



INSTITUTO DE QUÍMICA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS REAÇÕES DE  
SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

REAÇÕES NUCLEOFÍLICAS DE PIRIDINA  
E ALGUNS DERIVADOS COM SUBSTRATOS  
AROMÁTICOS

*Maria do Carmo Alves Gerez*  
*Tese de Mestrado*

ORIENTADOR :

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

CAMPINAS

1978

*A memória dos meus  
inesquecíveis pais.*

*Para José Carlos  
e Vladimir*

AGRADEÇO:

- À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- À FAPESP ( Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de S.Paulo) pelo apoio à nossa equipe com o auxílio em equipamentos prestado ao orientador;
- Ao Instituto de Matemática, Estatística e Ciências de computação da UNICAMP, pela utilização do equipamento de computação;
- Aos colegas do Instituto de Química da Unicamp, particularmente :

Prof. Dr. Paulo José Samenho Moran , pelas construtivas sugestões e grandiosa ajuda na elaboração deste trabalho;

Profas. Lourdes Moroso e Maria da Graça Nascimento, pela assistência na preparação deste manuscrito;

Natanael Lopes Dias e Lúcia Helena F. Toffano, técnicos do laboratório;

- À Luiz Carlos Burgos Terdiman, pelo paciente trabalho datilográfico;

- e em especial:

Prof. Dr. Joseph Miller, pela orientação segura e amigável.

## SUMÁRIO

Foram estudadas quantitativamente as reações de substituição nucleofílica de piridina, 2-, 3- e 4-picolina, 2- e 4-fenil-piridina, quinolina e isoquinolina com um ou ambos substratos aromáticos monocíclicos: 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila).

Notou-se que aminas terciárias deste tipo possuem níveis de reatividade relativamente baixos, quando comparado com o  $\text{MeO}^-$  em metanol, como conveniente padrão.

Mesmo em solvente protônico, metanol, no qual o  $\text{Cl}^-$  deslocado é bem solvatado, (tendo assim a sua reatividade nucleofílica reduzida) notou-se evidência de reversibilidade da reação de substituição que relacionou-se também à alta mobilidade de grupos nucleofugitivos catiônicos. Também houve evidência que o próprio solvente entra em competição com o  $\text{Cl}^-$ , reagindo com os produtos, sais aril-piridínicos.

Foi destacado neste estudo uma avaliação dos efeitos estéricos nas reações de piridina e alguns derivados, com os dois substratos que diferem entre si por terem uma ou duas posições "orto" ocupadas por grupo nitro.

Mesmo nas reações das aminas com 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno, onde se espera menores efeitos estéricos, já foi indicado níveis de impedimento estérico bastante grande. Nas reações com cloreto de picrila (1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno) os impedimentos estéricos foram ainda bem maiores. Com este substrato de alta reatividade intrínseca, notamos que nos casos de maior impedimento estérico, ocorreu ataque nucleofílico do solvente, apesar da reação exigir mais elevadas temperaturas.

Os conhecimentos de reatividade de reações e de efeitos estéricos nas reações de aminas terciárias heteroaromáticas com substratos aromáticos estavam completamente desconhecidas.

Existem, também, poucas informações quantitativas sobre as reações de tais aminas com substratos alifáticos. Estas foram comparadas com nossos resultados.

## SUMMARY

Quantitative studies have been made of the nucleophilic substitution reactions of pyridine, 2-, 3-, and 4-picoline, 2- and 4-phenyl-pyridine, quinoline and isoquinoline with one or both of the monocyclic aromatic substrates 1-chloro-2,4-dinitrobenzene and 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzene (picryl chloride).

It was shown that tertiary amines of this type have relatively low reactivity when compared with  $\text{MeO}^-$  as a convenient standard.

Even in the protonic solvents, methanol, in which the  $\text{Cl}^-$  displaced is well solvated (thus with its nucleophilic reactivity reduced) there was evidence of the reversibility of the substitution reaction; which relates also to the high mobility of cationic nucleofugic groups. There was also evidence that the solvent itself competes with  $\text{Cl}^-$  in reacting with aryl-pyridinium products.

An evaluation of steric effects in these reactions was stressed, the two substrates differing from each other in having one or both ortho positions occupied by a nitro group.

Even in the reactions of the amines with 1-chloro-2,4-dinitrobenzene where one expects lesser steric effects, it was shown that they were quite large. They were still larger in the reactions with picryl chloride.

With the latter substrate, of high intrinsic reactivity, it was shown that in the cases where steric impediment was large, nucleophilic attack by the solvent occurred though requiring elevated temperatures.

There was no previous knowledge of steric effects or rate constants of the reactions of hetero-aromatic tertiary amines with aromatic substrates.

Little quantitative is known of the reactions of these amines with aliphatic substrates. Such information as is available was compared with our results.

## 1. OBJETIVO DO TRABALHO

Aminas, como uma classe de reagentes, constituem o grupo mais comum de reagentes nucleofílicos neutros. No entanto as reações de aminas terciárias, na substituição nucleofílica aromática tem sido bastante negligenciada. Apesar de que, um número considerável de compostos piridínicos quaternários têm sido preparado, quase nada quantitativo é conhecido acerca de sua formação. O seu principal uso tem sido na investigação (essencialmente qualitativa) da abertura do anel hetero-aromático com certos reagentes<sup>(44)</sup>.

Quanto ao uso de piridinas substituídas em tais reações a literatura química quase nada contém.

Outro tópico, em substituição nucleofílica aromática, que não tem recebido a atenção que realmente merece é o estudo de efeitos estéricos.

Portanto decidimos iniciar um estudo cujo objetivo principal é contribuir para preencher em parte estas importantes lacunas em nosso conhecimento de reações  $S_NAr$ .

Para este fim fizemos estudos quantitativos de caráter exploratório de reações de quaternização de piridina e certos derivados selecionados, utilizando como substratos: 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloro de picrila).

Sabíamos que estas reações são complicadas pela possível ocorrência de reações inversas nas condições utilizadas<sup>(46)</sup>.

Os solventes protônicos são os mais favoráveis nas reações onde os reagentes são neutros e os produtos iônicos. Porém estávamos cientes que, em tais solventes, as aminas com

forte impedimento estérico, são capazes de reagir tão lentamente que a reação observada é a de solvólise, pois os solventes protônicos tem caráter nucleofílico<sup>(42)</sup>.

Apesar do exposto acima, achamos que o assunto tem tal importância que justifica este estudo apesar das dificuldades e complicações já esperadas.

Temos certeza que reações desse tipo (espécies neutras formando ions) mostram forte susceptibilidade às mudanças de solvente, mas decidimos que não devíamos incluir este estudo neste trabalho, tendo em vista o tempo disponível para esta fase inicial. Evidentemente deverá ser incluída nas extensões futuras deste projeto geral.

## 2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Substituições Nucleofílicas

A substituição nucleofílica no átomo de carbono alifático já havia sido estudada desde o início da ciência da Química Orgânica, mas só a partir de 1930 é que várias interpretações quantitativas e mecanísticas foram dadas por INGOLD e seus colaboradores <sup>(2,3)</sup>, que esclareceram esta classe de reações.

Muitos estudos cinéticos de substituição eletrofílica-aromática foram efetuados e sistematizados pelo mesmo pesquisador. Este importante conceito de mecanismo foi também desenvolvido por Hughes, que o apresentou em várias épocas <sup>(4,5,6,7)</sup>.

No entanto, as substituições nucleofílicas em compostos aromáticos, embora tenham sido encontradas desde 1854 <sup>(8)</sup> e -longamente utilizadas em sínteses, só em 1950 é que tiveram uma pesquisa mais ativa no campo de mecanismos e reatividade. Em compostos simples como o benzeno e clorobenzeno estas reações são desfavorecidas, devido a repulsão eletrônica entre o nucleófilo e os elétrons- $\pi$  do anel <sup>(10,14)</sup>, mas com grupos substituintes apropriados, as substituições nucleofílicas tornam-se mais favoráveis.

Em 1951 duas revisões foram publicadas; uma por Bunnett e Zahler <sup>(21 a)</sup> e outra por Miller <sup>(10)</sup> indicando os fatores envolvidos nas substituições nucleofílicas de compostos aromáticos.

Um quadro mais completo foi mostrado em 1958 por Bunnett <sup>(11)</sup>, em 1963 por Ross <sup>(12)</sup> e em 1968 por Miller <sup>(13)</sup> através de sua monografia sobre o assunto.

### 2.1.1. Substituição Nucleofílica Aromática

As reações de Substituição Aromática\* estão classificadas segundo os seus mecanismos em: mecanismo unimolecular  $S_N1$ ; mecanismo bimolecular  $AES_N2$ ; mecanismo benzino  $EAS_N2$ ; mecanismo radicalar nucleofílico e mecanismo de foto substituição aromática.

#### 2.1.1.1. Mecanismo Unimolecular ( $S_N1$ Ar)

Dentre as poucas reações que mostram evidências de um mecanismo unimolecular, as mais extensivamente estudadas foram a decomposição não catalizada do cátion aril diazônio em soluções (15, 16), embora alguns autores (17) duvidem que estas reações se processem através de um intermediário cátion aril.

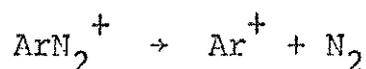


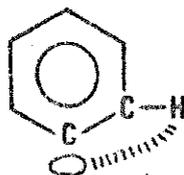
Fig. 1. Reação tipo  $S_N1$  dos cátions aril diazônios.

---

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

O mecanismo apresentado na fig. 1 foi proposto por Waters<sup>(18)</sup> em 1942. Segundo esse mecanismo o estado de transição não envolve o nucleófilo  $\gamma^-$ . A existência do cátion aril como intermediário da reação é questionável<sup>(17)</sup>, pois a carga positiva não pode ser delocalizada através das formas de ressonância convencionais, visto que o orbital deficiente em elétrons é perpendicular aos orbitais- $\pi$  moleculares<sup>(15 a)</sup>.

Contudo, recentemente, Swain forneceu evidência para reações através de espécies  $Ar^+$ , indicando que há algum grau limitado de estabilização através de hiperconjugação, com os C-H "orto".



Taft sugere, por sua vez, que estes intermediários podem ganhar certa estabilidade como um cátion aril (bi-radical) tripleto.

#### 2.1.1.2. Mecanismo de Eliminação-adição ou Benzino.

Este mecanismo é característico de reações  $S_NAr$  em que o

grupo entrante pode ocupar tanto a posição previamente ocupada pelo grupo nucleofugitivo como a posição orto a ele. Diversos pesquisadores são favoráveis a esse mecanismo quando se empregam reagentes fortemente básicos. A fig. 2 representa esse mecanismo na reação estudada por Roberts e seus colaboradores<sup>(20)</sup>.

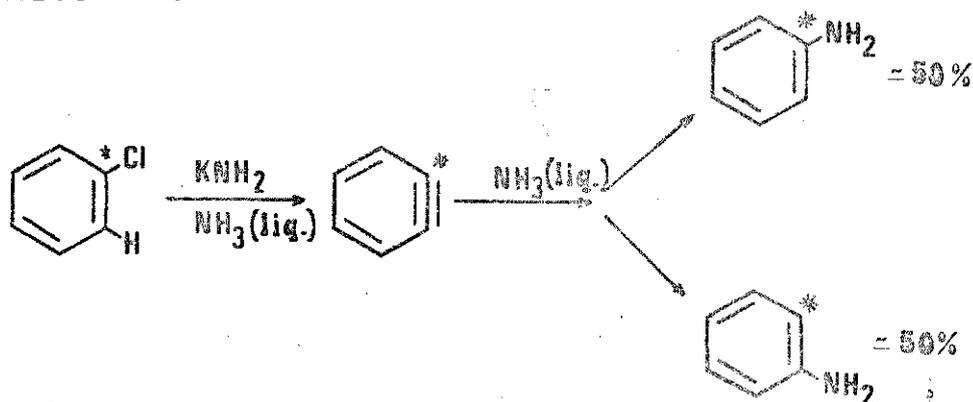


Fig. 2. Reação  $S_NAr$  via Benzino (\* =  $^{14}C$ ).

Os fatores que favorecem o mecanismo de eliminação-adição são<sup>(13)</sup>:

a) A presença de um átomo de hidrogênio ligado na posição "orto" ao grupo nucleofugitivo<sup>\*\*</sup> (que deve ter caráter ácido-gênico).

b) Reagentes fortemente básicos (caráter mais básico do que nucleofílico).

c) Substratos de baixa reatividade pelo mecanismo  $S_N2$  (adição-eliminação).

### 2.1.1.3. Mecanismo de Adição-Eliminação ou ativado ( $S_N2Ar$ )

Em princípio, a substituição de X por Y (vide figs. 3 e

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

4) pode processar-se por duas formas principais: ou a reação se processa pela substituição sincronizada (mecanismo de uma etapa); ou por um processo intermediário de relativa estabilidade (mecanismo de duas etapas).

O mecanismo sincrônico foi rejeitado devido a dificuldade de se visualizar conceitualmente um estado de transição razoável (21a). A razão mais importante é a impossibilidade do nucleófilo e do grupo nucleofúgico usarem o mesmo orbital  $sp^2$  (necessário se fosse mantido o caráter aromático do anel), para as ligações parciais ao centro de reação (vide fig. 3). É bom lembrar que nas reações  $S_N2$  -Alifáticas (mecanismo sincrônico) os lobos de um orbital "p" são usados para as ligações parciais (de um lado o nucleófilo e do outro o grupo nucleofúgico).

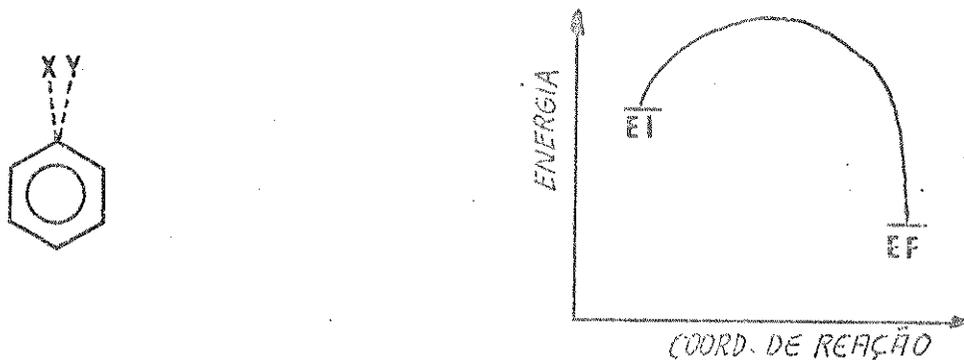


Fig. 3. Mecanismo Síncrono.

Em contraste, o mecanismo via complexo intermediário é mais facilmente aceito, devido aos trabalhos de Bunnett e colaboradores (21) e ainda os de Miller (22) especificamente acerca da estabilidade desses complexos.

Em casos propícios, os complexos intermediários (complexos  $\sigma$  ou complexos de Meisenheimer) são estáveis, e estes são conhecidos há mais de 70 anos (23).

Nos últimos anos houve um grande interesse na química desses complexos (24,25,26,27).

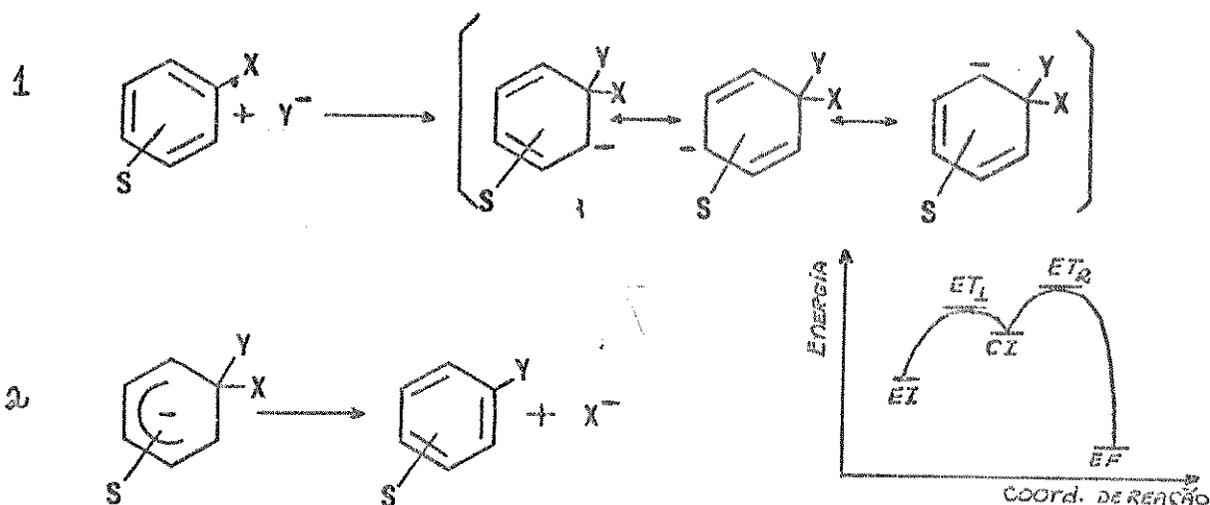


Fig. 4. Mecanismo via Complexo Intermediário.

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

Além do complexo- $\sigma$ , existem evidências da formação de complexos -  $\pi$ , embora Banthorpe (28) tenha indicado que para reações S<sub>N</sub>Ar de substratos ativados, a formação de tais complexos (complexos -  $\pi$ ) é usualmente encarado como sem importância.

O mecanismo, via complexo intermediário, requer formação de dois estados de transição (ET<sub>1</sub> e ET<sub>2</sub>) e pode ser apresentado como mostra a fig. 5. Nesse caso 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) são (29):

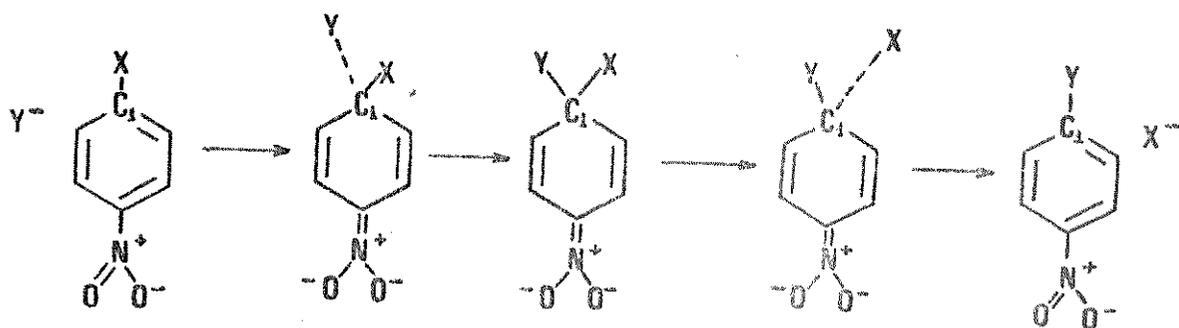


Fig. 5. Representação das etapas mais importantes de uma reação  $S_N2$  Ar - via complexo intermediário.

a) O nucleófilo  $Y^-$  aproxima-se lateralmente do anel formando inicialmente uma ligação iônica fraca com  $C_1$ , porque este se apresenta com a nuvem de elétrons  $\pi$  alterada, devido tanto aos grupos substituintes (de efeitos - M) como à eletro negatividade de X (ligado ao  $C_1$ ). Esta etapa é fracamente afetada por efeitos estéricos, pois a aproximação de  $Y^-$  é 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 tetraédrica  $sp^3$  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 de solvatação do íon 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 trans

formou-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 dos 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 do  $C_1$  no CI (complexo Intermediário) começa a variar de uma hibridização tetraédrica  $sp^3$  para uma trigonal  $sp^2$ , isto é, a estrutura ciclohexadieneto começa a variar para a estrutura benzenóide. Ocorre o encurtamento da ligação  $C_1-Y$ , variando de  $C_{alif}-Y$  para  $C_{ar}-Y$ , com 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 nucleofúgico pode ser relacionada a sua afinidade eletrônica. O efeito eletromérico realizado pelo grupo substituinte, se presente, também ajuda a retornar à estrutura benzenóide.

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 velocidade da reação.

Os fatores que favorecem o mecanismo adição-eliminação são (13):

- a) a presença de um bom grupo nucleofúgico.
- b) substituintes que "puxam elétrons". Eles têm a dupla

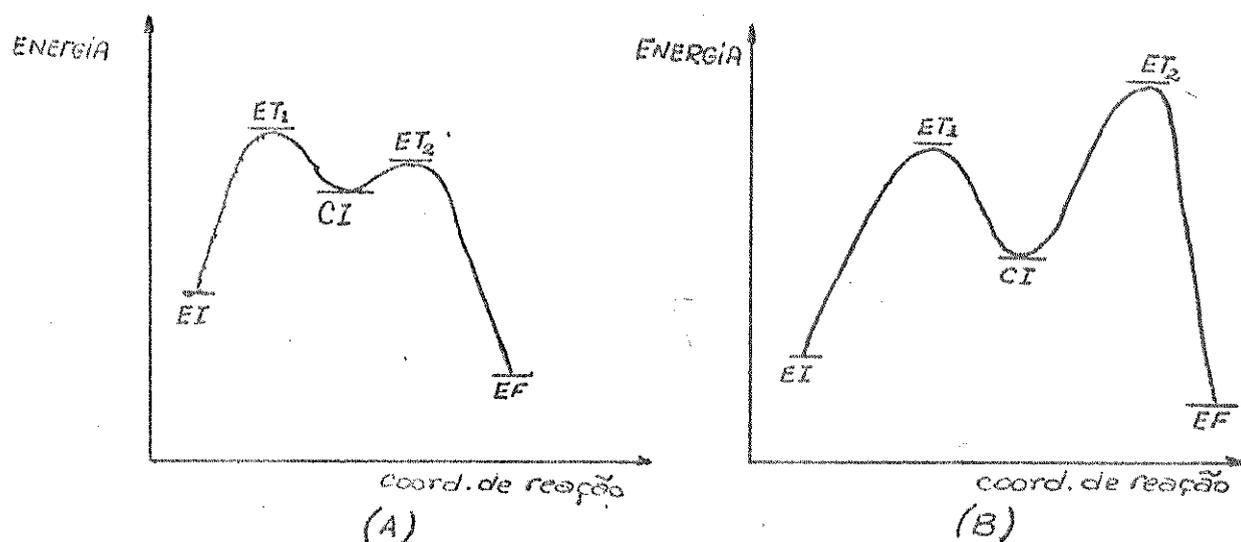


Fig. 6. Perfis energéticos de reações  $S_N2$  Ar<sup>-</sup> via complexo intermediário:

(A) - o  $ET_1$  controla a velocidade da reação.

(B) - o  $ET_2$  controla a velocidade da reação.

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 benzenóide.

## 2.2. Nucleófilos

Cabe aqui um breve comentário sobre nucleófilos e sua reatividade, já que são eles os reagentes que nos interessam mais de perto nas reações de substituição aromática.

Os nucleófilos são átomos ou grupos de átomos que possuem ou podem desenvolver (p.e., por fissão) um par de elétrons disponível para formar uma nova ligação entre ele e um

outro átomo, no caso o substrato (centro eletrofílico). Este doador de elétrons será quase sempre um ânion ou uma molécula neutra.

$\overset{\curvearrowright}{\text{Nu}}$  (nucleófilo) - já tem um par de elétrons disponível.

Por exemplo:  $\text{OMe}^-$ ,  $\text{Me}_3\ddot{\text{N}}$ .

$\text{Nu}^- \int \text{LG}^{\text{E}}$  - não tem um par de elétrons disponível e é necessário que o  $\text{LG}^{\text{E}}$  saia para que o reagente seja um nucleófilo.

Por exemplo:  $\text{R-MgX}$ .

As características necessárias para que tal par de elétrons possa ser compartilhado, depende de diversos fatores que foram indicados por Miller<sup>(13)</sup>.

As velocidades das reações  $\text{S}_{\text{N}}1$  são independentes da força do nucleófilo.

Em reações  $\text{S}_{\text{N}}2$  podemos afirmar, quanto a reatividade do nucleófilo, (que pode contudo variar ainda conforme o substrato, solvente, grupo nucleofugitivo<sup>(30,31)</sup> que:

a) um nucleófilo com carga negativa é sempre mais forte que o correspondente ácido conjugado:



b) nucleófilos cujos átomos atacantes pertencem a mesma fila na tabela periódica variam de força paralelamente à sua basicidade:



c) numa mesma coluna, a nucleofilicidade varia tipicamente na ordem inversa da basicidade:

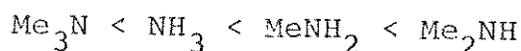


De um modo geral, quanto mais disponível o par de elétrons, mais reativo o nucleófilo. Em reações  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  os princi-

tais fatores que favorecem a força cinética do nucleófilo são (32):

- a) ele deve formar ligação forte com o C do anel eletrofílico;
- b) deve ter valor baixo de energia de ionização;
- c) se aniônico, deve ter baixa energia de solvatação; se neutro, deve formar intermediários com alta energia de solvatação. A influência da mudança de solvente está relacionada a este fato;
- d) outro fator favorável é o de ter alta polarizabilidade.

Os nucleófilos neutros mais importantes são as aminas, cuja reatividade relativa depende sobretudo da energia de ionização mas também da força de ligação e da solvatação (esta predomina em outros nucleófilos neutros) (32)

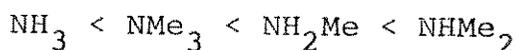


A nucleofilicidade cinética frente ao  $\text{C}_{\text{ar}}$  é dada acima, e decorre da ação conjunta dos quatro fatores citados acima. O efeito conjunto da energia de ligação e energia de solvatação levam à ordem de reatividade:



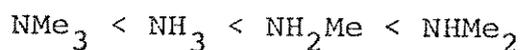
A energia de ionização decresce de  $\text{NH}_3$  para  $\text{NR}_3$  e leva a uma ordem inversa, em variação não monotônica.

Vale salientar que estes fatores (com exceção da polarizabilidade) em relação à basicidade, para ácidos de Bronsted-Lowry leva à ordem:



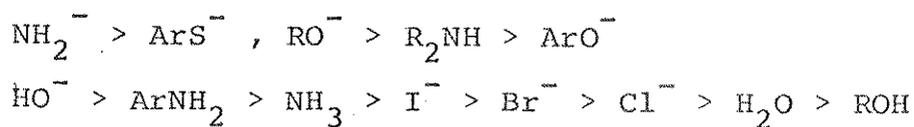
No caso de força nucleofílica (cinética) ao carbono aromático, mesmo com apenas grupos metilas ou hidrogênio, ligados ao nitrogênio, já existe alguma influência de efeitos estéricos.

Assim a ordem experimental mostra inversão do  $\text{NH}_3$  e  $\text{Me}_3\text{N}$ , dando assim a ordem:



Obviamente esta ordem é sujeita a modificação adicional onde os efeitos estéricos são maiores.

Uma ordem aproximada de nucleofilicidade em  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  é a seguinte:



### 2.3. Mobilidade dos grupos nucleofugitivos

A mobilidade consiste na facilidade relativa com que o grupo nucleofugitivo é deslocado nas reações de substituição nucleofílica.

A mobilidade do grupo nucleofugitivo nas reações de substituição nucleofílica é, obviamente, um dos aspectos-chaves em tais reações. No caso das reações  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  no mecanismo principal ( $\text{AES}_{\text{N}2}$ ): veja pág. 6, a reação passa através de um complexo -  $\sigma$  flanqueado por dois estados de transição (da formação e decomposição do complexo -  $\sigma$ , dando os produtos).

A influência da mobilidade na etapa determinante da velocidade de reação é bastante importante.

Quando a formação do primeiro estado de transição ( $\text{ET}_1$ ) é determinante da velocidade, a influência do grupo nucleofu-

gitivo sobre a velocidade da reação, depende da sua eletronegatividade<sup>(10)</sup>.

Neste caso a ordem de mobilidade frequentemente observada é a seguinte, para os halogênios:



Nos casos em que a formação do segundo estado de transição ( $ET_2$ ) for determinante da velocidade da reação<sup>(13-e)</sup>, teremos a ordem de mobilidade invertida. Neste caso, os fatores mais importantes são essencialmente:

- a) energia da ligação quebrada;
- b) polarizabilidade da ligação quebrada;
- c) afinidade eletrônica do grupo nucleofugitivo e fatores de solvatação.

No caso dos nucleófilos neutros considerando o substrato 1 - halogênio - 2,4-dinitrobenzeno, a razão de mobilidade  $F/Cl$ , com reagentes selenouréia e tiouréia é menor do que para os nucleófilos neutros configurando como átomo central o nitrogênio ou o oxigênio<sup>(33)</sup>.

Já são bem conhecidas as razões de mobilidade  $F/Cl$ , principalmente com substratos aromáticos ativados, nas suas reações com nucleófilos leves, especialmente em solventes protônicos.

Por exemplo a razão  $F/Cl$  nas reações de Haletos de picrila com anilina em etanol à 25°C é 195<sup>(34)</sup>. Na metanólise do cloreto de picrila à 25°C é 22.900 e na hidrólise do cloreto de picrila à 25°C é 22.000.

#### 2.4. Efeitos do solvente

A velocidade de uma reação será afetada por mudanças de solvente, pois a alteração de solvente acarreta mudanças na velocidade dos vários estados, tais como: estado inicial, estado de transição e estado final.

Os efeitos do solvente são mais pronunciados em reações que envolvem espécies iônicas. Reações nas quais há formação de carga serão favorecidas por solventes polares e, inversamente, reações em que há destruição de carga serão favorecidas por solventes apolares.

Para todas as reações estudadas neste trabalho, o metanol mostrou-se apropriado por várias razões: apresenta considerável polaridade e permite solubilizar, nas concentrações requeridas, todos os produtos envolvidos, quer iônicos, quer moleculares.

Por fim, trata-se de um solvente de purificação não muito difícil (35).

#### 2.5. Efeitos dos grupos substituintes

A influência de grupos substituintes em substituições aromáticas tem sido objeto de grande investigação.

A primeira relação quantitativa entre a estrutura do composto e sua reatividade foi obtido por Hammett (36). A maior parte dos investigadores utilizam a equação de Hammett para analisarem o efeito do grupo substituinte  $R$  na reatividade de substituição de  $Y$  (fig. 7).

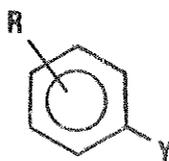


Fig. 7. Anel benzênico substituído.

$$\log k/k_0 = \sigma\rho$$

onde:  $k$  = Constante de velocidade ou equilíbrio do composto substituído.

$k_0$  = Constante de velocidade ou equilíbrio do composto padrão (quando o substituinte é o hidrogênio).

$\sigma$  = Constante do substituinte e depende da natureza e posição do substituinte  $R$ .

$\rho$  = Constante de reação, susceptibilidade da reação para efeitos eletrônicos dependendo do meio e da temperatura.

A equação de Hammett é aplicada, quando o substituinte situa-se nas posições "meta" e "para", porém quando o substituinte estiver na posição "orto", o tratamento falha devido a efeitos estéricos.

Segundo Dewar<sup>(39)</sup>, existem 5 maneiras diferentes em que o substituinte  $R$  pode afetar à distância o centro de reação. Três deles são iniciados pela polaridade da ligação do grupo substituinte com o substrato aromático (i.e. efeito primário indutivo), e dois por interações de ressonância entre eles (i.e. efeito mesomérico e eletromérico).

O primeiro consiste em um direto efeito de campo ( $D$ ) atuando independentemente das ligações. O segundo pela sucessiva polarização das ligações  $\sigma$  "  $I_\sigma$  " e o terceiro devido a

polarização pelo substituinte do átomo conjugado adjacente i. e. efeito  $\pi$ -indutivo " $I_{\pi}$ "; os outros dois são devido a polarização dos elétrons- $\pi$  pela interação de ressonância (efeito mesomérico "M") e uma adicional conjugação entre o substituinte e o centro de reação dando a ligação com o reagente (efeito eletromérico "E").

Segundo Wheland<sup>(37)</sup>, nas reações de  $S_N$  os grupos nitro e nitroso são ativantes principalmente nas posições "orto" e "para" e o grupo metila é desativante particularmente nas posições "orto" e "para".

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  $\sigma$  não satisfazem a equação de Hammett.

Miller<sup>(14)</sup> discutiu a aplicação da equação de Hammett nas substituições eletrofílicas e nucleofílicas aromáticas notando a necessidade de valores maiores que  $\sigma$  comum, (denominados  $\sigma^-$  e  $\sigma^+$ ) para substituintes na posição "para". Os valores  $\sigma^-$  são usados para substituintes que "puxam elétrons" e de  $\sigma^+$  para substituintes que "doam elétrons" nas reações favorecidas por esses efeitos.

O substituinte usado nesse trabalho é o grupo nitro. A estrutura do grupo nitro mostrado na fig. abaixo é notadamente dipolar. O grupo nitro fica ligado ao substituinte através do átomo de nitrogênio. Tem um forte efeito - I e um considerável efeito - R (efeito "M" ou "E" ou ambos efeitos) e conseqüentemente é um grupo fortemente ativante para as reações  $S_NAr$ , quando está nas posições "orto" e "para", referentes ao centro de reação, no anel benzênico. Embora na posi-

ção "meta" o efeito ativante do grupo nitro seja menor, ainda é notável.

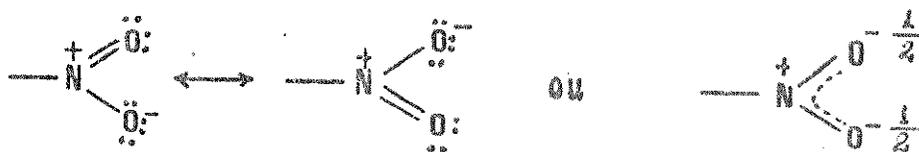


Fig. 8. Estrutura do grupo nitro.

Para que o 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.

Quando o grupo nitro é impossibilitado de ficar no plano do anel benzênico (por motivos de repulsões elétricas ou devido ao tamanho do outro grupo substituinte, na posição "orto" relativa ao grupo nitro) nota-se 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<sup>(38)</sup>.

O efeito de grupos nucleofugitivos como F, Cl, Br, I sobre o grau dos efeitos estéricos foi estudado para o caso em que o segundo substituinte também é um grupo nitro.

Nas reações com nucleófilos neutros, do tipo  $yH$ , a posição "orto" é mais ativante do que a posição "para". Segundo Greizerstein e Brioux<sup>(39)</sup>, a formação de ponte de hidrogênio seria a causa dessa ordem e 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 10 vezes (fig. 9).

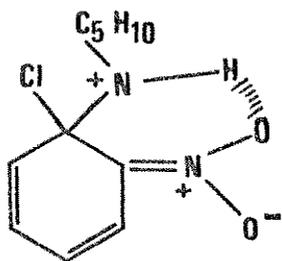


Fig. 9. Ponte de hidrogênio sugerida no ET.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento de nosso estudo foi baseado no aspecto cinético e mecanístico das reações levando em conta o impedimento estérico dos substratos e também dos reagentes e a reversibilidade das reações.

#### 3.1. Cinética dos processos elementares - generalidades

Julgamos conveniente fixar de início alguns conceitos de ordem geral a respeito de velocidade e mecanismo<sup>(40)</sup>.

a) Cinética - O termo "cinético" significa "movimento", no seu sentido lato. Em química, cinética se refere a "variação das concentrações dos reagentes, devido à reação química em função do tempo (ou de outros fatores)".

A Cinética Química, portanto, descreve quantitativamente, em termos de variação de concentrações, as reações químicas.

b) Mecanismos e processos elementares numa reação química genérica  $A + B \rightleftharpoons C + D$

Entendemos por "mecanismo", intuitivamente, a maneira pela qual os reagentes são transformados em produtos.

Para chegarmos dos reagentes aos produtos passamos usualmente por uma sequência de etapas e o mecanismo de uma reação seria então a sucessão de etapas que na realidade representou o processo.

Cada uma destas etapas é um processo elementar. Os processos elementares são, em última análise, os processos estudados quando investigamos a velocidade de uma reação. A etapa mais lenta determina a velocidade da reação.

c) Velocidade de reação - Entendemos por velocidade de reação a variação na concentração dos reagentes com o tempo, em condições fixas e pré-determinadas. Seria, por exemplo, a quantidade de produto formado em certos intervalos de tempo. O rigor desta conceituação está comprometido por dois fatos<sup>(40)</sup>.

1) A concentração dos reagentes varia com o decorrer da reação, o que significa que as condições não permanecem realmente invariáveis;

2) A quantidade de produto formado depende da concentração inicial dos reagentes e de sua reatividade.

A velocidade da reação:



pode ser dada em princípio pelas expressões:

$$= \frac{-d|A|}{dt} = \frac{-d|B|}{dt} = \frac{d|C|}{dt} = \frac{d|D|}{dt}$$

onde o sinal ( - ) significa desaparecimento dos reagentes com o decorrer do tempo.

Sendo a a concentração inicial do reagente e x a concentração do produto num tempo t, temos duas expressões genéricas:

$$v = \frac{dx}{dt} \quad \text{e} \quad v = \frac{-d(a-x)}{dt}$$

equivalentes à expressão acima.

d) Constante de velocidade ou velocidade específica

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

Assim a velocidade da reação fica sendo:

$$v = \frac{dx}{dt} = kf(a,b,\dots)$$

A constante de velocidade como definida acima, fica também comprometida, pois: 1) nem sempre partimos na reação de concentração unitária; 2) as concentrações iniciais variam com o decorrer do tempo.

e) Ordem de reação - Define-se ordem de uma reação como sendo a "soma dos expoentes dos termos de concentração que com parecem na forma diferencial da lei de velocidade"<sup>(40)</sup>. A or dem de reação não pode ser determinada a partir da equação cor respondente à reação. A ordem é encontrada experimentalmente visando encontrar a lei de velocidade que satisfaça os dados observados e justifique o mecanismo sugerido.

f) Molecularidade

"Molecularidade é o número de moléculas ou íons que par ticipam da etapa determinante da velocidade".

Uma definição mais precisa leva em conta o estado de tran

sição: "Molecularidade é o número de espécies que formam o estado de transição".

### 3.2. Reações de Primeira e Segunda Ordem

#### 3.2.1. Reações de Primeira Ordem

A lei de velocidade na forma diferencial para reações de primeira ordem é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

ou  $\frac{dx}{(a-x)} = k \cdot dt$ ; integrando:

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k \cdot dt$$

teremos:  $-\ln (a - x) = k \cdot t + c$

se  $t = 0$ ,  $x = 0$  e  $c = -\ln a$

então:

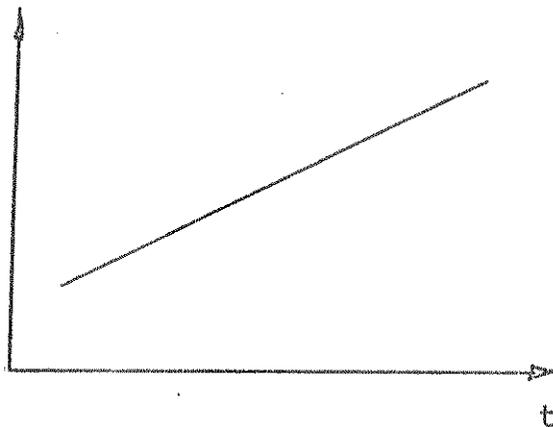
$$\ln a - \ln (a - x) = k \cdot t$$

$$k \cdot t = \ln \frac{a}{a - x}$$

que é a forma integrada da lei de velocidade, com  $k$  dado em  $s^{-1}$ .

$\ln \frac{a}{a-x}$

A inclinação da reta é a constante de velocidade.



### 3. 2. 1. Reações de Segunda Ordem

Podemos imaginar várias situações de reações de segunda ordem levando em conta as concentrações dos reagentes.

Trataremos aqui das reações de 2a. ordem em que as concentrações iniciais dos reagentes são iguais.



A lei de velocidade na forma diferencial é:

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2} \quad \text{pois } a = b$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k \cdot dt$$

Integrando:

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int k \cdot dt$$

$$\frac{1}{a-x} = k \cdot t + c. \quad \text{Se } t = 0$$

$$s = 0$$

$$c = \frac{1}{a}, \text{ donde:}$$

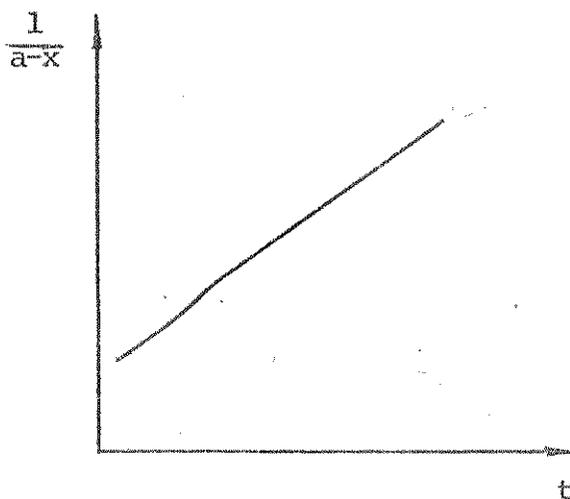
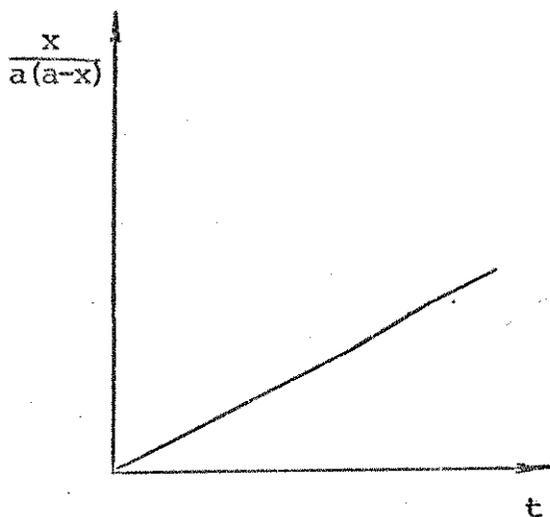
$$\boxed{k \cdot t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}}$$

$$\boxed{k \cdot t = \frac{x}{a(a-x)}}$$

$$k \text{ em } \text{l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

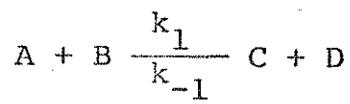
expressão que corresponde à forma integrada da lei de velocidade para esta reação.

Graficamente:



No primeiro caso a inclinação da reta dá diretamente a constante de velocidade.

### 3.3. Reação Reversível



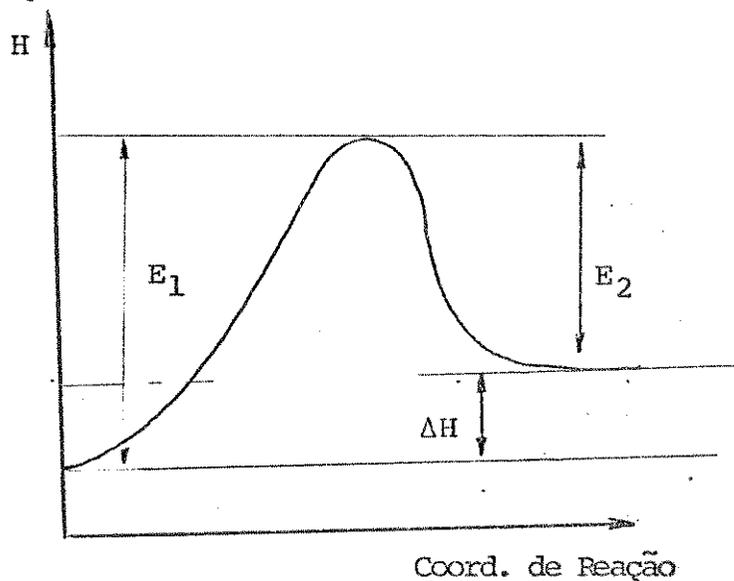
onde,  $k_1$  = constante de velocidade da reação direta;

$k_{-1}$  = constante de velocidade da reação inversa;

e cuja constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

A figura abaixo mostra o diagrama de energia desta reação:



$E_1$  = energia de ativação da reação direta.

$E_2$  = energia de ativação da reação inversa.

$\Delta H$  = calor de reação.

Sabe-se da termodinâmica que a constante de equilíbrio varia com a temperatura de acordo com a equação de Vant Hoff<sup>(41)</sup>.

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

Substituindo

$$\Delta H = E_1 - E_2 \text{ e } K = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ teremos:}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

ou seja, os efeitos cinéticos são independentes para a reação direta e inversa, assim sendo, podemos escrever:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{E_2} + I$$

Verificando-se experimentalmente que  $I = 0$ .

A variação da constante de velocidade  $k$  com a temperatura  $T$  é dada pela equação de Arrhenius.

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}} \quad (1)$$

Integrando-se esta forma diferencial da equação:

$$d \ln k = \frac{\Delta E}{RT^2} dT$$

$$\int d \ln k = \int \frac{\Delta E}{RT^2} dT \text{ e supondo } \underline{E} \text{ invariável com a temperatura.}$$

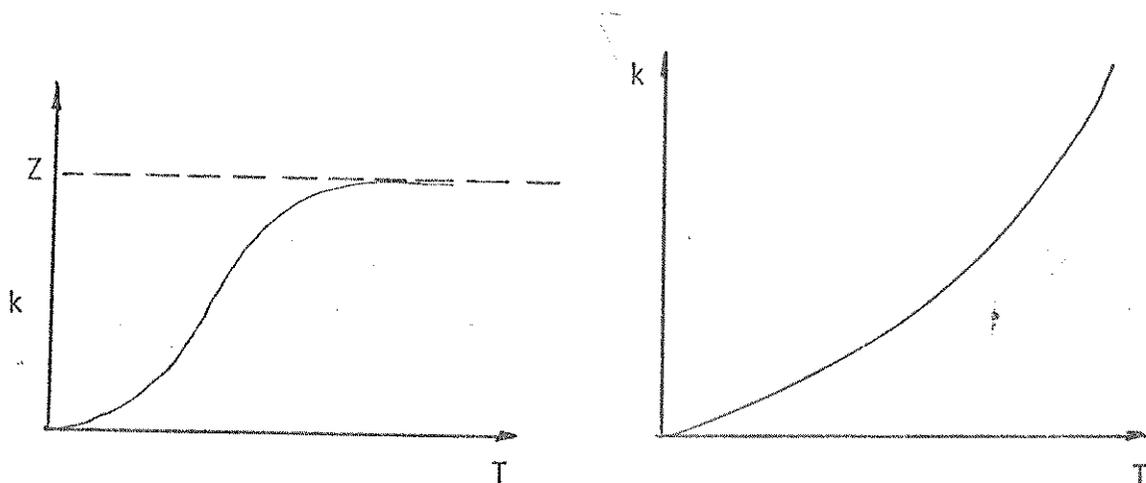
$$\boxed{\ln k = - \frac{\Delta E}{RT} + \text{cte}} \quad (2)$$

ou

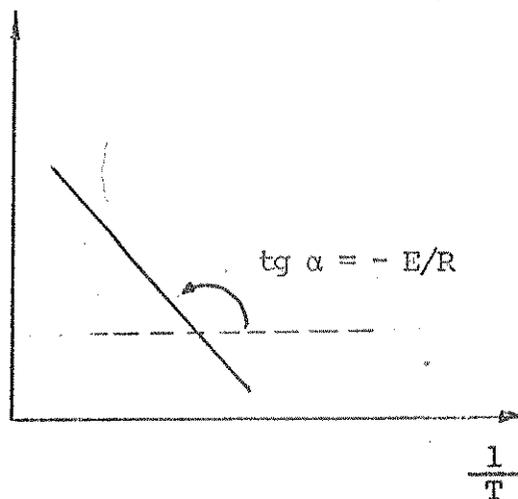
$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3)$$

(1), (2) e (3) são três formas equivalentes de exprimir a equação de Arrhenius.

De acordo com a expressão (3) um gráfico de  $k$  contra  $T$  deverá ter a forma:



onde  $k$  se aproxima assintoticamente do valor  $Z$ . Contudo para a grande maioria das reações o intervalo de temperaturas que permite estudos experimentais leva a um gráfico parcial (caso b). Da expressão (1) deduz-se que um gráfico de  $\ln k$  contra  $1/T$  será aproximadamente linear, com inclinação negativa que equivale a  $-\frac{\Delta E}{R}$ .



Este tipo de variação da constante de velocidade com a temperatura constitui uma relação tipo Arrhenius.

As grandezas A e E são os parâmetros de Arrhenius.

E ou  $E^\ddagger$  ou  $E_a$  é a energia de ativação de Arrhenius, ou seja a energia que as moléculas devem possuir para formar o estado de transição. E não pode ser determinado experimentalmente, mas só através da equação de Arrhenius:

$$E = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{(T_2)^{-1} - (T_1)^{-1}} \cdot R \quad (4)$$

A é o fator de frequência ou fator pré-exponencial e corresponde ao número de colisões na teoria das colisões da velocidade da reação:

$$k = Z^0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad \text{onde } Z^0 = \frac{Z}{n_A \cdot n_B}$$

Da equação (1) e do gráfico correspondente verificamos que podemos calcular a energia de ativação conhecendo-se constantes de velocidades em várias temperaturas (eq. 4). O fator de frequência pode ser calculado a partir daí pela expressão:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$\log k = \frac{-\Delta E}{2,303 RT} + \log A$$

$$\log A = \log K - \frac{\Delta E}{2,303 RT}$$

### 3.4. Cálculo das constantes de velocidade

O cálculo da velocidade foi feito através da determina -

ção da concentração do haleto deslocado durante a reação.

As reações  $S_N2$  Ar, quando os substratos são fortemente a tivados por grupos substituintes, se processam pelo mecanismo  $AES_N2(S_NAr)$  As condições de 2a. ordem são comumente utilizadas.

### 3.5. Cálculo dos Parâmetros de Arrhenius

Os parâmetros de Arrhenius, para cada reação em particular, foram obtidos através das constantes de velocidade de reação (no mínimo seis constantes) e as respectivas temperaturas absolutas. A faixa de temperatura variou entre 20 e 30°C. Os valores dos parâmetros de Arrhenius foram determinados utilizando um programa para computação, elaborado por nós, havendo para cada reação um ajuste através de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

### 3.6. Material usado e equipamentos

(a) Termostatos: para o estudo das reações realizadas nas faixas de temperatura:

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

40 a 90°C - "Termomix Universal, B. Braun Melsungen" - variação de temperatura:  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

90 a 190°C - "Termomix 1460, B. Braun Melsungen" - variação de temperatura:  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

(b) Termômetro:

(i) Termômetro de contacto marca B. Braun Melsungen: Intervalo de temperatura:

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

50 à 100°C-divisão: 0,1°C.

(ii) Termômetro de referência JUMO: intervalo de temperatura:

0 à 200°C - divisão: 0,5°C (calibrado).

(c) Cronômetro:

Foi utilizado um relógio de pulso de 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.

(e) Titulações:

Todas as titulações potenciométricas, de  $\text{Cl}^-$ , foram feitas com bureta automática E 436 D (calibrada) acoplada ao potenciômetro E-436, usando um eletrodo combinado Ag/AgCl CH9100, todos de marca Metrohm Herisau.

Especificações da Bureta:

Volume total: 2 ml

Volume total: 4 ml

Divisão: 0,01 ml

Divisão: 0,01 ml

(f) Espectrômetro de Massa:

Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro 1015/SL; da Finnigan.

(g) Análise Elementar:

As análises elementares foram realizadas pelo Centro de Pesquisas da Rhodia S/A, pelos métodos usuais de microanálise.

(h) Ponto de Fusão:

Usou-se uma placa aquecedora PF5 da Mettler junto com um microscópio marca Carl Zeiss (as temperaturas não estão corrigidas).

(i) Calculadora:

Os cálculos dos parâmetros cinéticos foram feitos no computador PDP-10 marca Digital instalado no centro de computação da Unicamp, através do terminal instalado no Instituto de Química da Unicamp.

(j) Ampolas

As ampolas de vidro foram construídas no próprio Instituto de Química da Unicamp, tinham diâmetro ~ 14 mm e comprimento ~ 150 mm.

Para temperaturas acima de 130°C foi utilizado um modelo aproximado da bomba de PARR de aço inox 316-L.

(k) Solventes:

O único solvente utilizado para estudos cinéticos foi o metanol. Metanol PA - ACS da Carlo Erba, foi refluxado com a málgama 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<sub>3</sub> durante 5 horas e novamente destilada.

(l) Reagentes nucleofílicos:

Piridina

Foi utilizado o produto P.A. da Merck. Este foi tratado com NaOH.

α-picolina

Utilizamos o reagente puro da K&K Laboratories, Inc.

Este foi seco com  $K_2CO_3$  anidro. Após a decantação foi filtrado.

### $\beta$ -picolina

Utilizamos o reagente P.A. da B.D.H. - Laboratory Reagents. Este foi tratado semelhante ao tratamento da  $\alpha$ -picolina.

### $\gamma$ -picolina

Usamos o reagente puro da Carlo Erba. Este foi tratado com  $K_2CO_3$  anidro. Após decantação foi filtrado.

### Isoquinolina

Utilizamos o reagente P.A. da QEEL - Inds. Químicas S.A.

### 4-fenil-piridina

Foi utilizado o reagente puro da EGA - Chemie.

#### (m) Substratos:

- a) Cloreto de picrila (1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno).

#### Preparação<sup>(45)</sup>

14 g de ácido pícrico (contendo 15% de  $H_2O$ ) foi adicionado a uma solução composta de 40 ml de  $POCl_3$  e 7 ml de piridina. A temperatura foi aumentada lentamente até atingir 120-125°C, onde permaneceu por 1 hora. Depois de fria a mistura foi derramada sobre gelo, formando cristais incolores, que foram recristalizados em etanol. PF = 79-80°C, (literatura<sup>(45)</sup> PF = 83°C). Rendimento 70%. 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) forneceu os seguintes resultados:  $Cl^-$  (obs) = 14,31%;  $Cl^-$  (calc)

= 14,33%.

b) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

Foi utilizado o produto comercial, recristalizado várias vezes em etanol, obtendo-se cristais amarelo-pálidos; com ponto de fusão igual a  $49,6^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>(47)</sup> =  $53^{\circ}\text{C}$ ).

3.7. Procedimento geral para as determinações cinéticas

Para as reações feitas a temperaturas baixas estabilizamos no termostato as soluções do substrato e do nucleófilo em balões volumétricos separados; misturamos e completamos o volume com o mesmo solvente, previamente termostatizado. A partir deste momento começamos a contar o tempo. Depois retiramos as alíquotas em tempos pré-determinados e jogamos a solução em ácido nítrico ~ 0,05 M em excesso para parar a reação.

Para temperaturas mais altas a mistura foi feita a temperatura ambiente e colocamos as alíquotas em ampolas de vidro pirex ou inox (acima de  $130^{\circ}\text{C}$ ) que já estavam em banho de gelo. Após resfriar bem os tubos de vidros ou inox já com a mistura, fechamos e colocamos as mesmas no termostato. Aguardamos 10 minutos e tiramos um tubo de cada vez em tempo pré-determinado. Para parar a reação esfriamos os tubos em gelo, abrimos e jogamos a mistura em um becker que já continha ácido nítrico ~ 0,05 M em excesso.

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

Depois fizemos a titulação do íon cloreto com nitrato de prata com concentrações ~ 0,05 N e ~ 0,025 N.

Com 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.

A reação geral pode ser representada pela figura 10.

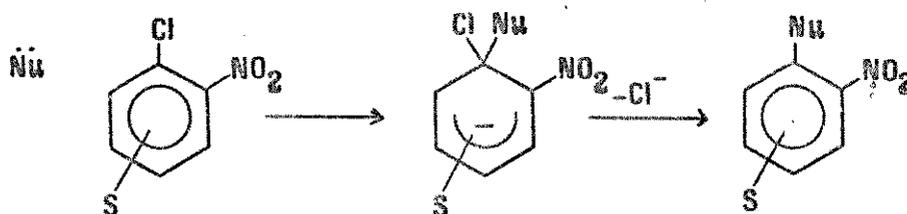
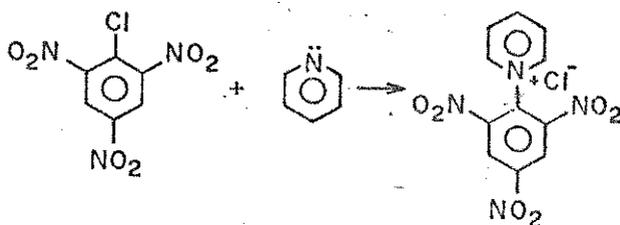


Fig. 10. Reação geral para uma reação  $S_NAr$ .

### 3.8. DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

#### 3.8.1. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila) com piridina:



#### 1. Reagentes:

a) Cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b) Piridina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, p. 32.

#### 2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado pelo processo descrito no item 3.6-k, p. 32.

#### 3. Determinação das constantes de velocidade da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

Seguimos o procedimento geral para as reações deste tipo (vide página 34). Foram utilizadas quantidades equimolares dos reagentes e o íon cloreto, liberado no decorrer da reação, foi titulado com uma solução padrão de AgNO<sub>3</sub>.

A faixa de temperatura estudada foi entre 10 a 30 graus centígrados, utilizando o termostato "Colora Messtechnic".

As constantes de velocidades foram determinadas pelo método descrito no ítem 3.4.. Os parâmetros de Arrhenius foram calculados de acordo com o ítem 3.5.

A seguir apresentamos os resultados obtidos para as constantes de velocidade às correspondentes temperaturas, e para apenas uma das temperaturas uma tabela com todos os valores obtidos para esta determinação. Também apresentamos o gráfico....  $(a - x)^{-1}$  X tempo(s) para a mesma temperatura e o gráfico de  $\ln k$  contra  $1/T(K^{-1})$ , que é o gráfico de Arrhenius.

## Determinação Cinética nº1

Temperatura: 30,0 °C

a = concentração inicial dos reagentes =  $0,0200 \text{ mol.l}^{-1}$

x = concentração do  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Concentração da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ ) =  $4,927 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

Volume da alíquota = 2,07 ml

Tabela 1

| tempo<br>(s) | Vol. de $\text{AgNO}_3$<br>(ml) | $x \cdot 10^3$<br>( $\text{mol.l}^{-1}$ ) | $(a - x)^{-1}$<br>( $\text{l.mol}^{-1}$ ) | % de reação |
|--------------|---------------------------------|---|---|-------------|
| 0            | 0,11                            | 2,62                                      | 57,54                                     | 13,0        |
| 600          | 0,24                            | 5,71                                      | 69,98                                     | 28,5        |
| 1260         | 0,34                            | 8,00                                      | 83,33                                     | 40,0        |
| 2100         | 0,41                            | 9,76                                      | 97,65                                     | 49,0        |
| 3200         | 0,48                            | 11,42                                     | 116,55                                    | 57,0        |
| 4100         | 0,525                           | 12,50                                     | 133,33                                    | 62,0        |
| 5100         | 0,56                            | 13,33                                     | 149,92                                    | 67,0        |
| 6400         | 0,60                            | 14,30                                     | 175,44                                    | 71,0        |
| 10800        | 0,64                            | 15,23                                     | 209,64                                    | 76,0        |
| 17580        | 0,65                            | 15,47                                     | 220,75                                    | 77,0        |

Com os valores da tabela 1 construímos o gráfico 1, onde traçamos a curva  $(a - x)^{-1} \times \text{tempo(s)}$ .

Para o cálculo da constante de velocidade da reação foram considerados os valores acima (tabela 1) até uma conversão de 71%. Foi obtido:

$$k = 1,801 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9996$$

Tabela 2

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>(K <sup>-1</sup> ) | $k \cdot 10^3$<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|--|---|--------|-----------|--------------------------|
| 9,82      | 3,531                                  | 4,61  | -5,380 | 2,85      | 0,9972                   |
| 9,82      | 3,531                                  | 4,68  | -5,365 | 1,59      | 0,9994                   |
| 19,82     | 3,411                                  | 8,58  | -4,758 | 1,02      | 0,9997                   |
| 19,82     | 3,411                                  | 8,58  | -4,758 | 1,02      | 0,9997                   |
| 30,00     | 3,298                                  | 18,01   | -4,017 | 1,14      | 0,9996                   |
| 30,00     | 3,298                                  | 16,62   | -4,097 | 4,15      | 0,9949                   |

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

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 46,45 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 6,23 \quad A(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9977$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -133,9 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 43,97 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,90 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | $2,24 \times 10^{-3}$                    |
| 50      | $5,30 \times 10^{-2}$                    |
| 100     | $5,37 \times 10^{-1}$                    |

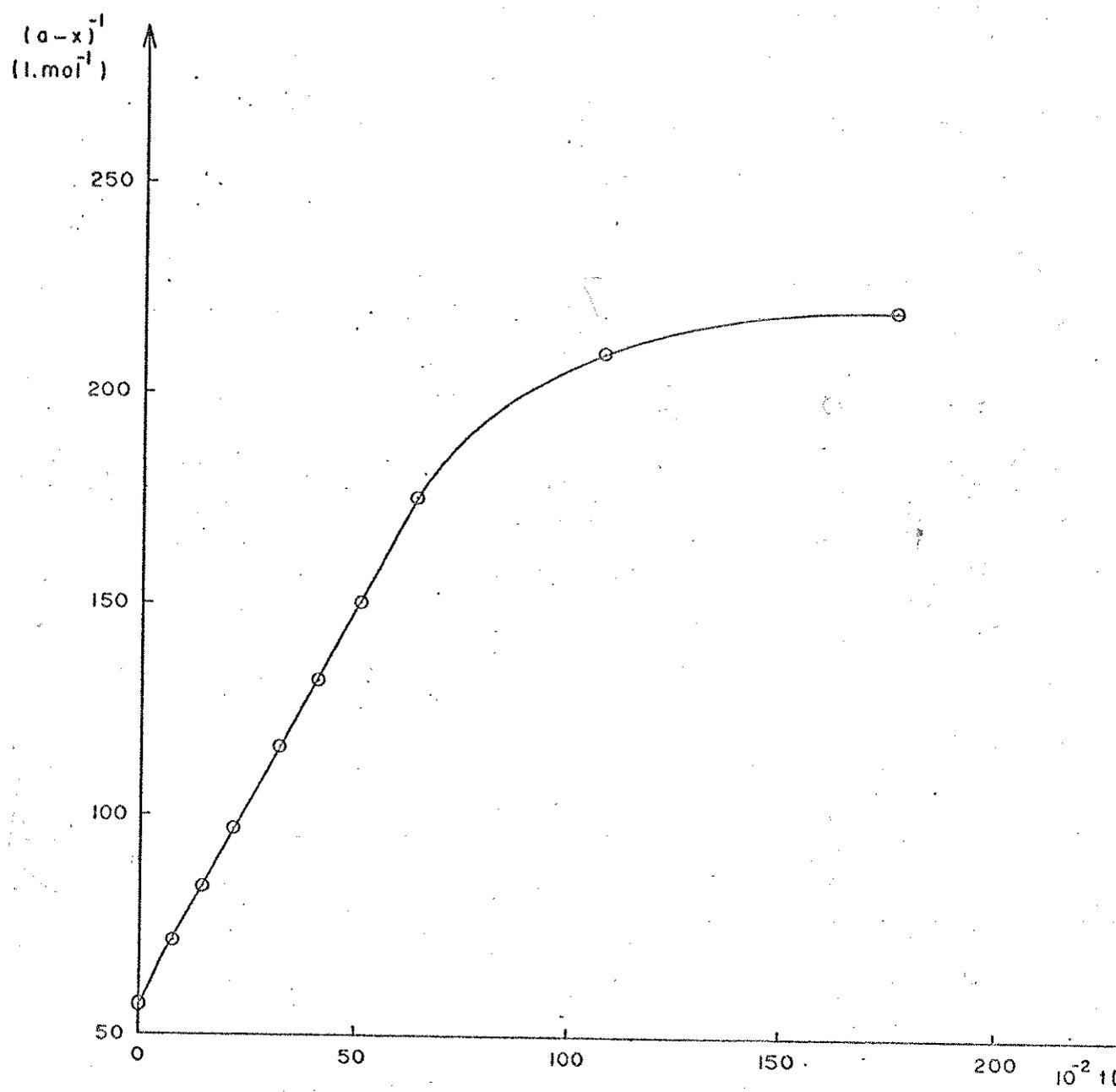
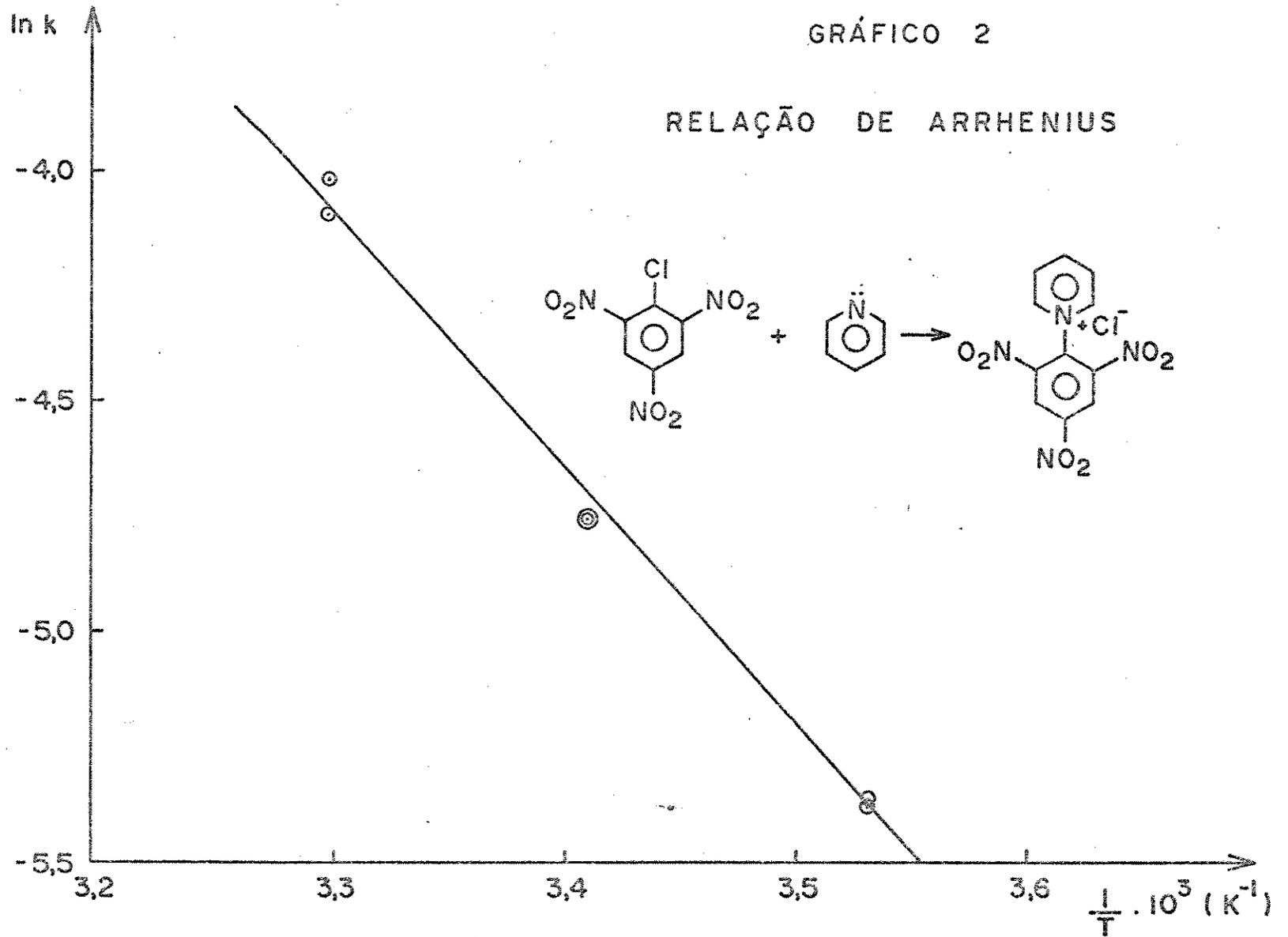


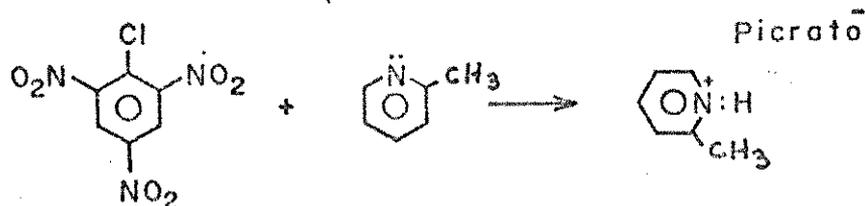
GRÁFICO 1: Concentração X tempo  
para a reação do 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno com  
piridina em metanol à  $30,0^{\circ}\text{C}$ .

GRÁFICO 2

RELAÇÃO DE ARRHENIUS



3.8.2. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila) com 2-metil-piridina ( $\alpha$ -picolina):



1. Reagentes:

a) Cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b)  $\alpha$ -picolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, p. 32.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Condições:

Temperatura: 110,0 °C

Concentração inicial dos reagentes = 0,0200 mol.l<sup>-1</sup>

4. Procedimento:

Seguimos o procedimento geral (Vide item 3.7., pág. 34), medindo-se potenciometricamente a concentração do íon cloreto deslocado no decorrer da reação. A concentração do íon cloreto atingiu um máximo e depois começou a ser consumida, indicando a existência de reação consecutiva.

Esperávamos que aminas com impedimento estérico suficientemente forte (na reação em estu

do:  $\alpha$ -picolina) deveriam reagir tão lentamente que a reação observada seria a de solvólise.

Estudos feitos por Bevan<sup>(51)</sup> mostraram que o cloreto de picrila reage com o metanol segundo o esquema:

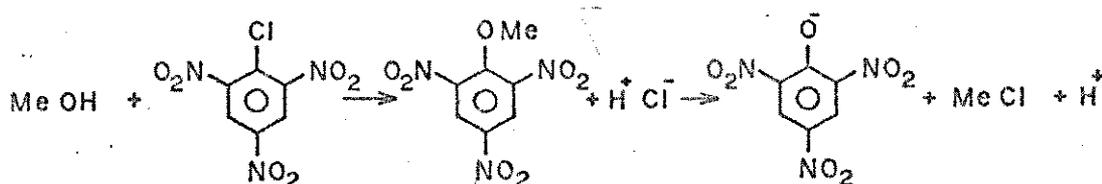
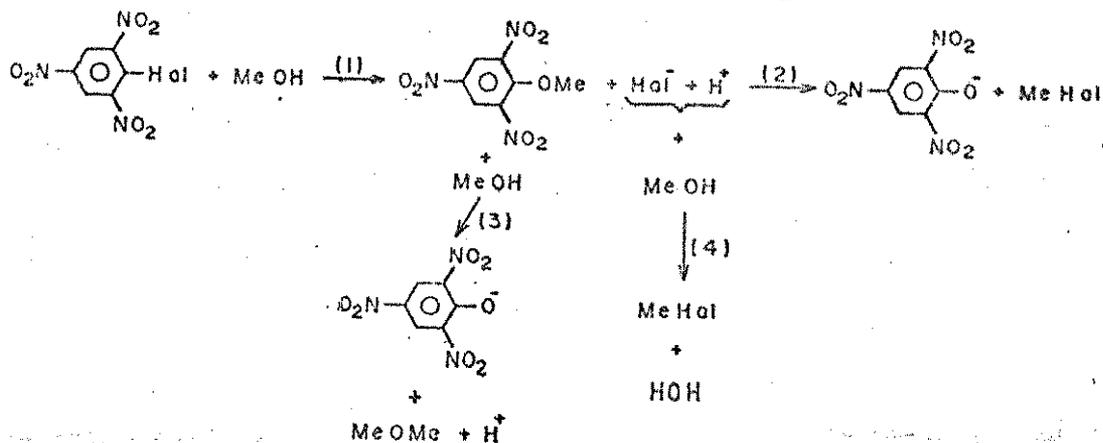


Fig. 11. Esquema de reação proposto por Bevan

Os pesquisadores propuseram que o íon cloreto recém deslocado, atacava nucleofilicamente o carbono metílico do metilpicril éter (I) como mostra a figura 11.

Posteriormente, dentro do nosso grupo, Moran<sup>(42)</sup> realizou uma extensão a este trabalho, acompanhando a concentração do íon haleto (titulometricamente) sem e com a presença inicial de  $\text{Ag}^+$  e a concentração do íon picrato (espectrofotometricamente - UV). Ele mostrou que o maior responsável pela produção do picrato é a metanólise do metilpicril éter, enquanto que a reação responsável pelo consumo do íon haleto seria a reação deste com o metanol em meio ácido, produzindo  $\text{MeCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Quando o íon haleto envolvido na reação é o cloreto, foi observado que a reação 2 não é competitiva com a reação 4. Porém, quando é o íon iodeto, a competição é bem mais acentuada, (fig. 12).



**Fig. 12.** Sistema de reação proposto para a metanólise do cloreto de picrila e reações consecutivas.

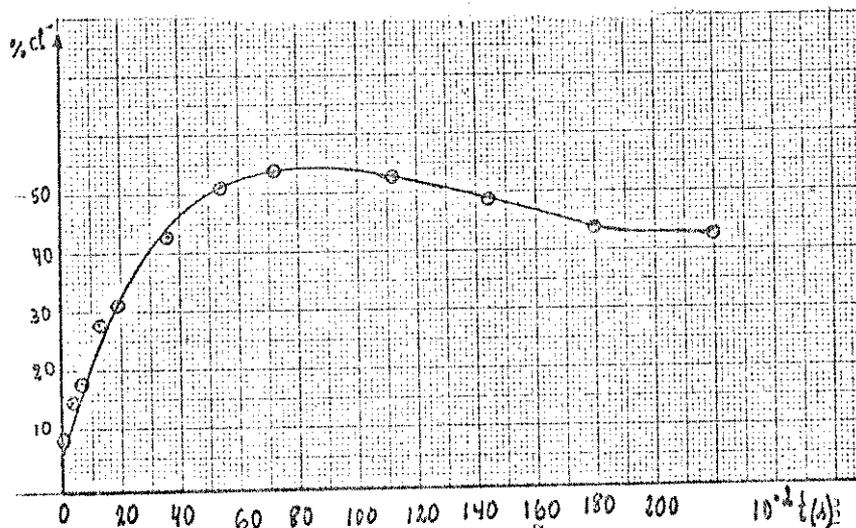
Voltando ao nosso estudo da reação de cloreto de picrila e  $\alpha$  picolina, apresentamos a seguir uma tabela com a porcentagem de cloreto produzido, no decorrer da reação, em função do tempo e também o gráfico correspondente (fig. 13)

**Tabela A**

| % de $\text{Cl}^-$ produzido | tempo (s) |
|------------------------------|-----------|
| 7,8                          | 0         |
| 15,0                         | 300       |
| 18,0                         | 600       |
| 28,0                         | 1200      |
| 31,0                         | 1800      |
| 43,0                         | 3600      |
| 51,0                         | 5400      |
| 54,0                         | 7200      |
| 53,0                         | 11220     |
| 49,0                         | 14400     |
| 44,0                         | 18000     |
| 42,0                         | 21600     |

A figura 13 foi construída com

os valores da tabela A:



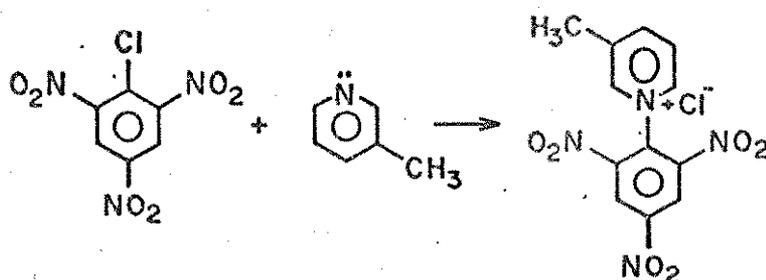
**Fig. 13.** Porcentagem de cloreto produzido na reação, em função do tempo.

A velocidade de produção do íon cloreto para esta reação, mostrou ser da mesma ordem que a velocidade de produção do íon cloreto na reação de metanólise do cloreto de picrila (42).

Os produtos isolados (Vide pág. 102) também comprovam a reação de solvólise.

A tabela A mostra a porcentagem de cloreto produzido no decorrer da reação, em função do tempo.

3.8.3. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno com 3-metil-piridina ( $\beta$ -picolina):



1. Reagentes:

a) Cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b)  $\beta$ -picolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-1, p. 32.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

Seguimos o procedimento geral para as reações deste tipo, descrito no item 3 página 36.

A faixa de temperatura estudada foi entre 0 a 30  $^{\circ}$ C, utilizando o termostato "Colora Messtechnic".

A seguir apresentamos os resultados obtidos para as constantes de velocidades às correspondentes temperaturas e para apenas uma das temperaturas uma tabela com todos os valores obtidos para esta determinação. Também apresentamos o gráfico  $(a - x)^{-1}$  X tempo(s) para esta mesma temperatura e o gráfico de  $\ln k$  contra  $1/T(K^{-1})$  que é o gráfico de Arrhenius para este estudo

Determinação Cinética nº2

Temperatura: 19,8 °C

a = concentração inicial dos reagentes =  $0,0200 \text{ mol.l}^{-1}$

x = concentração do  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Concentração da solução, titulante ( $\text{AgNO}_3$ ) =  $2,234 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

Volume da alíquota = 2,05 ml

Tabela 3

| tempo<br>(s) | Vol. de $\text{AgNO}_3$<br>(ml) | $x \cdot 10^3$<br>( $\text{mol.l}^{-1}$ ) | $(a - x)^{-1}$<br>( $\text{l.mol}^{-1}$ ) | % de reação |
|--------------|---------------------------------|---|---|-------------|
| 600          | 0,38                            | 4,14                                      | 63,05                                     | 21,0        |
| 1200         | 0,56                            | 6,10                                      | 71,94                                     | 31,0        |
| 2100         | 0,78                            | 8,50                                      | 86,95                                     | 43,0        |
| 3000         | 0,92                            | 10,00                                     | 100,00                                    | 50,0        |
| 3660         | 1,00                            | 10,90                                     | 109,90                                    | 54,0        |
| 4800         | 1,11                            | 12,09                                     | 126,42                                    | 60,0        |
| 6000         | 1,20                            | 13,07                                     | 144,30                                    | 65,0        |
| 7200         | 1,26                            | 13,72                                     | 159,23                                    | 69,0        |
| 9000         | 1,35                            | 14,70                                     | 188,67                                    | 74,0        |

Com os valores da tabela 3 construímos o gráfico 3, onde traçamos a curva de  $(a - x)^{-1}$  x tempo(s).

Foi obtido:

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

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9997$$

Tabela 4

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>(K <sup>-1</sup> ) | $k \cdot 10^3$<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|--|---|--------|-----------|--------------------------|
| 0,0       | 3,661                                  | 3,11  | -5,773 | 1,51      | 0,9990                   |
| 0,0       | 3,661                                  | 3,10  | -5,776 | 0,63      | 0,9998                   |
| 9,9       | 3,533                                  | 7,47  | -4,896 | 0,90      | 0,9997                   |
| 9,9       | 3,533                                  | 7,48  | -4,896 | 0,62      | 0,9998                   |
| 19,8      | 3,413                                  | 14,83   | -4,211 | 0,95      | 0,9997                   |
| 19,8      | 3,413                                  | 14,70   | -4,220 | 1,33      | 0,9996                   |
| 29,9      | 3,300                                  | 26,33   | -3,637 | 3,35      | 0,9983                   |
| 29,9      | 3,300                                  | 24,79   | -3,697 | 1,44      | 0,9996                   |

Com os valores de ln k e  $1/T(K^{-1})$ , da tabela 4, foi traçado o gráfico 4, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 48,49 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 6,79 \quad A(1.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9967$$

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

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 46,01 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 82,75 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| -20     | $6,12 \times 10^{-4}$                    |
| 0       | $33,05 \times 10^{-4}$                   |
| 50      | $8,99 \times 10^{-2}$                    |
| 100     | $10,09 \times 10^{-1}$                   |

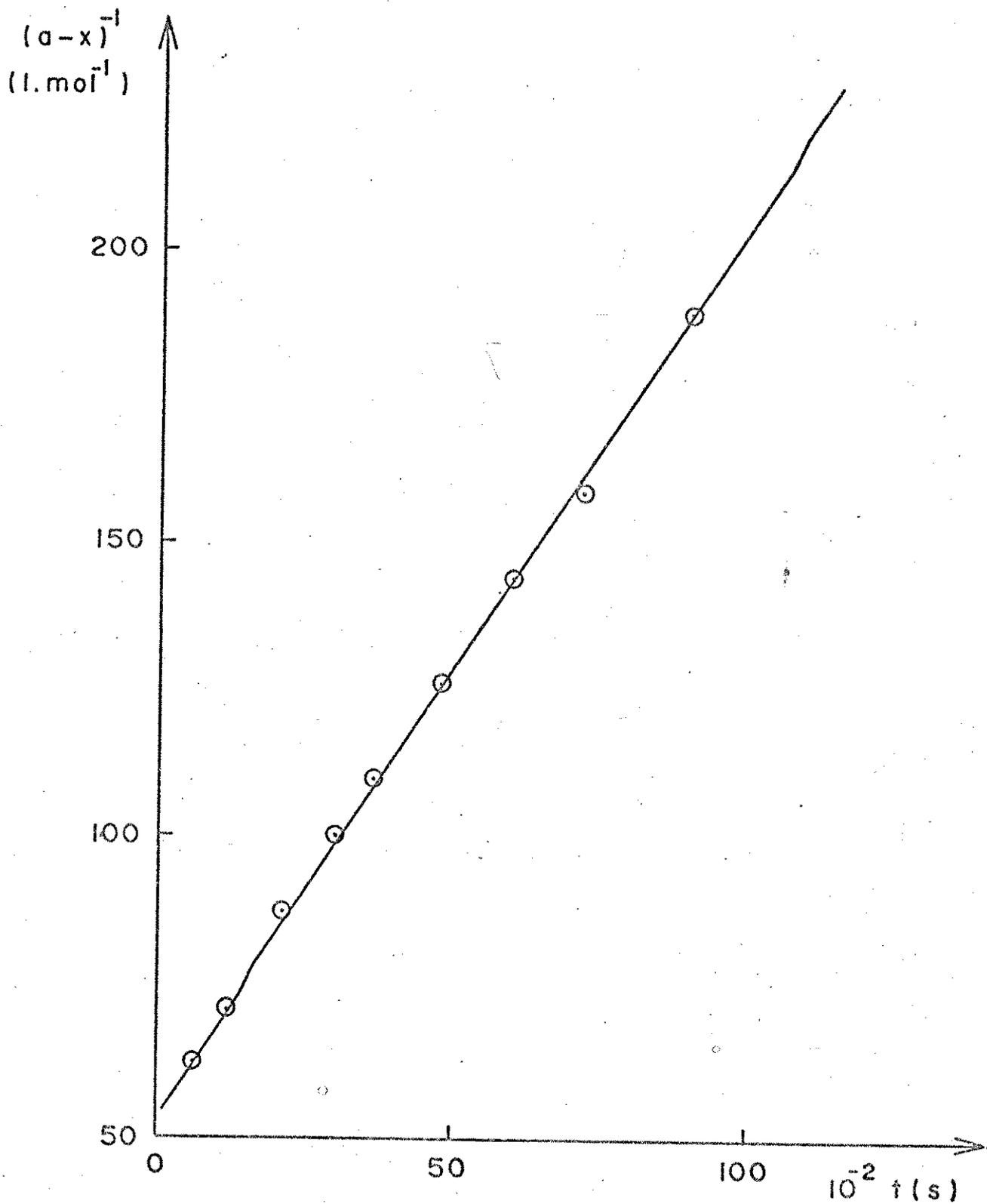
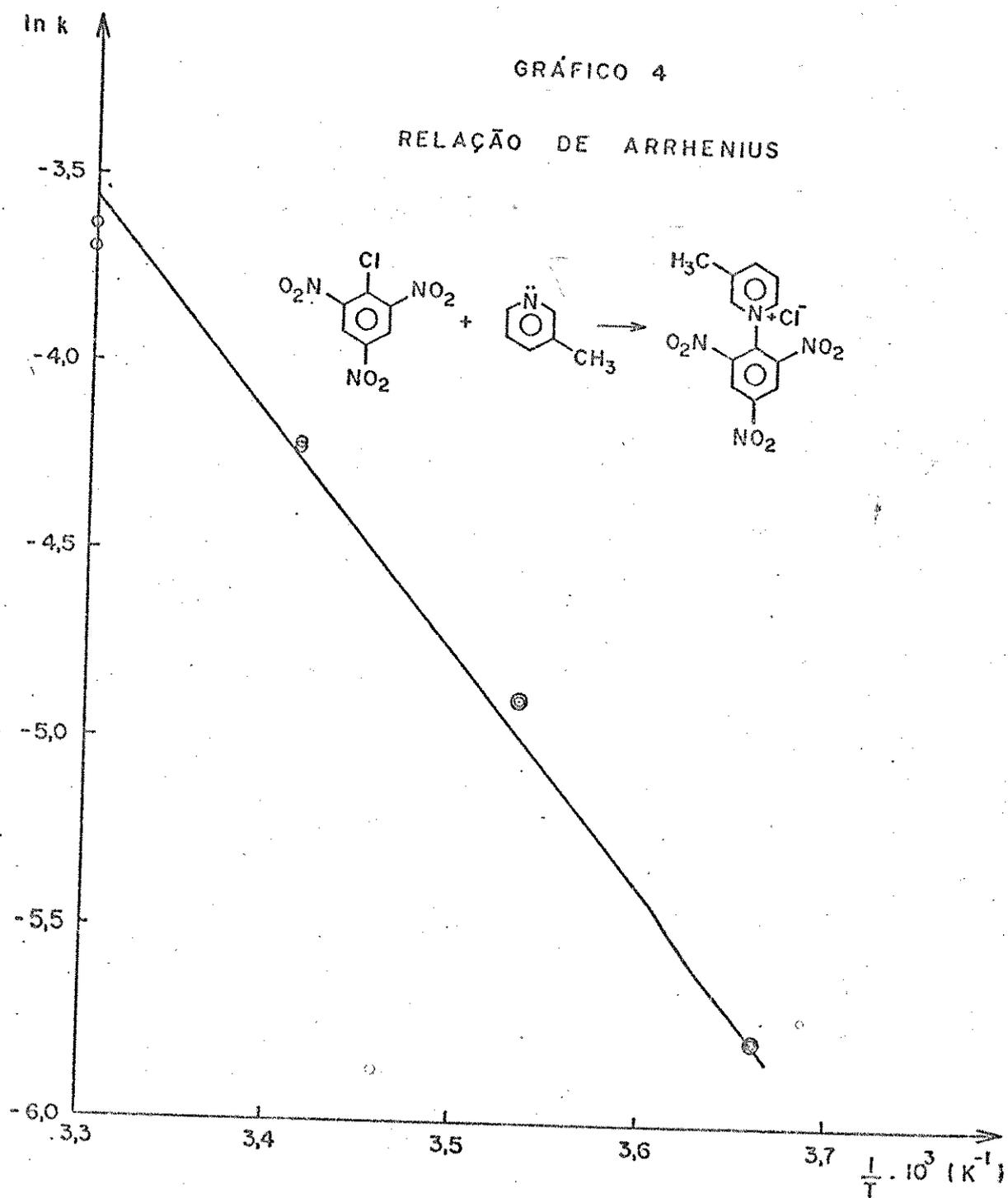
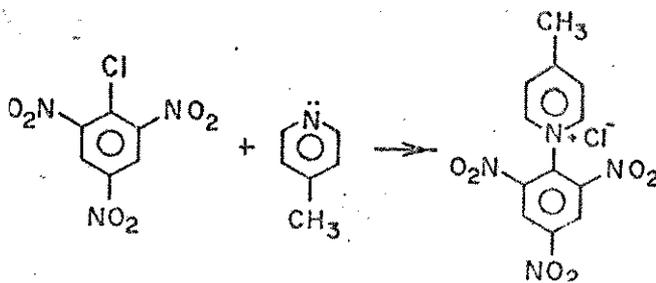


GRÁFICO 3: Concentração X tempo  
para a reação do 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno  
com 3-metil-piridina ( $\beta$ -picolina) em metanol  
à  $19,8^{\circ}\text{C}$ .



3.8.4. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila) com 4-metil-piridina ( $\gamma$ -picolina)



1. Reagentes:

a) Cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b)  $\gamma$ -picolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, p. 32.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

Seguimos o procedimento geral para as reações - deste tipo, descrito no item 3, página 36.

A faixa de temperatura estudada foi entre 7 a 37  $^{\circ}\text{C}$ , utilizando o termostato "Colora Messtechnic".

A seguir apresentamos os resultados das constantes de velocidade, o gráfico  $(a - x)^{-1}$  X tempo(s) para uma determinada temperatura e, no final, o gráfico de Arrhenius.

Determinação Cinética nº3

Temperatura: 7,0 °C

a = concentração inicial dos reagentes =  $0,0200 \text{ mol.l}^{-1}$

x = concentração do  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Concentração da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ ) =  $2,279.10^{-2} \text{ N}$

Volume da alíquota = 2,01 ml

Tabela 5

| tempo<br>(s) | Vol. de $\text{AgNO}_3$<br>(ml) | $x.10^3$<br>( $\text{mol.l}^{-1}$ ) | $(a - x)^{-1}$<br>( $\text{l.mol}^{-1}$ ) | % da reação |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|-------------|
| 840          | 0,28                            | 3,17                                | 59,42                                     | 16,0        |
| 1860         | 0,44                            | 4,98                                | 66,60                                     | 25,0        |
| 3660         | 0,66                            | 7,47                                | 79,80                                     | 37,0        |
| 5460         | 0,81                            | 9,17                                | 92,34                                     | 46,0        |
| 6840         | 0,91                            | 10,31                               | 103,19                                    | 52,0        |
| 8800         | 1,01                            | 11,44                               | 116,82                                    | 57,0        |
| 10860        | 1,10                            | 12,46                               | 132,62                                    | 62,0        |

Com os valores da tabela 5 construímos o gráfico 5, onde traçamos a curva  $(a - x)^{-1} \times \text{tempo(s)}$ .

Para o cálculo da constante de velocidade foram utilizados os valores da tabela 5.

Foi obtido:

$$k = 7,31 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9999$$

Tabela 6

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | 1/T.10 <sup>4</sup><br>(K <sup>-1</sup> ) | k.10 <sup>3</sup><br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|---|--|--------|-----------|--------------------------|
| 7,00      | 35,69                                     | 7,28   | -4,922 | 0,88      | 0,9998                   |
| 7,00      | 35,69                                     | 7,31   | -4,918 | 0,57      | 0,9999                   |
| 17,00     | 34,46                                     | 13,16  | -4,330 | 2,92      | 0,9974                   |
| 17,00     | 34,46                                     | 13,06  | -4,338 | 2,53      | 0,9981                   |
| 37,00     | 32,24                                     | 39,80  | -3,224 | 3,72      | 0,9959                   |
| 37,00     | 32,24                                     | 44,99  | -3,101 | 1,23      | 0,9996                   |

Com os valores de ln k e 1/T(K<sup>-1</sup>) da tabela 6, foi traçado o gráfico 6, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 42,51 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\log A = 5,78 \quad A(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9985$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -142,50 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 40,03 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 82,53 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | 44,95 x 10 <sup>-4</sup>                 |
| 50      | 81,37 x 10 <sup>-3</sup>                 |
| 100     | 67,79 x 10 <sup>-2</sup>                 |

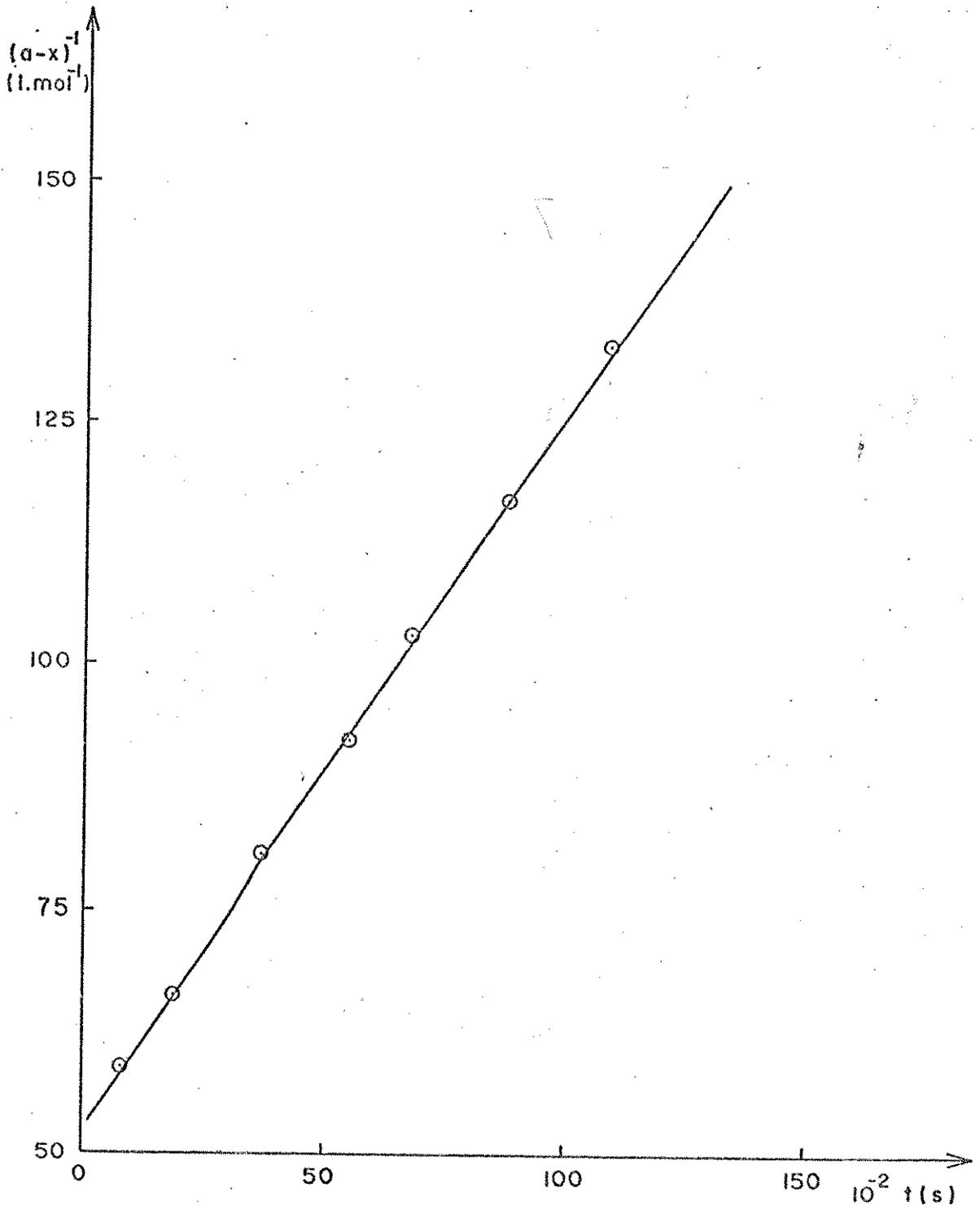
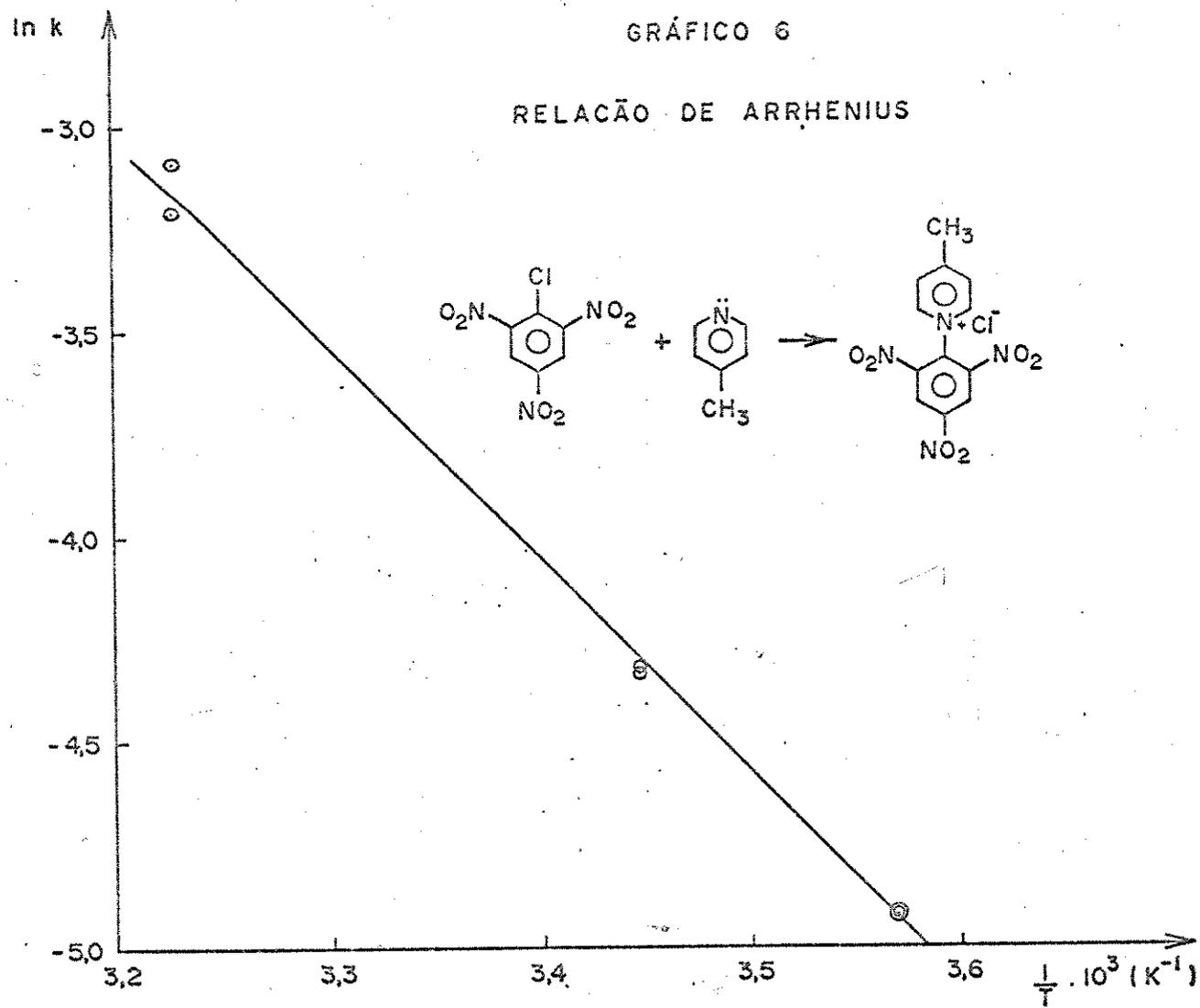


GRÁFICO 5: Concentração x tempo.

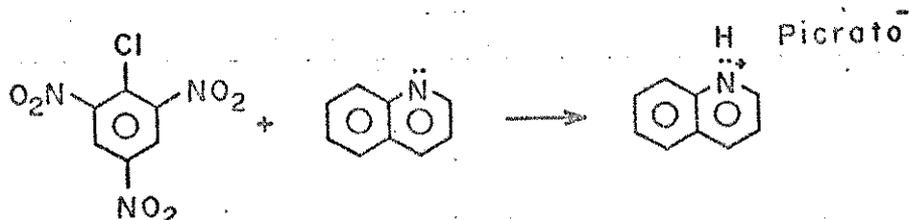
Para a reação do 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno com 4-metil-piridina ( $\gamma$ -picolina) em metanol a  $7,0^{\circ}\text{C}$ .

GRÁFICO 6

RELAÇÃO DE ARRHENIUS



3.8.5. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picri-la) com quinolina:



1. Reagentes:

a) Cloreto de picri-la

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b) Quinolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-1, p. 32.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificação de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Condições:

Temperatura: 70,0°C

Concentração inicial = 0,0200 mol.l<sup>-1</sup>

4. Procedimento:

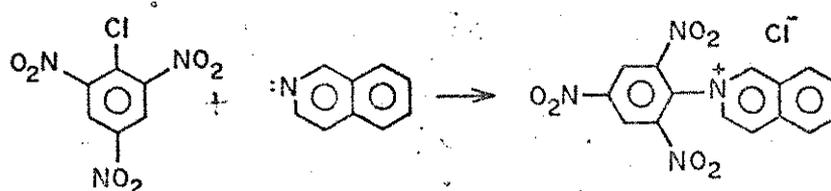
Seguimos o procedimento geral (vide item 3.7. pág. 34), medindo-se potenciometricamente a concentração

do íon cloreto, deslocado no decorrer da reação.

O comportamento desta reação foi idêntico ao ocorrido com a reação entre cloreto de picrila e  $\alpha$ -picolina, descrito no item 3.8.2..

Os produtos isolados (Vide pág.106), também comprovam a reação de solvólise.

3.8.6. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picri-la) com isoquinolina



1. Reagentes:

a) Cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6 -m, p. 33.

b) Isoquinolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-1, p. 32.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação, e dos parâmetros de Arrhenius:

Seguimos o procedimento geral para as reações des-  
te tipo, descrito no item 3.7., página 34.

A faixa de temperatura estudada foi entre 15 a  
35 °C, utilizando o termostato "Colora Messtechnic".

A seguir apresentamos os resultados das constan-  
tes de velocidade, gráfico  $(a - x)^{-1}$  X tempo(s) para  
uma determinada temperatura e no final o gráfico de  
Arrhenius.

Determinação Cinética nº4

Temperatura: 35,0 °C

a = concentração inicial dos reagentes =  $0,0200 \text{ mol.l}^{-1}$

x = concentração do  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Concentração da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ ) =  $2,379 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

Volume da alíquota = 2,09 ml

Tabela 7

| tempo<br>(s) | Vol. de $\text{AgNO}_3$<br>(ml) | $x \cdot 10^3$<br>( $\text{mol.l}^{-1}$ ) | $(a - x)^{-1}$<br>( $\text{l.mol}^{-1}$ ) | % de reação |
|--------------|---------------------------------|---|---|-------------|
| 900          | 0,74                            | 8,42                                      | 86,35                                     | 42,0        |
| 2000         | 0,90                            | 10,20                                     | 102,04                                    | 51,0        |
| 2580         | 0,98                            | 11,15                                     | 112,99                                    | 56,0        |
| 3360         | 1,06                            | 12,06                                     | 125,94                                    | 60,0        |
| 5040         | 1,18                            | 13,43                                     | 152,20                                    | 67,0        |
| 7200         | 1,28                            | 14,57                                     | 184,16                                    | 73,0        |
| 11100        | 1,34                            | 15,25                                     | 210,52                                    | 76,0        |
| 18720        | 1,40                            | 15,93                                     | 245,70                                    | 80,0        |
| 24600        | 1,40                            | 15,93                                     | 245,70                                    | 80,0        |

Com os valores da tabela acima foi construído o gráfico 7, onde traçamos a curva  $(a - x)^{-1} \times \text{tempo(s)}$ .

Para o cálculo da constante de velocidade da reação foram considerados os valores da tabela 7, até uma conversão de 73%.

Foi obtido:

$$k = 1,564 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9997$$

Tabela 8

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | 1/T.10 <sup>3</sup><br>(K <sup>-1</sup> ) | k.10 <sup>3</sup><br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|---|--|--------|-----------|--------------------------|
| 15,0      | 3,470                                     | 6,90   | -4,976 | 0,53      | 0,9999                   |
| 15,0      | 3,470                                     | 6,93   | -4,971 | 0,50      | 0,9999                   |
| 27,0      | 3,332                                     | 10,90  | -4,519 | 2,66      | 0,9986                   |
| 27,0      | 3,332                                     | 10,57  | -4,550 | 1,07      | 0,9998                   |
| 35,0      | 3,245                                     | 15,64  | -4,158 | 1,32      | 0,9997                   |
| 35,0      | 3,245                                     | 15,65  | -4,157 | 3,50      | 0,9975                   |

Com os valores de ln k e 1/T(K<sup>-1</sup>), da tabela 8, construímos o gráfico 8, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 29,78 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 3,23 \quad A(\text{l.mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9957$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -191,4 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 27,30 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 84,36 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | 34,40 x 10 <sup>-4</sup>                 |
| 50      | 26,16 x 10 <sup>-3</sup>                 |
| 100     | 11,5 x 10 <sup>-2</sup>                  |
| 150     | 35,9 x 10 <sup>-2</sup>                  |

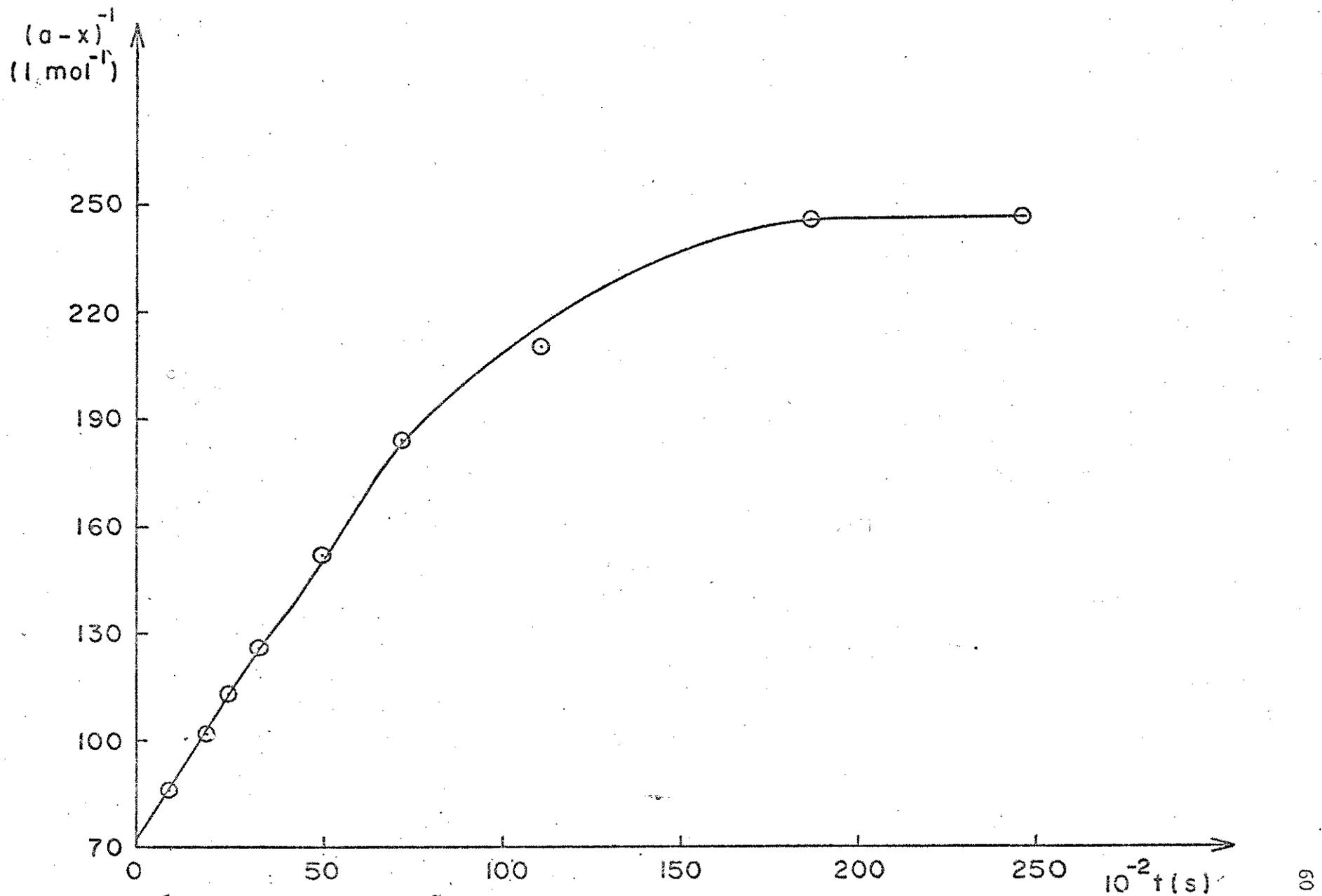


GRÁFICO 7: Concentração x tempo

Para a reação do 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno com isoquinolina em metanol  
 a  $35,0^\circ\text{C}$ .

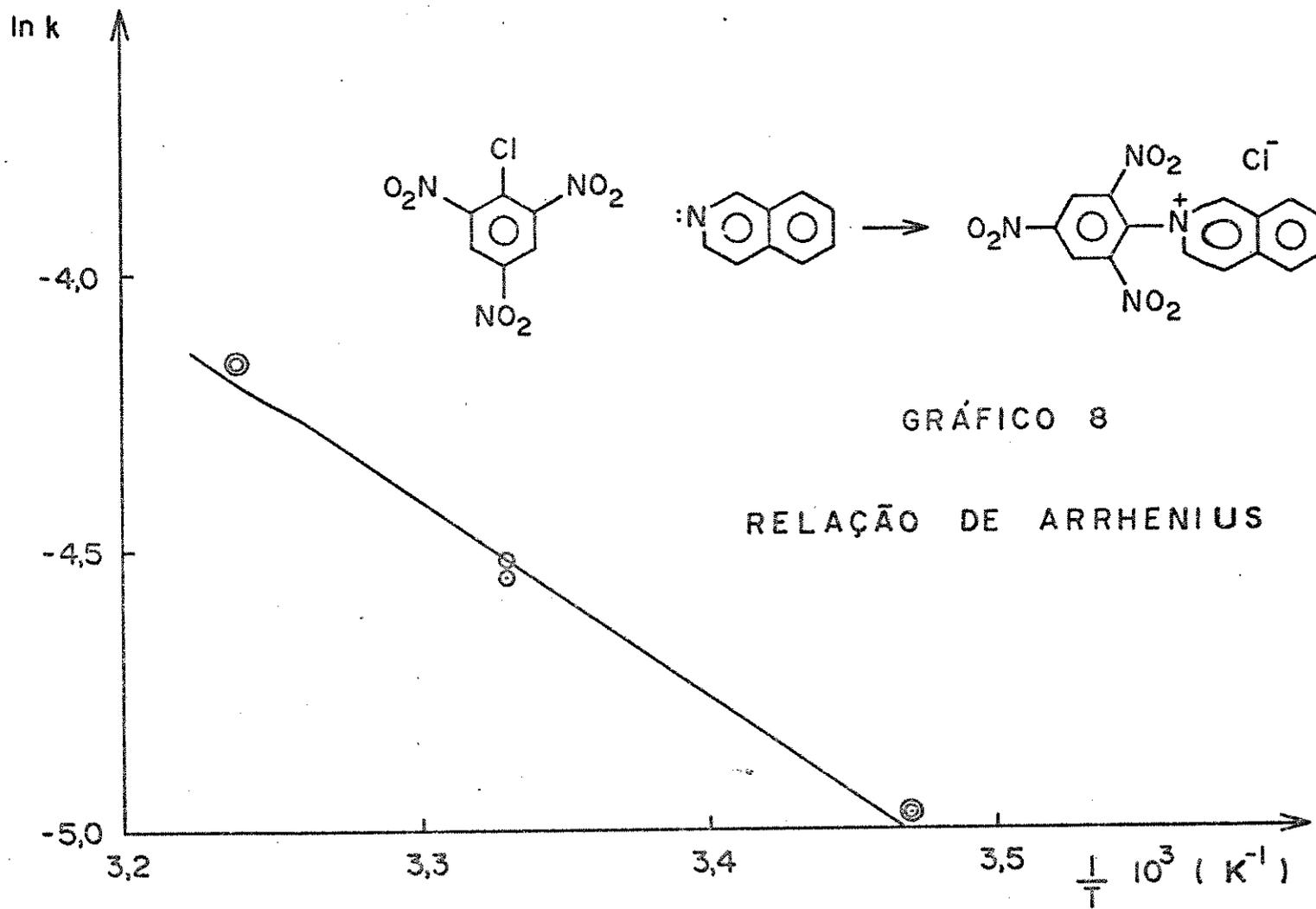
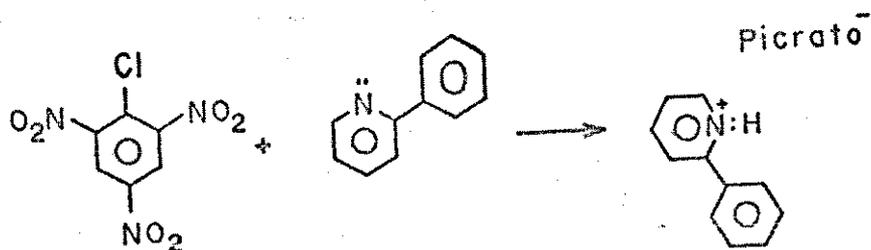


GRÁFICO 8

RELAÇÃO DE ARRHENIUS

3.8.7. Reação do 1-Cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila) com 2-fenil-piridina.



1) Reagentes:

a) Cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m , pág. 33

b) 2-fenil-piridina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l , pág. 32

2) Solvente:

Metanol absoluto

Purificado de acordo com o item 3.6-k , pág. 32

3) Condições:

Temperatura: 110°C

Concentração inicial dos reagentes = 0,0200 mol.l<sup>-1</sup>

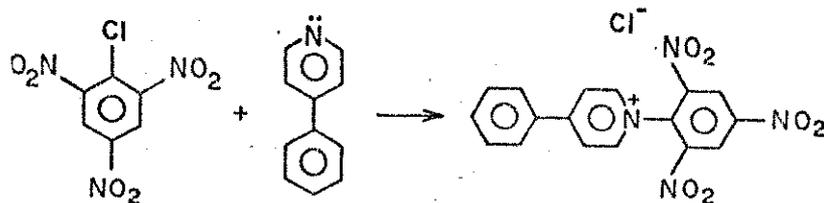
4) Procedimento:

Seguimos o procedimento geral ( vide item 3.7.- pág. 34), medindo-se potenciométricamente a concentração do íon cloreto deslocado no decorrer da reação.

O comportamento da reação foi idêntico ao ocorrido com a reação entre o cloreto de picrila e  $\alpha$ -picolina, descrito no item 3.8.2.

Os produtos isolados (vide pág. 109) também comprovam a reação de solvólise.

3.8.8. Reação do 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila) com 4-fenil-piridina.



1) Reagentes:

a) cloreto de picrila

Preparação:

De acordo com o item 3.6.-m , pág. 33

b) 4-fenil-piridina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-1 , pág. 33

2) Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6.k , pág. 32

3) Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius.

o método utilizado foi o mesmo descrito no item 3.7. da pág. 34. A faixa de temperatura foi entre 10 a 30°C.

A seguir tabelamos os resultados obtidos para as constantes de velocidade para todas as temperaturas estudadas e para uma das temperaturas apresentamos o gráfico  $(a - x)^{-1}$  x tempo (s) e no final o gráfico de Arrhenius.

Determinação Cinética nº5

Temperatura: 30,5 °C

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0200 mol.l<sup>-1</sup>

x = concentração do Cl<sup>-</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)

Concentração da solução titulante (AgNO<sub>3</sub>) = 2,445.10<sup>-2</sup>N

Volume da alíquota = 2,07 ml

Tabela 9

| tempo<br>(s) | Vol. de AgNO <sub>3</sub><br>(ml) | x.10 <sup>3</sup><br>(mol.l <sup>-1</sup> ) | (a - x) <sup>-1</sup><br>(l.mol <sup>-1</sup> ) | % de reação |
|--------------|-----------------------------------|---|---|-------------|
| 300          | 0,30                              | 3,54  | 60,75   | 18,0        |
| 600          | 0,44                              | 5,20  | 67,56   | 26,0        |
| 900          | 0,56                              | 6,61  | 74,68   | 33,0        |
| 1200         | 0,68                              | 8,03  | 83,54   | 40,0        |
| 1800         | 0,80                              | 9,45  | 94,78   | 47,0        |
| 2760         | 0,96                              | 11,34                                       | 115,47  | 57,0        |
| 3600         | 1,04                              | 12,30                                       | 129,87  | 61,0        |
| 5640         | 1,16                              | 13,70                                       | 158,73  | 68,0        |
| 8400         | 1,24                              | 14,64                                       | 186,56  | 73,0        |
| 9300         | 1,26                              | 14,90                                       | 196,08  | 74,0        |

Com os valores da tabela acima construímos o gráfico 9, on de traçamos a curva (a - x)<sup>-1</sup> X tempo(s).

Para o cálculo da constante de velocidade da reação foram considerados os valores da tabela 8, até uma conversão de 61%.

Foi obtido:

$$k = 2,102 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9979$$

Tabela 10

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>(K <sup>-1</sup> ) | $k \cdot 10^3$<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | ERRO<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|--|---|--------|-----------|--------------------------|
| 10,0      | 3,532                                  | 5,946   | -5,125 | 2,10      | 0,9985                   |
| 10,0      | 3,532                                  | 5,907   | -5,131 | 2,37      | 0,9980                   |
| 19,6      | 3,416                                  | 10,25   | -4,580 | 2,71      | 0,9971                   |
| 19,6      | 3,416                                  | 10,27   | -4,578 | 2,65      | 0,9972                   |
| 30,5      | 3,293                                  | 21,02   | -3,862 | 2,90      | 0,9979                   |
| 30,5      | 3,293                                  | 20,76   | -3,875 | 2,54      | 0,9984                   |

Com os valores de ln k e  $1/T(K^{-1})$ , da tabela 10, construímos o gráfico 10, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 43,98 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 5,87 \quad A(\text{l.mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9983$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -140,7 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 83,46 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 41,50 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | $2,927 \times 10^{-3}$                   |
| 50      | $5,855 \times 10^{-2}$                   |
| 100     | $5,247 \times 10^{-1}$                   |

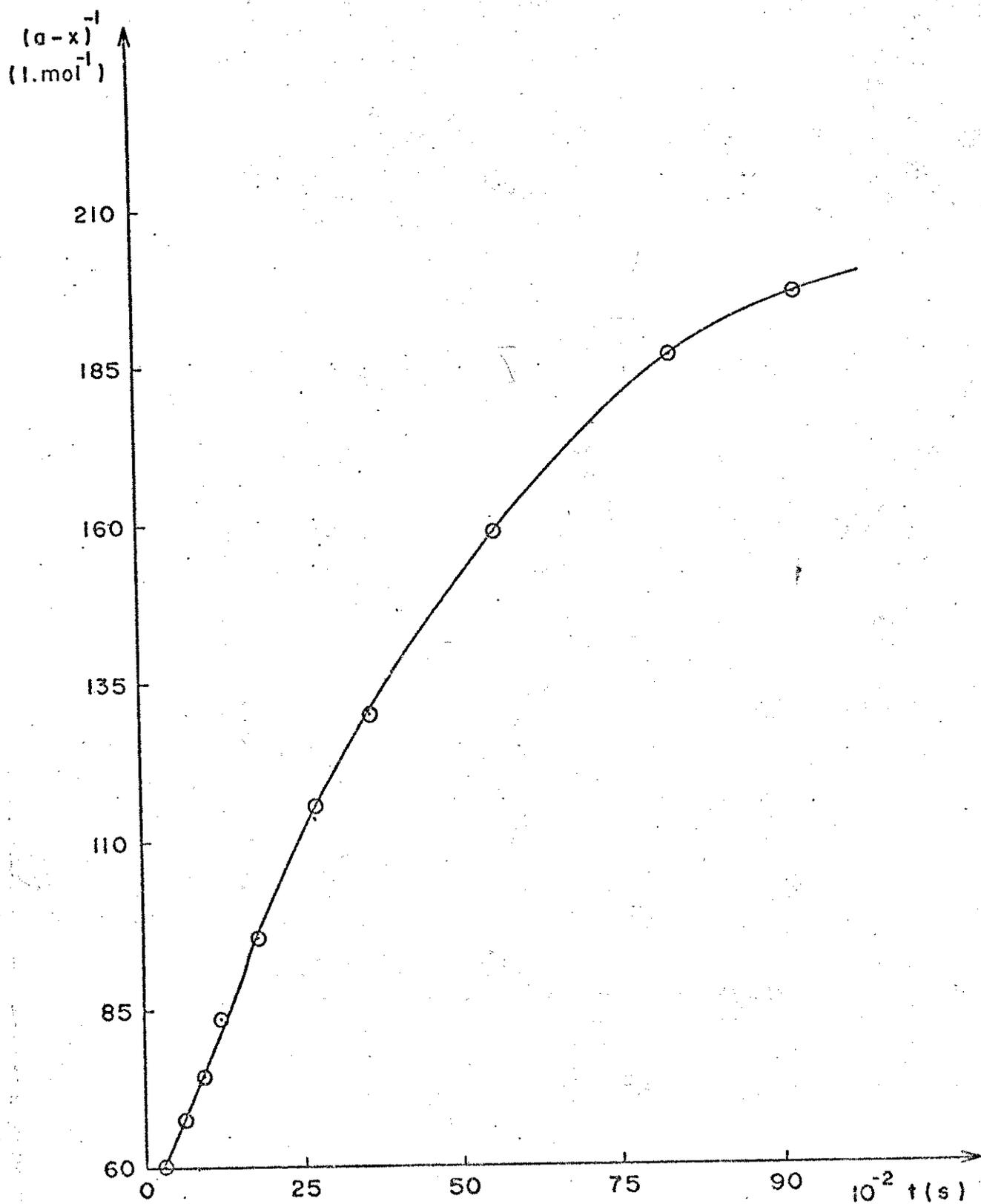
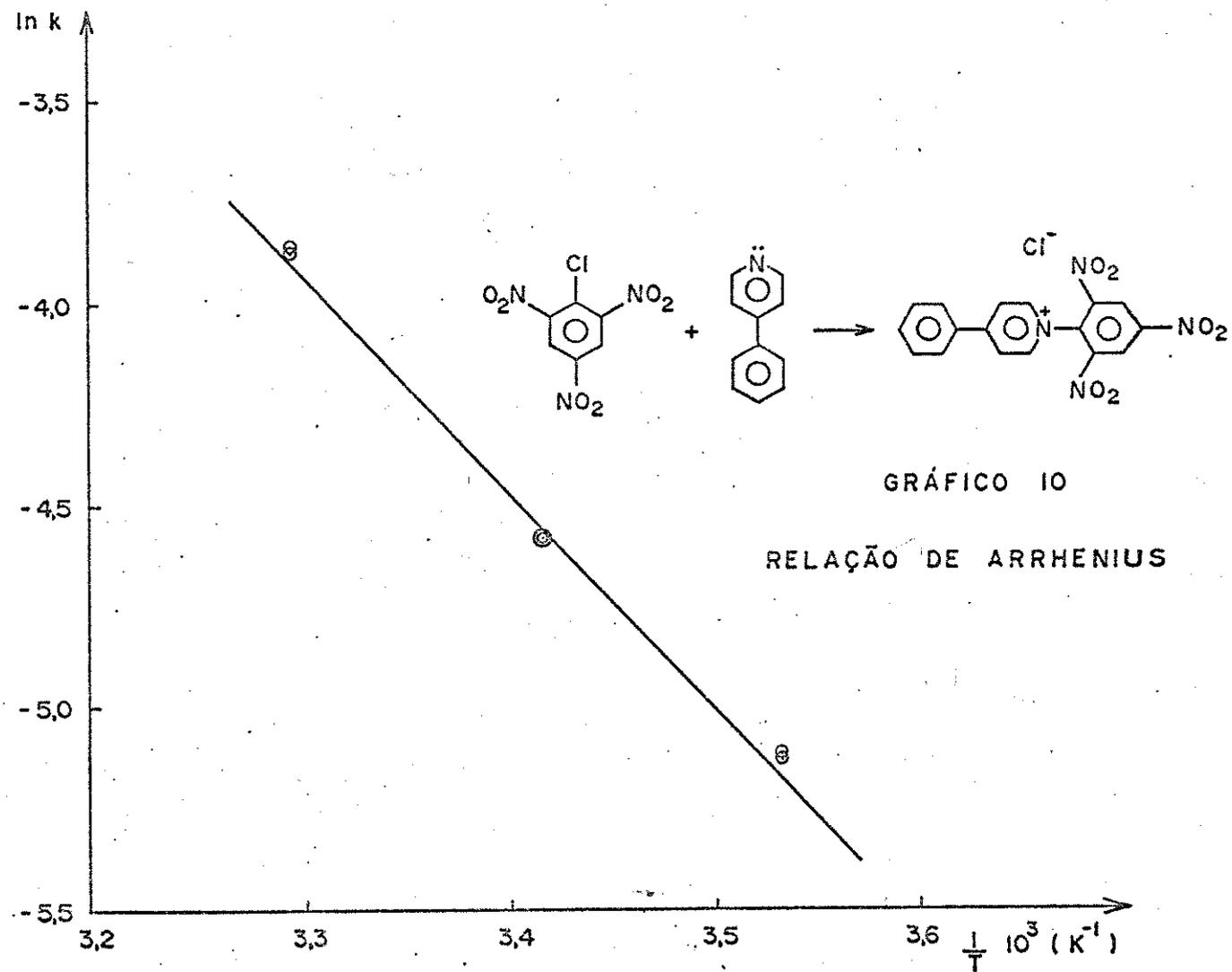
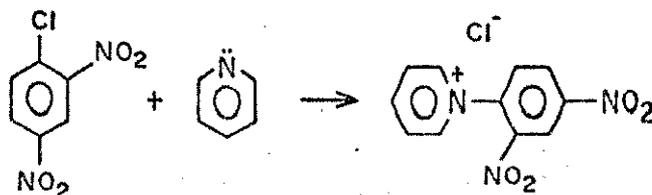


GRÁFICO 9: Concentração x tempo.  
Para a reação do 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno  
com 4-fenil-piridina em metanol a 30,5°C.



3.8.9. Reação do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno com piridina.



1) Reagentes:

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m , pág. 33

b) Piridina:

Purificação:

De acordo com o item 3.6-1 , pág. 32

2) Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k , pág. 32

3) Determinação das constantes de velocidade da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

O método utilizado foi o mesmo descrito no item 3.7. da pág. 34. A faixa de temperatura foi entre 95 e 110°C , utilizando o termostato "Termomix 1460, B.Braun Melsungen".

A seguir tabelamos os resultados obtidos para as constantes de velocidade para todas as temperaturas estudadas e para uma das temperaturas o gráfico  $(a-x)^{-1}$  x tempo (s) e o gráfico de Arrhenius.

Determinação Cinética nº6

Temperatura: 110,0°C

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0500 mol.l<sup>-1</sup>

x = concentração do Cl<sup>-</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)

Concentração da solução titulante (AgNO<sub>3</sub>) = 1,955.10<sup>-2</sup>N

Volume da alíquota = 2,05 ml

Tabela 11

| tempo<br>(s) | Vol. de AgNO <sub>3</sub><br>(ml) | x.10 <sup>3</sup><br>(mol.l <sup>-1</sup> ) | (a - x) <sup>-1</sup><br>(l.mol <sup>-1</sup> ) | % de reação |
|--------------|-----------------------------------|---|---|-------------|
| 1800         | 0,24                              | 2,30  | 20,96   | 4,6         |
| 2400         | 0,28                              | 2,70  | 21,14   | 5,4         |
| 3600         | 0,38                              | 3,60  | 21,55   | 7,2         |
| 5700         | 0,58                              | 5,50  | 22,50   | 11,0        |
| 6900         | 0,74                              | 7,00  | 23,25   | 14,0        |
| 11100        | 0,91                              | 8,70  | 24,21   | 17,0        |
| 14700        | 1,14                              | 10,90                                       | 25,60   | 22,0        |
| 18000        | 1,34                              | 12,80                                       | 26,98   | 26,0        |
| 21900        | 1,48                              | 14,10                                       | 27,85   | 28,2        |
| 25200        | 1,64                              | 15,60                                       | 29,07   | 31,3        |
| 28800        | 1,80                              | 17,15                                       | 30,77   | 34,3        |
| 39600        | 2,15                              | 20,50                                       | 33,90   | 41,0        |
| 86400        | 2,98                              | 28,40                                       | 46,30   | 57,0        |
| 172800       | 3,30                              | 31,45                                       | 53,90   | 63,0        |
| 217200       | 3,36                              | 32,00                                       | 55,55   | 64,0        |
| 433800       | 3,36                              | 32,00                                       | 55,55   | 64,0        |

Com os valores da tabela acima construímos o gráfico 11 ,

onde traçamos a curva  $(a - x)^{-1} \times \text{tempo}(s)$ ,

Para o cálculo da constante de velocidade da reação, foram considerados os valores da tabela 11, até uma conversão de 41%.

Foi obtido:

$$k = 3,424 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9990$$

Tabela 12

Constantes de velocidades para todas as temperaturas estudadas,

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>( $K^{-1}$ ) | $k \cdot 10^4$<br>$\text{l.mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|----------------------------------|---|--------|-----------|--------------------------|
| 95,0      | 2,716                            | 1,37  | -8,895 | 1,44      | 0,9988                   |
| 106,0     | 2,637                            | 2,81  | -8,177 | 1,75      | 0,9989                   |
| 106,0     | 2,637                            | 2,45  | -8,312 | 3,26      | 0,9984                   |
| 110,0     | 2,610                            | 3,42  | -7,992 | 1,42      | 0,9990                   |
| 110,0     | 2,610                            | 3,38  | -7,980 | 1,99      | 0,9988                   |
| 113,5     | 2,586                            | 4,10  | -7,800 | 2,43      | 0,9976                   |

Com os valores de ln k e  $1/T(K^{-1})$  da tabela 12 construímos o gráfico 12, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 70,59 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 6,15 \quad A(\text{l.mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9933$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -135,5 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 108,5 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 68,11 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | 4,483 x 10 <sup>-8</sup>                 |
| 50      | 5,496 x 10 <sup>-6</sup>                 |
| 100     | 1,857 x 10 <sup>-4</sup>                 |
| 150     | 2,732 x 10 <sup>-3</sup>                 |

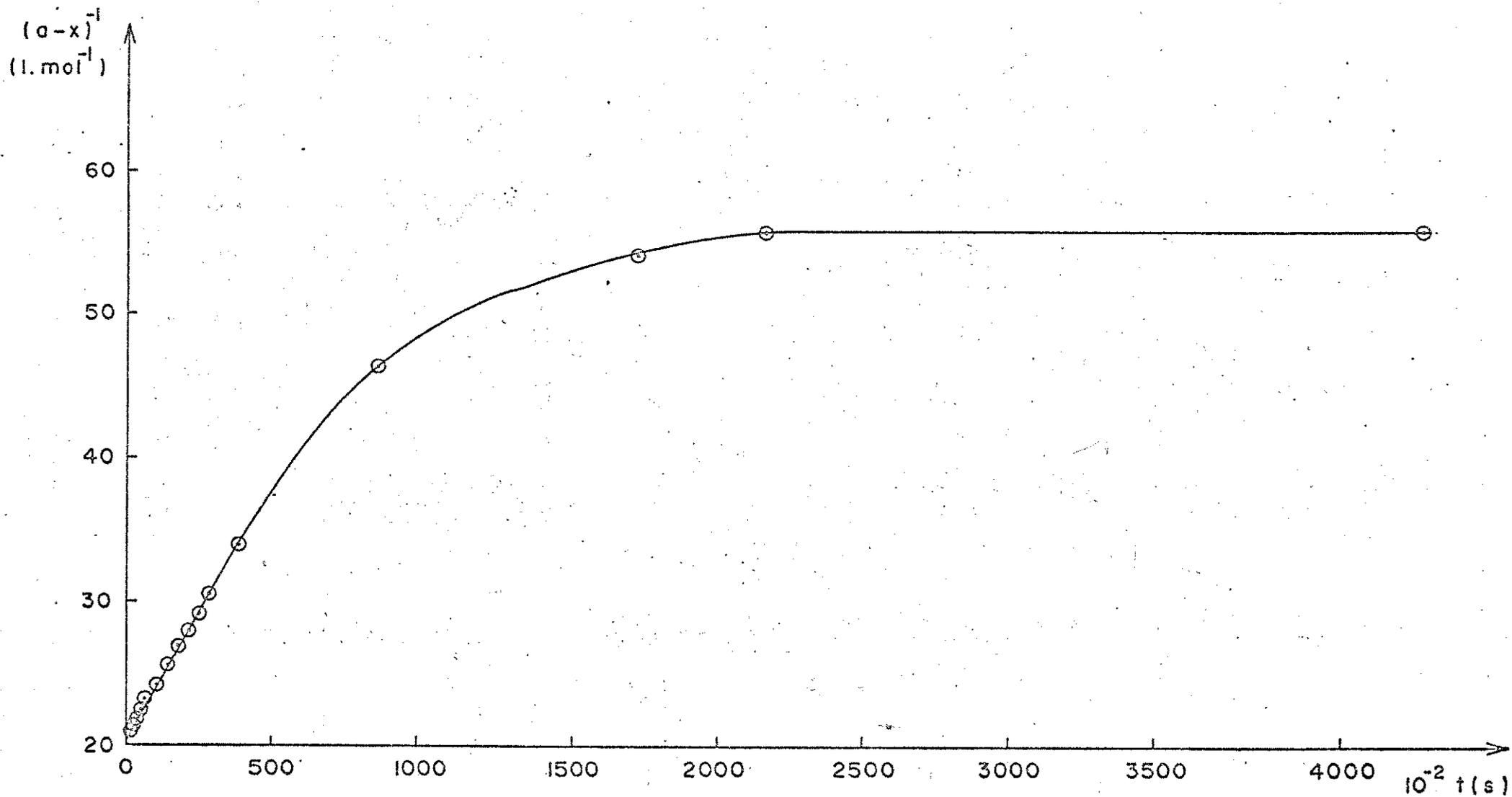


GRÁFICO 11: Concentração x tempo.

Para a reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com piridina em metanol à  $110.0^{\circ}\text{C}$ .

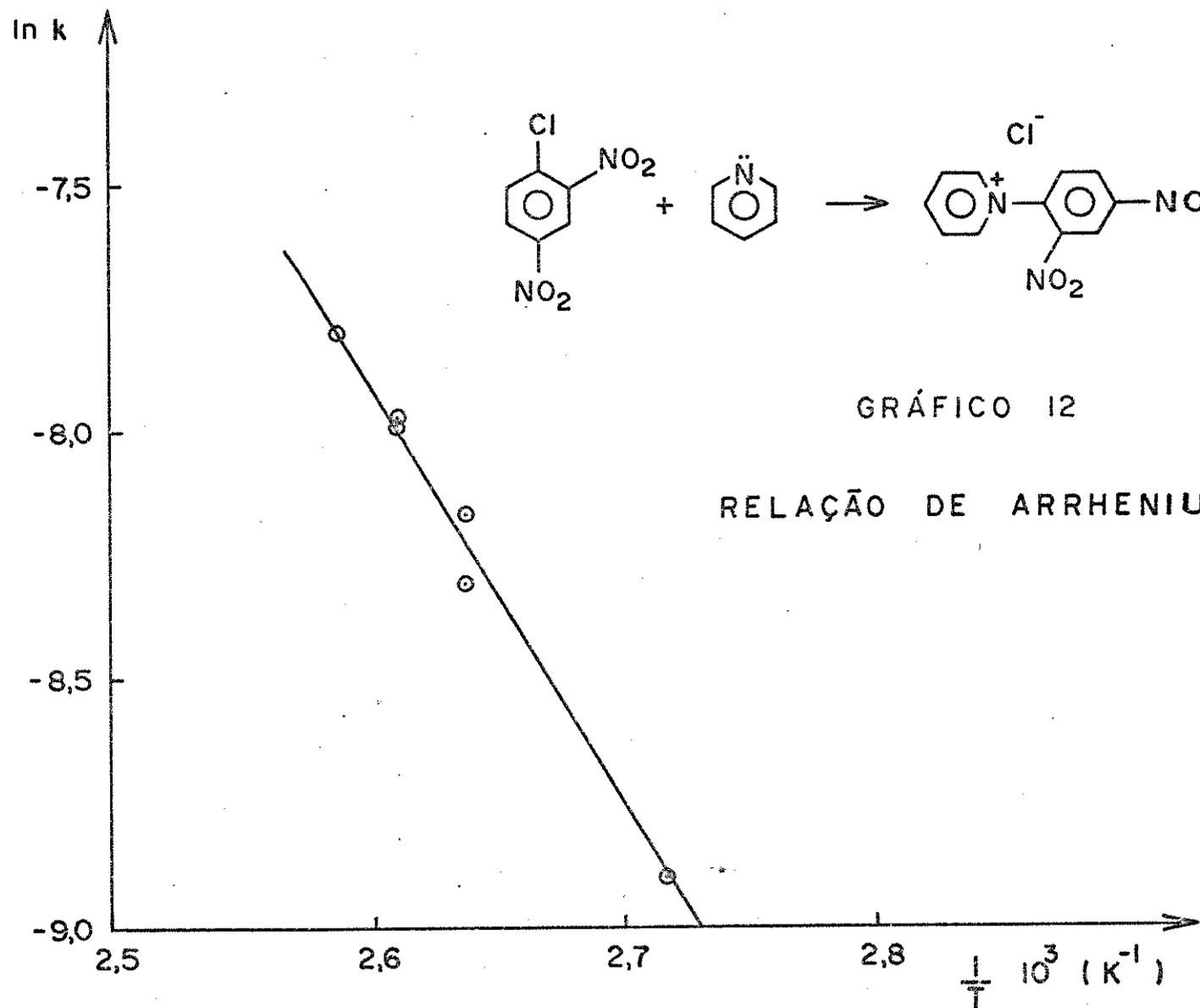
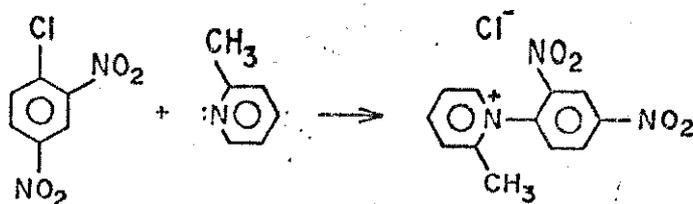


GRÁFICO 12

RELAÇÃO DE ARRHENIUS

3.8.10. Reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com  $\alpha$ -picolina (2-metil-piridina).



1. Reagentes:

a) 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, pág.33

b)  $\alpha$ -picolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, pág.32

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, pág. 32

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

O método utilizado foi o mesmo descrito no item 3.7. da pág. 34. A faixa de temperatura foi entre 169 a 189°C.

A seguir apresentamos as constantes de velocidades, parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatura.

Determinação Cinética nº7

Temperatura: 189,0 °C

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0500 mol.l<sup>-1</sup>

x = concentração do Cl<sup>-</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)

Concentração da solução titulante (AgNO<sub>3</sub>) = 2,379.10<sup>-2</sup>N

Volume da alíquota = 2,05 ml

Tabela 13

| tempo<br>(s) | Vol. de AgNO <sub>3</sub><br>(ml) | x.10 <sup>3</sup><br>(mol.l <sup>-1</sup> ) | (a - x) <sup>-1</sup><br>(l.mol <sup>-1</sup> ) | % de reação |
|--------------|-----------------------------------|---|---|-------------|
| 12000        | 0,38                              | 4,40  | 21,93   | 9,0         |
| 28800        | 0,60                              | 6,96  | 23,23   | 14,0        |
| 75000        | 1,38                              | 16,00                                       | 29,41   | 32,0        |
| 90000        | 1,52                              | 17,63                                       | 30,89   | 35,0        |
| 120000       | 1,80                              | 20,88                                       | 34,34   | 42,0        |
| 144000       | 2,00                              | 23,20                                       | 37,31   | 46,0        |

Com os valores da tabela acima construímos o gráfico 13, onde traçamos a curva (a - x)<sup>-1</sup> X tempo(s).

Para o cálculo da constante de velocidade da reação foram considerados os valores da tabela acima.

Foi obtido:

$$k = 1,184 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9990$$

Tabela 14

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>(K <sup>-1</sup> ) | $k \cdot 10^5$<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|--|---|--------|-----------|--------------------------|
| 169,0     | 2,262                                  | 6,15  | -9,696 | 2,34      | 0,9992                   |
| 179,0     | 2,212                                  | 8,11  | -9,420 | 2,75      | 0,9989                   |
| 179,0     | 2,212                                  | 9,16  | -9,298 | 2,94      | 0,9978                   |
| 189,0     | 2,164                                  | 12,61   | -8,978 | 1,86      | 0,9993                   |
| 189,0     | 2,164                                  | 11,84   | -9,041 | 2,18      | 0,9990                   |

Com os valores de ln k e  $1/T(K^{-1})$ , da tabela 14, foi -  
construído o gráfico 14, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 58,60 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 2,71 \quad A(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9859$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -201,4 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 116,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 56,12 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | $3,183 \times 10^{-9}$                   |
| 50      | $1,724 \times 10^{-7}$                   |
| 100     | $3,204 \times 10^{-6}$                   |
| 150     | $2,985 \times 10^{-5}$                   |

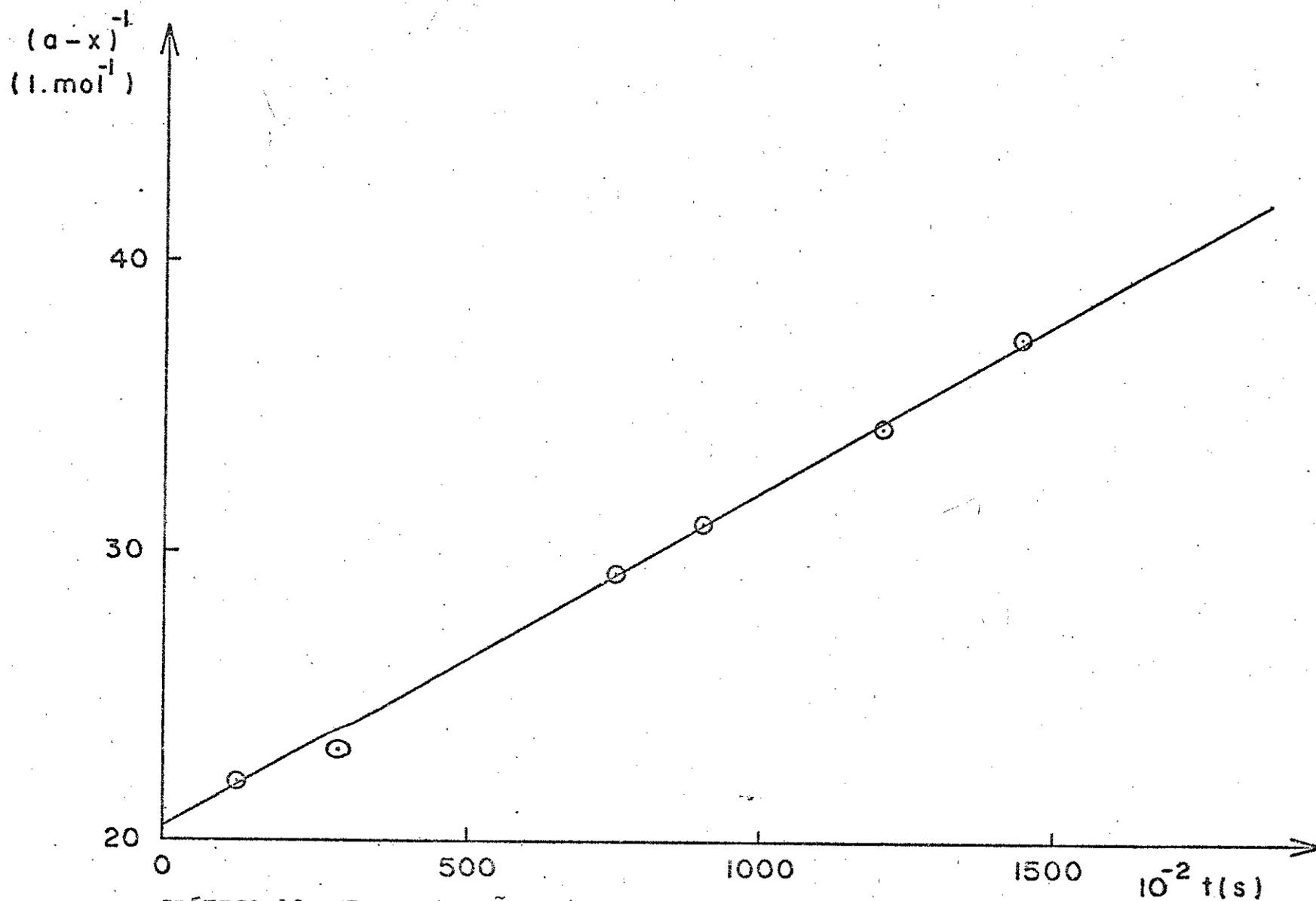


GRÁFICO 13: Concentração x tempo.

Para a reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com 2-metil-piridina ( $\alpha$ -picolina) a  $189,0^{\circ}\text{C}$  ( em metanol ).

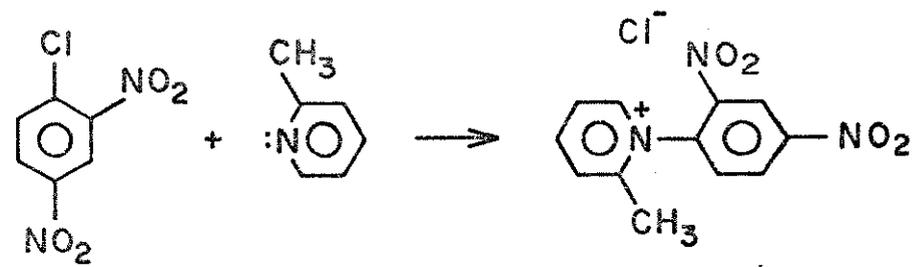
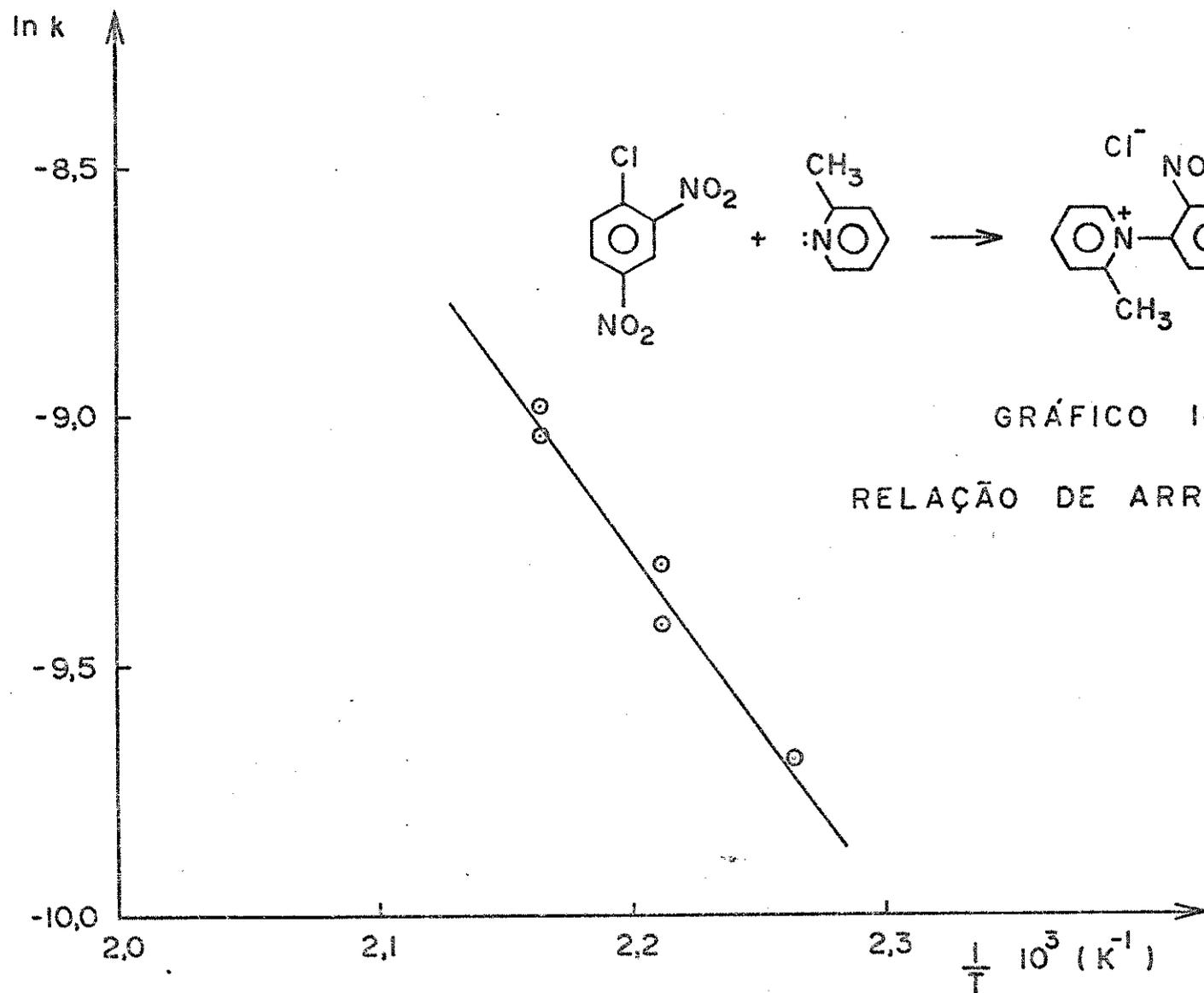
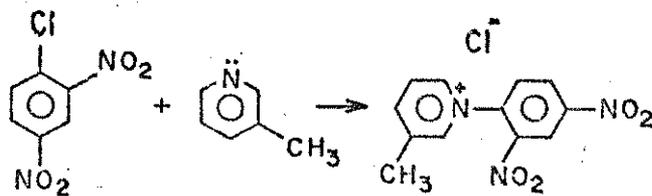


GRÁFICO 14  
 RELAÇÃO DE ARRHENIUS

38.11. Reação do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno com  $\beta$ -picolina (3-metil-piridina)



1. Reagentes:

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b)  $\beta$ -picolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, p. 32.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

O método utilizado foi o mesmo descrito no item 3, página 36. A faixa de temperatura foi entre 91,50 a 110,0 °C.

A seguir apresentamos as constantes de velocidade para todas as temperaturas estudadas, os parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatura.

Determinação Cinética nº8

Temperatura: 110,0 °C

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0500 mol.l<sup>-1</sup>

x = concentração do Cl<sup>-</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)

Concentração da solução titulante (AgNO<sub>3</sub>) = 2,446.10<sup>-2</sup>N

Volume da alíquota = 2,052 ml

Tabela 15

| tempo<br>(s) | Vol. de AgNO <sub>3</sub><br>(ml) | x.10 <sup>3</sup><br>(mol.l <sup>-1</sup> ) | (a - x) <sup>-1</sup><br>(l.mol <sup>-1</sup> ) | % de reação |
|--------------|-----------------------------------|---|---|-------------|
| 1800         | 0,28                              | 3,33  | 21,43   | 7,0         |
| 3600         | 0,54                              | 6,44  | 22,96   | 13,0        |
| 7620         | 0,92                              | 10,97                                       | 25,62   | 22,0        |
| 14400        | 1,46                              | 17,40                                       | 30,67   | 35,0        |
| 25200        | 1,82                              | 21,70                                       | 35,33   | 43,0        |
| 32400        | 2,05                              | 24,44                                       | 39,12   | 49,0        |
| 61800        | 2,66                              | 31,70                                       | 54,64   | 63,0        |
| 74280        | 2,78                              | 33,14                                       | 59,31   | 66,0        |

Com os valores da tabela acima construímos o gráfico 15, onde traçamos a curva (a - x)<sup>-1</sup> X tempo(s).

Para o cálculo da constante de velocidade foram utilizados os valores da tabela acima.

Foi obtido:

$$k = 5,22 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9978$$

Tabela 16

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>( $K^{-1}$ ) | $k \cdot 10^4$<br>$l \cdot mol^{-1} s^{-1}$ | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|----------------------------------|---|--------|-----------|--------------------------|
| 91,50     | 2,742                            | 1,91  | -8,563 | 1,18      | 0,9997                   |
| 91,50     | 2,742                            | 1,95  | -8,542 | 0,48      | 1,0000                   |
| 101,00    | 2,673                            | 3,19  | -8,050 | 0,95      | 0,9997                   |
| 101,00    | 2,673                            | 3,35  | -8,001 | 1,27      | 0,9998                   |
| 110,00    | 2,610                            | 5,22  | -7,558 | 2,73      | 0,9978                   |
| 110,00    | 2,610                            | 5,38  | -7,527 | 1,92      | 0,9994                   |

Com os valores de ln k e  $1/T(K^{-1})$ , da tabela 16, foi construído o gráfico 16, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 63,36 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log A = 5,36 \quad A(1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9991$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -150,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 105,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 60,88 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>$l \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
|---------|--|
| 0       | $1,759 \times 10^{-7}$                       |
| 50      | $1,318 \times 10^{-5}$                       |
| 100     | $3,106 \times 10^{-4}$                       |
| 150     | $3,469 \times 10^{-3}$                       |

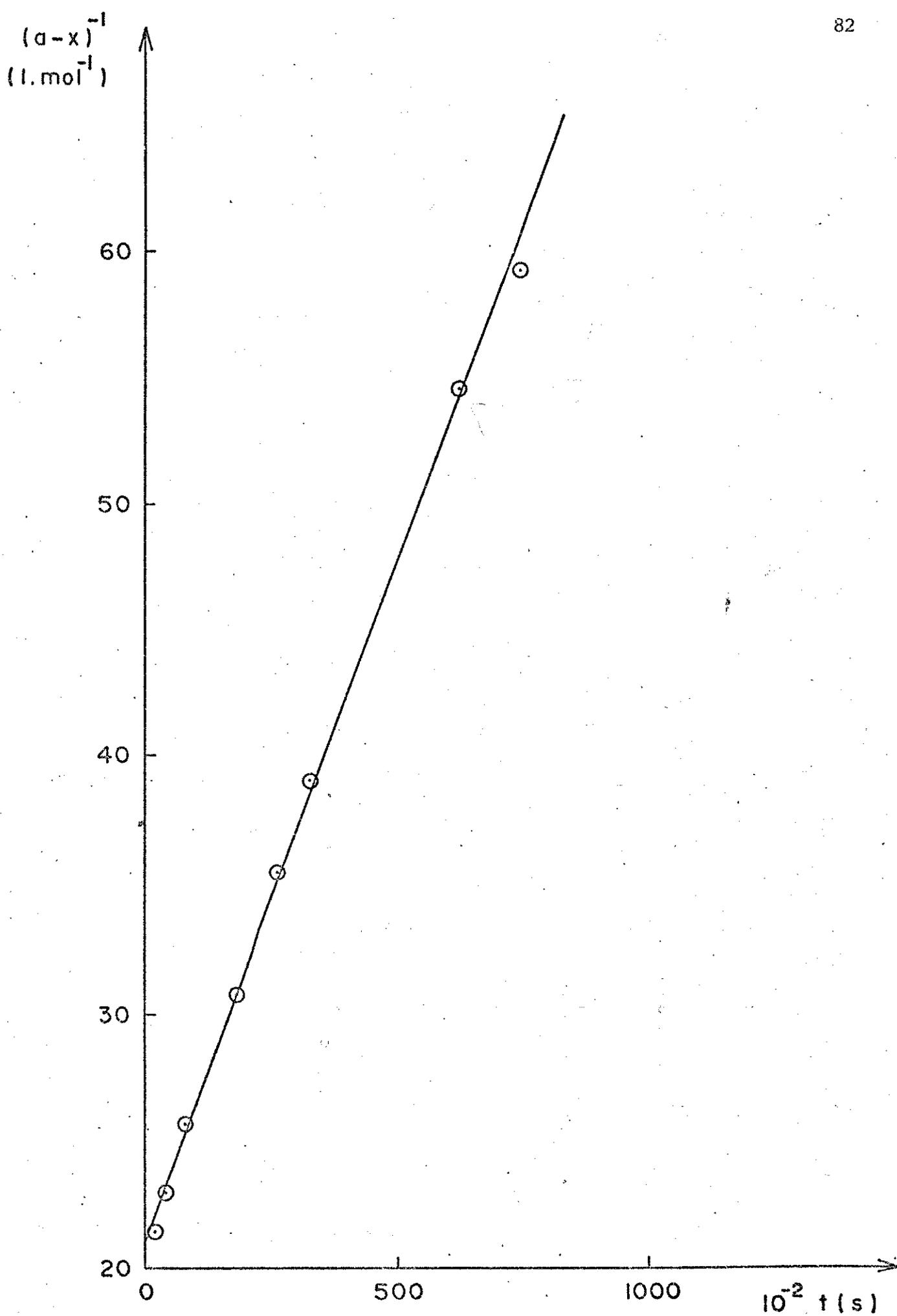
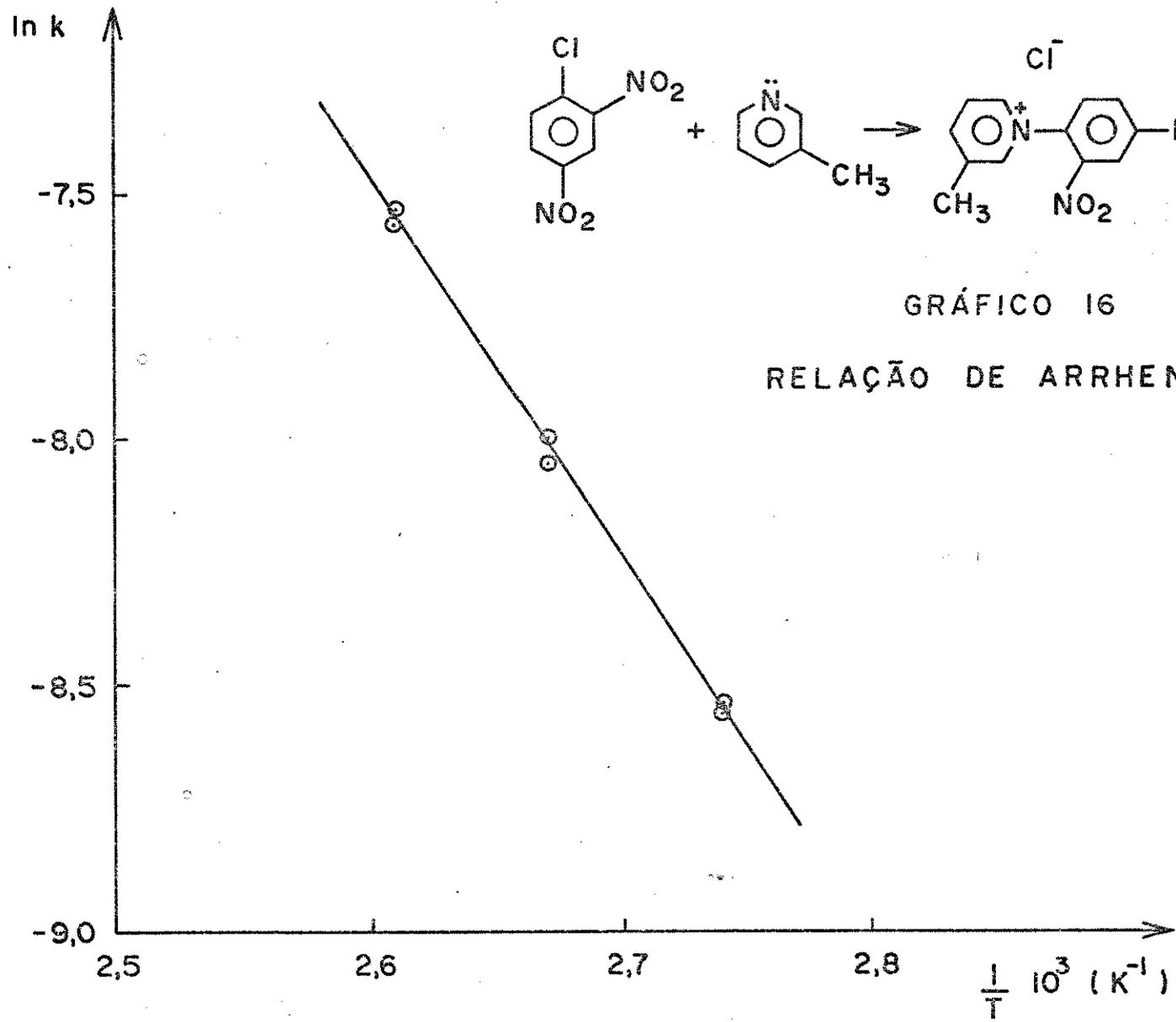
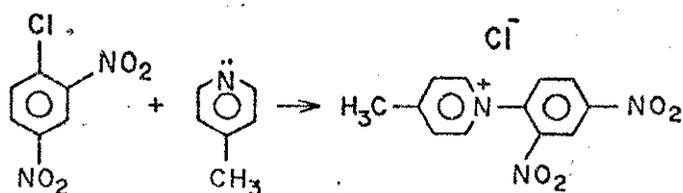


GRÁFICO 15: Concentração x tempo.

Para a reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com 3-metil-piridina ( $\beta$ -picolina) em metanol à  $110,0^\circ\text{C}$ .



3.8.12. Reação do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno com  $\gamma$ -picolina (4-metil-piridina)



1. Reagentes:

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b)  $\gamma$ -picolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, p. 33.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

O método utilizado foi o mesmo descrito no item 3, página 36.

A faixa de temperatura foi entre 89,0 a 110,0°C

A seguir apresentamos as constantes de velocidade para todas as temperaturas estudadas, os parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatura.

Determinação Cinética nº9

Temperatura: 110,0 °C

a = concentração inicial dos reagentes =  $0,0500 \text{ mol.l}^{-1}$

x = concentração do  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Concentração da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ ) =  $2,371 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

Volume da alíquota = 2,05 ml

Tabela 17

| tempo<br>(s) | Vol. de $\text{AgNO}_3$<br>(ml) | $x \cdot 10^3$<br>( $\text{mol.l}^{-1}$ ) | $(a - x)^{-1}$<br>( $\text{l.mol}^{-1}$ ) | % de reação |
|--------------|---------------------------------|---|---|-------------|
| 5400         | 0,86                            | 8,20                                      | 23,92                                     | 16,0        |
| 7200         | 1,06                            | 12,26                                     | 26,50                                     | 25,0        |
| 12600        | 1,50                            | 17,34                                     | 30,62                                     | 35,0        |
| 21000        | 2,00                            | 23,12                                     | 37,20                                     | 46,0        |
| 25000        | 2,13                            | 24,60                                     | 39,37                                     | 49,0        |
| 29000        | 2,30                            | 26,60                                     | 42,73                                     | 53,0        |
| 30600        | 2,32                            | 26,84                                     | 43,18                                     | 56,0        |
| 39600        | 2,48                            | 28,70                                     | 46,95                                     | 57,0        |
| 169200       | 3,04                            | 35,16                                     | 67,38                                     | 70,0        |
| 259200       | 3,04                            | 35,16                                     | 67,38                                     | 70,0        |
| 345600       | 3,04                            | 35,16                                     | 67,38                                     | 70,0        |

Com os valores da tabela acima foi construído o gráfico - 17, onde traçamos a curva  $(a - x)^{-1}$  x tempo(s).

Para o cálculo da constante de velocidade da reação foram considerados os dados da tabela 17, até uma conversão de 56%.

Foi obtido:

$$k = 7,319 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

coeficiente de correlação = 0,9989

Tabela 18

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>(K <sup>-1</sup> ) | $k \cdot 10^4$<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|--|---|--------|-----------|--------------------------|
| 89,00     | 2,761                                  | 2,78  | -8,187 | 0,44      | 0,9999                   |
| 89,00     | 2,761                                  | 2,80  | -8,187 | 1,14      | 0,9995                   |
| 100,00    | 2,680                                  | 5,03  | -7,595 | 1,51      | 0,9991                   |
| 100,00    | 2,680                                  | 5,01  | -7,600 | 2,07      | 0,9989                   |
| 110,00    | 2,610                                  | 7,25  | -7,229 | 2,11      | 0,9991                   |
| 110,00    | 2,610                                  | 7,32  | -7,220 | 2,09      | 0,9989                   |

Com os valores de ln k e  $1/T(K^{-1})$ , da tabela 18, foi construído o gráfico 18, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 52,85 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log A = 4,08 \quad A(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9964$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -175,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 102,6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 50,37 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | $9,377 \times 10^{-7}$                   |
| 50      | $3,434 \times 10^{-5}$                   |
| 100     | $4,791 \times 10^{-4}$                   |
| 150     | $3,586 \times 10^{-3}$                   |

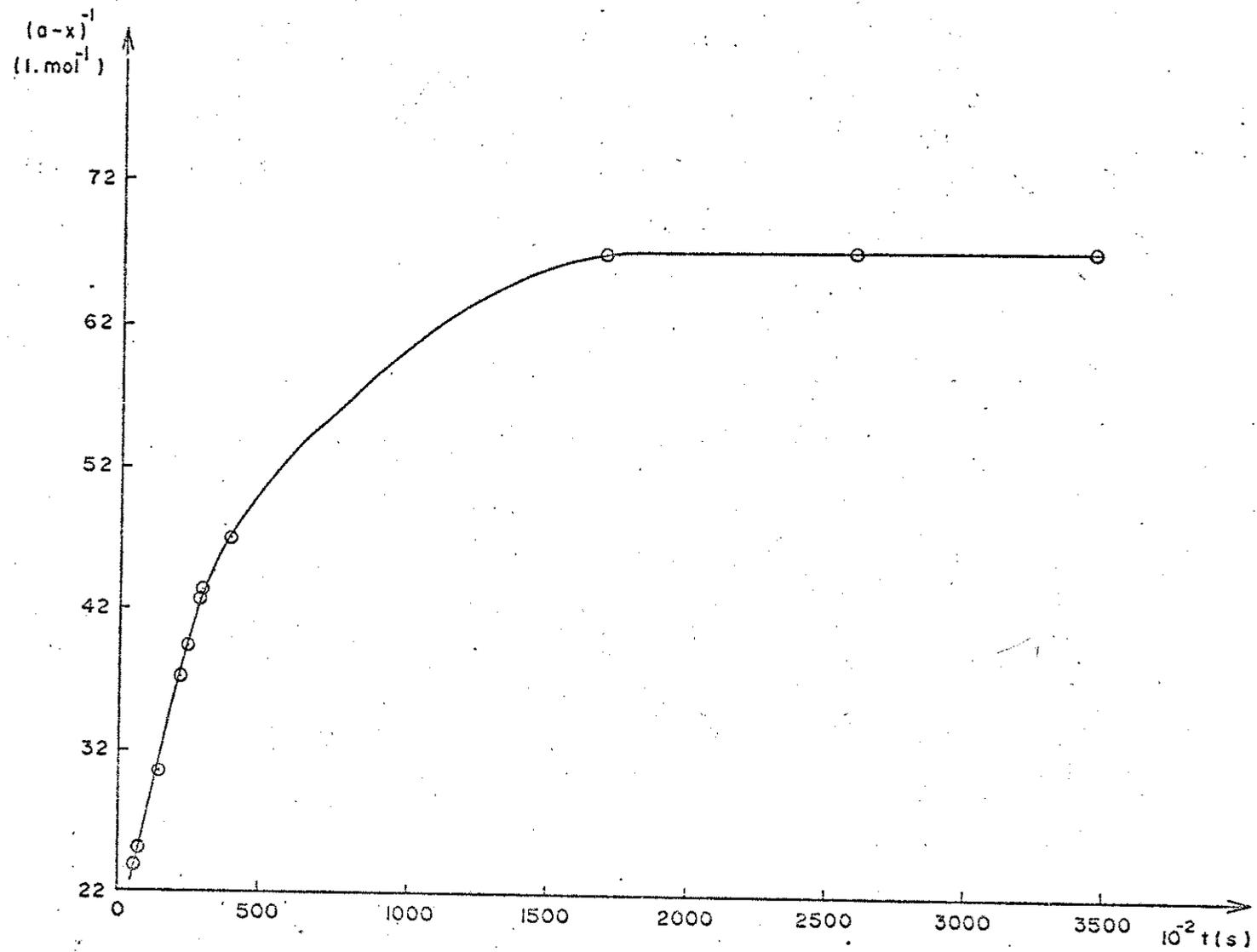
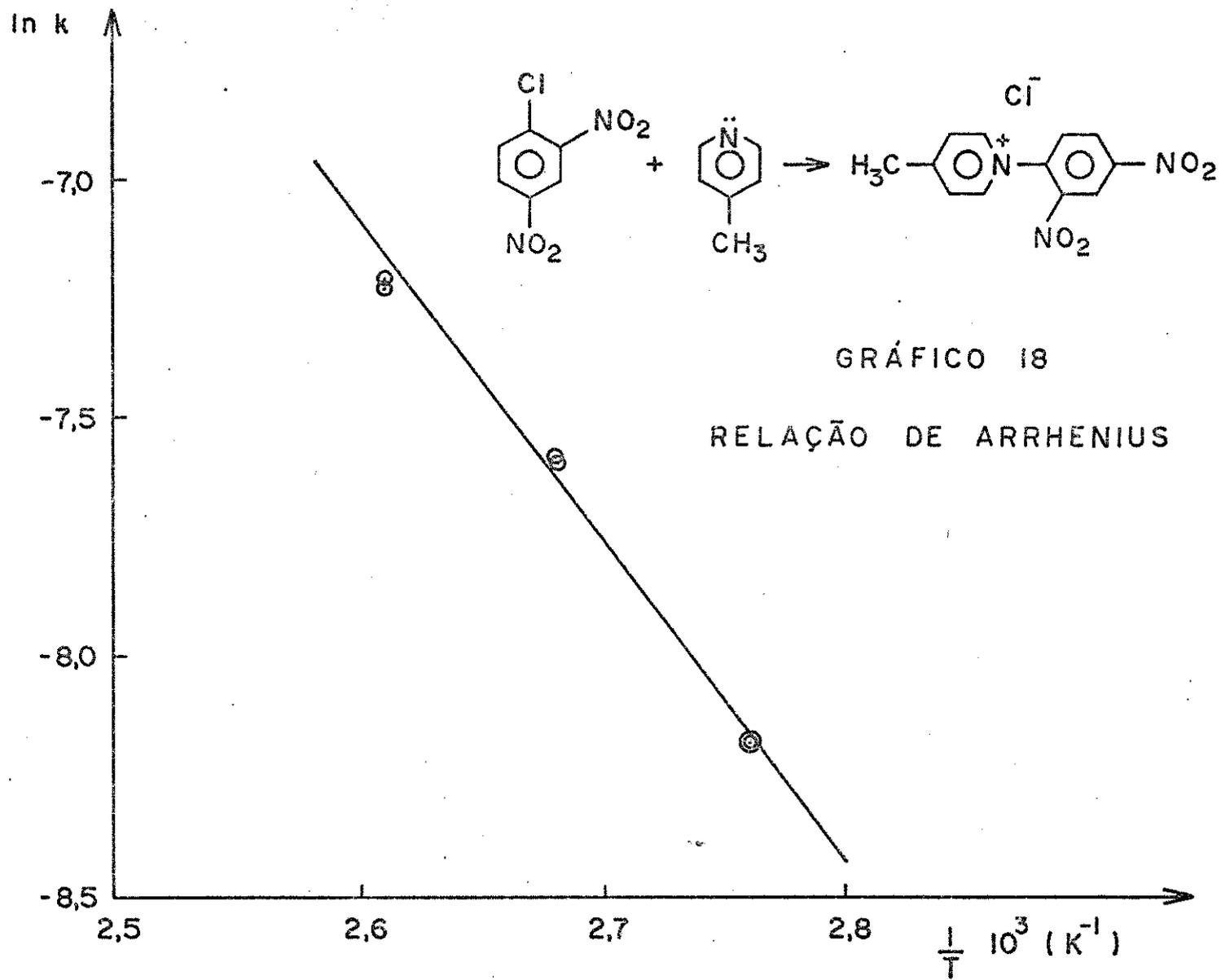
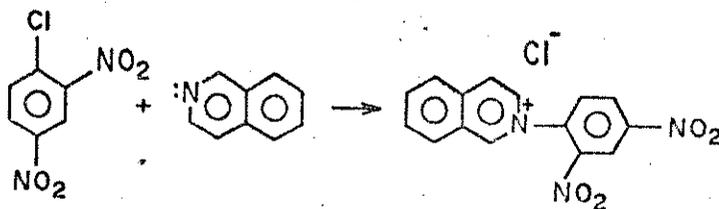


GRÁFICO 17: Concentração x tempo.  
 Para a reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com 4-metil-piridina ( $\gamma$ -picolina) em metanol à  $110,0^{\circ}\text{C}$ .



3.8.13. Reação do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno com isoquinolina



1. Reagentes:

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b) Isoquinolina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-1, p. 33.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

O método utilizado foi o mesmo descrito no item 3, página 36.

A faixa de temperatura foi entre 84,4 a 100,2 °C

A seguir apresentamos as constantes de velocidades para todas as temperaturas estudadas, os parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatura.

Determinação Cinética nº10

Temperatura: 91,8 °C

a = concentração inicial dos reagentes =  $0,0500 \text{ mol.l}^{-1}$

x = concentração do  $\text{Cl}^-$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Concentração da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ ) =  $2,458.10^{-2} \text{ N}$

Volume da alíquota = 2,052 ml

Tabela 19

| tempo<br>(s) | Vol. de $\text{AgNO}_3$<br>(ml) | $x.10^3$<br>( $\text{mol.l}^{-1}$ ) | $(a - x)^{-1}$<br>( $\text{l.mol}^{-1}$ ) | % de reação |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|-------------|
| 3600         | 0,22                            | 2,63                                | 21,11                                     | 5,0         |
| 7200         | 0,35                            | 4,19                                | 21,82                                     | 8,0         |
| 14000        | 0,69                            | 8,26                                | 23,96                                     | 16,0        |
| 36000        | 1,48                            | 17,71                               | 31,00                                     | 35,0        |
| 93300        | 2,48                            | 29,68                               | 49,21                                     | 59,0        |

Com os valores da tabela acima foi construído o gráfico - 19, onde traçamos a curva  $(a - x)^{-1}$  X tempo(s).

O valor obtido para a constante de velocidade foi:

$$k = 3,168 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

coeficiente de correlação = 0,9999

Tabela 20

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | 1/T.10 <sup>3</sup><br>(K <sup>-1</sup> ) | k.10 <sup>4</sup><br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|---|--|--------|-----------|--------------------------|
| 84,40     | 2,797                                     | 1,759  | -8,646 | 0,42      | 1,000                    |
| 91,80     | 2,740                                     | 3,347  | -8,002 | 0,62      | 1,000                    |
| 91,80     | 2,740                                     | 3,168  | -8,057 | 0,91      | 0,9999                   |
| 100,20    | 2,678                                     | 6,681  | -7,311 | 2,26      | 0,9992                   |

Com os valores de ln k e 1/T(K<sup>-1</sup>), da tabela 20, foi -  
construído o gráfico 20, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 93,82 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\log A = 9,94 \quad A(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9988$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = -62,83 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 110,1 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 91,34 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>l.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
|---------|--|
| 0       | 1,012 x 10 <sup>-8</sup>                 |
| 50      | 6,039 x 10 <sup>-6</sup>                 |
| 100     | 6,500 x 10 <sup>-4</sup>                 |
| 150     | 2,315 x 10 <sup>-2</sup>                 |

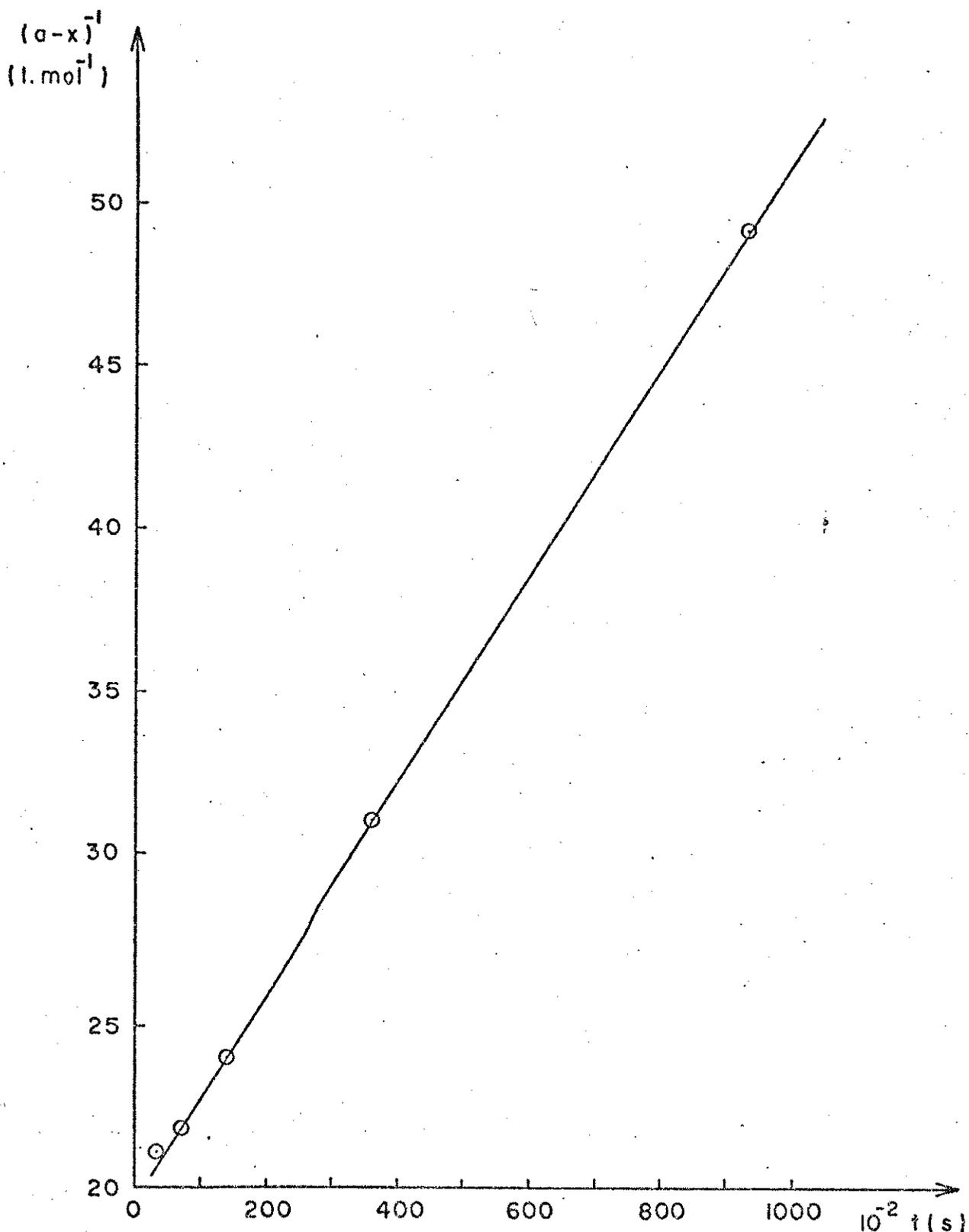
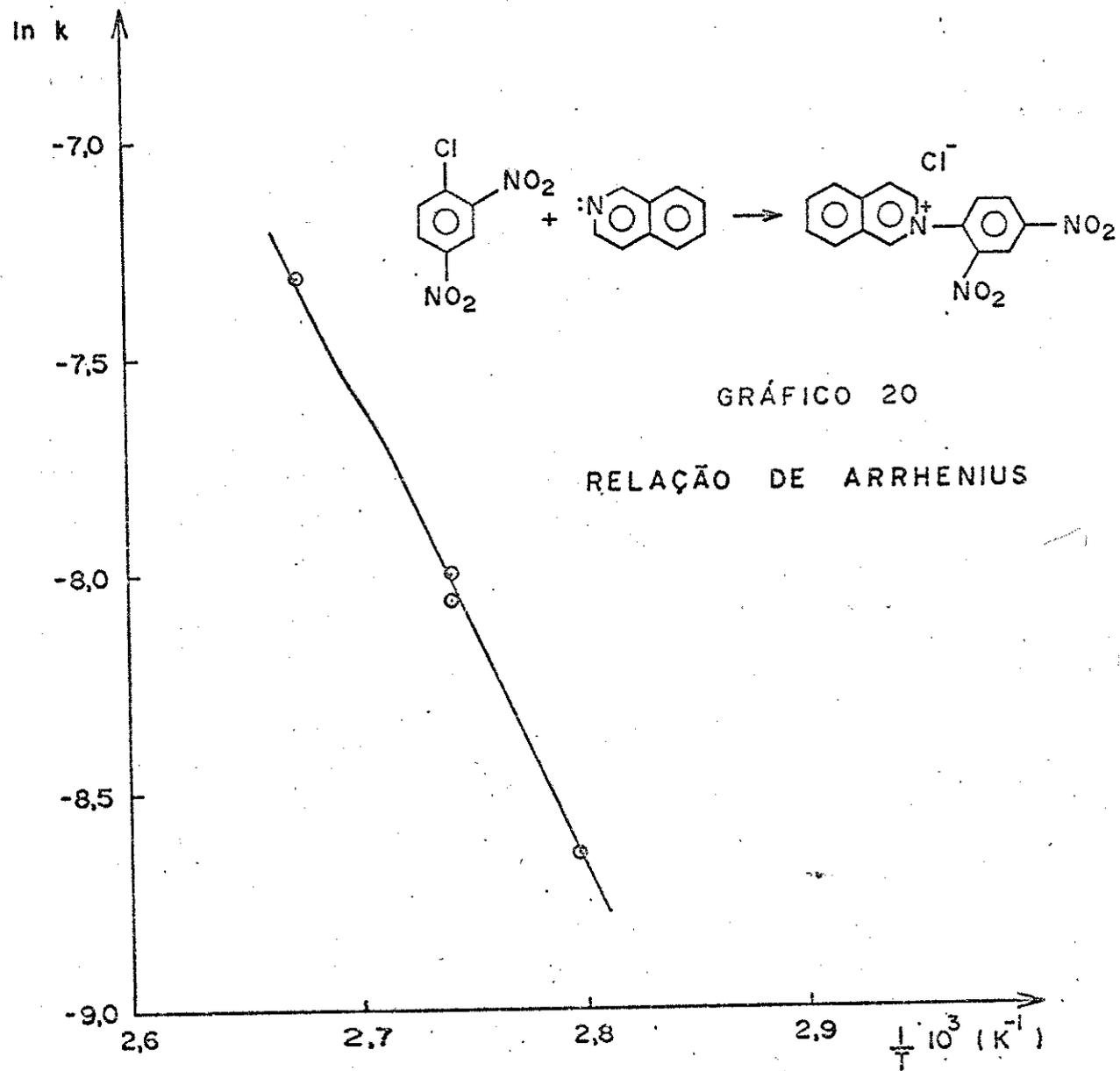
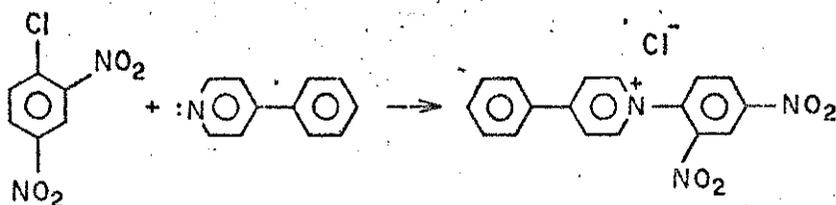


GRÁFICO 19: Concentração x tempo.  
Para a reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com isoquinolina em metanol à 91,8°C.



3.8.14. Reação do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno com 4-fenil-piridina



1. Reagentes:

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

Preparação:

De acordo com o item 3.6-m, p. 33.

b) 4-fenil-piridina

Purificação:

De acordo com o item 3.6-l, p. 33.

2. Solvente:

Metanol absoluto.

Purificado de acordo com o item 3.6-k, p. 32.

3. Determinação das constantes de velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius:

O método utilizado foi o mesmo descrito no item 3, página 36.

A faixa de temperatura foi entre 78,8 a 100,4 °C.

A seguir apresentamos as constantes de velocidades para todas as temperaturas estudadas, os parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatura.

Determinação Cinética nº11

Temperatura: 90,2 °C

a = concentração inicial dos reagentes = 0,0500 mol.l<sup>-1</sup>

x = concentração do Cl<sup>-</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)

Concentração da solução titulante (AgNO<sub>3</sub>) = 2,24.10<sup>-2</sup>N

Volume da alíquota = 2,05 ml

Tabela 21

| tempo<br>(s) | Vol. de AgNO <sub>3</sub><br>(ml) | x.10 <sup>3</sup><br>(mol.l <sup>-1</sup> ) | (a - x) <sup>-1</sup><br>(l.mol <sup>-1</sup> ) | % de reação |
|--------------|-----------------------------------|---|---|-------------|
| 3900         | 0,58                              | 6,40  | 22,93   | 13,0        |
| 5400         | 0,81                              | 8,85  | 24,30   | 18,0        |
| 10800        | 1,42                              | 15,52                                       | 29,00   | 31,0        |
| 17100        | 1,86                              | 20,32                                       | 33,69   | 41,0        |
| 21600        | 2,10                              | 22,95                                       | 36,97   | 46,0        |
| 35300        | 2,86                              | 31,26                                       | 53,36   | 63,0        |
| 39600        | 2,98                              | 32,60                                       | 57,47   | 65,0        |
| 57600        | 3,36                              | 36,72                                       | 75,30   | 73,0        |

Com os valores da tabela acima foi construído o gráfico 21, onde traçamos a curva (a - x)<sup>-1</sup> X tempo(s).

O valor obtido para a constante de velocidade foi:

$$k = 9,84 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

coeficiente de correlação = 0,9980

Tabela 22

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas.

| t<br>(°C) | $1/T \cdot 10^3$<br>( $K^{-1}$ ) | $k \cdot 10^4$<br>$l \cdot mol^{-1} s^{-1}$ | ln k   | Erro<br>% | Coef. Correl.<br>da reta |
|-----------|----------------------------------|---|--------|-----------|--------------------------|
| 78,8      | 2,840                            | 2,23  | -8,408 | 7,8       | 0,9851                   |
| 78,8      | 2,840                            | 2,08  | -8,478 | 6,15      | 0,9925                   |
| 90,2      | 2,750                            | 9,84  | -6,923 | 2,58      | 0,9980                   |
| 90,2      | 2,750                            | 10,21                                       | -6,890 | 1,28      | 0,9995                   |
| 100,4     | 2,677                            | 27,55                                       | -5,894 | 1,82      | 0,9993                   |
| 100,4     | 2,677                            | 29,41                                       | -5,829 | 0,65      | 0,9999                   |

Com os valores de  $\ln k$  e  $1/T(K^{-1})$ , da tabela 22, foi construído o gráfico 22, onde obtivemos uma variação linear.

Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 131,00 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log A = 15,79 \quad A (l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1})$$

$$\text{Coef. Correlação} = -0,9978$$

$$\Delta S_{298,16}^\ddagger = 49,20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16}^\ddagger = 128,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16}^\ddagger = 113,9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades  
calculadas

| t<br>°C | k<br>$l \cdot \text{mol}^{-1} s^{-1}$ |
|---------|---------------------------------------|
| 0       | $5,520 \times 10^{-10}$               |
| 50      | $4,154 \times 10^{-6}$                |
| 100     | $2,859 \times 10^{-3}$                |
| 150     | $4,200 \times 10^{-1}$                |

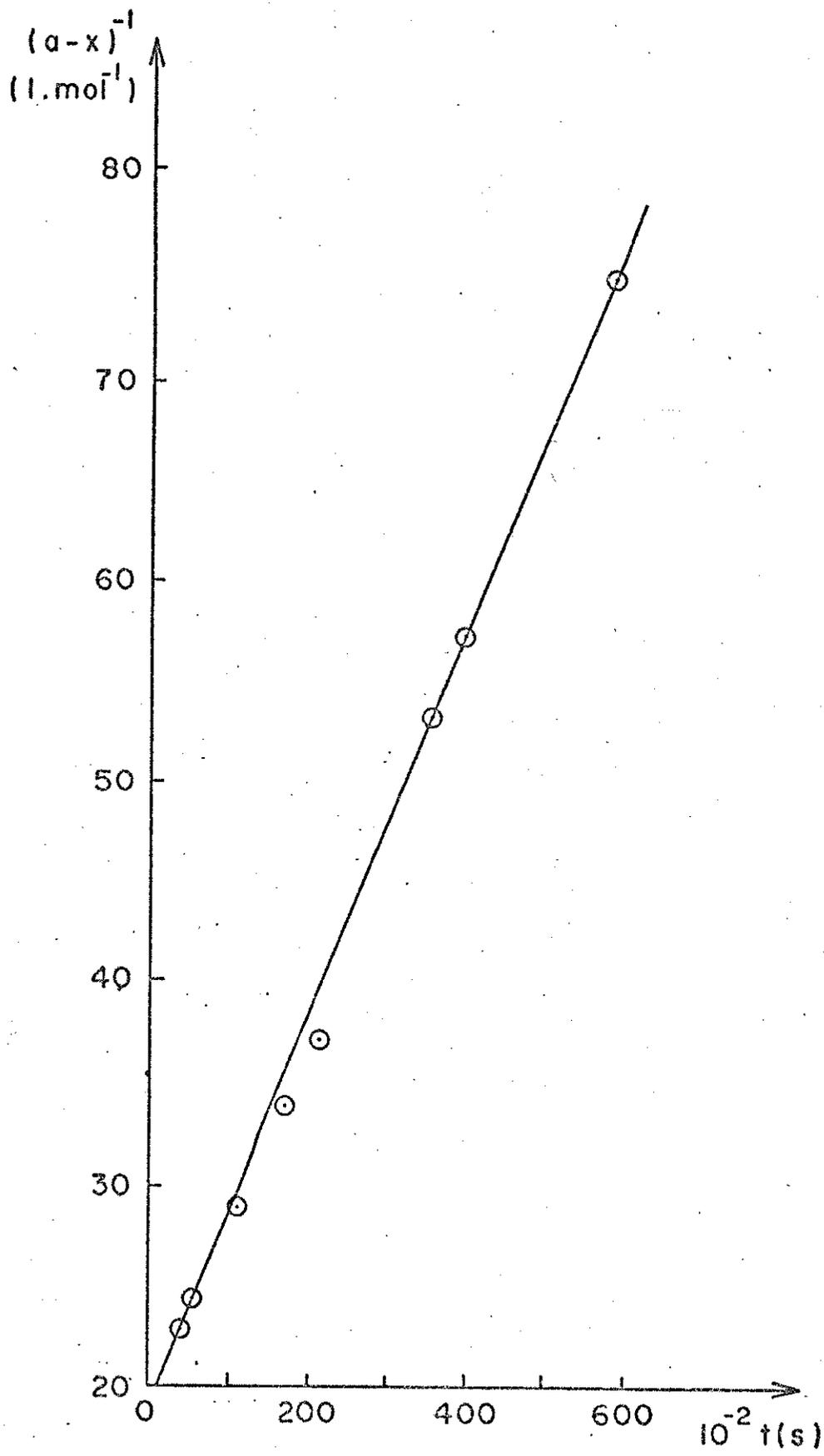
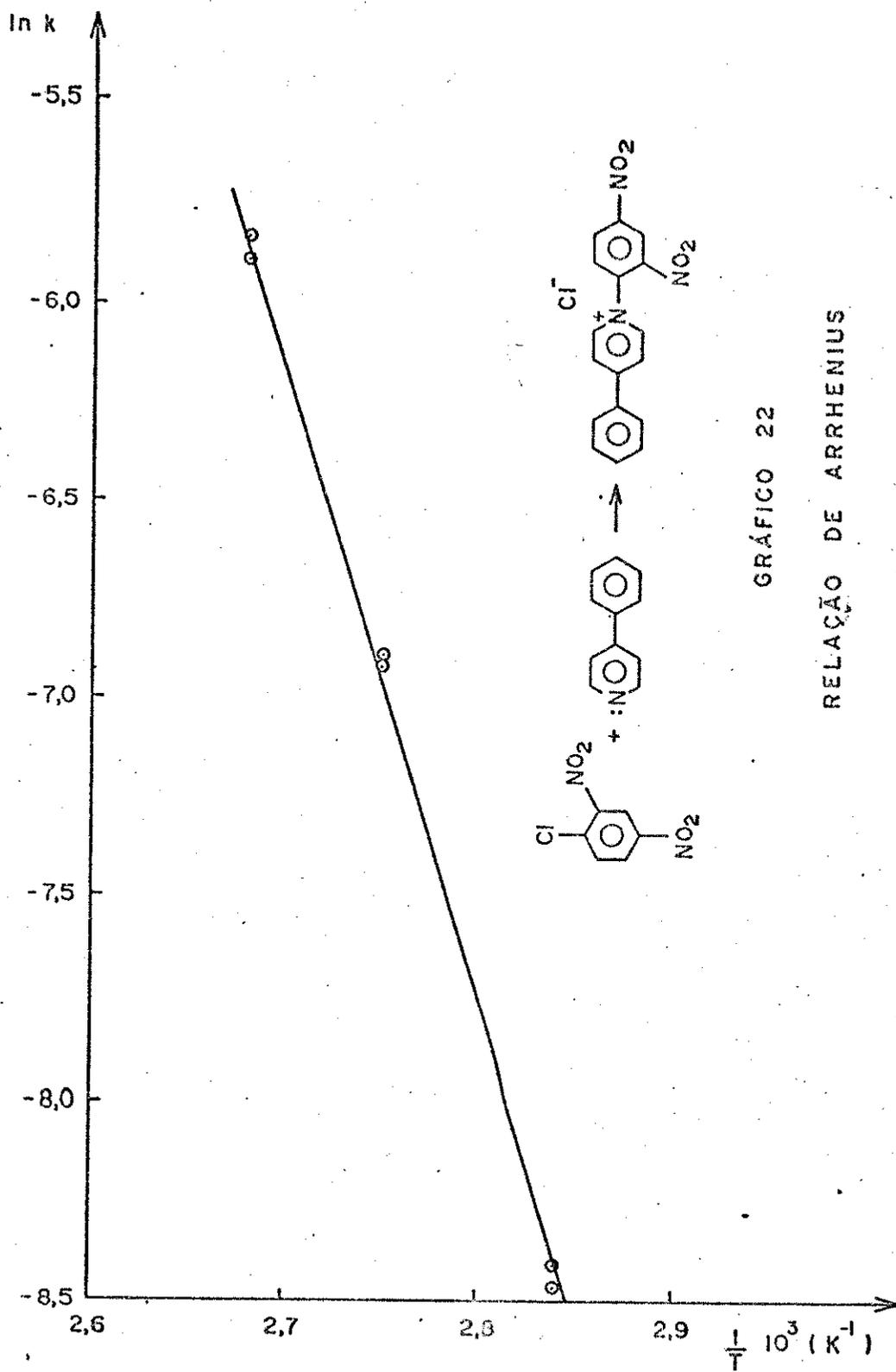


GRÁFICO 21: Concentração x tempo.  
Para a reação do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno com  
4-fenil-piridina em metanol à  $90,2^{\circ}\text{C}$ .



### 3.9. ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DAS REAÇÕES

#### 3.9.1. Reação entre o cloreto de picrila (1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno) e piridina:

##### a) Condições:

Temperatura: 30°C.

Concentração dos reagentes: 0,02 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 3 horas.

Solvente: metanol.

##### 1. Isolamento do produto formado.

A mistura de reação foi colocada numa ampola. Esta foi selada e colocada em banho termostatizado. Depois de 3 horas de reação, a ampola foi resfriada em gelo. O solvente foi evaporado até 1/4 de seu volume.

Para precipitar foi utilizado tolueno (seco) gota a gota. Precipitou um sólido amarelo que depois de filtrado e seco a vácuo apresentou um pf:107-112°C (alguns cristais) e o restante fundiu entre 120-130°C.

O sólido com pf: 107-112°C dissolvido em água mostrou teste (+) de cloreto com AgNO<sub>3</sub>.

O tolueno filtrado foi evaporado. O produto formado, sólido amarelo, foi lavado com H<sub>2</sub>O e apresentou pf:85-167°C

Acreditamos que seja uma mistura de cloreto de picrila e algum produto de decomposição<sup>(49)</sup>.

Já é sabido que o cloreto de picrilpiridínio decom põe-se em presença de ar<sup>(49)</sup> e luz<sup>(50)</sup> formando cloreto de picrilpiridínio, picrato de picrilpiridínio e cloreto de picrila.

O sólido com pf:107-112°C foi deixado no dessecador

durante meses e depois desse tempo foi feito novo teste de  $\text{Cl}^-$  com solução padrão de  $\text{AgNO}_3$ , apresentando resultado negativo, mostrando com isso que todo o sal nesse tempo se decompôs.

Na tentativa de obter o produto da reação sem decomposição, tentamos outras condições (49).

b) Condições:

Temperatura: ambiente.

Concentração dos reagentes:  $0,1616 \text{ mol.l}^{-1}$

Tempo de reação: 70 horas.

Solvente: benzeno.

2. Isolamento do produto formado.

Primeiramente o cloreto de picrila foi dissolvido em 25 ml de benzeno (seco) e depois a essa solução foi acrescentada a piridina (seca). Imediatamente a solução passou de amarela para avermelhada, formando em seguida um sólido floculento.

A mistura foi deixada no escuro, em balão hermeticamente tampado, durante 70 horas. Formou um sólido cinza escuro.

Com muito cuidado e rapidez pegou-se alguns cristais para tirar o ponto de fusão. Para secá-los usou-se a própria chapa aquecedora do aparelho de Ponto de fusão. Pf: 120,6-122,3, restando alguns cristais coloridos que fundiram a  $138,9^\circ\text{C}$ .

Numa tentativa de purificar o composto, decantamos o tolueno e acrescentamos tolueno quente até que o sólido se dissolvesse. O balão contendo a mistura foi resfriado e guardado no escuro. O sólido formado fundiu a  $118,4-121,8^\circ\text{C}$  e se decompôs a  $113-115,4^\circ\text{C}$ . Sobraram alguns cristais amarelos que fundiram a  $162,4^\circ\text{C}$ .

Concluimos que com o solvente benzeno a reação é mais lenta, mas pode se obter o sal cloreto de picrilpiridínio mais puro, como se nota pelas faixas de temperatura de fusão.

### 3. Reversibilidade da reação

a) Quando fizemos a cinética da reação do cloreto de picrila e piridina em metanol, notamos que a 30°C a concentração do produto formado permanece constante após uma conversão de 71% mostrando uma perda de linearidade da reta  $(a-x)^{-1} \times \text{tempo(s)}$ . Uma explicação plausível seria a reversibilidade da reação, ou seja, a reação entra em equilíbrio. Não foi possível isolar o produto da reação direta, pois o mesmo se decompõe em presença de ar dificultando a separação dos mesmos (49, 50).

b) Uma possibilidade encontrada foi a reação de clivagem do sal cloreto de picrilpiridínio (mantido sob tolueno).

Certa quantidade de cloreto de picrilpiridínio contido no balão com tolueno, foi tirado com uma espátula e colocado rapidamente dentro de um balão volumétrico contendo metanol seco. O volume foi completado para 25 ml, e o balão colocado em banho termostatizado a 40°C.

O consumo de  $\text{Cl}^-$  foi seguido através de titulação potenciométrica com solução padrão de  $\text{AgNO}_3$ .

Antes da solução ser termostatizada foi retirada uma alíquota e titulada.

Posteriormente, em tempos pré-determinados, foram retiradas alíquotas, as quais, quando tituladas, mostraram um consumo de cloreto, pois o volume de  $\text{AgNO}_3$  gasto foi diminuindo, até permanecer constante, depois de 5 horas de reação.

3.9.2. Reação entre o cloreto de picrila (1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno) e 2-metil-piridina ( $\alpha$ -picolina)

a) Condições:

Temperatura: 110°C.

Concentração dos reagentes: 0,02 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 24 horas.

Solvente: metanol.

1. Isolamento e identificação do picrato de  $\alpha$ -picolinio

Colocou-se a solução em ampolas. Estas foram seladas e colocadas em banho termostaticado a 110°C, durante 24 horas. Após este tempo as ampolas foram retiradas do banho e resfriadas em gelo. Formou-se um precipitado amarelo que, depois de lavado, filtrado e seco a vácuo apresentou pf: 149,6-158°C.

O filtrado também de cor amarela, foi evaporado até aproximadamente metade de seu volume. Deixado no congelador por algumas horas, formou uns cristais, os quais depois de filtrados e secos a vácuo apresentaram pf: 150-155°C.

Os dois sólidos foram recristalizados em etanol a quente, pf: 157-158,5°C [lit. <sup>(51)</sup>: 169-171 (163°C)].

O rendimento foi de 90,3%.

1.1. Análise elementar

Foi feita análise elementar (C, H, N) para o composto.

Valores calculados: 44,73% C; 3,10% H; 17,38% N.

Valores observados: 44,88% C; 3,13% H; 17,02% N.

1.2. Espectros

a) Foi feito o espectro do composto na região do IV, o qual é desconhecido na literatura.

O mesmo encontra-se na página 104, figura 14.

b) O espectro de massa não apresenta o pico correspondente ao íon molecular do sal, mas apresenta os picos  $m/e$  : 229 e 93 correspondentes à massa molecular do ácido pícrico e  $\alpha$ -picolina. ( vide pág.105, figura 15 ).

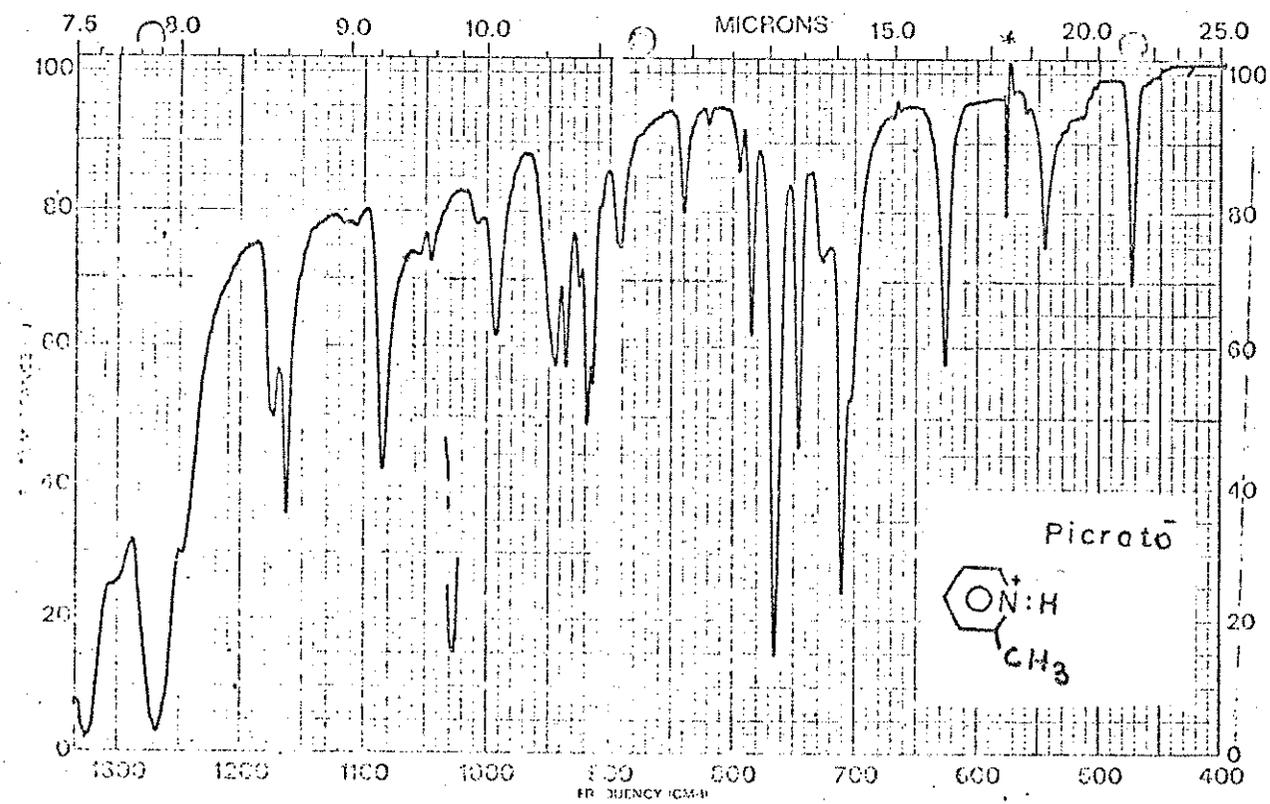
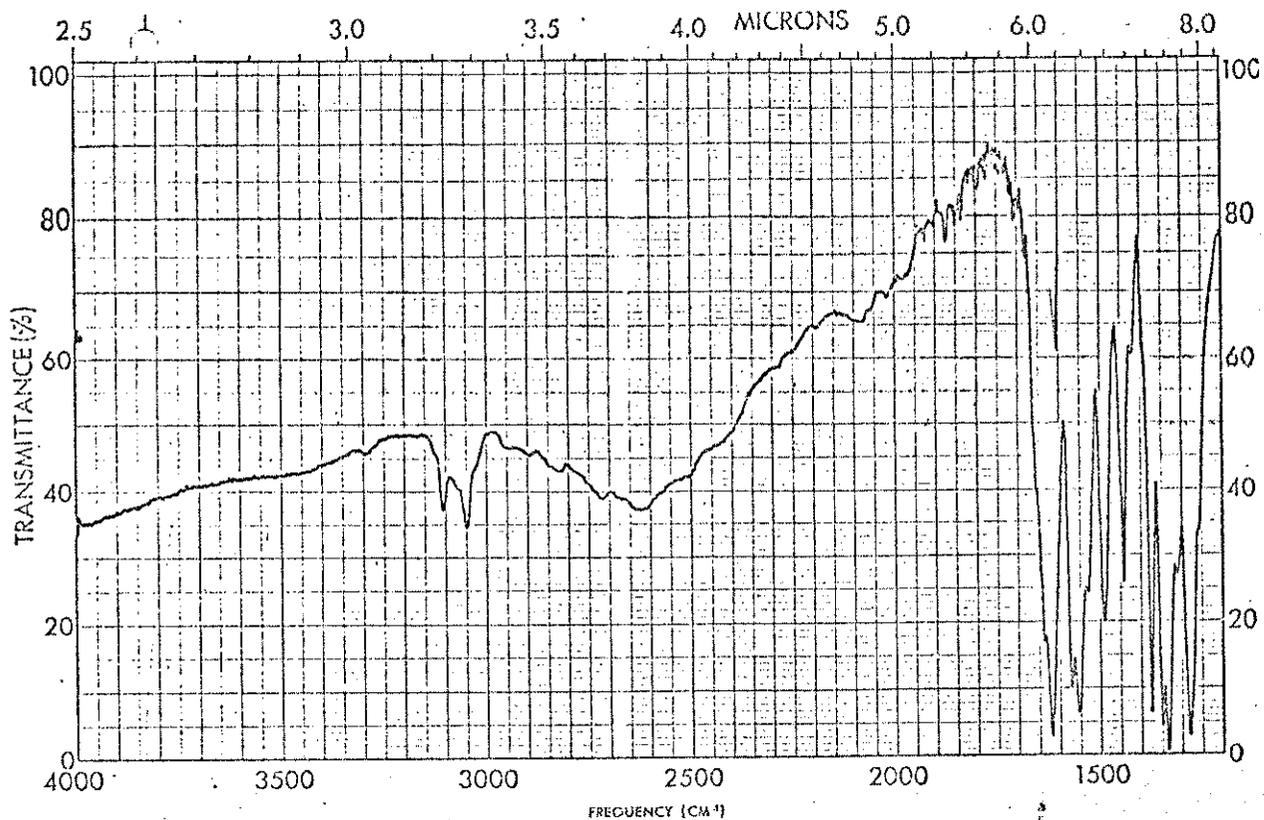


Fig.14: Espectro de absorção no IV (KBr 1%) do picrato de  $\alpha$ -picoliníio

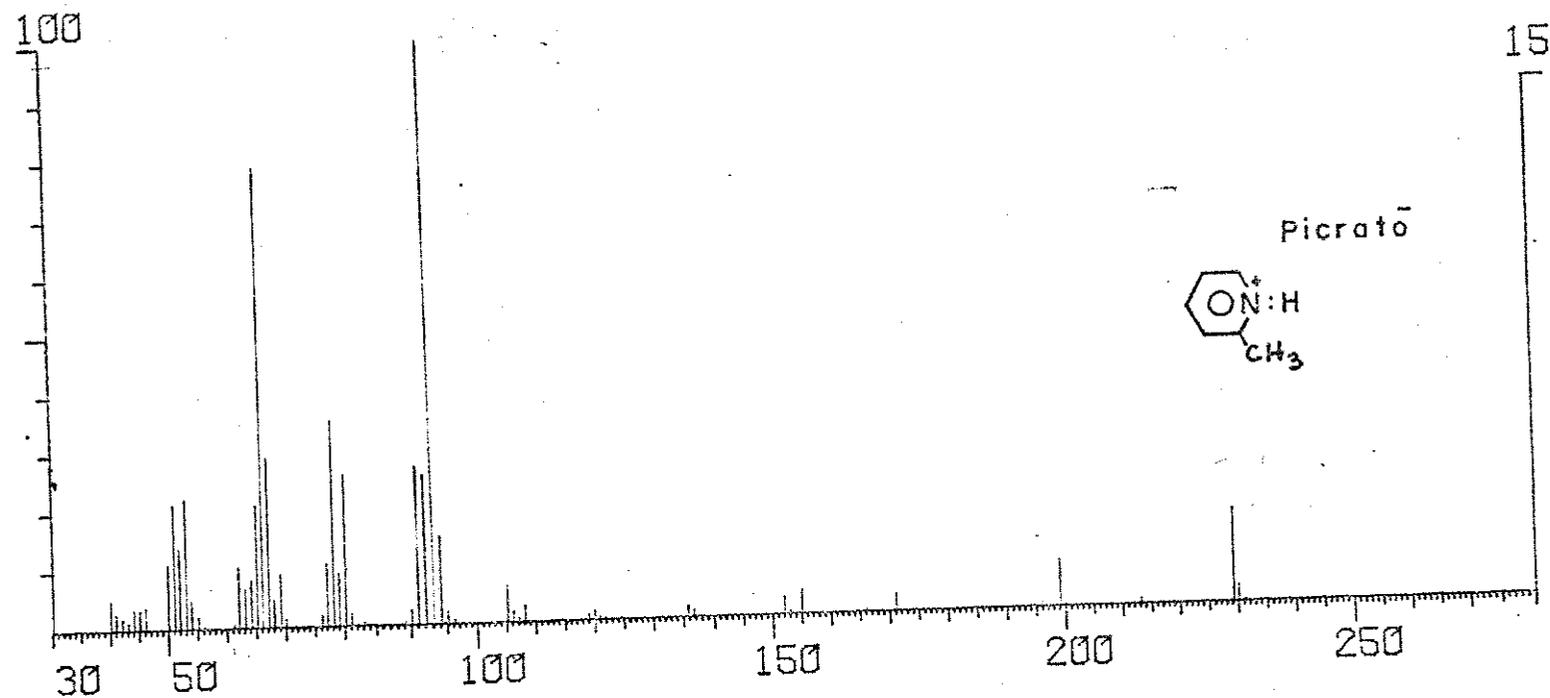


Fig.15: Espectro de massa do picrato de  $\alpha$ -picolinio

### 3.9.3. Reação entre o cloreto de picrila (1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno) e quinolina.

#### a) Condições:

Temperatura: 70°C.

Concentração dos reagentes: 0,02 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 24 horas.

Solvente: metanol.

#### 1. Isolamento e identificação do picrato de quinolínio.

A mistura de reação foi colocada em ampolas que, depois de seladas, foram colocadas em banho termostaticado, durante 24 horas.

Depois desse tempo, as ampolas foram retiradas do banho e resfriadas em gelo. Precipitou um sólido amarelo com pf: 190,9-193,4°C.

Depois de recristalizado em acetona apresentou um pf: 189,5-190°C (lit. <sup>(51)</sup> 203,0-204°C).

O rendimento foi de 95%.

#### 1.1. Análise elementar

Feita a análise elementar (C, H, N) para o composto.

Valores calculados: 50,27% C, 2,79% H, 15,64% N.

Valores observados: 50,17% C, 2,77% H, 15,67% N.

#### 1.2. Espectros

a) O espectro do composto na região do IV, desconhecido na literatura, encontra-se na página 107, figura 16.

b) O espectro de massa não apresenta o pico correspondente à massa molecular do sal, mas apresenta os picos a m/e: 229 e 129, correspondentes à massa molecular do ácido pícrico e da quinolina respectivamente (vide página 108, figura 17).

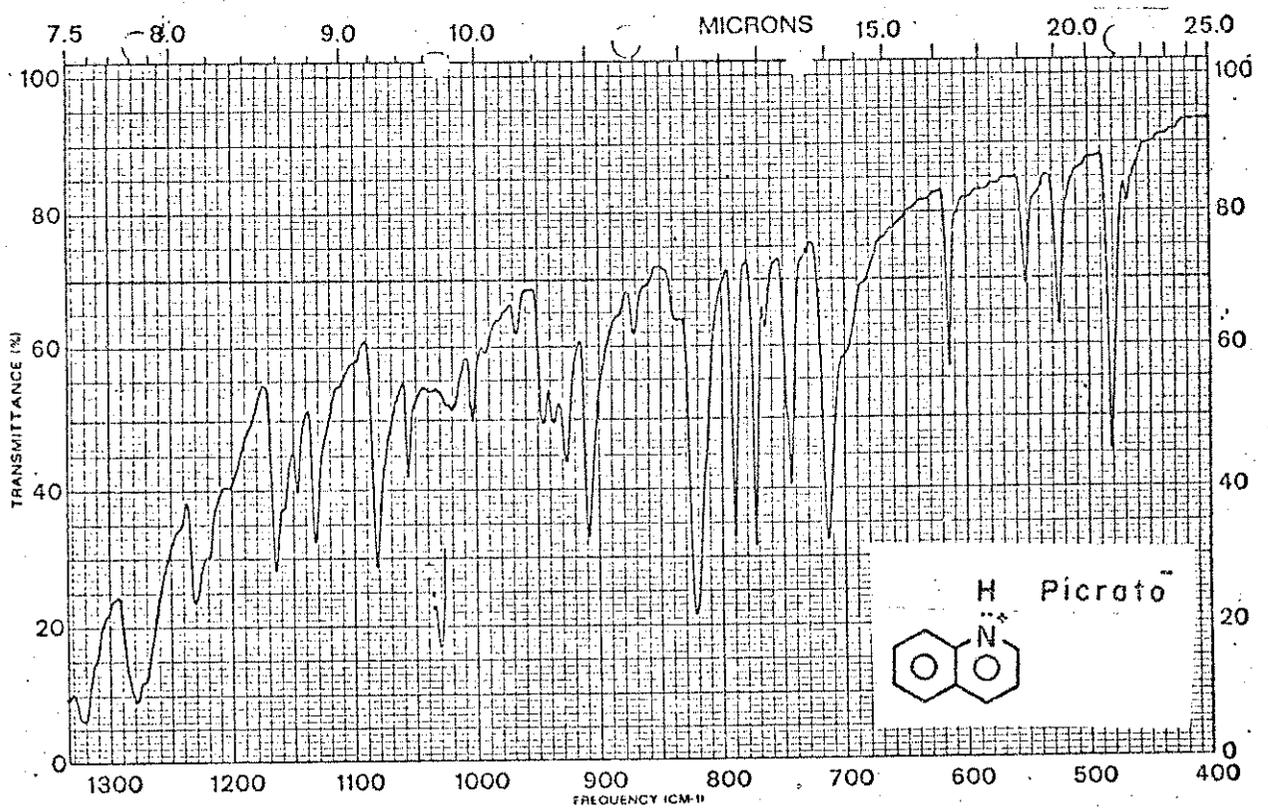
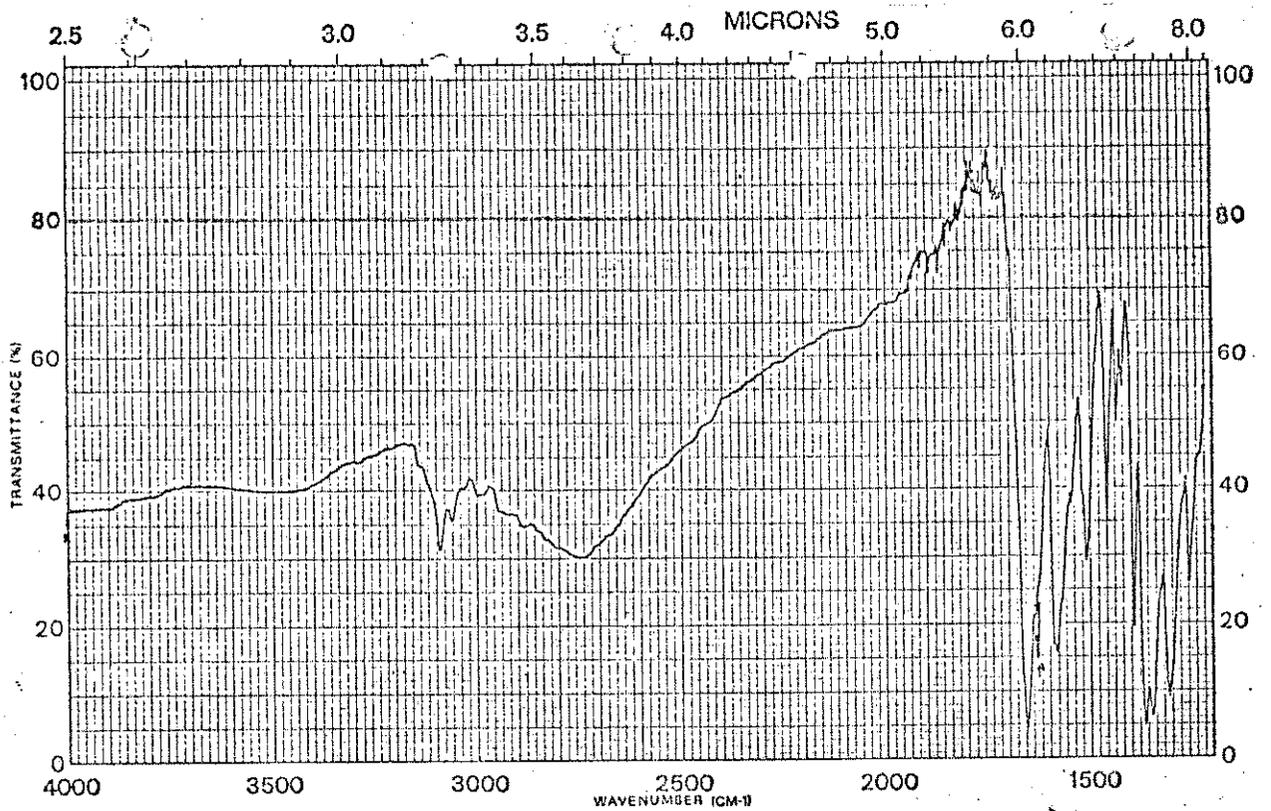


Fig.16: Espectro de absorção no IV do picrato de quinolínio  
Pastilha de KBr.1%.

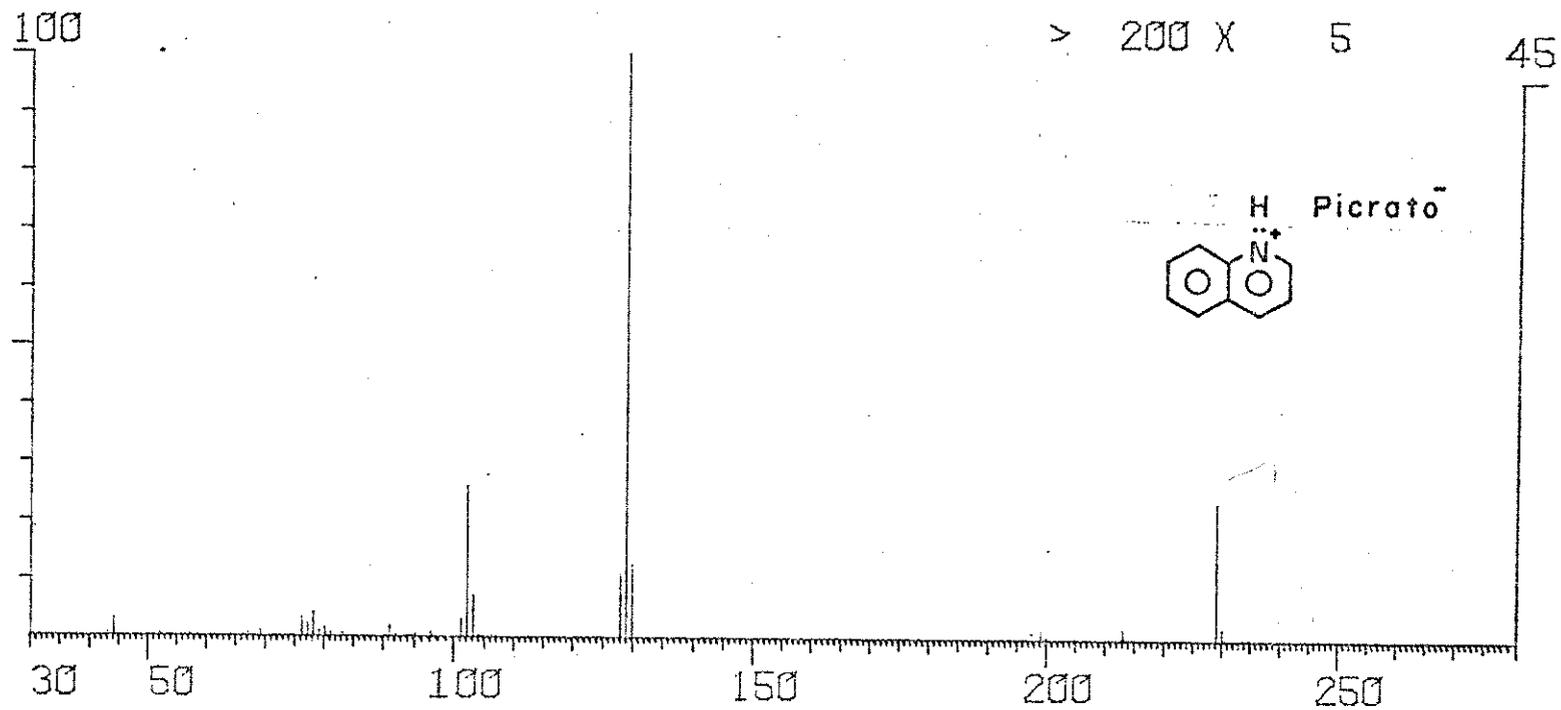


Fig. 17: Espectro de massa do picrato de quinolínio.

3.9.4. Reação entre o cloreto de picrila (1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno) e 2-fenil-piridina.

a) Condições:

Temperatura: 110°C.

Concentração dos reagentes: 0,02 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 18 horas.

Solvente: metanol.

1. Isolamento e identificação do picrato de 2-fenil-piridíno

O procedimento foi igual ao descrito no item 1, na página . O precipitado formado teve cor amarela. Depois de lavado com éter e metanol gelado apresentou pf: 173,3-175,3°C (lit.<sup>(51)</sup> 175°C)

O rendimento foi de 98%.

1.1. Análise elementar

Foi feita a análise elementar ( C, H, N) para o composto

Valores calculados: 53,14% C, 3,12% H, 14,58% N.

Valores observados: 53,59% C, 3,14% H, 15,06% N.

1.2. Espectros

a) O espectro do composto na região do IV (desconhecido na literatura) encontra-se na página 110, figura 18 .

b) O espectro de massa não apresenta o pico correspondente ao íon molecular do sal, mas mostra os picos m/e: 229 e 155 correspondentes ao ácido pícrico e 2-fenil-piridina (vide pág.111 fig.19 ).

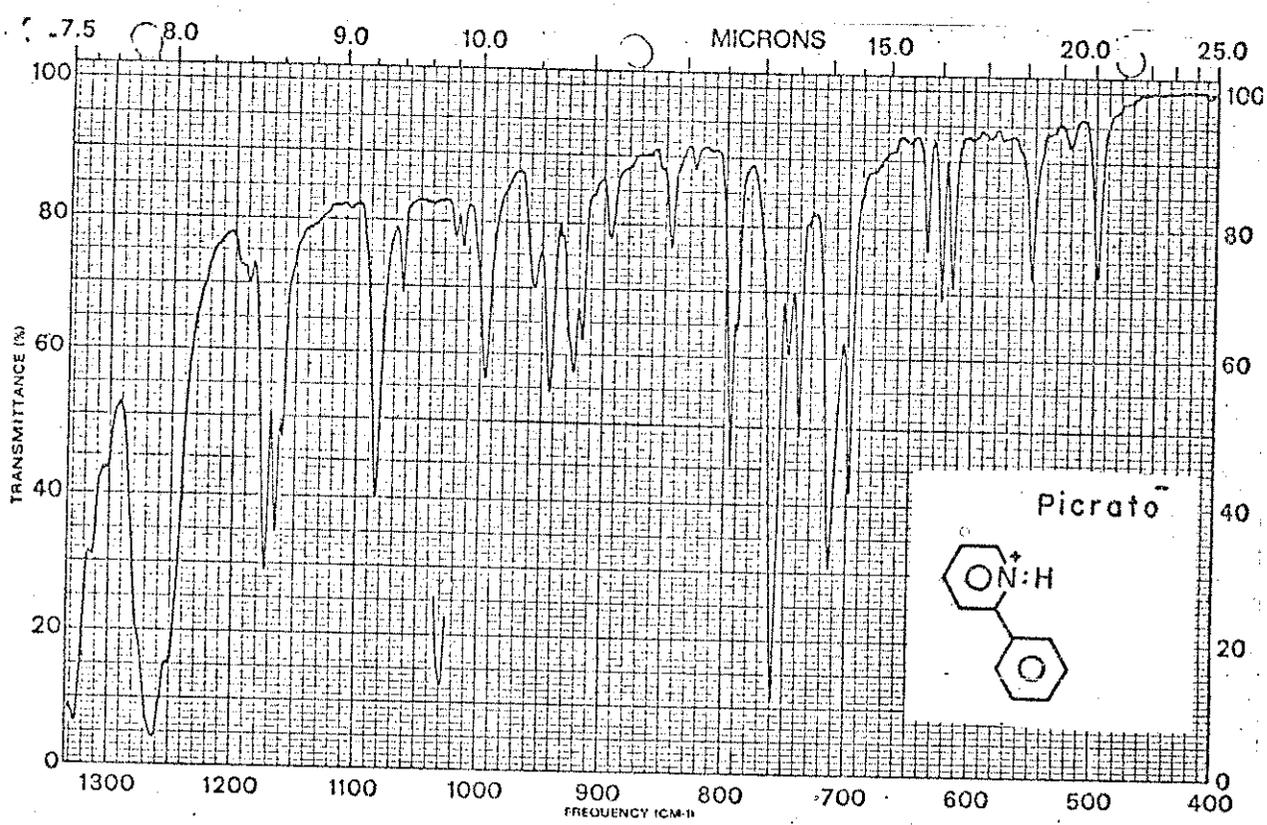
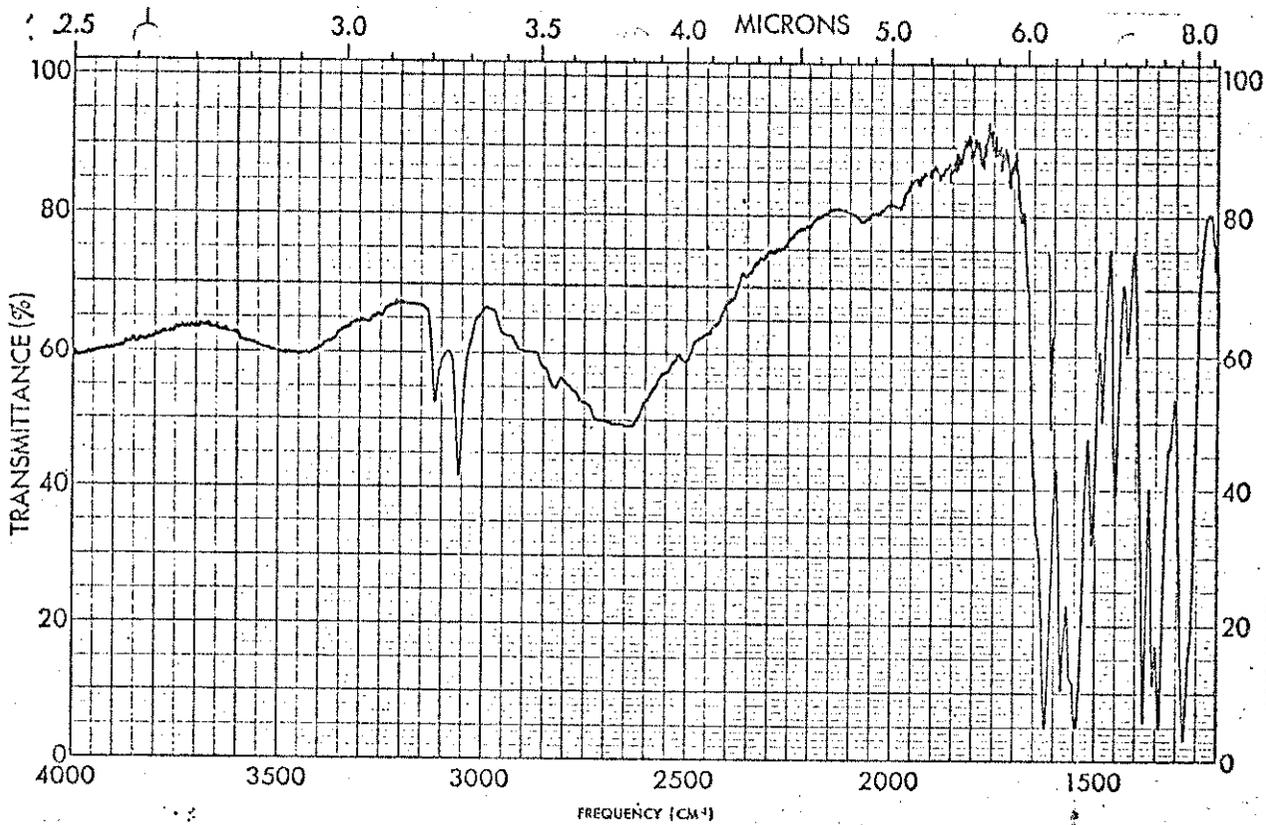


Fig.18: Espectro de absorção no IV do picrato de 2-fenil-piridínio  
Pastilha de KBr.1%.

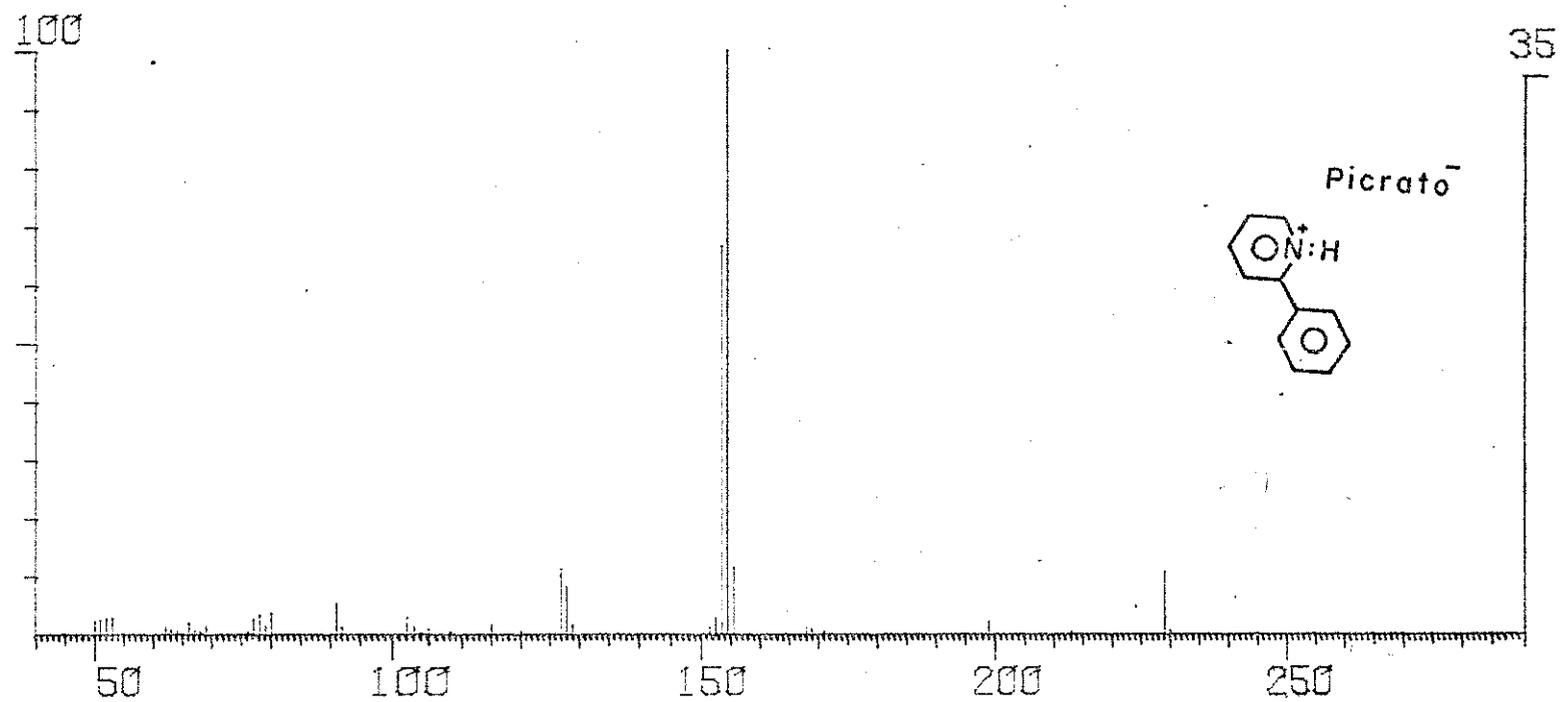


Fig.19: Espectro de massa do picrato de 2-fenil-piridínio

### 3.9.5. Reação entre 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e piridina

#### a) Condições:

Temperatura: 110°C.

Concentração dos reagentes: 0,05 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 36 horas.

Solvente: metanol.

#### 1. Isolamento e identificação dos produtos da reação.

A mistura de reação foi colocada em ampolas seladas, e estas foram colocadas em banho termostaticado durante 36 horas. Depois desse tempo as ampolas foram retiradas e resfriadas em gelo. O solvente foi evaporado e, então, houve formação de uma massa xaroposa de cor amarelo-claro. A esta massa foi acrescentada água, para que o sal formado na reação se dissolvesse. Precipitou um sólido amarelo o qual depois de filtrado e seco apresentou pf: 36,5-42°C.

O filtrado aquoso será tratado posteriormente no item 1.1., na página 113.

O sólido com pf: 36,5-42°C foi recristalizado em etanol a quente e deixado no congelador por 2 ou 3 horas. Precipitou um sólido que depois de seco apresentou pf: 39,5-56,4°C. Acreditava-se ser o reagente 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno.

O espectro desse sólido na região do IV, quando comparado com o espectro do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno (lit.<sup>(53)</sup>) mostrou-se não satisfatório. Trataremos de sua purificação no item 1.2., na página 117.

A etapa seguinte foi a identificação dos produtos.

#### 1.1. Identificação do sal cloreto de 1-(2,4'-dinitrofenil)piridínio.

1.1. Identificação do sal cloreto de 1-(2,4'-dinitrofenil)-piridínio.

O filtrado aquoso foi evaporado. O sólido formado, depois de seco no dessecador, apresentou pf: 140-184,8°C. Depois de lavado várias vezes com éter e acetona gelados, apresentou um pf: 190,8°C (lit.<sup>(54)</sup> entre 190 a 210°C), dependendo da velocidade de aquecimento.

O rendimento foi de aproximadamente 50%.

A porcentagem de pureza do sal foi calculada, tomando-se uma massa conhecida do sal, dissolvendo em água e titulando o íon cloreto com uma solução padrão de AgNO<sub>3</sub>.

$$\text{Cl}^-_{\text{obs.}} = 12,40\%$$

$$\text{Cl}^-_{\text{calc.}} = 12,61\%$$

1.1.1. Análise elementar

Calculado: 46,94% C, 2,86% H, 14,56% N.

Encontrado: 46,84% C, 2,96% H, 14,45% N.

1.1.2. Espectros

a) O espectro do sal, na região do IV foi comparado satisfatoriamente com o espectro do 1-(2,4'-dinitrofenil)-piridínio da literatura<sup>(44)</sup>, o mesmo encontra-se na p.114, fig. 20.

b) O espectro de massa não apresenta o pico correspondente ao íon molecular do sal, mas apresenta os picos a m/e 79 e 202 correspondentes à massa molecular da piridina e do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno, formados, provavelmente, devido a um ataque nucleofílico do Cl<sup>-</sup> ao cátion, na câmara de vaporização. O mesmo espectro encontra-se na página 115, figura 21.

c) O espectro de RMN (desconhecido na literatura) se encontra na página 116, figura 22.

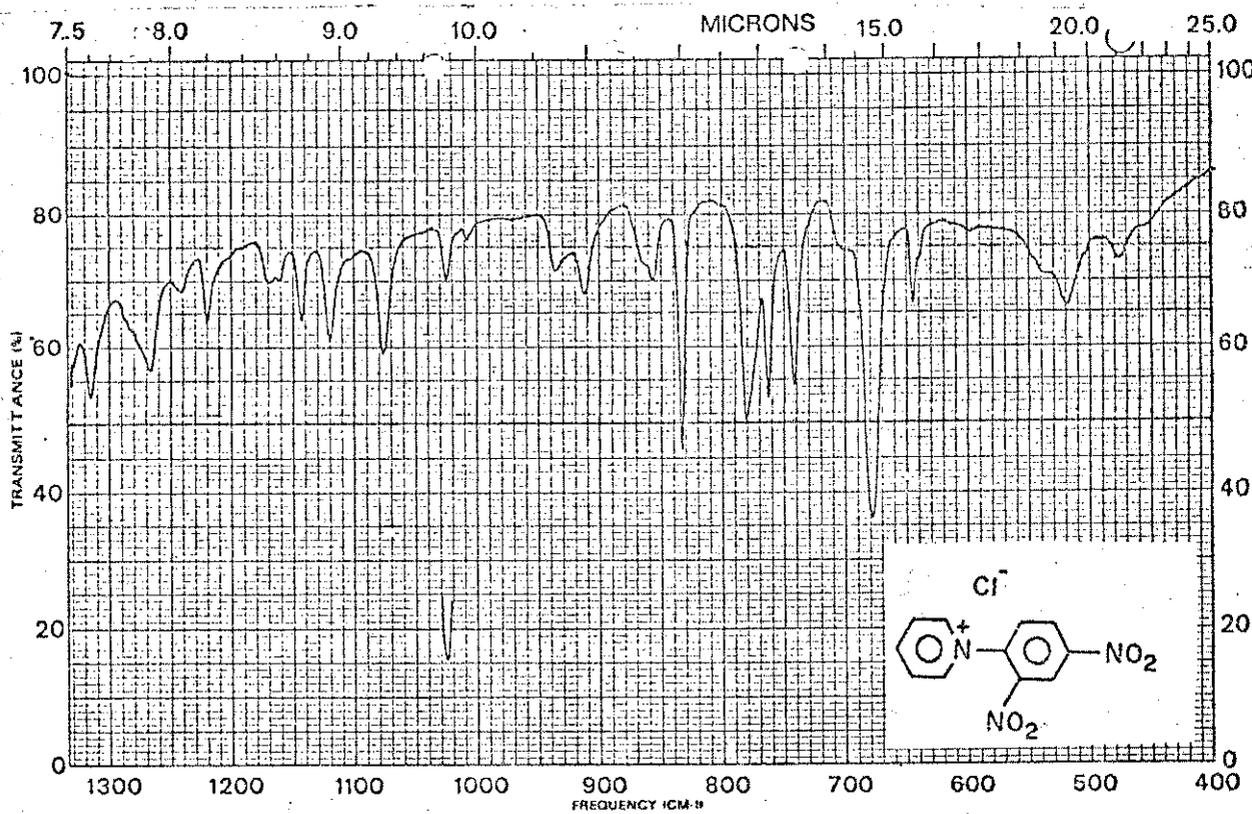
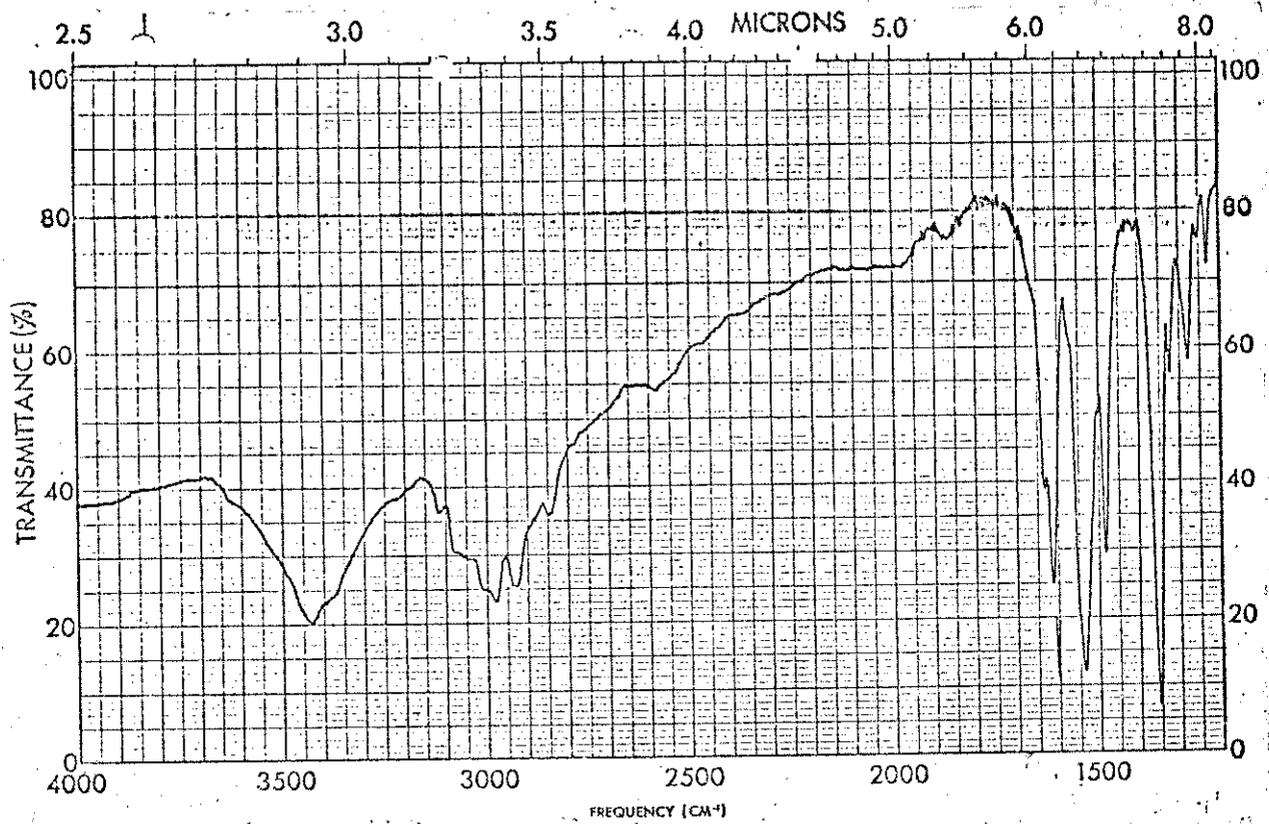


Fig. 20: Espectro de absorção no IV do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-piridínio. (Pastilha de KBr.1%)

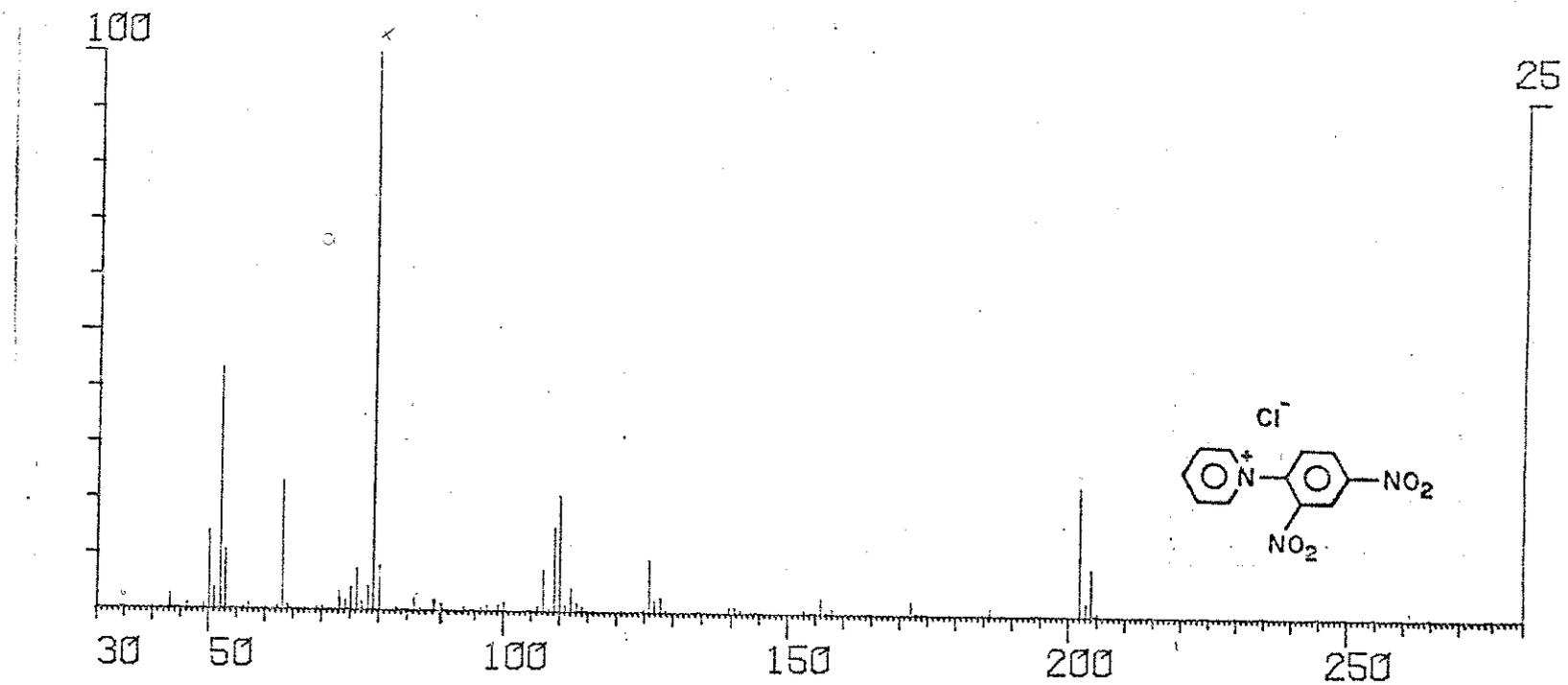


Fig.21: Espectro de massa do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-piridínio.

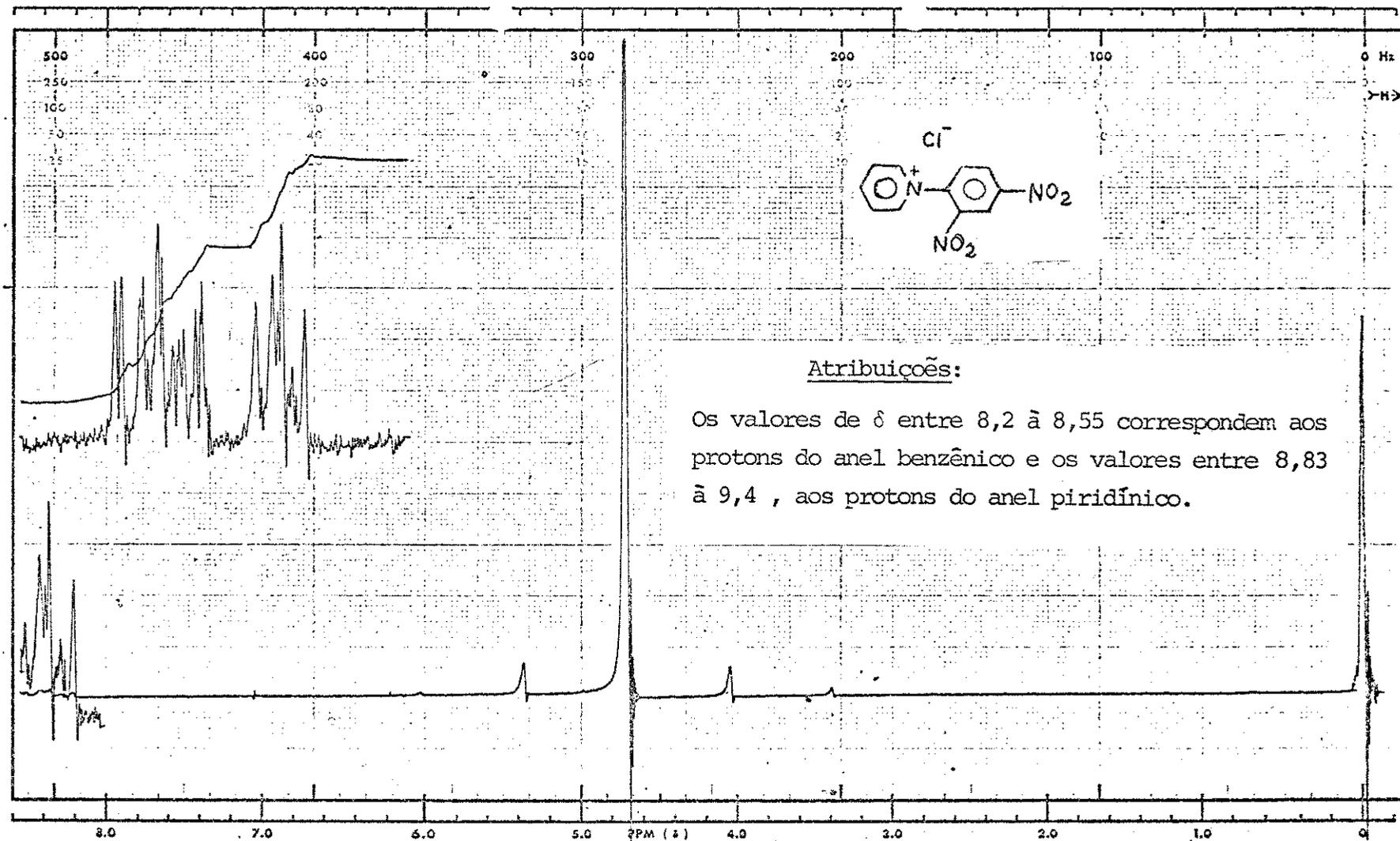


Fig. 22: Espectro de RMN (  $D_2O$  ) do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-piridínio.

1.2. Identificação do produto insolúvel na água.

Inicialmente pensávamos ser o 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno. Como o ponto de fusão e o espectro na região do IV não se mostraram satisfatórios quando comparados com a literatura, resolvemos purificar o produto, através de uma separação por cromatografia de coluna, usando sílica-gel G e benzeno como eluente.

Separou-se duas frações, as quais denominarei de A e B. O passo seguinte foi a identificação das duas frações A e B.

Fração A:

Pf: 49,5 - 50,2°C.

Os espectros desse composto ( IV, RMN, EM ) foram comparados satisfatoriamente com os espectros do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno - encontrados na literatura: IV (196-k), lit. (53); RMN (6681 M) - lit. (53) e o espectro de massa, lit. (62).

Os espectros (EM, IV, RMN) do composto isolado encontram-se às pães. 121(fig.25); 121-a (fig.25-a); 121-b (fig.25-b) e 121-c(fig. 25-c. ).

Análise elementar:

Calculados: 35.54% C, 1,48% H, 13,82% N.

Observados: 35.45% C, 1,50% H, 13,35% N.

Fração B:

Pf: 85,5 - 88,7°C.

O ponto de fusão é bastante próximo ao ponto de fusão do composto 1-metóxido-2,4-dinitrobenzeno ( 2,4-dinitroanisol) que apresenta um pf: 87-89°C, lit. (53).

Este composto se forma por um possível ataque nucleofílico do metanol (solvente).

O espectro do composto na região do IV e o espectro de R.M.N. foram comparados satisfatoriamente com os espectros 15615 ( IV ) e 149 (RMN) da lit. (53). Os mesmos encontram-se à

página 119 , figura 23 e pág.120,figura 24, respectivamente.

O espectro de massa apresenta o pico  $m/e = 198$ , correspondente ao íon molecular do composto e se encontra na página 121, figura 25.

Análise elementar:

Calculados: 42,42% C, 3,03% H, 14,14% N.

Observados: 42,32% C, 2,92% H, 13,86% N.

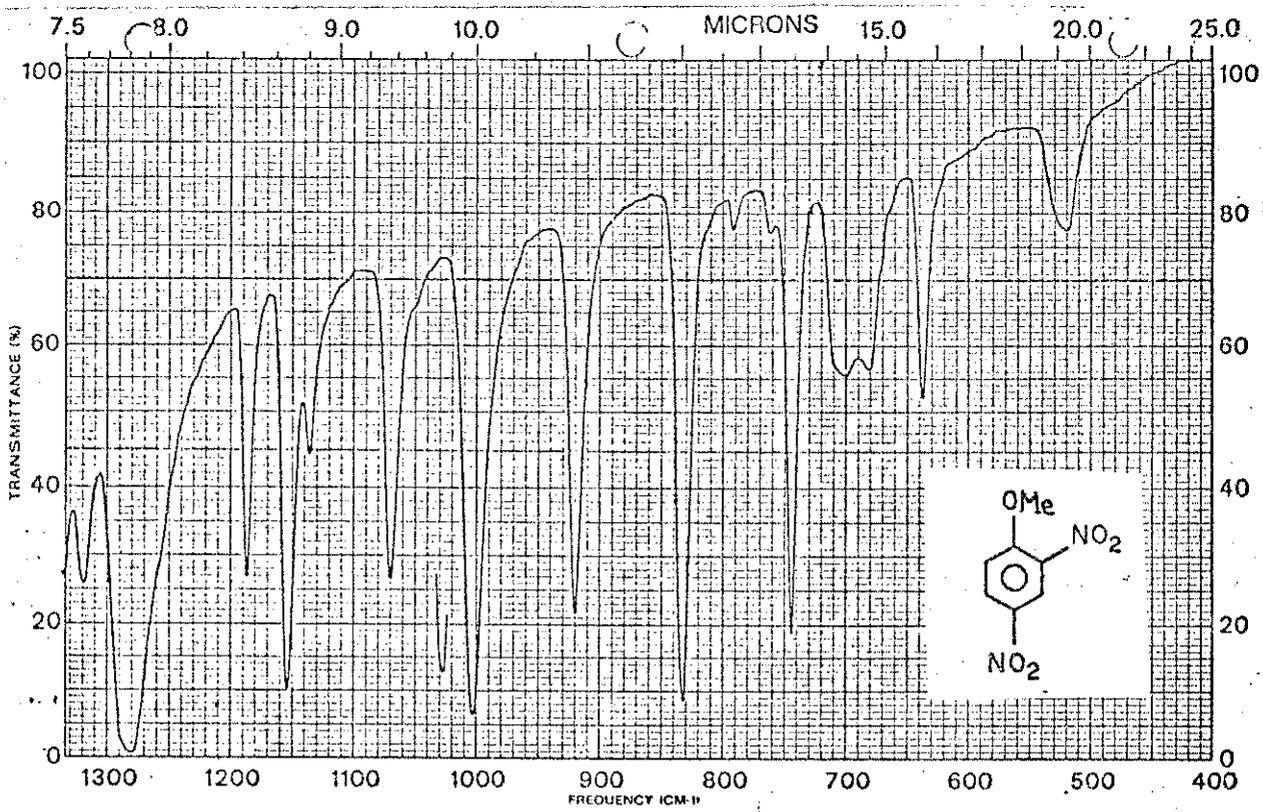
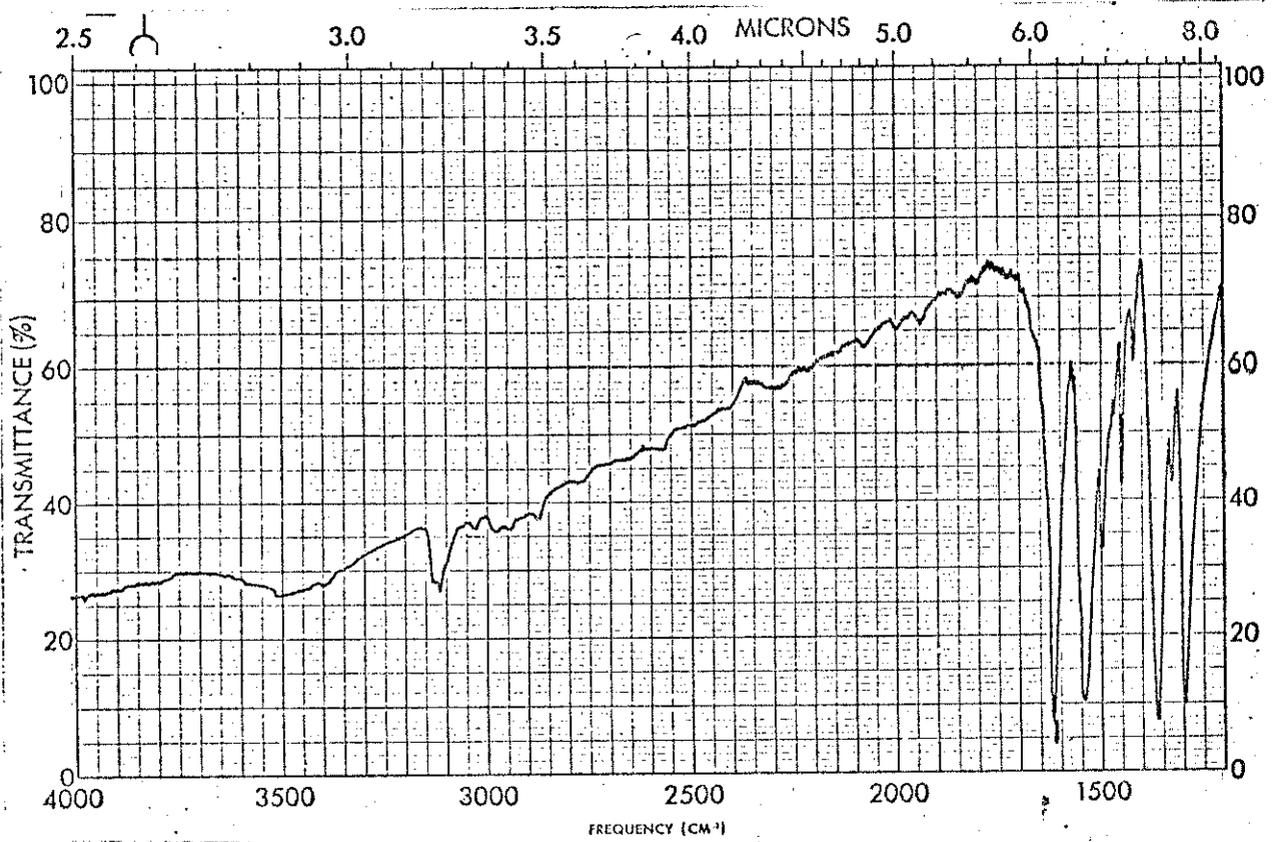


Fig.23: Espectro de absorção no IV (KBr.1%) do 2,4-dinitroanisol.

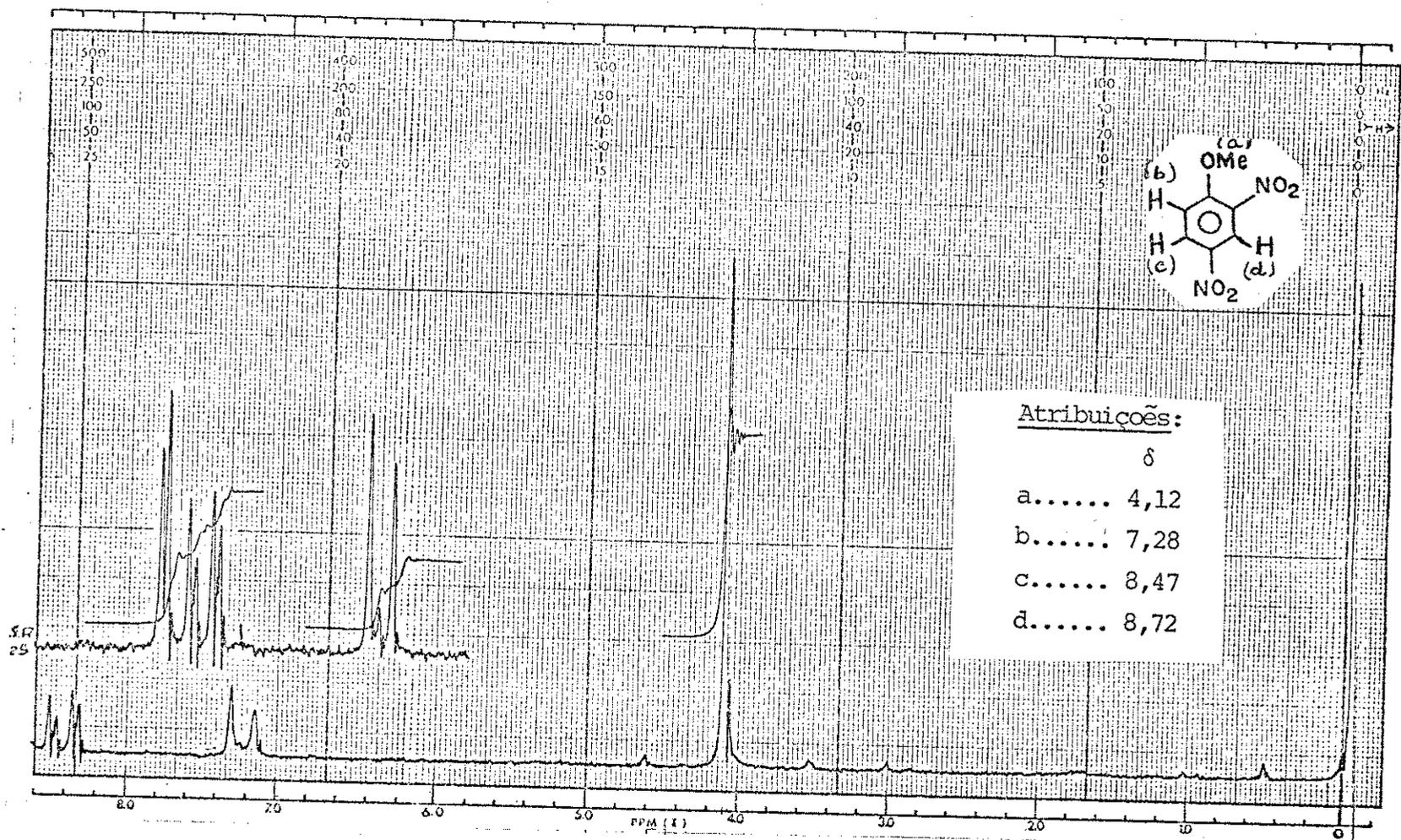


Fig.24: Espectro de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) do 2,4-dinitroanisol.

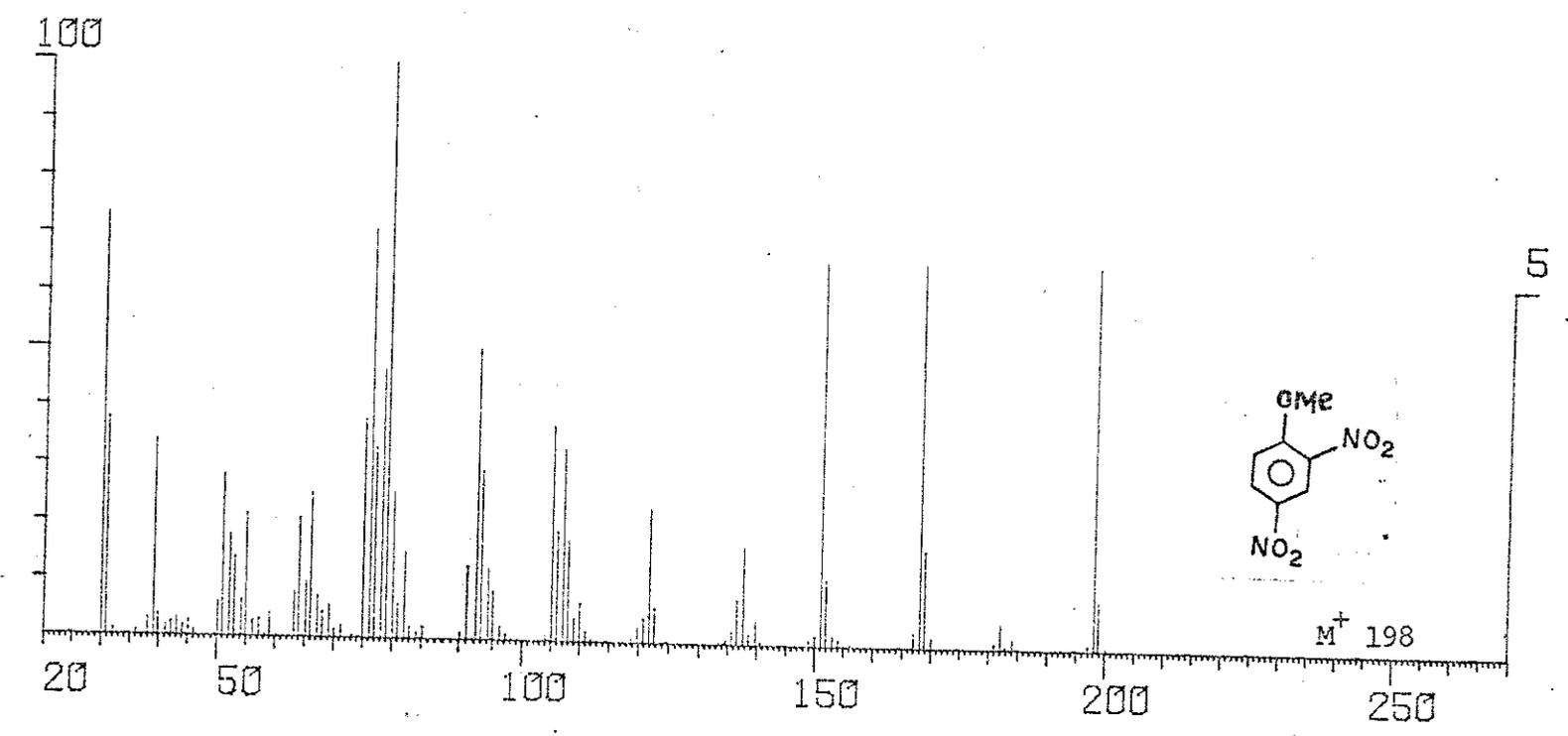


Fig. 25: Espectro de massa do 2,4-dinitroanisol.

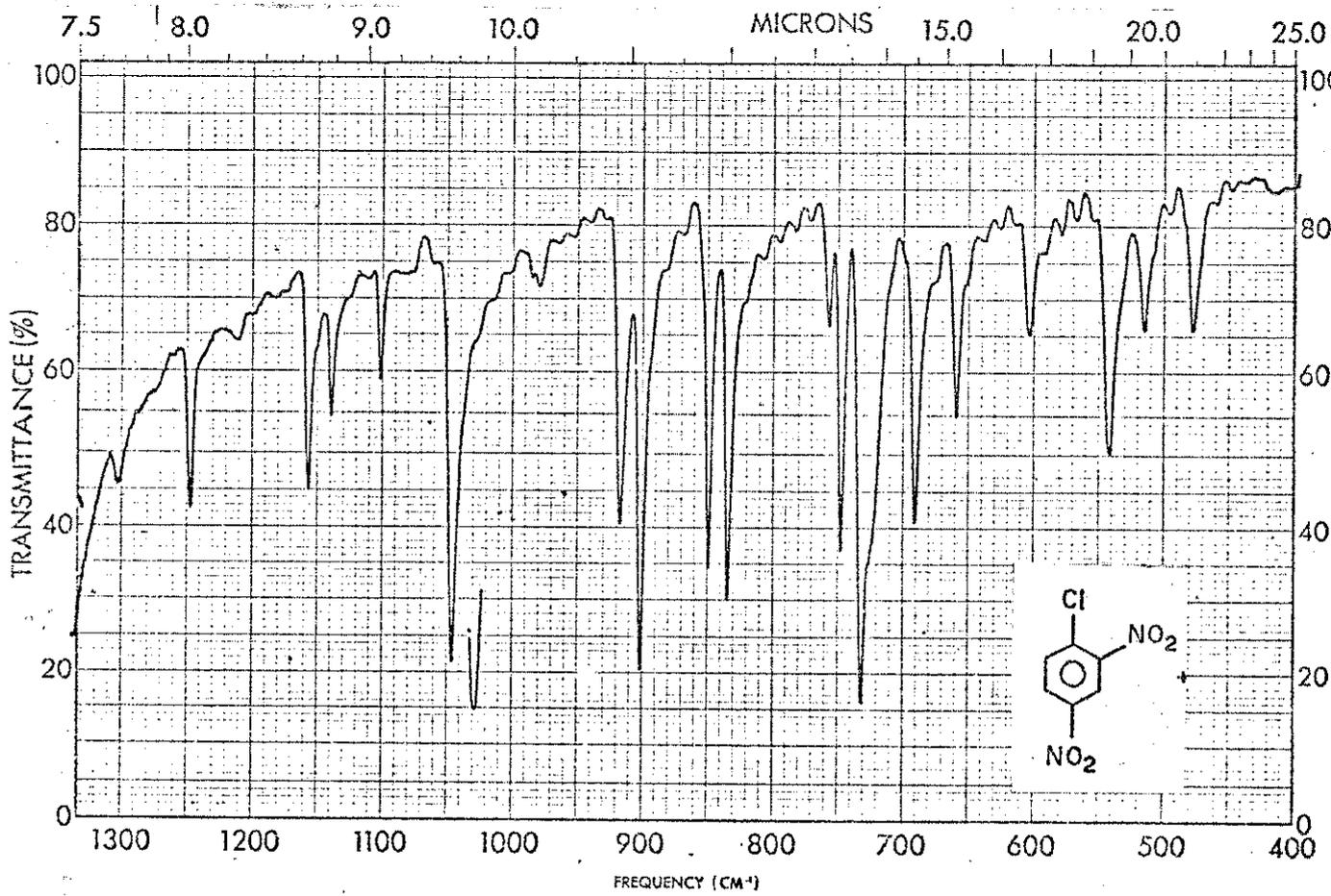
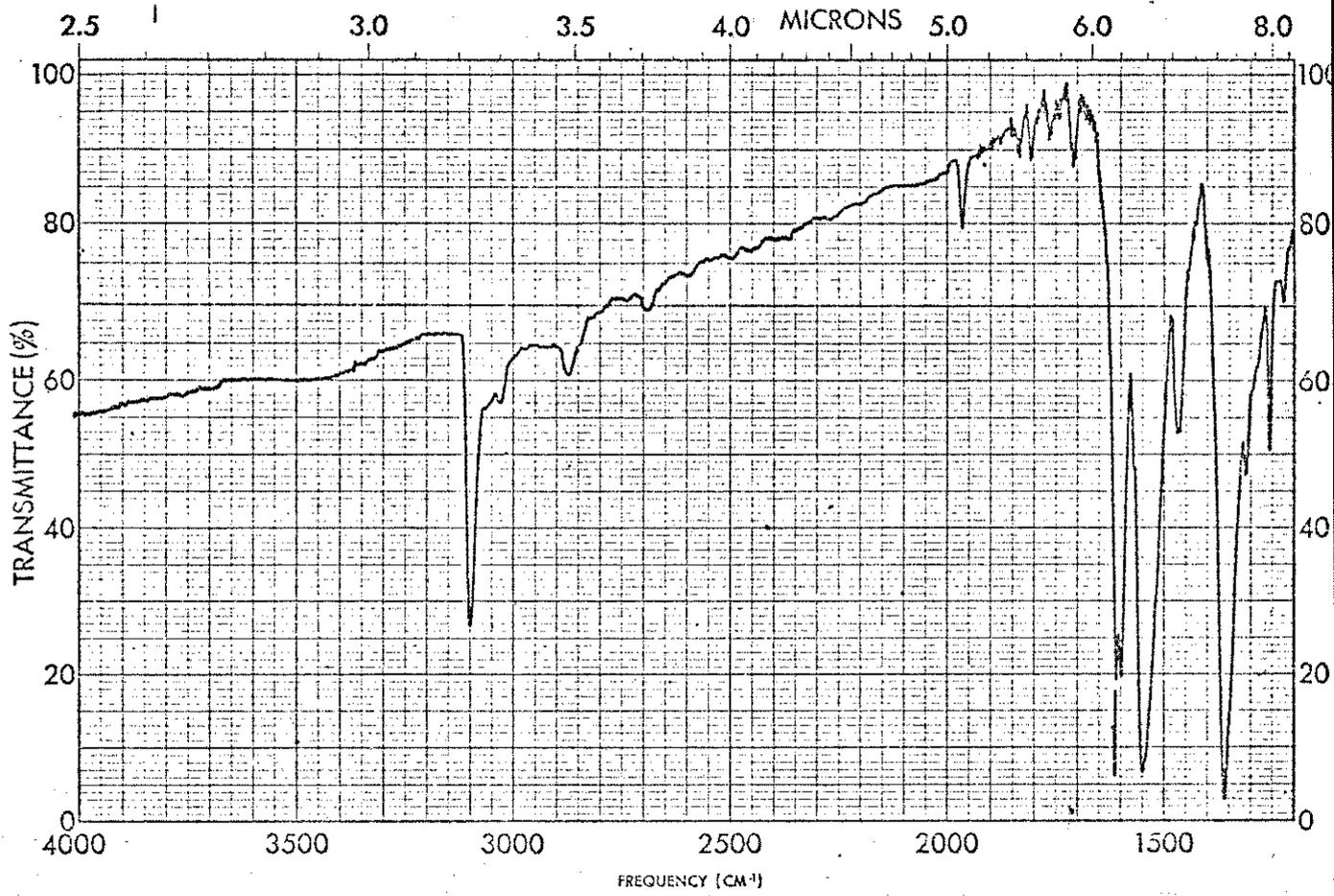


Fig.25-a.: Espectro de absorção no IV (KBr.1%) do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno.

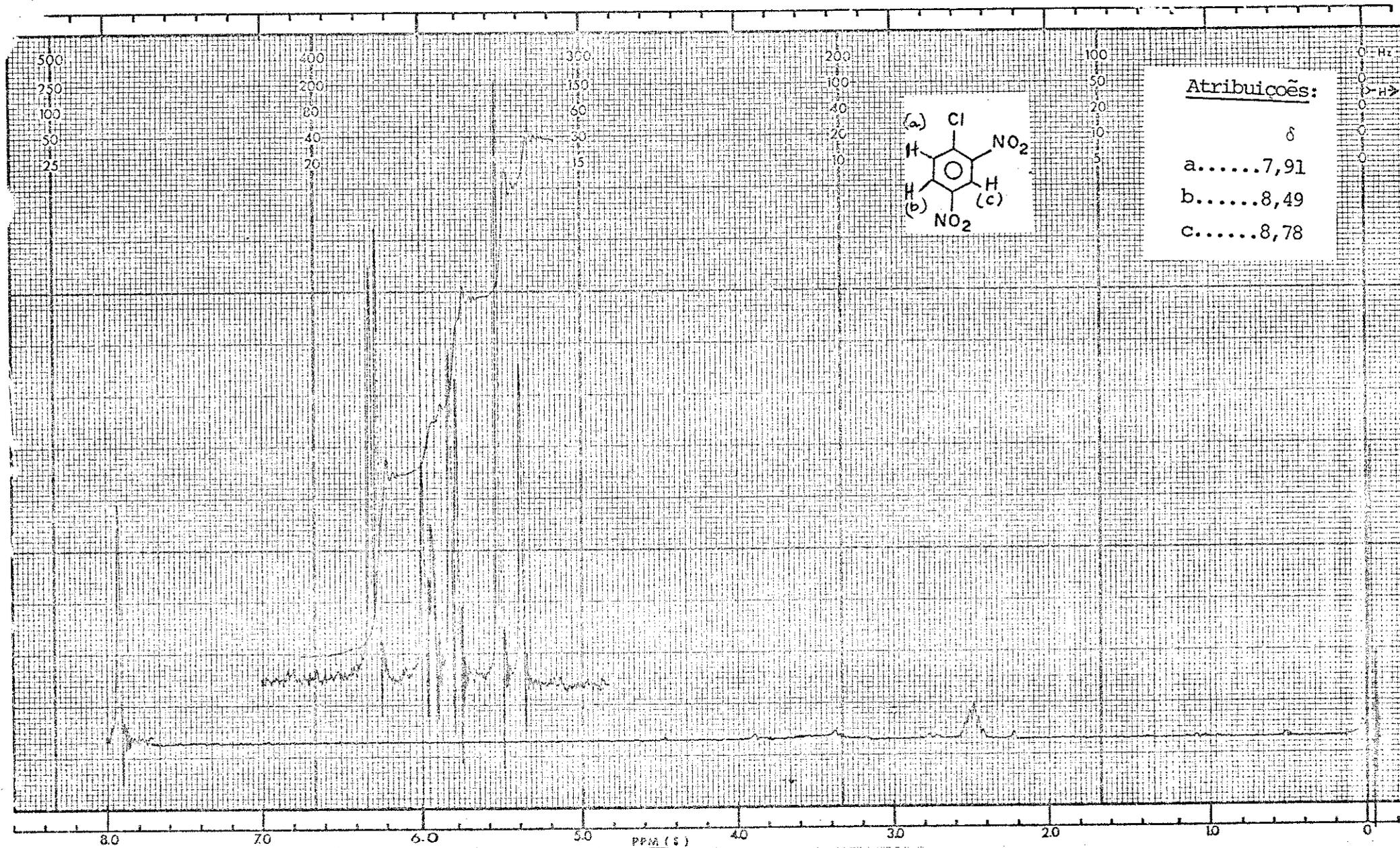


Fig.25-b: Espectro de RMN | (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO | do 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno.

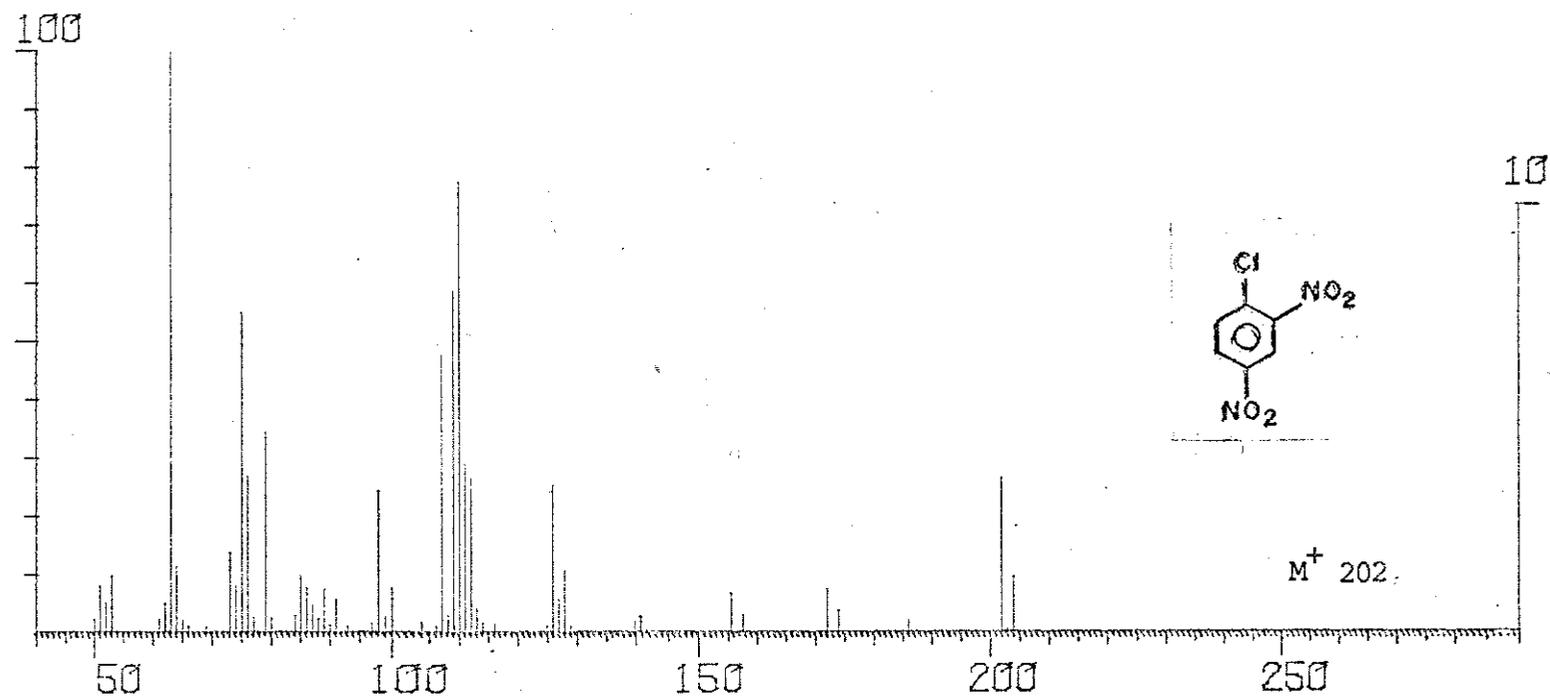


Fig. 25-c: Espectro de massa do 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno.

3.9.6. Reação de clorodespiridinização do sal, cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-piridínio.

Esta reação foi realizada utilizando-se inicialmente o solvente metanol e posteriormente o N-N-dimetilformamida, (D.M.F.) a fim de provarmos a influência do solvente na formação dos produtos da reação.

a) Condições:

Temperatura: 110°C.

Concentração do sal: 0,2 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 39 horas.

Solvente: metanol.

A solução foi colocada em ampolas, as quais foram seladas e colocadas em banho termostaticado a 110°C, durante 39 horas.

Durante esse tempo foram retiradas alíquotas e tituladas com solução padrão de AgNO<sub>3</sub>, verificando-se um consumo de cloreto no decorrer da reação.

Depois desse tempo as ampolas foram resfriadas e o metanol evaporado. Formou uma massa xaroposa a qual, ao se acrescentar éter, precipitou um sólido amarelo com pf: 188,2-194,2°C. Acreditamos ser o sal não-clivado. Este, depois de lavado com éter e acetona gelados, apresentou pf: 196,4°C (lit.<sup>(54)</sup> 190 a 210°C).

O espectro do sal na região do IV foi comparado satisfatoriamente com o da literatura<sup>(44)</sup>.

O filtrado etérico foi evaporado. Formou-se um precipitado amarelo claro que, depois de ser lavado com água, apresentou pf: 41,8-49,7°C. Depois de recristalizado 2 vezes

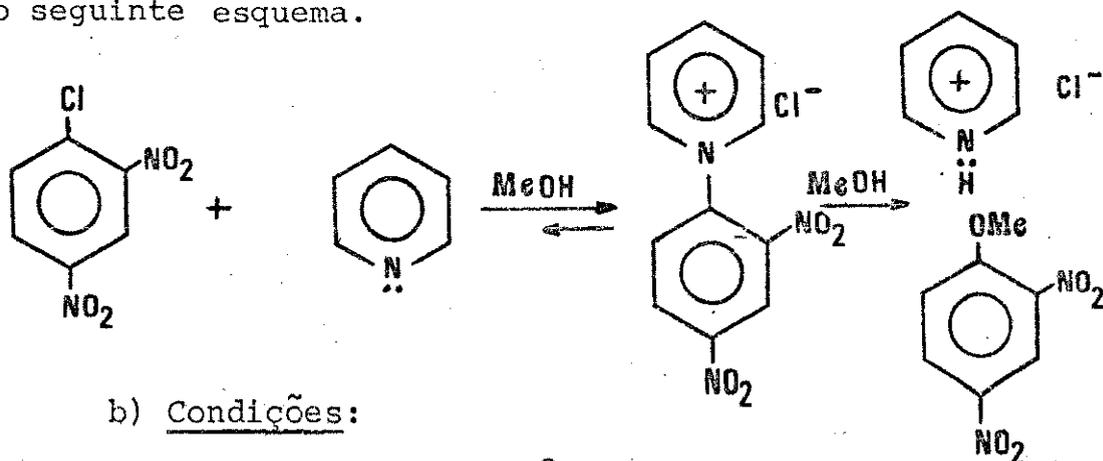
em etanol a quente e precipitado com água apresentou o seguinte  $pf: 43,5-57,0^{\circ}C$ .

Sabíamos que se tratava de uma mistura: 1-cl-2,4-dinitrobenzeno e 1-metóxido-2,4-dinitrobenzeno (vide item 1.2., página 117) e usando cromatografia de coluna foi possível separar as duas frações.

A identificação das duas frações foi idêntica à descrita no item 1.2., página 117.

Os espectros IV, RMN, de massa e análise elementar (C, H, N) para todos os produtos foram comparados satisfatoriamente, tanto com os dos produtos isolados da reação descrita no item 3.9.5., como também com os dados da literatura já mencionados.

Levando em conta todos os produtos isolados propomos o seguinte esquema.



b) Condições:

Temperatura:  $80^{\circ}C$ .

Massa do sal: 1,0 g.

Tempo de reação: 24 horas.

Solvente: N-N-dimetilformamida (D.M.F.).

A solução foi colocada em ampolas e estas colocadas em banho termostaticado durante 24 horas. Depois desse tempo, as ampolas foram resfriadas em gelo e a mistura foi acrescentada água. Precipitou um sólido amarelo avermelhado. Depois de filtrado, o sólido foi dissolvido em etanol a quente e

ao se acrescentar água formou cristais amarelos com pf:47-49°C.

O espectro do composto na região do IV foi comparado satisfatoriamente com o espectro do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno (196-k) lit. (53).

O filtrado amarelo foi evaporado, lavado com éter e acetona gelados, apresentando um pf:190-193°C. O pf. do sal cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-piridínio dado na literatura (54) é entre 190 a 210°C (dependendo da velocidade de aquecimento).

O espectro do composto na região do IV também confere com o do sal cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-piridínio. (44).

3.9.7. Reação entre 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 3-metil-piridina ( $\beta$ -picolina).

a) Condições:

Temperatura: 101°C.

Concentração dos reagentes: 0,05 mol.l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 36 horas.

Solvente: metanol.

1. Isolamento identificação do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-3-metil-piridínio.

A mistura da reação foi colocada em ampola<sup>s</sup>, as quais foram seladas e termostatizadas a 101°C durante 36 horas. Depois desse tempo as ampolas foram resfriadas em banho de gelo.

O solvente foi evaporado até 1/4 de seu volume. Com adição de éter precipitou um sólido amarelo que, depois de filtrado e seco a vácuo, apresentou pf: 198,5-199,8°C. Depois de recristalizado em etanol a quente e precipitado com éter, apresentou pf: 197,2°C (lit. <sup>(48)</sup> pf: 195°C, lit. <sup>(51)</sup> pf: 197°C).

O rendimento foi de aproximadamente 50%.

A porcentagem de pureza do sal foi determinada titulando-se o íon cloreto com uma solução padrão de AgNO<sub>3</sub>.

$$\text{Cl}_{\text{obs.}}^- = 11,52\%$$

$$\text{Cl}_{\text{calc.}}^- = 12,01\%$$

1.1. Análise elementar

Calculado: 48,73% C, 3,38% H, 14,21% N.

Observado: 48,34% C, 3,27% H, 14,49% N.

1.2. Espectros:

O espectro do sal na região do IV (desconhecido,

na literatura) encontra-se na página 127, figura 26 .

O espectro de massa não apresenta o pico a m/e correspondente ao íon molecular do sal, mas apresenta os picos a m/e: 93 e 202 correspondentes a 3-metil-piridina e 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno<sup>(62)</sup>, formados, provavelmente, devido a um ataque nucleofílico do  $\text{Cl}^-$  ao cátion, na câmara de vaporização. O mesmo se encontra na página 128, figura 27.

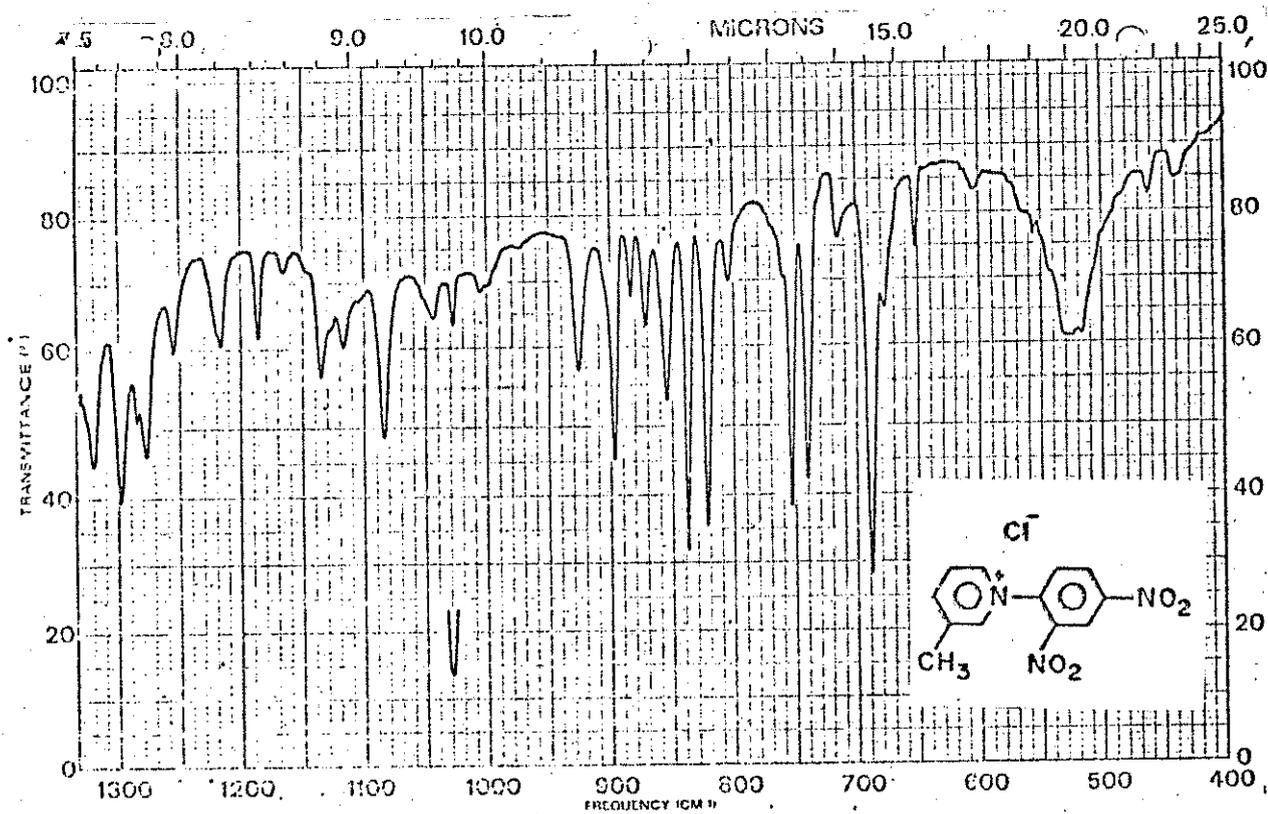
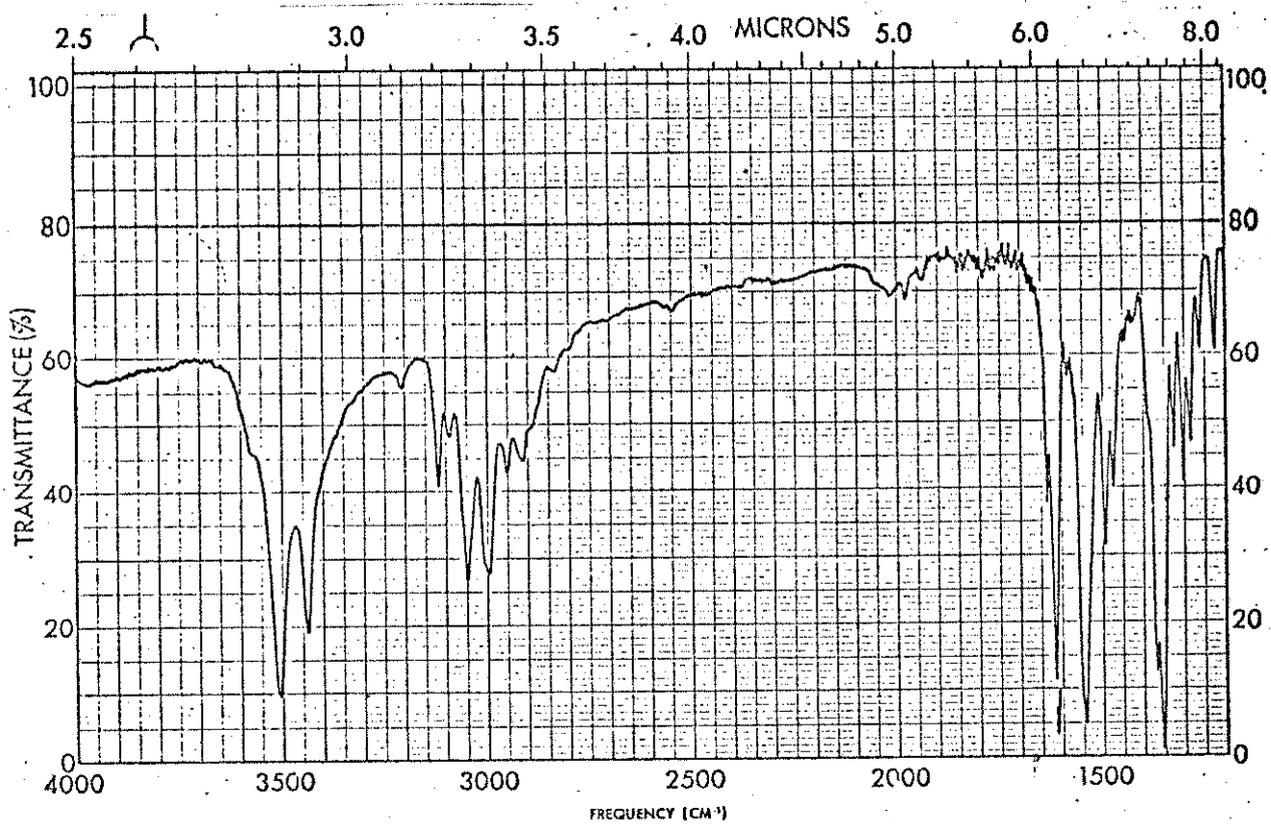


Fig.26 : Espectro de absorção no IV do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-3-metil-piridínio. (Pastilha de KBr.1%)

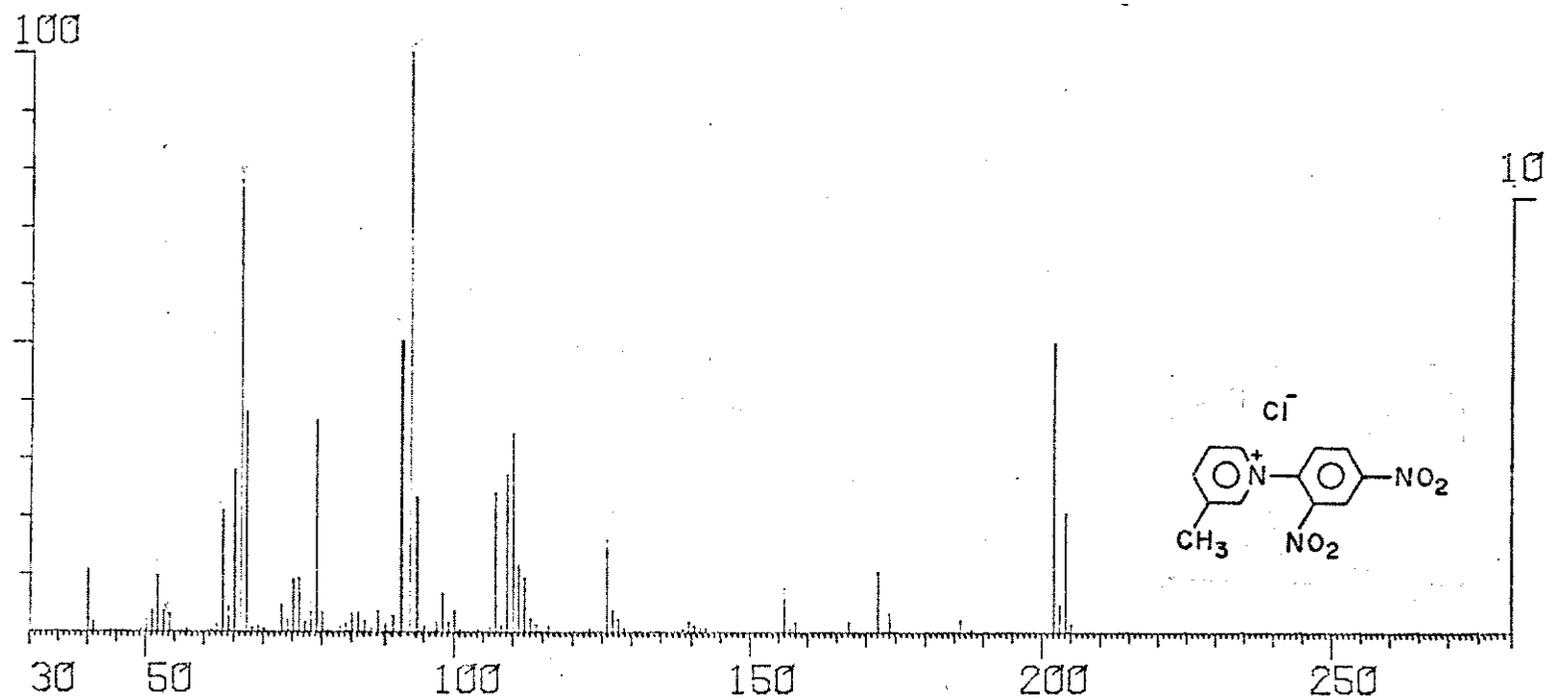


Fig.27 : Espectro de massa do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-3-metil-piridínic

### 3.9.8. Reação entre 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 4-fenil-piridina.

#### a) Condições:

Temperatura: 110°C.

Concentração dos reagentes: 0,05 mol. l<sup>-1</sup>

Tempo de reação: 24 horas

Solvente: metanol.

#### 1) Isolamento e identificação do cloreto de 1-(2', 4'-dinitrofenil)-4-fenil-piridínio.

Seguimos o mesmo procedimento para o isolamento, já descrito no item 3.9.7., pág. . Depois de evaporado o solvente, foi adicionado éter, precipitando um sólido amarelo-claro com pf: 177,6-179,2°C. Depois de dissolvido em metanol quente e depois de frio, precipitado com éter seco, apresentou pf: 174,3-175,0°C, (o mesmo não foi encontrado na literatura).

Rendimento: 48,6%.

A porcentagem de pureza do sal foi determinada tomando-se uma massa conhecida do sal, dissolvendo-a em água e titulando-a com uma solução padrão de AgNO<sub>3</sub>.

$$\text{Cl}^-_{\text{obs.}} = 9,71\%$$

$$\text{Cl}^-_{\text{calc.}} = 9,92\%$$

#### 1.1. Análise elementar:

Calculado: 57,08% C ; 3,35% H ; 11,74% N.

Observado: 57,59% C ; 3,49% H ; 11,44% N.

#### 1.2. Espectros:

O espectro de massa não apresenta o pico a m/e correspondente ao íon molecular do sal, mas apresenta os picos a m/e 155 e 202 , correspondentes a 4-fenil piridina e 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno, formados, provavelmente, devido a um ataque nucleofílico do Cl<sup>-</sup> ao cátion na câmara de vaporização. O mesmo encontra-se na pág. 131, figura 29 .

O espectro do sal na região do IV (desconhecido na literatura), encontra-se na pág. 130 , fig. 28

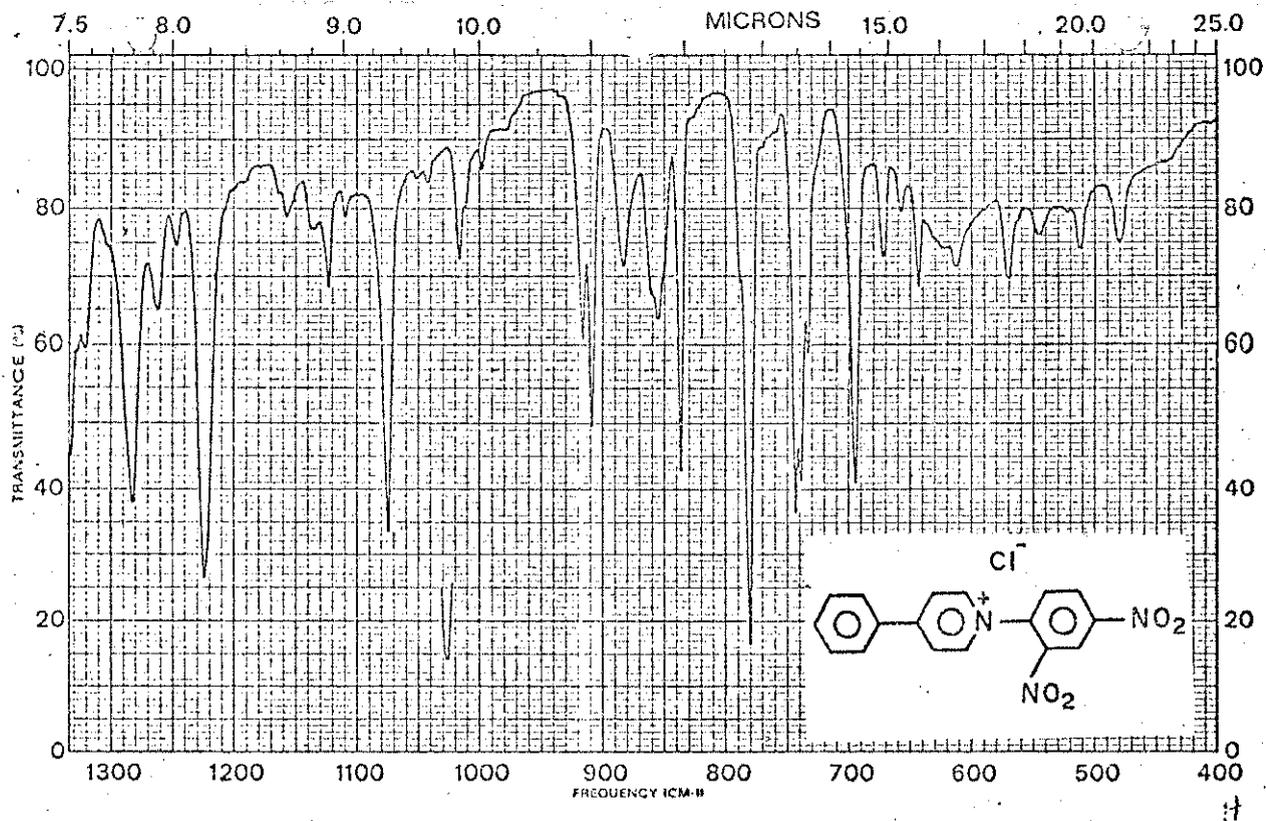
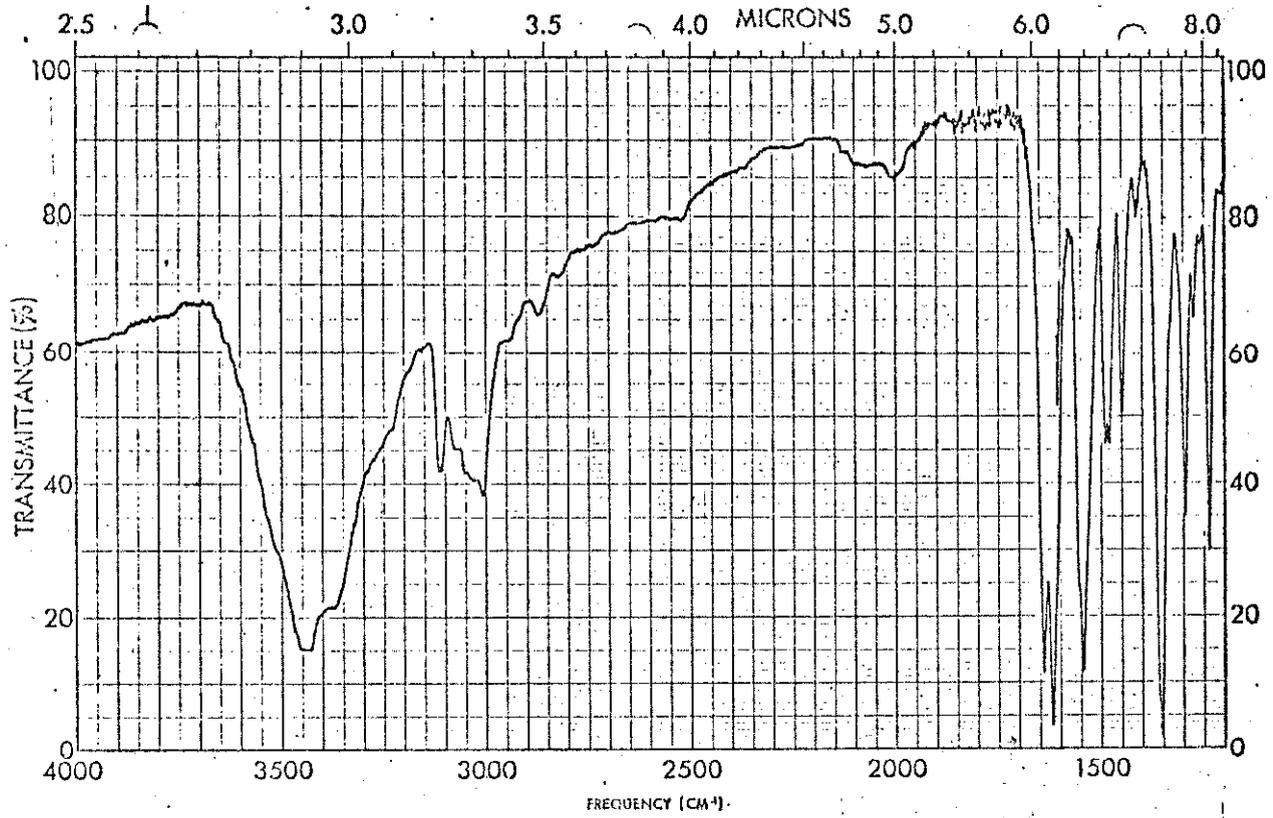


Fig.28 : Espectro de absorção no IV (KBr.1% ) do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-4-fenil-piridínio .

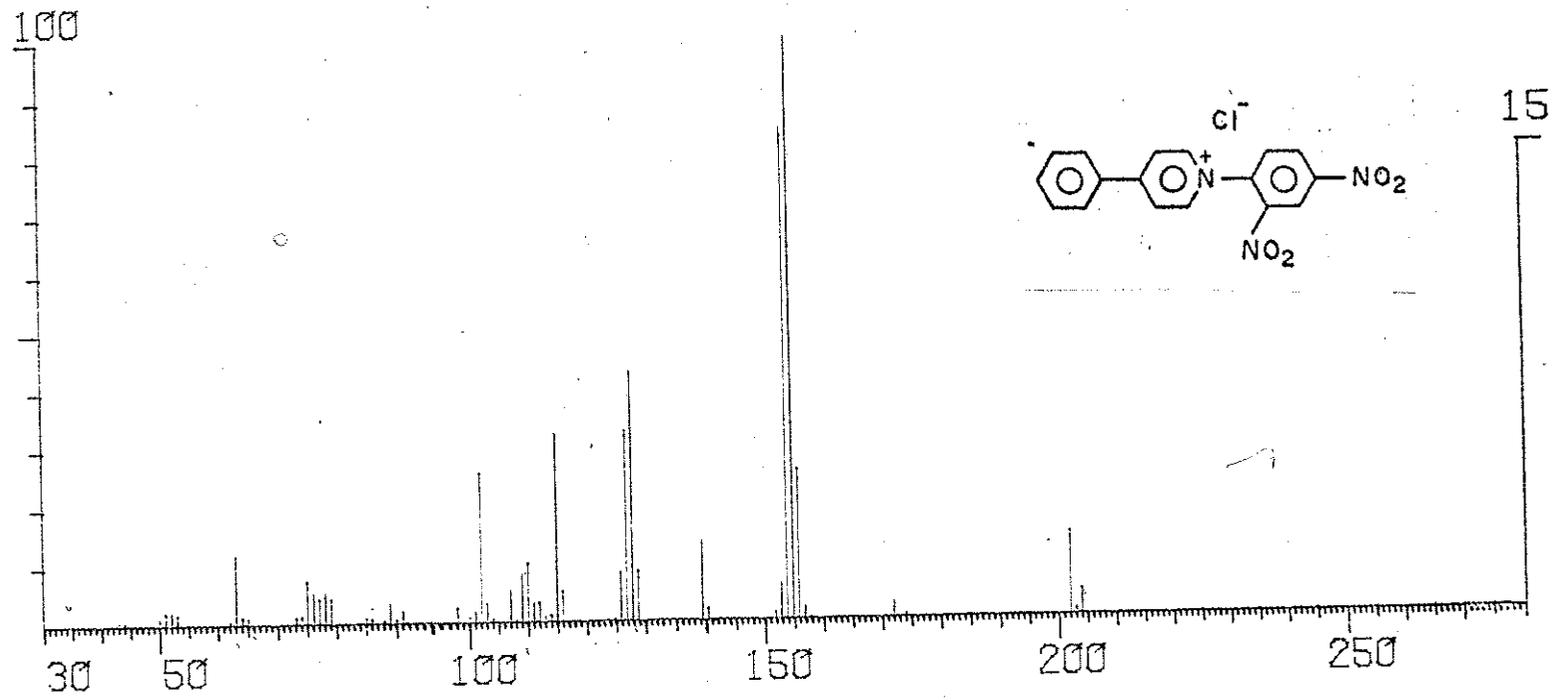


Fig. 29: Espectro de massa do cloreto de 1-(2',4'-dinitrofenil)-4-fenil-piridínio.

4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS4.1. Comparação das reatividades de 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno e 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno nas reações com piridina e alguns derivados.

A introdução de grupos nitro<sup>(14)</sup> (na posição "orto" ou "para") nas reações de cloro-nitrobenzenos com metóxido em metanol, mostra os seguintes valores de  $\rho$ .

Tabela 23

| cloro-nitrobenzenos                               | $\rho$ |               |
|---|--------|---------------|
|   | 0°C    | 50°C          |
| 1º grupo nitro<br>(1-cloro-2-nitrobenzeno)        | -      | 8,47          |
| 2º grupo nitro<br>(1 cloro-2,4-dinitrobenzeno)    | 4,59   | 3,90          |
| 3º grupo nitro<br>(1 cloro-2,4,6-trinitrobenzeno) | 3,80   | 3,20 (4.1.1.) |

Pela tabela 23, pode-se perceber uma leve redução no efeito de ativação do 3º grupo nitro, quando os outros dois já estão presentes, porém a maior diferença está entre a introdução do primeiro e do segundo grupo nitro.

A diminuição da susceptibilidade na ativação pelo grupo -

nitro já é bastante conhecida (13-h).

4.1.1. Cálculo de  $\rho$  para a reação de 1-cloro-4x-2,6-dinitrobenzeno com  $\text{MeO}^-/\text{MeOH}$  a  $50^\circ\text{C}$ .

Na tabela nº 24 apresentamos os valores de  $k$  e  $\sigma^-$  para as reações de 1-cloro-4x-2,6-dinitrobenzeno realizadas com  $\text{MeO}^-/\text{MeOH}$  a  $50^\circ\text{C}$  (14).

Tabela 24

| 1-Cl-4x-2,6-dinitrobenzeno | $k \cdot 10^2$ | $\log k$ | $\sigma^-$ |
|----------------------------|----------------|----------|------------|
| OMe                        | 0,0148         | -3,8297  | - 0,596    |
| H                          | 0,748          | -2,1260  | 0          |
| $\text{C}_6\text{H}_5$     | 1,21           | -1,9172  | 0,025      |
| $\text{CO}_2^-$            | 4,72           | -1,3260  | 0,160      |
| X = Cl                     | 5,86           | -1,2320  | 0,265      |
| Br                         | 10,1           | -0,9957  | 0,289      |
| $\text{CONH}_2$            | 93,6           | -0,02872 | 0,627      |
| $\text{CO}_2\text{Me}$     | 403,0          | 0,6053   | 0,787      |

Com os valores de  $\log k$  e  $\sigma^-$  da tabela acima foi construído o gráfico nº 23, onde obtivemos uma variação linear.

O valor de  $\rho$  é dado pelo coeficiente angular da reta, obedecendo à equação de Hammett (vide página 13).

$$\log \frac{k_x}{k_H} = \sigma \rho \qquad \log k_x - \log k_H = \sigma \rho$$

$$\log k_x = \sigma \rho + \log k_H$$

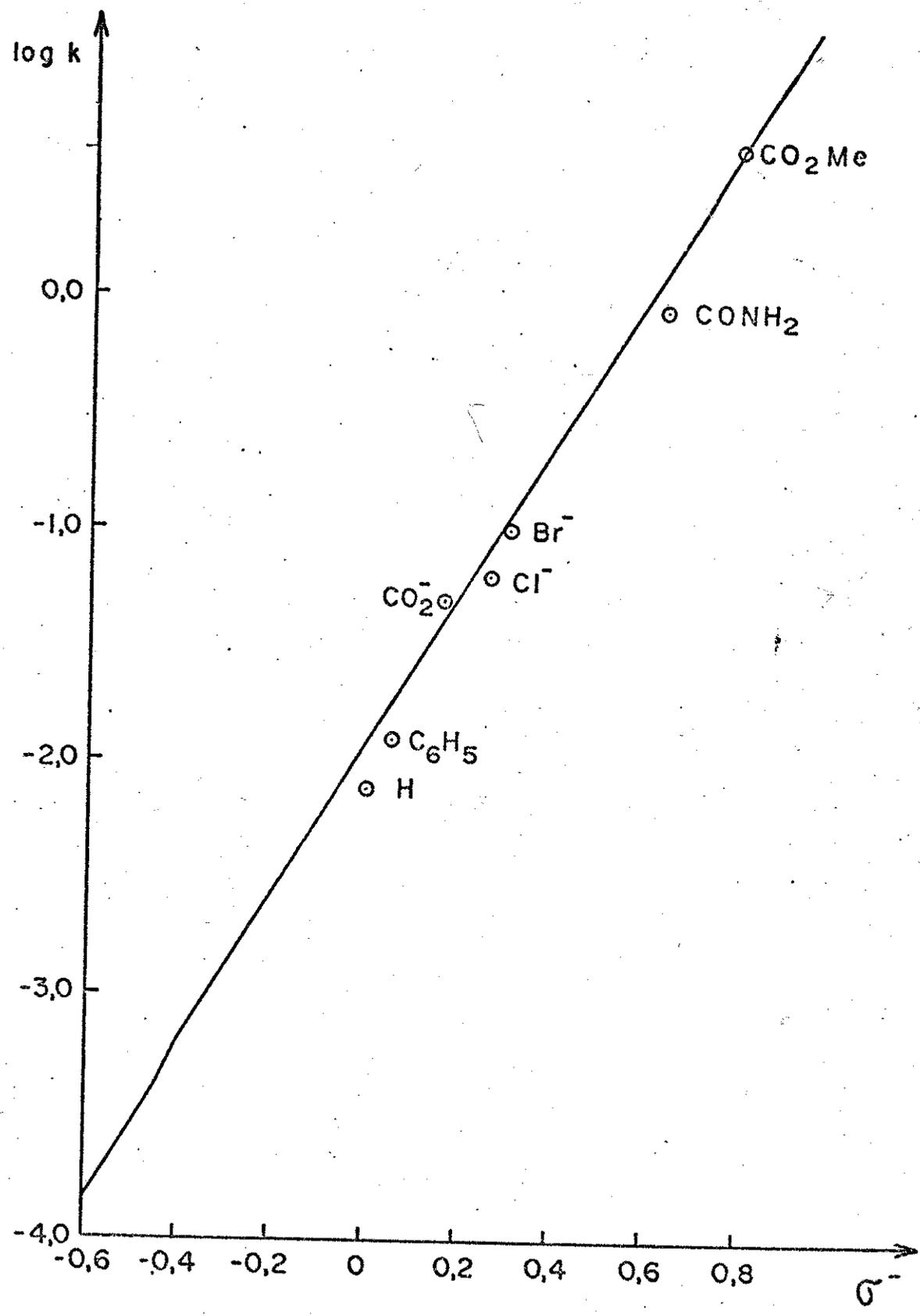


GRÁFICO 23:  $\log k \times \sigma^-$   
Reação: 1-Cl-4x-2,6-dinitrobenzeno com  $\text{MeO}^-/\text{M}$   
à 50°C.

Na tabela 25, faremos uma comparação da susceptibilidade na ativação pelo grupo nitro, nas reações de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (DNB) e 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (TNB) com piridina e alguns derivados em metanol a 50°C.

Tabela 25

Reação de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (DNB) e 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzeno (TNB);

| Reagentes        | $k_{\text{TNB}}$<br>( $1.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) | $k_{\text{DNB}}$<br>( $1.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) | $\frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}}$ | $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}}$ | $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}/\sigma^-}$ |
|------------------|--|--|---|--|---|
| piridina         | $5,3 \times 10^{-2}$                                     | $5,49 \times 10^{-6}$                                    | $9,65 \cdot 10^3$                       | 3,9845                                       | 3,3   |
| 3-metil-piridina | $8,99 \times 10^{-2}$                                    | $1,32 \times 10^{-5}$                                    | $6,81 \cdot 10^3$                       | 3,8331                                       | 3,1   |
| 4-metil-piridina | $8,14 \times 10^{-2}$                                    | $3,43 \times 10^{-5}$                                    | $2,37 \cdot 10^3$                       | 3,3747                                       | 2,8   |
| isoquinolina     | $2,61 \times 10^{-2}$                                    | $6,04 \times 10^{-6}$                                    | $4,37 \cdot 10^3$                       | 3,6354                                       | 3,0   |
| 4-fenil-piridina | $5,85 \times 10^{-2}$                                    | $4,15 \times 10^{-6}$                                    | $14,09 \cdot 10^3$                      | 4,1489                                       | 3,4   |

Aplicando o valor de  $\sigma^-$  (1,219) para o grupo nitro na posição orto<sup>(13-c)</sup> na equação de Hammett, vamos encontrar os valores de  $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}/\sigma^-} \approx 3,0$  (tabela 25), nas reações com piridina e alguns derivados.

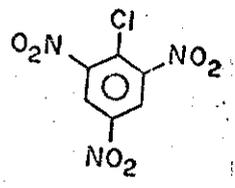
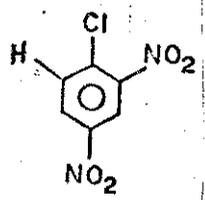
Esse valor ( $\approx 3,0$ ) está bem próximo ao obtido nas reações quando o reagente é o metóxido, ( $\rho = 3,20$ , vide tabela 23) embo

ra a relação de reatividade  $\text{MeO}^-/\text{piridinas}$  seja aproximadamente 50.000<sup>(60, 61)</sup>.

A comparação desses dois valores não leva em conta a influência do efeito estérico na introdução do 3º grupo nitro na outra posição orto.

Enquanto que o valor de  $\rho$  da tabela 23 ( $\rho = 3,20$ ), nas reações com metóxido foram realizadas comparando-se as reatividades dos substratos 1-Cl-2,6-dinitrobenzeno-4x-substituído, (i.é., o 3º grupo nitro foi introduzido na posição 4) os valores de  $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}/\sigma^-}$  da tabela 25, foram obtidos comparando-se as reatividades de piridina e alguns derivados com 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno e 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno (i.é., o 3º grupo foi introduzido na posição 6).

Miller e colaboradores<sup>(22-a)</sup> encontraram evidências do efeito estérico nas reações  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ , quando as duas posições "orto" estão ocupadas por grupos nitro, no caso em que os grupos nucleofugitivos forem Cl, Br ou I. Então, os valores normais de  $\sigma^-$  não são apropriados para a introdução do grupo nitro na posição "orto", quando a outra posição "orto" já estiver ocupada por um outro grupo nitro.



O valor de  $\sigma^-$  apropriado para esta situação foi calculado<sup>(42-a)</sup> comparando-se as reatividades do  $\text{MeO}^-$  com os substratos 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 1-Cl-2,6-dinitrobenzeno, onde foi

obtido um  $\sigma^- = 0,871$

Embora a interação estérica do metóxido não seja a mesma dos reagentes heteroaromáticos (piridina e alguns derivados), utilizamos este valor de  $\sigma^-$  para recalcular os valores de

$\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}} / \sigma^-$  dados na tabela 26.

Tabela 26

| Reagentes        | $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}}$ | $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}} / \sigma^-$ |
|------------------|--|---|
| piridina         | 3,9845                                       | 4,57  |
| 3-metil-piridina | 3,8331                                       | 4,40  |
| 4-metil-piridina | 3,3747                                       | 3,87  |
| isoquinolina     | 3,6354                                       | 4,17  |
| 4-fenil-piridina | 4,1489                                       | 4,76  |

Notamos que os valores de  $\log \frac{k_{\text{TNB}}}{k_{\text{DNB}}} / \sigma^-$  são, aproximadamente, (4,3) e são os valores esperados para estas reações, visto que nas reações de metanólise neutra do 1-F-2,4,6-trinitrobenzeno (42-b) obteve-se um valor de  $\rho = 4,27$ .

4.2. Comparação das reatividades entre os nucleófilos piridina e alguns derivados, nas reações com 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno em metanol à 50°C.

Tomando-se a piridina como nucleófilo padrão (reatividade = 1,00), podemos fazer uma comparação entre as reatividades das reações de 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno com piridina e alguns derivados em metanol à 50°C.

Tabela 27

| Nucleófilos      | Substratos                                      |                     |   |                         |
|------------------|---|---------------------|---|-------------------------|
|                  | 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno                         |                     | 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno                      |                         |
|                  | $k \cdot 10^6$<br>( $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$ ) | $\frac{k_N^*}{k_P}$ | $k \cdot 10^2$<br>( $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$ ) | $\frac{k_N^*}{k_P}$     |
| Piridina         | 5,49  | 1,00                | 5,3   | 1,00                    |
| 2-metil-piridina | 0,17  | 0,031               | -   | $< 5 \cdot 10^{-5}$ (a) |
| 3-metil-piridina | 13,2  | 2,40                | 8,99  | 1,69                    |
| 4-metil-piridina | 34,3  | 6,20                | 8,14  | 1,53                    |
| quinolina        | -   | -                   | -   | $< 5 \cdot 10^{-5}$ (a) |
| isoquinolina     | 6,04  | 1,10                | 2,61  | 0,49                    |
| 2-fenil-piridina | -   | -                   | -   | $< 5 \cdot 10^{-5}$ (a) |
| 4-fenil-piridina | 4,15  | 0,75                | 5,85  | 1,10                    |

(a) Calculado utilizando o valor  $\psi_K = 26,45 \cdot 10^{-7}$  ( $s^{-1}$ ) que é o valor da pseudo constante de velocidade da metanólise do cloreto de picrila (42)

\* razão entre as constantes de velocidade de cada nucleófilo e a constante de velocidade da piridina.

Olhando a tabela 27, notamos que as piridinas 3 e 4-metil substituídas são mais reativas, como se pode esperar, devido à transmissão do efeito eletrônico do grupo metila, através do a nel piridínico. Visto que esta transmissão envolve também o sistema- $\pi$ , a ordem 4-Me > 3-Me-piridina > piridina é a esperada.

É bastante claro, então, que o efeito desativante do grupo 2-metila, 2-fenila e o anel condensado da quinolina, deve ser interpretado como impedimento estérico. É coerente que este efeito seja acentuado nas reações com cloreto de picrila, (1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno) onde se verificam reações de metanólise ao invés de aminólise.

A reatividade de 4-fenil-piridina e isoquinolina é aproximadamente igual à da piridina e isto mostra que nem o grupo fenila (no caso da 4-fenil-piridina, nem o anel benzênico condensado (no caso da isoquinolina) apresentam comportamento doador nestas reações.

O único aspecto não muito claro é que há evidência de que as razões em geral são menores nas reações com cloreto de picrila, apesar de que os substituintes acima discutidos (com exceção do 2-metila, 2-fenila e anel benzênico condensado da quinolina) não têm óbvio efeito estérico. Uma explicação possível é simplesmente que o substrato cloreto de picrila, sendo mais reativo é menos discriminatório entre os nucleófilos.

Certamente podem ser envolvidas também algumas mudanças no nível de solvatação.

Nada tem-se encontrado na literatura sobre estudos cinéticos de reações entre alquil-piridinas e substratos aromáticos.

Contudo achamos valioso utilizar, para comparações de rea

tividades, estudos cinéticos entre estes nucleófilos (Metil-piridinas) e haletos alifáticos (iodeto de metila, propila e isopropila) (57).

A tabela 28 mostra as razões entre as reatividades das metil-piridinas com iodeto de metila, iodeto de etila e iodeto de isopropila em nitrobenzeno a 60°C (57), utilizando a reatividade da piridina como padrão.

Tabela 28

| $\frac{k_N^*}{k_p}$              | iodeto de metila | iodeto de etila | iodeto de isopropila |
|----------------------------------|------------------|-----------------|----------------------|
| <u>2-Me-piridina</u><br>Piridina | 0,9              | 0,25            | 0,07                 |
| <u>3-Me-piridina</u><br>Piridina | 2,0              | 2,03            | 1,82                 |
| <u>4-Me-piridina</u><br>Piridina | 2,1              | 2,2             | 2,00                 |

\* razão entre as constantes de velocidade das metil-piridinas e a constante de velocidade da piridina.

Comparando estas razões com as da tabela 27 (página 138), observadas em nossos estudos, podemos verificar que a influência estérica do grupo metila na posição 2 é bem maior, principalmente levando em conta que o substrato 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno possui a posição "orto" ao centro de reação ocupada por um grupo nitro.

Este efeito é ainda mais perceptível se as duas posições "orto" ao centro de reação estiverem ocupadas por grupos nitro (vide página 136).

Em nossos estudos, o impedimento estérico do substituinte 2-metila é muito maior que o observado nas reações com iodeto de isopropila, conforme mostram as razões entre as constantes de velocidade (tabela 28).

Já nas reações com 3-metil-piridina, as razões tanto para o ramo alifático e aromático são bastante próximas entre si.

Estudos cinéticos para as reações de quinolina e isoquinolina com iodeto de metila foram realizados por Jones<sup>(55)</sup>, Zolteuicz<sup>(56)</sup> e Cachaza<sup>(59)</sup>.

A tabela 29 mostra as razões entre as constantes de velocidade da isoquinolina e quinolina com iodeto de metila em diferentes solventes. Todas as razões mostram-se bastante similares entre si.

Tabela 29

| solvente                         | $k_{\text{isoquinilina}} / k_{\text{quinolina}}$ |
|----------------------------------|--|
| acetonitrila <sup>(55)</sup>     | 8  |
| dimetilsulfóxido <sup>(56)</sup> | 11   |
| benzeno <sup>(59)</sup>          | 7  |
| clorofórmio <sup>(59)</sup>      | 6  |

Em nossos estudos para as reações de isoquinolina, quinolina com 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila), a razão

é  $> 9800^{(b)}$ , mostrando, como já foi indicado em outras comparações, que o efeito estérico em nossas reações (em metanol) é consideravelmente maior do que o encontrado nas reações com iodeto de metila, conforme mostra a tabela 29.

A razão para a reação de isoquinolina e piridina com iodeto de metila realizada por Cachaza<sup>(59)</sup> em benzeno e clorofórmio a  $50^{\circ}\text{C}$  é mostrada na tabela 30.

Tabela 30

| solvente    | $k_{\text{isoquinolina}}$<br>$k_{\text{piridina}}$ |
|-------------|--|
| benzeno     | 1,6  |
| clorofórmio | 1,5  |

Estas razões mostram-se bastante similares às obtidas em nossos estudos usando metanol como solvente (vide tabela 27), mostrando que nas substituições, tanto no ramo alifático como no ramo aromático, o anel condensado da isoquinolina não mostra efeito doador.

(b) calculado em função do pseudo constante de velocidade da metanólise do cloreto de picrila.  $\Psi k = 26,45 \cdot 10^{-7} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

4.3. Sumário de todos os resultados obtidos para todas as reações realizadas. Discussão dos resultados.

Nas tabelas 30 e 31 estão sumarizados os valores de velocidade para todas as reações de 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno e 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno com piridina e alguns derivados, em metanol à 50°C.

Tabela 30

| Reagentes       | 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno                    |                             |       |  |  |  |
|-----------------|--|-----------------------------|-------|--|--|--|
|                 | $k \cdot 10^6$<br>( $l, mol^{-1} s^{-1}$ ) | $E_a$<br>( $KJ. mol^{-1}$ ) | log A | $\Delta S^\ddagger_{298,16}$<br>( $J. mol^{-1} K^{-1}$ ) | $\Delta H^\ddagger_{298,16}$<br>( $KJ. mol^{-1}$ ) | $\Delta G^\ddagger_{298,16}$<br>( $KJ. mol^{-1}$ ) |
| Piridina        | 5,49                                       | 70,59                       | 6,15  | - 135,5  | 68,11  | 108,5  |
| 2-Me-piridina   | 0,172                                      | 58,60                       | 2,71  | -201,4   | 56,12  | 116,2  |
| 3-Me-Piridina   | 13,2                                       | 63,36                       | 5,36  | -150,6   | 60,88  | 105,8  |
| 4-Me-Piridina   | 34,3                                       | 52,85                       | 4,08  | -175,2   | 50,37  | 102,6  |
| Quinolina       | -  | -                           | -     | -  | -  | -  |
| isoquinolina    | 6,04                                       | 93,82                       | 9,94  | - 62,83  | 91,34  | 110,1  |
| 2-Fenilpiridina | -  | -                           | -     | -  | -  | -  |
| 4-fenilpiridina | 4,15                                       | 131,0                       | 15,79 | 49,2   | 128,5  | 113,9  |

Tabela 31

| Reagen-<br>tes       | 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno   |  |       |  |   |   |
|----------------------|--|--|-------|--|---|---|
|                      | $k \cdot 10^2$<br>( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $E_a$<br>( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | log A | $\Delta S^\ddagger_{298,16}$<br>( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) | $\Delta H^\ddagger_{298,16}$<br>( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $\Delta G^\ddagger_{298,16}$<br>( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
| Piridina             | 5,3  | 46,45  | 6,23  | -133,9   | 43,97   | 83,90   |
| 2-Me-pi-<br>ridina   | *  | -  | -     | -  | -   | -   |
| 3-Me-pi-<br>ridina   | 8,99   | 48,49  | 6,79  | -123,2   | 46,01   | 82,75   |
| 4-Me-pi-<br>ridina   | 8,14   | 42,51  | 5,78  | -142,5   | 40,03   | 82,53   |
| Quinoli-<br>na       | *  | -  | -     | -  | -   | -   |
| Isoquino-<br>lina    | 2,61   | 29,78  | 3,23  | -191,4   | 27,30   | 84,36   |
| 2-fenil-<br>piridina | *  | -  | -     | -  | -   | -   |
| 4-fenil-<br>piridina | 5,85   | 43,98  | 5,87  | -140,7   | 41,50   | 83,46   |

\* Reação de metanólise do cloreto de picrila.

$$\psi_k = 26,45 \cdot 10^{-7} \text{ (s}^{-1}\text{)}.$$

#### 4.3.1. Comentários sobre as tabelas 30 e 31.

1) Na série 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno, o impedimento estérico é apenas moderado e o impedimento estérico causado pelo grupo metila da 2-picolina (2-Me-piridina) está somente ao nível de um efeito entrópico,  $\Delta S_{298,16}^\ddagger = -201,4$  (J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) havendo grande restrição estérica no estado de transição, apesar do efeito eletrônico favorável do grupo 2-metila, mostrado pela redução de  $E_a$ .

Assim temos a ordem de  $E_a$ : 4-Me < 2-Me < 3-Me < H (piridina) e para log A: 2-Me < 4-Me < 3-Me < H.

2) Na série 1-Cl-2,4,6-trinitrobenzeno (cloreto de picrila), devido o efeito estérico ser bem maior não foi possível fazer medidas cinéticas com 2-Me-piridina, quinolina e 2-fenil-piridina. As reatividades destas aminas impedidas foram tão reduzidas que ocorreu alternativamente a reação de metanólise (solvólise) do cloreto de picrila. Podemos presumir que o grande efeito estérico corresponde ao efeito energético e também entrópico. Assim  $E_a$  aumenta e log A diminui.

3) Uma explicação possível para a grande diferença entre os parâmetros obtidos para a isoquinolina e 4-fenil-piridina com o sistema dinitro e trinitro é a seguinte:

a) No caso do sistema picrila (trinitro), o anel é tão eletro-deficiente que torna-se favorável que no estado de transição, o segundo anel do reagente se posicione acima do anel picrila (anel doador acima do anel aceptor). Isto leva a uma diminuição da energia de ativação ( $E_a$ ), mas por outro lado o estado de transição está muito restrito especialmente e

consequentemente os valores de  $E_a$  diminuem e também os de  $\log$  de A.

b) No caso do sistema 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno, presumimos que o anel é insuficientemente eletro-deficiente para favorecer o posicionamento do segundo anel do reagente acima do anel do dinitro. Ao mesmo tempo o segundo anel do reagente dificulta a solvatação. Assim os valores de  $E_a$  aumentam ocorrendo o mesmo com os valores de  $\log$  A.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARTH, L. and SENHOFER, C., "Chem. Ber.", 8, 477 (1875).
2. INGOLD, C.K., "Structure and Mechanism in Org. Chemistry", Cornell University Press, N.Y. 2nd Ed., (1969).
3. HUGHES, E.D. and INGOLD, C.K., "J. Am. Chem. Soc.", 244 (1935).
4. HUGHES, E.D., "Trans. Faraday Soc.", 34, 185 (1938).
5. HUGHES, E.D., "Trans. Faraday Soc.", 37, 603 (1941).
6. HUGHES, E.D., "Quart. Rev.", 5, 245 (1951).
7. HUGHES, E.D., "J. Chem. Soc.", 968 (1946).
8. PISANI, F., "Compt. Rend.", 39, 852(1854); "J. Chem. Soc.", 7, 237(1854); "Annalen", 92, 312(1854); "Annalen", 92, 326 (1854).
9. LEWIS, G.N., "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", Chemical Catalog Co., N.Y., 113(1923).
10. MILLER, J., "Rev. Pure and Appl. Chem., "Austral", 1, 171 (1951).
11. BUCK, P., "Angew. Chem.", Internat. Edit., 8, 120 (1969).
12. ROSS, S.D. and COHEN, S.G., STREITWIESER, A. and TAFT, R.W., "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. I, Interscience, N.Y., 31(1965).
13. MILLER, J., "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier Publ. Co. London (1968). a) p. 30; b) p. 209-213; c) p. 244; d) p. 213; e) p. 140-156; f) p. 222; h) p. 68; i) p. 99.
14. MILLER, J., "Aust. J. Chem", 9, 61-67 (1956).
15. SWAIN, C.G., SHEATS, J.E. and HARBISON, K.G., "J. Amer. Chem. Soc." 97, 783 (1975).  
b) SWAIN, C.G., SHEATS, J.E., GORENSTEIN, D.G. and HARBISON, K.G., "J. Amer. Chem. Soc.", 97, 791 (1975).
16. BERNASCONI, C.F., M.T.P. Internat. Rev. Sci., "Org. Chem." Ser. 1, 3, 33 (1973).
17. ZOLLINGER, H., "Accounts Chem. Research", 6, 335 (1973).
18. WATERS, W.A., "J. Chem. Soc.", 266 (1942).

19. TAFT, R.W., "J. Am. Chem. Soc.", 83, 3350 (1961).
20. a) ROBERTS, J.D., SIMMONS, H.E., CARLSMITH, L.A. and VAUGHAN, C.W., "J. Amer. Chem. Soc." 75, 3290 (1953); b) ROBERTS, J.D., SIMENOW, D.A., SIMMONS, H.E. and CARLSMITH, L.A., "J. Amer. Chem. Soc.", 78, 601 e 611 (1956); c) JENNY, E.F. and ROBERTS, J.D., "Helv. Chem. Acta", 38, 1248 (1955); d) BOTINI, A.T. and ROBERTS, J.D., "J. Amer. Chem. Soc.", 79, 1458 (1957).
21. a) BUNNETT, J.F. and ZAHLER, R.E., "Chem. Rev.", 49, 273 (1951); b) BUNNETT, J.F., "Quart. Rev.", 12, 1 (1958); c) BUNNETT, J.F. and RANDALL, K.J., "J. Amer. Chem. Soc.", 80, 6020 (1958).
22. BIFFIN, M.E.C., MILLER, J., MORITZ, A.G. and PAUL, D.B., "Austr. J. Chem."; a) 22, 2567 (1969); b) 23, 957 (1970); c) 23, 963 (1970).
23. MEISENHEIMER, J., "Annalen" 313, 242 (1902).
24. BUNCEL, E., NORRIS, A.R. and RUSSELL, K.E., "Quart. Rev. Chem. Soc." 123 (1968).
25. BUCK, P., "Angew. Chem.", Internat. Edit., 8, 120 (1969).
26. CRAMPTON, M.B., "Advan. Phys. Org. Chem." 7, 211 (1969).
27. STRAUSS, M.J., "Chem. Rev.", 70, 667 (1970).
28. BANTHORPE, D.V., "Chem. Rev.", 70, 297 (1970).
29. LIVERIS, M., "Some aspects of Aromatic Halogen Replacements", Thesis of Doctor of Philosophy, Faculty of Science of University of Western Australia (1965).
30. GOULD, E., "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Rinehart & Winston, N.Y. (1969).
31. MARCH, J., "Advanced Organic Chemistry", Mc.Graw Hill-Kokakusha, N.York-Tóquio (1968).
32. MILLER, J., "Ciência e Cultura", 24, 325 (1972).
33. MILLER, J. and YEUNG, H.W., "J. Chem. Soc. Perkin II", 1553 (1972).
34. PARKER, R.E. and READ, T.O., "J. Chem. Soc.", a) 9, (1962); b) 3149 (1962).
35. ASSUMPÇÃO, R.M.V. & MORITA, T., "Manual de Soluções, reagentes e solventes", Ed. E. Blüecher/Ed. Universidade S. Paulo (1968).

36. HAMMETT, L.P., "J. Amer. Chem. Soc.", 59, 96(1937).
37. WHELAND, G.W., "J. Amer. Chem. Soc.", 64, 900(1942).
38. BIFFIN, M.E.C., MILLER, J. and ROPER, R., "Austr. J. Chem." 22, 2555(1969).
39. DEWAR, M.J.S. and GRISDALE, P.J., "J. Amer. Chem. Soc.", 84, 3539(1962).
40. LATHAM, J.L., "Cinética Elementar de Reação", Edg. Bluecher, Ed., Univ. São Paulo (1975).
41. MOORE, W., "Físico-Química", Ao Livro Técnico, R. Janeiro (1968).
42. MORAN, P.J.S., "Solvólise de Substratos Piridínicos e Derivados de Picrila". Tese de Doutorado, Inst. de Química da Unicamp, (1977), a) p. 126; b) p. 124.
43. VOGEL, A.I., "Text-Book of Practical Organic Chemistry", 3<sup>th</sup>. Edition (1956).
44. MAAR, J.H., "Estudo Exploratório das Reações de Clivagem de Sais Piridínicos com Reagentes Nucleofílicos". Tese de Mestrado, Inst. de Química da Unicamp, p. 87 (1976).
45. BOYER, R., SPENCER, E.Y. and WRIGHT, G.F., "Canad. J. Res.", 243, 202(1946).
46. BOLTO, B.A. and MILLER, J., "Dados não Publicados".
47. MORRISON, R.T. and BOYD, R.N., "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Inc. Boston (1975).
48. SHARMA, H.L., SHARMA, V.N. and MITAL, R.L., "Canadian J. Chem.", 44 1327-1329 (1966).
49. "LIEBIGS" Ann. Der Chemie, 323, (246-247) (1902).
50. "C.A.", 56, 15070<sup>b</sup> (1962).
51. "Dictionary of Organic Compounds", 4, 4a. edição (1965).
52. BEVAN, C.W.L. and HIRST, J., "J. Chem. Soc.", 254(1956).
53. Sadtler Catalog of Standard Spectra, 15615-K (1969) ; 196-K (1966);149-K(1966);6681-M(1966).
54. "Beilstein", Vol. XX, p. 217.
55. JONES, R.A.Y. and WAGSTAF NIGEL, "J. of Chem. Soc. Chemical Communication", 56-57(1969) (2).
56. ZOLTEWICZ, J.A. and DEADY, L.W., "J. Amer. Chem. Soc.", 94-8,2765-9 (1972).
57. BROWN, H.C. and CAHN ARNO, "J. of Am. Chem.Soc.",77(7) (1955).

58. FISCHER, A., GALLOWAY, W. and VAUGHAN, J., "J. Chem. Soc.", 3596-3599 (1964).
59. CACHAZA, J.M. y HERRÁEZ, M.A., "Anales de Química", 11-17 (1971).
60. BECKWITH, A.L., LEAHY, G.D. and MILLER, J., "J. Chem. Soc.", 3553(1952).
61. LEAHY, G.D., LIVERIS, M. and MILLER, J., "J. Austr. J. Chem." 9, 382(1956).
62. "Eight Peak index of mass spectra" vol.1, (1970); 1ª edição.