



Instituto de Química

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS REAÇÕES DE
SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

SOLVÓLISES DE SUBSTRATOS PIRIDÍNICOS
E DERIVADOS DE PICRILA

PAULO JOSÉ SAMENHO MORAN

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSEPH MILLER Ph. D., D. Sc.

CAMPINAS

1977

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

O AUTOR AGRADECE:

- ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química, e ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chaga, Diretor associado do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio à nossa equipe com o auxílio, em equipamentos, prestado ao orientador;
- à FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo auxílio financeiro através do Instituto de Química;
- ao Instituto de Matemática, Estatística e Ciências de Computação da UNICAMP, pela utilização do equipamento de computação;
- aos professores, funcionários, colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio, sugestões e incentivos e especialmente:
 - Prof.ª Dra. Ruiess V. F. Bravo e Roberto C. Camargo pela realização dos espectros de massa;
 - Profs. Francisco B. T. Pessine e Bertran pela utilização de suas linhas de vácuo
 - Gilberto C. Miranda e Lúcia H. Toffano, técnicos do laboratório,
 - André C. Breda, Carlos Feliciano e Luiz Fontana, pela dedicação e atenção dispensada na seção de vidraria
- à Prof.ª Dra. Riva Moscovici pelas realizações de análise elementar;
- à M. Georgina A. Meireles pelo paciente trabalho datilográfico, a Luiz A. de Carvalho Pinto pelo empréstimo da máquina de escrever, e a Pedro C. S. Moran e à Administração de Bens Pagetti pela reprodução destas páginas.
- e em especial, ao Prof. Dr. Joseph Miller pela orientação segura e amiga.

A meus pais

e

ã. Regina Célia

ERRATA

pag.	onde estiver escrito	leia-se
24	NUCLEOFÚFICO	NUCLEOFÚGICO
43	DETERMINAÇÃO BOA	DETERMINAÇÃO E 8
63	DETERMINAÇÃO FO	DETERMINAÇÃO F 7
111 (Tabela 61)	I^-	Cl^-
161	4-CHLOOROPYRIDINIUM	4-CHLOROPYRIDINIUM
161 (5º §)	Whith	with

ÍNDICE

1 - Introdução - Alguns aspectos das reações de substituição nucleofílica aromática.....	1
1.1 - Substituição nucleofílica aromática.....	1
1.1.1 - Mecanismo unimolecular (S_N1Ar).....	1
1.1.2 - Mecanismo de eliminação-adição ou benzino.....	2
1.1.3 - Mecanismo de substituição nucleofílica aromática radicalar e mecanismo de foto substituição aromática.....	3
1.1.4 - Mecanismo de adição-eliminação ou ativado (S_N2Ar).....	3
1.2 - Nucleofilicidade.....	6
1.2.1 - Nucleófilos neutros.....	11
1.3 - Mobilidade dos grupos nucleofúgicos.....	12
1.4 - Efeitos dos grupos substituintes.....	14
1.5 - Aproximações termoquímicas.....	19
2 - Objetivos do Trabalho.....	23
3 - Parte Experimental.....	24
3.1 - Cálculos das constantes de velocidade.....	24
3.1.1 - Introdução.....	24
3.1.2 - Método (1) - dosagem do grupo nucleofúgico.....	24
3.1.3 - Método (2) - condutométrico.....	25
3.1.3.1 - Hidrólise dos sais piridínicos.....	25
3.1.3.2 - Metanólise dos sais piridínicos.....	27
3.1.4 - Método (3) - espectrofotométrico.....	28
3.2 - Cálculo dos parâmetros de Arrhenius.....	30
3.3 - Aparelhos e materiais.....	31
3.4 - Experimentos.....	34
3.4.1 - Introdução.....	34
3.4.2 - Experimentos cinéticos (vide Índice dos experimentos cinéticos).....	35
3.4.3 - Identificação e/ou isolamento de produtos (vide Índice de identificação e/ou isolamento de produtos).....	116
4 - Discussão dos Resultados.....	121
4.1 - Cálculo de ρ -constante de reação (Hammett).....	121
4.1.1 - Cálculo de ρ na hidrólise dos cátions 2-cloro-1-metilpiridínico e 2-cloro-3 ou 5-nitro-1-etilpiridínico.....	121
4.1.2 - Cálculo de ρ na metanólise dos cátions 2-cloro-1-metilpiridínico e 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico.....	122
4.1.3 - Comparação das reatividades dos cátions 4-cloro-1-metilpiridínico e 4-cloro-1-hidrógenopiridínico em reação com água.....	122
4.1.4 - Cálculo de ρ na metanólise de 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno e 1-fluor-2,4,6-trinitrobenzeno.....	123
4.1.5 - Comparação das reatividades de 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno e 2-cloro-3,5-dinitropiridina.....	125
4.2 - Comentário geral sobre os valores de $\log B$ em reações entre nucleófilos aniônicos e neutros com substratos catiônicos e neutros.....	127
4.3 - Comparação das reatividades e parâmetros de Arrhenius, nas reações de hidrólises dos cátions 2-cloro-5-nitro- e 2-cloro-3-nitro-1-etilpiridínicos.....	128
4.4 - Comparação das reatividades dos nucleófilos (aniôni	

cos e neutros), tendo como átomo central o oxigênio, nas reações com substratos catiônicos.....	129
4.4.1 - Comparação das reatividades dos substratos.....	130
4.4.2 - Discussão comparativa das reatividades de metóxido em metanol e de hidróxido em água.....	130
4.4.3 - Razões de nucleofilicidade (MeO^- em MeOH)/ MeOH e (OH^- em HOH)/ HOH	133
4.4.4 - Outras comparações.....	134
4.5 - A metanólise de cloreto de picrila (1-cloro-2,4,6- trinitrobenzeno) e reações consecutivas.....	136
4.6 - Solvólises de derivados de picrila (1-X-2,4,6-trini trobenzeno) com solventes tipo (R-OH).....	146
4.6.1 - Razão de mobilidade F/Cl.....	147
4.6.2 - Comparação entre as reatividades da água, do metanol e do iso-propanol com 1-fluor- e 1- cloro-2,4,6-trinitrobenzeno.....	149
4.6.3 - Mecanismos das hidrólises e metanólises de 1-metóxi-2,4,6-trinitrobenzeno.....	150
4.7 - Cálculos termoquímicos das energias de ativação.....	152
4.7.1 - Metanólises.....	152
4.7.2 - Hidrólise e iso-propanólise.....	155
5 - Sumário.....	160
6 - Summary	161
7 - Referências Bibliográficas.....	162

ÍNDICE DOS EXPERIMENTOS CINÉTICOS

3.4.2 - Experimentos Cinéticos.....	35
3.4.2.1 - Hidrólise de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico.....	35
3.4.2.2 - Hidrólise de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico.....	37
3.4.2.3 - Hidrólise de tetrafluoroborato de 2-cloro-5-nitro -1-etilpiridínico.....	48
3.4.2.4 - Hidrólise de tetrafluoroborato de 2-cloro-3-nitro -1-etilpiridínico.....	51
3.4.2.5 - Hidrólise de clorohidrato de 4-cloropiridina.....	55
3.4.2.6 - Metanólise de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico.....	60
3.4.2.7 - Metanólise de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico.....	65
3.4.2.8 - Metanólise de tetrafluoroborato de 2-cloro-5-nitro -1-etilpiridínico.....	68
3.4.2.9 - Metanólise de cloreto de picrila (1-cloro-2,4,6-tri nitrobenzeno).....	71
3.4.2.10- Metanólise de 2-cloro-3,5-dinitropiridina.....	74
3.4.2.11- Metanólise de fluoreto de picrila (1-fluor-2,4,6-tri nitrobenzeno).....	77
3.4.2.12- Metanólise de metilpicril éter (1-metóxi-2,4,6-trini trobenzeno).....	81
3.4.2.13- Hidrólise de cloreto de picrila (1-cloro-2,4,6-trini trobenzeno).....	85
3.4.2.14- Hidrólise de fluoreto de picrila (1-fluor-2,4,6-tri nitrobenzeno).....	88
3.4.2.15- Hidrólise de metilpicril éter (1-metóxi-2,4,6-trini trobenzeno).....	92
3.4.2.16- Iso-propanólise de cloreto de picrila (1-cloro-2,4,6 -trinitrobenzeno).....	95
3.4.2.17- Iso-propanólise de fluoreto de picrila (1-fluor-2,4, 6-trinitrobenzeno).....	99
3.4.2.18- Metanólise de cloreto de picrila e reações consecuti vas	102
3.4.2.18.1 - Reação entre cloreto de picrila e metanol.....	102
3.4.2.18.2 - Reação entre metilpicril éter e o íon clo reto em metanol.....	104
3.4.2.18.3 - Reação entre metilpicril éter e metanol.....	106
3.4.2.18.4 - Reação entre metilpicril éter e o íon io deto em metanol.....	107
3.4.2.18.5 - Reação entre o cátion 4-metóxi-1-metilpi ridínico e o ânion iodeto em metanol.....	108
3.4.2.18.6 - Reação de NaI + ácido pícrico + etil éter em metanol.....	110
3.4.2.18.7 - Reação de KCl + ácido pícrico + etil éter em metanol.....	111
3.4.2.18.8 - Reação entre ácido clorídrico e metanol.....	111
3.4.2.19- Desmetilação de metilpicril éter pelo íon iodeto em ace tonitrila	112

ÍNDICE DE IDENTIFICAÇÃO E/OU ISOLAMENTO DE PRODUTOS

3.4.3 - Identificação e/ou isolamento de produtos.....	116
3.4.3.1 - Reação entre cloreto de picrila e metanol.....	116
3.4.3.2 - Reação entre metilpicril éter e metanol.....	118
3.4.3.3 - Reação entre ácido clorídrico e metanol.....	118
3.4.3.4 - Reação entre picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico e água....	119
3.4.3.5 - Reação entre picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico e MeOH....	119
3.4.3.6 - Reação entre cloreto de picrila e iso-propanol.....	120

1. INTRODUÇÃO - ALGUNS ASPECTOS DAS REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

As reações de Substituição Aromática^{*}, mais características, são eletrofílicas devido à nuvem de elétrons- π (polarizável) que permite reação do anel, como nucleófilo, com reagentes eletrofílicos. Tais reagentes são caracteristicamente / positivos ou neutros. Os grupos eletrofúgicos^{**} saem sem o par eletrônico da ligação com o anel. O próton é o grupo eletrofúgico mais comum nas reações de Substituição Eletrofílica Aromática (S_EAr).

Entretanto, é previsível a existência do grupo das reações de Substituição Nucleofílica Aromática (S_NAr) onde, o grupo nucleofúgico^{***} sai com o par eletrônico da ligação com o anel. Em compostos simples como o benzeno e clorobenzeno estas reações são desfavorecidas devido a repulsão eletrônica entre o nucleófilo e os elétrons- π do anel^{1,2}, mas com grupos substituintes apropriados as substituições nucleofílicas são facilitadas.

1.1 - SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

As reações de Substituição Nucleofílica Aromática estão classificadas segundo os seus mecanismos em: mecanismo unimolecular S_N1 , mecanismo bimolecular S_N2 , mecanismo benzino, mecanismo radicalar e mecanismo de foto substituição aromática

1.1.1 - MECANISMO UNIMOLECULAR (S_N1Ar)

As reações de substituição do cátion aril diazônico, em soluções, foram extensamente estudadas³. Na ausência de base forte, agentes redutores e luz, esta reação é atualmente conceituada como sendo de S_N1Ar ^{4,5}, embora alguns autores³ duvi

** O termo "Substituição Aromática" aplica-se somente às substituições ao átomo de carbono o qual constitui parte de um anel aromático e especificamente exclui reações de substituição ocorrendo nas cadeias laterais ao anel aromático.*

*** Grupo Eletrofúgico é aquele que se desliga do substrato, sob a ação do eletrófilo, deixando os elétrons da sua ligação ao centro de reação.*

**** Grupo Nucleofúgico é aquele que se desliga do substrato, sob a ação do nucleófilo, levando o par de elétrons da sua ligação ao centro de reação.*

dem que estas reações processem-se através de um intermediário cátion aril.

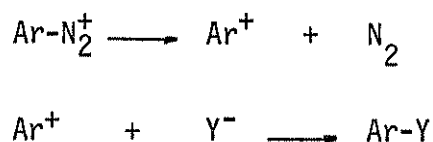


Fig.1 - Reação tipo $\text{S}_{\text{N}}1\text{Ar}$ dos cátions aril diazônicos.

O mecanismo apresentado na Fig.1 foi proposto, em 1942, por Waters⁶. O reagente Y^- não é envolvido no estado de transição. A existência do cátion aril como intermediário da reação é questionável³, pois a carga positiva não pode ser deslocada por formas convencionais de ressonância visto que o orbital deficiente em elétrons é perpendicular aos orbitais- π moleculares^{4a}. Taft⁷ sugeriu que estes intermediários possam ganhar alguma estabilidade como um cátion aril (bi-radical) / tripleto. Swain⁴ e colaboradores apoiam o conceito de que as reações de substituição de cátions aril diazônicos ocorrem pelo mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1\text{Ar}$. Sugeriram que o cátion intermediário estaria na forma singlete (devido a ótima correlação obtida na análise da contribuição dos substituintes, usando duas constantes F e R), e que é estabilizado por hiperconjugação com os hidrogênios "orto" (determinada por efeitos isotópicos secundários).

1.1.2 - MECANISMO DE ELIMINAÇÃO-ADIÇÃO OU BENZINO

Esse mecanismo é caracterizado em reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, pelo uso de reagentes fortemente básicos, onde no produto o grupo entrante pode ocupar também uma posição vizinha àquela em que o grupo nucleofúgico ocupava antes de reagir. Isso é, o grupo nucleofílico pode entrar na posição "orto" em relação à que estava o grupo nucleofúgico. Para esse tipo de reação, vários pesquisadores são favoráveis ao conceito de que essas reações processem-se através de um intermediário benzino. Como exemplo, a reação, apresentada na Fig.2, realizada por Roberts e seus colaboradores⁸.

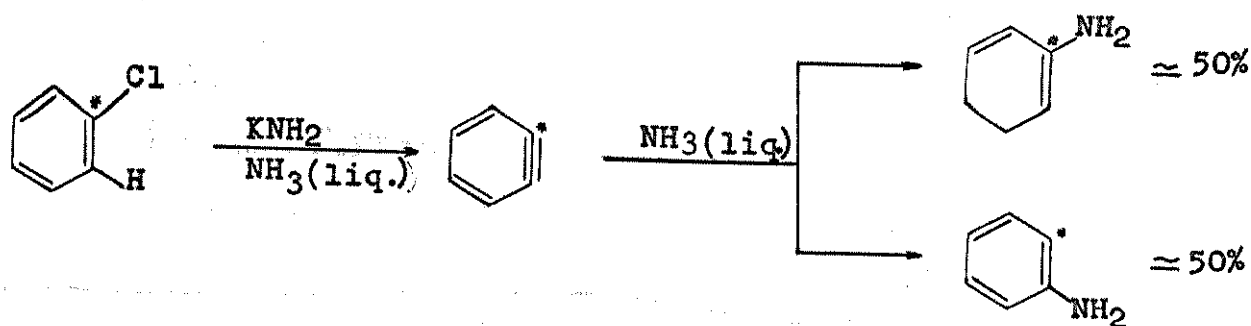


Fig.2 - Reação $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ via Benzino (* = ^{14}C)

Os fatores que favorecem o mecanismo de eliminação-adição são⁹: (a) a presença de um átomo de hidrogênio ligado na posição "orto" ao grupo nucleofílico / (que deve ter caráter acidogênico); (b) reagentes fortemente básicos (caráter / mais básico do que nucleofílico); (c) substratos de baixa reatividade pelo mecanismo S_N2 (adição-eliminação).

1.1.3 - MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA RADICALAR E MECANISMO DE FOTO SUBSTITUIÇÃO AROMÁTICA.

O mecanismo de Substituição Nucleofílica Aromática Radicalar foi recentemente proposto por Bunnett e Kim¹⁰, como um mecanismo competitivo ao do benzino, para as reações de 5- e 6-iodo-pseudocumenos com KNH_2 em NH_3 , devido ao fato de não encontrarem uma razão idêntica de produtos (5/6-pseudocumidinas). Verificaram que a adição de metais alcalinos, força a substituição a se processar pelo mecanismo de radicais livres, pois estes funcionam como doadores de elétrons (por transferência / completa).

O mecanismo das reações de Foto Substituição Aromática é conhecido há mais de vinte anos, e é amplamente comentado por Cornelisse e Havinga em suas recentes revisões¹¹. Como regra geral estas reações precisam ser irradiadas (fótons: $h\nu$), são de natureza heterolítica, e apresentam o grupo substituinte nitro, na posição "meta", melhor ativante do que na "orto" e "para".

1.1.4 - MECANISMO DE ADIÇÃO-ELIMINAÇÃO OU ATIVADO (S_N2Ar).

Em princípio, a substituição de X por Y (vide Fig.3 e Fig.4) pode processar-se por duas formas principais: ou a reação se processa pela substituição síncrona (mecanismo de uma etapa); ou por um processo envolvendo um complexo intermediário de relativa estabilidade (mecanismo de duas etapas).

O mecanismo síncrono, foi rejeitado devido à dificuldade de se visualizar / conceitualmente um estado de transição razoável^{12a}. A razão mais importante, é a impossibilidade do nucleófilo e do grupo nucleofílico usarem o mesmo orbital sp^2 , para as ligações parciais ao centro de reação (vide Fig.3). É bom lembrar que, nas reações S_N2 -Alifática (mecanismo síncrono), os lobos de um orbital "p" são usados para as ligações parciais (de um lado o nucleófilo e do outro o grupo nucleofíli

co).

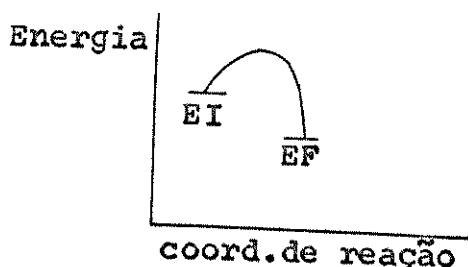


Fig.3 - Mecanismo síncrono

Em contraste, o mecanismo via complexo intermediário é mais facilmente aceito, devido aos trabalhos de Bunnett e colaboradores¹² e, ainda os de Miller¹³ especialmente acerca da estabilidade desses complexos.

Em casos propícios, os complexos intermediários (complexos- σ ou complexos de Meisenheimer) são estáveis, e estes são conhecidos há mais de 70 anos¹⁴. Nos últimos anos, houve um grande interesse na química desses complexos^{15,16,17,18}.

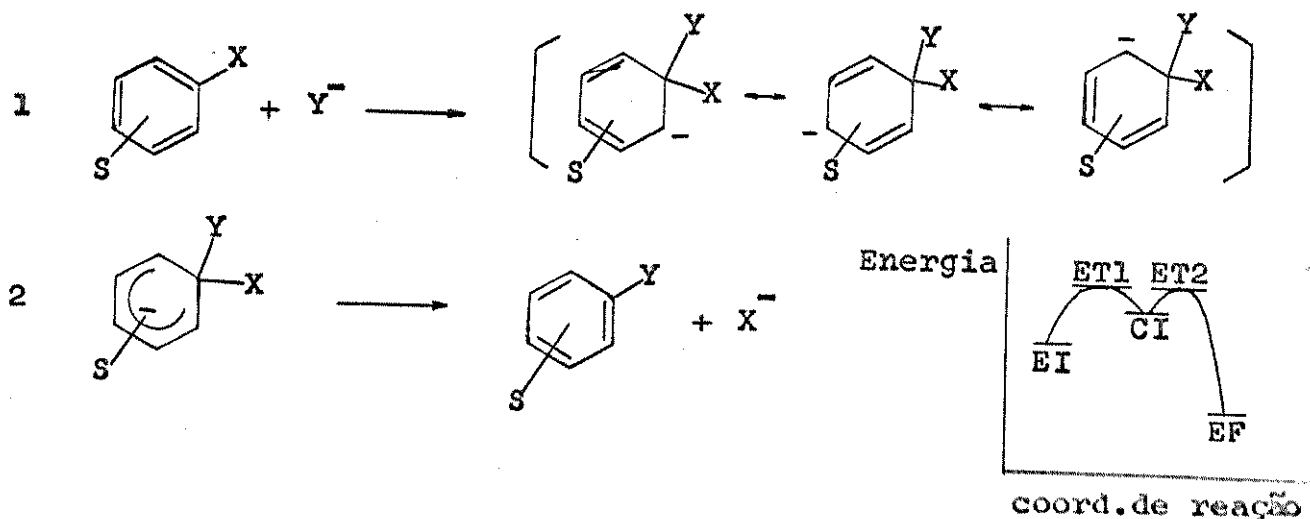


Fig.4 - Mecanismo via complexo intermediário

A estabilização dos complexos- σ é devido aos grupos substituintes que "retiram elétrons" do centro de reação, estabilizando assim o complexo intermediário na forma de ciclohexadieneto.

Além do complexo- σ , existem evidências da formação de complexos- π , embora Banthorpe¹⁹ tenha indicado que, para reações S_NAr de substratos ativados, a formação de tais complexos (complexos- π) é usualmente encarada como sem importância.

O mecanismo via um complexo intermediário, requer a formação de dois estados de transição (ET1 e ET2) e pode ser apresentado como mostra a Fig.5, sendo que os processos mais importantes que ocorrem durante a sequência das etapas da reação / (utilizando o exemplo onde o nucleófilo é um ânion e o substrato é neutro) são²⁰:

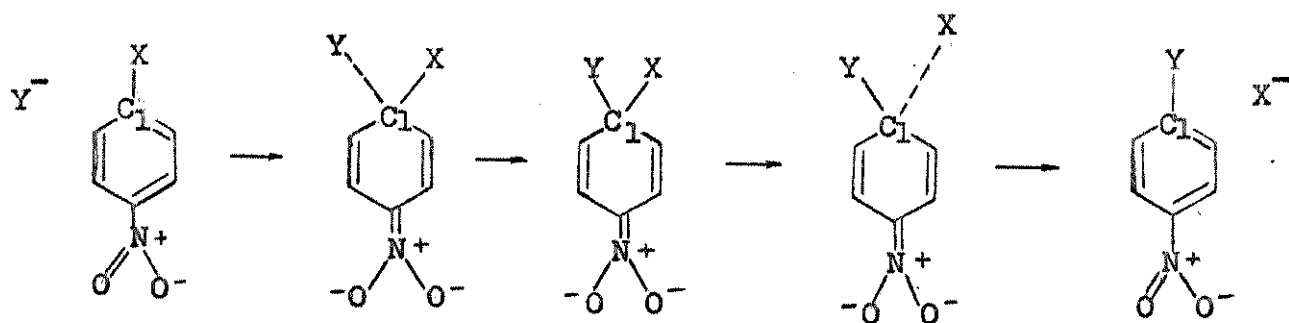


Fig.5 - Representação das etapas mais importantes de uma reação S_N2Ar - via complexo intermediário.

- (a) O nucleófilo Y^- aproxima-se do anel, pela lateral, formando inicialmente uma ligação iônica fraca com C_1 , porque este se apresenta com a nuvem de elétrons π alterada, devido aos grupos substituintes (de efeitos $-M$) e a eletronegatividade de X (ligado a C_1). Esta etapa é afetada por efeitos estéricos, mas não muito, porque a aproximação de Y^- é pela lateral. A solvatação de Y^- é um fator que se opõe a esta etapa, e a energia livre total do sistema é aumentada. A força "doadora de elétrons" intrínseca do nucleófilo, pode ser relacionada à sua energia de ionização.
- (b) A configuração do C_1 varia de uma hibridização trigonal planar sp^2 para a tetraedral sp^3 , e a carga negativa do sistema é absorvida pelo anel e substituintes. A variação da ligação C_1-Y , de iônica para covalente, é ajudada pela polarizabilidade de Y^- . A energia de solvatação de Y^- é perdida, mas há um ganho na energia de solvatação do ion ciclohexadieneto. O comprimento da ligação C_1-X varia de $Ar-X$ à $Alif-X$. Essa variação é impedida pela conjugação de X com o sistema aromático.
- (c) Um estágio é alcançado, onde o sistema aromático transformou-se na estrutura ciclohexadieneto, e as ligações C_1-X e C_1-Y são de tipos idênticos e formam um plano, o qual forma um ângulo reto com o plano do anel. Este complexo intermediário é um ponto de mínima energia livre. Sua estabilidade depende de: grupos substituintes (que "retiram elétrons", contribuindo para a energia de ressonância total), da solvatação e das estabilidades das ligações covalentes C_1-X e C_1-Y e das estabilidades relativas como ânions. Este complexo pode ser metaestável ou em casos propícios estável.
- (d) A configuração de C_1 no CI (complexo intermediário) começa a variar de uma hibridização tetraedral sp^3 para uma trigonal sp^2 , isto é, a estrutura ciclohe

xadieneto começa a variar para a estrutura benzenoide. Ocorre o encurtamento da ligação C_1-Y , variando de $C_{Alif} - Y$ para $C_{Ar} - Y$, como o alongamento da ligação C_1-X , variando de $C_{Alif} - X$ covalente para iônica. A quebra da ligação C_1-X é afetada pela força da ligação C_1-X . A mobilidade intrínseca do grupo nucleofílico pode ser relacionada a sua afinidade eletrônica. O efeito eletromérico / realizado pelo grupo substituinte, se presente, também ajuda a retornar a estrutura benzenoide.

O ponto de máxima energia livre, corresponde a posição do estado de transição determinante da velocidade. Dependendo da posição dos Estados de Transição, ao longo do curso da reação (referente à coordenada da reação), os vários fatores mencionados acima assumem importância na determinação da velocidade da reação.

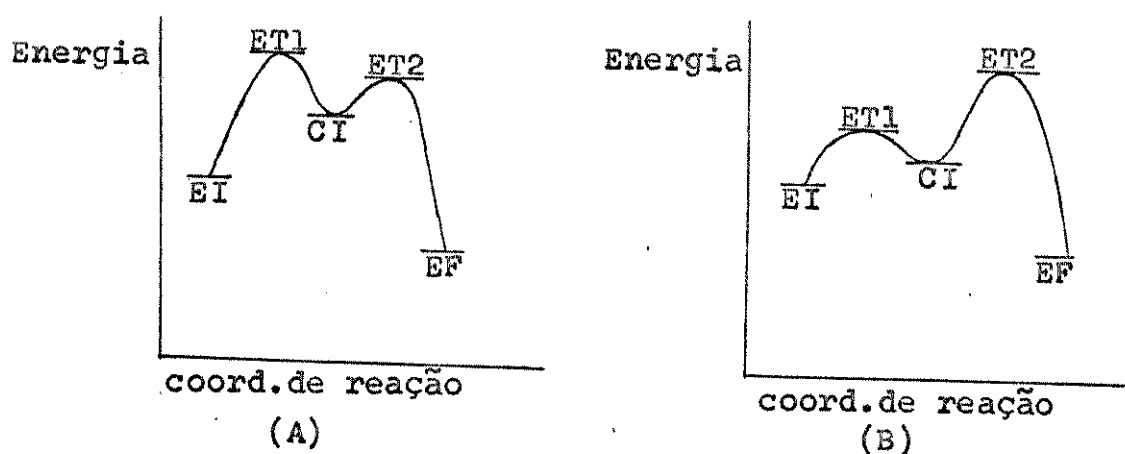


Fig.6 - Perfis energéticos de reações S_N2Ar - via complexo intermediário: (A) o ET1 controla a velocidade da reação.
(B) o ET2 controla a velocidade da reação.

Os fatores que favorecem o mecanismo adição-eliminação são⁹: (a) a presença de um bom grupo nucleofílico; (b) substituintes que "puxam elétrons". Eles tem a dupla finalidade de desproteger o carbono, que é o centro da reação, e estabilizar os intermediários na forma ciclohexadieneto. Tais substituintes, estabilizam mais estes intermediários do que o estado inicial (e final) que tem caráter benzenoide.

1.2 - NUCLEOFILICIDADE

Nucleofilicidade é uma medida comparativa da facilidade com que um nucleófilo reage a um centro eletrofílico e, em substituições, desloca um grupo nucleofílico. Um dos primeiros tratamentos quantitativos da nucleofilicidade foi feito / por Swain²¹ nas reações S_NAlif . Logo depois, Edwards²², com base nas equações de

Swain²¹, obteve equações combinando: escala nucleofílica e escala de basicidade, escala nucleofílica e potenciais de eletrodos, e força nucleofílica com polarizabilidade e basicidade.

Miller^{23a}, através da Fig.7, ilustrou uma relação entre o processo homolítico e o heterolítico, o qual é fundamental para uma aproximação termoquímica sobre a reatividade e força do reagente.

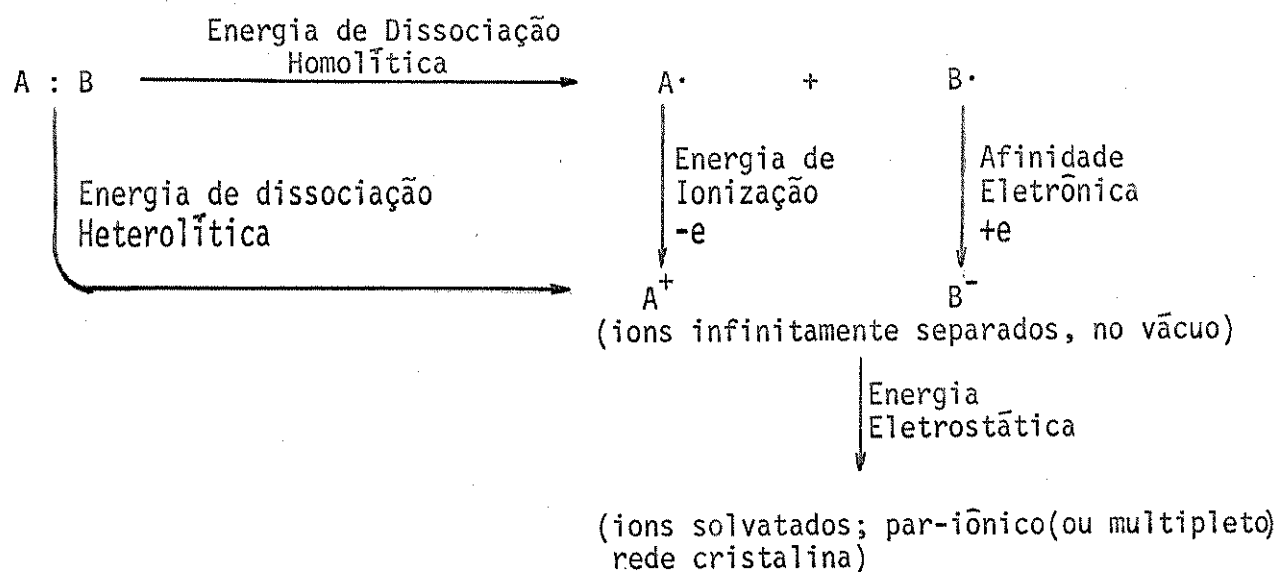


Fig.7 - Relação fundamental entre o processo homolítico e o heterolítico.

A heterólise de uma ligação A:B numa molécula, produzindo pares de íons, requer muito mais energia do que a correspondente homólise, comparando-se a homólise com a heterólise no vácuo produzindo íons infinitamente separados. Entretanto, se a heterólise produz íons solvatados (ou é favorecida por uma outra forma de energia eletrostática), então os fatores energéticos da heterólise podem ser mais favoráveis. Miller^{23a} admite que existem relações entre eletrófilo-nucleófilo, ácido-base, e oxidante-redutor (onde não há transferência completa de elétrons). A força dos reagentes, nesses processos heterolíticos, precisa ser considerada em termos de energia livre de ativação e de reação, isto é, da reatividade e equilíbrio.

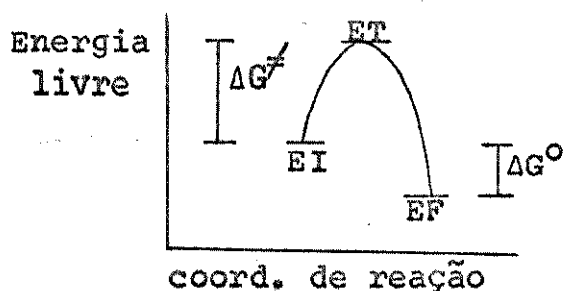


Fig.8 - Perfil energético de uma reação com somente um estado de transição (ET).

Os valores de $\Delta G^\ddagger$ e ΔG^0 , apresentados na Fig.8, estão relacionados à reatividade e equilíbrio respectivamente, como demonstram as equações abaixo.

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{R \cdot T}$$

O termo acidez ou basicidade (ou força do ácido ou da base), referem-se a ΔG^0 nas reações de equilíbrio ácido-base, isto é, referem-se à acidez e basicidade de termodinâmica. Em contraste, o termo eletrofilicidade ou nucleofilicidade, referem-se às energias livres de ativação e velocidades em reações eletrofílo-nucleofílo, isto é, referem-se à eletrofilicidade e nucleofilicidade cinética. Então, Miller considera que "basicidade" é nucleofilicidade termodinâmica para o hidrogênio; e "nucleofilicidade" é nucleofilicidade cinética para qualquer outro átomo eletrofílico.

Assumindo as reações em solução homogênea, por exemplo, os valores das entalpias de reação (ΔH^0) podem ser estimados se forem conhecidos os valores apropriados das energias de: dissociação da ligação, solvatação, ionização e afinidade eletrônica. Se houver variação de alguns outros tipos de energias internas estes devem ser incluídos.

A força cinética dos reagentes é mais difícil de ser estimada do que a força termodinâmica. Na consideração da força cinética dos reagentes, precisamos considerar que o complexo ativado, no estado de transição determinante da velocidade, envolve uma incompleta formação e ruptura de ligação. Quando o mecanismo for síncrono, a ordem total de ligação não precisa ser necessariamente igual a soma dos números de ligações envolvidas.

Os termos mais importantes e fundamentais, em relação às forças de reagentes cinética e termodinâmica, em reações heterolíticas são: (a) mudanças de energia de solvatação* (ou outra forma de energia eletrostática); (b) energias de ionização/afinidade eletrônica - de reagentes e grupos fugitivos; (c) energias de formação e quebra de ligações.

Para a força nucleofílica e eletrofílica cinética, precisa-se adicionar a

* muito maior para as espécies iônicas do que para as neutras.

informação do peso desses termos; em que estágio, e qual a extensão da ligação e variações associadas, que ocorrem na formação do ET determinante da velocidade.

Adicionalmente, precisa-se considerar todas as variações associadas de entropia, para ambas as forças cinética e termodinâmica. Isto é problemático, especialmente para a força de reagente cinético, mas felizmente, este termo geralmente contribui menos para as variações de energia livre do que o termo entálpico, isto é, $T \cdot \Delta S^\ddagger < \Delta H^\ddagger$. Além disso, a entropia de solvatação pode ser a maior contribuinte de $\Delta S^\ddagger$, tornando-se assim mais acessível.

A alta polarizabilidade é favorável porque permite um melhor balanceamento dos fatores, favoráveis e desfavoráveis, durante a reação, por exemplo: um nucleófilo aniônico polarizável pode conseguir um substancial grau da formação de ligação, com menos perda proporcional da solvatação, e talvez também energia de ionização, do que com nucleófilo aniônico de baixa polarizabilidade; ou para a mesma perda de energia de solvatação (e ionização), o nucleófilo mais polarizável pode formar uma parte da ligação com maior ordem de ligação. Onde a formação da ligação pelo nucleófilo, no ET determinante da velocidade de reação, não se aproxima a uma ligação inteira, a polarizabilidade do nucleófilo é relativamente importante, mas a força da ligação formada tem importância diminuída.

Comparando-se os compostos alifáticos saturados, com os compostos carbonílicos e compostos aromáticos ativados, nas reações S_N2 , o grau de formação de ligação pelo nucleófilo, no ET determinante da velocidade, é menor para as reações S_N2 síncrono dos compostos alifáticos.

O íon iodeto é um exemplo de um nucleófilo altamente polarizável, e a ligação C-I é relativamente fraca. O íon azido, por outro lado, tem polarizabilidade consideravelmente menor, e a ligação C-N₃ tem força moderada. Na realidade, o íon iodeto é um bom nucleófilo cinético ao C_{Alif.satur.} mas não nas reações aromáticas. No entanto, o íon azido é um fraco nucleófilo cinético nas reações S_N ao carbono alifático saturado mas, um nucleófilo moderadamente forte nas reações S_N Ar.

Nas reações S_N Ar, os nucleófilos podem exibir consideráveis variedades na regra de reatividade, que podem ser entendidas e explicadas, e não violam os conceitos referidos acima.

É claro que havendo uma variação de solvente, especialmente para uma outra

classe diferente, espera-se que provoque uma variação relativa nos valores absolutos da energia de solvatação (e nos valores de entropia de solvatação), e também na variação da regra de reatividade. Solventes aprotônicos dipolares não são necessariamente inferiores na solvatação de espécies catiônicas; eles podem ser melhores. Para as espécies aniônicas, os solventes protônicos são melhores. Os solventes aprotônicos, em geral, são menos favoráveis ao desenvolvimento de centros iônicos.

A nucleofilicidade do reagente, em uma reação S_N2 , depende do mecanismo envolver um estado de transição simples ou um complexo intermediário e dois estados de transição. No primeiro, a nucleofilicidade cinética, envolve a formação da ligação pelo nucleófilo, e a ruptura da ligação do grupo nucleofúgico; já no segundo caso, onde o ET1 determina a velocidade da reação, a nucleofilicidade cinética envolve somente a formação de ligação pelo nucleófilo, não se importando com a ruptura da ligação com o grupo nucleofúgico. Quando o ET2 determinar a velocidade da reação, a ruptura da ligação do grupo nucleofúgico assume alguma importância, e a situação assemelha-se àquela da reação passando por um só estado de transição.

Geralmente, os efeitos estéricos entre o grupo LG (halogênios) e o grupo entrante, não tem sido convenientemente determinados, obtendo-se má correlação das constantes de velocidade com os tamanhos dos grupos LG (halogênios). Fava²⁴ e colaboradores, apontaram que o uso da razão k_{ArF}/k_{ArCl} , para avaliar os efeitos estéricos, não é bom, devido à variação de eletronegatividade efetiva do centro de reação, causada pela variação do LG (halogênios), o qual pode produzir diferenças na sensibilidade do efeito de polarização do substituinte no nucleófilo. Bartoli²⁵, contornou esse problema usando como nucleófilos p-cresolato e o-cresolato, e como substratos os 4-nitro-2,6-dimetil-halogenobenzenos. A comparação dos valores k_p/k_o cresolatos, para cada halógeno derivado, mostra uma boa correlação com o tamanho do LG (halogênios), sendo que a ordem k_p/k_o cresolatos aumenta na ordem $F < Cl < Br$ em DMSO. Atribuindo este resultado à interação de ordem estérica entre o LG e o Nu.

Os nucleófilos podem ser divididos em dois grupos: grupo dos nucleófilos aniônicos e grupo dos nucleófilos neutros.

Existem diferenças marcantes nos valores dos fatores que influem na reativi

dade dos nucleófilos aniônicos (N.A.), quando comparados com os nucleófilos neutros (N.N.)^{9b}. Os N.A. apresentam uma energia de ionização bem menor do que os N.N., e isto favorece uma maior reatividade para os N.A.. As energias de ligação não tem uma influência muito significativa, na comparação das reatividades dos N.A. com N.N., embora elas sejam importantes em termos absolutos. As energias de solvatação dos N.N. e dos N.A. são também bem diferentes, sendo que a somatória dos valores, envolvendo os vários estágios da reação (desde o EI ao EF), dá um resultado favorável à reatividade dos N.N. em relação aos N.A.. A principal diferença / das energias de solvatação, está entre os EIs e os ETs.. O N.N., no EI, está pouco / solvatado, enquanto que o complexo ativado (CA), no ET, apresenta-se muito solvatado (pois o CI é da forma $Y^+ - Bzd^- - X$). Como consequência adicional, há uma diminuição da entropia, e é por isso que os valores de $\Delta S^\ddagger$ para as reações do N.N. são mais negativos do que os obtidos nas reações dos N.A.²⁶.

Os nucleófilos, também podem ser classificados segundo a posição do átomo / central, na tabela periódica. Nos nucleófilos leves, o átomo central pertence à primeira linha da tabela periódica. Ex: O, N. Nos nucleófilos pesados, o átomo central pertence as demais linhas da tabela periódica. Ex: S, Se²⁷.

1.2.1 - NUCLEÓFILOS NEUTROS

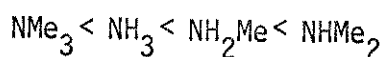
As reações com nucleófilos leves neutros são, em geral, de segunda ordem, não sofrem catálise ácido-base, e tem a seguinte ordem de mobilidade dos grupos nucleofílicos (halogênios) : $F > Cl, Br, I$ ^{9c}.

O complexo intermediário, formado nas reações S_NAr entre nucleófilos neutros ($Y:$) e substratos neutros $Ar-X$, é da espécie $Y^+ - Bzd^- - X$. Considerando que os grupos catiônicos tem grande mobilidade, a reação reversa deve ser relativamente fácil, a menos que haja um próton (que possa ser liberado) ligado ao Y^+ . O CI das reações (de derivados piridínicos) aqui estudadas é do tipo $H - Y^+ - Bzd(N) - X$, devido ao substrato ser catiônico.

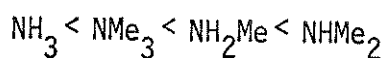
Miller^{9d} fez considerações, incluindo energia de ligação, solvatação e ionização, sobre as nucleofilicidades relativas de um nucleófilo e seu vizinho correspondente na tabela periódica (período): a energia de ligação favorece a ordem de reatividade $HF > H_2O > NH_3$ e $ROH > RNH_2$, sendo que a diferença entre as espécies /

derivadas de nitrogênio e oxigênio são pequenas; a energia de solvatação, que é a menos importante, favorece a ordem de reatividade $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$ e $\text{ROH} > \text{RNH}_2$; o fator realmente determinante na comparação, é o da energia de ionização cujos valores (kcal mol^{-1}) são: NH_3 , 234; H_2O , 290; HF , 401; MeNH_2 , 207; MeOH , 249. A maior reatividade da amônia e das aminas, quando comparadas com água e alcoois, são facilmente previstas, assim como, a falta do caráter nucleofílico do HF. Observa-se que as aminas e o NH_3 , são muito mais reativas que os alcoois e a H_2O ²⁸.

Comparando-se as reatividades dos nucleófilos, que tem em comum o átomo central, encontramos as aminas como um dos casos mais explorados. A ordem de nucleofilicidade cinética das aminas, considerando-se a substituição no carbono aromático, é²⁶:



sendo que a ordem da basicidade termodinâmica é:



1.3 - MOBILIDADE DOS GRUPOS NUCLEOFÚGICOS

A mobilidade de um grupo nucleofúgico é a facilidade com que um grupo nucleofúgico é deslocado, por um determinado reagente nucleofílico, nas reações S_{N} . O estudo da mobilidade de grupos nucleofúgicos, nas reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, requer em cada estudo, a variação somente do grupo nucleofúgico. Contudo, a ocorrência de uma mudança de mobilidade em sistemas diferentes, contribui para importantes conclusões mecânicas derivadas de tais estudos.

Nas reações $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$ (adição-eliminação), Bunnett e Zahler^{12a}, ordenaram alguns grupos nucleofúgicos de acordo com a mobilidade: $\text{F} > \text{NO}_2 > \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} > \text{N}_3 > \text{OSO}_2\text{R} > \text{N}^+\text{R}_3 > \text{OAr} > \text{OR} > \text{SR}, \text{SAr} > \text{SO}_2\text{R} > \text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{alquil}$), e comentaram que esta ordem varia com o reagente. Miller¹, sugeriu que nas reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, o poder dos grupos nucleofúgicos em atrair elétrons, exerce maior influência na mobilidade. Então, a influência da carga elétrica dos grupos nucleofúgicos, segue a seguinte ordem: $\text{X}^+ > \text{X}^0 > \bar{\text{X}}$ ex: $\text{SR}_2^+ > \text{SR} > \text{S}^-$; e de acordo com a eletronegatividade ex.: $\text{F} > \text{OR} > \text{NR}_2$ e $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. A alta polarizabilidade e a baixa energia de dissociação da ligação, são fatores favoráveis, só que a energia de ligação não é importante nos casos em que a eletronegatividade é importante.

A ordem de mobilidade: $F > Cl > Br > I$, é observada nas reações S_NAr com nucleófilos aniônicos, cujo átomo central situa-se na primeira linha horizontal da tabela periódica, e esta ordem é atribuída ao efeito da diferença das eletronegatividades, desprezando-se a quebra da ligação. Então, no mecanismo adição-eliminação, o ET1 (formação da ligação) é a etapa determinante da velocidade da reação. Com nucleófilos pesados (com excessão dos mais reativos), a ordem de mobilidade / do fluor com os outros halogênios é invertida devido ao ET2 (quebra da ligação), passar a ser a etapa determinante da velocidade da reação^{9e}.

A mesma variação na ordem de mobilidade dos halogênios, nas reações com nucleófilos aniônicos, é encontrada com nucleófilos neutros (variação essa relativa às espécies de nucleófilos pesados e leves).

Como na maioria dos casos, as reações são de segunda ordem, não sofrem catálise básica e tem a ordem de mobilidade $F >$ halogênios pesados, Miller⁹ sugeriu / que o nível do ET1, relativo ao EI, deveria ser suficientemente alto para que a formação do ET1 determinasse a velocidade da reação. Como uma das excessões, a reação de 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno com PhNHMe em EtOH apresenta catálise básica²⁹, excessão essa, previsível pelos cálculos termoquímicos^{9f}. Em recente revisão⁵, sobre catálise básica nas reações S_N2Ar (mecanismo adição-eliminação), Bernasconi analisa os fatores determinantes da incidência da catálise básica. Além da condição conhecida e entendida como $k_2 < k_{-1}$ (vide Fig.9), há outras mais obscuras como: a influência do grupo LG, basicidade e efeito do solvente, efeitos estéricos e influência do grupo nitro na posição "orto".

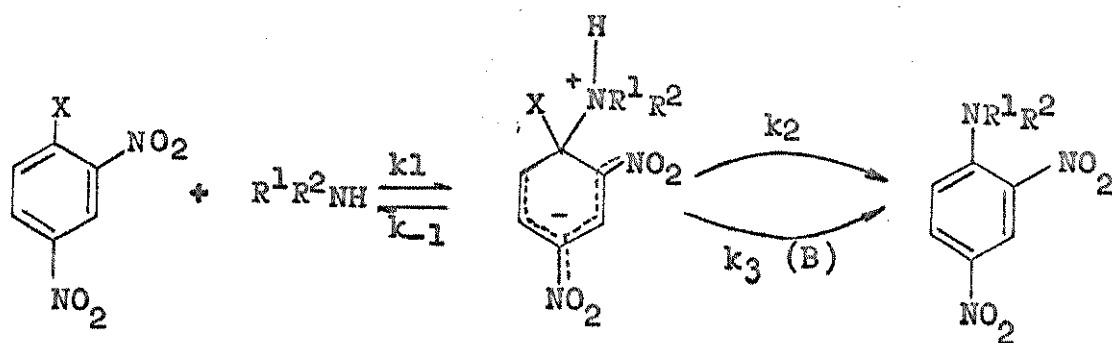


Fig.9 - Esquema de reação S_N2Ar envolvendo catálise básica

Os nucleófilos leves, tais como os íons: hidróxido, arilóxido e azido; água e álcool; aminas alifáticas e aminas primárias aromáticas, quando reagem com substratos ativados, nas reações S_NAr (com haletos aromáticos), apresentam o fluor co

mo o mais lábil dos halogênios. A mobilidade do fluor, relativa aos halogênios pe-
sados,    menor quando os reagentes são nucleófilos pesados (em decorrência do ET2
ser o estado de transição determinante da velocidade de reação). Surpreendente-
te, os íons tiomet  xido e tiofenóxido apresentam a ordem de mobilidade $F > Cl$, sen-
do as razões de reatividade respectivamente: 41500 e 33,2 com 1-halog  nio-2,4-di-
nitrobenzeno, enquanto que, os íons tiocianato e iodeto se comportam como os nu-
cle  filos pesados. Miller^{9e} através de seus cálculos termoquímicos, mostrou que /
essa diferença de comportamento    previsível, sendo consequência da posição do   -
tomo de enxofre na tabela periódica, apresentando assim, comportamento intermedi  -
rio entre nucleófilos pesados e leves.

No caso dos nucleófilos neutros, considerando o substrato 1-halog  nio-2,4-
-dinitrobenzeno, a razão de mobilidade F/Cl , com reagentes selenour  ia e tiouréia,
   menor do que para os nucleófilos neutros configurando como átomo central o ni-
trog  nio ou o oxig  nio²⁷. Tendo como substratos haletos de picrila, a razão F/Cl
para a reação com anilina em etanol a 25  C   : 195³⁰.

Existem poucos dados, na literatura, sobre a razão de mobilidade F/Cl , nas rea-
   es S_NAr , em que o nucleófilo neutro tem o oxigênio como átomo central. Murto, en-
controu a razão F/Cl para a hidrólise alcalina e neutra dos haletos de picrila, /
sendo 22000 na reação com H_2O e 1400 na reação com íons OH^- a 25  C. Barlin e Ben-
bow³¹, encontraram a ordem de reatividade $F > Cl, Br > I$ nas reações dos sais halog  -
nio-1-metilpiridínicos com íons hidróxido em água a 20  C. Notaram que a variação
era devido à energia de ativação. A partir dos dados de Barlin e Benbow, a razão
 F/Cl é igual a 828 para o 2-halog  nio e a 293 para o 4-halog  nio a 20  C.

1.4 - EFEITOS DOS GRUPOS SUBSTITUINTES

Os estudos, a respeito dos efeitos dos grupos substituintes na reatividade /
de um substrato aromático, são numerosos. A primeira relação quantitativa, entre a
estrutura do composto e a reatividade, foi obtida por Hammett³². A equação que es-
tabelece o efeito do grupo substituinte R na reatividade de substituição de Y, /
(Fig.10) pode ser escrita como:

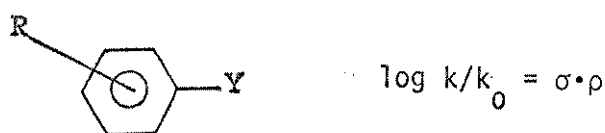


Fig.10 - Anel benzênico substituído

onde: k e k_0 são constantes de velocidade ou equilíbrio, do composto substituído e do não substituído ($R = H$) respectivamente.

σ é a constante do substituinte, e depende somente da natureza e posição do substituinte (R).

ρ é a constante de reação, e depende da reação, das condições em que é obtido e da natureza de Y . A constante ρ , está relacionada à susceptibilidade da reação para efeitos eletrônicos. Reações com valores positivos de ρ , são ajudadas por grupos que "puxam elétrons" e vice-versa.

A equação é aplicada quando o grupo substituinte situa-se nas posições "para" ou "meta". O tratamento falha usualmente, quando o substituinte estiver na posição "orto", devido a efeitos estéricos.

Dewar e Gresdale³³, apontaram a existência de pelo menos cinco processos distintos, pelos quais os substituintes podem afetar à distância o centro de reação: três são iniciados pela polaridade da ligação do grupo substituinte com o substrato (i.e. efeito primário indutivo), e dois pelas interações de ressonância entre eles (i.e. efeitos mesomérico e eletromérico). Os cinco efeitos são relacionados como: (a) efeito de campo "D"; (b) efeito σ -indutivo " I_σ "; (c) efeito π -indutivo " I_π "; (d) efeito mesomérico "M"; e (e) efeito eletromérico "E".

O símbolo "R", geralmente empregado, representa os efeitos "M" ou "E" ou ambos.

Nos casos em que o grupo substituinte R interage (através de ressonância) / com o centro de reação, no estado de transição, os valores normais de σ não satisfazem a equação de Hammett. Miller², discutiu a aplicação da equação de Hammett / nas substituições eletrofílicas e nucleofílicas aromáticas, notando a necessidade de valores maiores que o σ comum (chamado atualmente de σ^- e σ^+) para substituintes na posição "para". Os valores de σ^- são usados para substituintes que /

"puxam elétrons", e de σ^+ para substituintes que "doam elétrons", nas reações favorecidas por esses efeitos.

O substituinte comumente usado neste trabalho é o grupo nitro. A estrutura do grupo nitro (representada na Fig.11), notadamente é dipolar. O grupo nitro fica ligado ao substrato através do átomo de nitrogênio. Exibe um forte efeito -I e um considerável efeito -R, e como consequência, é um grupo fortemente ativante nas reações S_NAr quando está nas posições "orto" e "para", referentes ao centro de reação, no anel benzênico. Na posição "meta" ele ativa menos.

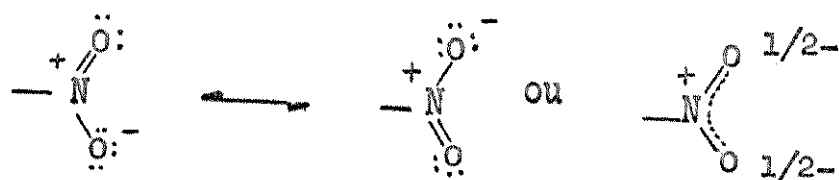


Fig.11 - Estrutura do grupo nitro (devido a retropolarização, as cargas são realmente menores do que as indicadas).

Para que um grupo nitro exerça seu máximo efeito de ativação, o modelo do estado de transição requer que o grupo nitro fique no plano do anel benzênico, utilizando assim as ligações $p\pi$ na conjugação. A impossibilidade do grupo nitro ficar no plano do anel benzênico (por motivos de repulsão elétricas, ou simplesmente devido ao tamanho do outro grupo substituinte, na posição "orto" relativa ao grupo nitro), provoca uma redução no poder de ativação.

O efeito estérico do grupo substituinte nitro, na posição "orto" referente ao centro de reação, é mais evidente quando as duas posições "orto" estão ocupadas por grupos nitros, e este efeito depende do grupo nucleofílico aumentando no sentido $F < Cl < Br < I$ ³⁴.

Miller e colaboradores³⁵, tem encontrado a posição "para" mais ativante do que a "orto", nas reações de halogênionitrobenzenos com o íon metóxido, devido as interações entre este íon e o grupo nitro (dipolar).

Nas reações com nucleófilos neutros, do tipo YH, a posição "orto" é mais ativante do que a posição "para". Greizerstein e Brioux³⁶, sugeriram que a formação da ponte de hidrogênio seria a causa dessa ordem, e que a razão "orto"/"para" é maior para solventes apróticos do que para solventes próticos (devido a "solvatação interna" do grupo nitro), sendo que em "orto" a constante de velocidade varia duas vezes, e em "para" varia mais de dez vezes (Fig.12).

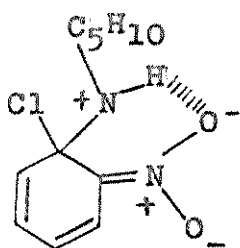


Fig.12 - Ponte de hidrogênio sugerida no ET

Recentemente, Bernasconi³⁷, detectou a ligação de hidrogênio nos complexos de Meisenheimer, através da velocidade de desprotonização catalizada pelo íon hidróxido.

A substituição do C-H , do anel benzênico, pelo N: (que é mais eletronegativo), resulta em uma distribuição eletrônica no anel, em que o átomo de N fica com a maior densidade de elétrons- π . Como os sistemas de elétrons π e σ são envolvidos, as posições 2 e 4 são as que detêm as menores densidades de elétrons, e como consequência, as energias de ativação, nas reações $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$, são diminuídas quando comparadas com o sistema benzênico, portanto, as posições 2 e 4 são as mais ativadas.

Quando se substitui um dos grupos C-H , do anel benzênico, por N^+-O^- ou por N^+-Me , vamos ter um maior aumento na reatividade, devido às características destes grupos. O interessante é que o grupo N^+-O^- , é um grupo substituinte "pan-ativante" *.

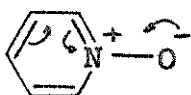


Fig.13 - Piridina-1-óxido (além da forte desproteção dos átomos de carbono do anel pelo N^+ , o O^- do grupo N^+-O^- , na piridina-1-óxido, exerce um efeito +M nas reações S_{N} e +M e +E nas reações S_{E}).

O grupo N^+-Me , é o mais ativante dos grupos acima discutidos. A transmissão dos efeitos deve envolver os sistemas de elétrons σ e π . O efeito "D" é geralmente aceito como um efeito adicional. No caso dos sais piridínicos, os comple

* Substituintes "pan-ativantes" são aqueles que são hábeis em ativar tanto reações de substituições eletrofílicas como nucleofílicas nos anéis aromáticos, T aos quais estão ligados.

xos intermediários formados, quando a substituição ocorre na posição 2 ou 4, são mais estáveis do que quando a substituição ocorre na posição 3, como é mostrado / na Fig.14.

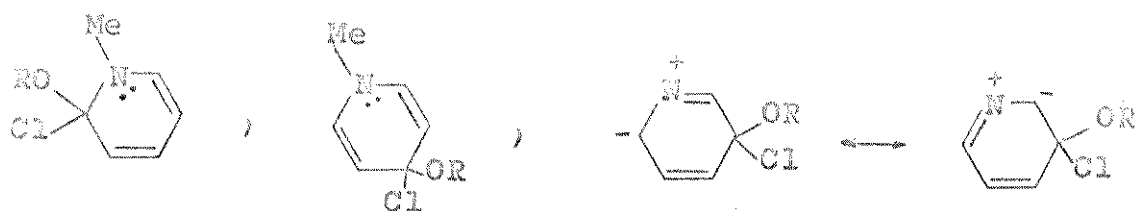


Fig.14 - Complexos intermediários formados nas reações S_N2Ar dos sais piridínicos.

O par de elétrons extra (oriundo do nucleófilo), em 2- e 4- derivados, fica localizado no átomo de nitrogênio (o qual era inicialmente positivo). No 3- derivado ele fica localizado no átomo de carbono, o qual é muito menos eletronegativo, apesar de ser influenciado favoravelmente pelo átomo de nitrogênio.

Miller^{9c}, comparou (vide TABELA 1) as reatividades de clorobenzeno, cloronitrobenzenos, cloropiridinas, cloropiridina-1-óxido e sais de 1-metilcloropiridínicos com os íons metóxido e p-nitrofenóxido em MeOH a 50°C ($\rho = 8,47$).

TABELA 1

compostos	posição do Cl	σ^-
clorobenzeno	(2-,3- e 4-Cl)	0
cloronitrobenzeno	2-Cl	1,219
"	3-Cl	0,679
"	4-Cl	1,270
cloropiridina	2-Cl	0,996
"	3-Cl	0,586
"	4-Cl	1,165
cloropiridina-1-óxido	2-Cl	1,502
"	3-Cl	1,178
"	4-Cl	1,526
sais de 1-metilcloropiridínicos	2-Cl	2,492
"	3-Cl	1,584
"	4-Cl	2,317

Na comparação dos heteroátomos do anel, foi indicada a seguinte ordem³⁸, quanto a força de se "aceitar elétrons":

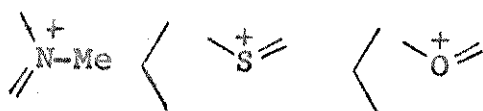


Fig.15 - Comparação entre os heteroátomos do anel.

Miller^{9h}, fez algumas considerações, a respeito dos casos em que dois ou mais substituintes estiverem presentes no sistema aromático. Primeiramente, as ações / dos substituintes são tacitamente assumidas como independentes e aditivas. No en tanto, há um número de limitações, sendo que as mais importantes são: (a) fator de susceptibilidade; (b) conjugação cruzada; e (c) efeitos estéricos primário e se cundário.

1.5 - APROXIMAÇÕES TERMOQUÍMICAS

Miller³⁹, em 1963, idealizou um método semi-empírico para calcular as ener gias de ativação das reações S_NAr , envolvendo reagentes aniônicos e substratos / neutros, utilizando o conceito do complexo intermediário ciclohexadieneto, ou com plexo de Meisenheimer^{14,40}. As energias de ativação, calculadas por este método, / estão coerentes com uma série de dados experimentais^{26,39,41,42,43}, e os cálculos são baseados numa coordenada de reação do tipo da apresentada na Fig.6. O comple xo intermediário é tomado como tendo energia igual a zero, e as energias, relati vas dos estados inicial e final, são computadas com base nas energias de ligação e solvatação, afinidade eletrônica e variação na deslocalização eletrônica. Os ní veis de energia, dos ET1 e ET2, são calculados com base no postulado de Hammond⁴⁴ (relação entre endo ou exotermicidade das reações e o percentual da energia de dissociação requerida no estado de transição), corrigida para o efeito do grupo α -substituinte, como será explicado adiante.

Miller³⁹, a partir de estruturas comumente usadas para os compostos $p\text{-NO}_2$, / nas reações S_NAr (Fig.5), utilizou o caminho teórico, exemplificado na Fig.16, para permitir a utilização de dados termoquímicos fundamentais, afim de calcular as di ferenças de energia potencial entre o complexo- σ , o estado inicial e o estado fi nal (vide TABELA 2).

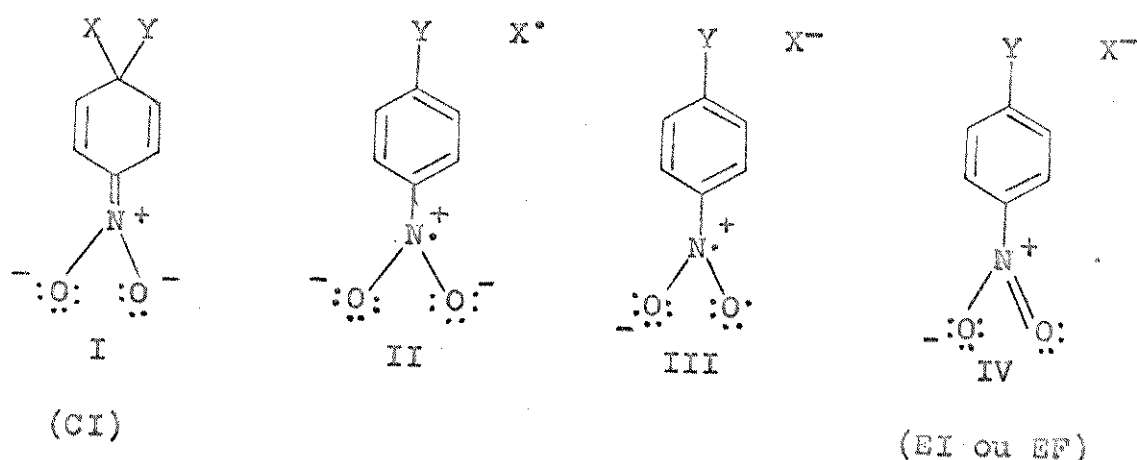


Fig.16 - Representação, relacionando os tipos de energias mais importantes envolvidas na passagem do CI para EI ou EF.

TABELA 2
Variações de energias envolvidas no processo
CI $\rightarrow$ EI ou CI $\rightarrow$ EF

termos	termicidade endo (+) exo (-)	valor/kJ.mol ⁻¹
(i) Calor de dissociação de C-X (ou C-Y)	+	varia
(ii) Variação na energia de ligação C=N $\rightarrow$ C-N	+	309 ^b
(iii) Variação na energia de ligação C-C $\rightarrow$ C=C	-	263 ^b
(iv) Variação na energia de ligação N-O $\rightarrow$ N=O	-	238 ^{b,c}
(v) Diferença entre a energia de ligação C-X (ou C-Y) no EI (ou EF) e no CI	-	17, 25 ou 38 ^a
(vi) Perda na afinidade eletrônica	+	255 ^d
(vii) Ganho na afinidade eletrônica de X (ou Y)	-	varia
(viii) Variação na energia de deslocalização do sistema ciclohexadieneto ao benzeno	+ -	38, 0 ou -38
(ix) CI dissolvatado	+	226 ^e
(x) Solvatação X ⁻ (ou Y ⁻)	-	varia

a- veja comentários; b- ref.45; c- ref.46; d- ref.47 p/ OH⁻; e o valor para o / ion picrato é usado.

Comentário dos termos relacionados na TABELA 2

- 0 termo (i) : o carbono do centro de substituição tem caráter Alifático (hibridização sp^3).
- 0 termo (v) : o valor típico é cerca de -17 kJmol^{-1} , mas quando houver formação de ArN_3 o valor será -25 kJmol^{-1} , e quando houver formação de $ArOMe$ o valor será -38 kJmol^{-1} .
- 0 termo (vii) : varia de reação para reação.
- 0 termo (viii) :
- | | |
|-----------------|--------------------------|
| 2,4,6-trinitro- | 38 kJmol^{-1} |
| 2,4-dinitro | 0 kJmol^{-1} |
| p-nitro- | -38 kJmol^{-1} |
- 0 termo (ix) : varia pouco de sistema para sistema
- Os termos (ii-iv, vi e ix) são aproximadamente constantes

Regras para os cálculos

- (a) Os valores dos termos i, vii e x são particulares para cada quebra de ligação.
- (b) Os termos restantes (ii-vi, viii e ix) são somados obedecendo-se alguns aspectos incluídos no comentário.
- (c) A soma dos itens relacionados em (a) e (b) fornecem os níveis de energia EI ou EF (de acordo com o objetivo), relativo ao CI.
- (d) Os ET1 e ET2 são calculados, a partir da curva mostrada na Fig.17, incorporando posteriormente, os efeitos do grupo α -substituente. Ex.: se a energia do EI relativo ao CI for igual a -46 kJmol^{-1} , iremos ao gráfico da Fig.17 e encontraremos a porcentagem da energia de dissociação = 18%. Se a energia de dissociação for igual a 322 kJmol^{-1} , então 18% equivalerá a 56 kJmol^{-1} , a esse valor, adicionaremos então, o valor do efeito do grupo α -substituente para obtermos o nível de energia do ET, relativo ao CI.

O efeito do grupo α -substituente é um fator adicional que precisa ser considerado, é a interferência de X em Y, ou vice-versa, na formação ou dissociação do CI. Os valores dos efeitos dos grupos α -substituintes (baseados na eletronegatividade) usados por Miller³⁹ são:

F	-17 kJmol^{-1}
MeO	-13 kJmol^{-1}
N_3	-8 kJmol^{-1}
Cl	-4 kJmol^{-1}

Para os outros elementos do 2º período e elementos mais pesados da tabela periódica esse efeito pode ser desprezado.

A curva, apresentada na Fig. 17, foi construída semi-empiricamente, com a utilização de alguns dados da literatura, como indicado na referência 39. Miller, frisou que se esta curva fosse puramente especulativa, ela seria aceita se a utilizássemos para todos os casos (sem modificá-la).

Nas referências citadas, o método mostrou-se coerente com os resultados experimentais, não somente nos casos de reações onde são usados nucleófilos aniônicos e solventes protônicos, mas com solventes aprotônicos e nucleófilos neutros. Miller sugeriu que, em princípio, o método poderia ser aplicado para outras reações.

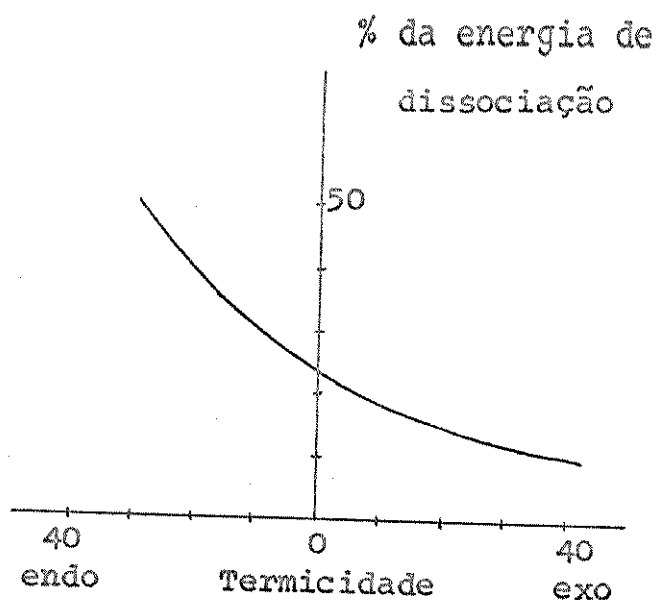


Fig.17 - Relação entre a exo ou endo-termicidade com a % da energia de dissociação.

Com referência aos nucleófilos neutros, no caso as aminas, pôde-se através do método determinar²⁶:

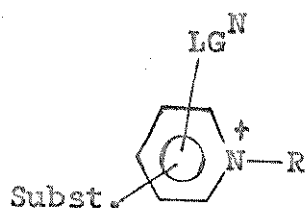
- (a) a ordem de reatividade: $\text{NH}_3 < \text{MeNH}_2 < \text{Me}_2\text{NH} > \text{Me}_3\text{N}$; $\text{PhNH}_2 > \text{PhNHMe} > \text{PhNMe}_2$; /
 $\text{MeNR}_2 > \text{PhNR}_2$ (R=H ou Me);
- (b) a ordem de mobilidade característica $\text{F} > \text{Cl}$ (e outros halogênios pesados), nas reações de aminas alifáticas e anilina; a ordem de mobilidade $\text{F} \approx \text{Cl}$, nas reações de N-metilanilina e a ordem $\text{F} < \text{Cl}$ nas reações de N,N-dimetilanilina;

O método, apoiado pelos dados experimentais, sugere, como regra geral (as exceções foram também previstas), que a formação do ETI é a etapa limitante da velocidade nas reações de aminólises, dos haletos aromáticos ativados em solventes protônicos. O problema da transferência do próton, nessas reações, pôde ser amenizado com tais cálculos.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Esse trabalho tem por finalidade, dar uma contribuição a alguns aspectos das reações de Substituição Nucleofílica Aromática (S_NAr).

São estudadas reações de solvólises (alcoólises e hidrólises) de substratos catiônicos e outros substratos altamente ativados. Os substratos catiônicos, estudados, são compostos pertencentes ao sistema heterocíclico aromático, representa / dos genericamente na Fig.18.



R = Etil, Metil ou H

LG^N = Grupo nucleofúgico (Cl)

Subst. = NO_2

Fig.18- Representação genérica dos cations piridínicos substituídos

Os cations 2-cloro-1-etilpiridínicos, tendo grupos nitros, como substituin / tes, nas posições 3 ou 5, tem as suas reatividades comparadas com o 2-cloro-1-me / tilpiridínico, e este com o 4-cloro-1-metilpiridínico. Nos compostos piridínicos, são estudadas algumas relações importantes, referentes à nucleofilicidade de rea / gentes como: (a) nucleofilicidade relativa de um nucleófilo e sua base conjugada. Ex: $MeOH/MeO^-$ e HOH/OH^- . (b) nucleofilicidade relativa de reagentes, que diferem pela substituição de um grupo alquil por átomo de hidrogênio. Ex: $MeOH/HOH$.

As solvólises (hidrólise, metanólise e iso-propanólise) de 1-fluor- e 1-clo / ro-2,4,6-trinitrobenzeno, deram importantes relações como: (a) mobilidade: F/Cl; e (b) nucleofilicidade: i-PrOH/MeOH/HOH. No caso da metanólise do 1-cloro-2,4,6-tri / nitrobenzeno, foi feito um estudo da reação consecutiva de desmetilação, obtendo-se conclusões surpreendentes.

Finalmente, as energias de ativação de algumas reações de hidrólise, metanó / lise e iso-propanólise foram calculadas, pelo método termoquímico de Miller, e com / paradas com os valores obtidos experimentalmente.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

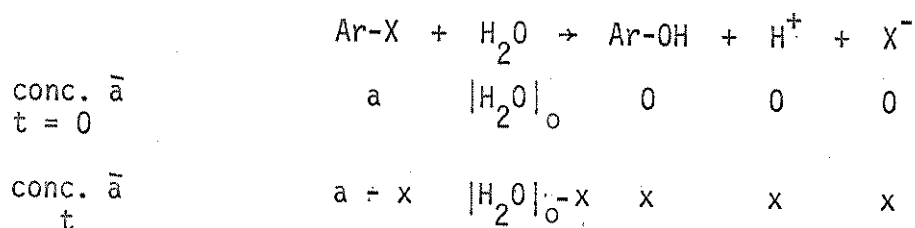
3.1 - CÁLCULOS DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE

3.1.1 - INTRODUÇÃO

Neste trabalho, foram utilizados três métodos de determinação da velocidade: (1) pela determinação da concentração, do haleto deslocado, durante o progresso da reação; (2) pela determinação da resistência ou condutância, da solução de reação, durante a reação; (3) pela determinação da absorvância, da solução de reação, durante a reação.

3.1.2 - MÉTODO (1) - DOSAGEM DO GRUPO NUCLEOFÍLICO

Como vimos, as reações S_N2Ar , quando os substratos são fortemente ativados / por grupos substituintes, se processam pelo mecanismo AES_N2 . As condições de 1ª ordem pseudo-unimolecular, bem como de segunda ordem, são comumente utilizadas. Então, nas reações de solvólise temos o seguinte tratamento:



sendo $a = |Ar-X|_0$

A velocidade da reação é então:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_2 \cdot (a-x) \cdot (|H_2O|_0 - x) \quad (1)$$

Como a reação é uma solvólise temos que:

$$|H_2O|_0 \gg x$$

e então podemos fazer a seguinte aproximação:

$$|H_2O|_0 - x \approx |H_2O|_0$$

e então a equação 1 fica:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_2 \cdot (a-x) \cdot |H_2O|_0 \quad (2)$$

fazendo-se: $\psi k = k_2 \cdot |H_2O|_0$

$$\text{temos que: } \frac{\partial x}{\partial t} = \psi k \cdot (a-x) \quad (3)$$

$$\text{integrando a equação (3): } -\ln(a-x) + I = \psi k \cdot t \quad (4)$$

onde o I é a constante de integração, e pode ser avaliada quando $t = 0$ e $x = 0$.

$$\text{Então: } -\ln a + I = 0$$

$$\ln a = I \quad (5)$$

substituindo (5) em (4) temos:

$$\ln(a/(a-x)) = \psi k \cdot t \quad (6)$$

Então, sabendo-se a concentração inicial de Ar-X e, determinando-se a concentração /
ção de X^- em tempos variados no decorrer da reação, poderemos encontrar o valor /
de ψk fazendo-se um gráfico de $\ln(a/(a-x))$ por tempo(s).

OBS: Este tratamento também é válido para as reações de alcoólises.

3.1.3 - MÉTODO (2) - CONDUTOMÉTRICO

3.1.3.1 - HIDRÓLISE DOS SAIS PIRIDÍNICOS

A reação de hidrólise dos sais piridínicos pode ser esquematizada como mos
tra o exemplo (Fig.19):

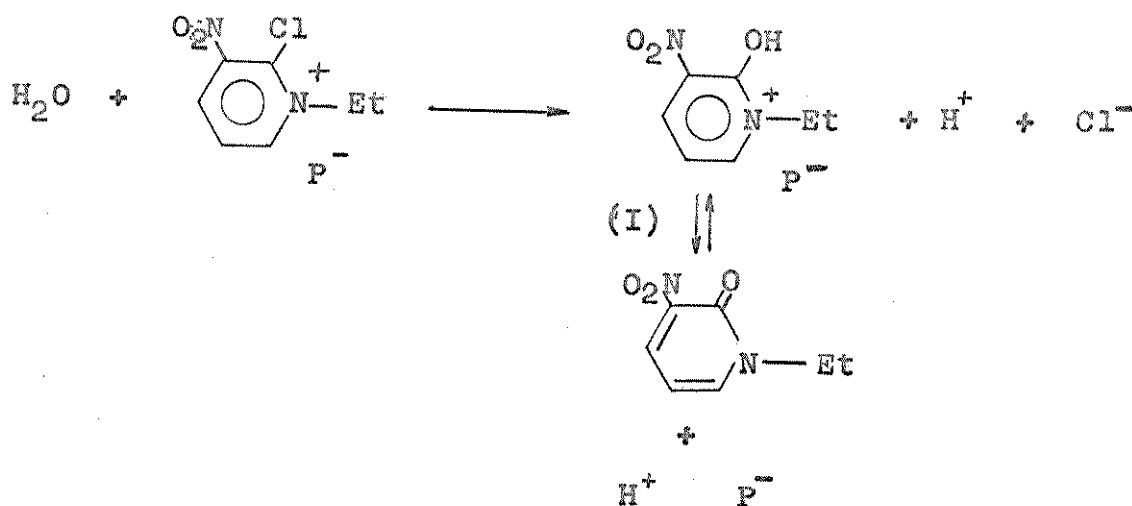


Fig.19 - Esquema da hidrólise de sais piridínicos

Considerando: A^+ = cátion 2-cloro-3-nitro-1-etilpiridínico

B^+ = cátion 2-hidrôxi-3-nitro-1-etilpiridínico

C = 1-etil-3-nitro-2-piridona

P^- = ânion

As concentrações, em relação ao tempo, estão indicadas na TABELA 3 (vide página 26).

Considerando, que o equilíbrio I, esteja quase que totalmente deslocado no sentido da formação da 1-etil-3 ou 5-nitro-2-piridona (devido aos cátions 2-hidrôxi-3- ou 5-nitro-1-etilpiridínicos serem mais ácidos que o ácido pícrico, o qual segundo Murto⁴⁸, mesmo em presença de uma solução de ácido clorídrico diluído,

TABELA 3

Concentrações em relação ao tempo

espécies	t = 0	t
H_2O	$[H_2O]_0$	$[H_2O]_0 - x = [H_2O]_0$
A^+	a	$a - x$
B^+	0	$p \cdot x$
C	0	$q \cdot x$
H^+	0	$q \cdot x + x$
Cl^-	0	x
P^-	a	a

onde $p + q = 1$

apresenta-se quase que completamente na forma iônica) e, que não variará significativamente com a produção normal de íons H^+ da reação; então podemos fazer a seguinte aproximação: $q \approx 1$ e $p \approx 0$. Todos estes requisitos estão apoiados pelo fato de que estamos trabalhando com soluções diluídas ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$).

A velocidade da reação pode ser obtida pela equação (3), e ser escrita como:

$$x = a(1 - e^{-\psi k \cdot t}) \quad (7)$$

A condutância, da solução de reação (G_t) num tempo t, obedece a seguinte equação:

$$G_t = 1/(1000 \cdot k) \sum C_i l_i$$

onde: l_i = condutância equivalente da espécie iônica i

C_i = concentração da espécie i (eq/l)

k = constante de cela

então, considerando todas as espécies iônicas, temos que:

$$G_t = 1/(1000 \cdot k) \{ (a-x)l_A + (q \cdot x + x)l_H + x \cdot l_{Cl} + a \cdot l_P \}$$

$$G_t = 1/(1000 \cdot k) \{ a \cdot l_A - x \cdot l_A + x(q + 1)l_H + x \cdot l_{Cl} + a \cdot l_P \}$$

$$G_t = 1/(1000 \cdot k) \{ a \cdot l_A + a \cdot l_P + x(-l_A + (q + 1)l_H + l_{Cl}) \}$$

fazendo-se: $K = 1/(1000 \cdot k)$

$$d = -l_A + (q + 1)l_H + l_{Cl}$$

onde K e d não variam em relação ao tempo, temos que:

$$G_t = K(a \cdot l_A + a \cdot l_P + x \cdot d) \quad (7.1)$$

$$x = G_t / (K \cdot d) - (a \cdot l_A + a \cdot l_P) / d$$

fazendo-se: $g = (a \cdot l_A + a \cdot l_P) / d$

$$f = K \cdot d$$

onde g e f não variam em relação ao tempo, temos que:

$$x = G_t / f - g \quad (8)$$

substituindo-se a equação (8) na equação (7) temos que:

$$G_t / f - g = a(1 - e^{-\psi k \cdot t}) \quad (9)$$

aplicando-se a análise de Guggenheim⁴⁹, a condutividade da reação para o tempo $t + \delta$ vai ser $G_{t + \delta}$:

$$G_{t + \delta} / f - g = a(1 - e^{-\psi k(t + \delta)}) \quad (10)$$

subtraindo-se a equação (9) da equação (10) temos:

$$G_{t + \delta} - G_t = f \cdot a(e^{-\psi k \cdot \delta} + 1)e^{-\psi k \cdot t}$$

aplicando-se logarítmo nos dois termos da equação temos:

$$\ln(G_{t + \delta} - G_t) = -\psi k \cdot t + \ln(f \cdot a(e^{-\psi k \cdot \delta} + 1)) \quad (11)$$

podemos assim, obter o valor de ψk , sem ser preciso conhecer a constante de cela e as mobilidades iônicas. O valor de ψk , é o coeficiente angular da reta no gráfico de $\ln(G_{t + \delta} - G_t)$ por tempo(s). O valor de δ pode ser arbitrário, mas alguns autores tem sugerido como sendo o valor da "meia vida"⁵⁰.

3.1.3.2 - METANÓLISE DOS SAIS PIRIDÍNICOS

A reação de metanólise dos sais piridínicos, pode ser esquematizada como mostra o exemplo (Fig.20):

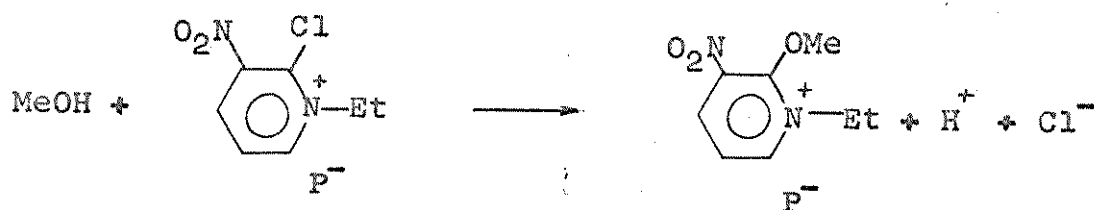


Fig.20

Considerando: A = cátion 2-Cl-3-NO₂-1-etilpiridínico

B = cátion 2-OMe-3-NO₂-1-etilpiridínico

As concentrações em relação ao tempo estão indicadas na TABELA 4 (vide página 28).

A condutância da solução é dada pela equação:

$$G_t = K \{ (a - x)l_A + x.l_B + x.l_H + x.l_{Cl} + a.l_P \}$$

$$G_t = K \{ a.l_A - x.l_A + x.l_B + x.l_H + x.l_{Cl} + a.l_P \}$$

$$G_t = K \{ a.l_A + x(-l_A + l_B + l_H + l_{Cl}) + a.l_P \}$$

fazendo-se: $d' = -l_A + l_B + l_H + l_{Cl}$

onde: d' não varia com o tempo.

Então obteremos a equação (12), que é semelhante à equação (7.1), que receberá o mesmo tratamento até obter-se a equação (11).

$$G_t = K(a.l_A + a.l_P + x.d') \tag{12}$$

TABELA 4
Concentrações em relação ao tempo

espécies	t = 0	t
MeOH	$[MeOH]_0$	$[MeOH]_0 - x = [MeOH]_0$
A	a	a-x
B	0	x
H ⁺	0	x
Cl ⁻	0	x
P ⁻	a	a

3.1.4 - MÉTODO (3) - ESPECTROFOTOMÉTRICO

A reação de metanólise do composto 1-fluor-2,4,6-trinitrobenzeno pode ser esquematizada como segue:

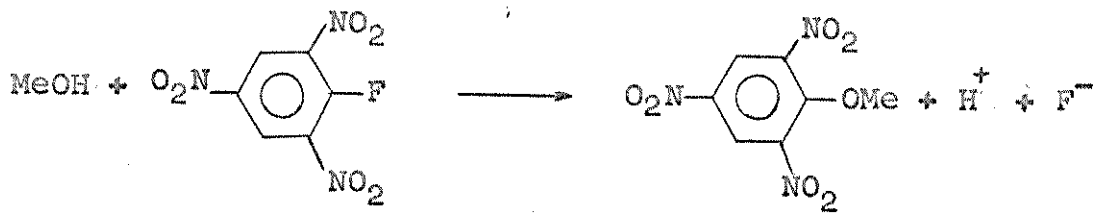


Fig.21

Considerando: A = 1-fluor-2,4,6-trinitrobenzeno

B = 1-metóxi-2,4,6-trinitrobenzeno

As concentrações, em relação ao tempo, estão indicadas na TABELA 5.

TABELA 5

Concentrações em relação ao tempo

espécies	t = 0	t
MeOH	$ \text{MeOH} _0$	$ \text{MeOH} _0 - x = \text{MeOH} _t$
A	a	a - x
B	0	x
H ⁺	0	x
F ⁻	0	x

então, a absorvância da solução, num determinado comprimento de onda, é dada pela equação:

$$A_t = \sum \epsilon_i \cdot C_i \cdot l_i$$

onde: l_i = comprimento da trajetória do raio luminoso na solução

C_i = concentração da espécie i

ϵ_i = coeficiente de extinção molar

então
$$A_t = l \{ \epsilon_A (a - x) + \epsilon_B \cdot x + \epsilon_H \cdot x + \epsilon_F \cdot x \}$$

$$A_t = l \{ \epsilon_A \cdot a + x(-\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_H + \epsilon_F) \}$$

fazendo-se: $d'' = -\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_H + \epsilon_F$

onde d'' não varia em relação ao tempo, obtemos:

$$x = A_t / (d'' \cdot l) - (\epsilon_A \cdot a) / d''$$

fazendo-se: $f = d'' \cdot l$

$$g = (\epsilon_A \cdot a) / d''$$

vamos obter a equação (13), onde g e f não variam em relação ao tempo.

$$x = A_t / f - g \quad (13)$$

Note-se que, esta equação é semelhante à equação (8), onde no lugar de A_t está G_t e, então, sofrendo o mesmo tratamento (análise de Guggenheim), obteremos a equação final:

$$\ln(A_{t+\delta} - A_t) = -\psi k \cdot t + \ln(f \cdot a (e^{-\psi k \cdot \delta} + 1))$$

Poderemos assim, obter o valor de ψk sem ser preciso conhecer o comprimento da cubeta e as absorvidades específicas de cada espécie. O valor de ψk , é o coeficiente angular da reta no gráfico $\ln(A_{t+\delta} - A_t)$ por tempo(s).

3.2 - CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Os parâmetros de Arrhenius, para cada reação em particular, foram obtidos a través das constantes de velocidade de reação (no mínimo seis constantes) e as / respectivas temperaturas. A faixa de temperatura foi de mais ou menos 30°C.

A equação de Arrhenius é dada pela expressão (14)

$$k_2 = B \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (14)$$

onde: E_a = energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

T = temperatura absoluta (K)

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

k_2 = constante de velocidade de reação de segunda ordem ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

A expressão (14) pode ser apresentada na forma:

$$\log k_2 = -E_a/(2,303 R \cdot T) + \log B \quad (15)$$

O coeficiente angular da reta, do gráfico de $\log k_2$ versus $1/T$, foi determinado, para cada reação, pelo ajuste de uma regressão linear aplicando o método dos mínimos quadrados.

Da teoria do estado de transição, temos a expressão (16) onde: $\Delta G^\ddagger$ é o aumento da energia livre de Gibbs, na passagem do estado inicial ao estado ativado⁵¹.

$$k_2 = (\kappa \cdot T/h) e^{-\Delta G^\ddagger/R \cdot T} \quad (16)$$

onde: " κ " é a constante de Boltzman e " h " é a constante de Planck.

Esta energia livre de ativação, $\Delta G^\ddagger$, pode ser expressada em termos de uma / entropia e um calor de ativação, que é: $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$.

$$\text{Então: } k_2 = (\kappa \cdot T/h) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/R \cdot T} \quad (17)$$

A equação (17), pode ser expressada na forma que envolva a energia experimental de ativação (E_a), em vez de calor de ativação $\Delta H^\ddagger$. Então, partindo-se da equa / ção (18) cuja dedução está na referência⁵¹.

$$E_a = R \cdot T + \Delta E^\ddagger \quad (18)$$

$$\text{e desde que } \Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger + P \cdot \Delta V^\ddagger \quad (19)$$

onde $\Delta V^\ddagger$ é o aumento de volume, na passagem do estado inicial ao estado ativado, a substituição da equação (19) na equação (18), dá a equação (20):

$$E_a = \Delta H^\ddagger - P \cdot \Delta V^\ddagger + R \cdot T \quad (20)$$

Como para reações em solução, $\Delta V^\ddagger$ pode ser desprezível temos a equação (21):

$$E_a = \Delta H^\ddagger + R \cdot T \quad (21)$$

e então, a equação da velocidade de reação pode ser escrita como:

$$k = (\kappa \cdot T/h) e^{-\Delta S^\ddagger/R} e^{-(E_a - R \cdot T)/R \cdot T} \quad (22)$$

$$\text{ou } k = e(\kappa \cdot T/h) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-E_a/R \cdot T} \quad (23)$$

De acordo com o exposto acima, os valores de $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ foram calculados segundo as expressões abaixo relacionadas:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T$$

$$\Delta S^\ddagger = (\ln B - \ln(\kappa \cdot T/h))R$$

$$\Delta G^\ddagger = (-\ln k_2 + \ln(\kappa \cdot T/h))R \cdot T$$

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

sendo usado os seguintes valores:

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

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

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

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

3.3 - 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 e 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 200°C - divisão: 0,5°C (calibrado)

(c) CRONÔMETROS: Foi utilizado um cronômetro HEUER com divisões de 1/5 de segundo. Para reações lentas usou-se um relógio de pulso marca SEIKO (de boa precisão).

(d) PIPETAS: As pipetas usadas foram calibradas, com os solventes utilizados, em uma sala termostatzada, e com tempo de escoamento padrão. Demonstraram um coeficiente de variação menor que 0,8%.

(e) TITULAÇÕES: Todas as titulações potenciométricas, de Cl^- ou I^- , foram feitas / com a bureta automática E436D (calibrada) acoplada ao potenciôgrafo E436, usando-se um eletrodo combinado Ag/AgCl CH9100, todos de marca METROHM HERISAU. Especificações da bureta: volume total: 2 ml - divisão: 0,01 ml

(f) ESPECTROFOTÔMETROS:

(i) Região: visível-ultravioleta:

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

2- Espectrofotômetro tipo DMR21 marca CARL ZEISS.

(ii) Região: Infravermelho:

Espectrômetro PERKIN ELMER, modelo 337

(g) ESPECTRÔMETRO DE MASSA: Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro 1015/SL, da FINNIGAN

(h) ANÁLISE ELEMENTAR: Foram efetuadas pela Dra. Riva Moscovici (Instituto de Química da USP).

(i) CONDUTÔMETROS: Para as medidas das resistências das soluções, utilizou-se da ponte de Wheatstone LEEDS & NORTHRUP. Nas medidas de condutância das soluções, utilizou-se o Konduktoskop E365B marca METROHM HERISAU. Para as determinações cinéticas, realizadas na faixa de temperatura entre 0 e 40°C, utilizou-se da cela EA608 marca METROHM HERISAU; entretanto para as medidas acima de 40°C, utilizou-se de uma cela fechada do tipo desenhada na Fig.22 (construída na seção de vidraria do I.Q. da UNICAMP).

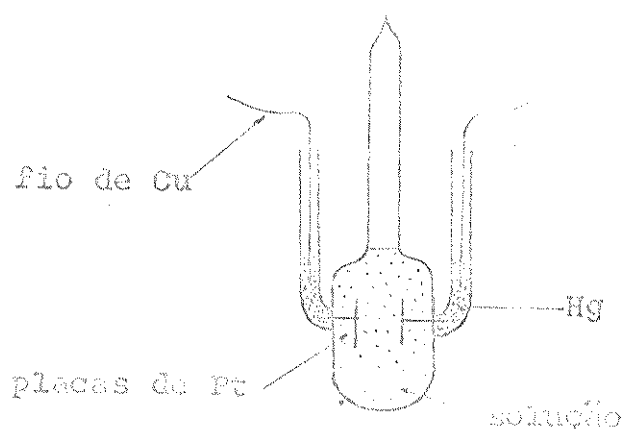


Fig.22 - Cella condutométrica utilizada para temperaturas acima de 400°C.

(j) AMPOLA COM VÁLVULA ADAPTADORA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSA: Na análise dos gases produzidos por uma reação, utilizou-se da ampola desenhada na Fig.23 (construída na seção de vidraria do I.Q. da UNICAMP).



Fig.23 - Ampola para análise de gases no espectrômetro de massa.

(l) PONTO DE FUSÃO: Usou-se uma placa aquecedora PF5 da METTLER junto com um microscópio marca CARL ZEISS (as temperaturas não estão corrigidas).

(m) SOLVENTES: (i) Água: foi usada água recém destilada.

(ii) 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 e 64,8°C foi recolhida, refluxada com AgNO_3 durante 5 horas e novamente destilada.

(iii) Iso-propanol: iso-propanol RPE-ACS da CARLO ERBA, foi refluxado com hidreto de cálcio seguido de destilação fracionada. A fração de ponto de ebulição 82°C, foi recolhida, refluxada com AgNO_3 durante 5 horas e novamente destilada.

(n) CALCULADORA: Os cálculos das constantes de velocidade e parâmetros de Arrheni

us, foram feitos no computador PDP-10 marca DIGITAL instalado no Centro de Computação da UNICAMP, através do terminal instalado no I.Q. da UNICAMP.

3.4 - EXPERIMENTOS

3.4.1 - INTRODUÇÃO

O relatório dos experimentos está dividido em duas partes que são: 3.4.2 - Experimentos Cinéticos e 3.4.3 - Identificação e/ou Isolamento de Produtos.

No item 3.4.2 - Experimentos Cinéticos, estão relatadas todas as reações estudadas neste trabalho, as quais estão relacionadas no Índice dos Experimentos. O relatório dos experimentos, para cada reação estudada, é dividido em quatro itens a saber: (1) PREPARAÇÃO: relata o método de preparação ou origem do substrato.

(2) MÉTODO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO: indica qual foi o método usado e a faixa de temperatura estudada.

(2.1) PROCEDIMENTO: um relato do procedimento na obtenção dos dados cinéticos.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS: inclui uma relação dos resultados dos experimentos cinéticos, como: constantes de velocidade de reação e as respectivas temperaturas, E_a , $\log B$, $\Delta S^\ddagger_{298,16}$, $\Delta H^\ddagger_{298,16}$, $\Delta G^\ddagger_{298,19}$ e as constantes de velocidade calculadas a partir dos dados experimentais, nas temperaturas de 0, 25, 50 e 100°C.

(4) DETERMINAÇÃO (CINÉTICA): Com a finalidade de reduzir o volume desta foram incluídos, para cada reação, dados completos para somente uma determinação cinética.

Todos os ajustes de retas obedeceram ao modelo estatístico de uma regressão linear simples onde os parâmetros foram estimados 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 a referência⁵² assumindo que todos os pontos tenham pesos iguais.

No item 3.4.3. - Identificação e/ou Isolamento de Produtos, os produtos das reações de substituição, seguidas de desmetilação, foram isolados e/ou identificados

3.4.2 - EXPERIMENTOS CINÉTICOS

3.4.2.1 - HIDRÓLISE DE PICRATO DE 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO

(1) PREPARAÇÃO:

p- toluenosulfonato de 2-cloro-1-metilpiridínico⁵³

A mistura composta de 5,0 g de 2-cloropiridina, 8,5 g de p-toluenosulfonato de metila e 50 ml de benzeno seco foi refluxada por 30 minutos. O benzeno foi evaporado à pressão reduzida e à temperatura ambiente. Resultou um óleo claro que cristalizou-se durante a noite. Os cristais foram lavados com éter. pf: 100-112°C; literat.: 119-120°C. O produto mostrou-se muito higroscópico.

Picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico.

Uma solução saturada de ácido pícrico, foi misturada com uma solução saturada de p-toluenosulfonato de 2-cloro-1-metilpiridínico, formando-se cristais amarelos de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico. Os cristais foram recristalizados com acetona-éter etílico. pf: 103-5°C; literat.: 106-7°C. A análise de cloreto, depois de o composto ter sido tratado com solução de metóxido de sódio em metanol por 20 minutos a 50°C deu: $Cl_{(obs)} = 9,86\%$ sendo que $Cl_{(calc.)} = 9,94\%$.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método de dosagem de cloreto deslocado no decorrer da reação. A dosagem foi feita através de titulação potenciométrica (sendo o titulante solução padrão de $AgNO_3$). A faixa de temperatura estudada foi entre 110 e 140°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

$2,8 \cdot 10^{-4}$ moles do composto, foi dissolvido em um balão volumétrico de 50 ml e desta solução, foram retiradas alíquotas de 5 ml (com uma pipeta calibrada e de boa reprodutividade) e colocadas em um tubo de vidro à temperatura ambiente. Finalmente os tubos foram selados e mergulhados em um banho de óleo termostatizado. Depois de 15 minutos (para termostatização), foram retirados os primeiros tubos, que rapidamente eram esfriados com uma mistura de água e gelo. Para cada tubo foi feita a dosagem de cloreto à temperatura ambiente.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 6

Hidrólise de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico

det. Nº	t/ºC	$\frac{10^6 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{H}_2\text{O} ^{54}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
D1	109,2	5,98	1,4	0,9996	5,63	52,83	1,13
D2	109,2	5,94	1,1	0,9998	5,61	52,83	1,12
D3	124,9	19,2	1,9	0,9988	5,61	52,15	3,68
D4	124,9	18,5	0,97	0,9996	5,61	52,15	3,55
D5	140,2	51,9	1,2	0,9994	5,61	51,41	10,1
D6	140,2	51,4	2,1	0,9985	5,61	51,41	10,0

det. = determinação cinética
a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)
b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo(s)

Constantes de velocidades calculadas

t/ºC	$\frac{k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$9,61 \cdot 10^{-13}$
25	$2,96 \cdot 10^{-11}$
50	$5,37 \cdot 10^{-10}$
100	$5,50 \cdot 10^{-8}$

$E_a = (92,9 \pm 0,74\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\log B = 5,74 \pm 0,31\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
coef. correlação = -0,9999
 $\Delta S^\ddagger_{298,16} = -143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger_{298,16} = 90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G^\ddagger_{298,16} = 133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) DETERMINAÇÃO D4

temperatura: 124,9ºC
a = concentração de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico = $5,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
x = concentração do Cl^- ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,21 \cdot 10^{-2} \text{ N}$
volume da alíquota = 4,915 ml

TABELA /

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO ₃) ^a ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^2 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,052	1,2 ₈	2,31
1	600	0,080	1,9 ₇	3,57
2	1500	0,120	2,95	5,41
3	3000	0,200	4,92	9,19
4	6000	0,304	7,48	14,3
5	9540	0,420	10,3	20,4
6	13260	0,560	13,8	28,2
7	19440	0,728	17,9	38,5
8	25920	0,916	22,9	51,4
9	30900	1,020	25,1	59,4

a - volume gasto para titular o cloreto deslocado

Com os dados da TABELA 7, foi feito o GRÁFICO 1 no qual traçamos a reta ($\ln(a/(a-x))$ x tempo). O valor do ψk , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração da água (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).

3.4.2.2 - HIDRÓLISE DE PICRATO DE 4-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO

(1) PREPARAÇÃO:

Parte do composto usado, foi preparado a partir da piridina e a outra a partir do clorohidrato de 4-cloropiridina.

A síntese de 4-cloropiridina a partir da piridina, envolve uma série de reações esquematizadas na Fig.24.

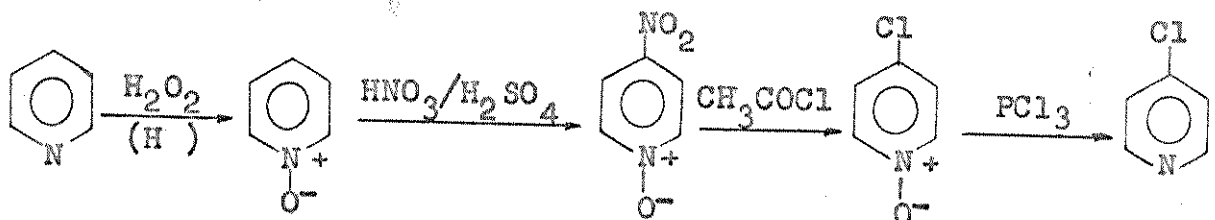
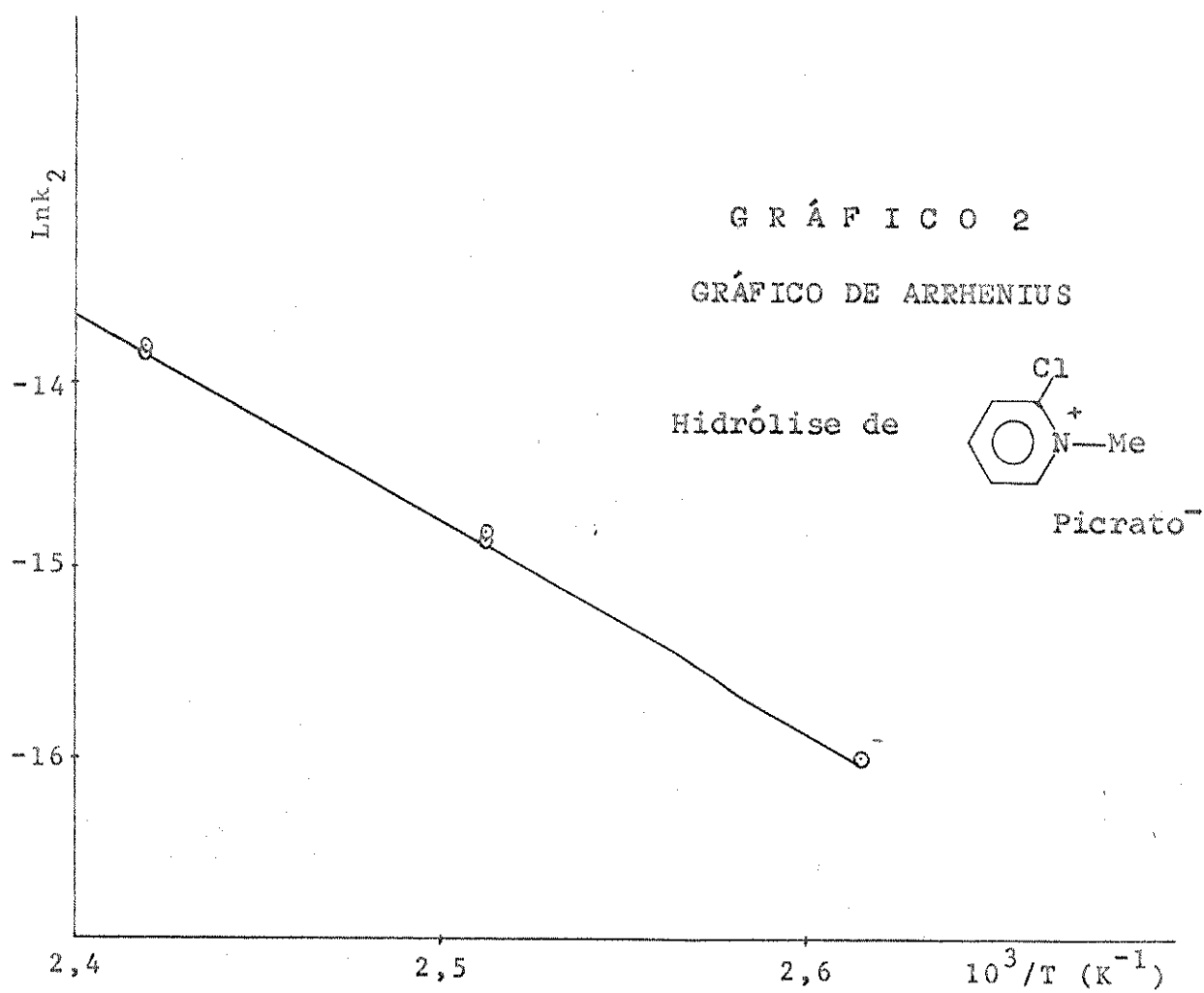
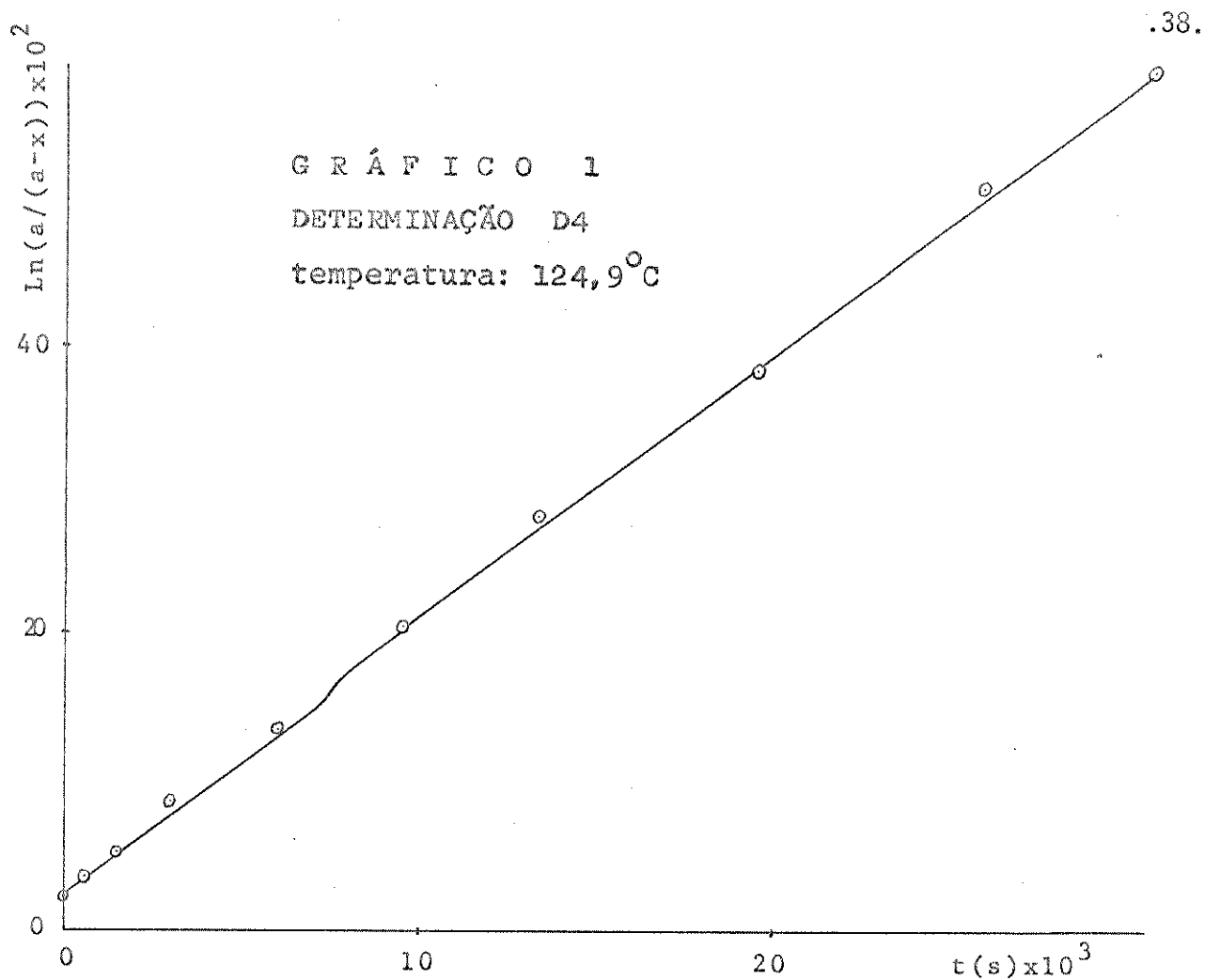


Fig.24 - Síntese da 4-cloropiridina a partir da piridina



Devido as dificuldades de conseguir-se reações de S_EAr em anéis heterocíclicos π -deficientes (como o anel piridina), e das reações S_EAr ocorrerem geralmente na posição 3, é que utiliza-se o caráter "pan-ativante" da função N-óxido.

Piridina-1-óxido⁵⁵

110 ml de ácido acético glacial foi adicionado, com resfriamento externo (banho / de água e gelo), a 105 ml de piridina (em um frasco de 1 litro) à temperatura de 0-5°C. 250 ml de H_2O_2 (30%), anteriormente resfriados, foram colocados em etapas (50 ml cada). A mistura foi mantida em refluxo durante 24 horas à temperatura de 75-80°C e no início do aquecimento, foram adicionados alguns cristais de ácido p-toluenosulfônico (quantidade catalítica). Depois o volume foi reduzido a 250-200 ml sob pressão reduzida e temperatura até 100°C. Foi adicionado 150 ml de água / destilada, e depois reduziu-se novamente o volume. A solução foi neutralizada com solução de NaOH 40%, sob resfriamento. Foram feitas extrações com 3 porções de 200 ml de clorofórmio, e depois de secadas com Na_2CO_3 anidro, o clorofórmio foi destilado com proteção contra umidade, e finalmente o excesso de piridina foi destilado sob vácuo até 50°C. Resultou um óleo que solidificou-se durante a noite. pf: 55°C; literat.: 60°C. Rendimento: 80%.

4-nitropiridina-1-óxido⁵⁵

60 ml de H_2SO_4 concentrado foi misturado com 30 ml de HNO_3 concentrado a 0°C. / 20 g de piridina-1-óxido foi adicionada com resfriamento. A temperatura foi aumentada lentamente até 120-130°C e foi mantida sob refluxo durante duas horas. Depois de resfriada a mistura foi decantada em porções sobre gelo. A solução neutralizada com solução de NaOH 40% sob resfriamento. Foram feitas extrações com clorofórmio e depois de secadas com Na_2SO_4 anidro, o clorofórmio foi destilado. Obtivemos cristais amarelos de pf: 164-6°C; literat.: 159°C. Rendimento: 97%.

4-cloropiridina-1-óxido⁵⁵

25 ml de CH_3COCl foi adicionada, em um balão de 50 ml, a 5 g de 4-nitropiridina-1-óxido. A mistura foi aquecida até que a reação tornou-se exotérmica, e finalmente (depois que a temperatura da mistura da reação igualou-se com a ambiente), aqueceu-se até 50°C. Depois de resfriada, a mistura foi colocada sobre gelo, e a 0°C a

dicionou-se Na_2CO_3 , com agitação até $\text{pH} = 8$ (papel indicador universal). Foram feitas extrações com CHCl_3 e, depois de secadas com Na_2SO_4 anidro, o CHCl_3 foi destilado à pressão reduzida e temperatura ambiente. Obtivemos cristais que foram recristalizados em acetona. $\text{pf: } 175\text{--}60^\circ\text{C}$; $\text{literat.: } 169,5 \text{ ou } 187\text{--}185^\circ\text{C}$. Rendimento: 82%.

4-cloropiridina⁵⁵

(a) 5 g de 4-cloropiridina-1-óxido foi dissolvido em clorofórmio a 0°C . Adicionou-se 10 ml de PCl_3 (vagarosamente). A temperatura foi aumentada lentamente até $70\text{--}80^\circ\text{C}$ onde foi mantida (refluxo) por uma hora. Depois de resfriada, a mistura foi colocada sobre gelo. Adicionou-se solução de NaOH (com resfriamento) até obter-se um meio alcalino ($\text{pH } 10$). Foram feitas extrações com cloreto de / metileno, e este foi evaporado à pressão reduzida e temperatura ambiente depois de secado com Na_2CO_3 anidro.

OBS: O procedimento com a 4-cloropiridina, limitou-se ao uso de recipientes de vidro alcalinizados com solução de NaOH em metanol, para se evitar a polimerização da 4-cloropiridina (catalizada por resíduos ácidos)⁵⁶.

(b) Uma solução aquosa concentrada de clorohidrato de 4-cloropiridina, foi colocada gota a gota em um copo de Becker com agitador magnético, e resfriado em banho de água e gelo; paralelamente foi adicionado (as gotas) solução de NaOH / 10%, mas mantendo a solução resultante sempre alcalina. Foram feitas três extrações com diclorometano. As extrações foram secas com Na_2CO_3 , e o diclorometano destilado a temperatura ambiente e a pressão reduzida.

Iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico⁵⁷

Foi preparado tratando-se 4-cloropiridina com iodeto de metila por 4 dias a temperatura de 0°C , no escuro. O produto cru foi recristalizado (dissolvendo-o em metanol frio e adicionando éter seco para promover a cristalização). Obtivemos cristais incolores de $\text{pf: } 158\text{--}160^\circ\text{C}$; $\text{literat.: } 161\text{--}3^\circ\text{C}$. Rendimento: 50%.

Picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico.

Uma solução concentrada de iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol, foi / misturada com uma solução concentrada de ácido pícrico em metanol, precipitando /

cristais amarelos, que foram recristalizados em metanol e éter etílico (seco). pf: 142-30C. A análise de cloreto, depois do composto ter sido tratado com solução de metóxido de sódio em metanol, por 20 minutos a 500C deu: / $Cl_{(obs)} = 10,2\%$ sendo que $Cl_{(calc.)} = 9,94\%$. Análise elementar: C; H; N - obs: (40,48; 2,63; 15,2) e calc.: (40,41; 2,54; 15,71)

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:
vide página 35.

(2.1) PROCEDIMENTO:
vide página 35.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 8

Hidrólise de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico

det. N°	t/0C	$\frac{10^6 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^3 \cdot reag }{mol \cdot l^{-1}}$	$\frac{ H_2O ^{54}}{mol \cdot l^{-1}}$	$\frac{10^8 \cdot k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
E1	109,9	2,09	2,0	0,9986	5,60	52,84	3,96
E2	109,9	2,19	3,0	0,9972	5,60	52,84	4,14
E3	121,3	5,95	1,3	0,9995	5,62	52,31	11,4
E4	121,3	5,64	1,3	0,9995	5,60	52,31	10,8
E5	128,5	9,73	5,1	0,9948	5,62	51,98	18,7
E6	140,8	23,0	1,8	0,9989	5,62	51,38	44,8
E7	141,2	25,1	0,97	0,9997	5,60	51,36	48,9

det. = determinação cinética

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo(s)

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

Constantes de velocidades calculadas

t/0C	$\frac{k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
0	$8,83 \cdot 10^{-14}$
25	$4,02 \cdot 10^{-12}$
50	$1,01 \cdot 10^{-10}$
100	$1,76 \cdot 10^{-8}$

$$E_a = (103 \pm 1,8\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 6,72 \pm 2,0\% \quad B(l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9992$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4.1) DETERMINAÇÃO E8

temperatura: 140,19C

a = concentração de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico = $5,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,610 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ concentração de HNO_3 = 0,12 N

volume da alíquota = 4,966 ml

TABELA 9

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^a ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^2 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,037	1,20	2,16
1	2220	0,112	3,63	6,69
2	7920	0,285	9,24	18,0
3	15060	0,490	15,9	32,3
4	30540	0,800	25,9	62,1

a - volume gasto para titular o Cl^- deslocado

Com os dados da TABELA 9, foi feito o GRÁFICO 3 no qual traçamos a reta ($\ln(a/(a-x))$ x tempo). O valor do ψk , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

$$\psi k = (1,97 \pm 1,6\%) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

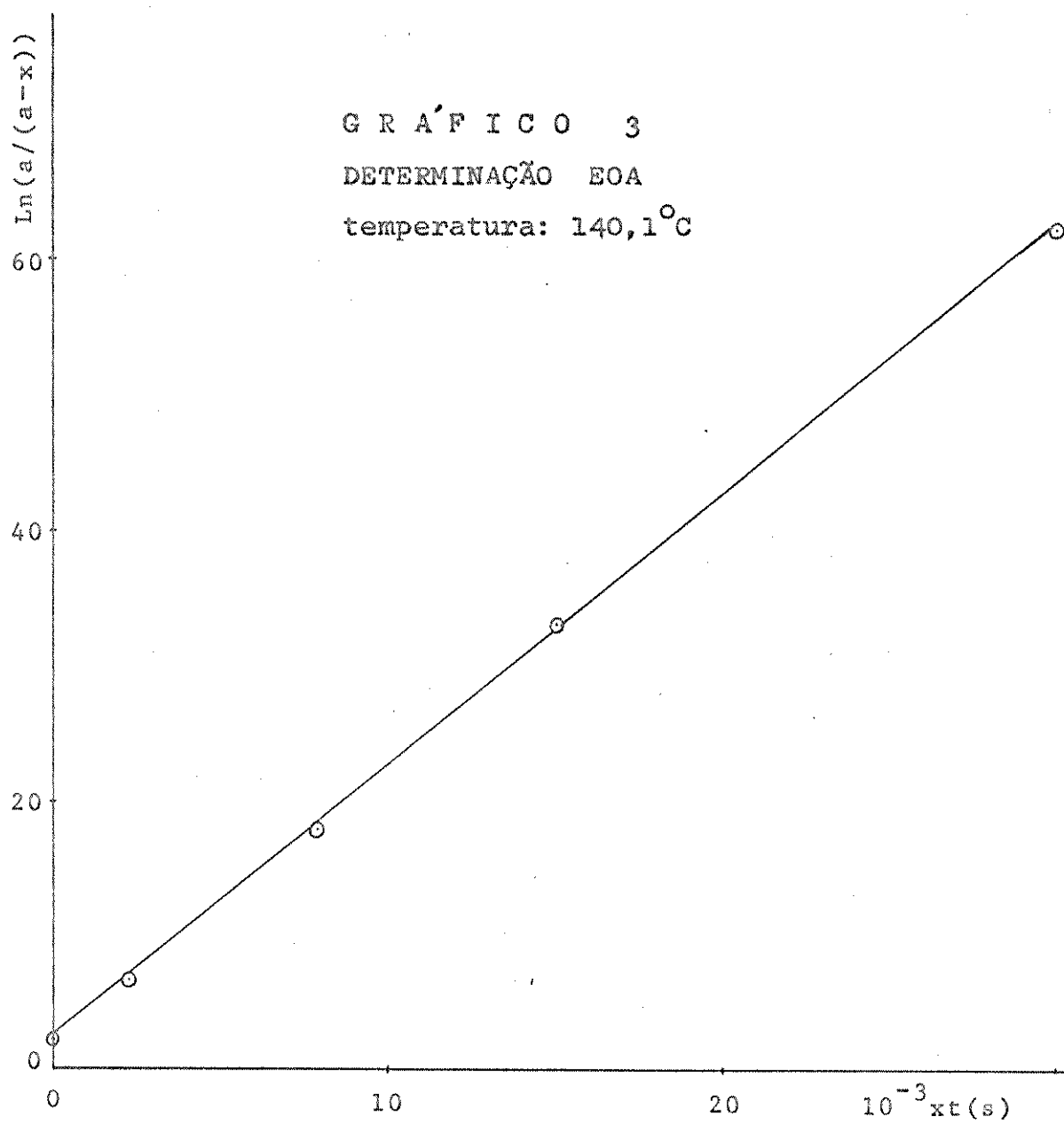
coef. correlação: 0,9996

$$k_2 = \psi k / [\text{H}_2\text{O}]$$

densidade de H_2O a 140,19C = $0,9263 \text{ g/cm}^3$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 51,42 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$k_2 = 3,83 \cdot 10^{-7} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



(4.2) DETERMINAÇÃO E9

MÉTODO (2): CONDUTOMÉTRICO

temperatura: 140,89°C

concentração de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico = $5,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

TABELA 10

tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm
0,8	200,5	78,5	155,4	166,8	127,7	434,2	91,13
8,1	194,2	89,0	151,5	323,0	102,5	459,2	89,20
13,9	189,5	100,4	147,7	329,7	101,7	480,7	87,80
23,0	183,4	109,8	144,5	342,8	99,4	500,6	86,50
30,5	178,9	116,5	141,1	362,3	97,93	516,3	85,5
55,2	165,1	132,7	137,4	376,6	96,45	529,5	84,71
66,0	160,5	143,0	134,4	388,8	95,22	569,4	82,32
71,0	158,1	163,7	129,5	402,3	93,08	594,7	81,22

Com os dados da TABELA 10, foi feito o GRÁFICO 4 no qual traçamos a curva / R x tempo. Desta curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos / foram obtidos os valores relacionados na TABELA 11.

TABELA 11

R_t /ohm	$R_{t+\delta}$ /ohm	t/min.	R_t /ohm	$R_{t+\delta}$ /ohm	t/min.
191,1	91,50	10	166,1	88,20	55
188,3	91,14	15	163,4	87,80	60
185,2	90,77	20	161,0	87,40	65
182,3	90,38	25	159,0	87,05	70
179,5	89,98	30	156,8	86,75	75
176,6	89,60	35	154,9	86,40	80
174,0	89,20	40	153,1	86,10	85
171,4	88,84	45	151,2	85,8	90
168,9	88,50	50			

Com os dados da TABELA 11 a constante de velocidade foi obtida pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo (s).

$$\psi k = 2,60 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9990$$

$$k_2 = \psi k / |H_2O|$$

$$\text{densidade da } H_2O \text{ a } 140,89^\circ\text{C} = 0,9256 \text{ g/cm}^3$$

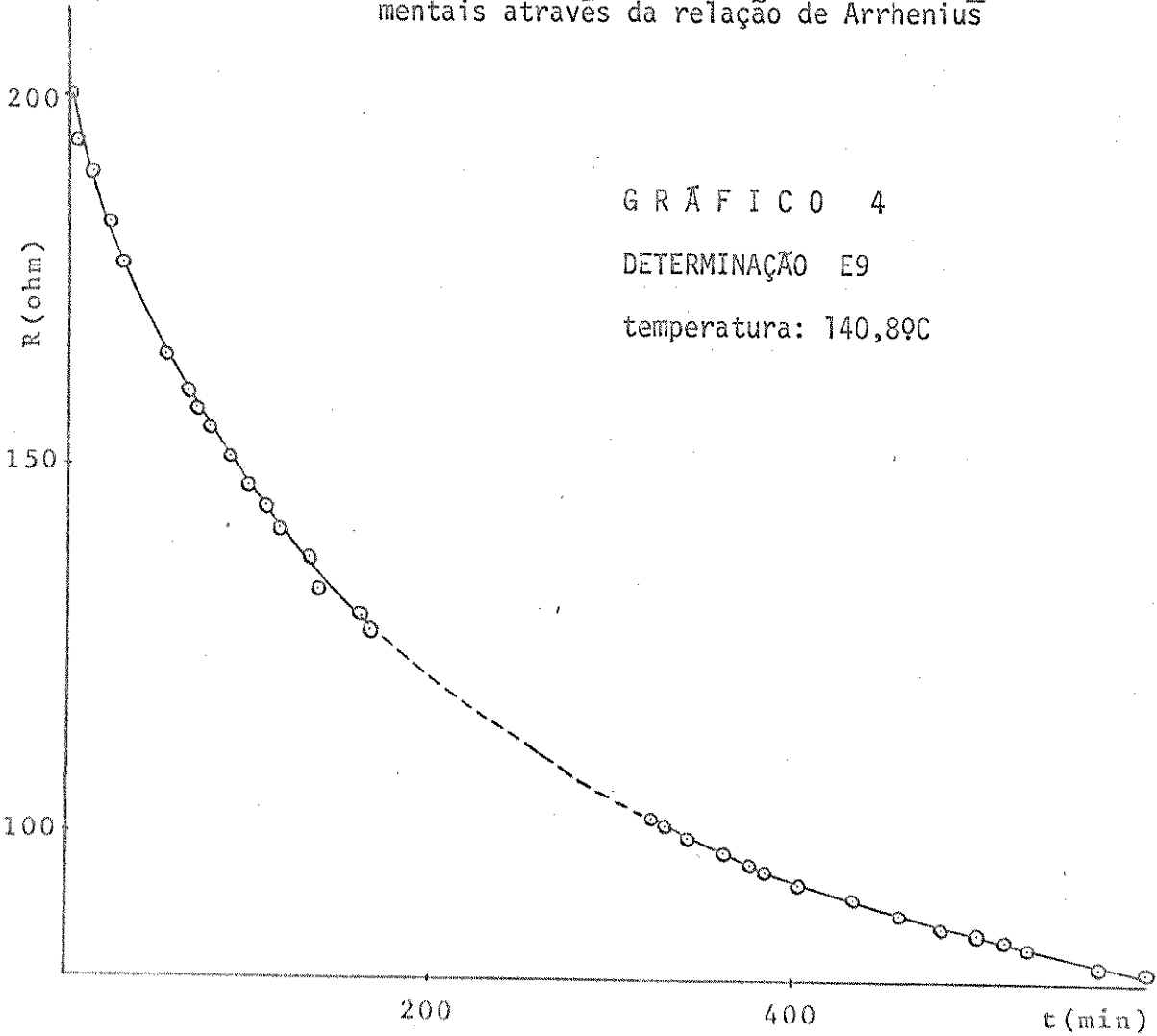
$$|H_2O| = 51,38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$k_2 = 5,06 \cdot 10^{-7} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Esta determinação foi feita com a finalidade de comparar os valores obtidos pelo MÉTODO (1) com os do MÉTODO (2).

	MÉTODO(1)	MÉTODO(2)
$k_2/\text{l} \cdot \text{mol} \text{ s}^{-1}$	$4,65 \cdot 10^{-7a}$	$5,06 \cdot 10^{-7}$

a - valor obtido a partir dos pontos experimentais através da relação de Arrhenius



Há uma diferença de aproximadamente 9% entre os valores obtidos nos dois métodos, possivelmente devido ao fato de que no MÉTODO (2) o δ utilizado foi de 0,97 meia vida.

A razão pela qual, as demais determinações foram feitas pelo MÉTODO (1) é que a cela usada, para medir condutividade, apresentava deficiência após um dia de uso, devido às condições em que eram feitas as reações, e no caso das metanólises, devido à influência da reação consecutiva (nessas condições).

(4.3) DETERMINAÇÃO E7

temperatura: 141,29°C

a = concentração do picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico = $5,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,0161 N

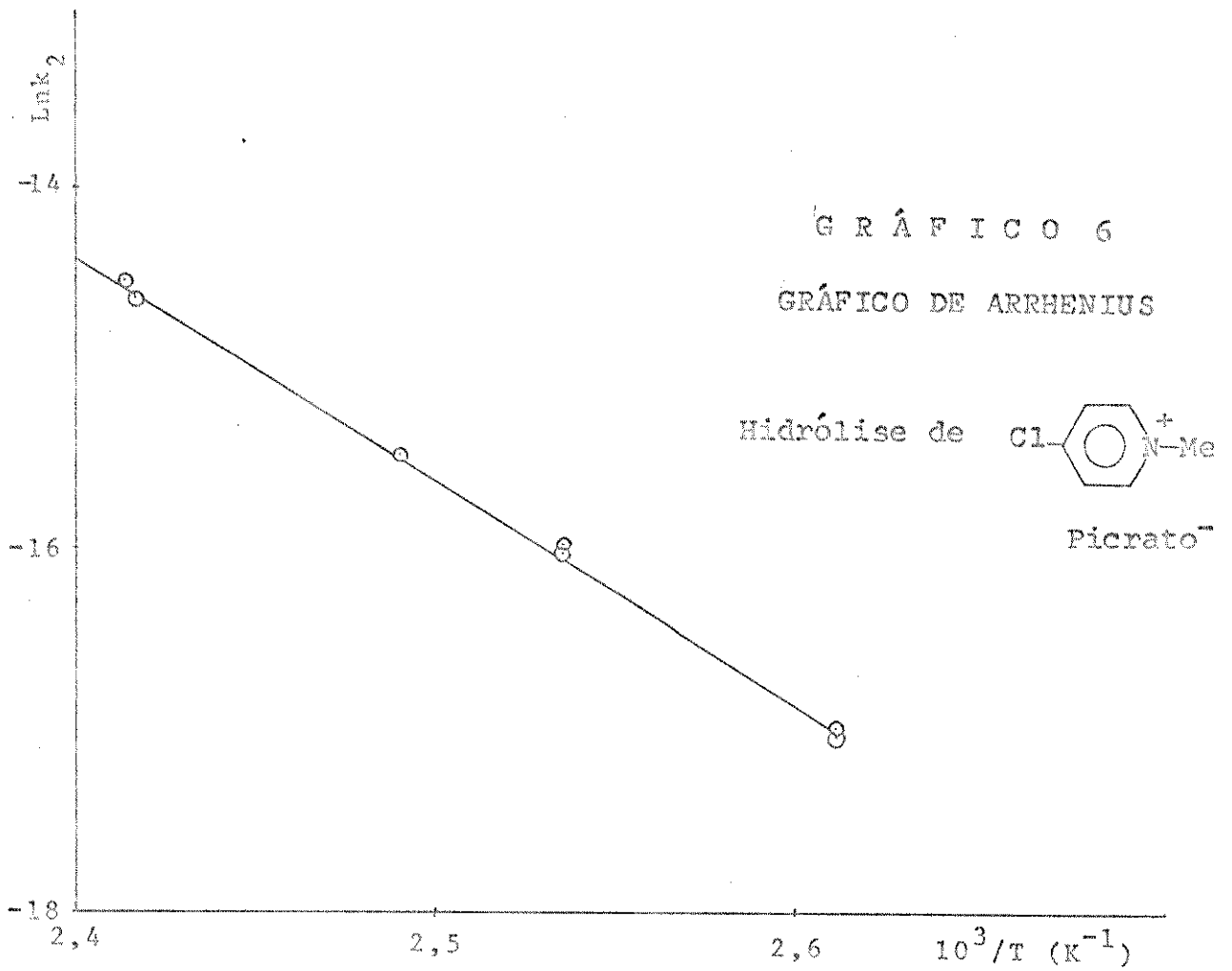
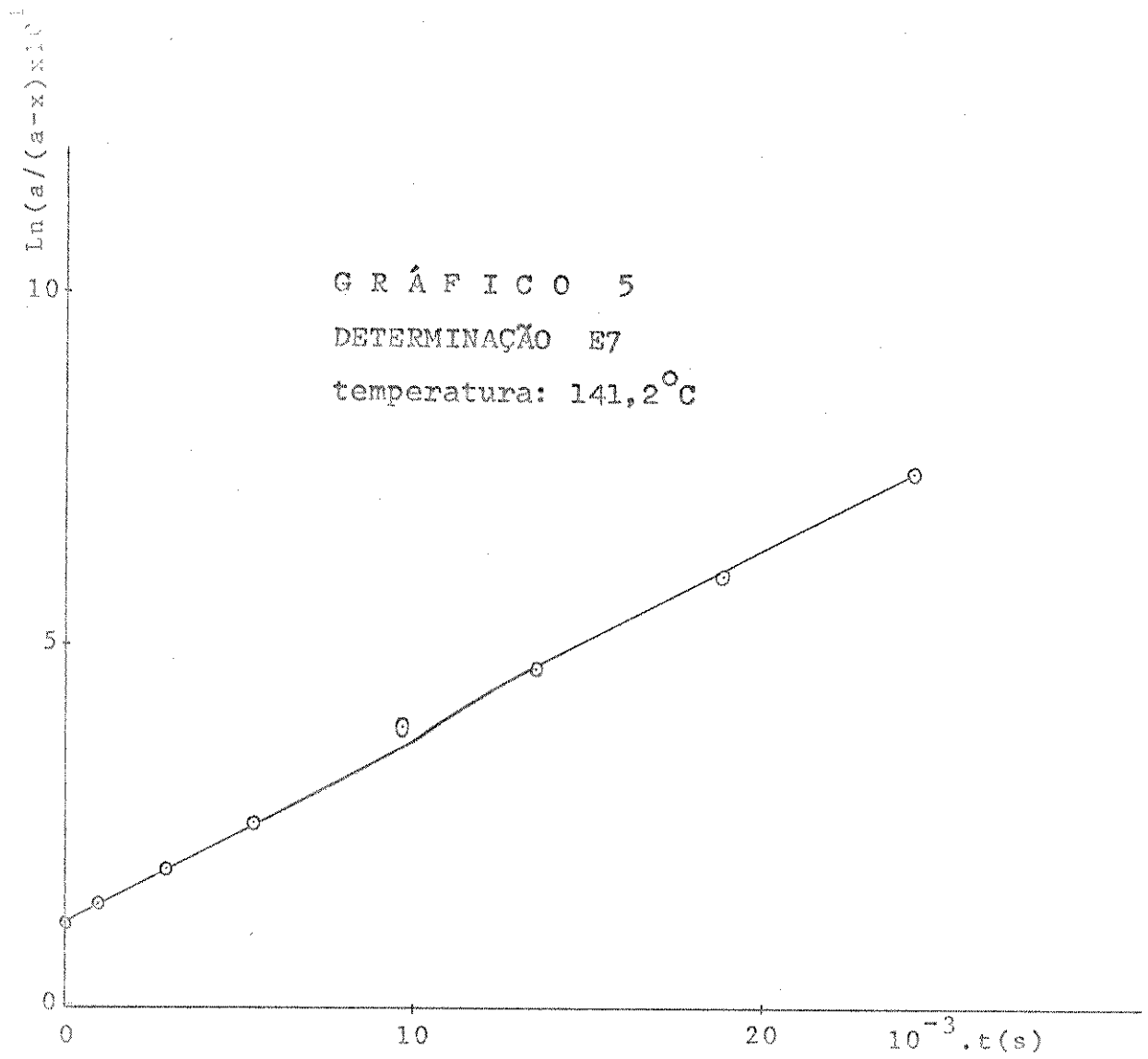
volume da alíquota = 4,966 ml

TABELA 12

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^b ml	$\frac{10^4 x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,205	6,65	1,26
1	960	0,242	7,85	1,51
2	2940	0,313	10,2	2,00
3	5400	0,403	13,1	2,65
4	9720	0,552	17,9	3,84
5	13560	0,645	20,9	4,66
6	18900	0,778	25,2	5,97
7	24360	0,905	29,3	7,40

b - volume gasto para titular o Cl^- deslocado

Com os dados da TABELA 12, foi feito o GRÁFICO 5 no qual traçamos a reta $\ln(a/(a-x))$ x tempo. O valor do ψk , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. A constante de velocidade k_2 foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração da água (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.3 - HIDRÓLISE DE TETRAFLUOROBORATO DE 2-CLORO-5-NITRO-1-ETILPIRIDÍNICO

(1) PREPARAÇÃO:

O composto foi oferecido pela University of Natal. Recristalizado em acetoni-trila. pf: 170-171,5°C; literat.⁵⁸ 172°C.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método condutométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 0 e 40°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

25 ml do solvente foi colocado em um tubo, contendo eletrodos de platina, e este a um banho termostatizado. Depois de 15 minutos foi adicionado o composto (sólido), a ser hidrolizado, previamente pesado. Agitou-se, até completa homogenização, e começamos a fazer as medidas da resistência da solução de reação em tempos determinados.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 13

Hidrólise de tetrafluoroborato de 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico.

*det. Nº	t/°C	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl. ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{[H_2O]^{54}}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1}}$
A1	0,1	1,99	2,4	-0,9980	4,96	55,50	3,59
A2	0,1	2,03	6,1	-0,9837	3,63	55,50	3,66
A3	20,0	12,4	0,46	-0,9999	3,94	55,41	22,3
A4	37,2	52,9	2,3	-0,9992	3,32	55,14	95,9
A5	37,3	52,7	1,1	-0,9997	2,27	55,14	95,6
A6	39,2	59,1	1,4	-0,9995	4,12	55,09	107

*det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo(s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$3,59 \cdot 10^{-7}$
25	$3,52 \cdot 10^{-6}$
50	$2,42 \cdot 10^{-5}$
100	$5,29 \cdot 10^{-4}$

$$E_a = (61,8 \pm 0,6\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 5,38 \pm 0,18\% \quad B(1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9999$$

$$\Delta S^\ddagger_{298,16} = -150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger_{298,16} = 59,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger_{298,16} = 104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO A6

temperatura: 39,29°C

concentração de tetrafluoroborato de 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico =
 $= 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

TABELA 14

tempo	R	tempo	R	tempo	R	tempo	R
min.	ohm	min.	ohm	min.	ohm	min.	ohm
1,87	130,3	9,05	73,00	18,25	52,00	46,75	35,3
2,73	117,3	9,58	71,00	19,92	50,00	54,20	33,80
3,17	112,3	10,50	68,00	21,47	48,00	60,17	32,90
3,60	107,3	11,13	66,00	23,80	46,00	64,17	32,40
4,13	102,3	11,87	64,00	26,13	44,00	72,83	31,63
5,25	92,93	12,70	62,00	27,58	43,00	81,92	31,11
6,07	87,53	13,60	60,00	30,08	41,50	90,08	30,70
6,57	84,53	14,55	58,00	34,83	39,50	97,00	30,30
7,05	82,03	15,08	57,00	37,50	38,00	104,50	30,12
7,63	79,03	15,65	56,00	41,05	36,80	120,42	29,90
8,30	76,00	16,83	54,00	43,87	36,00		

Com os dados da TABELA 14, foi feito o GRÁFICO 7 no qual traçamos a curva de R x tempo. Desta curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 15.

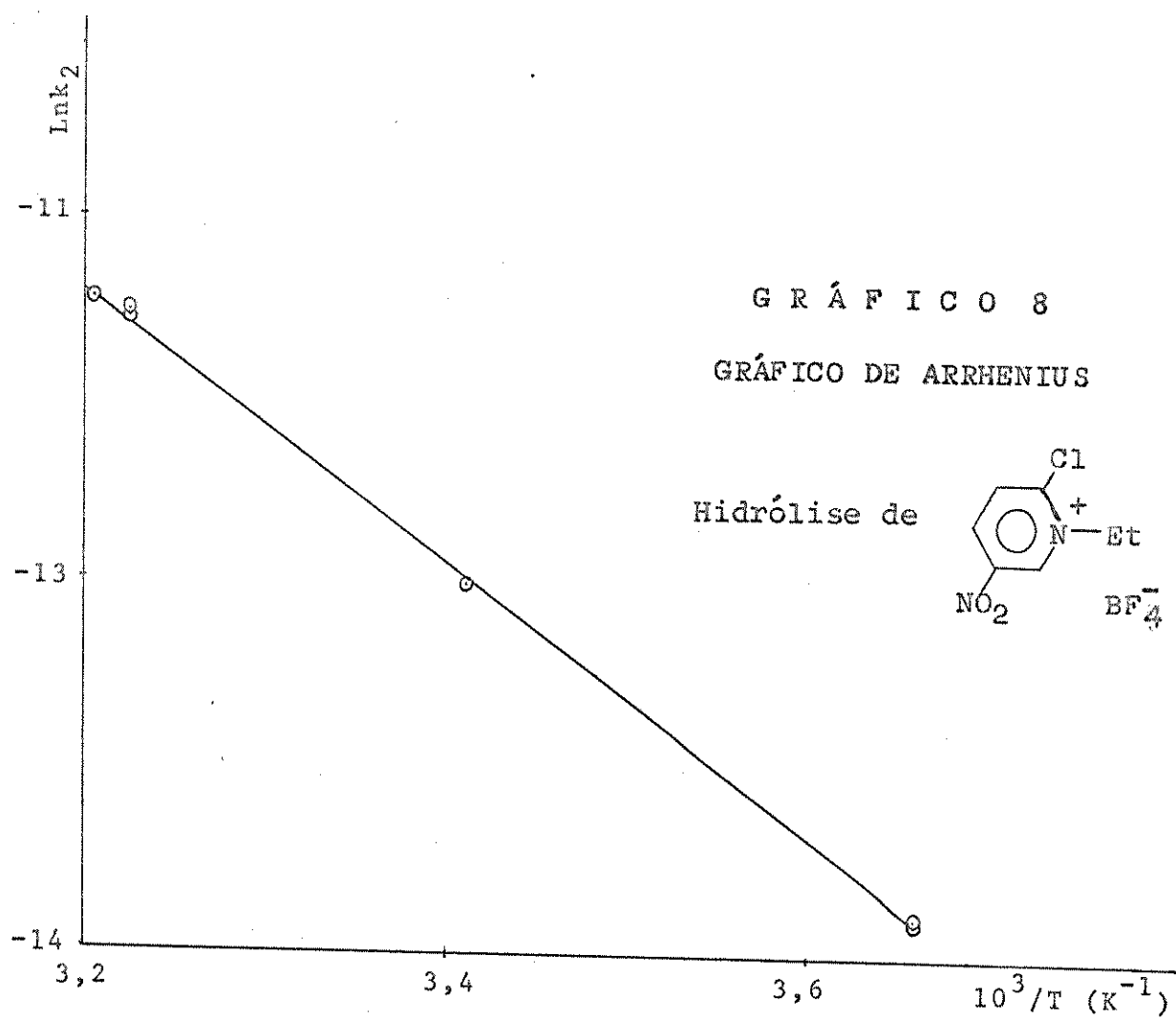
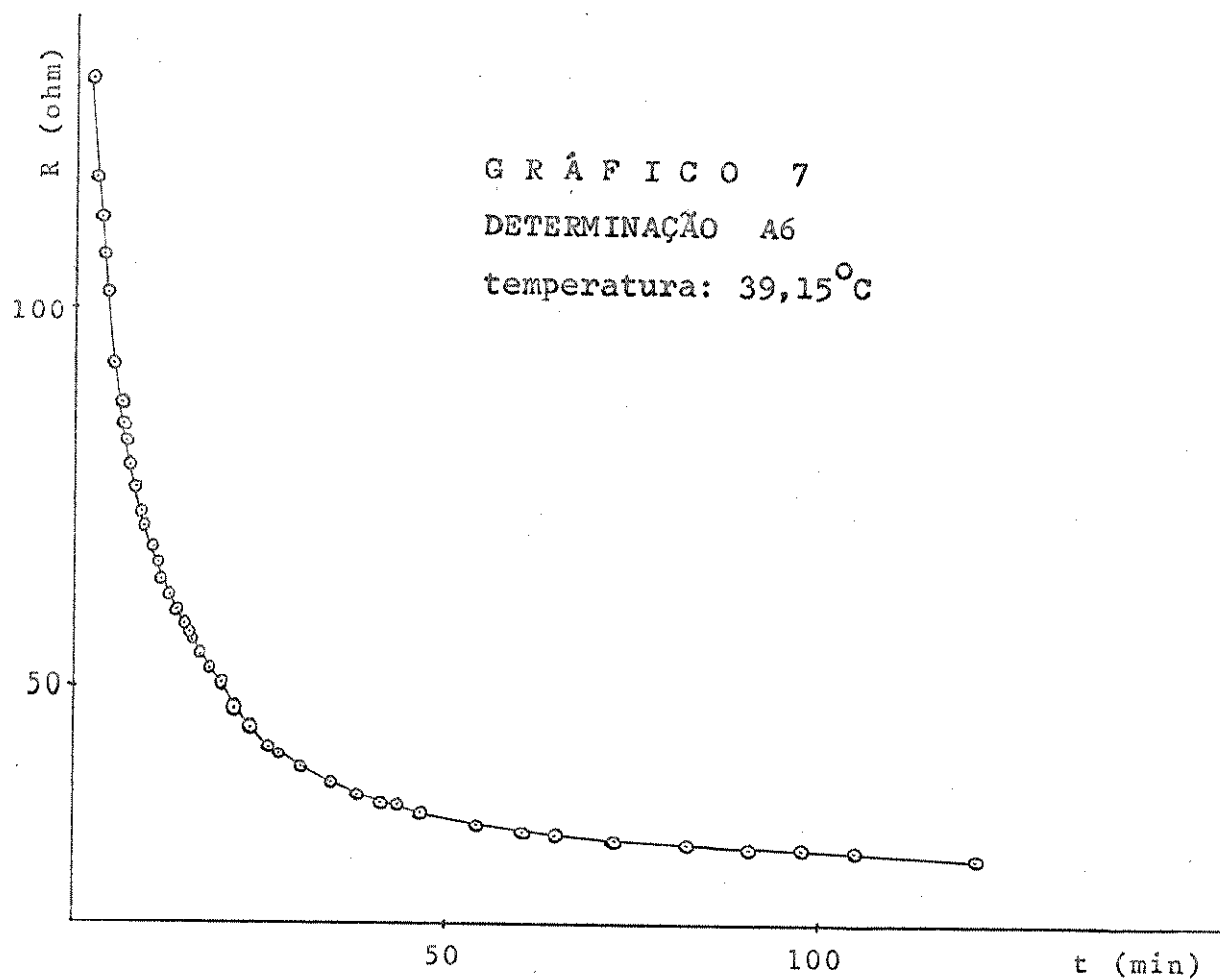


TABELA 15

R_t/ohm	$R_{t+\delta}/\text{ohm}$	$t/\text{min.}$	R_t/ohm	$R_{t+\delta}/\text{ohm}$	$t/\text{min.}$
94,00	31,85	5,00	56,90	31,18	15,00
80,50	31,63	7,50	53,10	31,03	17,50
70,40	31,45	10,00	50,00	30,95	20,00
62,80	31,30	12,50			

Com os valores da TABELA 15, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo(s). A constante de velocidade k_2 foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração da água (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).

3.4.2.4 - HIDRÓLISE DE TETRAFLUOROBORATO DE 2-CLORO-3-NITRO-1-ETILPIRIDÍNICO.

(1) PREPARAÇÃO:

O composto foi oferecido pela University of Natal. pf: 188-194°C; literat.⁵⁸ 192-207°C.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

vide página 48

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide página 48

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

vide página 52.

TABELA 16

Hidrólise de tetrafluoroborato de 2-cloro-3-nitro-1-etilpiridínico

det. Nº	t/°C	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{H}_2\text{O} ^{54}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
C1	16,3	5,00	0,81	-0,9995	2,82	55,46	9,01
C2	16,7	5,24	2,7	-0,9964	2,56	55,47	9,44
C3	26,2	11,7	1,3	-0,9993	2,67	55,34	21,2
C4	30,0	18,5	1,1	-0,9995	2,96	55,27	33,5
C5	37,1	35,1	0,63	-0,9998	2,87	55,14	63,6
C6	37,20	35,3	2,0	-0,9994	2,60	55,14	64,1

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo(s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$1,56 \cdot 10^{-7}$
25	$2,07 \cdot 10^{-6}$
50	$1,85 \cdot 10^{-5}$
100	$6,12 \cdot 10^{-4}$

$$E_a = (70,2 \pm 2,5\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 6,61 \pm 3,3\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9987$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -127 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 67,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO C6

temperatura: 37,29°C

concentração de tetrafluoroborato de 2-cloro-3-nitro-1-etilpiridínico =
 $= 2,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

vide TABELA 17 na página 53.

TABELA 17

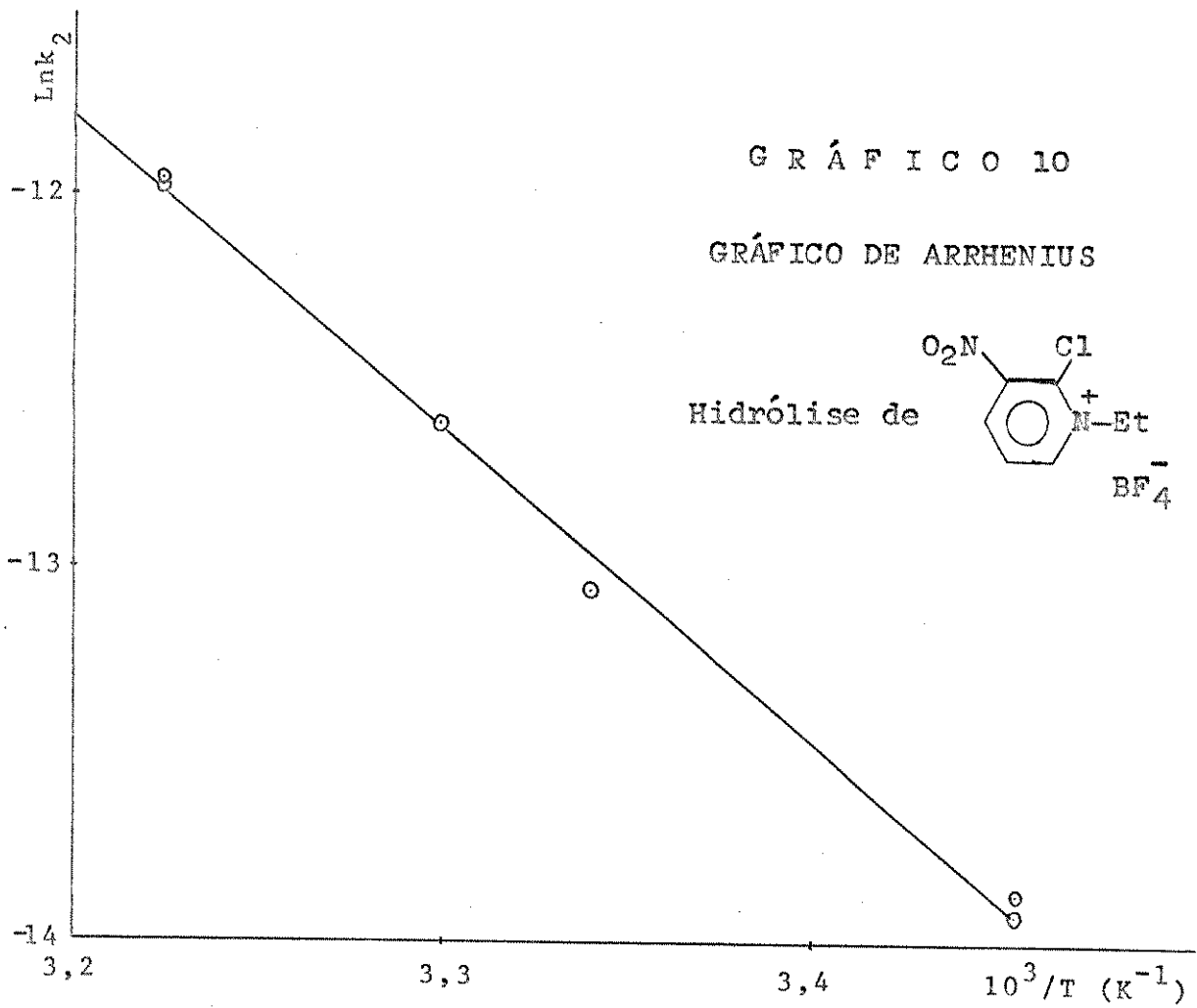
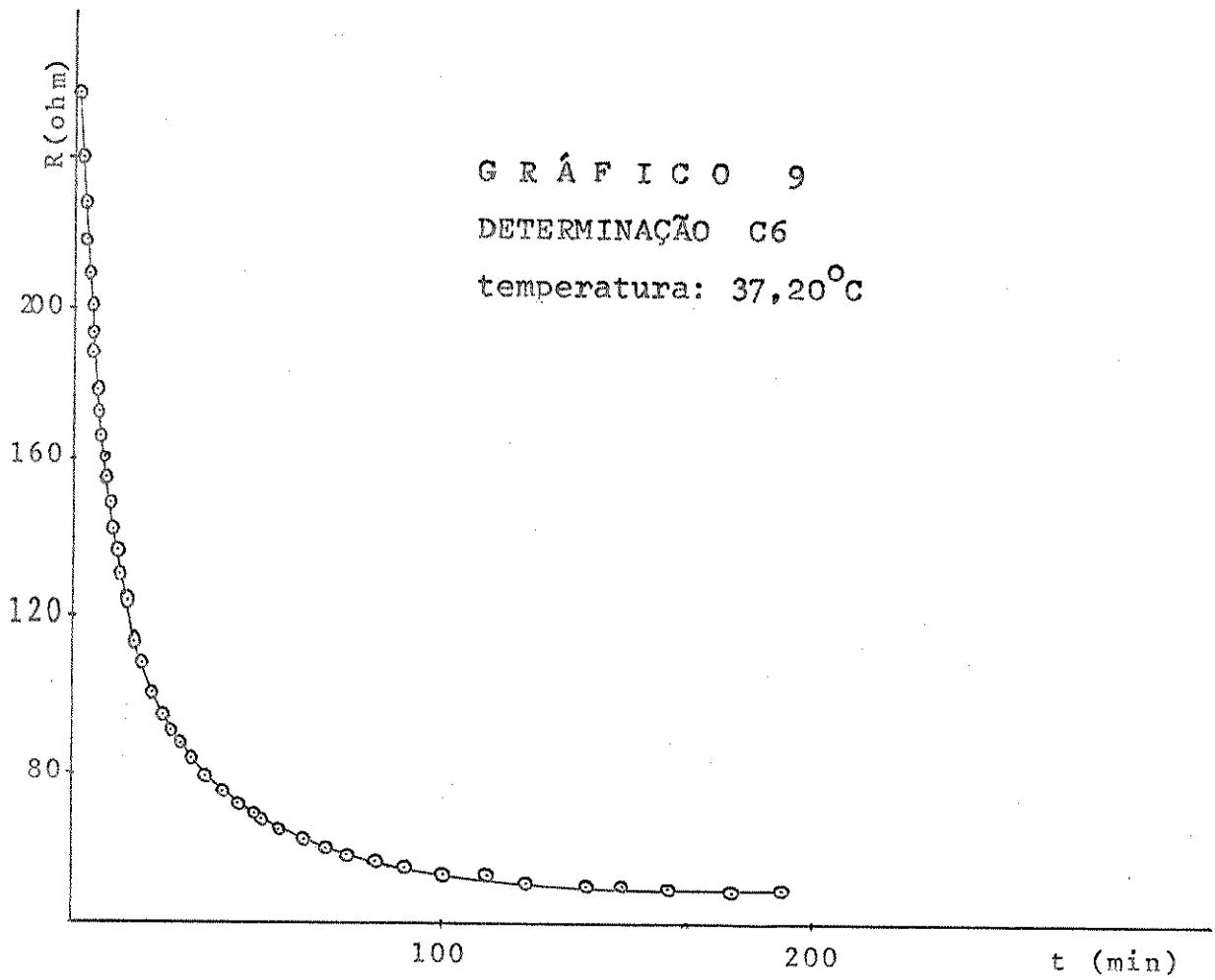
tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm
1,48	257,0	8,33	161,0	26,08	92,00	75,50	58,50
2,20	240,0	9,13	155,0	29,58	88,00	82,05	57,00
2,77	228,0	10,17	148,0	32,47	84,00	90,47	55,40
3,33	218,0	11,33	141,0	36,33	79,50	100,75	53,90
3,92	209,0	12,28	136,0	40,83	75,20	112,75	52,60
4,47	201,0	13,72	129,0	44,17	75,20	123,87	51,70
5,00	194,0	15,15	123,0	49,42	69,00	139,50	50,80
5,50	188,0	17,42	115,0	51,08	68,00	149,08	50,40
6,42	178,0	19,37	109,0	57,42	64,70	161,25	50,02
7,03	172,0	22,08	102,0	63,58	62,20	178,58	49,60
7,70	166,0	24,87	96,0	69,28	60,30	191,92	49,42

Com os dados da TABELA 17, foi feito o GRÁFICO 9 no qual traçamos a curva de R x tempo. Desta curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 18.

TABELA 18

R_t /ohm	$R_{t+\delta}$ /ohm	t/min.	R_t /ohm	$R_{t+\delta}$ /ohm	t/min.
193,75	53,30	5,00	107,25	51,80	20,00
152,50	52,70	10,00	95,00	51,40	25,00
124,25	52,20	15,00			

Com os valores da TABELA 18, a constante de velocidade ψk foi obtida pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo(s). A constante de velocidade k_2 foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração da água (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.5 - HIDRÓLISE DE CLOROHIDRATO DE 4-CLOROPIRIDINA

(1) PREPARAÇÃO:

O composto comercial (P.A.) obtido da Aldrich Chemical Company. pf: 210°C (sublima); literat.: 223°C (tubo selado)⁵⁹. Análise de Cl⁻: Obs.: 23,6%; / calc.: 23,6%.

(2) MÉTODO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

vide página 35.

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide página 35.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 19

Hidrólise de clorohidrato de 4-cloropiridina

det. Nº	t/°C	$\frac{10^6 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl. ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{[H_2O]^{54}}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{10^8 \cdot k_2}{l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1}}$
H1	108,9	3,33	5,3	0,9917	5,60	52,84	6,30
H2	108,9	3,71	1,8	0,9990	5,65	52,84	7,02
H3	120,3	8,23	1,9	0,9987	5,63	52,36	15,7
H4	120,3	9,22	2,3	0,9987	5,59	52,35	17,6
H5	140,3	38,8	2,7	0,9985	5,63	51,41	75,5
H6	141,6	38,1	1,6	0,9992	5,59	51,34	74,2

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo(s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1}}$
0	$2,61 \cdot 10^{-13}$
25	$1,02 \cdot 10^{-11}$
50	$2,25 \cdot 10^{-10}$
100	$3,17 \cdot 10^{-8}$

$$E_a = (99,2 \pm 2,8\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 6,39 \pm 4,7\% \quad B(l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9985$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -131 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 96,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4.1) DETERMINAÇÃO H7

temperatura: 141,69°C

a = concentração de clorohidrato de 4-cloropiridina = $5,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,0161 N

volume da alíquota = 4,966 ml

TABELA 20

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\ln(a/(a-x))$
0	0	0,260	8,43	0,162
1	1980	0,673	21,8	0,490
2	5640	1,032	33,5	0,902
3	7860	1,159	37,6	1,10
4	13680	1,401	45,4	1,64
5	18420	1,463	47,4	1,85
6	24000	1,516	49,2	2,06
7	28800	1,575	51,1	2,38
8	36000	1,624	52,7	2,74

b - volume gasto para titular o cloreto deslocado

Com os dados da TABELA 20, foi feito o GRÁFICO 11 no qual traçamos a curva ($\ln(a/(a-x))$ x tempo). Na tentativa de dar uma explicação plausível à curva obtida (em vez de uma reta), temos duas hipóteses que foram investigadas, pois a adição de ácido forte não apresenta desvios na reta ($\ln(a/(a-x))$ x tempo): (a) ou o efeito do ácido adicionado influi no local da reação: $\text{Cl}^- \text{X} \text{H}_2\text{O}$; (b) ou o efeito está na quaternização do átomo de nitrogênio do anel.

Os resultados das determinações E8 e E7, da hidrólise de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico, indicam que a concentração de ácido não influi no centro de reação (hipótese (a)).

Em contraste, os resultados das determinações H7 e H6, da hidrólise de clorohidrato de 4-cloropiridina, indicam que a influência da concentração de ácido está na quaternização do átomo de nitrogênio do anel (hipótese (b)).

Como a declividade inicial da curva H7 é bem maior do que a da reta H6 e, sabendo-se que a 4-cloropiridina é um nucleófilo de maior reatividade que a água, podemos sugerir a seguinte reação paralela (Fig.25):

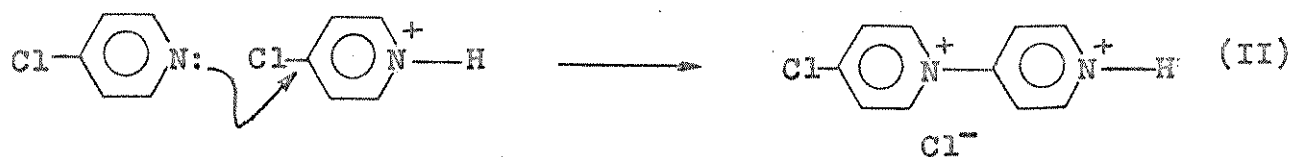
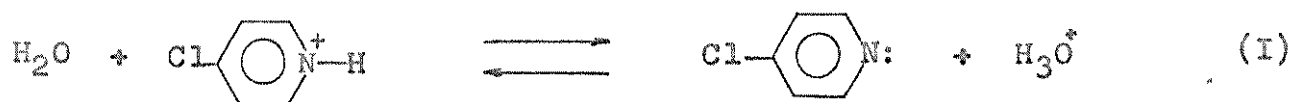
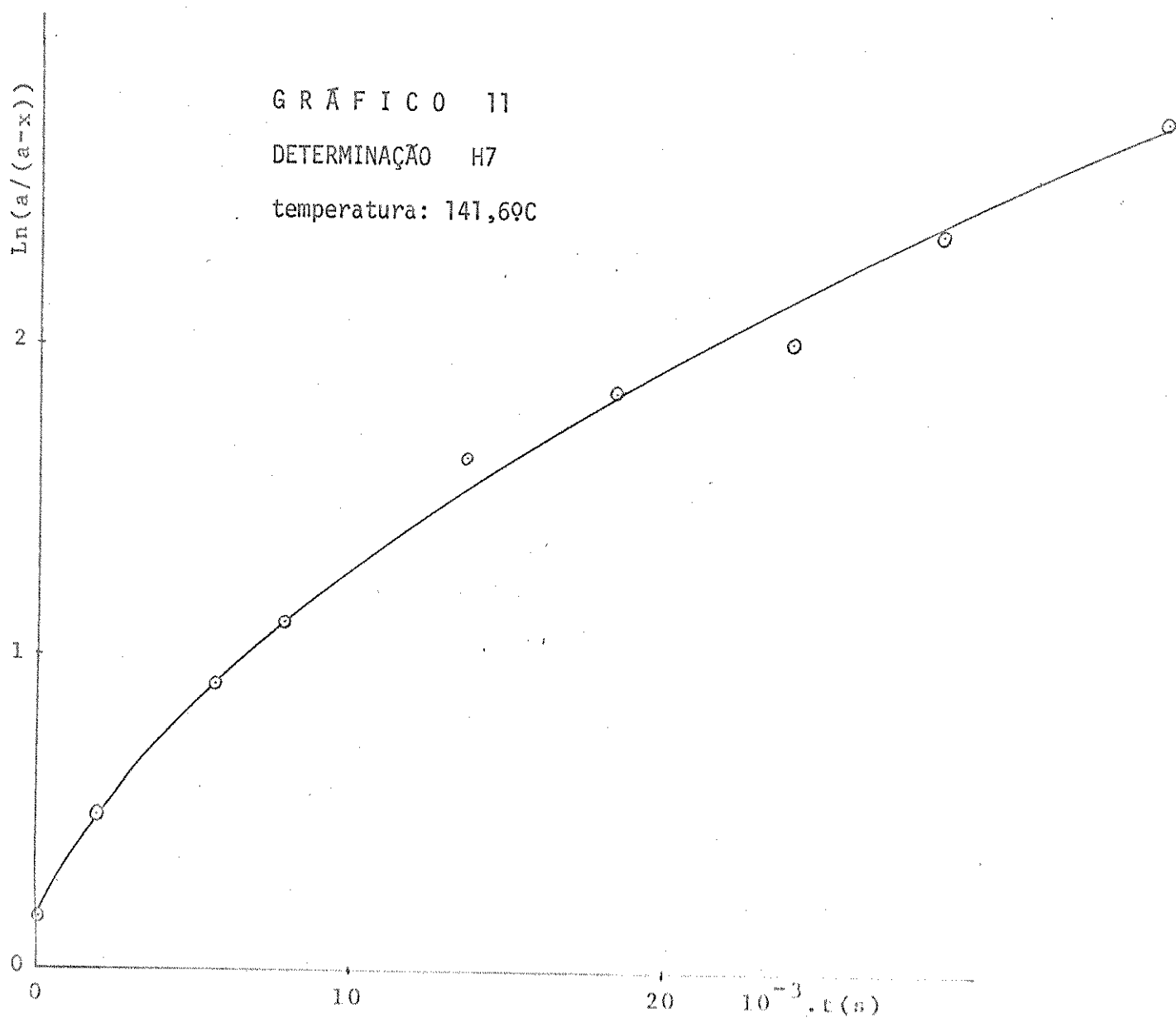


Fig.25 - Reação competitiva à reação da hidrólise de clorohidrato de 4-cloropiridina.

Adicionando-se ácido, nós estaremos deslocando o equilíbrio (I) para a esquerda e então a reação (II) ficará impossibilitada.



(4.2) DETERMINAÇÃO H6

temperatura: 141,69°C

a = concentração de clorohidrato de 4-cloropiridina = $5,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,0161 N

volume da alíquota = 4,966 ml

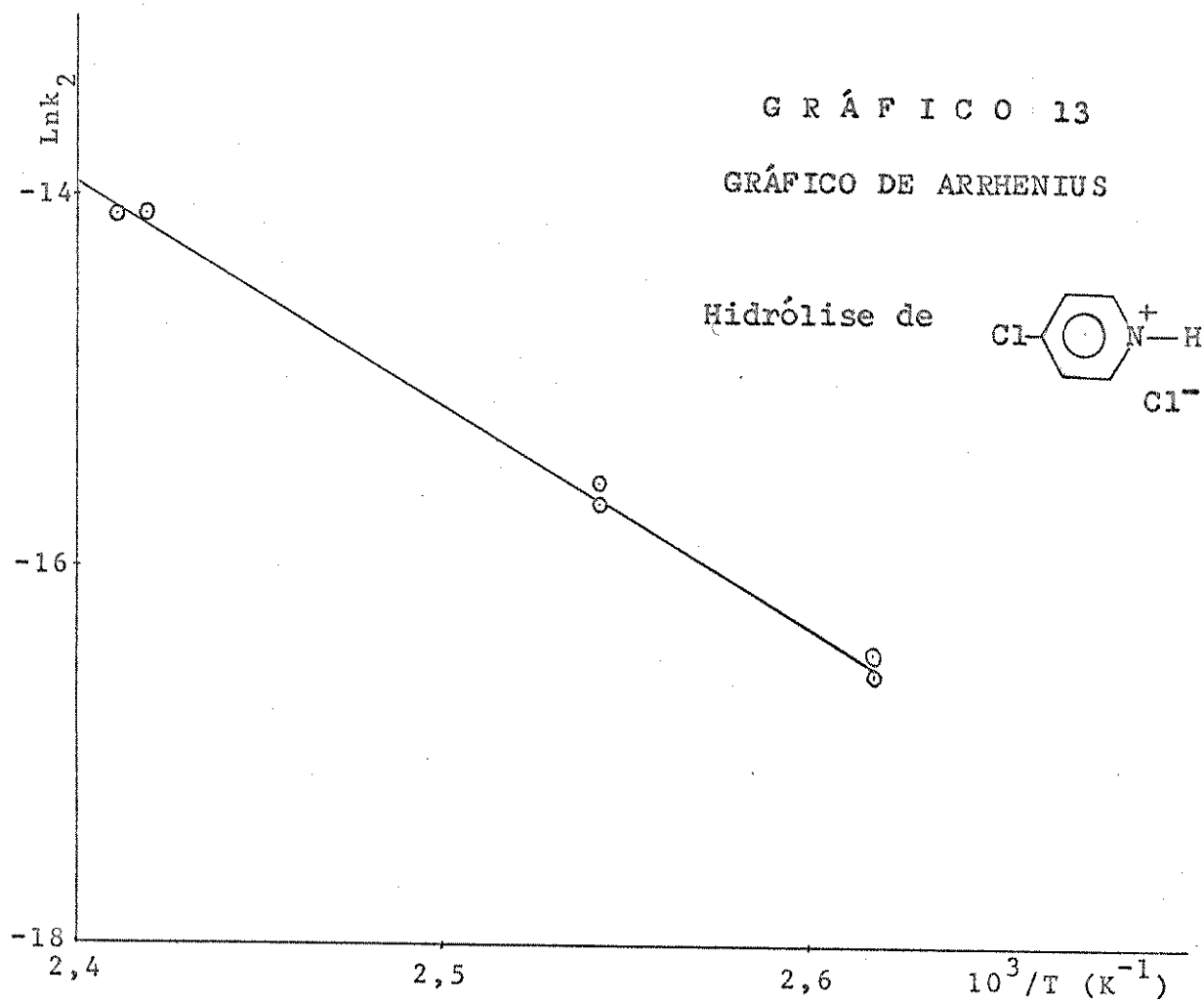
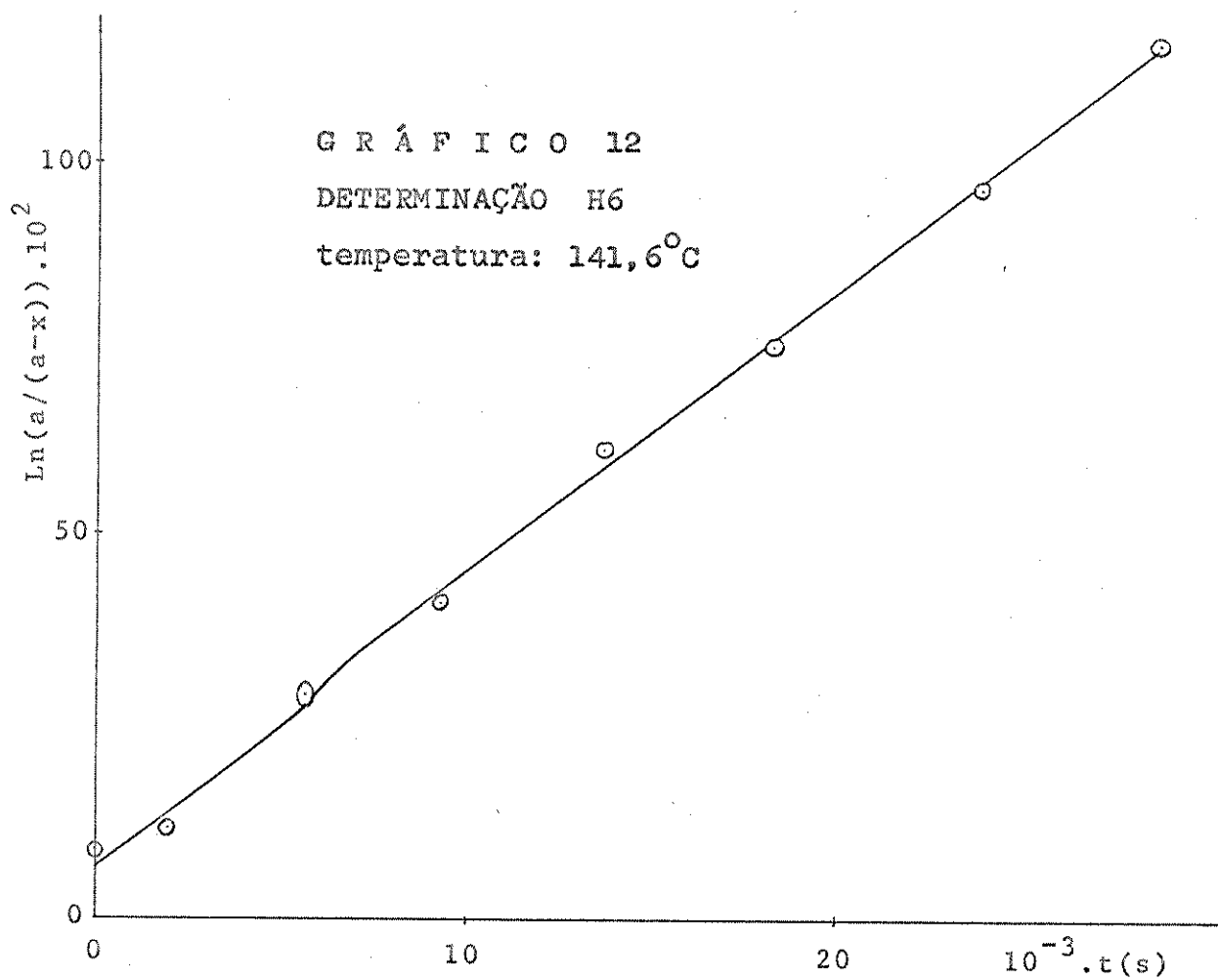
concentração de HNO_3 = 0,12 N

TABELA 21

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^2 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,099	3,21	5,91
1	1980	0,208	6,74	12,9
2	5640	0,440	14,3	29,5
3	9360	0,580	18,8	41,0
4	13680	0,794	25,7	61,7
5	18370	0,911	29,5	75,2
6	24000	1,070	34,7	96,9
7	28810	1,187	36,5	117

b - volume gasto para titular o Cl^- deslocado

Com os dados da TABELA 21, foi feito o GRÁFICO 12 (vide página 59) no qual / traçamos a reta ($\ln(a/(a-x))$ x tempo). O valor de ψk , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método / dos mínimos quadrados. A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o / valor de ψk pela concentração da água (calculada a partir de sua densidade na tempe / ratura do experimento).



3.4.2.6 - METANÓLISE DE PICRATO DE 4-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO

- (1) PREPARAÇÃO:
vide página 37.
- (2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:
vide página 35.
- (2.1) PROCEDIMENTO:
vide página 35 e 62
- (3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 22

Metanólise de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico

det. Nº	t/°C	$10^5 \cdot \psi k$ s ⁻¹	$\pm \Delta \psi k^a$ %	correl. ^b	$10^3 \cdot \text{reag} $ mol·l ⁻¹	$ \text{H}_2\text{O} ^{54}$ mol·l ⁻¹	$10^6 \cdot k_2$ l·mol ⁻¹ s ⁻¹
F1	99,2	3,69	1,8	0,9989	1,68	22,3	1,65
F2	110,2	6,43	5,9	0,9947	1,68	21,9	2,94
F3	110,6	6,93	1,0	0,9996	1,68	21,9	3,16
F4	120,2	13,1	3,4	0,9966	1,68	21,6	6,06
F5	128,6	20,6	2,5	0,9978	1,68	21,3	9,67
F6	130,2	24,2	1,9	0,9992	1,68	21,3	11,4

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo (s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	k_2 l·mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$1,52 \cdot 10^{-10}$
25	$2,78 \cdot 10^{-9}$
50	$3,23 \cdot 10^{-8}$
100	$1,63 \cdot 10^{-6}$

$E_a = (78,6 \pm 3,7\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\log B = 5,22 \pm 6,8\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$

coef. correlação = -0,9972

$\Delta S^\ddagger_{298,16} = -153 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta H^\ddagger_{298,16} = 76,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\ddagger_{298,16} = 122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4.1) DETERMINAÇÃO F7

temperatura: 120,79°C

a = concentração de picrato de 4-cloro-1-metilpiridínico = $7,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,04991 N

volume da alíquota = 4,977 ml

TABELA 23

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^a ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	% de Cl^- ^b
0	0	0,058	5,82	8
1	2235	0,245	24,6	33
2	5015	0,330	33,1	46
3	7140	0,343	34,4	47
4	11030	0,307	30,8	42
5	15420	0,283	28,4	39
6	21930	0,251	25,2	35
7	31800	0,224	22,5	31

a - volume gasto para titular o Cl^- deslocadob - percentagem de Cl^- existente no decorrer da reação

Com os dados da TABELA 23, foi feito o GRÁFICO 14 no qual traçamos a curva (% de Cl^- x tempo). O referido GRÁFICO, indica que há uma reação consecutiva consumindo o íon cloreto recém deslocado. Estas reações consecutivas foram amplamente estudadas neste trabalho, e os resultados são apresentados na seção correspondente às reações de Metanólise de Cloreto de Picrila e reações secundárias.

(4.2) DETERMINAÇÃO F5

temperatura: 128,69°C

a = concentração de 4-cloro-1-metilpiridínico = $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,04991 N

volume da alíquota = 4,977 ml

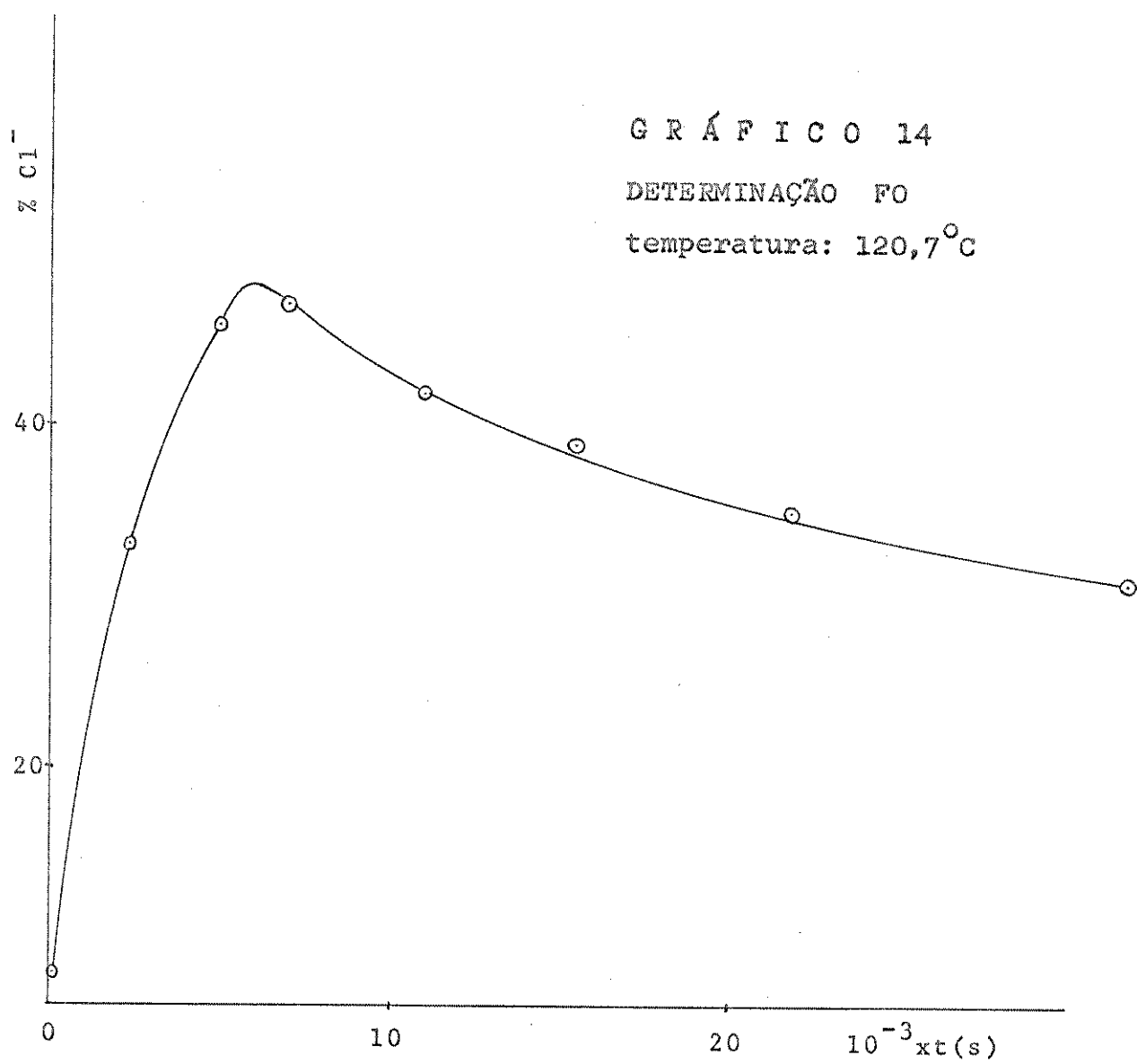
TABELA 24

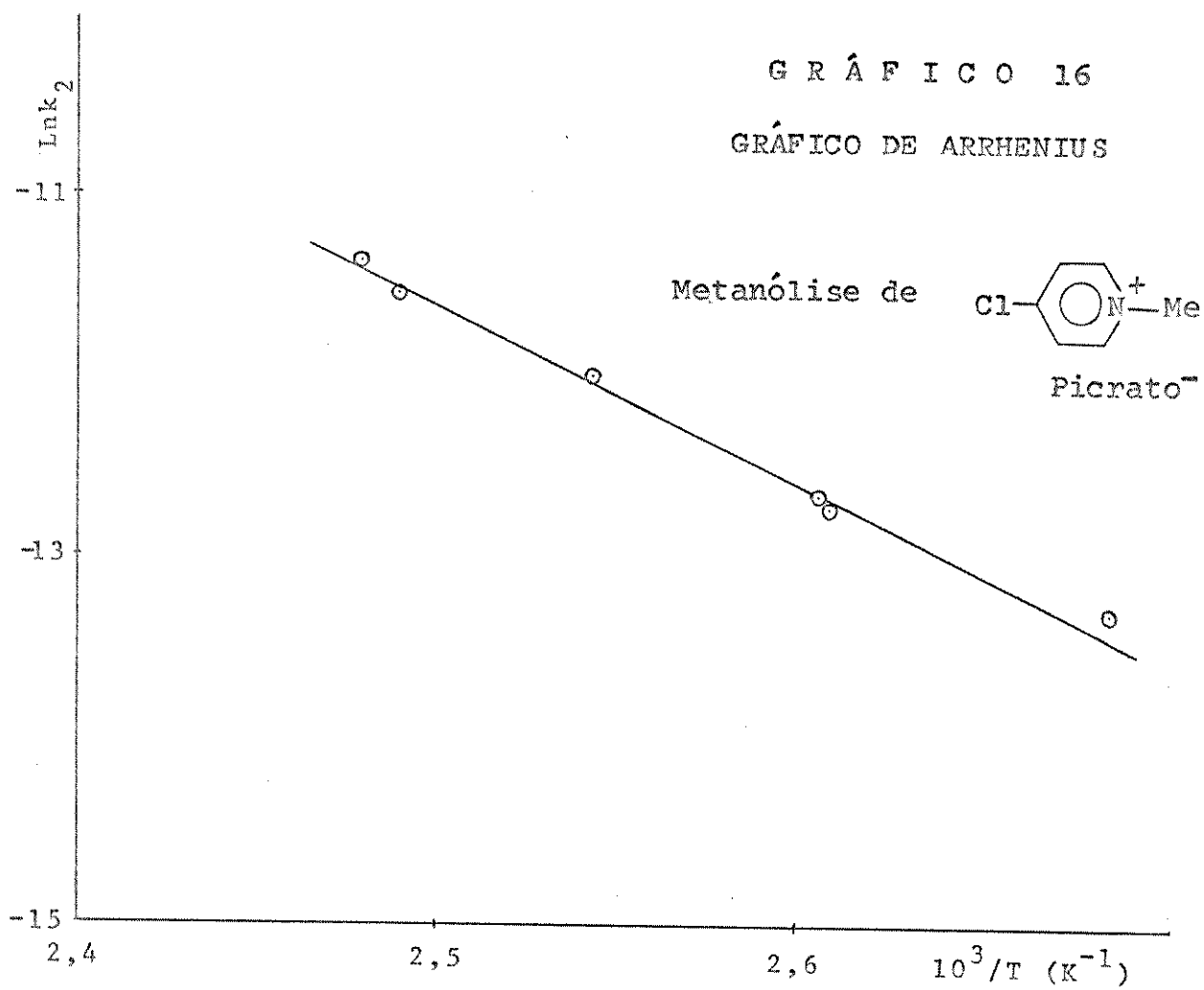
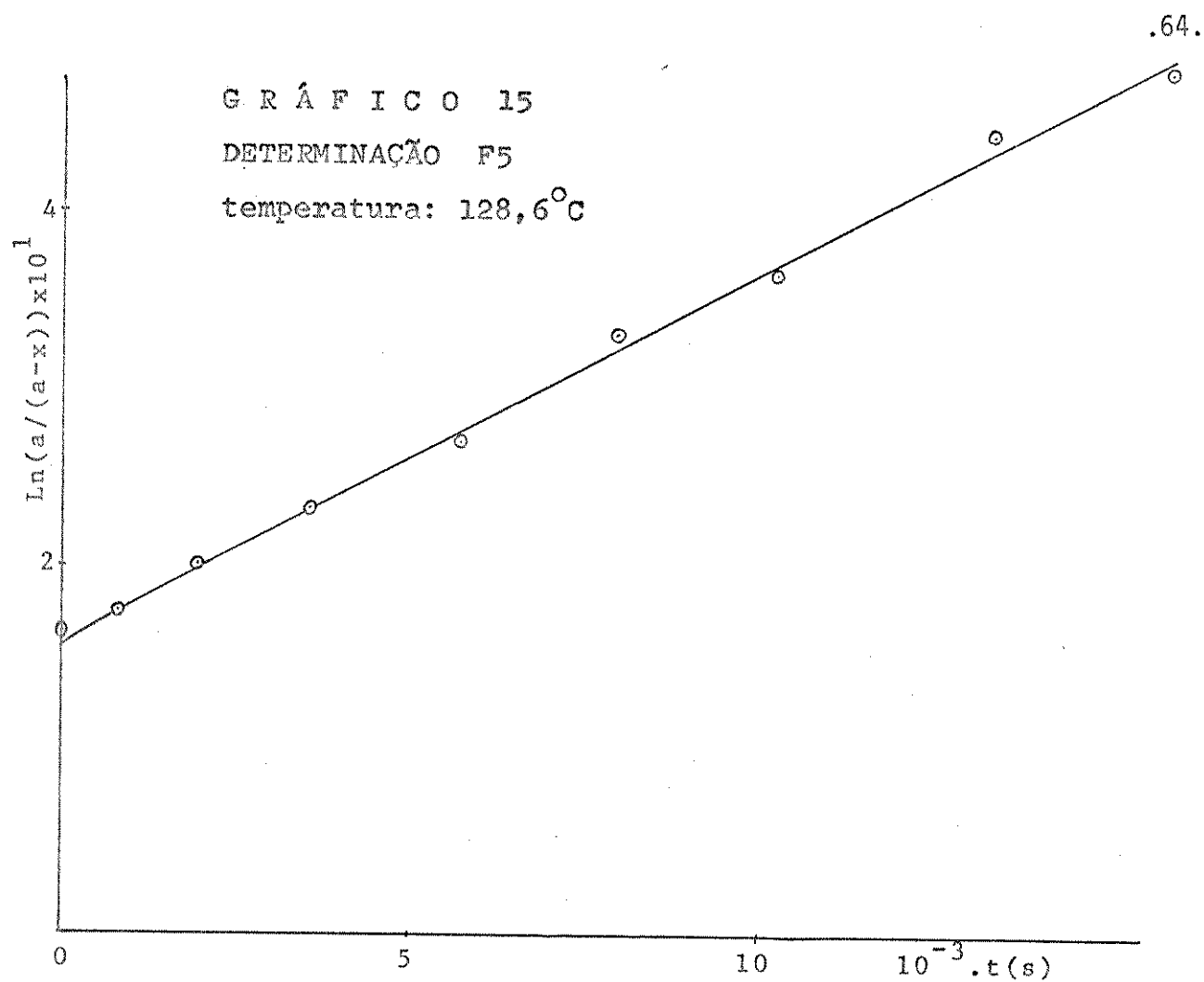
tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO ₃) ^b ml	$\frac{10^3 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^1 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,254	2,55	1,64
1	100	0,271	2,72	1,77
2	195	0,305	3,06	2,01
3	365	0,353	3,54	2,37
4	570	0,399	4,00	2,72
5	797	0,481	4,82	3,38
6	1022	0,513	5,14	3,66
7	1338	0,604	6,06	4,47
8	1590	0,639	6,41	4,80

b - volume gasto para titular o Cl⁻ deslocado

Devido ao fato de haver uma reação consecutiva consumindo Cl⁻ (deslocado), mencionada na página 61, as determinações F1, F2, F3, F4, F5 e F6, foram acompa / nhadas até 30% da reação, a fim de obtermos o coeficiente angular da tangente da curva $\ln(a/(a-x)) \times \text{tempo}$, no ponto $t = 0$. Observamos que a curvatura inicial a aproxima-se de uma reta até mais ou menos 30% da reação.

Com os dados da TABELA 24, foi feito o GRÁFICO 15 no qual traçamos a curva $(\ln(a/(a-x)) \times \text{tempo})$ até 30% da reação. O valor de ψ_k , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o va lor de ψ_k pela concentração de MeOH (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).





3.4.2.7 - METANÓLISE DE PICRATO DE 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 35

(2) MÉTODO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método de dosagem indireta do cloreto deslocado, no decorrer da reação, devido ao fato de haver reação consecutiva, como foi discutido na página 61. Então, na solução de reação, foi adicionado AgNO_3 (2 vezes o número de moles do reagente). Nas reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, onde o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$ é bem mais favorecido do que o $\text{S}_{\text{N}}1^{\text{a}}$, a adição de Ag^+ não leva a uma catálise eletrofílica, como é o caso nas reações S_{N} ao carbono saturado alifático^{60,61}.

A faixa de temperatura estudada foi entre 80 e 110°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

$2,8 \cdot 10^{-4}$ moles do composto foi dissolvido em um balão de 50 ml contendo / $5,6 \cdot 10^{-4}$ moles de AgNO_3 . Dessa solução, foram retiradas alíquotas de 5 ml (com uma pipeta calibrada) e colocadas em tubos de vidro à temperatura ambiente. Finalmente os tubos selados, pintados com uma tinta preta, e mergulhados em um banho de óleo termostatizado. Depois de 15 minutos (para termostatização), foram retirados os primeiros tubos que, rapidamente, foram resfriados com uma mistura de água e gelo. Para cada tubo foi feita a dosagem de Ag^+ (com solução de HCl) à temperatura ambiente.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 25
Metanólise de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico

det. Nº	t/°C	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{MeOH} ^{62}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$
G1	80,0	3,18	1,4	0,9995	5,61	22,88	1,39
G2	80,0	3,30	1,6	0,9992	5,61	22,88	1,44
G3	88,8	7,16	1,9	0,9991	5,61	22,61	3,16
G4	95,6	11,4	0,81	0,9998	5,61	22,39	5,09
G5	101,2	16,6	1,2	0,9997	5,60	22,21	7,46
G6	105,9	27,5	0,81	0,9998	5,62	22,07	12,5
G7	111,6	39,6	0,81	0,9999	5,61	21,89	18,1

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo(s).

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
0	$1,66 \cdot 10^{-10}$
25	$4,74 \cdot 10^{-9}$
50	$8,04 \cdot 10^{-8}$
100	$7,43 \cdot 10^{-6}$

$E_a = (90,8 \pm 2,3\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\log B = 7,57 \pm 2,8\% \quad B(1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
coef. correlação = -0,9986
 $\Delta S^\ddagger_{298,16} = -108 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger_{298,16} = 88,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G^\ddagger_{298,16} = 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) DETERMINAÇÃO G4

temperatura: 95,69C

a = concentração de 2-cloro-1-metilpiridínico = $5,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de Cl⁻ deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

concentração da solução titulante (HCl) = 0,02310 N

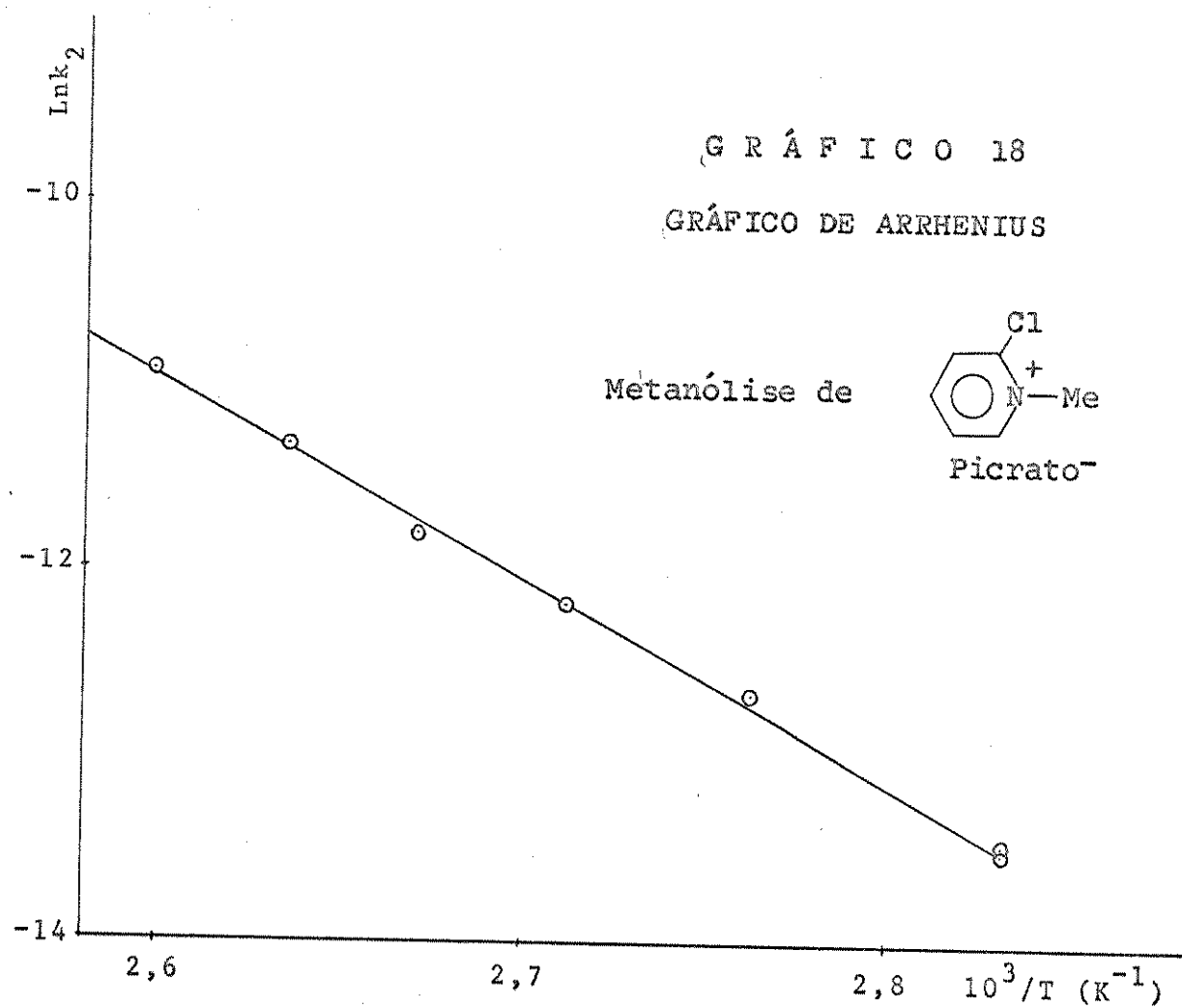
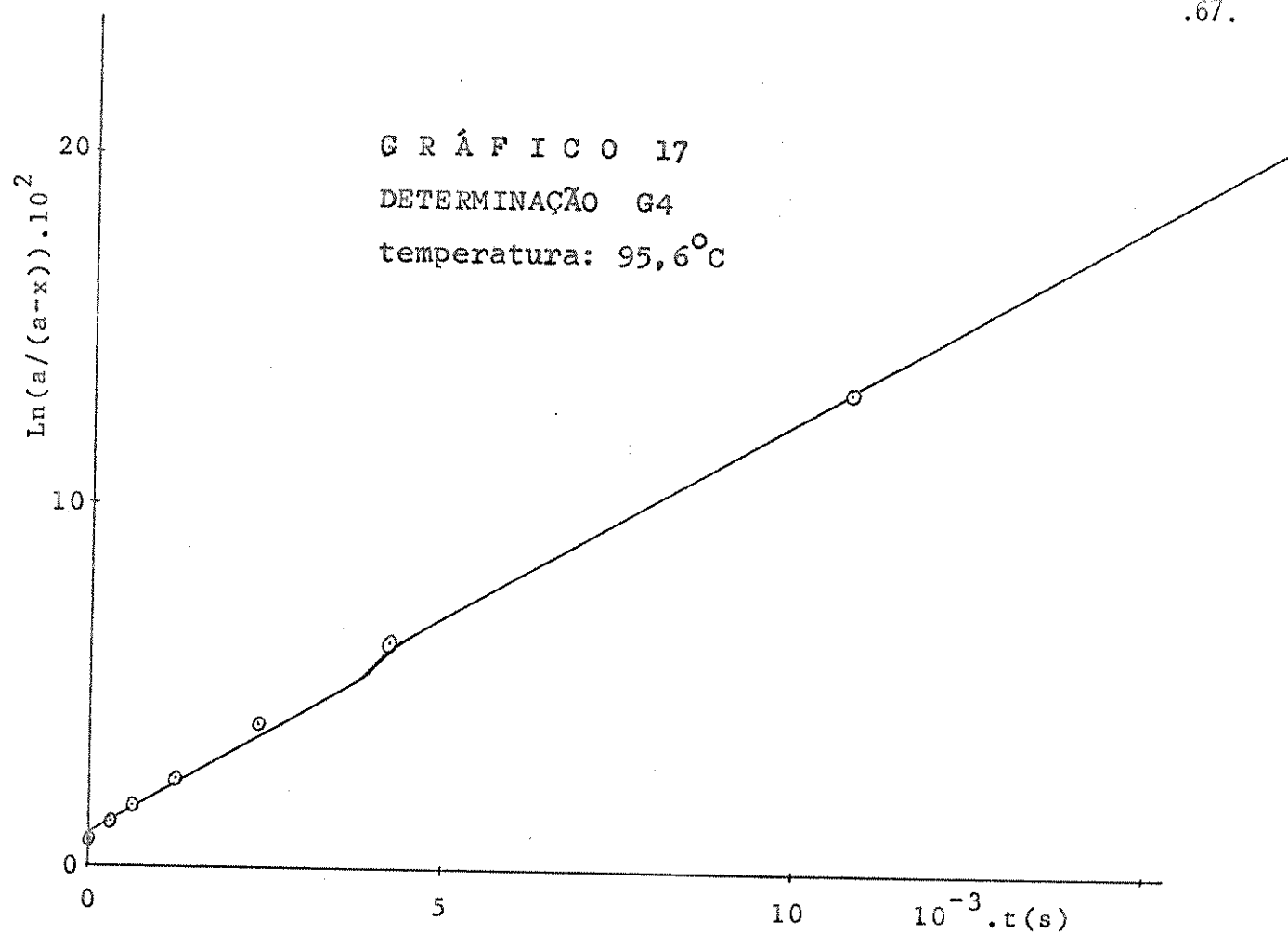
volume da alíquota = 4,930 ml

TABELA 26

tubo Nº	tempo s	Vol. (HCl) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^2 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,099	4,6 ₄	8,6 ₃
1	300	0,147	6,89	13,1
2	600	0,188	8,81	17,0
3	1200	0,261	12,2	24,6
4	2400	0,401	18,8	40,8
5	4260	0,542	25,4	60,3
6	10800	0,882	41,3	133
7	17340	1,048	49,1	208

b - volume gasto para titular o Cl⁻ deslocado

Com os dados da TABELA 26, foi feito o GRÁFICO 17 no qual traçamos a reta (ln(a/(a-x)) x tempo). O valor de ψk, que é o valor do coeficiente angular da re_ ta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos m_ínimos quadra_ dos. A constante de velocidade k₂, foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela con- centra_ção de MeOH (calculada a partir de sua densidade na temperat.do experimento).



3.4.2.8 - METANÓLISE DE TETRAFLUOROBORATO DE 2-CLORO-5-NITRO-1-ETILPIRIDÍNICO

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 48

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

vide página 48

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide página 48

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 27

Metanólise de tetrafluoroborato de 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico

det. Nº	t/°C	$10^5 \cdot \psi k$ s ⁻¹	$\pm \Delta \psi k^a$ %	correl. ^b	$10^3 \cdot \text{reag} $ mol·l ⁻¹	$ \text{MeOH} ^{62}$ mol·l ⁻¹	$10^6 \cdot k_2$ l·mol ⁻¹ s ⁻¹
B1	0,1	1,10	6,0	-0,9841	4,32	25,28	4,36
B2	16,4	7,06	4,1	-0,9932	6,84	24,81	28,5
B3	20,1	12,3	2,0	-0,9986	4,41	24,71	49,6
B4	32,8	44,2	6,4	-0,9900	9,90	24,32	182
B5	32,8	39,2	4,3	-0,9945	8,83	24,32	161
B6	37,0	51,9	3,0	-0,9968	4,32	24,19	215

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo(s⁻¹)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	k_2 l·mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$4,46 \cdot 10^{-6}$
25	$7,45 \cdot 10^{-5}$
50	$8,05 \cdot 10^{-4}$
100	$3,61 \cdot 10^{-2}$

$$E_a = (76,3 \pm 3,2\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,23 \pm 4,5 \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9980$$

$$\Delta S^\ddagger_{298,16} = -76,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger_{298,16} = 73,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger_{298,16} = 96,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO B6

temperatura: 37,00°C

concentração de tetrafluoroborato de 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico =
 $= 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$

TABELA 28

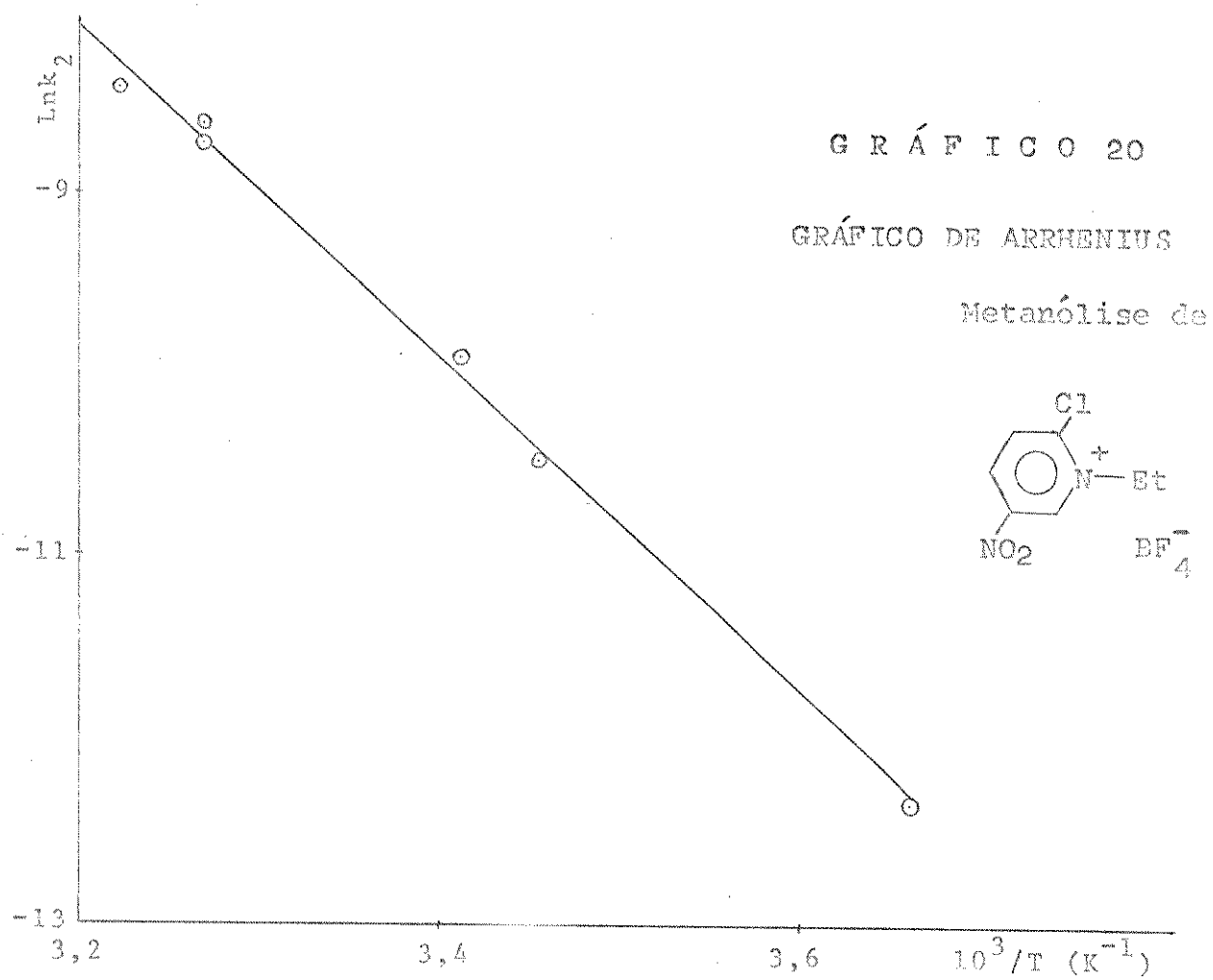
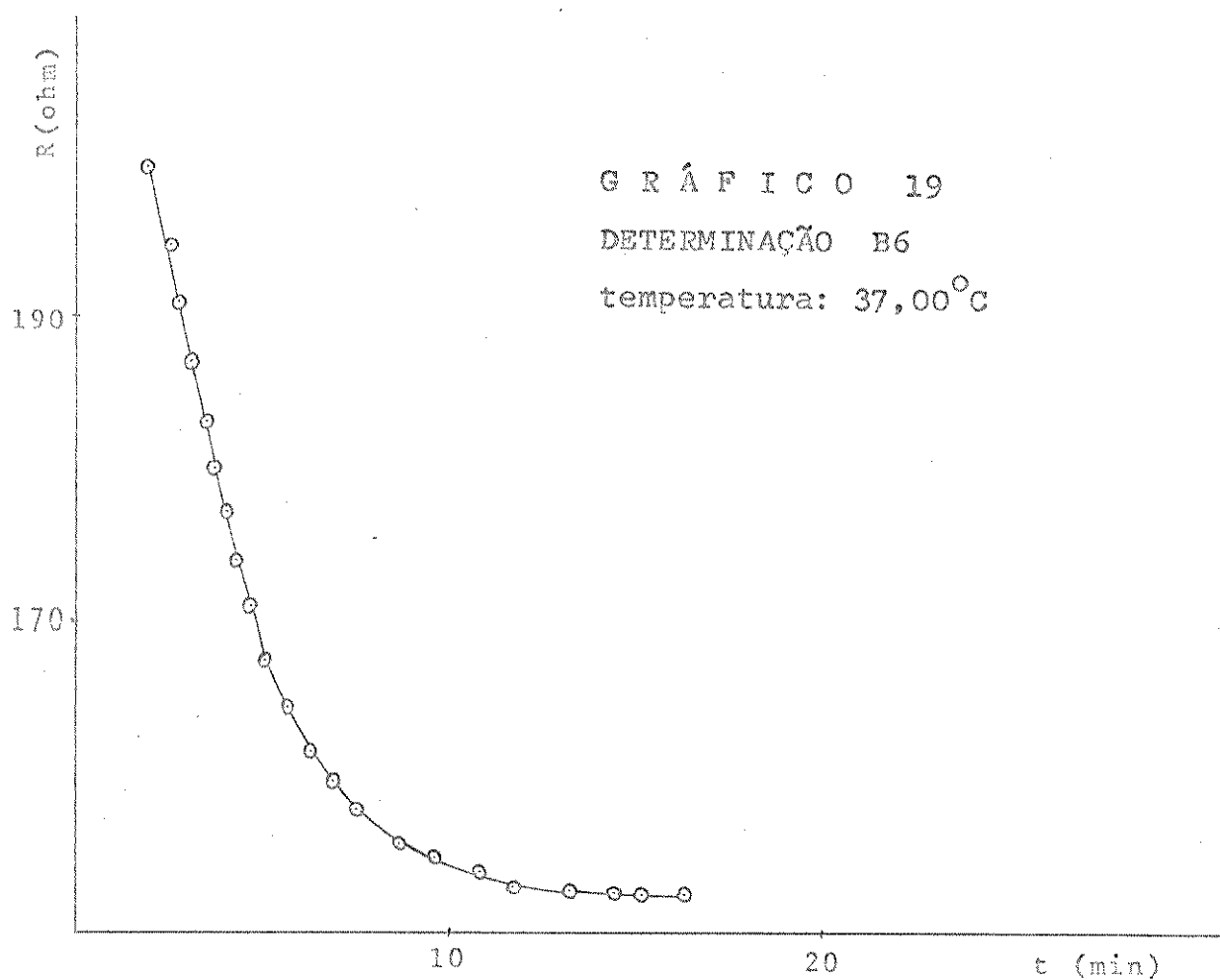
tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm	tempo min.	R ohm
1,88	200,0	4,05	177,0	6,32	162,0	10,82	154,0
2,47	195,0	4,37	174,0	6,88	160,0	11,75	153,5
2,78	191,0	4,73	171,0	7,58	158,0	13,25	153,0
3,12	187,0	5,17	168,0	8,73	156,0	14,43	152,8
3,48	183,0	5,68	165,0	9,60	155,0	15,20	152,7
3,75	180,0						

Com os dados da TABELA 28, foi feito o GRÁFICO 19 no qual traçamos a curva / de R x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obti / os valores relacionados na TABELA 29.

TABELA 29

R_t /ohm	$R_{t+\delta}$ /ohm	t/min.	R_t /ohm	$R_{t+\delta}$ /ohm	t/min.
194,2	153,90	2,50	177,4	153,20	4,00
188,3	153,60	3,00	172,8	153,05	4,50
182,7	153,40	3,50	169,1	152,98	5,00

Com os valores da TABELA 29, foi obtida a constante de velocidade ψk pelo a juste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(1/R_t - 1/R_{t+\delta})$ e o tempo(s). A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração do metanol (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.9 - METANÓLISE DE CLORETO DE PICRILA

(1-CLORO-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

cloreto de picrila⁶³: 14 g de ácido pícrico (contendo 15% de H₂O), foi adicionado a uma solução composta de 40 ml de POCl₃ e 7 ml de piridina. A temperatura foi aumentada lentamente até atingir 120-50°C, onde permaneceu por 1 hora. Depois de esfriada, a mistura foi derramada sobre o gelo, formando cristais incolores, que foram recristalizados em etanol. pf: 78-80°C; literat⁶³: 83°C. A análise do cloreto, depois do produto reagir com metóxido em metanol (onde observou-se a formação do complexo de Meisenheimer) a 50°C por 20 minutos. Cl⁻_(obs.) = 14,32%; Cl⁻_(calc.) = 14,33%.

(2) MÉTODO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

vide página 65

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide página 65

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 30

Metanólise de cloreto de picrila

det. Nº	t/°C	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl. ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{MeOH} ^{62}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$
J1	85,6	3,77	1,8	0,9990	5,87	22,71	1,66
J2	85,6	3,74	0,75	0,9998	5,87	22,71	1,64
J3	85,6	3,60	0,61	0,9999	5,88	22,71	1,58
J4	101,0	9,31	1,7	0,9993	5,87	22,22	4,19
J5	101,0	9,63	0,56	0,9999	5,87	22,22	4,33
J6	119,9	29,0	1,4	0,9995	5,87	21,26	13,5
J7	119,9	27,8	1,5	0,9994	5,87	21,62	12,9

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo (s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
0	$8,84 \cdot 10^{-10}$
25	$1,24 \cdot 10^{-8}$
50	$1,15 \cdot 10^{-7}$
100	$4,08 \cdot 10^{-6}$

$E_a = (71,5 \pm 1,2\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\log B = 4,62 \pm 0,7\% \quad B(1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
coef. correlação = -0,9996
 $\Delta S^\ddagger_{298,16} = -165 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger_{298,16} = 69,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G^\ddagger_{298,16} = 118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) DETERMINAÇÃO J5

temperatura: 101,09°C

a = concentração de cloreto de picrila = $5,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de Cl^- deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

concentração da solução titulante (HCl) = 0,0554 N

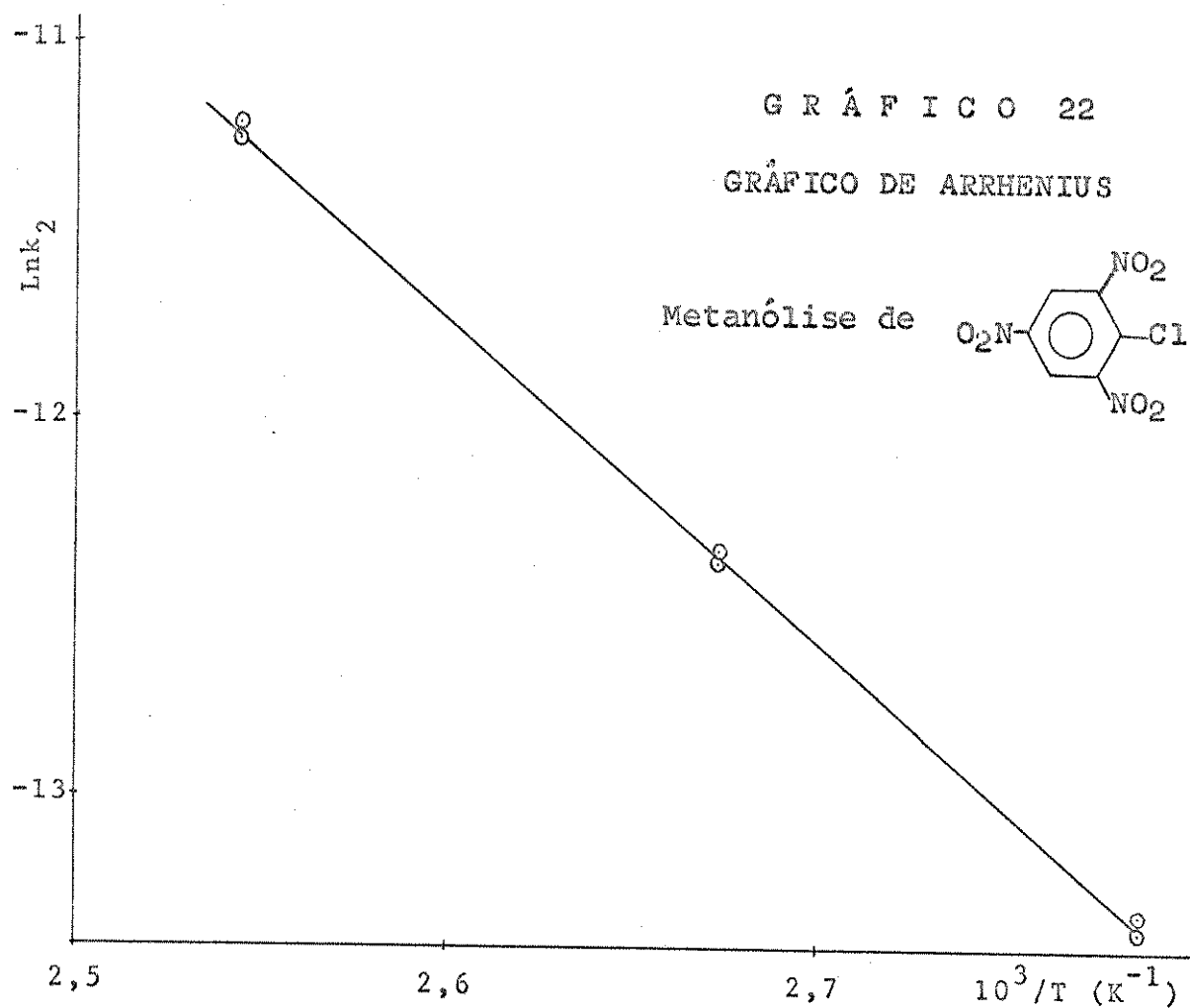
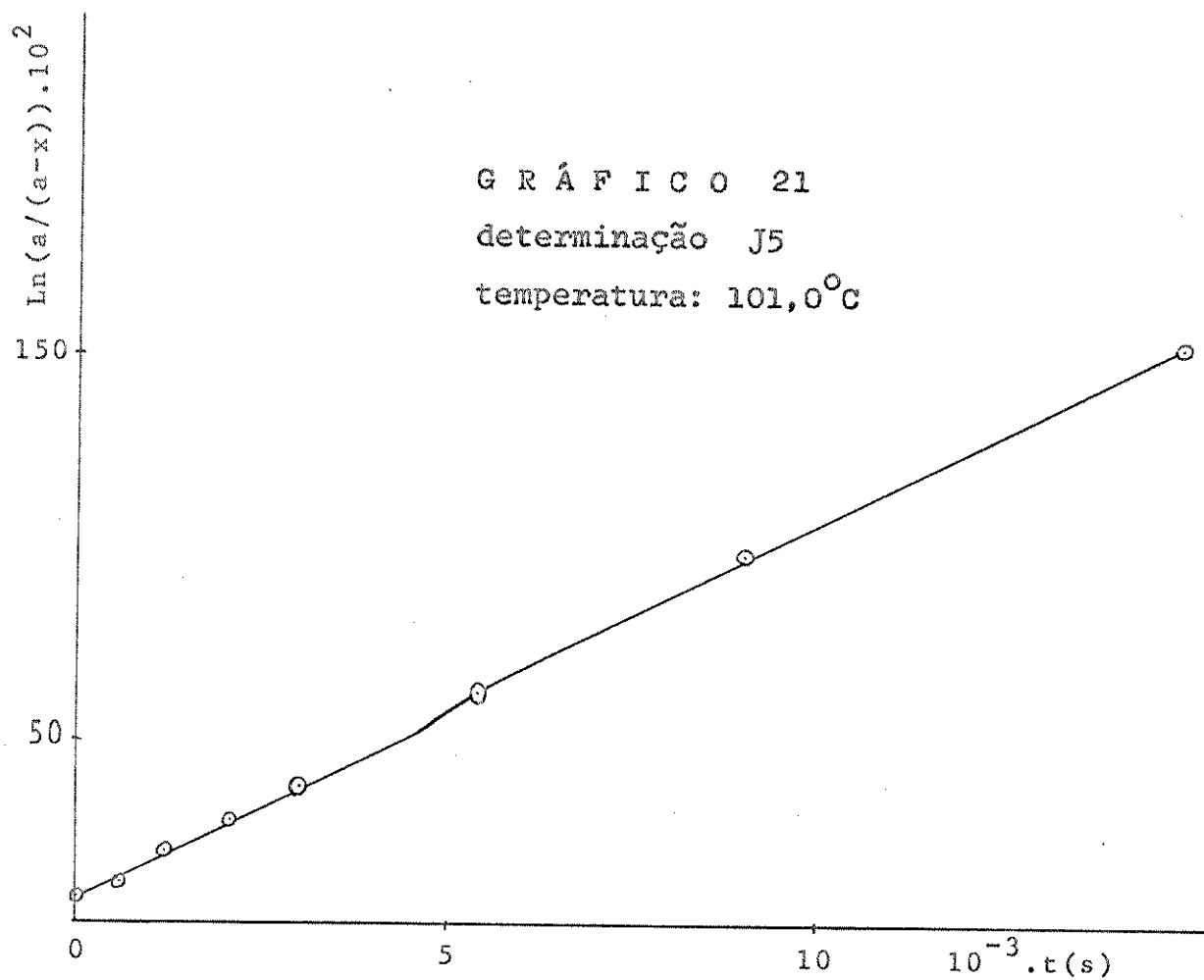
volume da alíquota = 4,977 ml

TABELA 31

tubo Nº	tempo s	Vol. (HCl) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^2 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	10	0,019	4,3 ₄	7,6 ₈
1	600	0,070	7,7 ₉	14,2
2	1200	0,097	10,8	20,3
3	2100	0,129	14,4	28,1
4	3000	0,164	18,3	37,3
5	5400	0,239	26,6	60,4
6	9000	0,326	36,3	96,3
7	15000	0,412	45,9	152

b - volume gasto para titular o Cl^- deslocado

Com os dados da TABELA 31, foi feito o GRÁFICO 21 no qual traçamos a reta / ($\ln(a/(a-x)) \times \text{tempo}$). O valor de ψk , que é o valor do coeficiente angular da re ta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos m̃nimos quadra dos. A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela con centraçã o do MeOH (calculada a partir da densidade na temperat.do experimento).



3.4.2.10 - METANÓLISE DE 2-CLORO-3,5-DINITROPIRIDINA

(1) PREPARAÇÃO:

O composto comercial (P.A.) foi obtido da Fluka AG Chemische Fabrik. pf: 61,8-62,6°C; literat.⁶⁴: 62-59°C.

(2) MÉTODO UTILIZADO NA UTILIZAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

vide página 65

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide página 65

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 32

Metanólise de 2-cloro-3,5-dinitropiridina

det. Nº	t/°C	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl. ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{MeOH} ^{62}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
K1	81,3	4,68	1,0	0,9997	5,88	22,84	2,04
K2	81,3	4,96	0,95	0,9997	5,88	22,84	2,16
K3	101,0	15,4	0,58	0,9999	5,90	22,22	6,92
K4	101,0	16,3	1,2	0,9997	5,90	21,79	7,33
K5	114,8	38,3	2,6	0,9983	5,88	21,79	17,6
K6	114,8	39,7	1,4	0,9994	5,88	21,79	18,3

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo (s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$1,32 \cdot 10^{-9}$
25	$1,93 \cdot 10^{-8}$
50	$1,88 \cdot 10^{-7}$
100	$7,08 \cdot 10^{-6}$

$$E_a = (72,8 \pm 2,7\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 5,04 \pm 3,6\% \quad B(1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9985$$

$$\Delta S^\ddagger_{298,16} = -157 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger_{298,16} = 70,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger_{298,16} = 117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO K₆

temperatura: 114,89°C

a = concentração de 2-cloro-3,5-dinitropiridina = $5,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ x = concentração de Cl⁻ deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

concentração da solução titulante (HCl) = 0,0554 N

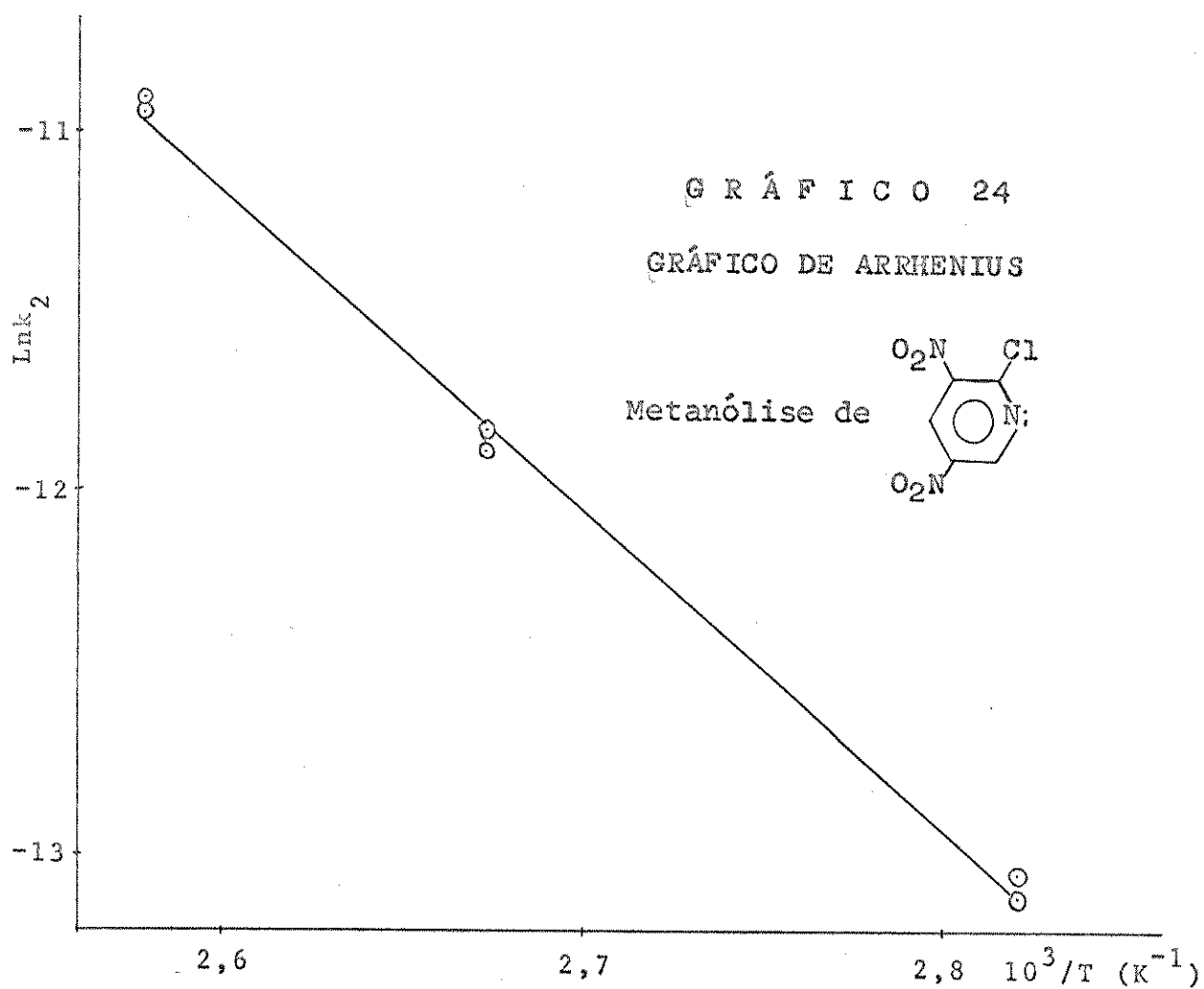
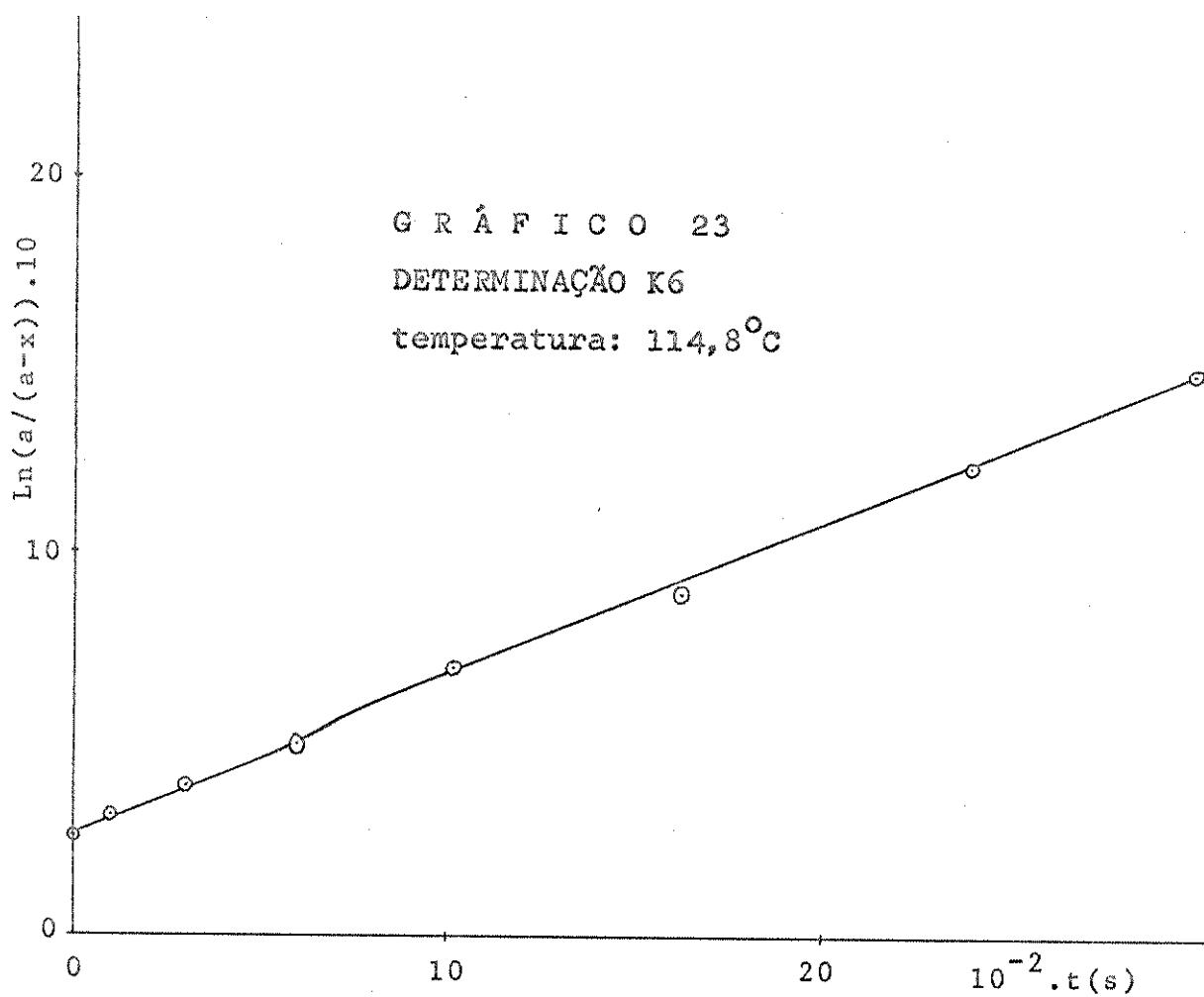
volume da alíquota = 4,977 ml

TABELA 33

tubo Nº	tempo s	Vol. (HCl) ^b ml	$\frac{10^3 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,126	1,40	2,73
1	120	0,147	1,64	3,26
2	300	0,175	1,95	4,02
3	600	0,210	2,34	5,07
4	1020	0,264	2,94	6,93
5	1620	0,310	3,45	8,84
6	2400	0,373	4,15	12,3
7	3000	0,408	4,54	14,8

b - volume gasto para titular o Cl⁻ deslocado

Com os dados da TABELA 33, foi feito o GRÁFICO 23 no qual traçamos a reta ($\ln(a/(a-x)) \times \text{tempo}$). O valor de ψk , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração do metanol (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.11 - METANÓLISE DE FLUORETO DE PICRILA

(1-FLUOR-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

cloreto de picrila: vide página 71

Fluoreto de picrila⁶⁵:

2,48 g de cloreto de picrila foi aquecido com 0,7 g de KF (previamente secado) a 185°C por 5 horas. O fluoreto de picrila foi extraído com benzeno seco, e varias vezes recristalizado em benzeno/éter de petróleo. pf: 127-89°C; literat.: 127,5-128,5°C. Rendimento: 30%. A comparação do espectro IV com o da ref.⁶⁶ foi satisfatória. A análise qualitativa de cloreto, depois de reagir com metóxido, deu resultado negativo. Reagindo com hidróxido para deslocar o F e depois titulando com HCl obteve-se: $F_{(obs.)} = 7,9\%$; $F_{(calc.)} = 8,2\%$.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o MÉTODO (3) fotométrico, e a faixa de temperatura estudada / foi entre 5-30°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

10 µl de uma solução de fluoreto de picrila em dioxano, foi injetada (com uma seringa Hamilton) em uma cubeta (termostatizada dentro do espectro fotômetro) contendo metanol. Depois da injeção, foram feitas as leituras da absorvância da solução em tempos determinados. O comprimento de onda ($\lambda = 327\text{nm}$), foi escolhido com base nos espectros tirados da solução de fluoreto de picrila em dioxano e, a mesma solução acrescentando algumas gotas de metanol, podendo-se assim acompanhar a evolução das absorções nas regiões visível-ultra violeta.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

vide página 78.

TABELA 34

Metanólise de fluoreto de picrila

det. Nº	t/°C	$10^3 \cdot \psi k$ s ⁻¹	$\pm \Delta \psi k^a$ %	correl. ^b	$10^4 \cdot [\text{reag}]$ mol·l ⁻¹	$[\text{MeOH}]^{62}$ mol·l ⁻¹	$10^5 \cdot k_2$ l·mol ⁻¹ s ⁻¹
L1	7,7	1,57	0,59	0,9999	3,29	25,06	3,27
L2	10,8	2,18	0,76	0,9999	2,86	24,97	8,73
L3	10,7	2,15	0,68	0,9999	3,08	24,97	8,61
L4	21,1	5,03	0,76	0,9999	1,86	24,66	20,4
L5	21,1	5,00	0,99	0,9998	2,78	24,66	20,3
L6	21,3	5,21	1,1	0,9997	2,78	24,5	21,1
L7	26,5	7,92	1,3	0,9997	2,78	25,50	32,3

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

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

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	k_2 l·mol ⁻¹ s ⁻¹
0	$3,14 \cdot 10^{-5}$
25	$2,84 \cdot 10^{-4}$
50	$1,82 \cdot 10^{-3}$
100	$3,57 \cdot 10^{-2}$

$$E_a = (59,6 \pm 1,4\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 6,90 \pm 0,77\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9995$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -121 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 57,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 93,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO L6

temperatura: 21,39°C

concentração do fluoreto de picrila = $2,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

vide TABELA 35 na página 79.

TABELA 35

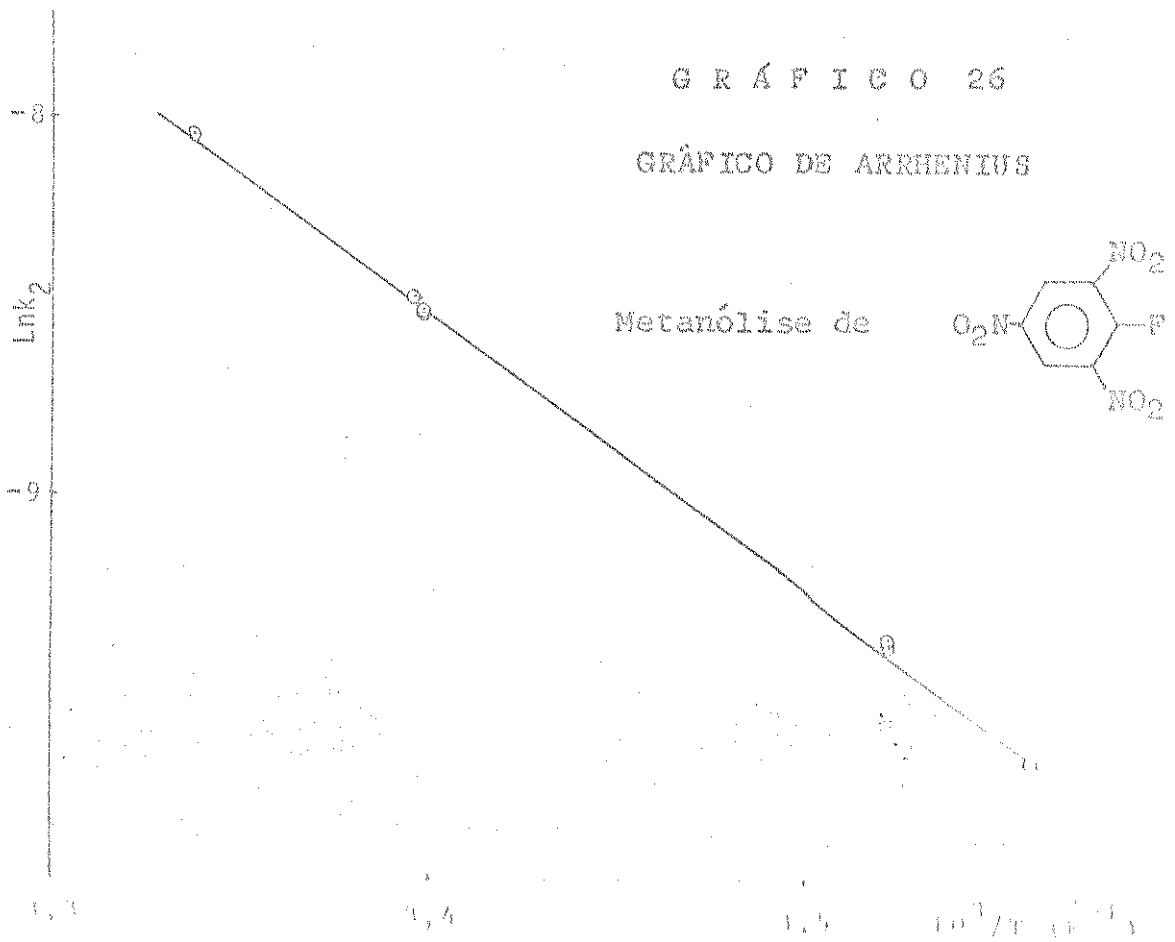
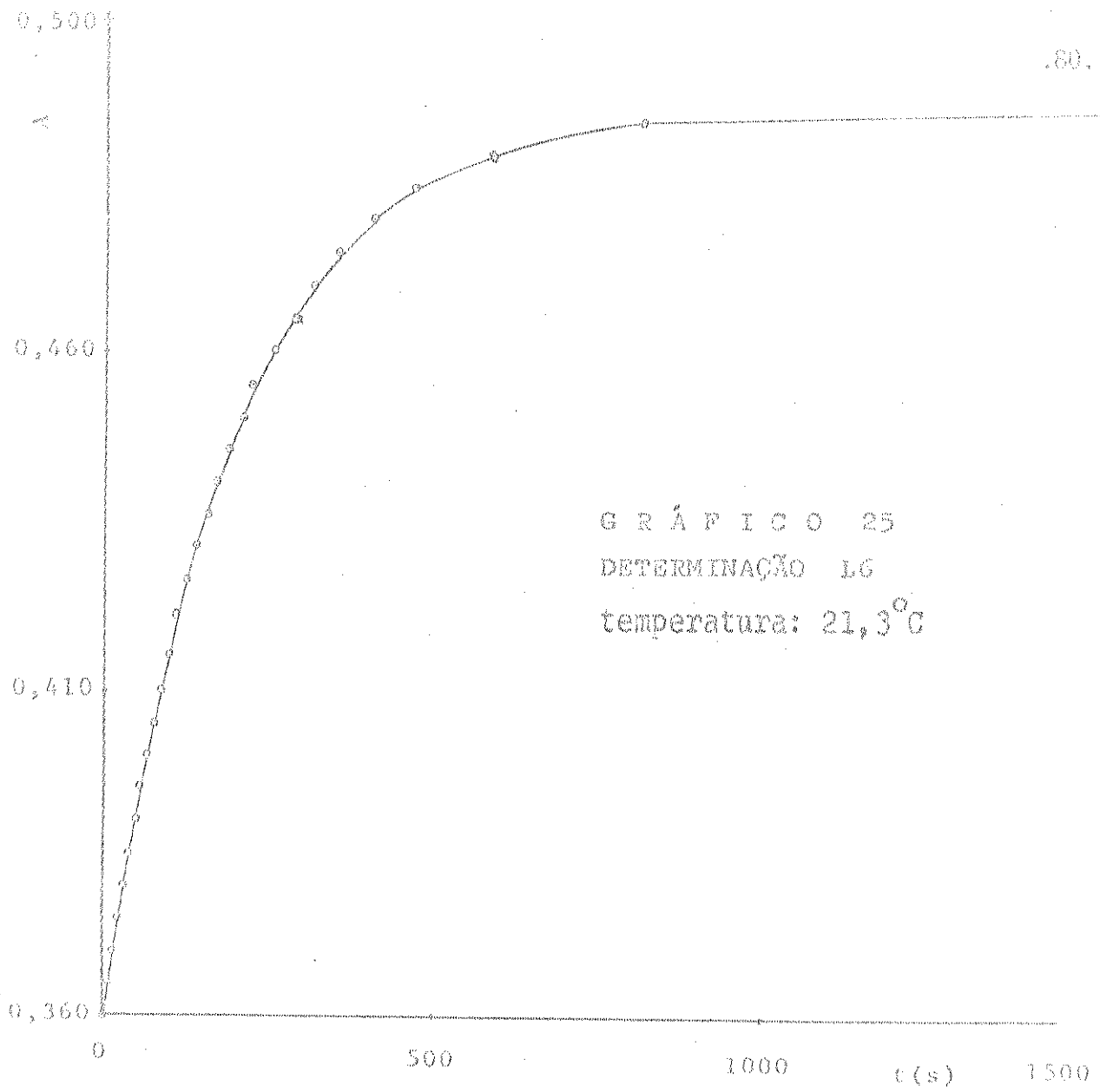
<u>tempo</u> s	A	<u>tempo</u> s	A	<u>tempo</u> s	A	<u>tempo</u> s	A
0	0,360	66	0,400	154	0,435	316	0,470
7	0,365	76	0,405	168	0,440	353	0,475
15	0,370	88	0,410	186	0,445	405	0,480
22	0,375	100	0,415	208	0,450	469	0,485
30	0,380	112	0,420	220	0,455	585	0,490
38	0,385	125	0,425	255	0,460	816	0,495
47	0,390	139	0,430	288	0,465	1680	0,497
55	0,395						

Com os dados da TABELA 35, foi feito o GRÁFICO 25 no qual traçamos a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 36.

TABELA 36

A_t	$A_{t+\delta}$	<u>tempo</u> s	A_t	$A_{t+\delta}$	<u>tempo</u> s
0,373	0,466	20	0,397	0,472	60
0,380	0,468	30	0,402	0,473	70
0,386	0,469	40	0,407	0,475	80
0,392	0,471	50			

Com os valores da TABELA 36, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_{t+\delta} - A_t)$ e o tempo(s). A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração do metanol (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.12 - METANÓLISE DE METILPICRIL ÉTER

(1-METÓXI-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

metilpicril éter:

3 g de cloreto de picrila foi dissolvido em uma quantidade mínima de metanol (seco) a 0°C. Uma solução de metóxido de sódio em metanol (duas vezes o e quivalente do cloreto de picrila), foi adicionada lentamente e com agitação, mantendo a temperatura de 0°C. Depois de trinta minutos, foi adicionado âci do nítrico até que o meio ficasse ácido. Finalmente, adicionou-se água preci pitando cristais amarelos pálidos que foram recristalizados em etanol. pf: 58,8-59,4°C; literat.⁶⁷: 68,0°C. Rendimento: 87,3%. A análise elementar: C; H; N - obs.: (34,8; 2,11; 16,6), calc.: (34,6; 2,08; 17,3). O espectro na re gião do I.V. deste produto, foi comparado satisfatoriamente com o da ref.⁵⁸.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método condutométrico. A faixa de temperatura estudada foi entre 60 e 90°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

20 mg do composto foi dissolvido em 15 ml de metanol. A solução resultante, foi colocada em uma cela condutométrica, do tipo da desenhada na página 33, que depois de selada foi mergulhada em um banho termostatizado. Depois de 15 minutos (para termostatização) foram feitas as leituras da condutância em tempos determinados.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

vide página 82.

TABELA 37
Metanólise de metilpicril éter

det. Nº	t/ºC	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correlb	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{MeOH} ^{62}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
T1	58,9	1,39	0,87	-0,9997	5,48	23,61	5,89
T2	58,9	1,29	0,68	-0,9996	5,48	23,61	5,46
T3	59,0	1,28	6,5	-0,9794	5,48	23,61	5,42
T4	75,3	3,83	1,5	-0,9992	5,48	23,10	16,6
T5	90,1	8,34	1,4	-0,9992	5,48	22,61	36,9
T6	90,2	8,72	2,4	-0,9981	5,48	22,61	38,6

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(C_\infty - C_t)$ e o tempo (s)

Constantes de velocidades calculadas

t/ºC	$\frac{k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$4,59 \cdot 10^{-9}$
25	$4,44 \cdot 10^{-8}$
50	$3,03 \cdot 10^{-7}$
100	$6,53 \cdot 10^{-6}$

$$E_a = (61,5 \pm 2,0\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 3,43 \pm 2,3\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9992$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -188 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 59,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO T6

temperatura: 90,2ºC

concentração de metilpicril éter = $5,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

vide TABELA 38 na página 83.

TABELA 38

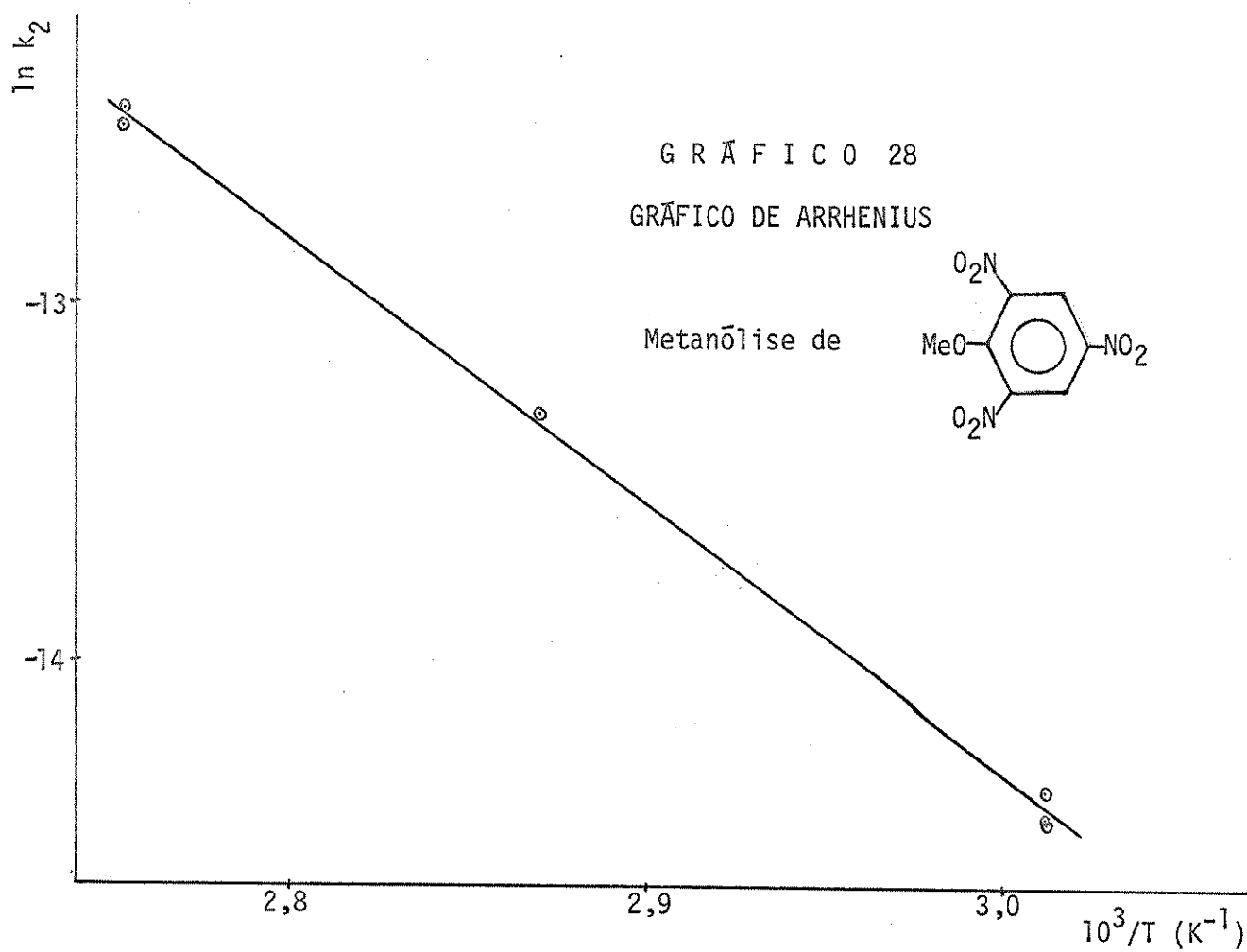
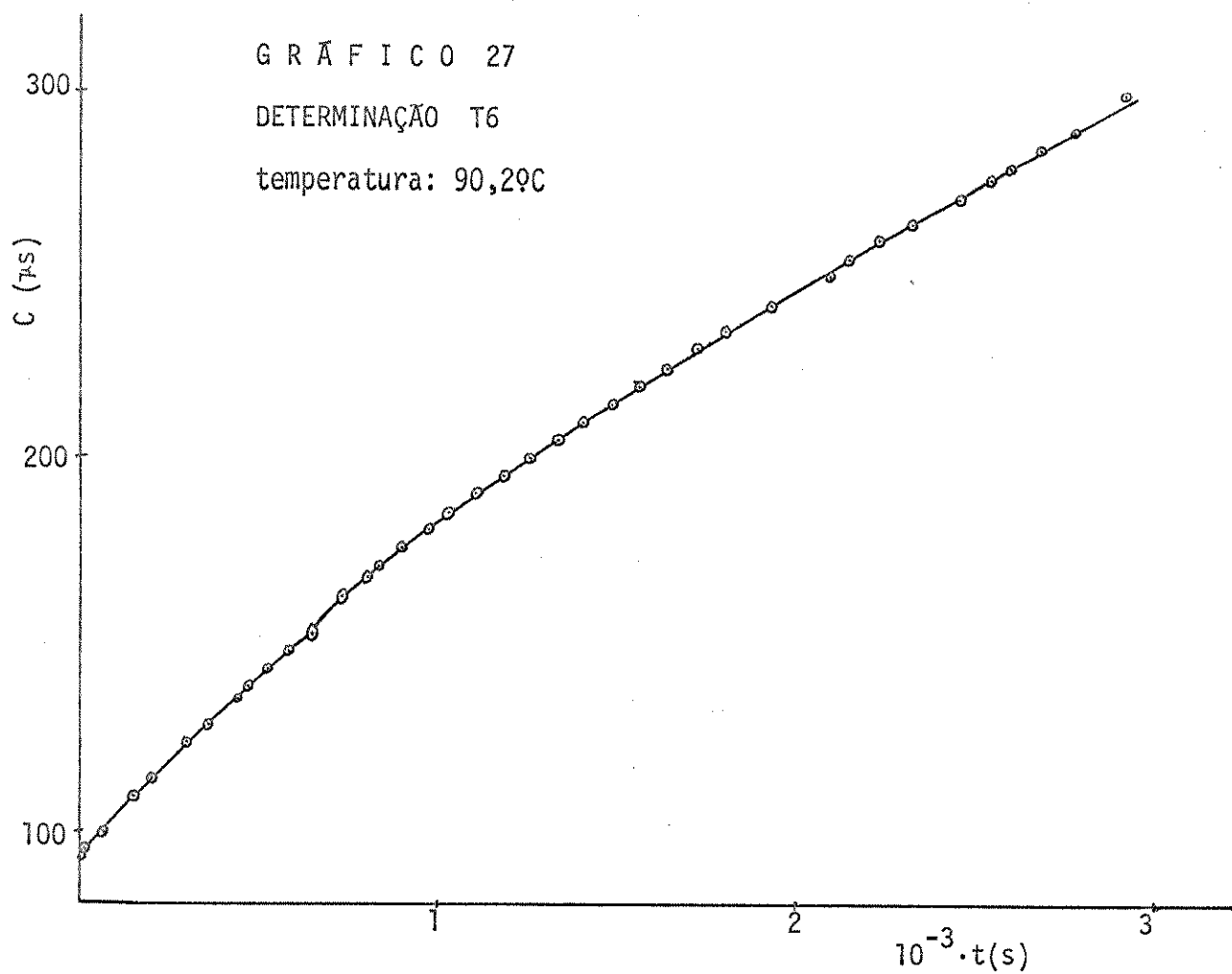
$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C}{\mu\text{S}}$
5	93,0	650	155,0	1330	205,0	2145	255,0
20	95,0	735	162,5	1405	210,0	2230	260,0
65	100,0	805	167,5	1480	215,0	2320	265,0
155	110,0	830	170,0	1555	220,0	2455	272,5
205	115,0	900	175,0	1640	225,0	2540	277,5
305	125,0	970	180,0	1720	230,0	2590	280,0
360	130,0	1035	185,0	1800	235,0	2680	285,0
440	137,5	1105	190,0	1930	242,5	2770	290,0
470	140,0	1180	195,0	2010	247,5	2910	300,0
525	145,0	1255	200,0	2095	252,5	86400	1000
585	150,0						

Com os dados da TABELA 38, foi feito o GRÁFICO 27, no qual traçamos a curva de $C \times \text{tempo}$. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 39.

TABELA 39

$\frac{C_{\infty}}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C_{\infty}}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C_{\infty}}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$	$\frac{C}{\mu\text{S}}$	$\frac{\text{tempo}}{\text{s}}$
104,2	100	182,2	1000	241,0	1900	275,2	2500
133,5	400	203,2	1300	258,5	2200	1000	∞
159,2	700	222,6	1600				

Com os valores da TABELA 39, foi obtida a constante de velocidade ψk , pelo ajuste de uma regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ e o tempo (s). A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração do metanol (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.13 - HIDRÓLISE DE CLORETO DE PICRILA (1-CLORO-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

cloreto de picrila: vide página 71

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método condutométrico, e a faixa de temperatura estudada / foi entre 60 e 90°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

33,3 mg de cloreto de picrila foi dissolvido em 100 ml de uma solução, formada de 91% de água e 9,0% de dioxano (% em volume) à temperatura ambiente. / Parte da solução resultante, foi colocada em uma cela condutométrica, do tipo da desenhada na página 33, que depois de selada foi mergulhada em um banho termostatzado. Depois de 15 minutos (para termostatização) foram feitas as leituras da condutância em tempos determinados.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 40

Hidrólise de cloreto de picrila

det. Nº	t/°C	$\frac{10^6 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl. ^b	$\frac{10^3 \cdot reag }{mol \cdot l^{-1}}$	$\frac{ H_2O ^c}{mol \cdot l^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
U1	60,2	6,70	3,0	-0,9963	1,35	49,7	1,35
U2	60,2	6,84	0,91	-0,9998	1,35	49,7	1,38
U3	75,4	19,9	1,2	-0,9995	1,35	49,2	4,04
U4	75,4	20,8	0,29	-1,0000	1,35	49,2	4,23
U5	91,0	60,7	1,1	-0,9996	1,35	48,7	12,5
U6	91,1	60,9	0,42	-0,9999	1,35	48,7	12,5

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

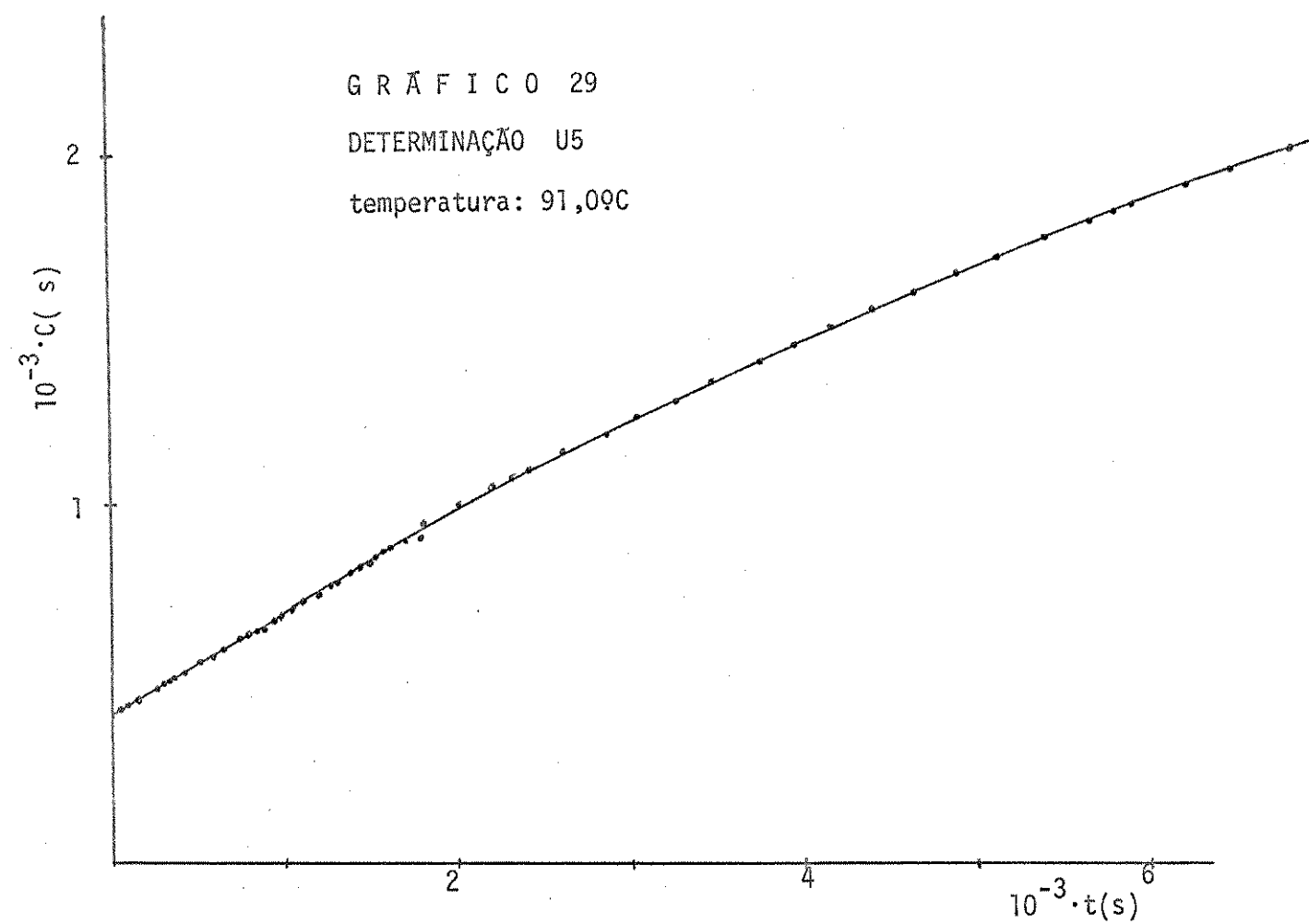
b - correlação entre $\ln(C_{t+\delta} - C_t)$ e o tempo (s)

c - considerando a densidade da solução igual a densidade da água⁵⁴, a concentração de água será igual a $1000 \cdot \%V_{H_2O} \cdot \rho / Mol(H_2O)$.

G R Á F I C O 29

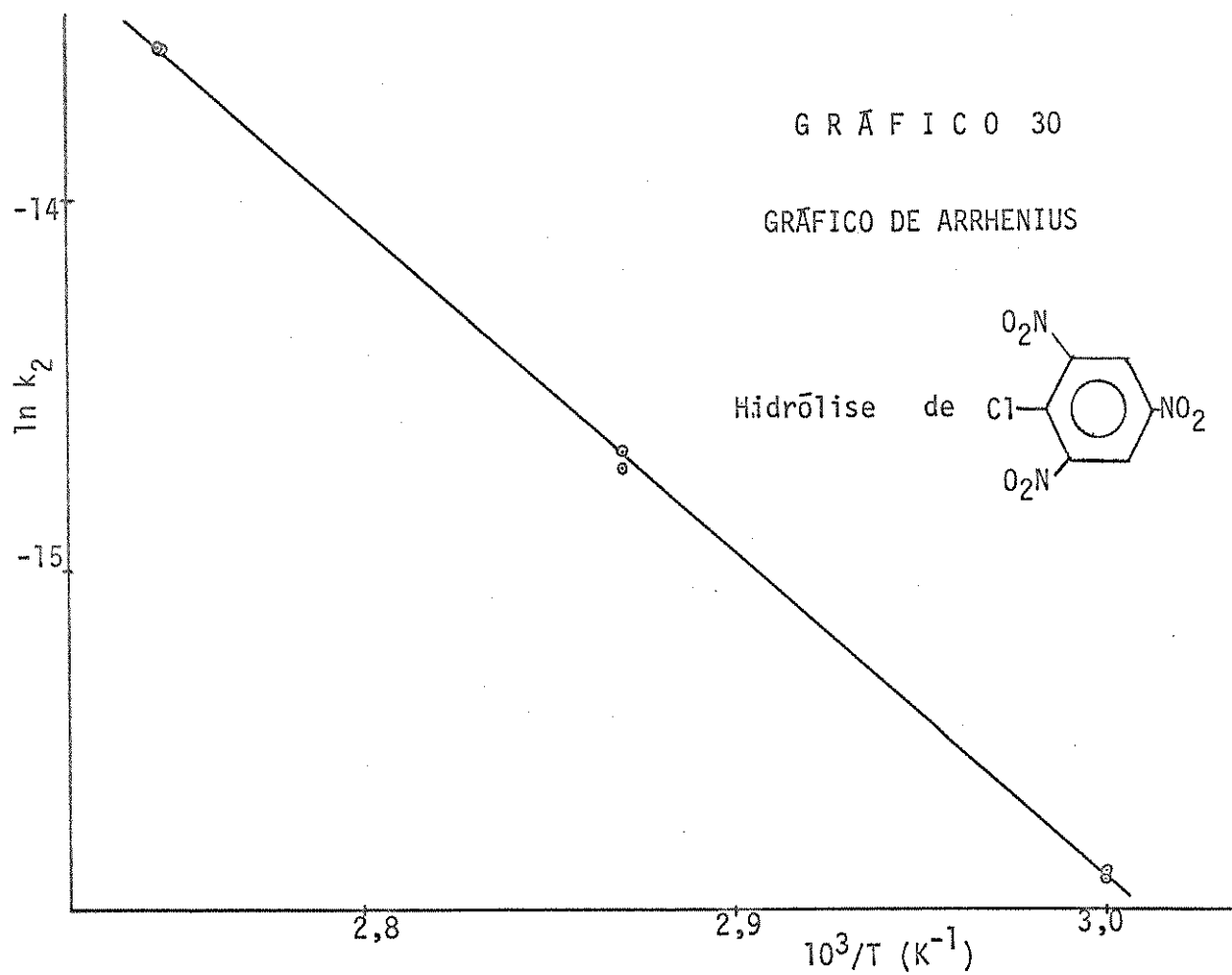
DETERMINAÇÃO U5

temperatura: 91,09°C



G R Á F I C O 30

GRÁFICO DE ARRHENIUS



Constantes de velocidades calculadas

t/°C	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$
0	$4,26 \cdot 10^{-10}$
25	$6,17 \cdot 10^{-9}$
50	$5,92 \cdot 10^{-8}$
100	$2,20 \cdot 10^{-6}$

$$E_a = (72,5 \pm 1,7\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 4,48 \pm 0,83\% \quad B(l \cdot mol^{-1} s^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9997$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -167 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 70,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) DETERMINAÇÃO U5

temperatura: 91,00°C

concentração de cloreto de picrila = $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

TABELA 41

tempo s	C μs	tempo s	C μs	tempo s	C μs	tempo s	C μs
0	420	824	660	1615	880	3945	1450
67	440	860	670	1700	900	4163	1500
100	450	937	690	1799	910	4405	1550
167	470	973	700	1815	950	4645	1600
262	500	1045	720	2022	1000	4885	1650
295	510	1119	740	2212	1050	5138	1700
329	520	1195	760	2316	1075	5400	1750
360	530	1270	780	2415	1100	5662	1800
432	550	1310	790	2620	1150	5795	1825
500	570	1377	810	2830	1200	5920	1850
572	590	1435	830	3040	1250	6220	1800
644	610	1467	840	3255	1300	6474	1950
750	640	1537	860	3488	1350	6827	2000
788	650	1477	870	3765	1400	86400	5107

Com os dados da TABELA 41, foi feito o GRÁFICO 29 (vide página 86) no qual traçamos a curva de C x tempo(s). Dessa curva, por interpolação dos pontos experi

mentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 42.

TABELA 42

<u>tempo</u> s	<u>C</u> μ s	<u>tempo</u> s	<u>C</u> μ s	<u>tempo</u> s	<u>C</u> μ s	<u>tempo</u> s	<u>C</u> μ s
200	478	2600	1142	4200	1503	5800	1823
1000	704	3400	1329	5000	1670	6600	1963
1800	928					∞	5107

Com os valores da TABELA 42, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ e o tempo(s). A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração da água (calculada como mostra o "rodapé" da TABELA 40).

3.4.2.14 - HIDRÓLISE DE FLUORETO DE PICRILA

(1-FLUOR-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 77.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o MÉTODO (3) fotométrico, e a faixa de temperatura estudada / foi entre 10 e 40°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

O procedimento foi o mesmo utilizado para a metanólise de fluoreto de picrila (página 77), sendo o comprimento de onda ($\lambda=440$ nm) para este caso.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

vide TABELA 43 na página 89.

TABELA 45

Hidrólise de fluoreto de picrila

det. Nº	t/ºC	$\frac{10^4 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl. ^b	$\frac{10^4 \cdot [\text{reagl}]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^{54}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
M1	10,2	3,42	0,28	-1,0000	1,41	55,49	6,16
M2	10,2	3,21	0,44	-0,9999	1,29	55,49	5,79
M3	21,1	10,5	0,63	-0,9998	1,42	55,40	9,0
M4	21,1	10,4	0,49	-0,9999	1,25	55,40	18,8
M5	21,1	10,3	0,37	-0,9999	1,25	55,40	18,6
M6	43,3	71,7	0,56	-0,9999	1,56	55,00	130
M7	43,3	73,7	0,74	-0,9999	1,56	55,00	134
M8	43,3	72,0	0,28	-1,0000	1,56	55,00	131
M9	43,3	73,6	0,59	-0,9999	1,56	55,00	134

det. = determinação cinética
a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)
b - correlação entre $\ln(A_{t+\delta} - A_t)$ e o tempo (s)

Constantes de velocidades calculadas

t/ºC	$\frac{k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$2,05 \cdot 10^{-6}$
25	$2,65 \cdot 10^{-5}$
50	$2,30 \cdot 10^{-4}$
100	$7,30 \cdot 10^{-3}$

$E_a = (69,3 \pm 0,84\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\log B = 7,57 \pm 0,31\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
coef. correlação = -0,9998
 $\Delta S_{298,16}^\ddagger = -108 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H_{298,16}^\ddagger = 66,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G_{298,16}^\ddagger = 99,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) DETERMINAÇÃO M7

temperatura: 43,3ºC

concentração de fluoreto de picrila = $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

vide TABELA 44 na página 90.

TABELA 44

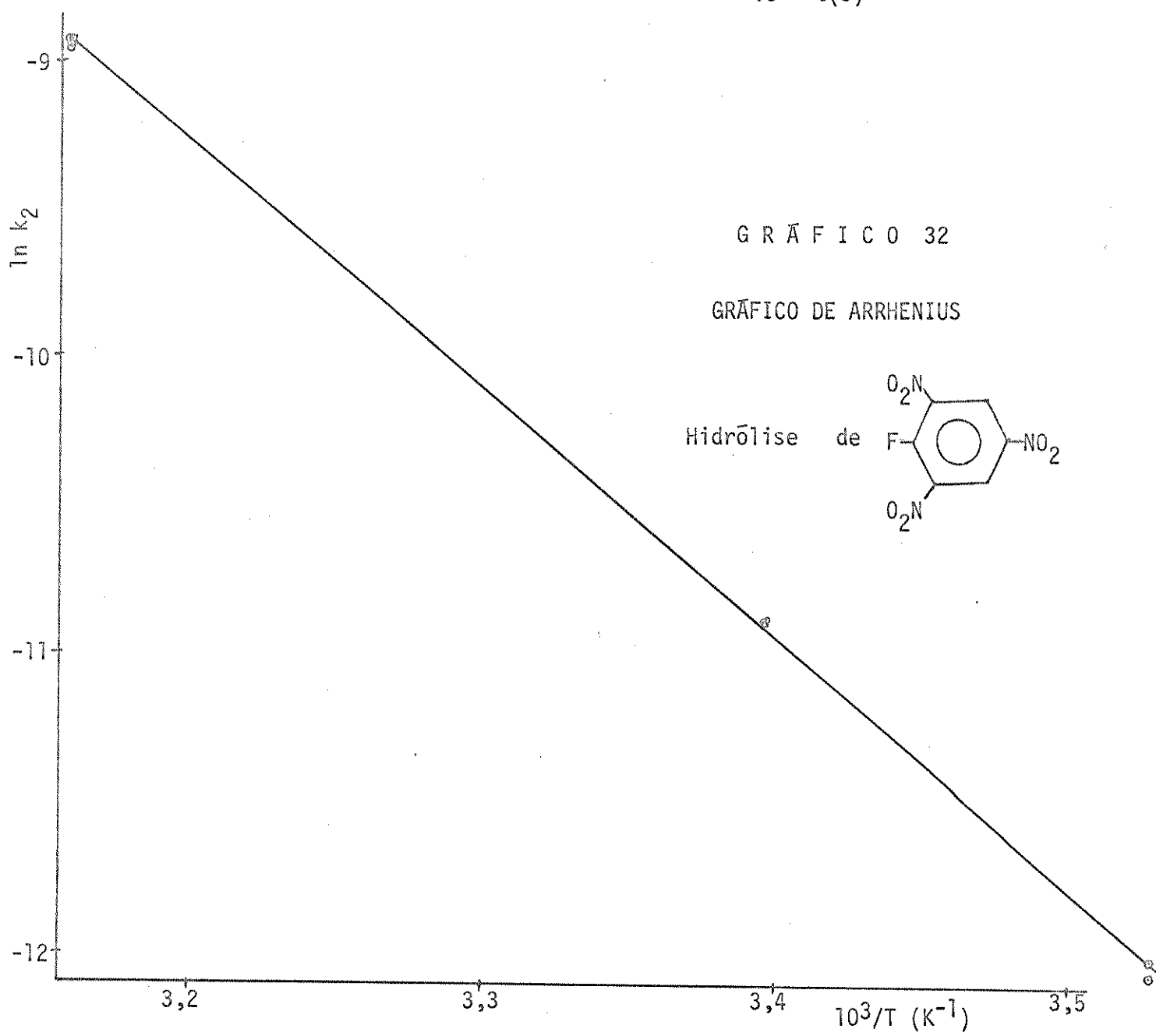
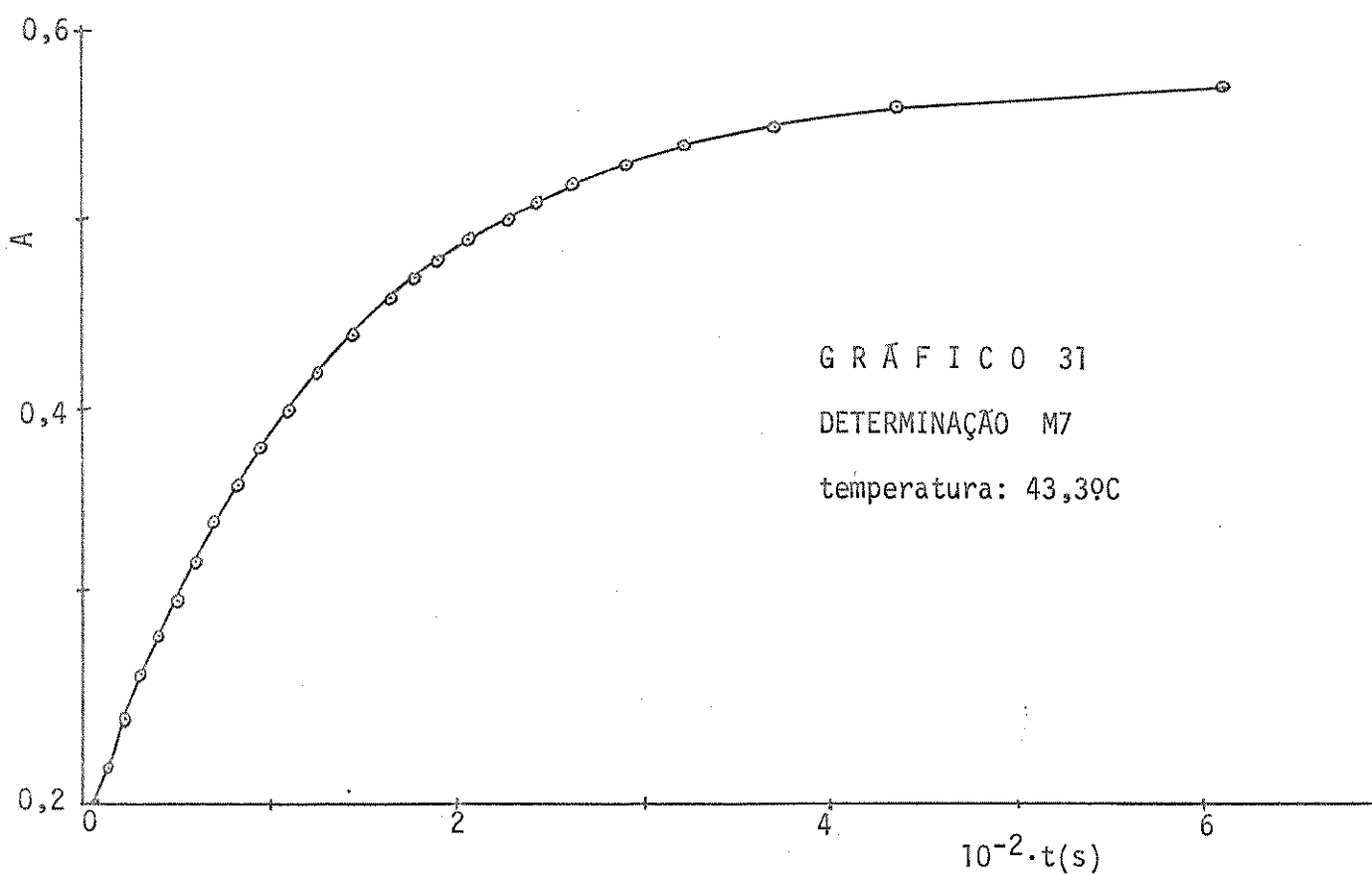
<u>tempo</u> s	A	<u>tempo</u> s	A	<u>tempo</u> s	A	<u>tempo</u> s	A
7	0,200	71	0,340	166	0,460	263	0,520
15	0,220	83	0,360	178	0,470	292	0,530
23	0,240	96	0,380	191	0,480	324	0,540
31	0,260	111	0,400	205	0,490	370	0,550
40	0,280	127	0,420	228	0,500	438	0,560
50	0,300	146	0,440	243	0,510	610	0,570
60	0,320						

Com os dados da TABELA 44 foi feito o GRÁFICO 31, no qual traçamos a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 45.

TABELA 45

A_t	$A_{t+\delta}$	<u>tempo</u> s	A_t	$A_{t+\delta}$	<u>tempo</u> s
0,2335	0,5395	20	0,3535	0,5520	80
0,2786	0,5440	40	0,3845	0,5550	100
0,3185	0,5485	60	0,4110	0,5575	120

Com os valores da TABELA 45, foi obtida a constante de velocidade ψk , pelo ajuste de uma regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_{t+\delta} - A_t)$ e o tempo(s). A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração da água (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).



3.4.2.15 - HIDRÓLISE DE METILPICRIL ÉTER
(1-METÓXI-2,4,6-TRINITROBENZENO)

- (1) PREPARAÇÃO:
vide página 81.
- (2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:
Foi utilizado o método condutométrico, e a faixa de temperatura estudada /
foi entre 50 e 90°C.
- (2.1) PROCEDIMENTO:
Foi utilizado o mesmo procedimento da hidrólise de cloreto de picrila (página 85), sendo que o substrato usado foi o metilpicril éter.
- (3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 46
Hidrólise de metilpicril éter

det. Nº	t/°C	$\frac{10^5 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k^a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^3 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{ \text{H}_2\text{O} ^c}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
R1	49,6	2,67	2,0	-0,9983	1,27	49,8	5,36
R2	49,6	2,75	0,17	-1,0000	1,27	49,8	5,52
R3	64,5	9,09	0,32	-1,0000	1,27	49,4	18,4
R4	75,1	19,7	1,0	-0,9997	1,27	49,1	40,1
R5	75,1	20,6	1,0	-0,9995	1,27	49,1	42,2
R6	84,9	43,8	0,94	-0,9996	1,27	48,8	89,8

det. = determinação cinética
a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)
b - correlação entre $\ln(C_{t+\delta} - C_t)$ e o tempo (s)
c - considerando a densidade da solução igual à densidade da água⁵⁴, a concentração de água será igual a $1000 \cdot \%V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho / \text{Mol}(\text{H}_2\text{O})$.

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	$3,27 \cdot 10^{-9}$
25	$5,30 \cdot 10^{-8}$
50	$5,58 \cdot 10^{-7}$
100	$2,40 \cdot 10^{-5}$

$E_a = (75,4 \pm 1,4\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\log B = 5,94 \pm 1,0\% \quad B(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
coef. correlação = -0,9996
 $\Delta S^\ddagger_{298,16} = -140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger_{298,16} = 73,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G^\ddagger_{298,16} = 115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) DETERMINAÇÃO R4

temperatura: 75,19C

concentração de metilpicril éter = $1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

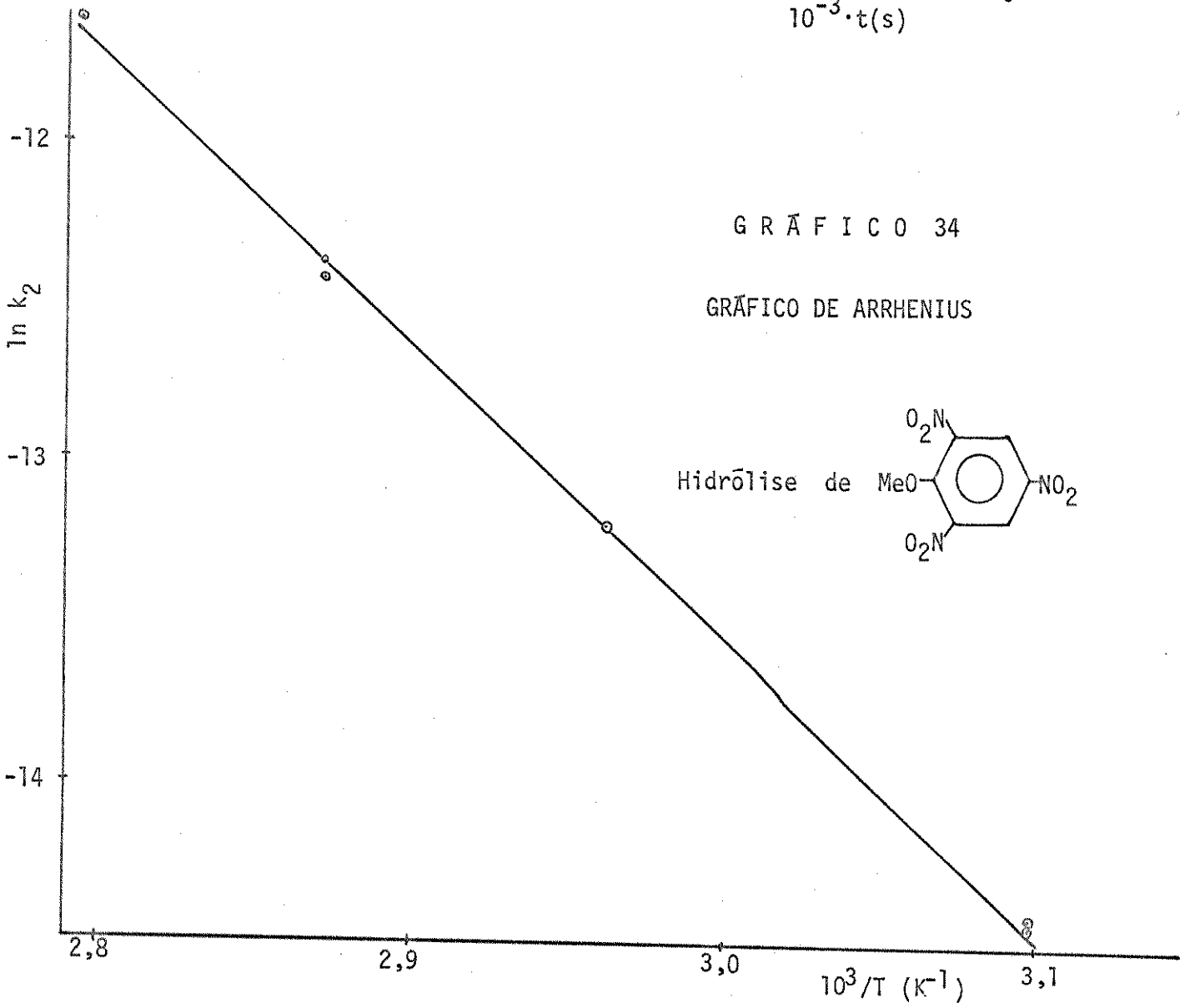
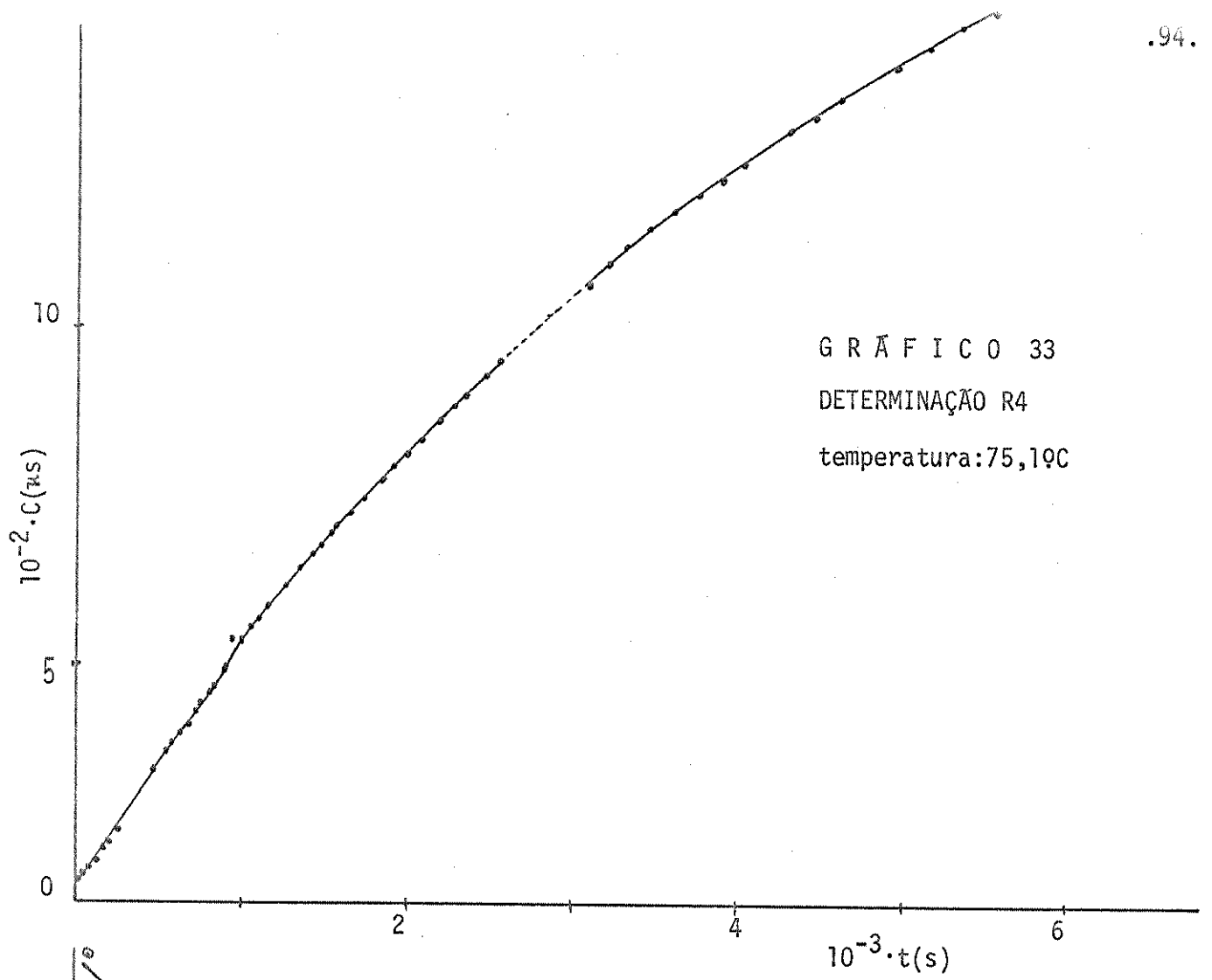
TABELA 47

<u>tempo</u>	<u>C</u>	<u>tempo</u>	<u>C</u>	<u>tempo</u>	<u>C</u>	<u>tempo</u>	<u>C</u>
s	μs	s	μs	s	μs	s	μs
5	180	575	390	1470	670	2565	950
20	183	630	410	1545	690	3110	1075
25	186	660	420	1575	700	3220	1100
40	192	720	440	1650	720	3335	1125
50	195	745	450	1725	740	3460	1150
70	204	810	470	1760	750	3610	1175
85	210	840	480	1840	770	3765	1200
95	213	900	500	1915	790	3900	1225
145	213	930	510	1995	810	4020	1250
160	237	995	530	2030	820	4330	1300
170	240	1065	550	2080	830	4480	1325
175	243	1095	560	2115	840	4630	1350
190	249	1160	580	2190	860	4995	1400
235	264	1195	590	2270	880	5170	1425
250	270	1265	610	2360	900	5355	1450
255	273	1295	620	2395	910	5580	1475
265	276	1365	640	2480	930	5760	1500
460	350	1440	660			6175	1550
540	380						

Com os dados da TABELA 47, foi feito o GRÁFICO 33 no qual traçamos a curva de C x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos/ os valores relacionados na TABELA 48.

TABELA 48

$C_t/\mu\text{s}$	$C_{t+\delta}/\mu\text{s}$	t/s	$C_t/\mu\text{s}$	$C_{t+\delta}/\mu\text{s}$	t/s
214	1097	100	707	1358	1600
329	1153	400	786	1401	1900
434	1208	700	862	1443	2200
532	1262	1000	935	1480	2500
622	1311	1300			



Com os valores da TABELA 48, foi obtida a constante de velocidade ψk , pelo ajuste de uma regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(C_{t+\delta} - C_t)$ e o tempo (s). A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk pela concentração de água (calculada como mostra o "rodapé" da TABELA 46).

3.4.2.16 - ISO-PROPANÓLISE DE CLORETO DE PICRILA (1-CLORO-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

cloreto de picrila: vide página 71.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:
vide página 65.

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide página 65.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 49

Iso-propanólise de cloreto de picrila

det. Nº	t/°C	$10^5 \cdot \psi k$ s ⁻¹	$\pm \Delta \psi k^a$ %	correl ^b	$10^3 \cdot \text{reag} $ mol.l ⁻¹	$[\text{i-PrOH}]^{62}$ mol.l ⁻¹	$10^7 \cdot k_2$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹
Q1	79,5	1,23	2,6	0,9973	3,90	12,16	10,1
Q2	79,5	1,21	3,20	0,9966	3,90	12,16	9,95
Q3	96,3	5,11	1,4	0,9995	3,90	11,85	43,1
Q4	96,3	5,16	1,8	0,9991	3,90	11,85	43,5
Q5	110,6	16,9	1,9	0,9995	3,90	11,57	146
Q6	110,6	15,7	2,3	0,9990	3,90	11,57	136
Q7	110,6	16,4	1,7	0,9991	3,90	11,57	142

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(a/(a-x))$ e o tempo (s)

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$
0	$7,42 \cdot 10^{-11}$
25	$2,55 \cdot 10^{-9}$
50	$5,05 \cdot 10^{-8}$
100	$5,99 \cdot 10^{-6}$

$E_a = (95,8 \pm 0,89\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\log B = 8,18 \pm 0,41\% \quad B(l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1})$
coef. correlação = -0,9998
 $\Delta S^\ddagger_{298,16} = -96,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger_{298,16} = 93,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G^\ddagger_{298,16} = 112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4.1) DETERMINAÇÃO Q8

temperatura: 111,19C

a = concentração de cloreto de picrila = $5,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

x = concentração de cloreto na solução ($\text{mol} \cdot l^{-1}$)

concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,01221 N

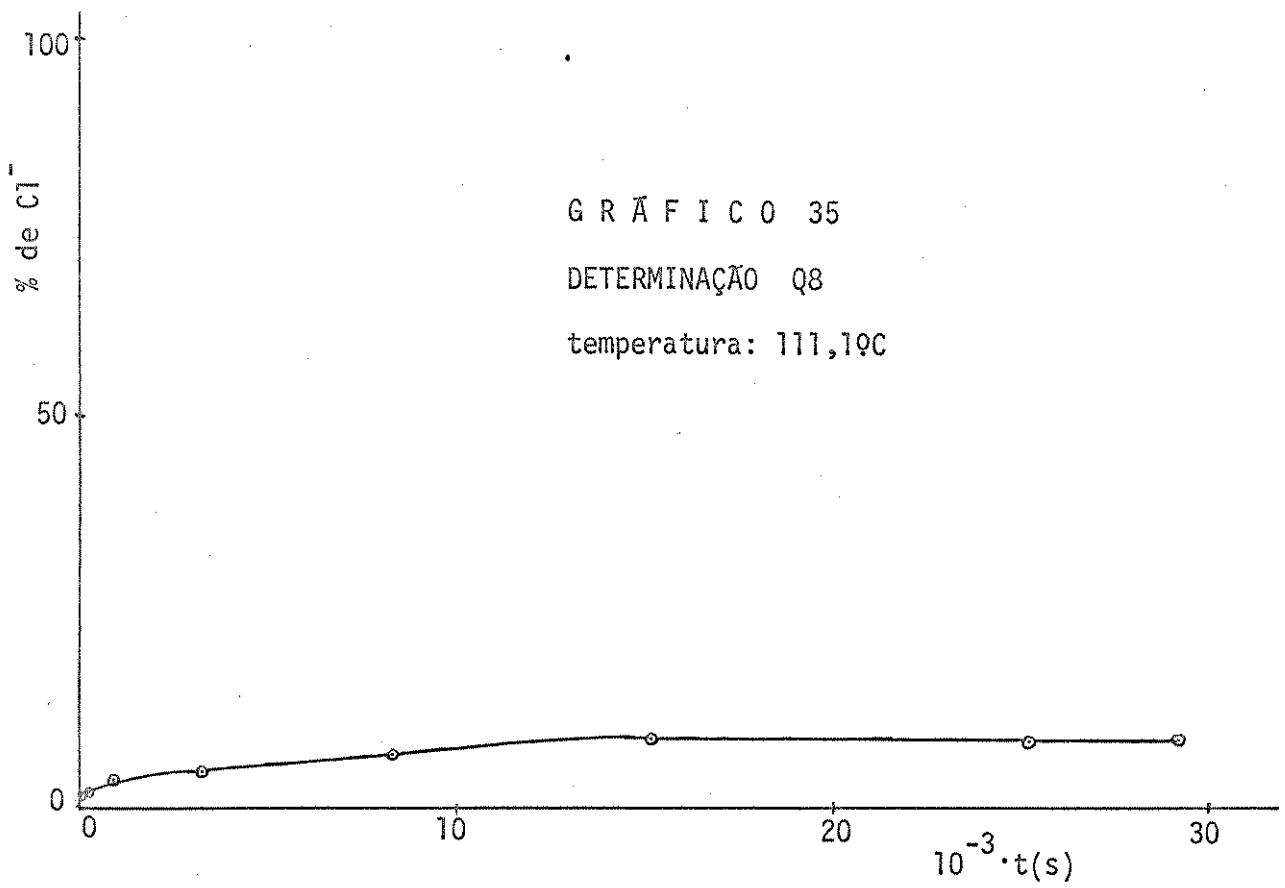
volume da alíquota = 4,861 ml

TABELA 50

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	%Cl ⁻
0	0	0,044	1,1 ₁	1,9
1	240	0,048	1,2 ₁	2,1
2	840	0,092	2,3 ₁	3,9
3	3240	0,112	2,81	4,8
4	8280	0,168	4,22	7,2
5	15180	0,212	5,33	9,1
6	25200	0,212	5,33	9,1
7	29160	0,212	5,33	9,1
8	83580	0,120	3,01	5,1

b - volume gasto para titular o cloreto da solução de reação.

Com os dados da TABELA 50, foi feito o GRÁFICO 35 no qual traçamos a curva %Cl⁻ x tempo.



(4.2) DETERMINAÇÃO Q7

temperatura: 110,69C

a = concentração de cloreto de picrila = $3,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de cloreto deslocado ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

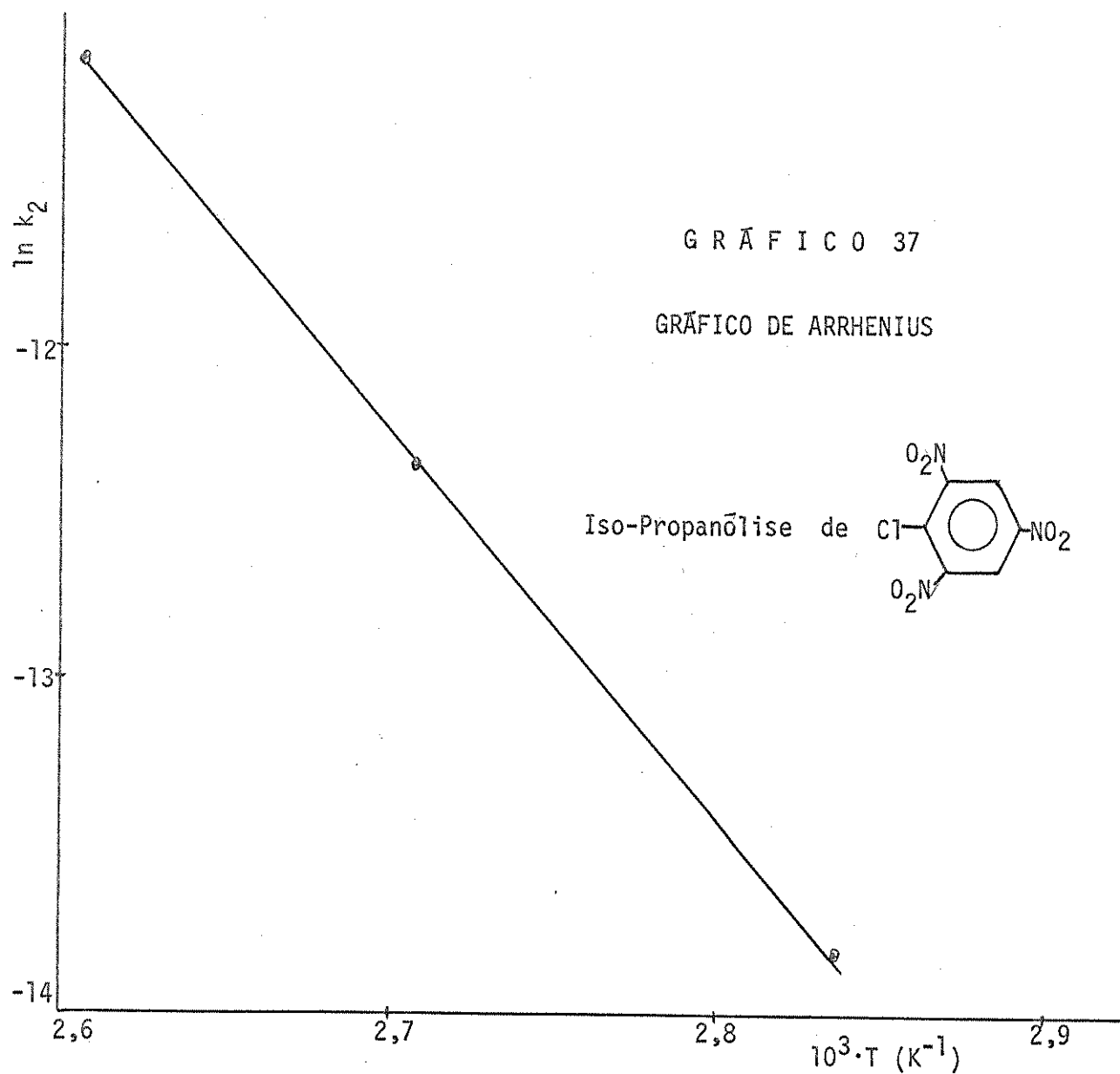
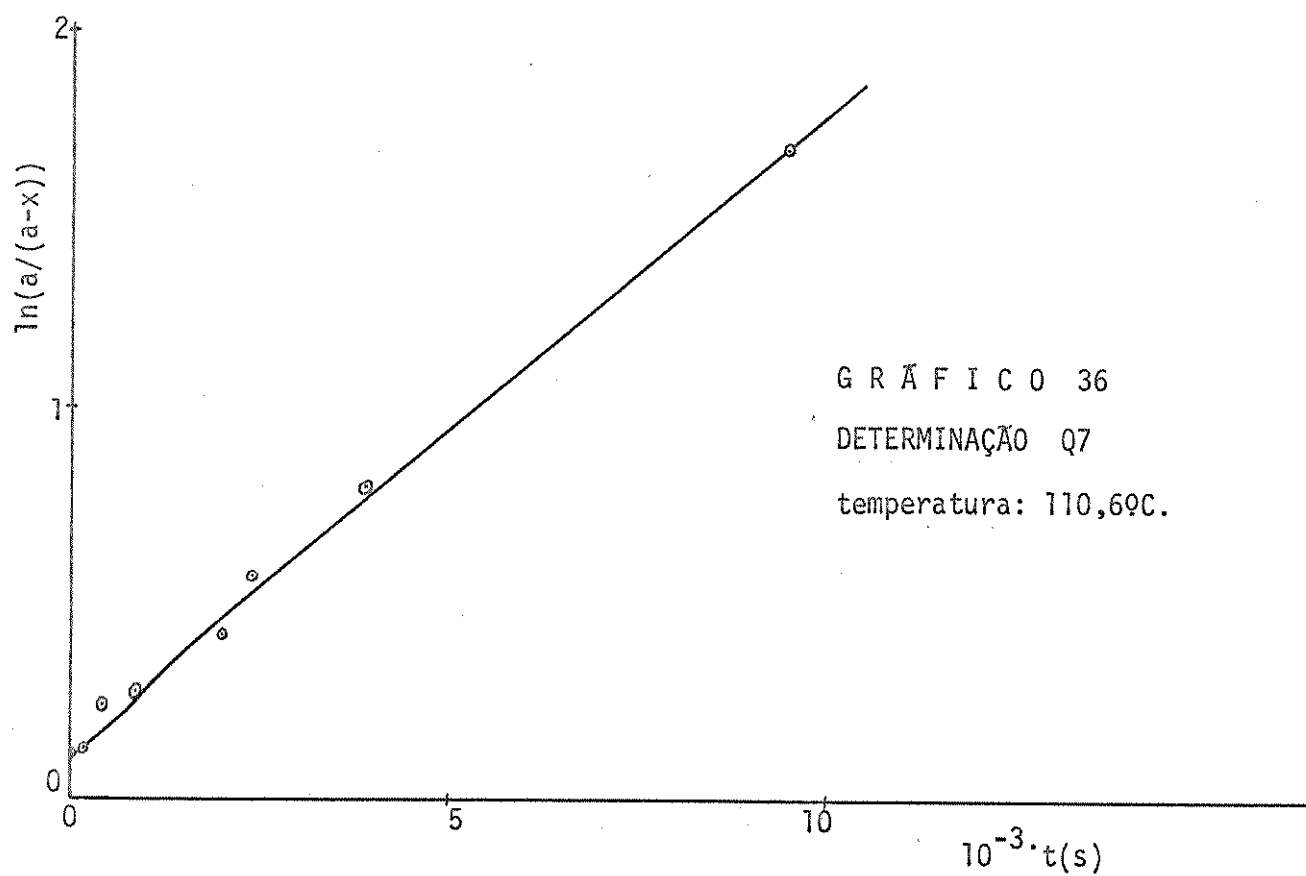
concentração da solução titulante (HCl) = 0,01147 N

volume da alíquota = 4,861 ml

TABELA 51

tubo Nº	tempo s	Vol.(HCl) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$10^1 \cdot \ln(a/(a-x))$
0	0	0,194	4,58	1,25
1	180	0,210	4,96	1,36
2	420	0,356	8,40	2,43
3	840	0,392	9,25	2,71
4	1500	0,540	12,7	3,96
5	2400	0,706	16,7	5,57
6	3900	0,906	21,4	7,94
7	9499	1,348	31,8	16,9

b - volume gasto para titular o cloreto deslocado



Com os dados da TABELA 51 foi feito o GRÁFICO 36, no qual traçamos a reta ($\ln(a/(a-x)) \times \text{tempo}$). O valor de ψk , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. A constante de velocidade k_2 , foi obtida dividindo-se o valor de ψk , pela concentração do iso-propanol (calculada a partir de sua densidade na temperatura do experimento).

3.4.2.17 - ISO-PROPANÓLISE DE FLUORETO DE PICRILA (1-FLUOR-2,4,6-TRINITROBENZENO)

(1) PREPARAÇÃO:

fluoreto de picrila: vide página 77.

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método fotométrico, e a faixa de temperatura estudada foi entre 10 e 40°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

O procedimento foi o mesmo utilizado para a metanólise de fluoreto de picrila (página 77), sendo o comprimento de onda ($\lambda=327 \text{ nm}$) para este caso.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 52

Iso-propanólise de fluoreto de picrila

det. Nº	t/°C	$\frac{10^4 \cdot \psi k}{s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta \psi k a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^4 \cdot \text{reag} }{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{[i\text{-PrOH}]^2}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{10^7 \cdot k_2}{l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1}}$
P1	11,1	6,10	0,45	-0,9999	2,25	13,21	4,62
P2	11,3	6,09	0,64	-0,9998	2,25	13,20	4,61
P3	20,7	15,0	0,27	-1,0000	1,78	13,07	11,5
P4	30,3	25,9	0,94	-0,9997	1,55	12,93	20,0
P5	30,4	25,4	1,0	-0,9993	1,55	12,93	19,6
P6	30,9	22,4	0,26	-1,0000	1,55	12,92	17,3
P7	40,2	48,9	0,66	-0,9997	1,64	12,79	38,2
P8	40,2	53,9	0,67	-0,9998	1,65	12,79	42,1
P9	41,2	48,6	0,30	-0,9999	1,95	12,78	38,0

det. = determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $\ln(A_\infty - A_t)$ e o tempo (s).

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	k ₂
	l·mol ⁻¹ s ⁻¹
0	1,90·10 ⁻⁵
25	1,34·10 ⁻⁴
50	7,03·10 ⁻⁴
100	9,90·10 ⁻⁸

$E_a = (53,0 \pm 4,2\%) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\log B = 5,4 \pm 6,2\% \quad B(1\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
coef. correlação = -0,9940
 $\Delta S_{298,16}^\ddagger = -150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 $\Delta H_{298,16}^\ddagger = 50,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta G_{298,16}^\ddagger = 95,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(4) DETERMINAÇÃO P7

temperatura: 40,29C

concentração do fluoreto de picrila = 1,64·10⁻⁴ mol·l⁻¹

TABELA 53

tempo s	A	tempo s	A	tempo s	A	tempo s	A
0	0,310	42	0,345	89	0,375	150	0,405
5	0,315	49	0,350	98	0,380	176	0,415
10	0,320	56	0,355	106	0,385	192	0,420
15	0,325	64	0,360	116	0,390	208	0,425
22	0,330	72	0,365	129	0,395	224	0,430
28	0,335	80	0,370	139	0,400	1485	0,490
35	0,340						

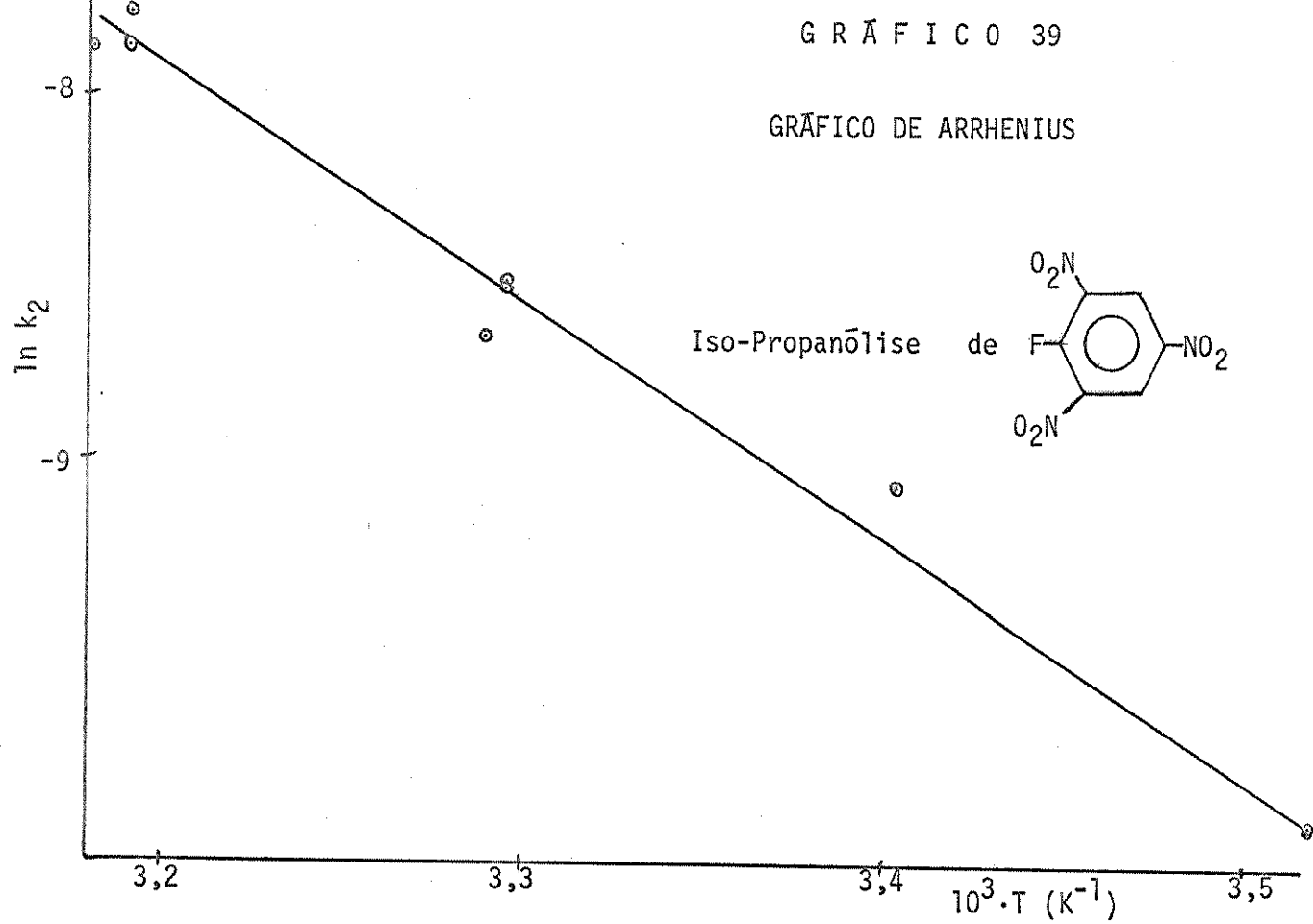
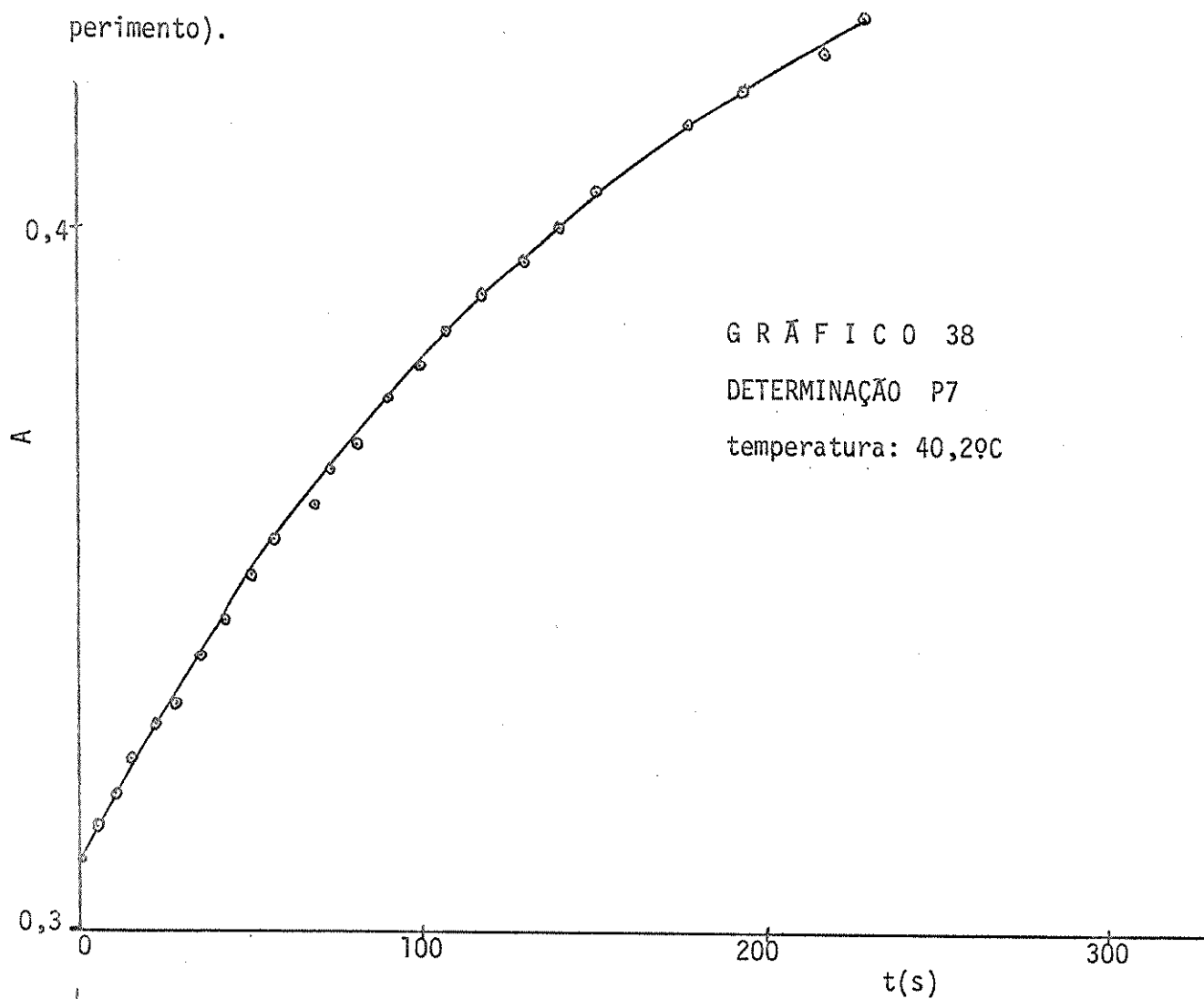
Com os dados da TABELA 53, foi feito o GRÁFICO 38 no qual traçamos a curva de A x tempo. Dessa curva, por interpolação dos pontos experimentais, foram obtidos os valores relacionados na TABELA 54.

TABELA 54

tempo s	A	tempo s	A	tempo s	A	tempo s	A
20	0,3280	60	0,3575	100	0,3820	140	0,4000
30	0,3358	70	0,3641	110	0,3869	150	0,4041
40	0,3434	80	0,3707	120	0,3914	160	0,4083
50	0,3504	90	0,3762	130	0,3958		

Com os dados da TABELA 54, foi obtida a constante de velocidade pelo ajuste de uma regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de ln(A_∞ - A_t) e o tempo(s). A constante de velocidade k₂, foi obtida dividindo-se o valor de ψk, pela concentração do iso-propanol (ca) a partir da densidade na temperatura do ex

perimento).



3.4.2.18 - METANÓLISE DE CLORETO DE PICRILA E REAÇÕES CONSECUTIVAS

3.4.2.18.1- REAÇÃO ENTRE CLORETO DE PICRILA E METANOL

(1) PREPARAÇÃO:

cloreto de picrila: vide página 71.

(2) MÉTODO UTILIZADO NO ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método de dosagem do íon haleto, através de titulação potenciométrica (sendo o titulante solução padronizada de AgNO_3). Simultaneamente, a concentração do íon picrato foi acompanhada espectrofotometricamente / na região do U.V. ($\lambda=350 \text{ nm}$).

(2.1) PROCEDIMENTO:

A primeira parte do procedimento já foi relatada na página 35. A segunda / parte, envolve a inclusão das medidas espectrofotométricas: 29,1 μl da solução de reação foram diluídos em 4,991 ml de metanol. A solução resultante / foi colocada em uma cubeta, de 1 cm de espessura, onde foram feitas medidas de absorvância num espectrofotômetro ($\lambda=350 \text{ nm}$).

(3) DETERMINAÇÃO:

temperatura: $100,8^\circ\text{C}$

a = concentração de cloreto de picrila = $5,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de cloreto deslocado

A = absorvância no comprimento de onda de 350 nm.

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

volume da alíquota = 4,991 ml

vide TABELA 55 na página 103.

TABELA 55

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO ₃) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	%Cl ⁻	A	$A_t/A_\infty \cdot 100$	$\ln(a/(a-x)) \cdot 10^2$
0	0	0,146	3,70	6,3	0,026	5,0	6,50
1	240	0,192	4,87	8,3	-	-	8,64
2	480	0,230	5,83	9,9	-	-	10,4
3	780	0,287	7,27	12,4	-	-	13,2
4	1200	0,349	8,85	15,1	0,048	9,2	16,3
5	1680	0,425	10,8	18,3	-	-	20,2
6	2100	0,478	12,1	20,6	0,056	10,7	
7	3000	0,566	14,3	24,4	0,096	18,4	
8	4200	0,640	16,2	27,6	0,099	19,0	
9	6000	0,704	17,8	30,3	0,171	32,8	
10	7800	0,702	17,8	30,3	0,180	34,5	
11	16800	0,504	12,8	21,7	0,375	71,8	
12	30000	0,246	6,23	10,6	0,468	81,7	
13	52800	0,098	2,4 ₈	4,2	0,522	100,0	
14	65820	0,082	2,0 ₈	3,5	0,516	98,8	
15	80580	0,076	1,9 ₃	3,3	0,522 ^c	100,0	

b - volume gasto para titular o cloreto na solução de reação

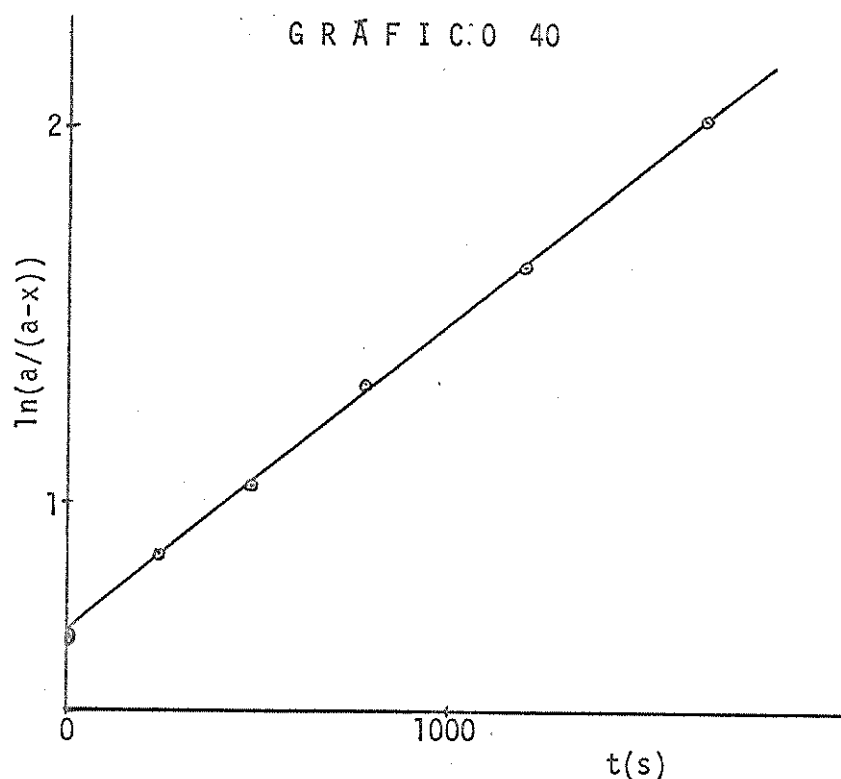
c - a concentração do íon picrato na solução de reação é: $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Com os dados da TABELA 55, foram feitos os GRÁFICOS 45 e 40 (vide páginas 137 e 104 respectivamente), onde traçamos a curva: (% das espécies x tempo) e a reta ($\ln(a/(a-x))$ x tempo) respectivamente. Aplicando-se uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(a/(a-x))$ x tempo(s), aos seis primeiros pontos da TABELA 55, o valor de ψ_k foi estimado em:

$$\psi_k = (8,14 \pm 1,3\%) 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = 0,9996$$

Este valor de ψ_k , pode ser satisfatoriamente comparado com os valores relacionados na página 71, onde a reação ocorreu na presença de Ag^+ , evitando assim, o consumo de íons cloreto pela reação consecutiva.



3.4.2.18.2 - REAÇÃO ENTRE METILPICRIL ÉTER E O ÍON CLORETO EM METANOL

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 81.

(2) MÉTODO UTILIZADO NO ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO:

vide página 102.

(2.1) PROCEDIMENTO:

Quantidades equivalentes de metilpicril éter e KCl, foram dissolvidas em metanol em um balão volumétrico. Dessa solução, foram retiradas alíquotas de 5 ml e colocadas em tubos de vidro à temperatura ambiente.... A continuação / deste procedimento já foi relatada nas páginas 35 e 102.

(3) DETERMINAÇÃO:

temperatura: 100,69°C

a_1 = concentração de metilpicril éter = $5,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

a_2 = concentração de KCl = $5,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de Cl^- consumido

A = absorvância no comprimento de onda de 350 nm

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

volume da alíquota = 4,991 ml

TABELA 56

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO ₃) ^a ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{1/(a_2 - x)}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Vol. (AgNO ₃) ^b ml	%Cl ⁻	A	$\frac{A_t \cdot 100}{A_\infty}$
0	0	0,042	1,06	176	2,244	98,2	-	-
1	180	0,056	1,42	177	2,230	97,6	-	-
2	420	0,093	2,36	180	2,193	95,9	0,106	19,1
3	900	0,145	3,68	184	2,141	93,7	0,145	26,2
4	1500	0,183	4,64	188	2,103	92,0	0,184	33,2
5	2700	0,309	7,83	200	1,977	86,5	0,275	49,6
6	4020	0,408	10,3	210	1,878	82,2	0,334	60,3
7	6240	0,543	13,8	227	1,743	76,2	0,408	73,6
8	8400	0,610	15,5	236	1,676	73,3	0,445	80,3
9	12000	0,779	19,7	262	1,507	65,9	0,499	90,1
10	15000	0,897	22,7	284	1,389	60,8	0,520	93,9
11	21000	0,996	25,2	306	1,290	56,4	0,535	96,6
12	62160	1,380	35,0	436	0,906	39,6	0,536	96,8
13	80820	1,493	37,8	499	0,793	34,7	0,538	97,1
14	147220	1,825	46,3	859	0,461	20,2	-	-
15	180900	1,859	47,1	927	0,427	18,7	0,550	99,3
16	254220	1,934	49,0	1130	0,352	15,4	0,554	100,0
17	408000	1,998	50,6	1380	0,288	12,6	0,554	100,0

a - volume gasto para titular o cloreto consumido

b - volume gasto para titular o cloreto na solução de reação

c - a concentração do íon picrato na solução de reação é: $6,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$

Com os dados da TABELA 56, foram feitos os GRÁFICOS 47 e 46 (vide páginas 139 e 138 respectivamente) onde traçamos a curva (% das espécies x tempo) e a curva de $1/(a-x)$ x tempo(s) respectivamente. Aplicando-se uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados de $1/(a-x)$ x tempo(s), aos oito primeiros pontos da TABELA 56, obtivemos um coeficiente angular: $8,21 \cdot 10^{-3} \pm 2,0\%$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ com o coeficiente de correlação = 0,9988.

3.4.2.18.3 - REAÇÃO ENTRE METILPICRIL ÉTER E METANOL

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 81.

(2) MÉTODO UTILIZADO NO ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO:

A concentração do íon picrato foi acompanhada espectrofotometricamente na região do U.V. ($\lambda=350$ nm).

(2.1) PROCEDIMENTO:

vide a segunda parte do procedimento da página 102.

(3) DETERMINAÇÃO:

temperatura: 100,6°C

a = concentração de metilpicril éter = $5,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

A = absorvância no comprimento de onda de 350 nm.

TABELA 57

tubo Nº	tempo s	A	tubo Nº	tempo s	A	tubo Nº	tempo s	A
0	0	0,071	8	1800	0,194	15	6600	0,401
1	180	0,079	9	2100	0,206	16	7800	0,418
2	360	0,096	10	2400	0,234	17	9660	0,458
3	540	0,105	11	3000	0,257	18	12000	0,489
4	720	0,119	12	3600	0,287	19	18000	0,523
5	960	0,136	13	4200	0,324	20	95400	0,547
6	1200	0,149	14	5400	0,350	21	326940	0,554 ^a
7	1500	0,175						

a - a concentração do íon picrato na solução de reação é: $6,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Com os dados da TABELA 57, foi feito o GRÁFICO 48 (vide página 140) no qual traçamos a curva de A x tempo(s). Com os primeiros 13 pontos, foi obtida a constante de velocidade ψk , pelo ajuste de uma regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ e o tempo(s):

$$\psi k = (1,67 \pm 1,5\%) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9987$$

$$k_2 = 7,50 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3.4.2.18.4 - REAÇÃO ENTRE METILPICRIL ÉTER E O ÍON IODETO EM METANOL

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 81.

(2) MÉTODO UTILIZADO NO ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO:

vide página 102.

(2.1) PROCEDIMENTO:

Foi utilizado o mesmo procedimento descrito na página 104, sendo que neste caso o sal de iodeto utilizado foi NaI (seco).

(3) DETERMINAÇÃO:

temperatura: 100,60C

a_1 = concentração de metilpicril éter = $5,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

a_2 = concentração de NaI = $5,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração do íon iodeto consumido.

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

volume da alíquota = 4,991 ml

TABELA 58

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^a ml	$10^3 \cdot x$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$1/(a_2-x)$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	Vol. (AgNO_3) ^b ml	%I ⁻	A	$\frac{A_t \cdot 100}{A_\infty}$
0	0	0,592	1,50	240	1,640	73,5	0,220	40,4
1	180	0,720	1,82	261	1,512	67,7	0,266	48,8
2	380	0,872	2,21	290	1,360	60,9	0,307	56,3
3	980	1,118	2,83	354	1,114	49,9	0,387	71,1
4	1920	1,296	3,28	421	0,936	41,9	-	-
5	3620	1,488	3,77	530	0,744	33,3	0,496	91,0
6	7380	1,532	3,88	563	0,700	31,4	0,538	98,7
7	13440	1,526	3,87	558	0,706	31,5	0,545 ^c	100,0

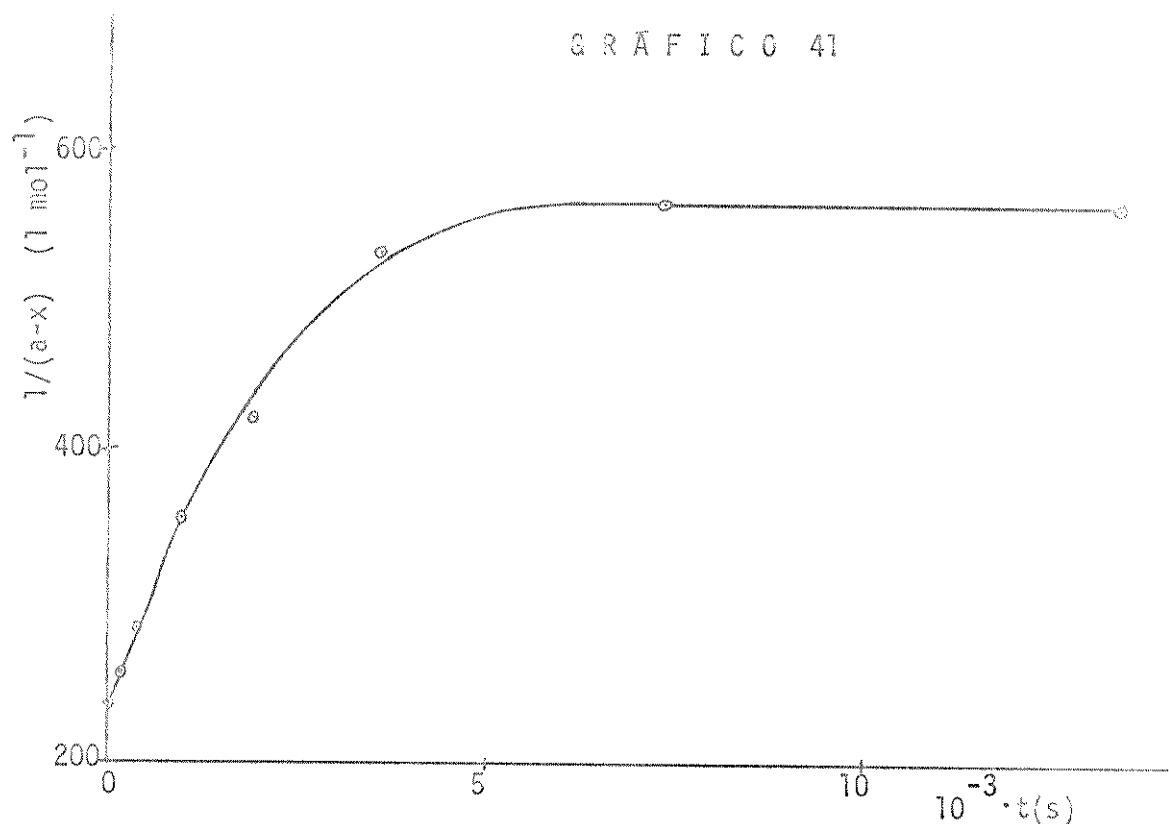
a - volume gasto para titular o íon iodeto consumido

b - volume gasto para titular o íon iodeto na solução de reação

c - a concentração do íon picrato é: $5,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Com os valores da TABELA 58, foram feitos os GRÁFICOS 50 e 41 (vide páginas / 142 e 108 respectivamente), onde traçamos a curva (% das espécies x tempo) e a cur

va da $1/(a-x)$ x tempo(s) respectivamente.



3.4.2.18.5 - REAÇÃO ENTRE O CÂTION 4-METÓXI-1-METILPIRIDÍNICO
E O ÂNION IODETO EM METANOL

(1) PREPARAÇÃO:

4-metóxi-piridina:

A mistura, composta de 1 g de clorohidrato de 4-bromopiridina e 10 ml da solução de metóxido em metanol (2N), foi selada em uma ampola e colocada / em um banho a 100°C por quatro horas. Depois de ter sido borbilhado CO_2 , o solvente foi evaporado à pressão reduzida, e a 4-metóxi-piridina foi extraída com acetato de etila. O acetato de etila foi evaporado à pressão reduzida, e a 4-metóxi-piridina foi obtida e imediatamente usada na síntese de iodeto de 4-metóxi-1-metilpiridínico.

iodeto de 4-metóxi-1-metilpiridínico⁶⁹:

A 4-metóxi-piridina obtida acima, foi misturada com 10 ml de metanol e 2,3 g de iodeto de metila. A mistura foi mantida a 25°C por vinte e quatro horas. O metanol foi evaporado à pressão reduzida, e o sólido resultante foi recristalizado em acetato de etila, obtendo-se cristais incolores em forma de agulhas. pf: 140,0-141,7°C; literat.: 145-7°C. Análise elementar: C; H; I: /

calc.: (33,5; 4,01; 50,5); obs.: (34,2; 4,18; 50,0).

(2) MÉTODO UTILIZADO NO ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO:

Foi utilizado o mesmo procedimento da página 102, sendo que o comprimento / de onda utilizado neste caso foi ($\lambda=261,5$ nm).

(2.1) PROCEDIMENTO:

$2,8 \cdot 10^{-4}$ moles de iodeto de 4-metóxi-1-metilpiridínico foi dissolvido em um balão volumétrico de 50 ml, e dessa solução, foram retiradas alíquotas de 5 ml e colocadas em tubos de vidro à temperatura ambiente.... A continuação des-te procedimento já foi descrita nas páginas 35 e 102, sendo que nas medi / das espectrofotométricas usou-se o comprimento de onda 261,5 nm.

(3) DETERMINAÇÃO:

temperatura: 120,09C

a = concentração de iodeto de 4-MeO-1-Me-piridínico = $5,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de I^- consumido

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

volume da alíquota = 4,991 ml

A = absorvância no comprimento de onda = 261,5 nm

TABELA 59

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^b ml	$10^4 \cdot x$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$1/(a-x)$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	Vol. (AgNO_3) ^c ml	% I^-	A	$\frac{A_t \cdot 100}{A_\infty}$
0	0	0,025	0,63	180	2,191	98,9	-	-
1	13500	0,347	8,79	211	1,869	84,3	0,189	30,9
2	28560	0,522	13,2	233	1,694	76,4	0,292	47,8
3	55260	0,632	16,0	249	1,584	71,5	-	-
4	102900	0,729	18,5	265	1,487	67,1	0,561	91,8
5	228360	0,789	20,0	276	1,427	64,4	0,597	97,7
6	260760	0,806	20,4	280	1,410	63,6	0,611 ^d	100,0

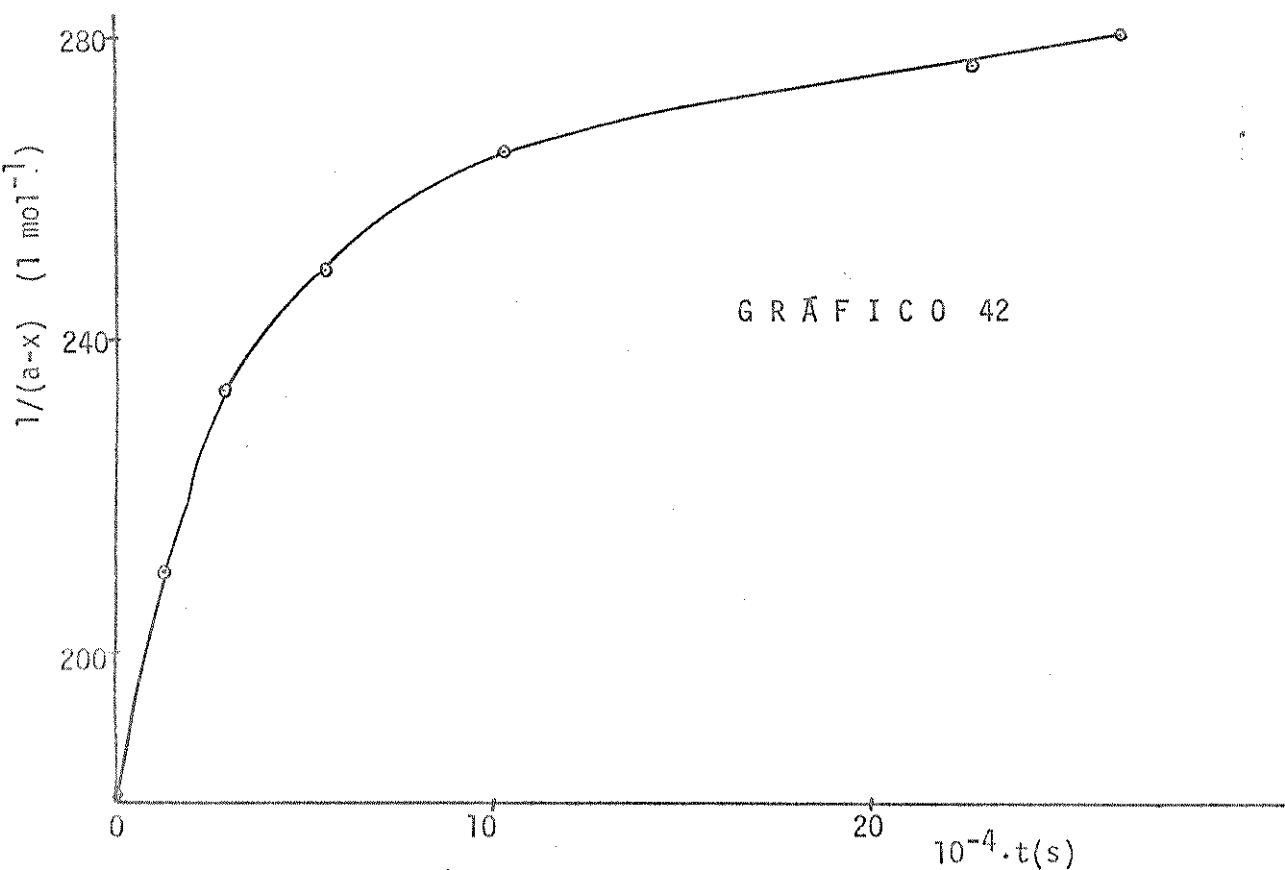
b - volume gasto para titular o íon iodeto consumido

c - volume gasto para titular o iodeto na solução de reação

d - considerando o valor de ϵ (ref.70) em água (pH = 7) = 18900 em $\lambda = 260$ nm, a concentração de 1-metil-4-piridona será: $5,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Com os dados da TABELA 59, foram feitos os GRÁFICOS 51 e 42 (vide páginas /

142 e 110 respectivamente), onde traçamos a curva (% das espécies x tempo) e a curva de $1/(a-x)$ x tempo(s) respectivamente.



3.4.2.1 8.6 - REAÇÃO DE NaI + ÁCIDO PÍCRICO + ETIL ÉTER EM METANOL

DETERMINAÇÃO:

temperatura: 101,19C

concentração de NaI = $9,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração de ácido pícrico = $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração de etil éter = $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

volume da alíquota = 4,991 ml

TABELA 60

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^a ml	$\frac{x \cdot 10^3}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	%I ⁻
0	1935	2,318	5,86	59,5
1	11160	1,616	4,10	41,5
2	55990	1,416	3,89	36,3
3	316140	1,600	4,06	41,0
4b	228720	2,186	5,54	56,1

a - volume gasto para titular o I⁻ na solução de reação
b - não foi adicionado etil éter.

Com os dados da TABELA 60, foi feito o GRÁFICO 52 (vide página 143) no qual traçamos a curva de ($\% I^-$ x tempo).

3.4.2.18.7 - REAÇÃO DE KCl + ÁCIDO PÍCRICO + ETIL ÉTER EM METANOL

DETERMINAÇÃO:

temperatura: 101,19°C

concentração de KCl = $5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração de ácido pícrico = $5,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração de éter etílico = $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

volume da alíquota = 4,991 ml

TABELA 61

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^a ml	$\frac{103 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\% \text{Cl}^-$
0	3720	2,036	5,16	86,9
1	12120	1,622	4,11	69,2
2	63840	0,954	2,42	40,7
3	139920	0,512	1,30	21,9
4	243960	0,566	1,43	24,1
5 ^b	24960	1,314	3,33	56,1
6 ^b	53160	1,014	2,57	43,3
7 ^b	243960	0,558	1,41	23,7

a - volume gasto para titular o I^- na solução de reação

b - não foi colocado éter etílico.

Com os dados da TABELA 61, foi feito o GRÁFICO 49 (vide página 141) no qual traçamos a curva de $\% \text{Cl}^-$ x tempo.

3.4.2.18.8 - REAÇÃO ENTRE ÁCIDO CLORÍDRICO E METANOL

DETERMINAÇÃO:

temperatura: 101,29°C

concentração de HCl = $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

concentração da solução titulante (AgNO_3) = $1,265 \cdot 10^{-2}$ N

volume da alíquota = 4,991 ml

TABELA 62

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^a ml	$\frac{10^3 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	pH ^b	%Cl ⁻
0 ^c	-	1,920	4,87	2,85	100,0
1	3600	1,088	2,76	-	56,7
2	14400	0,454	1,15	-	23,6
3	27540	0,246	0,624	-	12,8
4	83820	0,124	0,314	-	6,4
5	83820	-	-	4,15	-

a - volume gasto para titular o Cl⁻ deslocado

b - pH da solução composta de 5 ml da solução de reação diluída a 20 ml com água destilada.

c - não foi mergulhado no banho termostaticado.

Com os dados da TABELA 62, foi feito o GRÁFICO 49 (vide página 141) no qual traçamos a curva de %Cl⁻ x tempo.

3.4.2.19 - DESMETILAÇÃO DE METILPICRIL ÉTER PELO ION IODETO EM ACETONITRILA

(1) PREPARAÇÃO:

vide página 81

(2) MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO:

Foi utilizado o método de dosagem do íon iodeto no decorrer da reação. A dosagem foi feita através de titulação potenciométrica com solução de AgNO_3 . A faixa de temperatura estudada foi entre 20 e 50°C.

(2.1) PROCEDIMENTO:

10 ml de uma solução termostaticada de NaI, dissolvido em acetonitrila, foi misturada com 10 ml de uma outra solução termostaticada de metilpicril éter em acetonitrila, contendo o mesmo número de equivalentes que a primeira. Depois, o volume da solução resultante foi rapidamente elevado até 50 ml, adicionando-se acetonitrila termostaticado. Depois da solução final ter sido rapidamente e vigorosamente agitada, a fim de obter-se completa homogeniza-

ção, foram retiradas alíquotas de 5 ml (calibradas de acordo com a temperatura), em tempos determinados. As alíquotas eram rapidamente despejadas em / um copo de Becker contendo aproximadamente 10-20 ml de água gelada (a água por ser um solvente prótico, solvata o iodeto diminuindo em muito sua reatividade, conforme teste feito nas condições utilizadas). Finalmente a concentração do iodeto foi determinada por titulação potenciométrica.

(3) SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA 63

Desmetilação de metilpicril éter pelo íon I^- em acetonitrila

det. Nº	t/°C	$\frac{10^3 \cdot k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$	$\frac{\pm \Delta k_2^a}{\%}$	correl ^b	$\frac{10^3 \cdot I^- ^c}{mol \cdot l^{-1}}$	$\frac{10^3 \cdot MeOPic ^c}{mol \cdot l^{-1}}$
S1	17,4	2,41	0,99	0,9997	5,99	5,89
S2	18,1	2,83	0,68	0,9998	5,99	5,87
S3	29,8	10,4	0,87	0,9998	5,99	5,89
S4	29,8	9,82	0,95	0,9998	6,00	6,12
S5	46,9	57,8	1,1	0,9996	5,99	5,87
S6	46,9	57,8	0,90	0,9998	5,99	5,87

det. - determinação cinética

a - erro percentual na determinação do parâmetro (vide página 34)

b - correlação entre $1/(a-x)$ e o tempo (s)

c - concentrações iniciais

Constantes de velocidades calculadas

t/°C	$\frac{k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
0	$2,86 \cdot 10^{-4}$
25	$5,97 \cdot 10^{-3}$
50	$7,78 \cdot 10^{-2}$
100	$4,71 \cdot 10^0$

$$E_a = (82,3 \pm 1,1\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 12,2 \pm 0,47\% \quad B(l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1})$$

$$\text{coef. correlação} = -0,9998$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -19,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 79,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 85,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

DETERMINAÇÃO S5

temperatura: 46,90C

a = concentração inicial de iodeto = $5,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x = concentração de iodeto consumido

concentração da solução titulante (AgNO_3) = 0,01265 N

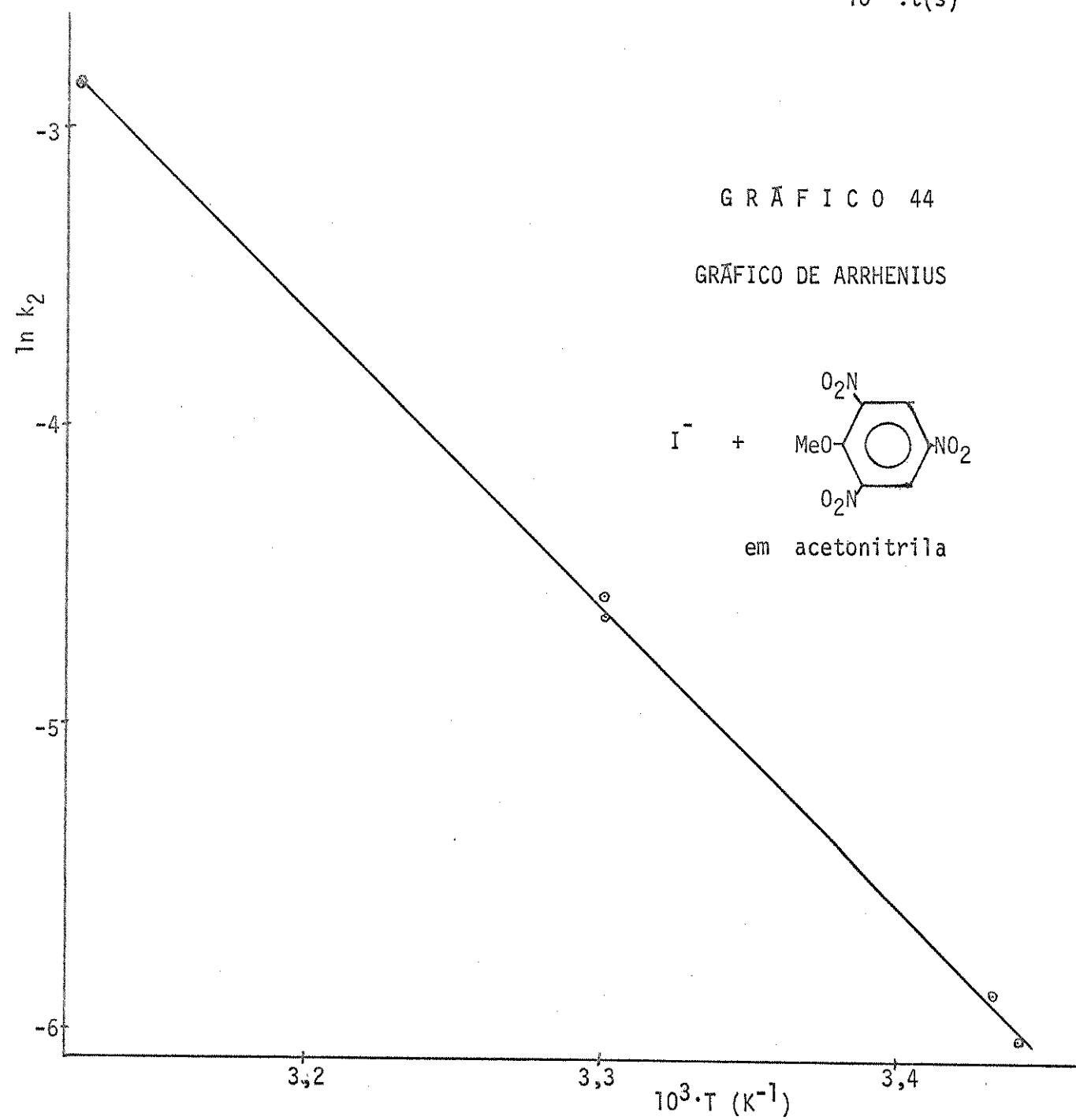
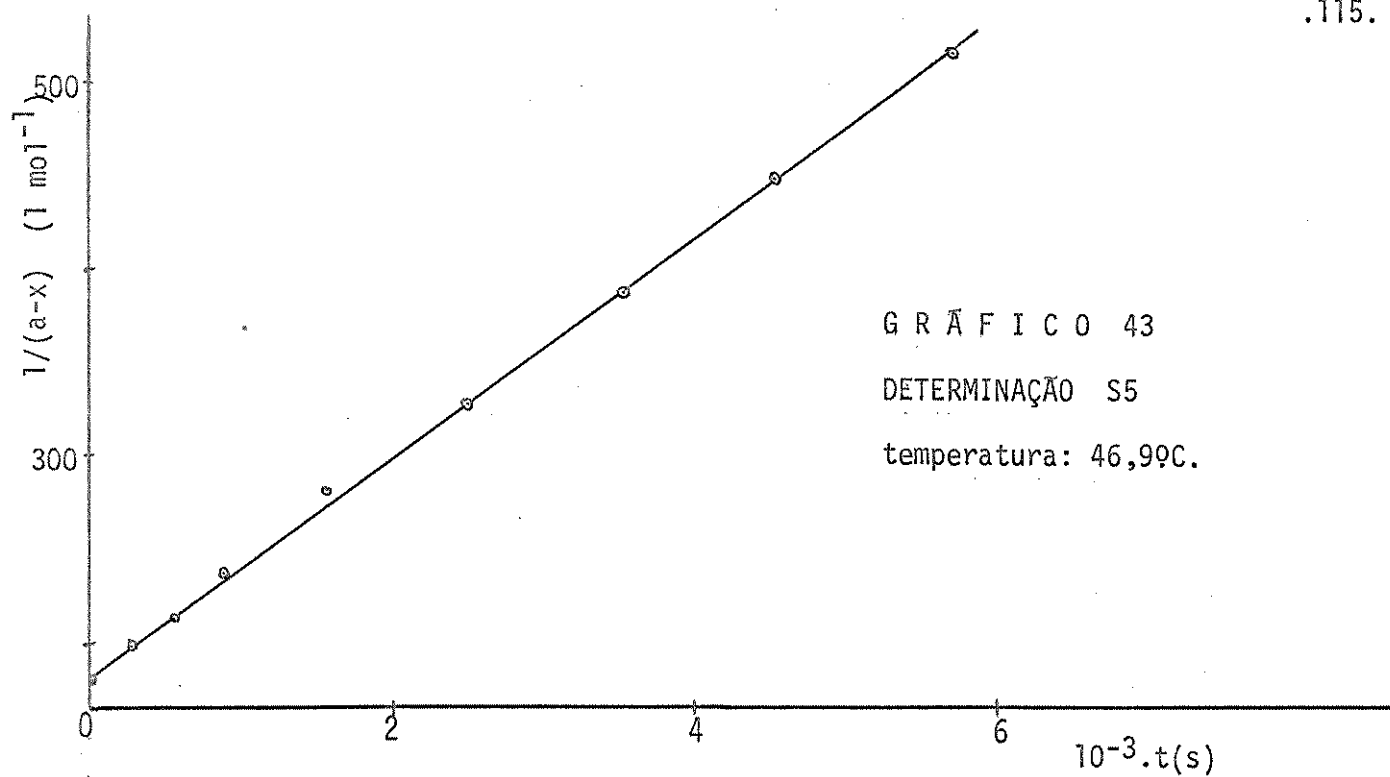
volume da alíquota = 5,075 ml

TABELA 64

tubo Nº	tempo s	Vol. (AgNO_3) ^b ml	$\frac{10^4 \cdot x}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{1/(a-x)}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}}$
0	0	0,194	4,84	182
1	265	0,382	9,52	199
2	530	0,526	13,1	214
3	890	0,716	17,9	238
4	1565	0,966	24,1	279
5	2500	1,206	30,1	335
6	3515	1,364	34,0	386
7	4530	1,510	37,6	449
8	5730	1,620	40,6	512

b - volume gasto para titular o I^- consumido

Com os dados da TABELA 64 foi feito o GRÁFICO 43, no qual traçamos a reta / $(1/(a-x) \times \text{tempo}(s))$. O valor de k_2 , que é o valor do coeficiente angular da reta, foi obtido pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.



3.4.3 - IDENTIFICAÇÃO E/OU ISOLAMENTO DE PRODUTOS.

3.4.3.1 - REAÇÃO ENTRE CLORETO DE PICRILA E METANOL

(1) CONDIÇÕES:

temperatura: 100°C

concentração de cloreto de picrila: $3,38 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

tempo de reação: 8 horas

(2) ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO PÍCRICO

O solvente, da mistura de reação, foi evaporado à temperatura ambiente, resultando um produto cristalino de cor amarela; pf: 112-7°C. Grande parte do produto foi solúvel em água. Depois, a mistura foi filtrada, e o ácido pícrico foi extraído com éter etílico, que depois de seco em Na_2SO_4 foi evaporado à temperatura ambiente, resultando um produto amarela pálido de pf: 118,2-120,1°C; literat.⁷¹: 121,8°C. O espectro na região do I.V. deste produto foi comparado satisfatoriamente com o do ácido pícrico⁷¹. O espectro de massa apresentou o M^+ em $m/e = 229$. Rendimento: 89%.

(3) IDENTIFICAÇÃO DE CLORETO DE METILA E DIMETIL ÉTER

Como os compostos cloreto de metila e dimetil éter tem ponto de ebulição a -23 e -24,2 respectivamente a 760 mmHg, isto é, são gases à temperatura ambiente, foi necessário para identificá-los, tirar um espectro de massa do gás de reação. Para isso, utilizou-se a ampola desenhada na página 33.

(3.1) PROCEDIMENTO:

A solução, contendo os reagentes, fica localizada na parte "A" da ampola. Primeiramente, a solução é congelada, mergulhando-se a parte "A" da ampola num frasco de Dewar contendo nitrogênio no estado líquido, e depois, o ar é evacuado. Depois, a parte "A" da ampola é mergulhada em um banho termostatizado, e após a reação, o gás da ampola é injetado no espectrômetro de massa.

(3.2) DISCUSSÃO DO ESPECTRO DE MASSA:

O gás da ampola de reação é constituído de várias substâncias. Uma delas é o próprio metanol (PM = 32), e as outras prováveis são o cloreto de metila (PM = 50,5) e o dimetil éter (PM = 46). Para a identificação dessas substâncias, através a espectrometria de massa, foi necessário conhecer os picos re

representativos de cada substância. Na referência 72, temos os picos m/e / mais importantes do espectros de massa do metanol, dimetil éter e cloreto / de metila. Como para cada uma dessas substâncias temos vários espectros⁷², relatamos abaixo os valores de m/e e os limites das intensidades:

MeOH m/e: 31 32 29 28 30 33 27 18
(100) (67-72) (45-65) (6-11) (9) (1) (1) (1-2)

MeOMe m/e: 45 46 29 15 31 28 14 44
(100) (48-61) (36-39) (24) (3) (1-7) (2) (1-2)

MeCl m/e: 50 15 52 49 47 14 35 13
(100) (62-83) (32) (9-11) (8-9) (4-8) (0-6) (0-6)

O ESPECTRO 1, é o espectro de massa tirado do gás da ampola de reação. Nele podemos verificar os seguintes picos:

m/e: 50 52 45 46 31 32 29 28 18 15
(100) (33) (64) (35) (40) (31) (30) (13) (82) (41)

e mais os picos m/e: 104 73 59
(4) (10) (5)

Podemos atribuir os picos m/e: 50 e 52, como sendo devido à presença de cloreto de metila na mistura gasosa (note que os picos m/e = 50 e 52 obedecem a relação isotópica do Cl^{35} e Cl^{37}). Os picos m/e = 45 e 46 podem ser atribuídos como sendo devido à presença de dimetil éter, e os picos m/e = 31 e 32 devido à presença de metanol na mistura gasosa.

Os picos m/e = 104, 73 e 59, embora tendo baixas intensidades, indicam a existência de outras substâncias (ou outra substância) estranhas ao sistema em estudo. Então foi necessário tirar um espectro do vapor do metanol usado (ESPECTRO 2), obedecendo o mesmo ritual de preparação da ampola, obtendo-se assim um "branco" do espectro. Notamos, no ESPECTRO 2, a presença dos picos / referidos acima, e podem ser considerados com sendo devido a alguma impureza do metanol ou, surgida no processo de preparação da ampola. Como não há neste espectro, picos em m/e: 52, 50, 45, e 46, podemos usar estes picos / (m/e) como representativos de cloreto de metila e dimetil éter.

3.4.3.2 - REAÇÃO ENTRE METILPICRIL ÉTER E METANOL

(1) CONDIÇÕES:

temperatura: 100°C

concentração de metilpicril éter: $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

tempo de reação: 8 horas

(2) ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO PÍCRICO:

Foi feito o mesmo procedimento relatado na página 116, obtendo-se um produto de pf.: 118,3-120,8°C; literat.⁷¹: 121,8°C. O espectro na região do I.V. foi comparado satisfatoriamente com o do ácido pícrico⁷¹. Rendimento: 91%.

(3) IDENTIFICAÇÃO DE DIMETIL ÉTER:

Foi feito o mesmo procedimento relatado na página 116

(3.1) DISCUSSÃO DO ESPECTRO DE MASSA:

O ESPECTRO 3, é o espectro de massa tirado do gás da ampola desta reação.

Nele podemos verificar os seguintes picos:

m/e:	45	46	32	31	29	28	18	14
	(100)	(63)	(67)	(96)	(56)	(22)	(79)	(51)

e mais os picos m/e:

104	73	72	59
(15)	(36)	(17)	(11)

Como era previsto, notamos a ausência dos picos m/e: 50 e 52, indicando que o cloreto de metila não está presente nesta mistura gasosa. Os picos em m/e (45 e 46) e (31 e 32) podem ser atribuídos como sendo devido à presença de metil éter e metanol respectivamente. Como foi mostrado na página 117, os picos m/e: 104, 73, 72 e 59 apareceram também no teste em "branco".

3.4.3.3 - REAÇÃO ENTRE ÁCIDO CLORÍDRICO E METANOL

(1) CONDIÇÕES:

concentração de ácido clorídrico: $1,79 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

temperatura: 100°C

tempo de reação: 14 horas

(2) IDENTIFICAÇÃO DOS GASES DE REAÇÃO:

Foi feito o mesmo procedimento relatado na página 116.

(2.1) DISCUSSÃO DO ESPECTRO DE MASSA:

O ESPECTRO 4, é o espectro de massa tirado do gás da ampola desta reação.

Nele podemos verificar os seguintes picos:

m/e:	50	52	45	46	44	31	32	29	28	18
	(34)	(12)	(24)	(16)	(9)	(72)	(59)	(19)	(13)	(100)

e mais os picos m/e:

104	73	59
(4)	(8)	(10)

Podemos atribuir os picos m/e: 50 e 52, como sendo devido à presença de cloro to de metila na mistura gasosa. Os picos m/e: 46 e 45 indicam a presença de metil éter. A formação de metil éter pode ser devido à reação:



Os picos em m/e: 31 e 32, podem ser atribuídos como sendo devido à presença de metanol, e os picos em m/e: 104, 73 e 59, como foi mostrado na página / 117, apareceram também no teste em "branco".

3.4.3.4 - REAÇÃO ENTRE PICRATO DE 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO E ÁGUA.

(1) CONDIÇÕES:

temperatura: 150°C

concentração de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico: $1,42 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

tempo de reação: 17 horas

(2) ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DE PICRATO DE 2-HIDRÓXI-1-METILPIRIDÍNICO:

Ao resfriar a mistura de reação, começou a precipitar cristais amarelos que foram recolhidos tendo pf.: 137,1-142,7°C. O produto foi recristalizado com acetona-metanol-água, obtendo-se cristais amarelos de pf.: 142,6-143,0°C; li terat.⁷³: 145°C. Análise elementar: C; H : obs:(42,92; 3,19); calc:(42,61; 2,99). O espectro de massa não apresentou o pico correspondente à massa do sal, mas apresentou os picos em m/e: 229 e 109 correspondendo à massa mole_{cu}lar do ácido pícrico e à massa molecular de 1-metil-2-piridona respectiva_{men}te. Rendimento: 90%.

3.4.3.5 - REAÇÃO ENTRE PICRATO DE 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO E METANOL

(1) CONDIÇÕES:

temperatura: 130°C

concentração de picrato de 2-cloro-1-metilpiridínico: $1,41 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

tempo de reação: 20 horas

(2) ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DE PICRATO DE 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO E METANOL
O metanol da mistura de reação, foi evaporado obtendo-se um produto amarelo cristalino de pf.: 132-143°C. O produto foi recrystalizado em acetona-metanol-água, obtendo-se cristais amarelos de pf.: 143,2-144,2°C. O espectro na região do I.V. deste produto, foi comparado satisfatoriamente com o espectro do produto obtido pela hidrólise do mesmo sal.

(3) IDENTIFICAÇÃO DOS GASES DE REAÇÃO:

Foi feito o mesmo procedimento relatado na página 116.

(3.1) DISCUSSÃO DO ESPECTRO DE MASSA

O ESPECTRO 5, é o espectro de massa tirado do gás da ampola desta reação.

Nele podemos verificar os seguintes picos:

m/e:	50	52	46	45	44	43	32	31	29	28	18	15
	(11)	(4)	(5)	(9)	(4)	(3)	(80)	(100)	(22)	(10)	(77)	(22)

e mais os picos m/e: 104, 73 e 59
(5) (10) (8)

Neste espectro de massa, como foi feito com o espectro de massa do gás da mistura de reação entre cloreto de picrila e metanol, podemos fazer as seguintes atribuições: aos picos m/e: (50 e 52), (46 e 45) e (32 e 31) atribuímos a cloreto de metila, metil éter e metanol respectivamente.

3.4.3.6 - REAÇÃO ENTRE CLORETO DE PICRILA E ISO-PROPANOL.

(1) CONDIÇÕES:

temperatura: 110°C

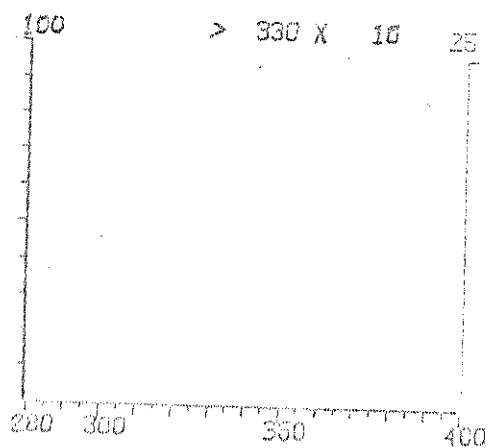
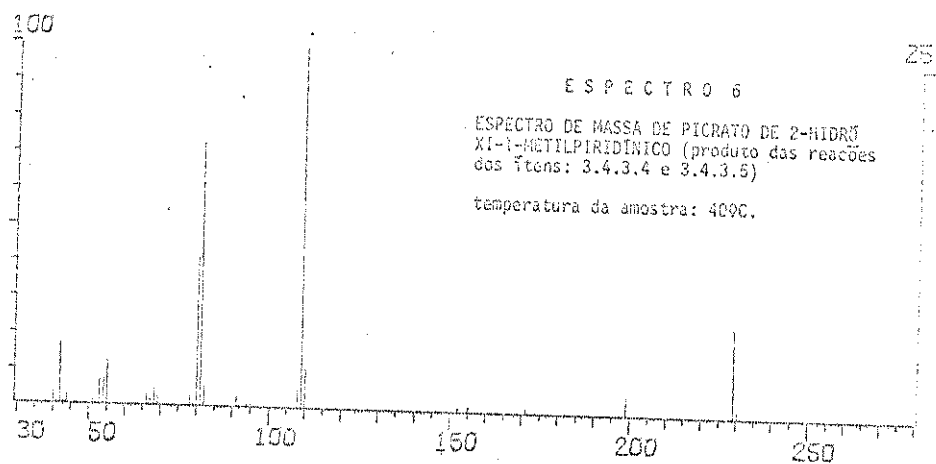
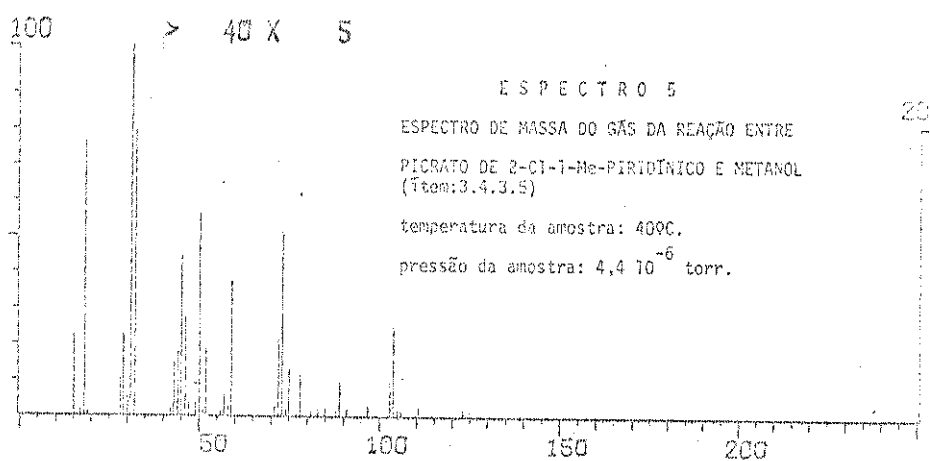
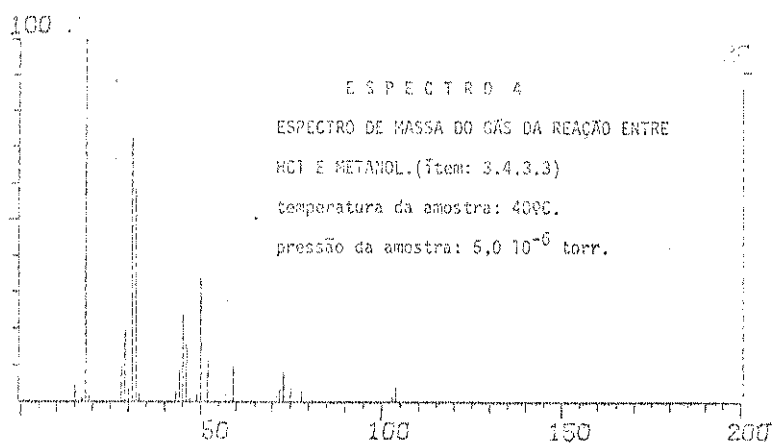
concentração de cloreto de picrila: $9,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

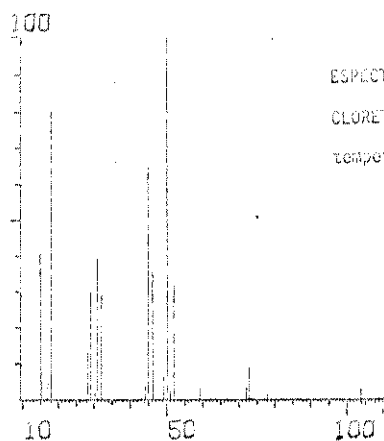
concentração de AgNO_3 : $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

tempo de reação: 8 horas e 30 minutos

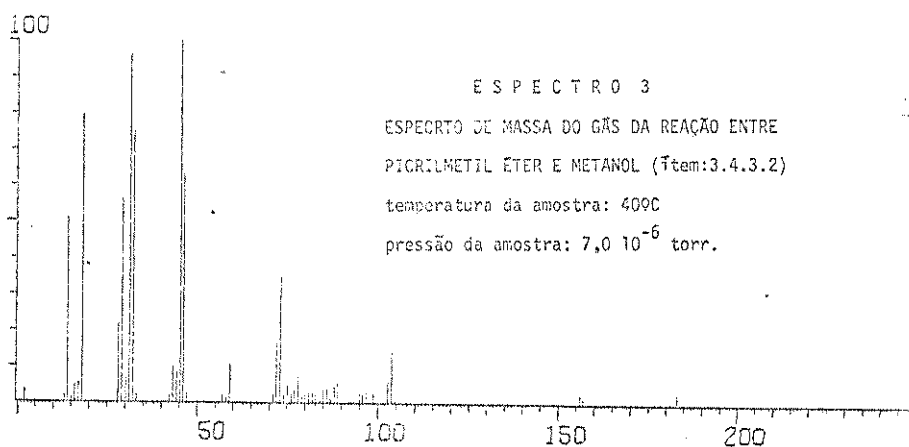
(2) ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO PÍCRICO

Foi feito o mesmo procedimento relatado na página 116, obtendo-se um produto de pf.: 119,6-120,4°C; literat.⁷¹: 121,8°C. O espectro na região do I.V. / foi satisfatoriamente comparado com o do ácido pícrico⁷¹. Rendimento: 95%.

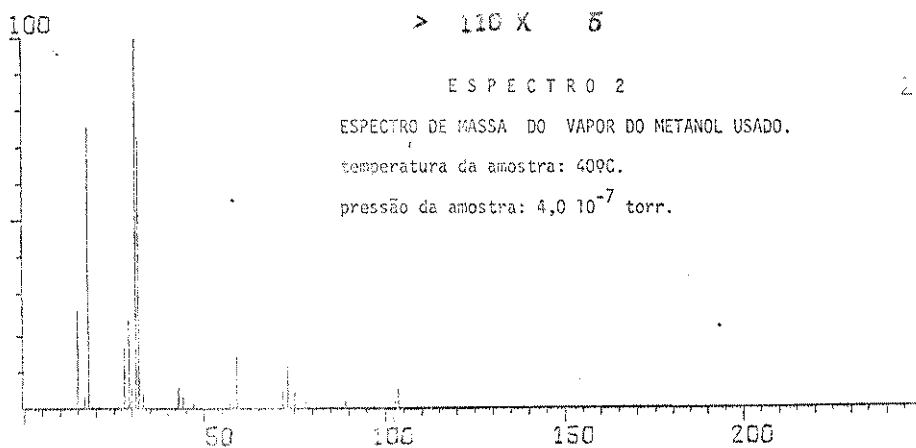




ESPECTRO 1
ESPECTRO DE MASSA DO GÁS DA REAÇÃO ENTRE
CLORETO DE PICRILA E METANOL (Item:3.4.3.1)
temperatura da amostra: 409C.



ESPECTRO 3
ESPECTRO DE MASSA DO GÁS DA REAÇÃO ENTRE
PICRILMETIL ÉTER E METANOL (Item:3.4.3.2)
temperatura da amostra: 409C
pressão da amostra: $7,0 \cdot 10^{-6}$ torr.



> 110 X 5
ESPECTRO 2
ESPECTRO DE MASSA DO VAPOR DO METANOL USADO.
temperatura da amostra: 409C.
pressão da amostra: $4,0 \cdot 10^{-7}$ torr.

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - CÁLCULO DE ρ -CONTANTE DE REAÇÃO (HAMMETT)4.1.1 - CÁLCULO DE ρ NA HIDRÓLISE DOS CÂTIONS 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO E 2-CLORO-3 ou 5-NITRO-1-ETILPIRIDÍNICO.

Assumindo que o grupo N^+-Et tenha o mesmo poder de ativação que o grupo N^+-Me , podemos aplicar a equação de Hammett (vide página 15), tomando como substrato não substituído o 2-cloro-1-metilpiridínico, e usando os valores de σ^- para o grupo substituinte nitro*.

TABELA 65
Hidrólise a 50°C

câtions	$\frac{k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	σ^-	$(\log(k_x/k_H))/\sigma^-$
2-Cl-1-Me-piridínico	$5,37 \cdot 10^{-10}$	-	-
2-Cl-3-NO ₂ -1-Et-piridínico	$1,85 \cdot 10^{-5}$	1,219	3,72
2-Cl-5-NO ₂ -1-Et-piridínico	$2,42 \cdot 10^{-5}$	1,270	3,66

Como os valores de $(\log(k_x/k_H))/\sigma^-$ (vide TABELA 65), tanto para a hidrólise de 2-Cl-3-NO₂-1-Et-piridínico como de 2-Cl-5-NO₂-1-Et-piridínico (usando-se valores normais de σ^-), são bem próximos entre si, podemos dizer que a influência / estérica na reatividade do 2-Cl-3-NO₂-1-Et-piridínico (devido as duas posições "orto", em relação ao centro de reação, estarem ocupadas por um grupo nitro e por um grupo etil) é desprezível. Então, podemos estimar o valor de ρ em 3,69 (uma média dos valores encontrados na TABELA 65).

Nota-se que este valor é relativamente baixo, considerando-se a introdução / de um grupo nitro, mas isto pode ser explicado pelo fato do anel já estar bastante ativado devido ao grupo N^+-Et (ou N^+-Me com $\sigma^- = 2,49$), sendo então diminuída a susceptibilidade do grupo nitro em ativar a reação.

A diminuição da susceptibilidade na ativação pelo grupo nitro já é conhecida^{9h}. Com o composto clorobenzeno reagindo com metóxido em metanol, a introdução /

* A diferença de reatividade dos sais 2-cloro-1-metil- e 2-cloro-1-etil-piridínicos pode ser desprezada em comparação com os grandes efeitos de ativação dos / grupos nitro .

de grupos nitros (na posições "orto" ou "para") mostra os seguintes valores de ρ :

1º grupo nitro dá um valor de $\rho =$ - 8,47 (50°C)

2º grupo nitro dá um valor de $\rho =$ 4,59 (0°C) e 3,90 (50°C)

3º grupo nitro dá um valor de $\rho =$ 3,80 (0°C) -

Nota-se que há uma pequena redução no efeito de ativação do terceiro grupo / nitro, quando os outros dois já estão presentes, mas a maior diferença está entre a primeira e a segunda introdução do grupo nitro.

4.1.2 - CÁLCULO DE ρ NA METANÓLISE DOS CÂTIONS 2-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO E 2-CLORO-5-NITRO-1-ETILPIRIDÍNICO.

TABELA 66
Metanólise a 50°C

câtions	$\frac{k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	σ^-	$(\log(k_x/k_H))/\sigma^-$
2-Cl-1-Me-piridínico	$8,04 \cdot 10^{-8}$	-	-
2-Cl-5-NO ₂ -1-Et-piridínico	$8,05 \cdot 10^{-4}$	1,270	3,15

Aplicando-se o valor de σ_p^- para o grupo nitro, na equação de Hammett, vamos encontrar o valor de $\rho = 3,15$, indicando que a reação com metanol sofre um pouco menos a influência do grupo nitro do que a reação com água ($\rho=3,69$), e isto pode ser explicado devido ao fato do metanol mostrar-se mais reativo que a água (cerca de 33 vezes com o substrato 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico e 150 vezes com o / substrato 2-cloro-1-metilpiridínico).

O baixo valor de ρ , considerando a introdução de um grupo nitro, é devido / ao mesmo fato explicado na hidrólise (vide item 4.1.1).

4.1.3 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES DOS CÂTIONS 4-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO E 4-CLORO-1-HIDRÓGENOPIRIDÍNICO EM REAÇÃO COM ÁGUA.

A comparação das reatividades dos câtions 4-cloro-1-metilpiridínico e 4-cloro-1-hidrôgenopiridínico com água, dá-nos uma idéia do efeito na reatividade de deslocamento do cloro, quando temos a troca do grupo Me pelo H (ligados ao átomo

de nitrogênio do anel), ou seja:

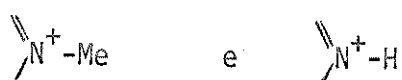


TABELA 67
Hidrólise a 50°C

câions	$\frac{k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\frac{E_a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	log B
4-Cl-1-H-piridínico	$2,25 \cdot 10^{-10}$	99,2	6,4
4-Cl-1-Me-piridínico	$1,01 \cdot 10^{-10}$	103	6,7

Nota-se, na TABELA 67, que o cation N^+-H é um pouco mais reativo do que o cation N^+-Me . Este resultado é esperado devido ao efeito +I do grupo metil. Analisando-se os parâmetros de Arrhenius, verifica-se que a energia de ativação é a responsável pela ordem de reatividade apresentada. Os valores de log B para as duas reações estão bem próximos entre si, e são relativamente baixos, como pode ser previsto de acordo com o tipo de reação (vide seção 4.2).

A razão de reatividade $\text{N}^+-\text{H}/\text{N}^+-\text{Me}$ encontrada foi 2,23 a 50°C (1,80 a 100°C). Conhecendo-se essa razão de reatividade, podemos ter uma idéia do grau de aproximação quando assumimos que o grupo N^+-Et tenha o mesmo poder de ativação que o grupo N^+-Me , uma vez que a razão de reatividade $\text{N}^+-\text{H}/\text{N}^+-\text{Me}$ deve ser maior que a razão de reatividade $\text{N}^+-\text{Me}/\text{N}^+-\text{Et}$.

4.1.4 - CÁLCULO DE ρ NA METANÓLISE DE 1-FLUOR-2,4-DINITROBENZENO E 1-FLUOR-2,4,6-TRINITROBENZENO.

Para o cálculo de ρ nas reações de metanólise dos compostos 1-F-2,4-DNB (1-fluor-2,4-dinitrobenzeno) e 1-F-2,4,6-TNB (1-fluor-2,4,6-trinitrobenzeno) precisamos saber se há algum fator estérico influenciando a reatividade de 1-F-2,4,6-TNB, devido as duas posições "orto", em relação ao centro de reação, estarem ocupadas por dois grupos nitro. Miller e colaboradores⁷⁴, estudando as reações de 1-halogênio-2,6-DNB com metóxido em metanol, concluíram que o efeito estérico varia com o halogênio e aumenta na ordem $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. No caso do halogênio ser o fluor, esse efeito é desprezível.

Para avaliarmos a possível interferência estérica, e calcularmos o valor de

ρ , reunimos alguns dados na TABELA 68, onde notamos que os valores de $(\log(k_X/k_H))/\sigma^-$ tanto para o 1-F-2,4-DNB como para 1-F-2,4,6-TNB são praticamente iguais.

TABELA 68
Reações com metóxido em metanol (50°C)

composto	$\frac{k_2^a}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	σ^-	$(\log(k_X/k_H))/\sigma^-$
1-F-2-NB	$1,81 \cdot 10^{-3}$	-	-
1-F-2,4-DNB	$8,19 \cdot 10^1$	1,270	3,67
1-F-2,6-DNB	$5,15 \cdot 10^1$	1,219	3,65

a - ref.74.

Então, podemos concluir que, a reatividade não é influenciada pela possível interação estérica quando dois grupos nitro estiverem nas duas posições "orto" / (em relação ao centro de reação) e, quando o grupo nucleofílico for o fluor. Sendo assim, o valor de ρ para esta reação é 3,66.

TABELA 69
Metanólise a 50°C

composto	$\frac{k_2}{1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	σ^-	$(\log(k_X/k_H))/\sigma^-$
1-F-2,4-DNB	$1,14 \cdot 10^{-8}$	-	-
1-F-2,4,6-TNB	$1,82 \cdot 10^{-3}$	1,219	4,27

Para as reações de 1-F-2,4-DNB e 1-F-2,4,6-TNB com metanol, o valor de ρ é 4,27 (vide TABELA 69). Notamos que este valor é maior do que o encontrado na TABELA 68. Sabendo-se que o valor de ρ , na introdução do segundo grupo nitro, é maior do que o valor de ρ da terceira introdução, podemos concluir que a reação com metanol é mais susceptível a efeitos eletrônicos do que a reação com o íon metóxido. Este é um resultado esperado, devido o metanol ser menos reativo que o metóxido.

4.1.5 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES DE 1-CLORO-2,4,6-TRINITROBENZENO E 2-CLORO-3,5-DINITROPIRIDINA.

A comparação das reatividades dos compostos 1-Cl-2,4,6-TNB (1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno) e 2-Cl-3,5-DNP (2-cloro-3,5-dinitropiridina), na reação com metanol, dá-nos uma idéia do efeito, na reatividade de deslocamento do cloro, quando / temos a troca de um grupo C-NO_2 por N: no anel aromático (na posição "orto" em relação ao centro de reação e, quando o anel já estiver ativado por dois grupos nitro nas posições "orto" e "para").

TABELA 70
Metanólise a 50°C

composto	$\frac{k_2}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\frac{E_a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	log B
1-Cl-2,4,6-TNB	$1,15 \cdot 10^{-7}$	71,5	4,62
2-Cl-3,5-DNP	$1,88 \cdot 10^{-7}$	72,8	5,04

A partir dos dados da TABELA 70, obtivemos a razão de reatividade 1-Cl-2,4,6-TNB / 2-Cl-3,5-DNP igual a 0,612, o que indica que o grupo N: ativa mais do que o grupo C-NO_2 nessa situação. Essa situação (substituente na posição "orto", relativa ao centro de reação, sendo a outra posição "orto" ocupada por um grupo / nitro), apresenta evidência de efeito estérico, como já foi relatado por Miller e colaboradores⁷⁴ (quando o grupo nucleofílico for Cl, Br ou I). Então, os valores de σ^- normais não são apropriados para este caso.

Com o objetivo de calcularmos os valores de σ^- , apropriados para esta situação, reunimos na TABELA 71, constantes de velocidade das reações entre o íon metóxido em metanol e alguns compostos selecionados.

Na TABELA 71 (vide página 126), notamos que os valores de $(\log(k_x/k_H))/\sigma^-$ variam com a posição e com o grupo substituinte, indicando que deve haver outro(s) fator(es) (como exemplo o fator estérico) influenciando na reatividade, e portanto, estes valores não são devidos somente a efeitos eletrônicos. Como o único valor / de $(\log(k_x/k_H))/\sigma^-$, relacionado na TABELA 71, livre de influências estéricas devido às duas posições "orto" ocupadas, é o da reação de metóxido com 1-Cl-2,4-DNB,

podemos chamá-lo de constante de Hammett da reação ($\rho=3,98$). Assim, usamos este valor de ρ , para calcularmos os novos valores de σ^- .

TABELA 71

Reação com metóxido em metanol a 50°C

compostos	$\frac{k_2}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$	σ^-^d	$(\log(k_X/k_H))/\sigma^-$
1-Cl-2-NB ^a	$2,52 \cdot 10^{-6}$	-	-
1-Cl-2,4-DNB ^b	$2,88 \cdot 10^{-1}$	1,270	3,98
1-Cl-2,6-DNB ^b	$7,39 \cdot 10^{-3}$	1,219 (0,871)	2,84 (3,98)
2-Cl-3-NP ^c	$5,37 \cdot 10^{-3}$	0,996 (0,836)	3,34 (3,98)

a - ref.9c; b - ref.74; c - ref.75.

d - valores normais de σ^- . Entre parenteses, temos os valores de σ^- apropriados, para substituintes na posição "orto", quando a outra posição "orto" já estiver ocupada por um grupo nitro e, o grupo nucleofílico for o cloro (estes valores foram calculados considerando $\rho=3,98$).

Nestes novos valores de σ^- , está embutido o efeito estérico devido às duas posições "orto" estarem ocupadas (uma pelo substituinte e outra pelo grupo nitro).

Considerando os novos valores de σ^- , e um valor de ρ de aproximadamente 4, para a metanólise de 1-Cl-2,4,6-TNB e de 2-Cl-3,5-DNP podemos calcular a razão de / reatividade 1-Cl-2,4,6-TNB / 2-Cl-3,5-DNP aplicando a fórmula:

$$\log \frac{k_{1-Cl-2,4,6-TNB}}{k_{2-Cl-3,5-DNP}} = \rho \cdot \Delta\sigma^- = 4(0,871 - 0,836) = 0,14$$

então:

$$\frac{k_{1-Cl-2,4,6-TNB}}{k_{2-Cl-3,5-DNP}} = 1,4$$

A diferença entre a razão calculada (1,4) e a obtida experimentalmente / (0,612) favorecendo a reatividade de 2-Cl-3,5-DNP, pode ser atribuída a um efeito de perda de susceptibilidade (comentada na página 121), ligeiramente mais forte / para a introdução do terceiro grupo nitro, do que para a introdução do hêtero-átomo (N) no anel, quando dois grupos nitros estiverem presentes nas posições "orto" e "para".

A diminuição de susceptibilidade com adição de grupos nitros (e geralmente com grupos externos ao anel) é maior do que na adição de hêtero-átomos no anel. Co

mo exemplo⁷⁶, temos os derivados de diazabenzenos que tem suas reatividades coerentes com os valores baseados simplesmente na soma dos σ^- .

A respeito dos baixos valores de log B, das reações relacionadas na TABELA 70, podemos dizer, segundo a seção 4.2, que estes valores são apropriados para reações entre um substrato neutro e um reagente neutro (como é o caso estudado).

É interessante notar, que a metanólise (solvólise) bem como a hidrólise (solvólise) possuem valores de ρ maiores no sistema clorodinitro/clorotrinitrobenzeno do que na comparação dos sais piridínicos. Isto é devido ao fato do primeiro sistema ser menos reativo.

4.2 - COMENTÁRIO GERAL SOBRE OS VALORES DE LOG B EM REAÇÕES ENTRE NUCLEÓFILOS ANIÔNICOS E NEUTROS COM SUBSTRATOS CATIONICOS E NEUTROS.

Antes de considerar detalhadamente diversas classes de reações (segundo as cargas de reagentes e substratos) em solventes protônicos, vamos fazer um comentário geral, considerando as reações S_N2Ar em que o ETI é etapa determinante da velocidade.

Serão abordados os seguintes aspectos: (a) a relação entre cargas dos reagentes e solvatação no E.I. e, carga do complexo ativado e solvatação no E.T. determinante da velocidade; (b) a influência dessas relações sobre a entropia de solvatação que faz parte de log B.

As figuras 26.1, 26.2, 26.3 e 26.4, mostram os quatro tipos mais comuns de classes de reações, segundo as cargas dos reagentes e substratos, e o efeito geral previsto na entropia de solvatação.

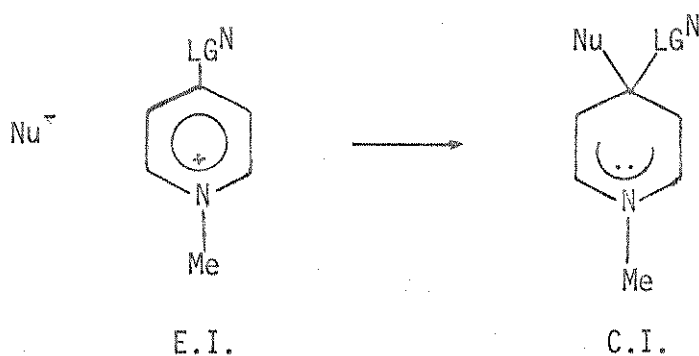


Fig.26.1 - No E.T. (entre o E.I. e o C.I.) há um processo de anulação de cargas. Então, a entropia de solvatação deve ser alta.

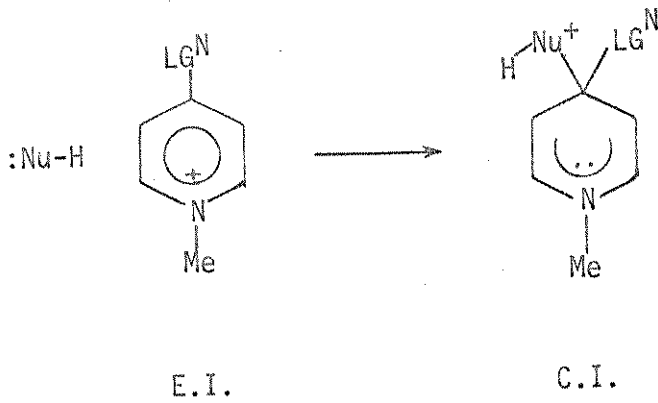


Fig.26.2 - No E.T. (entre o E.I. e o C.I.) hã um processo de transferência de carga positiva para fora do anel. Então, a entropia de solvatação deve ser baixa.

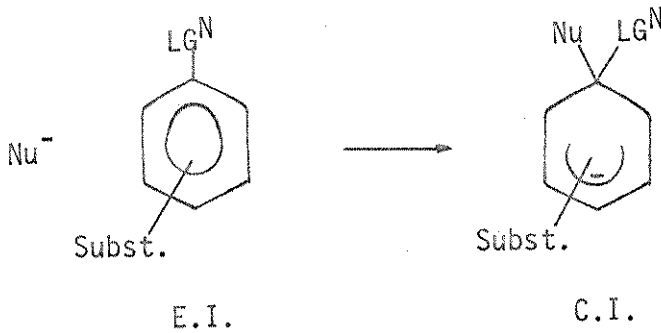


Fig.26.3 - No E.T. (entre o E.I. e o C.I.) hã um processo de dispersão da carga negativa. Então, a entropia de solvatação deve ter valores médios ($\log B \approx 11$ a 9).

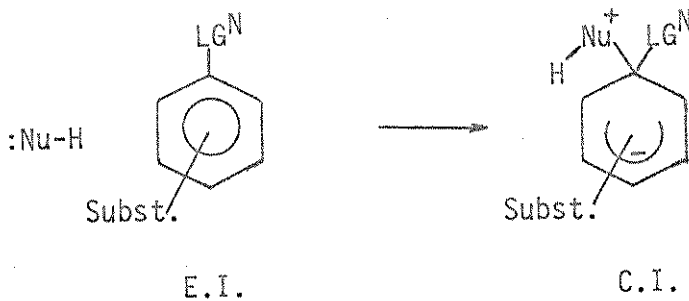


Fig.26.4 - No E.T. (entre o E.I. e o C.I.) hã um processo de formação de cargas. Então, a entropia de solvatação deve ser baixa.

4.3 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES E PARÂMETROS DE ARRHENIUS, NAS REAÇÕES DE HIDRÓLISES DOS CÂTIONS 2-CLORO-5-NITRO- E 2-CLORO-3-NITRO-1-ETILPIRIDÍNICOS.

TABELA 72
Hidrólise a 50°C

câtions	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	E_a $kJ \cdot mol^{-1}$	$\log B$
2-Cl-5-NO ₂ -1-Et-piridínico	$2,42 \cdot 10^{-5}$	61,8	5,38
2-Cl-3-NO ₂ -1-Et-piridínico	$1,85 \cdot 10^{-5}$	70,2	6,61

A razão entre as reatividades dos derivados de 2-cloro-1-etilpiridínicos: / 5-nitro/3-nitro é igual a 1,3 a 50°C, sendo que a 100°C é igual a 0,86. Então as reatividades podem ser consideradas essencialmente iguais.

Ambos os valores de log B são relativamente baixos, como pode ser previsto de acordo com o tipo de reação (vide seção 4.2). Contudo, o valor de log B para o composto 2-cloro-3-nitro-1-etilpiridínico é um pouco maior, podendo ser atribuído ao efeito entrópico de solvatação devido a algum grau de "solvatação interna". Contudo, ao menor valor de E_a para o composto 2-cloro-5-nitro-1-etilpiridínico atribui-se que, intrinsecamente, o grupo nitro na posição "para" é mais ativante que na posição "orto".

4.4 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES DOS NUCLEÓFIOS (ANIÔNICOS E NEUTROS), TENDO COMO ÁTOMO CENTRAL O OXIGÊNIO, NAS REAÇÕES COM SUBSTRATOS CATIÔNICOS.

Os resultados das reações dos sais X-1-metilpiridínicos estão relacionados na TABELA 73.

TABELA 73
Reações dos sais X-1-metilpiridínicos (50°C)

X	ânions	solv. ^a	reag. ^b	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	$\frac{k_{2-Cl}}{k_{4-Cl}}$	E_a $kJ \cdot mol^{-1}$	log B
2-Cl	I ⁻	HOH	OH ^{-c}	7,07	77	62,8	11,0
4-Cl	I ⁻	HOH	OH ^{-c}	$9,17 \cdot 10^{-2}$		72,0	10,6
2-Cl	Pic. ^{-d}	HOH	HOH	$5,37 \cdot 10^{-10}$	5,3	92,9	5,74
4-Cl	Pic. ^{-d}	HOH	HOH	$1,01 \cdot 10^{-10}$		103	6,72
2-Cl	I ⁻ e Pic. ^{-d}	MeOH	MeO ^{-e}	$1,54 \cdot 10^5$	30	58,4 ^e	14,6 ^e
4-Cl	I ⁻	MeOH	MeO ^{-e}	$5,08 \cdot 10^3$		54,4 ^e	12,5 ^e
2-Cl	Pic. ^{-d}	MeOH	MeOH	$8,04 \cdot 10^{-8}$	2,6	90,8	7,57
4-Cl	Pic. ^{-d}	MeOH	MeOH	$3,23 \cdot 10^{-8}$		78,6	5,22
2-Cl	I ⁻	MeOH	p-NO ₂ PhO ^{-f}	$1,39 \cdot 10^1$	30	77,8	13,7
4-Cl	I ⁻	MeOH	p-NO ₂ PhO ^{-f}	$4,60 \cdot 10^{-1}$		73,6	11,6

a - solvente; b - reagente; c - valores calculados a partir dos parâmetros de Arrhenius encontrados na ref.31; d - picrato; e - ref.77b (valores calculados a partir da reação com o íon p-nitrofenóxido); f - íon p-nitrofenóxido, ref.77b.

4.4.1 - COMPARAÇÃO DAS REATIVIDADES DOS SUBSTRATOS

A razão de reatividade dos substratos 2-Cl- / 4-Cl-1-metilpiridínicos (vide TABELA 73) é: 77 em reação com o íon hidróxido; 5,3 em reação com água; 30 em reação com o íon metóxido; 2,6 em reação com metanol e 30 em reação com p-nitrofenóxido.

O resultado geral, mostra que a posição 2 é mais reativa que a 4. Este fato pode ser relacionado com o conceito⁹ⁱ de que há maior efeito -I e -D na posição 2, contrabalanceando o maior efeito -R na posição 4, causados pelo grupo $\text{N}^+\text{-Me}$.

Notadamente, apesar dos reagentes aniônicos serem mais reativos do que os reagentes neutros, as posições 2 e 4 são mais diferenciadas com reagentes aniônicos. Estes resultados, verificam a sugestão de Barlin e Benbow³¹ de que deve haver um efeito de atração elétrica, mais evidente quando a posição atacada está mais / perto da carga positiva.

Provavelmente, deve estar incluído nesta comparação, o fato de que nos substratos altamente ativados, o estado de transição esteja menos perto do complexo- σ do que nos substratos menos ativados.

Notamos na TABELA 73, que os valores de log B, para as reações entre nucleófilos neutros e substratos catiônicos, são mais baixos do que para as reações entre nucleófilos aniônicos e substratos catiônicos, como pode ser previsível (vide seção 4.2).

4.4.2 - DISCUSSÃO COMPARATIVA DAS REATIVIDADES DE METÓXIDO EM METANOL E DE HIDRÓXIDO EM ÁGUA.

A razão de reatividade (MeO^- em MeOH) / (OH^- em H₂O)* é $2,3 \cdot 10^4$ para o 2-cloro-1-metilpiridínico e $8,6 \cdot 10^4$ para o 4-cloro-1-metilpiridínico. Estas razões de reatividade são anormalmente altas, como demonstram os valores das razões em outras reações, reunidas na TABELA 74.

Na TABELA 74, estão relacionados os valores de (MeO^- em MeOH) / (OH^- em H₂O) para três tipos de reações, classificadas quanto à carga dos substratos, uma vez

* razão entre a reatividade de metóxido em metanol e a reatividade de hidróxido / em água.

que em todas as reações os nucleófilos são aniônicos. Notamos que há um aumento / do valor da razão de reatividade (MeO^- em MeOH) / (OH^- em HOH) no seguinte sentido (quanto ao tipo de reação):

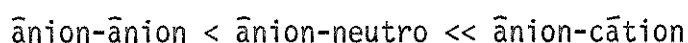


TABELA 74

Razões de reatividades (MeO^- em MeOH) / (OH^- em HOH)

carga do substrato	substrato	(MeO^- em MeOH) / (OH^- em HOH) 25°C
-1	1-cloro-2,6-dinitro-4-carboxilatobenzeno	9,4 ^a
0	1-cloro-2,4-dinitrobenzeno	33 ^b
0	1-fluor-2,4-dinitrobenzeno	50 ^c
+1	2-cloro-1-metilpiridínico	$2,3 \cdot 10^4$
+1	4-cloro-1-metilpiridínico	$8,6 \cdot 10^4$

a - ref.78; b - em 60% de dioxano, ref.79; c - em mistura metanol-água, ref.80.

Liveris e Miller^{77b}, discutiram as reações tipo ânion-câtion para os substratos catiônicos 2-, 3- ou 4-cloro-1-metilpiridínicos, indicando que a redução da carga na formação do estado de transição, resulta em uma considerável perda de solvatação e um substancial aumento de entropia. Quando as cargas residuais estiverem bem separadas no estado de transição, como na reação do composto 4-cloro-1-metilpiridínico com metóxido, permite ainda um substancial grau de solvatação de cada centro. Já quando o composto for o 2-cloro-1-metilpiridínico as cargas estarão / tão perto que a interação (no estado de transição) com o solvente será na forma / dipolo-dipolo em vez de solvatação iônica. Então, teremos valores mais positivos para $\Delta S^\ddagger$ (e log B) para a reação com o composto 2-cloro-1-metilpiridínico, embora os valores de $\Delta S^\ddagger$ (e log B) para a reação com o composto 4-cloro-1-metilpiridínico / já serem bem altos.

Como verificamos na TABELA 74, os valores de (MeO^- em MeOH) / (OH^- em HOH) / são anormalmente altos quando o substrato for catiônico. A razão desta anomalia, deve ser o fato, até agora desconhecido, que a reatividade apresentada pelo íon hidróxido nas reações com substratos catiônicos seja anormalmente baixa.

Comparando-se a reatividade do íon hidróxido em água com a do íon p-nitrofe

nóxico em metanol, encontramos que, mesmo o íon p-nitrofenóxico é mais reativo do que o íon hidróxido (na razão de 2,0 para o 2-cloro- e 5,0 para o 4-cloro-1-metilpiridínico).

Nota-se também na TABELA 73, que os valores de $\log B$ são relativamente baixos nas reações entre o íon hidróxido e os substratos catiônicos. Esses valores, são menores que os encontrados na reação entre o íon p-nitrofenóxico e os mesmos substratos catiônicos.

Com a finalidade de mostrar melhor, que é o reagente hidróxido que está variando o seu comportamento, reunimos na TABELA 75, dados sobre as reatividades dos íons metóxido, azoteto, hidróxido e p-nitrofenóxico em reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (substrato neutro) e 4-cloro-1-metilpiridínico (substrato catiônico).

TABELA 75

Comparação entre as reatividades de MeO^- , N_3^- , OH^- e $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ com substratos neutro e catiônico. $k(1\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ a 50°C

reagentes substratos (X^-)		OMe^-	N_3^-	OH^-	$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$
1-cloro-2,4-dinitrobenzeno	k_{X^-}	$2,71 \cdot 10^{-1}$ a	$5,36 \cdot 10^{-3}$ b	$7,47 \cdot 10^{-3}$ c	$2,61 \cdot 10^{-5}$ d
	$k_{\text{X}^-}/k_{\text{N}_3^-}$	50,6	1,00	1,39	$4,87 \cdot 10^{-3}$
4-cloro-1-metilpiridínico	k_{X^-}	-	$4,22 \cdot 10^{-1}$ e	$9,12 \cdot 10^{-2}$ f	$4,60 \cdot 10^{-1}$ g
	$k_{\text{X}^-}/k_{\text{N}_3^-}$	-	1,00	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$

a- ref.9h; b- ref.81; c- ref.82; d- ref.83; e- ref.84; f- ref.31; g- ref.77

A TABELA 75, mostra bem que a razão de reatividade, $k_{\text{X}^-}/k_{\text{N}_3^-}$, varia pouco na mudança do substrato neutro ao substrato catiônico, quando X^- for o íon azoteto ou o íon p-nitrofenóxico. Mas, a reatividade do íon hidróxido diminui drasticamente cerca de 500 vezes nesta mudança.

Então, diante desses fatos, sugerimos que as reações do íon hidróxido com cátions piridínicos apresentam um estado de transição (e complexo- σ) mais carregado do que acontece normalmente para este tipo de reação (ânion-cátion), devido à transferência do próton do grupo nucleofílico OH, no estado de transição, estar bem adiantada. Note que esta transferência não é possível com outros nucleófilos como metóxido, azoteto e p-nitrofenóxico. A figura 27, representa uma visualiza /

ção do estado de transição proposto.

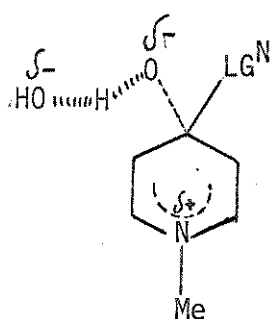


Fig.27 - Estado de transição proposto para a reação entre o ânion hidróxido e o cátion 4-cloro-1-metilpiridínico.

No estado de transição proposto, o complexo ativado já mostra um certo grau de desprotonização envolvendo o próton do grupo nucleofílico OH^- , pela ação de um segundo íon hidróxido. Assim, a carga negativa do complexo ativado, no estado de transição, será relativamente alta e também bem exposta a solvatação. Como resultado, a entropia de ativação deverá ser relativamente baixa.

Em casos normais (com substratos não catiônicos), a maior reatividade do íon metóxido, relativo ao íon hidróxido, é relacionada com a maior energia de solvatação do íon hidróxido (dificultando assim sua ação nucleofílica). A ligação C-OH é mais forte que a ligação C-OMe, favorecendo assim, o íon hidróxido. Contudo, esse fator deve ser insuficiente para contrabalancear o fator de solvatação. A diferença de energia de ionização dos íons OH^- e OMe^- contribui também na avaliação termodinâmica, mas esta diferença não é conhecida. Não se espera que este fator, tenha importância suficiente para inverter a ordem de nucleofilicidade $\text{MeO}^- > \text{OH}^-$ (conhecido para solventes próticos). Na mudança para solventes aprotônicos dipolares, o íon hidróxido perde mais em energia de solvatação que o íon metóxido. Então, em tais solventes, o íon hidróxido é um nucleófilo mais forte.

4.4.3 - RAZÕES DE NUCLEOFILICIDADES (MeO^- EM MeOH)/ MeOH^* E (OH^- EM HOH)/ HOH^{**} .

Como mostra a TABELA 73, a razão de nucleofilicidade (MeO^- em MeOH)/ MeOH é

* razão entre a reatividade do íon metóxido em metanol e a reatividade do metanol (reagente e solvente).

** razão entre a reatividade do íon hidróxido em água e a reatividade da água (reagente e solvente).

$1,9 \cdot 10^{12}$ para o 2-cloro-1-metilpiridínico, e $1,6 \cdot 10^{11}$ para o 4-cloro-1-metilpiridínico, enquanto que a razão de nucleofilicidade (OH^- em HOH)/ HOH é $1,3 \cdot 10^{10}$ para o 2-cloro-1-metilpiridínico e $9,1 \cdot 10^8$ para o 4-cloro-1-metilpiridínico.

Comparando os parâmetros de Arrhenius, das reações de 2-cloro- e 4-cloro-1-metilpiridínico com o íon hidróxido e com a água temos:

$$\Delta E_a = E_a \text{OH}^- - E_a \text{HOH} = -30 \text{ e } -31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta \log B = 5,3 \text{ e } 3,9$$

Fazendo a mesma comparação, considerando os mesmos substratos, reagindo com o íon metóxido e com o metanol temos:

$$\Delta E_a = E_a \text{MeO}^- - E_a \text{MeOH} = -32,4 \text{ e } -24,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta \log B = 7,0 \text{ e } 7,2$$

Estes dados, estão de acordo com a discussão, apresentada na seção 4.4.2, sobre o estado de transição proposto para a reação entre o íon hidróxido e o cátion piridínico. Notamos, que os valores de $\Delta \log B$ obtidos na comparação das reações / com o íon hidróxido e com a água, são consideravelmente mais baixos que os obtidos na comparação das reações com o íon metóxido e com o metanol. Todavia, os valores de ΔE_a são aproximados.

Nas reações com o substrato neutro, 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno, Miller e colaboradores⁸⁵ encontraram a razão de reatividade (MeO^- em MeOH)/ MeOH igual a $7,2 \cdot 10^9$ a 50°C com $\Delta E_a = -32,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta \log B = 4,6$.

A força "doadora de elétrons" da forma aniônica é intrinsecamente maior do que a forma neutra, a qual pode estar relacionada com a energia de ionização bem mais baixa da forma aniônica. Contudo, estão fortemente envolvidos os fatores de solvatação, favorecendo as reações entre substratos neutros e reagentes neutros.

4.4.4 - OUTRAS CONSIDERAÇÕES

A razão de reatividade MeOH/HOH é 151 para o 2-cloro-1-metilpiridínico e 320 para o 4-cloro-1-metilpiridínico (vide TABELA 76), mostrando uma maior reatividade do metanol sobre a água (incluindo também a mudança do solvente). Fazendo a comparação com o sistema, onde o nucleófilo apresenta como átomo central o nitrogênio, isto é, a razão de reatividade $\text{MeNH}_2/\text{NH}_3$ em etanol é igual a 1000 tendo como substrato 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno²⁶.

Considerando os fatores gerais, já discutidos em relação à nucleofilicidade do metanol e da água, podemos dizer que o fator de energia de ionização favorece

bastante o metanol; e o fator de energia de solvatação favorece a água. Com base na discussão feita por Miller²⁶, na comparação de amônia e metil amina (medida no mesmo solvente), podemos prever que o fator de energia de ionização tem mais influência na reatividade. Contudo, como se trata de solvólise, há o aspecto adicional na avaliação comparativa por tratar-se de solventes diferentes, já que nas reações de solvólises os reagentes são também solventes. Neste último aspecto, a água deve ser um solvente melhor para uma reação que envolva a formação de íon. Então, é razoável que os nossos resultados mostrem que a combinação de maior energia de solvatação e outros fatores favorecendo a água, sejam quase que suficientes para contrabalancear a maior força doadora intrínseca do metanol, a qual está relacionada com a energia de ionização.

TABELA 76
Metanólise e Hidrólise a 50°C

substratos	$k_2(\text{MeOH})$ $1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{k_{\text{MeOH}}}{k_{\text{HOH}}}$	MeOH		HOH	
			$\frac{E_a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\log B$	$\frac{E_a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\log B$
4-Cl-1-Me-piridínico	$3,23 \cdot 10^{-8}$	320	78,6	5,2	103	6,7
2-Cl-1-Me-piridínico	$8,04 \cdot 10^{-8}$	151	90,8	7,5	92,9	5,7
2-Cl-5-NO ₂ -1-Et-piridínico	$8,05 \cdot 10^{-4}$	33,3	76,3	9,2	61,8	5,4

Como vemos na TABELA 76, com todos os substratos, o metanol é mais nucleofílico do que a água. O interessante, é que a razão de reatividade $k_{\text{MeOH}}/k_{\text{HOH}}$ diminui com o aumento da reatividade do substrato, isto é, há uma diminuição na seletividade desses substratos reagirem mais facilmente com o metanol ou com a água à medida que o substrato for mais ativado.

Examinando-se os resultados das hidrólises, nas reações de deslocamento do cloro, nota-se que não há uma variação significativa entre os $\log B$ na posição 2- (2-Cl-1-Me- e 2-Cl-5-NO₂-1-Et-piridínicos) e, que estes valores, diferem em apenas uma unidade do valor encontrado na posição 4-. No exame das energias de ativação encontramos a ordem esperada, favorecendo as posições 2- > 4- e ainda 2-Cl-5-NO₂-1-Et >> 2-Cl-1-Me-piridínicos. Nas reações com metanol, encontramos diferenças consideráveis nas contribuições de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ aos valores de $\Delta G^\ddagger$. Essas diferenças /

não foram encontradas nas reações com água. Outrossim, os valores anormais (de log B), aconteceram somente com os cátions 2-cloro-piridínicos derivados. Na tentativa de explicar esta diferença de comportamento, entre as reações de metanólises e hidrólises, sugerimos que deva existir algum impedimento na solvatação do cátion, formado exteriormente ao anel, no caso da metanólise de 2-cloropiridínicos derivados.

4.5 - A METANÓLISE DE CLORETO DE PICRILA (1-CLORO-2,4,6-TRINITROBENZENO) E REAÇÕES CONSECUTIVA.

Nas reações de metanólise de cloreto de picrila e de sais piridínicos, notou-se a interferência de uma reação, possivelmente consecutiva, que consumia o íon cloreto recém deslocado. Essa interferência já foi notada por Bevan e colaboradores^{86,87}, que propuseram que o cloreto, recém deslocado, atacava nucleofilicamente o carbono metílico do metilpicril éter, como mostra a figura 28. Miller e colaboradores³⁴, notaram fácil desmetilação também nos compostos 1-halogênio-2,6-dinitrobenzenos. Notaram ainda que as desmetilações eram mais evidentes com halogênios pesados.

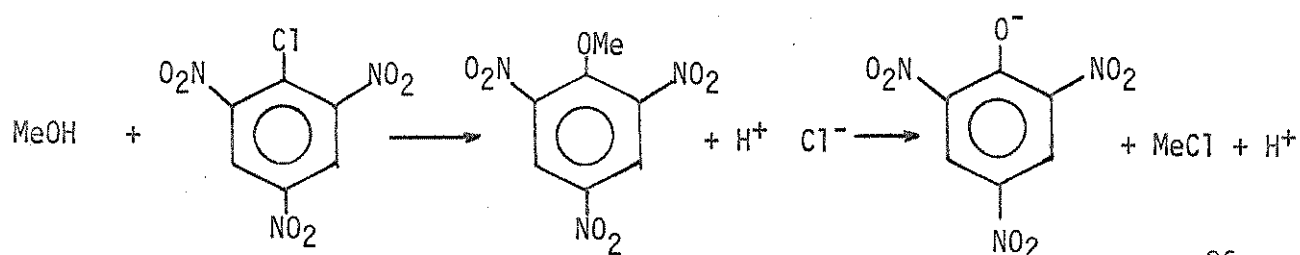
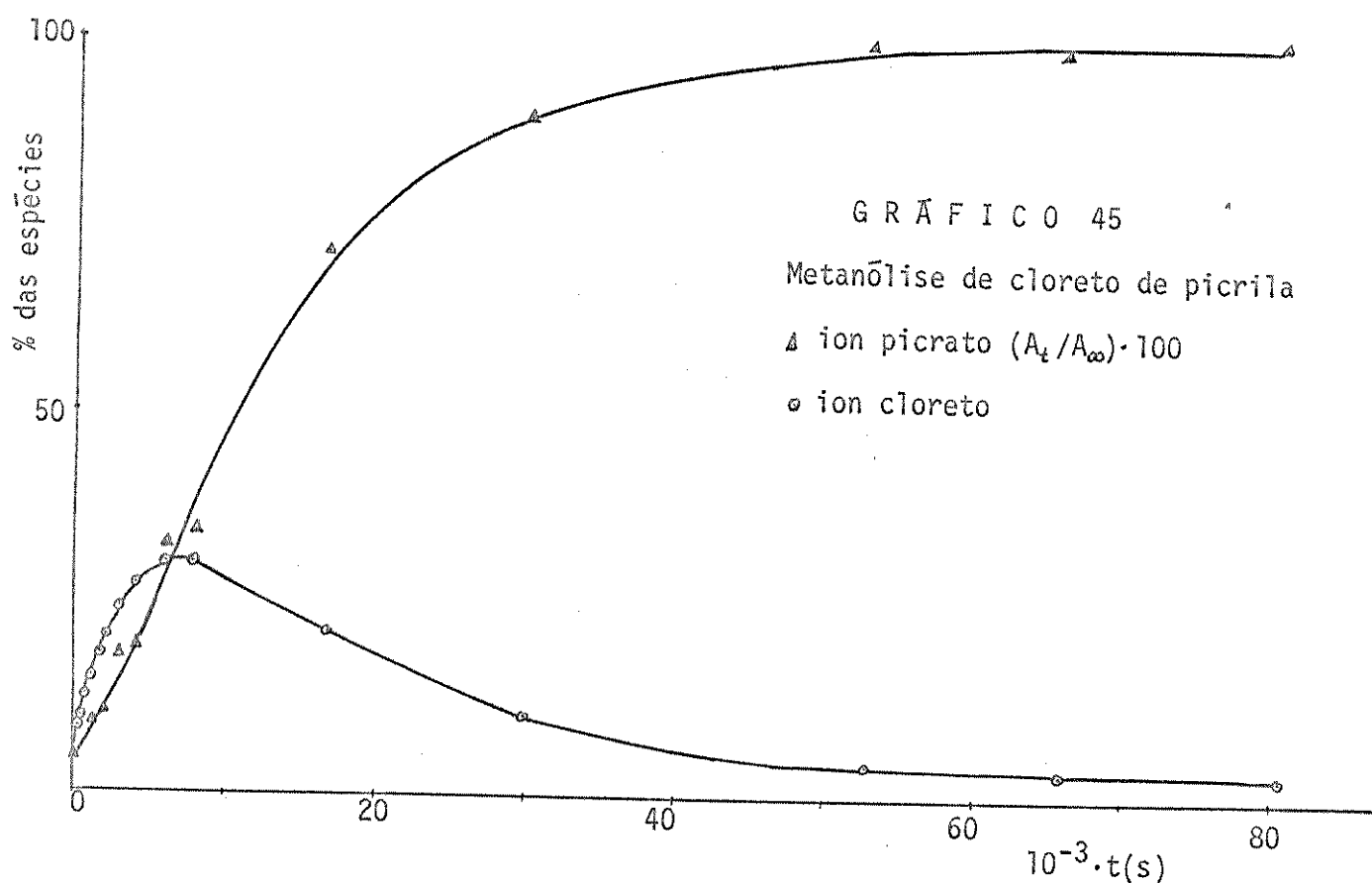


Fig.28 - Esquema de reação consecutiva proposto por Bevan⁸⁶

Como uma extensão a este trabalho, nós começamos a estudar a reação de desmetilação. O primeiro passo, foi fazer o estudo da reação do cloreto de picrila / com metanol, acompanhando a concentração do íon cloreto (titulometricamente), e a concentração do íon picrato (espectrofotometricamente - U.V.). Dessa maneira, obtivemos as curvas desenhadas no GRÁFICO 45 (vide página 137). Estas curvas são características de um sistema envolvendo duas reações consecutivas. Então, supondo / que o nosso sistema esteja fielmente representado pelo esquema de reação, apresentado na Fig.28, podemos esquematizá-lo da seguinte forma:





Como B está em grande excesso, pois neste caso representa o metanol, temos a condição de primeira ordem.

então:
$$\frac{-\delta|A|}{\delta t} = \psi k_1 \cdot |A| \quad \text{onde } \psi k_1 = k_1 \cdot |B|$$

integrando temos:
$$\ln |A|/|A|_0 = -\psi k_1 \cdot t$$

então:
$$|A| = |A|_0 \cdot e^{-\psi k_1 \cdot t}$$

A variação da concentração da espécie C, com o tempo, é dada por:

$$\frac{\delta|C|}{\delta t} = \frac{\delta|D|}{\delta t} = \psi k_1 \cdot |A| - |C| \cdot |D| \cdot k_2$$

Como, para qualquer tempo $|C| = |D|$,

$$\frac{\delta|C|}{\delta t} = \psi k_1 \cdot |A|_0 \cdot e^{-\psi k_1 \cdot t} - |C|^2 \cdot k_2$$

então, quando:

$$\frac{\delta|C|}{\delta t} \text{ for igual a zero, teremos: } \psi k_1 \cdot |A|_0 \cdot e^{-\psi k_1 \cdot t_{\max.}} = |C_{\max.}|^2 \cdot k_2$$

onde: $t_{\max.}$ = tempo de reação, onde a concentração da espécie C atinge o máximo.

$C_{\max.}$ = concentração máxima atingida pela espécie C durante a reação.

Então, conhecendo-se ψk_1 , A_0 , $t_{\max.}$ e $C_{\max.}$, podemos fazer uma avaliação prévia de k_2 através da fórmula:

$$k_2 = \frac{\psi k_1 \cdot |A|_0 \cdot e^{-\psi k_1 \cdot t_{\max.}}}{|C_{\max.}|^2} \quad (24)$$

usando os dados experimentais até aqui obtidos:

$$\psi k_1 = 9,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

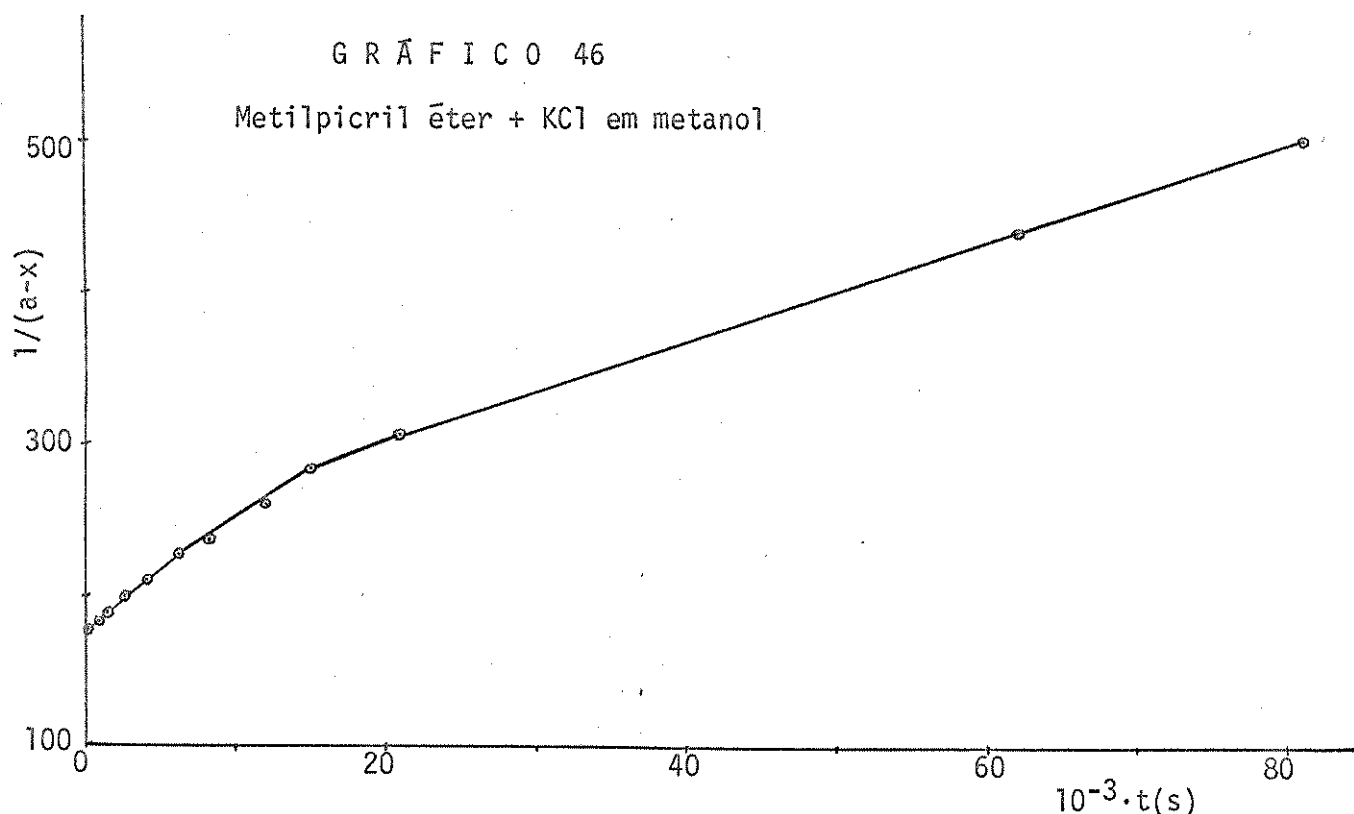
$$|A|_0 = 5,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$t_{\max.} = 7000 \text{ s}$$

$$|C_{\max.}| = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

aplicando esses valores na equação (24), obtivemos $k_2 = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O segundo passo, foi sintetizar o intermediário, isto é, o metilpicril éter, com a finalidade de estudarmos a reação de desmetilação com o íon cloreto, determinando assim, mais diretamente, o valor de k_2 . Então, quantidades equivalentes / de metilpicril éter e KCl foram misturadas em metanol, e a reação foi acompanhada titulando-se o íon cloreto. Com os dados obtidos foi feito o GRÁFICO 46, onde, temos $1/(a-x)$ x tempo (s).

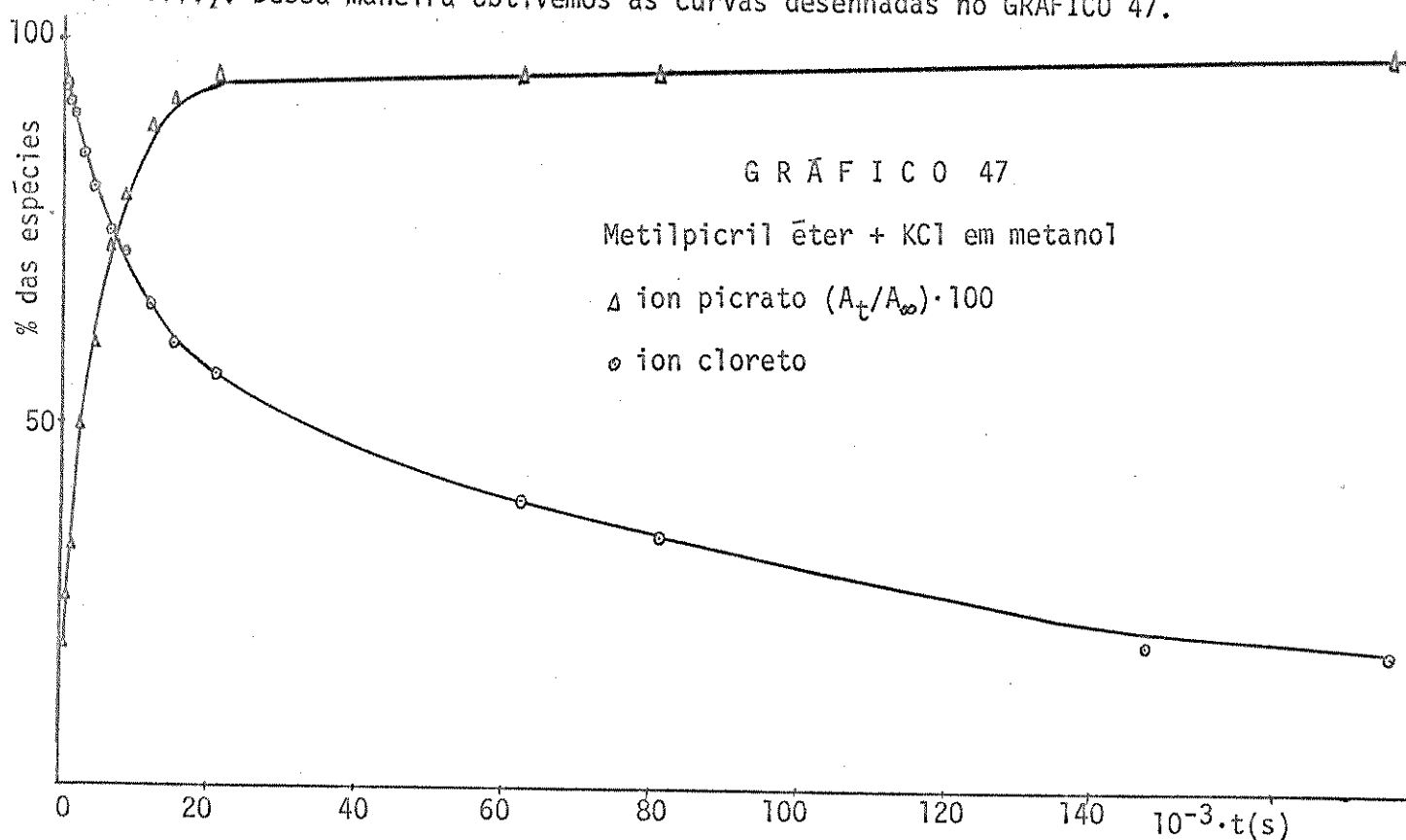


Notamos no GRÁFICO 46, que houve um desvio na reta, indicando que a reação: (a) ou não se comporta como S_N2 ; (b) ou a reação está em equilíbrio; (c) ou há u ma reação competitiva consumindo o metilpicril éter; (d) ou outras anomalias.

Com os primeiros três mil segundos, a parte inicial da curva aproxima-se de uma reta, da qual foi obtido o coeficiente angular, o qual representaria o valor

de k_2 (pela hipótese (b) e (c)). Sendo assim, o valor obtido de k_2 foi igual a $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Notamos que há uma grande diferença entre os dois valores de k_2 obtidos. Dado que as reações S_N , ao carbono do grupo metila, são tipicamente S_N2 (referência 88), então, deve haver outros fatores agindo no sistema além daqueles propostos pelas hipóteses (a), (b) e (c).

Em vista do resultado obtido acima, o próximo passo, foi fazer o estudo da reação de metilpicril éter com o íon cloreto, acompanhando a concentração do íon cloreto (titulometricamente) e a concentração de picrato (espectrofotometricamente - U.V.). Dessa maneira obtivemos as curvas desenhadas no GRÁFICO 47.



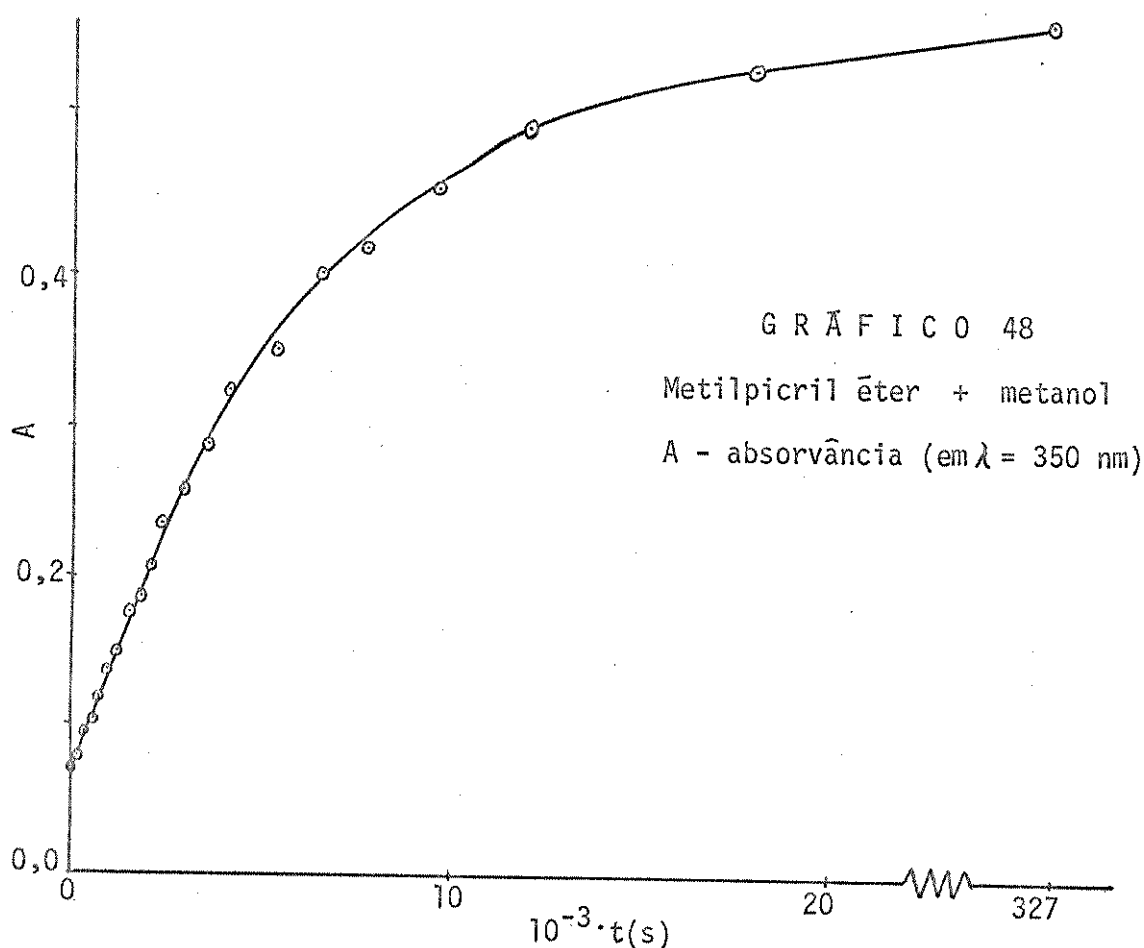
A curva, referente ao íon picrato, indica que no tempo de 20000 segundos, / praticamente quase todo metilpicril éter já havia reagido, formando picrato, en- quanto que, aproximadamente 50% (somente) do íon cloreto havia sido consumido. Es- ta interpretação sugere que a terceira hipótese, realizada acima, esteja correlacio- nando melhor com estes resultados.

Há um outro fator interessante nesta curva, que permite fazer a seguinte / pergunta: Se todo metilpicril éter foi consumido no tempo de 20000 segundos, qual a reação que deve ter consumido cloreto além dos 20000 segundos?

Para verificar a hipótese da reação competitiva, o sistema composto de so- mente metilpicril éter e o solvente metanol, foi estudado, acompanhando-se a forma

ção de picrato (espectrofotometricamente - U.V.). Posteriormente, esta reação foi estudada através do método condutométrico.

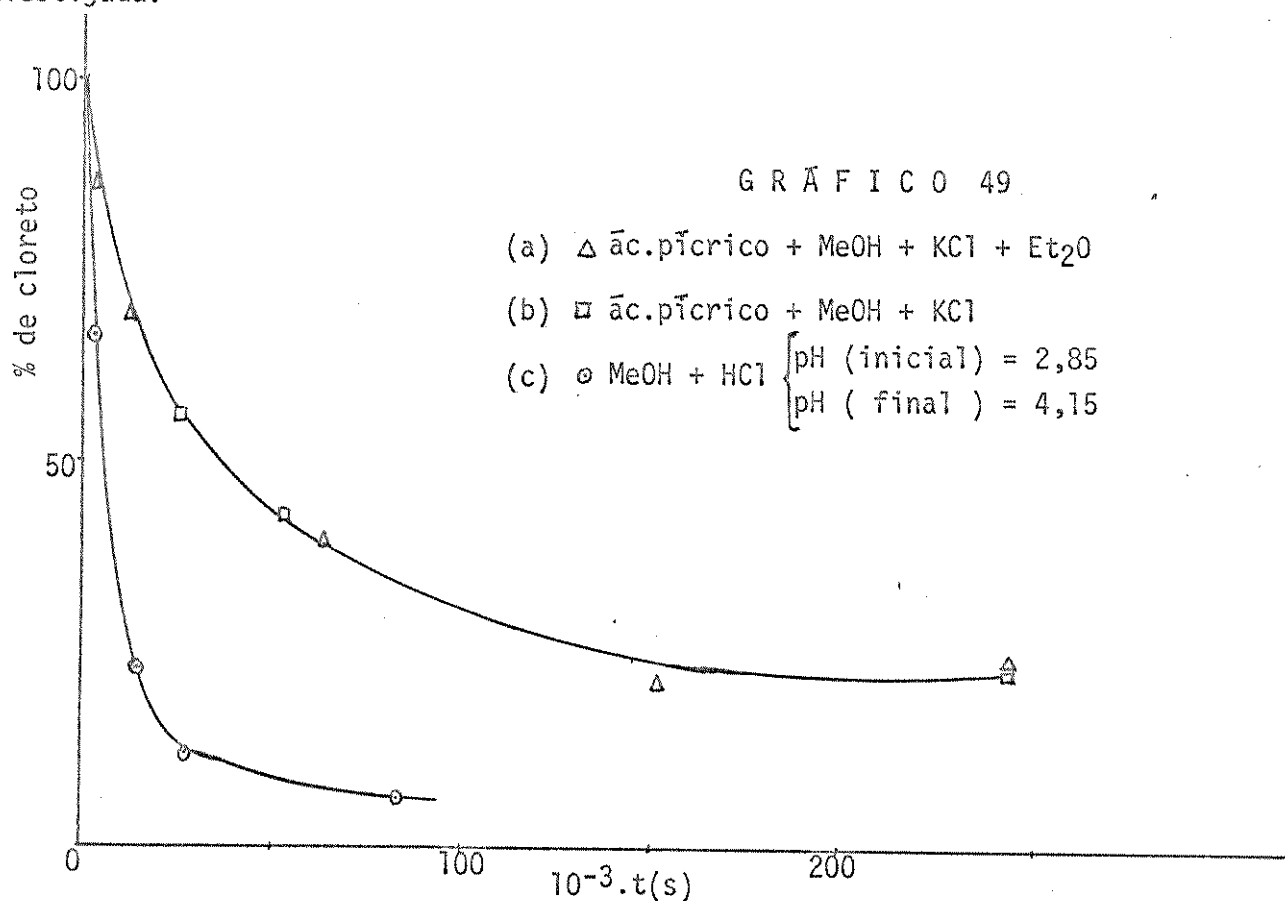
Notamos no GRÁFICO 48, que o metilpicril éter reage com o metanol, formando picrato. Esta reação, deve ocorrer, devido a um ataque nucleofílico do metanol ao carbono do grupo metílico do metilpicril éter, uma vez que o ataque ao carbono do anel aromático, não levaria à formação do íon picrato. Este tipo de reação já foi referenciado por Maccoll e Kirkien-Konasiewicz⁸⁹.



Neste caso, considerando a condição de primeira ordem, pois a reação é de solvólise, encontramos uma boa correlação entre $\ln(A_{\infty} - A)$ e o tempo(s). Dessa maneira, o k encontrado é igual a $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, e então $k_2 = 7,50 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Os próximos experimentos, foram estudados com o objetivo de descobrir qual a reação responsável pelo consumo do cloreto, além da reação de desmetilação propriamente dita. Sendo assim, foram estudados dois sistemas: (a) ácido picríco + KCl + metanol (com ou sem dietil éter); (b) HCl + metanol. Para cada sistema, foi acompanhada a concentração de cloreto, durante a reação, e o resultado está apresentado no GRÁFICO 49 (vide página 141). O uso de dietil éter, está baseado no fato do sistema estudado produzir dimetil éter, e então, esta possível interferência foi

investigada.

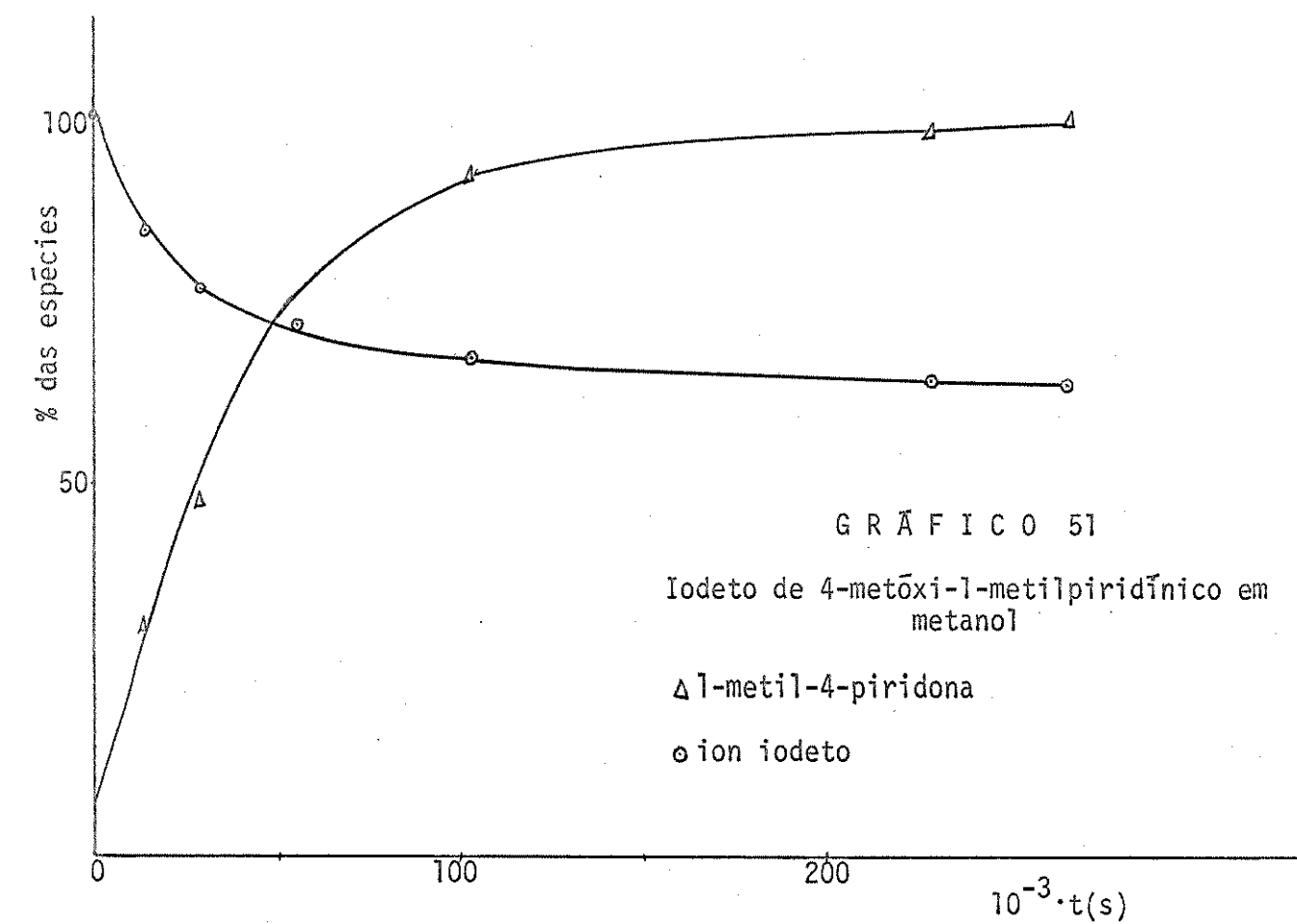
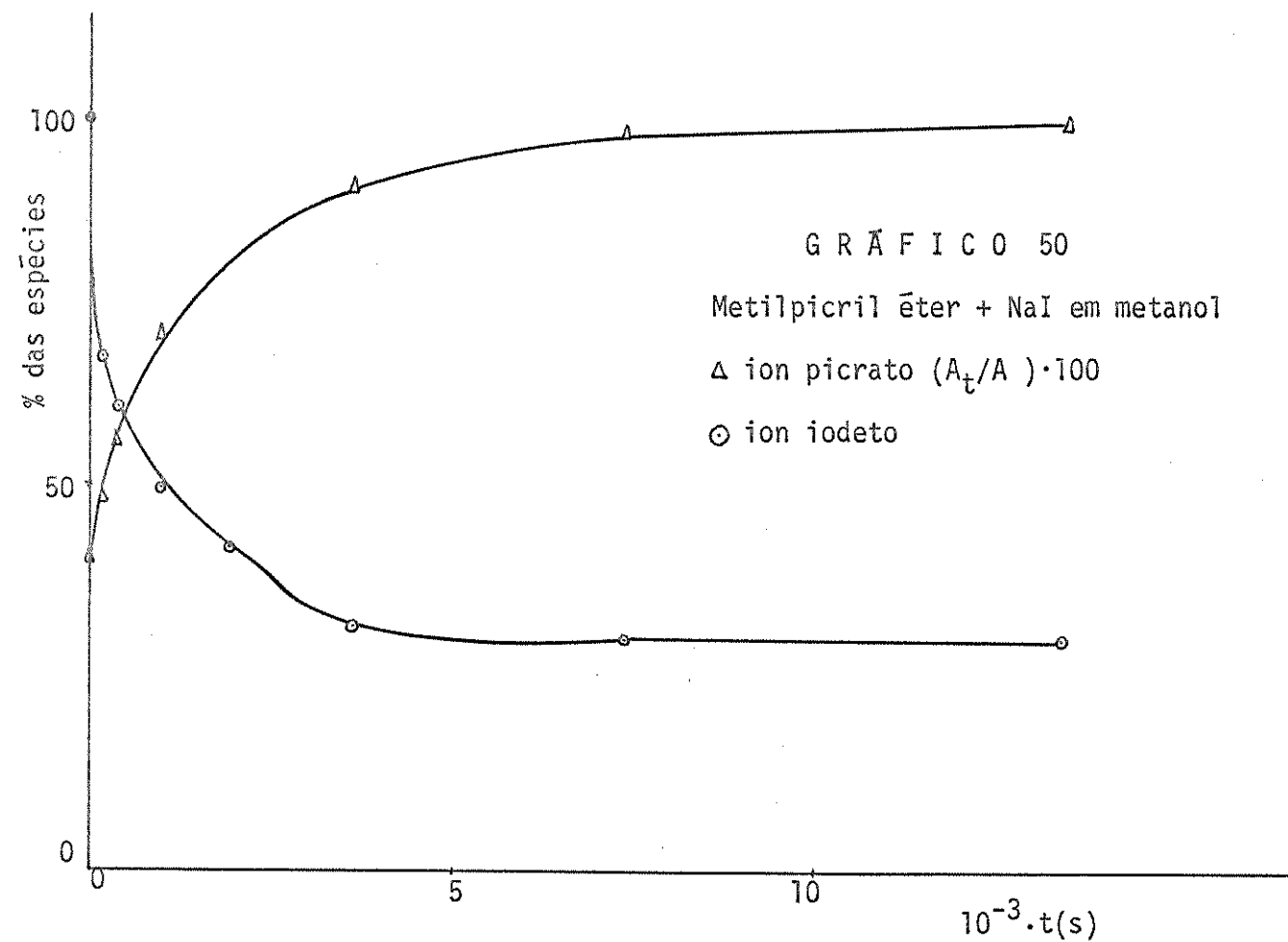


Dos experimentos expostos acima, concluímos que uma das reações responsáveis pelo consumo de cloreto é: $MeOH + H^+ + Cl^- \longrightarrow MeCl + HOH$, pois concorda com o fato de consumir H^+ (verificado por medidas de pH da solução de reação) e cloreto (como mostra o GRÁFICO 49). Esses fatos, concordam com os experimentos realizados com o auxílio dos espectros de massa dos gases de reação onde, pudemos identificar o cloreto de metila.

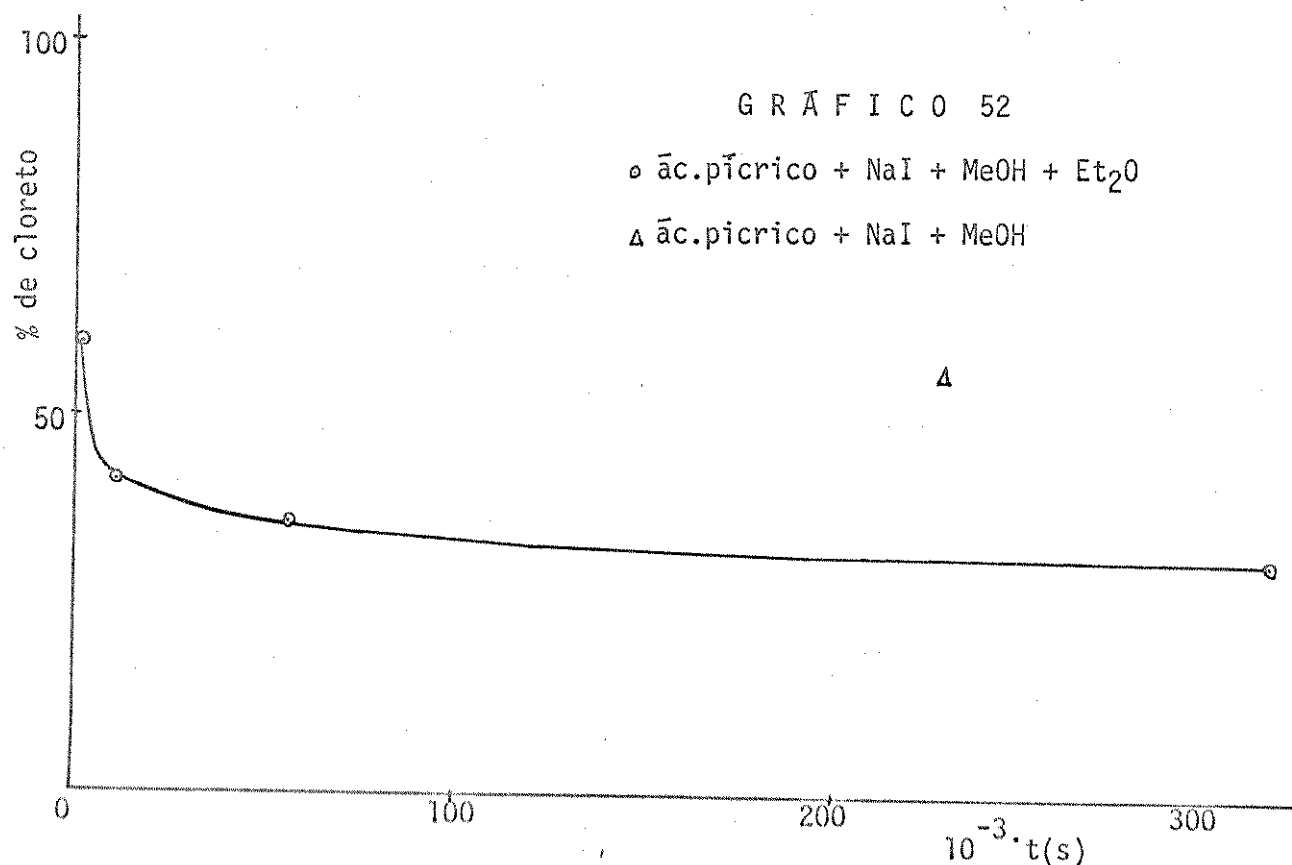
A velocidade de consumo de cloreto no sistema (a), está coerente com a apresentada no GRÁFICO 47, onde o H^+ , provem do ácido picrico formado pela reação entre metilpicril éter e metanol.

Comparando-se o sistema (a) e (b), notamos que a velocidade de consumo de cloreto é mais rápida para o sistema (b), devido ao HCl ser um ácido mais forte.

A esta altura das investigações, foi interessante incluir também uma mudança do nucleófilo, isto é, em vez do cloreto nós utilizamos o íon iodeto nas reações de desmetilação, tanto do metilpicril éter como do cátion 4-metóxi-1-metilpiridínico. Os GRÁFICOS 50 e 51, apresentam as variações das concentrações das espécies em relação ao tempo, para estas duas reações.



Os GRÁFICOS 50 e 51, mostram um comportamento diferente das reações envolvendo o íon iodeto, em relação ao íon cloreto. Tanto no GRÁFICO 50, como no 51, a variação de concentração de iodeto é acompanhada das variações da concentração do íon picrato e da piridona respectivamente. Este resultado é compreensível, pois o íon iodeto é um nucleófilo mais forte que o cloreto, e então, a reação $\text{MeOH} + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{MeI} + \text{HOH}$ é mais rápida do que a produção de picrato e piridona. O comportamento da reação entre o metanol e o iodeto, em meio ácido, pode ser observado no GRÁFICO 52. Por outro lado, os GRÁFICOS 41 e 42 (vide páginas 108 e 110 respectivamente), onde temos as curvas de $1/(a-x) \times \text{tempo}$, para as reações de desmetilações usando-se como nucleófilo o iodeto, apresentam o mesmo tipo de desvio observado nas reações de desmetilação pelo íon cloreto (GRÁFICO 46, página 138).



No caso da reação entre o cloreto de picrila e metanol, foi isolado como produto de reação o ácido pícrico, e foram identificados como produtos de reação: cloreto de metila e metil éter.

No caso particular envolvendo o íon iodeto, deve haver outras reações adicionais como mostram as informações: (a) $\text{Et}_2\text{O} + \text{HI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{EtOH}$ em éter anidro à temperatura ambiente⁹⁰; (b) $\text{CH}_3\text{I} + \text{MeOH}(\text{seco}) \rightarrow \text{MeOMe} + \text{HI}$ à temperatura de 100 graus Celsius, sendo que a análise por cromatografia gasosa detectou a presença /

de MeOH em 35%⁹¹; (c) foi verificado que no sistema composto de iodeto de sódio, / ácido pícrico e metanol seco, há um consumo de íons iodeto à temperatura ambiente.

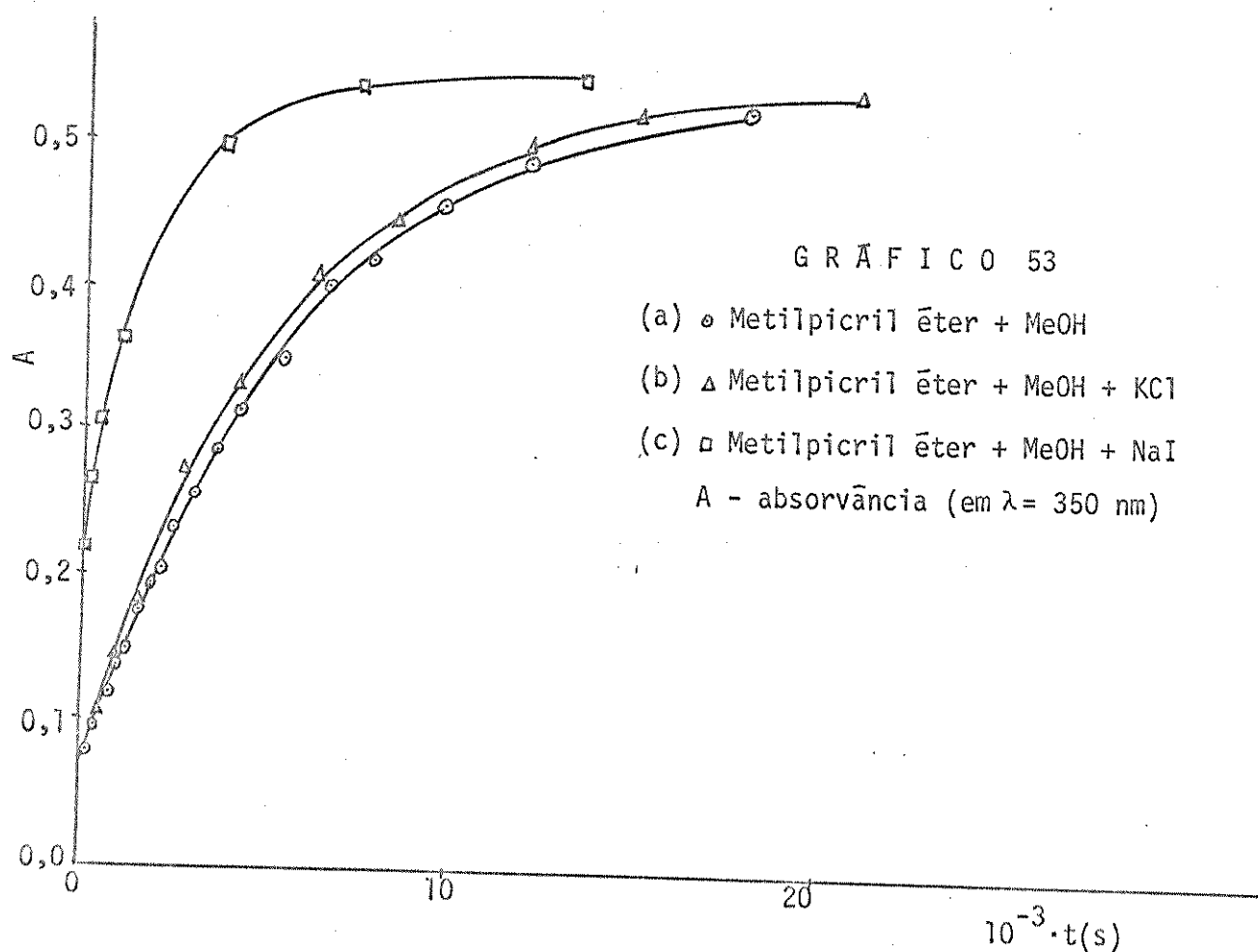
Agora, resta-nos saber, se a reação de desmetilação de metilpicril éter tem / realmente alguma participação no consumo de íons haletos. Esta informação, nós po- demos obter acompanhando a variação de concentração do íon picrato com o tempo, / nos seguintes experimentos: (a) reação de MeOPic + MeOH

(b) reação de MeOPic + MeOH + KCl

(c) reação de MeOPic + MeOH + NaI

que pode ser ilustrada pelo GRÁFICO 53, onde temos absorvância da solução de rea- ção (em $\lambda = 350$ nm) contra o tempo.

O GRÁFICO 53, leva-nos a deduzir que, no caso envolvendo o cloreto, a reação de desmetilação de metilpicril éter, pelo cloreto, não chega a competir com a rea- ção entre o metilpicril éter e o metanol. No caso do íon iodeto, a competição é / bem mais acentuada.



Nós propomos o seguinte sistema (desenhado na figura 29):

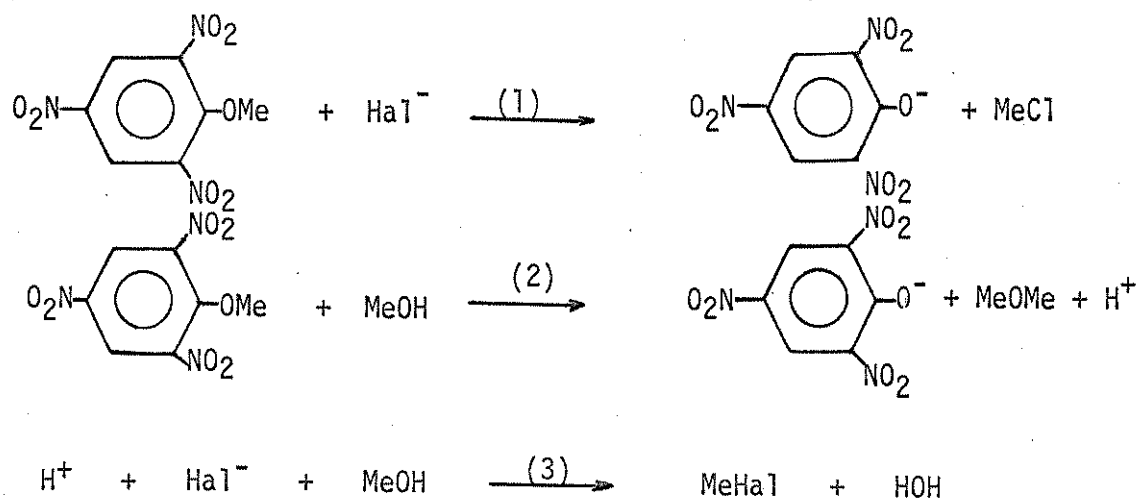


Fig.29 - Sistema de reações proposto para desmetilação de metil picril éter, na presença de íons haleto em metanol.

As reações (1) e (2), são as responsáveis pelo aparecimento do íon picrato. No caso das curvas (a) e (b), no GRÁFICO 53, elas apresentam quase o mesmo comportamento, o que nos indica que a reação (1) não é competitiva com a reação (2), e então, neste caso, o consumo de cloreto é devido a reação (3), a qual é uma reação consecutiva, pois o íon H^+ liberado na reação (2), é consumido na reação (3).

No caso das curvas (a) e (c), nós notamos uma diferença apreciável entre elas. Então no caso envolvendo o íon iodeto, a reação (1) é competitiva com a reação (2). A reação (3) como já foi visto é muito rápida.

Então, como esquema final, apresentamos a figura 30:

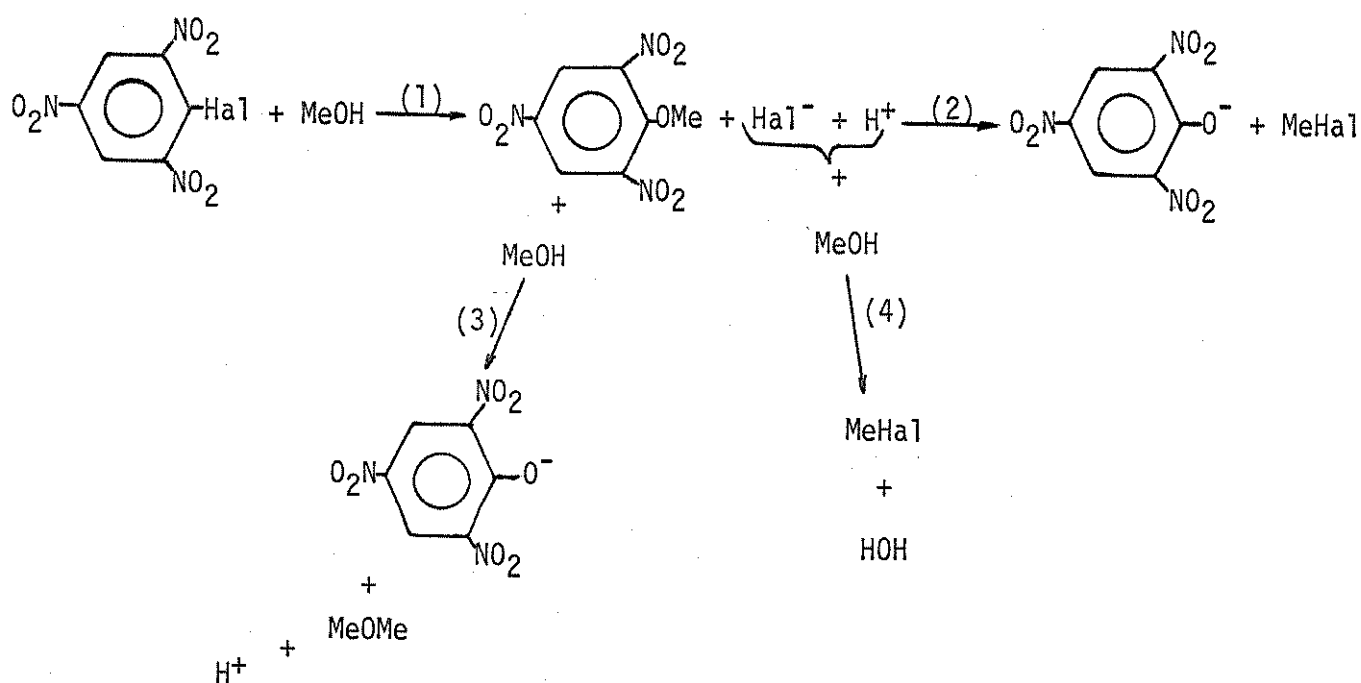


Fig.30 - Sistema de reações proposto para a metanólise de cloreto de picrila e reações consecutivas.

Quando o íon haleto for o cloreto, a reação (2) não chegará a ser competitiva com a reação (4). Esta afirmação está apoiada sobre o fato que a reação (3) libera mais íons H^+ , aumentando ainda mais a velocidade da reação (4), ficando assim (a reação (4)), como a responsável pelo consumo do cloreto produzido pela reação (1). Sendo assim, a formação do íon picrato é devido à reação (3). Quando o íon haleto for o iodeto, a reação (2) será competitiva com a reação (4) e (3).

Mudando-se o solvente para acetonitrila, a reação entre o íon iodeto e o metilpicril éter é bem comportada, dando então, boas correlações entre $1/(a-x)$ e o tempo, e bom gráfico de Arrhenius, pois neste caso não há participação do solvente.

4.6 - SOLVÓLISES DE DERIVADOS DE PICRILA (1-X-2,4,6-TRINITROBENZENO) COM SOLVENTES TIPO (R-OH).

Reunimos na TABELA 77, os dados das solvólises dos derivados de picrila obtidos neste trabalho, juntamente com alguns dados obtidos na literatura.

TABELA 77

Solvólises de 1-X-2,4,6-TNB a 25°C

solvente	X-	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	E_a $kJ \cdot mol^{-1}$	$\log B$ (B em $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$)
MeOH	Cl-	$1,24 \cdot 10^{-8}$ $(7,55 \cdot 10^{-9})^a$	71,5 $(75,7)^a$	4,62 $(6,64)^a$
MeOH	F-	$2,84 \cdot 10^{-4}$	59,6	6,9
i-PrOH	Cl-	$2,55 \cdot 10^{-9}$	95,8	8,81
i-PrOH	F-	$1,34 \cdot 10^{-4}$	53,0	5,42
HOH	Cl-	$6,17 \cdot 10^{-9}$ $(1,16 \cdot 10^{-9})^b$	72,5	4,48
HOH	F-	$2,65 \cdot 10^{-5}$ $(2,60 \cdot 10^{-5})^b$	69,3	7,57
HOH	MeO-	$5,30 \cdot 10^{-8}$ $(3,60 \cdot 10^{-8})^b$	75,4	5,94

a - ref. 86, B deve estar expressado na unidade de s^{-1} ;

b - ref.48.

Neste trabalho, os estudos de metanólise e iso-propanólise de 1-Cl-2,4,6-TNB, foram feitos em presença de AgNO_3 (para a precipitação do cloreto recém liberado/ evitando assim a reação consecutiva; vide seção 4.5). As solvólises de 1-F-2,4,6-TNB, foram realizadas utilizando-se da variação de absorvância com o decorrer da / reação, nos comprimentos de onda já especificados. As hidrólises de 1-Cl-2,4,6-TNB foram acompanhadas através de medidas condutométricas.

Os dados extraídos da referência 86, foram obtidos por Bevan e Hirst, que / admitiram que os resultados foram afetados pela reação consecutiva, seguindo apenas as primeiras unidades de porcentagem da reação. Além disso, seus resultados / não consideraram a variação da densidade do solvente com a temperatura.

Os dados extraídos da referência 48, foram obtidos por Murto. As diferenças entre os dados de Murto e os deste trabalho, talvez venham do fato de que Murto u sou água pura, nas três hidrólises, enquanto que neste trabalho, foi utilizado uma mistura de água-dioxano nas hidrólises de 1-Cl-2,4,6-TNB e 1-MeO-2,4,6-TNB.

4.6.1 - RAZÃO DE MOBILIDADE F/Cl

A ordem de mobilidade (vide TABELA 78) $F \gg Cl$, é um resultado característico das reações S_N2Ar , onde o primeiro estado de transição controla a velocidade de reação (nos três casos estudados). A alta razão de mobilidade F/Cl, maior do que a obtida com as aminas, parece ser característica do átomo central oxigênio.

TABELA 78

Razões de mobilidade F/Cl nas reações de solvólises de 1-Hal-2,4,6-TNB a 25°C

solvente	F/Cl
MeOH	$2,29 \cdot 10^4$
i-PrOH	$5,25 \cdot 10^4$
HOH	$2,20 \cdot 10^4$ a
OH^- em HOH	$1,40 \cdot 10^3$ a

a- valores obtidos por Murto⁶⁶

No caso da hidrólise, Murto⁶⁶ evidencia a possibilidade que na etapa determinante da velocidade de reação, o ataque da molécula de água, na reação de composto

fluoro, é assistido por uma formação simultânea da ligação entre o átomo de hidrogênio da molécula de água (o plano do anel benzeno e a ligação de hidrogênio, formando outro anel, estão mutuamente perpendiculares). Desde que o valor do pK_a do HCl , é dez unidades mais baixo que o do HF , o composto cloro derivado não poderia formar tal estado de transição cíclico. Um estado de transição análogo tem sido proposto para as reações de aminação⁹³.

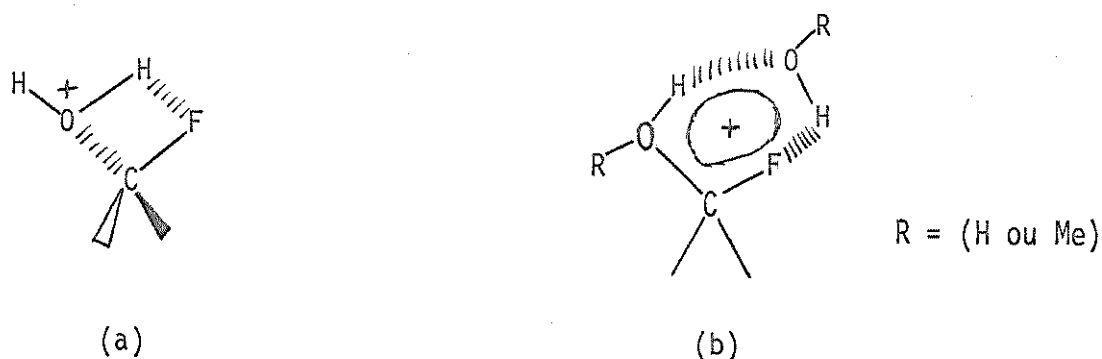


Fig.31 - Estados de transição propostos para as solvólises de fluoreto de picrila, onde se evidencia as pontes de hidrogênio.

Há necessidade de se indicar como esta interação, do composto fluor derivado (bastante provável), causa um aumento de $\log B$, quando comparado com o cloreto de picrila nas reações de hidrólises e metanólises. Sugerimos que seja devido à dispersão da carga, com a diminuição do efeito entrópico de solvatação.

No caso da iso-propanólise, encontramos uma inversão nos valores de $\log B$, isto é, 8,18 para o cloreto de picrila e 5,42 para o fluoreto de picrila. Um valor de $\log B$ baixo (relativo a hidrólise e metanólise), na iso-propanólise de fluoreto de picrila, pode ser entendido como sendo devido a um provável impedimento (devido a fatores estéricos na solvatação) de se formar um estado de transição cíclico, como os da Fig.31. Já, os dados obtidos na iso-propanólise de cloreto de picrila, são anormais, pois apresentam os valores de $\log B$ e da energia de ativação relativamente altos. Esta parece ser a mesma situação, encontrada na metanólise dos cátions 2-Cl-1-Me-piridínicos e derivados, como foi comentado no item (4.4.4). Na comparação dos valores de $\log B$ dessas reações, devemos lembrar que o solvente é também reagente. Chapman⁹² e colaboradores, estudando a reação de anilina com 2-cloro-3-ciano-5-nitropiridina em vários solventes, encontraram variações consideráveis em ambos os valores de $\log B$ e E_a , as quais tendem a compensarem-se. A di

reção dessas variações, podem ser estabelecidas como: um aumento no tamanho da cadeia do solvente, provoca uma diminuição de $\log B$ e de E_a ⁹².

4.6.2 - COMPARAÇÃO ENTRE AS REATIVIDADES DA ÁGUA, DO METANOL E DO ISO-PROPANOL COM 1-FLUOR- E 1-CLORO-2,4,6-TRINITROBENZENO.

As velocidades relativas das solvólises de 1-F-2,4,6-TNB e 1-Cl-2,4,6-TNB, a 25°C, estão relacionadas na TABELA 79.

TABELA 79
Solvólises de 1-X-2,4,6-TNB a 25°C

solventes	$k_{\text{solv.}}/k_{\text{HOH}}$ X = F	$k_{\text{solv.}}/k_{\text{HOH}}$ X = Cl
HOH	1,00	1,00
i-PrOH	5,05 (0,36) ^b	2,20 ^a
MeOH	10,7 (3,20) ^c	10,7 ^a

- a - cálculo considerando o valor de Murto⁴⁸ sobre a hidrólise de 1-Cl-2,4,6-TNB
b - valor obtido por Murto⁴⁸ na mistura água iso-propanol (50% Vol.)
c - valor obtido por Murto⁴⁸ na mistura água-metanol (50% Vol.)

Notamos que tanto para os substratos 1-F-2,4,6-TNB como para o substrato 1-Cl-2,4,6-TNB, a ordem de reatividade: MeOH > i-PrOH > HOH é observada.

Considerando as energias de ativação (vide TABELA 77), temos as seguintes ordens:

- (a) com o substrato 1-F-2,4,6-TNB: i-PrOH < MeOH < HOH
 E_a 53,0 59,6 69,3 kJ·mol⁻¹
(b) com o substrato 1-Cl-2,4,6-TNB: MeOH ≈ HOH < i-PrOH
 E_a 71,5 72,5 95,8 kJ·mol⁻¹

Podemos tentar analisar, genericamente, as reatividades destes três solventes (pois são do tipo R-OH), a partir dos fatores mais importantes, como aliás foi / feito por Miller⁹ com as aminas.

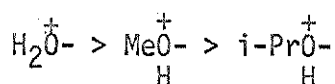
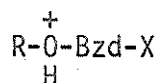
fatores:

ordem:

efeitos estéricos:

 $\text{HOH} < \text{MeOH} < i\text{-PrOH}$

energia de ligação:

 $\text{HOH} > \text{MeOH} \approx i\text{-PrOH}$ energia de solvatação
da espécie:

energia de ionização:

 $\text{HOH} > \text{MeOH} > i\text{-PrOH}$

Os cálculos termoquímicos, das energias de ativação dessas reações de solvólises, estão apresentados na seção 4.7, onde é feito o comentário sobre o alto valor da energia de ativação obtida na reação entre iso-propanol e 1-Cl-2,4,6-TNB.

4.6.3 - MECANISMOS DAS HIDRÓLISES E METANÓLISES DE 1-METÓXI-2,4,6-TRINITROBENZENO.

A solvólise de 1-MeO-2,4,6-TNB, por um solvente tipo R-OH, pode processar-se via dois caminhos:

(1) ataque nucleofílico de R-OH ao carbono alifático

(2) ataque nucleofílico de R-OH ao carbono aromático

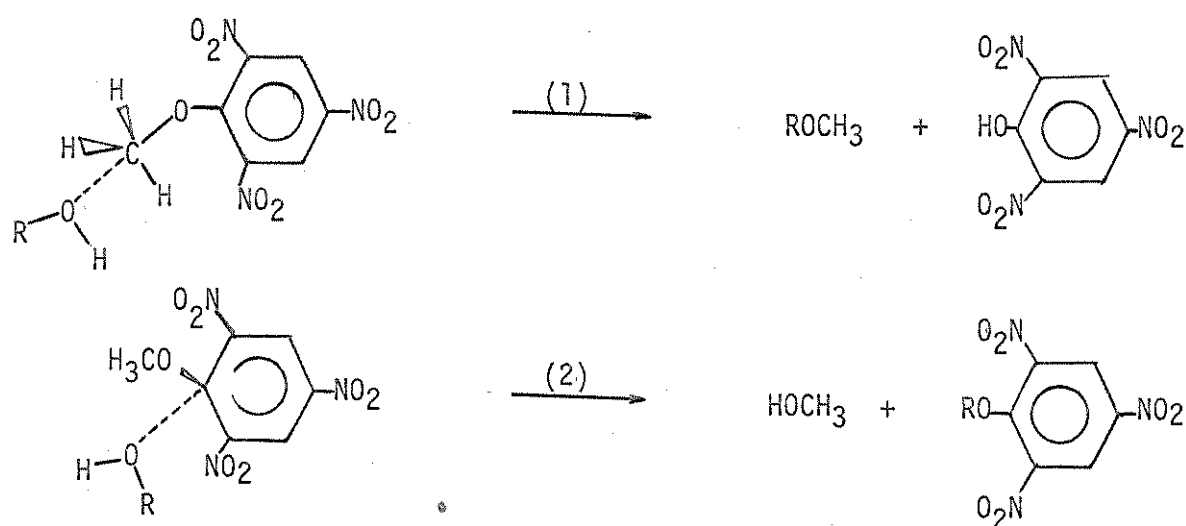


Fig.32 - Mecanismos de solvólises de 1-MeO-2,4,6-TNB
com solventes tipo R-OH (R = H ou CH₃)

A hidrólise de 1-MeO-2,4,6-TNB processa-se através do mecanismo (2), isto é, fissão aril-oxigênio, como foi determinado experimentalmente com 1-MeO-2,4,6-DNB⁹³ e com 1-MeO-2,4,6-TNB⁹⁴, usando-se grupos alcóxidos "marcados" com o isótopo de Oxi

gênio 18.

As medidas cinéticas, realizadas neste trabalho, na hidrólise de 1-MeO-2,4,6-TNB, apresentaram um bom comportamento, e o gráfico de Arrhenius apresentou uma boa correlação (-0,9996) numa faixa de temperatura de 369C (49 a 859C). Assim, / não foi detectado uma mistura de mecanismos, e de acordo com os experimentos utilizando isótopos, podemos dizer que a reação se processa sō pelo caminho (2).

A observação (quando não se usa isótopo) da metanólise de 1-MeO-2,4,6-TNB, sō pode ser feita quando a reação se processar pelo caminho (1), uma vez que, pelo caminho (2) não haverá consumo de substrato.

TABELA 80

Solvólises de metilpicrilil éter

solvente	k_2 (509C) $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	E_a $kJ \cdot mol^{-1}$	log B	$\Delta S^\ddagger$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
MeOH	$3,03 \cdot 10^{-7}$	61,5	3,43	-188
HOH	$5,58 \cdot 10^{-7}$	75,4	5,94	-140

Nos valores da TABELA 80, notamos que hã uma grande diferença entre os valores de log B (e $\Delta S^\ddagger$) sendo que a metanólise ($S_NAlif.$) tem uma entropia de ativação mais negativa do que a hidrólise (S_NAr). Isto nos indica que o estado de transição (I) é mais solvatado do que o (II) (vide figura 33), propiciando assim menor E_a e menor $\Delta S^\ddagger$.

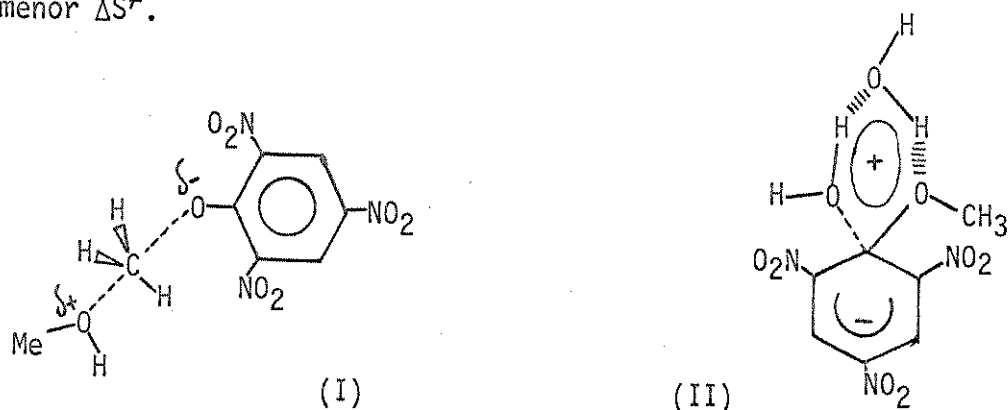


Fig.33 - (I) Estado de transição na metanólise ($S_NAlif.$) de 1-MeO-2,4,6-TNB
(II) Estado de transição na hidrólise (S_NAr) de 1-MeO-2,4,6-TNB

O valor de log B da hidrólise, aproxima-se dos valores normalmente obtidos / nas solvólises dos haletos de picrila, as quais processam-se via mecanismo S_NAr .

4.7 - CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

4.7.1 - METANÓLISES

Como vimos na seção 1.5, o método de aproximações termoquímicas, para cálculo de energia de ativação de reação, tem sido aplicado com sucesso, por exemplo, em reações S_N2Ar envolvendo nucleófilos aniônicos e substratos neutros e, nucleófilos neutros e substratos neutros (usando-se aminas como nucleófilos).

No presente comentário, vamos calcular as energias de ativação, das reações de metanólises, e compará-las com as obtidas experimentalmente, envolvendo os seguintes substratos: 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno, 1-fluor- e 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno e metanólise alcalina para o primeiro substrato.

No caso dos nucleófilos neutros, Miller²⁶, aplicou o método para as reações tendo como nucleófilos as aminas. Como é a primeira vez que se aplica o método para nucleófilo neutro, tendo como átomo central o oxigênio, e considerando a falta de dados de alguns fatores energéticos, vamos usar, como base (em alguns fatores), os cálculos feitos para a metilamina.

Para se estimar a energia de solvatação do $MeOH\text{-}complexo-\sigma$, vamos adicionar a energia de solvatação do $MeH_2\overset{+}{N}\text{-}complexo-\sigma$, a diferença das energias de solvatação de $\overset{+}{NH}_4$ e H_3O^+ , isto é, cerca de $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ref.95 e ref.96). Sendo essa a única diferença da "série de termos" ("série de termos" é a soma dos termos ii-vi, viii e ix; vide páginas 20 e 21), considerando o mesmo substrato. Então, se a "série de termos", para o $MeH_2\overset{+}{N}\text{-}complexo-\sigma$, é igual a $594 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ref.26), no caso do $MeOH\text{-}complexo-\sigma$, a soma da "série de termos" será $686 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (considerando como substrato o derivado dinitrobenzeno), e $724 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (considerando como substrato o derivado trinitrobenzeno), devido à alteração do termo (viii).

As forças das ligações $C-\overset{+}{O}HMe$ e $C-OMe$, foram tomadas como se fossem iguais, como foi feito com as ligações $C-\overset{+}{N}R_3$ e $C-NR_2$ ($R = H$ ou alquil). O efeito α -substituente, relacionado com a eletronegatividade, é um fator adicional que precisa ser considerado. Em relação ao valor de $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, usado constantemente com sucesso para as espécies $-F$ e $-\overset{+}{N}R_3$, sugerimos um valor de $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $-\overset{+}{O}HMe$.

Para o cálculo de E_a , na reação de metanólise alcalina de 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno, podemos proceder normalmente com os valores que já foram constantemen

te usados com sucesso. Os detalhes dos cálculos se encontram na TABELA 82 (vide / página 154).

TABELA 81

Valores de E_a (kJ mol^{-1}) para algumas reações S_NAr (em MeOH)

substrato	reagente	$E_a(\text{exp})$	$E_a(\text{calc})$	ΔE_a
1-F-2,4-DNB	MeO^-	57 ^a	62	-5
1-F-2,4-DNB	MeOH	89 ^a	80	+9
1-F-2,4,6-TNB	MeOH	59,6	56	+3,6
1-Cl-2,4,6-TNB	MeOH	71,2	69	+2,2

a - ref.85

Na comparação dos valores de E_a calculados com os obtidos experimentalmente, notamos que os valores calculados estão coerentes com os experimentais. Isto leva a considerar mais um apoio ao método, visto que, neste caso, foi considerado como / nucleófilo neutro o metanol, embora o método já tenha sido comprovado com aminas alifáticas e aromáticas (primárias, secundárias e terciárias).

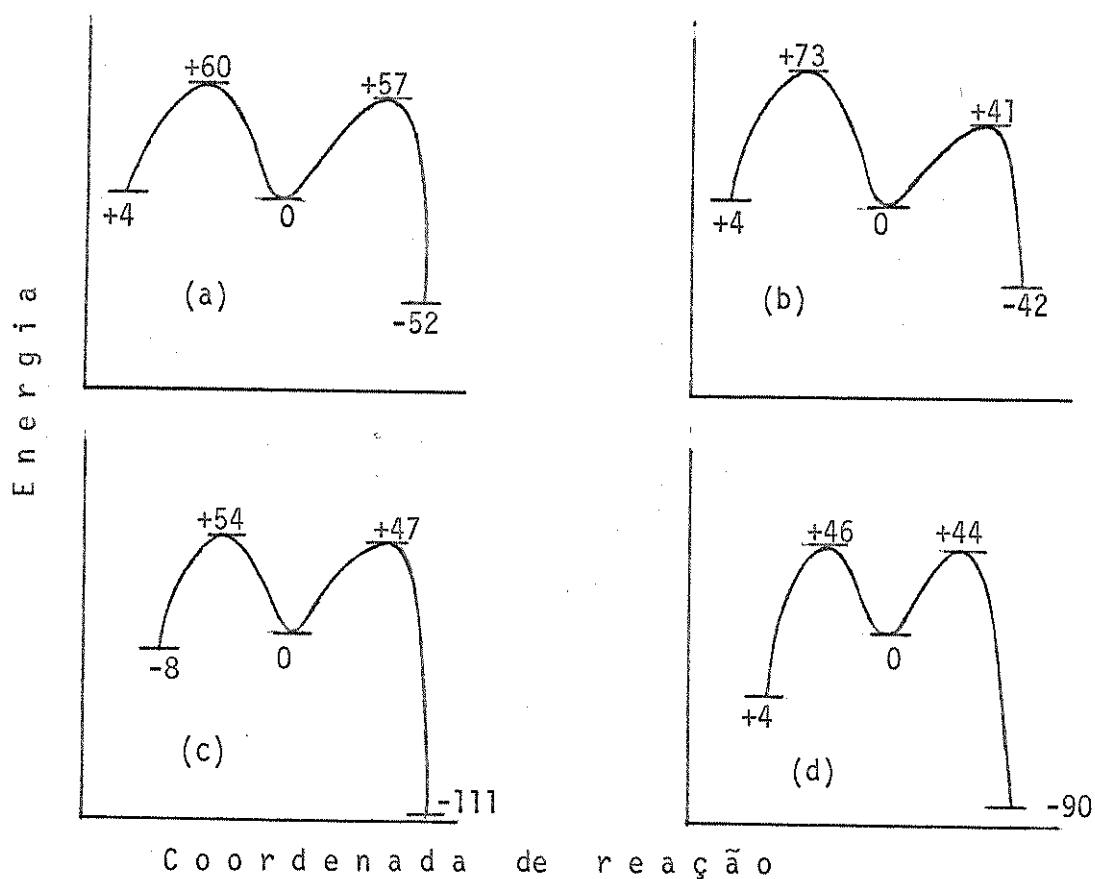


Fig.34 - Perfis energéticos das reações: (a) metanólise de 1-F-2,4,6-TNB; (b) metanólise de 1-Cl-2,4,6-TNB; (c) metanólise alcalina de 1-F-2,4-DNB; (d) metanólise de 1-F-2,4-DNB.

TABELA 82

Cálculos termodinâmicos semi-empíricos das energias de ativação para metanólise neutra (MeOH reagente e solvente) e alcalina (MeO⁻/MeOH) com substratos 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno; e metanólise neutra de 1-fluor- e 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno.

substrato	reagente	ligação que foi quebrada no C.I.	calor de dissociação C-X ou C-Y (BDE)	energia de ionização	energia de solvatação	série de termos	níveis de energia relativa	correspondente % da BDE e níveis de energia	efeito α subst.	níveis de energia dos E.Ts.	$\Delta E^\ddagger$ formação reverso	
1-F-2,4-DNB ^b	MeO ⁻	C - OMe	+322	-255	-347	+272	-8	22%	+71	-17	+54	62
		C - F	+448	-337	-473	+251	-111	13,5%	+60	-13	+47	
1-F-2,4-DNB	MeOH	C - ⁺ OHMe	+322	-1042 ^c	0	+686	-34	19,5%	+63	-17	+46	80
		C - F	+448	-337	-473	+272	-90	14,5%	+65	-21	+44	
1-F-2,4,6-TNB	MeOH	C - ⁺ OHMe	+322	-1042	0	+724	+4	24%	+77	-17	+60	56
		C - F	+448	-337	-473	+310	-52	17,5%	+78	-21	+57	
1-Cl-2,4,6-TNB	MeOH	C - ⁺ OHMe	+322	-1042	0	+724	+4	24%	+77	-4	+73	69
		C - Cl	+335	-356	-331	+310	-42	18,5%	+62	-21	+41	

a - todos os termos de energia estão em unidades de kJ.mol⁻¹.

b - primeiramente incluído na ref.42a

c - ref.97

4.7.2 - HIDRÓLISE E ISO-PROPANÓLISE

Todos os cálculos termoquímicos, para se estimar a energia de ativação de uma reação, feitos por Miller, foram para reações usando-se como solvente protônico o metanol. Como esta é a primeira vez que experimentamos uma mudança de solvente protônico, há necessidade de se fazer algumas considerações. Inicialmente, é bom realçar, que as energias de solvatação e de ionização serão as que mais irão variar nesses cálculos, referentes ao metanol (pois trata-se de reações de solvolises). As energias de ionização são: i-PrOH: 991; MeOH: 1042 e HOH: 1218 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

As energias de solvatação dos ânions, foram inicialmente consideradas, com sucesso, para o solvente metanol como sendo a mesma que a da água, será considerada como sendo a mesma para o iso-propanol. Quanto à energia de solvatação da espécie $\text{i-PrOH}^+-\text{Bzd-X}$ (item ix), vamos considerar da mesma maneira feita com a espécie $\text{R}_3\text{N}^+-\text{Bzd-X}$ ($\text{R}=\text{H}$ ou Me), onde Miller²⁶ atribuiu o valor de $607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a solvatação da espécie onde $\text{R} = \text{H}$, sendo que para cada H (ligado ao N) substituído por: (a) grupo Me, provoca uma diminuição de $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) grupo fenil, provoca uma diminuição de $138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, na energia de solvatação desta espécie, devido ao aumento de volume da parte catiônica. Como no caso da iso-propanólise o grupo a ser substituído pelo H é o iso-propil (bem mais volumoso que o grupo Me, mas menos que o grupo fenil), nós sugerimos o valor de $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Finalmente, nós adicionamos à energia de solvatação da espécie $\text{i-Pr-NH}_2^+-\text{Bzd-X}$, a diferença das energias de solvatação de NH_4^+ e H_3O^+ , isto é, cerca de $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ref.95 e ref.96). Então: $607 - 104 + 92 = 595 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No caso das reações de hidrólises, este procedimento, feito na estimação da energia de solvatação da espécie $\text{H}_2\text{O}^+-\text{Bzd-X}$ em água, não dá bons resultados, talvez, devido a um caráter especial de solvatação da água. Pelo procedimento normalmente usado por Miller, teremos que adicionar $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à energia de solvatação de $\text{H}_3\text{N}^+-\text{Bzd-X}$. Então: $92 + 607 = 699 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mas acontece que a parcela de energia de solvatação da espécie $\text{H}_2\text{O}^+-\text{Bzd-X}$ exigida para que os cálculos fiquem coerentes com os resultados obtidos experimentalmente é de $783 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, isto é, um acréscimo de 12% sobre o valor anteriormente calculado.

É importante que estas considerações, sejam aplicadas sem alteração para v

rias reações do mesmo tipo, isto é, hidrólise, iso-propanólise e metanólise.

Os cálculos para reações de hidrólises de 1-F-, 1-Cl- e 1-MeO-2,4,6-TNB; / iso-propanólises de 1-F- e 1-Cl-2,4,6-TNB estão exemplificados nas TABELAS 84 e 85.

Na TABELA 83, temos um confronto dos valores de $E_a(\text{calc})$ e $E_a(\text{exp})$.

TABELA 83

substratos	reagente	$E_a(\text{exp})$	$E_a(\text{calc})$	ΔE_a
1-F-2,4,6-TNB	HOH	69,3	60	+9,3
1-Cl-2,4,6-TNB	HOH	72,5	73	-0,5
1-MeO-2,4,6-TNB	HOH	75,4	73	+2,4
1-F-2,4,6-TNB	i-PrOH	53	54	-1
1-Cl-2,4,6-TNB	i-PrOH	95,8	67	+29

No caso das reações de hidrólises, notamos que os valores calculados estão coerentes com os experimentais. Já nas reações de iso-propanólises, notamos que / no caso do 1-Cl-2,4,6-TNB houve uma grande diferença entre os valores de $E_a(\text{calc})$ e $E_a(\text{exp})$. Para essa reação, contudo, o valor de $E_a(\text{exp})$ é anormalmente alto, assim como o valor de $\log B$, como já foi discutido. Esta discrepância, entre os valores calculados e os determinados experimentalmente, indica que deve haver outros fatores envolvidos no processo desta reação, os quais não foram incluídos nos cálculos (como exemplo fatores estéricos).

Os perfis energéticos (vide Fig.35) calculados para as reações estudadas, / nesta seção, indicam que o primeiro estado de transição é o que controla a velocidade de reação, o que está de acordo com os altos valores das razões de mobilidade F/Cl.

Há necessidade de interpretação do perfil da reação de hidrólise de 1-MeO-2,4,6-TNB, pois este apresenta o estado final mais energético que o estado inicial e o complexo intermediário. Esse acontecimento, é devido ao fato da transferência protônica entre a espécie (II) (reação ácido-base), não ter sido computado no cálculo, como mostra a figura 36 (vide página 157).

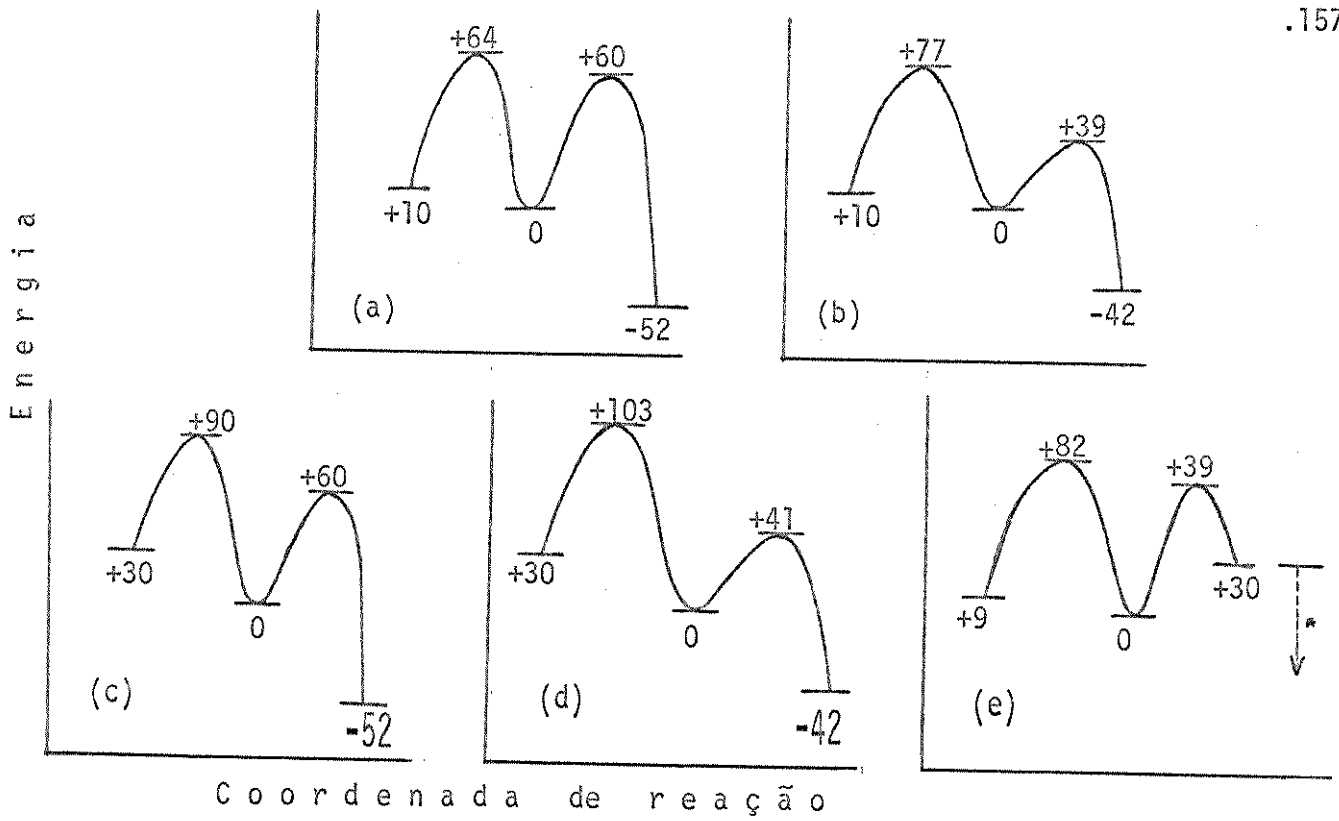


Fig.35 - Perfis energéticos das reações:
 Iso-propanólise: (a) 1-F-2,4,6-TNB; (b) 1-Cl-2,4,6-TNB
 Hidrólise de: (c) 1-F-2,4,6-TNB; (d) 1-Cl-2,4,6-TNB;
 (e) 1-MeO-2,4,6-TNB.

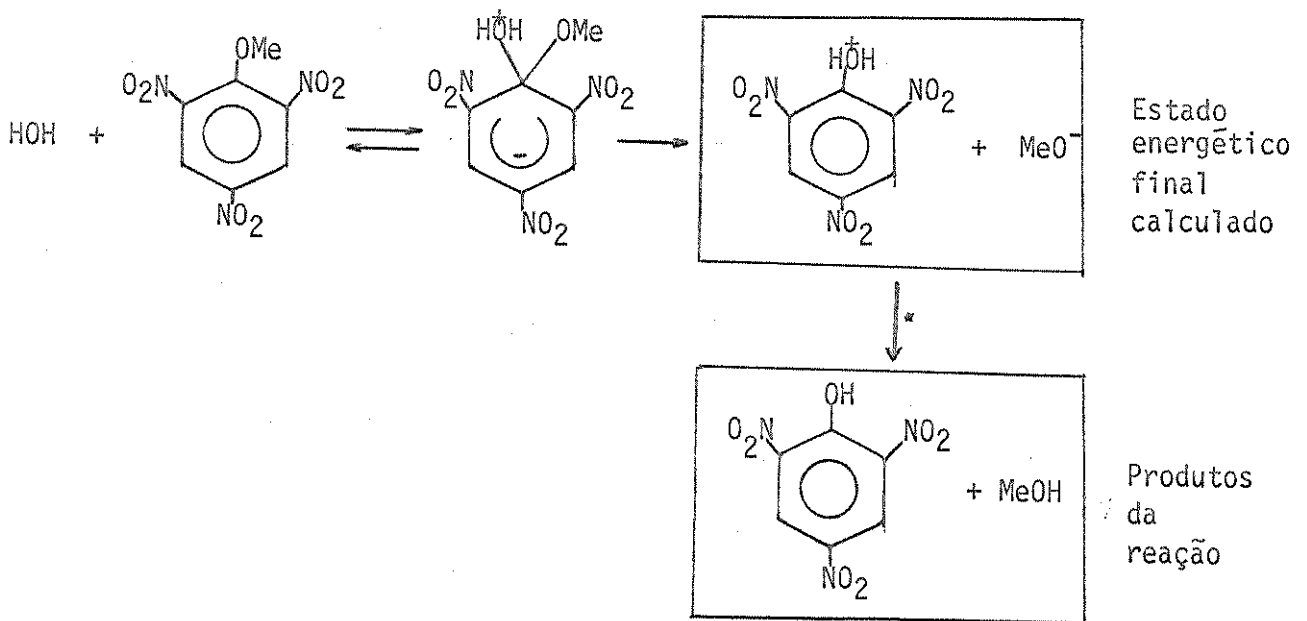


Fig.36 - Hidrólise de picrilmetil éter

A transferência do próton, no estado final, reação ácido-base (vide figura 36), causaria um abaixamento do nível da energia potencial, relativo ao estado final apresentado no perfil energético calculado (vide figura 35 (e)).

TABELA 84

Série de Termos^a
(vide página 20)

substrato	reagente	ligação que foi quebrada no C.I.	ii	iii	iv	v	vi	viii	ix	soma
1-F-2,4,6-TNB	HOH	C - $\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+783 ^b	+867
		C - F	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+226	+310
1-Cl-2,4,6-TNB	HOH	C - $\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+783	+867
		C - Cl	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+266	+310
1-MeO-2,4,6-TNB	HOH	C - $\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	+309	-263	-238	-38	+255	+38	+783	+846
		C - OMe	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+226	+310
1-F-2,4,6-TNB	i-PrOH	C - $\overset{+}{\text{O}}\text{HiPr}$	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+595 ^b	+679
		C - F	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+226	+310
1-Cl-2,4,6-TNB	i-PrOH	C - $\overset{+}{\text{O}}\text{HiPr}$	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+595	+679
		C - Cl	+309	-263	-238	-17	+255	+38	+226	+310

a - todos os termos de energia estão em unidades de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b - valores atribuídos segundo o exposto na página 155.

TABELA 85

Cálculos termodinâmicos semi-empíricos das energias de ativação para hidrólise e iso-propanólise dos substratos: 1-fluor-2,4,6-trinitrobenzeno, 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno; e hidrólise de 1-metóxi-2,4,6-trinitrobenzeno*.

substratos	reagente	ligação que foi quebrada no C.I.	calor de dissociação C-X (BDE) ou C-Y (BDE)	energia de ionização	energia de solvatação	série de termos	níveis de energia reativa	correspondente % da BDE e n ^o de energia reativa	efeito α subst.	níveis de energia dos E.Ts.	$\Delta E^\ddagger$ formação reverso	
1-F-2,4,6-TNB	HOH	C - OH ₂ ⁺	+381 ^a	-1218 ^c	0	+867	+30	28%	+107	-17	+90	60 142
		C - F	+448	-337	-473	+310	-52	18%	+81	-21	+60	
1-Cl-2,4,6-TNB	HOH	C - OH ₂ ⁺	+381	-1218	0	+867	+30	28%	+107	-4	+103	73 145
		C - Cl	+335	-356	-331	+310	-42	18,5%	+62	-21	+41	
1-MeO-2,4,6-TNB	HOH	C - OH ₂ ⁺	+381	-1218	0	+846	+9	25%	+95	-13	+82	73 52
		C - OMe	+322	-255	-347	+310	+30	28%	+90	-21	+69	
1-F-2,4,6-TNB	i-PrOH	C - OH ⁺ iPr	+322 ^b	-991 ^d	0	+679	+10	25%	+81	-17	+64	54 116
		C - F	+448	-337	-473	+310	-52	18%	+81	-21	+60	
1-Cl-2,4,6-TNB	i-PrOH	C - OH ⁺ iPr	+322	-991	0	+679	+10	25%	+81	-4	+77	67 119
		C - Cl	+335	-356	-331	+310	-42	18,5%	+60	-21	+39	

a - ref.98.

b - tomada como sendo igual à ligação C - OMe.

c - ref.99.

d - ref.100.

* - todos os termos de energia estão em unidades de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6. SUMÁRIO

6.1 - EXPERIMENTOS COM OS SUBSTRATOS 2- E 4-CLOROPIRIDÍNICOS

As reações de metanólises mostraram ser mais rápidas do que as de hidrólises (cerca de 30 a 300 vezes), com os substratos cloro- e cloronitro-piridínicos. Os valores das constantes de reação (Hammett) estimados para estas reações apresentaram-se relativamente baixos.

Na comparação das reatividades dos RO^- com os ROH ($R = Me$ ou H), notou-se que os RO^- tem maior preferência pela posição 2- que os ROH . Este fato demonstra um efeito eletrostático diferencial do nitrogênio piridínico às posições 2 e 4. As constantes de velocidades das reações com RO^- são bem maiores (cerca de 10^8 a 10^{12} vezes) do que as das reações com ROH , como já se esperava.

Na comparação da reatividade do MeO^- com a do OH^- , encontramos uma alta razão de reatividade do MeO^- sobre o OH^- (cerca de 10^4 vezes). Este valor, é anormalmente alto quando comparado com os encontrados em reações com substratos neutros e aniônicos. Na tentativa de explicarmos esta anomalia, propusemos um estado de transição determinante da velocidade de reação, em que há um alto grau de transferência do próton (do OH^- entrante) para um segundo OH^- .

6.2 -EXPERIMENTOS COM OS SUBSTRATOS DERIVADOS DE PICRILA (1-X-2,4,6-TRINITROBENZENO).

As razões de mobilidade F/Cl , obtidas nas hidrólises, metanólises e iso-/propanólises são bastante altas (cerca de 10^4). Tanto para o composto fluor- como para o cloro-derivado, foi encontrado a seguinte ordem de reatividade (solvólise) $MeOH > i-PrOH > HOH$.

As energias de ativação dessas reações de solvólises foram calculadas, pelo método de aproximações termoquímicas, e comparadas com os valores experimentais, obtendo-se, em geral, uma boa concordância, com excessão da iso-propanólise de / cloreto de picrila.

Como uma extensão a este trabalho, foi feito um estudo das reações secundárias do metilpicril éter produzido na metanólise de cloreto e iodeto de picrila.

5. SUMMARY

5.1 - EXPERIMENTS WITH 2- AND 4-CHLOROPYRIDINIUM SUBSTRATES.

The solvolysis reactions of chloro- and chloronitro-pyridinium salts showed that methanol is between 300 and 30 times more reactive than water. Hammett reaction constant (ρ) values estimated for these reactions were relatively low.

In comparing reactivity of solvent and lyate ions (MeO^- , MeOH ; OH^- , HOH) it was noteworthy that anions demonstrated greater preference for the 2-position than the neutral reagents. This demonstrates differential electrostatic effects of the pyridinium nitrogen at position 2 and 4. Their relative reactivity greatly favored the anions (between 10^8 and 10^{12} times) as expected.

In comparing OMe^- and OH^- it was especially significant that OMe^- is about 10^4 times more reactive. This is a much higher ratio than is encountered with neutral and anionic substrates. We suggest that the rate-limiting transition-state in the reactions of the cationic substrates has a high degree of transference of a proton from the entering hydroxide to a second hydroxide ion.

5.2 - EXPERIMENTS WITH PICRYL COMPOUNDS (1-X-2,4,6-TRINITROBENZENES)

The F/Cl mobility ratios obtained in hydrolysis, methanolysis and iso-propanolysis (solvolysis) reactions are high (about 10^4). Both in displacement of fluorine and chlorine the solvent reactivity order is $\text{MeOH} > i\text{-PrOH} > \text{HOH}$.

The activation energies of the solvolysis were also estimated by a thermochemical method using fundamental data. These agreed satisfactorily with the experimental values in all cases except the iso-propanolysis of picryl chloride.

As an extension of this section of our research we studied the secondary / reactions of picryl methyl ether produced in the methanolysis of picryl chloride and iodide.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.Miller, "Rev. Pure Appl. Chem.(Austral)", 1, 171 (1951).
2. J.Miller, "Aust. J. Chem.",9, 61 (1956).
3. H.Zollinger, "Accounts Chem. Research", 6, 335 (1973)
4. a) C.G.Swain, J.E.Sheats, and K.G.Harbison, "J. Amer. Chem. Soc." 97, 783 (1975); b) C.G.Swain, J.E.Sheats, D.G.Gorenstein, and K.G.Harbison, "J.Amer. Chem. Soc." 97, 791 (1975)
5. C.F.Bernasconi, "M.T.P. Internat. Rev. Sci." Org. Chem., ser. 1, 3, 33 (1973)
6. W.A.Waters, "J. Chem. Soc.", 266 (1942)
8. a) J.D.Roberts, H.E.Simmons, L.A.Carlsmith and C.W.Vaughan, "J. Amer.Chem. Soc.",75, 3290 (1953); b) J.D.Roberts, D.A.Semenow, H.E.Simmons and L.A.Carlsmith,"J. Amer. Chem. Soc.", 78, 601 e 611 (1956); c) E.F.Jenny and J.D.Roberts, "Helv. Chem. Acta", 38, 1248 (1955); d) A.T.Bottini and J.D.Roberts, "J. Amer. Chem. Soc." 79, 1458 (1957).
7. R.W.Taft, "J. Amer. Chem. Soc.", 83, 3350, (1961)
9. J.Miller,"Aromatic Nucleophilic Substitution",Elsevier Publishing Company, London, pp.: a) 30; b) 209-213; c) 204; d) 213; e) 140-156; f) 222; h) 68; i) 99.
10. J.K.Kim and J.F.Bunnett, "J. Amer. Chem. Soc.", a) 92, 7463 (1970); b) 92, 7464 (1970).
11. a) J.Cornelisse, G.P.De Gunst and E.Havinga, "Advances in Physical Organic Chemistry", Academic Press, London, vol. 11, p.225, (1975); b) J.Cornelisse and E.Havinga, "Chemical Reviews", 75, 353 (1975).
12. a) J.F.Bunnett and R.E.Zahler, "Chem. Rev.", 49, 273 (1951); b) J.F.Bunnett, "Quart. Rev.", 12, 1 (1958); c) J.F.Bunnett and J.J.Randall, "J. Amer. Chem Soc.", 80, 6020 (1958).
13. M.E.C.Biffin, J.Miller, A.G.Moritz and D.B.Paul, "Aust.J. Chem.", a) 22, 2561 (1969); b) 23, 957 (1970); c) 23, 963 (1970)
14. J. Meisenheimer, "Ann", 313, 242 (1902).
15. E.Buncel, A.R.Norris, and K.E.Russell, "Quart. Rev. Chem. Soc.", 123 (1968).
16. P.Buck, "Angew. Chem." internat Edit., 8, 120 (1969) .

17. M.B.Crampton, "Advan. Phys. Org. Chem.", 7, 211 (1969).
18. M.J.Strauss, "Chem. Rev.", 70, 667 (1970).
19. D.V.Banthorpe, "Chem.Rev.", 70, 297 (1970).
20. M.Liveris, "Some Aspects of Aromatic Halogen Replacements"; Thesis of Doctor of Philosophy, Faculty of Science of the University of Western Australia (1965).
21. C.G.Swain and C.B.Scott, "J. Amer. Chem. Soc.", 75, 141 (1953).
22. a) J.O.Edwards, "J. Amer. Chem. Soc.", 76, 1540 (1954); b) 78, 1819 (1956); c) J.O.Edwards and R.G.Pearson, "J. Amer. Chem. Soc.", 84, 17 (1962).
23. a) J.Miller, "Ciência e Cultura", 24, 11 (1972); b) 24, 121 (1972).
24. L.Senatore, E.Cuiffarin, A.Fava and G.Levita, "J. Amer. Chem. Soc.", 95, 2918 (1973).
25. G.Bartoli, F.Ciminali and P.E.Todesco, "J. Org. Chem.", 40, 872 (1975).
26. J.Miller, "Aust. J. Chem.", 22, 921 (1969).
27. J.Miller and H.W.Yeung, "J. Chem. Soc. Perkin II", 1553 (1972)
28. a) J.Murto, "Acta. Chem. Scand.", 18, 1024 (1964); b) J.D.Reinheimer, R.C. Taylor and P.E.Rohrbaugh, "J. Amer. Chem. Soc.", 83, 835 (1961).
29. J.F.Bunnett and J.J.Randall, "J. Amer. Chem. Soc.", 80, 6020 (1958).
30. R.E.Parker and T.O.Read, "J. Chem. Soc.", a) 9 (1962); b) 3149 (1962).
31. G.B.Barlin and J.A.Benbow, "J. Chem.Soc. Perkin II", 790 (1974)
32. a) L.P.Hammett, "J. Amer. Chem. Soc.", 59, 96 (1937); b) L.P.Hammett, "Trans Faraday Soc.", 34, 156 (1938); c) L.P.Hammett, "Physical Organic Chemistry", Mc. Graw-Hill Book Co, N.Y., 2nd Ed., (1970)
33. M.J.S.Dewar and P.J.Grisdale, "J.Amer. Chem. Soc.", 84, 3539 (1962).
34. M.E.C.Biffin, J.Miller and R.Roper, "Aust. J. Chem.", 22, 2555 (1969).
35. a) B.A. Bolto, J.Miller and V.A.Williams, "J. Chem. Soc.", 2926 (1955); b) G.P.Briner, J.Miller, M.Liveris and P.G.Lutz, "J. Chem. Soc.", 1265 (1954).
36. W.Greizerstein and J.A.Brieux, "J. Amer. Chem. Soc.", 84, 1032 (1962).
37. C.F.Bernasconi, "J. Phys. Chem.", 75, 3636 (1971).
38. A.K.Seinkman, S.I.Suminov and A.N.Kost, "Russian Chem. Rev.", 42, 645 (1973)
39. J.Miller, "J. Amer. Chem. Soc.", 85, 1628 (1963).
40. a) C.L.Jackson and F.H.Gazzolo, "Amer. Chem. J.", 23, 376 (1900); b) C.L.Ja-

- Jackson and R.B.Earle, "Amer. Chem. J.", 29, (1903).
41. J.Miller, "Aust. J. Chem.", 22, 2561 (1969).
 42. a) K.C.Ho, J.Miller, and K.W.Wong, "J. Chem. Soc. B", 310 (1966); b) D.L. Hill, K.C.Ho and J.Miller, "J. Chem. Soc. B", 299 (1966).
 43. a) F.H.Kendall and J.Miller, "J. Chem. Soc. B", 119 (1967); b) F.H.Kendall, J.Miller and R.Wong, "J. Chem. Soc. B", 1521 (1971).
 44. G.S.Hammond, "J. Amer. Chem. Soc.", 77, 334 (1955).
 45. T.L.Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds", 2nd Ed., Butterworths Scientific Publications, London (1958), Tables 11.5.1 and cap. 9 and 10.
 46. G.E.K.Branch and M.Calvin, "The Theory of Organic Chemistry", Prentice-Hall, Inc., N.Y., p. 289 (1941).
 47. F.M.Page and T.M.Sugden, "Trans. Faraday Soc.", 53,1092 (1957).
 48. J.Murto, "Acta Chem. Scand.", 20, 303 (1966).
 49. a) R.E.Robertson, "Canadian J. Chem.", 33, 1536 (1955); b) E.A.Guggenheim, "Phil. Mag.", 2, 538 (1926)
 50. J.P.Chesick and A.Patterson Jr.. "J. Chem. Education", 37, 243 (1960).
 51. K.J.Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates" Mc Graw-Hill Book Company, p.54 (1969).
 52. G.L.Squires, "Practical Physics", Mc. Graw-Hill, London, p.38 (1968).
 53. C.S.Marvel, E.W.Scott and K.L.Amstutz, "J. Amer. Chem. Soc.", 51, 3638 (1929)
 54. R.H.Perry and C.H.Chilton, "Chemical Engineers Handbook", Mc. Graw-Hill, 5th Ed., p. 27 (1973).
 55. E. Ochiai, "J. Org. Chem.", 18, 548 (1953).
 56. W.Foerst, "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry", Academic Press, London, vol.III, p. 96 (1964).
 57. R.H.Sprague and L.G.S.Brooker, "J. Amer. Chem. Soc.", 59, 2697 (1937).
 58. S.Theodor, D.Batz, and H.Lerche, "Chemische Berichte", (1970), 103 (1), 1-6 (Ger).
 59. "Dictionary of Organic Compounds", Eyre & Spottiswoode Publishers Ltd., London, vol. 2, p. 684 (1965)
 60. C.K.Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, N.Y. 2nd Ed., (1969)

61. E.S.Rudajov, I.V.Kozhevnikov, U.V.Zamashchikov, "Russian Chem. Rev.", 43, 305, (1974)
62. J.M.Costello and S.T.Bowden, "Rec. Trav. Chim.", 77, 36 (1958)
63. R.Boyer, E.Y.Spencer and G.F.Wright, "Canad. J. Res.", 24B, 202 (1946).
64. E.Ochiai, "Chem. Pharm. Bull", 8, 28 (1960).
65. N.N.Vorozhtsov Jr. and G.G.Yakobson, "Zh. Obshch. Khim.", 31, 3705 (1961); Chem. Abstr., 57, 9707a.
66. G.C.Shaw and D.L.Seaton, "J. Org. Chem.", 26, 5227 (1961).
67. "Dictionary of Organic Compounds", Eyre & Spottiswoode Publishers Ltd., p. 2750, (1965).
68. "Sadtler Research Laboratories Inc.",=2853 K, (1970).
69. G.B.Barlin and J.A.Benbow, "J.Chem. Soc. Perkin II", 790 (1974).
70. S.F.Mason, "J.Chem. Soc.", 1253 (1959).
71. "Sadtler Research Laboratories Inc.", 397K (1966).
72. "Eight Peak Index of Mass Spectra", Mass Spectrometry Data Centre 1st Ed. vol. 1, (1970).
73. Z. Rappoport, "Handbook of Tables for Organic Compounds Identification 3rd Ed., The Chemical Rubber Co., p.321, (1967).
74. M.E.C.Biffin, J.Miller and R.Ropper, "Aust. J. Chem.", 22, 2555 (1969).
75. R.A.Abramovitch, F.Helmer and M.Liveris, "J. Chem. Soc. B", 492 (1968).
76. T.L.Chan and J.Miller, "Aust. J. Chem.", 20, 1595 (1967).
77. a) M.Liveris and J.Miller, "Aust. J. Chem.", 11, 297 (1958); b) M.Liveris and J.Miller, "J. Chem. Soc.", 3486 (1963).
78. G.P.Briner and J.Miller, "J. Chem.Soc.", 4682 (1954).
79. J.F.Bunnett and G.T.Davis, "J. Amer. Chem. Soc.", 76, 3011 (1954).
80. J.Murto, "Acta Chem. Scand.", 18, 1029 (1964).
81. H.R.Freire, "Estudos Cinéticos de bases de Schiff e compostos relacionados", Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, p.40, (1976).
82. J.D.Reinheimer, R.C.Taylor and P.E.Rohrbaugh, "J. Amer. Chem. Soc.", 83, 835 (1961).
83. G.D.Leahy, M.Liveris, J.Miller and A.J.Parker, "Aust. J. Chem.", 9, 382 , (1956)

84. E.Sakazaki, "Alguns aspectos de reatividade nucleofílica nas reações de Substituição nucleofílica Aromática", Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, p.107, (1976).
85. K.B.Lam, J.Miller and P.J.S.Moran, "J. Chem. Soc. Perkin II", 457 (1977).
86. C.W.L.Bevan and J.Hirst, "J. Chem. Soc.", 254 (1956)
87. J.Hirst and K.U.Rahman, "J. Chem. Soc. Perkin II", 2129 (1973).
88. G.I.Feutrell and R.N.Merrington, "Aust. J. Chem.", 25, 1719. (1972).
89. A.Kirkien-Konasiewicz and A.Maccoll, "J. Chem. Soc.", 1267 (1964).
90. M.D.Taylor and L.R.Grant, "J. Org. Chem.", 25, 678 (1960).
91. H.Tudos and L.Otvos, "Chemical Abstracts", 62, 11648b.
92. D.M.Brewis, N.B.Chapman, J.S.Paine, and J.Shorter, " J. Chem. Soc. Perkin II", 1802 (1974).
93. S.S.Gitis, M.O.Tereskevich, L.I.Garus, A.I.Glaz and O.K.Skarre, "Zh. Obshch. Khim", 31, 2902 (1961); Chem. Abstr. 56, 14141, (1962).
94. S.S.Gitis, I.P.Gragerov and A.I.Glaz, "Zh. Obshch. Khim", 32, 2803 (1962); Chem. Abstr. 58, 7852 (1962).
95. V.V.Pushkanev and B.N.Krustalev, "Zhur. Priklad. Khim", 38, 1777, (1965).
96. J.A.Winter, "Nature", 209, 199 (1966).
97. H.Sjogren and E.Lendholm, "Phys. Letters", 4, 85 (1963).
98. T.L.Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds", Butterworths Scientific Publications, London, p. 208, (1954).
99. J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm, A.F.T. Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, vol.2, p. 743, (1973).
100. I.Omura, H.Baba and K.Iigasi; "Bull. Chem. Soc. Japan", 28, 147 (1955).