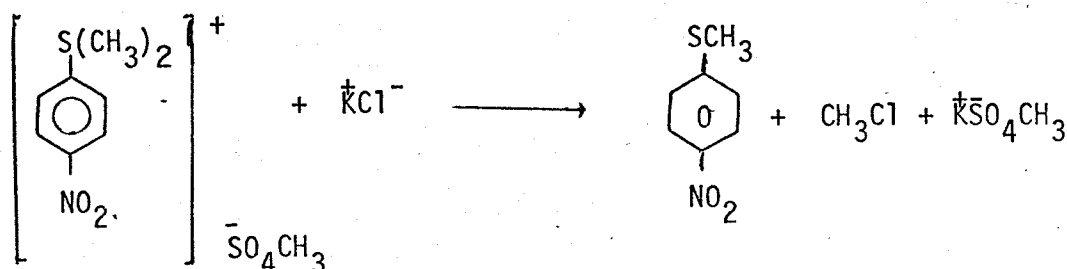


TABELA 11

Temperatura = 78,64°C

x = Concentração de Cl^- não consumido = mol.l^{-1}

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $2,405 \cdot 10^{-2} \text{N}$

Volume de cada alíquota = 2,05ml

a = Concentração inicial dos reagentes = $0,0140 \text{ mol.l}^{-1}$

Vol. AgNO_3 ml	$(a-x) \cdot 10^2$ mol.l^{-1}	$(a-x)^{-1}$ l.mol^{-1}	tempo s
0,896	1,0510	95,14	600
0,790	0,9266	107,91	1200
0,726	0,8516	117,42	1800
0,636	0,7460	134,04	2700
0,546	0,6404	156,14	3600
0,520	0,6099	163,94	4200
0,482	0,5653	176,87	4800
0,386	0,4527	220,85	7200

$$k = 1,932 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 12

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas, a força iônica $0,03534 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 \cdot k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
25,55	65,34	2,954	0,4324	-5,444	-2,364	0,9857
25,55	65,34	2,954	0,4338	-5,440	-2,364	0,9986
25,08	68,40	2,928	0,620	-5,083	-2,207	0,9991
23,59	78,64	2,843	1,932	-3,927	-1,705	0,9998
23,59	78,64	2,843	1,972	-3,946	-1,713	0,9986
22,04	89,80	2,755	5,294	-2,939	-1,276	0,9902

* Extrapolado para os dados da literatura ³¹

TABELA 13

Variação das constantes de velocidade e da força iônica a temperatura de $78,64^\circ\text{C}$

coef. de correlação	μ mol.l ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9983	0,03534	0,188	-1,709
0,9983	0,03534	0,188	-1,713
0,9945	0,02528	0,159	-1,704
0,9945	0,02528	0,159	-1,704
0,9507	0,01512	0,123	-1,694
0,9507	0,01512	0,123	-1,694

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os seguintes dados:

$$M(2Az_A z_B) = -0,2622$$

$$C = 1,237 \cdot 10^5$$

$$k_0 = 2,051 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

TABELA 14

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	1/T.10 ³ K ⁻¹	10 ² .k _o L.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk _o
65,34	2,954	0,4811	-5,337
65,34	2,954	0,4827	-5,334
68,40	2,928	0,6909	-4,975
78,64	2,843	2,164	-3,833
78,64	2,848	2,209	-3,813
89,80	2,755	5,969	-2,819

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_o = 106,7 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_o = 14,16 \text{ B(L.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9997$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 17,87 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 98,91 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 104,2 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k _o L.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	0,5674.10 ⁻⁶
50	0,8153.10 ⁻³
100	0,1670
150	9,722

TABELA 15

Sumário dos valores obtidos para as reações do íon p-nitrofenil dimetilsulfônio com o íon cloreto em metanol.

t °C	$10^2 k$ $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$10^2 k_o$	
	$\mu=0,03534 \text{ mol.l}^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
65,34	0,4324	0,4331	0,4811	0,4819
65,34	0,4338		0,4827	
68,40	0,6200	0,6200	0,6909	0,6909
78,62	1,932	1,952	2,164	2,186
78,62	1,972		2,209	
89,80	5,294	5,294	5,969	5,964

5.4. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com tiocianato de potássio em metanol

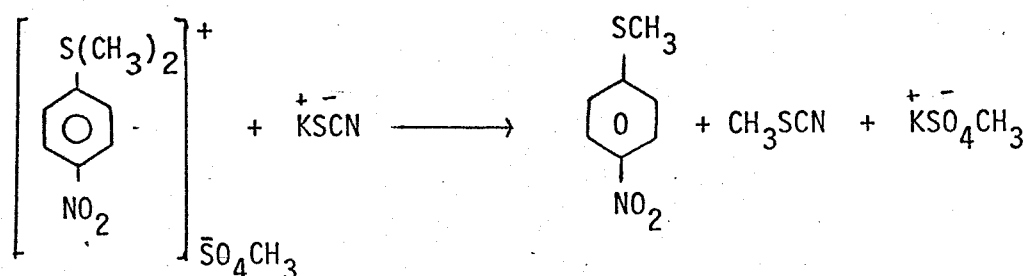


TABELA 16

Temperatura = 55,28°C

X = Concentração de SCN^- não consumido = mol.l^{-1}

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,951 \cdot 10^{-2} \text{N}$

Volume de cada alíquota = 2,57 ml

a = concentração inicial dos reagentes = $0,0140 \text{ mol.l}^{-1}$

Vol. AgNO_3 ml	$(a-x) \cdot 10^3$ mol.l^{-1}	$(a-x)^{-1}$ l.mol^{-1}	tempo s
1,244	9,44	105,91	0
0,920	6,98	143,20	900
0,860	6,52	153,20	1200
0,726	5,51	181,47	1800
0,616	4,67	213,88	2700
0,520	3,94	253,36	3600
0,452	3,43	291,48	4500
0,368	2,79	358,02	6000
0,336	2,55	392,11	6900

$$k = 4,178 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 17

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas, a força iônica $0,03648 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 \cdot k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
28,84	45,00	3,143	1,321	-4,327	-1,879	0,9993
28,83	45,60	3,137	1,555	-4,164	-1,808	0,9993
28,83	45,60	3,137	1,555	-4,164	-1,808	0,9993
26,16	55,28	3,044	4,178	-3,177	-1,379	0,9995
26,36	60,18	2,999	6,840	-2,682	-1,164	0,9993
25,56	65,36	2,954	11,79	-2,138	-0,9283	0,9993
25,56	65,36	2,954	11,74	-2,142	-0,9300	0,9991
25,32	66,86	2,941	13,01	-2,039	-0,8855	0,9985

* Extrapolados para os dados da literatura ³¹

TABELA 18

Variação das constantes de velocidade e da força iônica a temperatura de 45°C

coef. de correlação	μ mol.l ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9996	0,03648	0,191	-1,879
0,9997	0,03648	0,191	-1,879
0,9998	0,02592	0,161	-1,810
0,9997	0,02592	0,161	-1,810
0,9998	0,01562	0,125	-1,729
0,9998	0,01562	0,125	-1,729

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os seguintes dados:

$$M(2A z_A z_B) = -2,263$$

$$C = 9.987 \cdot 10^5$$

$$k = 1.914 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 19

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_0$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	$\ln k_0$
45,00	3,143	3,589	-3,327
45,60	3,137	4,215	-3,167
45,60	3,137	4,215	-3,167
55,28	3,044	12,57	-2,074
60,18	2,999	19,87	-1,616
65,36	2,954	35,12	-1,046
65,36	2,954	34,97	-1,051
66,86	2,941	39,07	-0,9398

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_0 = 96,76 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_0 = 14,46 \text{ B(l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9994$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 23,76 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 87,19 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 94,28 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_0 l.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,9268 \cdot 10^{-4}$
50	$0,6755 \cdot 10^{-1}$
100	8,416
150	335,3

TABELA 20

Sumário dos valores das constantes obtidos para as reações do íon p-nitrofenildimetilsulfônio com o íon tiocianato em metanol.

t °C	$10^2 k$ $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_0$	
	$\mu=0,03648 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
45,00	1,320	1,320	3,589	3,589
45,60	1,555	1,555	4,215	4,215
45,60	1,555		4,215	
55,28	4,178	4,178	12,57	12,57
60,18	6,840	6,840	19,87	19,87
65,36	11,79	11,76	35,12	35,04
65,36	11,74		34,97	
66,86	13,01	13,01	39,07	39,07

5.5. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com tiocianato de potássio em metanol*

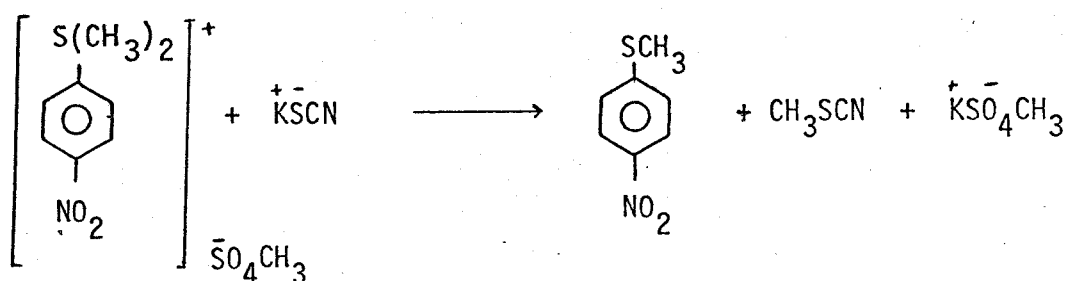


TABELA 21

Temperatura = 40,0°C

X = Concentração de SCN⁻ não consumido = mol.l⁻¹

Concentração da solução titulante (AgNO₃) = 2,445.10⁻²N

Volume de cada alíquota = 2,05 ml

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0100 mol.l⁻¹

Vol. AgNO ₃ ml	(a-x).10 ³ mol.l ⁻¹	(a-x) ⁻¹ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	tempo s
0,762	9,088	110,0	0
0,720	8,587	116,5	900
0,660	7,872	127,0	1800
0,582	6,941	144,1	3600
0,522	6,226	160,6	5400
0,474	5,653	176,9	7200
0,390	4,651	215,0	10800
0,342	4,079	245,2	14400
0,300	3,578	279,5	18000

$$k = 9,481.10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

* Esta reação é diferente da seção 5.4. por termos feito em concentrações diferentes.

TABELA 22

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas, à força iônica $0,02592 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ K^{-1}	$10^2 \cdot k$ $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\ln k$	$\log k$	coef. de correlação
31,69	30	3,299	0,3009	-5,806	-2,521	0,9993
31,69	30	3,299	0,3007	-5,807	-2,521	0,9992
29,81	40	3,193	0,9481	-4,658	-2,023	0,9997
29,81	40	3,193	0,9481	-4,658	-2,023	0,9997
28,04	50	3,094	2,981	-3,513	-1,525	0,9994
28,04	50	3,094	2,981	-3,513	-1,525	0,9994

*Extrapolado para os dados da literatura³¹

TABELA 23

Sumário dos valores obtidos para as reações do íon p-nitrofenil dimetilsulfônio com íon tiocianato em metanol à 50°C.

coef. de correlação	μ mol.l^{-1}	$\sqrt{\mu}$ mol.l^{-1}	$\log k$
0,9994	0,02592	0,161	-1,525
0,9994	0,02592	0,161	-1,525
0,9996	0,01299	0,114	-1,419
0,9996	0,01299	0,114	-1,419
0,9985	0,0064	0,080	-1,345
0,9985	0,0064	0,080	-1,345

$$M(2A z_A z_B) = -2,2$$

$$C = 9,488 \cdot 10^5$$

$$K_0 = 4,786 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

TABELA 24

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_o$ ℓ.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk _o
30	3,299	0,6351	-5,059
30	3,299	0,6347	-5,060
40	3,193	2,068	-3,879
40	3,193	2,068	-3,879
50	3,094	6,738	-2,697
50	3,094	6,738	-2,697

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$\begin{aligned}
 E_o &= 96,17 \text{ K.J.mol}^{-1} \\
 \log B_o &= 14,36 \text{ B(ℓ.mol}^{-1}\text{s}^{-1}) \\
 \text{coef. correlação} &= -0,9998 \\
 \Delta S_{298,16}^\ddagger &= 21,82 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 \Delta G_{298,16}^\ddagger &= 87,18 \text{ K.J.mol}^{-1} \\
 \Delta H_{298,16}^\ddagger &= 93,69 \text{ K.J.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_o ℓ.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,9498 \cdot 10^{-4}$
50	$0,6651 \cdot 10^{-1}$
100	8,048
150	313,5

TABELA 25

Sumário dos valores das constantes obtidas para as reações do íon p-nitrofenildimetilsulfônio com íon tiocianato em metanol.

t °C	$10^2 k$ $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$10^2 k_o$	
	$\mu=0,02592 \text{ mol.l}^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
30	0,3009	0,3008	0,6351	0,6349
30	0,3007		0,6347	
40	0,9481	0,9481	2,068	2,068
40	0,9481		2,068	
50	2,981	2,981	6,738	6,738
50	2,981		6,738	

5.6. Reação do metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com tiocianato de potássio em N:N-dimetilformamida.

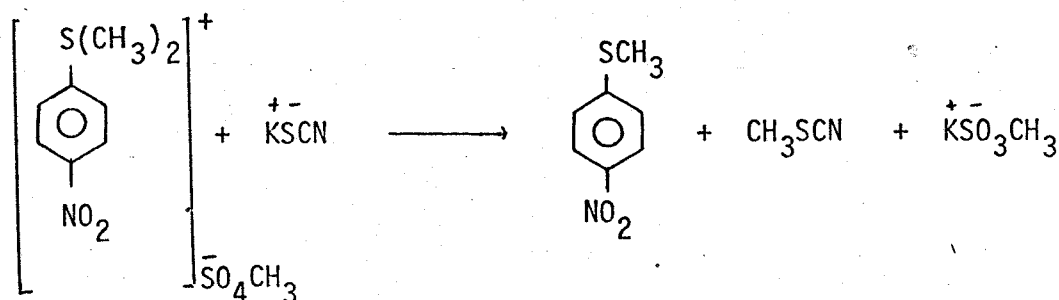


TABELA 26

Temperatura = 40°C

X = Concentração de SCN^- não consumido = mol.l^{-1}

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $2,445 \cdot 10^{-2} \text{N}$

Volume de cada alíquota = 2,05 ml

a = Concentração inicial dos reagentes = $0,0100 \text{ mol.l}^{-1}$

Vol. AgNO_3 ml	$(a-x) \cdot 10^3$ mol.l^{-1}	$(a-x)^{-1}$ l.mol^{-1}	tempo s
0,762	9,088	110,0	0
0,720	8,587	116,5	900
0,660	7,872	127,0	1800
0,582	6,941	144,1	3600
0,522	6,226	160,6	5400
0,474	5,653	176,9	7200
0,390	4,651	215,0	10800
0,342	4,079	245,2	14400
0,300	3,578	279,5	18000

$$k = 9,481 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 27

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica $0,02102 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	$10^2 \cdot k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
37,65	20	3,411	0,4215	-5,469	-2,375	0,9998
37,65	20	3,411	0,4227	-5,466	-2,373	0,9997
35,87	30	3,299	1,437	-4,251	-1,846	0,9996
35,87	30	3,299	1,425	-4,243	-1,842	0,9995
34,21	40	3,193	4,959	-3,004	-1,304	0,9994
34,21	40	3,193	4,970	-3,002	-1,303	0,9996

* Extrapolado para os dados da literatura³²

TABELA 28

Variação das constantes de velocidade e da força iônica à temperatura de 40°C.

Coef. de correlação	μ mol ⁻¹ s ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9994	0,02102	0,145	-1,304
0,9996	0,02102	0,145	-1,303
0,9987	0,01040	0,102	-1,183
0,9987	0,01040	0,102	-1,183
0,9997	0,00518	0,072	-1,121
0,9997	0,00518	0,072	-1,111

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os seguintes dados:

$$M(2Az_A z_B) = -2,268$$

$$C = 1,539 \cdot 10^6$$

$$k_0 = 8,241 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 29

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_o$ ℓ.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk _o
20	3,411	0,7878	-4,844
20	3,411	0,7900	-4,841
30	3,299	2,724	-3,603
30	3,299	2,701	-3,611
40	3,193	9,537	-2,350
40	3,193	9,558	-2,348

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_o = 95,12 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_o = 14,88 \text{ B(ℓ.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Coef. correlação} = -0,9997$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 30,82 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,42 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 92,64 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_o ℓ.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,4454 \cdot 10^{-3}$
50	0,2904
100	33,34
150	1248

TABELA 30

Sumário dos valores das constantes obtidas para as reações do íon p-nitrofenildimetilsulfônio com o íon tiocianato em N:N-di metilformamida.

t °C	$10^2 k$ $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_o$	
	$\mu=0,02102 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
20	0,4215	0,4221	0,7878	0,7889
20	0,4227		0,7900	
30	1,437	1,431	2,724	2,712
30	1,425		2,701	
40	4,959	4,964	9,537	9,547
40	4,970		9,558	

5.7. Reação do metilsulfato de p-nitrofeniltrimetilamônio com tiocianato de potássio em N:N-dimetilformamida.

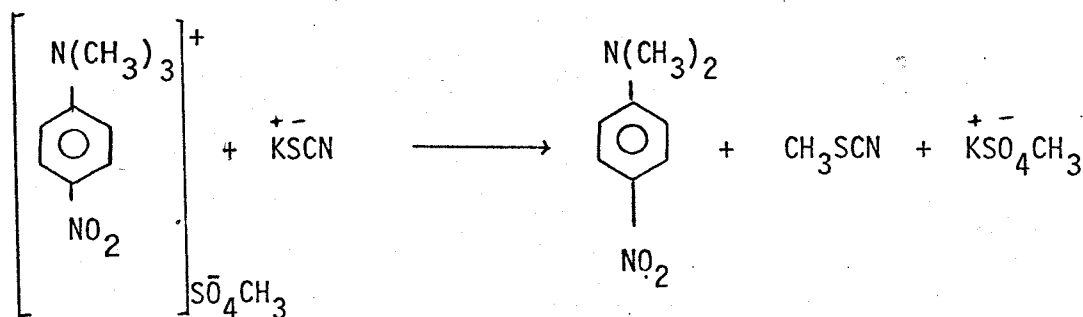


TABELA 31

Temperatura = 100°C

X = Concentração de SCN^- não consumido = mol.l^{-1}

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $2,445 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

Volume de cada alíquota = 2,18 ml

a = Concentração inicial dos reagentes = $0,0100 \text{ mol.l}^{-1}$

Vol. AgNO_3 ml	$(a-x) \cdot 10^3$ mol.l^{-1}	$(a-x)^{-1}$ l.mol^{-1}	tempo s
0,700	7,851	127,4	900
0,612	6,864	145,7	1800
0,572	6,460	154,8	2700
0,498	5,585	179,0	4200
0,440	4,935	202,6	5700
0,388	4,352	229,8	7500
0,340	3,813	262,2	9300
0,320	3,589	278,6	10500

$$k = 1,570 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 32

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica $0,02102 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T.10^3$ K ⁻¹	$10^2 k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
26,22	90,80	2,748	0,5738	-5,161	-2,241	0,9990
26,22	90,80	2,748	0,5828	-5,145	-2,234	0,9987
25,98	100,00	2,680	1,556	-4,163	-1,807	0,9993
25,98	100,00	2,680	1,570	-4,154	-1,804	0,9994
24,67	111,20	2,602	5,502	-2,900	-1,259	0,9996
24,67	111,20	2,602	5,502	-2,900	-1,259	0,9996

*Extrapolado para os dados da literatura ³²

TABELA 33

Variação das constantes de velocidade e da força iônica à temperatura de $90,80^\circ\text{C}$

coef. de correlação	μ mol.l ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9990	0,02102	0,145	-2,241
0,9987	0,02102	0,145	-2,234
0,9999	0,01040	0,102	-2,125
0,9999	0,01040	0,102	-2,125
0,9996	0,00518	0,072	-2,050
0,9995	0,00518	0,072	-2,053

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os dados:

$$M(2Az_A z_B) = -2,475$$

$$C = 1,164.10^6$$

$$k_0 = 1,0.10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

TABELA 34

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero

t °C	$1/t \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_0$ L.mol ⁻¹ s ⁻¹	$\ln k_0$
90,80	2,748	1,321	-4,327
90,80	2,748	1,341	-4,311
100,00	2,680	3,512	-3,349
100,00	2,680	3,544	-3,340
111,20	2,602	12,77	-2,058
111,20	2,602	12,77	-2,058

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_0 = 129,1 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_0 = 16,64 \text{ B(L.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9992$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 65,35 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 107,1 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 126,6 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_0 L.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,8984 \cdot 10^{-8}$
50	$0,5932 \cdot 10^{-4}$
100	$0,3710 \cdot 10^{-1}$
150	5,066

TABELA 35

Sumário dos valores das constantes obtidos para as reações do íon p-nitrofeniltrimetilamônio com o íon tiocianato em N:N-dimetilformamida.

t °C	$10^2 k$ $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_o$	
	$\mu=0,02102 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
90,80	0,5738	0,5783	1,321	1,331
90,80	0,5828		1,341	
100,00	1,556	1,563	3,512	3,528
100,00	1,570		3,544	
111,20	5,502	5,502	12,77	12,77
111,20	5,502		12,77	

- 5.8. Reação do tetrafluorato de 1-metil-1(p-nitrofenil) - piperidínio com tiocianato de potássio em N:N-dimetilformamida.

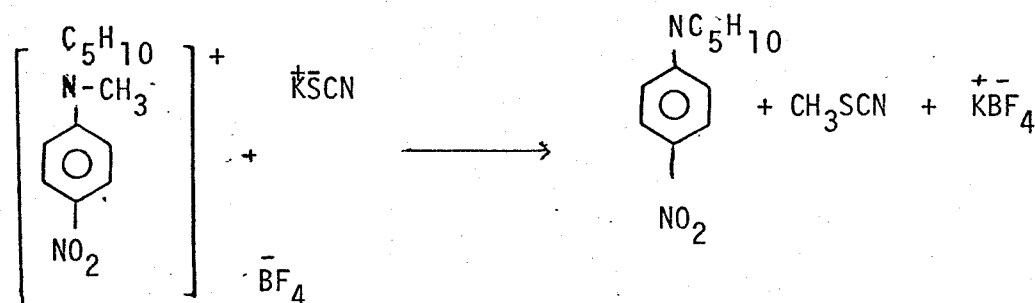


TABELA 36

Temperatura = 105,2°C

X = Concentração de SCN^- não consumido = mol.l^{-1}

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $2,445 \cdot 10^{-2} \text{N}$

Volume de cada alíquota = 2,18 ml

a = concentração inicial dos reagentes = $0,0100 \text{ mol.l}^{-1}$

Vol. AgNO_3 ml	$(a-x) \cdot 10^3$ mol.l^{-1}	$(a-x)^{-1}$ l.mol^{-1}	tempo s
0,734	8,232	121,5	0
0,700	7,851	127,4	600
0,642	7,200	138,9	1500
0,580	6,505	153,7	2820
0,512	5,742	174,1	4500
0,440	4,935	202,6	6900
0,386	4,329	231,0	9300
0,342	3,826	260,7	12000
$k = 1,172 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$			

TABELA 37

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas a força iônica $0,02102 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/t \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
26,22	90,80	2,748	0,2577	-5,961	-2,588	0,9998
26,22	90,80	2,748	0,2577	-5,961	-2,588	0,9980
23,13	105,20	2,643	1,172	-4,446	-1,931	0,9999
23,13	105,20	2,643	1,168	-4,450	-1,932	0,9998
24,18	115,80	2,571	3,075	-3,482	-1,512	0,9983
24,18	115,80	2,571	3,146	-3,459	-1,502	0,9980

*Extrapolado para os dados da literatura ³²

TABELA 38

Variação das constantes de velocidade e da força iônica à temperatura de $105,2^\circ\text{C}$

coef. de correlação	μ mol.l ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9999	0,02102	0,145	-1,931
0,9998	0,02102	0,145	-1,932
0,9998	0,01040	0,102	-1,803
0,9998	0,01040	0,102	-1,803
0,9985	0,00518	0,072	-1,690
0,9990	0,00518	0,072	-1,687

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os dados:

$$M(2Az_A z_B) = -3,341$$

$$C = 1,367 \cdot 10^6$$

$$k_0 = 2,060 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 39

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero.

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_0$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	$\ln k_0$
90,80	2,748	0,6860	-4,982
90,80	2,748	0,6860	-4,982
105,20	2,643	3,574	-3,332
105,20	2,643	3,561	-3,335
115,80	2,571	8,364	-2,481
115,80	2,571	8,557	-2,458

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_0 = 119,2 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_0 = 14,96 \text{ B(l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. correlação} = -0,9973$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 33,22 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 106,8 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 116,7 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_0 l.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,1474 \cdot 10^{-7}$
50	$0,4957 \cdot 10^{-4}$
100	$0,1892 \cdot 10^{-1}$
150	1,772

TABELA 40

Sumário dos valores das constantes obtidos para as reações do íon 1-metil-1-fenil (p-nitrofenil)-piperidínio com o íon tiossulfato em N:N-dimetilformamida.

t °C	$10^2 k$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_0$	
	$\mu=0,02102 \text{ mol}^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
90,80	0,2577	0,2577	0,6860	0,686
90,80	0,2577		0,6860	
105,20	1,168	1,17	3,574	3,567
105,20	1,172		3,561	
115,20	3,075	3,110	8,364	8,460
115,80	3,146		8,557	

5.9. . Reação do Cloreto de p-nitrofeniltrimetilamônio em N:N-dimetilformamida

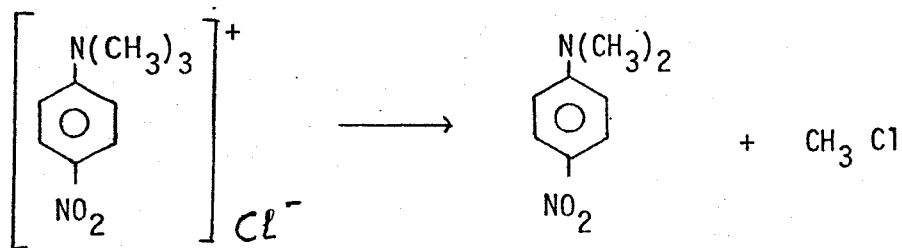


TABELA 41

Temperatura = 65°C

X = Concentração de Cl^- não consumido = $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $2,445 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

Volume de cada alíquota = 2,18 ml

a = concentração inicial dos reagentes = $0,0100 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

Vol. AgNO_3	$(a-x) \cdot 10^3$	$(a-x)^{-1}$	tempo
ml	$\text{mol} \cdot \ell^{-1}$	$\ell \cdot \text{mol}^{-1}$	s
0,720	8,075	123,8	0
0,640	7,178	139,3	960
0,590	6,617	151,1	1800
0,540	6,056	165,1	2700
0,480	5,383	185,8	3900
0,428	4,800	208,3	5400
0,372	4,172	239,7	7200

$$k = 1,601 \cdot 10^{-2} \ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

TABELA 42

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica 0,01040 mol. $^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ K $^{-1}$	$10^2 k$ $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	lnk	logk	coef. de correlação
32,77	49,50	3,099	0,2204	-6,117	-2,657	0,9996
32,77	49,50	3,099	0,2200	-6,119	-2,658	0,9996
30,49	65,00	2,957	1,601	-4,135	-1,796	0,9997
30,49	65,00	2,957	1,601	-4,135	-1,796	0,9997
29,12	76,80	2,857	7,893	-2,539	-1,103	0,9995
29,12	76,80	2,857	8,171	-2,505	-1,089	0,9992

* Extrapolada para os dados de literatura ³²

TABELA 43

Variação das constantes de velocidade e da força iônica à temperatura de 65°C

Coef. de correlação	μ mol. ℓ^{-1}	$\sqrt{\mu}$ mol. ℓ^{-1}	logk
0,9997	0,01040	0,102	-1,795
0,9997	0,01040	0,102	-1,795
0,9992	0,00518	0,072	-1,625
0,9992	0,00518	0,072	-1,627
0,9991	0,00260	0,051	-1,502
0,9991	0,00260	0,051	-1,506

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os dados:

$$M(2Az_A z_B) = -5,694$$

$$C = 2,981 \cdot 10^6$$

$$K_0 = 3,280 \cdot 10^{-2} \ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_o$ L.mol ⁻¹ s ⁻¹	$\ln k_o$
49,50	3,099	0,7988	-4,830
49,50	3,099	0,7973	-4,832
65,00	2,957	6,097	-2,797
65,00	2,957	6,097	-2,797
76,80	2,857	30,78	-1,178
76,80	2,857	31,86	-1,144

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_o = 125,7 \pm 1,9\% \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_o = 18,238 \pm 1,8\% \text{ B(L.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. correlação} = -0,9998$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 95,94 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 94,63 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 123,2 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_o L.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,1584 \cdot 10^{-5}$
50	$0,8299 \cdot 10^{-2}$
100	4,382
150	525,9

TABELA 45

Sumário dos valores das constantes obtidos para as reações do cloreto de p-nitrofeniltrimetilamônio em N:N-dimetilformamida

t °C	$10^2 k$ $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_o$	
	$\mu=0,01040 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
49,50	0,2204	0,2202	0,7988	0,7980
49,50	0,2200		0,7973	
65,00	1,601	1,601	6,097	6,097
65,00	1,601		6,097	
76,80	7,893	8,032	30,78	31,32
76,80	8,171		31,86	

5.10. Reação do perclorato de 1-metoxipiridínio com tiocianato de potássio em N:N-dimetilformamida

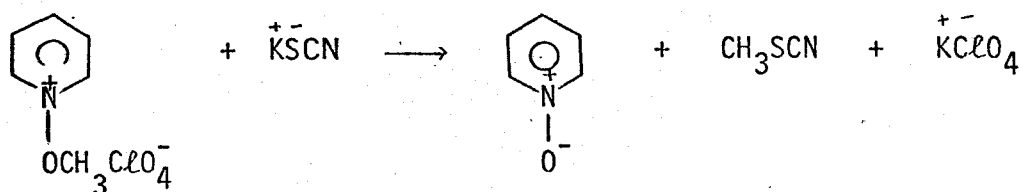


TABELA 46

Temperatura = 70,0°C

X = Concentração de SCN^- não consumido = mol.l^{-1}

Concentração da solução titulante (AgNO_3) = $2,445 \cdot 10^{-2} \text{N}$

Volume de cada alíquota = 2,18 ml

a = concentração inicial dos reagentes = $0,0100 \text{ mol.l}^{-1}$

Vol. AgNO_3 ml	$(a-x) \cdot 10^3$ mol.l^{-1}	$(a-x)^{-1}$ l.mol^{-1}	tempo s
0,722	8,098	123,5	0
0,690	7,739	129,2	300
0,644	7,223	138,4	900
0,540	6,056	165,1	1800
0,460	5,159	193,8	3300
0,360	4,038	247,7	5400
0,312	3,499	285,8	7200

$$k = 2,288 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica $0.02102 \text{ mol.l}^{-1}$

D*	t °C	$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	$10^2 k$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk	logk	coef. de correlação
29,82	70	2,914	2,288	-3,777	-1,640	0,9991
29,82	70	2,914	2,263	-3,788	-1,645	0,9986
29,13	79	2,840	5,897	-2,831	-1,229	0,9988
29,13	79	2,840	5,897	-2,831	-1,229	0,9988
27,21	90	2,754	16,26	-1,816	-0,788	0,9988
27,21	90	2,754	16,08	-1,828	-0,793	0,9988

* Extrapolada para os dados da literatura ³²

TABELA 48

Variação das constantes de velocidade e da força iônica à temperatura de 70°C

coef. de correlação	μ mol.l ⁻¹	$\sqrt{\mu}$ mol.l ⁻¹	logk
0,9990	0,02102	0,145	-2,241
0,9987	0,02102	0,145	-2,234
0,9999	0,01040	0,102	-2,125
0,9999	0,01040	0,102	-2,125
0,9996	0,00518	0,072	-2,050
0,9995	0,00518	0,072	-2,053

Com os valores de logk versus $\sqrt{\mu}$ obtivemos os dados:

$$M(\frac{1}{2}A z_A z_B) = -1,32$$

$$C = 9,912 \cdot 10^5$$

$$K_0 = 2,630 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELA 49

Sumário dos resultados obtidos para todas as temperaturas estudadas à força iônica zero

t °C	$1/T \cdot 10^3$ K ⁻¹	$10^2 k_o$ ℓ.mol ⁻¹ s ⁻¹	lnk _o
70	2,914	4,336	-3,138
70	2,914	4,288	-3,149
79	2,840	11,15	-2,194
79	2,840	11,15	-2,194
90	2,754	31,89	-1,143
90	2,754	31,54	-1,154

Valores para as grandezas de Arrhenius, foram:

$$E_o = 103,3 \pm 0,7\% \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\log B_o = 14,365 \pm 0,2\% \text{ B(ℓ.mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$$

Coef. correlação = -0,9999

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 21,78 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 94,35 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 100,8 \text{ K.J.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas

t °C	k_o ℓ.mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$0,4058 \cdot 10^{-5}$
50	$0,4625 \cdot 10^{-2}$
100	0,7993
150	40,88

TABELA 50

Sumário dos valores das constâncies obtidos para as reações do ion 1-metoxi-piridinio com o ion tiocianato em N:N-dimetilformamida

t °C	$10^2 k$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		$10^2 k_o$	
	$\mu=0,02102 \text{ mol}^{-1}$	(valor médio)	$\mu=0$	(valor médio)
70,00	2,288	2,275	4,336	4,312 .
70,00	2,263		4,288	
79,00	5,897	5,897	11,15	11,15
79,00	5,897		11,15	
90,00	16,26	16,17	31,84	31,71
90,00	16,08		31,54	

DISCUSSÃO

6. Discussão

6.1. Medidas da força nucleofílica dos haletos e pseudo-haleta (I^- , Br^- , Cl^- e SCN^-) com o metilsulfato de p-nitrofenil-dimetilsulfônio.

As tabelas 51, 52 e 54 contêm valores experimentais e extrapolados para comparar a força nucleofílica dos haletos (Cl^- , Br^- e I^-) e pseudo-haleta (SCN^-) nas reações ao carbono saturado (grupo metila) ligado ao grupo catiônico no papel de grupo nucleofugitivo.

Vale salientar que com exceção do trabalho pioneiro de Miller e Bolto²⁸ e alguns dados para SCN^- e I^- em água contido no artigo de Coward e Sweet³³ não existem dados cinéticos referentes a este assunto.

Os nossos dados (tabela 51 e 52) mostram claramente que com o substrato $[p-O_2NC_6H_4S(CH_3)_2]^+ SO_4CH_3^-$ a ordem da força nucleofílica em metanol é $I^- > SCN^- > Br^- > Cl^-$.

A 50°C por exemplo, as razões das constantes de velocidade calculadas são: I^- , 1343; SCN^- , 82,55; Br^- , 28,78 e Cl^- , 1 (tabela 52).

TABELA 52

Razões das constantes de velocidade (k) calculadas para o estudo da força nucleofílica dos Haletos (I^- , Br^- e Cl^-) e do Pseudo-haleta (SCN^-) com o composto $[p-O_2NC_6H_4S(CH_3)_2]^+ SO_4CH_3^-$ em metanol a força iônica zero.

Nucleófilo	0°C	50°C	100°C	150°C
KI	3856,18	1343,06	620,95	344,37
KBr	34,20	28,78	25,37	23,05
KCl	1	1	1	1
KSCN	163,34	82,85	50,39	34,48

TABELA 51

Constantes de velocidade (k) para estudo da força nucleofílica das reações dos haletos (I^- , Br^- e Cl^-) e do pseudo-haleta (SCN^-) com o composto $p-O_2NC_6H_4S(CH_3)_2^+ SO_4CH_3^-$ em metanol.

Nucle- ófilo	Força Iônica	$10^3 \text{ k l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
		Experimental temperaturas nos parênteses				Calculadas $\bar{a}$			
						00	500	1000	1500
KI	0,03648	2,620	8,300	24,70	48,41	0,4142	108,0	6337	142100
	0,0	17,99 (14,900C)	61,31 (24,760C)	198,5 (35,040C)	408,3 (39,960C)	2,188	1095	103700	3348000
KBr	0,03534	4,364	13,37	14,93	40,55	$0,8707 \cdot 10^{-2}$	7,670	109,8	48620
	0,0	13,08 (45,400C)	41,84 (54,700C)	47,00 (55,840C)	134,5 (65,340C)	1,941	23,47	423,8	224100
KCl	0,03534	4,331	6,200	19,52	52,94	$0,5328 \cdot 10^{-3}$	0,7395	147,6	8432
	0,0	4,819 (65,340C)	6,909 (68,400C)	21,86 (78,640C)	59,69 (89,800C)	$0,5674 \cdot 10^{-3}$	0,8153	167,0	9722
$KSCN$	0,03648	13,21	15,55	117,6	130,1	$0,5385 \cdot 10^{-1}$	25,24	227,7	70770
	0,0	35,89 (45,000C)	42,15 (45,600C)	350,4 (65,360C)	390,7 (66,860C)	$0,9268 \cdot 10^{-1}$	67,55	841,6	335300

Primeiramente, vale compararmos o log dos valores de k que levaram a estas razões com os valores de " n " que são os valores da força nucleofílica de Swain e Scott³⁴. Estes valores foram os primeiros a serem relacionados à força nucleofílica de uma série de reagentes ao carbono saturado. Um gráfico dos valores de $\log k$ (50°C) contra os valores de " n " (que são baseados nas reações de CH_3Br) dos quatro nucleófilos dá uma linha reta de inclinação 1,612 se for excluído o íon tiocianato (gráfico 5).

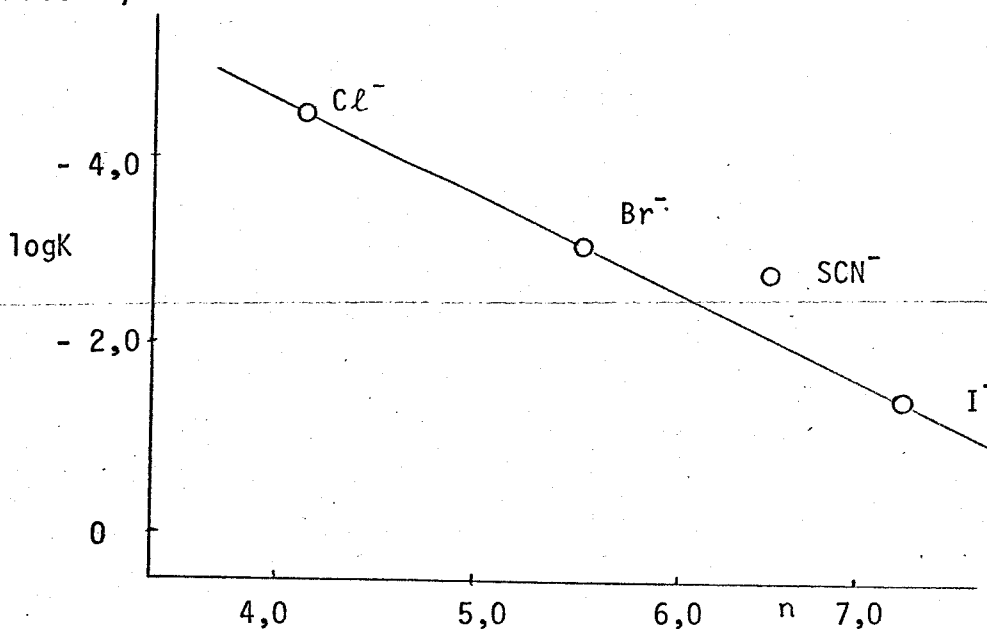


GRÁFICO 5: Relação de $\log k$ versus " n " de Swain e Scott³⁴

A inclinação de 1,612 é o valor da constante de nosso substrato " s " que é maior que todos os valores de " s " indicado por Swain e Scott³⁴, para os substratos neutros, também maior do que o valor para o cátion alifático β -cloroetil-etileno sulfônio, ClCH_2CH_2 S^+ (cátion mostarda). Esta maior susceptibilidade do substrato sulfônio aromático é bastante interessante, pois indica que o nosso substrato tem uma susceptibilidade nucleofílica excepcional.

Fizemos um gráfico análogo usando os valores de " n " de Pearson et al³⁵ que são baseados nas reações com CH_3I e obtivemos $s = 1,025$ (gráfico 6).

Este valor de "s" também é maior do que os valores encontrados por Pearson et al³⁵ o que confirma a boa susceptibilidade nucleofílica do substrato.

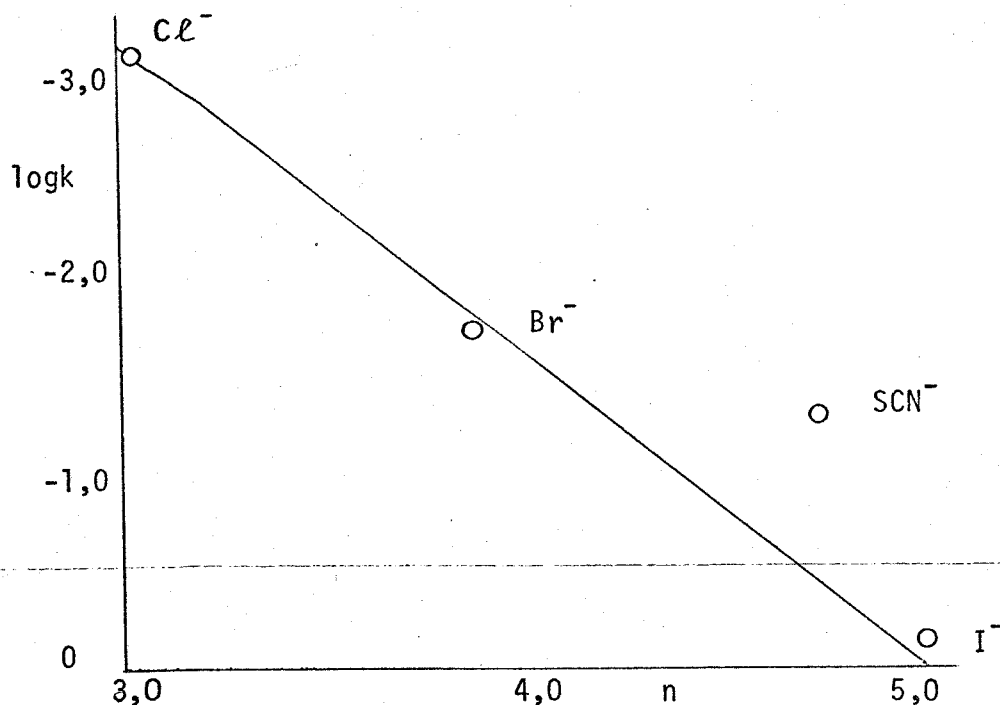


GRÁFICO 6: Relação de logk versus "n" de Pearson et al³⁵

Além disso, o valor de $s = 1,025$, próximo de 1, mostra que a susceptibilidade de deslocamento do iodo (reação padrão usado por Pearson et al) e a do grupo $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, com nossas reações são semelhantes.

As diferenças maiores nos valores de $n_{\text{CH}_3\text{I}}$ em relação aos valores de $n_{\text{CH}_3\text{Br}}$ indicam que nas reações com CH_3I e nas reações $(\text{CH}_3)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ a influência da polarizabilidade do nucleófilo é importante, o que acreditamos implicar em reações mais perto de $\text{S}_{\text{N}}2$ limitante.

Mostramos a seguir uma tabela que nos permite comparar as constantes de velocidades das reações dos íons I^- , Br^- , Cl^- e SCN^- com CH_3I (obtido por Pearson et al³⁵), com CH_3OTS (obtidos por Pearson e Songstad³⁶) e os valores que obtivemos para a reação com $(\text{CH}_3)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (tabela 53).

TABELA 53

Subs- trato Nu- cleo- filo	A CH_3I	B $\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$	C^{36} CH_3OTS	Razões de k B/A	Razões de k B/C
I^-	$3,42 \cdot 10^{-3}$ (a)	$6,355 \cdot 10^{-2}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	18,58	143,77
Br^-	$7,98 \cdot 10^{-5}$ (b)	$9,092 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$	11,39	15,81
Cl^-	$3 \cdot 10^{-6}$ (c)	$2,918 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	9,72	3,43
SCN^-	$5,74 \cdot 10^{-4}$ (d)	$3,309 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	5,76	20,81

- (a) Acta. Chem. Scand. 14, 1151 (1961)
 (b) J. Chem. Soc. 838 (1961)
 (c) J. Chem. Soc. 1328 (1961)
 (d) J. Am. Chem. Soc. 90, 319 (1968)
 (36) J. Org. Chem. 32, 2899 (1967)

Os valores das razões B/A mostram as mobilidades relativas dos grupos p-nitrofenilmetilsulfônio e iodeto. Verificamos que a mobilidade do grupo fugitivo catiônico, embora varie com o reagente, é aproximadamente 5 a 20 vezes maior do que a do grupo iodeto, já conhecido como bom grupo nucleofugitivo nas reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Alif}$.

É interessante considerar os fatores termoquímicos em relação aos dados da tabela 54:

— O fator energia da ligação quebrada favorece o iodo.

— O fator energia de solvatação/dessolvatação, favorece o iodo que ao ser deslocado ganha uma camada de solvente apesar que o grupo sulfônio perde a sua camada de solvente.

— O fator afinidade eletrônica, favorecendo muito o grupo sulfônio que tem valor muito mais alto. Assim estes dois últimos fatores agem em sentido opostos.

Os valores da tabela 53 (coluna C³⁶) são dados do ataque de I⁻, Br⁻, Cl⁻ e SCN⁻ em metanol ao p-toluenosulfonato de metila.

Estes resultados comparativos são interessantes com relação a idéia de efeitos favoráveis (polarizabilidade mútua) dos grupos ao redor do átomo central nas reações químicas. Este efeito é chamado de "Simbiótico". Normalmente é discutido em termos de ácidos e bases duros e moles³⁶.

Por outro lado vale salientar que em nossa opinião a existência deste efeito não implica a ausência de outros efeitos geométricos que podem ser adversos³⁷.

Contudo notamos que com o I⁻ a razão de mobilidade B/C à 25°C é 143,77. Com Br⁻ e SCN⁻ há valores parecidos de 15,81 e 20,81; e com Cl⁻ a razão diminui até 3,43. Realmente estes dados relacionam-se ao efeito simbiótico discutido acima.

Podemos ver que o grupo p-nitrofenilmetilsulfônio é consideravelmente mais "mole" do que o grupo tosilato e assim dá preferência na sua reatividade na ordem de moleza dos reagentes a saber I⁻ > Br⁻, SCN⁻ > Cl⁻.

Na introdução teórica, salientamos que a força nucleofílica de um reagente na reação ao carbono saturado, está relacionada principalmente a três fatores: a baixa energia de ionização (força nucleofílica intrínseca), a energia de dessolvatação do reagente aniônico e a energia da ligação formada pelo nucleófilo. Salientamos também que esperávamos que nestas reações o fator energia de ionização fosse de maior influência do que os outros dois fatores.

Além disso, mencionamos que a polarizabilidade tem uma importância esperada nestes sistemas no sentido de proporcionar o melhor balanceamento dos três fatores citados.

Os dados que obtivemos em nossas reações é plenamente coerente com estas previsões, pois o melhor nucleófilo de nossa série é o íon iodeto que tem a maior polarizabilidade, a menor energia de ionização e a menor energia de dessolvatação, apesar de formar a ligação mais fraca. De maneira correspondente o nucleófilo mais fraco é o íon cloreto que tem a menor polarizabilidade, a maior energia de ionização e maior energia de dessolvatação apesar de formar a ligação mais forte. Os outros

dois nucleófilos cabem bem entre o cloreto e o iodeto.

Os valores obtidos para as constantes de velocidade estão também coerente com os parâmetros cinéticos derivados (tabela 54).

TABELA 54

Parâmetros cinéticos para a reação dos Haletos (I^- , Br^- e Cl^-) e Pseudo-Haleta (SCN^-) com o composto $[p-O_2NC_6H_4^{\ddagger}(CH_3)_2]^+SO_4CH_3^-$ em metanol à temperatura absoluta com força iônica zero.

Nucleófilos	E_o $kJ.mol^{-1}$	$\log B_o$ $l.mol^{-1}s^{-1}$	$\Delta H^\#$ $kJ.mol^{-1}$	$\Delta S^\#$ $J.mol^{-1}K^{-1}$	$\Delta G^\#$ $KJ.mol^{-1}$
K^-I^-	91,24	14,78	88,77	20,87	79,86
K^-Br^-	104,2	15,21	101,7	37,99	90,39
K^-Cl^-	106,7	14,16	104,2	17,87	98,91
K^-SCN	96,17	14,36	93,69	21,82	87,18

1º) as energias de ativação estão na ordem $I^- < SCN^- < Br^- < Cl^-$.

2º) os valores de $\log B$ mostram que o fator frequência é aproximadamente equivalente para todos os reagentes ($\log B = 14,7 \pm 0,55$); mas os valores de $\log B$ e $\Delta S^\#$ são relativamente altos, o que é de se esperar para reações entre um cation e um ânion formando produtos neutros.

6.2. Efeitos do solvente

Para avaliarmos o efeito do solvente em nossas reações fizemos medidas da reação do substrato metilsulfato de p-nitrofenildimetilsufônio com o íon tiocianato também em N:N-dimetilformamida. Notamos que a velocidade da reação, aumentou (a 50° por exemplo) somente 4,30 vezes, o que é um resultado interessante, se comparamos este valor com as seguintes razões de k da reação de SCN^- em DMF/MeOH; (a) com CH_3Cl , 40; (b) com CH_3Br , 90 e (c) com CH_3I , 130³⁹ (tabela 55).

Para uma comparação adicional, o ataque nucleofílico de SCN^- em N:N-dimetilformamida e metanol ao carbono aromático quando o substrato é também neutro e apresenta uma razão por volta de 58⁴⁰.

Em nossa opinião o efeito do solvente relaciona-se mais às cargas elétricas e não deve ser muito alterado pela diferença entre carbono aromático e carbono alifático.

Julgamos que, em nossas reações, a maior parte do aumento da força nucleofílica do ânion devido à menor energia de dessolvatação em N:N-dimetilformamida é contrabalançada pela maior energia de dessolvatação do substrato catiônico neste solvente.

Como mencionamos antes, um solvente aprotônico polar em contraste com um solvente protônico tem estrutura que dificulta a formação de uma camada de solvente ao redor de um ânion (especialmente aos pequenos). Apesar de ter maior momento dipolar, a energia de solvatação de ânions nos solventes aprotônicos são menores em geral.

Ao contrário, tanto solventes aprotônicos polares como solventes protônicos têm estruturas aptas para formar uma camada de solvente ao redor de um cátion. Os solventes aprotônicos polares tendo maior momento dipolar, farão com que a energia de solvatação dos cátions seja maior.

A menor energia de solvatação de um nucleófilo aniônico deverá favorecer a reação, mas a maior energia de solvatação do eletrófilo (substrato) catiônico desfavorece a reação. Os nossos dados sugerem que a segunda contribuição em nos

so caso, é quase igual, mas menor do que a primeira, o que explica o ligeiro aumento de reatividade em N:N-dimetilformamida.

6.3. Mobilidade dos grupos fugitivos

Na comparação da mobilidade de diversos grupos catiônicos, como grupos nucleofugitivos, nós utilizamos SCN^- em N:N-dimetilformamida. Empregamos este solvente ao invés de metanol por várias razões:

(1) o reagente é mais reativo no solvente aprotônico polar³⁹,

(2) com os substratos amônios de baixa reatividade de houve algum grau de competição do solvente metanol,

(3) este solvente dissolve melhor o sal tetrafluorborato de 1-metil-1(p-nitrofenil)-piperidínio,

(4) na reação com o perclorato de 1-metoxipiridínio não ocorre a precipitação de KClO_4 como aconteceu quando o solvente é metanol.

O principal resultado é a verificação de que o grupo sulfônio é muito mais móvel do que os grupos amônios. Comparando por exemplo o grupo p-nitrofenilmetilsulfônio com o grupo p-nitrofenildimetilamônio, a razão entre as mobilidades varia de 4900 vezes a 50°C a 900 vezes a 100°C. Razões muito próximas a estas foram encontradas para o grupo p-nitrofenilpiperidínio 5900 vezes a 50°C e 1800 vezes a 100°C.

É satisfatório que os dois íons amônios tenham reatividades parecidas, sendo que o grupo p-nitrofenilpiperidínio é um pouco menos móvel (tabela 56).

Estudo do íon 1-metoxipiridínio leva a uma comparação um pouco diferente visto que, neste composto a carga é formalmente localizada no átomo β ao invés do átomo α ao grupo metila. Verificamos que o grupo oxipiridínio apesar de ser menos móvel do que o grupo p-nitrofenilmetilsulfônio (62,8 vezes a 50°C e 41,7 vezes a 100°C) é consideravelmente mais móvel do que os grupos amônios. Por exemplo, comparando oxipiridínio com p-nitrofenildimetilamônio as razões são 78,0 a 50°C e 21,4 a 100°C (tabela 56).

TABELA 55

Constantes de velocidade (k) obtidas à força iônica zero para o estudo do efeito do solvente na desmetilação do composto $[p-O_2N-C_6H_4S(CH_3)_2]^+ SO_4CH_3^-$ pelo $RSCN$

Solvente	Cálculo das Constantes e suas razões $\bar{a}$				Eo $kJ.mol^{-1}$	logBo $1.mol^{-1}.s^{-1}$	$\Delta H^\#$ $kJ.mol^{-1}$	$\Delta S^\#$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$	$\Delta G^\#$ $kJ.mol^{-1}$
	00	500	1000	1500					
N:N-dimetilformamida	$0,4454 \cdot 10^{-3}$ (4,805)	$2,904 \cdot 10^{-1}$ (4,299)	33,34 (3,961)	1248 (3,722)	95,12	14,83	92,64	30,82	83,42
Metanol	$9,268 \cdot 10^{-5}$ (1)	$6,755 \cdot 10^{-2}$ (1)	8,416 (1)	335,3 (1)	96,76	14,46	94,28	23,76	87,19

Em nossa opinião, esta diferença se relaciona à disponibilidade de um orbital 3d vazio (ou quase vazio) no enxofre para receber os pares de elétrons vindos da quebra da ligação $\text{CH}_3\text{-LG}^{\text{N}}$, no caso do p-nitrofenilmetilsulfônio. No caso do oxipiridínio a conjugação de O^- com o anel piridínio deve ser muito forte. Nos dois grupos amônios também há conjugação com o anel mas a conjugação do N neutro com a parte nitrofenil deve ser bem menor que a conjugação do O^- .

Inspeção dos parâmetros de Arrhenius mostra boa correlação entre as reatividades e as energias de ativação. So mente no caso do íon p-nitrofeniltrimetilamônio há uma indicação de um papel moderadamente discriminatório na entropia de ativação. A energia de ativação do íon ariltrimetilamônio é 10 k.J.mol^{-1} maior do que o íon arilmétilpiperidínio, mas é contrabalanceada por um valor de $\log B$ 1,7 maior (tabela 57). Acreditamos que esta diferença seja coerente com uma moderada diferença em energia de solvatação dos dois íons amônios - sendo maior a do íon ariltrimetilamônio.

Então a maior perda de energia neste caso, leva a um maior valor de E_0 mas, a liberação de solvente serve para contrabalancear. Isto é mostrado nos valores de $\log B$ e $\Delta S^\ddagger$ (tabela 57).

6.4. Estudo da força nucleofílica com haleto e pseudo-haleto

Em N:N-dimetilformamida fizemos uma comparação da força nucleofílica de SCN^- e Cl^- no ataque sobre o íon p-nitrofeniltrimetilamônio. Embora na reação com Cl^- haja a presença apenas de um cátion $[\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ e um ânion (Cl^-) (nucleófilo) - e na reação com SCN^- haja dois cátions $[\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ e (K^+) e dois ânions $(\text{SO}_4\text{CH}_3)^-$ e $(\text{SCN})^-$ (nucleófilo), a comparação pode ser feita porque os dados foram comparados à força iônica zero.

Estes dados mostram um grande aumento da força nucleofílica do Cl^- em relação ao SCN^- sendo que neste solvente à 50°C por exemplo, a razão Cl^-/SCN^- é 140 vezes (tabela 58). Na

TABELA 56

Constantes de velocidade (k) para o estudo de desmetilação na série $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-XCH}_3$ ($\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; NC_5H_{10} ; SCH_3); $\text{C}_5\text{H}_5\text{-N-XCH}_3$ ($\text{N}=\text{O}^-$) pelo SCN^- em N:N-dimetilformamida.

Compostos	Força Iônica	$10^4 \quad k \quad 1.\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$						
		Experimental temperaturas nos parênteses			Constantes calculadas $\bar{a}$			
					00	500	1000	1500
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,02102	57,83	156,3	550,2	$0,4167 \cdot 10^{-4}$	0,2656	161,8	21670
	0,0	113,1 (90,800C)	352,8 (100,00C)	1277 (111,200C)	$0,8984 \cdot 10^{-4}$	0,5932	371,0	50660
$\text{NC}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_3)$	0,02102	25,77	117,0	311,05	$0,6471 \cdot 10^{-4}$	0,1936	67,80	5948
	0,0	68,60 (90,800C)	356,7 (105,200C)	846,0 (115,800C)	$1,474 \cdot 10^{-4}$	0,4957	189,2	17720
$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	0,02102	42,21	138,1	496,45	2,463	1491	162100	$5821 \cdot 10^3$
		78,89 (20,00C)	271,2 (30,00C)	954,7 (40,00C)	4,454	2904	333400	$1248 \cdot 10^4$
N-OCH_3	0,02102	227,5	589,7	1617	$2,540 \cdot 10^{-2}$	26,56	4032	192400
	0,0	431,2 (70,00C)	1115 (79,00C)	3171 (90,00C)	$4,058 \cdot 10^{-2}$	46,25	7993	408800

reação com o íon p-nitrofenildimetilsulfônio em metanol ao contrário a razão é 0,01217. Isto é, a força nucleofílica do SCN^- é 83 vezes maior (tabela 52).

Esta mudança é perfeitamente coerente com nossas discussões. Com SCN^- nós sugerimos que o aumento da força nucleofílica devido à diferença em energia de solvatação do SCN^- , nos dois solventes, foi quase cancelada pela diferença em energia de solvatação do cátion.

Estes resultados são diferentes dos dados obtidos por Kendal, Miller e Wong⁴⁰, onde na reação $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ a mudança do solvente metanol para N:N-dimetilformamida aumenta a reatividade do Cl^- de 72400 vezes a 100°C, do Br^- 11900 vezes e do I^- 140 vezes.

Miller e Parker³⁹ mostraram com azoteto (cuja solvatação é parecida à de cloreto) a mudança de reatividade em N:N-dimetilformamida comparado com metanol. Nas reações com p-iodonitrobenzeno a 100°C a reatividade aumenta 3400 vezes. Nas reações com p-fluonitrobenzeno a 25°C a reatividade aumenta de 24300 vezes.

TABELA 57

Constantes de velocidade (k) para estudos da força nucleofílica das reações do pseudo-haleta (SCN^-) com os compostos $[\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{SO}_4\text{CH}_3^-$; $[\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{SO}_4\text{CH}_3^-$ e $[\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_3)]^+ \text{BF}_4^-$ e $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NOCH}_3]^+ \text{ClO}_4^-$ em N:N-dimetilformamida.

Compostos	Força Iônica	Constantes calculadas e suas razões				Eo kJ.mol^{-1}	logBo $\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kJ.mol^{-1}	$\Delta S^\ddagger$ $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ kJ.mol^{-1}
		00	500	1000	1500					
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,02102	$4,167 \cdot 10^{-9}$	$2,656 \cdot 10^{-5}$	$1,618 \cdot 10^{-2}$	2,167	128,6	16,20	126,1	57,06	109,1
	0,0	$8,984 \cdot 10^{-9}$	$5,932 \cdot 10^{-5}$	$3,710 \cdot 10^{-2}$	5,066	129,1	16,64	126,6	65,35	107,1
	0,0	$(2,017 \cdot 10^{-5})$	$(2,042 \cdot 10^{-4})$	$(1,112 \cdot 10^{-3})$	$4,059 \cdot 10^{-3}$					
$\text{NC}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_3)$	0,02102	$6,471 \cdot 10^{-9}$	$1,936 \cdot 10^{-5}$	$6,780 \cdot 10^{-2}$	$5,948 \cdot 10^{-1}$	117,5	14,27	115,0	20,08	109,0
	0,0	$1,474 \cdot 10^{-8}$	$4,957 \cdot 10^{-5}$	$1,892 \cdot 10^{-2}$	1,772	119,2	14,96	116,7	33,22	106,8
	0,0	$(3,309 \cdot 10^{-5})$	$(1,706 \cdot 10^{-4})$	$(5,674 \cdot 10^{-4})$	$(1,419 \cdot 10^{-3})$					
$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	0,02102	$2,463 \cdot 10^{-4}$	$1,491 \cdot 10^{-1}$	16,21	582,1	94,03	14,37	91,55	21,90	85,02
	0,0	$4,454 \cdot 10^{-4}$	$2,904 \cdot 10^{-1}$	33,34	1248	95,12	14,83	92,64	30,82	83,42
	0,0	(1)	(1)	(1)	(1)					
N-OCH_3	0,02102	$2,540 \cdot 10^{-6}$	$2,556 \cdot 10^{-3}$	$4,032 \cdot 10^{-1}$	19,24	101,5	13,80	99,01	11,18	95,67
	0,0	$4,058 \cdot 10^{-6}$	$4,625 \cdot 10^{-3}$	$7,993 \cdot 10^{-1}$	48,88	103,3	14,36	100,8	21,78	94,35
	0,0	$(9,110 \cdot 10^{-3})$	$(1,592 \cdot 10^{-2})$	$(2,397 \cdot 10^{-2})$	$(3,916 \cdot 10^{-2})$					

TABELA 58

Constantes de velocidade (k) para o estudo da força nucleofílica do haleto (Cl^-) e do pseudo-haleto (SCN^-) com o íon $[\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ a força iônica zero em N:N-dimetilformamida.

Nucleófilo	Constantes e suas razões calculadas a				E_o	$\log B_o$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
	00	500	1000	1500	kJ.mol^{-1}	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	kJ.mol^{-1}	$\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	kJ.mol^{-1}
KSCN	$8,984.10^{-9}$ ($5,671.10^{-3}$)	$5,932.10^{-5}$ ($7,147.10^{-3}$)	$3,710.10^{-2}$ ($8,466.10^{-3}$)	$5,066$ ($9,633.10^{-3}$)	129,1	16,64	126,6	65,35	107,1
Cl^-	$1,584.10^{-6}$ (1)	$8,299.10^{-3}$ (1)	4,382 (1)	525,9 (1)	125,7	18,238	123,2	95,94	94,63

OBS: Os parâmetros cinéticos determinados foram calculados a temperatura absoluta.

SÍNTESE E IDENTIFICAÇÃO DOS SUBSTRATOS

7. Síntese e Identificação dos Substratos

7.1. Metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio⁴¹⁻⁴³

(i) p-Nitrotioanisol

Preparamos as soluções: (a) solução etanólica de sulfeto de sódio contendo sulfeto de sódio nonahidratado (8,7g) e enxofre (1,2g) e etanol (30ml); (b) solução de p-cloronitrobenzeno (7,8g) e etanol (10ml); (c) solução etanólica (15ml) de hidróxido de sódio (2,5g). Adicionamos a solução (a) sobre a solução (b) em ebulição, durante 20 minutos e sobre a mistura, em ebulição, foi adicionada a solução (c) durante 10 minutos. Refluxamos a mistura resultante durante 20 minutos. Resfriamos a solução, adicionamos dimetilsulfato (4,7ml) e deixamos em refluxo de um dia para outro. Filtramos o sólido formado a quente e recristalizamos em etanol, p.f., 73,3-74,3°C (lit. 72°C).

(ii) Metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio

Misturamos o dimetilsulfato (9ml) e p-nitrotioanisol (6g), e deixamos em banho-maria durante dois dias. Extraímos o metilsulfato de p-nitrofenildimetilsulfônio com metanol em ebulição. Recristalizamos em metanol, p.f., 155-157°C - (lit., 157-159°C). Rendimento: 3,5g (33,43%).

Análise elementar

% Calculado	: N=4,74	C=36,59	H=4,40
% Encontrado	: N=4,32	C=36,95	H=4,49

7.2. Metilsulfato de p-nitrofeniltrimetilamônio^{44, 45}

(i) p-Nitro-N:N-dimetilanilina

Dissolvemos o p-nitroclorobenzeno (8,7g) em piridina (40ml) e ácido clorídrico concentrado (1 ml); resfriamos a solução e a ela adicionamos dimetilamina anidra (6g).

Deixamos em refluxo durante 12 horas. Esfriamos e adicionamos água até a mistura ficar turva. Filtramos. Recristalizamos em metanol, p.f. 163-164°C (lit. 163-166°C). Rendimento 73,06 % (lit. 100%).

(ii) Metilsulfato de p-nitrofeniltrimetilamônio

Juntamos p-nitrodimetilanilina (5g), dimetilsulfato (3,75ml) e benzene (15ml) e deixamos em refluxo durante 12 horas. O precipitado escuro formado, quando recristalizamos em éter-etanol, teve p.f., 170-171°C. Rendimento 1,87g (28,68%).

Análise elementar

% Calculado	: N=9,58	C=41,05	H=5,51
% Encontrado	: N=9,32	C=41,63	H=5,88

7.3. Cloreto de p-nitrofeniltrimetilamônio^{44, 45}

(i) Picrato de p-nitrofeniltrimetilamônio

Dissolvemos metilsulfato de p-nitrofeniltrimetilamônio (5g) em água e filtramos. Ao filtrado juntamos uma solução saturada de ácido pícrico (6,5g)

e deixamos agitando durante 6 horas. Filtramos e recristalizamos em água, p.f., 180-182°C (lit. 182-183°C). Rendimento 4,2g (61,31%).

(ii) Cloreto de p-nitrofeniltrimetilamônio

Misturamos o picrato de p-nitrofeniltrimetilamônio (4,2g) com ácido clorídrico (6N; 13ml) e deixamos agitando durante 10 horas à temperatura ambiente. Removemos o ácido pícrico por filtração. Lavamos a fração aquosa com éter seco para remover todo o ácido que tenha ficado em solução. O sal foi obtido ao evaporarmos a solução aquosa até a secura. Recristalizamos várias vezes em etanol-éter, p.f., 183-183,8°C (lit., 183-184°C). Rendimento: 1,8g (83,87%).

Análise elementar

% Calculado	: N=12,93	C=49,89	H=6,00
% Encontrado	: N=13,05	C=49,82	H=6,18

7.4. Perclorato de 1-metóxipiridínio²⁹

(i) Metilsulfato de 1-metóxipiridínio

Misturamos piridina-1-óxido (10,0g) com dimetilsulfato (12,6g) sob um banho de gelo-água com agitação. Após a reação exotérmica deixamos em refluxo durante 4 horas em banho-maria, não excedendo a temperatura de 75-80°C. Uma mistura xaroposa foi formada.

(ii) Perclorato de 1-metóxipiridínio

Misturamos o metilsulfato de 1-metóxipiridínio

(22,5g) em etanol (13ml) e HClO_4 70% (8,3ml) e adicionamos acetato de etila (60ml) a esta mistura. Houve formação de cristais que recristalizamos em etanol, p.f., 68,4-69,2°C (lit. 69-70°C). Rendimento 8,2g (37,27%).

Análise elementar

% Calculado	: N=6,68	C=34,37	H=3,81
% Encontrado	: N=6,84	C=34,21	H=4,02

7.5. Tetrafluoborato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio

Não existindo na literatura nenhum exemplo de um sal arilalquilpiperidínio, querendo tal composto para estudo de reatividade, nós conseguimos obter o tetrafluoborato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio, conforme a síntese abaixo:

(i) p-Nitrofenilpiperidina⁴⁶

Aquecemos um equivalente de p-cloronitrobenzeno, (7,9g), com 2,2 equivalentes de piperidina (10 ml) em banho-maria durante 5 horas (usar condensador). Ao resfriar lavamos muito bem o precipitado com água e em seguida recristalizamos em etanol 95%, p.f., 103,5°C (lit., 103,0 a 103,5°C). Rendimento: 8,7g (83,97%).

(ii) Metilsulfato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio

Misturamos p-nitrofenilpiperidina (7,9g), benzeno (25 ml) e dimetilsulfato (7 ml) e deixamos em refluxo durante 6 horas. O precipitado recristalizamos em etanol-éter, p.f. 166-166,5°C. Rendimento 3,2g (30,50%).

Análise elementar

% Calculado	: N=8,42	C=47,00	H=6,02
% Encontrado	: N=8,76	C=47,05	H=6,31

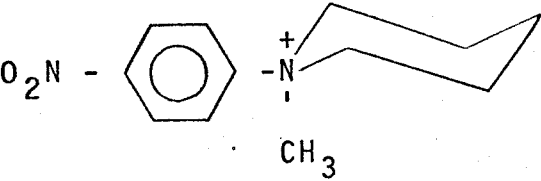
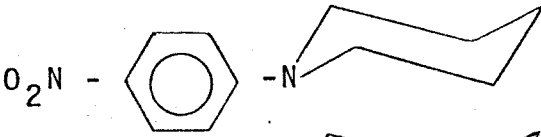
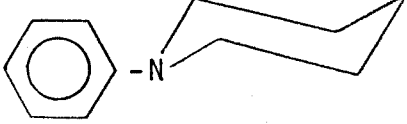
(iii) Picrato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio

Dissolvemos o metilsulfato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio (3,2g) e o ácido pícrico (2,20g) em metanol separadamente, em seguida juntamos as soluções e logo obtivemos cristais que recristalizamos em acetona-éter, p.f., 168°C. Rendimento: 3,88 g (93,04%).

(iv) Tetrafluorato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio

Dissolvemos o picrato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio (3,88g) em acetona. Adicionamos HBF_4 40%, lentamente sobre a solução e logo formou-se cristais. Recristalizamos, em acetona, e adicionamos carvão ativado para eliminar as impurezas. Filtramos e sobre o filtrado adicionamos éter etílico gota a gota. Rendimento: teórico.

O tetrafluoborato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio é um sólido que funde a 186-80°C. O espectro de massa deste sal (figura 5) não apresentou pico molecular correspondente a 307,77 u.m.a. de acordo com a estrutura proposta, devido ser um composto iônico. No quadro abaixo sugerimos alguns caminhos de fragmentação principais

P I C O S	F R A G M E N T O S
221	$O_2N - $ 
206	$O_2N - $ 
160	
99	$CH_3 - N - $ 
84	$:N - $ 

Sua análise elemental foi:

% Calculada :	N=9,09	C=46,72	H=5,52
% Encontrada :	N=8,46	C=46,27	H=5,58

A análise do seu espectro na região do infravermelho (figura 6), informou a existência de um íon amônio (δ_N^+ , 1400 cm^{-1}), (δ_N^+ , $1640 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$) (ν_N^+ $3440 \sim 3380\text{ cm}^{-1}$) (δ_{C-N} 860 cm^{-1}) (ν_{C-N} $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) (ν_{C-NO_2} $1560 \sim 1380\text{ cm}^{-1}$) (δ_{N-C} alif $1200 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$)^{47, 48}

O espectro de ressonância magnética protônica (figura 7), apresentou algumas bandas que confirmam estes dados. Assim, podemos interpretar que as absorções nas faixas: δ 1,4-2,2 (6Hc) alifático, δ 8,4-8,9 (4Hd) aromático. Silverstein⁴⁸ mostra um espectro do dimetilsulfóxido onde os picos caem na região dos 6Hb e 3Ha deste composto.

O espectro na região do ultravioleta em metanol (solvente) $\bar{a}$ $6,66 \cdot 10^{-5}$ M, apresentou duas bandas: 298 m μ e 202,8 m μ com $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ m}\mu$ e $\epsilon = 10495$.

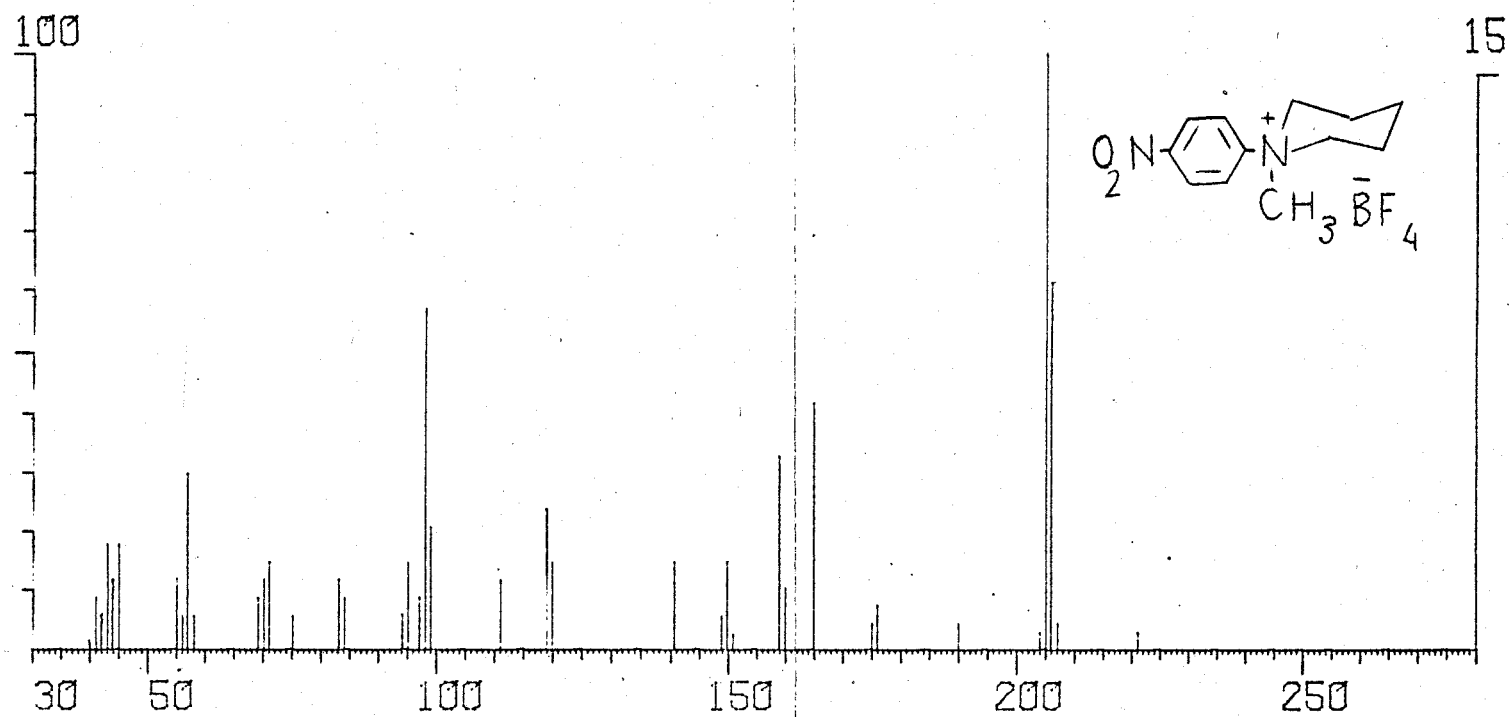


FIGURA 5: Espéctro de massa do Tetrafluoborato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidíneo.

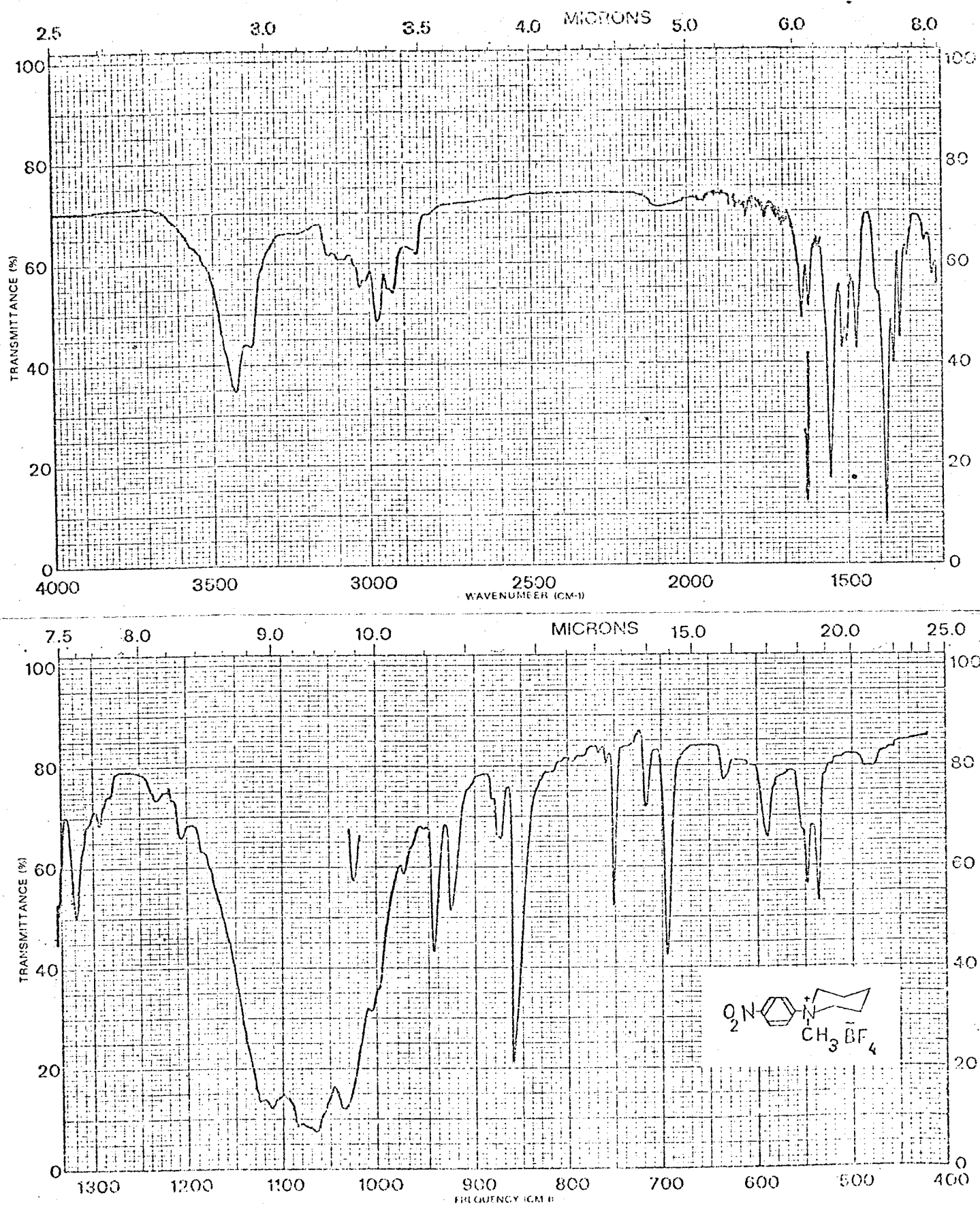


FIGURA 6: Espectro de absorção do IV (KBr 1%) do Tetrafluoroborato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio.

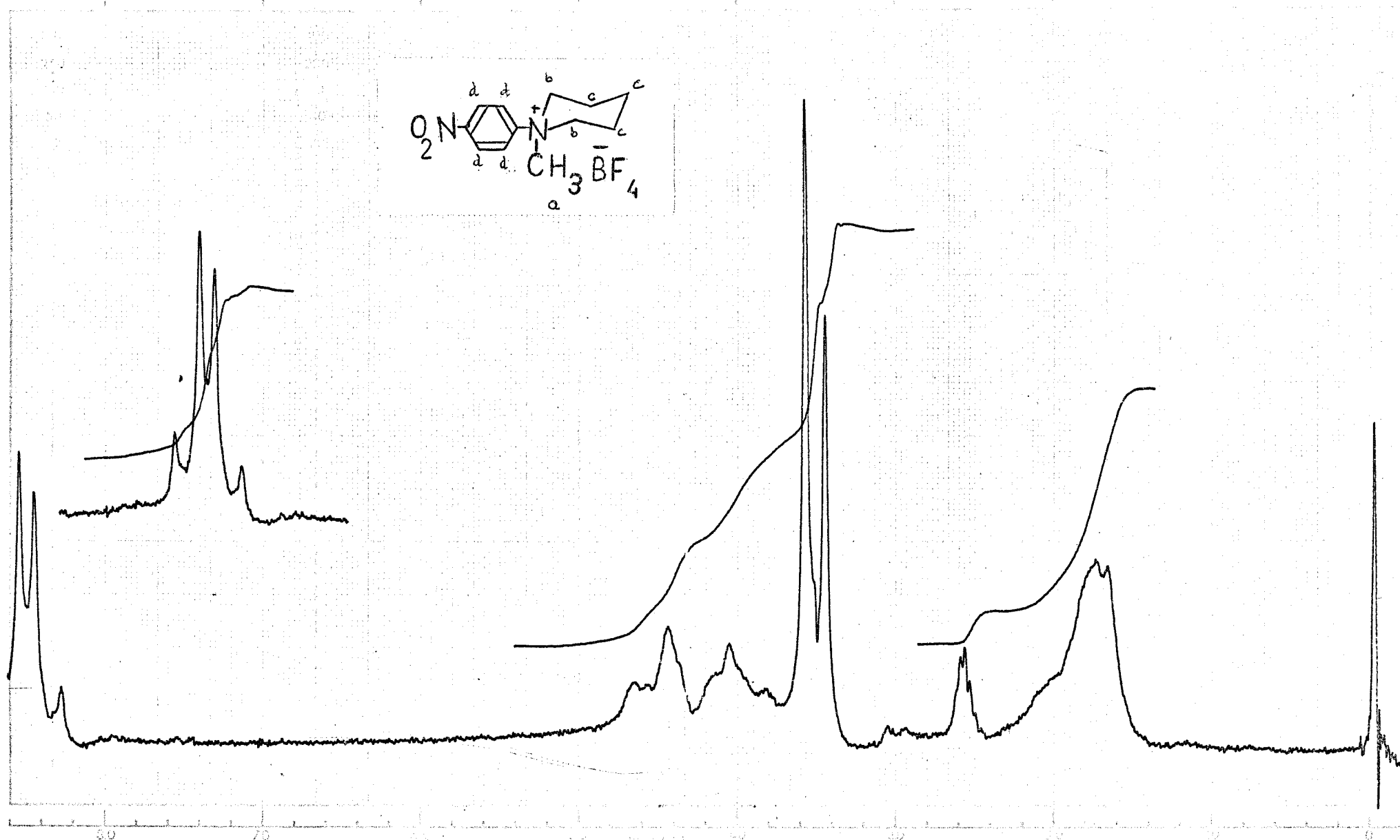


FIGURA 7: Espectro de ressonância magnética nuclear protônica de tetrafluoroborato de 1-metil-1-(p-nitrofenil)-piperidínio em dimetilsufoxido.

PARTE EXPERIMENTAL

8. Parte Experimental

8.1. Material usado e equipamento

- a) TERMOSTATO: Para o estudo das reações realizada na faixa de temperatura:
20 e 50°C - "Colora Messtechnik, GMBH LORCH/WURTT"-variação de temperatura: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
50 e 120°C - "Termomix Universal, B. BRAUN MELSUNGEN": variação de temperatura: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
- b) TERMÔMETROS:
(i) Termômetros de contato marca "B. BRAUN MELSUNGEN".
- c) PIPETAS: As pipetas de volume constante foram calibradas com os solventes utilizados, em uma sala termostatzada, e com escoamento padrão.
- d) TITULAÇÕES: Todas titulações potenciométricas de I^- , Br^- , Cl^- , e SCN^- ; foram feitas com uma bureta automática E436D (calibrada) acoplada ao potenciôgrafo E 436, usando-se um elétrodo combinado Ag/AgCl CH9100, todos de marca METROHM HERISAU.
- e) ESPECTROFOTÔMETROS:
(i) Espectrofotômetro tipo DMR21 marca CARL ZEISS (região: visível-ultravioleta).
(ii) Espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo 337 (região: infravermelho).
- f) ESPECTRÔMETRO DE MASSA: FINNIGAN, 1015/SL.
- g) ANÁLISE ELEMENTAR: Foram efetuadas no Instituto de Química USP.
- h) COMPUTADOR: PDP-10.
- i) SOLVENTES:
(a) Metanol absoluto PA-AES da CARLOS ERBA foi submetido a duas destilações; fracionado com amálgamas de Mg para remover traços de água. As frações com ponto de ebulição 64,3-64,8°C (lit. 64,50-64,75°C) foram recolhidas e utilizadas nas medidas cinéticas.⁴⁹

(b) N,N-dimetilformamida

N,N-Dimetilformamida RPE da CARBOS ERBA, apresentou pH 7. Foi titulada com HCl padronizado, apresentando portanto boa qualidade⁵⁰.

j) REAGENTES NUCLEÓFILOS: Iodeto de potássio; brometo de potássio, cloreto de potássio e tiocianato de potássio, todos reagentes comerciais PA do Fisher. Foram recristalizados e conservados em lugar seco a fim de manterem-se secos.

8.2. Procedimento geral para as determinações cinéticas

O processo geral aqui descrito foi usado para todos os estudos cinéticos.

Os balões e/ou ampolas são postos em um termostato durante quinze minutos para atingir o equilíbrio térmico. Este tempo é chamado de "tempo zero".

Nas reações feitas abaixo de 50°C, as amostras foram retiradas do balão com uma pipeta de volume constante e colocamos em solução de ácido nítrico ~0,05M em excesso.

Para reações acima de 50°C, tornou-se necessário o uso de tubo selado devido à influência da pressão de vapor do solvente. Várias alíquotas da mistura reagente, à temperatura ambiente, foram colocadas em tubos de vidro e selados. Tais tubos foram mergulhados em banho de óleo termostatizado. Após alcançar o equilíbrio térmico (15 minutos), retiramos os tubos em tempos pre-determinados. Esfriamos os tubos em banho de água-gelo, abrimos e colocamos a mistura em um bequer que já continha ácido nítrico ~0,05M em excesso.

Normalmente, fizemos duas séries de medidas a cada temperatura, para indicação da reprodutibilidade e maior precisão nos resultados.

Nestes experimentos os reagentes e nucleófilos estavam sempre em quantidades equimolares.

As medidas foram feitas titulando-se os íons io-

deto, brometo, cloreto e tiocianato que não foram consumidos durante a reação, com uma solução padrão de nitrato de prata.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FERGUSON, Lloyd N., J. Chem. Education, 52,688 (1975).
2. BERG, Ulf.; GALLO, Roger and METZGER, Jacques, J. Org. Chem., 41,2621 (1976).
3. INGOLD, C.K., Structure and Mechanism in Org. Chemistry, Cornell University Press, N.Y., 2nd. Ed.,(1969) p: a)375.
4. HUGHES, E.D. and INGOLD, C.K., J. Am. Chem. Soc., 244, (1935).
5. PISANI, F., Compt. Rend., 39,852 (1854); J. Chem. Soc. 7,237 (1854); Annalen, 92,312 (1854); Annalen, 92, 3266 (1854).
6. MILLER, J., Rev. Pure and Appl. Chem., Austral, 1,171 , (1951).
7. MILLER, J., Aust. J. Chem., 9,61 (1956).
8. BUNNETT, J.F. and ZAHLER, R.E., Chem. Rev., 49,273(1951).
9. MILLER, J., Aromatic Nucleophilic Substitution, Elsevier Publishing Company, London (1968) p a)209-213.
10. MILLER, J., Ciência e Cultura, 24(2),121-127 (1972).
11. LAIDLER, Keith J., Chem. Kenetics, McGraw Hill Book Co. Ing. (1950) p: a)366; b) 135.
12. MILLER, J., Ciência e Cultura, 24(4),317 (1972).
13. SYKES, Peter, Guia de Mecanismos da Química Orgânica, Ao Livro Técnico S.A., R. de Janeiro (1969), p. (a) 69, (b) 39, (c) 79, (d) 96, (e) 26, (f) 36.

14. SWAIN, C.G. et al, J. Am. Chem. Soc., 97,783 (1975).
15. BERNASCONI, C.F., M.T.P., Intermat. Rev. Sci., Org. Chem.
Ser. 1, 3,33 (1973).
16. WATERS, W.A., J. Chem. Soc., 266(1942).
17. TAFT, R.W., J. Am. Chem. Soc., 83,3350 (1961).
18. MEISENHEIMER, J., Annalen, 313,242 (1902).
19. LIVERIS, M., Some Aspects of Aromatic Halogen Replacements.
Thesis of Doctor of Philosophy, Faculty of Science of
the University of Western Australia (1965).
20. BRØNSTED, J.N., Rec. Trav. Chim., 42,718 (1923).
21. LEWIS, G.N., Trans. Faraday. Soc., 19,452 (1923).
22. HILL, D.L., HO, K.C. and MILLER, J., J. Chem. Soc., (B)
299 (1963).
23. BUNNETT, J.F., Annual Rev. of Phys. Chem., 14,271(1963).
24. EDWARDS, J.O. and PEARSON, R.G., J. Am. Chem. Soc., 84,
24 (1962).
25. MORAN, P.J. Samenho, Solvólise de Substratos Piridínicos
e Derivados de Picrila, Tese de Doutorado, Inst. de Quí
mica da UNICAMP (1977).
26. MILLER, J. and YEUNG, H.W., J. Chem. Soc. Perkin II, 1553
(1972).
27. MOOR, Walter John, Físico Química, Vol. 2, Editora Edgar
Blucher Ltda - S.P. (1976) p. (a) 405, (b) 340, (c) 331
28. BOLTÓ, A. Brian and MILLER, J., J. Org. Chem., 20,558
(1955).

29. EISENTHAL, R. and KATRITZKY, A.R., Tetrahedron, 21, 2205 (1965).
30. GLASSTONE, S., LAIDLER, K.J. and EYRING, H. The Theory of Rate Processes, MacGraw-Hill, N.Y. (1941).
31. ALBRIGHT, P.S. and GOSTING, L.J., J. Am. Chem. Soc., 68, 1063 (1946).
32. LEADER, Gordon R. and GORMLEY, James F., J. Am. Chem. Soc., 73, 5731 (1951).
33. COWARD, James K. and SWEET, William D., J. Org. Chem. 36, 2337 (1971).
34. SWAIN, C.G. and SCOTT, C.B., J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
35. PEARSON, R.G. e SOPEL, H. and SONGSTAD, Jon, J. Am. Chem. Soc., 90, 319 (1968).
36. PEARSON, Ralph G. and SONGSTAD, Jon, J. Org. Chem., 32, 2899 (1967).
37. MILLER, J., HO, K.C. and WONG, K.W., J. Chem. Soc., B, 310 (1966).
38. CONIGLIO, B.O., GILES, D.E., McDONALD, W.R. and PARKER, A.J. J. Chem. Soc., B 152 (1966).
39. MILLER, J. and PARKER, A.J., J. Am. Chem. Soc., 83, 117 (1961).
40. KENDAL, F.H., MILLER, J. and WONG, R., J. Chem. Soc. B, 1521 (1971).
41. PRICE, C.C. and STACEY, G.W., J. Am. Chem. Soc., 68, 498 (1946).

42. BRAND, K. and STALLMANN, O., Ber., 54,1578 (1921).
43. BAKER, J.W. and MOFFIT, W.G., J. Chem. Soc., 1725 (1930).
44. CAMPBELL, T.W., J. Am. Chem. Soc., 71,740 (1949).
45. ZARI, A. and FAHIN, H., J. Chem. Soc., 270 (1942).
46. COOK, M.J., KATRITZKY and NĀNAS, M. Moreno, J. Chem.Soc. B 1330 (1971).
47. DYER, John R. Aplicações da Espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos, Editora Edgar Blucher Ltda,S. P. (1969).
48. SILVERSTEIN, Roberto M., BASSLER, Clayton G. and MORRILL, Terence C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons. Inc., N.Y., London Sydney Toronto, Third Edition (1974).
49. TIMMERMANS, J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, N.Y., (1950).
50. BOLTON, R., MILLER, J. and PARKER, A.J., Chem. and Ind., 492 (1963).