

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO CINÉTICO E EFEITOS DE SUBSTITUINTES
NAS REAÇÕES DE BASES DE SCHIFF AROMÁTICAS
COM SEMICARBAZIDA E OUTROS NUCLEÓFILOS

Maria da Graça Nascimento

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Joseph Miller

Campinas

1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

De todos os aspectos que qualificam um cientista para a cidadania na república da ciência, eu colocaria em primeiro lugar o senso da responsabilidade como cientista. Pode o cientista ser brilhante, imaginativo, manualmente hábil, profundo, largo, estreito, mas só é realmente cientista quando é responsável. A essência da responsabilidade científica é o impulso interior, a necessidade íntima para chegar ao âmago das coisas: não se satisfazer enquanto não consegue proceder assim; exprimir suas reservas plenas e honestamente; e estar preparado para reconhecer o erro.

ALVIN WEINBERG

A meus pais, José e Maria José;
e irmãos, Eneida, Suely, Eliana,
Sídnei, Ivani e Antonio.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. Joseph Miller pela orientação deste trabalho.
- À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.
- À FAPESP e CAPES pelas bolsas de estudo concedidas durante a realização deste trabalho.
- Aos Profs. Drs. Paulo José Samenho Moran e Nelson Durán pelas sugestões e críticas feitas no decorrer deste trabalho.
- À Maricilda, Cristina e Cida pelos auxílios técnicos e compreensão nos momentos certos.
- Aos amigos do laboratório e a todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.
- À Bel e Lúcia pela amizade e apoio recebido durante todos estes anos.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

IV	=	infravermelho
ν	=	banda de estiramento (IV)
δ	=	banda de deformação (IV)
f	=	intensidade fraca (IV)
m	=	intensidade média (IV), sinal multiplete (RMN)
F	=	intensidade forte (IV)
ass	=	assimétrico
sim	=	simétrico
Ar	=	aril
RMN	=	ressonância magnética nuclear
s	=	sinal singlete (RMN)
d	=	sinal duplete (RMN)
t	=	sinal triplete (RMN)
q	=	sinal quartete (RMN)
UV	=	ultra-violeta
(o)	=	ombro ou inflexão (UV)
M^+	=	íon molecular
m/e	=	razão massa/carga
Hz	=	hertz

Í N D I C E

Pág.

I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - COMPARAÇÃO ENTRE >C=C< ; >C=N- ; >C=O e $\text{-C}\equiv\text{N}$	1
I.2 - ALGUNS DADOS FÍSICOS-QUÍMICOS	4
I.3 - FOTOQUÍMICA DAS AZOMETINAS	7
I.3.1. Grupo Azometina Não-Conjugado	7
I.3.2. Grupo Azometina Conjugado	8
I.3.3. Isomerismo cis-trans	12
I.4 - MÉTODOS DE FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO DUPLA CARBONO-NITRO- GÊNIO	13
I.4.1. Condensação de Aldeídos e Cetonas com Aminas	14
I.4.1.a. Aminas Primárias	14
I.4.1.b. Amônia	17
I.4.1.c. Aminas Secundárias	17
I.4.2. Reação de Grupos Amino com Compostos Derivados de Carbonila	18
I.4.3. Reação de Condensação Nitroso-Metileno	20
I.4.4. Reações de Condensação entre Sais de Diazônio e Compostos Contendo Carbono-Metileno Ativado	22
I.4.5. Reações de Adição a Ligações Duplas e Tripas Carbo no-Carbono	24
I.4.6. Reações de Quebra das Ligações C=C com Aminas	25
I.4.7. Reações de Troca de Uma Ligação C=N já Existente..	26
I.4.7.a. Reação com Compostos Amino	26
I.4.7.b. Reação com Compostos Carbonílicos	27

I.5 - ALGUMAS IMPLICAÇÕES BIOLÓGICAS DA FUNÇÃO $C=N$	28
I.6 - A LIGAÇÃO $C=N$ - COMO LIGANTE PARA METAIS - FORMA- ÇÃO DE COMPLEXOS E ALGUNS ESTUDOS CINÉTICOS	30
I.7 - PRINCIPAIS REAÇÕES DO GRUPO AZOMETINA	33
I.7.1. Reações que Levam à Formação de Produtos de Adição	34
I.7.2. Reações de Cicloadição de Ligações Duplas Carbono- Nitrogênio	37
I.7.2.a. Anéis de Três Membros	37
I.7.2.b. Anéis de Quatro Membros	38
I.7.2.c. Anéis de Cinco Membros	40
I.7.2.d. Anéis de Seis Membros	43
I.8 - ESTUDOS QUANTITATIVOS	46
I.8.1. Reação de Hidrólise - Quebra da Ligação $C=N$	46
I.8.2. Reação de Hidrogenação Catalítica	50
I.8.3. Reação de Bases de Schiff com Outros Nucleófilos em Solventes Não-Aquosos	51
II - PARTE EXPERIMENTAL	56
II.1 - CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE	56
II.1.1. Introdução	56
II.1.2. Método de Guggenheim	56
II.2 - CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS	58
II.3 - INFORMAÇÕES GERAIS - APARELHOS E MATERIAIS	61

II.4 - REAGENTES E SOLUÇÕES	63
II.4.a. Preparação do Tampão HOAc/AcO ⁻ em Metanol	64
III - EXPERIMENTOS	66
III.1 - SÍNTESES EFETUADAS	69
III.1.1. Preparação de Bases de Schiff do Tipo Ar ¹ CH=NAr ²	69
III.1.2. Preparação de Bases de Schiff do tipo ArCH=N-Alq e Nitrona	81
III.1.3. Preparação de Bases de Schiff N-metiladas	82
III.2 - ISOLAMENTO DOS PRODUTOS FINAIS DE REAÇÃO	84
III.2.1. Bases de Schiff com a Semicarbazida	84
III.2.2. N-benzilidenanilina com Outros Nucleófilos ...	89
III.3 - EXPERIMENTOS DE CINÉTICA	92
III.3.1. Reação de Bases de Schiff com a Semicarbazida.	92
III.3.1.1. Mecanismo Proposto	92
III.3.1.2. Evidências que Apoiam Este Mecanismo (Estudos Feitos com o Composto Padrão: N-benzilidena- nilina)	93
III.3.1.2.a. Cinética de 1 ^a ordem	93
III.3.1.2.b. Detecção do Composto Intermediário - Pre- sença do Ponto Isobéstico	93
III.3.1.2.c. Reação do benzaldeído com a Semicarbazida em Tampão HOAc/AcO ⁻	95
III.3.1.3. Investigação da Reação da N-benzilidenanili- na com a Semicarbazida em Função do pH do tampão HOAc/AcO ⁻	97

III.3.1.4. Resultados Obtidos	101
1. Reação com N-benzilidenanilina	101
2. Reação com N-4-metoxibenzilidenanilina.	108
3. Reação com N-benziliden-4'-metoxianili- na	113
4. Reação com N-benziliden-4'-metoxicarbo- nilanilina	118
5. Reação com N-4-cloro-benzilidenanilina.	123
6. Reação com N-benziliden-4'-cloroanilina	128
7. Reação com N-4-metil-benzilidenanilina.	133
8. Reação com N-benziliden-4'-metilanilina	138
9. Reação com N-benziliden-4'-bromoanilina	143
10. Reação com N-4-acetoxi-benzilidenanilina	148
11. Reação com N-benziliden-4'-cloro-3-nitro anilina	153
12. Reação com N-benziliden-4'-iodoanilina..	158
13. Reação com N-4-hidroxi-benzilidenanilina	163
14. Reação com N-4-cloro-benziliden-4'-meto- xianilina	168
15. Reação com N-4-metoxi-benziliden-4'-clo- roanilina	173
16. Reação com N-4-metoxi-benziliden-4'-meto xianilina	178
17. Reação com N-4-cloro-benziliden-4'-cloro anilina	183
18. Reação com N- α -difenilnitrona	188
19. Reação com N-4-cloro-3-nitro-benziliden- anilina	193

20. Reação com N-benziliden-4'-hidroxianilina	196
21. Reação com N-benziliden-n-butilamina	198
22. Reação com N-metil-N-benziliden-n-butila- mônio-p-toluenosulfonato	202
23. Reação com N-metil-N-benzilidenanilínio-p -toluenosulfonato	205
III.3.2. Reação da N-benzilidenanilina com Outros Nu- cleófilos: Dietilfosfito e Dietilmalonato	207
III.3.2.1. Reação da N-benzilidenanilina com Dietilfos- fito	207
III.3.2.2. Reação da N-benzilidenanilina com Dietilmalo nato na Presença de Catalisador Básico EtO^- / EtOH	212
IV - DISCUSSÃO	218
IV.1 - INTRODUÇÃO.....	218
IV.2 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES COM A SEMICARBAZIDA.	225
IV.2.1. Mecanismo Proposto e Reatividade das Bases de Schiff Aromáticas a $\text{pH}=8,42$	225
IV.2.2. Reação da N-benzilidenanilina em Outros Valores de pH	233
IV.2.3. Reatividade da N-benziliden-n-butilamina; N- α - difenilnitrona; N-metil-N-benziliden-n-butilamô no-p-toluenosulfonato e N-metil-N-benzilidenani- línio-p-toluenosulfonato a $\text{pH}=8,42$	234

IV.2.4. Comentários sobre a Possível Aplicação da Equação de Hammett	236
IV.2.5. Comentários sobre os Valores dos Parâmetros de Arrhenius	240
IV.2.6. Resumo dos Resultados Obtidos	245
IV.3 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES DO DIETILFOSFITO E DIETILMALONATO COM A N-BENZILIDENANILINA	247
V - REFERÊNCIAS	251
APÊNDICE	266

ÍNDICE DOS ESPECTROS

	<u>Pág.</u>
E.1 - Espectro Infra-Vermelho da N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio.	267
E.2 - Espectro Ultra-Violeta da N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio	267
E.3 - Espectro de Massa da N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio	268
E.4 - Espectro Infra-Vermelho da N-benziliden-4'-metoxi-carbonilanilina	268
E.5 - Espectro Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-metoxi-carbonilanilina	269
E.6 - Espectro de Massa da N-benziliden-4'-metoxi-carbonilanilina	269
E.7 - Espectro Infra-Vermelho da N-4-acetoxi-benzilidenanilina	270
E.8 - Espectro Ultra-Violeta da N-4-acetoxi-benzilidenanilina	270
E.9 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-4-acetoxi-benzilidenanilina	271
E.10 - Espectro Infra-Vermelho da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina	271
E.11 - Espectro Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina	272

E.12 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina	272
E.13 - Espectro Infra-Vermelho da N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina	273
E.14 - Espectro Ultra-violeta da N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina	273
E.15 - Espectro de Massa da N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina	274
E.16 - Espectro Infra-Vermelho da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina	274
E.17 - Espectro Ultra-Violeta da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina	275
E.18 - Espectro de Massa da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina	275
E.19 - Espectro Infra-Vermelho da N-benziliden-4'-benzoil an ilina	276
E.20 - Espectro Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-benzoil an ilina	276
E.21 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-benziliden-4'-benzoil an ilina	277
E.22 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-benzil i den-4'-benzoil an ilina	277
E.23 - Espectro Infra-Vermelho do N-metil-N-benziliden-n-butilamonio-p-toluenosulfonato	278

E.24 - Espectro Ultra-Violeta do N-metil-N-benziliden-n-butilamônio-p-toluenosulfonato	278
E.25 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do N-metil N-benziliden-n-butilamônio-p-toluenosulfonato	279

RESUMO

Este trabalho pode ser dividido em três partes principais:

- (a) - síntese dos substratos
- (b) - isolamento dos produtos de reação
- (c) - estudos cinéticos

No item (a), foram preparadas cerca de vinte e seis Bases de Schiff do tipo $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$ contendo diversos substituintes na posição para dos dois anéis. Preparou-se, também, um composto contendo um substituinte alquilamina (n-butilamina) no lugar da porção anilínica da molécula; dois N-metilados (sais, na forma de tosilatos); e um na forma de nitrona.

No item (b) os produtos finais de reações foram isolados e identificados. Estas reações foram de adição nucleofílica simples ou seguida por uma eliminação- β .

Os estudos cinéticos (item c) concentraram-se nas reações das Bases de Schiff com semicarbazida. O mecanismo proposto é em duas etapas; a saber, uma adição nucleofílica seguida por eliminação- β . Assim, prevê-se que aceptores no anel anilínico facilitariam e doadores dificultariam as duas etapas. Em contraste, aceptores e doadores no anel benzal facilitariam uma das etapas e dificultariam a outra. Os nossos resultados foram concordantes com estas previsões.

Encontramos alguns casos onde há pouco ou nenhum aumento de velocidade com a temperatura. Verificamos ainda que as reações com a nitrona e os dois sais são muito dificultadas. A nitrona reage mais lentamente do que a Base de Schiff correspondente a 25°C, velocidade relativa = 0,22. O sal $\text{PhCH}=\text{N}^+\text{PhMe Tos}^-$ não reage nem a 100°C (18 horas); o sal $\text{PhCH}=\text{N}^+\text{n-BuMe Tos}^-$ só reage lentamente nesta faixa de temperatura com 30% de reação.

Foi verificado também, o efeito da variação de pH e especialmente a catálise ácida.

As reações da N-benzilidenanilina com o dietil fosfito e dietil malonato foram ambas de ψ -primeira ordem com relação ao nucleófilo, sendo que o dietil fosfito é bem mais reativo que o dietil malonato.

ABSTRACT

The experimental work can be divided into three principal parts:

- (a)- synthesis of substrates
- (b)- isolation of reaction products
- (c)- kinetic studies

In part (a) some twenty-six Schiff Bases of the type $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$ were prepared containing various substituents, principally in the para positions of the two rings. Also prepared were: a compound containing an alkyamine (n-butylamine) in place of an aniline residue, a nitron, and two N-methylated derivatives (salts, in the form of tosylates).

In part (b) the final reaction products were isolated and identified. These reactions were of nucleophilic addition, either simple or followed by a β -elimination.

The kinetic studies, part (c), dealt mainly with the reactions of Schiff Bases with semicarbazide. The mechanism proposed is of two steps, viz. nucleophilic addition, followed by β -elimination. It is possible to predict that, as substituents in the aniline ring, electron-withdrawing groups facilitate and electron-releasing groups hinder both steps. In contrast, as substituents in the benzal ring, both types of groups facilitate one step and hinder the other. Our results are in accordance with these predictions.

In a few cases there was little or no increase in velocity of reaction with increase of temperature. We also showed that the reactions of the two salts were considerably hindered. The nitron reacts more slowly than the corresponding Schiff Base at 25°C (relative rate=0,22). The salt $\text{PhCH}=\text{N}^+\text{MePh Tos}^-$ does not react at all during 18 hours at 100°C ; and the salt $\text{PhCH}=\text{N}^+\text{Me n-Bu Tos}^-$ reacts very slowly in this temperature range, and proceeds to 30% reaction.

We also considered the effect of pH variation and especially of acid catalysis.

The reaction of N-benzylidenaniline with diethyl phosphite and diethyl malonate were both studied in ψ -first-order conditions with respect to the nucleophile, and we showed that the diethyl phosphite is much more reactive than diethyl malonate.

I - Introdução

Em comparação aos sistemas que contêm os grupos funcionais >C=O e $\text{-C}\equiv\text{N}$, há relativamente poucos estudos sobre a reatividade de sistemas que contêm os grupos de fórmula geral >C=N- , especialmente os quantitativos e comparativos.

Quando o nitrogênio está coordenado, como por exemplo em nitronas e sais quaternários, a escassez de informações é ainda maior.

I.1 - Comparação entre >C=C< ; >C=N- ; >C=O e $\text{-C}\equiv\text{N}$

O grupo imina é, em vários sentidos, um grupo intermediário entre a dupla ligação carbono-carbono e a carbonila. Assim, faremos uma comparação geral entre as propriedades destes três grupos.

A simples substituição eletrônica¹ de =O por =NH e =NR leva à estrutura C=NH , e seus derivados N-substituídos. Como uma classe, tais compostos são chamados de iminas, ou mais especificamente, aldiminas e cetiminas, RCH=NR' e $\text{R}_2\text{C=NR'}$. Eles são algumas vezes chamados de "azometinas", desde que o termo "grupo azometina" para >C=N- é um análogo conveniente do "grupo carbonila" para >C=O . Um outro termo bastante usado para estes compostos é "Bases de Schiff", o qual é mais aplicado às iminas N-substituídas.

Certas analogias² e diferenças são óbvias. Os três grupos duplamente ligados têm dois elétrons no orbital π e explicam algumas de suas propriedades características.

Uma diferença importante é que somente o grupo car

bonila não pode ter cadeias ligadas aos dois terminais da dupla.

As ligações $\diagup\text{C}=\text{N}-$ e $\diagup\text{C}=\text{O}$ são parecidas no sentido que ambas são ligações heteropolares insaturadas, tendo também pares de elétrons disponíveis nos hetero-átomos para coordenação com ácidos e eletrófilos com formação de sais oxônio e imônio.

A dupla ligação $\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$ na ausência de substituintes com fortes efeitos eletrônicos é de caráter homopolar, com os elétrons da ligação σ e π distribuídos mais ou menos igualmente em relação aos dois átomos de carbono.

Assim, a aproximação de um nucleófilo é dificultada devido à repulsão entre os elétrons π da olefina e os do nucleófilo disponíveis para reagir. Outrossim, não há um carbono da dupla suficientemente desprotegido para dar um caráter eletrofílico.

Uma ligação insaturada heteropolar (tal como a $\diagup\text{C}=\text{N}-$ ou $\diagup\text{C}=\text{O}$) está polarizada de tal maneira que o seu carbono é desprotegido, facilitando, assim, a aproximação de um nucleófilo. A adição deste reagente é ainda favorecida pelo fato dos elétrons, que são deslocados do centro reacional pela chegada do nucleófilo, se localizarem no hetero-átomo (átomo eletronegativo). Por ex:



Dependendo da presença ou ausência de um grupo abandonador ligado ao carbono de $\diagup\text{C}=\text{X}$, podemos encontrar reações de substituição nucleofílica ou de adição nucleofílica. A ligação π pode servir como "ligação fugitiva" para permitir o ataque nucleofílico, mesmo quando um grupo abandonador está presente.

No grupo >C=N- o carbono é menos eletrofílico que quando está ligado ao oxigênio; já que o nitrogênio é menos eletronegativo.

Um grupo azometina pode reagir com eletrófilos que se ligam ao nitrogênio deixando-o positivo; assim, é aumentado o caráter eletrofílico do carbono e a adição nucleofílica é facilitada.



tada.

Já no grupo $\text{-C}\equiv\text{N}$, o carbono é mais eletrofílico do que no grupo >C=N , permitindo uma adição nucleofílica mais fácil. De modo geral, para as adições nucleofílicas sobre o carbono, tem-se:



Quando esses grupos estão ligados a um sistema π (por ex. aromático) verifica-se que a função >C=O , classificada como $-I$ $-R$, leva à ativação do ataque nucleófilo a este sistema, sendo destacado nesta ativação o efeito $-R$.

O grupo >C=NR possui efeitos $-I$ e $-R$ mais fracos que C=O . Quando tais efeitos facilitam uma reação, por exemplo, nas Reações de Substituição Nucleofílica Aromática, esperamos um poder ativante menor.

Comparando >C=NR e $\text{-C}\equiv\text{N}$, esperamos uma diferença considerável no efeito $-I$ ($\text{-C}\equiv\text{N}$ maior) e os efeitos $-R$ são parecidos. Contudo, isto leva também ao menor poder ativante do grupo >C=NR .

I.2 - Alguns Dados Físicos-Químicos

Layton, Kross e Fassel³ encontraram uma relação linear entre a frequência de estiramento de C-N no infravermelho e a distância internuclear. As distâncias típicas encontradas foram 1,47 Å para a ligação C-N; 1,29-1,31 Å para a ligação C=N e 1,35 ou 1,36 Å para a ligação C=N azoaromática. O comprimento da ligação C-N em moléculas lineares do tipo C=C-C=N não é significante mente maior do que o comprimento de uma ligação C=N isolada. Esta situação é análoga à encontrada com a ligação C=C dupla do 1,3 butadieno, em comparação com o etileno e o benzeno.

A Tabela 1, contém alguns dados representativos:

Tabela 1 - Alguns Comprimentos de Ligações Típicos (Em Å)

C-C (etano)	1,54	C-N	1,47	N-N	1,47	C-O	1,40
C=C (benzeno)	1,40	C=N (conjugação anelar)	1,36			C=O	1,29
C=C (etileno)	1,34	C=N	1,30	N=N	1,24		
C≡C	1,21	C≡N	1,16	N≡N	1,09		

Smyth^{8,9} estimou o momento de dipolo teórico para uma ligação C=N como sendo 0,9 D. Mas Minkin, Osipov e Zhadanov¹⁰, mais recentemente, apresentaram para esta ligação o valor de 1,4 D. Alguns valores típicos de momento dipolo de ligações são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Momentos de Dipolo de Ligações¹⁰

Ligação	(D)	Ligação	(D)
C-F	1,39	C=O	2,4
C-Cl	1,47	C=S	2,0
C-Br	1,42	C≡N	3,1
C-I	1,25	H-O	1,51
C-N	0,45	H-N	1,31
C-O	0,7	H-S	0,7
C=N	1,4		

Usando o esquema de adição vetorial, é possível calcular o momento de dipolo de moléculas complexas através da soma dos momentos de seus fragmentos individuais. Por exemplo, para a N-benzilidenanilina o valor de momento de dipolo baseado nas contribuições das ligações π e σ é de 1,76D, enquanto que o valor experimental é de 1,61D¹⁰.

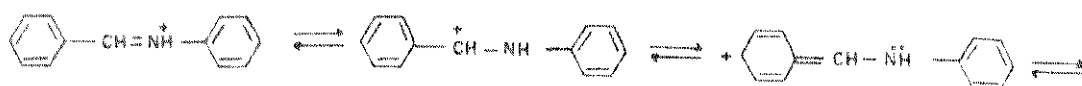
A energia¹¹ de ligação para as ligações C≡N e N≡N são cerca de 866 e 946 KJmol⁻¹ (o último valor é a energia de dissociação real da molécula de nitrogênio). Os valores para as ligações C-N e C=N são cerca de 285 e 610 KJmol⁻¹ respectivamente, enquanto que os valores para N-N e N=N são cerca de 160 e 418 KJmol⁻¹.

Segundo Smith¹, as iminas são bases mais fracas do que as correspondentes aminas, embora as medidas precisas sejam poucas.

Em 1968 Rozanel'skaya e col.¹² estudaram a basicidade da N-benzilidenanilina e seus derivados hidroxí através da

titulação potenciométrica em nitrometano.

Os dados mostraram que a N-benzilidenanilina (BA) é uma base um pouco mais forte do que a anilina. Foram salientados dois fatores que mudam a basicidade da BA com relação à anilina: mudança na hibridação do par de elétrons livres do nitrogênio (diminui consideravelmente a basicidade), e diminuição da conjugação do par de elétrons com o núcleo benzênico (aumenta a basicidade numa extensão menor). Como resultado na transição da anilina para BA a basicidade deveria diminuir. Contudo, com tal aproximação um outro fator que aumenta a basicidade da BA não estava sendo considerado: a deslocalização da carga positiva na BA protonada, em contraste com o anilinium, no qual a carga fica localizada no átomo de nitrogênio. A ação simultânea destes fatores faz com que a basicidade da BA seja comparável à da anilina. Por exemplo, a N-benzilidenanilina tem $pK_a = 9,43$ e a anilina $9,07$ em nitrometano¹².



Em 1956 Fabian, Legrand e Poirier¹³ publicaram uma revisão extensiva sobre os espectros infra-vermelho e Raman de iminas.

Em geral, as vibrações >C=N- exibem um grau de localização menor do que as vibrações >C=O . Isto, já é esperado porque enquanto que o átomo de oxigênio é sempre um átomo terminal, o átomo de nitrogênio não é, e o seu estiramento envolve o movimento de átomos e grupos vizinhos.

Contudo, um entendimento claro desta observação exigiria um trabalho teórico mais elaborado, talvez como os de Bratoz e Besnainou¹⁴. As pequenas diferenças observadas nas frequências são devido à combinação de várias mudanças eletrônica, mecânica e estérica. Mas estas explicações são ainda puramente especulativas.

Algumas das diferenças nas frequências são difíceis de serem explicadas. Contudo, é claro que grupos $C=N^+$ têm, em geral, frequências mais altas do que grupos $C=N$. Isto está de acordo com o resultado teórico de Brown e Penfold¹⁵, que supõe proporcionalidade entre a energia de ligação e a constante de força.

Muitas moléculas contendo $C=N^+$ foram estudadas por Marion e col.^{16,17}, bem como por Witkop e col.^{18,19}. Witkop indicou a variação de $1639-1626\text{ cm}^{-1}$ para Bases de Schiff aromáticas e $1672-1646\text{ cm}^{-1}$ para seus sais.

I.3 - Fotoquímica das Azometinas

O nitrogênio²⁰ está entre o carbono e oxigênio na Tabela Periódica e, era de se esperar que a fotoquímica de cromóforo seria intermediária entre $\diagup C=C \diagdown$ e $\diagup C=O$. Contudo, embora existam algumas semelhanças a fotoquímica das iminas difere em muitos aspectos das olefinas e compostos carbonilas. Sugere-se²⁰ que não se pode esperar que a $\diagup C=N-$ e a $\diagup C=O$ comportem de maneira semelhante; citando entre outras coisas que a hibridação

é diferente nos dois grupos e, que os elétrons π estão mais fortemente ligados na $\diagup C=O$.

I.3.1 - Grupo Azometina Não-conjugado

O espectro²¹ eletrônico do grupo >C=N -em ambiente puramente alifático, é muito pouco conhecido.

Desde que existem dois elétrons π , um "par isolado" sp^2 e os elétrons σ ; podem ocorrer as transições $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ambas singlete $\rightarrow$ singlete ou singlete $\rightarrow$ triplete.

Num trabalho de Pratt²⁰, é descrito que as alquilinas exibem duas bandas principais de absorção na região do ultra-violeta. A banda de menor comprimento de onda a 170-180 nm é a de maior intensidade e acredita-se que envolve uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A banda menos intensa a 230-260 nm é considerada resultante de uma transição $n \rightarrow \pi^*$. A última região de comprimento de onda é a mais comumente usada em fotoquímica, já que esta é a mais acessível.

I.3.2 - Grupo Azometina Conjugado

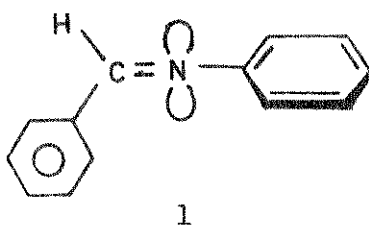
O espectro eletrônico de compostos no qual o grupo >C=N é substituído por anéis aromáticos é bastante conhecido.

A conjugação²² do cromóforo azometina com grupos arilas ou olefínicos muda consideravelmente o espectro. A banda fraca devido às transições $n \rightarrow \pi^*$ é agora escondida por absorções fortes associadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Geralmente estas bandas a parecem na região de 230 nm ($\epsilon \sim 10000$). Outras bandas ou inflexões, geralmente mais fracas, podem ser observadas em comprimento de onda maiores, e ocasionalmente foram identificadas como componentes $n \rightarrow \pi^*$.

Num trabalho de Jaffé, Yeh e Gardner²³, no qual é tratado principalmente de derivados azobenzeno, é dada uma in -

interpretação para o espectro da N-benzilidenanilina ($C_6H_5CH=NC_6H_5$), que é comparada com o estilbeno ($C_6H_5CH=CHC_6H_5$) e azobenzeno ($C_6H_5N=NC_6H_5$). Naturalmente, o estilbeno não tem a transição $n \rightarrow \pi^*$. No trans-azobenzeno existem duas delas, e parece que ambas contribuem para uma banda larga e fraca ao redor de 440 nm. Na N-benzilidenanilina, a energia do "par isolado" parece estar próxima a aos dois níveis n formados pelos "pares isolados" do azobenzeno, mas o orbital π^* deve ser consideravelmente mais alto. Portanto, a transição $n \rightarrow \pi^*$ da N-benzilidenanilina deve ocorrer em frequências mais altas.

Existem evidências²⁴ teóricas e experimentais de que a N-benzilidenanilina não é planar e que a conjugação é interrompida no átomo de nitrogênio. Se a molécula fosse planar, a conjugação do sistema se estenderia sobre os dois anéis e sobre o grupo azometina. Assim, o seu espectro seria mais semelhante ao estilbeno. Existe, também, um acordo geral de que a N-benzilidenanilina existe na forma -E e na conformação 1, na qual a porção $PhC=N$ é planar, enquanto que o plano do anel N-fenil faz um ângulo de aproximadamente 60° com o resto da molécula^{20,24,30,31}



Isto permite uma conjugação com o "par isolado" de elétrons do nitrogênio, mas diminui consideravelmente a conjugação entre os anéis fenilas através da ligação $C=N$. Além disso, o "par isolado" de elétrons do nitrogênio mostra repulsão com o átomo de hidrogênio vizinho.

El-Bayoumi e col²⁴ discutem o espectro e estrutura de Bases de Schiff substituídas, bem como efeitos de solvente e de protonação. Baseando-se, principalmente, em efeitos de substituição, o espectro da N-benzilidenanilina foi interpretado em termos das porções anilínica e benzal da molécula (Figura 1):

Banda I (310 nm) - é sensível à substituição Ph_N e corresponde a uma transição do benzeno tipo ${}^1\text{B}_{2u}$ da parte anilínica da molécula.

Banda II (262 nm) - é sensível à substituição Ph_N e é interpretada como uma transição de transferência de carga na qual o grupo azometina atua como acceptor de elétrons e o anel Ph_C como doador. Isto é apoiado pelo fato de que a energia desta banda depende do potencial de ionização da porção doadora.

Banda III (238 nm) - parece ser sensível à substituição Ph_N e corresponde a uma banda CT (transferência de carga) da parte anilínica. Esta banda tem apreciável caráter de estado local excitado e corresponde a uma transição do benzeno tipo ${}^1\text{B}_{1u}$.

Banda IV (218 nm) - é sensível à substituição Ph_C e é interpretada como uma banda ${}^1\text{B}_{1u}$ da parte benzal.

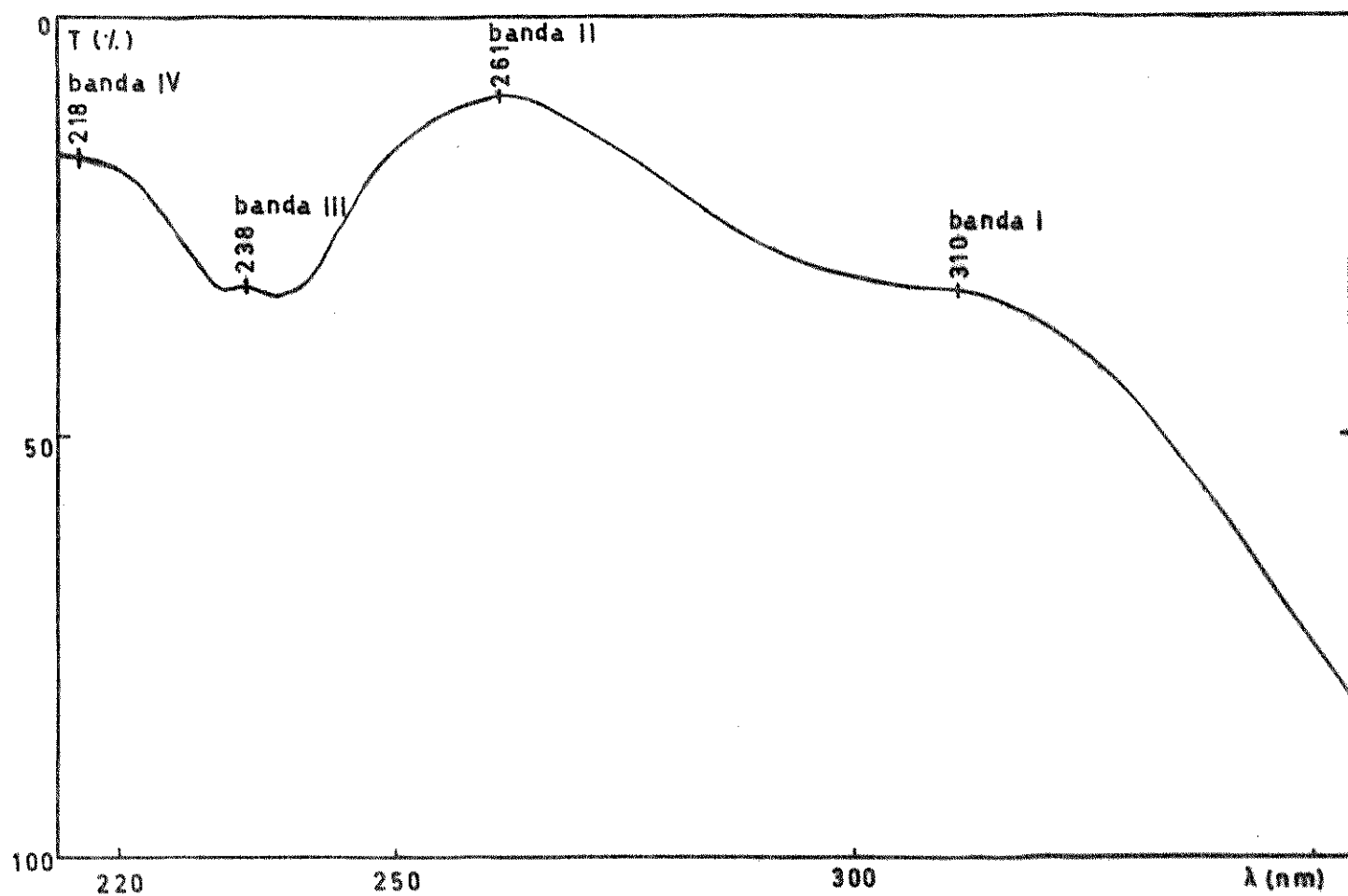


Figura 1 - Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta da N-benzilidenanilina ($c=5,56 \cdot 10^{-5}M$) em metanol.

I.3.3 - Isomerismo cis-trans

O fato das iminas possuírem uma dupla ligação, sugere que o isomerismo geométrico deva ser possível.

A isomerização cis-trans já era conhecida para oximas²⁵. No caso das oximas >C=NOH , além dos compostos azo e etilênicos equivalentes aos azometínicos, os isômeros cis-trans podem ser obtidos por caminhos próprios, e não sofrem interconversão com muita facilidade. Em contraste²⁵, a interconversão dos isômeros cis-trans de compostos azometínicos ocorre com maior facilidade. Isto explica por que o isomerismo ao redor da >C=N- foi desconhecido por um longo período. A temperatura ambiente é, geralmente, necessário se empregar técnicas experimentais especiais, tal como a fotólise de flash, a fim de observar tal isomerismo.

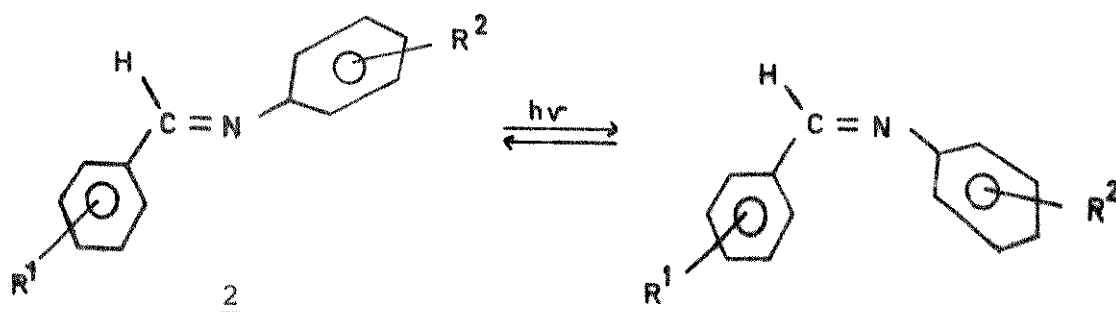
Desde 1957 é conhecido, a partir dos experimentos de Fischer e Frei²⁶, que a irradiação de soluções de Bases de Schiff aromáticas a baixas temperaturas resulta numa mudança reversível do espectro ultra-violeta, o qual é devido à isomerização fotoquímica cis-trans destes compostos.

Num trabalho mais recente de Wendt e col.²⁷ são mostrados os espectros ultra-violeta dos isômeros cis e trans para a N-benzilidenanilina e N-4-cloro-benziliden-4'-cloro-anilina irradiada a -100°C em solução de metilciclohexano-3-metilpentano. São discutidos, também, os espectros dos respectivos ácidos conjugados bem como os espectros de ressonância magnética protônica.

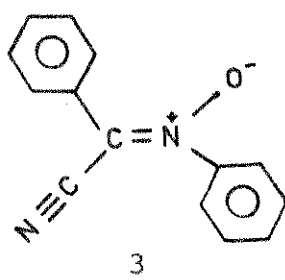
Por volta de 1964 começaram a aparecer alguns trabalhos^{28,29} nos quais foi possível demonstrar o isomerismo cis-trans da N-benzilidenanilina e compostos relacionados mesmo a temperatura ambiente. Nesta temperatura, a relaxação térmica pro

cede com uma meia-vida de cerca de um segundo.

Assume-se que a forma trans da N-benzilidenanilina como regra, é termicamente favorecida e que a irradiação leva a um aumento de população de espécies cis. Além disso, o anel da anilina no equilíbrio está provavelmente fora do plano do resto da molécula (2)^{20,24,30,31}.



Ainda²⁵ se conhece muito pouco sobre os estados eletrônicos que estão envolvidos na isomerização fotoquímica cis-trans. Koyano e Tanaka³² indicaram que a isomerização cis-trans, bem como a trans-cis da α -ciano- α -fenil-N-fenilnitrona (3) ocorre por fotossensibilização da eosina e uranina, mostrando, assim, que a conversão, neste caso, ocorre via estado triplete.



I.4 - Métodos de Formação da Ligação Dupla Carbono-Nitrogênio

Na literatura existe um número muito grande de sínteses gerando compostos contendo a função C=N. Assim, foi necessário fazer algumas limitações das rotas sintéticas apresenta -

das neste trabalho.

Somente as reações que resultam na formação de produtos estáveis e bem definidos é que serão consideradas.

Primeiramente, serão discutidos os métodos nos quais a >C=N- é formada a partir de componentes contendo carbono e nitrogênio separadamente (através de condensação, acoplamento, etc.) e, depois, serão considerados os métodos que envolvem uma ligação carbono-nitrogênio já existente.

I.4.1 - Condensação de Aldeídos e Cetonas com Aminas

Um dos métodos³³ mais comuns de preparar iminas é através da reação de aldeídos e cetonas com aminas.

I.4.1.a - Aminas Primárias

A condensação de aminas primárias com aldeídos e cetonas foi primeiramente apresentadas por Schiff³⁴ e os produtos de condensação são sempre referidos como Bases de Schiff.

As condições experimentais dependem da natureza da amina e especialmente do composto carbonila, o qual determina a posição do equilíbrio:



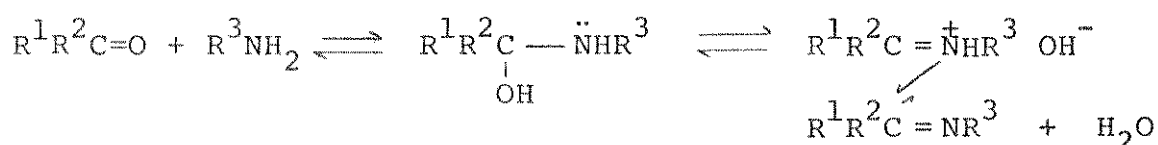
A reação é catalizada por ácido e, geralmente, é feita refluxando o composto carbonila e a amina separando a água azeotrópicamente à medida que esta se forma, caso necessário.

Na condensação³⁵ de aminas aromáticas com aldeídos aromáticos, grupos atratores de elétrons na posição para da amina diminui a velocidade da reação, enquanto que aumenta quando estão na posição para do aldeído.

Com cetonas, especialmente com as aromáticas, são requeridas temperaturas mais altas, tempos mais longos de reação e um catalizador além da remoção da água à medida que esta se forma.

O mecanismo fundamental é de adição-eliminação em duas etapas. Numa primeira etapa, a amina se adiciona ao composto carbonila para dar um intermediário carbinol-amina, seguido por eliminação de água para formar uma dupla ligação carbono-nitrogênio (Esquema I).

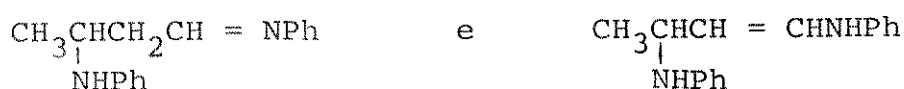
Esquema I



No trabalho de Kolsa³⁶ é registrado que a irradiação ultravioleta promove a formação de azometinas a partir de aldeídos. Isto é explicado³⁷ como uma auto-oxidação de uma parte do aldeído ao ácido correspondente promovida pela luz, o qual por sua vez atua como catalizador.

Aldeídos aromáticos e alifáticos e cetonas aromáticas dão com aminas, azometinas razoavelmente estáveis, as azometinas formadas de aldeídos primários que contém o grupo

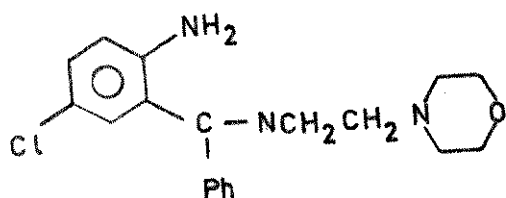
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-$ sofrem condensação tipo aldólica muito rapidamente. Assim, na reação de tais aldeídos com aminas, formam-se usualmente polímeros. A condensação pode ser parada no estágio de dímero ou trímero. Por exemplo, o acetaldeído dá com anilina uma mistura de dois dímeros isoméricos "Bases de Eckstein", as quais provavelmente tem as estruturas (4) e (5)³⁸.

45

Os mesmos produtos são também obtidos pela reação da anilina com aldol. Outros aldeídos são dímeros semelhantes.^{38,39}

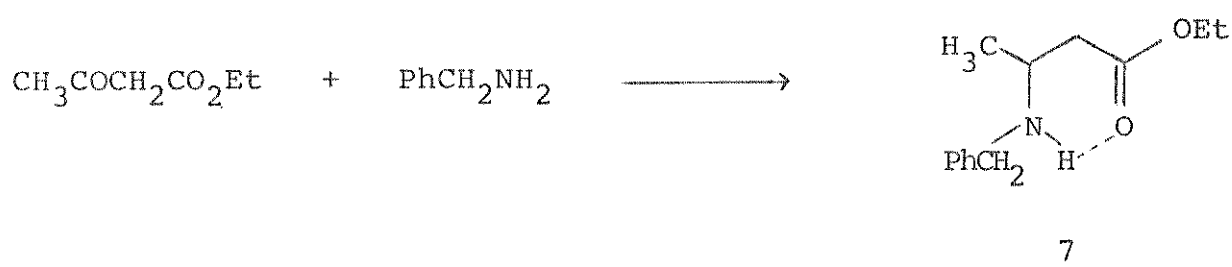
Cetonas α, β -insaturadas não se condensam com aminas ou amônia a azometinas; mas se adicionam à dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ para formar β -aminocetonas⁴⁰.

Na formação de azometinas, ambos isômeros cis e trans podem ser formados. Como a barreira de energia entre eles é baixa, o isolamento de um isômero puro é praticamente impossível. Contudo, existem poucas exceções desta regra, como é o caso de 6:

6

onde a configuração dos dois isômeros isolados foi provada por UV, IV e RMN⁴¹.

Deve-se ter em mente que, embora usualmente se forme uma azometina pela condensação da amina com aldeído ou cetona, em alguns casos a enamina tautomérica é mais estável e, são obtidas preferencialmente, por exemplo, as enaminas que são estabilizadas por formação de quelato intramolecular (7)⁴².



I.4.1.b - Amônia

A amônia não forma azometina com formaldeído ou aldeídos alifáticos primários⁴³, mas forma compostos ou produtos de adição "aldeído-amônia", no qual a hexametilenotetraamina é um dos mais conhecidos.

Contudo, aldeídos aromáticos ou alifáticos secundários ou terciários, dão produtos de condensação (8) de três moles de aldeído com dois moles de amônia^{44,45}.



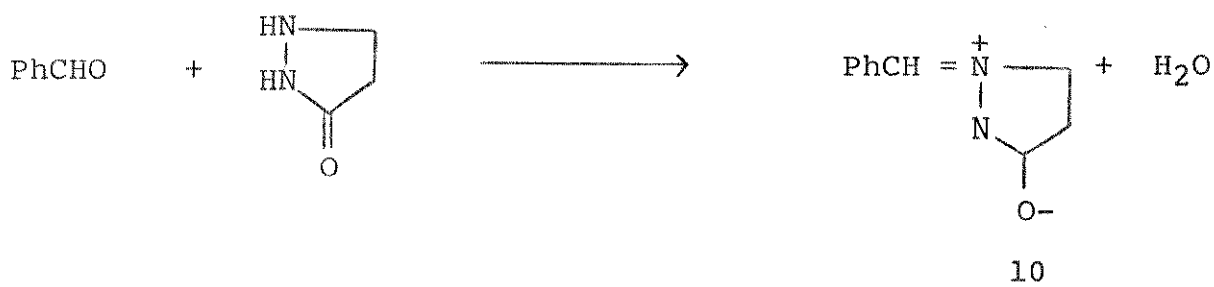
I.4.1.c - Aminas Secundárias

A reação⁴⁶ de aminas secundárias com compostos carbonílicos não forma azometinas sem rearranjo. Contudo, quando um

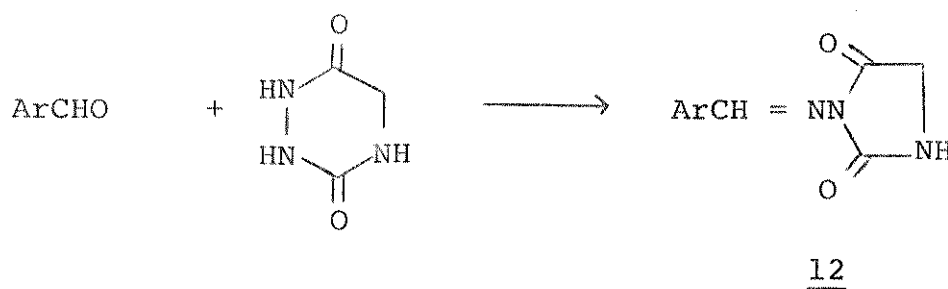
sal de amina é tratado com um aldeído ou cetona, é obtido um sal imônio 9 :



Em alguns casos, uma amina neutra pode ser usada quando for possível a formação de um "zwitterion" (10)⁴⁷:



Algumas aminas cíclicas secundárias podem dar uma azometina neutra por abertura do anel (11)⁴⁸ ou por rearranjo (12)⁴⁹.



I.4.2 - Reação de Grupos Amino com Compostos Derivados de Carbonila

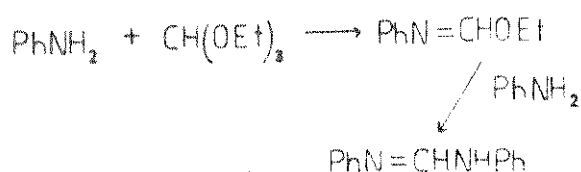
Derivados⁴⁶ de compostos carbonílicos, os quais

são facilmente transformados em aldeídos e cetonas, se condensam com compostos amino, às vezes mais rapidamente e com melhor rendimento do que os próprios compostos carbonilas.

Compostos gem.hidroxi^{50a} e seus acetatos^{50b} reagem com grupos amino com a mesma facilidade que os análogos carbonilas.

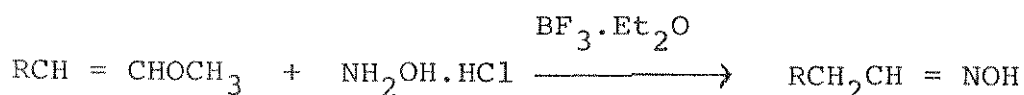
Acetais e cetais⁵¹ reagem com grupos amino com refluxo ou por remoção do álcool formado na reação através de uma destilação.

Orto ésters, como os acetais reagem, com amônia⁵², compostos amino⁵³ e sulfonamidas⁵⁴, formando imidoatos. Um excesso do componente amino conduz à substituição do grupo OR, e amidinas 13 são formadas⁵³:

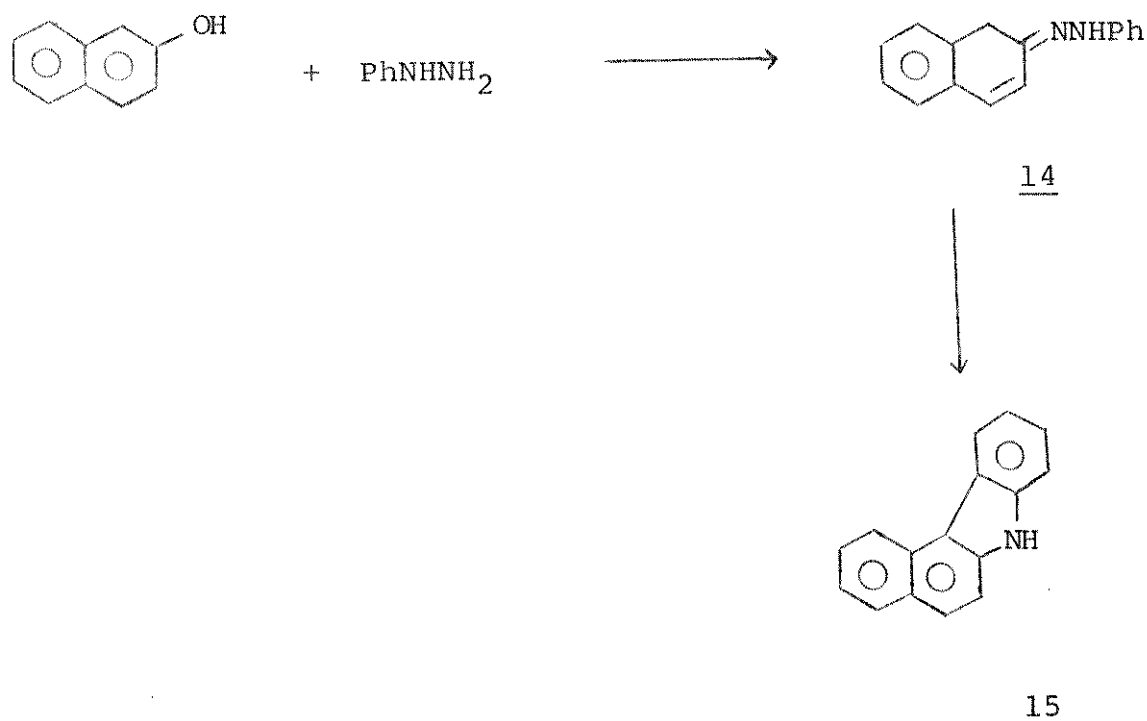


13

As formas enólicas de aldeídos e cetonas (por ex. dicetonas) reagem com compostos amino como os carbonilas⁵⁵. Éteres enólicos (éteres vinílicos) requerem catálise ácida⁵⁶ provavelmente para hidrolizar o éter antes da condensação:

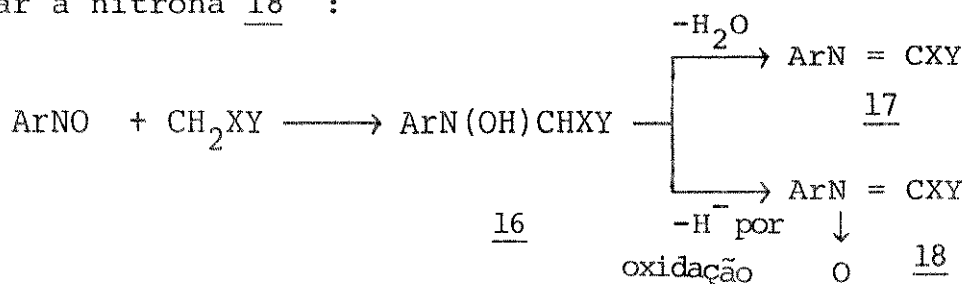


Certos fenóis, especialmente os polícíclicos, se comportam como os seus tautômeros e dão com arilhidrazinas as correspondentes arilhidrazonas(14), as quais podem ser transformadas a carbazóis(15) através da rota sintética de Fischer para indóis⁵⁷:

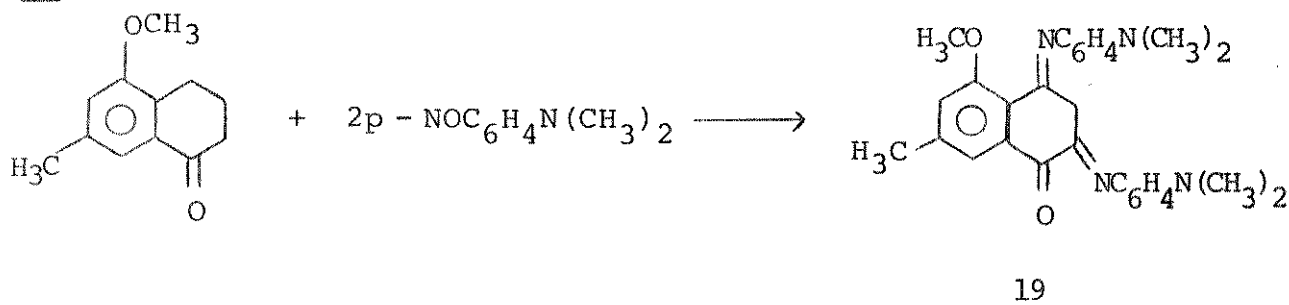


I.4.3 - Reações de Condensação Nitroso-Metileno

Compostos nitroso-aromáticos reagem com grupos metilênicos ativos para formar anis. Esta condensação, conhecida como reação de "Ehrlich-Sachs"⁵⁸, é catalizada por bases tal como hidróxido de sódio, carbonato de potássio e piperidina. A reação é geralmente acompanhada pela formação de nitronas como produto colateral. Ambos produtos são, provavelmente, formados de um intermediário comum tipo aldólico(16), o qual perde água para formar o anil 17 ou sofre desidrogenação oxidativa para formar a nitrona 18⁵⁹:



Exemplos de compostos metilênicos que se condensam com compostos nitroso-aromáticos para dar anil ou nitrona ou uma mistura de ambos, são o cianeto de benzila⁶⁰, ésteres malônicos⁶¹, cetonas α -metilênicas⁶², fluorenos⁶³ e ciclopentadienos⁶⁴. Com compostos bis-metilênicos tal como as tetralonas podem formar dianis (19)⁶⁵.

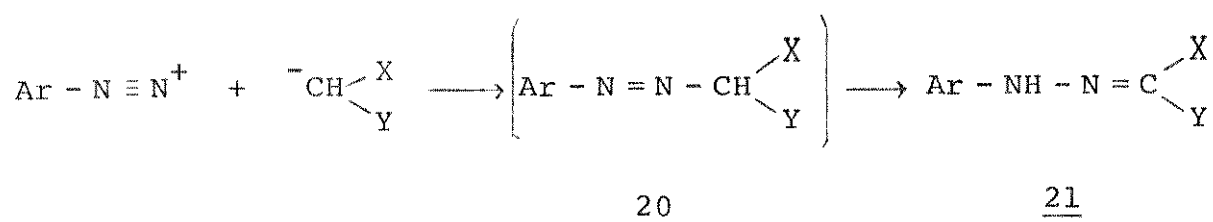


Outros tipos de compostos contendo grupos metilênicos ativos, tais como 2,4-dinitrotolueno e 9-metilacridina (este último também reage com catálise ácida⁶⁶), podem reagir de modo análogo com compostos nitroso aromático, para formar anis e/ou nitronas.

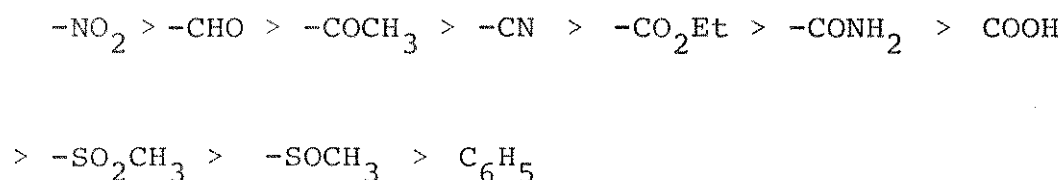
A razão do produto anil-nitrona nestas condensações parece ser afetada por uma série de fatores, incluindo meio reacional, catalizador, tempo e temperatura, mas nenhuma generalização satisfatória pode ainda ser alcançada. Assim, na reação de p-dimetilaminonitrosobenzeno com aril acetonitrilas, bases fracas tal como a piperidina e baixa temperatura de reação favorece a formação de nitrona, enquanto que hidróxido de sódio ou carbonato de potássio anidro e altas temperaturas dão principalmente anis^{67,68}. Por outro lado, na condensação de 2,4-dinitrotolueno com o-nitrosotolueno, a piperidina favorece a formação do anil, enquanto que o carbonato de sódio conduz à formação da nitrona.

I.4.4 - Reações de Condensação entre Sais de Diazônio e Compostos contendo Carbono-Metileno Ativado

Compostos alifáticos contendo um metileno ativado, se acoplam com sais de diazônio para formar arilhidrazonas⁶⁹. A reação é considerada como um ataque eletrofílico do íon diazônio no carbanion derivado do composto metilênico, formando um composto azo (20), o qual espontaneamente se tautomeriza à hidrazona 21:



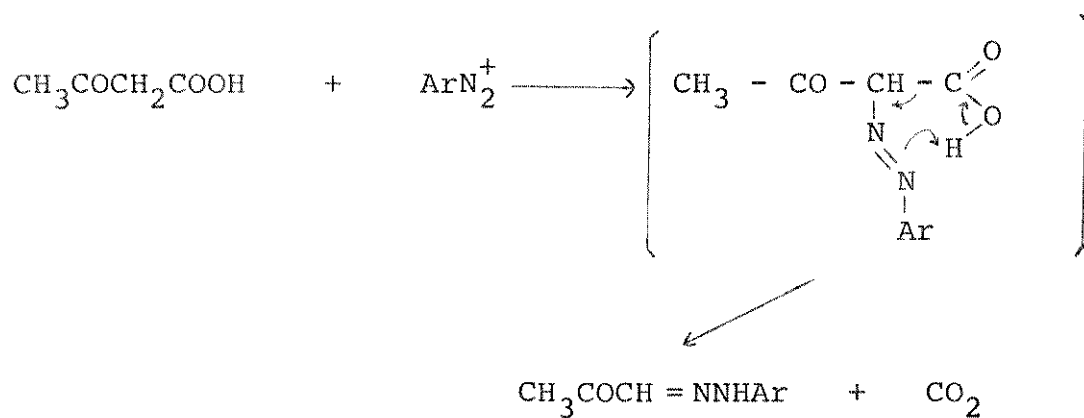
A reação é feita, geralmente, em soluções aquosas frias tamponadas com acetato de sódio, mas o pH do meio deve ser abaixado para compostos metilênicos fortemente ativados. O efeito ativante dos substituintes (X e Y) do grupo metileno podem ser colocados de acordo com Hunig e Boes⁷⁰ na seguinte ordem decrescente:



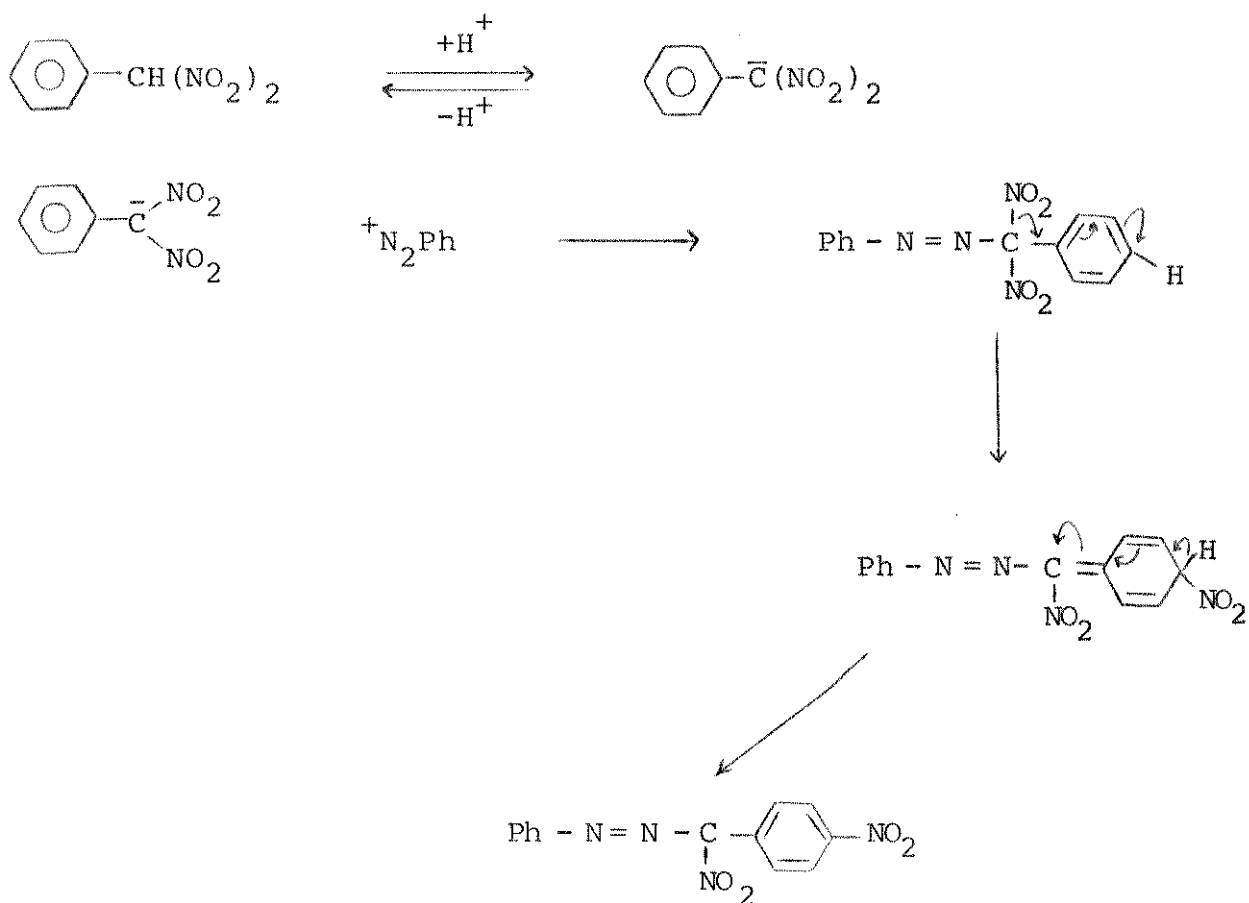
Outros⁴⁶ grupos ativantes são íons sulfonium terciários e piridinium quaternários, e resíduos heterocíclicos tais como 2-piridil e 2-quinolil.

Quando um dos grupos ativantes é uma carbonila, o acoplamento é acompanhado por descarboxilação formando o composto

22:

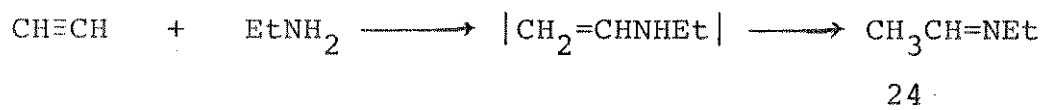
22

Nitroalcanos secundários dão compostos azo estáveis. Na reação de aril dinitrometano e diaril nitrometano com o íon benzeno-diazonium; ocorre a migração do grupo nitro para dar a p-nitrofenilhidrazona (23)⁶⁹. Um mecanismo viável é o seguinte:

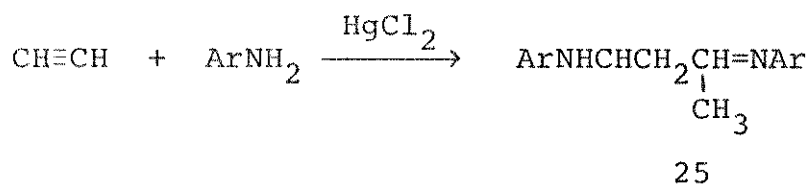
23

I.4.5 - Reações de Adição a Ligações Duplas e Triplas Carbono - Carbono

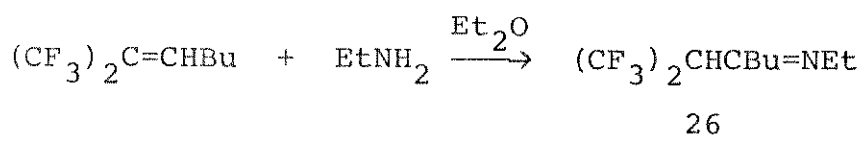
Acetilenos simples podem reagir com aminas, mas requerem altas pressões e temperaturas. A enamina formada sofre um equilíbrio tautomérico para formar uma azometina (24)⁷¹.



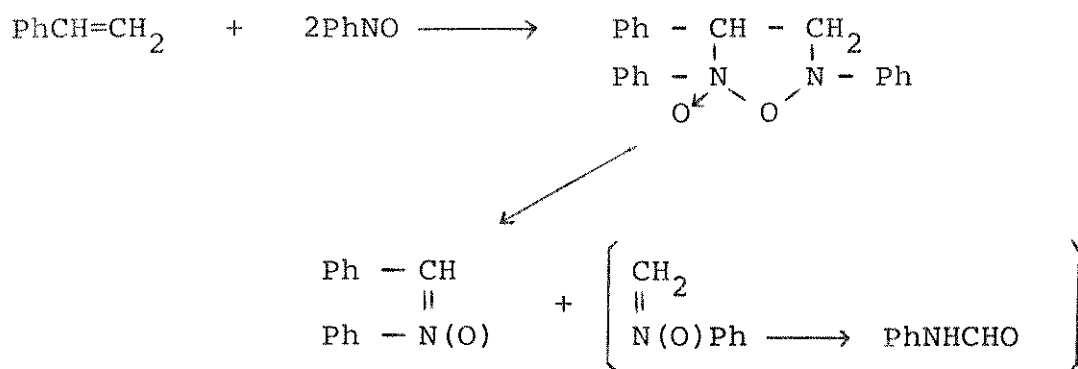
No caso, onde é possível condensação tipo aldólica do produto, o rendimento é somente moderado devido à formação destes produtos condensados⁷¹. Na presença de cloreto de mercúrio, um produto tipo aldol (25) pode ser isolado⁷²:



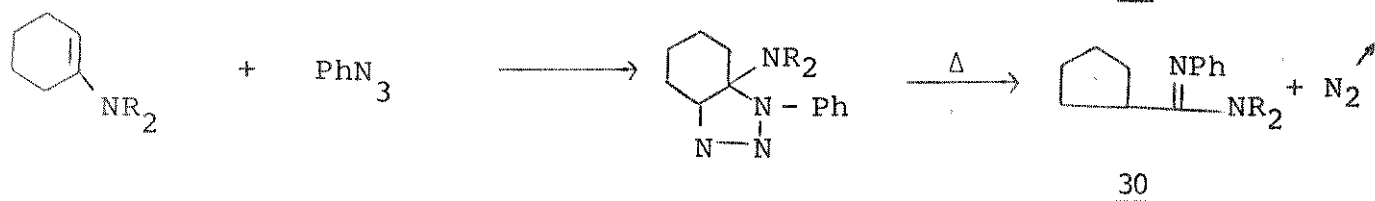
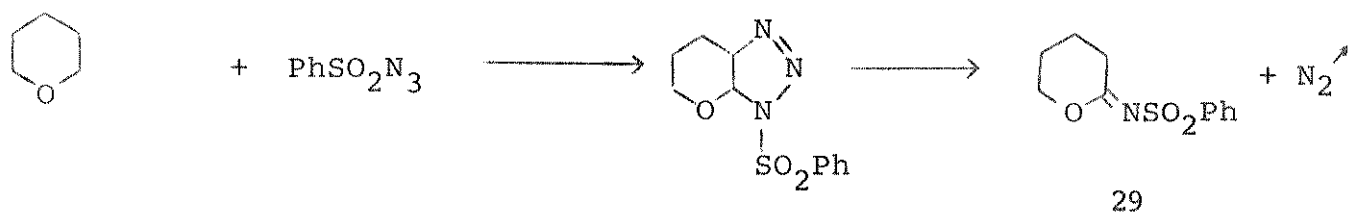
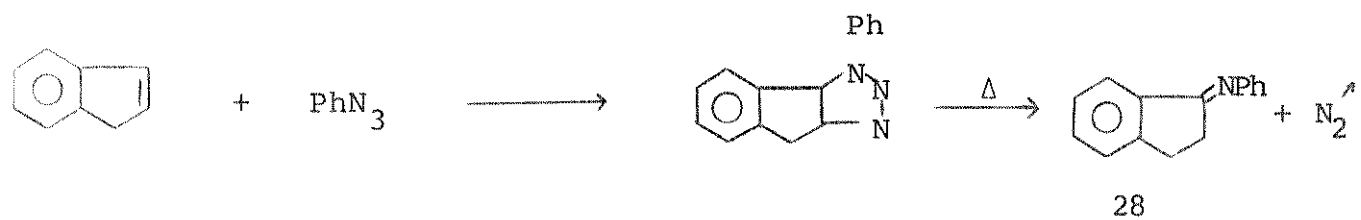
Etilenos⁷⁵ ativados se adicionam a aminas numa reação acompanhada de desidrogenação (26):



A reação^{74,75} de ariletilenos com compostos nitrosos conduz a uma quebra da ligação dupla e formação de nitronas (27). O mecanismo proposto envolve uma adição à dupla seguida por clivagem⁷⁵:

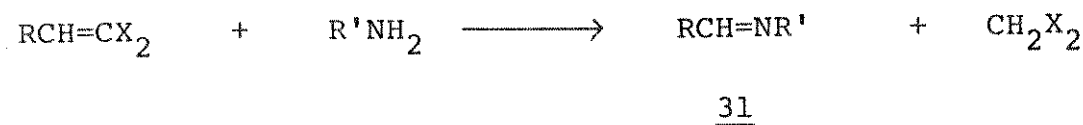
27

Azidas se adicionam a duplas ligações ativadas por sistemas aromáticos⁷⁶, por grupos etéreos (éters vinílicos)⁷⁷ ou por grupos amino (enaminas)⁷⁸ formando um anel triazol, que perde nitrogênio espontaneamente ou por aquecimento para formar as azometinas 28, 29 e 30, respectivamente.



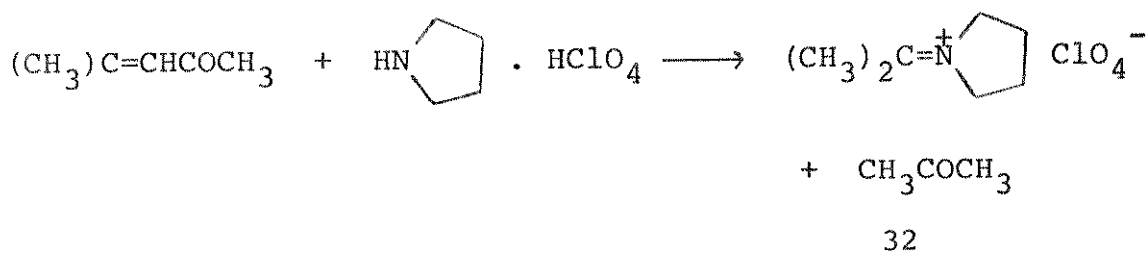
I.4.6 - Reações de Quebra das Ligações C=C com Aminas

Compostos contendo a dupla ligação >C=C< ativadas por fortes grupos atratores de elétrons, reagem com compostos amino para dar azometinas (31)^{79,80}.



Um produto intermediário de adição do tipo $\text{RCH}(\text{NHR}')\text{CHX}_2$ foi isolado na reação de benzalacetilacetona com anilina.

Aminas secundárias, também, podem deslocar o composto metilênico ativo para formar um sal imonium(32)⁸¹:



Derivados do estireno sofrem hidrazinólise com hidrazina na presença de hidrazina de sódio, e hidrazonas(33) são formadas⁸²:



I.4.7 - Reações de Troca de Uma Ligação C=N Já Existente

I.4.7.a - Reação com Compostos Amino

Nestas reações⁴⁶, a formação de novas ligações depende do equilíbrio:



Constantes de equilíbrio para o deslocamento de diversas benzilidenanilinas por outras arilaminas foram medidas e comparadas.

É conhecido que hidroxilaminas, hidrazinas ou semicarbazidas dão bons rendimentos de oximas, hidrazonas e semicarbazonas, respectivamente através da reação com anis^{83,84}.

A remoção de um dos componentes do equilíbrio conduz a reação a favor de um dos produtos. Portanto, a maioria dos compostos com >C=N- podem ser facilmente obtidos a partir de cetiminas ou por sua reação com compostos amino, quando o NH_3 (se $R' = H$) é eliminado por aquecimento^{85,86}.

I.4.7.b - Reação com Compostos Carbonílicos

A formação de uma nova ligação >C=N- por uma reação de troca, é relatada com acetona ou iminas 2-butanona⁸⁷, hidrazonas⁸⁸ e selenocarbazonas⁸⁹, as quais reagem com aldeídos ou cetonas:



34

A acetona (34) ou 2-butanona é removida por destilação.

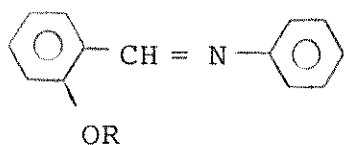
I.5 - Algumas Implicações Biológicas da Função C=N-

O grupo C=N- ocorre em muitas moléculas orgânicas de importância fundamental, mas tem recebido relativamente pouca atenção. Sua importância biológica também é muito grande e recentemente tem surgido mais interesse neste grupo.

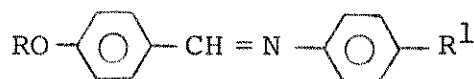
Matskevich e col.⁹⁰ prepararam e estudaram a atividade biológica de vários derivados azometínicos. Foi determinada a atividade bactericida de derivados azometínicos formados por salicilaldeído, p-bromobenzaldeído, e α - e β -hidroxinaftaldeído ; bem como a atividade de certas glicosilaminas. Foi investigado , também, complexos de cobre(II) e níquel(II) com estas azometinas. As bactérias usadas foram Staphylococcus aureus; Escherichia coli e Hay bacillus.

Dieter e Helmut⁹¹ mostraram que algumas N-benzilidenanilinas têm atividade antimicrobiana. Estes compostos são ativos em inibir o crescimento microbiano e têm efeito bactericida contra Pseudomonas auruginosa, Preteus vulgaris e Klebsiella pneumonia.

Foi mostrado por Piscopo⁹² que algumas alcoxiazometinas de estrutura geral (35) e (36) têm, também, atividade antimicrobiana.

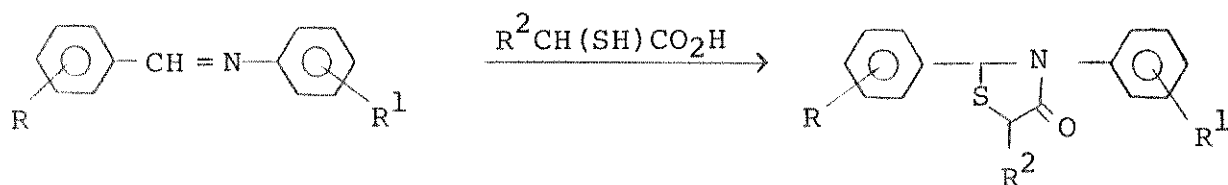


35



36

Vários derivados cíclicos (37) obtidos a partir de azometinas substituídas e $\text{R}^2\text{CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$ foram preparados por Patel e col.⁹³, e esses mostraram ter atividade anti-inflamatória.



37

Em 1977, foi estudada a conversão do triptofano para o indolacetamida⁹⁴. Entre os sistemas de monoxigenase interna, a formação de uma amida primária a partir de um aminoácido, foi de grande interesse porque a reação ocorre através de uma Base de Schiff intermediária. Acredita-se também, que esta reação é importante na biossíntese de auxinas.

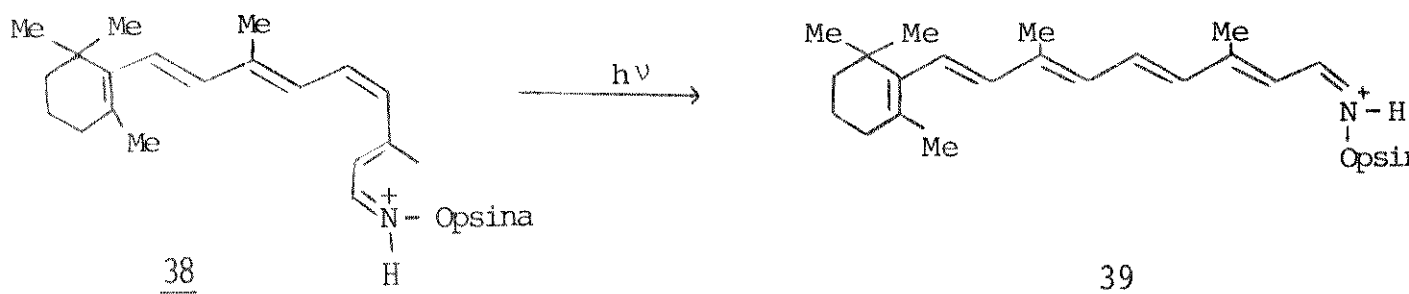
Particularmente⁹⁵ interessantes são as iminas na forma catiônica $\text{>C}=\text{N}^+\text{<}$, as quais aparecem em vários processos bioquímicos, tais como aldolização e descarboxilação enzimática. Além disso, as reações enzimáticas dependentes do piridoxal-fosfato, muito provavelmente, envolvem uma quebra hidrolítica e aminolítica de intermediários imínicos catiônicos.

Brault e col.⁹⁶ estudaram a cinética e mecanismo de hidrólise de uma Base Schiff α, β -insaturada, a saber: 2,2,2-trifluor-N-(3-metil-2-ciclohexilidene)etilamina. Este estudo é de interesse, desde que sugere-se que Bases de Schiff α, β -insaturadas derivadas de resíduos amino enzimáticos estão envolvidos no mecanismo de várias enzimas. Entre elas, pode-se citar a desidroquinase, 5-ceto-4-desoxi-D-glutarato desidratase e, possivelmente a maleilacetoacetato isomerase, bem como outras isomerases. Compostos deste tipo estão envolvidos no processo visual e, talvez, na redução biológica de esteróides Δ^4 -3-ceto.

Na visão²⁰ uma das principais etapas na conversão de um sinal de luz recebido pelos fotorreceptores na retina, é a

fotoisomerização da imina protonada (38) para um isômero geométrico (39). Este sinal é transmitido por um pulso elétrico para o cérebro através do nervo óptico.

A imina (38) é formada através da condensação da 11-cis-retinal com a proteína visual: a opsina.

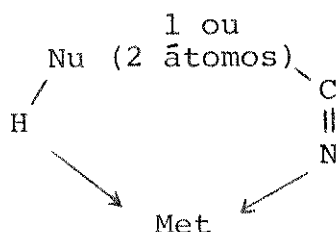


I.6 - A Ligação >C=N- Como Ligante Para Metais - Formação de Complexos e Alguns Estudos Cinéticos

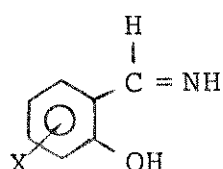
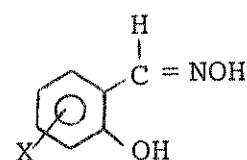
As propriedades⁹⁷ básicas de compostos contendo a >C=N- são caracteristicamente mostradas através da formação de complexos com metais.

Estes complexos fornecem uma série muito característica de compostos de coordenação e, muitos deles foram preparados tendo sido suas propriedades examinadas e comparadas.

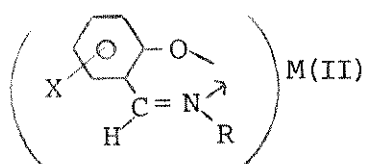
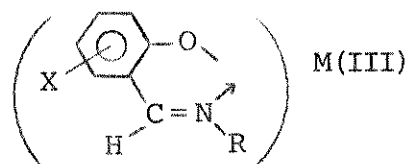
A força ligante (nucleofílica) de um grupo >C=N- varia obviamente, com o metal e o seu estado de oxidação, com o qual ele se coordena. Contudo, podemos afirmar, como conceito geral, que a formação de um complexo estável requer que o ligante também possua uma função nucleofílica do tipo Nu-H que permita a formação de uma ligação covalente entre o Nu e o metal, incorporando assim, a possibilidade de formar um anel de cinco ou seis membros. Genericamente, podemos ilustrar por:



Compostos simples que preenchem estes requerimentos são derivados de salicilaldimina (40) e N-hidroxi-salicilaldoxima (41):

4041

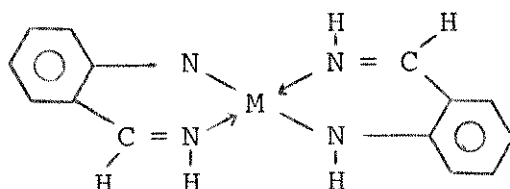
Muitos complexos de salicilaldimina de fórmulas gerais (42) e (43) podem ser obtidos pela interação direta do íon metálico e a Base de Schiff apropriada em solução alcoólica ou aquoso-alcoólica e na presença de uma base, tal como o hidróxido de sódio ou acetato de sódio.

4243

Os complexos de coordenação formados com íons metálicos divalentes (tipo 42) são, consideravelmente, interessantes. A estrutura varia de coplanar para tetraédrico e depende da natureza do metal divalente envolvido, bem como do substituinte no átomo de nitrogênio. Os metais mais estudados foram Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} e Zn^{+2} .

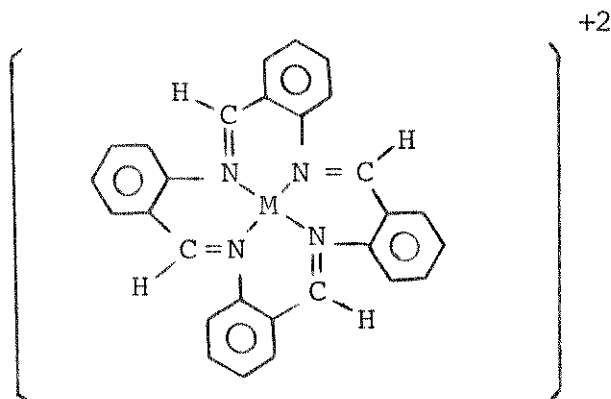
Alguns complexos foram preparados a partir de Bases de Schiff de 2-aminobenzaldeído. Os derivados de 2-aminobenzaldei

doimina com Ni(II) e Cu(II) são sólidos coloridos e de pouca solubilidade com a estrutura 44; sendo que os compostos de Ni(II) são diamagnéticos⁹⁸.



44

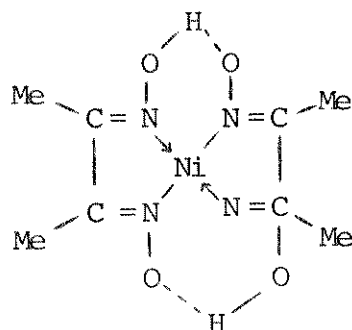
Compostos de um tipo análogo são formados por autocondensação do 2-amino benzaldeído em etanol absoluto e na presença de íons Ni^{+2} ou Cu^{+2} . Foi mostrado¹⁰⁰ que os produtos obtidos são misturas, sendo que complexos do tipo 45 puderam ser isolados como sais.



45

Provavelmente, os complexos mais conhecidos que são formados por compostos contendo o grupo azometina, são os metais glioximatos, incluindo o bis(dimetilglioximato) de níquel, que foi por muito tempo usado para determinar este metal. A es -

estrutura destes complexos foi sugerida por Pfeiffer⁹⁹ como tendo anéis de cinco membros com pontes de hidrogênio ligando os átomos de oxigênio dos dois anéis (46)



46

Existem estudos recentes sobre a cinética e mecanismo da dissociação de quelatos metálicos. Por exemplo, Vichi e col.^{101a,101b} estudaram a dissociação catalisada por ácido dos complexos Fe(II) tris(piridina-2-acetaldeído-N-metilimina), tris(piridina-2-carbaldeído-N-propilimina) e tris(piridina-2-carbaldeído-N-metilimina); enquanto que alguns complexos de Fe(II)- α -cetoiminas foram estudados por Bertolino¹⁰².

I.7. Principais Reações do Grupo Azometina

A ligação dupla $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{N}}$ apresenta uma certa polaridade na direção $\text{C}=\text{N}$. Assim, podemos prever caráter eletrofílico do carbono e nucleofílico do nitrogênio. Por exemplo, o grupo alquila ou arila nucleofílico de um reagente de Grignard liga-se ao carbono da função $\text{C}=\text{N}$. Por outro lado, na reação de haletos de alquila com azometina, o grupo alquila eletrofílico liga-se

ao nitrogênio.

Discutiremos brevemente, reações de adição a >C=N- com diversos reagentes nucleofílicos levando à formação de produtos de adição, e produtos de cicloadição.

Serão discutidos alguns estudos cinéticos de compostos contendo a função >C=N- . Os compostos considerados serão, principalmente, Bases de Schiff de estrutura geral $\text{Ar}^1\text{CH=NAr}^2$, uma vez que trabalhamos com compostos deste tipo.

É importante salientar que a única reação de adição-eliminação que já foi exaustivamente estudada é a de hidrólise. Somente nos últimos anos é que surgiram alguns estudos cinéticos de reações de adição, p.ex. adição de tióis em solventes não-aquosos.

Não há discussão na literatura de reações de adição-eliminação de azometinas com nucleófilos nitrogenados. São poucas as referências existentes com relação a estas reações. Não há dados cinéticos sobre tais reações.

I.7.1. - Reações que Levam à Formação de Produtos de Adição

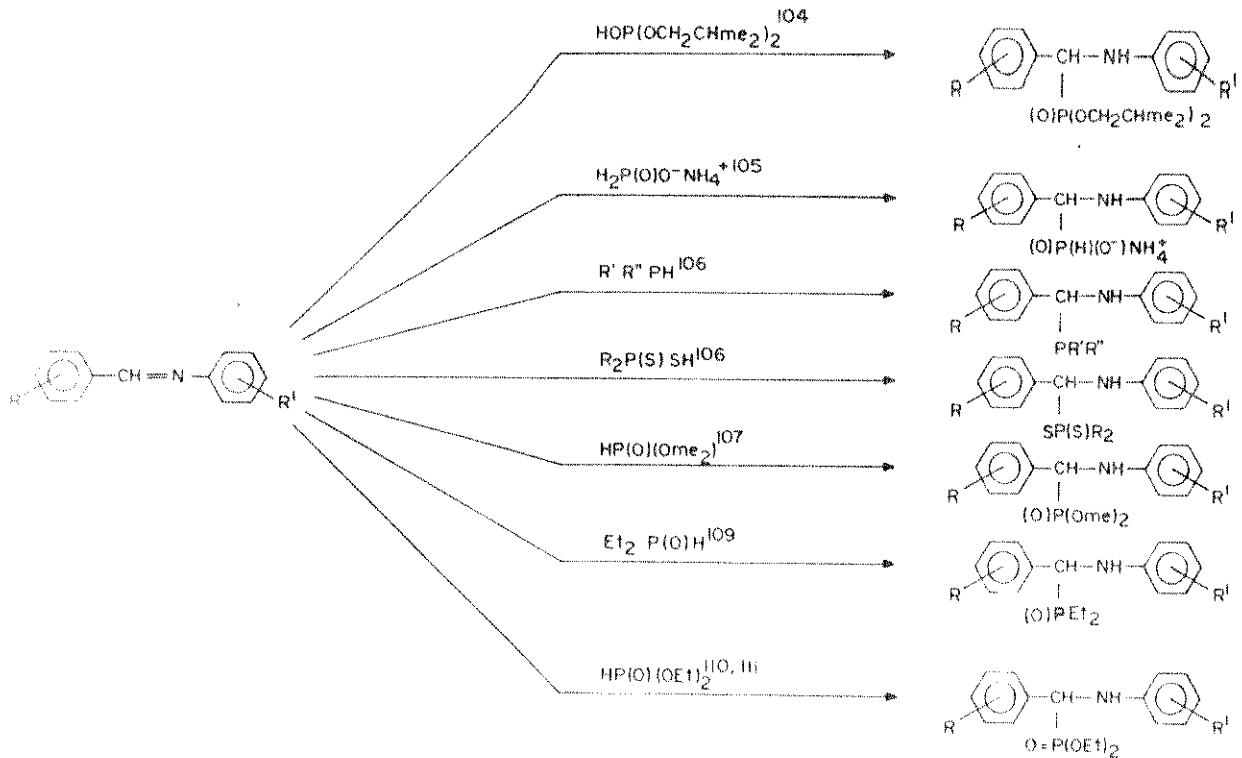
Na literatura^{33,103} é verificado que um número muito grande de nucleófilos se adicionam a >C=N- de iminas e compostos relacionados, levando à formação de produtos de adição. Nos últimos anos, surgiram muitos trabalhos neste campo os quais estão exemplificados nos três esquemas abaixo.

Achamos conveniente dividir os nucleófilos em três classes principais diferenciando, apenas, pelo átomo nucleofílico. Estes nucleófilos são aqueles cujo átomo nucleofílico é o fósforo,

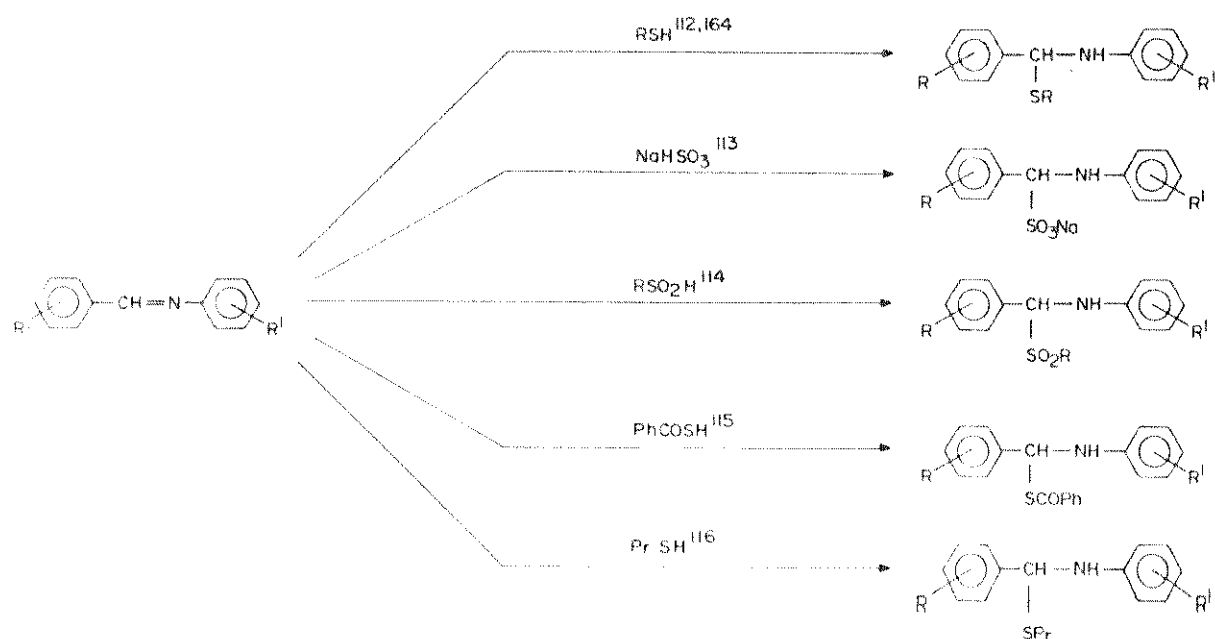
enxofre e carbono, respectivamente.

As principais reações de Bases de Schiff com nucleófilos cujo centro reativo é o fósforo, podem ser agrupadas como no Esquema II, abaixo.

ESQUEMA II

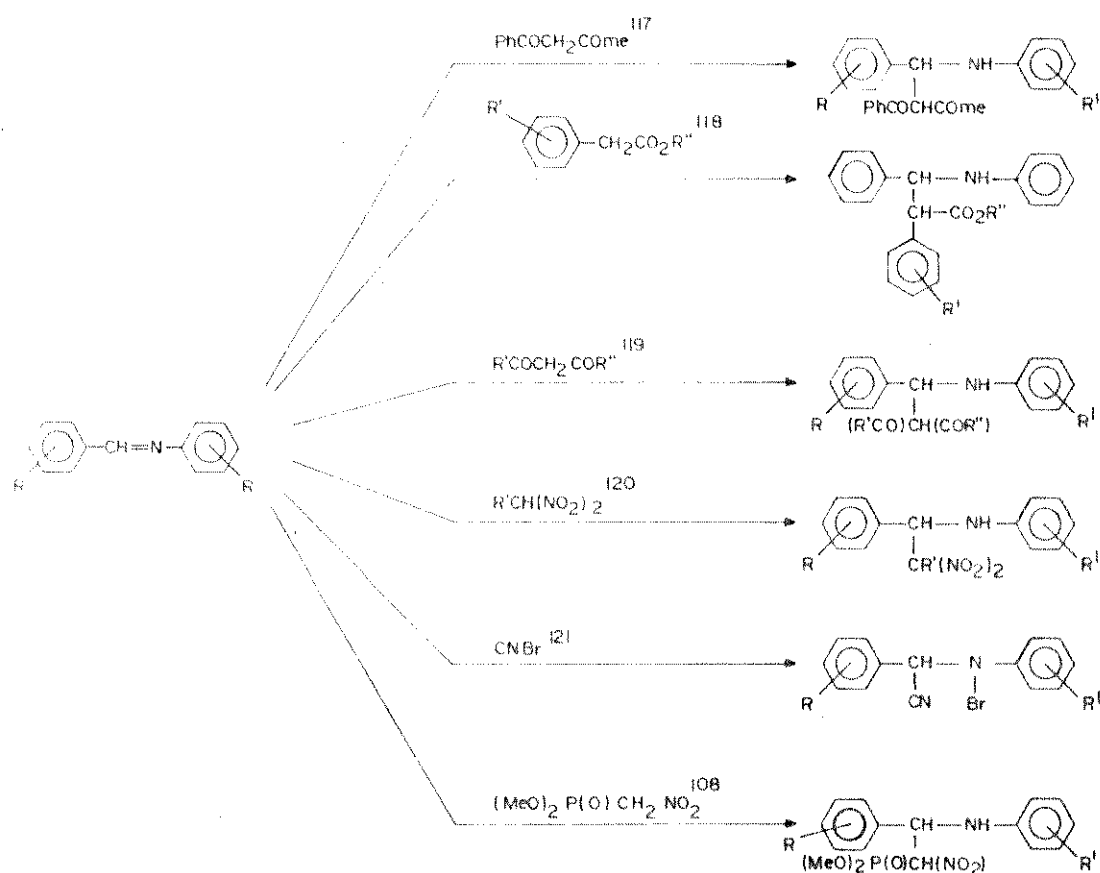


As principais reações de Bases de Schiff com compostos cujo centro reativo é o enxofre, podem ser agrupadas como no Esquema III, abaixo.



Finalmente, as principais reações de Bases de Schiff com compostos cujo centro reativo é o carbono, podem ser agrupadas como no Esquema IV, abaixo.

ESQUEMA IV



1.7.2 - Reações de Cicloadição de Ligações Duplas Carbono-Nitrogênio

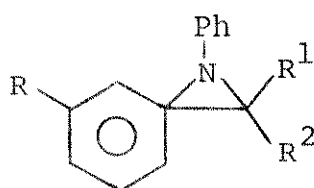
Por muitos anos¹²², a reação de Diels-Alder era o único exemplo conhecido de reações de cicloadição. A dimerização de olefinas, bem como a adição de carbenos e nitrenos à centros insaturados estendeu esta série; incluindo anéis de três, quatro, cinco e seis membros.

As reações de cicloadição constituem uma das mais simples em química orgânica. Teóricamente, um único produto de adição (excluindo a formação de isômeros) é obtido a partir dos reagentes sem ganho ou perda, ou sem alteração fundamental dos reagentes.

Reações de cicloadição a olefinas já são bastante conhecidas e, somente nos últimos anos, é que surgiram mais trabalhos sobre a cicloadição a iminas.

1.7.2.a - Anéis de Três Membros

N-fenil-aziridina di e tri-substituídas(47) foram preparadas por Wartsiki¹²³ através da reação de $m\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{CH=NPh}$ com ClCHR^1R^2 e Me_3COK sublimado ou $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ em THF anidro e baixa temperatura. O rendimento variou entre 50 - 90%.

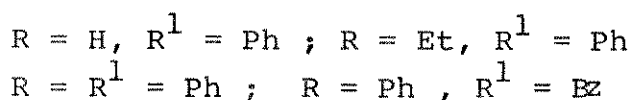
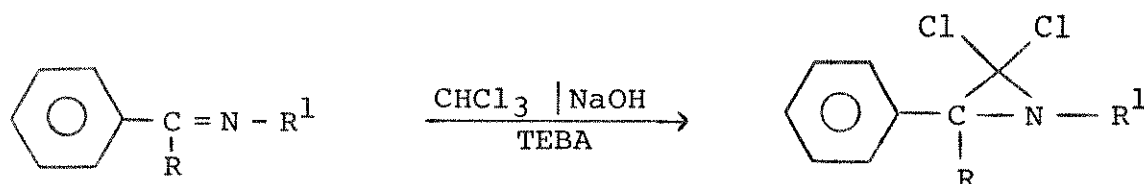


$\text{R} = \text{H, Cl}$

$\text{R}^1 = \text{H, Me}$

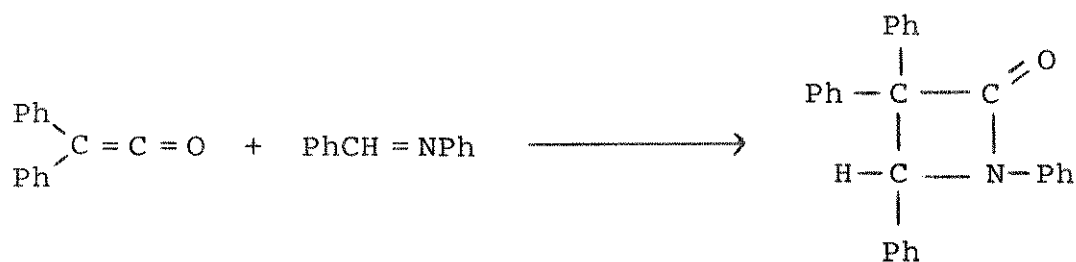
$\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CMe}_3, \text{CN}$

Fields e Sandri¹²⁴ mostraram que o diclorocarbeno se adiciona a N-benzilidenanilina para dar a correspondente dicloroaziridina, mas não investigaram muito esta reação. Num trabalho mais recente de Meilahn e col.¹²⁵, é descrita a síntese de gem-dicloroaziridinas(48) a partir de iminas e diclorocarbeno usando o sistema de catálise por transferência de fase. Este sistema era constituído de clorofórmio, hidróxido de sódio e cloreto de trietilbenzilamonio(TEBA) para gerar o diclorocarbeno.



I.7.2.b - Anéis de Quatro Membros

A formação de β -lactamas a partir de iminas N-subs_tituídas é o exemplo mais conhecido e o mais estudado sobre reações de cicloadição de iminas. Em 1907, Staudinger mostrou a formação de 3,3,4,4-tetrafenil-2-azetidina(49) a partir da reação de difenilceteno com N-benzilidenanilina¹²⁶, com rendimento maior que 70%.

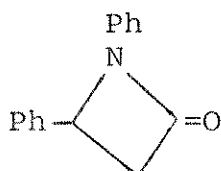


Posteriormente, a reação foi estendida aos outros cetocetenos e ao próprio ceteno. Uma complicação importante, encontrada especialmente com alquilcetenos, é a reação de seu dímero com azometinas levando a formação de piperidino-dionas.

Se as reações fossem limitadas aos cetocetenos (e ceteno), o alcance da reação seria severamente limitado. Para superar esta dificuldade, Kirmse e Horner¹²⁷ geraram monoarilcetenos pelo rearranjo de Wolff, induzido por luz, a partir de ω -diazoacetofenonas. Desta maneira foram conseguidos bons rendimentos de β -lactamas, e não houve formação de piperidino-dionas.

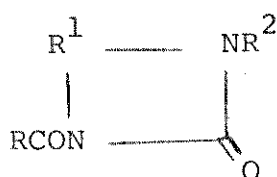
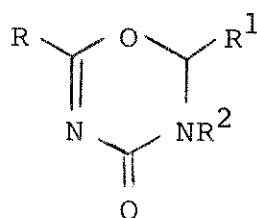
Em 1972, Bose e col.¹²⁸ mostraram que a N-benzilidenalinina reage com cloreto de ácido alifático levando também, a formação de β -lactamas.

A formação da azetidionona 50 foi descrita por Erich e col.¹²⁹. Este produto é formado por aquecimento da N-benzilidenanilina com Ac_2O em PhCH_2 ou Ph_2SiH_2 a 210°C .



50

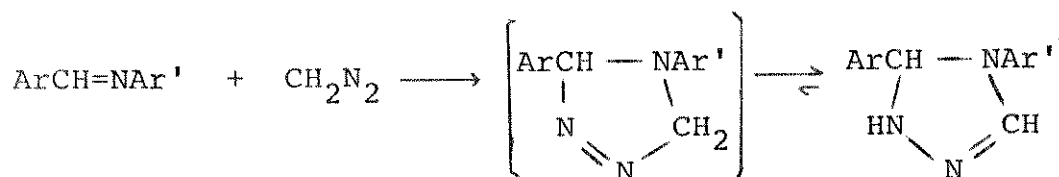
Acil isocianatos¹³⁰ reagem com azometinas, $\text{R}^1\text{CH}=\text{NR}^2$, por reações de cicloadição do tipo 2+2 ou 2+4 dando 1,3-diazetidin-2-onas (51) e 1,3,5-oxadiazin-4-onas (52), respectivamente. A proporção dos isômeros depende da temperatura, tempo de reação e efeitos eletrônicos dos grupos substituintes.

5152

I.7.2.c - Anéis de Cinco Membros

As reações de cicloadição-1,3 a iminas diferem daquelas que envolvem olefinas, nitrilas, etc. Entre as contribuições mais importantes neste campo foram as de Kadaba e seu grupo ^{131a,131b}.

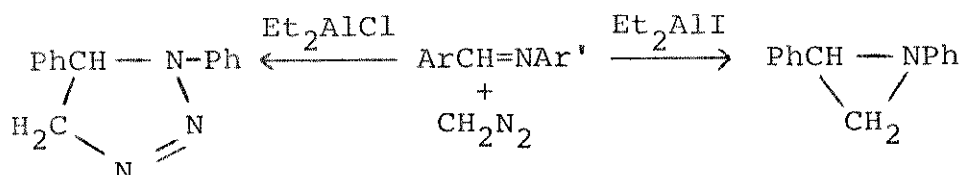
A adição de diazometano à iminas levando a formação de adutos cíclicos (55) foi estudada por Mustafa ¹³², e mais extensivamente por Kadaba ^{131a} que verificou o efeito de alguns substituintes nos dois anéis.

5455

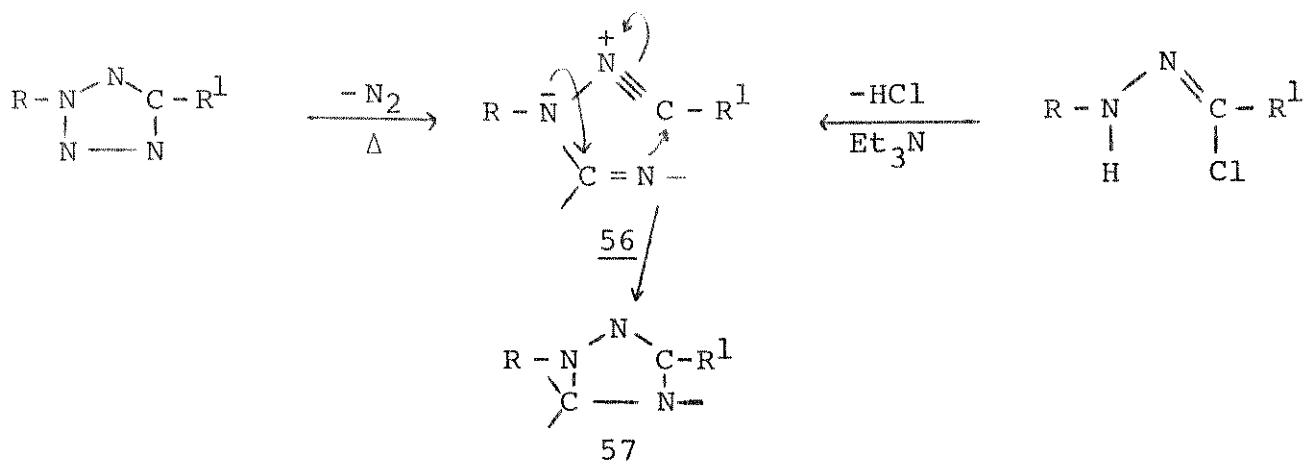
Mustafa postulou a formação inicial de 1,2,4-triazolina (54) o qual se tautomeriza para o isômero 55.

Posteriormente, Hoberg ¹³³ mostrou a adição do diazometano a N-benzilidenanilina dando a mesma triazolina que foi obtida por Kadaba. A reação foi feita a -78°C com um equivalente

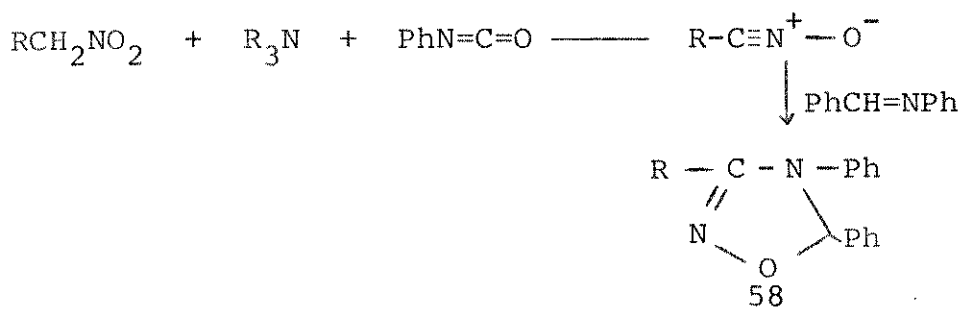
de cloreto de dietil-alumínio e excesso de N-benzilidenanilina. Com iodeto de dietilalumínio, essencialmente sob as mesmas condições, obtêm-se bons rendimentos de aziridina:



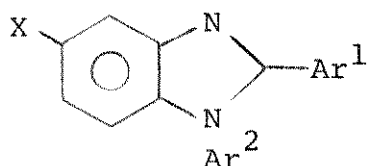
A reação de nitriliminas (56) com várias azometinas foi mostrada por Huisgen e seu grupo^{134a,134b}. A reação com aldiminas dá bons rendimentos de 1,2,4-triazolinas (57). Difenil nitrilimina foi gerada por dois métodos: eliminação térmica do nitrogênio a partir de 1,5-difeniltetrazol e eliminação catalizada por base de cloreto de hidrogênio a partir do cloreto hidrazídico.



Óxidos de nitrila dão também cicloadições-1,3 com iminas. Mukayama e Hoshino¹³⁵ demonstraram a formação de óxidos de nitrila através de alguns nitroalcanos primários com fenilisocianato na presença de uma base. A N-benzilidenanilina dá 10 a 18% de rendimento do aduto 58.



Em 1972, Sarojini e col.¹³⁶ mostraram a formação de alguns benzimidazóis (59). Estes compostos são formados pela reação de fenilenodiaminas e Bases de Schiff do tipo $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$.



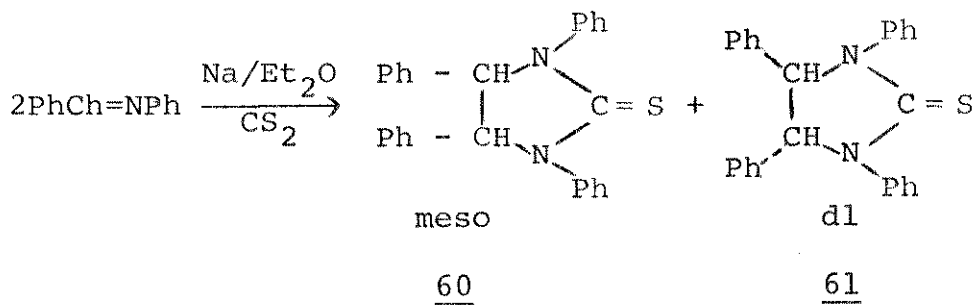
59

$\text{X} = \text{H}; \text{Me}; \text{Cl}$

$\text{Ar}^1 = \text{Ph}; p\text{-MeOC}_6\text{H}_4; p\text{-ClC}_6\text{H}_4$

$\text{Ar}^2 = \text{Ph}; p\text{-MeOC}_6\text{H}_4; p\text{-ClC}_6\text{H}_4$

Recentemente, Mehrotra e Prasad¹³⁷ prepararam várias 1,3,4,5-tetrarilimidazolidine-2-tionas (60) através da reação de Bases de Schiff, $\text{RCH}=\text{NR}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}$) com Na em éter e CS_2 . Por exemplo, na reação da N-benzilidenanilina com sódio em éter seco seguido por adição de dissulfeto de carbono, obtêm-se dois

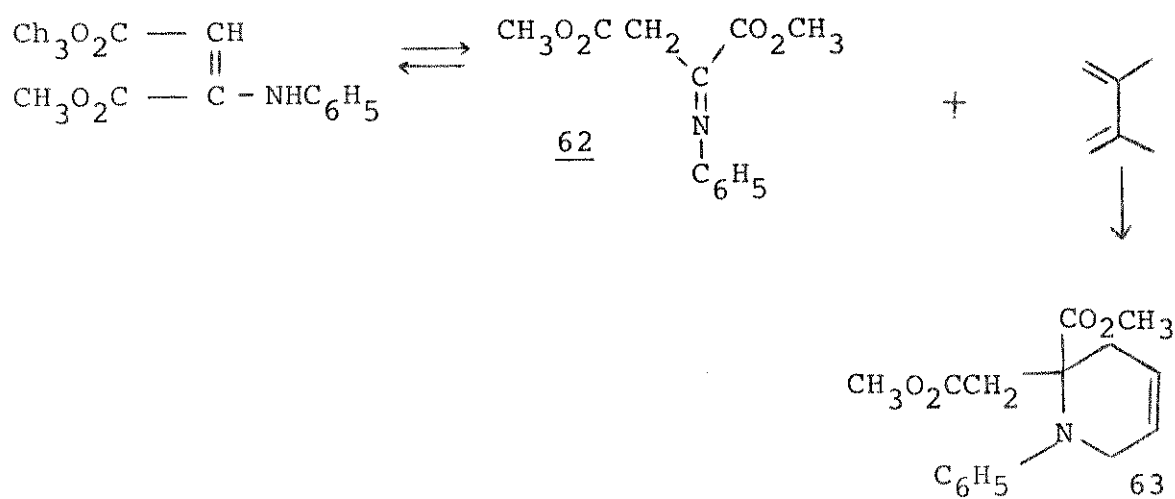


produtos, meso (60) e dl (61), os quais foram separados por cris-

talização fracionada de etanol e identificados por UV, IV e RMN¹³⁷.

I.4.7.d.-Anéis de Seis Membros

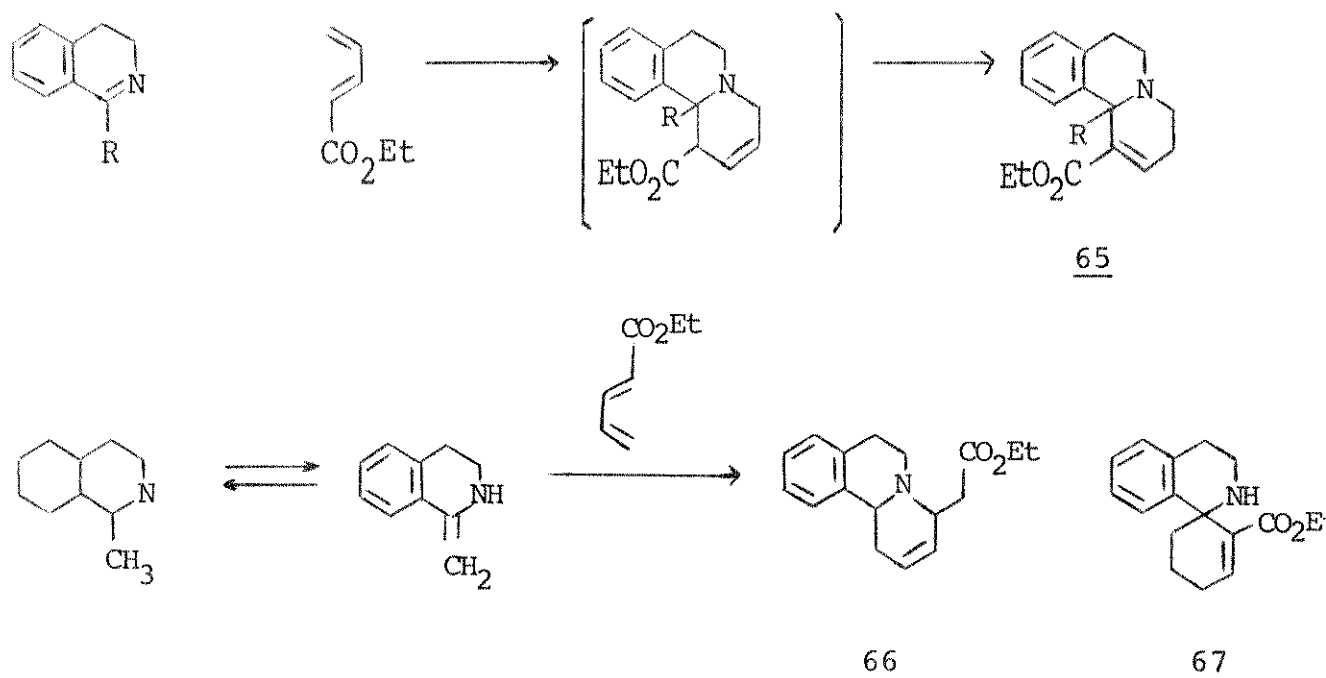
Reações de Diels-Alder envolvendo iminas são bem conhecidas. Os primeiros exemplos, incluem o mencionado por Alder¹³⁸ da reação da forma imínica do dimetilanilinomaleato (62) com dienos dando tetrahidropiridinas (63). Contudo, não foram apresentados dados experimentais sobre esta reação.



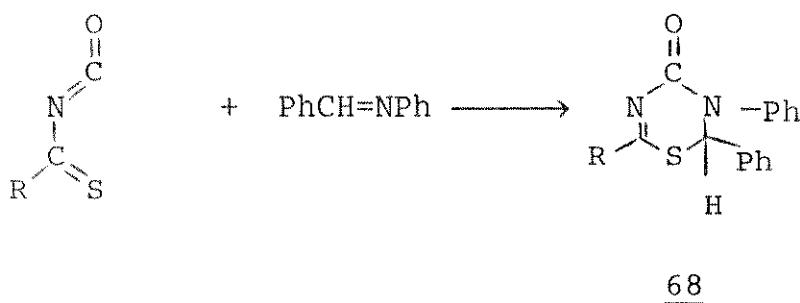
Nos últimos anos, surgiram exemplos mais conclusivos da reação de Diels-Alder de iminas. Kresze e Albrecht^{139,140} encontraram que o N-tosilcloralíminas reage com 2,3-dimetil-1,3-butadieno e ciclopentadieno dando o composto 64. A reação é verificada com 1,3-ciclo hexadieno.



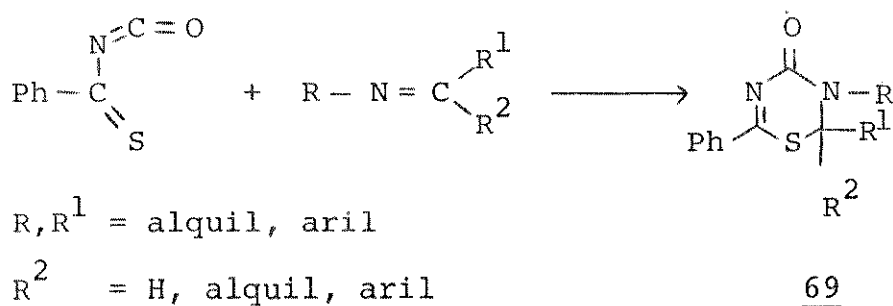
Um exemplo no qual a imina não está "ativada", é a reação de 3,4-dihidroisoquinolina com 2,4-pentadienoato¹⁴¹. O aduto final (65) possui uma dupla conjugada com o grupo carboxilato. Quando R é o metil, o tautômero enamina reage para dar os adutos (66) e (67) na razão 4:1.



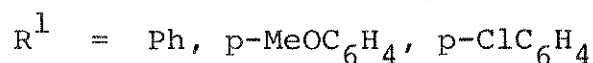
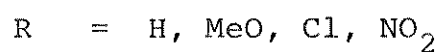
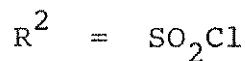
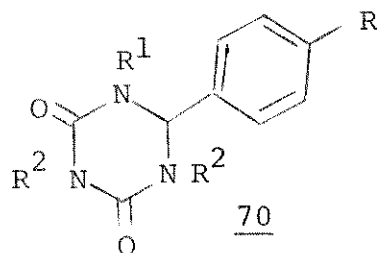
Goerdeler, Schenk e seu grupo^{142,143} recentemente relataram a reação de Diels-Alder de iminas com acil e tioacil isocianatos. Geralmente, obtêm-se bons rendimentos do aduto. Por exemplo, com R=Ph ou p-anisil obtêm-se o composto (68) com 87% e 90% de rendimento¹⁴².



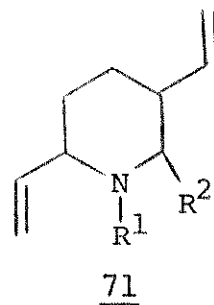
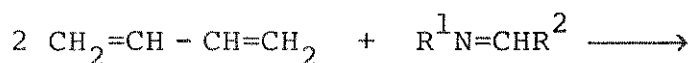
Tiobenzoilisocianato dá rendimento praticamente quantitativo do aduto 69 com várias iminas arilas e N- e C-alquila^{144,145}. Contudo, não se obtém ciclo-adutos com cloreto de imidoila. imidatos, amidinas e hidrazonas.



A cicloadição térmica 2+4 de anis em CH_2Cl_2 com dois moles de clorossulfonilisocianato (ClSO_2NCO) dá s-triazinedio nas (70) com bons rendimentos¹⁴⁶.

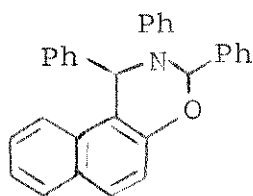
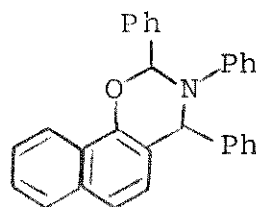


A reação¹⁴⁷ do butadieno com Bases de Schiff é catalisada por $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Ph}_3\text{P}$, e geralmente obtém-se bons rendimentos de piperidinas 2,3,6-trisubstituídas (71).

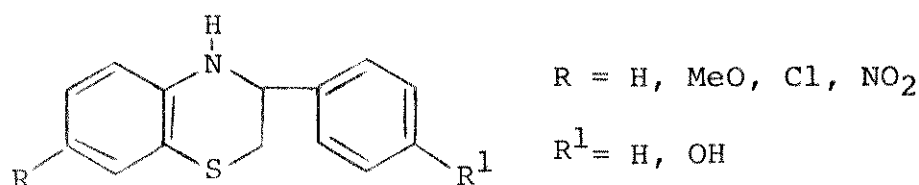


A condensação¹⁴⁸ de 1- e 2-naftol com a N-benzilidenanilina em AcOH a temperatura ambiente, leva a formação de a

dutos heterocíclicos do tipo 72 e 73 , respectivamente, cujas estruturas foram determinadas com base nos dados espectrais.

7273

A síntese de benzotiazinas foi recentemente estudada por Mangat e col.¹⁴⁹. O CH_2SO_2^+ , gerado a partir de MeSO_2Cl e NEt_3 , reage com $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-p}$ para dar o aduto 74 com 50-70% de rendimento. A formação de 74 ocorre por uma reação de cicloadição envolvendo substituição eletrofílica do anel anilínico.

74

$\text{R} = \text{H}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{NO}_2$

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{OH}$

I.8 - Estudos Quantitativos

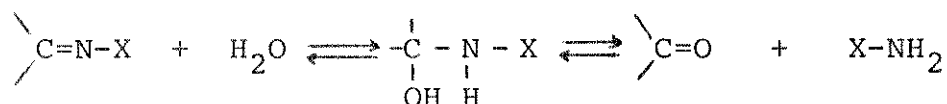
I.8.1 - Reação de hidrólise - Quebra da Ligação C=N

A quebra¹⁵⁰ hidrolítica do grupo $\text{C}=\text{N}$ é um dos assuntos mais estudados nos últimos anos. Esta reação é encontrada em diversos campos, tais como na quebra de ligações peptídicas em proteínas e oligopeptídeos, em reações de aldolização en

zimática e descarboxilação. Na degradação do piridoxal fosfato, e finalmente, no campo de fotografias coloridas.

Nos últimos anos foram feitos muito estudos para elucidar o mecanismo destas reações.

A hidrólise do grupo imina ocorre em duas etapas:



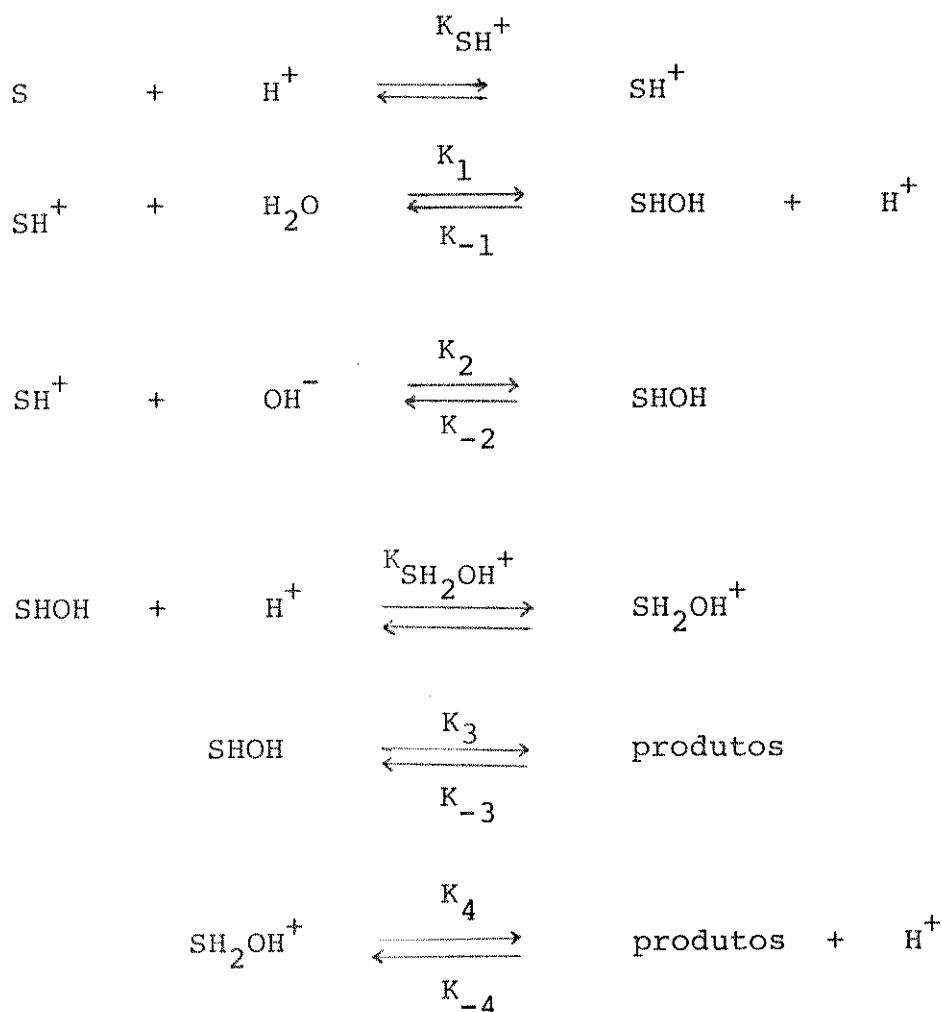
envolvendo um intermediário carbinolamina. Este produto era instável e pode ser isolado somente em raros casos, tais como na preparação da hidrazona e semicarbazona a partir do cloral¹⁵¹, ou na de oxima e hidrazona a partir de iodeto de 2-formil-1-metil-piridinium¹⁵². A existência do produto intermediário foi demonstrada por polarografia, mas não foi confirmada espectrofotometricamente na hidrólise e nem na formação de Bases de Schiff^{153,154}.

A hidrólise de Bases de Schiff derivadas de a_{rom}áticas já foi estudada numa grande faixa de pH. Em condições fortemente básicas (pH 9 a 14), foi verificado que a hidrólise é diretamente proporcional a concentração de íons hidroxila^{155,156}.

Isto sugere que o átomo de carbono da ligação azometínica da Base de Schiff neutra é suficientemente eletrofílico para ser atacado pelo íon hidroxila.



Vários autores^{155,156,157} propuseram um esquema geral que inclui um equilíbrio com protonação do carbinolamina, e subsequente decomposição destas duas formas nos produtos:



A fórmula geral da equação cinética é:

$$K = \frac{A + B |\text{H}^+| + C |\text{H}^+|^2}{D + E |\text{H}^+| + F |\text{H}^+|^2} \quad (1)$$

A equação (1) descreve as curvas experimentais da hidrólise da N-benzilidenanilina e seus derivados substituídos, e somente os parâmetros gerais A,B,C,D,E e F puderam ser calculados. Dependendo dos valores relativos destes parâmetros, pode-se obter um ponto de inflexão na curva que é resultante de uma mudança na etapa determinante da velocidade. Neste caso, um máximo de velocidade na curva não corresponde ao ataque da água na Base de Schiff protonada. O esquema de reação considerado ex

plica o fato de que a velocidade de hidrólise não corresponde e xatamente à fração de Base de Schiff que é ionizada.

Em regiões fortemente ácidas ($H_0 < 0$), a velocidade diminui linearmente com a acidez. O intermediário catiônico se decompõe por catálise básica geral, como segue:



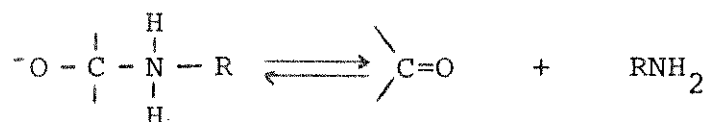
O decréscimo na velocidade de hidrólise não é atribuído a uma diminuição na concentração do carbinolamina. Este efeito deve-se a um decréscimo na atividade da água a qual atua como agente nucleofílico e como catalisador para a extração protônica durante o processo de decomposição do intermediário catiônico. O mesmo efeito é também, observado em solventes deuterados¹⁵⁶.

Em valores intermediários de pH no qual o mecanismo de adição de água torna-se mais importante, observou-se uma catálise geral ácido-base no caso de Bases de Schiff^{156,157,158}, oximas¹⁵⁹ e fenilhidrazonas¹⁵⁹.

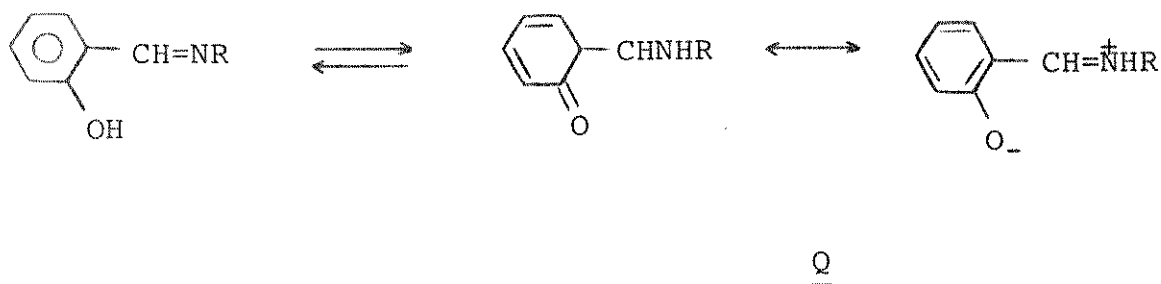
Foi observado por Cordes e Jencks¹⁵⁶ que a etapa determinante na hidrólise de Bases de Schiff derivadas de aminas fracamente básicas é a decomposição do intermediário carbinolamina sob condições de catálise básica geral. Na reação inversa a etapa determinante é a formação do intermediário carbinolamina, sob condições de catálise ácida.

No caso de Bases de Schiff derivadas de aminas forte

mente básicas, não existe catálise geral:



Recentemente, Charette e Hoffmann¹⁶⁰ fizeram um estudo sobre a cinética de hidrólise de N-(X-benzilidene)anilinas, com X = OH ou CH₃O nas posições orto, meta e para na faixa de pH de -1 a 14 a 30°C. Encontrou-se que o mecanismo de hidrólise de Bases de Schiff aromáticas é determinado pelas mesmas reações das Bases de Schiff derivadas de aminas alifáticas¹⁶¹ e, que um tautômero quinonóide tem um papel determinante em alguns casos, principalmente para os compostos o-hidroxil. Nestes compostos, a etapa mais importante da hidrólise é o ataque do íon hidroxila no substrato, melhor representado pela forma quinonóide(Q) da imina:



I.8.2 - Reação de Hidrogenação Catalítica

Os estudos cinéticos sobre hidrogenação catalítica de Bases de Schiff apareceram quase na mesma época dos estudos de hidrólise.

Roe e Montgomery¹⁶² determinaram a velocidade de hi-

drogenação da N-benzilidenanilina e mais vinte e quatro derivados. Encontrou-se que esta reação não obedece a equação de Hammett, embora substituintes nos dois anéis afetem muito pouco a reação. Esta reação foi acompanhada pela variação de volume de hidrogênio com uma bureta de gás.

Verificou-se que as hidrogenações são de ordem zero com relação ao substrato e diretamente proporcional a quantidade de catalisador utilizado (catalisador de platina de Adams).

O efeito de grupos substituintes são pequenos e poucos discriminados, tanto no anel benzal como no anilínico.

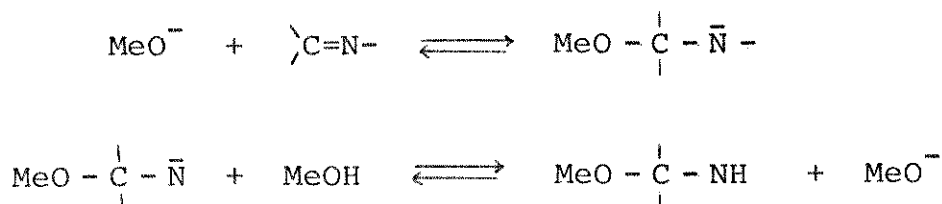
I.8.3 - Reação de Bases Schiff com Outros Nucleófilos em Solventes Não-Aquosos

A adição de nucleófilos a ligações >C=O tem sido extensivamente estudadas, mas os estudos de adição a ligações >C=N são poucos, com exceção da hidrólise de Bases de Schiff (discutida anteriormente) e a adição de aminas e HCN ¹⁶³. Somente nos últimos anos é que surgiram alguns trabalhos sobre outros tipos de nucleófilos em solventes não aquosos.

Ogata e Kawasaki¹⁶⁴ estudaram a adição catalisada por base de vários alcoois a N-benzilidenanilinas substituídas. Nestas reações não são observadas reações subsequentes tal como a quebra C-N que ocorre em reações de hidrólise.

Um mecanismo proposto para a catálise básica envolve a formação do íon alcóxido (mostrado para o metóxido), que é, então, o reagente nucleofílico, e subsequente adição deste ao carbono iminico. O solvente funcionando como fonte de prótons

dificulta a reação inversa:



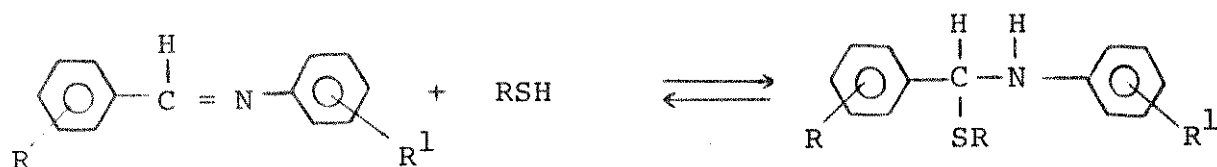
Um mecanismo não catalisado envolve um pré-equilíbrio necessário para a formação do íon metóxido e da Base de Schiff protonada a partir do metanol e da Base de Schiff, seguida por uma reação vagarosa entre estes íons. Este mecanismo é menos plausível porque a reação seria independente da base. Além disso, uma reação deste tipo exigiria cinética de segunda ordem e isto não foi observado.

Observou-se, também, que a velocidade diminui na ordem $n\text{-BuO}^- > \text{EtO}^- > \text{MeO}^- > \text{sec-BuO}^- > t\text{-BuO}^- > i\text{-PrO}^-$ e, que a etapa determinante é a adição dos íons alcóxidos no átomo de carbono imínico.

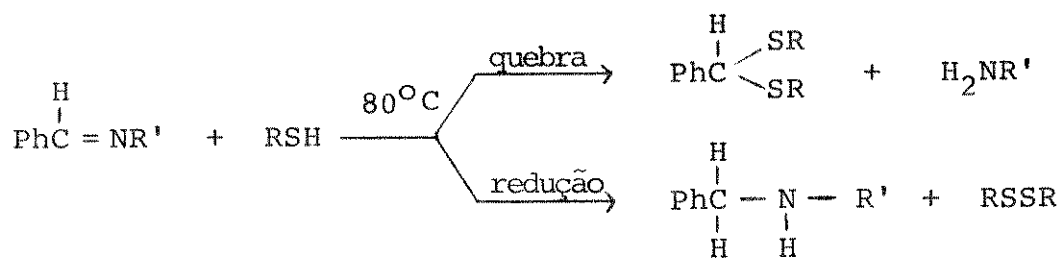
A ordem¹⁶⁴ observada para os íons alcóxidos poderia resultar da superposição dos efeitos estérico, polar e de solvente.

Em 1972¹⁶⁵, apareceu um dos primeiros estudos cinéticos sobre adição de tióis a Bases de Schiff em solvente não-aquoso.

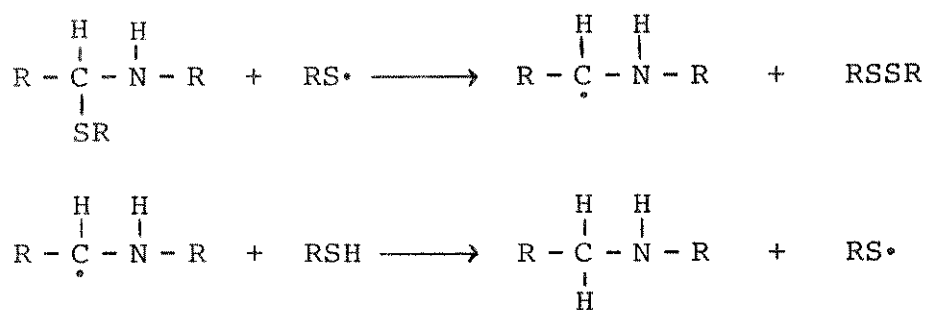
Oakes e Stacy¹⁶⁵ estudaram a adição de vários tióis de estrutura geral RSH (por ex: 1-butanodiol, α -toluenotiol) a Bases de Schiff 4 e 4'-substituídas em metanol anidro. Neste solvente não-aquoso, foi observado um equilíbrio entre o tiol, Bases de Schiff e o aduto:



Em temperaturas mais altas, ocorrem duas outras reações entre tióis e Bases de Schiff: a redução e a quebra da Base de Schiff resultando na formação de mercaptana pela última:



Walling¹⁶⁶ sugeriu que a redução pode ser um processo via radical livre, e devido a facilidade da quebra homolítica da ligação C-S foi sugerido o seguinte mecanismo:



O melhor rendimento desta reação foi com a N-p-metoxibenzilideneanilina, o que reflete a estabilização do radical benzila pelo grupo metoxila.

Na reação de Bases de Schiff contendo substituintes na parte benzal da molécula com 1-butanotiol, verificou-se que a equação de Hammett é obedecida ($\rho=0,86$). Substituintes fortes retiradores de elétrons no anel anilínico tornam mais fácil a quebra da Base de Schiff, resultando na formação da mercaptana. Verificou-se, também, que na redução de Bases de Schiff por p-toluenotiol a altas temperaturas, o mecanismo é via radical livre.

O estudo cinético de Bases de Schiff com tióis teve prosseguimento com Ogata e Kawasaki¹¹⁶. Estes autores analisaram a reação de adição do propanotiol a várias N-benzilidenanilina substituídas em metanolacetonitrila (90:10 v/v). A reação é catalisada por ácido e base e pode ser escrita, na sua forma geral, como:



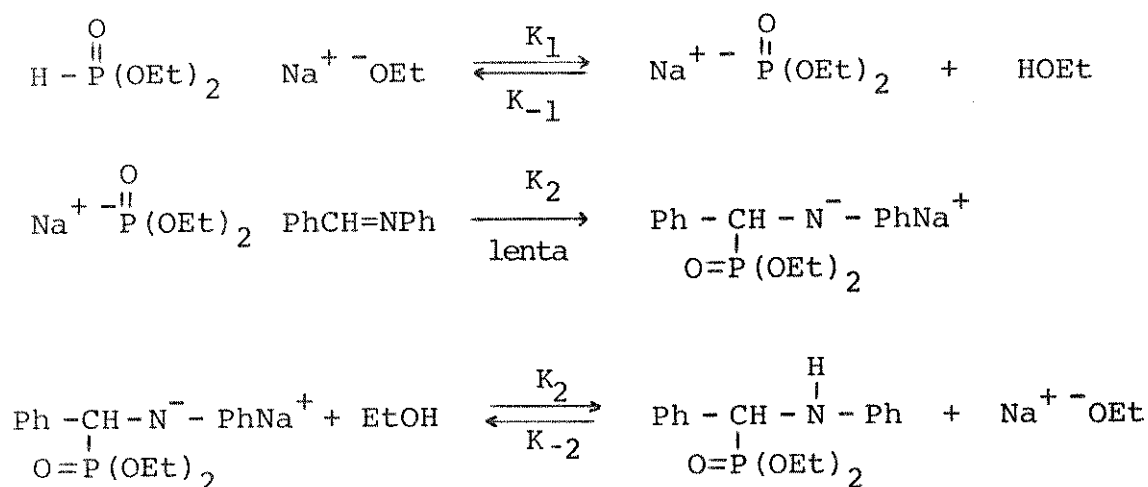
Verificou-se que grupos doadores de elétrons (R ou R') em Bases de Schiff fortemente básicas, tais como $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh}$ e $\text{PhCH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}'$ e grupos retiradores de elétrons (R') em Bases de Schiff fracamente básicas, tais como $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh}$, aumentam a velocidade de segunda ordem observada para esta reação. A partir dos dados cinéticos¹¹⁶ pode-se concluir que os íons tiolatos são mais nucleofílicos que os íons metóxidos.

Embora existam muitos estudos (ver página 35) sobre a preparação de adutos de Bases de Schiff com compostos de fósforo

ro, os estudos cinéticos são bastante escassos. Em 1972, Hopkins e col.¹⁶⁷ estudaram a cinética da adição de dietilfosfito catalisada por base a várias N-benzilidenanilinas substituídas. A reação foi feita em etanol absoluto utilizando como catalisador etóxido de sódio.

A reação foi de primeira ordem com relação a Base de Schiff, dietilfosfito e etóxido de sódio, o que é consistente com o seguinte mecanismo:

Esquema V



Basicamente, todos os estudos cinéticos feitos com Bases de Schiff foram sumarizados aqui e, podemos concluir que este aspecto das ligações >C=N- ainda está praticamente inexplorado. Em vista da escassez de informações neste campo é que decidimos fazer o nosso trabalho concentrado nestes estudos.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - CÁLCULOS DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE

II.1.1 - Introdução

Neste trabalho, foi utilizado apenas um método para seguir a reação em estudo; pela determinação da absorbância, da solução de reação, durante a reação. Método Espectrofotométrico.

Este método consiste em medir a variação da intensidade da luz transmitida por uma solução, num determinado comprimento de onda¹⁶⁸.

Para os nossos estudos, escolhemos este método (método contínuo) porque nas nossas reações encontramos todos os requisitos exigidos para o emprego desta técnica:

- a) compostos com alto valor de ϵ , o que permite trabalhar com soluções diluídas, situação na qual a lei de Beer menos se afasta da idealidade.
- b) produtos e reagentes absorvem em comprimentos de onda bem diferentes.
- c) estabilidade das soluções nos solventes empregados.

II.1.2 - Método de Guggenheim

Em todos os estudos cinéticos desta tese, as constantes de velocidade de primeira ordem, foram calculadas utilizando-se o método descrito por Guggenheim¹⁶⁹, o qual é mostrado aqui sucinta

mente.

Uma série de n medidas ($r_1, r_2, \dots, r_n$), são realizadas nos tempos ($t_1, t_2, \dots, t_n$), respectivamente. Após um intervalo σ , uma segunda série de determinações ($r_1', r_2', \dots, r_n'$) são realizadas nos tempos $\sigma + t_1, \sigma + t_2, \dots, \sigma + t_n$. O intervalo σ (constante) entre as duas séries, deve ser maior que t_n , sendo que na prática adota-se σ igual a uma meia-vida da reação.

Os tempos e as leituras observadas podem ser introduzidas nas equações:

$$r_1 = r_\infty + (r_0 - r_\infty) e^{-Kt_1} \quad (2)$$

$$r_1' = r_\infty + (r_0 - r_\infty) e^{-K(\sigma+t_1)} \quad (3)$$

onde K é a constante de velocidade de reação, r_0 e r_∞ são respectivamente as leituras aos tempos zero e infinito.

Subtraindo-se (2) de (3), teremos:

$$r_1 - r_1' = (r_0 - r_\infty) (1 - e^{-K\sigma}) e^{-Kt_1}$$

de onde tomando-se logaritmos, obteremos:

$$\ln(r_1 - r_1') = \ln((r_0 - r_\infty) (1 - e^{-K\sigma})) - Kt_1$$

Para uma dada determinação cinética, r_∞ , r_0 e σ são constantes e esta última equação se torna:

$$\ln(r_1 - r_1') = -Kt_1 + \text{constante} \quad (4)$$

Um gráfico de valores de $\ln(r_1 - r_1')$ como abcissas, e o

tempo como ordenadas, fornecerá uma linha reta, cujo coeficiente angular será a constante de velocidade.

O método, portanto, avalia a constante de velocidade de primeira ordem, sem a necessidade de se determinar a magnitude das concentrações inicial e final das espécies reagentes. Nesta tese, as determinações físicas de $\underline{r}$, foram as variações de absorbância proporcionadas pela evolução da reação. O método de Guggenheim, nisto também, se mostrou vantajoso, já que não pressupõe o conhecimento do comprimento da cubeta e as absorptividades específicas de cada espécie, fatores estes inseridos na constante da equação 4. O mesmo se dá para as leituras r_0 e r_∞ aos tempos inicial e final, respectivamente.

II.2 - CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Os parâmetros de Arrhenius, para cada reação foram obtidos através das constantes de velocidades de reação e as respectivas temperaturas. O intervalo de temperatura foi de mais ou menos 30°C.

A equação de Arrhenius é dada pela expressão:

$$K = B \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

onde

E_a = energia de atuação

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

T = temperatura absoluta (K)

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

K = constante de velocidade de reação de primeira ordem (s^{-1})

A expressão (5) pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \ln B \quad (6)$$

O coeficiente angular da reta, do gráfico de $\ln K_1$ (K_1 = constante de velocidade de 1ª ordem) em função de $\frac{1}{T}$, foi determinado para cada reação, pelo ajuste de uma regressão linear aplicando o método dos mínimos quadrados¹⁷⁰.

Na passagem do estado inicial ao estado ativado¹⁷¹, pela teoria do estado de transição, tem-se a seguinte expressão:

$$K_1 = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (7)$$

onde:

$\Delta G^\ddagger$ = variação da energia livre de Gibbs

k = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

A energia livre de Gibbs pode ser expressa como:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (8)$$

onde:

$\Delta H^\ddagger$ = variação da entalpia

$\Delta S^\ddagger$ = variação da entropia

T = temperatura (K)

Substituindo a equação (8) em (7) temos que:

$$K_1 = \left(\frac{KT}{h}\right) e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

A variação da entalpia ($\Delta H^\ddagger$) pode ser expressa em função da energia experimental de ativação E_a segundo Laidler¹⁷¹ como:

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Os valores de $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ de acordo com o exposto, foram calculados segundo as seguintes expressões relacionadas:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = \left[\ln B - \ln\left(\frac{KT}{h}\right) \right] R$$

$$\Delta G^\ddagger = \left[-\ln K_1 + \ln\left(\frac{KT}{h}\right) \right] RT$$

$$\text{e } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

onde:

$$T = 298,16 \text{ K}$$

$$R = 8,31432 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$K = 1,38044 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

II.3 - INFORMAÇÕES GERAIS - APARELHOS E MATERIAIS

a) TERMOSTATOS: para o estudo das reações realizadas na faixa de temperatura entre:

0 e 40°C - "Colora Messtechnik, GNBH LORCH/NURTT" - Variação de temperatura: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

40 e 90°C - "Termomix Universal, B. BRAUN MELSUNGEN" - Variação de temperatura: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

90 a 150°C - "Termomix 1460, B. BRAUN MELSUNGEN" - Variação de temperatura: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

b) TERMÔMETROS

i) Termômetro de contato marca B. BRAUN MELSUNGEN: intervalo de temperatura:

-30 a 40°C - divisão: $0,1^{\circ}\text{C}$

0 a 50°C - divisão: $0,1^{\circ}\text{C}$

50 a 100°C - divisão: $0,1^{\circ}\text{C}$

ii) Termômetro de referência JUMO: intervalo de temperatura: 0 a 100°C - divisão $0,05^{\circ}\text{C}$ (calibrado).

c) CRONÔMETRO

Foi utilizado um cronômetro HEUER com divisões de 1/5 de segundo.

d) BALANÇA

Para o preparo das soluções utilizadas nos estudos cinéticos utilizou-se uma microbalança da METTLER ME-22.

e) ESPECTROFOTÔMETROSi) Região Visível - Ultra-violeta

1- Espectrofotômetro tipo PMQII acoplado a um monocromador M4QIII, marca CARL ZEISS. Nas medidas cinéticas, utilizou-se um porta cubeta termostatizado CARL ZEISS acoplado a um termostato Frigomix marca B. BRAUN MELSUNGEN.

2- Espectrofotômetro tipo DMR 21 marca CARL ZEISS.

ii) Região Infra-vermelho: os espectros infra-vermelho foram obtidos em pastilhas de KBr contendo 1% da amostra e registrados em instrumento Perkin Elmer, modelo 337.

f) ESPECTRÔMETRO DE MASSA: os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro 1015/SL, da FINNIGAN.

g) ESPECTRÔMETRO DE RMN: os espectros de ressonância magnética protônica (RMN) foram obtidos em instrumento Varian modelo T-60, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

h) ANÁLISE ELEMENTAR: foram efetuadas, pelos métodos usuais de microanálise, no Centro de Pesquisa da Rhodia (Paulínia - São Paulo).

i) PONTO DE FUSÃO E EBULIÇÃO: Para o ponto de fusão usou-se uma placa aquecedora PF5 da METTLER junto com um microscópio e, para o ponto de ebulição um aparelho EP-51 também da METTLER, ambos de marca CARL ZEISS (as temperaturas não foram corrigidas).

j) SOLVENTES:

i) Metanol: Metanol PA-ACS da CARLO ERBA, foi refluxado com amálgama de Mg para remover traços de água seguido de destilação fracionada. A fração entre 63,5 - 64,8°C foi recolhida, refluxada com AgNO₃ durante 5 horas e novamente destilada.

ii) Etanol: o etanol 99,5 GL foi purificado de acordo com Vogel¹⁷².

k) CALCULADORAS: Os cálculos das constantes de velocidade foram feitos numa calculadora da Texas Instruments, modelo TI-51-III.

Os cálculos dos parâmetros de Arrhenius foram feitos no computador PDP-10 marca DIGITAL, instalado no Centro de Computação da UNICAMP, através do terminal instalado no I.Q. da UNICAMP.

II.4 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as Bases de Schiff (N-benzilidenanilina e N-benzilidenanilinas substituídas), usadas nas determinações cinéticas, foram sintetizadas e purificadas até apresentarem ponto de fusão constante e depois submetidas às técnicas usuais de comprovação e confirmação, tais como microanálise, RMN, IV e espectroscopia de massa. Serão apresentados, apenas, os espectros dos compostos novos.

Os nucleófilos; semicarbazida, dietilfosfite e dietilmalonato foram da Fisher Scientific Company, EASTMAN e Merck res-

pectivamente.

Na obtenção de espectros de RMN empregou-se como solvente o clorofórmio deuterado Merck Uvasol e dimetil sulfoxido hexa-deuterado Merck Uvasol, ambos contendo 1% de TMS como referência interna. Os espectros de IV das substâncias foram obtidos de pastilhas de KBr Merck.

Nas determinações cinéticas, os solventes empregados (MeOH) e EtOH) foram purificados antes do uso imediato. Na reação de Bases de Schiff com a semicarbazida utilizou-se o tampão HOAc/AcO⁻ em MeOH. A preparação deste tampão é descrita abaixo.

II.4.a - Preparação do Tampão HOAc/AcO⁻ em Metanol

O metanol¹⁷³, possui quase a mesma basicidade ou acidez da água, diferindo desta devido a sua baixa constante dielétrica.

Em meio metanólico¹⁷⁴ o pKa do HOAc é 9,52 e a constante de ionização do metanol é 2×10^{-17} .

Considerando o equilíbrio:



temos que: $2 \times 10^{-17} = [\text{MeOH}_2^+] [^-\text{OMe}]$; sendo $[\text{MeOH}_2^+] = [\text{MeO}^-]$

vem que: $2 \times 10^{-17} = [\text{MeOH}_2^+]^2$ e $[\text{MeOH}_2^+] = \sqrt{2 \times 10^{-17}}$; o que nos dá o pH neutro do metanol como sendo igual à 8,35.

Utilizando destes dados é possível calcular a relação [sal]/[ácido] para cada valor de pH final desejado, através da equação:

$$\text{pH}_f = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \quad (10)$$

Por exemplo, se queremos $\text{pH}_f = 8,35$ temos que:

$$8,35 = 9,52 - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

e resolvendo a equação teremos que:

$$\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = 0,0676; \text{ que foi a relação usada para preparar o}$$

tampão neste valor de pH.

De modo análogo, a equação 10 foi usada para preparar o tampão em outros valores de pH, acima e abaixo do pH neutro.

III - EXPERIMENTOS

A secção de Experimentos está dividida em três partes que são:

III.1 - Sínteses Efetuadas

III.2 - Isolamento dos Produtos

III.3 - Experimentos Cinéticos

No ítem III.1 Sínteses Efetuadas, estão descritos os procedimentos para a preparação dos compostos que foram necessários para a realização deste trabalho, bem como a sua identificação e caracterização.

No ítem III.2 Isolamento dos Produtos, os produtos das reações, foram isolados e identificados. A identificação e caracterização de todos os compostos dos ítems III.1 e III.2, foi feita por técnicas usuais de espectroscopia infra-vermelho, massa e ressonância magnética protônica; além do ponto de fusão. Para os compostos novos foi feita também a análise elementar (C,H,N).

No ítem III.3 Experimentos Cinéticos, estão relatadas todas as reações estudadas neste trabalho. Cada reação estudada é dividida em cinco ítems, a saber:

a) Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação:

indica a página em que se encontra a preparação do substrato bem como a do produto final de reação.

b) Método Utilizado na Determinação da Constante de Ve-

locidade da Reação: indica qual foi o método usado e a faixa de temperatura estudada.

- c) Procedimento: um relato do procedimento na obtenção dos dados cinéticos.
- d) Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade: com a finalidade de reduzir o volume da mesma, foram incluídos, para cada reação, dados completos para somente uma determinação cinética, assim como os seus respectivos gráficos. Este item contém duas tabelas:
- d₁) tabela relacionando a absorbância observada com o tempo, durante a determinação cinética.
- d₂) tabela de valores de: tempo, A_t e $A_{t+\delta}$ retirados de d₁. O coeficiente angular de um gráfico de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ versus o tempo, fornece a constante de velocidade.
- e) Sumário dos Resultados Obtidos: inclui uma relação dos resultados dos experimentos cinéticos, como: consta^{ntes} de velocidade de reação e as respectivas temperaturas, E_a , $\log \beta$, $\Delta S_{298,16}^\ddagger$, $\Delta H_{298,16}^\ddagger$, $\Delta G_{298,16}^\ddagger$ e as constantes de velocidade calculadas a partir dos dados experimentais, nas temperaturas de -20, 0, 25, 50 e 100°C.

No cálculo das constantes de velocidade não foram estimados as porcentagens de erros padrões individuais devido aos excelentes coeficientes de correlação obtidos e a boa reprodutibilidade dos valores de K. Os parâmetros de Arrhenius foram todos obtidos pelo método dos mínimos quadrados. O grau de dependência entre as variáveis foi obtido pelo coeficiente de correlação. Para cada ajuste de reta foram estimados os erros padrões nas determinações do coeficiente angular e do coeficiente linear, de acordo

com o Squires¹⁷⁰, assumindo que todos os pontos tenham pesos iguais.

No apêndice (página 265) é apresentado o programa utilizado para as determinações dos parâmetros de Arrhenius. Com a utilização deste programa podem ser obtidos, a partir da introdução das constantes de velocidade e respectivas temperaturas, todos os dados transcritos nas folhas subseqüentes.

III.1 - SÍNTESES EFETUADAS

III.1.1 - Preparação de Bases Schiff do Tipo $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$

1. N-benzilidenanilina

Foi preparada com 74,3% de rendimento, pf. 51-52°C (Lit¹⁷⁵: 52°C), pelo método de Bigelow e Eatough¹⁷⁵, a partir de 101,6 ml (1 mol) de benzaldeído e 91,4 ml (1 mol) de anilina em 200 ml (3,41 mol) de álcool etílico absoluto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1600(m), 1460(m), 1192(m), 760(F) e 690(F) (núcleo fenílico); 1620(m) ($\nu\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} .

UV ($c=56 \cdot 10^{-5} \text{M}$, MeOH) 310^(o) ($\epsilon=8777 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 261 ($\epsilon=17986 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 235 ($\epsilon=8903 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

2. N-benziliden-4'-carboxianilina

Foi preparado com 63,2% de rendimento, pf. 195,0 - 195,3°C (Lit¹¹²: 194-196°C) pelo método de Stacy e Morath¹¹² refluxando 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 13,7g (0,1 mol) de ácido p-aminobenzóico em 100 ml (1,70 mol) de álcool etílico absoluto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1690(F) ($\nu\text{C}=\text{O}$ de ácido); 1625(m) ($\nu\text{C}=\text{N}$); 1580(m), 860(m) e 695(F) (núcleo fenílico).

UV ($c=5,28 \times 10^{-5} \text{M}$, MeOH) 330^(o) ($\epsilon=6212 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 286 ($\epsilon=26515 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm. Análise Elementar. Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$: C, 74,58%, H, 4,88. Encontrado C, 75,86; H, 4,61.

3. (a) 4-Cloro-3-nitrobenzaldeído

Foi preparado com 92% de rendimento, pf. 61,4 - 62,6°C (Lit²: 65-66°C), através da nitração de 16,8g (0,12 mol) de p-clorobenzaldeído com 60 ml (1,13 mol) de H₂SO₄ 96-97% (d:1,84)¹⁷⁷ e 10,8g (0,16 mol) de nitrito de sódio mantendo a temperatura do meio reacional abaixo de 15°C.

(b) N-4-cloro-3-nitro-benzilidenanilina

Foi preparada com 80,5% de rendimento, pf. 68,1-68,4°C (Lit²: 69,5-70,0°C), reagindo 19g (0,102 mol) de 4-cloro-3-nitrobenzaldeído e 9,3 ml (0,102 mol) de anilina em 100 ml (1,23 mol) de EtOH e algumas gotas de HOAc (glacial) como catalisador. Como na reação há formação de água, utilizou-se sulfato de magnésio como secante. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1610(m) ($\nu_{C=N}$); 1550(F) (ν_{ass-NO_2}); 1360(F) (ν_{sim-NO_2}). UV (c=11,40x10⁻⁵ M, MeOH) 320^(o) ($\epsilon=6132 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e 265 ($\epsilon=17544 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) nm.

4. N-4-metoxi-benzilidenanilina

Foi preparada com 80,2% de rendimento, pf. 63,0 - 63,8°C (Lit¹⁷⁸: 63-64°C), reagindo 12,1 ml (0,1 mol) de anisaldeído (p-metoxi-benzaldeído) e 9,1 ml (0,1 mol) de anilina. A reação foi feita sem solvente e as recristalizações em etanol absoluto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1620(m) ($\nu_{C=N}$); 1180(m) (ν_{Ar-N}); 770(F) e 690(F) (δ_{CH} fora do plano, benzeno monosubstituído). UV (c=8,25.10⁻⁵ M, MeOH) 315 ($\epsilon=10739 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e 280 ($\epsilon=10352 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) nm.

5. N-benziliden-4'-metoxianilina

Foi preparada com 80,6% de rendimento, pf. 68,2 - 70,6°C (Lit¹⁷⁹: 71,0-71,5°C) reagindo 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 11,9g (0,1 mol) de p-anisidina (p-metoxianilina) em 50 ml (0,85 mol) de etanol absoluto. IV^{176} (KBr, 1,5%) 2840(f), 2870(f), 2910(f) e 2950(f) ($\nu\text{C-H}$ do grupo $-\text{CH}_3$); 1625 ($\nu\text{C=N}$); 1195(m) ($\nu\text{Ar-N}$) e 835(F) e 690(F) (δCH fora do plano - núcleo fenílico). UV ($c=11,35 \cdot 10^{-5}$, MeOH) 330 ($\epsilon=13419 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 265 ($\epsilon=14115 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

6. N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio

Foi preparada com 62,1% de rendimento, pf. > 250°C refluxando 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 17,2g (0,1 mol) de ácido sulfanílico (na forma de sal sódico) em 100 ml (0,94 mol) de tolueno. A água formada (1,8 ml) é recebida num tubo "Dean-Stark", o que impede a volta da reação. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV^{176} (KBr, 1%) (E.1) 1640(m) ($\nu\text{C=N}$); 1240(F), 1190(F) e 1055(m) ($\nu_{\text{ass}} \text{R-SO}_3^-$); 840(m) (fenil p-substituído).

UV ($c=8,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, MeOH) (E.2) 320^(o) ($\epsilon=617 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 260 ($\epsilon_{\text{max}}=19730 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

Análise Elementar. Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSO}_3\text{Na}$

C, 60,0%; H, 3,84% e N, 5,38% Encontrado

C, 60,2%; H, 3,54% e N, 5,75%

EM m/e (intensidade relativa) (E.3) 66(41,7); 93(100); 108(68,1), 173(68,1) e 261 M^+ (2,8)

7. N-4-cloro-benzilidenanilina

Foi preparada com 68,0% de rendimento, pf. 60,7-62,2°C (Lit¹⁷⁹: 63,5-64,5°C) reagindo 14,0g (0,1 mol) de p-cloro-benzaldeído e 9,1 ml (0,1 mol) de anilina em 50 ml (0,85 mol) de etanol absoluto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1630(m) ($\nu_{C=N}$); 1190(m) ($\nu_{Ar=N}$), 879(m) e 830(F) (δ_{CH} - núcleo fenílico), 542(F) (provavelmente ν_{C-Cl}).

UV ($c=8,52 \cdot 10^{-5} M$, MeOH) 320^(o) ($\epsilon=12876 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) e 265 ($\epsilon_{max} = 23474 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) nm.

8. (a) p-aminobenzoato de metila

Foi preparado com 26,8% de rendimento, pf 110,6-111,5°C (Lit¹⁸⁰: 112°C) através da reação de esterificação¹⁸¹ de 13,7g (0,1 mol) do ácido p-aminobenzóico com álcool metílico (em excesso) na presença de HCl(g) refluxando a mistura por 5 horas. O excesso de álcool metílico foi removido por destilação (p.e: 64,6°C). O líquido residual foi esfriado e neutralizado em banho de gelo com soda cáustica. O precipitado do éster foi lavado com água e recristalizado com álcool.

(b) N-benziliden-4'-metoxycarbonilanilina

Foi preparado com 32,9% de rendimento, pf. 91,2-92,6°C, refluxando por 8 horas 1,02 ml (0,01 mol) de benzaldeído e 1,49g (0,01 mol) de p-aminobenzoato de etila em 25 ml (0,43 mol) de álcool etílico e algumas gotas de HOAc (como catalisador). Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV (KBr, 1,5%) (E.4) 2950(f), 3040(f) e 3060(f) (ν_{C-H} do grupo metila); 1700(F) ($\nu_{C=O}$ de éster); 1620(F) ($\nu_{C=N}$), 1285(F) (ν_{C-O-C}) e 1178(F) (ν_{Ar-N}).

UV ($c=10,2 \cdot 10^{-5}$ M, MeOH) (E.5) 310^(o) ($\epsilon=2951 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 268 ($\epsilon_{\text{max}}=19608 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 220 ($11323 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

Análise Elementar. Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$

C, 75,31%; H, 5,44%, N, 5,86%. Encontrado C, 75,97%, H, 5,81%, N, 5,86%.

Em m/e (intensidade relativa) (E.6) 92 (25,9), 120 (100), 150 (46,7), 208 (27,3) e 239 M^+ (42,9).

9. (a) p-hidroxianilina

Foi preparada com 19,5% de rendimento pf. 180,1-181,7°C (Lit^{182,183}: 184-186°C) pela redução de 6,25g (0,05 mol) do p-nitrofenol com Fe e HCl (conc.) em meio aquoso.

(b) N-benziliden-4'-hidroxianilina

Foi preparada com 57,4% de rendimento, pf. 184,0-184,8°C (Lit¹⁷⁹: 182-183°C) reagindo 1,02 ml (0,01 mol de benzaldeído e 1,09g (0,01 mol) de p-hidroxianilina em 25 ml (0,43 mol) de álcool etílico absoluto. O composto precipita assim que é feita a mistura dos reagentes. O grupo -OH, retirador de elétrons na anilina facilita a reação de condensação. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1610(F) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1500(m) (núcleo fenílico), 850(F) e 815(m) (δ_{CH} , benzeno p-substituído), 785(F) (δ_{CH} benzeno monosubstituído).
UV ($c=8,20 \cdot 10^{-5}$ M, MeOH) 330 ($\epsilon_{\text{max}}: 13377 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 280^(o) ($12753 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

10. N-benziliden-4'-cloroanilina

Foi preparada com 71,7% de rendimento, pf. 61,0-63,0°C (Lit¹⁷⁸: 63,0-63,5°C) reagindo 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 12,6g (0,1 mol) de p-cloroanilina em 50ml (0,85 mol) de etanol. Como na reação há formação de água, utilizou-se sulfato de magnésio como secante. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1630(m) ($\nu_{C=N}$), 1500(m) e 1470(m) (núcleo fenílico); 1194(F) (ν_{Ar-N}); 760(F) e 790(F) (δ_{CH-Ar} fora do plano). UV ($c=6,00 \cdot 10^{-5}$, MeOH) 310 ($\epsilon=10034 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 260 ($\epsilon_{\text{max}}: 17429 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 220 ($\epsilon=12412 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

11. N-benziliden-4'-bromoanilina

Foi preparada com 72,6% de rendimento, pf. 61,8-63,4°C (Lit¹⁷⁸: 65,0-66,0°C) reagindo 5,08 ml (0,05 mol) de benzaldeído e 8,60g (0,05 mol) de p-bromoanilina em 50 ml (0,86 mol) de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1630 ($\nu_{C=N}$); 1480(m) (núcleo fenílico), 1190(F) (ν_{Ar-N}); 820(F) e 760(F) (δ_{CH-Ar} fora do plano). UV ($c=9,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, MeOH) 320 ($\epsilon=9477 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 260 ($\epsilon_{\text{max}} = 16288 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

12. N-4-metil-benzilidenanilina

Foi preparada com 63,2% de rendimento, pf 45,5-47-0°C (Lit¹⁸⁵: 47,0°C) reagindo 12,0 ml (0,1 mol) de tolualdeído (4-metilbenzalaldeído) e 9,1 ml (0,1 mol) de anilina em 50 ml (0,86 mol) de etanol absoluto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1620(m) ($\nu_{C=N}$), 1190(F) (ν_{Ar-N}), 980(m) e 875(m) (δ_{CH} fora do plano, Ar p-substituído) e 750(F) e 690(F) (δ_{CH} fora do plano Ar-monosubstituído). UV ($c=8,31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, MeOH) 310^(o) ($\epsilon=10662 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 270 ($\epsilon_{\text{max}}=16823 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

13. N-benziliden-4'-metilanilina

Foi preparada com 64,0% de rendimento, pe: 154°C (Lit¹⁷⁸: 158-159°C) reagindo 1,02 ml (0,01 mol) de benzaldeído e 1,07g (0,01 mol) de p-toluidina (p-metilanilina) em 10 ml (0,17 mol) de etanol. À medida que os reagentes são misturados, ocorre forte evolução de calor e turvação na solução. O solvente foi evaporado e o líquido residual (colocado sob Na₂SO₄ (anidro), a fim de remover toda água formada. IV¹⁷⁶ (filme) 3020(f) e 2910(f) (νCH de CH₃); 1630(m) (νC=N); 1500(m) (núcleo fenílico); 692(F) e 755(F) (δCH fora do plano Ar 1,4 dissubstituído) 815(F) e 880(m) (δCH fora do plano Ar monosubstituído). UV (c=12,0.10⁻⁵M, MeOH) 315^(o) (ε=6413 M⁻¹.cm⁻¹) e 260 (ε_{max}=9624 M⁻¹.cm⁻¹) nm.

14. (a) p-acetoxibenzaldeído

Foi preparado pelo método de Papadakis¹⁸⁵ com 58,9% de rendimento, p.e: 264°C (Lit¹⁸⁵: 264-265°C) através da acetilação de 6,10g (0,05 mol) de p-hidroxibenzaldeído com anidrido acético em piridina a 0°C.

(b) N-4-acetoxi-benzilidenanilina

Foi preparada com 71,6% de rendimento, pf. 64,4-66,0°C, reagindo 4,5 ml (0,03 mol) de p-acetoxibenzaldeído e 2,73 ml (0,03 mol) de anilina em 25 ml (0,43 mol) de etanol. Como na reação há formação de água, utilizou-se sulfato de magnésio como secante. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) (E.7) 1760(F) (νC=O); 1630(f) (νC=N); 1580(F) (νC=C do anel Ar), 1205(F) (νCC(=O)-O de acetato); 1190(m) (ν_{ass} O=C-C); 760(F) e 695(F) (δCH fora do plano -Ar monosubstituído).

UV ($c=7,62 \cdot 10^{-5} \text{M}$, MeOH) (E.8) 315^(o) ($\epsilon=13724 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 265 ($\epsilon=13724 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

Análise Elementar. Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$

C, 75,31%; H, 5,44; N, 5,86. Encontrado C, 75,68%, H, 5,62;

N, 5,96

RMN (500Hz, DMSO-6d) (E.9) 8,5 (2H,d); 8,0 (4H, q); 7,4 (5H,m) e 2,4 (3H,s).

15. N-4-dimetilamino-benzilidenanilina

Foi preparada com 87,9% de rendimento, pf. 96,6-98,6°C (Lit¹⁷⁸ 99,5-100,5°C) reagindo 2,98g (0,02 mol) de p-N,N-dimetilbenzaldeído e 1,82 ml (0,02 mol) de anilina em 25 ml (0,43 mol) de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1600(m) ($\nu\text{C}=\text{N}$); 1180(m) ($\nu\text{Ar}-\text{N}$) 700(F) e 770(F) (δCH fora do plano Ar monosubstituído), 820(F) (δCH fora do plano Ar p-substituído).

UV ($c=7,23 \cdot 10^{-5} \text{M}$, MeOH) λ_{max} : 235 nm ($\epsilon=12404 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

16. N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina

Foi preparado com 62,6% de rendimento, pf. 53,3-54,1°C, refluxando por 32 horas 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 17,2g (0,1 mol) de 4-cloro-3-nitroanilina em 50 ml (0,47 mol) de tolueno. A água formada foi coletada num tubo Dean-Stark, evitando, assim, que a reação se tornasse reversível. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV(KBr, 1,5%) (E.10) 1630(m) ($\nu\text{C}=\text{N}$); 1530(F) e 1360(F) ($\nu\text{CAr}-\text{NO}_2$), 900(F) (δCH fora do plano; Ar 1,2,4 trisubstituído); 760(F) e 690(F) (δCH fora do plano, Ar monosubstituído).

UV ($c=7,96 \cdot 10^{-5}$, MeOH) (E.11) 320^(o) ($\epsilon=7564 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 260 (ϵ_{max} : $16345 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm. RMN (500 Hz, DMSO - 6d) (E.12) 7,5 (8H, m); 8,5 (1H, s).

17. (a) p-iodoanilina

Foi preparada com 68,4% de rendimento pf. 59,8-61,4°C (Lit¹⁸⁶: 62-63°C) pelo método descrito por Vogel¹⁸⁶, através da iodação direta de 36,8g (0,39 mol) de anilina com 85g (0,67 mol) de iodo em pó em meio básico. Usa-se bicarbonato de sódio para remover o ácido iodídrico à medida que este se forma.

(b) N-benziliden-4'-iodoanilina.

Foi preparada com 75,2% de rendimento, pf. 84,2-84,9°C (Lit¹⁷⁸: 85,0-86,0°C) reagindo 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 22,1g (0,1 mol) de p-iodoanilina em 50 ml (0,86 mol de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1625(m) ($\nu_{C=N}$); 1192(F) (ν_{Ar-N}); 880(m) e 820(F) (δ_{CH} fora do plano, Ar 1,4 dissubstituído); 750(F) e 690(F) (δ_{CH} fora do plano, Ar monosubstituído). cm^{-1} .
UV ($c=6,37 \cdot 10^{-5} M$, MeOH) 320^(o) ($\epsilon=11691 M^{-1}.cm^{-1}$) e 260 ($\epsilon_{max}=19181 M^{-1}.cm^{-1}$) nm.

18. N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina

Foi preparada com 91,8% de rendimento, pf. 123,3-124,2°C reagindo 7,02g (0,05 mol) de p-clorobenzaldeído e 6,15g (0,05 mol) de p-anisidina (p-metoxianilina) em 25ml (0,43 mol) de etanol. O composto foi recristalizado em etanol P.A. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) (E.13) 2940(f) e 2860(f) (ν_{CH} do CH_3); 1620(m) ($\nu_{C=N}$); 1500(F) (núcleo fenílico); 840(F) (δ_{CH} fora do plano -Ar 1,4 dissubstituído) cm^{-1} .

UV ($c=8,63 \cdot 10^{-5}$, MeOH) (E.14) 335^(o) ($\epsilon=7729 M^{-1}.cm^{-1}$) e 270 ($\epsilon_{max}: 13384 M^{-1}.cm^{-1}$) nm.

Análise Elementar. Calculado para $C_{14}H_{12}NOCl$

C, 68,43%; H, 4,90%; N, 5,71% Encontrado C, 68,51%; H, 4,91%; N, 5,27%.

EM m/e (intensidade relativa) (E.15) 77(11,8); 92(9,83); 166(10,8); 229(67,8); 243(100); 244 M^+ (19,2).

19. N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina

Foi preparada com 86,3% de rendimento, pf. 93,3-94,8°C reagindo 6,85g (0,05 mol) de p-anisaldeído (p-metoxibenzaldeído) e 6,37g (0,05 mol) de p-cloroanilina em 25 ml (0,43 ml) de etanol. O composto foi recristalizado em etanol P.A. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) (E.16) 2940(f) e 2820(f) (ν_{CH} do CH_3); 1620(F) ($\nu_{C=N}$); 1560(m) (núcleo fenílico); 1470(m) (δ_{as} CH_3); 1192(m) (ν_{Ar-N}); 840(F) (δ_{CH} fora do plano -Ar 1,4 dissubstituído) cm^{-1}
UV ($c=6,43 \cdot 10^{-5} M$, MeOH) (E.17) 320^(o) ($\epsilon=20234 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) e 227 ($\epsilon_{max}=17496 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Análise Elementar: Calculado para $C_{14}H_{12}NOCl$

C, 68,57%; H, 4,90; N, 5,71. Encontrado C, 68,38%; H, 4,93, N, 5,23.

EM m/e (intensidade relativa) (E.18) 77(13,9); 92(6,30); 114(9,09); 244 M^+ (100).

20. N-4-metoxi-benziliden-4'-metoxianilina

Foi preparada com 89,0% de rendimento pf. 146,3-146,6°C (Lit³³: 142°C) reagindo 2,72g (0,02 mol) de p-anisaldeído (p-metoxibenzaldeído) e 2,46g (0,02g) de p-anisidina (p-metoxianilina) em 25 ml (0,43 mol) de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 2940(m); 2900(f); 2860(f) e 2820(m) (ν_{CH} do CH_3); 1620(F) ($\nu_{C=N}$); 1500(F) (núcleo fenílico); 840(F) e 550(m) (δ_{C-H} fora do plano, Ar 1,4 dissubstituído) cm^{-1} .

UV ($c=10,6 \cdot 10^{-5} M$, MeOH) 330 ($\epsilon_{max}=9043,5 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) 280 ($\epsilon=8520 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) e 220^(o) ($8687 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) nm.

21. N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina

Foi preparada com 85,6% de rendimento, pf. 109,0-111,6°C (Lit³³: 109-111°C) reagindo 2,81g (0,02 mol) de p-cloro-benzaldeído e 2,55g (0,02 mol) de p-cloroanilina em 25 ml (0,43 mol) de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1625(m) ($\nu_{C=N}$); 1192(F) (ν_{Ar-N}); 330(F) e 540(m) (δ_{CH} fora do plano Ar 1,4 disubstituído).cm⁻¹. UV (c=10,5.10⁻⁵ M, MeOH) 320^(o) ($\epsilon=8132$ M⁻¹.cm⁻¹) e 270 ($\epsilon_{max}=14504$ M⁻¹.cm⁻¹) nm.

22. N-4-hidroxi-benzilidenanilina

Foi preparada com 85,2% de rendimento pf 189,5-191,6°C (Lit¹⁷⁸: 191-193°C) reagindo 1,22g (0,01 mol) de p-hidroxi benzaldeído e 0,92 ml (0,01 mol) de anilina em 10 ml (0,17 mol) de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1600(m) ($\nu_{C=N}$); 1580(F) e 1450(m) ($\nu_{C=C}$ do anel); 1190(m) (ν_{Ar-N}); 840(F), 760(F) e 690(F) (δ_{CH} fora do plano Ar 1,4 e monosubstituído). UV (c=8,47.10⁻⁵ M, MeOH), 320^(o) ($\epsilon=18915$ M⁻¹.cm⁻¹) ; 235 ($\epsilon_{max}=17981$ M⁻¹.cm⁻¹) nm.

23. N-4-nitro-benzilidenanilina

Foi preparada com 72,6% de rendimento, pf. 91,0-92,0°C (Lit¹⁷⁸: 92-93°C) reagindo 7,80g (0,05 mol) de p-nitro benzaldeído e 4,6 ml (0,05 mol) de anilina em 25 ml (0,43 mol) de etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1600(F) ($\nu_{C=N}$); 1500(F) e 1400(F) (ν_{ass} e ν_{sim} de -NO₂); 855(F) (ν_{C-N}); 770(F) e 700(F) (δ_{CH} de Ar monosubstituído). UV (c=9,60.10⁻⁵ M, MeOH) 340^(o) ($\epsilon=6094$ M⁻¹.cm⁻¹) e 283 ($\epsilon_{max}=9985$ M⁻¹.cm⁻¹) nm.

24. N-benziliden-4'-nitroanilina

Foi preparada com 55,0% de rendimento, pf. 119,7-121,2°C (Lit^{187,188}: 93 e 117-118°C) refluxando por aproximadamente 8 horas 10,2 ml (0,1 mol) de benzaldeído e 13,8g (0,1 mol) de p-nitroanilina em 50 ml (0,47 mol) de tolueno. A água formada foi coletada num tubo Dean-Stark, evitando, assim, que a reação se tornasse reversível. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1640(F) (ν C=N); 1600(F) e 1420(F) (ν ass e sim de -NO₂); 755(F) e 700(M) (δ CH de Ar monosubstituído); 635(m) (δ CNO).

UV(c=6,64.10⁻⁵ M, MeOH) 350^(o) (ϵ =15060 M⁻¹.cm⁻¹) e 230 (ϵ =10208 M⁻¹.cm⁻¹) nm.

EM m/e (intensidade relativa) 77(92,1); 92(30,3); 105(100); 106(100); 137(59,2) e 226 M⁺ (6,6).

25. N-benziliden-4'-acetilanilina

Foi preparada com 60% de rendimento, pf 98,6-99,8°C (Lit¹¹²: 99-100°C) refluxando por 30 minutos 6,75g (0,05 mol) de p-aminoacetofenona e 5,30 ml (0,05 mol) de benzaldeído em 50 ml (0,86 mol) de EtOH (absoluto). IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3000(f), 2880(f) e 2860(f) (ν CH₃); 1670(F) (ν C=O); 1500(F) (núcleo fenílico) e 1197(m) (ν Ar-N) cm⁻¹.

UV (c=11,5.10⁻⁵ M, MeOH) 320^(o) (6476 M⁻¹.cm⁻¹) e 273 ($\epsilon_{\max}$ =8336 M⁻¹.cm⁻¹) nm.

26. N-benziliden-4'-benzoilalanilina

Foi preparada com 45,1% de rendimento, pf. 133,0-135,0°C reagindo 0,530g (0,005 mol) de benzaldeído e 0,985g (0,005 mol) de 4-aminoacetofenona em 10 ml (0,17 mol) de etanol absoluto. O composto sólido (amarelo-claro) obtido foi recristalizado duas vezes em propanol-2. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV (KBr, 1,5%) (E.19) 1640(F) ($\nu_{C=O}$) ; 1640(F) ($\nu_{C=N}$); 1500(F) (núcleo fenílico); 850(F); 708(F) e 695(F) (δ_{CH} fora do plano -Ar monosubstituído). UV ($c=7,92 \cdot 10^{-5}$, MeOH) (E.20) $\lambda_{max} = 265$ nm ($\epsilon=25253$ M⁻¹.cm⁻¹) nm. RMN (600 Hz, CDCl₃) (E.21) 7,60 (10H, m); 8,00 (2H, s); 8,30 (2H, s) e 8,45 (1H, s). EM m/e (intensidade relativa) (E.22) 77(35,6); 92(4,50); 105(100); 120(4,50); 131(2,64); 227(46,4).

III.1.2 - Preparação de Bases de Schiff do Tipo ArCH=N-Alq e Nitrona

1. N-benziliden-n-butilamina

Foi preparada com 63,5% de rendimento, p.e: 127,0°C (Lit¹⁸⁵: 129-131°C) reagindo 5,10 ml (0,05 mol) de benzaldeído e 4,92 ml (0,05 mol) de n-butilamina (recém-destilada). Para retirar a água formada usa-se Na₂SO₄ (anidro). IV¹⁷⁶ (filme) 2940(F) e 2920(F) (ν_{ass} R-CH₂-R); 2880(f) (ν_{S-CH_3}); 2820(f) (ν_{S-CH_2-N-}); 1450(m) (δ_{as-CH_3}); 1380(m) (δ_{S-CH_3}); 1640(m) ($\nu_{C=N}$); 755(F) e 690(F) (δ_{CH} fora do plano Ar- monosubstituído). UV($c=8,0 \cdot 10^{-5}$ M, MeOH) 287^(o) ($\epsilon=1708$ M⁻¹.cm⁻¹) 280^(o) ($\epsilon=2094$ M⁻¹.cm⁻¹) e 245 ($\epsilon_{max}=16834$ M⁻¹.cm⁻¹) nm.

2. N- α -difenil-nitrona

Foi preparada com 72,5% de rendimento, pf. 109,2-110,6°C (Lit¹⁸⁹: 111-113°C) pelo método de Bruning e col.¹⁸⁹ a partir de 1,09g (0,01 mol) de N-fenil hidroxilamina e 1,02 ml (0,01 mol) de benzaldeído em 20 ml (0,34 mol) de etanol. A mistura de reação é levemente aquecida à 40-60°C, e depois deixada em repouso por uma noite no escuro. Os cristais incolores de N- α -difenil-nitrona foram recristalizados em etanol. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 1600 (m) ($\nu_{C=N}$) 1190(F) e 975(F) ($\nu-N^+-O^-$); 690(F) e 750(F) (δ_{CH} fora do plano, Ar monosubstituído).

UV ($c=7,58 \cdot 10^{-5}$, MeOH) $\lambda_{max} = 330$ ($\epsilon_{max}: 20091 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 230 ($12646 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

III.1.3 - Preparação de Bases de Schiff N-metiladas

1. N-metil-N-benzilidenanilínio-p-toluenosulfonato

Este composto foi preparado, várias vezes, com rendimento máximo de 5,0%, pf. 224,0-228,9°C (Lit¹⁹⁰: 227,0-228,0°C) reagindo 18,0g (0,1 mol) de N-benzilidenanilina e 18,6g (0,1 mol) de metil-p-toluenosulfonato em quantidade mínima de benzeno ou clorofórmio (anidro) à temperatura ambiente. As recristalizações foram feitas com etanol anidro/éter anidro. IV - sais quaternários de amônia não mostram absorção característica na região do infra-vermelho.

UV ($c=8,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, MeOH) 286 ($\epsilon=634 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 237^(o) ($\epsilon=3230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 221 ($\epsilon_{max}: 11048 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

2. N-metil-N-benziliden-n-butilamônio-p-toluenosulfonato

Este composto foi preparado com 32,4% de rendimento ; pf 118-122°C, reagindo 1,61g (0,01 mol) de N-benziliden-n-butilamina e 1,86 (0,01 mol) de metil p-toluenosulfato em quantidade mínima (5 ml) de benzeno anidro. As recristalizações foram feitas com etanol anidro/éter anidro. Não foram encontradas referências na literatura acerca deste composto. IV (KBr, 1,5%) 2960(m) ($\nu_{\text{ass}} \text{CH}_3$); 2860(f) ($\nu_{\text{sim}} \text{-CH}_2\text{-}$); 685(f) e 710(f) (δCH monosubstituído); 1500(m) (núcleo fenílico).

UV ($c=6,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, MeOH) (E.24) 220 ($\epsilon_{\text{max}}=17839 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

Análise Elementar. Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NSO}_3$,

C, 66,67%; H, 6,39%, N, 4,07. Encontrado C, 66,43%; H, 6,34%; N, 4,16.

RMN (500 Hz, CDCl_3) (E.25) 7,70 (d, 4H); 7,15 (d, 5H); 2,75 (q, 3H), 2,35 (s, 3H); 1,30 (m, 6H).

Além dessas bandas, aparece um multiplete em 0,8 ppm que é devido à bandas laterais do TMS.

Os Espectros de IV, UV, RMP e EM (chamados de E.1 a E.25) encontram-se no Apêndice (páginas 267 a 279).

III.2 - ISOLAMENTO DOS PRODUTOS FINAIS DE REAÇÃO

II.2.1 - Bases de Schiff com a Semicarbazida

Antes de iniciar os estudos cinéticos de Bases de Schiff com a semicarbazida, tornou-se necessário isolar os produtos finais de reação a fim de descobrir o comprimento de onda conveniente para cada caso.

1. benzaldeído semicarbazona

O benzaldeído semicarbazona foi isolado a partir de diversas Bases de Schiff aromáticas contendo substituintes na parte anilínica da molécula. Obtém-se, também, o mesmo composto quando a porção anilínica da molécula é substituída por um grupo alquila (n-Bu). Estas reações são mostradas no esquema IX.

O composto foi obtido refluxando-se por 2-3 horas 0,01 mol da Base de Schiff e 0,01 mol de semicarbazida (na forma de cloridrato) em tampão HOAc/ $\bar{\text{OAc}}$ (pH=8,42) em MeOH. Com esfriamento obtém-se um sólido branco cristalino.

O ponto de fusão obtido variou de 210 a 214°C; e o rendimento de 15,0 a 90,0%.

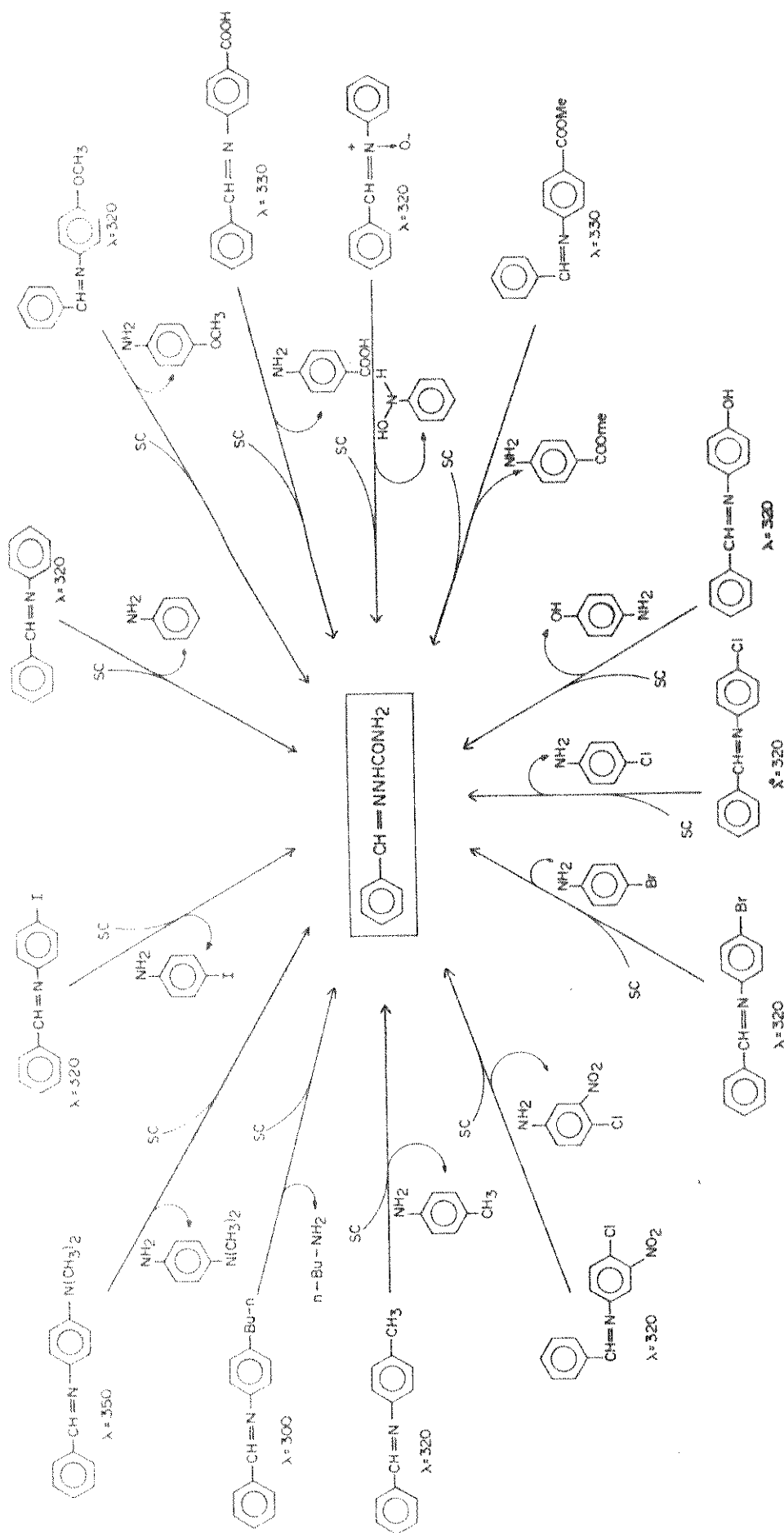
Na literatura¹⁹¹ é citado que o ponto de fusão depende da velocidade de aquecimento, e que pode variar de 214 até 235°C.

Os espectros UV e IV foram comparados com os dados da literatura^{191,192} para o benzaldeído semicarbazona preparado diretamente do aldeído e semicarbazida (na forma de cloridrato).

Em todos os casos, o espectro infravermelho mostrou as seguintes absorções que são características deste composto: 3460(F) ($\nu\text{N-H}$); 1665(F) ($\nu\text{C=O}$); 1620(F); 1620(m) ($\nu\text{C=N}$); 770(F) e 700(f) (δCH , Ar monosubstituído).

No esquema IX é mostrado, também, o comprimento de onda usado para acompanhar cineticamente a reação.

ESQUEMA IX



SC = $\text{N}_2\text{NHCONH}_2$
 Solvente: MeOH
 Tampão: HOAc/OAc (pH=8,42)
 * λ usado para acompanhar
 cineticamente a reação.

2. 4-cloro-3-nitrobenzaldeído semicarbazona

Foi isolado com 63,4% de rendimento, pf. 243,0-244,8°C (Lit¹⁹³: 244-245°C) refluxando 0,654g (0,0025 mol) de N-4-cloro-3nitro-benzilidenanilina e 0,278g (0,0025 mol) de semicarbazida em 10 ml de tampão HOAc/AcO⁻ (pH=8,42) em MeOH. IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3460(F) (νN-H); 1720(F) (νC=O) 1610(m) (νC=N); 1550(m) e 1370(F) (ν-NO₂)

EM m/e (intensidade relativa) 60(100); 123(20,5); 152(16,7); 200(29,5) e 242 M⁺ (51,3).

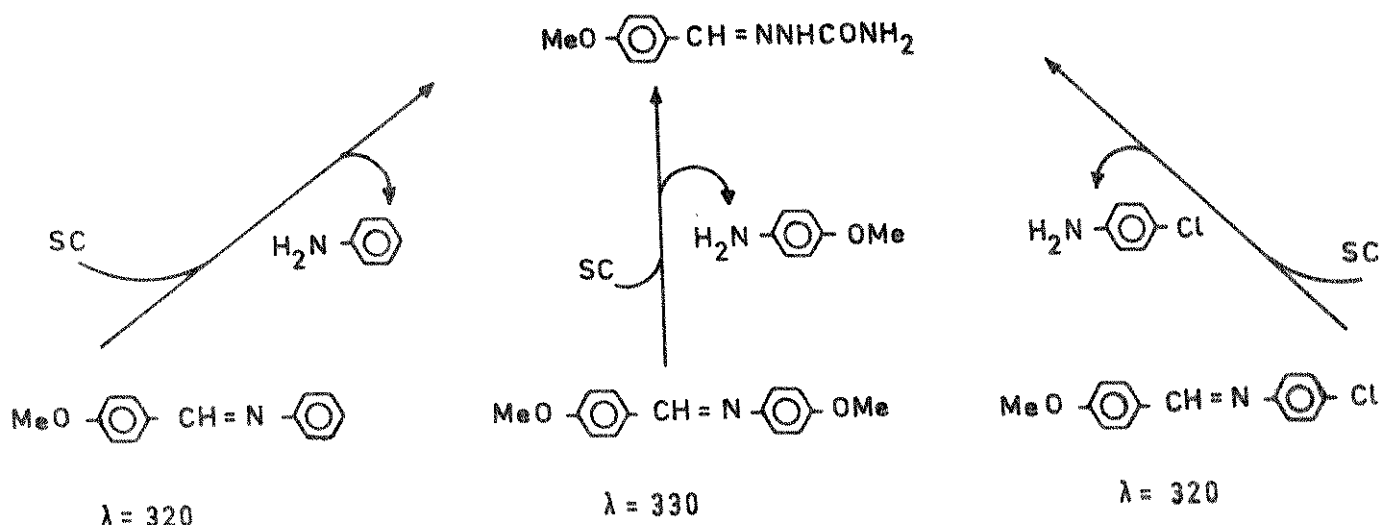
UV (c=7,84.10⁻⁵ M, MeOH) λ_{max}=290 nm (ε=25510 M⁻¹.cm⁻¹).

O comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação foi em 330 nm.

3. 4-metoxibenzaldeído semicarbazona

Este composto foi obtido a partir da N-4-metoxi-benzilidenanilina; N-4-metoxi-benziliden-4'-metoxianilina e N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina com a semicarbazida, conforme mostrado no Esquema X.

ESQUEMA X



SC = NH₂NHCONH₂ ; Solvente: MeOH

Tampão: HOAc/⁻OAc (pH=8,42)

λ indica o comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação.

Serã descrito o isolamento e os dados espectrais somente para uma das Bases de Schiff, a saber a N-4-metoxi-benzilidenanilina.

Neste caso, obtêm-se o composto com 65,0% de rendimento, pf. 193,0-194,3°C (Lit¹⁹¹: 168,0 e 203-204°C) refluxando por 2 horas 0,211 g (0,001 mol) de 4-metoxi-N-benzilidenanilina e 0,111 g (0,001 mol) de semicarbazida em 10 ml de tampão HOAc/AcO⁻ (pH=8,42) em MeOH.

IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3460(F) (ν_{NH}); 2960(w) e 2840(m) ($\nu_{\text{C-H}}$ de -CH₃); 1700(F) ($\nu_{\text{C=O}}$); 1625(F) ($\nu_{\text{C=N}}$).

EM m/e (intensidade relativa) 108 (21,8); 120 (6,41); 133 (100) ; 149 (25,6) e 193 M⁺ (23,1).

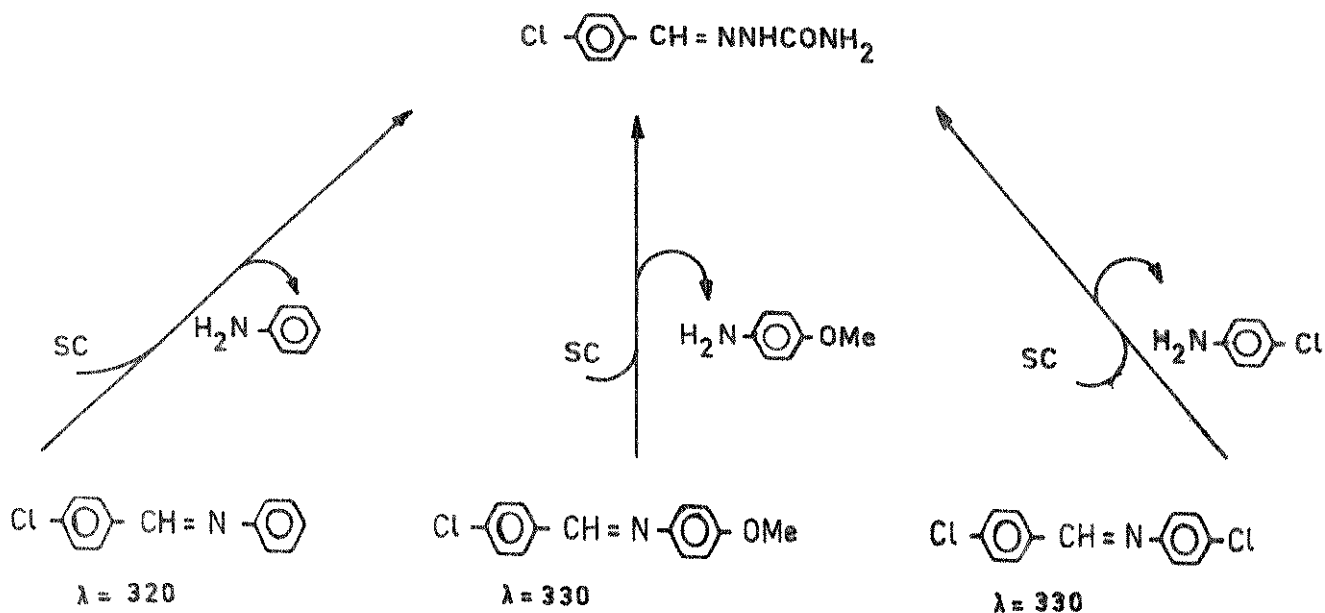
UV (c=8,50.10⁻⁵ M, MeOH) λ_{max} = 288 (ϵ =15306 M⁻¹.cm⁻¹) nm.

O comprimento de cada onda utilizado para acompanhar a reação foi de 320 nm (Esquema X).

4. 4-cloro-benzaldeído semicarbazona

Este composto foi obtido a partir da N-4-cloro-benzilidenanilina; N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina e N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina com a semicarbazida, conforme mostrado no esquema XI.

ESQUEMA XI



SC = $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$; Solvente: MeOH

Tampão: HOAc/OAc^- (pH=8,42)

λ indica o comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação.

Será descrito o isolamento e os dados espectrais somente para uma das Bases de Schiff, a saber a N-4-cloro-benzilidenanilina.

Neste caso, obtêm-se o composto com 68,4% de rendimento, pf. 227,2-229,2°C (Lit^{83,191}: 229-232°C) refluxando por 2 horas 0,216g (0,001 mol) de 4-cloro-N-benzilidenanilina e 0,111g (0,001 mol) de semicarbazida em 10 ml de tampão HOAc/OAc^- (pH=8,42) em MeOH. IV¹⁷⁵ (KBr, 1,5%) 3460(F) (νNH); 1720(F) ($\nu\text{C=O}$); 1600 (m) ($\nu\text{C=N}$); 1500(m) (núcleo fenílico).

UV ($c=11,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$; MeOH) λ_{max} : 285 ($\epsilon_{\text{max}} = 13296 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

O comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação foi de 320 nm (Esquema XI).

5. p-tolualdeído semicarbazona (4-metil benzaldeído semicarbazona)

foi isolado com 60,1% de rendimento, pf. 215,0-

215,8°C (Lit¹⁹¹: 217°C) refluxando por 2 horas, 0,195g (0,001 mol) de 4-metil-N-benzilidenanilina e 0,111g (0,001 mol) de semicarbazida em 10 ml de tampão HOAc/⁻OAc (pH=8,42) em MeOH.

IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3480(F) (ν N-H); 2940(f) e 2880(f) (ν CH de -CH₃); 1700(F) (ν C=O, Banda de Amida I^a); 1620(m) (ν C=N); 810(F) (δ CH fora do plano, Ar 1,4 disubstituído).

UV (c=8,20.10⁻⁵ M, MeOH) $\lambda_{\max}$: 285 nm ($\epsilon_{\max}$ = 24390 M⁻¹.cm⁻¹).

O comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação foi de 330 nm.

6. 4-acetoxibenzaldeído semicarbazona

Foi isolado com 58,8% de rendimento, pf. 188,0 - 189,4°C refluxando por 2 horas 0,249g (0,001 mol) de 4-acetoxi-N-benzilidenanilina e 0,111g (0,001 mol) de semicarbazida em 10 ml de tampão HOAc/⁻OAc (pH=8,42 em MeOH).

IV (KBr, 1,5%) 3460(F) (ν N-H); 1700(F) (ν C=O, amida primária) 1600(m) (ν C=N); 1580(F) (ν C=C núcleo fenílico); 870(m) e 830(F) (δ CH fora do plano, Ar 1,4 disubstituído).

UV (c=7,42.10⁻⁵ M, MeOH) $\lambda_{\max}$: 290 ($\epsilon_{\max}$ =24582,2 M⁻¹.cm⁻¹)nm.

Análise Elementar: Calculado para C₁₀H₁₁N₃O₃

C, 54,30; H, 4,98; N, 19,00. Encontrado C, 54,34; H, 4,98; N, 19,20.

O comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação foi de 330 nm.

7. 4-hidroxibenzaldeído semicarbazona

Foi isolado com 64,9% de rendimento, pf. 202,0-204,0°C (Lit¹⁹⁴: 222,0 com decomposição) refluxando por 2 horas 0,197g (0,001 mol) de 4-hidroxi-N-benzilidenanilina e 0,111g

(0,001 mol) de semicarbazida em 10 ml de tampão HOAc/⁻OAc (pH=8,42) em MeOH.

IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3460(F) (ν N-H); ~3240 (larga) (ν -OH); 1690(F) (ν C=O); 1580(m) (ν C $\equiv$ C ; núcleo fenílico); 870(f) e 830(F) (δ CH fo
ra do plano, Ar 1,4 disubstituído).

UV ($c=7,95 \cdot 10^{-5}$, MeOH) $\lambda_{\max} = 290$ ($\epsilon_{\max} = 9371 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

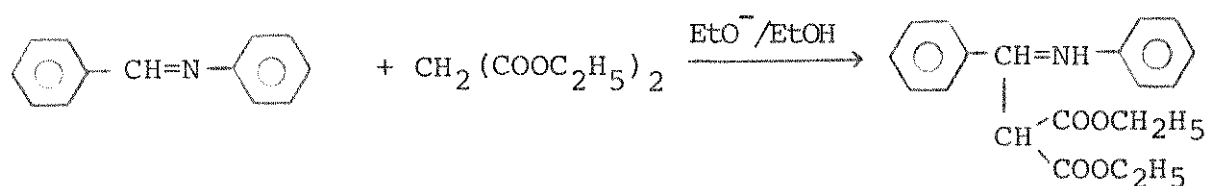
O comprimento de onda utilizado para acompanhar a reação foi de 330 nm.

III.2.2 - N-benzilidenanilina com Outros Nucleófilos

1. Dietil- α -fenilaminobenzilmalonato

Foi isolado com 75,0% de rendimento, pf. 93,0 - 95,3°C (Lit¹⁹⁵: 100-101°C) reagindo 1,81 g (0,01 mol) de N-benzilidenanilina e 1,60 g (0,01 mol) de malonato de etila em 10 ml (0,17 mol) de EtOH. Adicionou-se 2 ml de solução saturada de etóxido de sódio (catalisador). Depois de dois dias a temperatura ambiente há formação de uma massa sólida branca a qual foi recristalizada em EtOH a quente.

Reação:



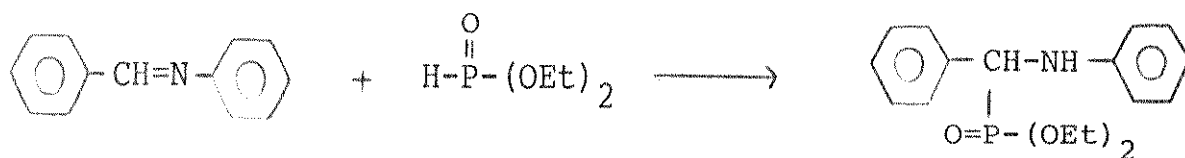
IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3360(F) (ν N-H); 2970(F); 2940(f) e 2900(f) (ν C-H de CH₃); 1720(F) (ν C=O de éster); 1500(F) (ν C $\equiv$ C núcleo fenílico) 750(F) e 700(F) (δ CH fora do plano -Ar monosubstituído).

EM m/e (intensidade relativa) 77(100); 93(6,58); 115(59,21); 182 (69,74); 341 M⁺ (5,26).

2. Dietil- α -fenilamino benzil fosfonato

Foi isolado com 36,4% de rendimento, pf. 89,0-91,2°C (Lit¹¹⁰: 90-91°C) depois de aquecer por 3 horas à 100°C uma mistura de 1,80 g (0,01 mol) de N-benzilidenanilina e 1,50 g (0,01 mol) de dietilfosfito em 10 ml (0,17 mol) de EtOH. As recristalizações foram feitas em etanol P.A.

Reação:



IV¹⁷⁶ (KBr, 1,5%) 3270(F) (ν N-H); 1165(m) (ν P=O); 755(F) e 700(F) (δ CH fora do plano, Ar monosubstituído).

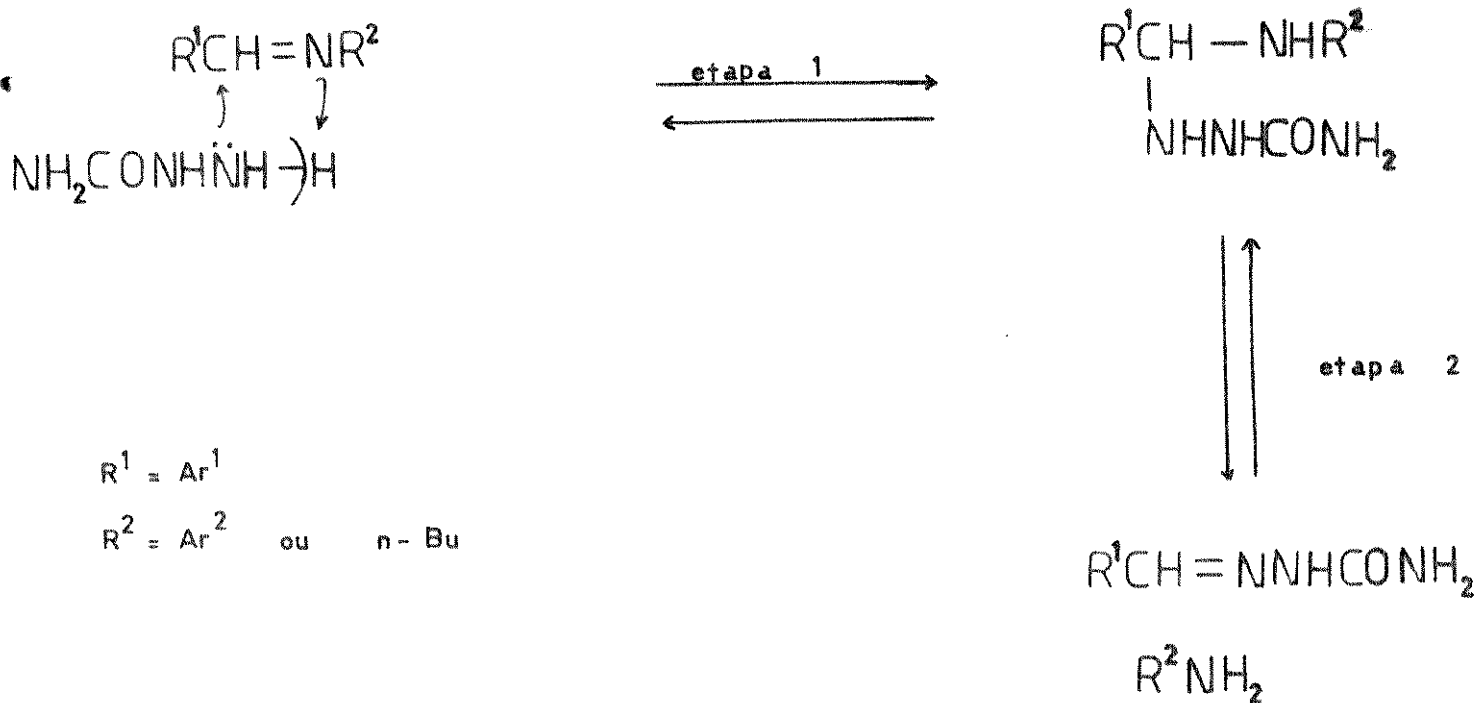
UV ($c=10,18 \cdot 10^{-5}$ M; MeOH) 280 ($\epsilon=2109 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 235 ($\epsilon_{\text{max}}: 14959 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm.

O comprimento de onda utilizado para acompanhar cineticamente a reação foi de 320nm.

III.3 - EXPERIMENTOS DE CINÉTICA

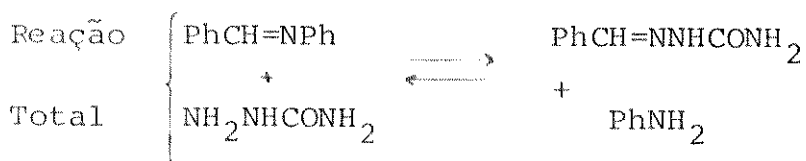
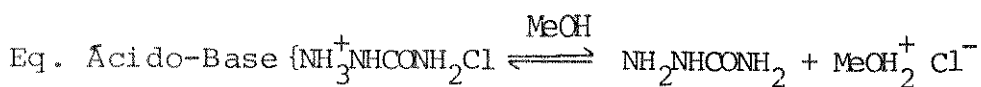
III.3.1 - Reação de Bases de Schiff com a Semicarbazida

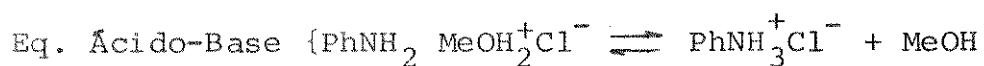
III.3.1.1 - Mecanismo Proposto



Estas reações foram estudadas a pH constante utilizando o tampão HOAc/AcONa em metanol.

Considerou-se que, além das variações de pH numa solução não tamponada, o percurso da reação deve ser afetado pelos equilíbrios entre semicarbazida e anilina, e seus respectivos cloridratos, como segue:





O valor de pH usado foi de 8,42 e a preparação do tampão HOAc/AcONa está descrita na página 64-65.

III.3.1.2 - Evidências que Apoiam este Mecanismo (Estudos feitos com o Composto Padrão: N-benzilidenanilina).

III.3.1.2.a - Cinética de 1ª ordem

Segundo o mecanismo proposto para esta reação a etapa determinante de velocidade é uma eliminação unimolecular da porção anilínica da molécula e, portanto, os dados experimentais devem obedecer cinética de 1ª ordem.

Aplicando o método de Guggenheim para o cálculo da velocidade, verificou-se que este foi válido para todas as reações estudadas, sendo que os coeficientes de correlação das retas geralmente foram maior que 0,98.

III.3.1.2.b - Deteção do Composto Intermediário - Presença do Ponto Isobéstico.

O ponto isobéstico ou isoabsortivo é característico de um sistema constituído por dois cromóforos que são interconvertíveis de modo que a quantidade total é constante.

Soluções de N-benzilidenanilina e semicarbazida foram misturadas na cubeta de quartzo de modo tal que as concentrações finais fossem iguais ($6,73 \times 10^{-5}$). A cubeta foi mantida a 0°C, em banho de gelo, e tirou-se vários espectros ultra-violeta (360-185 nm) em tempos diferentes. Verificou-se, no início, a presença de um ponto isobéstico na região de 240-250 nm. Este ponto vai desaparecendo com o tempo, e no final, obtém-se o espectro do ben-

zaldeído semicarbazona (figura 2).

A presença do ponto isobêstico nesta região é uma boa evidência de que a reação realmente se processa pelo mecanismo proposto (reação em duas etapas).

A banda na região de 240-250 nm foi atribuída²⁴ como uma banda CT da anilina, a qual tem características de estado excitado localizado e corresponde a uma transição no benzeno do tipo B_{1u} .

O ponto isobêstico foi também verificado a 25,0 e 20,0°C.

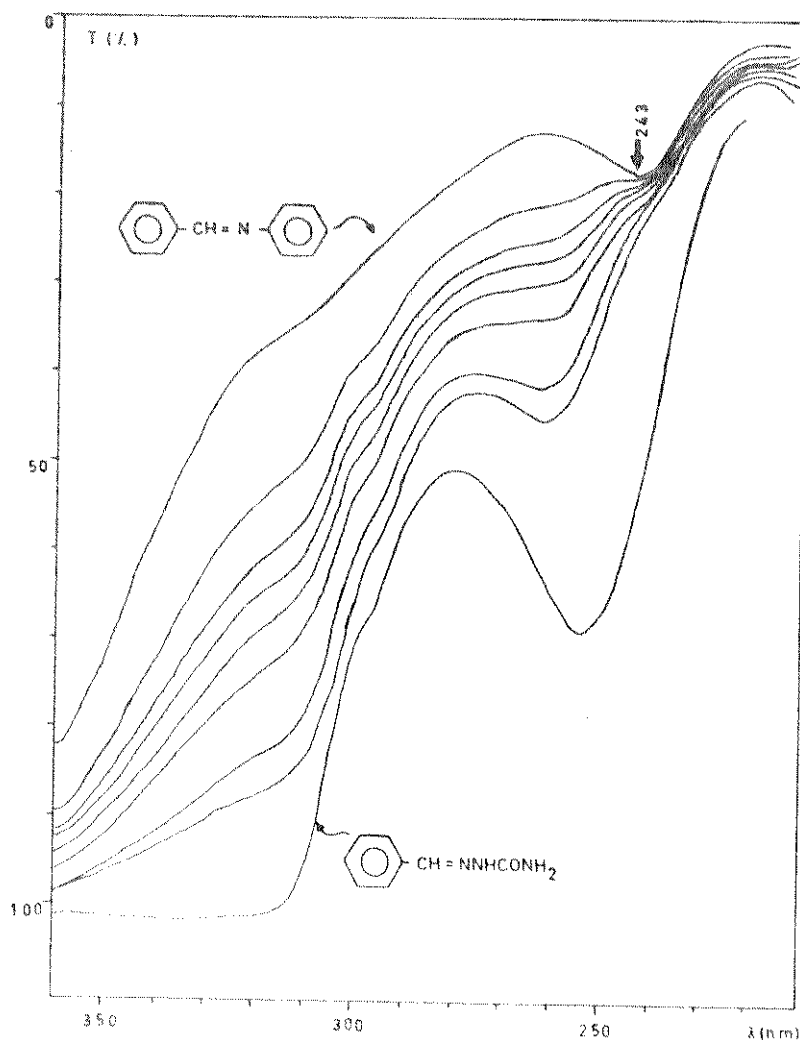


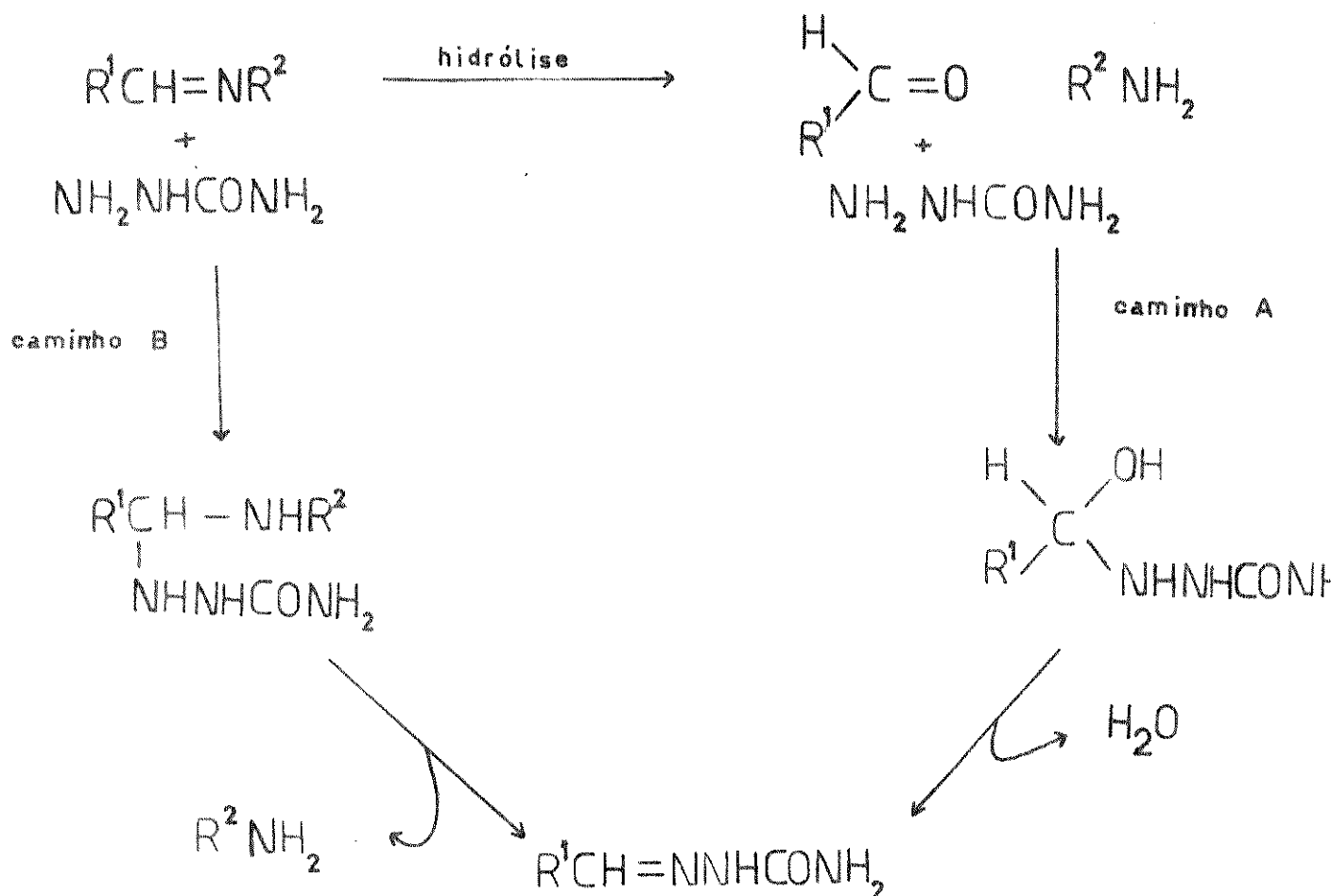
Figura 2 - Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta da Reação da N-benzilidenanilina com semicarbazida à 0°C, mostrando o ponto isobêstico em 243 nm.

III.3.1.2.c - Reação do benzaldeído com a semicarbazida em Tam-
pão HOAc/AcO⁻

Analisando detalhadamente a reação em estudo, pre-
viu-se, também, a possibilidade de ocorrer a hidrólise da função
imina e posterior adição da semicarbazida à carbonila formando a
semicarbazona (Esquema VIII, caminho A); e que esta reação pode-
ria ser tão ou mais rápida que a adição à $>C=N-$ da imina (Esque-
ma VIII, caminho B). Assim, a reação de hidrólise seria competi-
ti-
va com a reação de adição.

A fim de verificar esta especulação (caminho A) es-
tudou-se a reação do benzaldeído com a semicarbazida nas mesmas
condições utilizadas nas cinéticas de Bases de Schiff do tipo
 $Ar^1CH=NAr^2$ (principalmente).

ESQUEMA VIII



a) Método Analítico Utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico, sendo que a reação foi estudada a temperatura ambiente, 22°C (sala termosta-
tizada).

b) Procedimento

O procedimento foi análogo ao utilizado para a reação com a N-benzilidenanilina (página). O comprimento de onda para este caso é 265 nm, onde se deveria observar um aumento na absorbância que é devido à formação do benzaldeído semicarbazona.

A concentração do benzaldeído foi $11,8 \cdot 10^{-5}$ M e a da semicarbazida $11,2 \cdot 10^{-5}$ M em tampão HOAc/AcO⁻ (pH=8,42) em metanol.

c) Resultados

Nas condições utilizadas (tampão HOAc/AcO⁻, pH=8,42 e temperatura ambiente) a reação não foi verificada mesmo depois de 24 horas. A figura 3 mostra estes resultados.

Este resultado exclui a possibilidade de ocorrer primeiramente a hidrólise da função imina e, depois, a adição da semicarbazida (Esquema VIII, caminho A) deixando assim o mecanismo já discutido.

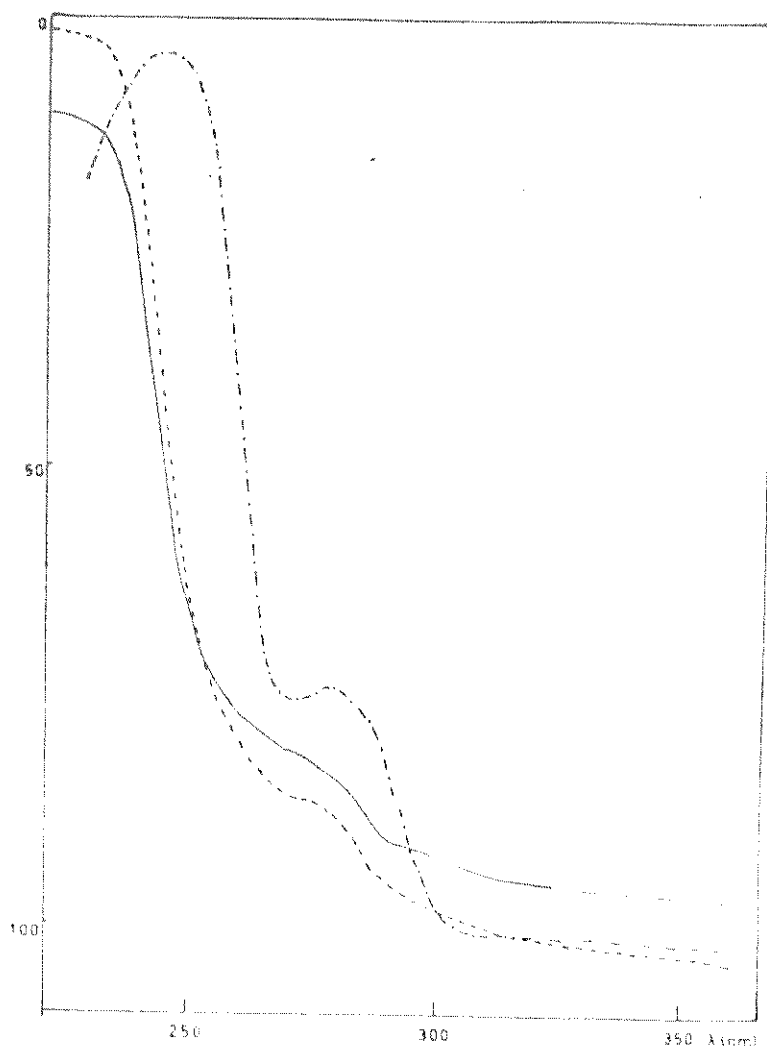


Figura 3 - Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta: a) benzaldeído ($c = 11,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (---); b) benzaldeído ($c = 11,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$) com semicarbazida ($11,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$) depois de 7 horas de reação (---); c) benzaldeído ($c = 11,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$) com semicarbazida ($11,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$) depois de 24 horas de reação (—), ambos em tampão HOAc/AcO^- em MeOH .

III.3.1.3 - Investigação da Reação da N-benzilidenanilina com a Semicarbazida em Função do pH do tampão HOAc/AcO^-

Este estudo foi feito visando obter mais informações a cerca do mecanismo proposto para esta reação, e se em outras condições de pH também há formação do benzaldeído semicarbazona como produto final.

a) Método Analítico utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a temperatura foi mantida constante a 25°C .

b) Procedimento

O procedimento foi o mesmo que está descrito na página 102, sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320$ nm) para este caso.

c) Resultados

Inicialmente, fez-se um estudo qualitativo desta reação usando-se valores de pH acima e abaixo do valor usado nos estudos cinéticos com as Bases de Schiff do tipo $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$ (principalmente).

A reação foi estudada nos seguintes valores de pH: 9,00; 8,45; 8,00 e 7,50.

Os espectros ultra-violeta dos produtos finais de reação mostraram-se idênticos ao do benzaldeído semicarbazona, isolado a partir de benzaldeído e semicarbazida. Portanto, também, há formação da semicarbazona nestas condições de pH.

Em vista destes resultados, foi determinada a constante de velocidade para esta reação nos valores de pH acima mencionados.

A concentração da N-benzilidenanilina foi $11,9 \cdot 10^{-5}$ M e a da semicarbazida está mostrada na Tabela 3, juntamente com os valores de K_1 .

Fazendo-se o gráfico de K_1 versus pH (gráfico 1) verifica-se um aumento não linear da constante de velocidade com a diminuição de pH na região entre 8,00 e 9,00 e um grande aumento em K_1 para pH=7,50. Já um gráfico de K_1 versus $[\text{H}^+]$ (gráfico 1) mostra-se linear na região de pH entre 8,00 e 9,00.

Como pode-se prever a constante de velocidade aumenta com a concentração crescente de ácido. Em pH menor que 7,50

Tabela 3

pH	$[H^+]$	conc. semi-carbazida	$K_1(s^{-1})$	$\ln K$	correl ^(a)
9,00	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$68,6 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	-7,86	0,9837
			$3,87 \cdot 10^{-4}$	-7,83	0,9854
8,45	$3,55 \cdot 10^{-9}$	$65,3 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	-7,01	0,9996
			$1,05 \cdot 10^{-3}$	-6,86	0,9990
8,42 ^(b)	$3,80 \cdot 10^{-9}$	$67,4 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	-6,62	0,9977
			$1,35 \cdot 10^{-3}$	-6,60	0,9992
8,00	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$65,4 \cdot 10^{-5}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	-5,67	0,9998
			$2,98 \cdot 10^{-3}$	-5,82	0,9998
7,50	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$65,6 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{-2}$	-2,63	0,9931
			$7,34 \cdot 10^{-2}$	-2,61	0,9983

a = correlação entre $\ln(A_t - A_t + \delta)$ e o tempo (s) no cálculo de K_1 .

b = estes valores serão novamente apresentados na Tabela 6, página 105 e foram determinados a 26,4°C.

não é possível acompanhar cineticamente a reação por esta técnica, por tornar-se muito rápida.

Estes resultados serão discutidos posteriormente (veja página 233).

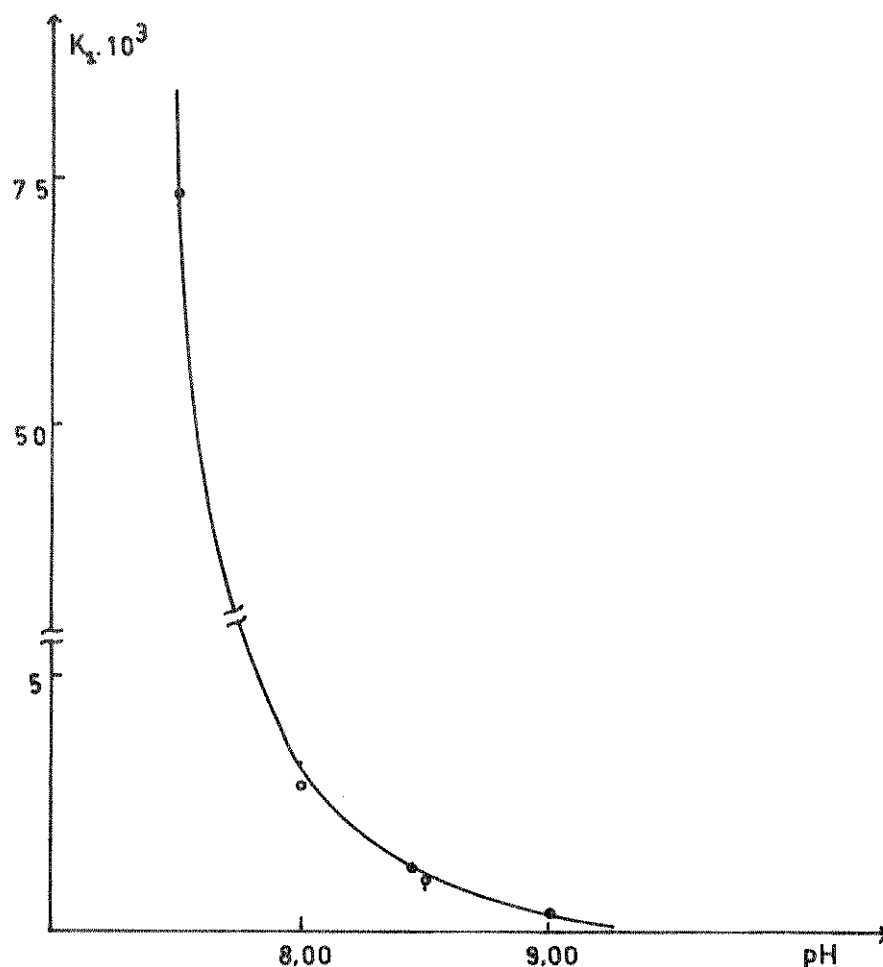


Gráfico 1 - Variação da constante de velocidade com o pH na reação da N-benzilidenanilina com semicarbazida.

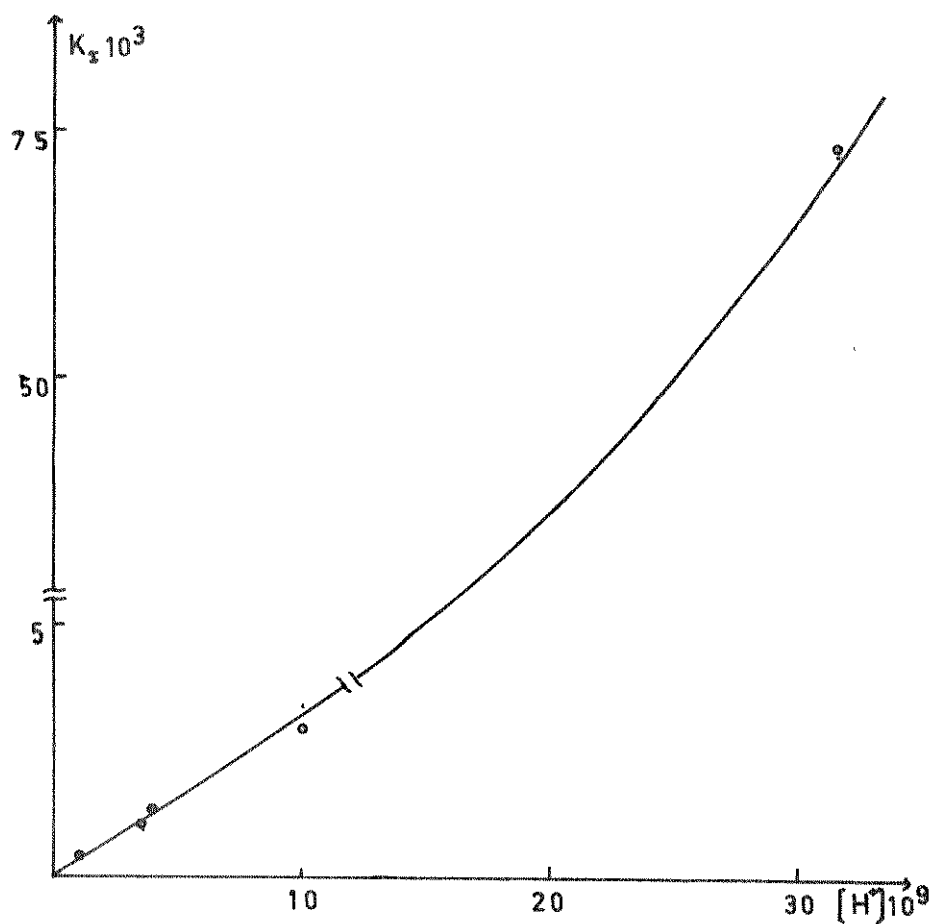


Gráfico 2 - Variação da constante de velocidade com a concentração de ácido na reação da N-benzilidenanilina com a semicarbazida.

III.3.1.4 - Resultados Obtidos

1- Reação com N-benzilidenanilina

1.a- Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N- benzilidenanilina- vide página 69.

Benzaldeido semicarbozona- vide página 84.

1.b. Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 20,9 e 35,6°C.

1.c- Procedimento

Realizou-se a reação na própria cela, registrando-se os valores de absorbância graficamente. As celas, de quartzo, utilizadas tinham um caminho óptico de 1,0 cm e um volume de 3,3 ml.

A adição foi feita do seguinte modo: em primeiro lugar adicionava-se 2,80 ml da solução de Base Schiff em metanol com auxílio de uma pipeta com divisão de $\pm 0,05$ ml. Após verificar a termostatização (aproximadamente 40 minutos), adicionava-se 0,5ml da solução da semicarbazida em tampão H0Ac/ AcO^- (pH=8,42), também termostatizada, com uma seringa de divisão $\pm 0,005$ ml. As soluções eram homogeneizadas e iniciava-se as leituras de absorbância em função do tempo em um comprimento de onda fixo. O comprimento de onda ($\lambda=320$ nm); foi escolhido com base nos espectro tirados da

solução de N-benzilidenanilina e do produto final de reação (uma semicarbazona) em metanol e em concentrações as mais próximas possíveis. (figura 4)

É importante salientar que em todos os estudos cinéticos o espectro ultra-violeta do produto final de reação foi comparado com uma amostra autêntica do mesmo composto isolado a partir dos benzaldeídos correspondentes e semicarbazida (Vide Tabela 76). Benzaldeído semicarbazona e seus derivados substituídos já foram extensivamente estudados por Henderson e Heilbron¹⁹¹; bem como por Van Der Lee¹⁹³.

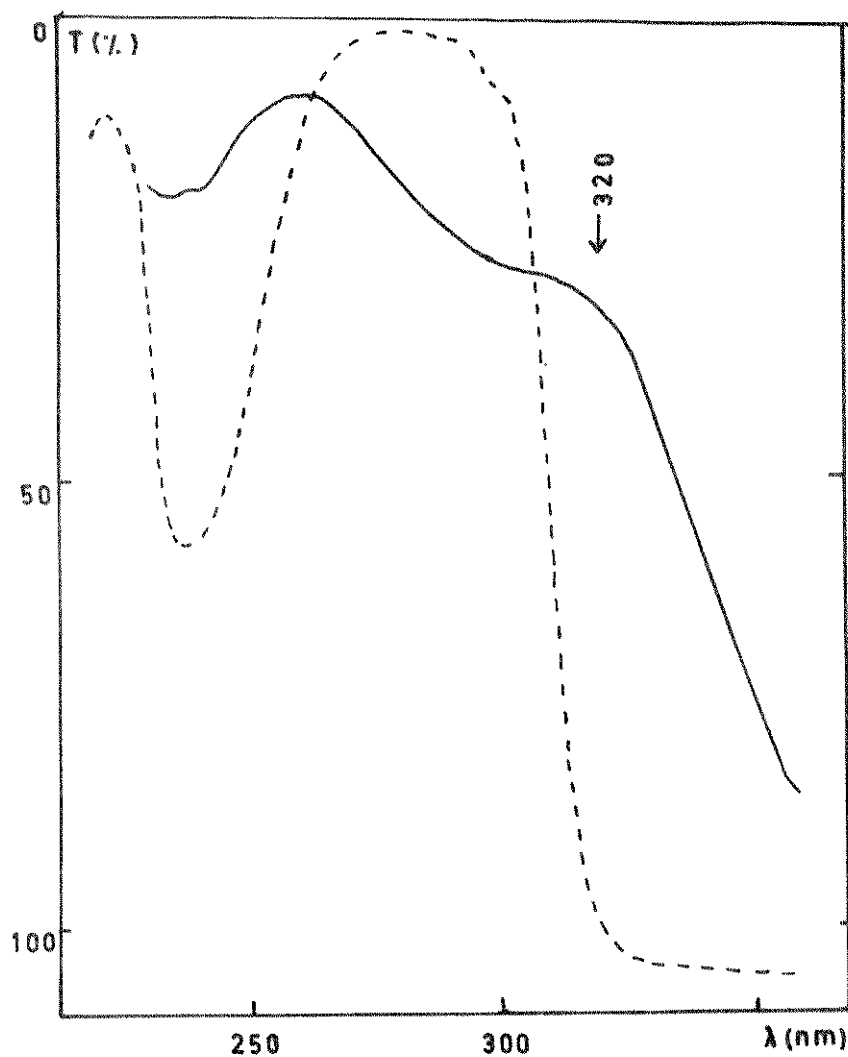


Figura 4- Espectro de absorção na Região Ultra-Violeta

a) N-benzilidenanilina ($c=10,5 \cdot 10^{-5} M$) (—) ;

b) benzaldeído semicarbazona ($c=11,3 \cdot 10^{-5} M$) (---) em MeOH

1.d. Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade

Determinação A2

Temperatura: 26,4 °C

concentração (inicial) da N-benzilidenanilina = $12,3 \cdot 10^{-5}$ M

concentração (inicial) da semicarbazida = $67,4 \cdot 10^{-5}$ M

solvente: MeOH

tampão : HOAc/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 320 nm

Tabela 4

Tempo (s)	A	Tempo (s)	A	Tempo (s)	A
35	0,420	360	0,310	990	0,210
50	0,400	390	0,300	1095	0,200
70	0,390	440	0,290	1220	0,190
90	0,380	490	0,280	1360	0,180
120	0,370	545	0,270	1550	0,170
155	0,360	605	0,260	1810	0,160
190	0,350	668	0,250	2165	0,150
225	0,340	735	0,240	2925	0,140
265	0,330	815	0,230	7030	0,130
305	0,320	900	0,220	-	-

Com os valores da Tabela 4, foi feito o gráfico 3, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 5.

Tabela 5

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,260	0,143	600	0,193	0,139	1200
0,232	0,142	800	0,180	0,138	1400
0,210	0,140	1000	0,168	0,138	1600

Com os valores da Tabela 5, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s):

$$K_1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9977$$

1.e- Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 6- Reação da N-benzilidenanilina com a semicarbazida em MeOH (pH=8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot 1/T$ (K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	lnK ₁
A1	20,9	3,409	0,656	0,9882	-7,33
A2	26,4	3,345	1,34	0,9977	-6,62
A3	26,4	3,345	1,35	0,9992	-6,61
A4	32,0	3,277	2,65	0,9996	-5,93
A5	35,6	3,245	3,84	0,9931	-5,56
A6	35,6	3,245	3,73	0,9960	-5,59

det = determinação cinética

a= correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 6, traçou-se o gráfico 4 (Gráfico de Arrhenius, pág 107)

Os valores obtidos, ã partir dos dados da Tabela 6,
para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (89,5 \pm 1,79) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (12,7 \pm 0,22) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correla\~{c}\~{a}\~{o}} = 0,9992$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -9,45 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 89,9 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 87,1 \text{ KJmol}^{-1}$$

Constante de Velocidades Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$K_1(\text{s}^{-1}) \times 10^3$
-20	0,00182
0	0,0410
25	1,12
50	18,3
100	159

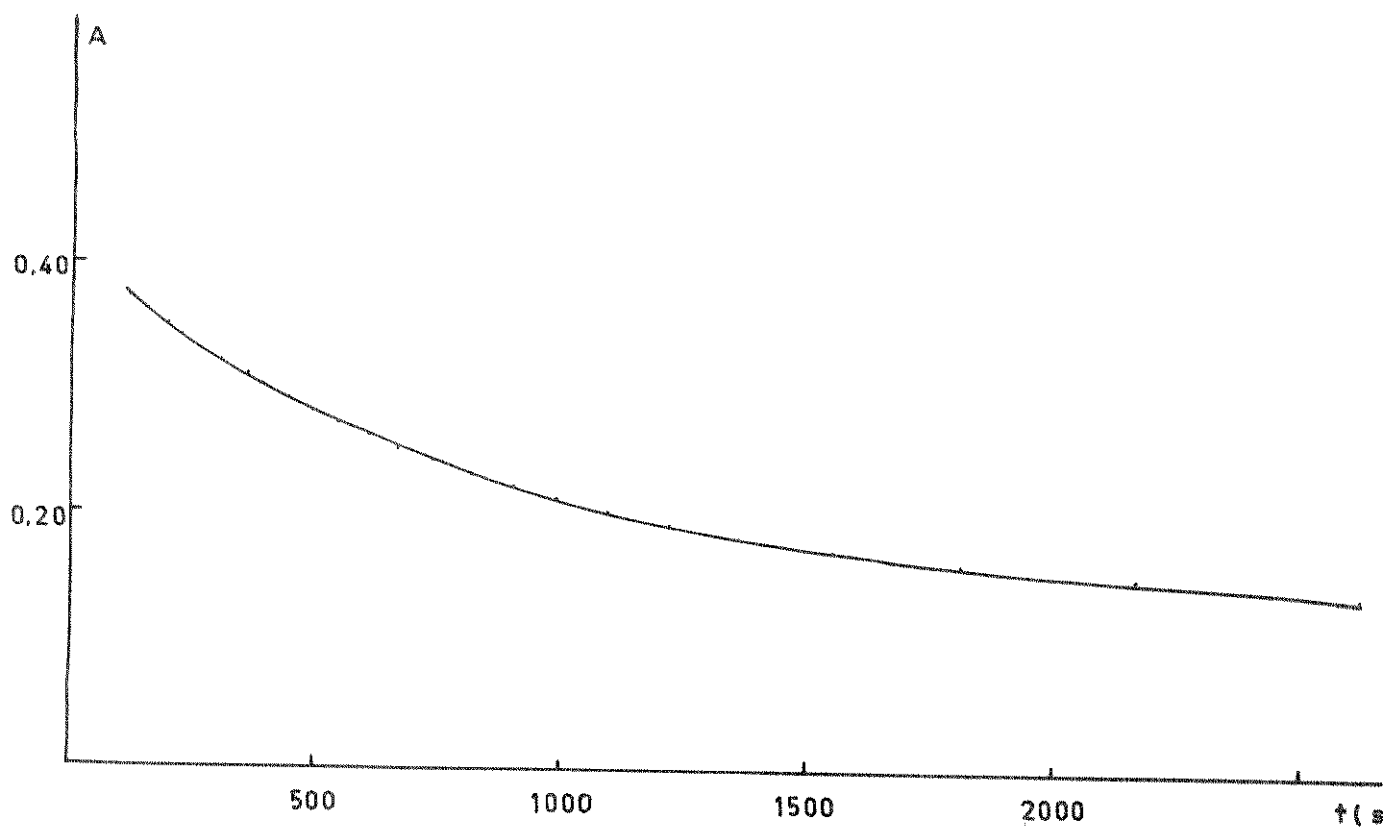


Gráfico 3 - Determinação cinética A2

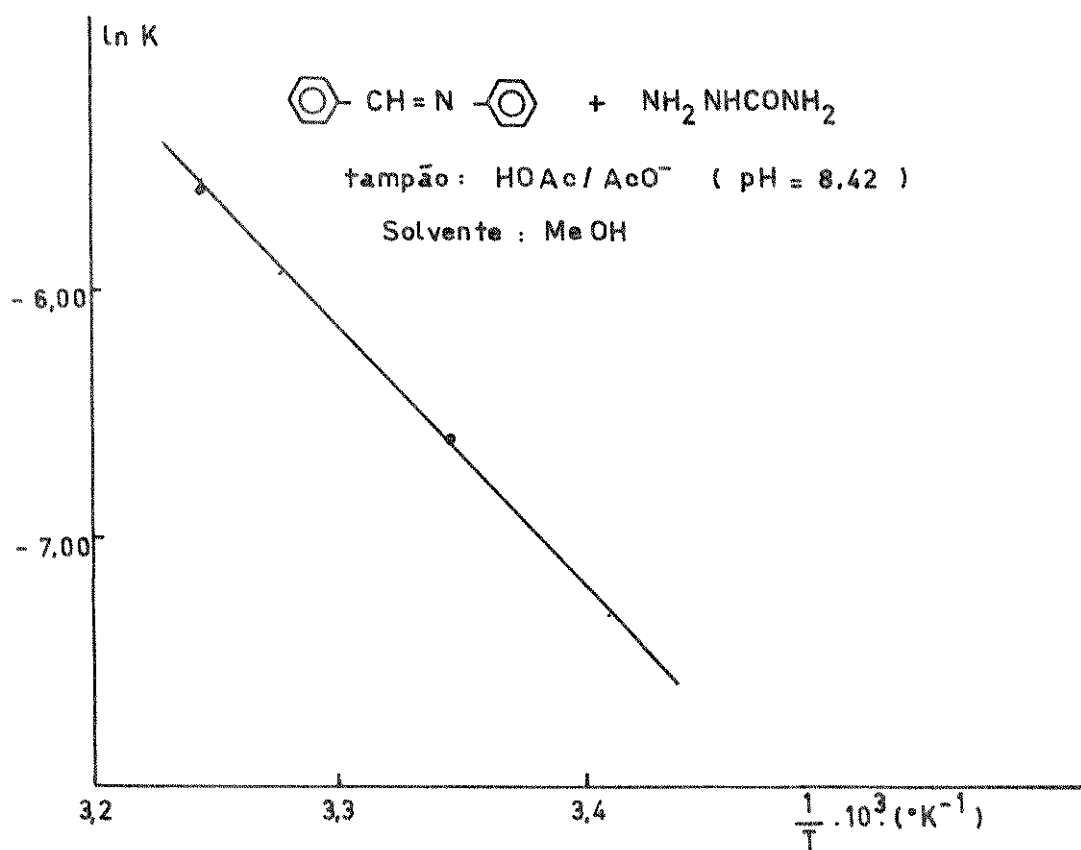


Gráfico 4 - Gráfico de Arrhenius

2- Reação com N-4-metoxibenzilidenanilina

2.a- Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-metoxibenzilidenanilina- vide página 70

4-metoxibenzaldeído semicarbazona - vide página 86

2.b- Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 15,9 e 30,9°C.

2.c- Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320$ nm) para este caso.

2.d- Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação B5

temperatura: 25,6°C

concentração de N-4-metoxibenzilidenanilina: $11,5 \cdot 10^{-5}$ M

concentração da semicarbazida: $71,2 \cdot 10^{-5}$ M

Solvente: MeOH

tampão: AcOH/AcO⁻ (pH = 8,42)

A= absorvância em 320 nm

Tabela 7

tempo(s)	A	tempo(s)	A	tempo(s)	A
38	1,000	272	0,380	550	0,200
55	0,900	295	0,360	590	0,190
73	0,800	318	0,340	630	0,180
97	0,700	345	0,300	675	0,170
130	0,600	375	0,280	735	0,160
175	0,500	410	0,260	800	0,150
202	0,450	450	0,240	950	0,140
235	0,400	498	0,220	1015	0,130

Com os dados da Tabela 7, foi feito o gráfico 5, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 8.

Tabela 8

A_t	$A_t + \delta$	Tempo(s)	A_t	$A_t + \delta$	tempo(s)
0,298	0,132	350	0,220	0,124	500
0,266	0,130	400	0,202	0,122	550
0,240	0,126	450	0,188	0,120	600

Com os valores da Tabela 8, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_t + \delta)$ e o tempo(s)

$$K_1 = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9997$$

2.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 9- Reação da N-4-metoxibenzilidenanilina com a semicarba-
zida em MeOH(pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot 1/T$ (K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	lnK ₁
B1	15,9	3,465	1,39	0,9989	-6,58
B2	15,9	3,465	1,33	0,9993	-6,62
B3	20,5	3,411	1,97	0,9987	-6,23
B4	20,5	3,411	2,26	0,9970	-6,09
B5	25,6	3,354	3,55	0,9997	-5,64
B6	25,6	3,354	3,52	0,9998	-5,65
B7	30,9	3,294	5,45	0,9980	-5,21
B8	30,9	3,294	5,79	0,9998	-5,15

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo(s)

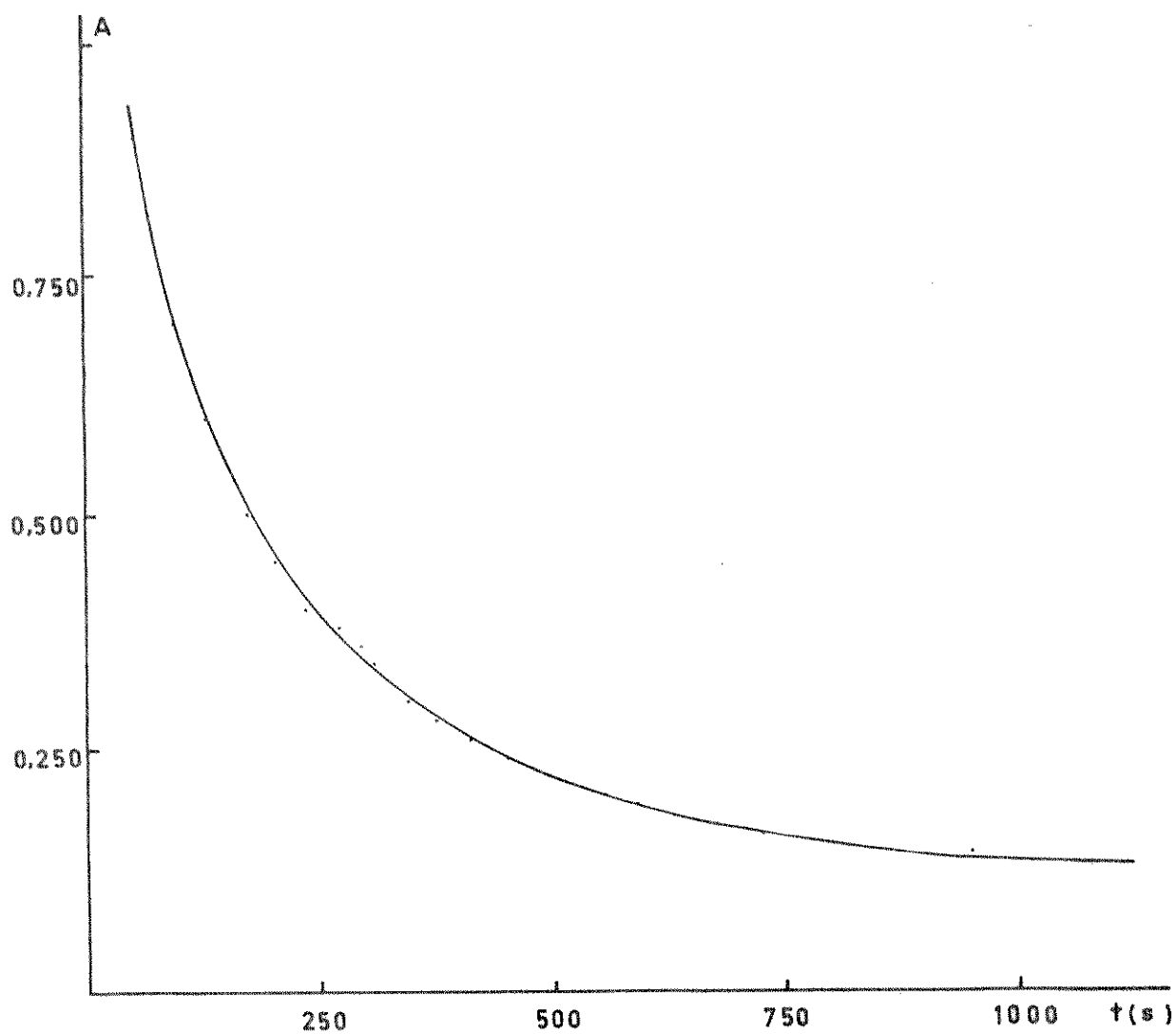
Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 9, traçou-se o gráfico 6, (Gráfico de Arrhenius, página 112) .

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 9, para os parâmetros cinéticos foram:

$$\begin{aligned}
 E_a &= (69,6 \pm 2,18) \text{ KJmol}^{-1} \\
 \log B &= (9,71 \pm 0,34) \text{ B(s}^{-1}\text{)} \\
 \text{coeficiente de correlação} &= -0,9971 \\
 \Delta S^\ddagger_{298,16} &= -67,2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 \Delta G^\ddagger_{298,16} &= -87,2 \text{ KJmol}^{-1} \\
 \Delta H^\ddagger_{298,16} &= 67,2 \text{ KJmol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0224
0	0,251
25	3,28
50	28,8
100	92,8

Gráfico 5 - Determinação cinética B5

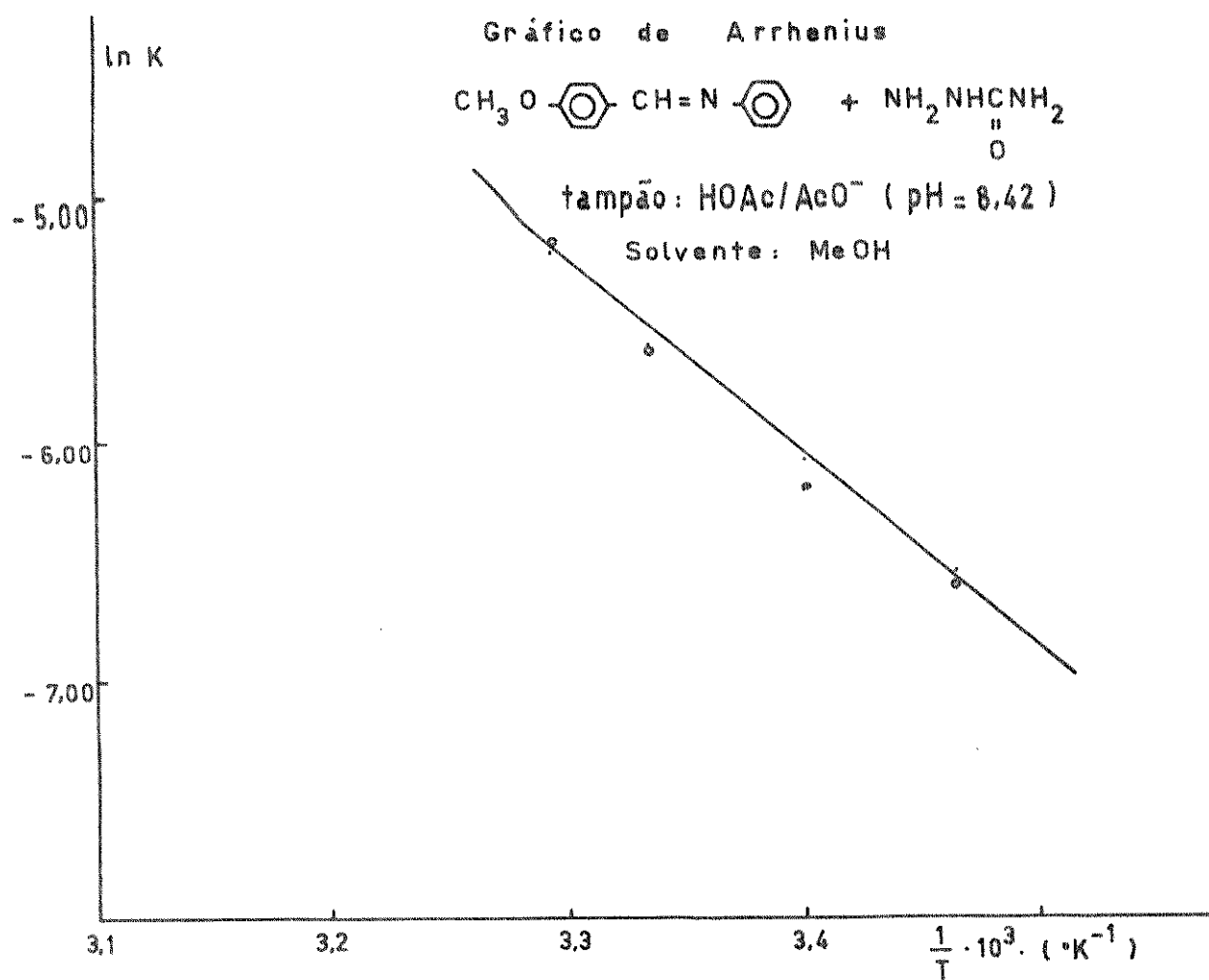


Gráfico 6 - Gráfico de Arrhenius

3- Reação com N-benziliden-4'-metoxianilina

3.a. - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-benziliden-4'-metoxianilina- vide página 71

benzaldeído semicarbazona - vide página 84

3.b - Método Utilizado para a Determinação da Constante de Velocidade de Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 35,8 e 55,6 °C

3.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320$ nm) para este caso.

3.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação C2

temperatura: 35,8°C

concentração de N-benziliden-4'-metoxianilina = $11,4 \cdot 10^{-5}$ M

concentração de semicarbazida = $62,7 \cdot 10^{-5}$ M

solvente: MeOH

tampão: H₃Ac/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 320 nm.

Tabela 10

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
40	0,800	687	0,360	1420	0,180
80	0,750	745	0,340	1650	0,160
135	0,700	807	0,320	1850	0,140
190	0,650	870	0,300	2110	0,120
250	0,600	947	0,280	2280	0,110
400	0,500	1025	0,260	2490	0,100
490	0,450	1115	0,240	2750	0,090
595	0,400	1230	0,220	3110	0,080
645	0,380	1340	0,200	-	-

Com os dados da Tabela 10, foi feito o gráfico 7, no qual traçou-se a curva de A x tempo.

Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 11.

Tabela 11

A_t	$A_t + \delta$	tempo (s)	A_t	$A_t + \delta$	tempo (s)
0,648	0,178	200	0,456	0,140	500
0,572	0,164	300	0,404	0,132	600
0,512	0,152	400	0,360	0,128	700

Com os valores da Tabela 11, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_t + \delta)$ e o tempo (s):

$$K_1 = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9990$$

3.e- Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 12- Reação da N-benziliden-4'-metoxianilina com semicarba-
zida em MeOH (pH = 8,42)

det	t	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$	$10^3 \cdot K_1$	correl ^(a)	lnk ₁
nº	(°C)	(°K ⁻¹)	(s ⁻¹)		
C1	35,8	3,237	1,39	0,9990	-6,58
C2	35,8	3,237	1,35	0,9994	-6,61
C3	45,6	3,137	1,65	0,9976	-6,41
C4	45,6	3,137	1,60	0,9931	-6,44
C5	55,6	3,042	1,81	0,9977	-6,31
C6	55,6	3,042	1,82	0,9980	-6,31

det= determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $\frac{1}{T}$ da Tabela 12 , traçou-se o gráfico 8, (Gráfico de Arrhenius, pág 117).

Os valores obtidos à partir dos dados da Tabela 12, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (12,0 \pm 0,92) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (-0,828 \pm 0,053) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9883$$

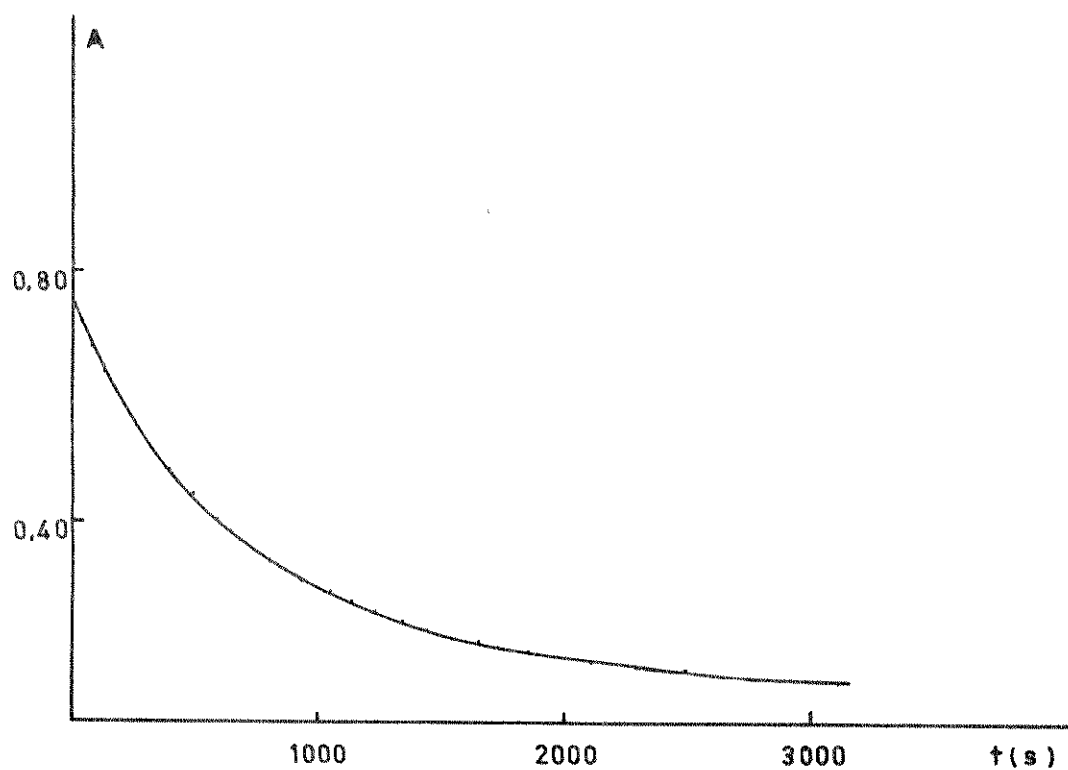
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -269 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 89,8 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 9,54 \text{ KJmol}^{-1}$$

Constantes de Velocidade Calculadas

t ($^{\circ}\text{C}$)	$10^3 \cdot K_1$ (s^{-1})
-20	0,493
0	0,749
25	1,17
50	1,70
100	3,09

Grafico 7 - Determinação cinética C1

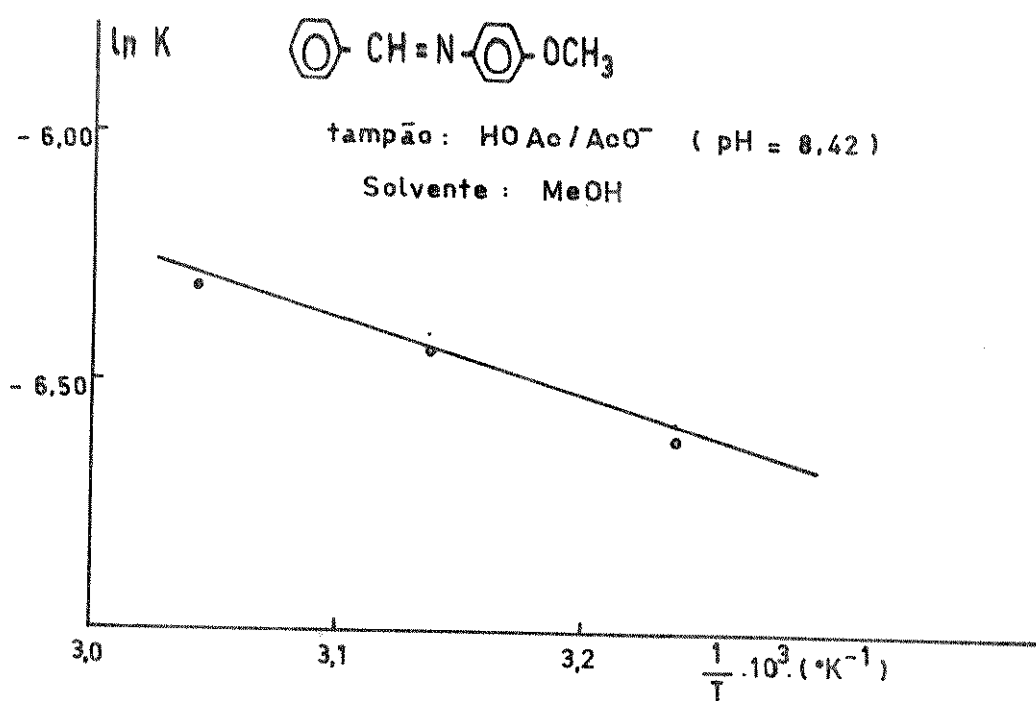


Gráfico 8 - Gráfico de Arrhenius

4- Reação com N- benziliden-4'-metoxycarbonilanilina

4.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-benziliden-4'-metoxycarbonilanilina- vide página 69

benzaldeído semicarbazona- vide página 84

4.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação.

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 18,5 e 36,5°C.

4.c . Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda (λ =330 nm) para este caso.

4.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação D1

temperatura :18,5 °C

concentração da N-benziliden-4'-metoxycarbonilanilina = $9,79 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

concentração da semicarbazida = $52,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

solvente : MeOH

tampão : H₃Ac/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 330 nm

Tabela 13

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
25	0,220	93	0,150	277	0,080
40	0,200	110	0,140	332	0,070
50	0,190	125	0,130	405	0,060
60	0,180	145	0,120	510	0,050
65	0,170	200	0,100	710	0,040
80	0,160	232	0,090	1110	0,034

Com os dados da Tabela 13, foi feito o gráfico 9 , no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 14.

Tabela 14

A_t	$A_t + \delta$	tempo (s)	A_t	$A_t + \delta$	tempo (s)
0,147	0,038	100	0,087	0,036	250
0,120	0,037	150	0,077	0,036	300
0,100	0,037	200	0,069	0,035	350

Com os valores da Tabela 14, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9971$$

4.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 15- Reação da N-benziliden-4'-metoxycarbonilanilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	lnK ₁
D1	18,5	3,429	4,66	0,9971	-5,37
D2	18,5	3,429	4,81	0,9951	-5,34
D3	25,6	3,347	6,59	0,9996	-5,02
D4	25,6	3,347	6,74	0,9993	-5,00
D5	36,5	3,229	13,03	0,9995	-4,34
D6	36,5	3,229	12,66	0,9994	-4,37

det= determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $\frac{1}{T}$ da Tabela 15, traçou-se o gráfico 10 (Gráfico de Arrhenius, pág 122).

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 15, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (41,8 \pm 1,60) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (5,17 \pm 0,18) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9971$$

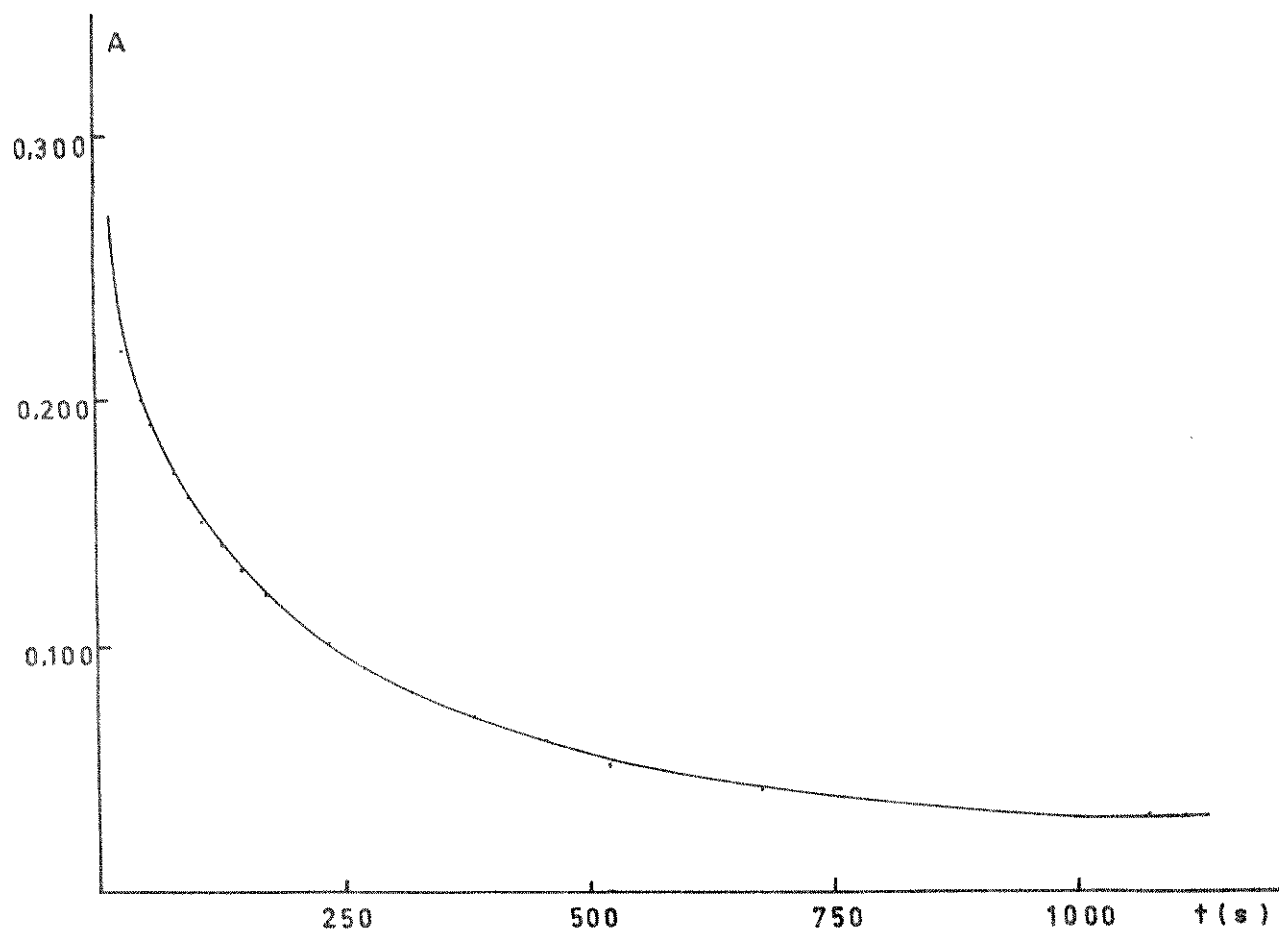
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -154 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 85,4 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 39,4 \text{ KJmol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 (\text{s}^{-1})$
-20	0,345
0	1,48
25	6,94
50	25,6
100	206

Gráfico 9 - Determinação cinética D1

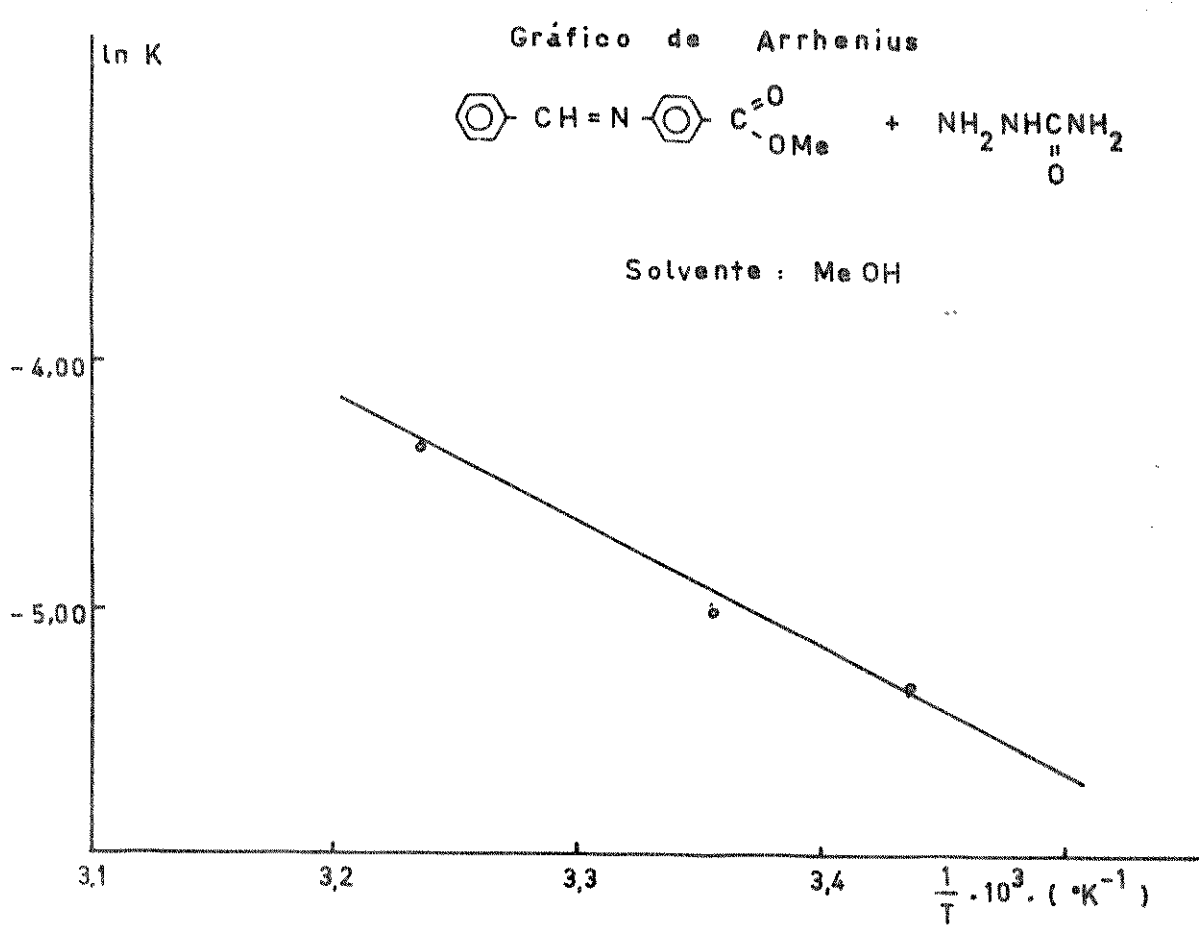


Gráfico 10 - Gráfico de Arrhenius

5- Reação com N-4-cloro-benzilidenanilina

5.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4- cloro-benzilidenanilina- vide página 72

4-cloro-benzaldeído semicarbazona- vide página 87-88

5.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 26,3 e 38,6°C.

5.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda \approx 320$ nm) para este caso.

5.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação El

temperatura: 26,3 °C

concentração de N-4-cloro-benzilidenanilina = $11,7 \cdot 10^{-5}$ M

concentração de semicarbazida = $69,0 \cdot 10^{-5}$ M

solvente : MeOH

tampão : HAc/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorbância em 320 nm.

Tabela 16

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
30	0,500	600	0,240	1290	0,150
53	0,450	705	0,220	1430	0,140
125	0,400	825	0,200	1590	0,130
225	0,350	903	0,190	1800	0,120
365	0,300	980	0,180	2070	0,110
432	0,280	1075	0,170	2490	0,100
510	0,260	1175	0,160	3240	0,090

Com os dados da Tabela 16, foi feito o gráfico 11 , no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 17.

Tabela 17

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,360	0,124	200	0,264	0,114	500
0,322	0,120	300	0,240	0,110	600
0,290	0,116	400	0,220	0,107	700

Com os valores da Tabela 17, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s):

$$K_1 = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9998$$

5.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 18- Reação da N-4- cloro-benzilidenanilina com semicarba-
zida em MeOH (pH=8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	lnK ₁
E1	26,3	3,339	1,47	0,9998	-6,52
E2	26,3	3,339	1,42	0,9994	-6,56
E3	30,5	3,288	2,05	0,9998	-6,19
E4	30,5	3,288	2,00	0,9997	-6,21
E5	38,6	3,208	4,55	0,9999	-5,39
E6	38,6	3,208	4,51	0,9998	-5,40

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 18, traçou-se o gráfico 12 (Gráfico de Arrhenius, pág 127).

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 18 , para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (72,9 \pm 2,19) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (9,86 \pm 0,39) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação : } -0,9978$$

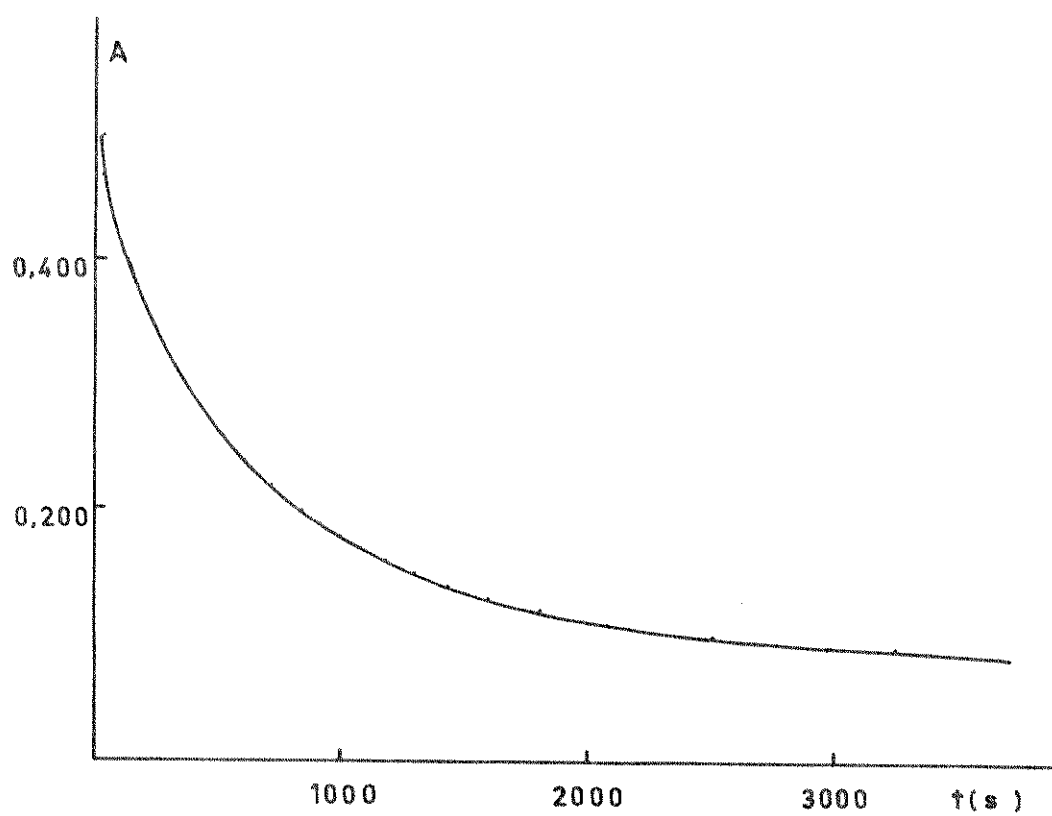
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -64,5 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 89,6 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 70,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 (\text{s}^{-1})$
-20	0,00666
0	0,0840
25	1,23
50	12,1
100	456

Gráfico 11 - Determinação cinética E1

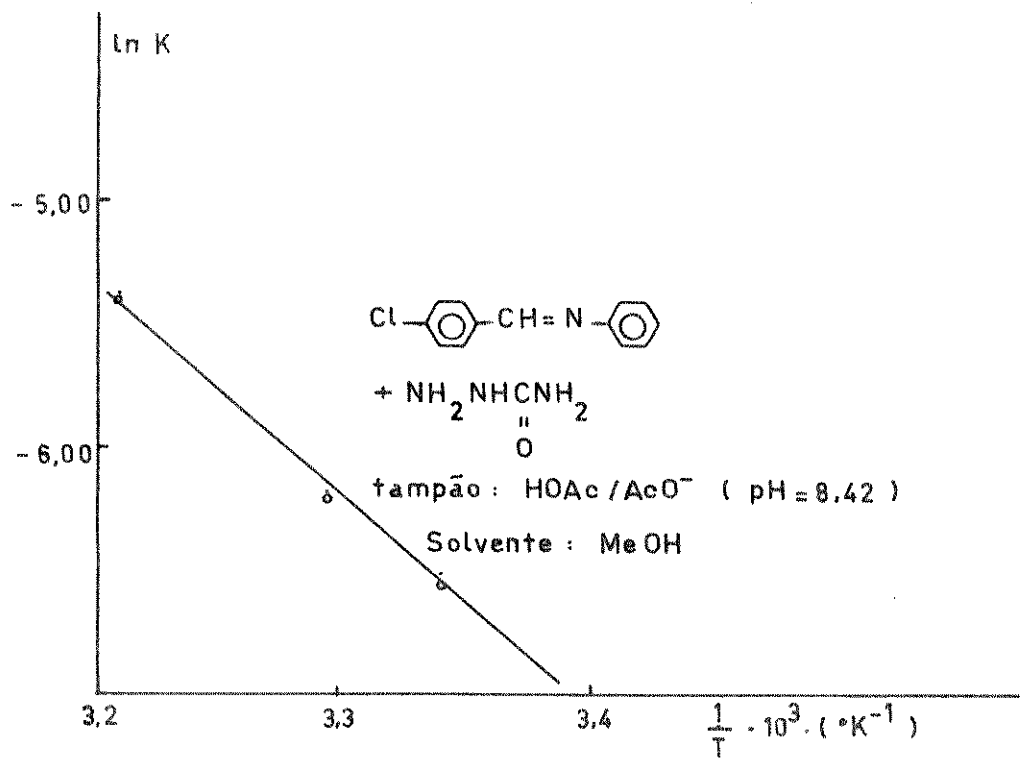


Gráfico 12 - Gráfico de Arrhenius

6- Reação com N-benziliden-4'-cloro-anilina

6.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-benziliden-4'- cloro anilina - vide página 74

benzaldeído semicarbozona - vide página 84

6.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação.

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 21,5 e 45,6 °C.

6.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320\text{nm}$) para este caso.

6.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação F3

temperatura: 25,7°C

concentração da N-benziliden-4'-cloro anilina = $11,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$

concentração de semicarbazida = $67,2 \cdot 10^{-5}\text{M}$

solvente : MeOH

tampão : HOAc/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 320 nm.

Tabela 19

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
25	0,500	275	0,220	655	0,120
32	0,450	325	0,200	723	0,110
47	0,400	387	0,180	805	0,100
77	0,350	415	0,170	910	0,090
133	0,300	450	0,160	1035	0,080
162	0,280	495	0,150	1215	0,070
195	0,260	540	0,140	1365	0,064
235	0,240	595	0,130	-	-

Com os dados da Tabela 19, foi feito o gráfico 13 , no qual traçou-se a curva de A x tempo . Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais , foram obtidos os valores relacionados na Tabela 20.

Tabela 20

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,292	0,076	150	0,212	0,068	300
0,260	0,072	200	0,192	0,066	350
0,234	0,070	250	0,175	0,064	400

Com os valores da Tabela 20, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9998$$

6.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 21- Reação da N-benziliden-4'-cloro anilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	lnK ₁
F1	21,5	3,394	1,74	0,9988	-6,35
F2	21,5	3,394	1,68	0,9981	-6,39
F3	25,7	3,346	2,66	0,9998	-5,93
F4	31,6	3,281	3,55	0,9985	-5,64
F5	31,6	3,281	3,51	0,9993	-5,65
F6	45,6	3,137	10,4	0,9995	-4,56
F7	45,6	3,137	10,6	0,9998	-4,54

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_t + \delta)$ e o tempo(s)

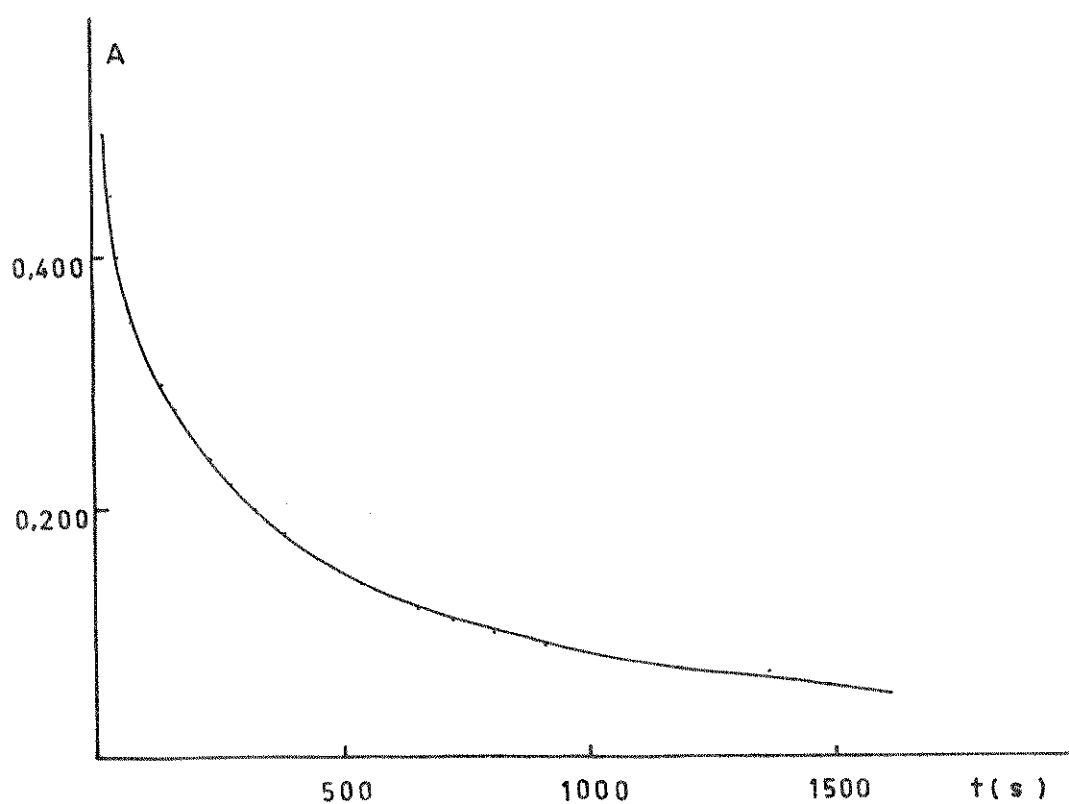
Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 21, traçou-se o gráfico 14 (Gráfico de Arrhenius pág 132) .

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 21, para os parâmetros cinéticos foram:

$$\begin{aligned}
 E_a &= (58,1 \pm 1,7) \text{ KJmol}^{-1} \\
 \log B &= (7,54 \pm 0,22) \text{ B(s}^{-1}\text{)} \\
 \text{coeficiente de correlação} &: -0,9969 \\
 \Delta S_{298,16}^\ddagger &= -109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 \Delta G_{298,16}^\ddagger &= 88,1 \text{ KJmol}^{-1} \\
 \Delta H_{298,16}^\ddagger &= 55,6 \text{ KJmol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0352
0	0,266
25	2,06
50	13,9
100	253

Gráfico 13 - Determinação F3

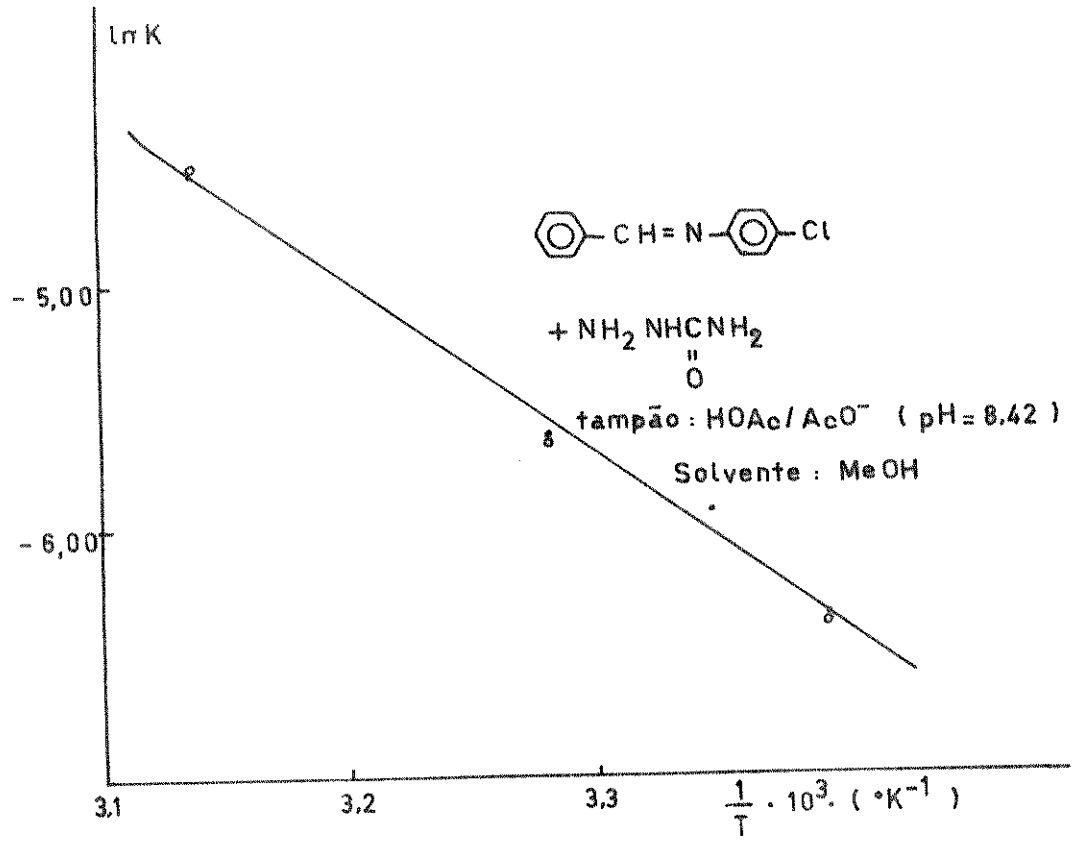


Gráfico 14 - Gráfico de Arrhenius

7- Reação com N-4-metil-benzilidenanilina

7.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-metil-benzilidenanilina - vide página 74

4- metil benzaldeído semicarbazona - vide página 87-88

7.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação.

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 25,6 e 42,6°C

7.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320$ nm) para este caso.

7.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação G1

temperatura: 25,6 °C

concentração de N-4-metil-benzilidenanilina = $12,4 \cdot 10^{-5}$ M

concentração de semicarbazida = $68,2 \cdot 10^{-5}$ M

solvente: MeOH

tampão: H₃Ac/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 320 nm.

Tabela 22

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
32	0,450	360	0,220	800	0,130
52	0,400	428	0,200	900	0,120
102	0,350	465	0,190	1015	0,110
130	0,330	505	0,180	1170	0,100
180	0,300	552	0,170	1255	0,096
217	0,280	600	0,160	1410	0,090
260	0,260	660	0,150	-	-
308	0,240	725	0,140	-	-

Com dos dados da Tabela 22, foi feito o gráfico 15, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva por interpo-
lação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacio-
nados na Tabela 23.

Tabela 23

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,322	0,112	150	0,243	0,100	300
0,292	0,108	200	0,224	0,098	350
0,266	0,103	250	0,208	0,208	400

Com os valores da Tabela 23, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (A).

$$K_1 = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9998$$

7.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 24- Reação da N-4-metil-benzilidenanilina com semicarbazi-
da em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	lnK ₁
G1	25,6	3,347	2,52	0,9998	-5,98
G2	25,6	3,347	2,43	0,9995	-6,02
G3	34,6	3,249	4,28	0,9940	-5,45
G4	34,6	3,249	4,33	0,9991	-5,44
G5	42,6	3,167	6,43	0,9996	-5,05
G6	42,6	3,167	6,31	0,9999	-5,07

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 24, traçou-se o gráfico 16 (Gráfico de Arrhenius, pág 137).

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 24 , para os parâmetros cinéticos foram:

$$\begin{aligned} E_a &= (43,8 \pm 0,8) \text{ KJmol}^{-1} \\ \log B &= (5,05 \pm 0,10) \text{ B(s}^{-1}\text{)} \\ \text{coeficiente de correlação} &= -0,9983 \\ \Delta S_{298,16}^\ddagger &= - 156 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta G_{298,16}^\ddagger &= 88,0 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta H_{298,16}^\ddagger &= 41,3 \text{ KJmol}^{-1} \end{aligned}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,105
0	0,480
25	2,42
50	9,47
100	84,1

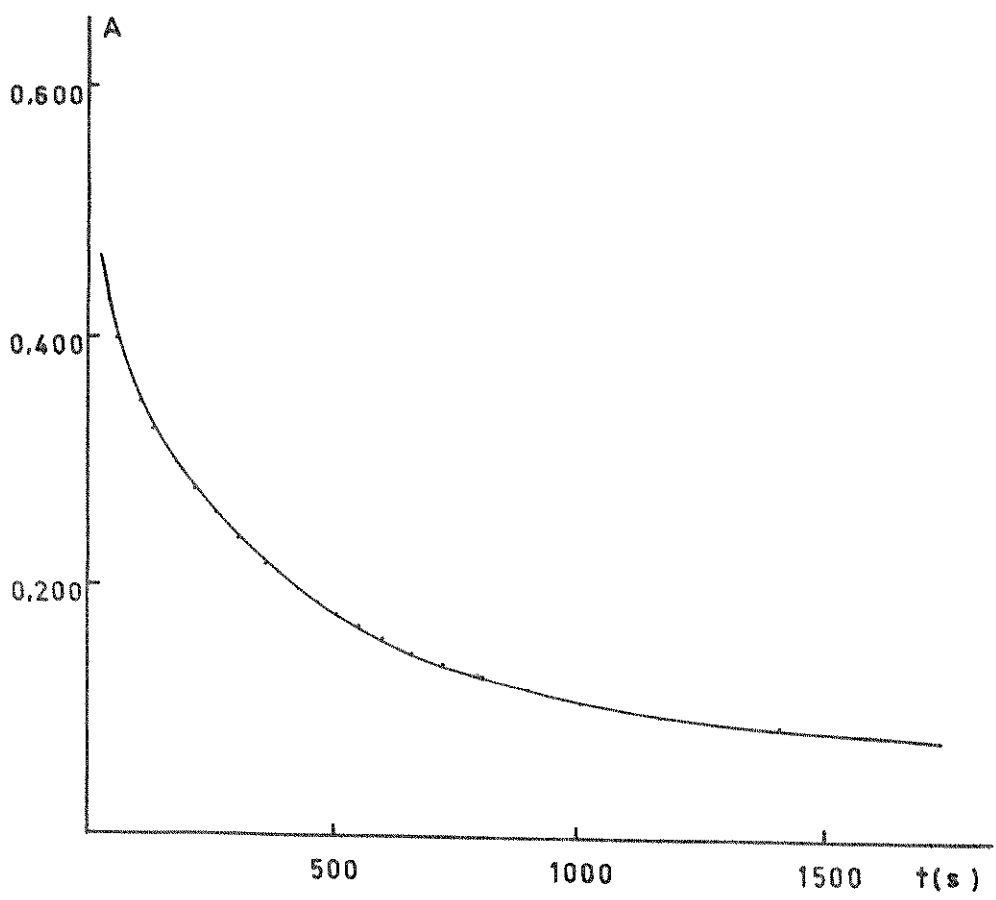


Gráfico 15 - Determinação cinética G1

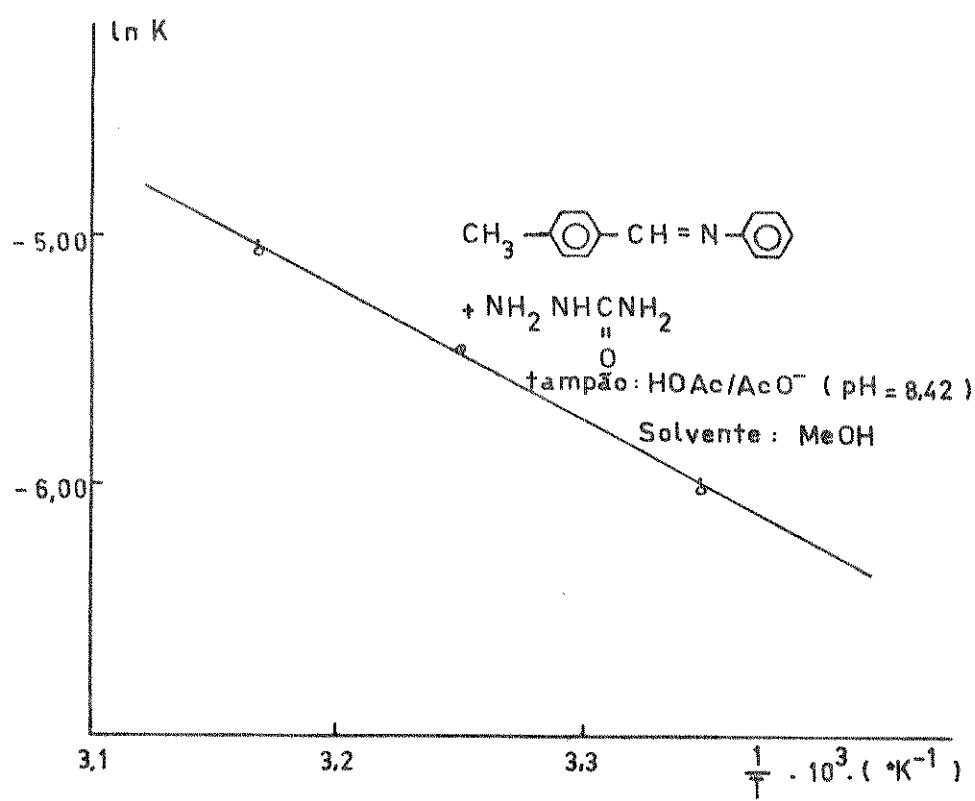


Gráfico 16 - Gráfico de Arrhenius

8- Reação com N-benziliden-4'- metil anilina

8.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-benziliden-4'- metilanilina- vide página 75

benzaldeído semicarbazona- vide página 84

8.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação.

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 29,4 e 49,1°C.

8.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320$ nm) para este caso.

8.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação H1

temperatura: 29,4 °C

concentração de N-benziliden-4'-metilanilina = $12,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

concentração de semicarbazida = $71,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

solvente : MeOH

tampão : H₃Ac/ AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 320 nm.

Tabela 25

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
37	0,400	445	0,200	1010	0,130
77	0,350	487	0,190	1166	0,120
163	0,300	535	0,180	1335	0,110
206	0,280	588	0,170	1540	0,100
255	0,260	645	0,160	1645	0,096
308	0,240	710	0,150	1765	0,092
372	0,220	792	0,140	2010	0,08

Com os dados da Tabela 25, foi feito o gráfico 17, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 26.

Tabela 26

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	A
0,292	0,101	200	0,188	0,092	500
0,244	0,098	300	0,168	0,089	600
0,212	0,094	400	0,153	0,087	700

Com os valores da Tabela 26, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados do $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s):

$$K_1 = 2.10 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9977$$

8.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 27- Reação da N-benziliden-4'-metilanilina com semicarbazi-
da em MeOH (pH= 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ (s ⁻¹)	correl (a)	lnk ₁
H1	29,4	3,305	2,10	0,9977	-6,16
H2	29,4	3,305	2,00	0,9998	-6,21
H3	36,6	3,228	2,42	0,9997	-6,02
H4	36,6	3,228	2,39	0,9987	-6,04
H5	44,8	3,145	2,93	0,9993	-5,83
H6	49,1	3,103	3,06	0,9975	-5,79
H7	49,1	3,103	3,31	0,9981	-5,71

det= determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 27, traçou-se o gráfico 18 (Gráfico de Arrhenius, pág 142).

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 27, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (18,1 \pm 0,9) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (0,445 \pm 0,030) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9897$$

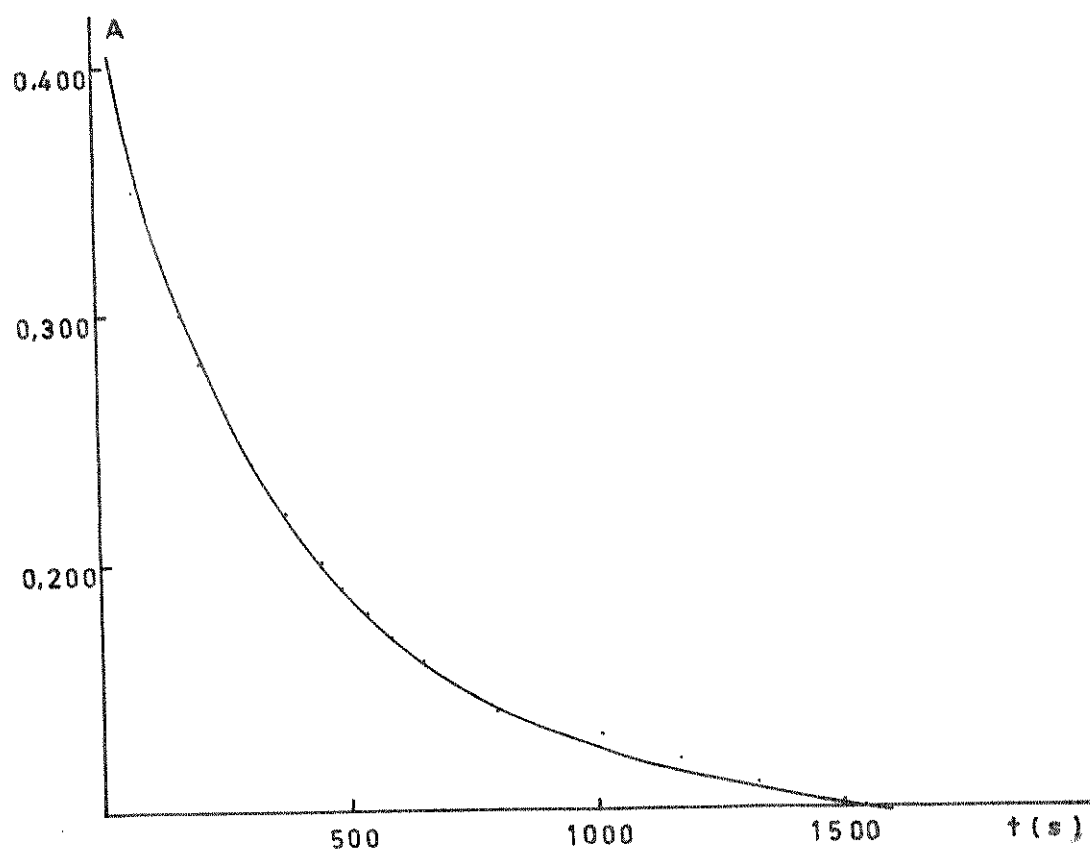
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -245 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 88,6 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 15,7 \text{ KJmol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot k_1 (\text{s}^{-1})$
-20	0,501
0	0,942
25	1,84
50	3,24
100	8,02

Gráfico 17- Determinação cinética H1

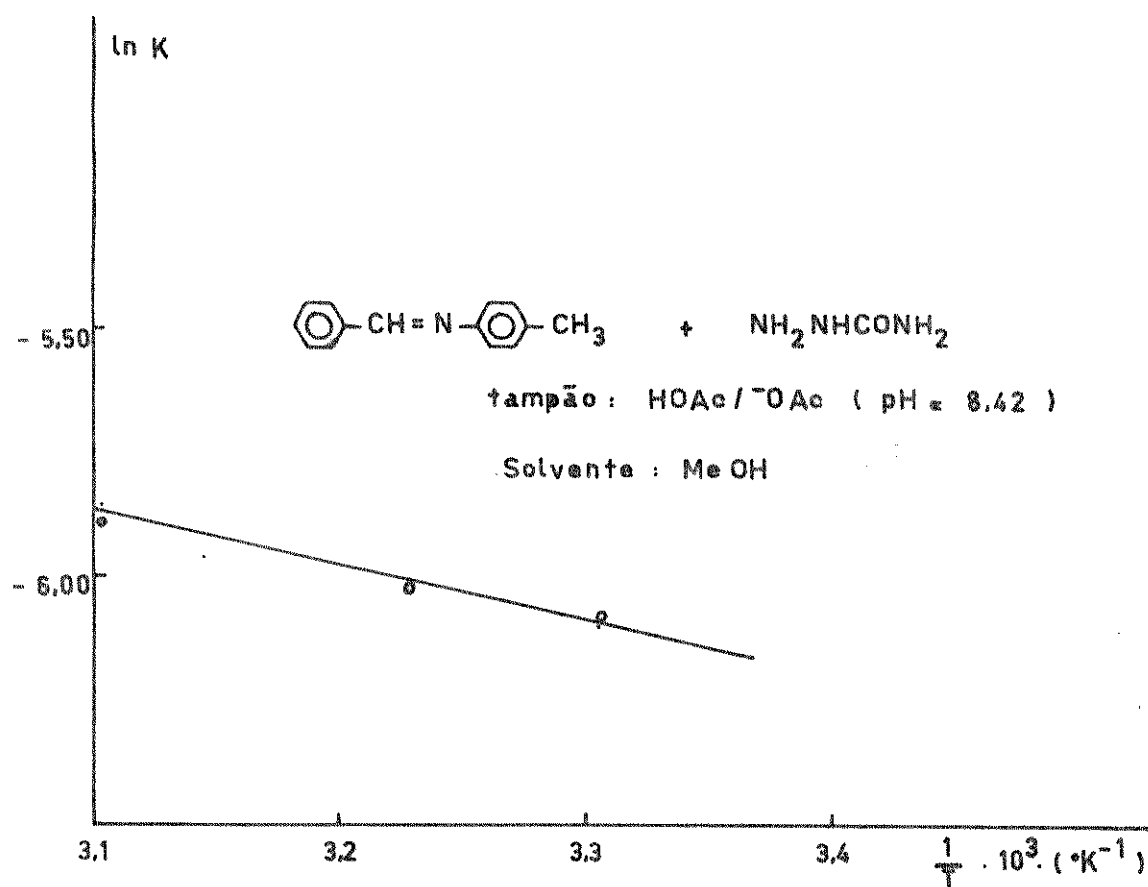


Gráfico 18 - Gráfico de Arrhenius

9- Reação com N-benziliden-4'-bromo anilina

9.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-benziliden-4'-bromoanilina- vide página 74

benzaldeído semicarbazona- vide página 84

9.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 20,5 e 34,6 °C .

9.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda (λ = 320nm) para este caso.

9.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação II

temperatura: 20,5 °C

concentração de N-benziliden-4'-bromoanilina = $8,59 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

concentração de semicarbazida = $71,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

solvente: MeOH

tampão: HOAc/ AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorvância em 320nm

Tabela 28

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
48	0,300	150	0,180	402	0,110
56	0,280	170	0,170	478	0,100
66	0,260	195	0,160	555	0,092
79	0,240	222	0,150	720	0,088
96	0,220	257	0,140	880	0,084
118	0,200	298	0,130	1003	0,080
133	0,190	345	0,120	1207	0,074

Com os dados da Tabela 28, foi feito o gráfico 19, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 29.

Tabela 29

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,200	0,080	120	0,146	0,077	240
0,176	0,078	160	0,134	0,076	280
0,159	0,078	200	0,125	0,074	300

Com os valores da Tabela 29, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo(s)

$$K_1 = 4,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9989$$

9.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 30- Reação da N-benziliden-4'-bromoanilina com semicarba-
zida em MeOH (pH=8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnK ₁
I1	20,5	3,400	4,61	0,9989	-5,38
I2	20,5	3,400	4,88	0,9967	-5,32
I3	25,5	3,347	5,91	0,9935	-5,13
I4	25,6	3,347	6,05	0,9985	-5,11
I5	30,6	3,292	9,08	0,9993	-4,70
I6	34,6	3,249	10,6	0,9986	-4,55
I7	34,6	3,249	10,2	0,9986	-5,58

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 30, traçou-se o gráfico 20 (Gráfico de Arrhenius, pág147)

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 30 , para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (43,5 \pm 2,18) \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = (5,40 \pm 0,35) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9897$$

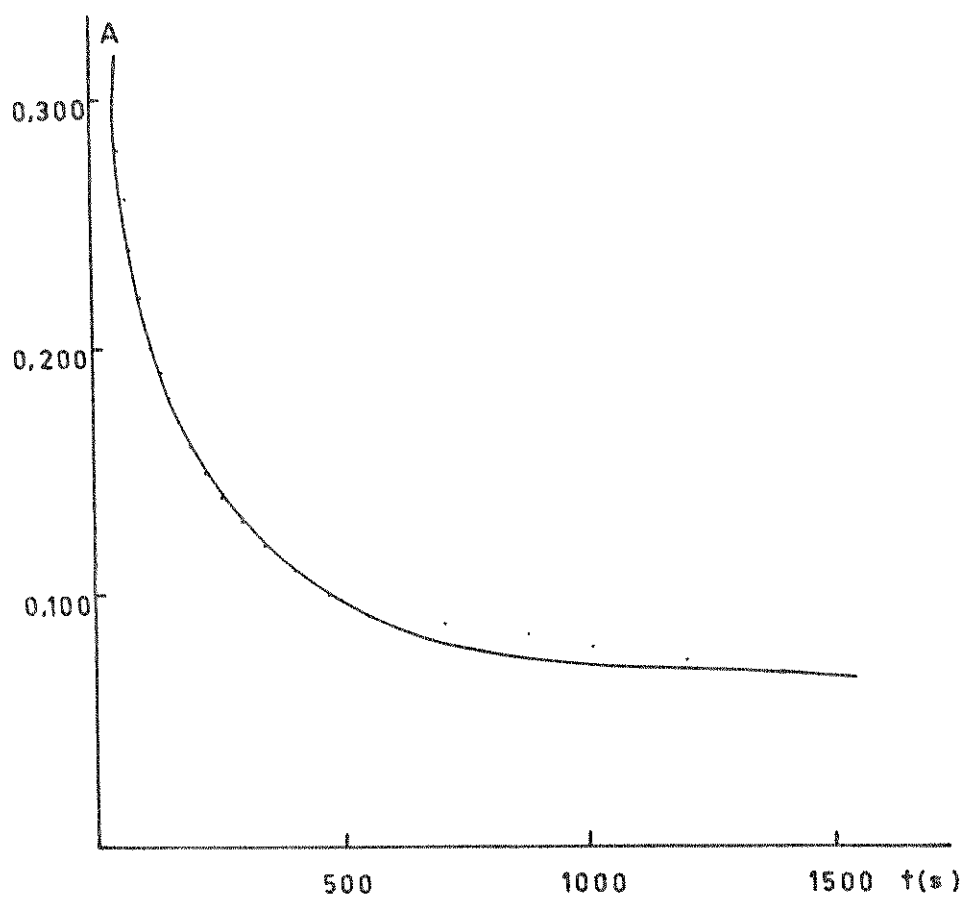
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -150 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 85,7 \text{ K.J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 41,0 \text{ KJmol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,268
0	1,22
25	6,08
50	23,8
100	207

Gráfico 19 - Determinação cinética II

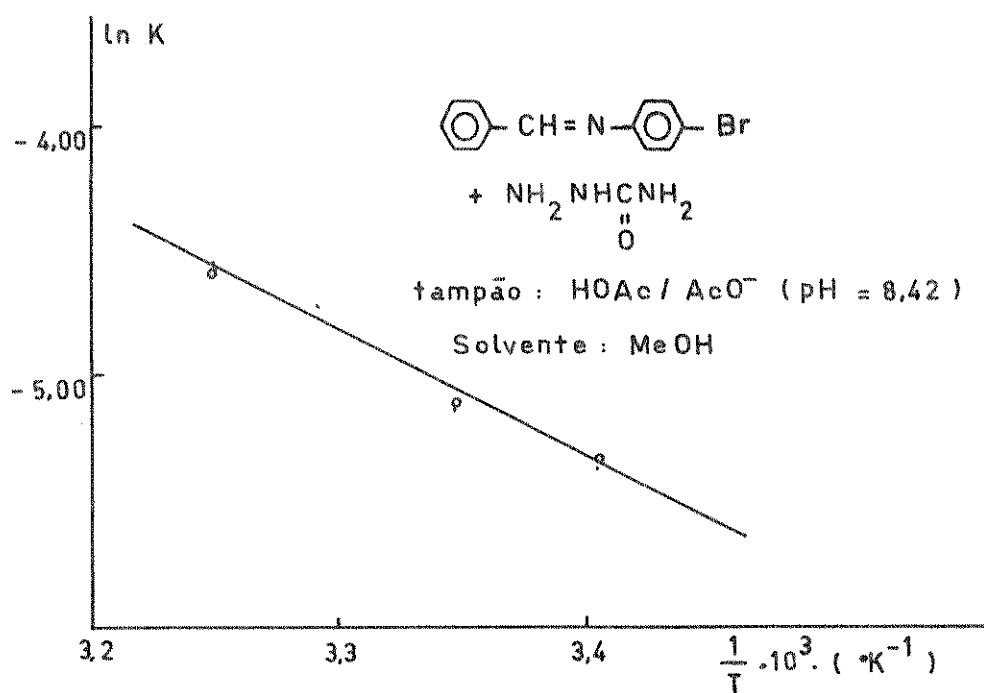


Gráfico 20 - Gráfico de Arrhenius

10- Reação com N-4 -acetoxi- benzilidenanilina

10.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-acetoxi-benzilidenanilina -vide página 75

4-acetoxi benzaldeido semicarbazona- vide página 88

10.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura foi entre 17,5 e 28,0 °C.

10.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 330\text{nm}$) para este caso.

10.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação J3

temperatura: 20,5 °C

concentração de N-4-acetoxi-benzilidenanilina = $64,2 \cdot 10^{-5}$ M

concentração de semicarbazida = $64,2 \cdot 10^{-5}$ M

solvente: MeOH

tampão: HOAc/ AcO^- (pH = 8,42)

A = absorbância em 330 nm

Tabela 31

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
35	0,700	160	0,260	342	0,120
67	0,500	173	0,240	378	0,110
80	0,450	188	0,220	430	0,100
95	0,400	208	0,200	477	0,094
113	0,350	230	0,180	530	0,090
137	0,300	257	0,160	630	0,086
147	0,280	292	0,140	-	-

Com os dados da Tabela 31, foi feito o gráfico 21, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados

Tabela 32

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,536	0,104	60	0,336	0,096	120
0,450	0,100	80	0,292	0,092	140
0,384	0,098	100	0,250	0,090	160

Com os valores da Tabela 32, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9993$$

10.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 33 - Reação da N-4-acetoxi-benzilidenanilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnK
J1	18,0	3,434	6,29	0,9988	-5,07
J2	18,0	3,434	6,26	0,9996	-5,07
J3	20,5	3,405	9,75	0,9993	-4,63
J4	20,5	2,405	9,49	0,9967	-4,66
J5	28,6	3,314	26,0	0,9996	-3,65
J6	28,6	3,314	24,5	0,9998	-3,71

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 33, traçou-se o gráfico 22, (Gráfico de Arrhenius, pág 152).

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 33, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (94,0 \pm 2,8) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B (14,7 \pm 0,88) \quad B(s^{-1})$$

$$\text{coeficiente de correlação} : = 0,9970$$

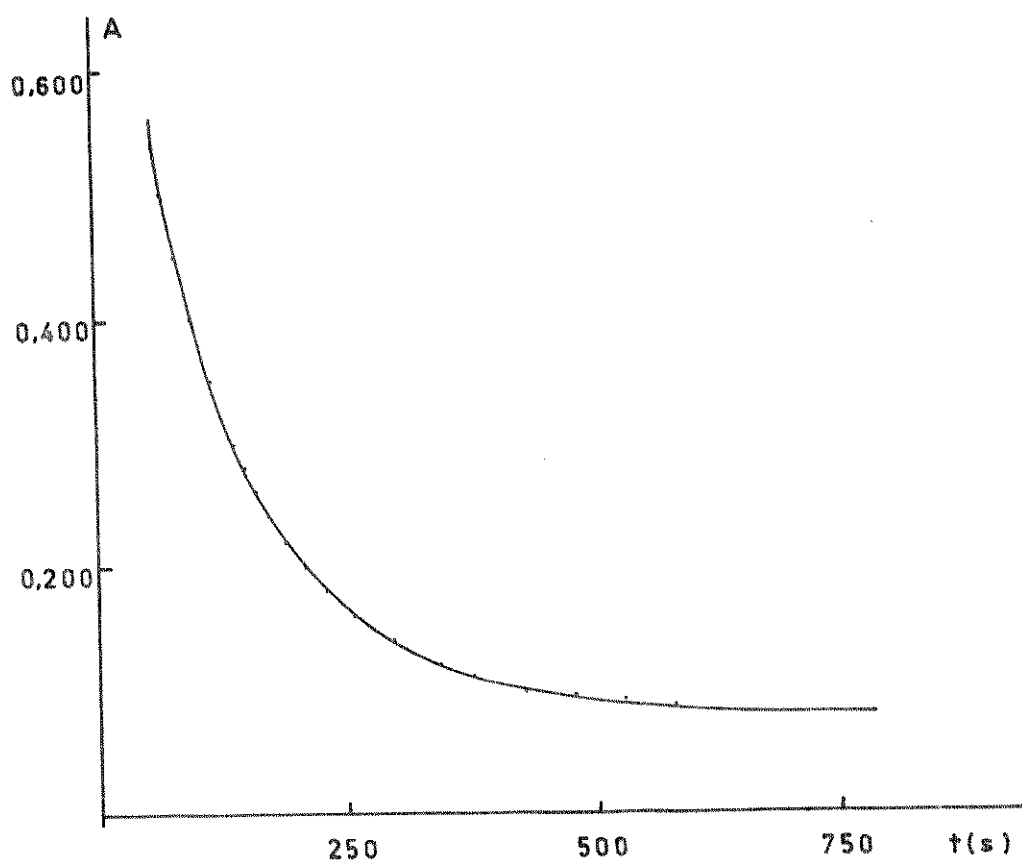
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 27,9 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 91,6 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0192
0	0,506
25	16,3
50	306
100	3330

Gráfico 21 - Determinação cinética I3

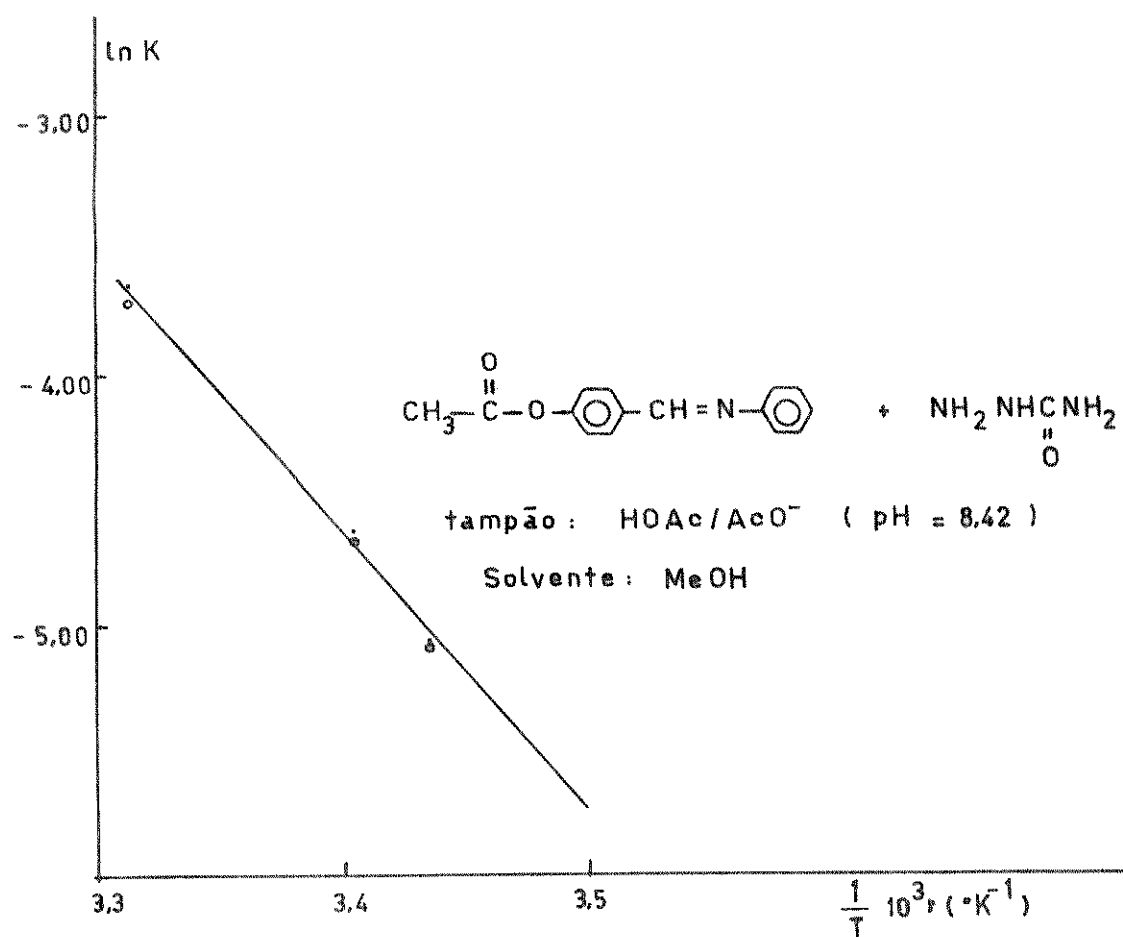


Gráfico 22 - Gráfico de Arrhenius

11 - Reação com N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina

11.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N- benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina- vide pagina 76

benzaldeído semicarbazona - vide página 84

11.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade de Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura foi entre 25,5 e 40,0 °C.

11.c. - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320\text{nm}$) para este caso.

11.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação K2

temperatura: 35,6 °C

concentração de N-benziliden-4'-nitro anilina = $11,9 \cdot 10^{-5}\text{M}$

concentração de semicarbazida = $67,2 \cdot 10^{-5}\text{M}$

solvente : MeOH

tampão : HOAc/ AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorbância em 320 nm

Tabela 34

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
30	0,500	145	0,240	274	0,150
45	0,450	163	0,220	307	0,140
61	0,400	185	0,200	360	0,130
81	0,350	197	0,190	398	0,125
105	0,300	212	0,180	475	0,120
118	0,280	228	0,170		
130	0,260	248	0,160		

Com os dados da Tabela 34, foi feito o grafico 23, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 35.

Tabela 35

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,354	0,130	80	0,244	0,122	140
0,312	0,126	100	0,224	0,122	160
0,276	0,124	120	0,206	0,121	180

Com os valores da Tabela 35, foi obtido a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9995$$

11.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 36 - Reação da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3, K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnK
K1	25,5	3,348	5,66	0,9990	-5,17
K2	35,6	3,239	9,81	0,9995	-4,62
K3	35,6	3,239	10,0	0,9998	-4,61
K4	40,5	3,188	12,2	0,9997	-4,40
K5	40,5	3,188	11,9	0,9992	-4,42

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 36, traçou-se o gráfico 24 (Gráfico de Arrhenius, pág 157) .

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 36, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (40,7 \pm 2,04) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (4,88 \pm 0,29) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9956$$

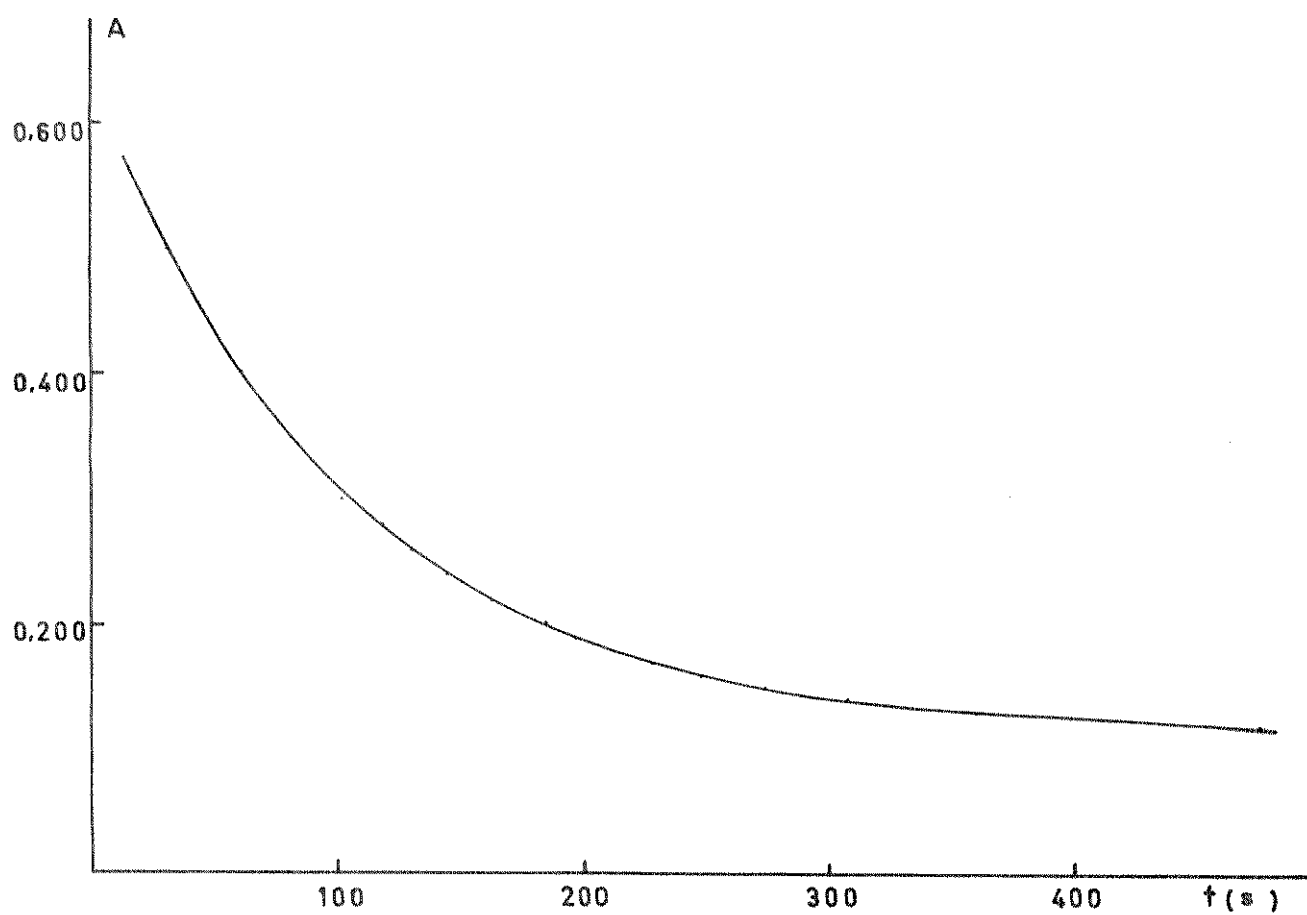
$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -160 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 38,2 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 85,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0396
0	0,288
25	5,61
50	14,0
100	241

Gráfico 23 - Determinação cinética K2

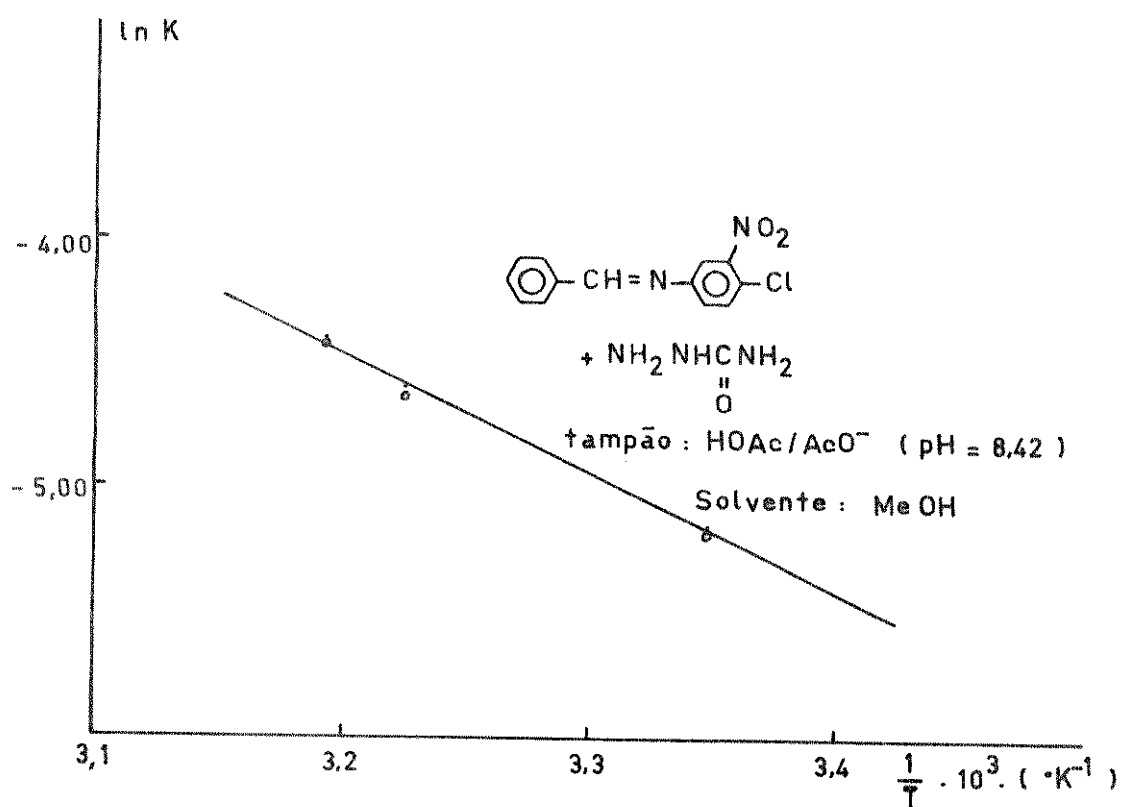


Gráfico 24 - Gráfico de Arrhenius

12 - Reação com N-benziliden-4'-iodo anilina

12.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-benziliden-4'-iodoanilina - vide página 77

benzaldeído semicarbazona - vide página 84

12.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 18,7 e 36,0 °C.

12.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320$ nm) para este caso.

12.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação L1

temperatura : 18,7 °C

concentração de N-benziliden-4'-iodoanilina = $12,2 \cdot 10^{-5}$ M

concentração de semicarbazida = $68,2 \cdot 10^{-5}$ M

solvente : MeOH

tampão: HOAc/ AcO⁻ (pH= 8,42)

A = absorbância em 320 nm.

Tabela 37

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
68	0,600	417	0,240	912	0,130
120	0,500	463	0,220	1000	0,120
155	0,450	513	0,200	1097	0,110
197	0,400	575	0,180	1222	0,100
248	0,350	611	0,170	1285	0,096
312	0,300	655	0,160	1363	0,092
343	0,280	703	0,150		
378	0,260	840	0,140		

Com os dados da Tabela 37, foi feito o gráfico 25, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 38.

Tabela 38

A _t	A _{t+δ}	tempo (s)	A _t	A _{t+δ}	tempo (s)
0,308	0,108	300	0,225	0,098	450
0,276	0,105	350	0,206	0,095	500
0,248	0,102	400	0,190	0,092	550

Com os valores da Tabela 38, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$
$$\text{coef.correlação} = 0,9988$$

12.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 39 - Reação da N-benziliden-4'iodoanilina com semicarba-
zida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl (a)	lnK ₁
L1	18,7	3,426	2,86	0,9988	-5,86
L2	18,7	3,426	2,85	0,9965	-5,86
L3	23,5	3,371	4,36	0,9997	-5,43
L4	30,4	3,294	6,27	0,9998	-5,07
L5	30,4	3,294	6,67	0,9999	-5,01
L6	36,0	3,235	9,30	0,9999	-4,68
L7	36,0	3,235	10,0	0,9826	-4,60

det = determinação cinética

a= correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 39, traçou-se o gráfico 26 (Gráfico de Arrhenius, pág162)

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 39, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (52,0 \pm 1,56) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = (6,77 \pm 0,20) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9967$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -12,4 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 86,4 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 49,6 \text{ KJmol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,109
0	0,668
25	4,56
50	231
100	3100

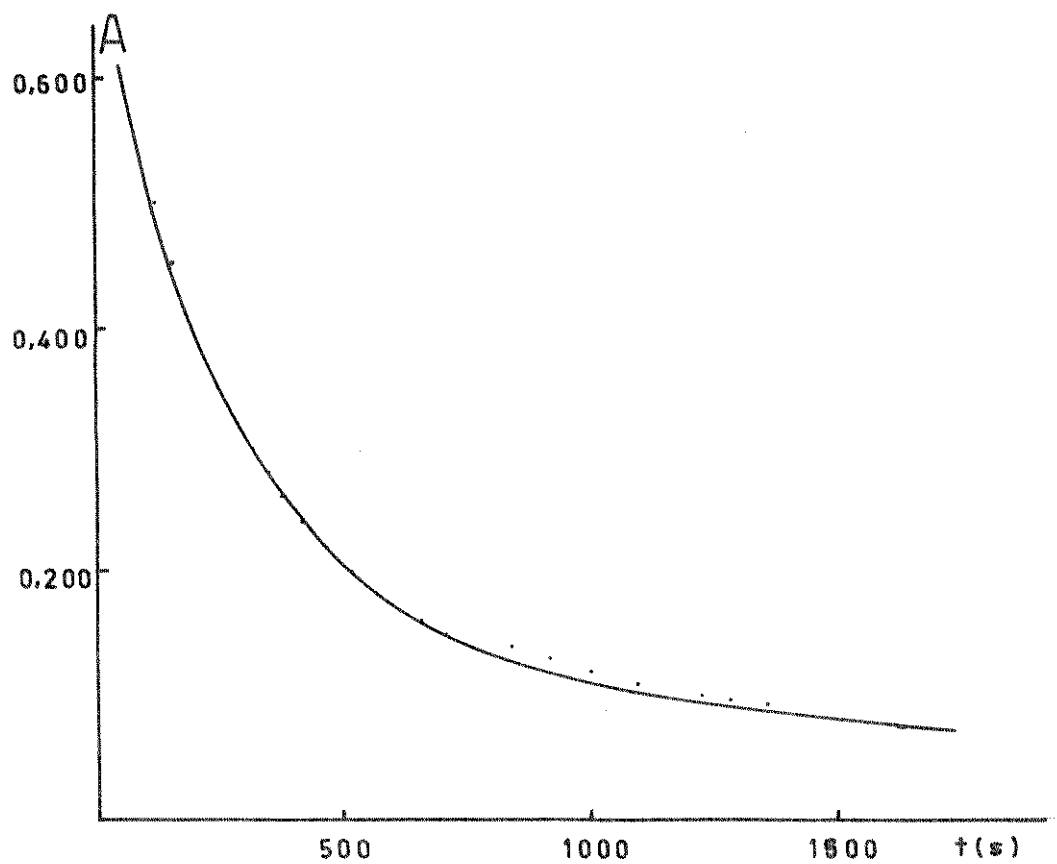


Gráfico 25 - Determinação cinética L1

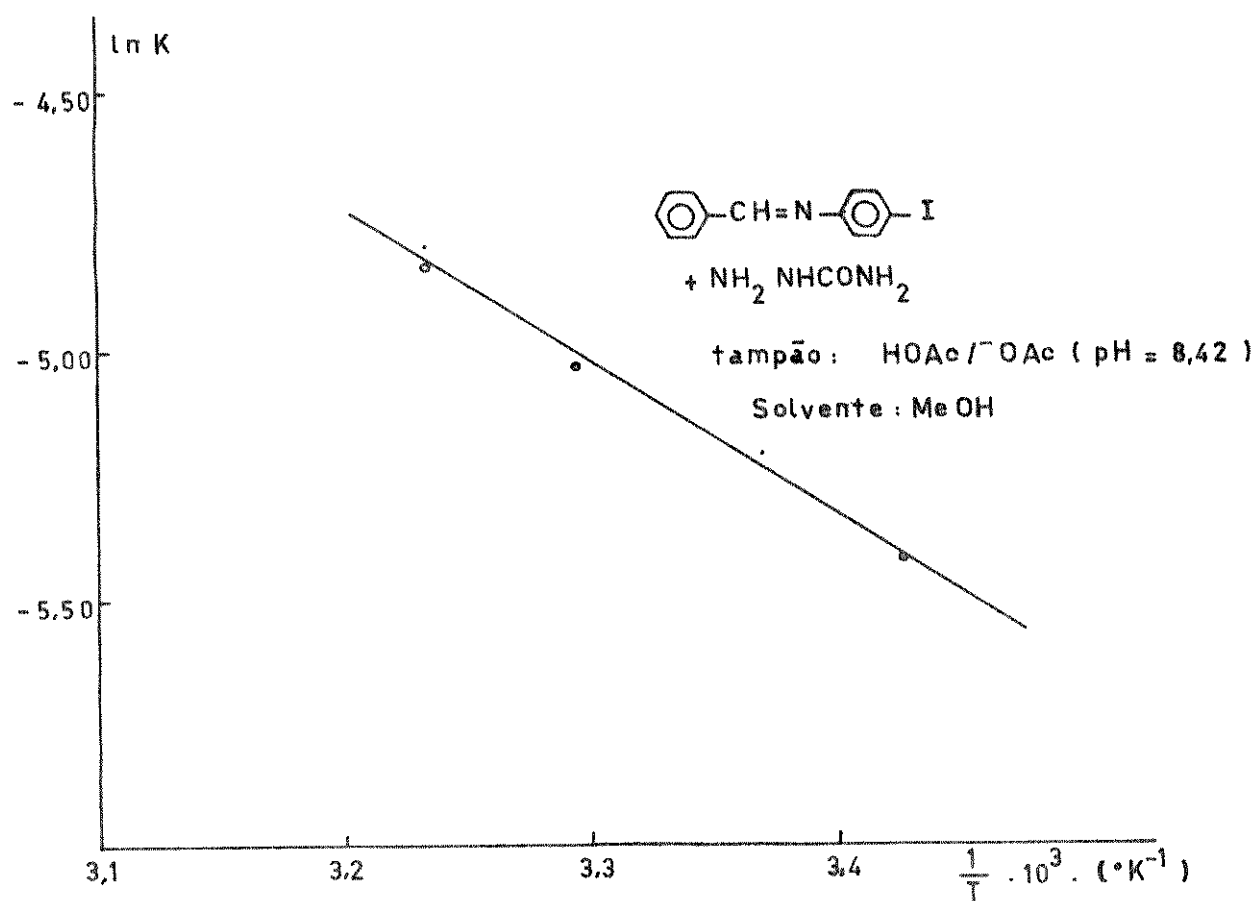


Gráfico 26 - Gráfico de Arrhenius

13- Reação com N-4-hidroxi-benzilidenanilina

13.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-hidroxi-benzilidenanilina - vide página 79

4- hidroxibenzaldeído semicarbazona-vide página 89

13.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 13,4 e 25,5 °C.

13.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda=330\text{nm}$) para este caso.

13.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação M5

temperatura : 25,5°C

concentração de N-4-hidroxi-benzilidenanilina = $11,8 \cdot 10^{-5}\text{M}$

concentração de semicarbazida = $62,2 \cdot 10^{-5}\text{M}$

solvente : MeOH

tampão : HOAc/AcO^- (pH= 8,42)

A = absorbância em 330nm.

Tabela 40

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
61	0,500	132	0,200	250	0,080
77	0,400	143	0,180	290	0,070
86	0,350	154	0,160	315	0,066
98	0,300	168	0,140	407	0,060
110	0,260	186	0,120	540	0,060
115	0,240	211	0,100		
124	0,220	227	0,090		

Com os dados da Tabela 40, foi feito o gráfico 27, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 41.

Tabela 41

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,293	0,080	100	0,206	0,072	130
0,260	0,078	110	0,186	0,070	140
0,230	0,075	120	0,168	0 068	150

Com os valores da Tabela 41, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s):

$$K_1 = 15,09 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$$

coef.correlação = 0,9989

13.e - Sumário dos Resultados ObtidosTabela 42 - Reação de N-4-hidroxi-benziliden anilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnk ₁
M1	13,4	3,490	6,02	0,9997	-5,11
M2	13,4	3,490	5,97	0,9998	-5,12
M3	21,5	3,394	11,41	0,9999	-4,47
M4	21,5	3,394	10,33	0,9997	-4,57
M5	25,5	3,348	15,09	0,9989	-4,19
M6	25,5	3,348	14,95	0,9995	-4,20

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_t + \delta)$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 42, traçou-se o gráfico 28 (Gráfico de Arrhenius, pag 167) .

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 42, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (53,6 \pm 2,25) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (7,54 \pm 0,37) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9965$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -109 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,6 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 51,1 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

t ($^{\circ}\text{C}$)	$10^3 \cdot K_1$ (s^{-1})
-20	0,306
0	1,98
25	14,3
50	76,2
100	1100

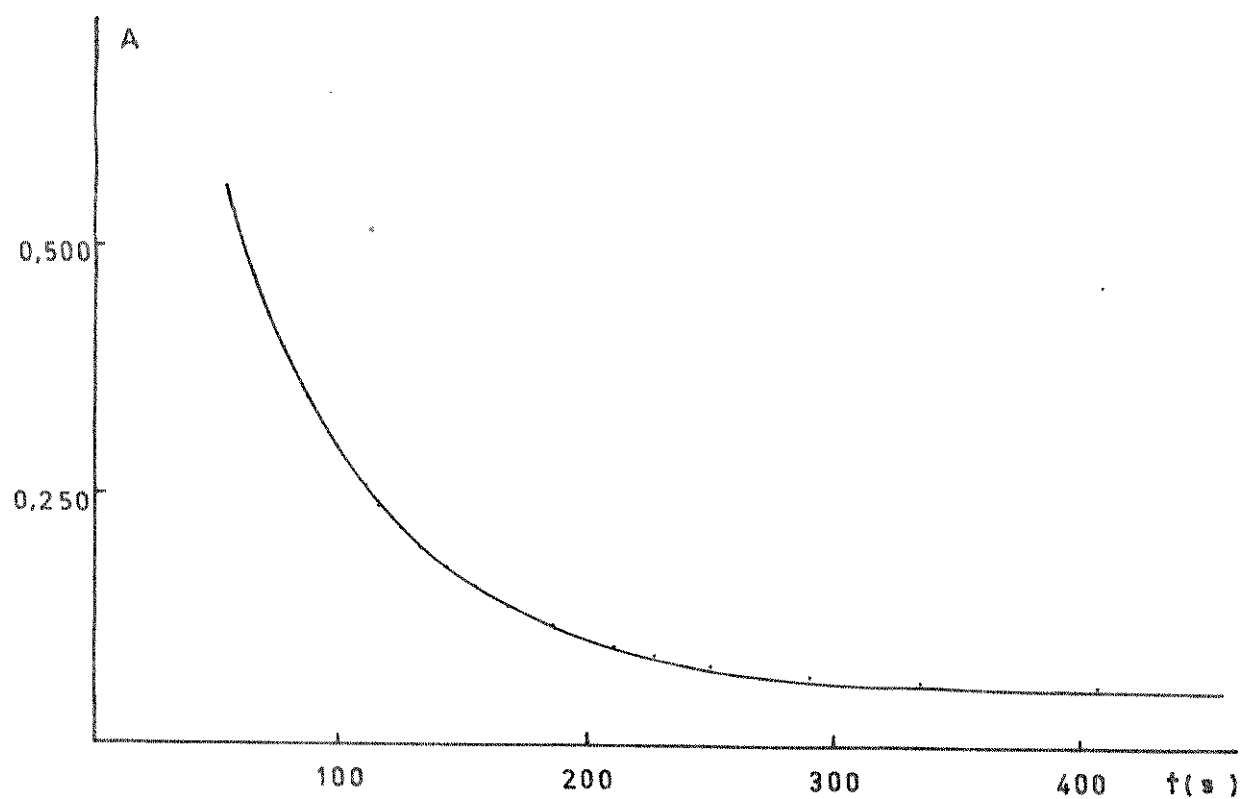


Gráfico 27 - Determinação cinética M5

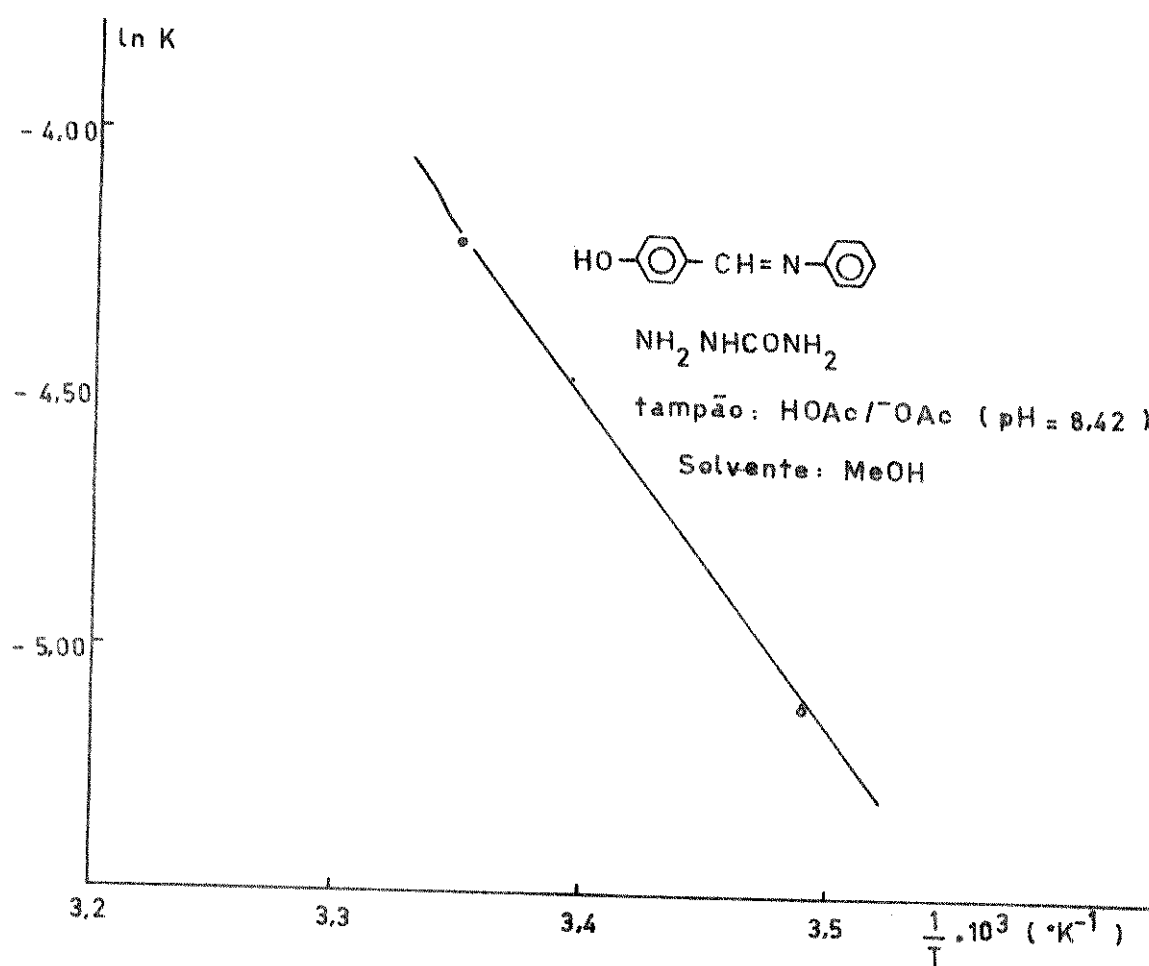


Gráfico 28 - Gráfico de Arrhenius

14- Reação com N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina

14.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-cloro-benziliden-4'- metoxianilina- vide página 77

4-cloro benzaldeído semicarbazona - vide página 87-88

14.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 35,6 e 59,6 °C.

14.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 330\text{nm}$) para este caso.

14.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação N4

temperatura : 49,6 °C

concentração de N-4- cloro-benziliden-4'-metoxianilina = $10,6 \cdot 10^{-5}\text{M}$

concentração de semicarbazida = $56,1 \times 10^{-5}\text{M}$

solvente : MeOH

tampão: HOAc/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorbância em 330 nm.

Tabela 43

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
75	0,800	756	0,400	1635	0,240
164	0,700	826	0,380	1822	0,220
213	0,660	910	0,360	2170	0,190
353	0,560	1210	0,300	2310	0,180
472	0,500	1340	0,280	2468	0,170
570	0,460	1470	0,260	2817	0,165
626	0,440				

Com os dados da Tabela 43, foi feito o gráfico 29, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpo^lação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacioⁿados na Tabela 44.

Tabela 44

A _t	A _{t+δ}	tempo (s)	A _t	A _{t+ δ}	tempo (s)
0,592	0,202	300	0,448	0,180	600
0,532	0,196	400	0,418	0,174	700
0,488	0,188	500	0,390	0,168	800

Com os valores da Tabela 44, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$
$$\text{coef.correlação} = 0,9963$$

14.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 45 - Reação de N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina com semicarbazida em MeOH (pH= 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl (a)	lnK ₁
N1	35,6	3,239	0,627	0,9974	-7,37
N2	35,6	3,239	0,630	0,9985	-7,37
N3	44,6	3,147	0,986	0,9987	-6,92
N4	49,6	3,098	1,11	0,9963	-6,80
N5	49,6	3,098	1,12	0,9983	-6,79
N6	59,6	3,005	1,77	0,9989	-6,34

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

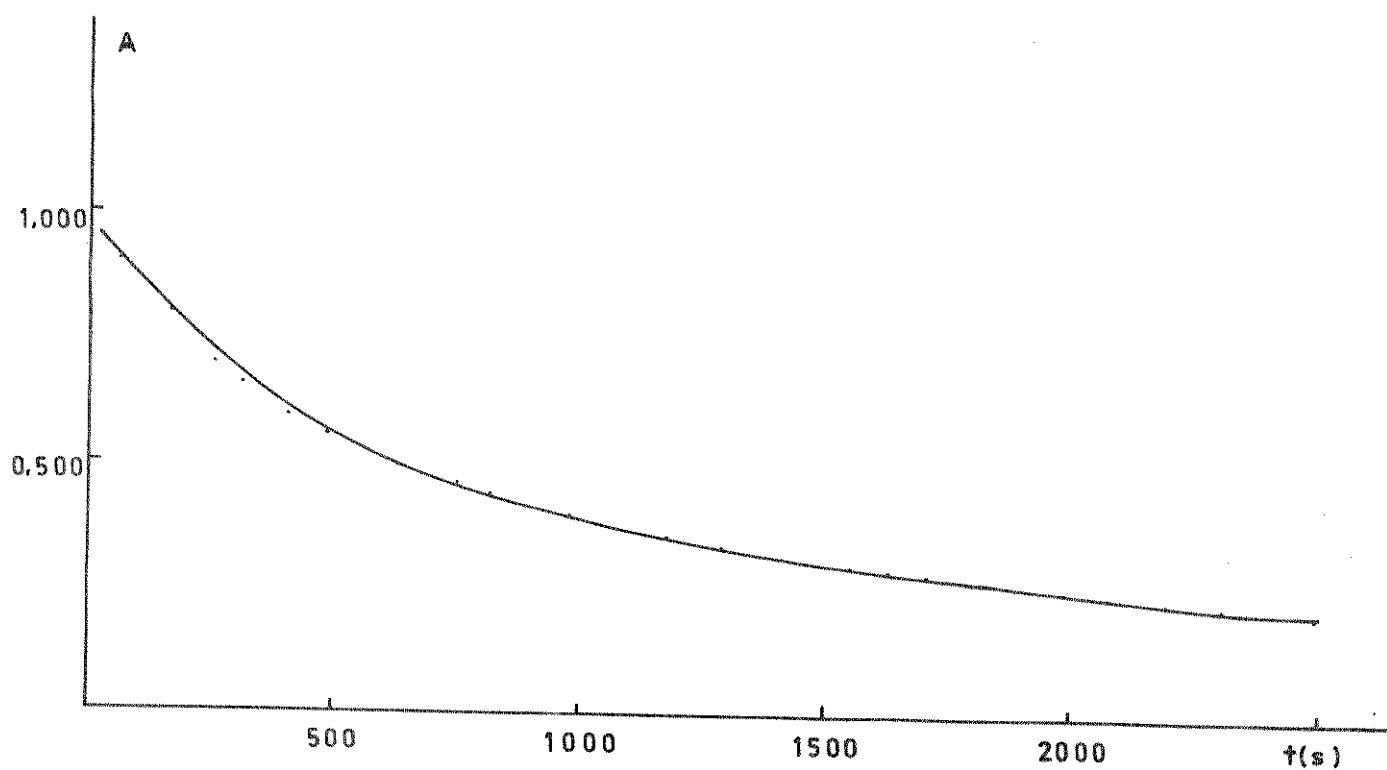
Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 45, traçou-se o gráfico 30 (Gráfico de Arrhenius, pág 172).

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 45, para os parâmetros cinéticos foram:

$$\begin{aligned}
 E_a &= (36,0 \pm 1,6) \text{ KJmol}^{-1} \\
 \log B &= (2,89 \pm 0,15) \quad B(\text{s}^{-1}) \\
 \text{coeficiente de correlação} &= -0,9962 \\
 \Delta S_{298,16}^\ddagger &= 19,8 \text{ J.mol}^{-1} \\
 \Delta G_{298,16}^\ddagger &= 92,5 \text{ KJmol}^{-1} \\
 \Delta H_{298,16}^\ddagger &= 33,5 \text{ KJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0289
0	0,101
25	0,383
50	1,17
100	7,07

Gráfico 29 - Determinação cinética N4

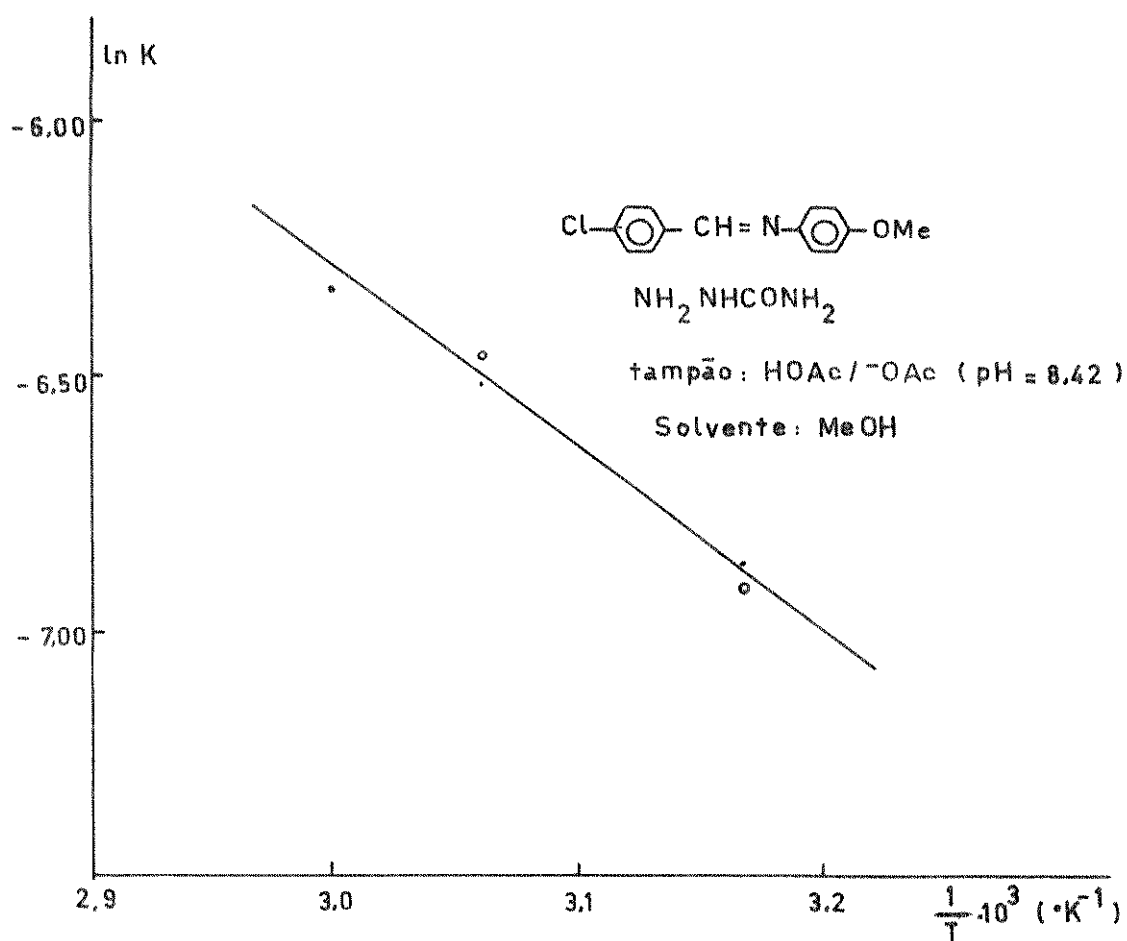


Gráfico 30 - Gráfico de Arrhenius

15- Reação com N-4-metoxi- benziliden-4'- cloroanilina

15.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-metoxi-benziliden -4'- cloroanilina- vide página 78

4- metoxi- benzaldeído semicarbazona - vide página 86-87

15.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 16,0 e 25,5 °C.

15.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda (λ = 320nm) para este caso.

15.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação 0_2

temperatura : 18,4 °C

concentração de N-4-metoxi-benziliden-4'- cloroanilina = $9,43 \cdot 10^{-5} \text{M}$

concentração de semicarbazida = $66,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$

solvente: MeOH

tampão : HAc/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorbância em 320 nm.

Tabela 46

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
46	0,800	172	0,270	262	0,150
75	0,600	188	0,240	287	0,130
95	0,500	200	0,220	337	0,100
107	0,450	215	0,200	360	0,090
120	0,400	223	0,190	388	0,080
138	0,350	232	0,180	425	0,070
158	0,300	240	0,170	476	0,060

Com os dados da Tabela 46, foi feito o gráfico 31, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados da Tabela 47.

Tabela 47

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo(s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo(s)
0,570	0,096	80	0,344	0,076	140
0,480	0,090	100	0,295	0,068	160
0,400	0,080	120	0,256	0,064	180

Com os valores da Tabela 47, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo(s).

$$K_1 = 9,03 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9992$$

15.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 48-- Reação da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina com semicarbazida em MeOH (pH= 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^2 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnk ₁
01	16,0	3,458	0,776	0,9972	-4,86
02	18,4	3,430	0,903	0,9992	-4,71
03	22,8	3,379	1,210	0,9994	-4,41
04	22,8	3,379	1,250	0,9988	-4,38
05	25,5	3,348	1,550	0,9991	-4,17
06	25,5	3,348	1,560	0,9993	-4,16

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 48, traçou-se o gráfico 32 (Gráfico de Arrhenius, pág 177) .

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 48, para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (52,7 \pm 2,11) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = 7,40 \pm 0,30 \quad B(\text{s}^{-1})$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9966$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -111,4 \quad \text{J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,5 \quad \text{KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 50,3 \quad \text{KJmol}^{-1}$$

Constantes de Velocidades Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,336
0	2,10
25	14,8
50	76,5
100	1060

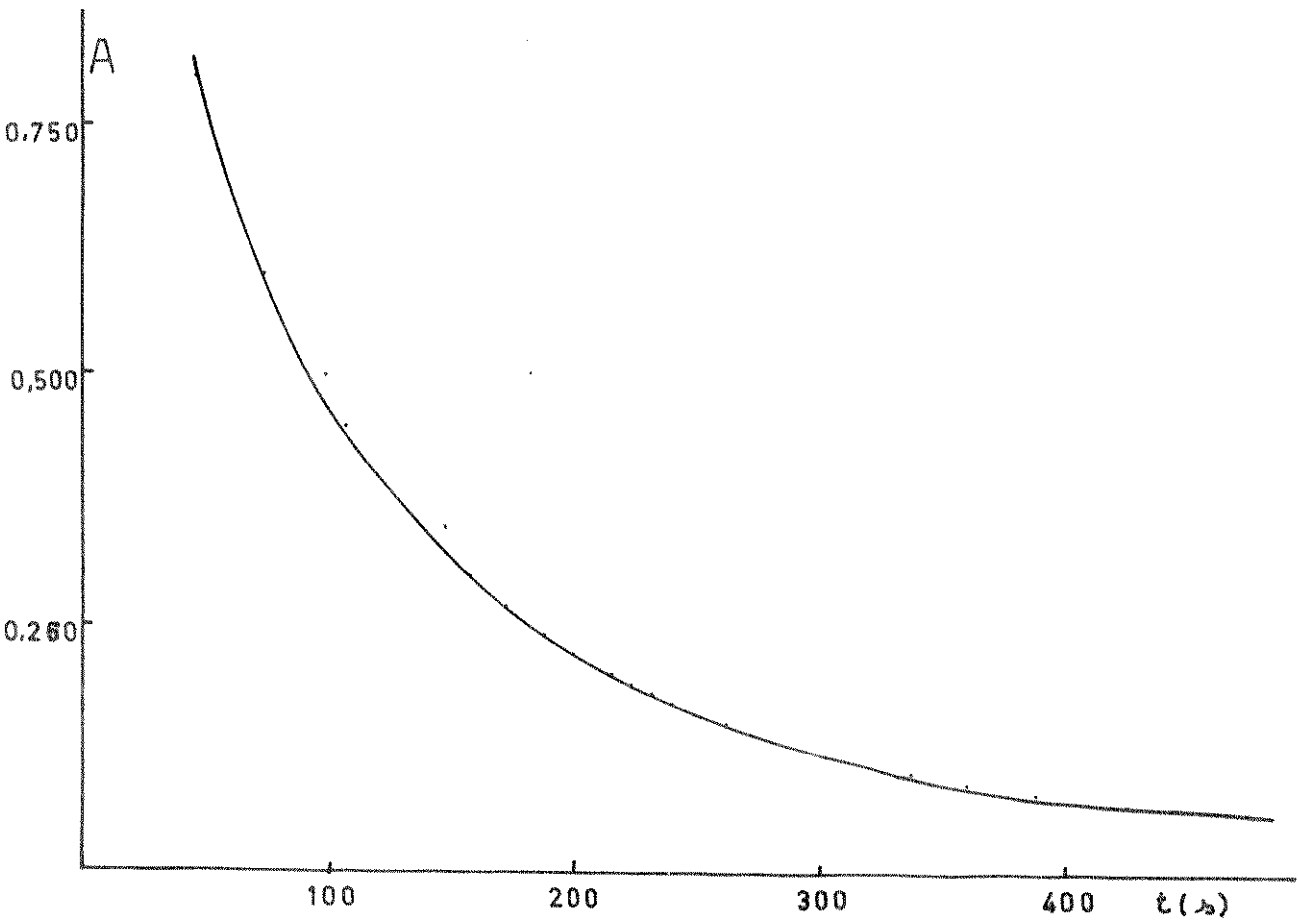


Gráfico 31 - Determinação cinética 02

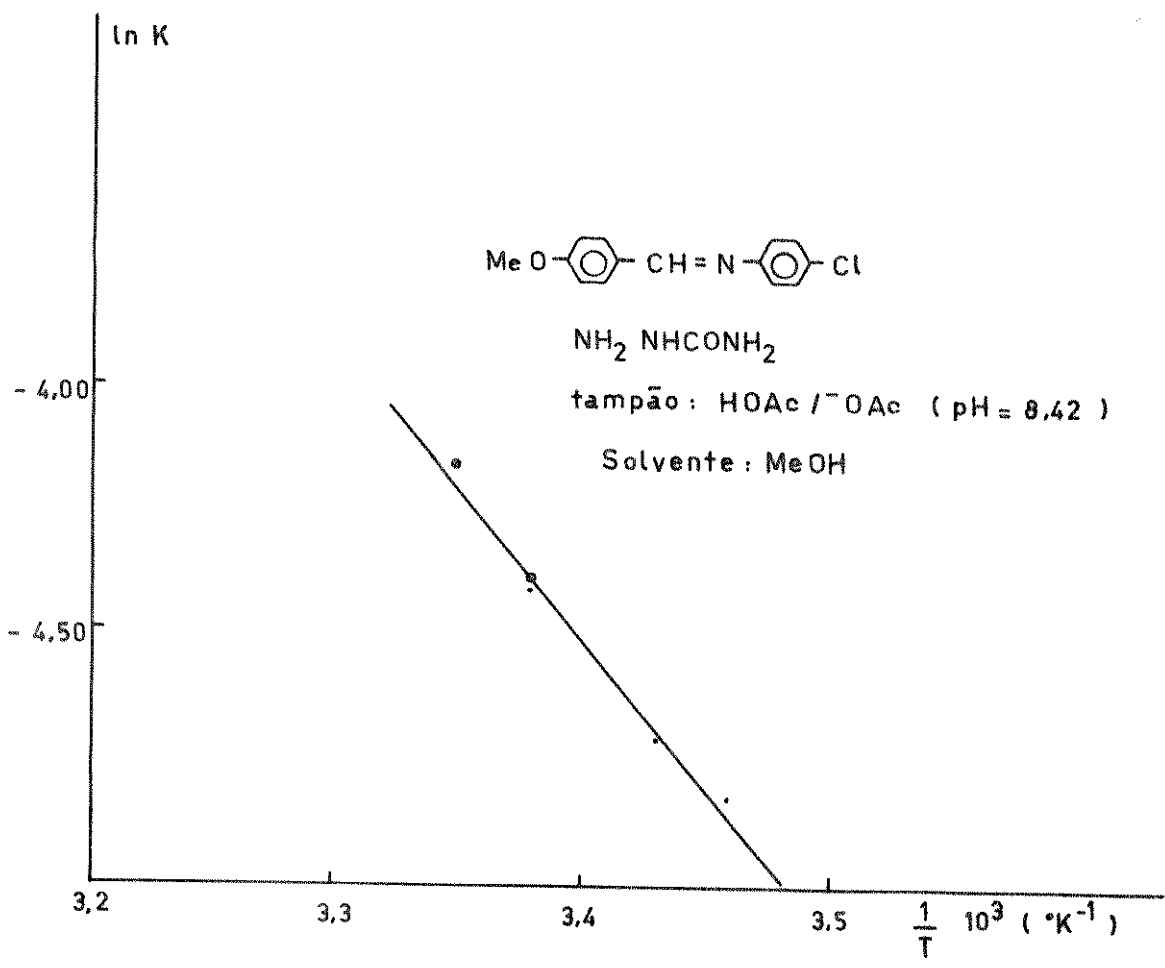


Gráfico 32 - Gráfico de Arrhenius

16 - Reação com N-4- metoxi-benziliden-4'-metoxianilina

16.a. - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-metoxi-benziliden-4'- metoxianilina -vide página 78

4 - metoxi-benzaldeído semicarbazona - vide página 86-87

16.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 43,1 e 56,6°C.

16.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina; sendo o comprimento de onda ($\lambda = 330\text{nm}$) para este caso.

16.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação Pl

temperatura: 43,1°C

concentração de N-4-metoxi-benziliden-4' metoxianilina = $10,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$

concentração de semicarbazida = $56,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$

solvente: MeOH

tampão : AcOH/AcO^- (pH = 8,42)

A = absorbância em 330nm

Tabela 49

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
98	1,000	763	0,400	1610	0,200
150	0,900	817	0,380	1685	0,190
216	0,800	905	0,350	1765	0,180
297	0,700	972	0,330	1850	0,170
347	0,650	1082	0,300	1945	0,160
406	0,600	1166	0,280	2055	0,150
473	0,550	1258	0,260	2156	0,140
553	0,500	1364	0,240	2280	0,130
648	0,450	1478	0,220		

Com os dados da Tabela 49, foi feito o gráfico 33, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpo_ lação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores na Tabe_ la 50.

Tabela 50

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,612	0,150	400	0,428	0,130	700
0,540	0,142	500	0,384	0,126	800
0,480	0,136	600	0,344	0,120	900

Com, os valores da Tabela 50, foi obtida a constan_ te de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 1,45 \cdot 10^{-3}$$
$$\text{coef.correlação} = 0,9999$$

16.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 51 - Reação da N-4-metoxi-benziliden-4'-metoxianilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnK ₁
P1	43,1	3,162	1,45	0,9999	-5,34
P2	48,6	3,108	2,24	0,9998	-6,10
P3	48,6	3,108	2,09	0,9988	-6,17
P4	56,6	3,032	3,51	0,9989	-5,65
P5	56,6	3,032	3,32	0,9984	-5,71

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo(s)

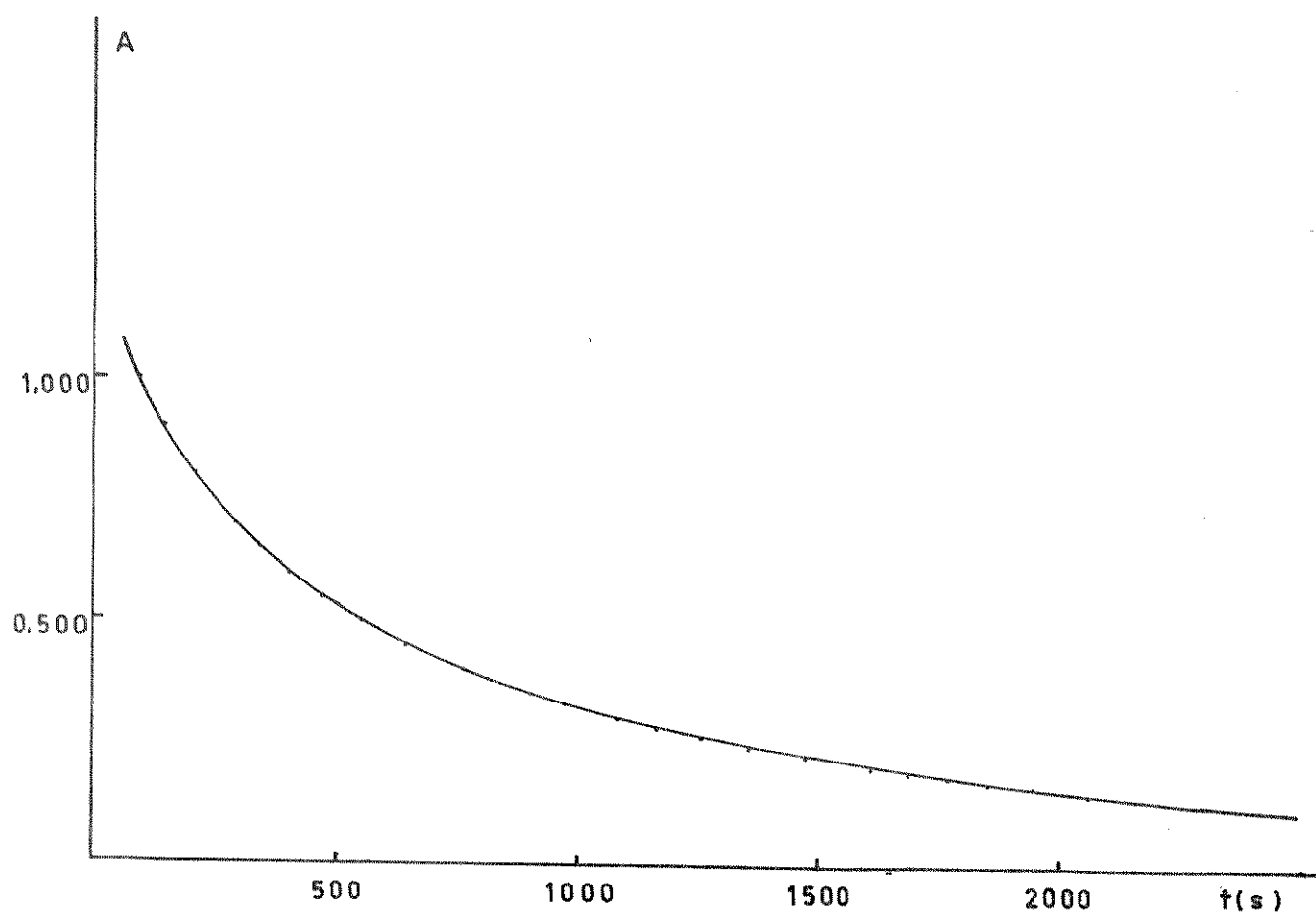
Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 51, traçou-se o gráfico 34 (Gráfico de Arrhenius, pág 182) .

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 51 , para os parâmetros cinéticos foram:

$$\begin{aligned}
 E_a &= (54,0 \pm 3,2) \text{ KJmol}^{-1} \\
 \log B &= (6,09 \pm 0,60) \text{ B(s}^{-1}\text{)} \\
 \text{coeficiente de correlação} &: -0,9946 \\
 \Delta S_{298,16}^\ddagger &= -136 \text{ J mol}^{-1} \\
 \Delta G_{298,16}^\ddagger &= 92,3 \text{ KJmol}^{-1} \\
 \Delta H_{298,16}^\ddagger &= 51,5 \text{ K.J.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^4 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0892
0	0,583
25	4,29
50	23,1
100	340

Gráfico 33 - Determinação cinética Pl

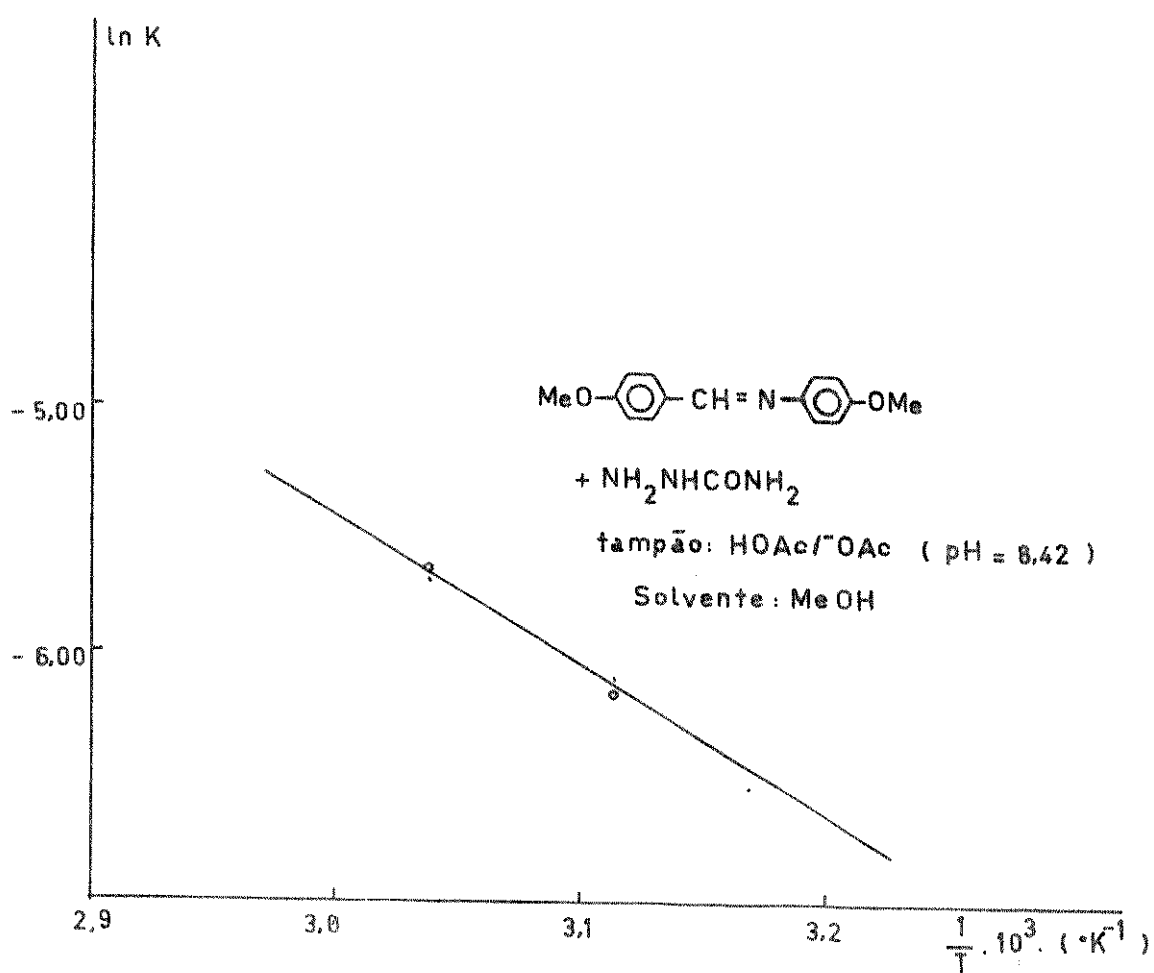


Gráfico 34 - Gráfico de Arrhenius

17- Reação com N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina

17.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina -vide página 79

4-clorobenzaldeído semicarbazona - vide página 87-88

17.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 30,6 e 44,0 °C.

17.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina sendo o comprimento de onda ($\lambda = 330\text{nm}$) neste caso.

17.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação Q1

temperatura : 30,6 °C

concentração de N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina = $10,3 \cdot 10^{-5}$ M

concentração de semicarbazida = $57,2 \cdot 10^{-5}$ M

solvente: MeOH

tampão : AcOH/AcO⁻ (pH = 8,42)

A = absorbância em 330 nm.

Tabela 52

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
91	0,600	438	0,300	814	0,170
127	0,550	478	0,280	858	0,160
170	0,500	523	0,260	910	0,150
2180	0,450	574	0,240	963	0,140
277	0,400	630	0,220	1025	0,130
305	0,380	697	0,200	1093	0,120
348	0,350	733	0,190	1133	0,115
382	0,330	772	0,180	1173	0,110

Com os dados da Tabela 52, foi feito o gráfico 35, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 53.

Tabela 53

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,424	0,142	250	0,320	0,120	400
0,384	0,134	300	0,294	0,112	450
0,350	0,125	350	0,270	0,106	500

Com os valores da Tabela 53, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

$$K_1 = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9992$$

17.e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 54- Reação da N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{(^\circ\text{K}^{-1})}$	$10^3 \cdot K_1$ s^{-1}	correl ^(a)	$\ln k_1$
Q1	30,6	3,292	2,16	0,9992	-6,14
Q2	30,6	3,292	2,18	0,9993	-6,13
Q3	38,6	3,208	3,45	0,9990	-5,67
Q4	38,6	3,208	3,38	0,9988	-5,69
Q5	44,0	3,153	4,08	0,9959	-5,50
Q6	44,0	3,153	4,40	0,9996	-5,43

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

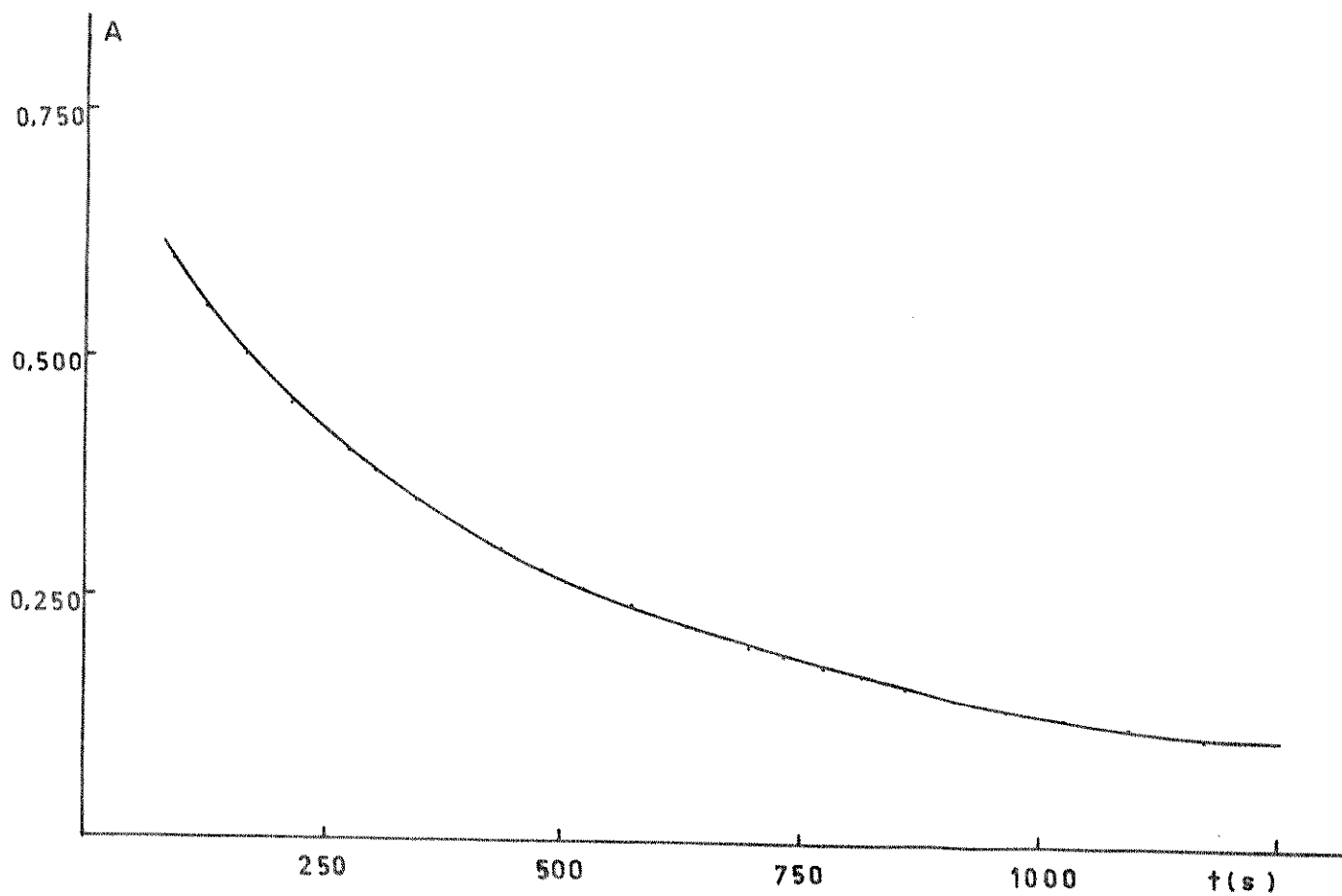
Com os valores de $\ln K_1$ e $1/T$ da Tabela 54, traçou-se o gráfico 36 (Gráfico de Arrhenius, pág 187)

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 48; para os parâmetros cinéticos foram:

$$\begin{aligned} E_a &= (40,5 \pm 3,0) \text{ KJmol}^{-1} \\ \log B &= (4,30 \pm 0,26) \quad B(\text{s}^{-1}) \\ \text{coeficiente de correlação} &= -0,9936 \\ \Delta S_{298,16}^\ddagger &= -171 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta G_{298,16}^\ddagger &= 88,9 \text{ KJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{298,16}^\ddagger &= 38,0 \text{ K.J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0890
0	0,364
25	1,61
50	5,74
100	43,2

Gráfico 35 - Determinação cinética Q1

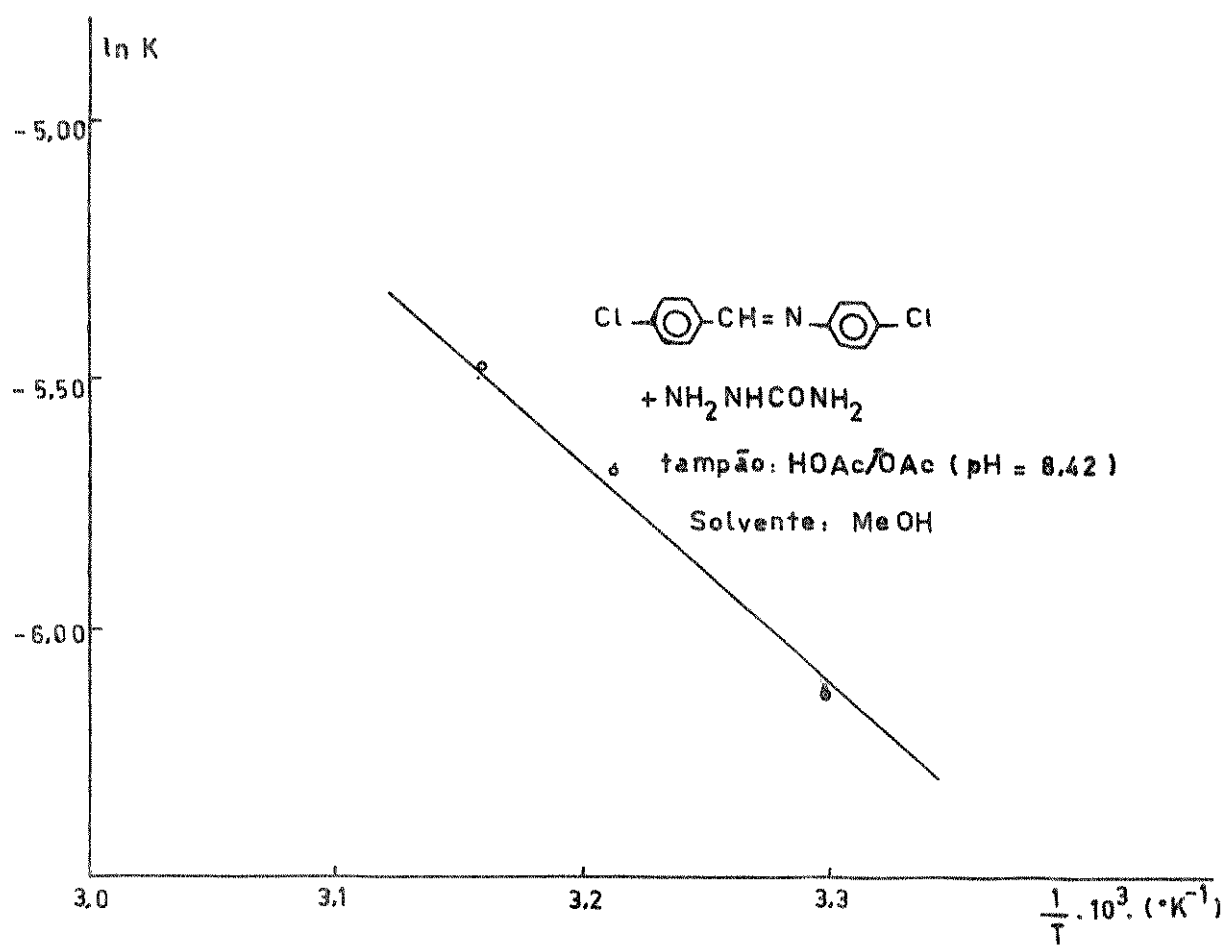


Gráfico 36 - Gráfico de Arrhenius

18- Reação com N- α - difenilnitrona

18.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N- α -difenilnitrona - vide página 82

benzaldeído semicarbazona vide página 84

18.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 36,0 e 53,6 °C.

18.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina, sendo o comprimento de onda (λ = 320nm) para este caso.

18.d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade Determinação R2

temperatura : 40,5 °C

concentração de N - α -difenilnitrona = $12,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

concentração de semicarbazida = $69,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

solvente : MeOH

tampão: AcOH/AcO⁻ (pH : 8,42)

A = absorbância em 320 nm

Tabela 55

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo (s)	A
125	1,400	1595	0,600	2895	0,330
375	1,200	1770	0,550	3125	0,300
670	1,000	1995	0,500	3305	0,280
855	0,900	2186	0,450	3400	0,270
1055	0,800	2440	0,400	3505	0,260
1300	0,700	2560	0,380		
1440	0,650	2478	0,350		

Com os dados da Tabela 55, foi feito o gráfico 37, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na Tabela 56.

Tabela 56

A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+\delta}$	tempo (s)
0,938	0,354	800	0,784	0,312	1100
0,876	0,340	900	0,740	0,300	1200
0,830	0,326	1000	0,700	0,288	1300

Com os valores da Tabela 56, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear de $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s) .

$$K_1 = 0,662 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef.correlação} = 0,9998$$

18.e - Resumo dos Resultados ObtidosTabela 57 - Reação da N- α -defenilnitrona com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnK ₁
R1	36,0	3,235	0,492	0,9994	-7,61
R2	40,5	3,188	0,662	0,9998	-7,32
R3	48,6	3,108	1,06	0,9993	-6,85
R4	48,6	3,108	1,06	0,9999	-6,85
R5	53,6	3,060	1,31	0,9995	-6,63
R6	53,6	3,060	1,47	0,9999	-6,53

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 57, traçou-se o gráfico 38 (Gráfico de Arrhenius, pág 192)

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 57; para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (49,2 \pm 1,9) \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\log B = (5,01 \pm 0,20) \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coeficiente de correlação : } 0,9968$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -157 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 93,6 \text{ K.J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 46,7 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t(^{\circ}\text{C})$	$10^4 \cdot K_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
-20	0,0724
0	0,401
25	2,47
50	11,4
100	133

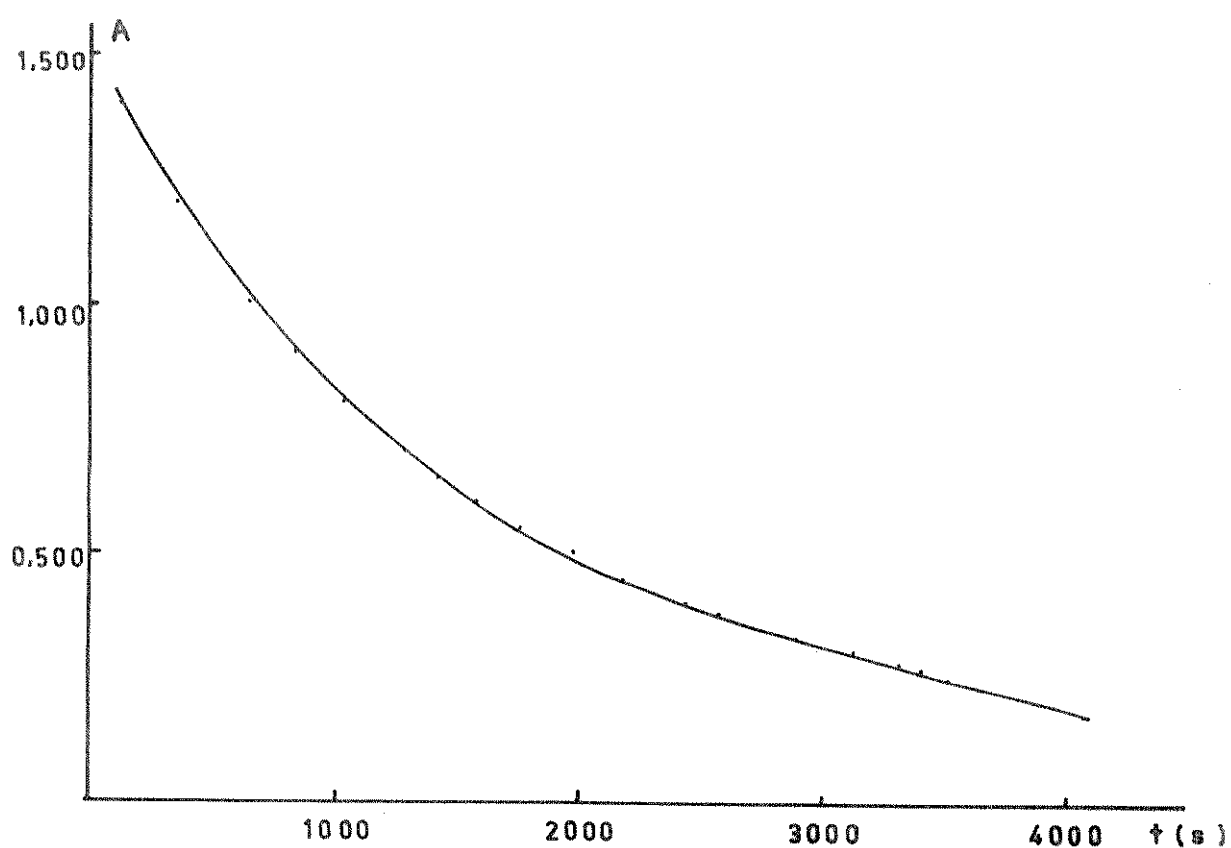


Gráfico 37 - Determinação cinética R2

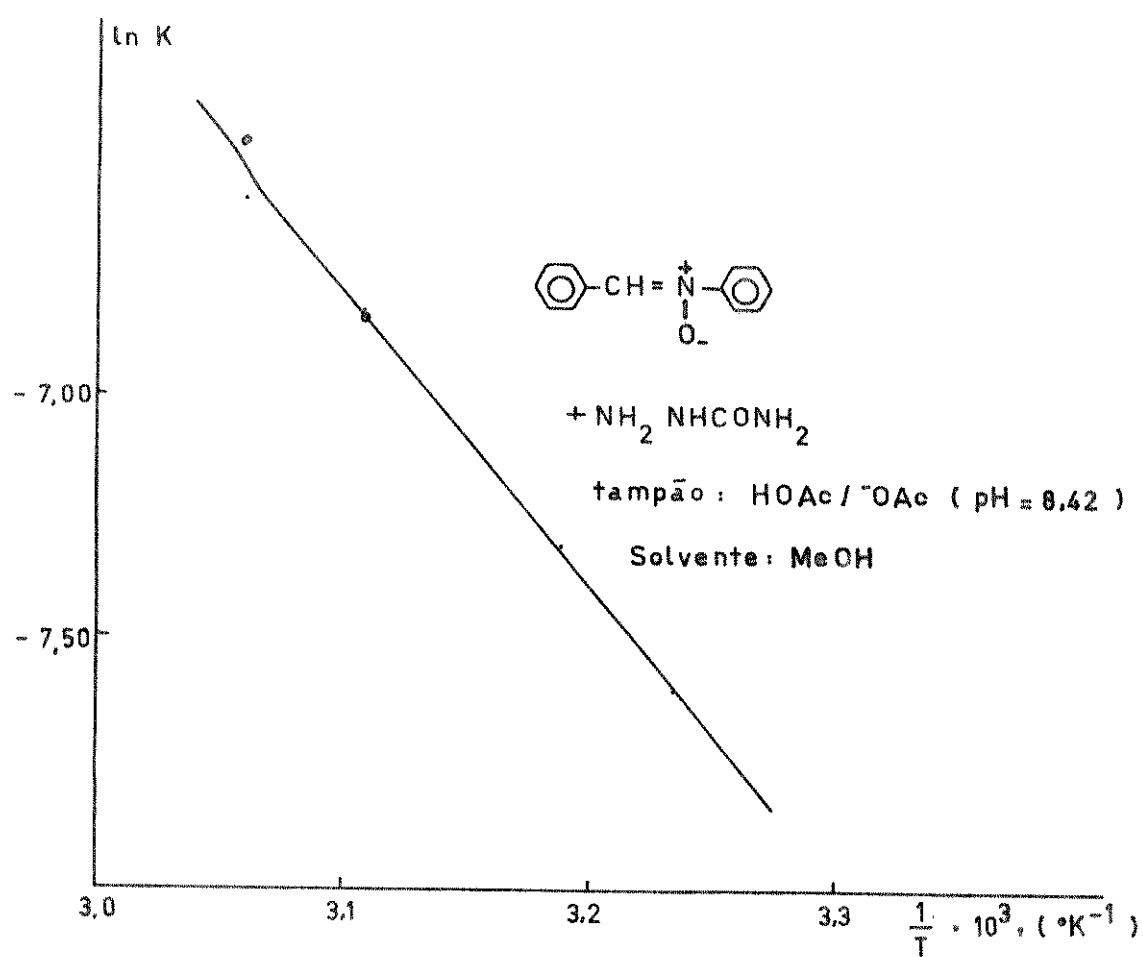


Gráfico 38 - Gráfico de Arrhenius

19- Reação com N-4-cloro-3-nitro-benzilidenanilina

19.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-4-cloro-3-nitro-benzilidenanilina - vide página 70

4-cloro-3-nitro benzaldeído semicarbazona - vide página 86

19.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa estudada foi entre 25,6 e 44,4 °C.

19.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina sendo o comprimento de onda ($\lambda = 330\text{nm}$) para este caso.

19.d - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 58 - Reação de N-4-cloro-3-nitro-benzilidenanilina com semicarbazida em MeOH (pH = 8,42)

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 \cdot K_1$ s ⁻¹	correl ^(a)	lnK ₁
S1	25,6	3,347	1,49	0,9956	-6,50
S2	30,5	3,293	1,66	0,9975	-6,40
S3	30,5	3,293	1,49	0,9945	-6,50
S4	30,5	3,293	1,46	0,9981	-6,53
S5	44,6	3,147	1,49	0,9998	-6,50
S6	44,6	3,147	1,53	0,9996	-6,48

Det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_t + \delta)$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 58 não foi possível calcular os parâmetros cinéticos, pela regressão linear destes termos.

Da equação de Arrhenius (equação 6, pagina 59) $\log K_1 = \log B$ quando E_a for igual ou aproximadamente igual a zero.

Pelos valores mostrados na Tabela 58, pode-se considerar que a energia de ativação (E_a) para esta reação é ~ igual a zero pois a constante de velocidade não aumenta com a temperatura. Assim, o valor de logB apresentado para esta reação é um valor aproximado e, torna-se inconveniente estimar os valores de $\Delta S^\ddagger$ e $\Delta H^\ddagger$.

Mas, é possível estimar o valor de $\Delta G^\ddagger$ para esta reação através da seguinte expressão :

$$\Delta G^\ddagger = (-\ln K_1 + \ln (K'T/h)) RT \quad (11)$$

onde :

$$T = 298,16 \text{ K}$$

$$R = 8,31434 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$h = 6,62619 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$K' = 1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Baseando-se nas considerações acima descritas, os valores de $\Delta G^\ddagger$ e $\log B$ obtidos foram:

$$\Delta G^\ddagger = 89,1 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = -2,82 \text{ B(s}^{-1}\text{)}$$

20- Reação com N-benziliden-4'-hidroxianilina

20.a - Preparação e Isolamento do Produto Final da Reação

N- benziliden-4'-hidroxianilina - vide página

benzaldeído semicarbazona - vide página

20.b - Método Utilizado para Determinação da Constante de Velocidade da Reação

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 27,0 e 49,6 °C.

20.c - Procedimento

O procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina, sendo o comprimento de onda ($\lambda = 330\text{nm}$) pra este caso.

20.d - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 59 - Reação de N-benziliden-4'-hidroxianilina como semi-carbazida em MeOH (pH = 8,42)

det	t	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$	$10^3 \cdot K_1$	correl ^(a)	lnK ₁
nº	(°C)	(°K ⁻¹)	s ⁻¹		
T1	27,0	3,332	2,59	0,9857	-5,96
T2	35,6	3,239	2,49	0,9937	-5,99
T3	35,6	3,239	2,54	0,9930	-5,97
T4	44,6	3,147	2,56	0,9982	-5,97
T5	44,6	3,147	2,54	0,9977	-5,97
T6	49,6	3,098	2,54	0,9993	-5,97

Det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_t + \delta)$ e o tempo (s)

Com os valores de lnK₁ e 1/T da Tabela 59, não foi possível calcular os parâmetros cinéticos pela regressão linear destes termos. Estes resultados relacionam-se com os efeitos sobre velocidade ativante e desativante em plena compensação.

Pelos valores mostrados na Tabela 59, pode-se considerar que a energia de ativação (E_a) para esta reação é aproximadamente igual a zero pois a constante de velocidade não aumenta com a temperatura.

Utilizando-se das mesmas considerações da reação anterior foi estimado os valores de $\Delta G^\ddagger$ e log B. Os valores obtidos foram:

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= 87,8 \text{ KJmol}^{-1} \\ \log B &= -2,60 \text{ B(s}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

21 - Reação com N-benziliden-n- butilamina

21.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N- benziliden-n-butilamina - vide página 81

benzaldeído semicarbazona - vide página 84

21.b - Método Analítico Utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 30,0 e 118,0 °C.

21.c - Procedimento

Para as reações estudadas nas temperaturas de 30,0; 40,0 e 49,0 °C, o procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina sendo o comprimento de onda ($\lambda = 300\text{nm}$) para este caso.

Para as temperaturas mais altas, usou-se o sistema de ampolas fechadas. Prepara-se uma solução (100 ml) contendo quantidades equimolares de N-benziliden-n-butilamina ($10,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) e semicarbazida ($10,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) em tampão HOAc/AcO^- ($\text{pH} = 8,42$) em meio metanólico. Dessa solução são retiradas aliquotas de 5,00 ml e colocadas em ampolas de vidro as quais são previamente seladas. Estas ampolas são colocadas em banho de óleo à temperatura constante, e depois de 10 minutos de termostatização começa-se a contar o tempo.

As ampolas depois de retiradas, são esfriadas em banho de gelo/água e lê-se a absorbância da solução em 300 nm,

onde somente o benzaldeido semicarbazona absorve (figura 5).

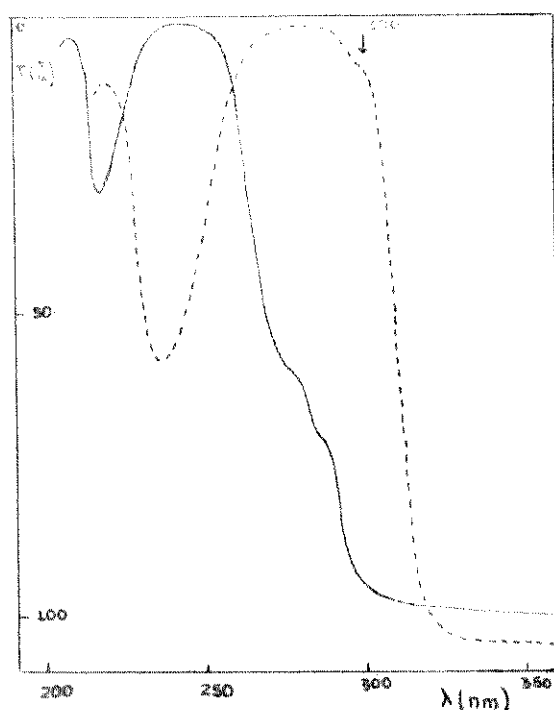


Figura 5- Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta

- a) N-benziliden-n-butilamina ($c=8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) (—)
 b) benzaldeido semicarbazona ($c=11,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) (---)
 em MeOH.

21.d - Cálculo da Porcentagem de Reação

Para se determinar a porcentagem de reação , prepara-se uma solução de benzaldeido semicarbazona em MeOH de concentração conhecida ($10,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) e lê -se a absorbância e transmitância em 300 e 280 nm (usada na reação 22). Portanto, se a reação da N- benziliden-n- butalamina com a semicarbazida ocorrer até o final (100% de reação), deve-se ter uma valor de absorbância em 300 nm (ou 280 nm) aproximadamente igual ao da solução de benzaldeido semicarbazona (puro) nesta concentração. Os valo-

res encontrados foram:

λ (nm)	T (%)	A	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
300	9,0	1,046	9264
280	7,0	1,155	10230

21.e - Resultados

Nas primeiras experiências feitas à 30,0; 40,0 e 49,0 °C a reação não ocorre.

Em temperaturas mais altas, verifica-se que a reação ocorre até aproximadamente 20%, valor no qual entra num equilíbrio (Veja página). Estes resultados são mostrados nas tabelas 60; 61 e 62.

Tabela 60

temperatura: 78,0 °C

Amostra	Λ 300nm	tempo (s)	%reação (*)
1A	0,131	3600	14,2
2A	0,152	7200	16,4
3A	0,145	18000	15,7
4A	0,200	28800	21,6

* Para o cálculo da % de reação ver item 21.d.

Tabela 61

temperatura: 98,0°C

Amostra	A _{300nm}	tempo (s)	% reação (*)
1B	0,125	3600	13,5
2B	0,149	10800	16,1
3B	0,143	18000	15,4
3B	0,139	30600	15,0

* Para o cálculo da % de reação ver item 21.d.

Tabela 62

temperatura: 118°C

Amostra	A _{300nm}	tempo (s)	% reação (*)
1C	0,134	1800	14,5
2C	0,143	3600	15,4
3C	0,146	5400	15,8
4C	0,161	7200	17,4
5C	0,131	9000	14,1
6C	0,125	10800	13,5

* Para o cálculo de % de reação ver item 21.d

Estes resultados serão comentados e discutidos posteriormente.

22. - Reação com N-metil-N -benziliden - n- butilamônio-p-toluenosulfonato.

22.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-metil-N-benziliden-n-butilamonio-p-toluenosulfonato- vide página 83
benzaldeido semicarbazona - vide página 84

22.b - Método Analítico Utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 30,0 e 98,0 °C.

22.c - Procedimento

Para as reações estudadas nas temperaturas de 30,0 ; 40,0 e 50,0 °C , o procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com N-benzilidenanilina sendo o comprimento de onda (λ =280nm) para este caso (figura 6).

Para as temperaturas mais altas, usou-se o sistema de ampolas fechadas conforme está descrito no item 21.c. A concentração da Base de Schiff N-metilada foi de $10,1 \cdot 10^{-5}$ M e , a da semicarbazida $10,3 \cdot 10^{-5}$ M em tampão H0Ac/AcO⁻ (pH=8,42) em meio metanólico.

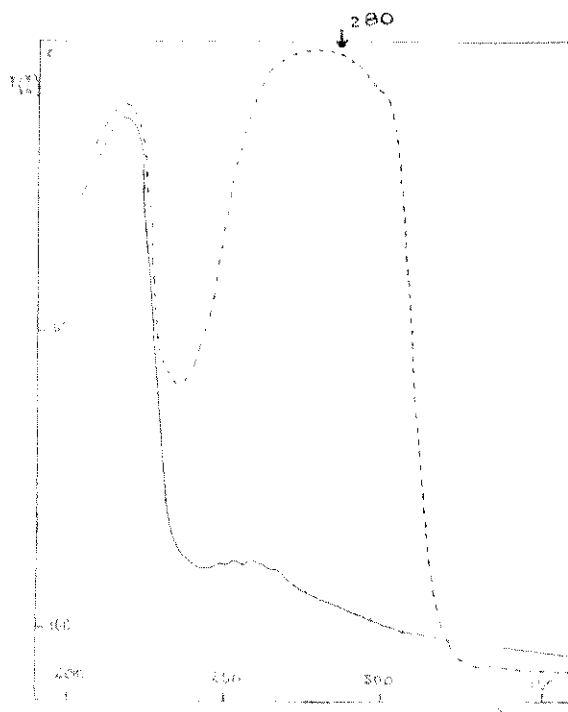


Figura 6 - Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta

a) N-metil-N-benziliden-n-butilamônio-p-tolueno sulfonato

($c = 10,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) (—);

b) benzaldeído semicarbazona ($c \approx 11,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) (---) em MeOH.

22:d.- Resultados

Nas temperaturas de 30,0; 40,0 e 50,0 °C a reação não ocorre. Não é observado aumento na absorbância em 280nm que seria devido à formação do benzaldeído semicarbazona durante o tempo de 8 horas.

Em temperaturas mais altas (78,0 e 98,0 °C) verifica-se que a reação ocorre até aproximadamente 25% entrando num equilíbrio (Veja página). Estes resultados são mostrados nas Tabelas 63 e 64.

Tabela 63

temperatura: 78°C

Amostra	A _{280nm}	tempo (s)	% reação *
1D	0,252	1200	24,6
2D	0,252	2400	24,6
3D	0,236	3600	23,0
4D	0,288	4800	28,1
5D	0,246	600	24,0
6D	0,244	7200	23,8
7D	0,248	9600	24,2
8D	0,248	11400	24,2

*Para o cálculo de % de reação ver item 21.d.

Tabela 64

temperatura: 98°C

Amostra	A _{280nm}	tempo (s)	% reação (*)
1E	0,318	1800	31,0
2E	0,259	3600	25,3
3E	0,292	5400	28,5
4E	0,288	7200	28,1
5E	0,309	9900	30,1
6E	0,284	13500	27,7

* Para o cálculo da % de reação ver item 21.d

Estes resultados serão comentados e discutidos posteriormente.

23 - Reação com N-metil-N-benzilidenanilínio-p-totuenosulfonato

23.a - Preparação e Isolamento do Produto Final de Reação

N-metil-N-benzilidenanilínio-p-totuenosulfonato- vide página 82
benzaldeído semicarbazona - vide página 84

23.b - Método Analítico Utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 25,0 e 100,0 °C.

23.c - Procedimento

Para as reações estudadas nas temperaturas de 25,0; 35,0 e 45,0 °C o procedimento foi o mesmo utilizado para a reação com a N-benzilidenanilina, sendo o comprimento de onda ($\lambda = 286 \text{ nm}$) para este caso.

Para as temperaturas mais altas (70,0 e 100,0 °C) usou-se o sistema de ampolas fechadas conforme descrito no item 21.c. A concentração da Base de Schiff N-metilada foi de $12,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ e a da semicarbazida $12,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ em tampão $\text{H0Ac}/\text{AcO}^-$ (pH= 8,42) em meio metanólico.

23.d - Resultados

Em todas as temperaturas estudadas (25,0; 35,0 ; 45,0; 70,0 e 100,0 °C) a reação ocorre até o máximo de 9,0 %.

Serão mostrados os resultados obtidos para a temperatura

de 100,0^oC . As curvas obtidas, para esta reação, na região do ultra-violeta são mostradas na figura 7

Tabela 65 temperatura: 100,0^oC

Amostra	A _{286nm}	tempo (s)	% reação (*)
1H	0,081	3600	6,47
2H	0,111	7200	8,86
3H	0,061	12600	4,87
4H	0,111	64800	8,86

* Para o cálculo da % de reação ver item 21.d.

Estes resultados serão comentados e discutidos posteriormente.

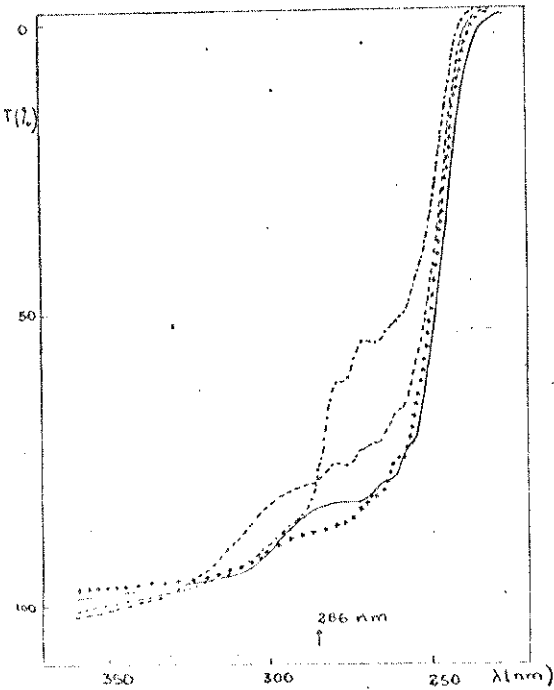
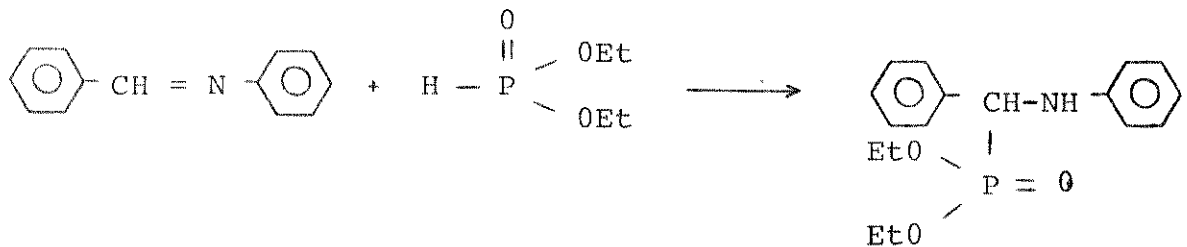


Figura 7 - Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta da Reação da N-metil-N-benzilidenanilínio-p-toluenosulfonato ($c=12,3.10^{-5}$ M) com semicarbazida ($c=12,0.10^{-5}$ M) em tampão HOAc/AcO⁻ em MeOH

- a) uma hora de reação (—);
- b) duas horas de reação (-.-.-.-.-);
- c) três hora e meia de reação (+++);
- d) dezoito horas de reação (----).

III.3.2. - Reação da N-benzilidenanilina com Outros Nucleofilos:
Dietilfosfito e Dietilmalonato

III.3.2.1. - Reação da N-benzilidenanilina com Dietilfosfito



a - Isolamento do Produto Final de Reação

Dietil-1-fenil-1-fenilaminometano fosfonato -vide página

b - Método Analítico Utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 19,6 e 41,4 °C.

c - Procedimento

O procedimento foi análogo ao da reação com N-benzilidenanilina sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320 \text{ nm}$) para este caso.

A concentração do reagente nucleofílico, dietil fosfito, foi cerca de 20 vezes maior do que a N-benzilidenanilina. Assim observa-se cinética de $\psi\text{-}1^{\text{a}}$ ordem; sendo a constante de velocidade

observada de $\Psi -1^{\text{a}}$ ordem.

O comprimento de onda escolhido, foi baseado nas diferenças espectrais observadas entre o reagente e o produto final isolado. Uma comparação entre o espectro do produto final de reação e o produto isolado mostraram-se idênticos.

d - Determinação Típica de Uma Constante de Velocidade
Determinação U6

temperatura: $41,4^{\circ}\text{C}$

concentração de N-benzilidenanilina = $10,8 \cdot 10^{-5}\text{M}$

concentração de dietilfosfito = $2,04 \cdot 10^{-3}\text{M}$

solvente : EtOH

A = absorbância em 320 nm.

Tabela 66

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo(s)	A
15	0,550	65	0,180	130	0,060
25	0,450	70	0,160	145	0,050
35	0,350	78	0,140	172	0,040
42	0,3000	85	0,120	191	0,036
48	0,260	96	0,100	240	0,032
55	0,220	105	0,080		

Com os dados da Tabela 66, foi feito o gráfico 39, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais foram obtidos os valores relacionados na Tabela 67.

Tabela 67

A_t	$A_{t + \delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+ \delta}$	tempo (s)
0,312	0,034	40	0,160	0,030	70
0,264	0,032	50	0,132	0,028	80
0,200	0,031	60	0,108	0,028	90

Com os valores da Tabela 67, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln (A_t - A_{t + \delta})$ e o tempo (s):

$$K_1 = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

coeficiente de correlação = 0,9983

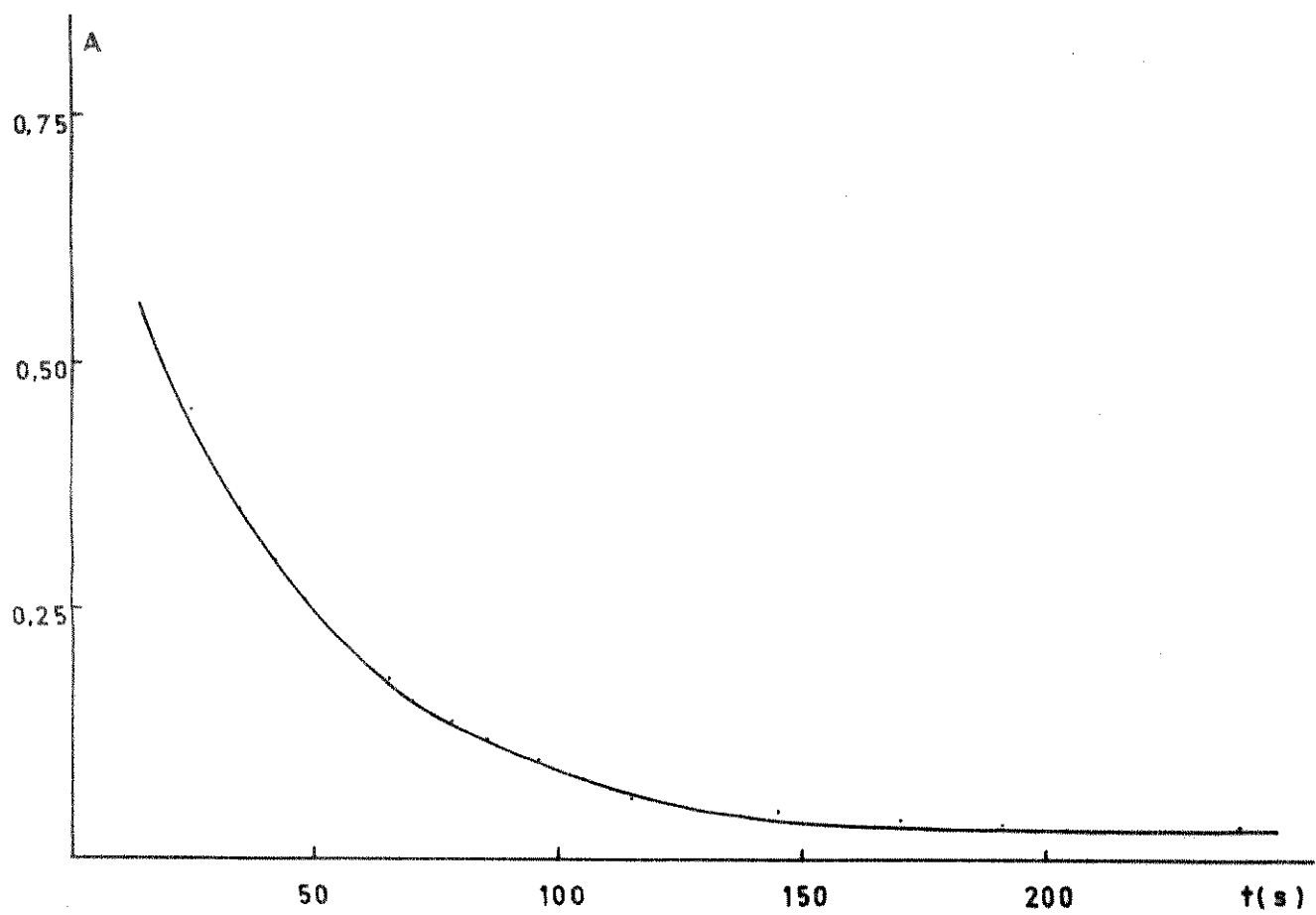


Gráfico 39 - Determinação cinética U6

e - Sumário dos Resultados ObtidosTabela 68 - Reação da N-benzilidenanilina com dietilfosfite em EtOH

det nº	t (°C)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^2 K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	$K_2^{(b)}$ (mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	lnK ₂
U1	19,6	3,423	1,09	0,9995	5,34	1,67
U2	19,6	3,423	1,07	0,9998	5,24	1,66
U3	24,5	3,365	1,36	0,9992	6,67	1,90
U4	29,2	3,313	1,53	0,9992	7,50	2,02
U5	29,2	3,313	1,58	0,9994	7,75	2,05
U6	41,4	3,185	2,54	0,9983	12,45	2,52
U7	41,4	3,185	2,39	0,9997	11,72	2,46

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln (A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s) no cálculo de K_1 b = K_2 é determinado dividindo-se K_1 pela concentração de dietilfosfite ($2,04 \cdot 10^{-3}$ M)Com os valores de $\ln K_2$ e $1/T$ da Tabela 68, traçou-se o gráfico 41 (Gráfico de Arrhenius, pág 211)

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 68 para os parâmetros cinéticos foram:

$$E_a = (28,7 \pm 0,9) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (5,85 \pm 0,07) \quad B(\text{s}^{-1})$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9995$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -141 \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 68,3 \quad \text{KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 26,2 \quad \text{KJmol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t (^{\circ}\text{C})$	$K_2 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ l})$
-20	0,84
0	2,28
25	6,58
50	16,1
100	67,6

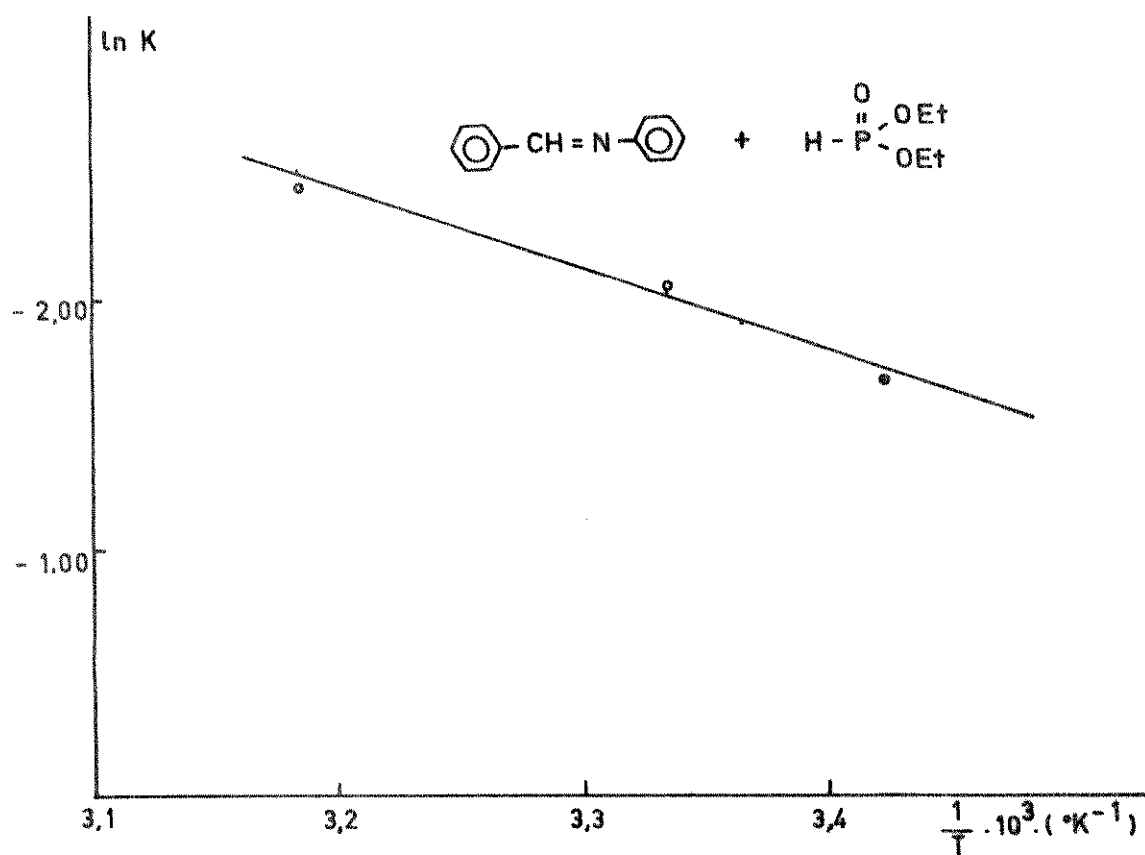
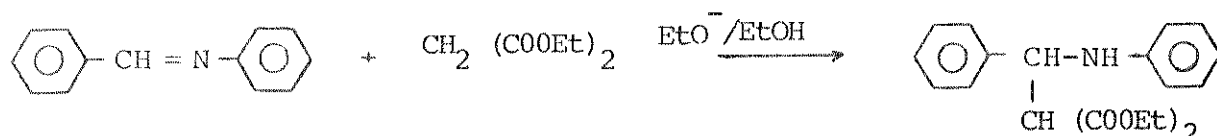


Gráfico 40 - Gráfico de Arrhenius

III.3.2.2. - Reação da N-benzilidenanilina com dietil malonato na presença de catalisador básico EtO⁻/EtOH



a - Isolamento do Produto Final de Reação

Ácido-α - anilino benzilmalônico dietil éster - vide página

b - Método Analítico Utilizado

Foi utilizado o método espectrofotométrico e a faixa de temperatura estudada foi entre 36,0 e 54,5 °C.

c - Procedimento

O procedimento foi análogo ao da reação com N-benzilidenanilina sendo o comprimento de onda ($\lambda = 320 \text{ nm}$) para este caso.

A concentração do reagente nucleofílico, bem como a da base (EtO⁻/EtOH) foi 1000 vezes a da Base Schiff. Assim, observava-se cinética de $\psi-1^{\text{a}}$ ordem e a constante de velocidade é de $\psi-1^{\text{a}}$ ordem.

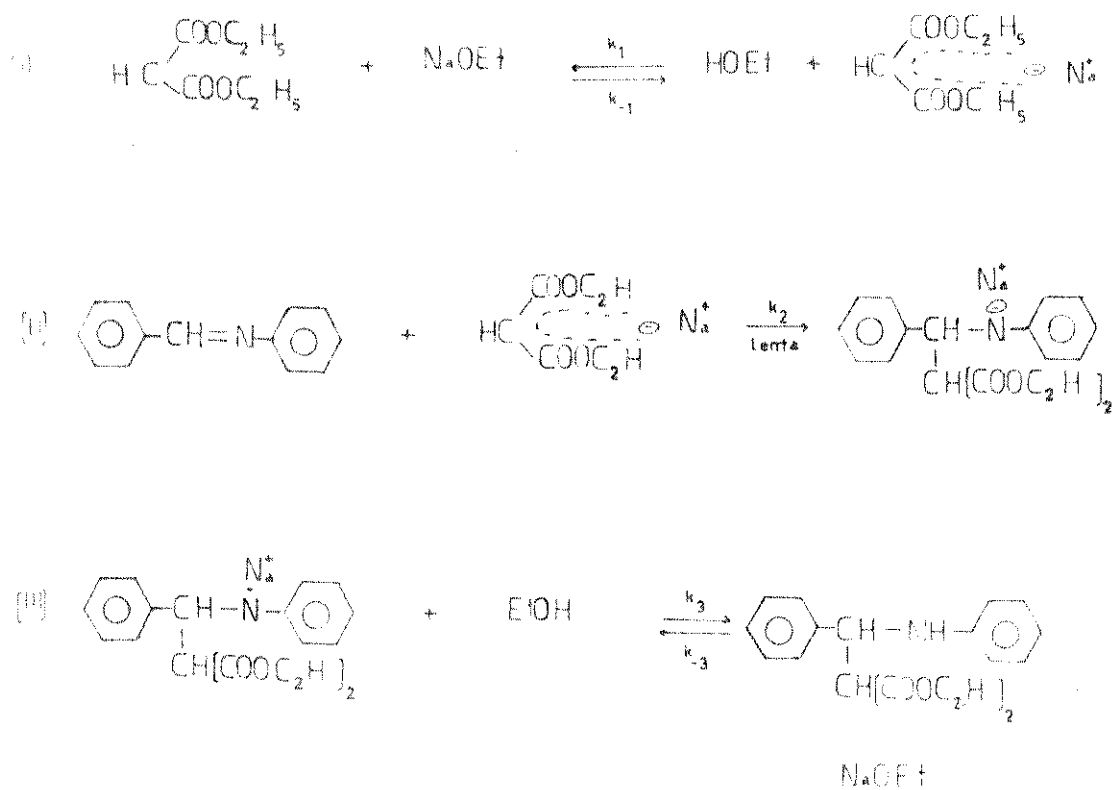
A adição de dietilmalonato à >C=N da N-benzilidenani-

lina é análoga a uma reação de adição ao grupo carbonila.

A função da base (EtO^-/EtOH) é retirar um próton do dietilmalonato, o qual na forma de carbonion atuará como nucleófilo no ataque à dupla polarizada $\text{C}=\text{N}$, formando assim um "aduto de adição" (Esquema XII). A reação pode ser representada pelo seguinte mecanismo, envolvendo três etapas.

Considerando que o etóxido é 10^3 mais básico que a base conjugada do dietilmalonato¹⁹⁶, consideramos que efetivamente todo o éster existe na forma ionizada nas condições desta reação.

ESQUEMA XII



As etapas I e III, que envolvem transferência protônica, são rápidas e não devem influenciar na velocidade total da reação. A etapa II envolve a formação de uma nova ligação carbono e é esperada que seja a limitante de velocidade.

d - Determinação Típica de Uma Constante de VelocidadeDeterminação V7

temperatura : 54,5 °C.

concentração de N-benzilidenanilina = $11,52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

concentração de dietil malonato = $8,48 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

solvente : EtOH

A = absorbância em 320 nm

Tabela 69

tempo (s)	A	tempo (s)	A	tempo(s)	A
33	0,480	234	0,280	532	0,140
55	0,450	263	0,260	612	0,120
100	0,400	295	0,240	660	0,110
118	0,380	330	0,220	718	0,100
148	0,350	370	0,200	790	0,090
170	0,330	415	0,180	885	0,080
207	0,300	468	0,160	1025	0,070

Com os dados da Tabela 69, foi feito o gráfico 41, no qual traçou-se a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpo_ lação dos pontos experimentais foram obtidos os valores relacio- nados na Tabela 70.

Tabela 70

A_t	$A_{t + \delta}$	tempo (s)	A_t	$A_{t+ \delta}$	tempo (s)
0,404	0,088	100	0,268	0,074	250
0,354	0,082	150	0,236	0,072	300
0,307	0,078	200	0,210	0,070	350

Com os valores da Tabela 70, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln (A_t - A_{t + \delta})$ e o tempo (s)

$$\psi K_1 = 3,29 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

coeficiente de correlação : 0,9997

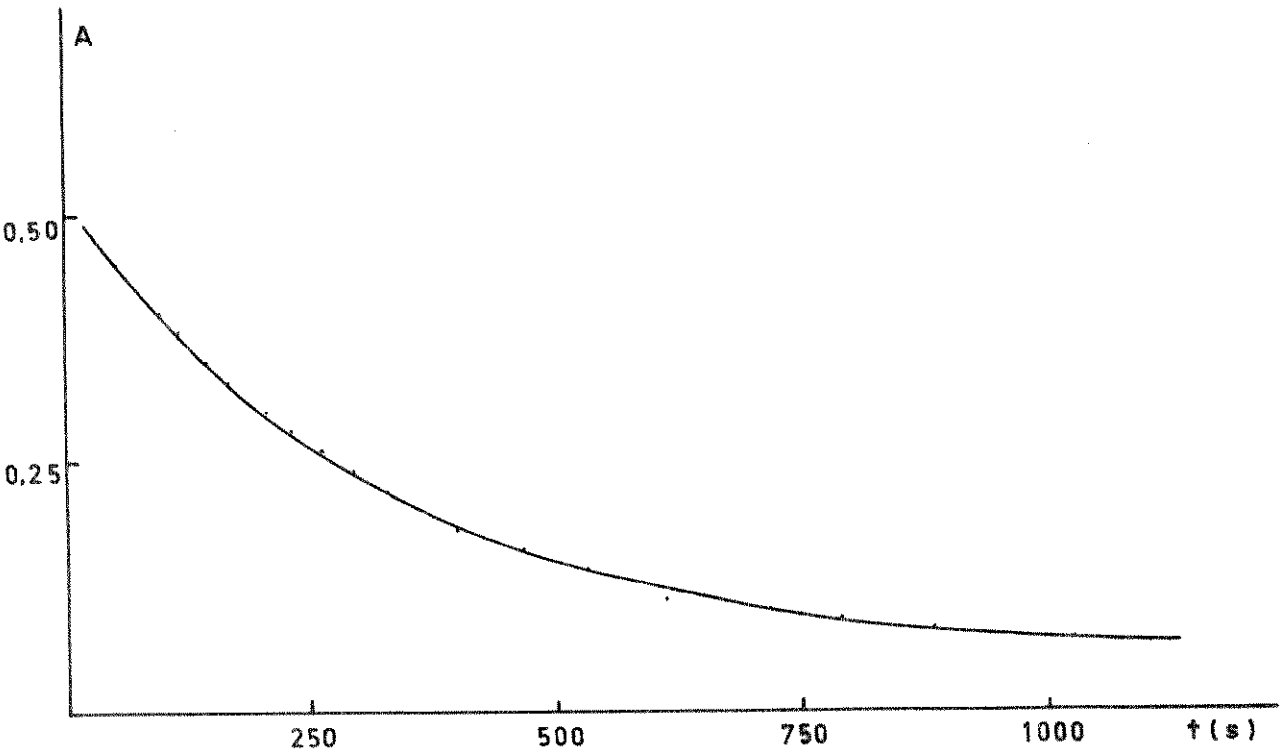


Gráfico 41 - Determinação cinética V7

e - Sumário dos Resultados Obtidos

Tabela 71 - Reação da N-benzilidenanilina com dietilmalonato em EtOH

det nº	t (°C)	$10^3 \frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)	$10^3 K_1$ (s ⁻¹)	correl ^(a)	$K_2 \cdot 10^2$ ^(b) (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	lnK ₂
V1	36,0	3,235	2,02	0,9993	2,38	-3,74
V2	39,0	3,203	2,13	0,9991	2,51	-3,68
V3	39,0	3,203	2,16	0,9996	2,55	-3,67
V4	44,4	3,149	2,56	0,9991	3,02	-3,50
V5	44,4	3,149	2,39	0,9996	2,82	-3,57
V6	50,5	3,090	2,81	0,9997	3,31	-3,41
V7	54,5	3,052	3,29	0,9997	3,88	-3,25
V8	54,5	3,052	3,29	0,9998	3,88	-3,25

det = determinação cinética

a = correlação entre $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ e o tempo (s) no cálculo de k_1

b = K_2 é determinado dividindo-se K_1 pela concentração de dietil malonato ($8,48 \cdot 10^{-2}$ M) na cela de reação

Com os valores de $\ln K_2$ e $1/T$ da Tabela 71, traçou-se o gráfico 42 (Gráfico de Arrhenius, pág 217)

Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 71 para os parâmetros foram:

$$E_a = (22,3 \pm 1,1) \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\log B = (2,13 \pm 0,10) \quad B \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,999$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -212,4 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,13 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 19,79 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Constante de Velocidade Calculadas

$t (^{\circ}\text{C})$	$10^3 \cdot k_2 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l})$
-20	3,43
0	7,45
25	16,9
50	34,0
100	103

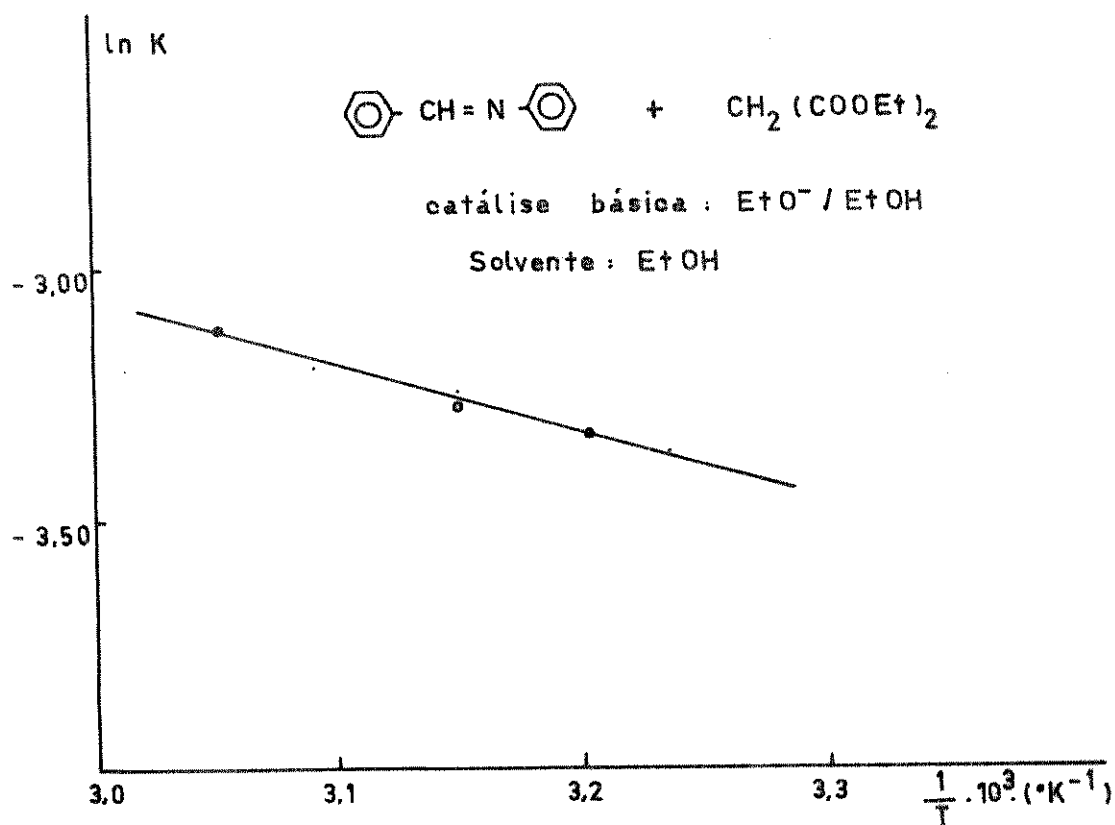


Gráfico 42 - Gráfico de Arrhenius

IV - DISCUSSÃO

IV.1 - INTRODUÇÃO

Foram preparadas cerca de vinte e seis Bases de Schiff do tipo $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$ contendo diversos substituintes, principalmente na posição para os dois anéis. Além destes, preparou-se um composto contendo substituinte alquilamina (n-butilamina) em substituição à porção anilínica da molécula, um na forma de nitrona e dois deles N-metilados.

A Tabela 72 mostra todas as Bases de Schiff preparadas, juntamente com os respectivos nomes; frequência de estiramento da >C=N- na região do infravermelho e dados de ultra-violeta.

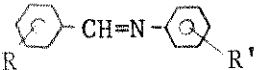
Com a maioria destes compostos, fez-se um estudo cinético com a semicarbazida como nucleófilo visando verificar o caráter da reação e o efeito de grupos substituintes na cinética e mecanismo desta reação.

As Bases de Schiff que não puderam ser usadas como substratos foram: N-benziliden-4'-carboxianilina; N-4-dimetilamino-benzilidenanilina; N-4-nitrobenzilidenanilina; N-benziliden-4'-nitroanilina; N-benziliden-4'-acetilanilina e N-benziliden-4'-benzoilanilina. Cada composto será discutido separadamente.

No caso da N-4-nitrobenzilidenanilina e N-benziliden-4'-nitroanilina verificou-se que reagentes e produtos absorvem em regiões muito próximas no ultra-violeta e portanto não há um comprimento de onda conveniente no qual a reação possa ser acompanhada cineticamente.

A N-4-dimetilamino-benzilidenanilina não é estável em

Tabela 72

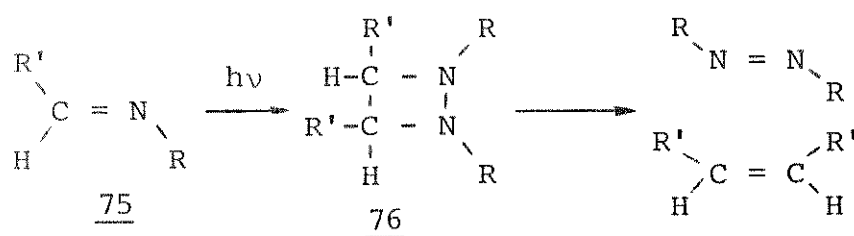
COMPOSTO Nº		NOME	$\nu_{C=N}$ (a)	λ_{max} (nm) (b)	log ϵ
1	R=R'=H	N-benzilidenanilina	1620	(310) (c) 265	3,79 4,25
2	R=H; R'=p-COOH	N-benziliden-4'-carboxianilina	1625	(330) 280	3,79 4,42
3	R=p-Cl, m-NO ₂ ; R'=H	N-4-cloro-3-nitro-benzilidenanilina	1610	320 265	3,79 4,24
4	R=p-OCH ₃ ; R'=H	N-4-metoxibenzilidenanilina	1620	(315) 280	4,03 4,02
5	R=H; R'=p-OCH ₃	N-benziliden-4'-metoxianilina	1625	(330) 265	4,13 4,15
6	R=H; R'=p-SO ₃ Na	N-benziliden-4'-sulfonato de sódio	1640	(320) 260	3,79 4,29
7	R=p-Cl; R'=H	N-4-cloro-benzilidenanilina	1630	(320) 265	4,11 4,37
8	R=H; R'=p-COOMe	N-benziliden-4'-metoxycarbonil anilina	1620	(310) 286	3,47 4,29
9	R=H; R'=p-OH	N-benziliden-4'-hidroxianilina	1610	330 (280)	4,12 4,10
10	R=H; R'=p-Cl	N-benziliden-4'-cloroanilina	1630	(310) 260	4,00 4,24
11	R=H; R'=p-Br	N-benziliden-4'-bromoanilina	1630	(320) 260	3,98 4,21
12	R=p-CH ₃ ; R'=H	N-4-metil-benzilidenanilina	1620	(310) 270	4,03 4,23
13	R=H; R'=p-CH ₃	N-benziliden-4'-metilanilina	1630	(315) 260	3,81 3,98
14	R=p-CH ₃ COO; R'=H	N-4-acetoxibenzilidenanilina	1630	(315) 275	4,14 4,14
15	R=p-N(CH ₃) ₂ ; R'=H	N-4-dimetilaminobenzilidenanilina	1600	(340) 235	4,09
16	R=H; R'=p-Cl, m-NO ₂	N-benziliden-4'-cloro-3'-nitro anilina	1630	(320) 260	3,88 4,21
17	R=H; R'=I	N-benziliden-4'-iodoanilina	1625	(320) 260	4,07 4,28
18	R=p-Cl; R'=p-OMe	N-4-cloro-benziliden-4'-metoxi anilina	1620	(335) 270	3,89 4,13
19	R=p-OMe; R'=p-Cl	N-4-metoxi-benziliden-4'-cloro anilina	1620	(320) 227	4,31 4,24
20	R=R'=p-OMe	N-4-metoxi-benziliden-4'-metoxianilina	1620	330 280	3,95 3,93
21	R=R'=p-Cl	N-4-cloro-benziliden-4'-cloroanilina	1625	(320) 270	3,91 4,16
22	R=p-OH; R'=H	N-4-hidroxi-benzilidenanilina	1620	(320) 235	4,28 4,25
23	R=p-NO ₂ ; R'=H	N-4-nitro-benzilidenanilina	1630	(340) 283	3,78 3,99
24	R=H; R'=p-NO ₃	N-benziliden-4'-nitroanilina	1640	(350) 230	4,18 4,01
25	R=H; R'=p-COCH ₃	N-benziliden-4'-acetilanilina	1630	(320) 273	3,81
26	R=H; R'=COPh	N-benziliden-4'-benzoilanilina	1640	265	4,40

(a) Os espectros IV foram tirados em pastilhas de KBr ou em filme.

(b) Estes valores foram obtidos utilizando como solvente MeOH

(c) Os valores entre parênteses denotam ombro ou inflexão.

metanol. Um estudo feito por Searlers e Clasen¹⁹⁷ mostrou que este composto, na presença de luz se dimeriza formando um derivado 1,2-diazetina. A dimerização é seguida de clivagem com formação do trans-azobenzeno e cis-4-4'-(dimetilamino)estilbeno. Os mecanismos deste processo ainda não foram investigados, mas postulou-se¹⁹⁷ uma cicloadição de uma molécula de 75 fotoquimicamente excitada a outra molécula de 75 no estado excitado ou fundamental do tipo cabeça-cabeça para dar 76 no estado excitado. Tal molécula pode se romper dando os produtos por um simples processo de redistribuição eletrônica:



R = fenil

R' = p-dimetilaminofenil

A figura 8 ilustra estas possíveis reações mostrando os gráficos obtidos em tempos diversos quando o composto é irradiado por luz ultra-violeta em meio metanólico.

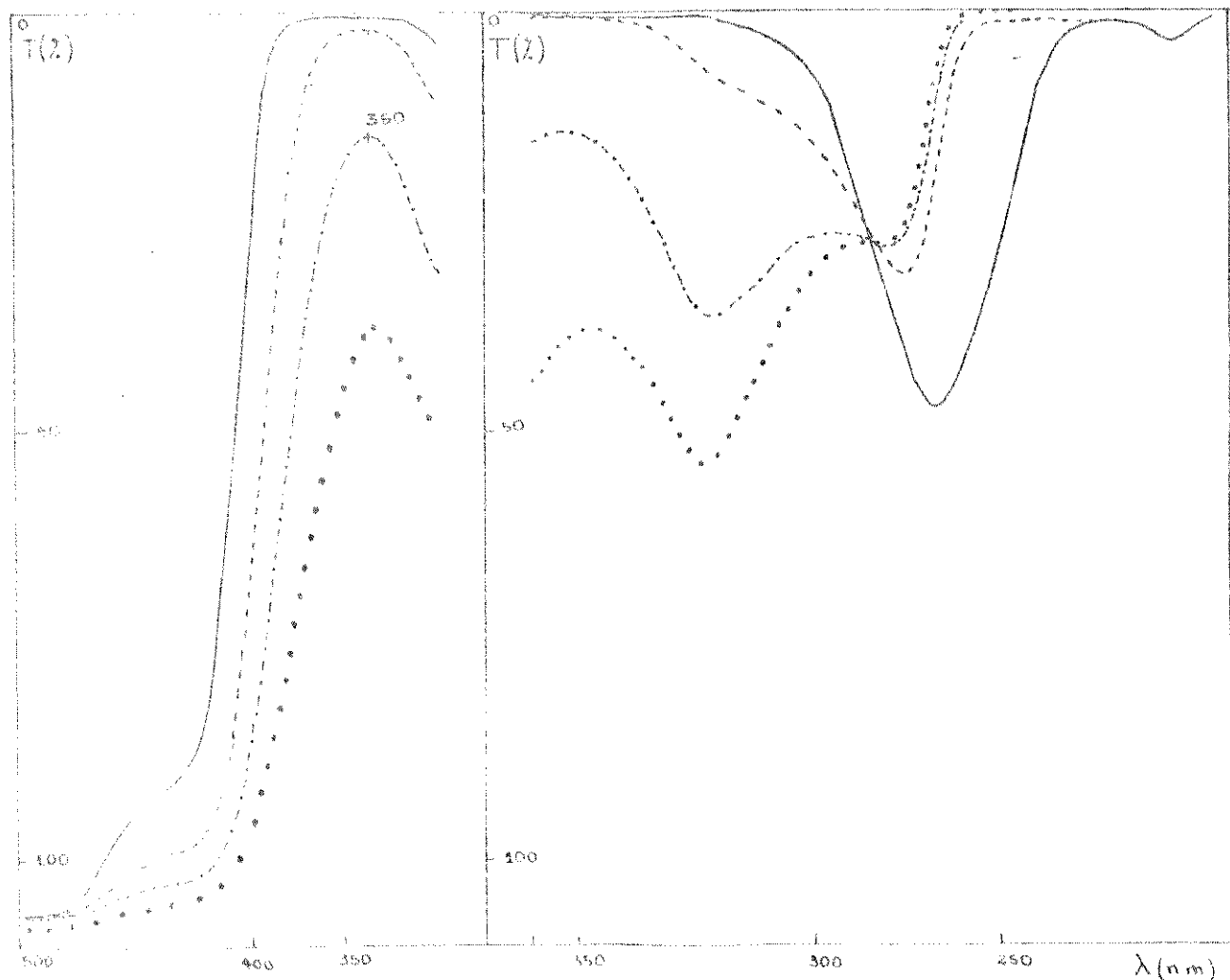
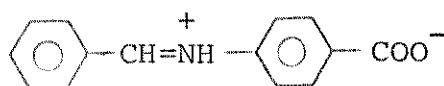


Figura 8 - Variação com o tempo do Espectro de Absorção na Região Visível Ultra-Violeta da N-4-dimetilaminobenzilidenanilina em MeOH; a) 0 hora (—); b) 1,5 hora (---); c) 3 horas (-.-.-) e d) 5,0 horas de irradiação (....).

As constantes de velocidade obtidas na reação da N-benziliden-4'-carboxianilina não foram reprodutíveis nas temperaturas estudadas (25,0; 20,0 e 15,0°C). Atribuímos esta não reprodutibilidade a pequenas variações na concentração do substrato, que usualmente ocorrem em experimentos. Estas pequenas variações implicam em variações na concentração de H^+ , já que as duas formas podem existir em equilíbrio*:

* Ainda há possibilidade de incluir a forma:



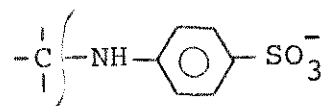


A importância de pequenas variações na concentração de H^+ nesta reação será discutida posteriormente.

Os valores de constante de velocidade obtidos à 25°C serão mostrados na página 245.

A N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio mostrou-se altamente reativa frente a semicarbazida. A reação foi estudada nas temperaturas de $25,0$; $20,0$ e $15,0^\circ\text{C}$. Em todas as temperaturas, a reação foi extremamente rápida para ser acompanhada pelas técnicas experimentais disponíveis.

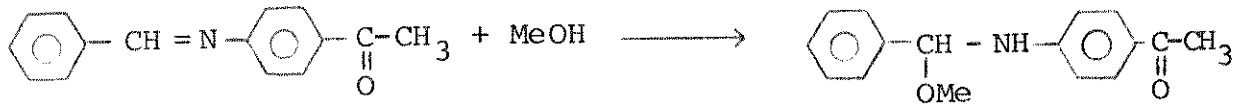
A reação deve ser facilitada por aceptores, mas não era esperado uma ativação desta magnitude. Possivelmente, está envolvido o pouco efeito do grupo $-\text{SO}_3^-$ sobre a basicidade do nitrogênio, facilitando a transferência do próton, embora a componente -E do efeito conjugativo seja efetiva na quebra da ligação



No caso da N-benziliden-4'-acetilanilina, verificou-se que este composto não é estável em solução de metanol. Esta instabilidade é evidenciada por mudanças no espectro ultra-violeta com o decorrer do tempo (figura 9).

Um estudo feito por Ogata e Kawasaki¹⁶⁴ mostrou que vários álcoois se adicionam à >C=N- de algumas Bases de Schiff e que esta reação é catalizada por base. No caso deste composto, embora o meio seja neutro, é possível que o MeOH se adicione a

$\text{C}=\text{N}-$ da imina, já que esta reação é facilitada pela presença do grupo acetil na parte anilínica da molécula:



Ainda é possível uma adição do grupo carbonila.

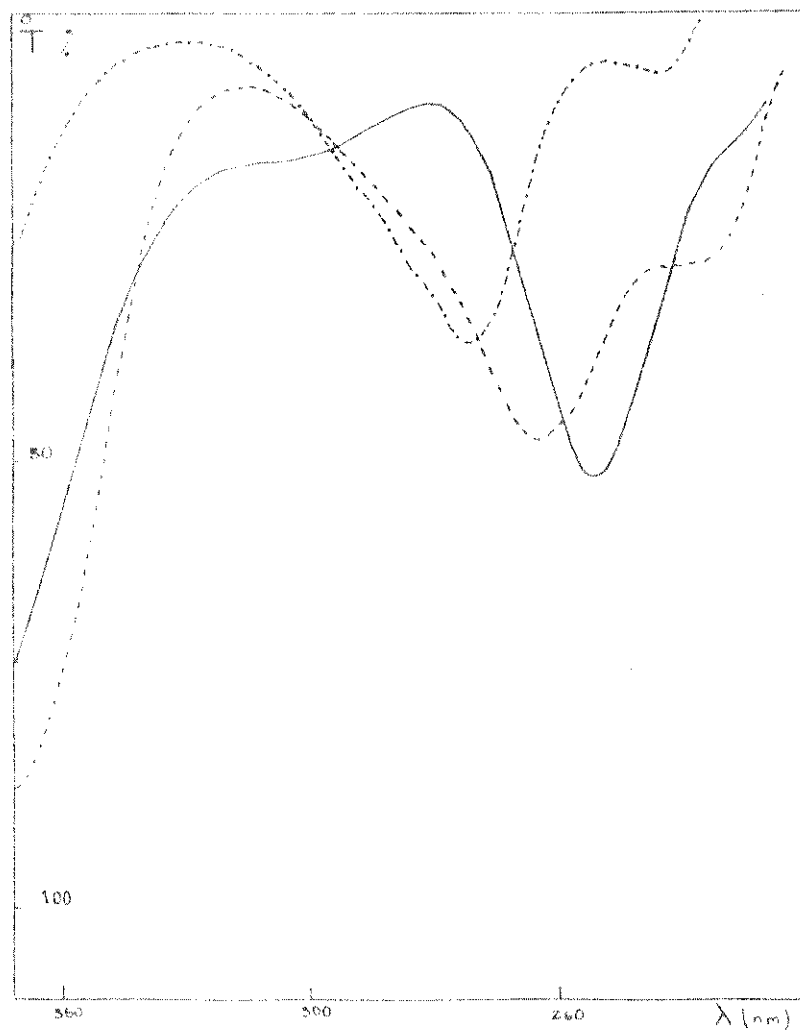


Figura 9 - Variação com o tempo de Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-acetilanilina em MeOH; a) solução recém-preparada (—); b) depois de 1 hora (----) e c) depois de 3 horas (-.-.-).

Em vista destes resultados, foi preparada a N-benziliden-4'-benzoilanilina onde espera-se maior estabilidade com relação a adição do solvente (no caso, MeOH). Neste caso, não foi possível estudar a cinética com a semicarbazida porque este substrato e um dos produtos da reação (benzaldeído semicarbazona) absorvem em regiões próximas no ultra-violeta, conforme mostrado na figura 10.

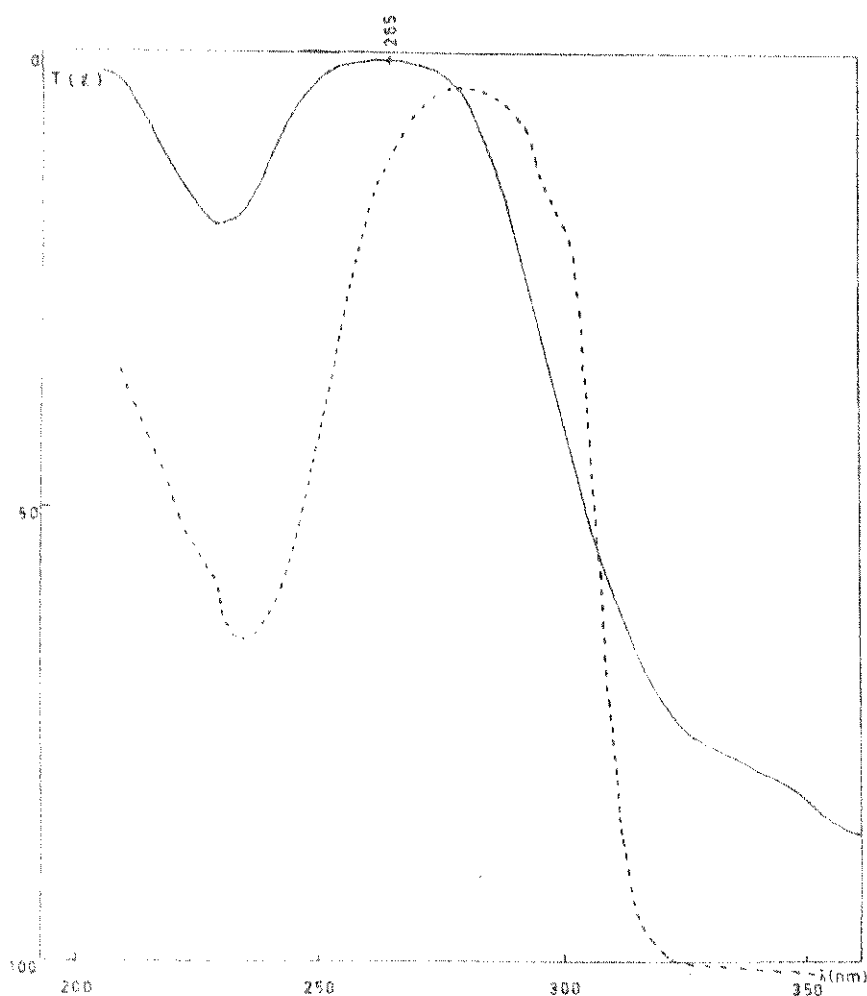


Figura 10 - Espectro de Absorção na Região Ultra-Violeta

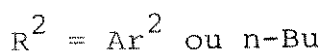
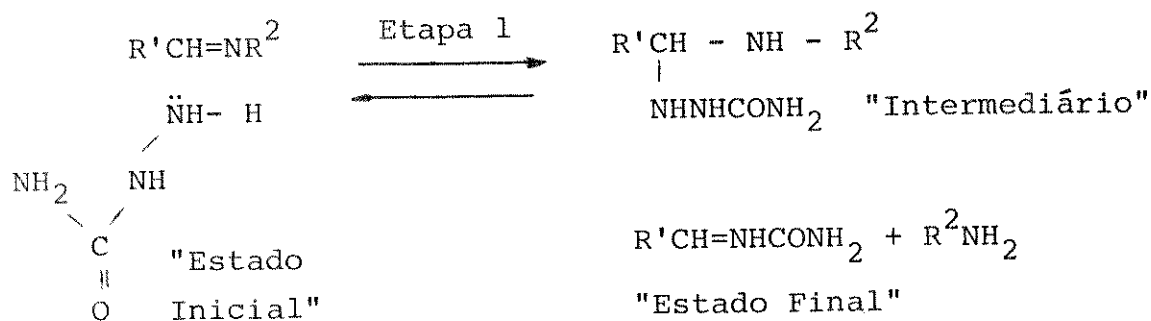
- a) N-benziliden-4'-benzoilanilina ($c=7,92 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (—);
 b) benzaldeído semicarbazona ($c=7,50 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (---) em MeOH.

IV.2 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES COM A SEMICARBAZIDA

IV.2.1 - Mecanismo Proposto e Reatividade das Bases de Schiff Aromáticas a pH=8,42

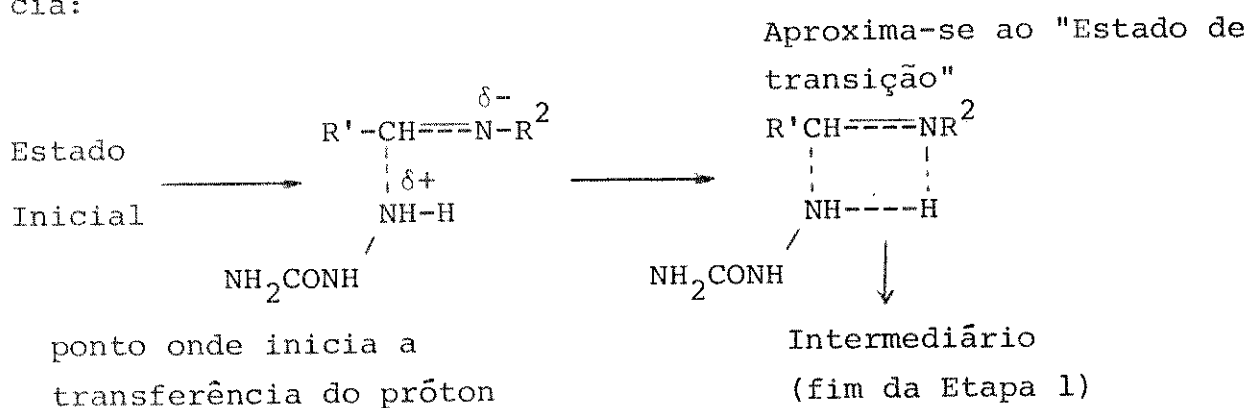
Os estudos cinéticos neste trabalho, concentram-se na reação da semicarbazida com Bases de Schiff, principalmente do tipo $\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$. É incluindo, também, um composto na forma de nitrona, um com grupo alquila (n-Bu) ligado ao nitrogênio imínico e dois deles na forma N-metilada (inclusive o derivado do composto padrão).

O mecanismo proposto para esta reação é o seguinte:

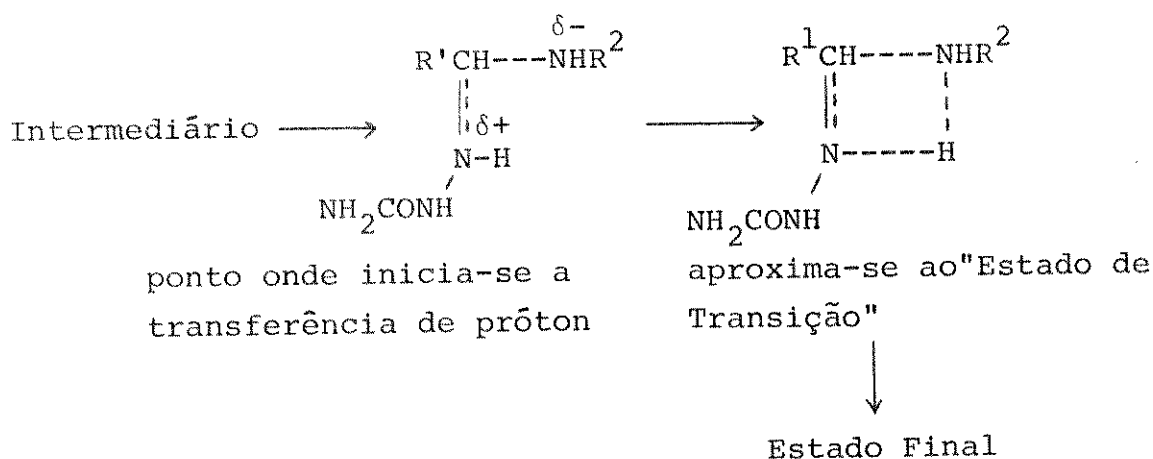


Com relação à etapa 1, apesar que está mostrada a transferência de próton do grupo amina nucleofílico numa única etapa consideramos que esta transferência é atrasada em relação à formação da ligação entre o nitrogênio da semicarbazida e o carbono da ligação C=N. Assim, tem que desenvolver uma certa carga positiva na função amina e negativa na imina antes de iniciar a transferência

cia:



Com relação à etapa 2, apesar que está mostrada a transferência do próton do grupo amina nucleofílico numa etapa só, consideramos que esta transferência é atrasada em relação à etapa de eliminação que leva à formação da $\text{C}=\text{N}$. Aliás tem que desenvolver uma certa carga positiva na unidade semicarbazida e negativa na função amina, antes de iniciar a transferência, conforme o esquema:



Baseando-se, principalmente, nas curvas que mostram um ponto isobéstico na região de 230-240 nm (página 93) chegou-se a conclusão que a etapa 2, uma etapa de eliminação a partir do intermediário, é a limitante de velocidade.

O caminho da reação, que visa uma etapa de adição nucleofílica seguida por uma etapa de eliminação, limitante de velocidade, deve envolver os seguintes fatores:

- a) a força eletrofílica do carbono da função >C=N- ,
- b) a habilidade de completar a transferência de um próton da unidade semicarbazida ao nitrogênio imídico da Base de Schiff (etapa 1),
- c) as habilidades doadoras relativas das unidades semicarbazida e da imina no aduto, intermediário da reação,
- d) as mobilidades relativas destas unidades como grupos abandonadores com os elétrons da ligação que se rompe, e
- e) a habilidade de completar a transferência de um próton do nitrogênio doador ao nitrogênio abandonador (etapa 2).

Acredita-se que com as Bases de Schiff em geral, a transferência de um próton será efetivamente completa e rápida e não limita a velocidade de reação. Ocorrem pela transferência do próton do centro ácido $\overset{\delta+}{\text{-NH}_2\text{-}}$ ou $\overset{\delta+}{\text{=NH-}}$ ao centro básico $\overset{\delta-}{\text{-N-}}$ ou $\overset{\delta-}{\text{-NH-}}$ ou diretamente, ou através do solvente. Contudo, a situação é menos clara com os sais quaternários e a nitrona.

Prevê-se que aceptores no anel anilínico facilitam e, doadores dificultam as duas etapas. Em contraste, prevê-se que aceptores e doadores no anel benzal facilitam uma das etapas e dificultam a outra.

Baseado nestes comentários espera-se maiores efeitos de substituintes no anel anilínico do que no benzal. Vale acrescentar que os efeitos no anel benzal podem mostrar uma discriminação entre efeitos mesoméricos (M) e eletroméricos (E) dos grupos que exercem efeitos conjugativos. Por ex., o grupo OMe no anel benzal deve dificultar a etapa 1, exercendo o efeito eletrônico -I+M , enquanto que facilita melhor a etapa 2, devendo exercer o efeito

eletrônico $-I+M+E$, que é maior.

Pode-se notar que é um grupo ativamente quando é substituinte na posição 4 do anel benzal. Quando é substituinte na posição-4' do anel anilínico espera-se que em geral seja ligeiramente desativante, sendo que exerce somente os efeitos eletrônicos $-I+M$.

O grupo acetoxi (AcO) na posição-4 do anel benzal é consideravelmente mais ativante do que o metoxi. Analisamos esta diferença da seguinte maneira:

i) em relação à etapa 1:

comparando AcO e MeO, o efeito $-I$ é maior e o efeito $+M$ menor no caso de AcO e consideramos que leva ao efeito total de aceptor, facilitando assim esta etapa.

ii) em relação à etapa 2:

comparando AcO e MeO, o efeito $-I$ é maior no caso de AcO. o efeito $+R$ é menor no caso de AcO, mas continua bastante efetiva a contribuição $+E$. Nesta etapa, o grupo AcO é menos ativante.

Combinando os efeitos nas duas etapas é bem coerente que o grupo AcO é mais ativante.

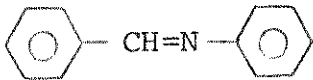
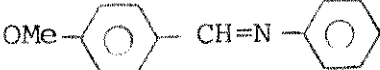
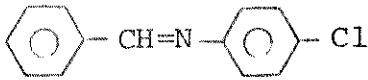
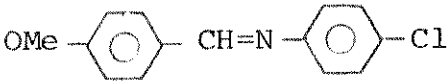
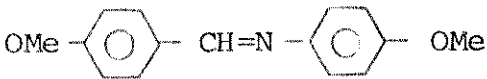
A diferença entre os grupos OMe e OH no anel benzal, que leva a reatividade do último quase ao nível do grupo AcO, pode originar numa contribuição de uma pequena proporção de fenolato (do aduto) que facilita a etapa 2.

Comparando os compostos 4-metoxi e 4,4'-bismetoxi verificamos menor reatividade do último, coerente com o efeito de um doador no anel anilínico sobre as duas etapas.

Convém dirigir a atenção proximamente ao composto N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina. Com um grupo aceptor no anel

anilínico, verificamos que de acordo com o provisto, que este composto é mais reativo que o composto 4-metoxi. Outrossim, é mais reativo do que o composto N-benziliden-4'-cloroanilina. O nível de reatividade sugere a existência de um ligeiro efeito sinérgico (Tabela 73).

Tabela 73

Composto	K_1 a $25^\circ\text{C}(\text{s}^{-1})$
	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	$3,28 \cdot 10^{-3}$
	$2,06 \cdot 10^{-3}$
	$1,48 \cdot 10^{-2}$
	$4,29 \cdot 10^{-4}$

Convém comentar neste ponto sobre os compostos 4'-hidroxi e 4'-metoxi. Em contraste com os compostos previamente discutidos a velocidade de reação do primeiro não aumenta com o aumento da temperatura e, a do segundo aumenta muito pouco com a temperatura; sendo que a 25°C o composto 4'-hidroxi é o mais reativo. Isto pode ser atribuído ao fato do hidroxi possuir efeito -I maior e efeito +M menor do que o metoxi.

Comparando com o composto padrão, verificamos que acima de 25°C o composto 4'-metoxi mostra efeito desativante e acima de 32°C o composto 4'-hidroxi também mostra efeito desativante.

Fica a necessidade de discutir as relações de temperatura-velocidade anormais destes dois compostos. Estes fatos poderão estar relacionados com a hipótese que os equilíbrios das duas etapas mudam em sentidos contrários na etapa 1 e etapa 2, sendo que estas mudanças são iguais no composto 4'-hidroxi e quase iguais no composto 4'-OMe.

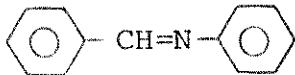
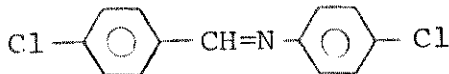
Tal hipótese sugere que os efeitos -I e +M estão perto de serem contrabalanceados nestes compostos, lembrando que o efeito -I ativa e o +M desativa.

Achamos que os efeitos +M são anormalmente baixos porque no mesmo anel (anilínico) tem outro doador que é ainda mais potente. Na Base de Schiff é o grupo =N- e no intermediário -NH-.

No anel benzal o 4-cloro quase não tem efeito sobre a velocidade da reação. A ligeira ativação encontrada é coerente com os componentes -I+M do efeito eletrônico, normalmente atribuídas ao cloro. Este pequeno efeito é, também, encontrado com o composto 4,4'-dicloro, o qual é um pouco mais ativado.

Verifica-se que com o composto 4-cloro-4'-metoxi há uma desativação pelo metoxi, correspondente à encontrada com composto 4,4'-bis-metoxi (Tabela 74).

Tabela 74

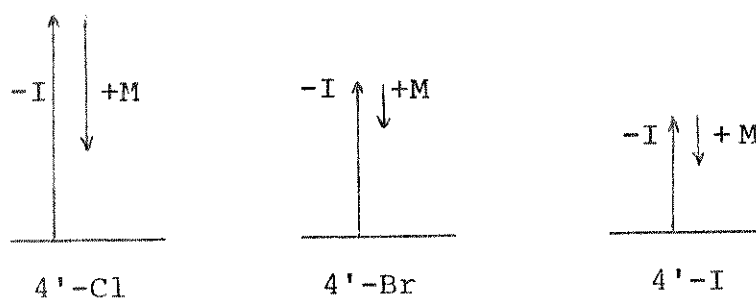
Composto	k_1 a 25°C (s ⁻¹)
	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	$1,23 \cdot 10^{-3}$
	$1,61 \cdot 10^{-3}$
	$3,83 \cdot 10^{-4}$

Os três compostos 4'-cloro, 4'-bromo e 4'-iodo são ativantes com relação ao composto padrão, ainda mostrando que o efeiito -I supera o fraco efeito +M.

As razões,

Padrão	4'-Cl	4'-Br	4'-I
1,00	1,84	5,43	4,07

com o 4'-Br mais reativo não mereceu comentários especiais visto que tratam de efeitos quase em compensação. Segue um diagrama representando possíveis níveis relativos destes efeitos:



Dirigindo atenção ao grupo metila, notamos que no anel benzal há um ligeiro efeito ativante, coerente com o maior efeito sobre a decomposição do aduto em comparação com a adição da semicarbazida.

O composto 4'-metila é outro com pequeno aumento de velocidade de reação com aumento de temperatura. Acima de 30°C o grupo 4'-metila mostra efeito desativante quando comparado com o composto padrão.

Em princípio pensa-se novamente de mudanças contrárias mas não igualadas nos equilíbrios das etapas 1 e 2. Presumimos que está envolvido de alguma maneira o fato de que na Base de Schiff

o grupo 4'-metila está ligado a um anel com um aceptor, $\text{>C}=\ddot{\text{N}}$. Tanto na Base de Schiff como no intermediário o grupo 4'-metila está ligado com um forte doador ($=\ddot{\text{N}}-$ e $-\ddot{\text{N}}\text{H}-$), sendo que o último é maior. Vale acrescentar que o efeito do grupo metila alcança a posição através do sistema- π .

O grupo metoxycarbonila no anel anilínico com efeito aceptor deve ser ativante, como encontrado. Vale mencionar que fizemos, também, um estudo cinético com o grupo 4'-CO₂H. Apesar de verificar que é um grupo ativante não conseguimos reprodutibilidade no valor das constantes de velocidade, assim não apresentamos tais resultados em tabelas.

Os valores de constantes de velocidade obtidas a 25°C foram:

$$2,39 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$1,86 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Em relação a outros estudos, sintetizamos duas Bases de Schiff contendo dois grupos num só anel, a saber 4-cloro-3-nitro e 4'-cloro-3'-nitro. O último tem o substituintes no anel anilínico, onde aceptores devem levar a ativação. De acordo, verificamos que os grupos são bastante ativantes.

Com estes substituintes no anel benzal espera-se um conflito, devido aos aceptores facilitarem a etapa 1 e dificultarem a etapa 2. Isto é de fato verificado, mas em parte obscurecido porque este composto é um outro onde não há mudanças de velocidade com aumento de temperatura, implicando mudanças contrárias nos equilíbrios das etapas 1 e 2, com mudanças de temperaturas.

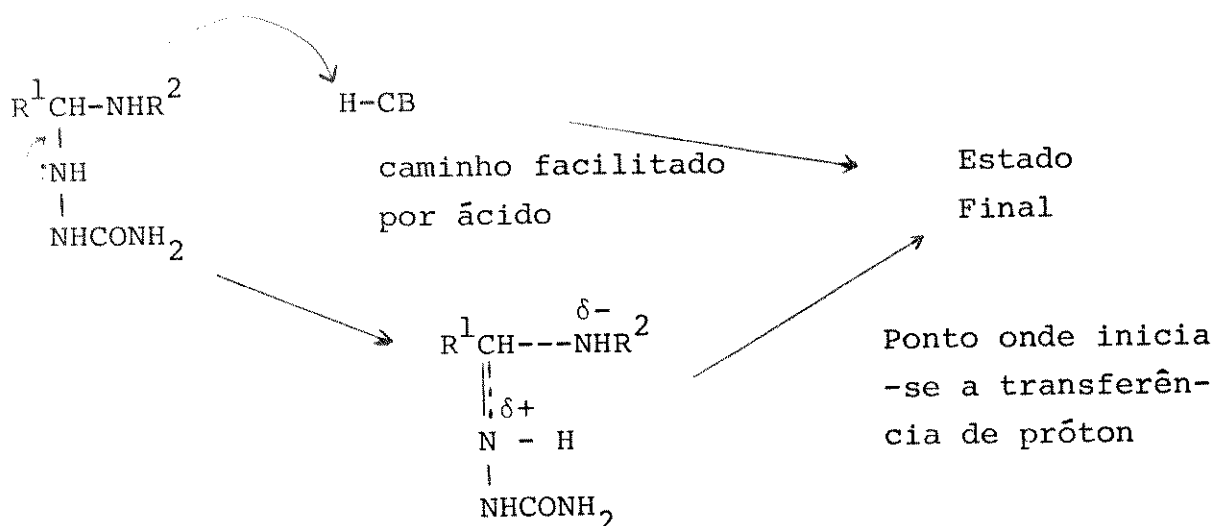
Há igualdade de velocidade com o composto padrão a 28,5°C dentro da faixa de temperatura de nossas experiências, considerando o valor para a constante de velocidade como sendo $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, que é o valor médio. Em relação às mudanças contrárias nos equilí-

brios das etapas 1 e 2 com mudança de temperatura, achamos razoável sugerir que o equilíbrio da etapa 1, muda na direção dos reagentes (estado inicial) com aumento de temperatura apesar que o equilíbrio da etapa 2 muda na direção dos produtos (estado final) com aumento de temperatura.

IV.2.2 - Reação da N-benzilidenanilina em Outros Valores de pH

Como colocado numa secção anterior (página 97-101) a reação da N-benzilidenanilina com a semicarbazida estudada entre pH 7,50-9,00 também leva a formação da semicarbazona; sendo que a constante de velocidade aumenta com o aumento de acidez. Estes fatos apoiam o mecanismo sugerido visto que propomos que a etapa limitante de velocidade é a decomposição do intermediário, e que a eliminação da unidade >CH-NHPh deve ser facilitada por catálise ácida.

Convém esquematizar a catálise ácida da seguinte maneira:



Assim, verifica-se que abaixo de pH=7,50 a catálise ácida atinge um nível efetivo tal que não permite a medida das cons-

tantes de velocidades nas condições experimentais já utilizadas.

IV.2.3 - Reatividade da N-benziliden-n-butilamina; N- α -difenilnitrona; N-metil-N-benziliden-n-butilamônio-p-toluenosulfonato e N-metil-N-benzilidenanilínio p-toluenosulfonato a pH=8,42.

Com a Base de Schiff contendo a função $-\text{CH}=\text{Nn-Bu}$ no lugar de $-\text{CH}=\text{NPh}$, podemos fazer algumas previsões sobre as mudanças de comportamento esperadas.

Primeiramente, comparando a função $-\text{CH}=\text{N-n-Bu}$ com $-\text{CH}=\text{NPh}$ podemos afirmar que o nitrogênio da primeira adquire menos facilmente os elétrons da dupla $\text{C}=\text{N-}$ na formação do intermediário (etapa 1).

Em segundo lugar, a função $-\text{NH-n-Bu}$ deve ter menor habilidade do que a função $-\text{NHPh}$ em aceitar os elétrons de sua ligação σ ao carbono que quebra na etapa de eliminação (etapa 2). Outrossim, $-\text{NH-n-Bu}$ é melhor doador que $-\text{NHPh}$, sendo mais comparável com $-\text{NHNHCONH}_2$.

Portanto, a reação na direção invertida torna-se competitiva e, verificamos somente 20% de conversão à semicarbazona. Ainda, a reação foi mais lenta que a das outras Bases de Schiff.

Pensamos em reagir a n-butilamina com o benzaldeído semicarbazona, mas não houve reação nestas condições (temperatura: 120°C durante 8 horas). Parece que a reação é dificultada em dois aspectos. Primeiramente, é provável que o nitrogênio da $\text{C}=\text{N-}$ da função $-\text{CH}=\text{NNHCONH}_2$ não aceita facilmente os elétrons da ligação π que precisam ser localizados nele. Isto pode ser chamado um "efeito- α inverso" e corresponde à repulsão entre os elétrons não com-

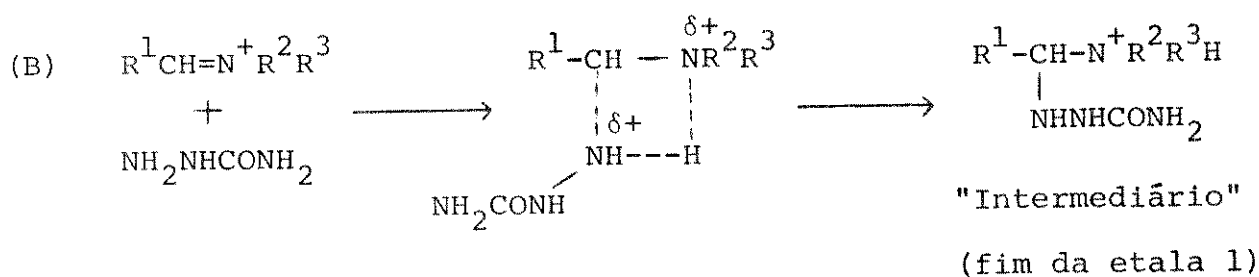
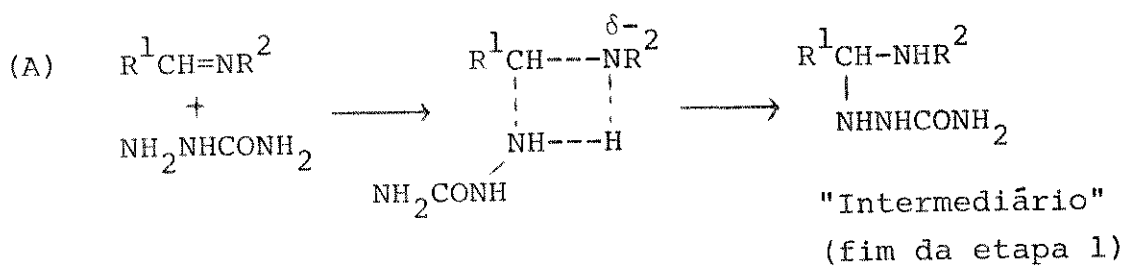
partilhados nos nitrogênios vizinhos: $\delta^- \text{--} \text{CH--N}^{\delta-} \text{--NHCONH}_2$.

Um efeito- α inverso foi sugerido por Freire e Miller¹⁹⁸ em relação à ativação das reações S_NAr . Secundariamente seria envolvido a transferência do próton da função ---NH_2 -n-Bu em desenvolvimento, e tal função não tem tal acidez.

Dirigindo atenção proximamente aos dois compostos quaternizados (sais) achamos que as diferenças chaves entre eles e as Bases de Schiff são que:

- i) o carbono da ligação $\text{>C=N}^{\delta+}$ é mais eletrofílico do que o da ligação $\text{>C=N}^{\delta-}$, mas que
- ii) a efetivação da primeira etapa pela transferência do próton da metade semicarbazida à metade imínica é bem mais difícil.

Compare a representação da etapa 1 com a Base de Schiff (A), com a representação análoga do sal (B) a seguir:



Achamos que o equilíbrio é desfavorável para a transferência do próton com o sal $\text{PhCH=N}^+\text{PhMe Tos}^-$, e pouco favorável com

o sal $\text{PhCH}=\text{N}^+ \text{n-Bu Me Tos}^-$.

É coerente com esta avaliação que:

(a) o sal $\text{PhCH}=\text{N}^+ \text{PhMe Tos}^-$ não reage com a semicarbazida até 18 horas a 100°C .

(b) há 30% de reação com o sal $\text{PhCH}=\text{N}^+ \text{n-Bu Me Tos}^-$, mas numa reação bem lenta, mesmo até 117°C .

Com a nitrona, é discutível até que ponto a localização de elétrons sobre o nitrogênio da nitrona é mais ou menos fácil do que na Base de Schiff, e se o carbono da função $\text{C}=\text{N}^+ \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$ é mais ou menos eletrofílico do que na Base de Schiff correspondente. Nota-se primeiramente, a probabilidade de um efeito- α inverso análogo ao já mencionado acima. Ainda, deve-se considerar que a conjugação interna causa desativação por colocar uma fração de carga negativa sobre o carbono da dupla como mostram as formas canônicas: $-\text{CH}=\text{N}^+ \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{Ph} \end{smallmatrix} \longleftrightarrow -\bar{\text{C}}\text{H}-\text{N}^+ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$.

O fato de que a reação é mais lenta (0,22 vezes a 25°C) que a da Base de Schiff correspondente ($\text{PhCH}=\text{NPh}$) apoia estes comentários. Contudo, não podemos discriminar a importância relativa dos dois pontos mencionados.

IV.2.4 - Comentários sobre a Possível Aplicação da Equação de Hammett

A equação¹⁹⁹ de Hammett (equação 12) expressa uma relação linear com a energia livre, também conhecida como a relação σ - ρ de Hammett. Ela pode ser aplicada às constantes de velocidade de reações de compostos aromáticos substituídos, e é útil para se obter informações sobre o mecanismo da reação.

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad (12)$$

Aplicando esta equação para as constantes de velocidade da reação de Bases de Schiff com a semicarbazida, verificamos que ela não é obedecida. Fazendo-se um gráfico (gráfico 44) de $\log K/K_0$ vs σ (no caso σ_p) com os dados da Tabela 75, página 238*; podemos notar que os pontos não fornecem uma relação linear.

Atribuímos este resultado a uma série de fatores que influenciam no mecanismo desta reação. Os principais fatores são:

- 1- reação com duas etapas com caráter diferentes.
- 2- efeitos de substituintes contrários no anel benzal nas duas etapas.
- 3- diferentes níveis de efeitos de substituintes no anel anilínico nas duas etapas.
- 4- diferenças nos efeitos sobre a adição - eliminação e transferências protônicas, e
- 5- não planaridade da molécula, que reduz a transmissão dos efeitos de substituintes.

* Não foram colocados na Tabela 75 os compostos com dois substituintes diferentes nos dois anéis, porque não há uma maneira conveniente de representar σ com um único valor.

Tabela 75

Substituinte (a)	H	4'-CO ₂ Me	4'-OCH ₃	4'-Br	4'-Cl	4'-I	4'-CH ₃	4'-Cl; 3'-NO ₂	4'-OH	4'-OCH ₃	4'-Cl	4'-CH ₃	4'-OH	4'-OAc	4'-Cl, 3'-NO ₂	4',4'- OMe	4',4'- Cl
(b)																	
logK/K _O à 25°C	0,00	0,79	0,02	0,74	0,26	0,61	0,22	0,67	0,35	0,47	0,04	0,34	1,11	1,16	0,13	-0,42	0,16
σ _p (c)	0	0,45	-0,27	0,23	0,23	0,18	-0,17	^(d) 1,01	-3,37	-0,27	0,23	-0,17	-0,37	0,31	^(d) 1,01	-0,27	0,23

(a) Os números 4' e 3' indicam substituintes na parte anilínica, e os números 4 e 3 indicam substituintes na parte benzal da molécula.

(b) Os valores das constantes de velocidades usados para determinar a relação logK/K_O estão mostrados na Tabela 76 , página 245.

(c) Os valores de σ_p são da referência 199

(d) O valor de 1,01 apresentado é a soma do σ_p do grupo Cl, e σ_m do grupo NO₂.

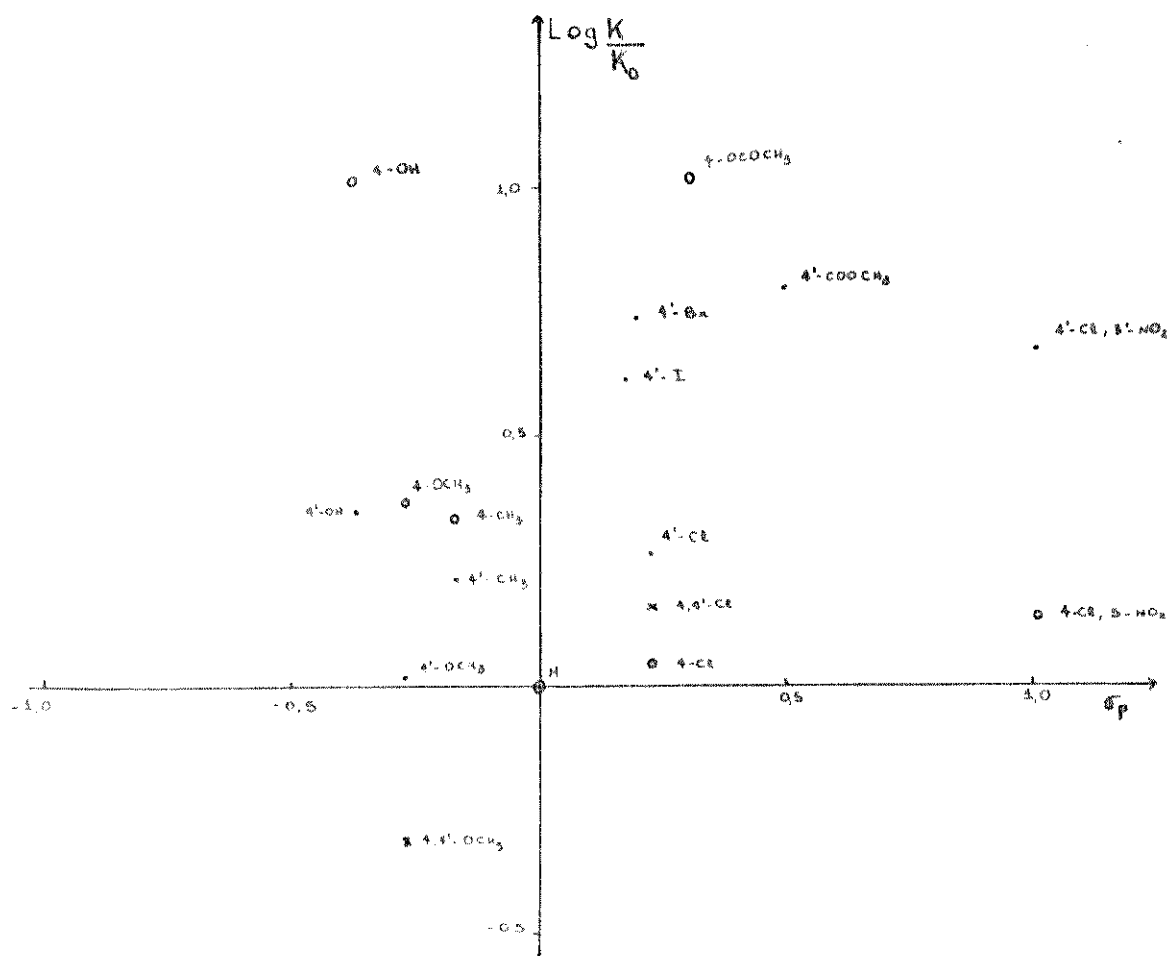


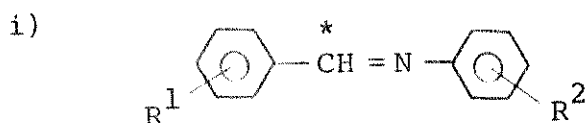
Gráfico 44 - Gráfico de $\log K/K_0$ vs σ_p para a Reação de Bases de Schiff Aromáticos com a Semicarbazida em tampão HOAc/AcO⁻ (pH=8,42).

IV.2.5 - Comentários sobre os Valores dos Parâmetros de Arrhenius

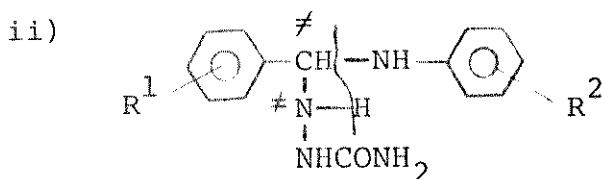
Antes de dirigir atenção aos parâmetros de Arrhenius vale salientar novamente que a reação total da semicarbazida com uma Base de Schiff é composta de duas reações consecutivas de caráter bem diferentes, a saber, adição nucleofílica e eliminação- β .

Porém, é bastante difícil discriminar as origens das diferenças em velocidade, como já foi indicada. É ainda mais difícil discriminar as possíveis origens das diferenças em energia de ativação (E_a), o fator de frequência (B); e os termos derivados deles.

As discussões das velocidades da reação total se encontram nas páginas 225-233 . Vale lembrar que a faixa de velocidades encontradas é pequena (cerca de 15:1). Isto deve-se primeiramente ao fato que os centros das reações não estão nos anéis onde se encontram os substituintes, mas sim nas cadeias laterais entre os dois anéis:



* centro de reação da adição nucleofílica no substrato.



centros de eliminação- β no intermediário.

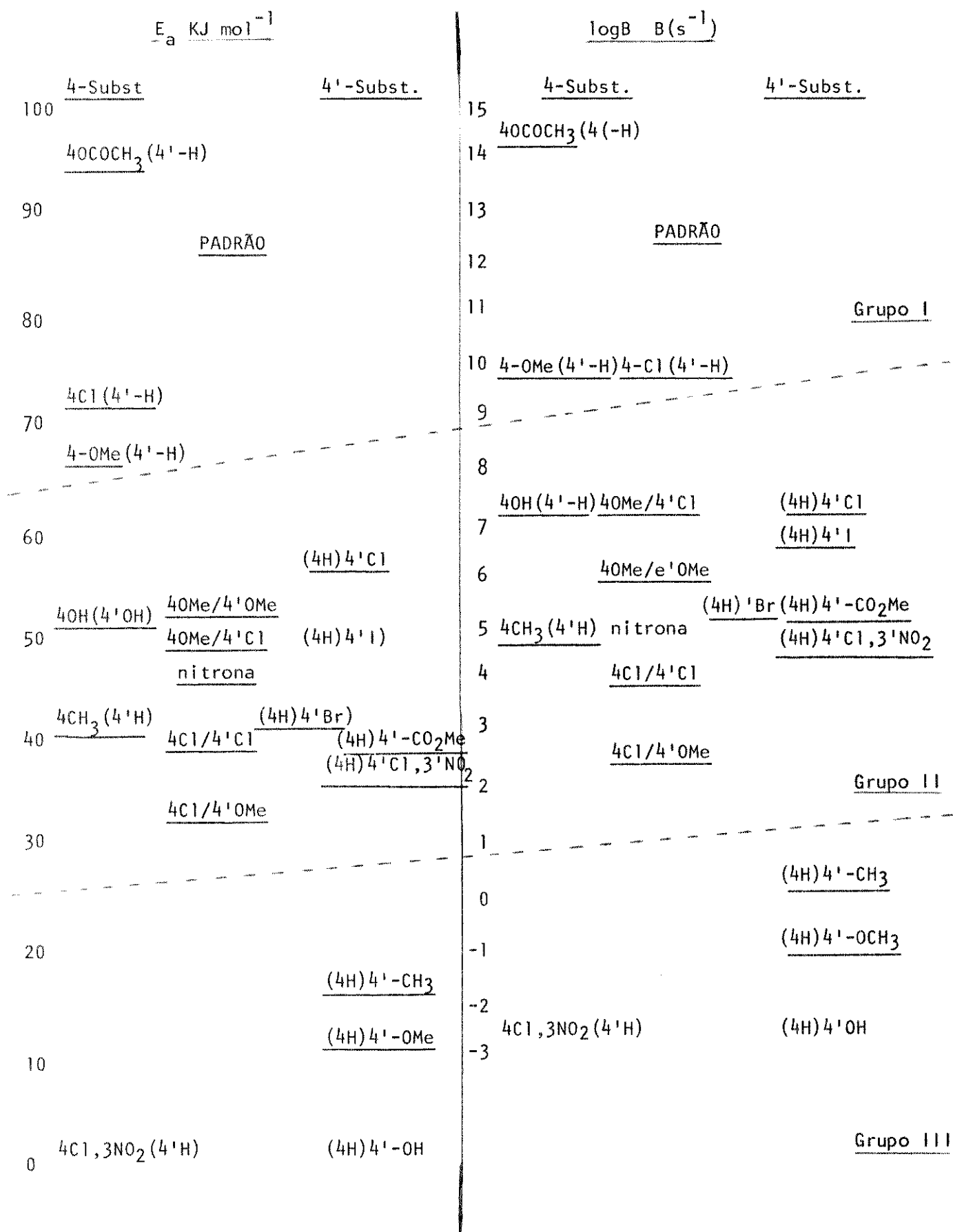
Em segundo lugar deve-se considerar que os efeitos de substituintes no anel benzal agem contrariamente em relação à adição nucleofílica e eliminação β . Em terceiro lugar deve-se ao fato de que por razões práticas, mencionadas nas páginas 218-224, não foi possível fazer medidas com compostos contendo no anel anilínico aceptores mais fortes que 4'-CO₂CH₃ e 4'-Cl, 3'-NO₂ (por exemplo: 4'-NO₂; 4'-COCH₃ e 4'-COPh). Como já citado, neste anel os efeitos de substituintes são bem mais definidos.

Numa tentativa de analisar os parâmetros de Arrhenius achamos conveniente mostrar estes valores em forma de diagrama, a seguir, que inclui também a nitrona estudada (página 242).

Observa-se que as Bases de Schiff podem ser separadas em três grupos.

O primeiro grupo é caracterizado por valores de E_a e $\log B$ relativamente altos: $E_a=69,6$ a $94,0$ KJ mol⁻¹, e $\log B=9,7$ a $14,7$ B(s⁻¹). As velocidades correspondentes abrangem a razão relativa ao composto padrão de 1:14,5. Este grupo contém o composto padrão (N-benzilidenanilina), e três Bases de Schiff com substituintes somente no anel benzal: 4-OCOCH₃; 4-Cl e 4-OCH₃. Lembrando que tanto 4-OCOCH₃ e 4-OCH₃ (doadores) são ativantes e 4-Cl quase sem efeito, especula-se que tratamos de estados de transição onde a quebra da ligação $\text{C} \begin{smallmatrix} | \\ \text{NHAr} \end{smallmatrix}$ é relativamente avançada. Contudo, a etapa de adição nucleofílica e a mudança de seu equilíbrio com a temperatura não pode ser desprezada. A posição de destaque do composto 4-OCOCH₃ possivelmente relaciona-se a possibilidade deste grupo ter caráter acceptor para a adição e doador (incluindo o efeito +E) na etapa de eliminação.

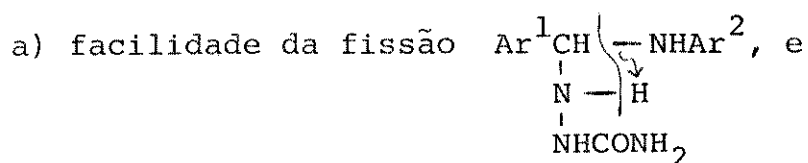
O segundo grupo incorpora a maioria das Bases de Schiff. Caracteriza-se por valores mais moderados de E_a e $\log B$; $E_a=36,0$ a $58,1$ KJ mol⁻¹, e $\log B=2,89$ a $7,54$ B(s⁻¹), e abrangem a faixa to-



tal de velocidades, a saber, 13,2 (o mais reativo) a 0,342 (o menos reativo) em relação ao composto padrão.

As dificuldades de interpretação são evidenciadas se consideramos, por exemplo, os compostos mais e menos reativos: $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{Cl-p'}$ e $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{OMe-p'}$ respectivamente. A razão de velocidade, que é 38,6 não está coerente com mudanças nos valores de E_a . Estes diferem por 16,7 KJ mol⁻¹, sendo que o composto menos reativo tem o valor menor. Assim, a reatividade deve-se a diferença em $\log B=4,52$, que suprime a diferença em E_a .

Podemos sugerir que efeitos contrários efetivamente desacoplam a relação da velocidade da reação total com E_a . Estes efeitos são:



b) facilidade da transferência do próton da metade semi carbazídica ao nitrogênio anilínico, além do pré-equilíbrio (etapa 1).

A maior velocidade encontrada com o composto $p\text{-OMe C}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{Cl-p'}$ está relacionada ao efeito entrópico onde é dado maior destaque à quebra $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array} \text{NHAr}$.

Nos demais casos também citamos estas diversas contribuições, com poucas possibilidades de uma discriminação adequada. Podemos notar que os maiores valores de E_a e $\log B$ dentro deste grupo se encontram com os compostos contendo 4'-Hal(Cl, Br e I), e em alguns casos 4-OH ou 4-OMe.

Os valores mais baixos encontram-se com os compostos contendo 4-Cl e 4-CH₃; sem ou com 4'-substituintes. Parece razoável salientar novamente o efeito entrópico relacionado à quebra

$\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{-NHAr}$ nestes casos.

Os valores das Bases de Schiff com 4'-CO₂CH₃ e 4'-Cl, 3'-NO₂ são pouco anômalos, provavelmente devido ao caráter da relação entre basicidade do nitrogênio anilínico e a habilidade de estabilizar os elétrons da ligação $\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{-NHAr}$.

Deve-se salientar que os aceptores que facilitam a quebra, ao mesmo tempo reduzem a basicidade do nitrogênio anilínico, dificultando a transferência protônica.

O terceiro grupo é caracterizado por valores de E_a e logB baixos, até E_a ≈ 0 e logB negativo. Constam no grupo quatro Bases de Schiff, sendo três delas somente com 4'-substituintes, formalmente doadores.

Vale salientar que os efeitos sobre velocidade tem origens duvidosos porque a certas temperaturas são desativadas e a outras temperaturas ativadas, quando comparado com o composto padrão. Na faixa de temperatura experimental pode-se notar que são ligeiramente ativadas.

O quarto composto contém os substituintes 4Cl, 3-NO₂.

Achamos necessário atribuir a este grupo efeitos contra balanceados (completamente ou quase completamente) de mudanças do equilíbrio na etapa 1 desfavoravelmente com o aumento da tempe ratura, e o aumento de velocidade com a temperatura na etapa 2.

São realmente obscuras as razões para tal comportamento. Está implícito que as reações K₋₁ (volta aos reagentes) tem valores de E_a próprios mais altos que os de K₁^{*}.

A nitrona reage mais lentamente que as Bases de Schiff

* Nota-se que esta anormalidade não é observada quando há substi tuintes nos dois anéis.

apesar de ser mais reativa que os dois sais estudados. A discussão desta diferença consta nas páginas 234-236.

Os parâmetros de Arrhenius estão dentro da faixa da maioria das Bases de Schiff mas são bem menores do que o composto padrão do qual ela é derivada. Podemos sugerir que a etapa de adição é mais fácil, mas a quebra $C-N(O^-)Ar$ é mais difícil do que no composto padrão.

IV.2.6 - Resumo dos Resultados Obtidos

Os valores dos parâmetros de Arrhenius (E_a e $\log B$) bem como os termos derivados deles ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$), e os valores das constantes de velocidade à 25°C para a reação de Bases de Schiff com a semicarbazida estão mostrados na Tabela 76, página 246. Nesta tabela é mostrado, também, os resultados obtidos para os dois sais e a N-benziliden-n-butilamina.

Os valores de $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ não foram discutidos separadamente na secção anterior porque:

- i) $\Delta G^\ddagger$ se relaciona diretamente com a constante de velocidade.
- ii) $\Delta H^\ddagger$ é quase igual a E_a , e
- iii) $\Delta S^\ddagger$ também se relaciona diretamente com $\log B$.

Tabela 76

SUBSTRATO	k_1 à 25°C s ⁻¹	E_a KJ mol ⁻¹	logB B(s ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta G^\ddagger$ KJ mol ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ KJ mol ⁻¹	(a) λ (nm)
	$1,12 \cdot 10^{-3}$	89,5	12,7	-9,45	89,9	87,1	320
CH ₃ O	$3,28 \cdot 10^{-3}$	69,6	9,71	-67,2	87,2	67,2	320
	$1,17 \cdot 10^{-3}$	12,0	-0,830	-269	89,8	9,54	320
	$6,94 \cdot 10^{-3}$	41,8	5,17	-154	85,4	39,3	330
	$6,08 \cdot 10^{-3}$	43,5	5,40	-150	85,7	41,0	320
	$2,06 \cdot 10^{-3}$	58,1	7,54	-109	88,1	55,6	320
	$5,61 \cdot 10^{-3}$	40,7	4,88	-160	38,2	85,9	320
AcO	$1,63 \cdot 10^{-2}$	94,0	14,7	27,9	83,2	91,5	330
Cl-	$1,23 \cdot 10^{-3}$	72,8	9,86	-64,5	89,6	70,4	320
CH ₃ -	$2,42 \cdot 10^{-3}$	43,8	5,05	-156	88,0	41,3	320
	$1,84 \cdot 10^{-3}$	18,2	0,445	-245	88,6	15,7	320
	$4,56 \cdot 10^{-3}$	52,0	6,77	-124	86,4	49,5	320
MeO-	$1,48 \cdot 10^{-2}$	52,7	7,41	-111	83,5	50,3	320
Cl-	$3,83 \cdot 10^{-4}$	36,0	2,89	-198	92,5	33,5	330
HO-	$1,43 \cdot 10^{-2}$	53,6	7,54	-109	83,5	51,1	330
Cl-	$1,61 \cdot 10^{-3}$	40,5	4,30	-171	88,9	38,0	330
MeO-	$4,29 \cdot 10^{-4}$	54,0	6,09	-136	92,2	51,5	330
NO ₂ -	$1,52 \cdot 10^{-3}$	0	-2,82	-	89,1	-	330
	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0	-2,60	-	87,8	-	330
	$2,47 \cdot 10^{-4}$	49,2	5,01	-157	93,6	46,7	320
	não reage até 100°C por dezoito horas						286
	reage até aproximadamente 20%						300
	reage até aproximadamente 30%						280

(a) comprimento de onda utilizado para acompanhar cineticamente a reação.

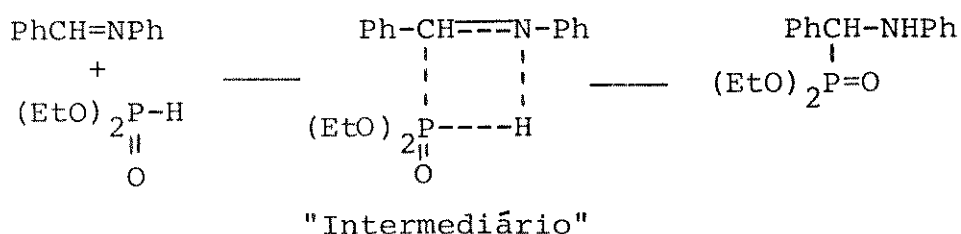
IV.3 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES DO DIETILFOSFITO* E DIETILMALONATO COM N-BENZILIDENANILINA

Com o dietilfosfito existe um estudo cinético na literatura¹⁶⁷ sobre a sua adição catalisada por base a três Bases de Schiff aromáticas (composto padrão e os substituintes 4-NMe₂ e 4-Cl).

Os autores mencionam algumas dificuldades que levaram a resultados aleatórios. Inicialmente o problema era de impurezas nos reagentes, e reportaram, também, que a reação sem catálise básica (NaOEt/EtOH) era muito lenta e não reproduzível.

Em nosso estudo, utilizamos o dietilfosfito de grau p.a. e a N-benzilidenanilina cuidadosamente purificada. Com 20 vezes excesso de dietilfosfito, em contraste com os resultados de Shelver e col.¹⁶⁷ obtivemos resultados reproduzíveis dentro da faixa de temperatura estudada.

A reação é de adição simples,



e foi seguida pela diminuição da absorbância da Base de Schiff na região de 320 nm (veja página 10).

* O nome dietilfosfito relaciona-se a forma da esquerda no equilíbrio:



Um nome apropriado para a forma da direita é dietilfosfonato.

Notando que a ligação N-H formada é bem mais forte que a ligação P-H quebrada, podemos afirmar com certa probabilidade que a formação da ligação N-H é relativamente avançada correspondendo a catálise básica pela própria Base de Schiff.

Na faixa de temperatura utilizada (19,6 a 41,4) obtivemos valores de ψK_1 (e K_2) de boa reprodutibilidade. Utilizando K_2 obtivemos um bom gráfico de Arrhenius, dando os valores de $E_a=28,7$ KJ mol⁻¹ e $\log B=5,8$ B(1.mol⁻¹.s⁻¹). A constante de velocidade a 25°C é igual a 5,68 l.mol⁻¹.s⁻¹.

O valor de E_a é baixo, correspondendo ao esperado com reagentes reativos. O valor de $\log B$ parece razoável para uma reação de adição simples. Os nossos valores são bastante diferentes dos obtidos por Shelver e col.. Contudo as reações não são as mesmas, e no trabalho de Shelver e col.¹⁶⁷ não é claro a quantidade de NaOEt/EtOH utilizada.

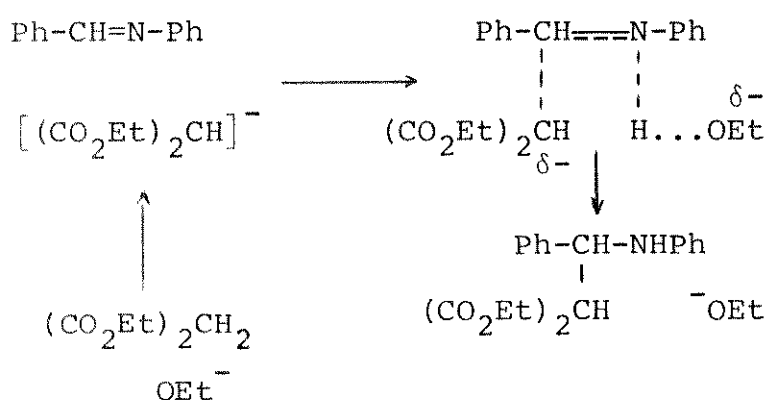
Visto que a etapa limitante da reação com a semicarbazida é a decomposição do intermediário, não convém comparar esses resultados com os de dietilfosfito.

Apesar da reação ser conduzida na ausência de catálise básica, notamos a alta reatividade do dietilfosfito ao carbono da função $>C=N-$. O nucleófilo que contém o P(V) não tem elétron-par disponível.

Nota-se que a reação envolve a quebra da ligação π da função $>C=N-$ e da ligação P-H; e a formação das ligações σ C-P e N-H. Assim, a reação é bastante favorecida termodinamicamente, e prossegue de uma maneira limpa. Através dos espectros U.V., verificamos o completo desaparecimento da banda de Base de Schiff, e o espectro do produto de reação mostra-se idêntico com o de uma amostra previamente isolada.

Dirigindo atenção à reação com o dietilmalonato devemos

destacar primeiramente que o carbono metilênico, também, não possui um elétron - par não compartilhado. Assim, é necessário que ocorra a quebra de uma ligação (neste caso C-H) para ser nucleofílico. Contudo, a ligação C-H é consideravelmente mais forte que a ligação P-H, e parece bem menos provável que a Base de Schiff possa atuar como catalisador básico para esta reação. Desta maneira prevemos a necessidade de usar catálise básica:



Experiências preliminares sugeriram a conveniência de usar um grande excesso (no fato 1000 vezes) do éster malonato na presença de quantidade igual de NaOEt em solvente EtOH. Nestas condições de $\psi - 1^{\text{a}}$ ordem a reação da base conjugada do dietilmalonato mostra-se bem comportada. O valor da constante de velocidade (K_2) a 25°C é $1,69 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, e o valor de E_a é igual a $22,3 \text{ KJ mol}^{-1}$ e o de $\log B = 2,13 \text{ B}(\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$.

O fato que os valores de E_a nas duas reações diferem pouco não é surpreendente, apesar de ser difícil de prever. Na reação do dietilmalonato o reagente é a base conjugada. Esta espécie é um nucleófilo ambidentado que reage ao carbono entre os grupos etoxicarbonilas, apesar que a carga negativa se localizar principalmente nos oxigênios carbonílicos.

Na reação do dietilfosfito tratamos da reação de uma molécula neutra, apesar de ter certa catálise básica pela Base

de Schiff.

O baixo valor de $\log B$ (2,13) pode estar relacionado a necessidade de envolver três moléculas no estado de transição, sendo que achamos obrigatório a transferência de um próton do etanol ao nitrogênio anilínico (veja acima).

A razão de velocidade a 25°C entre dietilfosfito/dietilmalonato nas condições descritas é 389.

A maior reatividade do primeiro presumivelmente envolve o fato que os seus elétrons nucleofílicos são pouco dispersos por conjugação interna, em comparação com a base conjugada do dietilmalonato.

V - REFERÊNCIAS

1. Smith, P.A.S., em "Open-Chain Nitrogen Compounds"
W.A. Benjamin, Inc., Vol. 1, p. 294(1965).
2. Freire, H.R., Tese de Mestrado
UNICAMP, pags. 23, 97 (1976).
3. Rayton, E.M.; Kross, R.D. e Fassel, V.A., J. Chem. Phys., 25,
135 (1956).
4. Stoicheff, B.P.; Can. J. Phys., 40, 358 (1962).
5. Dowling, J.M. e Stoicheff, B.P.; Can. J. Phys., 37, 703 (1959).
6. Langseth, A. e Stoicheff, B.P., Can. J. Phys., 34, 350 (1956).
7. Christensen, M.T.; Eaton, D.R.; Green, B.A. e Thompson, H.W.;
Proc. Roy. Soc., A 238, 15 (1956).
8. Smyth, C.P.; J. Am. Chem. Soc.; 60, 183 (1938).
9. Smyth, C.P., "Dielectric Behaviour and Structure"
McGraw-Hill, New York (1955).
10. Minkin, V.I.; Osipov, O.A. e Zhdanov, Y.A., "Dipole Moments
in Organic Chemistry"
Plenum Press, N.York, pags. 88, 113, 120 (1970)
11. Dasent, W.E., "Inorganic Energetics"
Penguin Books, Victoria, Australia, pag. 106 (1970).
12. Rozanel'skaya, N.A.; Korolev, B.A. e Stepanov, B.I., Zh. Obsch.
Chim., 5, 130 (1968).
13. Fabian, J.; Legrand, M. e Poirier, P., Bull, Soc. Chim. France,
1499 (1956).
14. Bratoz, S. e Besnainou, S., J. Chem. Phys., 34, 1142 (1961).

15. Brown, R.D. e Penfold, A., Trans. Faraday Soc., 53, 397 (1957).
16. Edward, O.E. e Marion, L., Can. J. Chem., 30, 627 (1952).
17. Edward, O.E. e Singh, T., Can. J. Chem., 32, 465 (1954).
18. Witkop, B. e Beiler, T.W., J. Am. Chem. Soc., 76, 5589 (1954).
19. Witkop, B., Experientia, 10, 420 (1954).
20. Pratt, A.C., Chem. Soc. Rev., 6, 63 (1977).
21. Sandorfy, C., em "The Chemistry of C=N Bond",
(S. Patai, Ed.) Interscience Publishers - New York - London
p. 1 (1970).
22. Bonnett, R., em "The Chemistry of C=N Bond",
(S. Patai, Ed.) Interscience Publishers - New York - London,
p. 181 (1970).
23. Jaffé, H.H.; Yeh, S.J. e Gardner, R.W., J. Mol. Spectr., 2,
120 (1958).
24. El-Beyoumi, M.A.; El-Aasser, M. e Abdel-Halim, F., J. Am. Chem.
Soc. 93, 586 (1971).
25. Wettermark, G., em "The Chemistry of C=N Bond",
(S. Patai, Ed.) Interscience Publishers - New York - London,
p. 565 (1970).
26. Fischer, E. e Frei, Y., J. Chem. Phys., 27, 808 (1957).
27. Wendt, H.; Staudinger, B.; Geibel, K. e Grellmann, K.H., J.
Photochem., 3, 241 (1974).
28. Wettermark, G. e Dogliotti, L., J. Chem. Phys., 40, 1486
(1964).
29. Anderson, D.G. e Wettermark, G., J. Am. Chem. Soc., 87, 1433
(1965).

30. Bally, T.; Haselbach, E.; Lanyiova, S.; Marschner, F. e Rossi, M., *Helv. Chim. Acta*, 59, 486 (1976).
31. Traetteberg, M.; Hilmo, I.; Abraham, R.J.; Junggre, S. L., *J. Molec. Struct.*, 48, 395 (1978).
32. Kayano, K. e Tanaka, I., *J. Phys. Chem.*, 69, 2545 (1965).
33. Layer, R.W., *Chem. Rev.*, 63, 489 (1963).
34. Schiff, H., *Ann. Chem.*, 131, 118 (1864).
35. Pratt, E.F., e Kamlet, M.J., *J. Org. Chem.*, 26, 4029 (1961).
36. Kolsa, J., *Arch. Chem.*, 287, 62 (1954).
37. Reeves, R.L. em "Chemistry of the Carbonyl Group" (S. Patai, Ed.) Interscience Publishers - New York - London, p. 567 (1966).
38. (a) Werner, A. e Buss, H., *Ber.*, 27, 1280 (1894);
(b) Eibner, A., *Ann. Chem.*, 318, 58 (1901);
ibid, 328, 121 (1903).
39. Karasch, M.S.; Richlin, I. e Mayo, F.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 494 (1940).
40. Cromwell, N.H., *Chem. Rev.*, 38, 83 (1946).
41. Bell, S.C.; Conklin, G.L. e Childress, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2868 (1963).
42. (a) Schad, H.P., *Helv. Chim. Acta*, 38, 1117 (1955);
(b) Dudek, G.O. e Volpp, G.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2868 (1963).
43. Sprung, M.M., *Chem. Rev.*, 26, 297 (1940).
44. Lipp. A., *Ber.*, 14, 1746 (1881); *Ann. Chem.*, 211, 344 (1882).

45. Clark, J.W. e Wilson, A.L., U.S. Pat., 2, 319, 848 (1943); C. A. 37, 6275 (1943).
46. Dayagi, S. e Degani, Y., em "The Chemistry of C=N Bond" (S. Patai, Ed.), Interscience Publishers -New York - London, p. 61 (1970).
47. Howard, J.C.; Gever, G. e Wei, P.H.L., J. Org. Chem., 28, 868 (1963).
48. C.A., 66, 37706.
49. Gante, J., Chem. Ber., 97, 1921 (1964).
50. (a) Fahar, E., Ann. Chem., 627, 213 (1959);
(b) Portelli, M., Gazz. Chim. Ital., 93, 1600 (1963).
51. (a) Hoch, J., Compt. Rend., 201, 560 (1935);
(b) Grob, C.A. e Schiess, P.W., Helv. Chim. Acta, 43, 1546 (1960);
(c) Horwitz, J.P. e Tomson, A.J., J. Org. Chem., 26 (1962);
(d) Mukaiyama, T. e Sato, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 99 (1963).
52. (a) Roberts, R.M. e De Wolfe, R.H., J. Am. Chem. Soc., 82, 3138 (1960);
(b) Taylor, E.C., Ehrhart, W.A. e Kawanisi, M., Org. Synth., 46, 39 (1966).
53. (a) Roberts, R.M. e De Wolfe, R.H., J. Am. Chem. Soc., 76, 2411 (1956);
(b) Taylor, E.C. e Ehrhart, W.A., J. Org. Chem., 28, 1108 (1963).
54. (a) Yale, H.L. e Sheehan, J.T., J. Org. Chem., 26, 4315 (1961);
(b) Loev, B. e Kormendy, M.F., Can. J. Chem., 42, 176 (1964).
55. (a) Wenkert, E.; Bernstein, B.S. e Udelhofen, J.H., J. Am. Chem. Soc., 80, 4899 (1958);
(b) Brückner, K., Irmischer, K.; Werder, F.V.; Bork, K.H. e Metz, H., Chem. Ber., 94, 2897 (1961).

56. Casnati, G.; Quillico, A.; Ricca, A. e Vita, P., *Gazz. Chim. Ital.*, 96, 1064 (1966).
57. Robinson, B., *Chem. Rev.*, 63, 373 (1963).
58. Ehrlich, P. e Sachs, F., *Ber.*, 32, 2341 (1899).
59. Schönberg, A. e Michaelis, R., *J. Chem. Soc.*, 627 (1937).
60. (a) Sachs, F. e Bry, E., *Ber.*, 34, 118 (1901);
(b) Barrow, F. e Torneycroft, F.J., *J. Chem. Soc.*, 769 (1939).
61. Walker, T.K., *J. Chem. Soc.*, 125, 1622 (1924).
62. Schönberg, A. e Azzam, R.C., *J. Chem. Soc.*, 1428 (1939).
63. Bergmann, E., *J. Chem. Soc. Part II*, 1628 (1937).
64. Schmidt, C. H., *Angew. Chem.*, 75, 169 (1963).
65. Davils, J.E. e Roberts, J.C., *J. Chem. Soc. Part II*, 2173 (1956).
66. Tsuge, O.; Mishinohara, M. e Toshiro, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1477 (1963).
67. Azzam, R.C., *Proc. Egypt. Acad. Sci.*, 9, 89 (1953),; *C.A.*, 50, 16685 (1956).
68. Mc Gookin, A., *J. Appl. Chem.*, 5, 65 (1955).
69. Parmerter, S.M., *Org. Reactions*, 10, 1 (1967).
70. Hünig, S. e Boes, O., *Ann. Chem.*, 579, 28 (1953).
71. Kruse, C.W. e Kleinchmidt, R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 213 (1961).
72. Kozlov, N.S. e Pinegina, L.V., *Tr. Perm. Sal. Khoz. Inst.*, 29, 83 (1965); *C.A.*, 67, 10922.

73. Knunyants, I.L., German, L.S. e Dayatkin, B.L., Izu. Akad. Nauk. SSSR, 221 (1960); C.A., 54, 20870.
74. (a) Alessandri, A., Gazz. Chim. Ital., 54, 426 (1924);
(b) Bruni, G. e Geiger, E., Rubber Chem. Techn., 1, 177 (1928).
75. Hepfinger, N.F. e Griffin, C.E., Tetrahedron Lett., 1361 (1963).
76. Jaz, J. e Gerbaux, A., Angew. Chem., 6, 248 (1967).
77. (a) Huisgen, R., Möbius, L. e Szeinües, G., Chem. Ber., 98, 1138 (1965);
(b) Harmor, R.E. e Rector, D.L., Chem. Ind. (London), 1264 (1965);
(c) Franz, J.E.; Dietrich, M.W.; Henshall, H. e Osuch, C., J. Org. Chem., 31, 2847 (1966).
78. (a) Fusco, R.; Bianchetti, G. e Pocar, D., Gazz. Chim. Ital., 91, 849, 933 (1962);
(b) Bianchetti, G.; Groce, P.D. e Pocar, D., Tetrahedron Lett., 2043 (1965).
79. Rinzema, L.C.; Stoffelsma, J. e Arens, J.F., Rec. Trav. Chim., 78, 354 (1959).
80. Buhemann, S. e Watson, E.R., J. Chem. Soc., 85, 456 (1904).
81. Leonard, M.J. e Paukstelis, J.V., J. Org. Chem., 28, 3021 (1963).
82. (a) Kauffmann, T., Angew. Chem., 76, 206 (1964);
(b) Kauffmann, T.; Henkler, H., Rauch, E. e Löttsch, K., Chem. Ber., 98, 912 (1965).
83. Cordes, E.H. e Jencks, W.P., J. Am. Chem. Soc., 84, 826 (1962).
84. (a) Bodforss, S., Ann. Chem., 455, 41 (1927);
(b) Knotz, F., Monatsh. Chem., 89, 718 (1958).
85. Baguley, M.E. e Eluidge, J.A., Am. Chem. Soc., 709 (1959).

86. (a) Raison, C.G., J. Chem. Soc., 2858 (1957);
(b) Canterel, R. e Souil, F., Compt. Rend., 246, 1436 (1958);
(c) Cantarel, R. e Grienzet, J., Bull. Soc. Chem. France,
1549 (1960).
87. Haury, W.E. U.S. Pat., 2.692, 284 (1954); C.A., 49, 15946.
88. Sparatore, F. e Pagani, F., Gazz. Chim. Ital., 91, 1294 (1961).
89. Hubs, R. e Renson, M., Bull. Soc. Chim. Belge, 65, 684 (1956).
90. Matskevich, T.N.; Trailina, E.P.; Nabokov, Yu. S.; Aptekar, M. D.; Smolina, Z.V. e Savich, I.A.; Doklady Akademii Nauk, SSSR, 190, 104 (1970).
91. Dieter, R. e Helmut, N., Zentralbl Bacteriol Parisitenkd Infektionskr Hyg. Abt. 1 - Reihe B, 167, 234 (1978).
92. Piscopo, E., Rend. Accad. Sci. Fisi. Mat. (Soc. Naz. Sci. Napoli) 31, 314 (1964).
93. Patel, D. R.; Stanpanthi, P.S.; Patel, P.B.; Trivedi, J. J., J. Inst. Chem., 48, 305 (1976):
94. Augusto, O. e Cilento, G., Biochem. Biophys. Res. Commun, 79, 1238 (1977).
95. Koehler, K.; Sandstrom, W. e Cordes, E.H., J. Am. Chem. Soc., 86, 2413 (1964).
96. Brault, M.; Pollack, R.M. e Bevins, C.L., J. Org. Chem., 41, 346 (1976).
97. Smith, J.W., em "The Chemistry of C=N Bond" (S. Patai, Ed.), Interscience Publishers - New York - London, p. 181 (1970).
98. Pfeiffer, P.; Hesse, T.; Pftzinger, H.; Scholl, W. e Thielert, H., J. Prakt. Chem., 150, 261 (1938).

99. Pfeiffer, P., Ber., 63, 1881 (1930).
100. Milson, G.A. e Busch, D.H., J. Am. Chem. Soc., 86, 4830 (1964).
101. (a) Vichi, J.E.S. e Krumholz, P., J. Am. Chem. Soc., Dalton 1543 (1975);
(b) Vichi, J.E.S. e Tubino, M., Inorganic Chimica Acta, 28, 29 (1978).
102. Bertolino, J.R., Tese de Mestrado UNICAMP, 1980.
103. Harada, K., em "The Chemistry of C=N Bond" (S. Patai, Ed.) Interscience Publishers - New York - London, p. 255 (1970).
104. Kozlov, N.S.; Pak, V.D.; Elin, E.S.; Tr. Perm. Gos. Sil'skokhoz. Inst., 68, 38 (1970); C.A., 78, 43608.
105. Yudelevich, V.I.; Sokolov, L.B. e Ionin, B.I., Zh. Obshch. Khim., 45, 2554 (1975).
106. Pudovik, A.N.; Romanov, G.V. e Pozhidaw, V.M., Zh. Obshch. Khim., 48, 1008 (1978).
107. Gartman, G.A.; Pak, V.D. e Kozlov, N.S., Zh. Obshch. Khim., 48, 1500 (1978).
108. Petrov, K.A.; Chauzov, V.A.; Bogdanov, N.N. e Agofonov, S., Zh. Obshch. Khim., 49, 90 (1979).
109. Kozlov, N.S.; Pak, V.D. e Brian, E.A., Zh. Obsch. Khim., 2392 (1979).
110. Pudovik, A.N. e Konovalova, I.V., Synthesis, 2, 81 (1979).
111. Hopkins, L.V.; Vacik, J.P. e Shelper, W.H., J. Parm. Sci., 61, 114 (1972).

112. Stacy, G.W.; Day, R.I. e Morath, R.J., J. Am. Chem. Soc., 77, 3869 (1955).
113. Neelakantan, L. e Hartung, W.H., J. Org. Chem., 24, 1943 (1959).
114. Messinger, P., Arch. Pharm., 307, 348 (1974).
115. C.A. 80, P. 95524n; Marakami, T. e Motoki, S., Japan Kaikai, 7399, 132 (1973).
116. Ogata, Y. e Kawasaki, A., J. Chem. Soc., Perkin II, 2, 134 (1975).
117. Kozlov, N.S.; Kiseleva, S.A. e Buzykin, B.I., Zh. Org. Khim., 10, 1497 (1974).
118. (a) Simova, E. e Kurtev, B. Ivz. Khim., 9, 573 (1976);
(b) C.A., 87, 184165.
119. (a) Kozlov, N.S.; Kiseleva, S.A. e Buzykin, B.I., Khim. Tekhnol. Obl. Nauchno. Tekh. Konf. 4a. Ed., 1973;
(b) C.A., 82, 97791.
120. (a) Kozlov, N.S.; Luk'yanova, M.M., e Pak, V.D., Dokl. Akad. Nauk. Beloruss. SSSR, 16, 135 (1972);
(b) C.A., 77, 113993.
121. Rai, M.; Krishan, K. e Ajit., S , Indian J. Chem. Sect B., 14B, 376 (1976).
122. Anselme, J.P., em "The Chemistry of C=N Bond" (S. Patai, Ed.), Interscience Publishers - New York - London, p. 299 (1970).
123. Wartsiki, L., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 17, 602 (1977).
124. Fields, E.K., e Sandri, S., Chem. Ind., 1216 (1959).
125. Meilahan, M.K.; Obsen, D.K.; Brittain, W.J. e Anders, R.T., J. Org. Chem., 43, 1346 (1978).

126. Staudinger, H., *Ann. Chem.*, 356, 51 (1907); *ibid*, *Ber.*, 40, 1145 (1907).
127. Kirmse, W. e Horner, L., *Chem. Ber.*, 89, 2759 (1956).
128. Bose, A.K.; Chiang, Y.H. e Manhas, M.S., *Tetrahedron Lett.* 40, 4091 (1972).
129. (a) Erich, Z.; Walter, O e Michael, R., *Z. Naturforsch, Teil B*, 29, 677 (1974);
(b) *C.A.*, 82, 72677s.
130. (a) Arbuzov, B.A. e Zobova, N.N., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 11, 2607 (1973);
(b) *C.A.*, 80, 47954f.
131. (a) Kadaba, P.K. e Edwards, J.O., *J. Org. Chem.*, 26, 2631 (1961);
(b) Kadaba, P.K. *Tetrahedron*, 22, 2453 (1966).
132. Mustafa, A., *J. Chem. Soc.*, 234 (1949).
133. Hoberg. H., *Ann. Chem.*, 707, 147 (1967).
134. (a) Huisgen, R.; Grashey, R.; Knupfer, H.; Kunz, R. e Seidel, M., *Chem. Ber.*, 97, 1085 (1964);
(b) Huisgen, R.; Grashey, R.; Aufderhaar, E. e Kunz, R., *Chem. Ber.*, 98, 642 (1965).
135. Mikayma, T. e Hoshino, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5339 (1950).
136. Sarojini, A.K.; Sriramulu, N. e Ratnam, C.V., *Curr. Sci.*, 41, 776 (1972).
137. Mehrotra, K.N. e Prasad, G., *Indian J. Chem., Sect. B.*, 17B, 405 (1979).
138. Alder, K., "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry", *Interscience*, New York, p. 504 (1948).
139. Kresze, G. e Albrecht, R., *Chem. Ber.*, 97, 490 (1964).

140. Albrecht, R. e Kresze, G., Chem. Ber., 98, 1431 (1965).
141. Bohlman, F.; Habeck, D.; Poetsch, E. e Schumann, D., Chem. Ber., 100, 2742 (1967).
142. Goerdeler, J. e Schenk, H., Chem. Ber., 98, 383 (1965).
143. Goerdeler, J. e Sappelt, R., Chem. Ber., 100, 2064 (1967).
144. Goerdeler, J. e Weiss, R., Chem. Ber., 100, 1627 (1967).
145. Tsuge, O.; Toshiro, M. e Mizuguchi, R., Chem. Pharm. Bull., 14, 1055 (1966).
146. Walrond, R.E. e Suschitzky, Hl, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 16, 579 (1973).
147. Kiji, J.; Yamamoto, K.; Tomita, H. e Furukawa, J., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 13, 506 (1974).
148. Hanumanthu, P. e Ratnam, C.V., Indian J. Chem., Sect. B, 15B, 1019 (1977).
149. Mangat, R.; Surinder, K.; Kewal, R. e Ajit, S., Chem. Ind. (London) 1, 26 (1979).
150. Bruylants, A. e Feytmants-de-Medicis, E., em "The Chemistry of C=N Bond". (S. Patai, Ed.) Interscience Publishers - New York - London, p. 465 (1970).
151. Armand, J., Bull. Soc. Chim. France, 543 (1966).
152. Brintzinger, H.; Ziegler, H.W. e Schneider, E.; Z. Elektrochem., 53, 109 (1949).
153. Stock, J.T., J. Chem. Soc., 4532 (1957).
154. Armand, J., Bull. Soc. Chim. France, 1658 (1966).

155. Kastening, B.; Holleck, L. e Melkonian, G.M., Z. Elektrochem., 60, 130 (1956).
156. Cordes, E.H. e Jencks, W. P., J. Am. Chem. Soc., 84, 832 (1962).
157. Reeves, R.L., J. Am. Chem. Soc., 84, 3332 (1962); *ibid* 85, 724 (1963).
158. Cordes, E.H., e Jencks, W.P., J. Am. Chem. Soc., 85, 2843 (1963); Culbertson, J.B., J. Am. Chem. Soc., 73, 4818 (1951).
159. (a) Stempel, G.H. Jr. e Schaffel, G.S., J. Am. Chem. Soc., 66, 1158 (1944);
(b) Swain, C.G.; Kuhn, D.A. e Schowen, R.L., J. Chem. Soc., 87, 1553 (1965).
160. Charette, J.J. e Hoffmann, E., J. Org. Chem., 44, 2256 (1979).
161. (a) Bruyneel, W.; Charette, J.J. e Hoffmann, E., J. Am. Chem. Soc., 88, 3808 (1966);
(b) Herscovich, R.; Charette, J.J. e Hoffmann, E., *ibid.* 95, 5135 (1973) e 96, 4954 (1974).
162. Roe, A. e Montgomery, J.A., J. Am. Chem. Soc., 75, 910 (1953).
163. Ogata, Y. e Kawasaki, A., J. Chem. Soc. B. Perkin 2, 1792 (1972).
164. Ogata, Y. e Kawasaki, A., J. Org. Chem., 39, 1058 (1974).
165. Oakes, T.R. e Stacy, G.W., J. Am. Chem. Soc., 94, 1594 (1972).
166. Walling, C., "Free Radicals in Solution"
Wiley, New York, p. 326 (1957).
167. Hopkins, L.V.; Vacik, J.P. e Shelper, W.H., J. Pharm. Sci., 61, 114 (1972).
168. Ohleweiller, O. A., "Teoria e Prática de Análise Quantitativa Inorgânica", Edt. Univ. Brasilia, Vol. 3, p. 176 (1968).
169. Guggenheim, E.A., Phil. Mag. 2, 538 (1926).

170. Squires, G.L., "Practical Physics"
McGraw-Hill Company, London, p. 38 (1968).
171. Laidler, K.J., "Theories of Chemical Reactions Rates"
McGraw-Hill Book Company, New York, p. 167 (1969).
172. Vogel, A.I., "Practical Organic Chemistry"
3^a Ed. Longmans Green and Co. Ltda, New York, p. 167 (1956).
173. Huber, W., "Titration in Nonaqueous Solvents"
Academic Press, New York, p. 76 (1967).
174. Meites, L., "Handbook of Analytical Chemistry"
McGraw-Hill, New York, p. 1 (1963).
175. Bigelow, L.A. e Eatough, H. em "Organic Synthesis"
Collective Vol. I, John Wiley e Sons, Inc., New York - London,
p. 80 (1967).
176. (a) Nakanishi, K. "Infrared Absorption Spectroscopy";
Parctical Holden-Day, Inc.; San Francisco (1962).
(b) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. e Monill, T.C. "Spectro-
metric Identification of Organic Compounds",
John Wiley & Sons, Inc., 2^a Ed., p. 73 (1968).
177. Assumpção, R.M.V. e Morita, T., "Manual de Soluções, Reagentes
e Solventes",
Ed. E. Bluecher/Ed. Univ. São Paulo, 1968.
178. Tabei, K. e Saitou, E., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2693 (1969).
179. Tabei, K. e Saitou, E., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1440 (1969).
180. Riegel, E.R. e Buchwald, K.W., J. Am. Chem. Soc., 51, 485,
(1929).
181. Vogel, A.I. "Análise Orgânica Qualitativa"
Editora da Universidade de São Paulo, Vol. 3, p. 1053 (1971).
182. Morton, R.A. e Mc Gookin, A., J.Chem. Soc., 901 (1934).

183. Baly, E.C.C. e Ewbank, E.K., J. Chem. Soc., 87, 1353 (1905).
184. Grammaticakis, P. e Texier, H., Bull Soc. Chim. France, nº 4, 1323 (1971).
185. Papadakis, P.E., J. Am. Chem. Soc., 67, 1799 (1945).
186. Vogel, A.I. "Análise Organica Qualitativa"
Editora da Universidade de São Paulo, Vol. 2, p. 684 (1971).
187. Walker, E. e Latif, M., Chem. Industry, 2 51 (1969).
188. D'Alelio, G.F.; Crivello, J.V.; Shoenig, R.K. e Hulmmer, T. F., J. Macro. Sci. Chem., 1, 1251 (1967).
189. Brüning, I.; Grashey, R.; Hauck, H.; Huisgen, R. e Seidl, H. em "Organic Synthesis"
Collective Vol. 5, John Wiley e Sons, Inc. New York, London, p. 1124 (1973).
190. Mikin, V.I., Medyantseva, E.A. e Ostroumov, Y.A., J. Gen. Chem., 34, 1512 (1964).
191. Henderson, J.A.R. e Heilbron, I.M., J. Chem. Soc., 107, 1742 (1915).
192. Cilento, G., J. Am. Chem. Soc., 71, 1112 (1949).
193. Van Der Lee, J., Rec. Trav. Chim. Des. Pays -Bas, 45, 281 (1926).
194. Beilstein, Vol. VIII, p. 76.
195. Wayne, E.J. e Cohen, J.B., J. Chem. Soc., 27, 450 (1925).
196. Hendrikson, J.B.; Gram, D.J. e Hammond, G.S. "Organic Chemistry",
McGraw-Hill Book Company, 3^a Ed. Tokio, p. 304 (1970).

197. Searlers Jr., S. e Clasen, R.A., Tetrahedron Letters, 21, 1627 (1965).
198. Freire, H.R. e Miller, J., J. Chem. Soc. Perkin II, 108 (1978).
199. Lowry, T.H. e Richardson, K.S., "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", Harper & Row, Publishers, New York, 1976, p. 62.

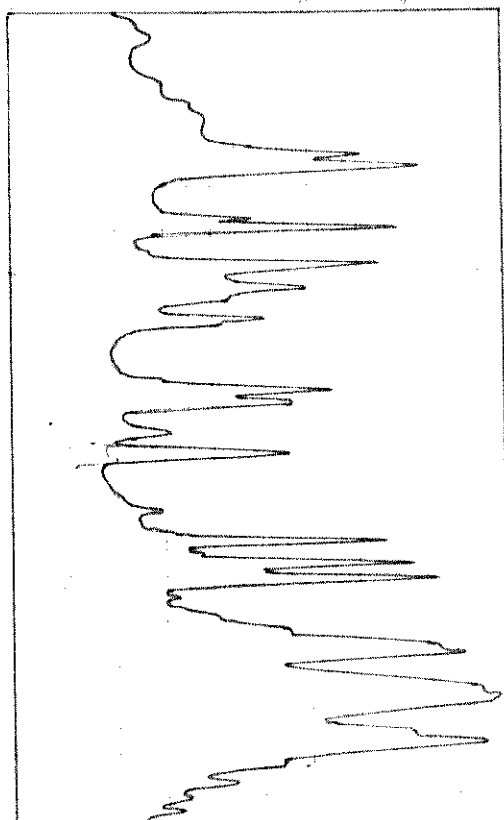
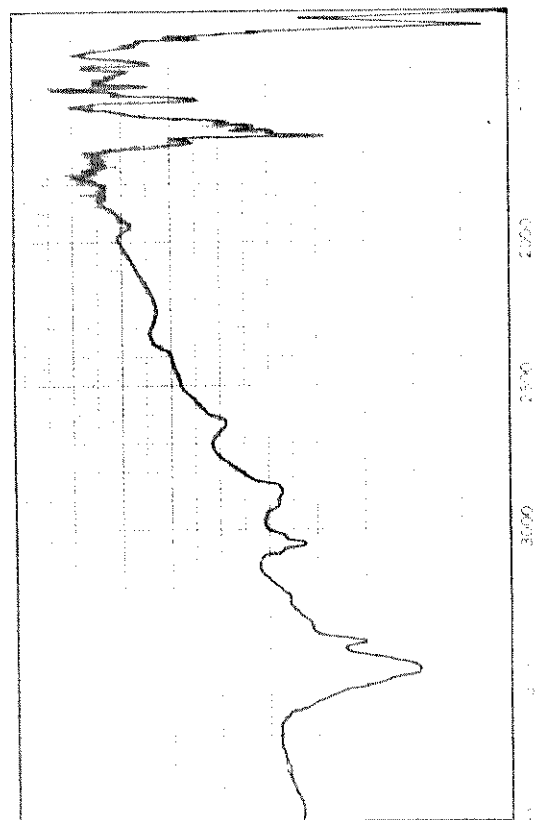
A P P E N D I C E

Programa Utilizado para o Cálculo dos Parâmetros de Arrhenius

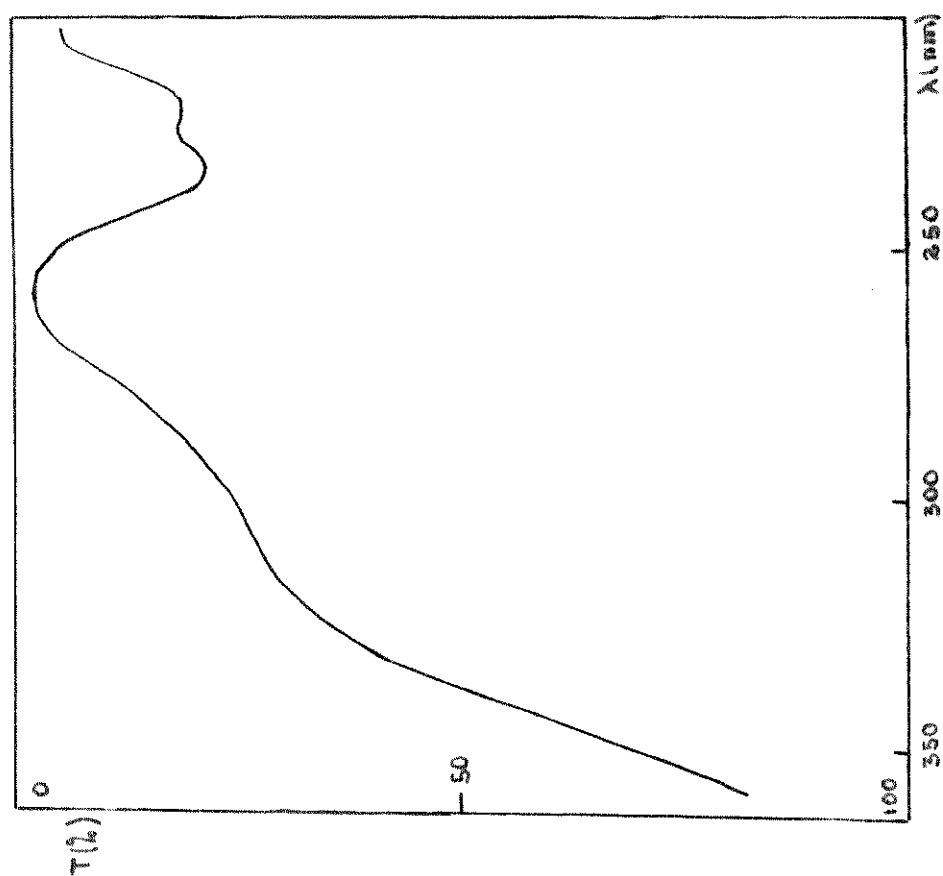
```

C      PROGRAMA (ATIVI).F4
      DIMENSION X(50),Y(50),YA(50)
      READ(2,1)NCP
1      FORMAT(G)
      DO 2 J=1,NCP
      READ(2,20)N
20     FORMAT(G)
      B=0.
      C=0.
      E=0.
      F=0.
      H=0.
      SA=FLOAT(N)
      DO 4 I=1,N
      READ(2,102)Y(I),X(I)
102    FORMAT(E11.4,2X,F9.3)
      XB=1./X(I)+273.16
      YB=ALOG(Y(I))
103    FORMAT(E11.4,2X,F9.3,2X,E11.4,2X,E11.4)
      WRITE(5,103)Y(I),X(I),XB,YB
      X(I)=XB
      Y(I)=YB
      C=C+X(I)
      H=H+Y(I)**2
      E=E+Y(I)
      B=B+X(I)**2
      F=F+X(I)*Y(I)
      XM=C/FLUAT(N)
      YM=F/FLUAT(N)
      DA=0.
      DF=0.
      DB=0.
      DO 5 I=1,N
      DF=DF+(Y(I)-YM)**2
      DA=DA+(X(I)-XM)**2
      DB=DB+(X(I)-XM)*Y(I)
      BM=DB/DA
      AC=YM-BM*XM
      BI=0.
      DO 6 I=1,N
      BI=BI+(Y(I)-BM*X(I)-AC)**2
      DER=BI/(DA*(SA-2.))
      DEBM=SQRT(DER)
      DEA=((1./SA)+XM**2/DA)*(BI/(SA-2.))
      DEAC=SQRT(DEA)
      EPM=(DEBM/BM)*100.
      EPC=(DEAC/AC)*100.
      WRITE(5,9)BM,DERM,EPM,AC,DEAC,EPC
9      FORMAT(////,T26,'SENDO A RETA Y=MX+C',//,T26,'M=',E11.4,
      *3X,'DETM=',E11.4,3X,'ERRO PERCENTUAL=',F9.3,//,T26,'C= ',
      *,F9.3,3X,'DELTAC= ',F9.3,3X,'ERRO PERCENTUAL=',F9.3)
      WRITE(5,300)N
300    FORMAT(//,T26,'NUMERO DE PONTOS=',I4)
      COEF1=DB/SQRT(DA*DF)
      WRITE(5,40)COEF1
40     FORMAT(//,T26,'COEF. DE CORRELACAO=',F7.4)
      C=BM*8.31432
      C=C*(-1.)
      WRITE(5,50)C
50     FORMAT(//,T26,'ENERGIA DE ATIVACAO =',E11.4)
      R=8.31432
      ANP=6.6252*10.**(-34)
      AKH=1.38044*10.**(-23)
      T0=298.16
      ALKO=AC-C/(R*T0)
      E=2.718281828
      AS=(AC-ALOG(E*AKH*10./ANP))*R
      AG=(-ALKO+ALOG(ANP*T0/ANP))*R*10
      AH=C-R*T0
      AG1=AH-T0*AS
      WRITE(5,51)ALKO,AS,AG,AG1
51     FORMAT(//,T26,'ENLGA 25 CELSIUS=',F9.3,//,T26,'ENTROP
      *18 ATIVACAO=',E11.4,//,T26,'ENERGIA LIVRE ATIVACAO =',
      *E11.4,//,T26,'ENTALPIA DE ATIVACAO=',E11.4,//,T26,'ENERG
      *18 LIVRE POR AH-TAS=',E11.4)
      AK0=E**((AC-C/(R*273.16))
      AK20=E**((AC-C/(R*323.16))
      AK100=E**((AC-C/(R*373.16))
      AK150=E**((AC-C/(R*423.16))
      AK200=E**((AC-C/(R*473.16))
      WRITE(5,52)AK0,AK20,AK50,AK100,AK150
52     FORMAT(//,T26,'CONSTANTES DE VELOCIDADES',//,T26,'-20',4X,E1
      *1.4,//,T26,'0',4X,E11.4,//,T26,'50',4X,E11.4,//,T26,'100',
      *4X,E11.4,//,T26,'150',4X,E11.4)
2      CONTINUE
      CALL EXIT
      END

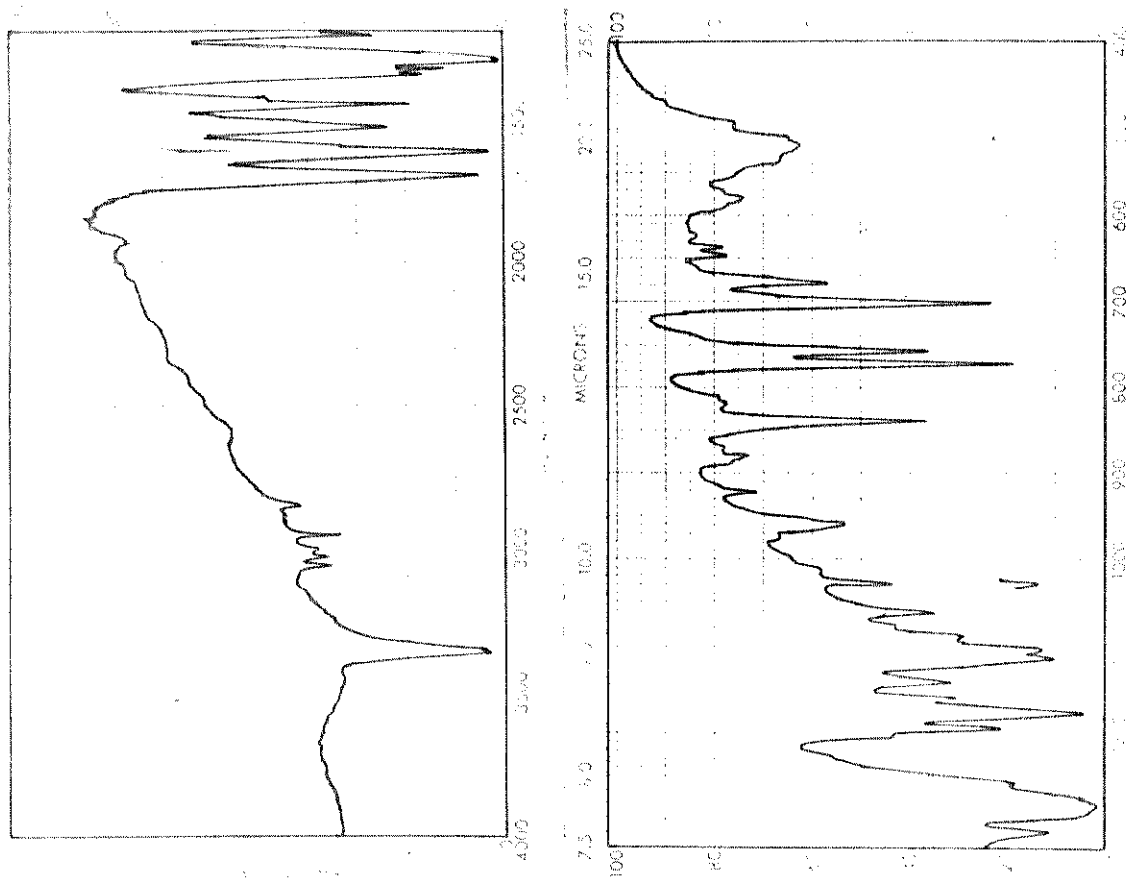
```



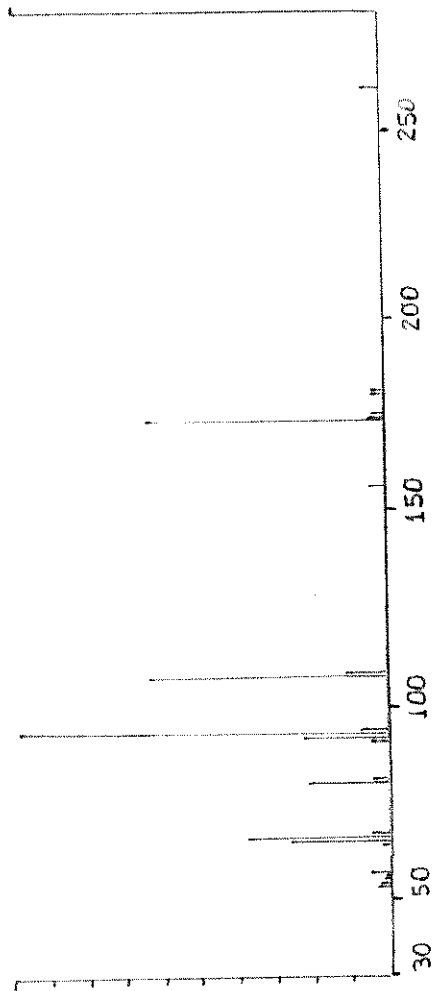
E.1 - Espectro Infra-Vermelho da N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio.



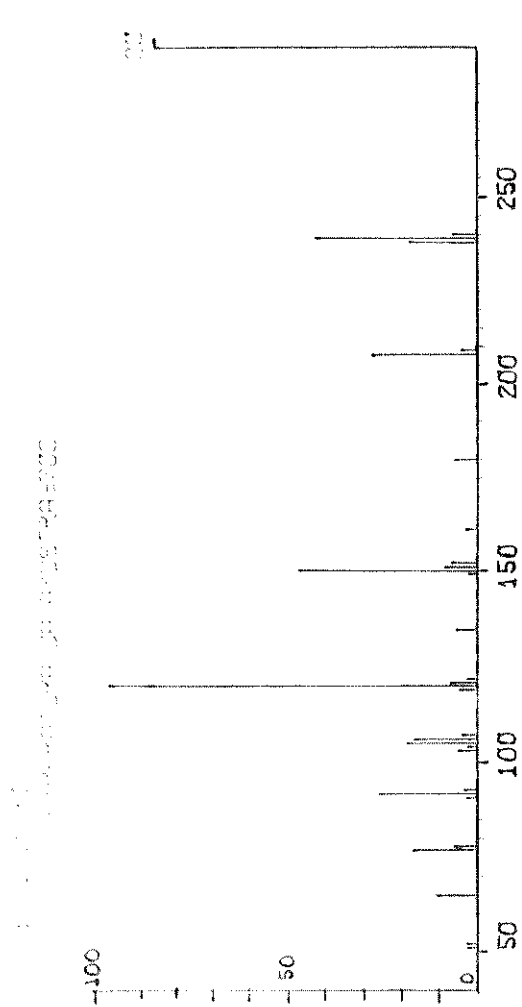
E.2 - Espectro Ultra-Violeta da N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio.



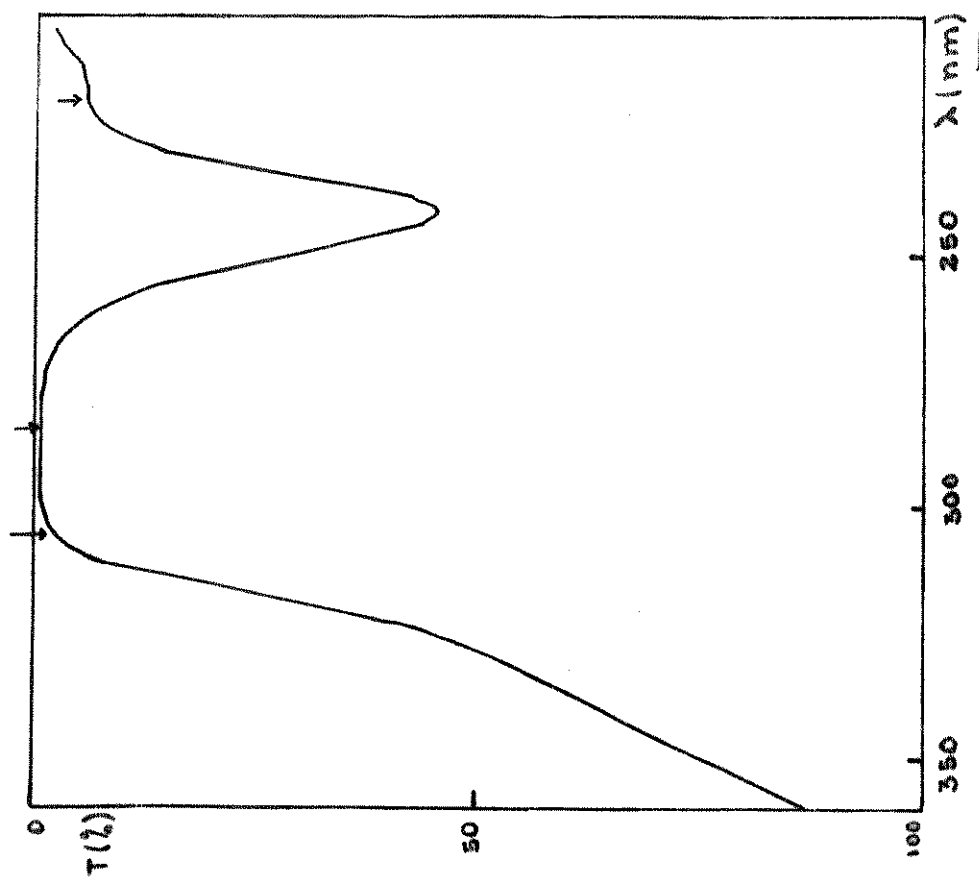
E.4 - Espectro Infra-Vermelho da N-benziliden-4'-metoxi-carbonilnilina.



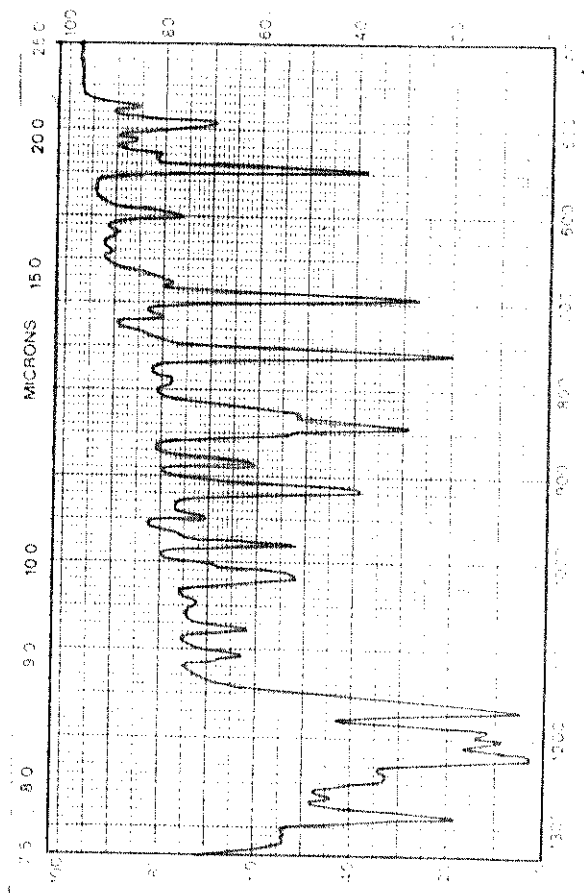
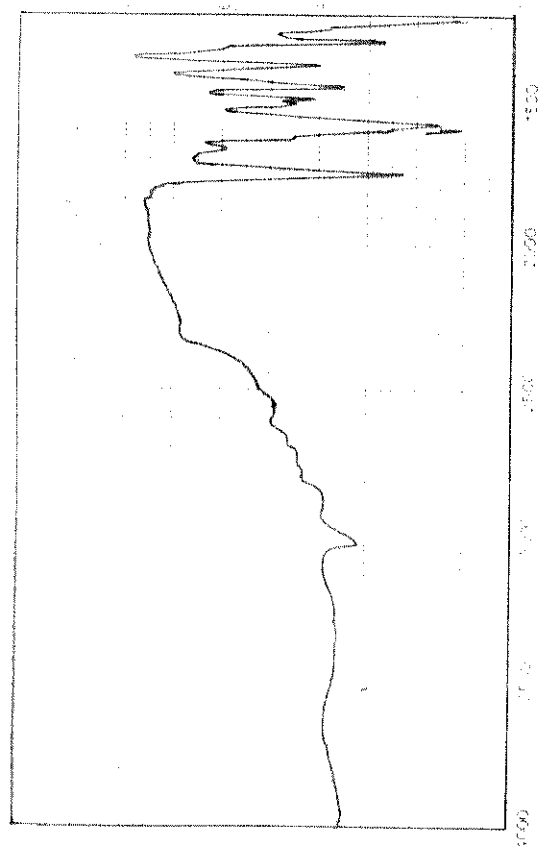
E.3 - Espectro de Massa da N-benzilidenanilina-4'-sulfonato de sódio.



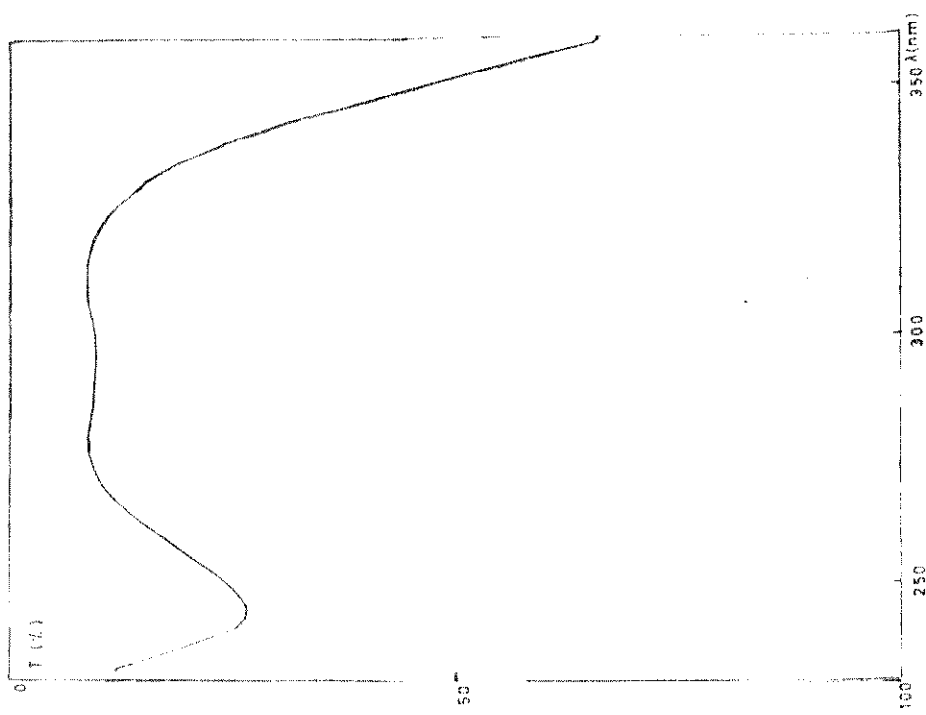
E-6 - Espectro de Massa da N-benziliden-4'-metoxi-carbonililina.



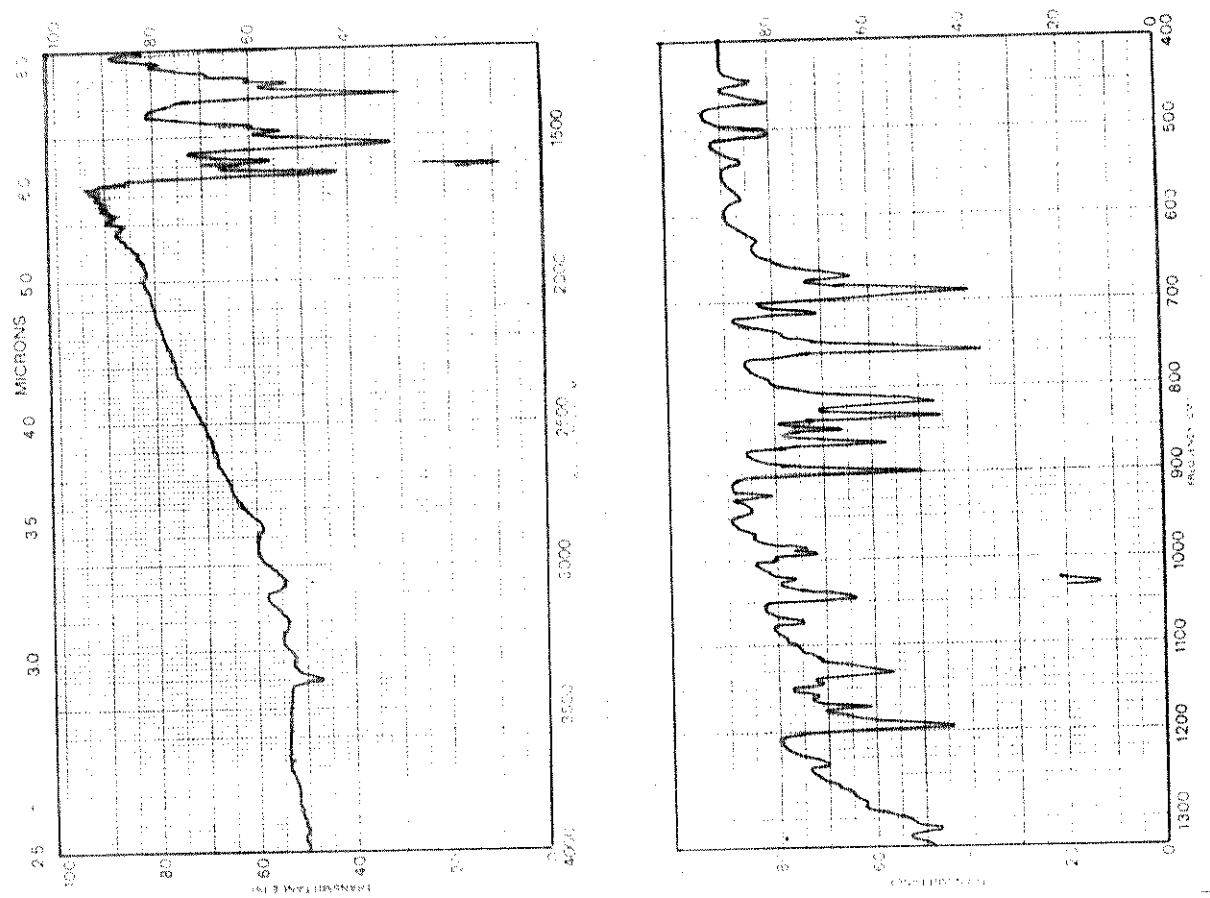
E.5 - Espectro Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-metoxi-carbonililina.



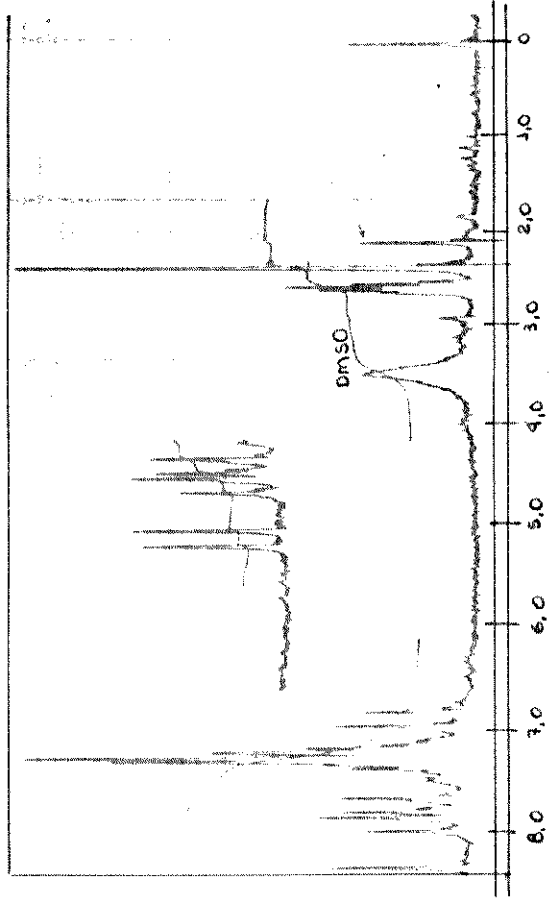
E.8 - Espectro Ultra-Violeta da N-4-acetoxi-benzilidenanilina.



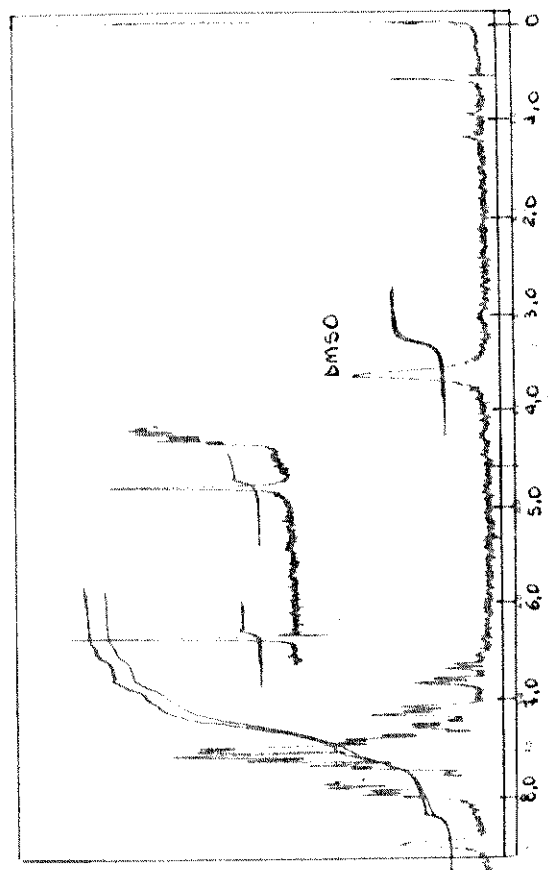
E-7 - Espectro Infra-Vermelho da N-4-acetoxi-benzilidenanilina.



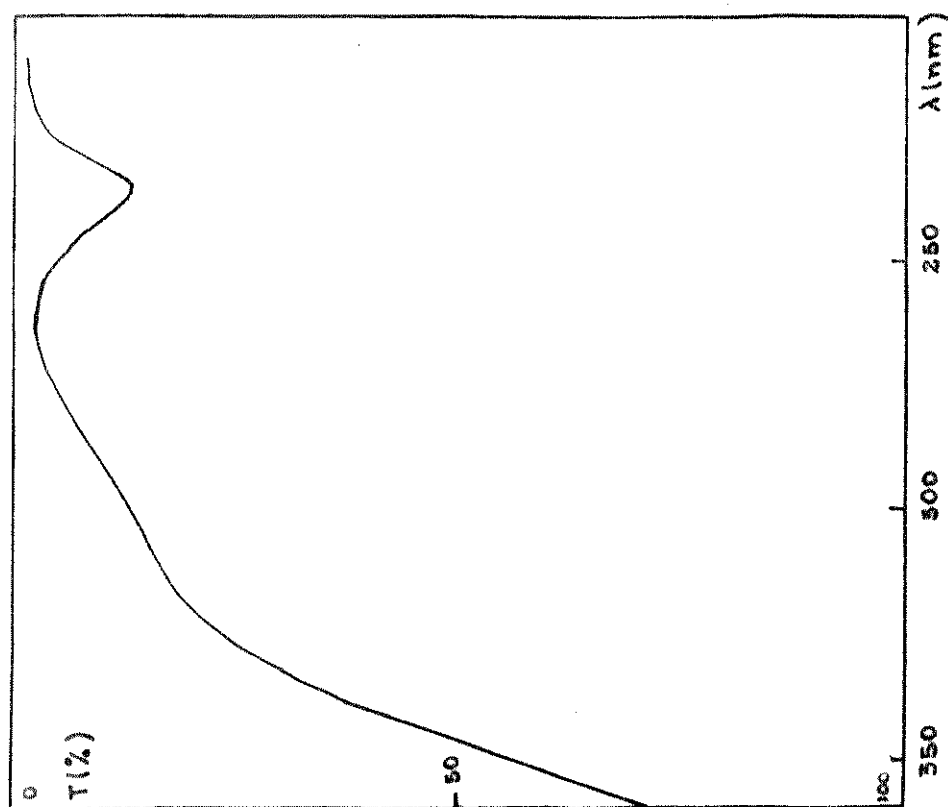
E.10 - Espectro Infra-Vermelho da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina.



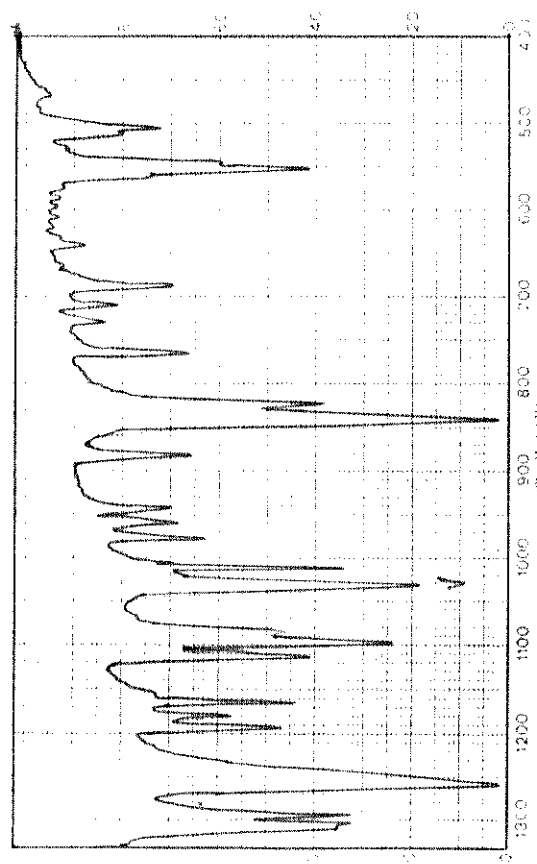
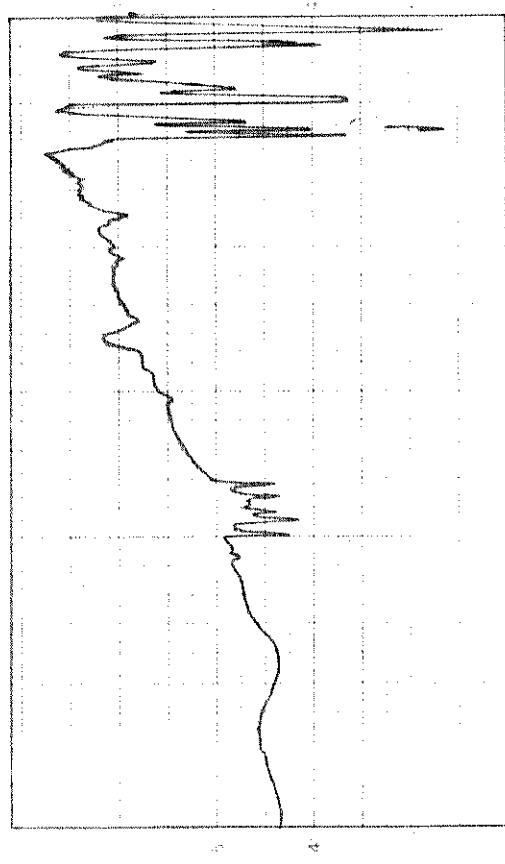
E.9 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-4-acetoxi-benzilidenanilina.



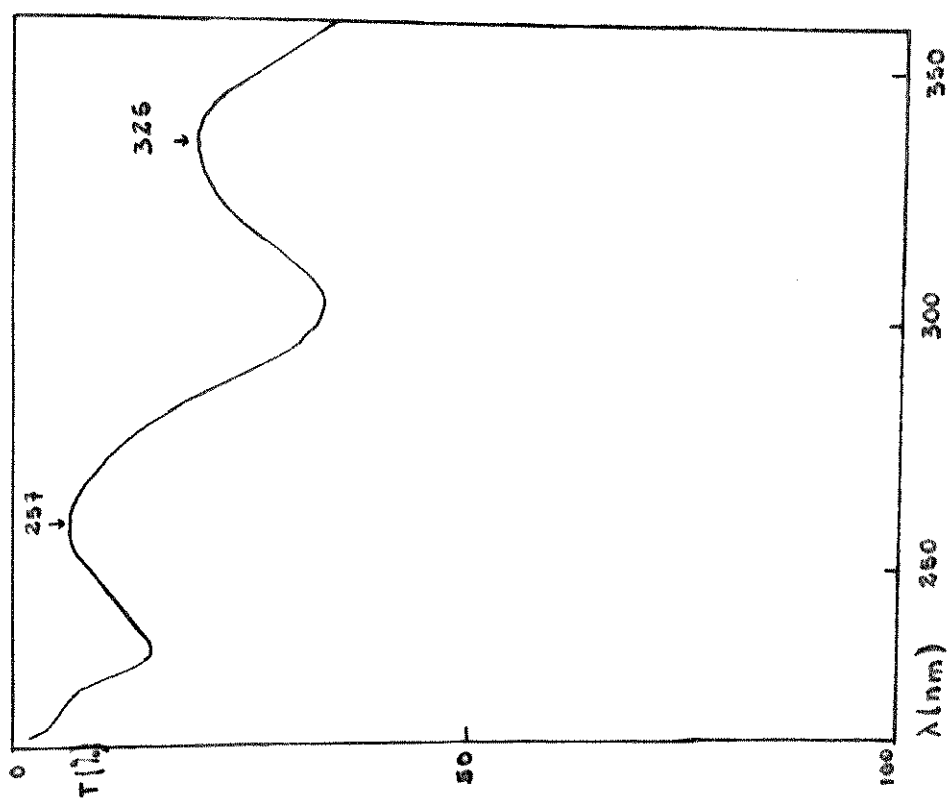
E.12 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina.



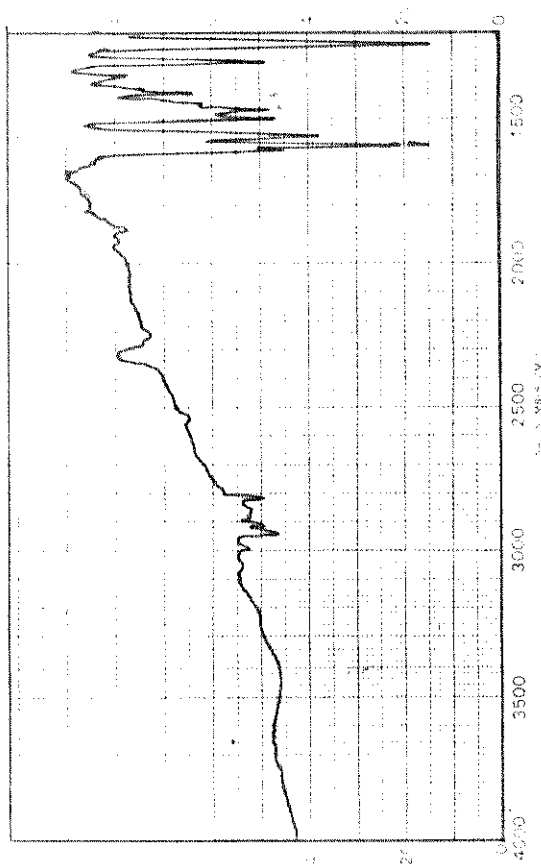
E.11 - Espectro Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-cloro-3'-nitroanilina.



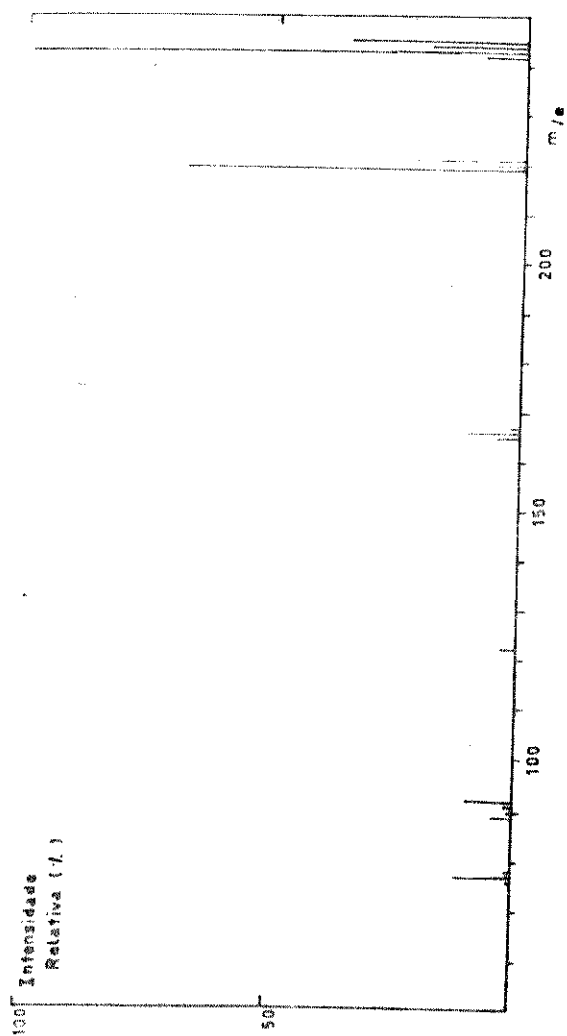
E-13 - Espectro Infra-Vermelho da N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina.



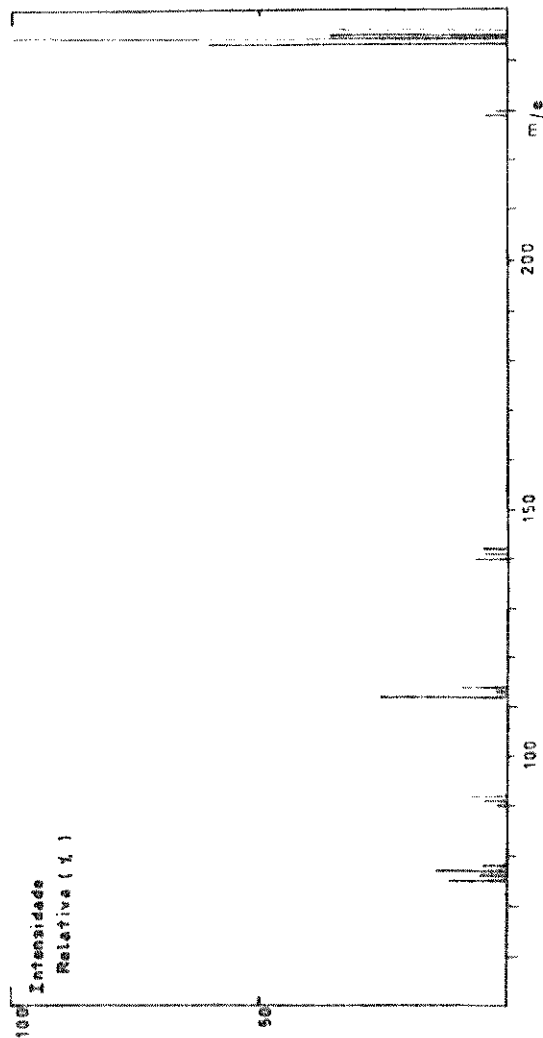
E.14 - Espectro Ultra-Violeta da N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina.



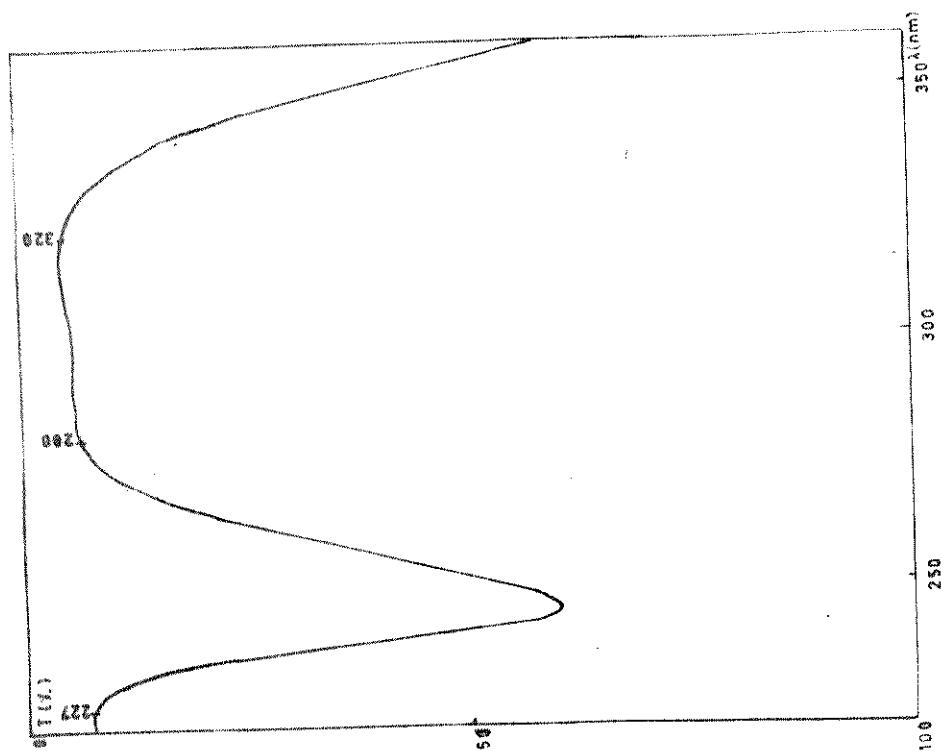
E.16 - Espectro Infra-Vermelho da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina.



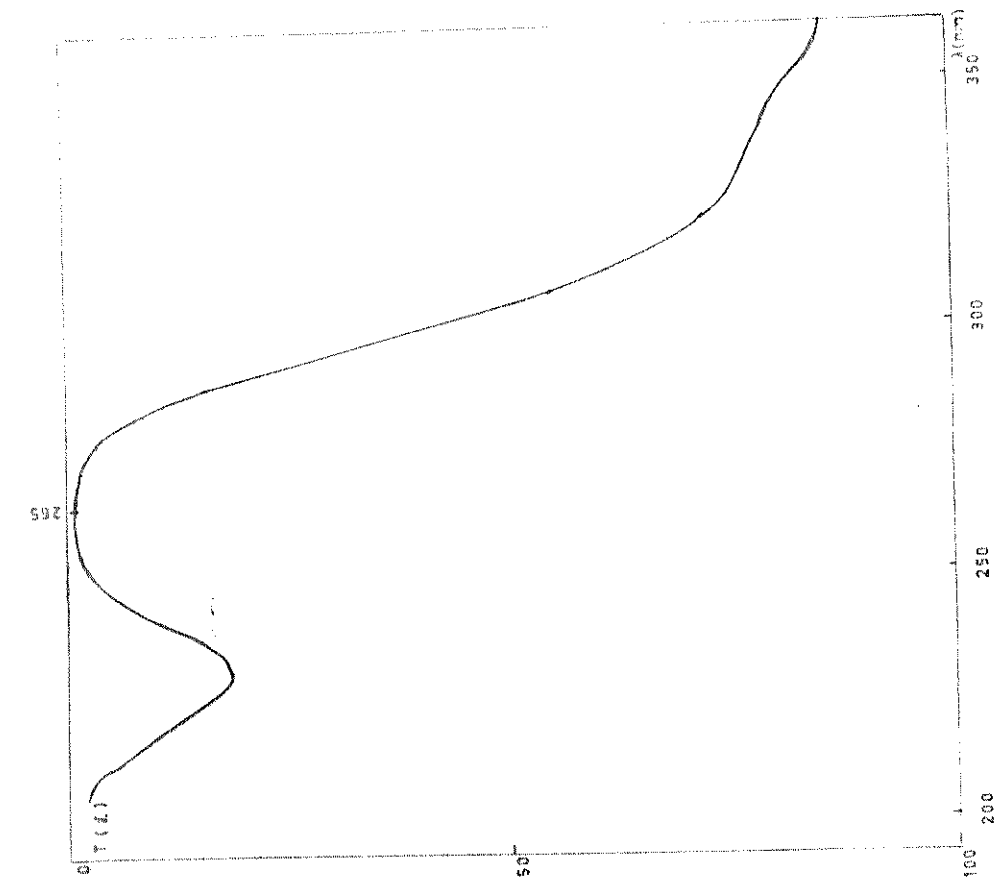
E.15 - Espectro de Massa da N-4-cloro-benziliden-4'-metoxianilina.



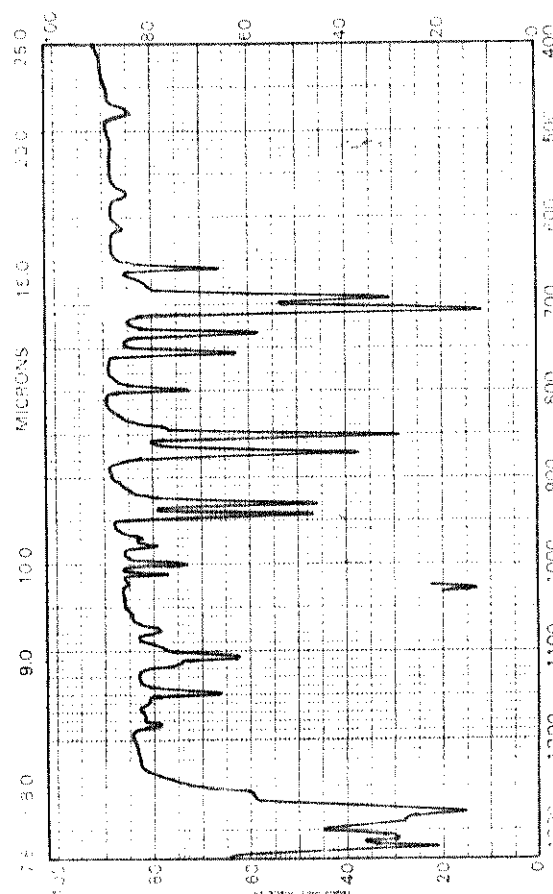
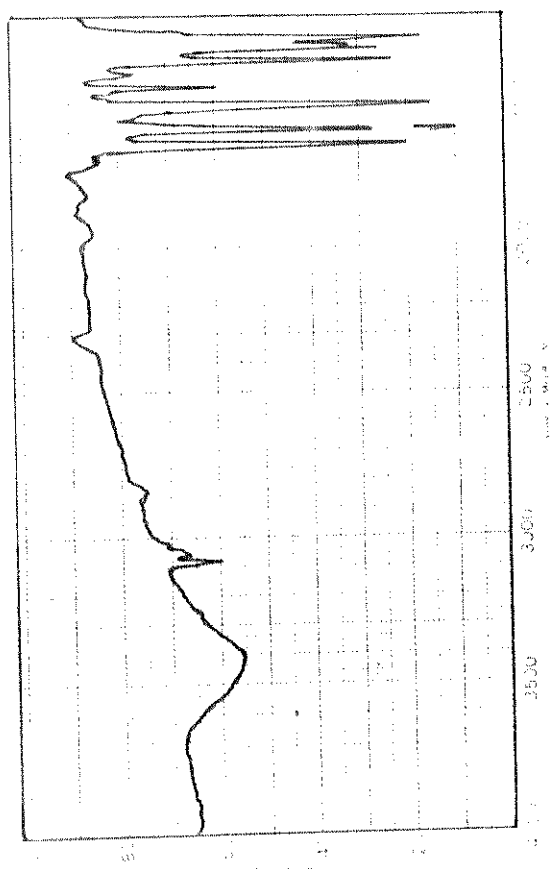
E.18 - Espectro de Massa da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina.



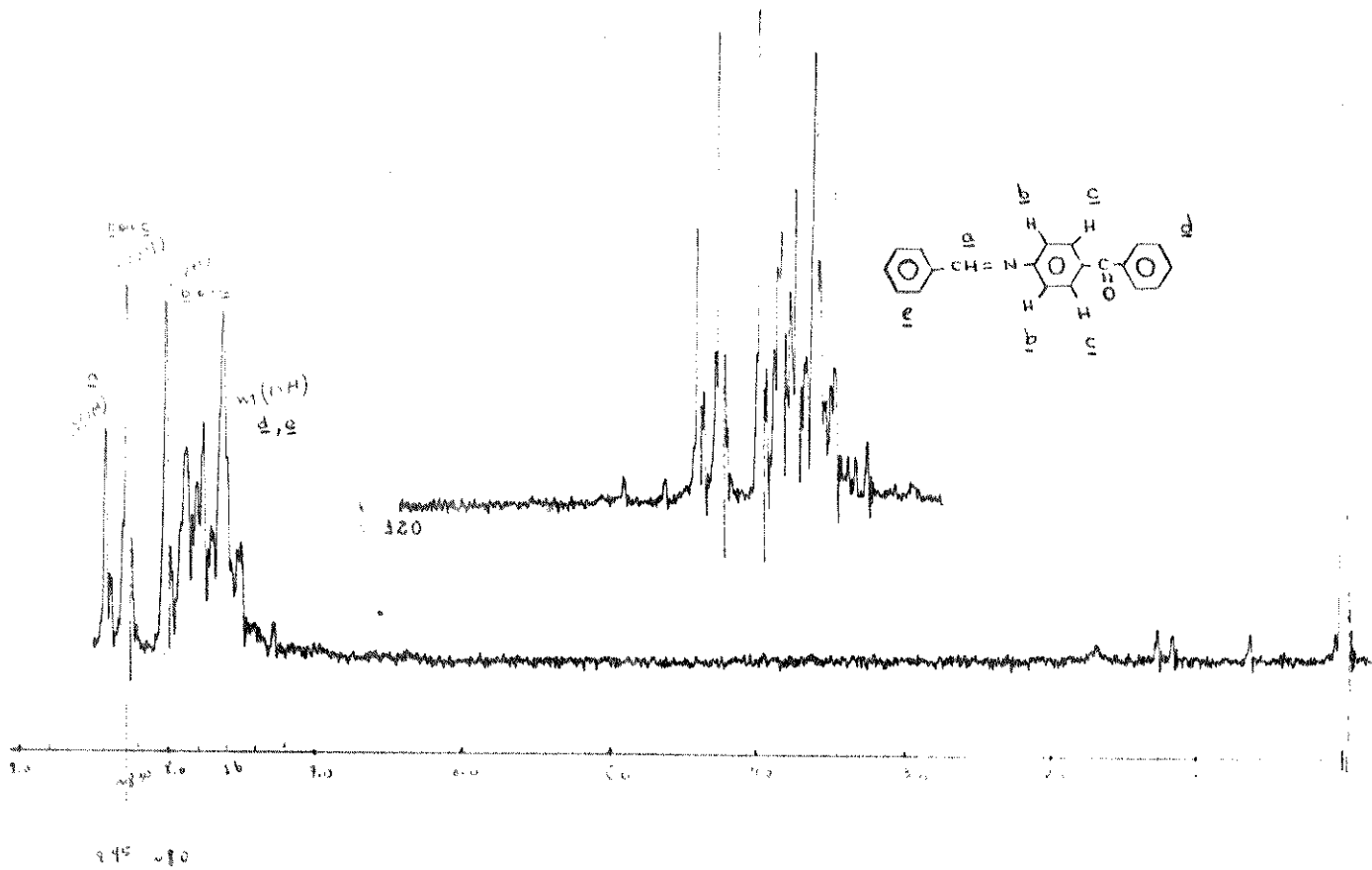
E.17 - Espectro Ultra-Violeta da N-4-metoxi-benziliden-4'-cloroanilina.



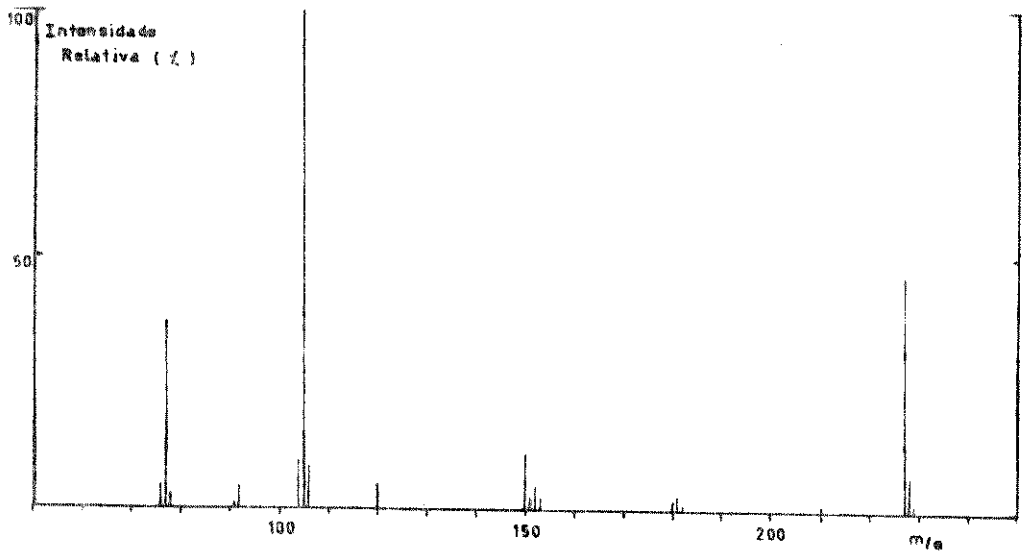
E.20 - Espectro Ultra-Violeta da N-benziliden-4'-benzoilanilina.



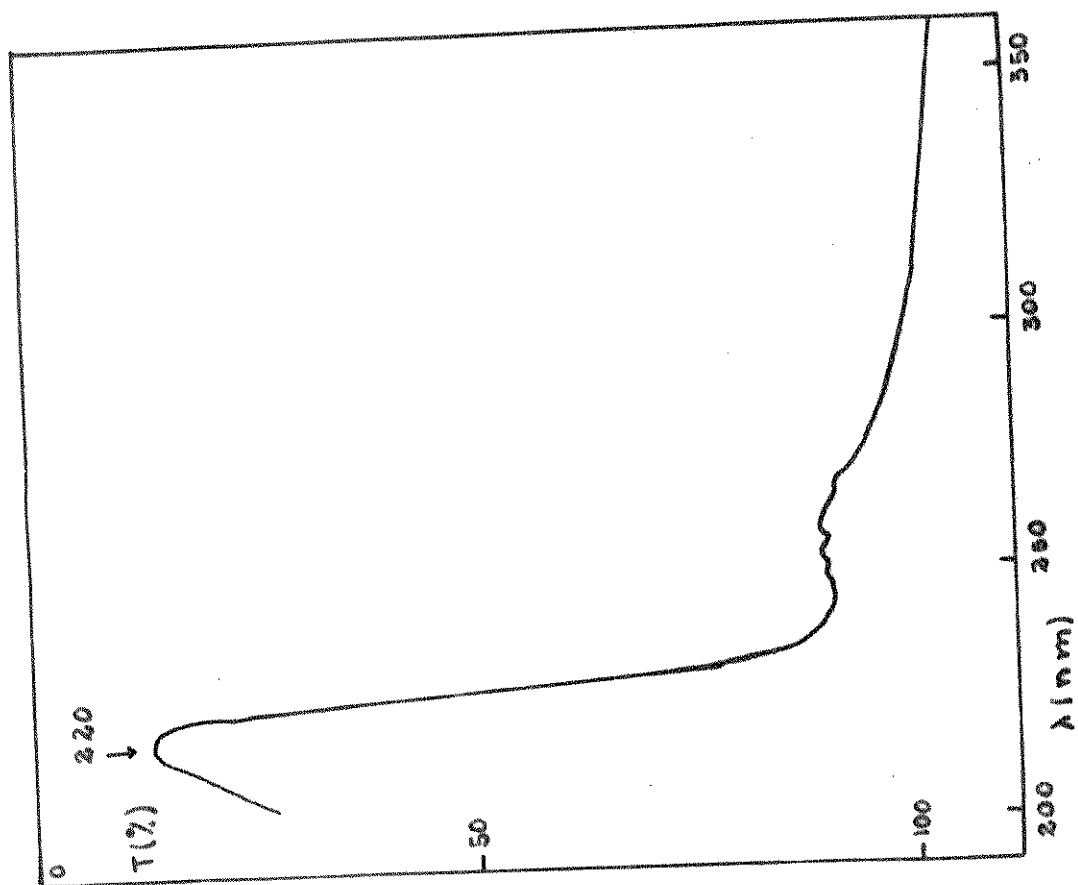
E.19 - Espectro Infra-Vermelho da N-benziliden-4'-benzoilanilina.



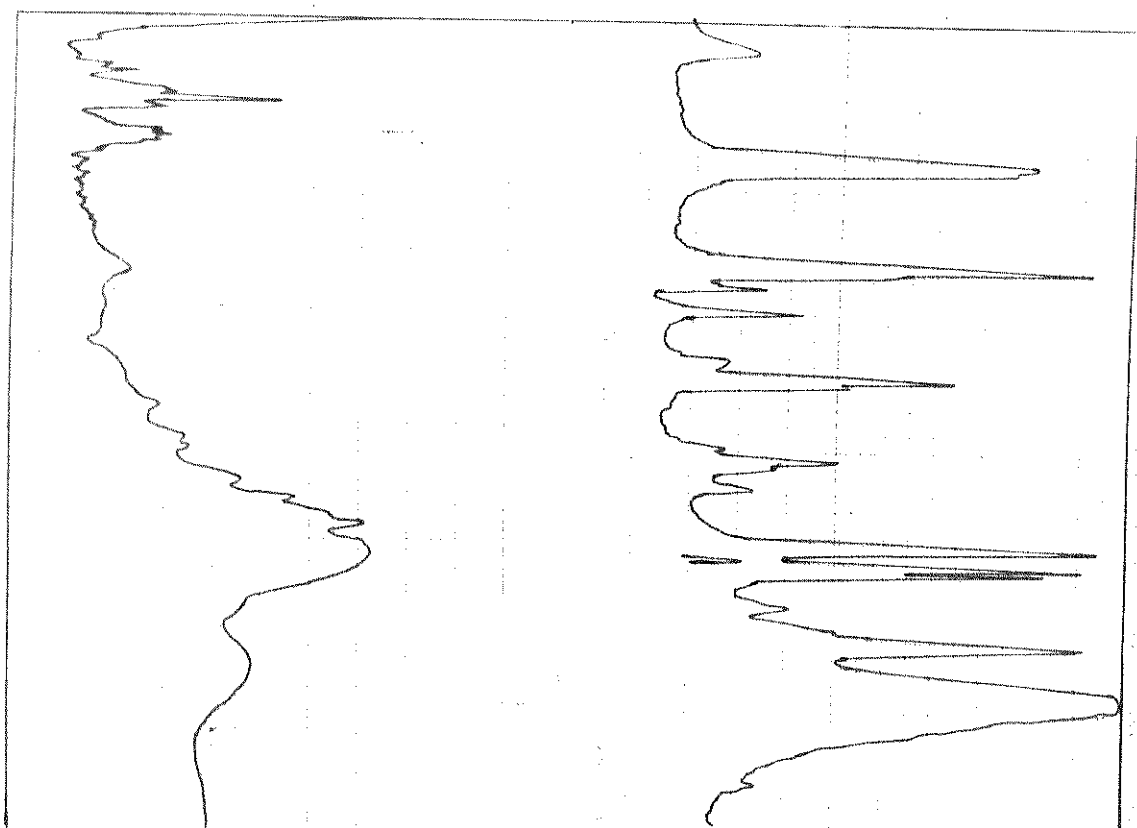
E-21 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-benziliden-4'-benzoilaniolina.



E.22 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear da N-benziliden-4'-benzoilaniolina.



E.24 - Espectro Ultra-Violeta do N-metil-N-benziliden-n-butilamônio-p-toluenosulfonato.



E.23 - Espectro Infra-Vermelho do N-metil-N-benziliden-n-butilamônio-p-toluenosulfonato.