

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTUDOS CINÉTICOS DE BASES DE SCHIFF E
COMPOSTOS RELACIONADOS"

Haydeê Rodrigues Freire

Tese de Mestrado

Orientador: Prof.Dr. Joseph Miller

Campinas

- 1976 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha mãe, meus irmãos e à
memória de meu pai..

AGRADEÇO

- Ao Prof.Dr. Joseph Miller, por sua orientação segura e amiga.
- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.
- À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa concedida e pelo auxílio financeiro.
- À CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de estudos concedida no início deste trabalho.
- À FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo auxílio financeiro.
- À Dra. Riva Moscovici, da USP, pelas microanálises.
- Aos colegas e amigos do Instituto de Química pelo estímulo e colaboração, particularmente ao nosso grupo de trabalho.
- Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente a Lúcia Helene Toffano, Gilberto C. Miranda, Magali Ines Teixeira e Luis Fontana pelos auxílios prestados nas mais diversas tarefas.
- Ao Prof.Dr. C.H. Williams e Sr. Roberto S. Camargo pelos espectros de massa.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas facilidades oferecidas para o término da tese.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Comparação entre Substituição Nucleofílica Alifática e Aromática	3
3. Reagentes Nucleofílicos	17
4. Solventes	20
5. Comparações entre >C=C< , >C=N< , >C=O e $\text{C}\equiv\text{N}$	23
6. Parte Experimental	26
6.1. Materiais e Aparelhos	26
6.1.1. Materiais	26
6.1.1.1. Solventes	26
6.1.1.2. Reagentes Nucleofílicos	26
6.1.1.3. Soluções Padrão	27
6.1.2. Aparelhos e Vidrarias	28
6.2. Procedimento Geral para as Determinações Cinéticas ..	30
6.3. Cálculos das Constantes de Velocidade a partir do Ion Cloreto Produzido	32
6.4. Cálculos dos Parâmetros de Arrhenius	34
6.5. Determinações Cinéticas	36
6.5.1. Reação de 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno com Azoteto de Sódio, em Metanol	36
6.5.1.1. Síntese do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno	36
6.5.1.2. Determinação das Velocidades da Reação e dos Parâmetros de Arrhenius	36
6.5.2. Reação do 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno com azoteto de Sódio em Metanol: Benzeno	44
6.5.2.1. Síntese do 1-Cl-2,4-dinitrobenzeno	44
6.5.2.2. Determinações das Velocidades da Reação e dos Parâmetros de Arrhenius	44
6.5.3. Reação de 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno com Hidróxi-do de Potássio em Dioxano: Metanol	51

6.5.9.2. Determinação das Constantes de Velocidade e dos Parâmetros de Arrhenius	97
6.5.10. Reação de 4-Cloro-3-Nitrobenzilidenamilina com Metóxido de Sódio em Metanol	104
6.5.10.1. Síntese	104
6.5.10.2. Determinações das Constantes de Velocidade e dos Parâmetros de Arrhenius	104
7. Resultados Comparativos e Discussão	112
8. Resumo	127
Abstracts	129
Referências	131

INTRODUÇÃO

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

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

Algumas pesquisas anteriores de Miller, tem usado as reações aromáticas nucleofílicas para esclarecer o caráter e efeitos de alguns grupos funcionais que contêm ligações eletrons- π , entre eles $\text{>C=C<}^{1,2}$; $\text{>C=O}^{1,3-5}$; $\text{-C}\equiv\text{N:}^{1,5}$; $\text{-N=N-}^{1,5}$; $\text{-N=N-}^{1,5}$; $\text{-N=N=N}^{1,5}$; $\text{-N}\equiv\text{N:}^{1,6,7}$.

Para esta finalidade, as reações aromáticas do tipo S_{N} são altamente úteis, sendo muito sensíveis à variações estruturais no grupo substituinte. Além disso, os resultados cinéticos estão bem relacionados com aqueles obtidos em reações S_{N} no próprio grupo substituinte.

Este plano de trabalho teve como objetivo:

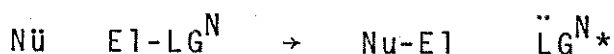
- a - o estudo com alguns grupos funcionais selecionados de fórmula geral >C=N- ligados a anéis aromáticos, na posição para a um grupo nucleofugico, LG^{N} (que se separa com o par de eletrons da ligação ao anel). Este estudo foi ampliado, utilizando o grupo funcional -CH=N-Ph , a fim de formar uma base para estudos futuros.

b - fazer comparações com os grupos α, β heteropolar insaturados, indicados acima; mais o grupo -NO_2 . Estes são os grupos mais relacionados e importantes de caráter -I, -R.

COMPARAÇÃO ENTRE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA E AROMÁTICA⁸

A comparação de substituições nucleofílicas aromáticas com outras substituições nucleofílicas tem sido de grande ajuda para elucidar conceitos químicos fundamentais.

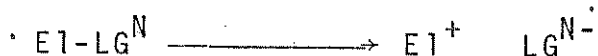
A maioria das reações de substituição nucleofílica de interesse aos químicos orgânicos podem ser expressas pela equação geral:



Nesta equação não são mostradas as cargas elétricas, mas as classes mais comuns tem Nucleófilos negativos ou neutros e El-LG^{N} neutro ou positivo. Assim, Nu-El é neutro ou positivo e LG^{N} é negativo ou neutro.

As substituições nucleofílicas podem ser classificadas como associativas ($\text{S}_{\text{N}}2$) ou dissociativas ($\text{S}_{\text{N}}1$). Embora haja uma grande variação dentro dessas reações incluindo reações de caráter intermediário entre $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$, pode-se especificar conceitualmente o limite entre os dois tipos.

No mecanismo dissociativo, a etapa determinante de velocidade é a heterólise do substrato eletrofílico. Para o caso mais comum de um substrato neutro é o processo de ionização:



O eletrófilo cationico El^+ tem um orbital vazio e forma uma nova ligação com o nucleófilo (comumente Nu^- ou Nu) nu

* LG^{N} = Leaving Group Nucleophilic, o termo "Nucleofugic Group", chegou mais tarde, em português utilizamos Grupo Nucleofugico, às vezes utilizamos Grupo Abandonador ou Grupo Fugitivo.

ma etapa de associação subsequente rápida. Por exemplo:



Não é necessário que um par de ions independentes ($E1^{+}$; LG^{N-}) se formem antes de iniciar a formação da ligação pela chegada do nucleófilo. Para o mecanismo ser conceitualmente dissociativo, é suficiente que o pico do perfil de coordenada de energia livre da heterólise, passe antes de iniciar a formação da ligação com o nucleófilo. Então, o nucleófilo não está ligado no Estado de Transição formado na etapa determinante da velocidade.

No mecanismo associativo pode ser visto que há pelo menos algum grau de formação de ligação entre o nucleófilo e o átomo eletrofílico no Estado de Transição formado na etapa determinante de velocidade.

A extensão e o ajustamento da ruptura da ligação do grupo fugitivo (abandonador), relativo à formação da ligação com o nucleófilo, varia grandemente. A variação tem uma influência maior nos modelos de reatividade, mas não é um diagnóstico do mecanismo associativo.

Nas reações de Substituição Nucleofílica ao carbono alifático saturado ($E1-LG^N$ é R_3C-LG^N , $R=H$ ou alquil) o carbono eletrofílico tem hibridização sp^3 , o átomo no estado inicial da reação, não tem um orbital vazio.

Quando a formação de ligação com o nucleófilo é iniciada, algum grau anterior de enfraquecimento da ligação do grupo fugitivo é necessário, mesmo no mecanismo S_N2 associativo. Como no Estado de Transição, na etapa determinante, há um aumento sincrono na formação da ligação ($Nu \rightarrow R_3C$), e quebra de ligação (LG^N do R_3C), mas não é necessariamente igualado em grau. No Estado de Transição há uma ligação parcial do átomo de carbono eletrofílico central com o nucleófilo e o grupo fugitivo (abandonador). A hibridização ao redor deste átomo é sp^2p com os grupos entrantes e fugitivos compartilhando o orbital p.

Os aspectos do mecanismo associativo nas Substituições Nucleofílicas Saturadas Alifáticas estão ilustradas na Figu

ra 1. Usamos como exemplo um nucleófilo anionico e um substrato neutro. Nesta figura, também mostramos a solvatação dos ions.

As diferenças entre os caminhos dissociativos e associativos são feitos quando comparamos a Figura 1 com a Figura 2.

Na Figura 2, também temos um substrato neutro e um nucleófilo anionico, mas a etapa determinante da velocidade é a heterólise do substrato. A reação com o nucleófilo ocorre na etapa subsequente. Nesta figura, também está indicada a solvatação dos ions e dos ions em desenvolvimento na reação (intermediário bipolar).

Nas reações denominadas de mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular limitante, a formação e quebra da ligação são sincronizadas para manter ao máximo a ordem total das ligações do carbono eletrofílico com o nucleófilo e grupo abandonador. Assim, a ordem de ligação total dos cinco grupos ligados ao átomo de carbono eletrofílico na velocidade limitante no Estado de Transição aproxima-se de quatro.

Nas reações que procedem um mecanismo S_N1 , o Estado de Transição é aquela da heterólise. Assim, a ordem de ligação total de quatro grupos ligados ao átomo de carbono eletrofílico na velocidade limitante no Estado de Transição é substancialmente menor que quatro mas é maior que três.

As reações de categorias intermediárias, são formalmente S_N2 pelo critério dado acima, mas a ruptura da ligação procede em avanço de e para um maior grau que formação da ligação. Assim, a ordem de ligação total de cinco grupos ligados ao átomo de carbono eletrofílico na etapa limitante no Estado de Transição é menor que quatro, porém maior que nas reações S_N1 . Reações intermediárias deste tipo são chamadas, algumas vezes, de S_N1 -semelhante.

É importante procurar entender os fatores que são condizentes a tais reações de substituição que ocorrem por um mecanismo S_N1 (ou pelo menos em grau, tipo S_N1 -semelhante).

Claramente, o ion carbonio obtido pela heterólise do grupo abandonador do substrato, poderia ser formado numa eta-

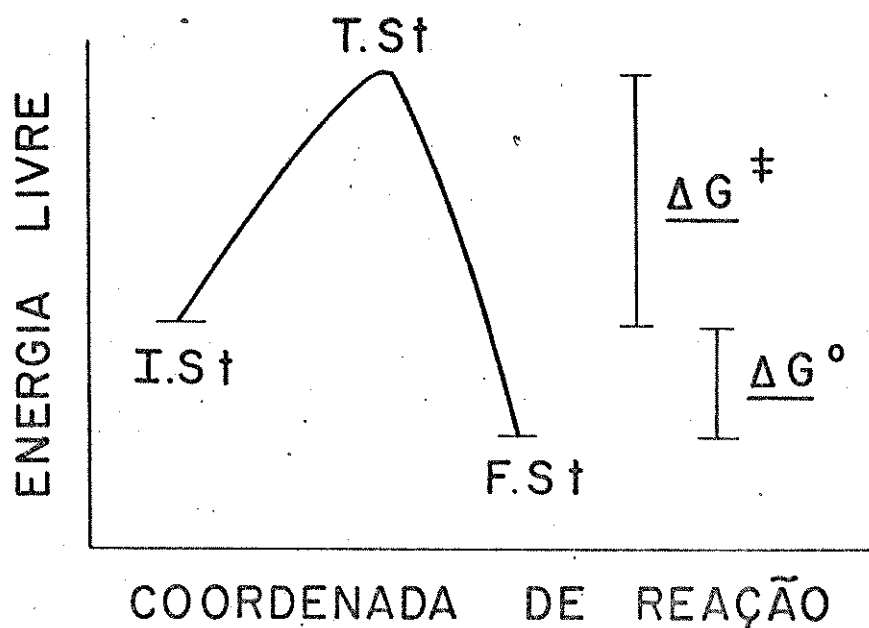
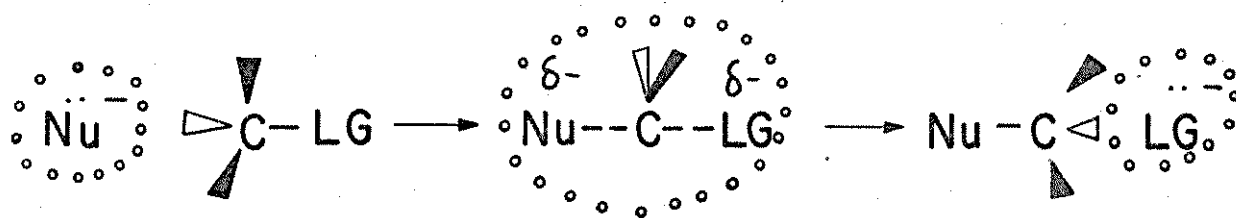


Figura 1 - O mecanismo associativo ou S_N2 em compostos alifáticos saturados (ilustrado como nucleófilo e eletrófilo neutro) ; ligações acima, abaixo e no plano do papel. ligações parciais, As linhas pontilhadas em círculo representam a camada de solvatação.

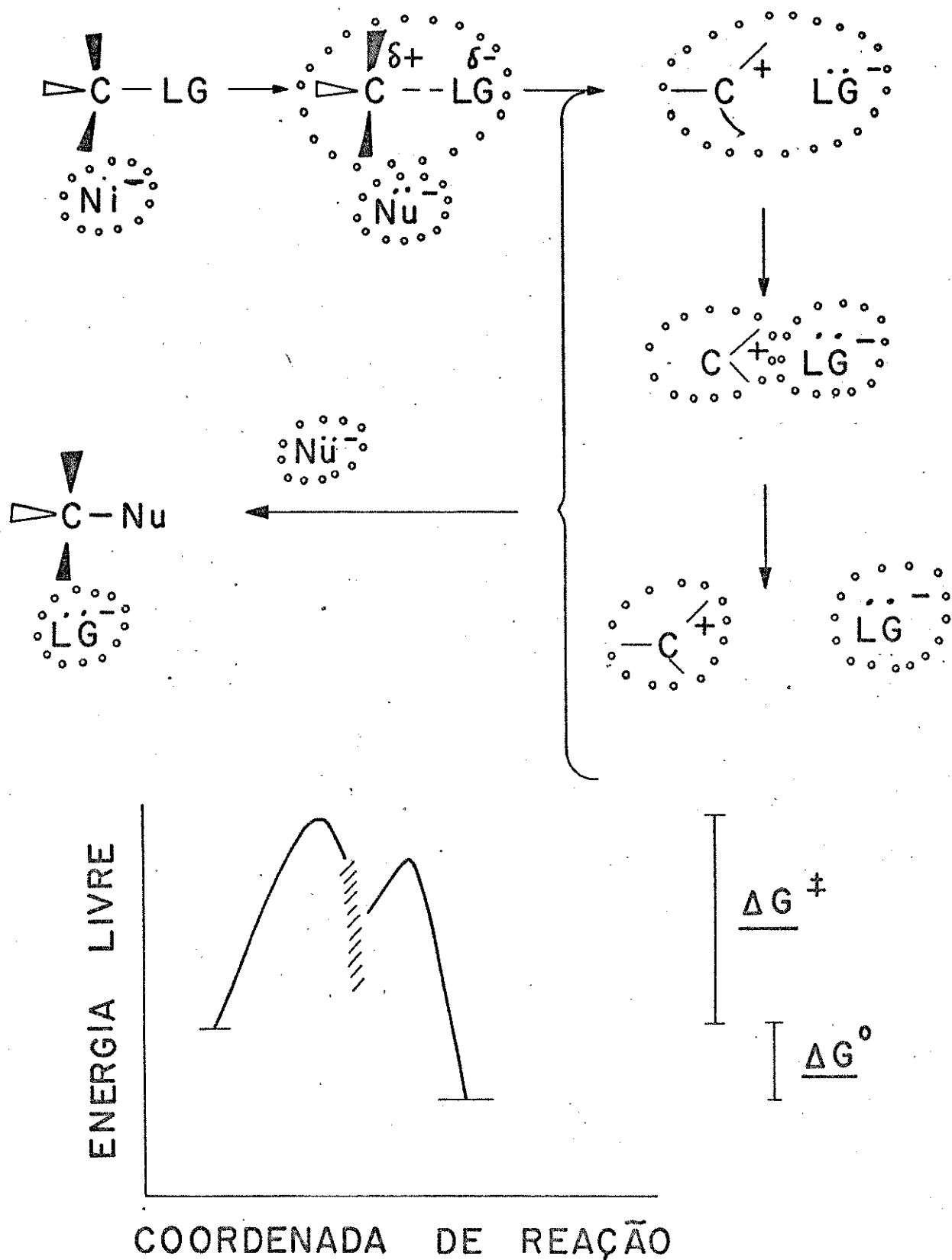


Figura 2 - O mecanismo dissociativo ou S_N1 em compostos alifáticos saturados (ilustrado com nucleófilo anionico e eletrófilo neutro). As linhas pontilhadas representam a camada de solvatação dos íons e dos íons em desenvolvimento.

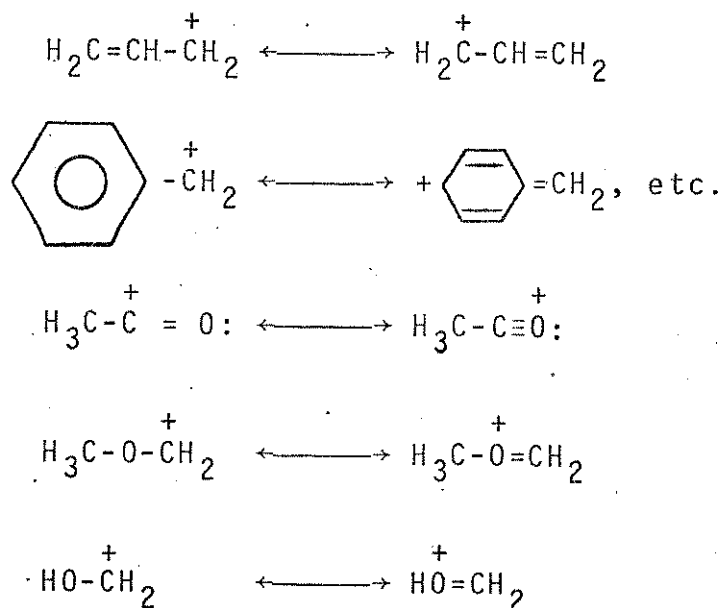
pa com valor relativamente baixo de Energia de Ativação ($\Delta G^\ddagger$); e com Energia Livre de reação preferencialmente negativa ou pelo menos não tão positiva.

Uma declaração equivalente é que o carbocation poderia ser um eletrófilo fraco, cineticamente e termodinamicamente, para a reação reversa, isto é, do grupo fugitivo (abandonador) com o carbocation (solvatados).

. O fator especialmente importante para um carbocation de baixa eletrofilicidade é que ele tem baixa Afinidade Eletrônica.

Valores baixos de Afinidade Eletrônica de carbocations são encontrados especialmente nas espécies nas quais há conjugação envolvendo a carga positiva (orbital livre). O carbono eletrofílico não pode ser visto como tendo uma unidade de carga positiva completa ou tendo somente um sexteto de eletrons na camada externa.

Exemplos bem conhecidos de tais ions são os cations alílicos, benzílicos, acetílicos, metoximetílicos e hidroximetílicos - o último é o ácido conjugado de formaldeído:



Uma outra maneira de reduzir a Afinidade Eletrônica dos cations, embora em menor grau, é quando o carbono positivo está ligado a grupos que doam eletrons indutivamente, por exemplo grupos alquilas.

Tais grupos foram muito usados nos estudos clássicos do mecanismo S_N1 .

Como tem sido mostrado, a influência da força da ligação de R_3C-LG^N tem muita importância. Assim, a ligação C-I é bastante fraca, enquanto a ligação C-F é muito forte. Correspondentemente, há uma grande diferença na facilidade de reações S_N1 de iodetos e fluoretos, favorecendo iodetos.

Um outro fator que favorece a reação S_N1 -limitante é quando existem altos valores de energias eletrostática e de solvatação no Estado de Transição bipolar (ion que está sendo desenvolvido). Isto corresponde a valores altos de energia de solvatação das formas ionizadas, como ion-par íntimo e separado pelo solvente e dos ions solvatados. Um fator também favorável à heterólise limitante é quando existe uma interação adversa, efeitos estéricos, no Estado Inicial.

Isto é inerentemente uma possibilidade no mecanismo dissociativo com uma das ligações enfraquecida e estendida.

Em contraste, há provavelmente aumento nas interações adversas não ligantes na formação do Estado de Transição no mecanismo associativo: o número de espécies ligadas aumenta de quatro para cinco, embora não sejam todas ligações completas.

De acordo com estes vários comentários, encontra-se entre os compostos alquila simples, que cloretos, brometos e iodetos de ter-butila (na ordem apresentada) podem reagir pelo mecanismo S_N1 em condições tais que fluoretos de ter-butila, brometos e iodetos de alquila primários ou mesmo secundários reagem, quase todos, por um mecanismo S_N2 . Ingold⁹, em seu livro, mostrou que um grupo α -aril é grosseiramente equivalente a dois grupos α -alquil nas reações S_N1 . Assim, é fácil encontrar condições nas quais os compostos benzílicos (e alílicos), com grupos abandonadores apropriados, reagem por um mecanismo S_N1 . Da mesma forma, os grupos α -alcoxi reagem facilmente dessa maneira.

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

Não é difícil imaginar, que reações S_N1 procedentes

via espécies Ar^+ , são inerentemente menos aptas a ocorrer do que as reações $\text{S}_{\text{N}}1$ via espécies Alif^+ . Temos as seguintes razões:

- espécies Ar^+ (singlet) carecem de conjugação interna, envolvendo o sistema aromático π , tal como ocorre nas espécies ArCH_2^+ . No Ar^+ o orbital vazio forma um ângulo reto, e não se sobrepõe com o sistema π . Dessa forma, a carga positiva permanece localizada num átomo de carbono trivalente. Presumivelmente, há um efeito do tipo π -indutivo e efeitos indutivos dos substituintes, poderiam ser operativos.* Contudo, o valor da Afinidade Eletrônica permanece relativamente alto;
- o orbital vazio nas espécies Ar^+ , poderia ser formado pela heterólise do grupo abandonador com eletrons ligantes de uma ligação sp^2 e não sp^3 , isto é de um átomo de carbono mais eletronegativo que na série alifática. Assim, contribue também, para um valor alto de Afinidade Eletrônica de Ar^+ ;
- a carga positiva da espécie Ar^+ é provavelmente menos acessível a interações favoráveis com moléculas do solvente que no caso com ions alquila ou cadeias laterais do grupo arila;
- uma diminuição nas interações estéricas procedendo de Ar-LG^{N} para $\text{Ar}^+\text{LG}^{\text{N}-}$ é menos provável ser significativa que procedendo via $\text{Alif-LG}^{\text{N}}$ a $\text{Alif}^+\text{LG}^{\text{N}-}$. No primeiro caso, o número de átomos ligados ao carbono no centro da reação diminui de três para dois, enquanto que no último diminui de quatro para três;
- comumente há uma interação de conjugação entre o LG^{N} e Ar , que reduz a polaridade da ligação C-LG^{N} . Deste modo temos $\text{Ar} \leftrightarrow \text{LG}^{\text{N}}$.

Consistente com esses comentários, não existe uma evidência real em supor que o mecanismo $\text{ArS}_{\text{N}}1$ ocorra via espécie Ar^+ , embora reações formalmente heterolíticas $\text{S}_{\text{N}}1$ de ions arenodiazonio, acredita-se proceder via intermediários Ar^+ -semelhantes.

Considerando agora o mecanismo $\text{ArS}_{\text{N}}2$.

É válido recordar inicialmente, que compostos aromáticos consistem de um esqueleto de ligações σ , e acima e abaixo deste esqueleto existe uma nuvem relativamente difusa de eletrons π , tipo "sandwich".

* Foi sugerido recentemente que há um grau de estabilização pela hiperconjugação de H na posição-2. (C.G. Swain et al, J. Amer. Chem. Soc. 97, 783 (1975).

Consideráveis interações adversas não ligantes entre o sistema π e pares de eletrons não compartilhados e reativos de um nucleófilo podem ocorrer no benzeno e em muitos derivados simples com a aproximação do nucleófilo de um átomo de carbono potencialmente eletrofílico do anel. Outrossim, precisam de um grupo abandonador bastante móvel para que ocorra facilmente a substituição nucleofílica. Se tal grupo abandonador é o único substituinte, por exemplos em compostos $C_6H_5LG^N$, o carbono mais eletrofílico é aquele em que o grupo abandonador está ligado. Entretanto, em vista das interações adversas entre o sistema π e o nucleófilo; a polaridade da ligação $Ph-LG^N$ ser mais baixa do que a polaridade da ligação $Alif-LG^N$; da ligação $Ph-LG^N$ ser mais forte que a ligação $Alif-LG^N$, etc., o ataque pelo nucleófilo será muito mais difícil em $Ph-LG^N$ do que em compostos $Alif-LG^N$.

Porém, se o sistema π , estiver desprotegido no centro do $C_{Ar}-LG^N$ pela união de grupos que retiram eletrons (ou pela influência do hetero átomo em compostos hetero-aromáticos π -deficientes), a reação com um nucleófilo será facilitada. Como mencionado abaixo, tais substituintes tem a função muito importante de estabilizar os intermediários de reação.

Considerando, por exemplo, uma reação na qual o estado inicial é $p-B=A-C_6H_4-LG^N$; $A=B$ representa um grupo ativante adequado com efeito $-R$. O átomo de carbono mais eletrofílico ($C_{Ar}-LG^N$) tem somente três átomos ligados nele. Pela redistribuição do sistema de eletrons π de um benzenoide para um tipo benzeneto (ver a Figura 3) pode ser formada uma nova ligação completa pelo nucleófilo com o átomo de carbono eletrofílico sem ruptura da ligação pelo grupo abandonador.

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

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

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

O complexo- σ tem hibridização sp^3 no centro da reação (Figura 3). É pelo menos uma espécie metaestável e, em numeros exemplos, uma espécie estável. Essas espécies estáveis frequentemente recebem o nome de "complexo Meisenheimer".

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

Mesmo se existisse tais intermediários, a sua formação não seria a etapa determinante da velocidade. Se fosse encontrado esse caso, poderia ser com um substrato aromático muito eletrofílico e Nu e LG tais que o ΔG^0 para a reação seja extremamente negativo.

Não é fácil dar uma representação estrutural realmente satisfatória dos intermediários no mecanismo AES_N2 , mas tentamos fazê-lo na Figura 3. Como nas Figuras 1 e 2, o exemplo é de uma reação de um nucleófilo anionico com um substrato neutro; e a solvatação dos ions também está indicada. São mostrados dois tipos comuns de perfis de coordenada de reação de energia livre. A deslocalização dos eletrons- π , não são mostradas na Figura 3, mas são mostradas na Figura 4.

Revertendo para um possível mecanismo S_N2 sincrônico (tipo alifático saturado) para substituição no anel aromático, é difícil visualizar alguma forma de baixa energia.

Com o anel benzenóide remanescente, somente um orbital (sp^2) está livre para ligar o nucleófilo e o grupo abandonador com quatro eletrons disponíveis para ligação. Alguma forma de ligação poderia ser assim enfraquecida pelas interações adversas não ligantes, entre os pares parcialmente desemparelhados a se fecharem no anel de eletrons π .

Mesmo com compostos de baixa reatividade (tais como Ph-Cl), reações S_N2 não catalizadas, quando ocorrem, utiliza-se o mecanismo AES_N2 ou um mecanismo diferente, ainda a ser discutido, conhecido como mecanismo benzino. Não há, até o momento,

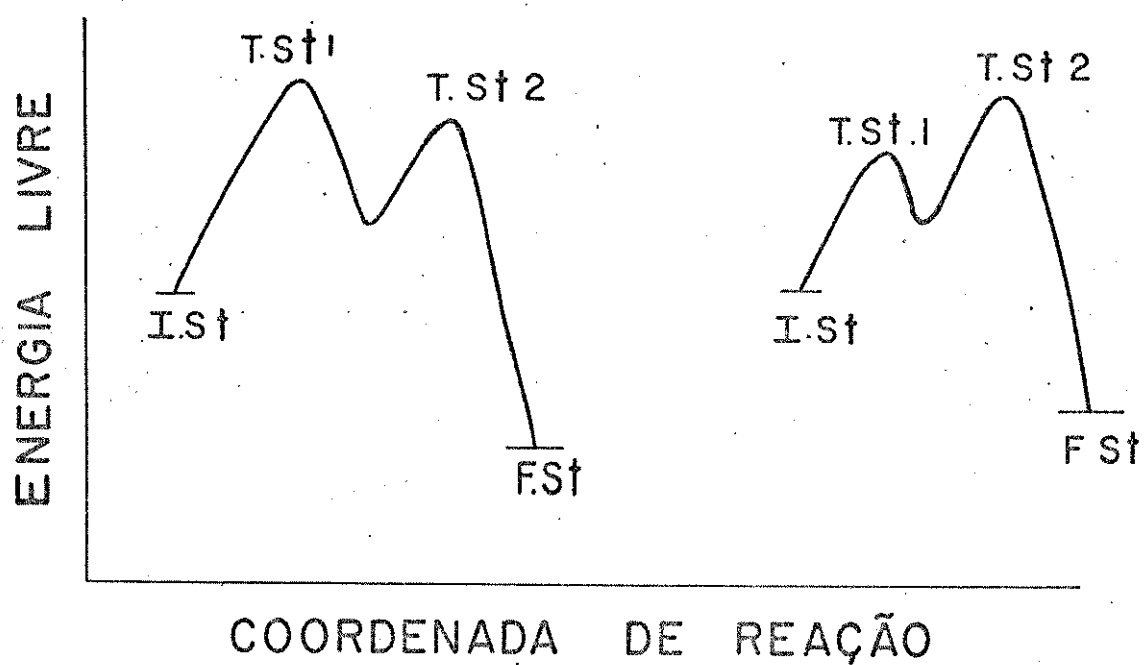
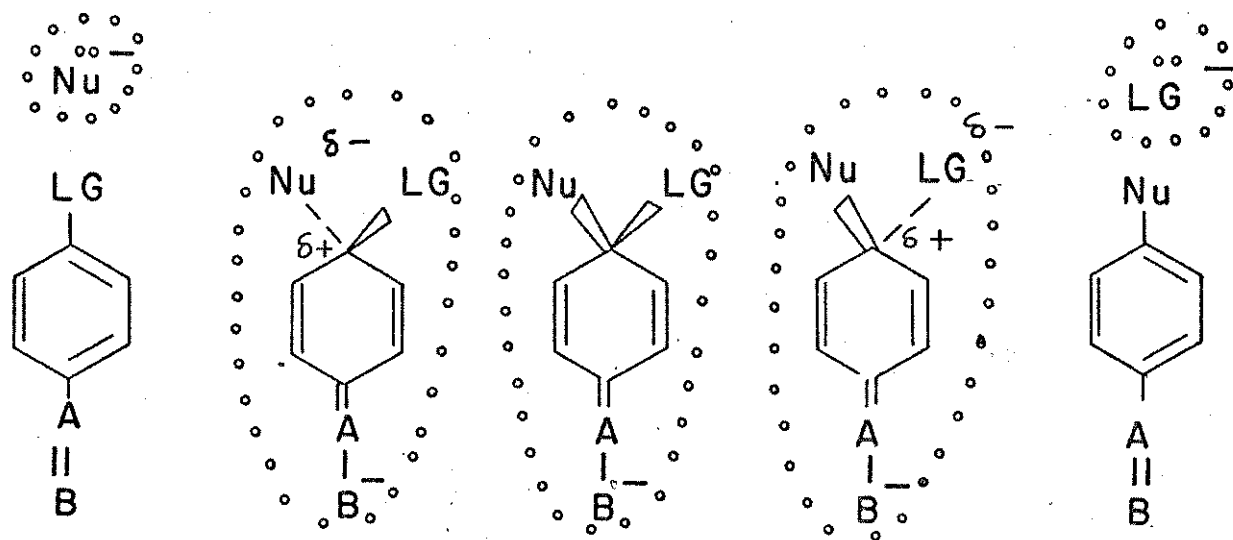


Figura 3 - O mecanismo adição-eliminação (AES_N2) em compostos aromáticos (ilustrado com nucleófilo e eletrófilo neutro). ; acima, abaixo e no plano do papel. —, ligações parciais. Linhas pontilhadas em círculo representam a camada de solvatação dos íons.

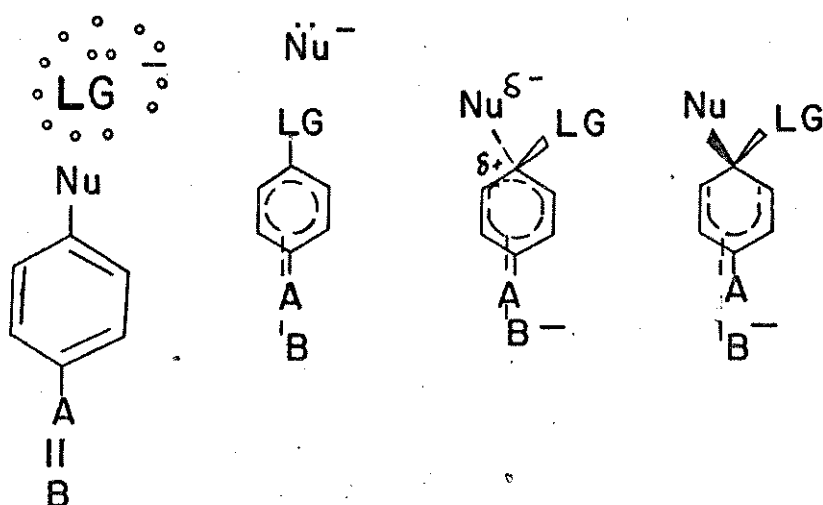


Figura 4 - Indicação da deslocalização dos eletrons π no mecanismo AES_{N2} de compostos aromáticos.

nenhuma evidência para o mecanismo S_N2 sincrono.

Recentemente foi indicado, também, a existência de um mecanismo S_{RN} (Substituição Nucleofílica Radicalar)¹⁰ em compostos aromáticos.

Nos compostos $Ph-LG^N$ simples, e derivados com características similares como substratos eletrofilicos potenciais, a reatividade é baixa pelo mecanismos AES_{N2} (ou S_{N1}). Foram dadas diversas explicações, que incluem ligações $C_{Ar}-LG^N$ mais fortes e ligações $C_{Ar}-LG^N$ menos polares (que nos compostos $Alif-LG^N$); a falta de substituintes que atraem eletrons para estabilizar o intermediário benzeneto relativo ao benzenoide e facilitar a aproximação do reagente.

Supondo que um reagente nucleofílico, que seja uma base forte, se adicione a tal composto. Poderíamos, então, considerar o substrato aromático como um ácido protônico em potencial. Os grupos abandonadores requeridos nessas reações S_N são acidogênicos, isto é, $H-C_6H_4-LG^N$ é um ácido consideravelmente mais forte (cineticamente e termodinamicamente) que $H-C_6H_5$.

Se a base for realmente forte, existe a possibilidade deste retirar o proton de $Ar-LG^N$ e não deslocar pelo ataque sobre o átomo de Carbono. Pela perda do proton, é de se esperar que o grupo LG^N saia como LG^{N-} numa reação de eliminação. O efeito acidogênico de LG^N é essencialmente indutivo e com a viabilidade do processo de eliminação, pode se esperar que a eliminação proceda como na Figura 5.

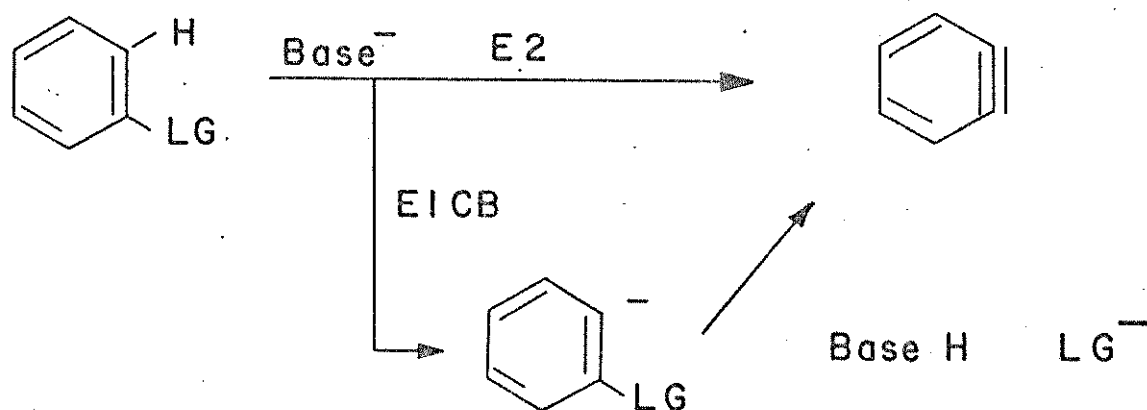
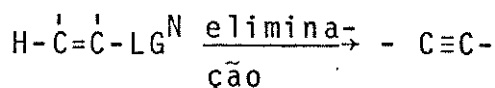


Figura 5 - Mecanismo via o intermediário benzino

A eliminação pode proceder via um processo bimolecular sincrono (E2) ou eliminação unimolecular da base conjugada formada inicialmente (E1CB) que produz uma espécie com ligação tripla. Esta é análoga à formação de um alcino a partir de um composto vinílico:

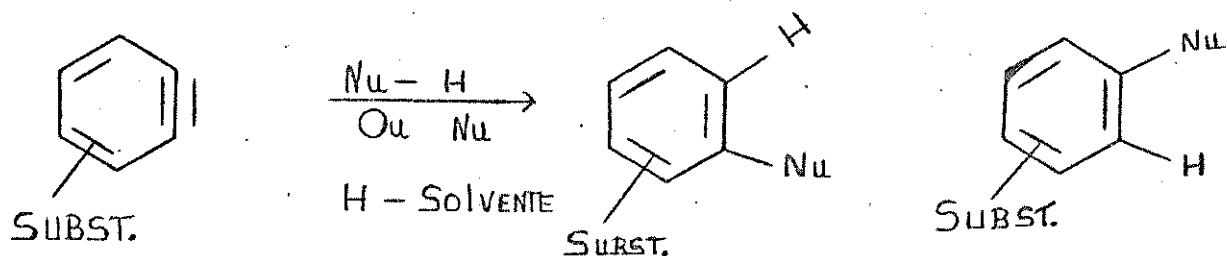


A ligação tripla do composto "arino" embora contribuindo um par de eletrons ao sexteto aromático é uma "fonte" de desestabilização devido a tensão do ângulo ou devido a segunda ligação- π ser do tipo $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ fraca.

Mesmo os alcinos simples podem reagir com nucleófilos como com eletrófilos. Então é esperado que espécies "arinos" sendo de alta energia são capazes de reagir com Nucleófilos presentes para formar um aduto. O reagente nesta etapa pode ser a base original agora atuando como nucleófilo e/ou alguma outra espécie presente no meio da reação.

O resultado total da sequência eliminação-adição é uma substituição bimolecular. Este mecanismo $\text{EAS}_{\text{N}}2$ é algumas vezes conhecido como mecanismo "benzino".

O estágio da adição é o seguinte



Nesta figura são mostrados dois adutos isoméricos, as proporções relativas dependerão do efeito orientador de algum outro substituinte (s) no anel. Pelo uso de isotopos (se não tivermos outro grupo substituinte podemos verificar a presença dos dois isômeros).

REAGENTES NUCLEOFÍLICOS

A reatividade relativa dos nucleófilos em substituições nucleofílicas aromáticas depende, frequentemente, da natureza do substrato, mais particularmente do grupo fugitivo (abandonador).

Miller e seus colaboradores¹¹ discutiram a variação marcante na reatividade relativa dos ions azoteto, metóxido, tio-metóxido e tiofenóxido nas suas reações com fluor - e iodonitrobenzeno e mostraram, por exemplo, que com p-fluornitrobenzeno em metanol a 0°C, a ordem de reatividade é $\text{N}_3^- < \text{MeO}^- < \text{PhS}^- < \text{MeS}^-$, com razões correspondentes 0.000248:1:1,56:20,6; enquanto que com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno a ordem é diferente a saber $\text{N}_3^- < \text{MeO}^- < \text{MeS}^- < \text{PhS}^-$, com razões correspondentes: 0,0565:1:1,32:16800. A troca maior é a da razão de velocidade $\text{PhS}^-/\text{MeO}^-$ que aumenta de 1,56 para 16800.

NATUREZA DO NUCLEÓFILO

Um reagente nucleofílico é aquele que fornece um par de eletrons para formar uma nova ligação entre ele (doador) e um outro átomo (acceptor-centro eletrofílico). Geralmente é um anion, por exemplo, ion metóxido ou uma molécula neutra, por exemplo, amônia, que já contém um par de eletrons não compartilhado.

Esta definição de nucleófilo é similar à de Brønsted¹² de uma base, que reage com um proton de outra molécula para formar um ácido, ou à de base de Lewis¹³ onde um par de eletrons está pronto para coordenar-se com um centro deficiente de eletrons. A última comparação parece ser a mais apropriada.

Nas reações de substituição nucleofílica, exemplos de tais centros deficientes de eletrons são carbonos alifáticos saturados, carbonílicos e aromáticos. Precisam um grupo nucleofugico, e nas reações aromáticas um substituinte atraente de eletrons para desproteger o centro de reação ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-LGN}$) e estabilizar

os estados intermediários.

Tratando mais geralmente da força nucleofílica, esperamos fatores intrínsecos do caráter do reagente; e fatores que variam com o solvente; com a natureza do átomo eletrofílico; e com as características detalhadas do estado de transição de velocidade determinante. Também vão ser influenciados devido a efeitos esféricos.

Em 1953, Swain e Scott¹⁴, propuseram uma relação linear de energia livre

$$\log \frac{k}{k_0} = sn$$

onde: $k_0 \rightarrow$ constante de velocidade para a reação com água,

$k \rightarrow$ constante de velocidade correspondente para a reação com o nucleófilo,

$s \rightarrow$ constante característica do substrato ($\text{Me Br} = 1$).

$n \rightarrow$ constante característica do nucleófilo.

Para uma série de reações de substituição ao carbono alifático saturado a ordem dos nucleófilos é a seguinte:



Esta relação para correlacionar velocidades de deslocamentos nucleofílicos permite um parâmetro simples, "n", representa a soma de todos os fatores que afetam a nucleofilicidade. Mas isso implica que a nucleofilicidade relativa permanece numa ordem simples de reatividade para todos os substratos.

Isto está em contradição com as observações e discussões detalhadas feitas por Miller e colaboradores¹⁵, Bunnett¹⁶, Edwards e Pearson¹⁷ e outros sobre nucleofilicidades dos reagentes. Falando qualitativamente, as reatividades do nucleófilo dependem:

i) de sua força doadora intrínseca,

- ii) de sua polarizabilidade,
- iii) da natureza do solvente,
- iv) do mecanismo da reação,
- v) da natureza do grupo deslocado, e
- vi) da força de ligação do reagente com o átomo eletrofílico.

Comparando especificamente nas reações S_NAr , os reagentes MeO^- , N_3^- e HO^- que foram utilizados nestes estudos, podemos fazer os seguintes comentários breves, baseados na aproximação de Miller da força nucleofílica.

Comparando MeO^- e N_3^- , as diferenças pequenas em energia de ligações formadas e dessolvatação dos reagentes aniônicos favorecem ligeiramente o azoteto, mas o fator de energia de ionização favorece o metóxido, suficiente para inverter o resultado dos primeiros fatores. O fator de polarizabilidade não tem muita influência neste caso.

Uma boa comparação de MeO^- e HO^- em solventes protônicos é dificultada devido aos equilíbrios ácido-base envolvidos em tais comparações. Contudo foi indicado que o fator mais evidente na comparação é a dessolvatação do reagente.

Como a dessolvatação do ion hidróxido (HO^-) é maior, este fator favorecerá consideravelmente o ion metóxido (MeO^-). Como nucleófilo e responsabiliza-se pela ordem $MeO^- > HO^-$ em solventes protônicos.

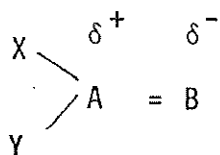
SOLVENTES

Os solventes podem ser classificados como protônicos e aprotônicos. Os solventes protônicos são polares e doadores de hidrogênio; por exemplo água e alcoois. Os solventes aprotônicos não doadores de hidrogênio não são necessariamente polares. Normalmente, há distinção entre solventes aprotônicos polares, com momento dipolar e constantes dielétricas relativamente altos; e os demais solventes desta classe. Como exemplos de solventes aprotônicos polares podemos indicar o dimetilsulfóxido e a NN-dimetilformamida. Como exemplos dos demais solventes aprotônicos citamos os hidro-carbonetos saturados, insaturados, aromáticos e haletos de alquila.

O processo de solvatação de um ion por uma molécula do solvente é o resultado da interação ion-dipolo com possibilidade de formação de ponte de hidrogênio.

Um solvente protônico típico tem tanto o terminal positivo quanto o terminal negativo do dipolo bastante acessíveis. Então, são solventes favoráveis para solvatar anions e cations^{18, 19}. Com anions pequenos que tem alta densidade de carga, a solvatação é fortalecida pela formação de pontes de hidrogênio.

Solventes aprotônicos polares que são em muitos casos representados razoavelmente pelo estrutura esqueleto



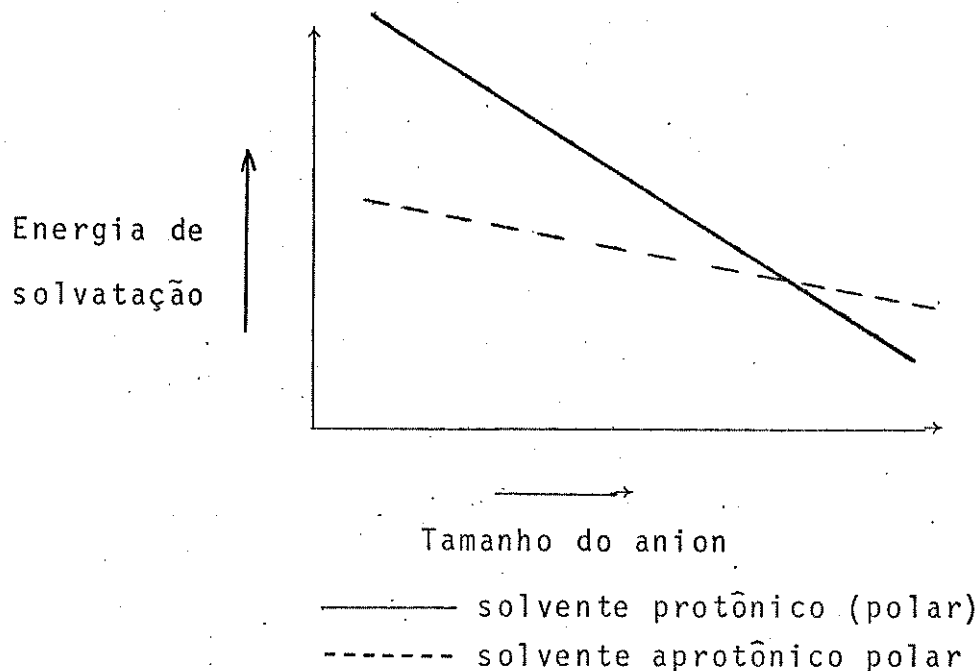
em muitos casos, tem o terminal negativo bastante acessível para a aproximação de um cation. Tendo tipicamente maior momento dipolar que um solvente protônico típico, são solventes iguais ou melhores na solvatação de cations.

Em contraste, o terminal negativo está bastante impedido para a aproximação de um anion. O impedimento é mais sentido na dificuldade de formar uma camada de solvente ao redor de um anion pequeno¹⁷ - que é do tipo especialmente bem solvatado

por solventes protônicos.

A dificuldade é menor com um anion grande sendo suficientemente grande há a possibilidade de se mostrar o resultado do maior momento dipolar dos solventes aprotônicos polares.

Então pode-se prever solvatação relativa mostrado no gráfico:



Este gráfico mostra especialmente que as duas classes de solventes diferenciam-se especialmente com anions pequenos.

Miller e Parker¹⁸ investigaram algumas reações $S_N Ar$ envolvendo nucleófilos aniônicos e substratos neutros. Visto que os estados intermediários são anions maiores que os reagentes é previsto que com mudança destas reações de um solvente protônico para um solvente aprotônico polar resultará em um aumento considerável da velocidade de reação. Isto foi verificado em reações comuns e com isotopos^{18,20}.

Na mudança de metanol para N, N-dimetil formamida, por exemplo, a troca isotópica de cloreto em 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno aumentou de $7,2 \cdot 10^4$ vezes a $100^\circ C$ ²⁰. Outros exemplos foram indicados por Parker^{21,22}.

Finger e Kruse²³ mostraram a aplicação do conceito na preparação de fluoretos aromáticos na reação de halogeno-aromáticos (Hal=Cl, Br e I) com fluoreto de potássio em solventes aprotônicos polares.

Recentemente foi introduzida na gama de solventes uma classe denominados éteres coroas ("crown ethers"). São polí-éteres com os oxigênios ligados intercalados em forma de um anel, sendo assim compostos altamente favorecidos pela solvatação de cations metálicos. Como resultado, tais solventes podem dissolver sais nos quais os anions ficam essencialmente desprotegidos. Então pode se mostrar diferenças de solventes protônicos ainda mais notáveis que eles em comparações com solventes aprotônicos polares comuns.

Por exemplo em acetonitrila ou benzeno, a solvatação efetiva do ion potássio, no fluoreto de potássio, pelo eter coroa²⁴ resulta em um ion fluoreto altamente reativo. O fluoreto assim desprotegido, é uma base e nucleófilo potente, sendo capaz de converter uma grande variedade de haletos de alquila, acila ou arila em seus respectivos fluoretos com um bom rendimento.

Observou-se também um grande aumento da nucleofilicidade do acetato²⁵, cianeto e nitreto²⁶ na presença do éter coroa.

COMPARAÇÃO ENTRE >C=C< , >C=N- , >C=O e $\text{-C}\equiv\text{N}$

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

Certas analogias e diferenças são óbvias. Os três grupos tem dois elétrons no orbital π e explicam algumas de suas propriedades características.

Uma diferença importante é que somente o grupo carbonila não pode ter cadeias ligadas aos dois terminais da dupla.

As ligações >C=N- e >C=O são parecidas no sentido que ambas são ligações heteropolares insaturadas, tendo também pares de elétrons disponíveis nos hetero-átomos para coordenação com ácidos e eletrófilos com formação de sais oxônio e imoneo.

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

A dupla ligação >C=C< na ausência de substituintes com fortes efeitos eletrônicos é tipicamente homopolar em caráter, com os elétrons das ligações σ e π distribuídos mais ou menos igualmente em relação aos dois átomos de carbono.

Assim, a aproximação de um nucleófilo a um ou outro átomo de carbono da dupla é dificultada, porque seria necessário localizar carga negativa sobre um átomo de carbono não ligado a um átomo atraente de elétrons.

Ligações insaturadas heteropolares >C=X (tais como >C=NR ; >C=O) já são bem polarizadas no sentido de desproteger o carbono de elétrons e a carga negativa, resultante de um ataque nucleofílico sobre o carbono, pode se localizar no hetero-átomo (átomo eletronegativo).

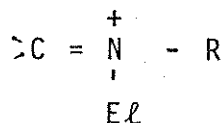
Dependendo da presença ou ausência de um grupo nu-

cleofugico ligado ao carbono de >C=X podemos encontrar reações de substituição nucleofílica ou adição nucleofílica. A ligação- π pode servir como "ligação fugitiva" para permitir o ataque nucleofílico, mesmo quando um grupo nucleofugico esteja presente.

Vale salientar que é bastante provável, nos casos de substituição nucleofílica, que a saída do grupo fugitivo (abandonador) é posterior à etapa de adição, a reação passa através um intermediário tetrahédrico.

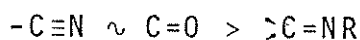
É importante indicar, também, que tanto para Ad_N e S_N , que há* uma etapa rápida preliminar entre um ácido (Lewis ou Bronsted-Lowry) com o átomo X, que aumenta a deficiência eletrônica no carbono e dessa forma aumenta a velocidade de interação com o nucleófilo, que é ainda a etapa determinante.

No grupo >C=N- (iminas) o carbono é menos eletrofílico que quando está ligado ao Oxigênio, o Nitrogênio é menos eletronegativo. Quando temos esses grupos iminas na presença de um eletrófilo, este vai se ligar ao Nitrogênio deixando-o positivo, teremos então



que dessa forma aumenta o caráter eletrofílico do carbono, facilitando a adição nucleofílica sobre o carbono.

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



Quando temos esses grupos ligados a um sistema π (aromático) como substituintes verificamos que o grupo >C=O , tem efeitos -I e -R, o efeito indutivo (-I) é fraco e o efeito mesomérico (-R) é mais forte e apresentará uma maior contribuição.

O grupo >C=NR possui efeitos -I e -R mais fracos

* em condições de catálise ácida.

que >C=O , então esperamos um poder ativante menor como substituinte nas reações de substituição nucleofílica aromática.

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

P A R T E E X P E R I M E N T A L

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. MATERIAIS E APARELHOS

6.1.1. Materiais

6.1.1.1. Solventes

i. Metanol

Foi utilizado metanol p.a. da Carlo Erba, teor de água máximo 0,2%, ponto de ebulição 64,50°C.

ii. Dioxano

Dioxano, puríssimo, da Merck AG Darmstadt, ponto de ebulição 101-102°C.

iii. Benzeno

Benzeno p.a. Carlo Erba, ponto de ebulição, 80,1°C.

Mistura de solventes

i. Dioxano-Metanol (75:25)

Foi feita uma solução estoque de dioxano-metanol, utilizando-se 750 ml de dioxano puro e 250 ml de álcool metílico p.a.. Esta mistura foi utilizada em todas as determinações cinéticas.

ii. Benzeno-Metanol (40:60)

Esta mistura foi feita utilizando-se 400 ml de benzeno p.a. e 600 ml de metanol p.a. Esta mistura, também foi utilizada em todas as determinações cinéticas a fim de termos sempre a mesma proporção.

6.1.1.2. Reagentes Nucleofílicos

i. Azoteto de Sódio

Foi utilizado azoteto de Sódio p.a., da Merck ~ 99%.

ii. Metóxido de Sódio $\sim 0,05\text{ M}$

Sódio metálico (0,35 g) foi lavado em metanol p.a. até que a superfície fique brilhante. Depois lava-se novamente para que todo traço de impureza seja removida. O metal limpo foi então jogado em metanol p.a. e essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 ml e completou-se o volume com metanol. A solução foi guardada num frasco de vidro, este frasco foi fechado com um tubo contendo cal sodada com indicador, a fim de evitar a entrada de dióxido de carbono.

iii. Hidróxido de Potássio $\sim 0,05\text{ M}$

Hidróxido de potássio ($\sim 0,70\text{g}$) foi dissolvido em água, que tinha sido anteriormente destilada e fervida, e completou-se o volume com água num balão volumétrico de 250 ml. A solução foi guardada da mesma forma como em (ii).

As soluções (ii) e (iii) foram padronizada com solução de ácido clorídrico padrão antes de cada uso. A precisão da padronização foi de três algarismos significativos.

6.1.1.3. Soluções Padrão

i. Ácido Nítrico $\sim 0,05\text{ M}$

Foi preparado a partir de ácido nítrico concentrado e diluído com água destilada a $\sim 0,05\text{ M}$ e posteriormente fez-se sua padronização com solução padrão de carbonato de sódio. $\sim 0,05\text{ M}$

ii. Nitrato de Prata $\sim 0,05\text{ M}$

Solução de Nitrato de Prata $\sim 0,05\text{ M}$ foi preparada diluindo-se Nitrato de Prata em água. Esta solução foi padronizada com Cloreto de Potássio $\sim 0,05\text{ M}$.

iii. Ácido Clorídrico $\sim 0,05\text{ M}$

Ácido Clorídrico $\sim 0,05\text{ M}$ foi preparado a partir de ácido clorídrico concentrado e diluído com água destilada. A solução foi padronizada com solução padrão de Nitrato de Prata $\sim 0,05\text{ M}$.

Obs.: A precisão das padronizações foi de três algarismos significativos.

6.1.2. Aparelhos e Vidrarias

i. Termostato

Termostato (-30,0 a +40,0°C)

Foi utilizado um termostato COLORA, de fabricação Messtechnick GMBH Lorch/Nurtt.

Precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Como banho, utilizou-se etanol destilado.

Termostato (-50,0 a +200,0°C)

Foi utilizado o termostato THERMOMIX 1460, da B. Brown Melsungen AG.

Precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Para temperaturas no intervalo de 25,0 a 50,0°C utilizou-se água destilada como banho.

Para temperaturas superiores até 150,0°C, utilizou-se o óleo (Rotella Oil da Shell) como banho. O recipiente para o banho ficou protegido com material isolante.

ii. Pipeta Volumétrica constante

Foram utilizadas com três saídas na parte superior (nosso desenho). Isto permite, com facilidade e precisão, medir sempre um volume constante.

Essas pipetas foram calibradas com vários solventes e em diversas temperaturas, usando um tempo padrão para drenagem.

iii. Microbureta

A microbureta utilizada foi da marca Metrohm E-457, com capacidade de 5 ml.

iv. pHmetro e Potenciômetro

Nas primeiras medidas cinéticas utilizou-se o pHmetro marca Metrohm E-512.

Posteriormente utilizou-se o potenciômetro Metrohm-Herisau E-436, acoplado com bureta automática.

v. Ampolas de vidro

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

6.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA AS DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

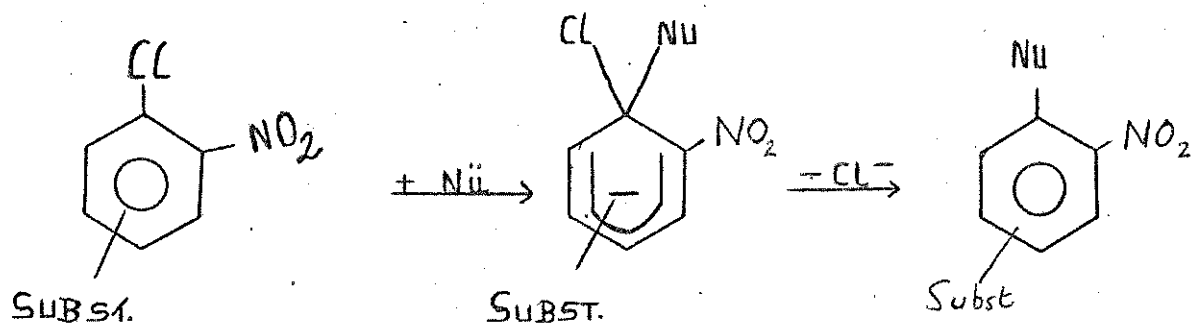
Para as reações feitas a temperaturas baixas, estabilizamos no termostato as soluções do substrato e do nucleófilo em balões volumétricos separados, misturamos e completamos o volume com o mesmo solvente, previamente termostatizado. A partir desse momento começamos a contar o tempo. Depois retiramos as alíquotas em tempos pré-determinados e jogamos a solução em ácido nítrico $\sim 0,05$ 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 que já estavam em banho de gelo, após resfriar bem os tubos de vidro, já com a mistura, fechamos e colocamos as mesmas no termostato. Aguardamos 10 minutos e tiramos um tubo de cada vez em tempos pré-determinados. Para parar a reação, esfriamos a ampola em gelo, quebramos e jogamos a mistura em um becker que já continha ácido nítrico $\sim 0,05$ M em excesso.

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

Depois, fizemos a titulação do íon cloreto com nitrato de Prata $\sim 0,05$ M.

A reação geral é a seguinte:



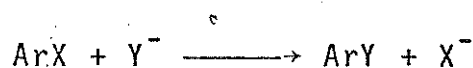
Quando se utiliza o íon azoteto, como nucleófilo, a utilização do ácido nítrico tem duas funções, uma é para parar a reação e a outra é que a presença do íon azoteto iria interferir na titulação do íon cloreto com o íon prata, pois haveria formação de AgN₃ junto com AgCl, no entanto, com excesso de ácido nítrico adicionado há a conversão de todo o N₃⁻ em HN₃, que não afe-

tarã a titulação, pois nestas condições não haverá formação de AgN_3 .

6.3. CÁLCULOS DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE A PARTIR DO ÍON CLORETO PRODUZIDO

Reagentes em quantidades equimoleculares

i. Para os íons azoteto e metóxido como reagentes, a equação geral para o deslocamento nucleofílico de um grupo X é:



X = cloreto

Y = metóxido ou azoteto.

Se os reagentes tem no estado inicial uma concentração a, a constante de velocidade, após uma quantidade x ter reagido num tempo t é dada por:

$$k_2 t = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \quad (A)$$

a = concentração do substrato (mol. l^{-1})

x = concentração do substrato e reagente que reagiu (mol. l^{-1}).

(a-x) = quantidade do substrato que não reagiu (mol. l^{-1})

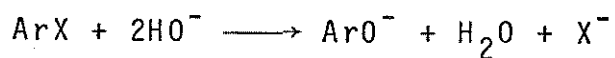
t = tempo em segundos

A quantidade x que reagiu num tempo t foi determinado estimando o íon cloreto como foi descrito anteriormente, e foi obtido como um volume de solução de nitrato de prata padrão, de normalidade N_s . Desde que a é constante, podemos traçar um gráfico $\frac{1}{a-x}$ vs t.

A partir da equação (A), podemos traçar um gráfico de $1/(a-x) \times t$ que esse gráfico dará uma linha reta para uma rea

ção de segunda ordem. A inclinação da reta dará o valor de k_2 para essa reação.

ii. Com íon hidróxido, como reagente nucleofílico, a equação será dada por:



O íon hidróxido presente inicialmente é exatamente duas vezes a concentração do substrato aromático, e a constante de velocidade após uma quantidade x ter reagido num tempo t é dada por:

$$k_2 t = \frac{1}{2a-2x} - \frac{1}{2a} \quad (\text{B})$$

6.4. CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Os parâmetros de Arrhenius para uma determinada reação, foram obtidos através das constantes de velocidades, determinadas em duplicata e pelo menos em três temperaturas, cuja variação é de mais ou menos 30°C.

A equação de Arrhenius

$$k_2 = B \cdot e^{-\Delta E^\ddagger / RT}$$

onde:

$\Delta E^\ddagger$ = energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

T = temperatura absoluta (K)

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

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

pode ser expressa na forma:

$$\log k_2 = \frac{-\Delta E^\ddagger}{2,303 RT} + \log B$$

O coeficiente angular da reta M do gráfico $\log k_2 \times \frac{1}{T}$ foi determinado, para cada reação pelo ajuste de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

A energia de ativação e o fator de frequência foram determinados de

$$\Delta E^\ddagger = - 4,576 M$$

$$\log B = \log k_2 - M/T$$

Os valores de $\Delta E^\ddagger$ e $\log B$ podem ser usados para calcular as constantes de velocidades a uma temperatura desejada.

A partir da equação de Eyring, que relaciona constante de velocidade com energia livre de ativação:

$$k_2 = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

onde

k = constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)

h = constante de Planck ($J.s$)

T = temperatura absoluta (K)

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

podemos obter o valor de $\Delta G^\ddagger$:

$$\Delta G^\ddagger = [-\ln k_2 + \ln (\frac{k.T}{h})] \cdot R.T$$

O fator de frequência B está relacionado com a entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger$, pela expressão:

$$B = \frac{k.T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

logo:

$$\Delta S^\ddagger = [\ln B - \ln (\frac{k.T}{h})] \cdot R$$

Neste trabalho os valores de $\Delta S^\ddagger$ e $\Delta H^\ddagger$, foram calculados para a temperatura de 298,16 K.

O valor de $\Delta H^\ddagger$, foi calculado pela expressão:

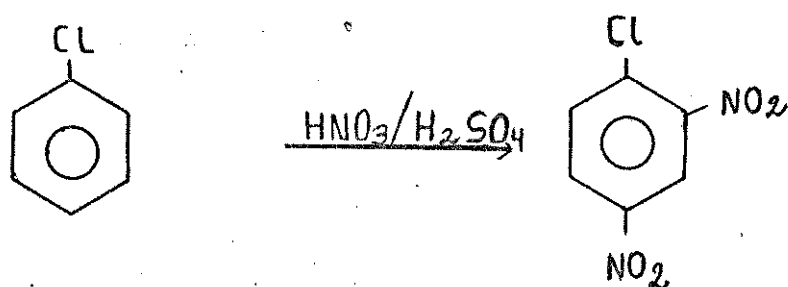
$$\Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger - RT$$

6.5. DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

6.5.1. Reação do 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno com azoteto de sódio, em metanol

6.5.1.1. Síntese²⁷

Devido a falta do material comercial na época, este composto foi sintetizado. A síntese foi feita utilizando-se clorobenzeno, ácido sulfúrico e ácido nítrico fumegante.



Aquecer a mistura nitrante (70 ml de ácido sulfúrico concentrado + 30 ml de ácido nítrico fumegante) até 65°C, depois colocar, bem devagar, 21 ml de clorobenzeno. Após a adição, aumentar a temperatura até 120°C e conservar nesta temperatura por 3 horas, com agitação magnética. Jogar a mistura em bastante gelo e filtrar por sucção, lavar com água. Recristalizar o precipitado em etanol. Ponto de fusão obtido 50-51°C (literatura 50,5°C).

6.5.1.2. Determinação das velocidades da reação e dos Parâmetros de Arrhenius

Seguimos o procedimento geral para reações deste tipo. Foram utilizadas quantidades equimoleculares dos reagentes e o íon cloreto liberado foi titulado com solução de nitrato de prata.

As medidas foram feitas no termostato Thermomix 1460 no intervalo de temperatura 17,15-48,05°C.

As constantes de velocidade foram determinadas pelo método descrito anteriormente, e os parâmetros de Arrhenius e constantes de velocidade a uma determinada temperatura foram calculadas a partir desse valor. A seguir apresentamos os resultados, também apresentamos um gráfico de $1/(a-x) \times t(s)$ para uma determinada temperatura e no fim apresentamos o gráfico de Arrhenius.

Determinação cinética nº 1

Temperatura = $17,15 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

$a = 0,099_2$ (concentração do substrato)

TABELA 1

x	(a-x)	$(a-x)^{-1}$	t(s)
0,0022	0,097	10,31	1102
0,0060	0,093	10,72	2912
0,0107	0,088	11,29	5313
0,0161	0,083	12,03	8925
0,0243	0,075	13,34	13725
0,0323	0,067	14,93	20446
0,0379	0,061	16,30	26313
0,0669	0,032	30,97	86315

Com estes dados fizemos um gráfico de $(a-x)^{-1} \times t(s)$ e verificamos que houve uma variação linear. A partir do gráfico tiramos o valor de k_2

$$k_2 = 2,41_9 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 2

Temperatura = $17,35 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,099_4$

TABELA 2

x	(a-x)	$(a-x)^{-1}$	t(s)
0,0026	0,0966	10,33	1197
0,0067	0,0927	10,79	2987
0,0110	0,0884	11,31	5392
0,0163	0,0832	12,02	8413
0,0239	0,0757	13,23	13801
0,0325	0,0669	14,95	20988
0,0399	0,0590	16,79	28811
0,0667	0,0327	30,59	87460
0,0701	0,0294	34,06	93902

$$k_2 = 2,35_9 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 3

Temperatura $29,95 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,100_5$

TABELA 3

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
5,97	9,45	10,58	597
12,80	8,77	11,40	1510
18,56	8,19	12,20	2416
29,61	7,09	14,11	4216
35,48	6,50	15,38	6004
44,81	5,57	17,96	9016
51,86	4,86	20,56	12077
57,40	4,31	23,20	14952

$$k_2 = 8,75_0 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 4

Temperatura $29,95 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,100_6$

TABELA 4

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
5,30	9,53	10,50	585
12,50	8,81	11,35	1487
18,40	8,22	12,17	2397
2790	7,28	13,75	4242
36,10	6,44	15,50	5981
44,80	5,58	17,93	8992
51,80	4,89	20,47	11989
57,10	4,35	22,98	14993

$$k_2 = 8,78_6 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 5

Temperatura $47,85 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,102_0$

TABELA 5

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,29	9,91	10,09	0
1,18	9,02	11,09	283
2,21	7,99	12,52	1590
3,52	6,88	14,97	1079
4,11	6,09	16,42	1514
4,94	5,26	19,01	2107
5,91	4,29	23,31	3056
7,20	3,00	33,36	5384

$$k_2 = 4,34_7 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 1

Determinação cinética nº 6

Temperatura $48,05 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,098_8$

TABELA 6

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,41	9,47	10,56	0
1,49	8,38	11,93	281
2,40	7,48	13,38	605
3,34	6,54	15,30	1020
4,19	5,69	17,58	1497
4,95	4,95	20,24	2091
5,83	4,05	24,70	2988
6,54	3,34	29,94	4194
7,07	2,81	35,64	5385

$$k_2 = 4,60_0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

TABELA 7

$T(K^{-1})$	$T^{-1}(10^3)$	$k_2(10^3)$	$\log k_2$
290,35	3,44	0,2419	-3,616
290,55	3,44	0,2359	-3,627
303,15	3,30	0,8750	-3,058
303,15	3,30	0,8786	-3,056
321,25	3,11	4,6000	-2,337
321,05	3,11	4,3470	-2,362

Gráfico nº 2

Com estes dados traçamos um gráfico (gráfico nº 2) e obtivemos uma variação linear. A partir deste gráfico tiramos o valor de $\Delta E^\ddagger$ e de $\log B$

$$\Delta E^\ddagger = 73,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,902 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Colocamos, também estes dados no programa dos mínimos quadrados no Computador PDP 10 marca Digital do Centro de Computação da Unicamp através do terminal instalado no Instituto de Química. Obtivemos os seguintes dados:

$$\Delta E^\ddagger = 73,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,6817 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = -0,9999$$

$$\Delta S^\ddagger = -59,57 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 91,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 71,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cálculo das constantes de velocidades k_2 dados em $\text{l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$- 20^{\circ}\text{C} = 2,65_3 \cdot 10^{-6}$$

$$0^{\circ}\text{C} = 3,47_5 \cdot 10^{-5}$$

$$50^{\circ}\text{C} = 5,35_6 \cdot 10^{-3}$$

$$100^{\circ}\text{C} = 2,14_0 \cdot 10^{-1}$$

$$150^{\circ}\text{C} = 3,57_7$$

Gráfico no. 1
 $(a-x)^{-1} \times t(s)$

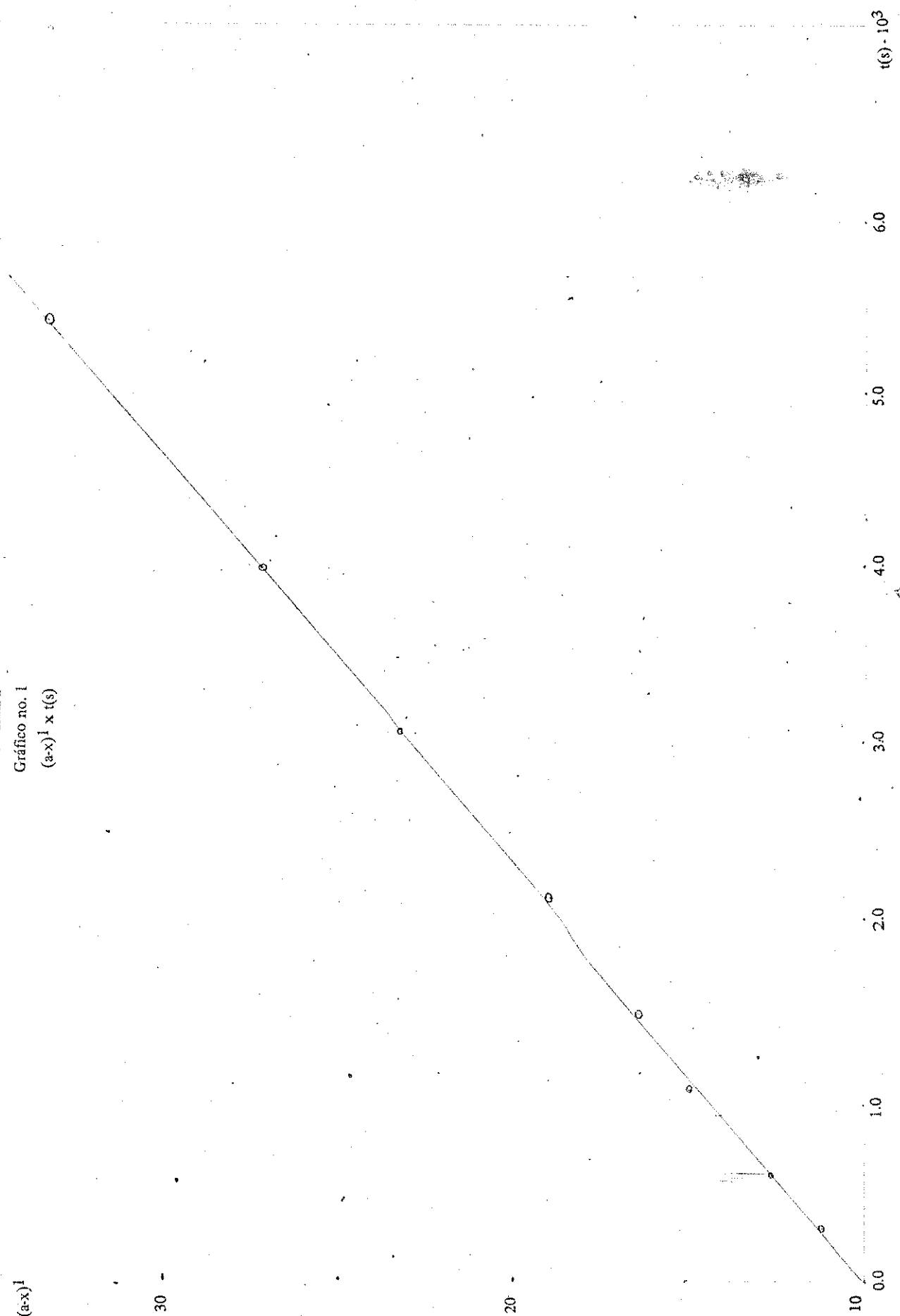
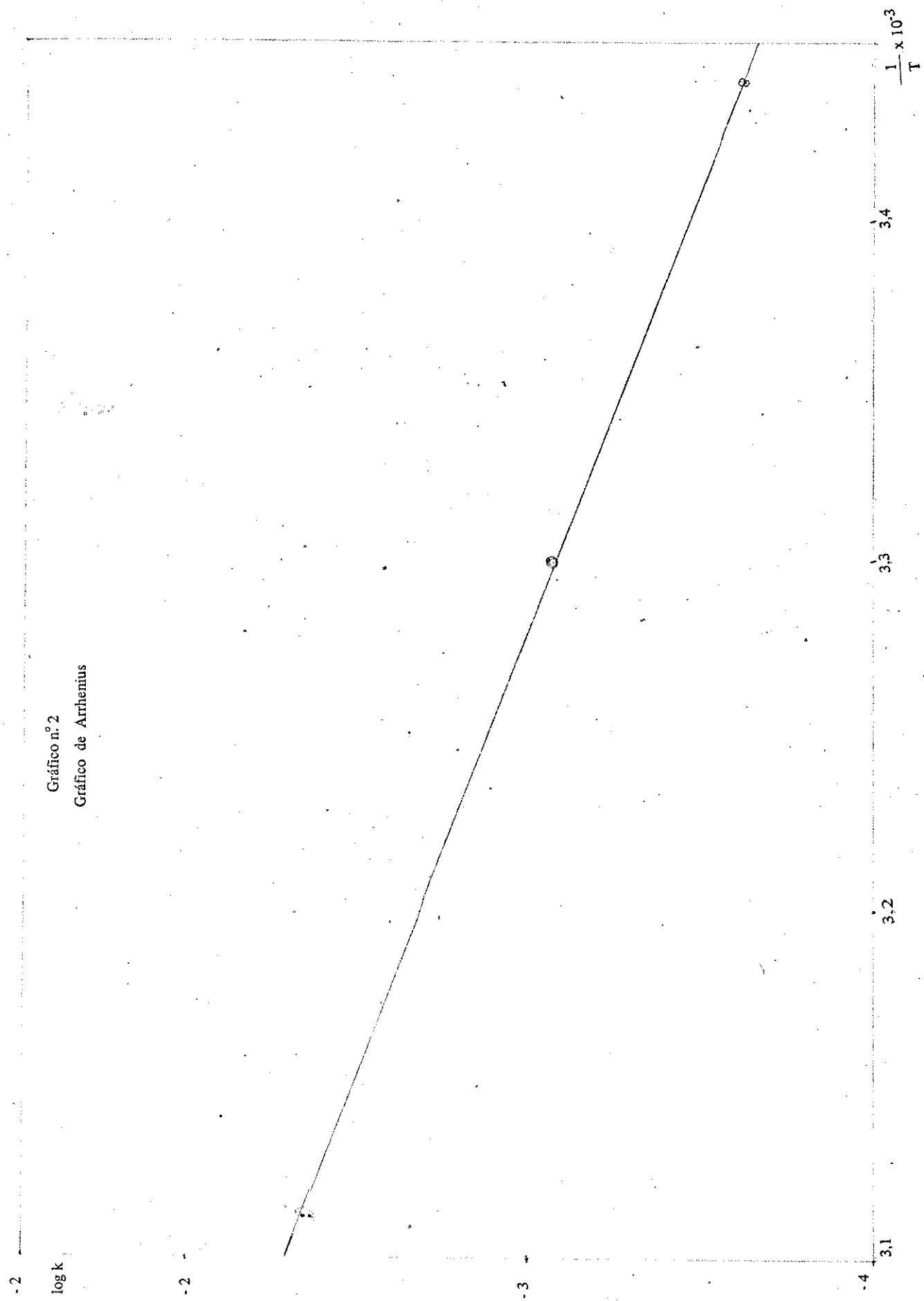


Gráfico n.º 2
Gráfico de Arrhenius



6.5.2. Reação de 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno com azoteto de sódio em Metanol: Benzeno (60:40, v:v).

6.5.2.1. Síntese

Já descrita no parágrafo 6.5.1.1.

6.5.2.2. Determinações das velocidades da reação e dos Parâmetros de Arrhenius

Foi necessário realizar esta determinação pois precisávamos dos dados deste substrato nesta mistura de solventes, para fazer comparações com um dos compostos em estudo.

Misturas de benzeno com metanol já foram utilizadas por Heppolette, Lantzke e Miller²⁸ em estudos de reações de $S_N Ar$, mas não foi incluído esta proporção. Contudo, foi mostrado que o resultado geral de tais misturas dão valores cinéticos aceitáveis (nesse estudo utilizou-se até 70% de benzeno), semelhantes àqueles obtidos quando se utiliza metanol puro.

O método utilizado é semelhante ao descrito no item 6.5.1.2, para temperatura de 34,80 e o termostato usado foi o de marca Colora.

Para temperaturas superiores, fizemos a mistura dos substratos à temperatura ambiente, pipetamos as aliquotas e colocamos nas ampolas de vidro, que já haviam sido resfriadas em gelo. Essas ampolas foram seladas e colocadas no termostato.

No intervalo de temperatura 51,50-64,00°C, utilizou-se o termostato Thermomix-1460.

Determinação cinética nº 7

Temperatura $34,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,025_2$

TABELA 8

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
0,80	2,42	41,83	0
1,12	2,39	41,87	588
1,77	2,32	43,04	1494
2,92	2,21	45,30	2996
4,61	2,04	49,05	5453
5,84	1,92	52,19	7809
7,10	1,79	55,80	10200
8,56	1,64	60,81	13782
10,10	1,49	67,14	17429

$$k_2 = 1,42_3 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 8

Temperatura $34,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,025_4$

TABELA 9

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
0,43	2,46	40,70	0
0,67	2,43	41,70	588
1,67	2,33	42,86	1779
3,14	2,19	45,75	3571
5,51	1,95	51,32	7179
7,39	1,76	56,78	10779
8,88	1,61	62,04	14365
10,94	1,40	71,13	20075
12,28	1,27	78,65	25201

$$k_2 = 1,53_2 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 9

Temperatura: $51,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,025_3$$

TABELA 10

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,55	2,24	44,55	0
3,62	2,14	46,77	306
6,20	1,88	53,20	1200
7,81	1,72	58,18	1802
9,57	1,54	64,80	2713
10,73	1,43	70,10	3574
12,92	1,21	82,80	5394

$$k_2 = 6,89_8 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 3

Determinação cinética nº 10

Temperatura: $51,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$$a = 0,025_1$$

TABELA 11

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,96	2,20	45,38	0
3,73	2,13	47,12	308
4,59	2,04	49,00	608
6,21	1,88	53,22	1208
7,60	1,74	57,49	1801
9,20	1,58	63,31	2703
10,74	1,42	70,15	3552
12,65	1,23	80,96	5168
14,75	1,02	97,54	7201

$$k_2 = 7,14_3 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 11

Temperatura: $64,00 \pm 0,05$

$a = 0,025_5$

TABELA 12

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	t(s)
6,03	1,90	52,73	0
8,09	1,69	59,16	299
9,64	1,53	65,13	598
10,96	1,40	71,23	906
12,49	1,25	79,94	1202
14,08	1,09	91,58	1803
15,69	0,93	107,41	2405
16,87	0,81	122,96	3002
17,47	0,75	132,73	3606

$$k_2 = 2,28_6 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 12

Temperatura: $64,00 \pm 0,05$

$a = 0,025_5$

TABELA 13

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	t(s)
5,78	1,92	52,03	0
7,57	1,74	57,39	304
9,57	1,54	64,80	604
10,72	1,43	70,05	912
12,23	1,28	78,29	1196
14,14	1,09	92,08	1865
15,28	0,97	102,86	2398
16,53	0,85	118,12	3003
17,79	0,72	138,69	3629

$$k_2 = 2,27_3 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Parâmetros de Arrhenius

TABELA 14

T(K)	$T^{-1} \cdot 10^3$	$k \cdot l^{-1} \cdot mol \cdot s$	log k
307,95	3,25	$1,42 \cdot 10^{-3}$	-2,848
307,95	3,25	$1,53 \cdot 10^{-3}$	-2,815
324,65	3,08	$6,89 \cdot 10^{-3}$	-2,162
324,65	3,08	$7,14 \cdot 10^{-3}$	-2,146
337,15	2,97	$2,29 \cdot 10^{-2}$	-1,640
337,15	2,97	$2,27 \cdot 10^{-2}$	-1,644

Gráfico nº 4

$$\Delta E^\ddagger = 80,50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log B = 10,83_4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,999_4$$

$$\Delta S^\ddagger = -37,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 91,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 78,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cálculo das constantes de velocidade

temperatura	$k_2 \cdot l \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
-20°C	$1,59_6 \times 10^{-6}$
0°C	$2,63_4 \cdot 10^{-5}$
50°C	$6,38_8 \cdot 10^{-3}$
100°C	$3,55_7 \cdot 10^{-1}$
150°C	7,66

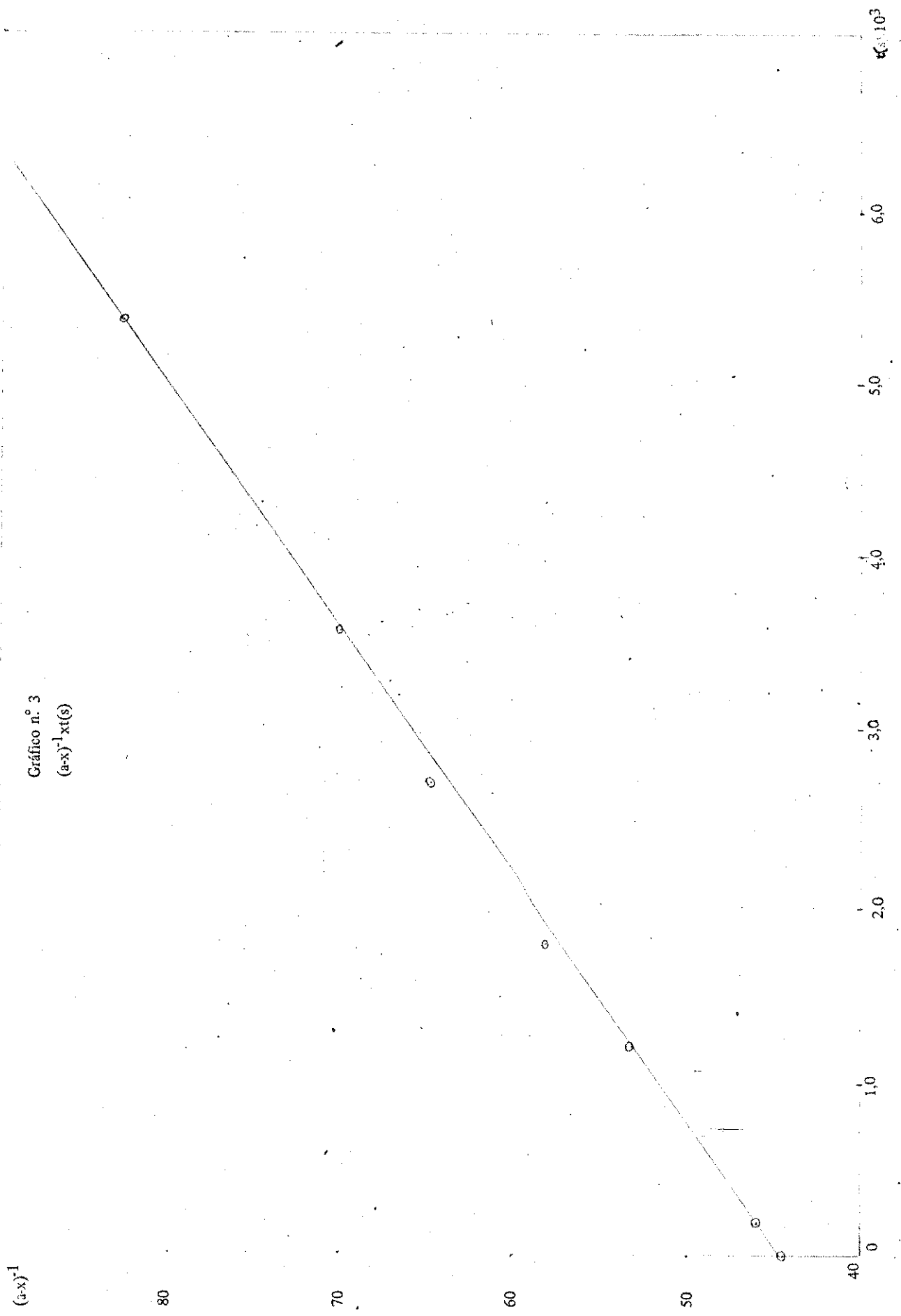
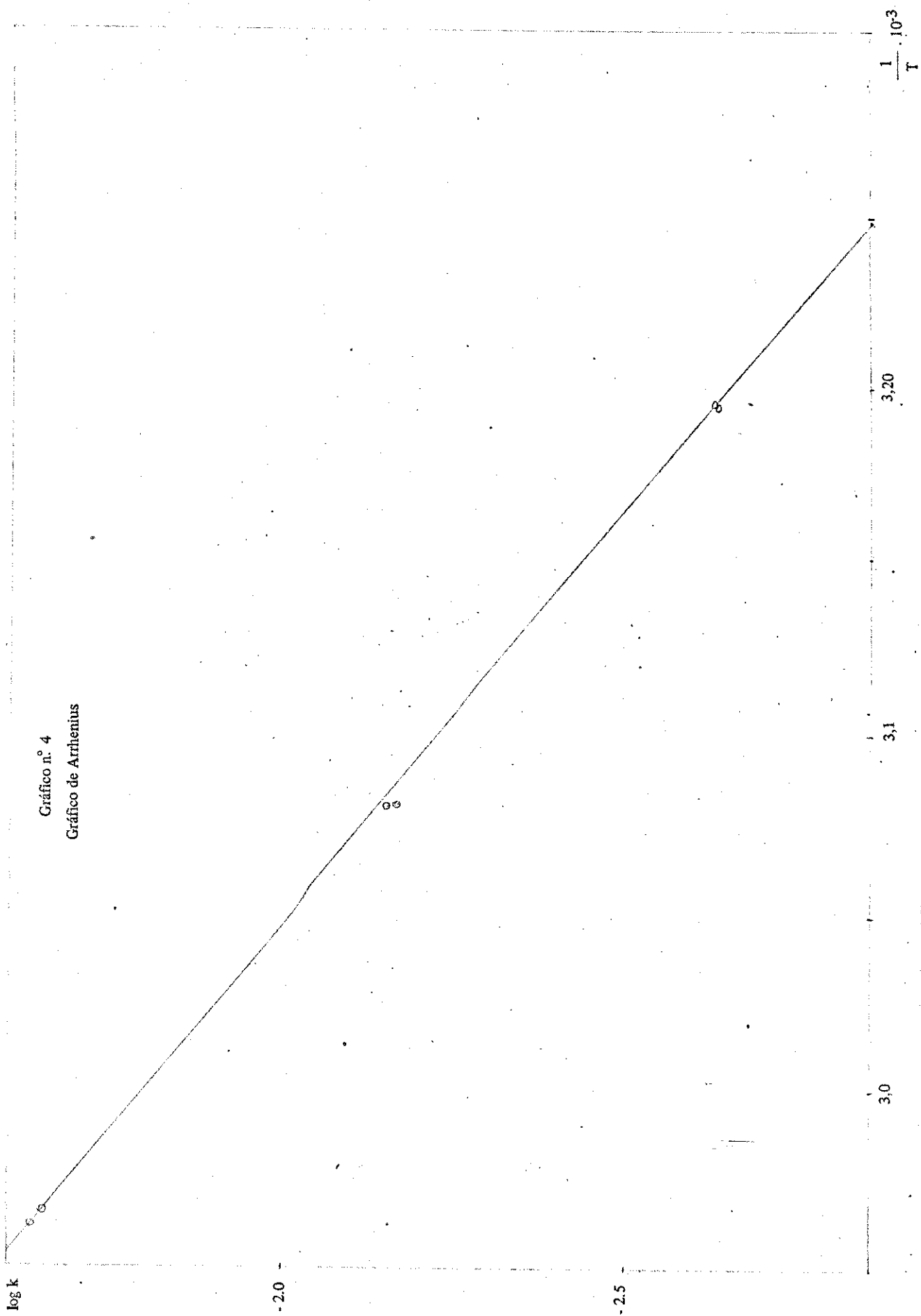


Gráfico n.º 3
 $(a-x)^{-1} \times t(s)$



6.5.3. Reação de 1-Cloro-2,4-dinitrobenzeno com hidróxido de potásio em Dioxano: Metanol (75:25, v:v).

6.5.3.1. Síntese

Já descrita no parágrafo 6.5.1.1.

6.5.3.2. Determinações das velocidades da reação e dos Parâmetros de Arrhenius.

As determinações deste composto tornou-se necessária devido a falta de dados na literatura, e precisávamos saber qual o comportamento do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno nesta mistura de solventes, para fazer comparações com um dos compostos em estudo.

O termostato utilizado nestas determinações foi o de marca Colora.

Faixa de temperatura - $5,25^{\circ}\text{C}$ a $14,50^{\circ}\text{C}$

Método utilizado: semelhante ao descrito no item 6.5.1.2.

Determinação cinética nº 13

Temperatura - $5,25 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

$a = 0,049_6$

TABELA 15

$x(10^{+2})$	$(a-x)(10^{+2})$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
0,730	4,30	23,42	0
1,265	3,70	26,77	211
1,808	3,20	31,33	559
2,222	2,80	35,99	863
2,662	2,30	42,83	1408
3,054	1,90	51,39	1992
3,237	1,80	56,72	2602
3,488	1,50	66,14	3197
3,639	1,30	73,48	3797
3,791	1,20	82,71	5010

$$k_2 = 6,54 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 14

Temperatura: $0,70 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,049_7$

TABELA 16

$x(10^+3)$	$(a-x)(10^+2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
8,16	4,18	23,90	0
14,46	3,55	28,14	176
17,97	3,20	31,23	294
23,93	2,61	38,37	601
27,96	2,20	45,37	923
30,04	1,99	50,11	1200
33,22	1,67	59,59	1795
36,49	1,35	74,02	2393
38,45	1,15	86,60	2991
39,80	1,02	98,13	3590

$$k_2 = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 15

Temperatura: $4,45 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_1$

TABELA 17

$x(10^+2)$	$(a-x)(10^+2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
1,19	3,80	26,30	0
1,95	3,10	32,88	100
2,26	2,70	36,55	210
2,59	2,40	41,63	453
2,76	2,20	44,64	485
2,96	2,00	48,93	510
3,03	1,90	50,74	578
3,15	1,80	53,94	702
3,27	1,70	57,90	845
3,35	1,60	60,60	930

$$k_2 = 1,90_9 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 16

Temperatura: 4,60

$$a = 0,049_8$$

TABELA 18

$x(10^{+2})$	$(a-x)(10^{+2})$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
1,53	3,40	28,79	0
1,85	3,10	31,79	101
2,45	2,50	39,48	235
3,01	1,90	50,13	416
3,33	1,60	59,77	602
3,65	1,40	74,02	901
3,85	1,20	86,73	1314
4,06	0,90	106,26	1906
4,15	0,80	117,65	2215

$$k_2 = 1,92_7 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética 17

Temperatura: $10,50 \pm 0,05^\circ\text{C}$

$$a = 0,049_5$$

TABELA 19

$x(10^{-2})$	$(a-x)(10^{-2})$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,05	2,95	33,92	0
2,32	2,68	37,33	46
2,56	2,43	41,06	106
2,79	2,21	49,33	160
3,00	1,99	50,13	264
3,25	1,75	57,11	325
3,10	1,89	52,69	373
3,35	1,65	60,49	426
3,54	1,46	68,59	495
3,61	1,39	71,94	537

$$k = 3,49 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol.s}^{-1}$$

Gráfico nº 5

Determinação cinética nº 18

Temperatura: $14,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_2$

TABELA 20

$x(10^{+2})$	$(a-x)(10^{+2})$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,15	2,85	35,09	0
2,22	2,78	35,97	23
2,45	2,55	39,22	51
2,59	2,41	41,49	77
2,93	2,07	48,33	136
3,00	1,99	50,13	159
3,10	1,90	52,60	184
3,26	1,74	57,50	234
3,35	1,65	60,49	268
3,41	1,59	62,81	302

$$k_2 = 4,81_5 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

TABELA 21

$T(K)$	$T^{-1}(10^{-3})$	$k(10^{-2})$	$\log k$
267,90	3,73	0,654	-2,184
272,45	3,67	1,07 ₀	-1,971
277,60	3,60	1,90 ₉	-1,719
277,75	3,60	1,92 ₇	-1,715
283,65	3,52	3,49	-1,457
287,65	3,47	4,82	-1,317

Gráfico nº 6

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 65,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 10,64 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9993$$

$$\Delta S^\ddagger = -41,71 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

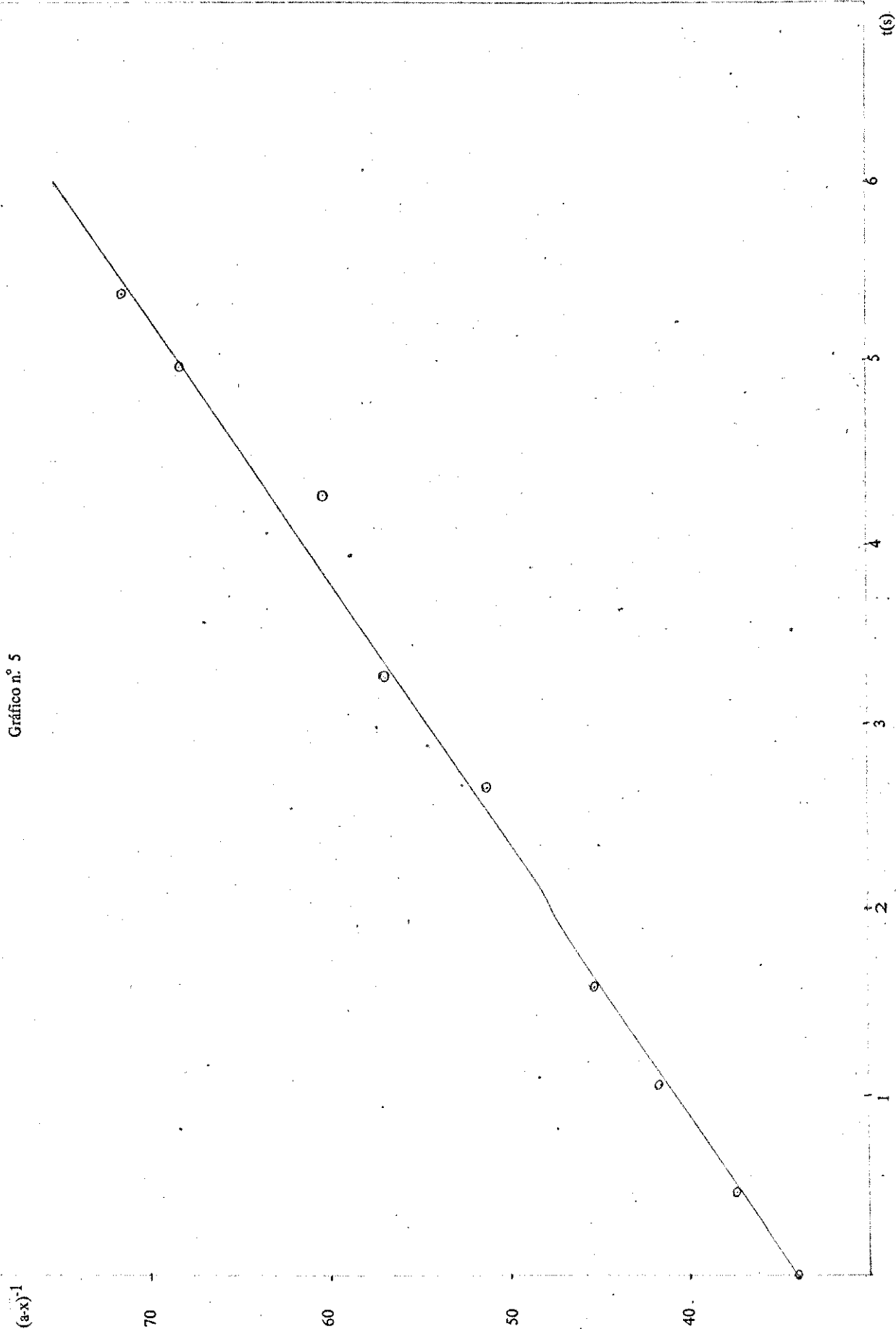
$$\Delta G^\ddagger = 75,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 63,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cálculo das constantes de velocidade

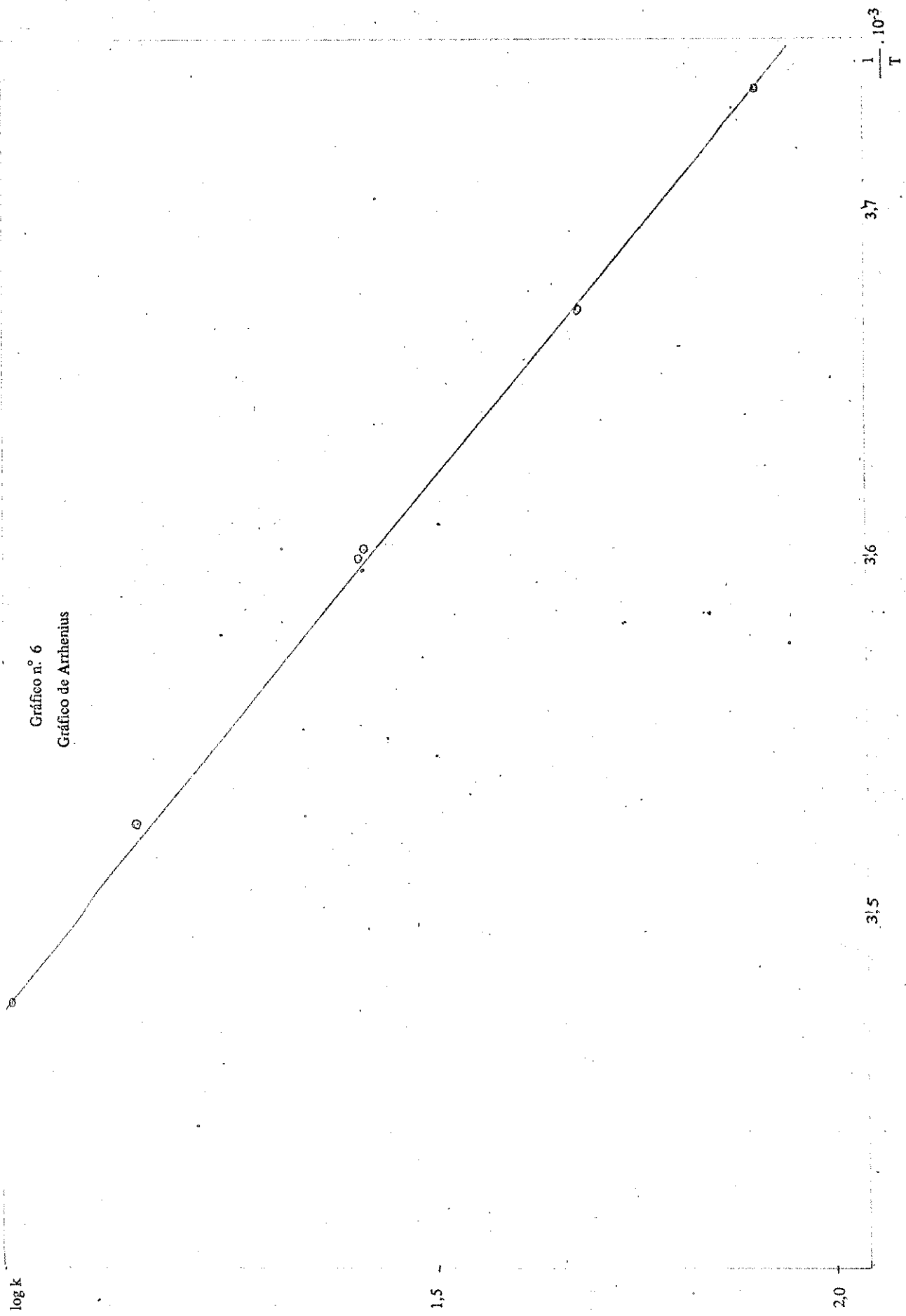
Temperatura °C	k.l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
- 20	1,17 ₄ .10 ⁻³
0	1,15 ₂ .10 ⁻²
50	1,00 ₈
100	2,66.10
150	3,25.10 ²

Gráfico n.º 5



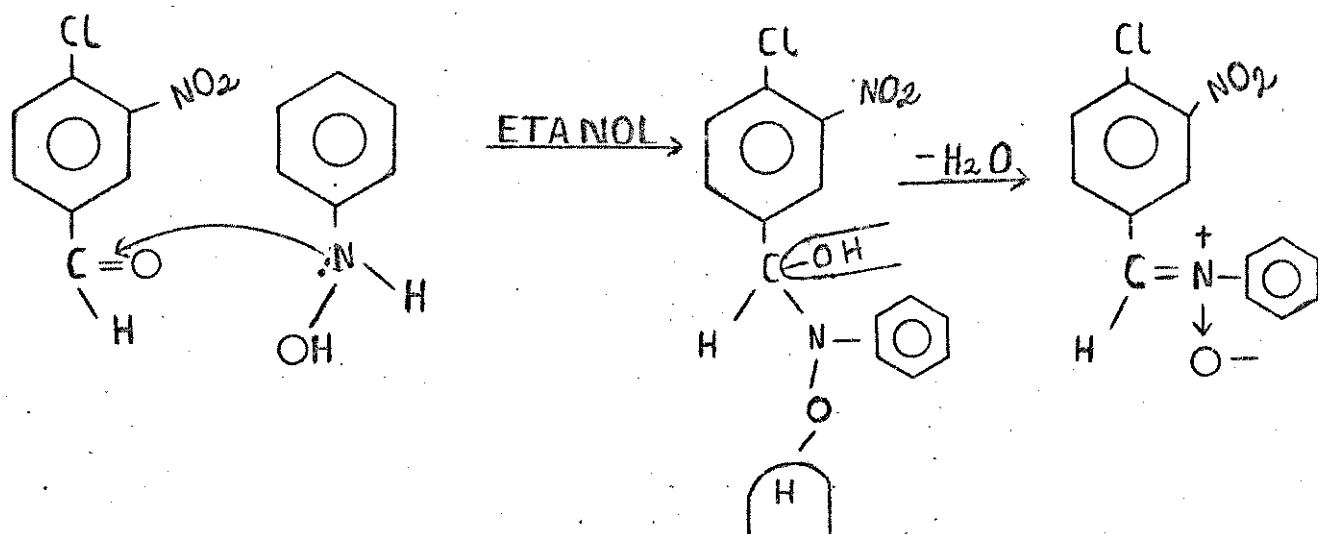
log k

Gráfico n.º 6
Gráfico de Arrhenius



6.5.4. Reação de N-fenil- α -[4'-cloro-3'-nitro-fenil]-nitrona com hidróxido de potássio em Dioxano-Metanol (75:25, v:v)

6.5.4.1. Síntese²⁹



I - 4-cloro-3-nitrobenzaldeído

II - β fenil-hidroxilamina

III - N-fenil- α -[4'-cloro-3'-nitro-fenil]-nitrona

Proporções equimoleculares dos 2 compostos (4-Cl-3-NO₂-benzaldeído e β -fenilhidroxilamina) foram dissolvidos separadamente em álcool etílico. Após a mistura a solução é aquecida em banho-maria e imediatamente há a precipitação de um composto alaranjado. O composto formado é a nitrona. A recristalização foi feita em etanol.

Para identificar o composto, fizemos análise elementar, espectro de massa e infra-vermelho.

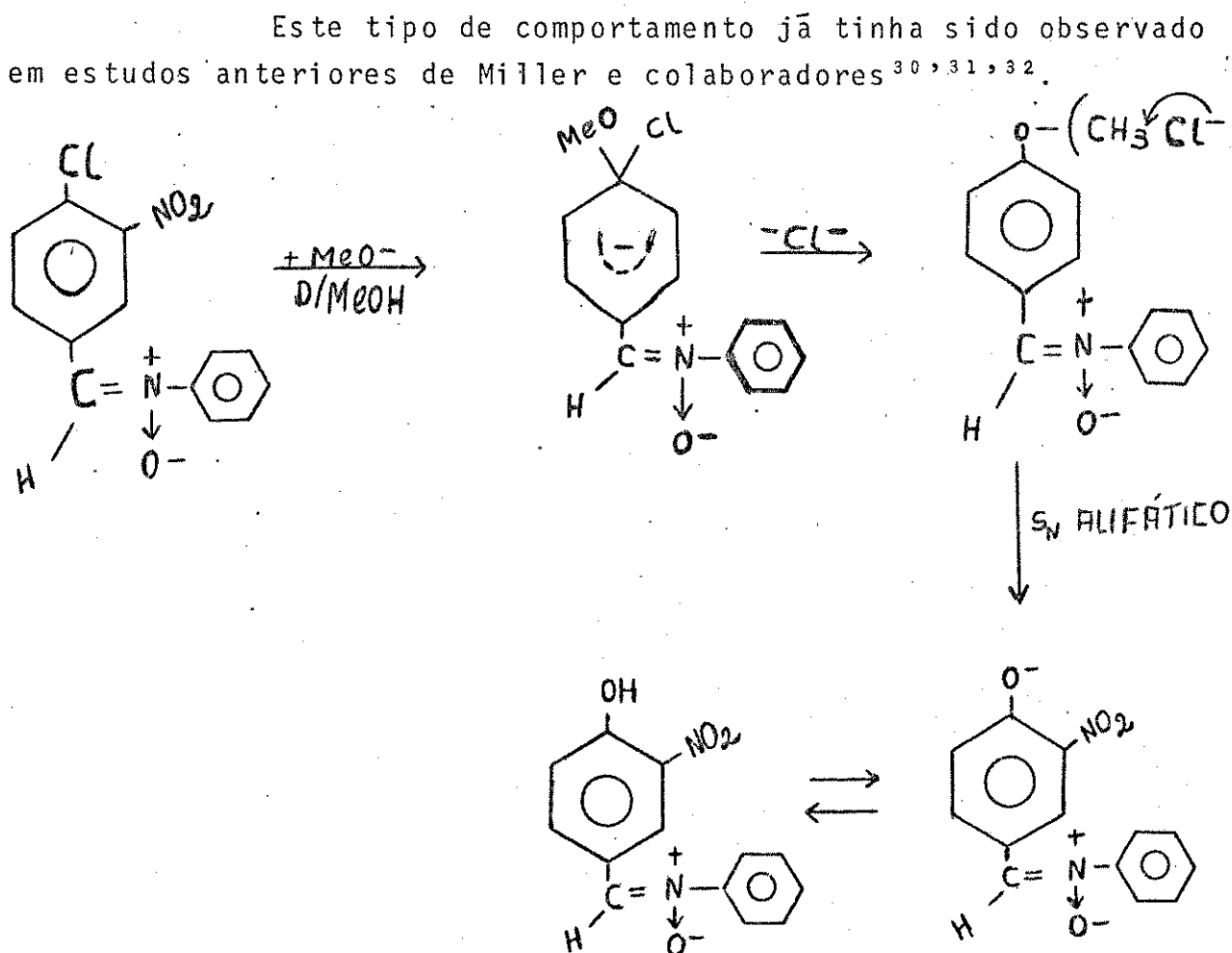
Ponto de fusão obtido: 169,8-171,9°C.

6.5.4.2. Determinações das velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius

A solubilidade deste composto é muito baixa em metanol e em metanol-benzeno. Após tentar solubilizá-lo em diversos solventes, conseguimos numa mistura de dioxano-metanol (75:25), mas nesta proporção, o nucleófilo mais usado nesta série, a saber, o azoteto de sódio, não é solúvel.

Procuramos então utilizar outro nucleófilo, o ion metóxido, que já tínhamos utilizado em outra ocasião. Acontece que quando utilizamos o ion metóxido, notamos que havia uma reação secundária, inicialmente havia formação do ion cloreto e posteriormente, o cloreto diminuía.

Uma explicação provável para o caso é que inicialmente há a substituição nucleofílica com o ion metóxido no anel aromático formando o ion cloreto. Depois o cloreto poderia atacar o grupo metil, numa reação de substituição nucleofílica alifática e dessa forma haveria a formação do ion fenóxido, conforme ilustração.



A chemical reaction scheme showing the conversion of 1-(4-chloro-3-nitrophenyl)pyrazole to 1-(4-hydroxy-3-nitrophenyl)pyrazole. The starting material is a benzene ring with a chlorine atom at the 4-position and a nitro group at the 3-position. At the 1-position, there is a pyrazole ring. An arrow with OH^- above it and Diox/MeOH below it points to the intermediate. The intermediate is a sigma complex: the benzene ring has a hydroxyl group at the 4-position and a nitro group at the 3-position. At the 1-position, the carbon is bonded to a hydrogen atom and double-bonded to a nitrogen atom that is part of a pyrazole ring. A positive charge is shown on the nitrogen, and a negative charge is shown on the oxygen of the pyrazole ring. An arrow with OH^- above it points to the final product. The final product is 1-(4-hydroxy-3-nitrophenyl)pyrazole, where the chlorine atom has been replaced by a hydroxyl group.

ATRAVÉS
 COMPLEXO σ

Também temos que considerar a possibilidade da reação reversível de Ad_N ao carbono insaturado heteropolar - que verifica-se por valores altos de $\Delta E^\ddagger$ e $\log B$. Visto que os parâmetros de Arrhenius do nitrona e do composto nitro correspondente são parecidos, parece que não ocorre significativamente esta Ad_N .

Faixa de temperatura: + 19,50 a 41,00°C

- 60 -

Determinação cinética nº 19

Temperatura: $19,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,051_2$

TABELA 22

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,79	4,22	23,72	357
1,16	3,84	26,01	625
1,56	3,45	29,00	992
2,06	2,95	33,88	1821
2,26	2,75	36,32	2425
2,38	2,63	38,03	3038
2,63	2,38	42,02	4231
2,85	2,16	46,34	5724
2,90	2,11	47,43	6640
3,00	2,01	49,77	7826

$$k_2 = 3,75_6 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 20

Temperatura $19,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_1$

TABELA 23

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,372	4,75	21,06	116
0,732	4,39	22,78	321
1,000	4,11	24,30	483
1,390	3,73	26,80	847
1,690	3,43	29,12	1198
2,360	2,76	36,18	2837
2,670	2,45	40,75	4513
2,760	2,35	42,46	5360
2,930	2,19	45,59	7157

$$k_2 = 3,48 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 21

Temperatura: $24,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,049_9$

TABELA 24

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,533	4,460	22,41	0
1,290	3,710	26,98	340
1,650	3,350	29,88	623
2,110	2,890	34,63	1101
2,500	2,490	40,14	1762
2,600	2,390	41,81	2068
2,700	2,290	43,61	2361
2,800	2,190	45,58	2723
3,020	1,970	50,76	4320

$$k_2 = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 7

Determinação cinética nº 22

Temperatura: $39,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_2$

TABELA 25

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,63	4,39	22,79	66
1,24	3,78	26,45	132
1,68	3,33	29,99	315
2,03	2,99	33,48	439
2,33	2,69	37,19	619
2,63	2,39	41,82	803
2,87	2,14	46,66	803
2,99	2,03	49,22	974
3,10	1,92	52,08	1159
3,26	1,76	56,86	1518

$$k_2 = 2,20_0 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 23
 Temperatura $41,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$
 $a = 0,050_4$

TABELA 26

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,98	4,06	24,63	73
1,51	3,53	28,35	135
1,88	3,15	31,69	199
2,36	2,67	37,40	317
2,60	2,44	41,05	447
2,77	2,25	44,39	629
3,02	2,01	49,64	800
3,12	1,91	52,21	906
3,12	1,84	54,32	1032
3,32	1,72	58,25	1226

$$k_2 = 2,41_7 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

TABELA 27

$T(\text{K})$	$T^{-1}(10^{-3})$	k_2	$\log k_2$
292,70	3,41	$3,48 \times 10^{-3}$	-2,458
293,00	3,41	$3,76 \times 10^{-3}$	-2,425
297,15	3,36	$5,56 \times 10^{-3}$	-2,255
312,15	3,20	$2,20 \times 10^{-2}$	-1,658
314,15	3,18	$2,42 \times 10^{-2}$	-1,616

Gráfico nº 8

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 69,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,94 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9994$$

$$\Delta S^\ddagger = -54,60 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 83,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 66,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades

Temperatura °C	$k_2 \cdot \text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- 20.	$4,10 \cdot 10^{-5}$
0	$4,59 \cdot 10^{-4}$
50	$5,20 \cdot 10^{-1}$
100	$1,66 \cdot 10^0$
150	$2,34 \cdot 10^1$

Gráfico n.º 7

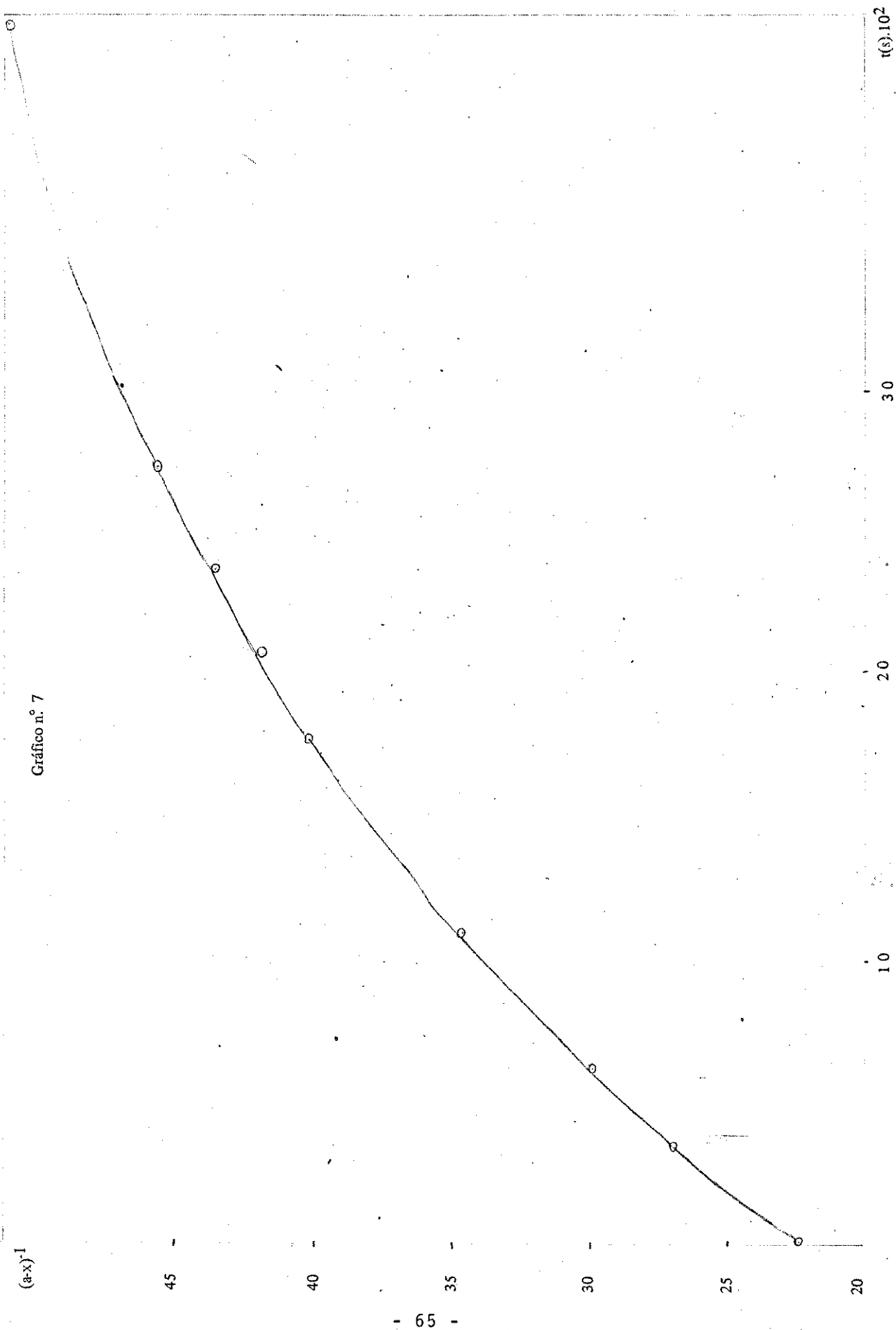
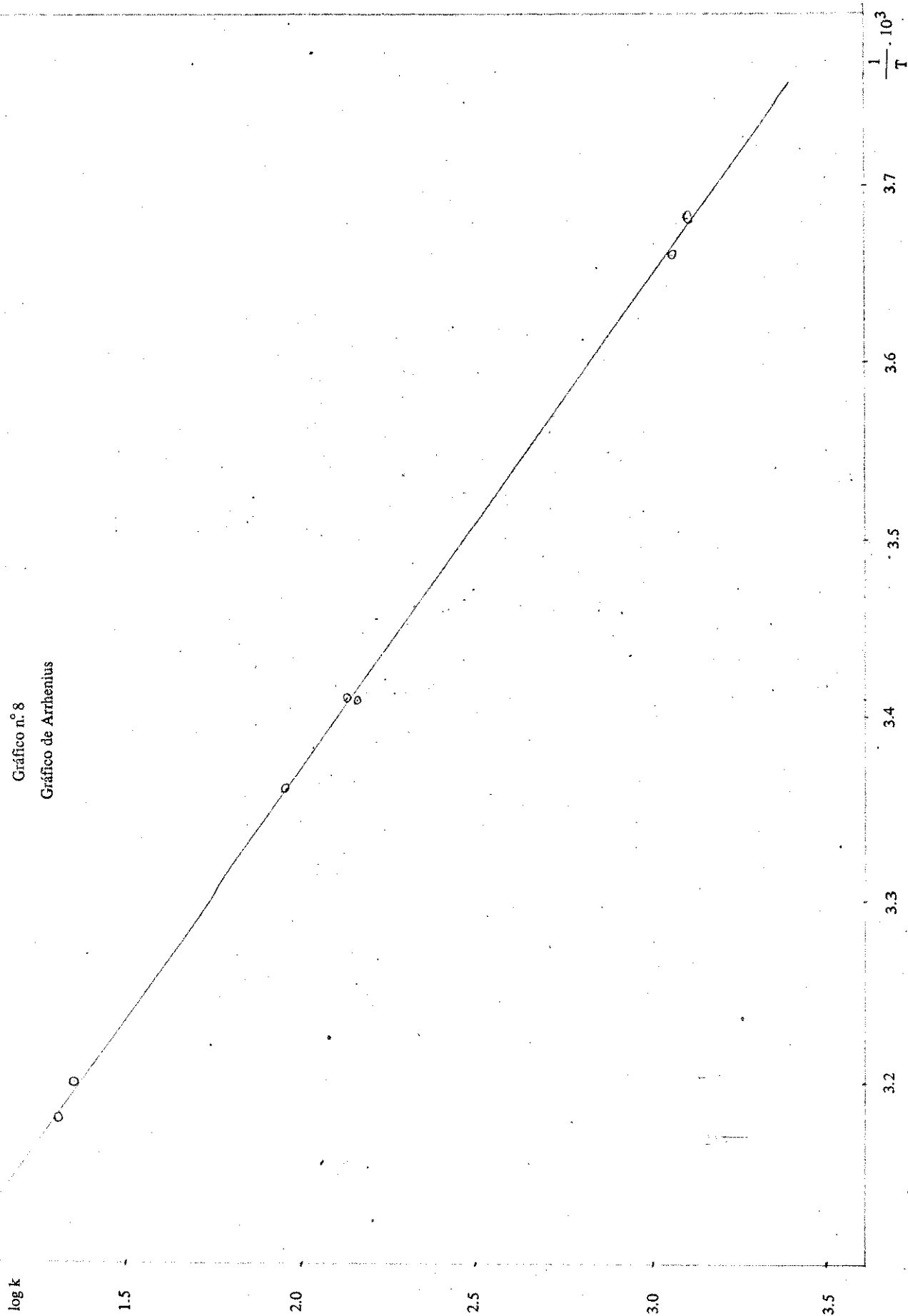
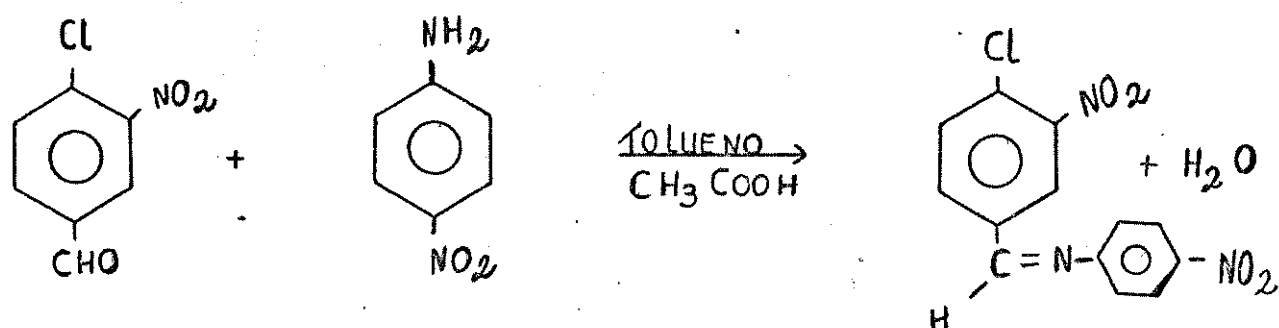


Gráfico n.º 8
Gráfico de Arrhenius



6.5.5. Reação do 4-Cloro-3-Nitro-benziliden-4'-nitro-anilina com azoteto de sódio em metanol: benzeno (60:40, v:v).

6.5.5.1. Síntese



- I - 4-Cloro-3-nitroanilina
- II - 4-Nitro-anilina
- III - 4-Cloro-3-nitrobenziliden-4'-nitroanilina

Fazer a mistura equimolecular dos dois compostos, num balão de fundo redondo, dissolver-se em tolueno e colocar algumas gotas de ácido acético glacial. Adaptar ao balão um tubo Dean-Stark e um condensador de refluxo e aquecer a mistura. A reação completa-se, normalmente, após 24 horas de refluxo. A água de reação fica no tubo Dean-Stark. Evaporar totalmente o solvente e recrystalizar o produto em benzeno. Ponto de fusão obtido 159-160°C.

Para identificar o produto fizemos análise elementar, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnético prótonico e massa. A identificação tornou-se necessária, porque não encontramos referência deste produto na literatura.

6.5.5.2. Determinações das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius em Metanol: Benzeno (60:40, v:v).

Nestas determinações utilizamos esta mistura de solventes devido a insolubilidade deste composto em metanol puro.

Termostato utilizado: Thermomix 1460.

Faixa de temperatura: 91,20 - 120,0°C.

Método utilizado: semelhante ao descrito no item 6.5.2.2., para temperaturas mais altas.

Determinação cinética nº 24

Temperatura: $91,20 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,024_8$

TABELA 28

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,24	2,26	44,23	7200
0,43	2,07	48,40	14400
0,63	1,87	53,60	21600
0,64	1,86	53,80	28800
1,08	1,42	70,42	57900
1,21	1,29	77,52	72300
1,43	1,07	93,46	109800
1,62	0,88	113,64	172680

$$k_2 = 4,47_9 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 25

Temperatura: $91,20 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,024_8$

TABELA 29

$x \cdot 10^2$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,38	2,12	47,23	7200
0,57	1,92	52,02	21480
0,69	1,80	55,52	28500
1,05	1,45	68,97	57900
1,17	1,33	75,19	72300
1,75	0,75	133,33	143880
1,92	0,58	172,41	172800

$$k_2 = 4,72_8 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 26

Temperatura: $102,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,024_8$

TABELA 30

$x(10^{-3})$	$(a-x) \cdot 10^{-2}$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,51	2,45	40,84	0
1,24	2,37	42,09	912
2,95	2,20	45,35	3595
4,53	2,05	48,86	5400
6,12	1,89	52,96	9004
8,31	1,67	59,92	14393
10,50	1,44	68,98	21610
12,21	1,28	78,18	28800
13,43	1,16	86,42	33600

$$k_2 = 1,29_3 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 9

Determinação cinética nº 27

Temperatura: $102,70 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,024_8$

TABELA 31

$x \cdot 10^3$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
0,97	2,40	41,62	0
1,19	2,38	42,00	900
2,19	2,28	43,85	1808
3,36	2,16	46,22	3604
4,02	2,09	47,67	5400
6,19	1,88	53,16	9000
9,28	1,57	63,63	14400
10,60	1,43	69,45	28800

$$k_2 = 1,42_7 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 28

Temperatura: $120,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,024_8$

TABELA 32

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,63	2,34	42,79	0
3,82	2,12	47,23	900
4,31	2,07	48,34	1200
6,14	1,88	53,02	1800
6,75	1,82	54,79	2700
8,70	1,63	61,35	3600
12,11	1,29	77,59	5400
13,33	1,17	85,69	7200
14,55	1,04	95,68	9000
16,98	0,80	124,78	11100

$$k_2 = 5,91_2 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 29

Temperatura: $120,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,024_8$

TABELA 33

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,63	2,34	42,79	0
4,31	2,07	48,34	620
4,85	2,01	49,63	1255
5,77	1,92	52,02	1792
7,97	1,70	58,72	2707
9,19	1,58	63,24	3600
11,87	1,31	76,15	5400
14,35	1,06	93,93	7200
15,52	0,95	105,53	9000
15,57	0,94	106,07	10800

$$k_2 = 6,12_5 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

TABELA 34

$T(\text{K})$	$T^{-1}(10^{-3})$	k	$\log k$
364,35	2,745	$4,46 \times 10^{-4}$	-3,351
364,35	2,745	$4,75 \times 10^{-4}$	-3,323
375,65	2,662	$1,29 \times 10^{-3}$	-2,889
375,85	2,661	$1,43 \times 10^{-3}$	-2,845
393,15	2,543	$6,12 \times 10^{-3}$	-2,213
393,15	2,543	$5,91 \times 10^{-3}$	-2,228

Gráfico nº 10

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 106,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 11,89_7 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

coeficiente de correlação

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

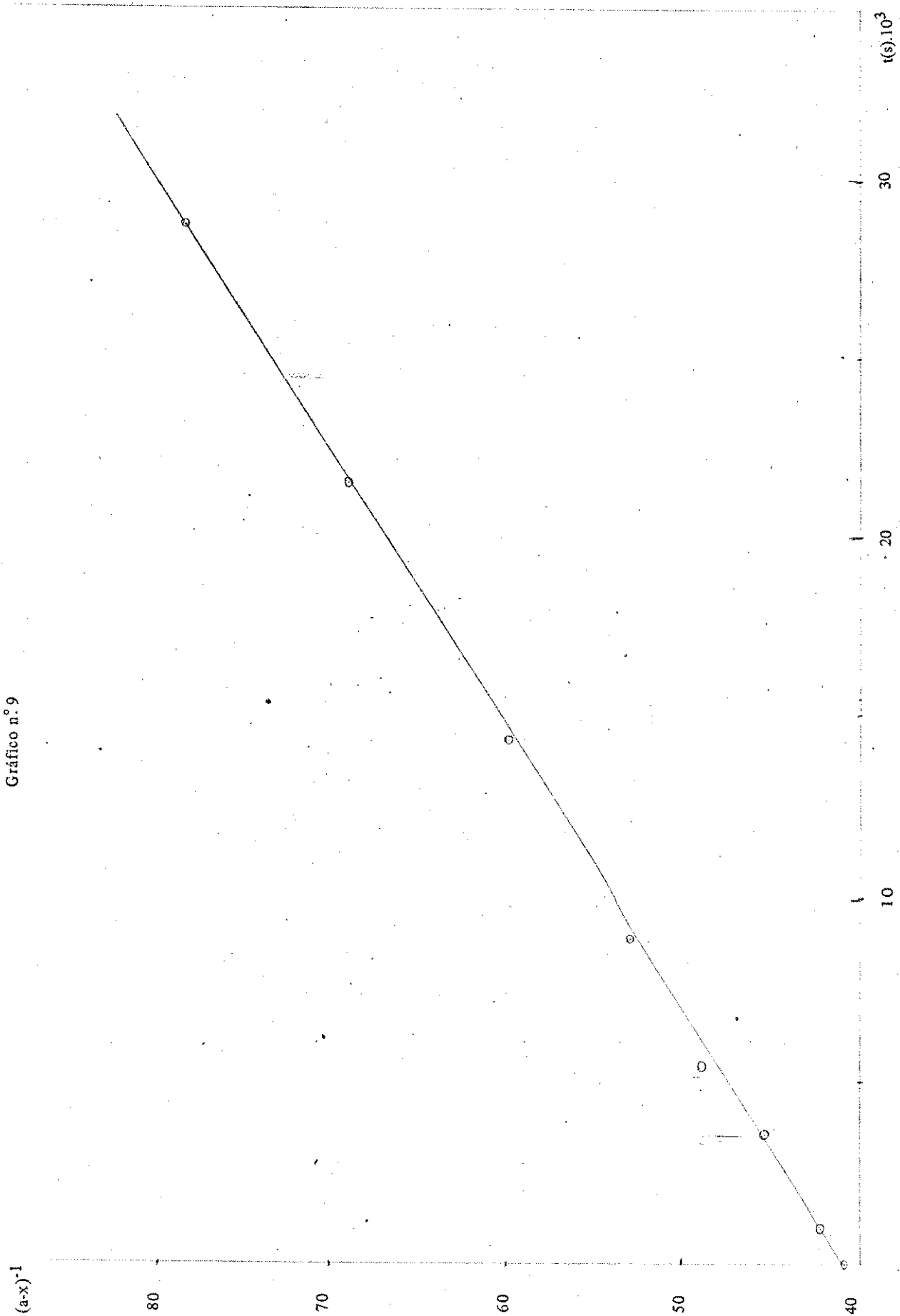
$$\Delta G^\ddagger = 111,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

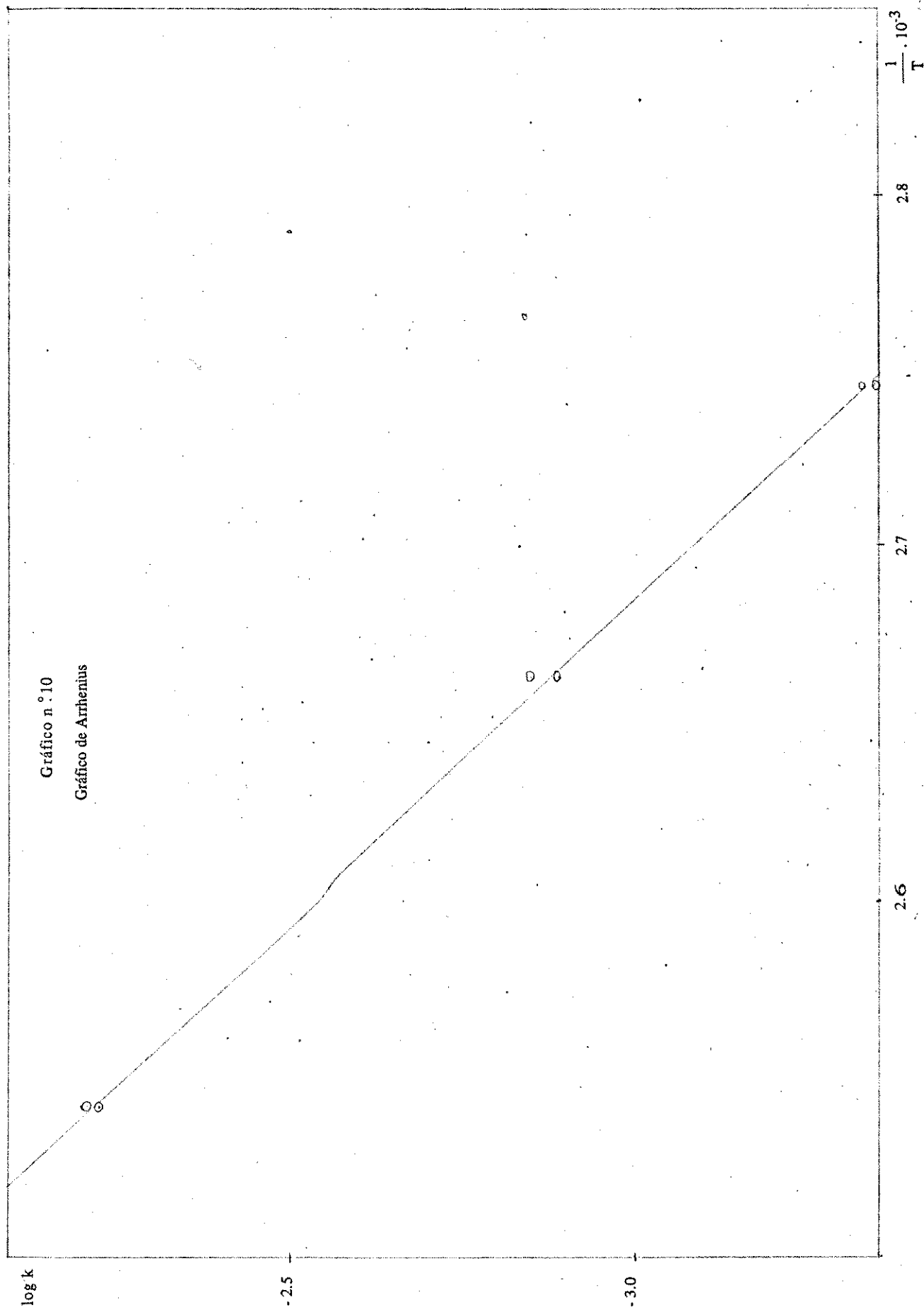
$$\Delta H^\ddagger = 103,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade

$t^\circ\text{C}$	$k_2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
- 20	$9,45_2 \times 10^{-11}$
0	$3,80_7 \times 10^{-9}$
50	$5,29_6 \times 10^{-6}$
100	$1,05_9 \times 10^{-3}$
150	$6,05_7 \times 10^{-2}$

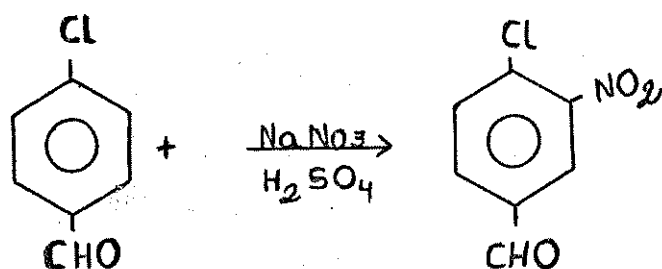
Gráfico n.º 9





6.5.6. Reação de 4-cloro-3-nitrobenzaldeído com azoteto de sódio em Metanol: benzeno (60:40, v:v).

6.5.6.1. Síntese



Fazer uma mistura nitrante com 60 ml de ácido sulfúrico gelado e 10,8g de nitrato de sódio, em um becker de 250ml, agitar por 10 minutos. Adicionar devagar 16,8g de p-clorobenzaldeído, mantendo a temperatura abaixo de 15°C . Após completar a adição, deixar que a temperatura atinja 25°C . Depois aquecer até $60-70^\circ\text{C}$ e manter essa temperatura por 1 hora com agitação contínua. Jogar a suspensão amarela sobre gelo (em um becker de 600ml). Filtrar com sucção e lavar com água. Fazer a solução do produto com clorofórmio e lavar com água, posteriormente com solução aquosa de bicarbonato de sódio e mais uma vez com água. Colocar a solução com clorofórmio em um becker de 250ml e adicionar sulfato de sódio, para eliminar a água. Filtrar, evaporar o clorofórmio até $\sim 40\text{ml}$, adicionar éter de petróleo ($60-70^\circ\text{C}$) até a solução ficar nublada. Ponto de fusão obtido: $63-64^\circ\text{C}$ (lit. $65-66^\circ\text{C}$).

6.5.6.2. Determinações das constantes de velocidade e dos Parâmetros de Arrhenius em Metanol: Benzeno (60:40, v:v).

Fizemos estas determinações, devido a falta de dados na literatura.

Termostato utilizado: Thermonix 1460.

Faixa de temperatura: $60,90 - 90,80^\circ\text{C}$.

Método utilizado semelhante ao descrito no item 6.5.2.2.

Determinação cinética nº 30

Temperatura: $60,90 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,025_1$

TABELA 35

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,22	2,37	42,04	3622
1,82	2,32	43,15	7246
2,43	2,25	44,31	21629
2,55	2,24	44,55	28830
4,62	2,04	49,07	86432
5,72	1,93	51,86	100829
5,79	1,92	52,05	115429

$$k_2 = 1,18 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 31
 Temperatura: $60,90 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$
 $a = 0,025_1$

TABELA 36

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	t(s)
0,78	2,42	41,28	3623
0,97	2,40	41,62	7229
1,89	2,31	43,28	21630
2,43	2,25	44,31	28834
4,79	2,02	49,49	57653
5,76	1,92	51,99	86505
6,25	1,87	53,34	100800
6,56	1,84	54,25	115439

$$k_2 = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 32
 Temperatura: $76,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$
 $a = 0,025_1$

TABELA 37

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	t(s)
1,14	2,38	41,92	2129
2,31	2,27	44,07	3634
2,36	2,26	44,17	5431
3,16	2,18	45,79	7228
4,13	2,09	47,93	10830
5,96	1,90	52,52	18031
6,32	1,87	53,55	25225

$$k_2 = 5,83 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 11

Determinação cinética nº 33

Temperatura: $76,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,025_1$

TABELA 38

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
1,33	2,36	42,26	1827
2,06	2,29	43,61	3647
2,24	2,28	43,93	5130
2,55	2,24	44,55	6930
3,89	2,11	47,37	10823
5,23	1,98	50,58	14429
5,96	1,90	52,52	18020
6,44	1,85	53,89	21745

$$k_2 = 5,86 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 34

Temperatura: $81,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,025_1$

TABELA 39

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
0,73	2,43	41,20	0
1,02	2,39	41,70	302
1,46	2,35	42,48	1805
3,21	2,18	45,89	3600
4,43	2,06	48,61	7195
5,35	1,96	50,89	10800

$$k_2 = 9,19 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 35

Temperatura: $90,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,025$

TABELA 40

$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^2$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,46	2,35	42,48	0
1,22	2,38	42,05	306
1,99	2,30	43,47	600
2,97	2,20	45,39	1800
4,26	2,07	48,21	3605
6,32	1,87	53,55	7209
7,59	1,74	57,44	10813

$$k_2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

TABELA 41

$T(\text{K})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	k	$\log k$
363,95	2,75	$1,18 \times 10^{-4}$	-3,928
354,65	2,82	$1,24 \times 10^{-4}$	-3,907
349,95	2,86	$5,83 \cdot 10^{-4}$	-3,234
349,95	2,86	$5,86 \cdot 10^{-4}$	-3,232
334,05	2,99	$9,19 \cdot 10^{-4}$	-3,037
334,05	2,99	$1,55 \cdot 10^{-3}$	-2,810

Gráfico nº 12

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 89,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 10,12_5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9959$$

$$\Delta S^\ddagger = -51,0 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 104,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 87,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade

t(°C)	$k_2 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
-20	$4,16_8.10^{-8}$
0	$9,44_1.10^{-8}$
50	$4,25_5.10^{-5}$
100	$3,27_9.10^{-3}$
150	$1,13_5.10^{-1}$

Gráfico n.º 11

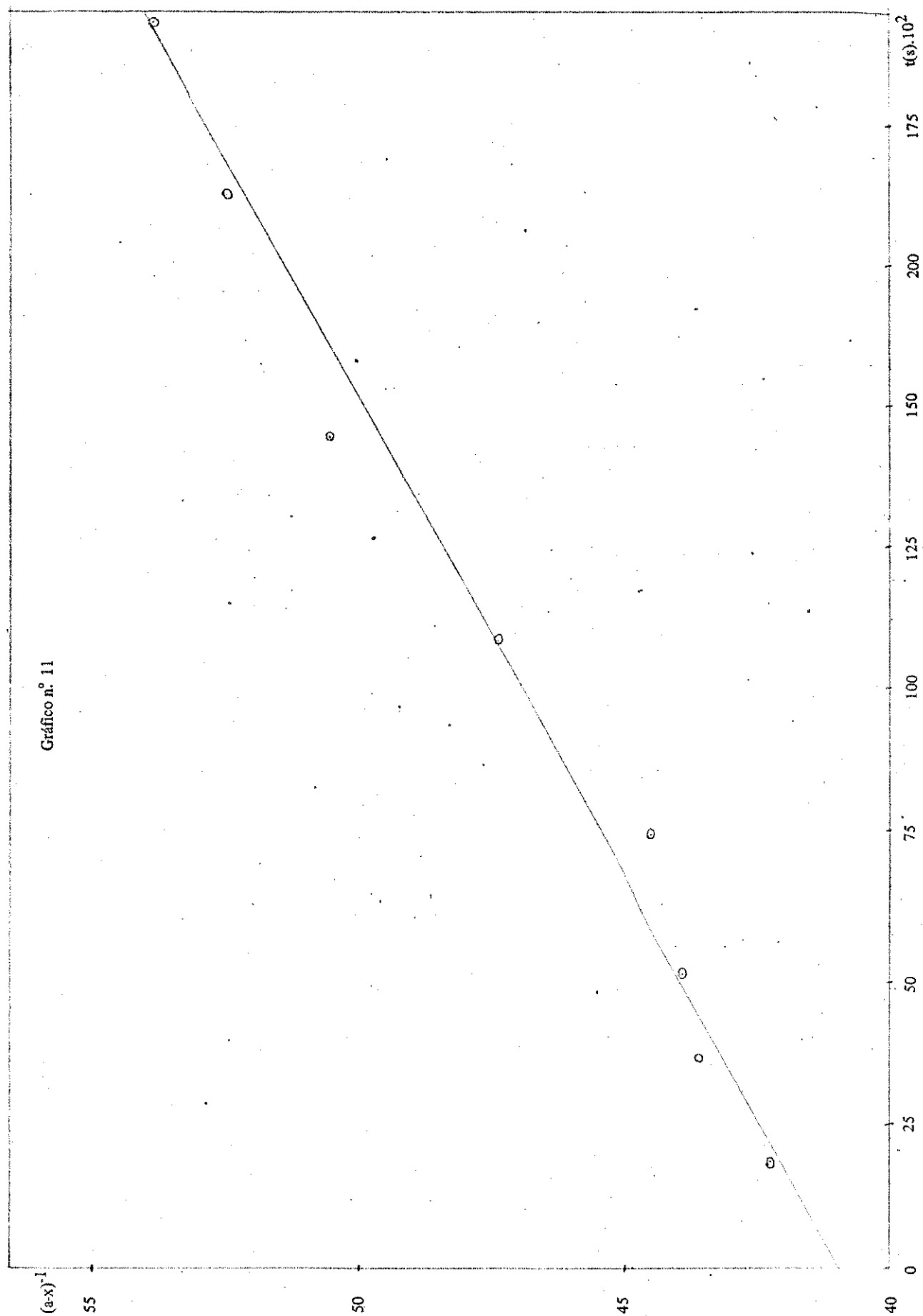
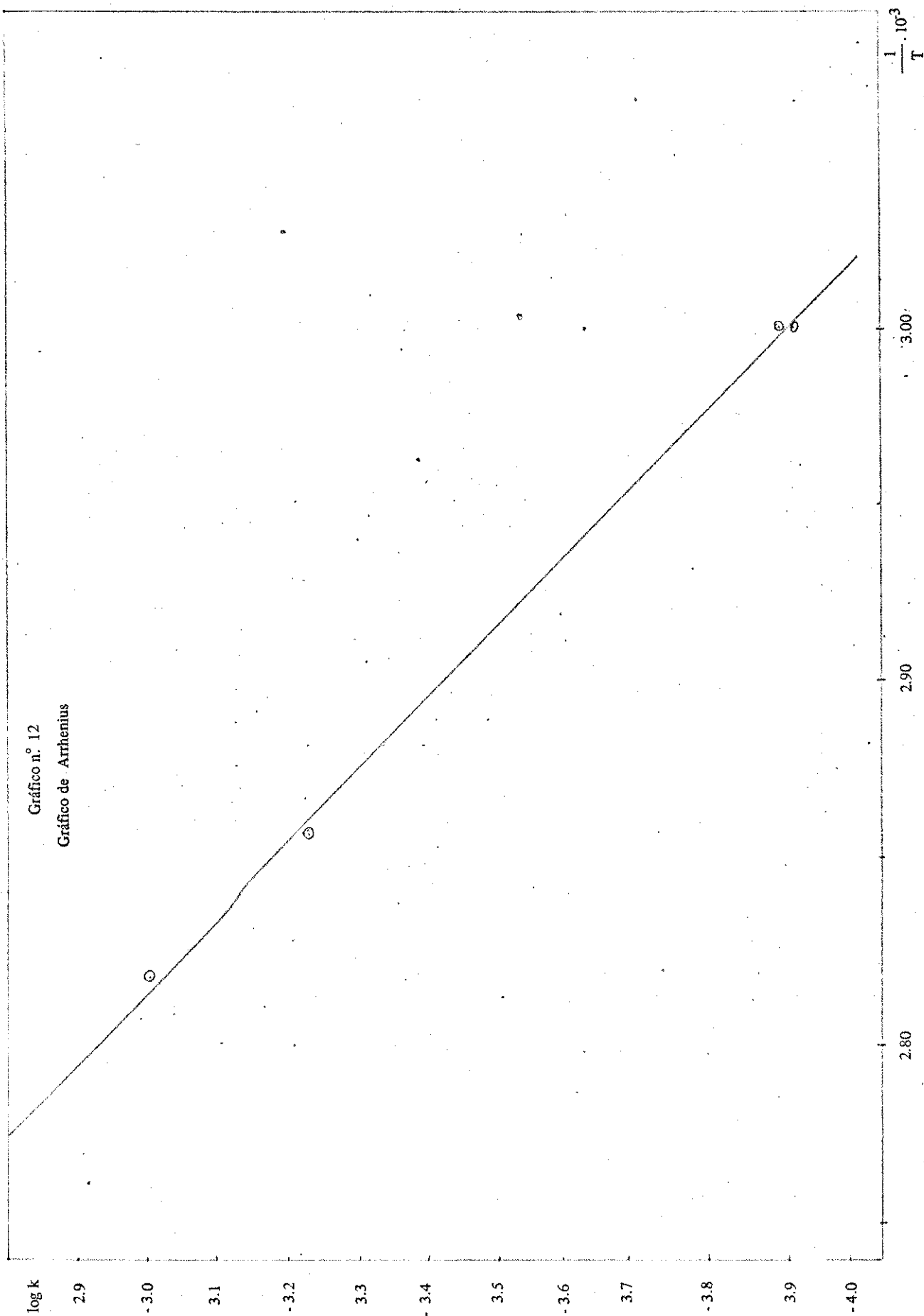


Gráfico n.º 12
Gráfico de Arrhenius



6.5.7. Reação de 4-cloro-3-nitrobenzaldeído com azoteto de sódio em metanol.

6.5.7.1. Síntese

Já descrita no item 6.5.6.1.

6.5.7.2. Determinações das constantes de velocidade e dos Parâmetros de Arrhenius.

Termostato utilizado Thermomix 1460.

Faixa de temperatura 50,60 - 81,30°C.

Método utilizado: semelhante ao descrito no item 6.5.2.2.

Determinação cinética nº 36

Temperatura: 50,60 ± 0,05°C

a = 0,049_g

TABELA 42

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	t(s)
1,90	4,81	20,79	3639
3,11	4,69	21,33	7240
4,84	4,52	22,14	13484
6,81	4,32	23,15	20685
8,85	4,11	24,30	28787
14,64	3,54	28,28	57605
18,68	3,13	31,93	86386
21,99	2,80	35,71	113390

$$k_2 = 1.21_3 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 37

Temperatura: $50,60 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,049_{\text{g}}$

TABELA 43

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,95	4,80	20,83	3615
3,04	4,70	21,30	7211
4,85	4,52	22,15	13527
6,81	4,32	23,15	20706
8,66	4,13	24,19	28803
14,30	3,57	28,01	57680
18,39	3,16	31,64	86406
22,28	2,77	36,08	113400

$$k_2 = 1,27 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 38

Temperatura: $66,10 \pm 0,05$

$a = 0,049_{\text{g}}$

TABELA 44

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,95	4,80	20,82	0
4,01	4,60	21,74	1800
6,37	4,40	22,92	3604
10,40	3,96	25,25	7206
13,62	3,64	27,49	10800
17,32	3,27	30,60	15309
20,10	2,99	33,44	19811
22,10	2,79	35,84	24313
26,12	2,39	41,82	29143

$$k_2 = 6,41 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 39

Temperatura: $73,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,049_g$

TABELA 45

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,04	4,79	20,85	0
3,97	4,60	21,72	607
7,01	4,30	23,26	1806
11,33	3,87	25,86	3608
14,25	3,57	27,98	5401
17,03	3,30	30,33	7205
19,22	3,08	32,48	9021
21,41	2,86	34,97	10804
23,45	2,65	37,66	13500

$$k_2 = 1,25_6 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 40

Temperatura: $73,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,049_g$

TABELA 46

$x(10^{-3})$	$(a-x)(10^{-2})$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,04	4,79	20,85	0
4,04	4,60	21,76	606
7,01	4,30	23,26	1806
12,55	3,74	26,70	3600
14,55	3,55	28,21	5403
16,98	3,30	30,28	7200
18,88	3,11	32,13	9014
21,11	2,89	34,62	10810
23,45	2,65	37,66	13505

$$k_2 = 1,22_9 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 41

Temperatura: $81,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,040_9$

TABELA 47

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
4,38	4,56	21,92	0
7,30	4,27	23,42	618
10,31	3,97	25,19	1195
12,45	3,76	26,62	1800
15,37	3,46	28,88	2706
17,56	3,24	30,83	3596
19,28	3,07	32,55	4486
21,91	2,81	35,60	5471
25,30	2,47	40,50	7191

$$k_2 = 2,57_3 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 42

Temperatura: $81,30 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,040_9$

TABELA 48

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
2,82	4,72	21,19	0
5,35	4,47	22,40	295
6,49	4,35	22,98	618
9,68	4,03	24,80	1219
11,28	3,87	25,83	1804
14,50	3,55	28,17	2706
17,01	3,30	30,31	3613
21,38	2,86	34,94	5420
24,81	2,52	39,70	7204

$$k_2 = 2,56_4 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 13

TABELA 49

T(K)	$T^{-1}(10^3)$	$k(10^3)$	log k
323,77	3,09	0,120	-3,921
323,77	3,09	0,126	-3,900
339,29	2,95	0,645	-3,190
346,65	2,88	1,23	-2,900
346,65	2,88	1,25	-2,903
354,45	2,82	2,56	-2,592
354,15	2,82	2,57	-2,590

Gráfico nº 14

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 94,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 11,31_3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9998$$

$$\Delta S^\ddagger = -20,8 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

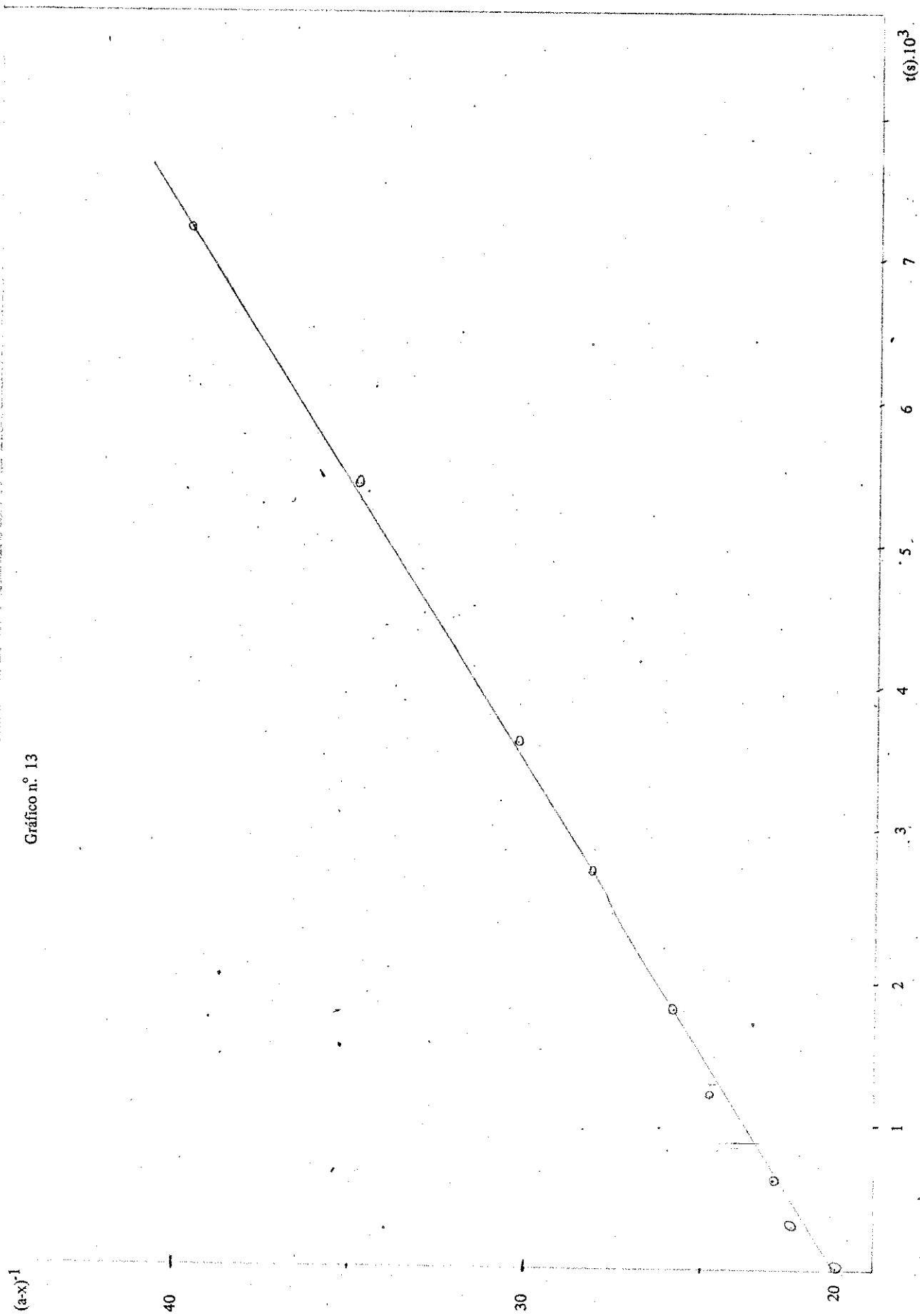
$$\Delta G^\ddagger = 102,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

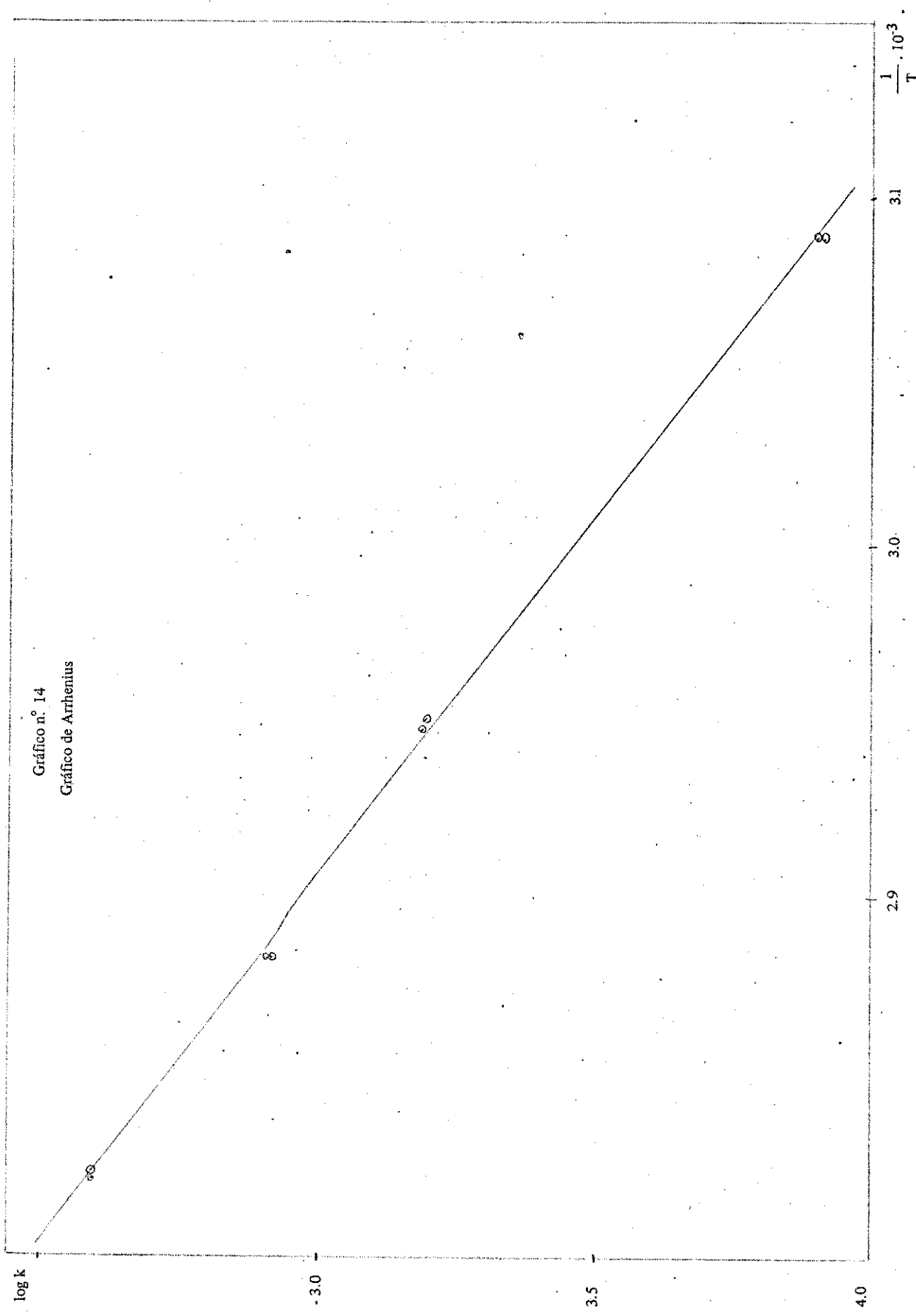
$$\Delta H^\ddagger = 91,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidades

t(°C)	$k.\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- 20	$7,10_5 \times 10^{-9}$
0	$1,89_1 \cdot 10^{-7}$
50	$1,16_8 \cdot 10^{-4}$
100	$1,29_0 \cdot 10^{-2}$
150	$4,68_6 \cdot 10^{-1}$

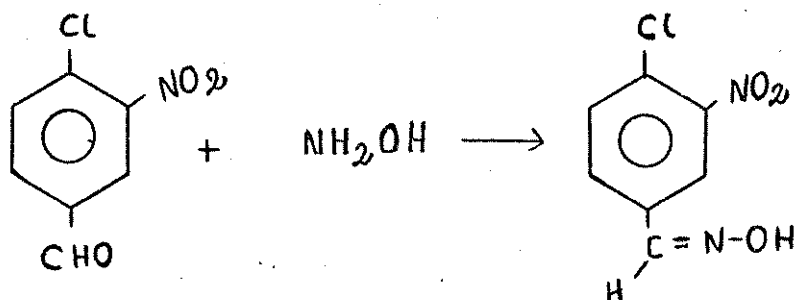
Gráfico n.º 13





6.5.8. Reação de 4-Cloro-3-nitrobenzaloxima com azoteto de sódio em metanol.

6.5.8.1. Síntese



Num balão de 200 ml, adicionou-se 5,102g (0,0275mol) de 4-Cl-3- NO_2 -benzaldeído, 3,00 g (0,043 mol) de hidroxilamina hidrocloreto, 20 ml de álcool etílico 95%, 4 ml de água. Adicionou-se em porções, com agitação, 4 g de hidróxido de sódio (0,1 mol). Depois de terminada a reação, coloca-se a mistura numa solução de 15 ml de ácido clorídrico e 100 ml de água. O precipitado é filtrado por sucção, lavado com água e secado. A recristalização é feita com metanol.

Ponto de fusão: 143-144°C (literatura 146°C)³.

6.5.8.2. Determinações das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius.

Termostato utilizado: Thermomix 1460.

Faixa de temperatura 103,50 - 134,70

Método utilizado: semelhante ao descrito no item 6.5.2.2.

Determinação cinética nº 43

Temperatura: $103,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_2$

TABELA 50

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
3,66	4,60	21,58	14406
5,55	4,40	22,49	22255
7,32	4,30	23,43	28845
12,69	3,70	26,81	83438
22,26	2,70	36,05	115252
30,86	0,19	52,25	172865

$$k_2 = 9,21_0 \times 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 44

Temperatura: $120,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_2$

TABELA 51

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
3,50	4,65	21,51	3657
3,79	4,62	21,64	5460
5,35	4,46	22,40	7275
9,83	4,01	24,89	10800
12,84	3,71	26,91	25500
31,52	1,85	54,13	57601
24,03	2,59	38,51	82830

$$k_2 = 2,34_6 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 45

Temperatura: $122,90 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_2$

TABELA 52

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
1,66	4,80	20,69	1842
2,68	4,70	21,13	3650
6,84	4,30	23,17	7401
8,30	4,20	23,98	14455
12,45	3,70	26,63	21655
14,99	3,50	28,56	28570
21,97	2,80	35,68	60040
27,49	2,20	44,42	89545

$$k_2 = 2,70 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 15

Determinação cinética nº 46

Temperatura: $133,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_2$

TABELA 53

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
3,50	4,65	21,51	1235
4,57	4,54	22,01	2435
4,86	4,51	22,16	3635
6,42	4,36	22,95	5435
16,83	3,32	30,15	8135
13,72	3,63	27,56	13235
16,64	3,34	29,97	17435

$$k_2 = 5,26_3 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 47
 Temperatura: $134,70 \pm 0,05$
 $a = 0,050_2$

TABELA 54

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
3,61	4,64	21,56	1261
5,32	4,47	22,38	5451
8,40	4,16	24,04	3948
8,89	4,11	24,32	5455
12,89	3,71	26,95	9940
15,82	3,42	29,26	15045
19,63	3,04	32,93	18393
24,61	2,55	39,23	22871

$$k_2 = 5,95_6 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

TABELA 55

T	$T^{-1}(10^{-3})$	$k(10^{-4})$	$\log k$
376,65	2,65	0,921	-4,036
393,65	2,54	2,35	-3,629
396,05	2,52	2,70	-3,569
406,65	2,46	5,26	-3,279
407,85	2,45	5,96	-3,225

Gráfico nº 16

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 75,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 6,43_9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9968$$

$$\Delta S^\ddagger = -122 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

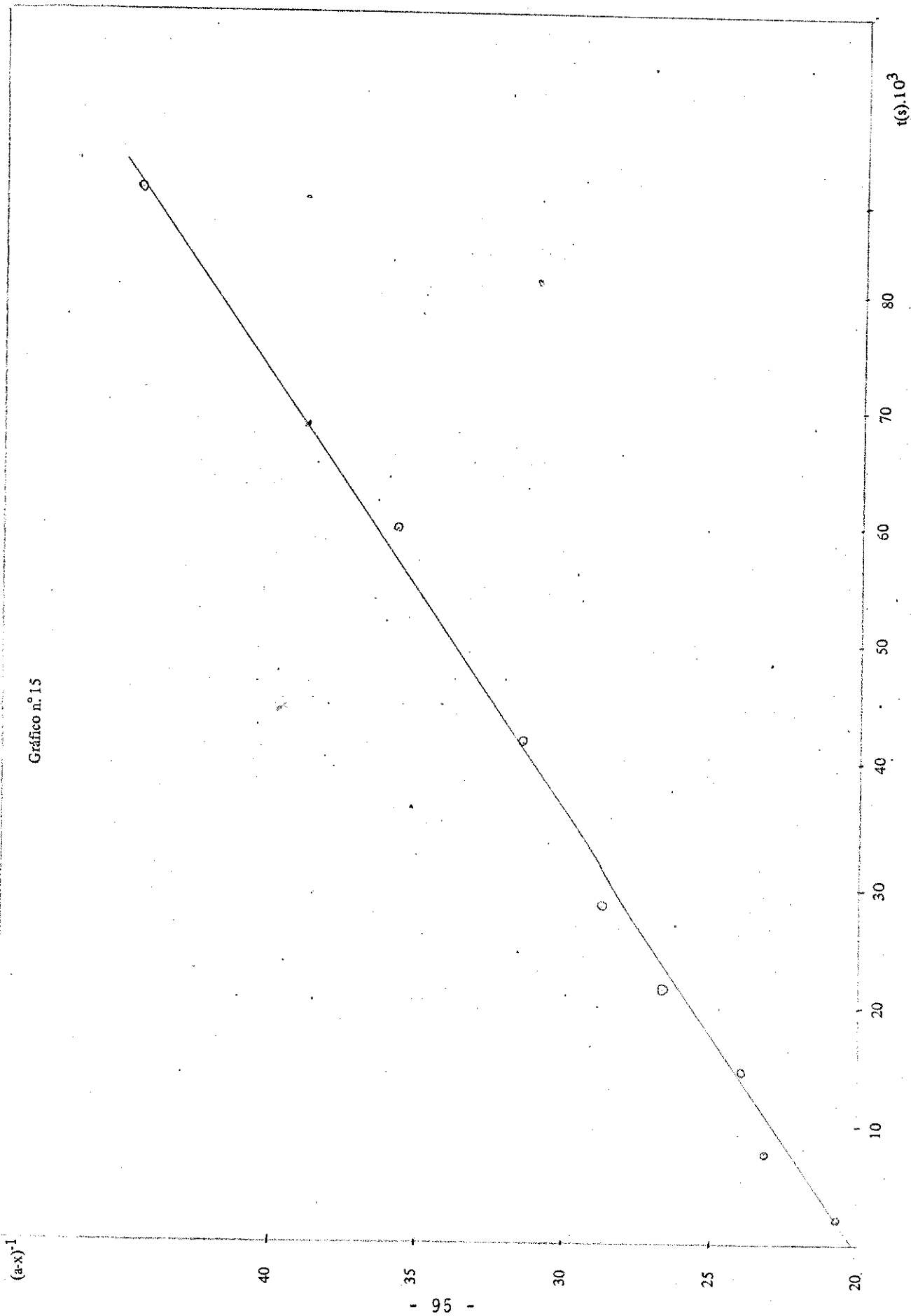
$$\Delta G^\ddagger = 112,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 73,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade

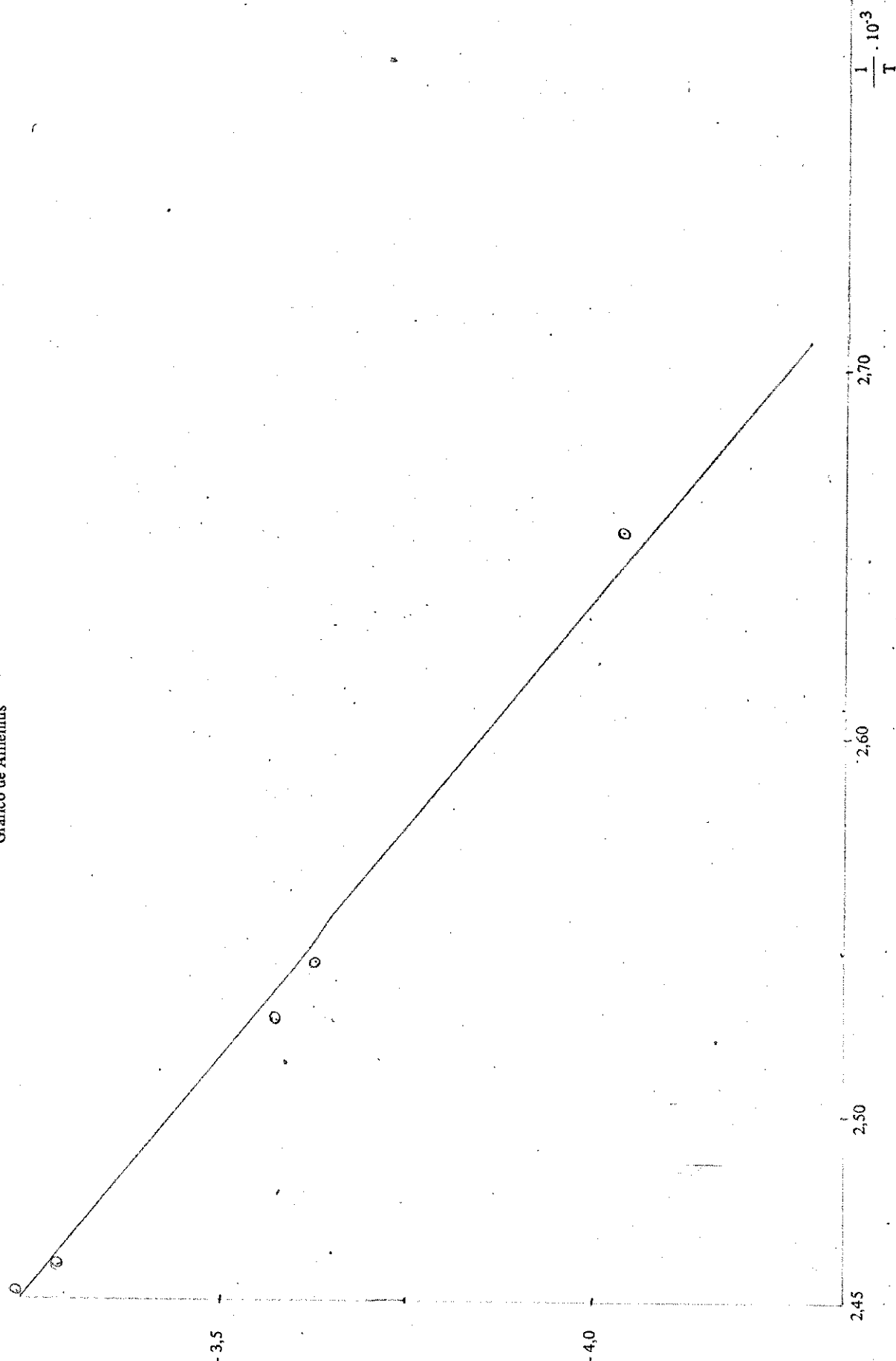
t(°C)	k.l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
- 20	6,64x10 ⁻¹⁰
0	9,24x10 ⁻⁹
50	1,60x10 ⁻⁶
100	6,99x10 ⁻⁵
150	1,25x10 ⁻³

Gráfico nº 15



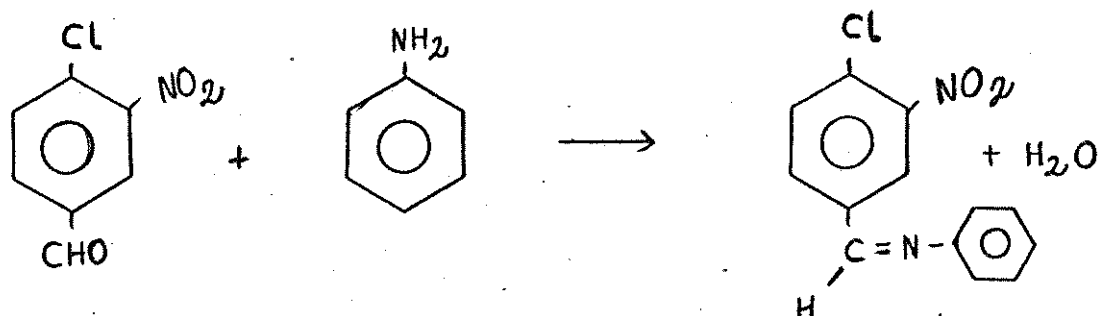
log k

Gráfico n.º 16
Gráfico de Arrhenius



6.5.9. Reação de 4-Cloro-3-nitrobenzilidenanilina com azoteto de sódio em metanol.

6.5.9.1. Síntese



O composto foi feito, utilizando-se uma mistura equimolecular de 4-Cl-3-NO₂-benzaldeído e anilina, o solvente utilizado foi o clorofórmio, e colocou-se algumas gotas de ácido acético glacial, como catalizador. Como na reação há formação de água, utilizou-se sulfato de magnésio como secante.

O composto foi recristalizado com etanol. Ponto de fusão obtido: 69,5-70°C.

Não foram encontradas referências sobre o composto e tudo indica ser um composto novo.

Para confirmar sua estrutura, fizemos espectro no infra-vermelho, espectro de massa, ressonância magnética protônica e análise elementar.

6.5.9.2. Determinações das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius.

Termostato utilizado Thermomix 1460.

Faixa de temperatura 89,00 - 122,00°C.

Método utilizado: semelhante ao descrito no item 6.5.2.2.

Determinação cinética nº 48

Temperatura: $89,20 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,048_2$

TABELA 56

$x(10^2)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
0,54	4,26	23,47	10838
1,05	3,75	26,67	25248
1,67	3,13	31,95	61260
2,17	2,63	38,02	86122
2,88	1,92	52,08	148241
3,02	1,78	56,18	172841
3,50	1,29	77,40	225940
3,62	1,18	84,98	241549

$$k_2 = 2,63 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 49

Temperatura: $89,20 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,048_2$

TABELA 57

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
0,88	4,71	21,22	0
5,68	4,23	23,63	11043
10,48	3,75	26,65	25436
19,70	2,83	35,33	57656
23,88	2,41	41,49	86456
27,70	2,03	49,26	108241
33,20	1,48	67,57	173640
37,40	1,06	94,55	255014

$$k_2 = 2,69 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 17

Determinação cinética nº 50

Temperatura: $102,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,048_2$

TABELA 58

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
3,60	4,44	22,52	1872
6,84	4,12	24,27	4583
11,44	3,65	27,35	8784
15,60	3,20	30,88	14766
18,90	2,91	34,66	21674
25,40	2,26	44,25	28871
32,20	1,58	63,29	57674
35,90	1,21	82,64	71460
39,60	0,84	119,05	90664

$$k_2 = 7,67 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 51

Temperatura: $102,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,048_2$

TABELA 59

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
3,57	4,40	22,50	1870
6,73	4,10	24,23	4580
11,33	3,67	27,26	8780
15,46	3,25	30,74	14766
18,73	2,93	34,17	21674
25,16	2,28	43,79	28871
31,90	1,61	62,13	57674
35,58	1,24	80,52	71460
39,25	0,87	114,38	90664

$$k_2 = 8,12_8 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 52

Temperatura: $122,10 \pm 0,05$

$$a = 0,048_2$$

TABELA 60

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,04	4,59	21,76	0
4,49	4,30	22,98	602
7,75	4,00	24,84	1216
10,20	3,78	26,45	1804
13,40	3,46	28,90	2703
18,40	2,96	33,78	4503
22,30	2,57	38,91	6305
27,00	2,10	47,64	9028

$$k_2 = 2,81_8 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 53

Temperatura: $122,10 \pm 0,05$

$$a = 0,048_2$$

TABELA 61

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
2,06	4,59	21,70	0
4,53	4,53	22,00	602
7,83	4,02	24,87	1200
10,26	3,77	26,52	1800
13,56	3,44	29,07	2700
18,61	2,94	34,01	4500
22,58	2,50	40,23	6367
27,58	1,90	52,14	9675

$$k_2 = 2,91_7 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

TABELA 62

T(k)	$T^{-1} \cdot 10^{-3}$	$k \cdot 10^4$	log k
362,35	2,76	2,63	-3,579
362,35	2,76	2,69	-3,570
375,95	2,66	7,67	-3,115
375,95	2,66	8,13	-3,090
395,25	2,53	28,2	-2,550
395,25	2,53	29,2	-2,535

Gráfico nº 18

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^\ddagger = 85,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 8,81_2 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

coeficiente de correlação

$$\Delta S^\ddagger = -76,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 108,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 83,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade

t(°C)	$k_2, \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- 20	$1,24 \times 10^{-9}$
0	$2,46 \times 10^{-8}$
50	$8,55 \times 10^{-6}$
100	$6,19 \times 10^{-4}$
150	$1,63 \times 10^{-2}$

Gráfico n.º 17

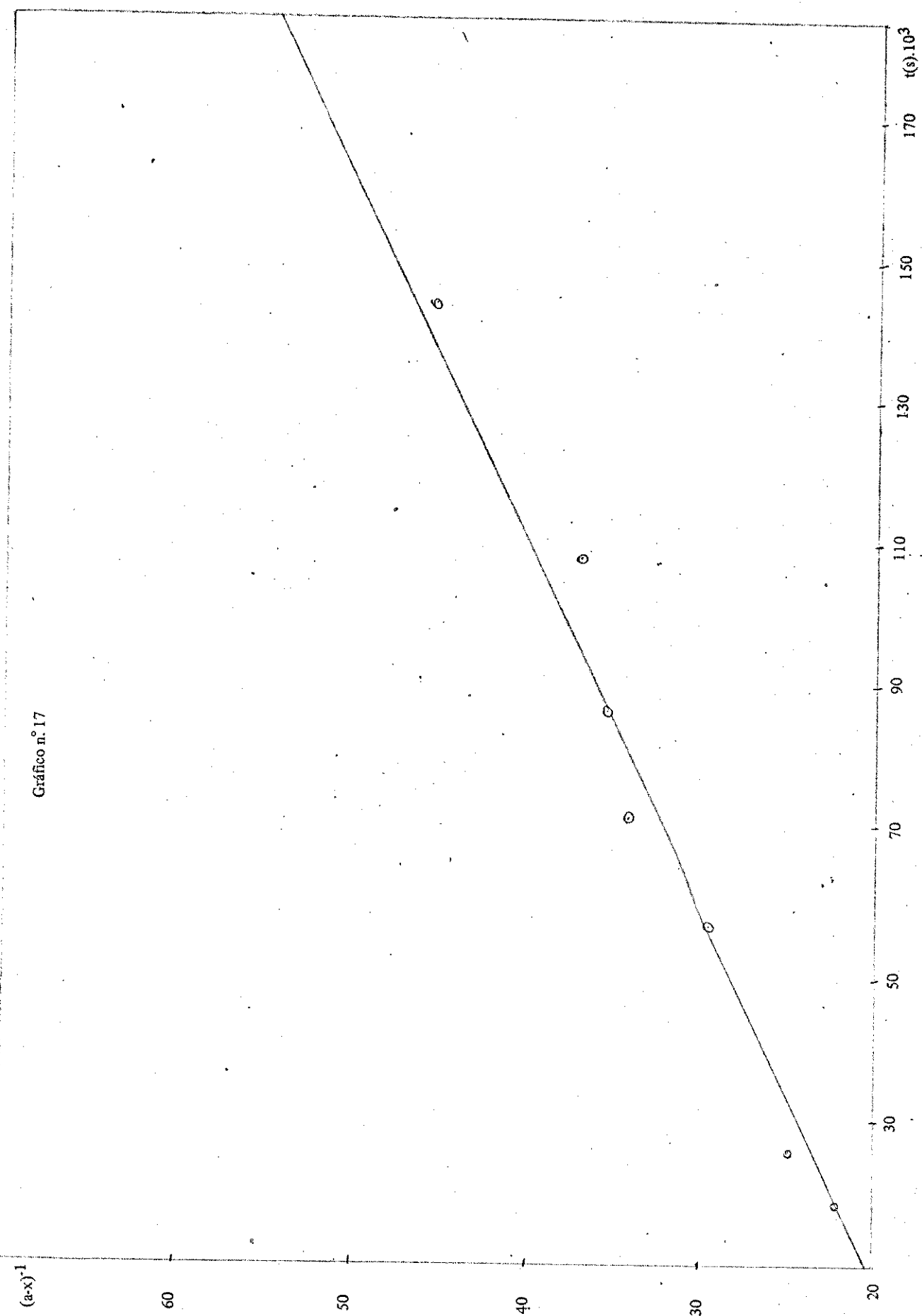
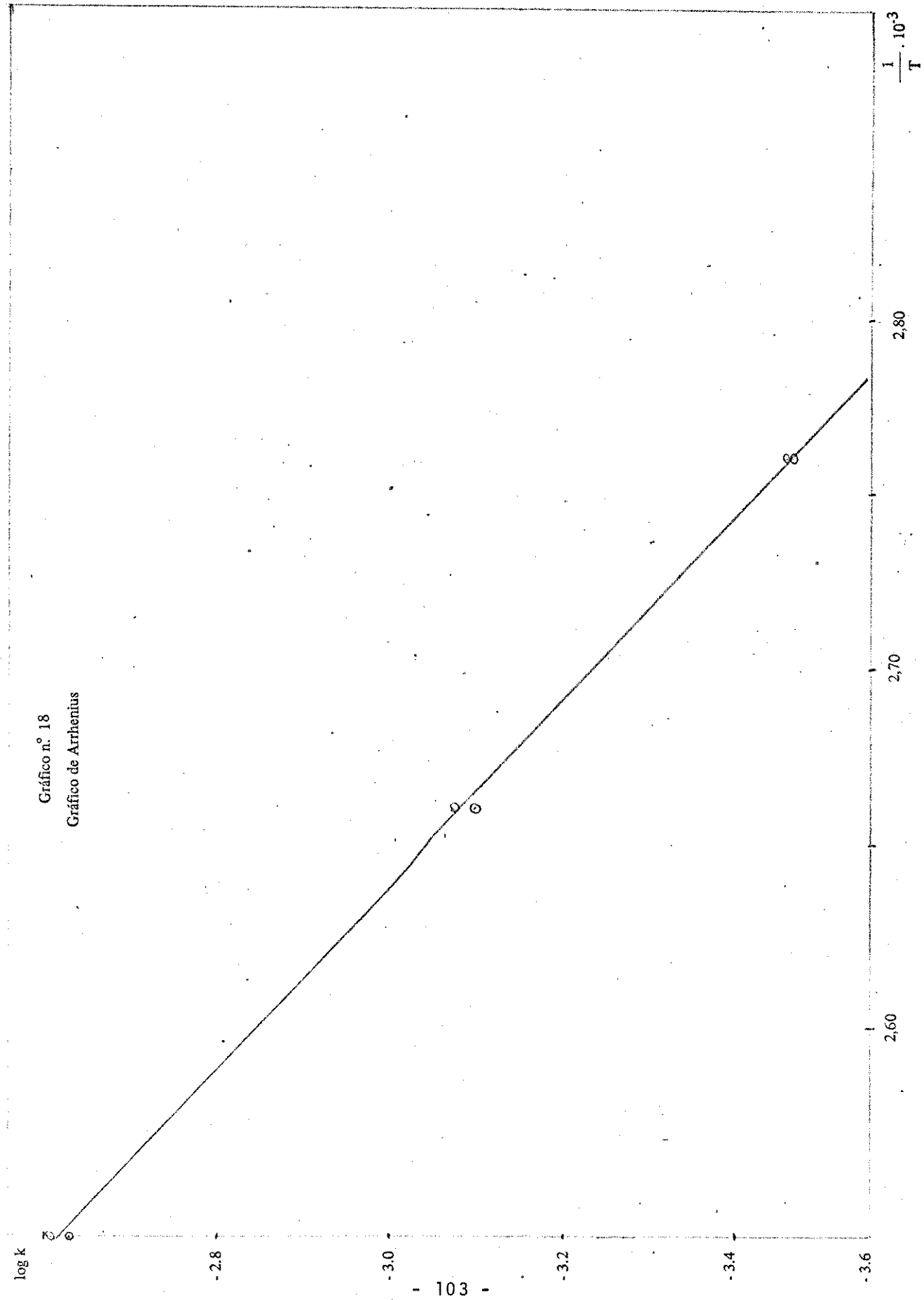


Gráfico nº 18
Gráfico de Arrhenius



6.5.10. Reação de 4-Cloro-3-Nitro-benzilidenanilina com metóxido de sódio em metanol.

6.5.10.1. Síntese

Já descrita no item 6.5.9.1.

6.5.10.2. Determinações das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius.

Termostato utilizado Thermomix 1460

Faixa de temperatura 50,0-87,5°C

Método utilizado: semelhante ao descrito no item 6.5.2.2.

Determinação cinética nº 54

Temperatura: 50,00 ± 0,05°C

a = 0,050

TABELA 63

$x(x10^3)$	$a-x(x10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(s)$
1,50	4,51	22,17	0
2,70	4,39	22,78	906
3,96	4,30	23,45	1804
6,70	3,99	25,06	3611
10,60	3,60	27,78	7213
14,30	3,23	30,96	10821
17,00	2,96	33,78	14394
20,50	2,61	38,31	19830
23,70	2,29	43,67	25203

$$k_2 = 8,43 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gráfico nº 19

Determinação cinética nº 55

Temperatura: $51,80 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,050_1$

TABELA 64

$x(\times 10^3)$	$(a-x)(\times 10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,20	3,82	26,14	0
2,00	3,75	26,70	293
2,60	3,68	27,14	898
4,00	3,54	28,21	1797
4,70	3,47	28,78	2695
7,00	3,24	30,82	4496
9,90	2,95	33,84	7191
13,00	2,65	37,81	10795
15,00	2,45	40,90	14395

$$k_2 = 1,03_8 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 56

Temperatura: $65,30 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,0465$

TABELA 65

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
3,50	4,30	23,24	0
5,23	4,13	24,21	307
8,23	3,83	26,11	910
13,46	3,31	30,24	1806
15,40	3,11	32,12	2706
18,70	2,78	35,93	3603
22,40	2,41	41,44	5405
26,42	2,01	49,73	7210
32,60	1,39	71,79	12615

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

Determinação cinética nº 57

Temperatura: $75,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,046_6$

TABELA 66

$x(10^3)$	$(a-x)(10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
7,9	3,87	25,84	0
14,0	3,26	30,67	620
19,0	2,76	36,23	1228
25,0	2,19	45,66	2417
29,0	1,76	56,82	3607
33,8	1,28	78,12	6014
42,0	0,46	217,39	10214
41,8	0,42	208,33	14420
42,6	0,40	248,14	17728

$$k_2 = 8,90 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 58

Temperatura: $75,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,046_6$

TABELA 67

$x(x10^{-3})$	$a-x(x10^2)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
6,19	4,00	24,75	0
14,00	3,26	30,67	594
18,10	2,85	35,09	1194
23,00	2,36	42,37	2401
29,40	1,72	58,14	3596
34,89	1,17	85,39	5997
39,30	0,73	136,99	8996
42,00	0,46	217,39	13496
43,50	0,31	322,58	16502

$$k_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 59

Temperatura: $87,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,046_6$

TABELA 68

$x(\times 10^2)$	$(a-x)(\times 10^3)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,53	31,30	31,95	0
2,12	25,40	39,37	299
2,50	21,60	46,30	601
2,90	17,60	56,82	902
3,24	14,20	70,42	1544
3,60	10,60	94,34	2191
4,10	5,60	178,57	3023
4,16	5,00	200,00	4504
4,50	1,60	625,00	8102

$$k_2 = 2,95 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Determinação cinética nº 60

Temperatura: $87,50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

$a = 0,046_6$

TABELA 69

$x(10^2)$	$(a-x)(10^3)$	$(a-x)^{-1}$	$t(\text{s})$
1,80	28,60	34,96	0
2,60	20,60	48,54	598
3,10	15,60	64,10	1206
3,60	10,60	94,34	2086
3,80	8,60	116,28	2999
4,10	5,60	178,57	4499
4,40	2,60	384,61	7497
4,60	0,60	1666,66	10800

$$k_2 = 2,85 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

TABELA 70

T(K)	$T^{-1}(\times 10^{-3})$	K	log K
323,15	3,09	$8,43 \times 10^{-4}$	-3,074
324,95	3,07	$1,38 \times 10^{-3}$	-2,984
338,45	2,95	$3,83 \times 10^{-3}$	-2,416
348,65	2,87	$1,00_1 \times 10^{-2}$	-2,000
348,65	2,87	$8,90 \times 10^{-3}$	-2,051
360,65	2,77	$2,95 \times 10^{-2}$	-1,530
360,65	2,77	$2,85 \times 10^{-2}$	-1,545

Gráfico nº 20

PARÂMETROS DE ARRHENIUS

$$\Delta E^{\ddagger} = 90,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\log B = 11,6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9991$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -23,1_5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 95,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 88,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

t(°C)	$k_2.\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
-20	$7,42.10^{-8}$
0	$1,74.10^{-6}$
50	$8,39.10^{-4}$
100	$7,73.10^{-2}$
150	2,44

Os produtos de reação não foram isolados porque quando utilizamos o ion azoteto como nucleófilo, já sabíamos que o produto de substituição era instável.

Além disso, as reações de $S_N Ar$ (ativado) deslocando cloro, são reações bem comportadas, sempre formando o produto normal de substituição. Então, nesta fase de pesquisa decidimos dar enfase nas medidas de velocidade dos substratos.

Gráfico n.º 19

$(a-x)^{-1}$

40

35

30

25

5

10

15

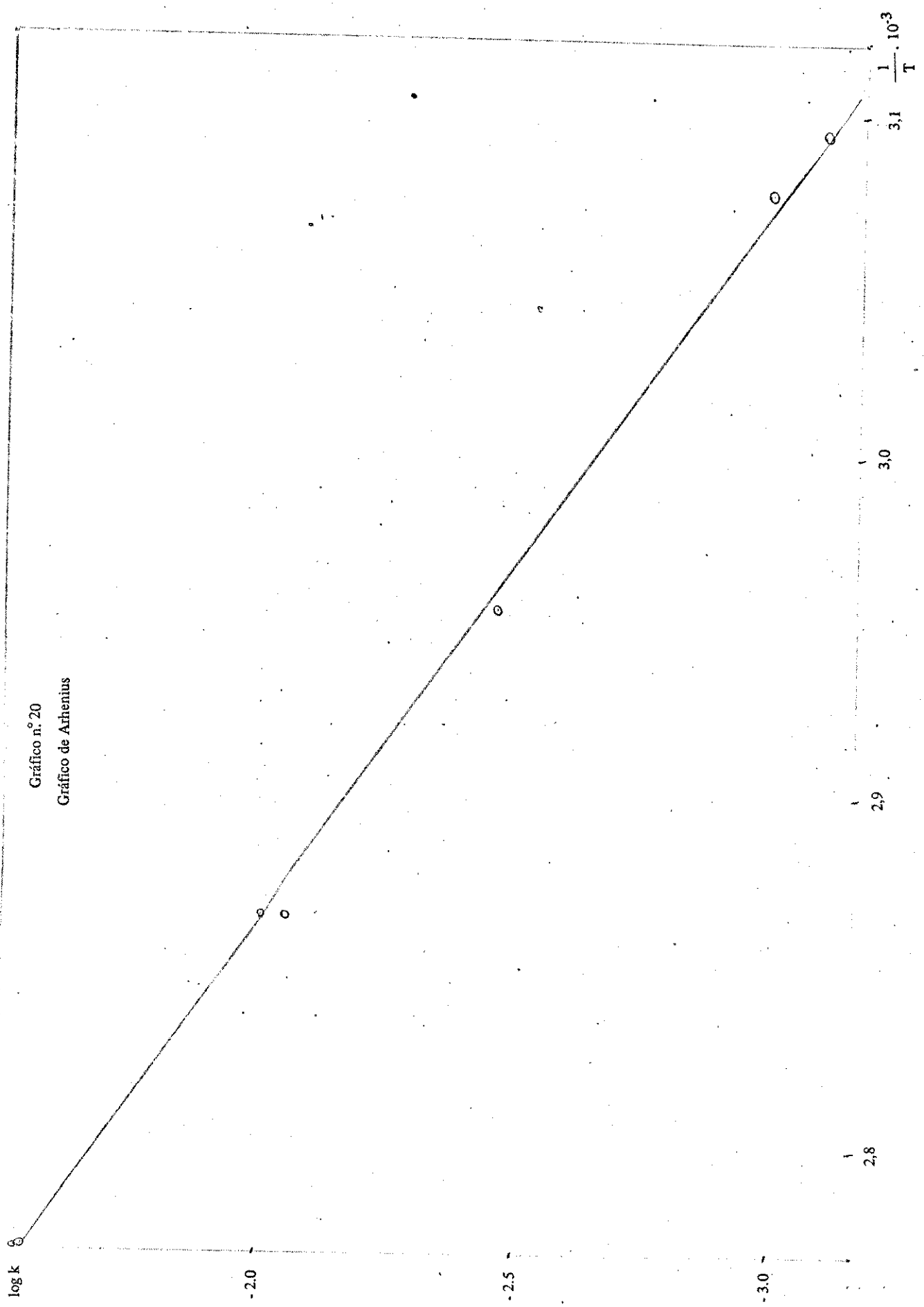
20

25

30

$tx10^3(s)$

Gráfico n.º 20
Gráfico de Arrhenius



RESULTADOS COMPARATIVOS E DISCUSSÃO

7. Resultados Comparativos e discussão

Com os resultados obtidos e alguns da literatura, construímos tabelas e gráficos, a fim de analisar melhor os dados.

Os valores de $\Delta E^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ são dados em kJ.mol^{-1} .
 $\Delta G^\ddagger = \Delta E^\ddagger - RT + T\Delta S^\ddagger$.

Os valores de $\Delta S^\ddagger$ são dados em $\text{J.Mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Os valores das constantes de velocidade (k_2) são dados em $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Os valores de $\log B$ são dados em $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Os valores de ρ e σ^- , quando não encontrados na literatura, foram calculados através dos gráficos.

TABELA "A"

Reação do MeO^- em metanol com 1-cloro-2-nitro-4-x-benzeno a 50°C
 com $\rho = 3,90^a$

4-Substituinte	k_2	σ^-	$\Delta E^\ddagger$	$\log B$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
- $\text{H}^{b,c}$	$2,52.10^{-6}$	0	98,9	10,4	-54,7	113,9
- NO_2^d	$2,88.10^{-1}$	1,27	73,0	11,25	-38,5	82,7
- CH=NPh^g	$8,02.10^{-4}$	0,64	91,7	11,7	-29,9	98,7
- N=NPh^e	$1,04.10^{-3}$	0,67	85,1	10,8	-47,1	97,6
- $\text{CH=O}^{c,f}$	$5,64.10^{-3}$	0,86	105,4	14,8	+28,2	93,6
- $\text{C}\equiv\text{N}^{cf}$	$7,06.10^{-3}$	0,88	107,2	15,2	+37,1	92,5
- N=O^e	$1,58.10^0$	1,49	67,7	11,15	-40,4	78,1

Gráfico "A" (relativo à tabela "B")

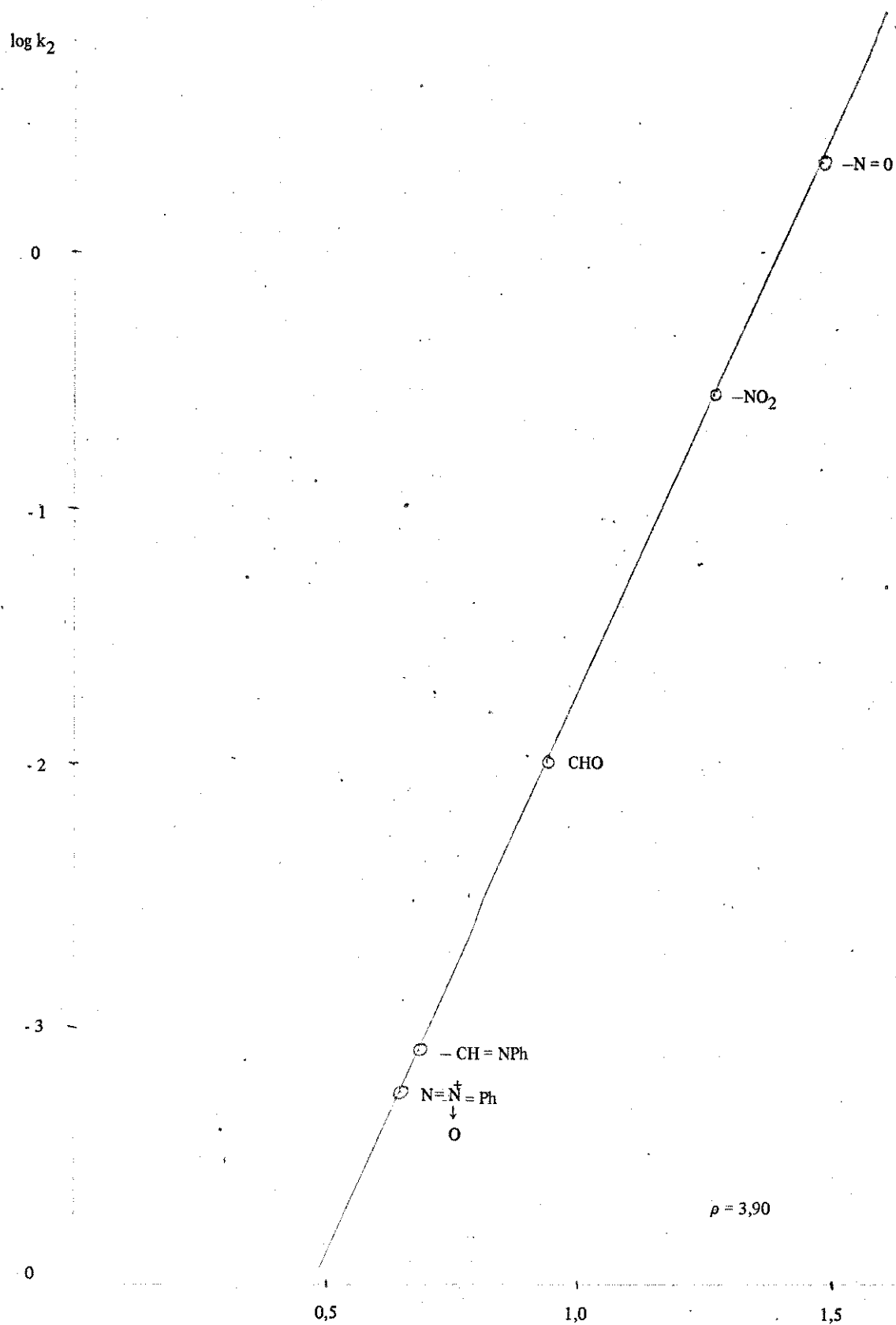
a. J. Miller, Aust. J. Chem., 9, 61 (1956).

b. J. Miller, J. Chem. Soc., 3550 (1952).

c. R.L. Heppollette and J. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4265 (1953).

d. A.L. Beckwith, J. Miller and G.D. Leahy, J. Chem. Soc. 3552 (1952).

Gráfico de Hammett
Gráfico "A"



- e. J. Miller and A.J. Parker, Aust. J. Chem., 1958, 11, 302.
 f. Estes resultados cinéticos são aparentes devido à reação competitiva de formação do semi-acetal.
 g. Valores calculados nesta tese.

TABELA "B"

Reações de N_3^- em Metanol com 1-Cloro-2-Nitro-4-x-Benzeno à $50^\circ C$ ⁹
 ($\rho=4,88$)

4-Substituente	k_2	σ^-	$\Delta E^\ddagger$	$\log B$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
- NO ₂	$5,36 \cdot 10^{-3}$	1,27	73,9 ₅	9,7	-68,1	93,3
- CH=O	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,93	94,3 ₅	11,3	-37,6	103,8
- CH=NPh	$8,56 \cdot 10^{-6}$	0,70	85,9	8,8	-85,4	110,8
- CH=NOH	$1,60 \cdot 10^{-6}$	0,55	75,7	6,4 ₅	-130,4	115,1

Gráfico "B" (relativo à tabela "B")

Reação de HO^- em Dioxano: MeOH (75:25, v:v) com 1-Cloro-2-Nitro-4-x-Benzeno à $50^\circ C$ ($\rho=4,05$)⁹

TABELA "C"

4-Substituente	k_2	σ^-	$\Delta E^\ddagger$	$\log B$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
- CH=N ⁺ _{Ph} O ⁻	$5,20 \cdot 10^{-2}$	0,95	69,4 ₅	9,9 ₅	-54,6	83,2 ₅
- NO ₂	1,01	1,27	65,6 ₅	10,6 ₅	-41,7	75,7

Devido ao caráter semelhante do comportamento do composto nitro quando se utiliza a mistura de solventes Dioxano: água (75:25,v:v), traçamos uma reta paralela no gráfico de Hammett.

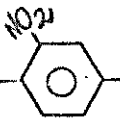
Vale lembrar, que compostos do tipo LG^N  X, sempre há valores de $\rho \sim 4$ com reagentes fortes como MeO^- e HO^- e um pouco maior com reagentes como N_3^- .

Gráfico de Hammett
Gráfico "B"

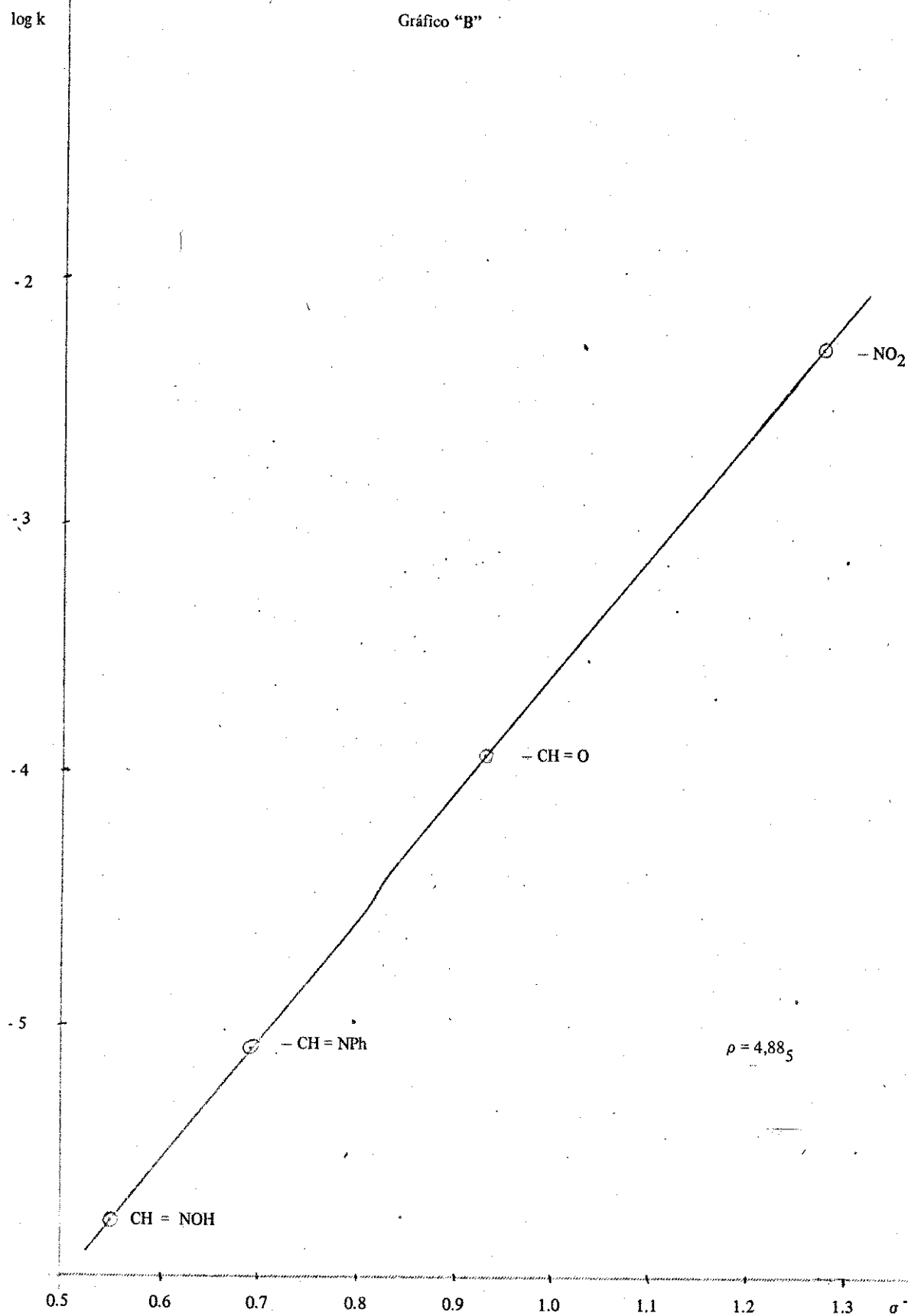


TABELA "D"

Reação de HO^- em dioxano: água (75:25, v:v)^h com 1-Cloro-2-nitro-4-x-Benzeno a 50°C ($\rho=4,05$).

4-Substituente	k_2	σ^-	$\Delta E^\ddagger$	$\log B$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
- NO_2	$1,23 \cdot 10^{-2}$	1,27	71,5	9,8	-66,2	90,2
- $\text{N}=\text{N}^+\text{O}^-_{\text{Ph}}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,62	87,2	9,5 ₅	-71,0	107,4
- $\text{N}^+\text{O}^-_{\text{NPh}}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,77	80,9	9,1 ₅	-78,6	103,6

h. J. Miller and A.J. Parker, Aust. J. Chem. 9, 302 (1956).

Gráfico "C" (relativo às tabelas "C" e "D")

TABELA "E"

Reação de N_3^- em Metanol-benzeno (60:40, v:v) com 1-Cloro-2-nitro-4-x-Benzeno a 50°C ($\rho=5,11$)^g

4-Substituente	k_2	σ^-	$\Delta E^\ddagger$	$\log B$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
- NO_2	$6,39 \cdot 10^{-3}$	1,27	80,6	10,8 ₅	-46,1	92,8
- CH=O	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,93	106,2	11,9	-26,0 ₅	111,9
- $\text{CH=N-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$	$5,30 \cdot 10^{-6}$	0,79	94,3	11,3	-38,5	104,1

Dados utilizados para traçar gráfico "D"

log k

Gráfico de Hammett
Gráfico "C"

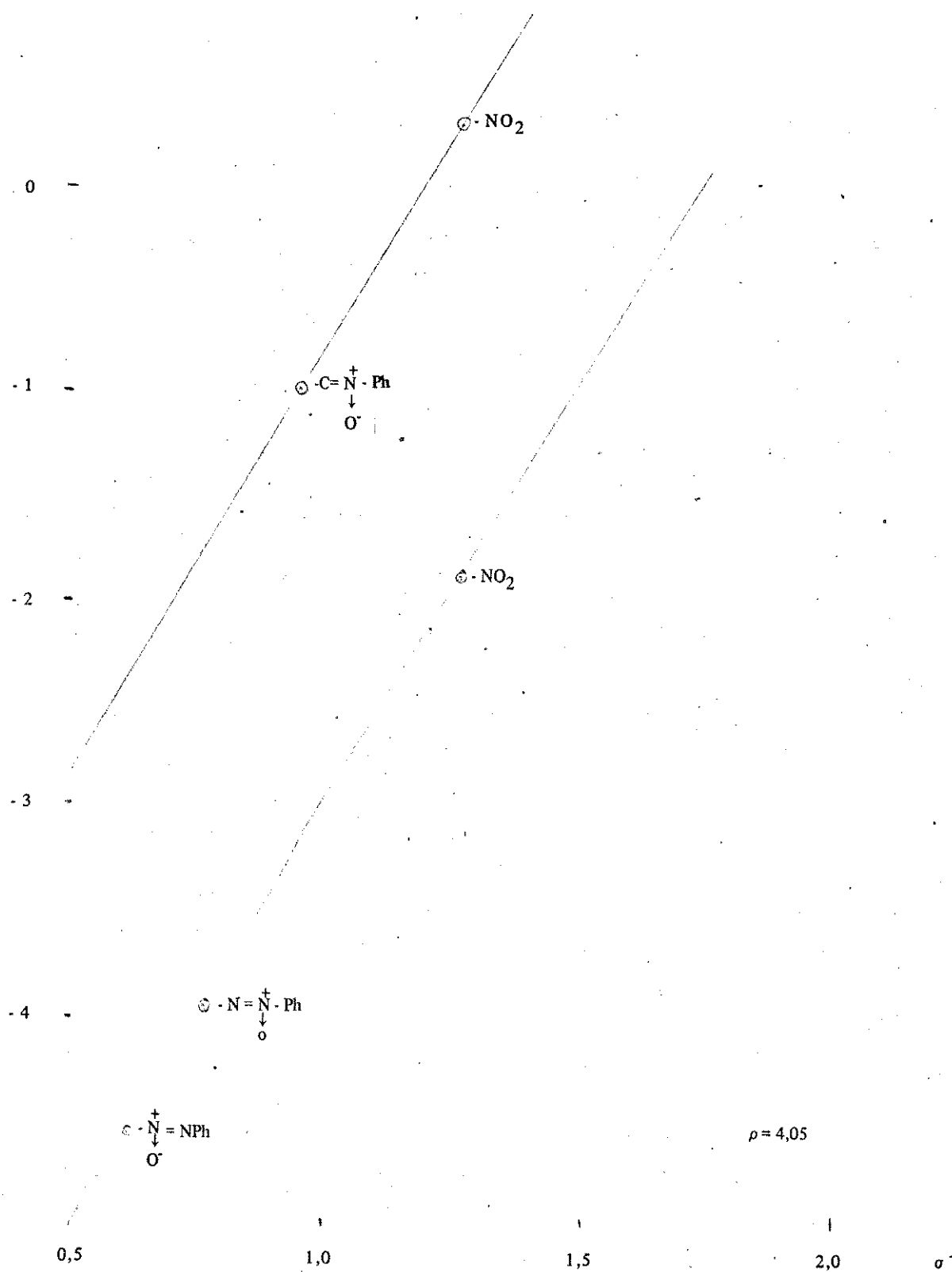


Gráfico de Hammett

Gráfico "D"

log k

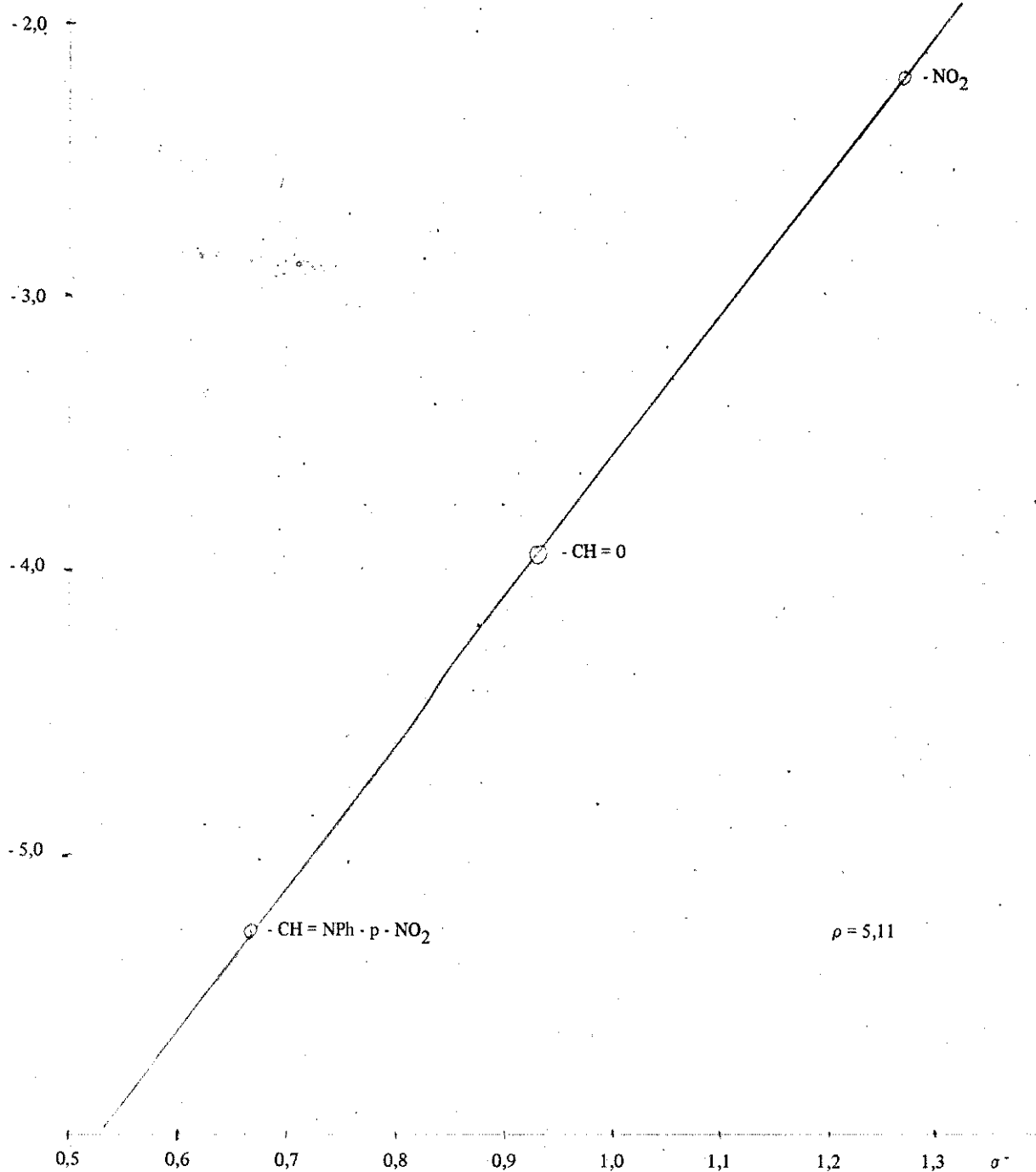


TABELA "F"

Grupos substituintes e valores de σ^-

Substituintes	σ^-
- CH=NPh	0,64 ^a
- CH=N-C ₆ H ₄ NO ₂ -p	0,78 ^a
- CH=N ⁺ _{Ph} O ⁻	0,95 ^a
- CH=NOH	0,50 ^a
- N = NPh	0,67 ^b
- N = N ⁺ _{Ph} O ⁻	0,62 ^b
- N ⁺ -O ⁻ = NPh	0,77 ^b
- N = O	1,49 ^b
- C $\equiv$ N	1,00 ^c
- CH=O	0,92; 0,94 ^c

a = valores calculados nesta tese

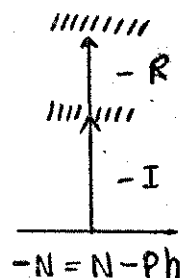
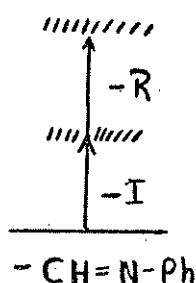
b e c = valores da literatura^{3,5}

DISCUSSÃO

Comparando $-\text{CH}=\text{NPh}$ com $-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ pode-se prever

- i) que o efeito indutivo ($-I$) do grupo $-\text{CH}=\text{NPh}$ é menor, devido a diferença de eletronegatividade de $-\text{C}=\text{}$ e $-\text{N}=\text{}$.
- ii) que o seu efeito conjugativo ($-R$) é maior, devido sua ligação- π ser heteropolar invés de homopolar ($-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$).

Nossos resultados mostram o resultado interessante de acordo com estes conceitos, - que o poder ativante dos dois grupos é aproximadamente igual. Podemos visualizar a comparação da seguinte forma:



Comparando $-\text{CH}=\text{NPh}$ com $-\text{C}\equiv\text{N}$ pode-se prever

- i) que o efeito indutivo ($-I$) do grupo $-\text{CH}=\text{NPh}$ é menor, pois o carbono com hibridização sp^2 ligado com dupla ao Nitrogênio sp^2 e no grupo ($-\text{C}\equiv\text{N}$) o carbono está hibridizado sp ligado com tripla ao Nitrogênio sp ;
- ii) que o efeito conjugativo $-R$ é provavelmente menor.

A última previsão é mais especulativa. O raciocínio é que no grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$ a mudança dos elétrons da ligação π conjugado que aumenta a carga negativa no nitrogênio - pode ser facilitada se os elétrons π ortogonal se deslocarem na direção contrária em efeito de contrabalanceamento.

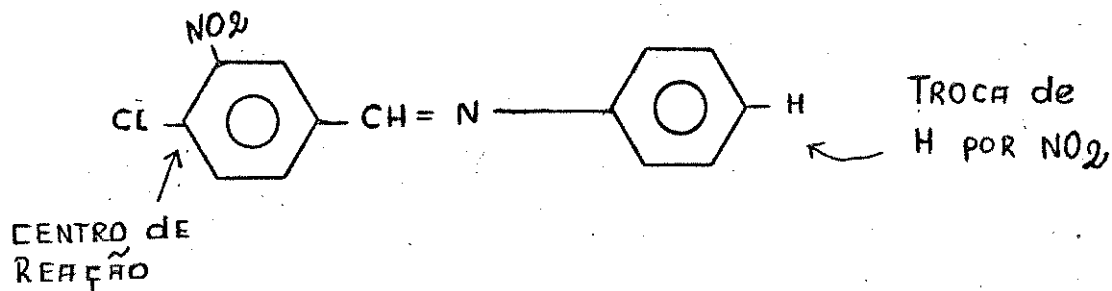
Também devemos comparar $-\text{CH}=\text{NPh}$ com $-\text{CH}=\text{O}$. Nesses grupos, esperamos que a contribuição do efeito conjugativo ($-R$) seja maior que o efeito indutivo ($-I$). O efeito $-I$ relaciona-se somente às diferenças de eletronegatividade diferenciados pelo átomo ligado ao carbono. O efeito $-R$ relaciona-se às ligações π -hetero-

polar. Pode-se prever que tanto o efeito -R como o efeito -I são maiores quando se tem o grupo -CH=O como substituinte.

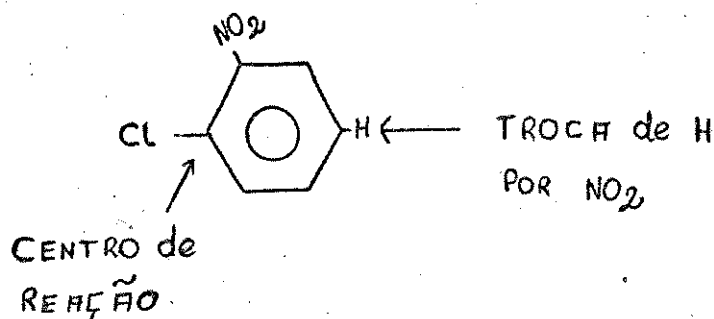
Os valores obtidos σ^- 0,64 (-CH=NPh) e 0,93 (-CH=O) estão de acordo com estes comentários.

Em extensão destes estudos, comparamos os grupos -CH=NPh e -CH=N-C₆H₄NO₂(p). O grupo -NO₂ no anel benzenico ligado ao nitrogênio deve resultar em aumento do efeito -I e -R. Verificamos a mudança de σ^- de 0,64 para 0,79.

A diferença ($\Delta\sigma^-$) de 0,15 é o resultado da troca de H por -NO₂ distante do centro de reação (posição 4').



Em contraste, notamos que no sistema



O valor de $\Delta\sigma^- = 1,27$ (σ^- do p-NO₂ = 1,27, e $\sigma^-_{\text{H}} = 0$). Assim podemos calcular um "coeficiente de transmissão" do efeito eletrônico através do primeiro sistema = $\frac{0,15}{1,27} = 0,12$.

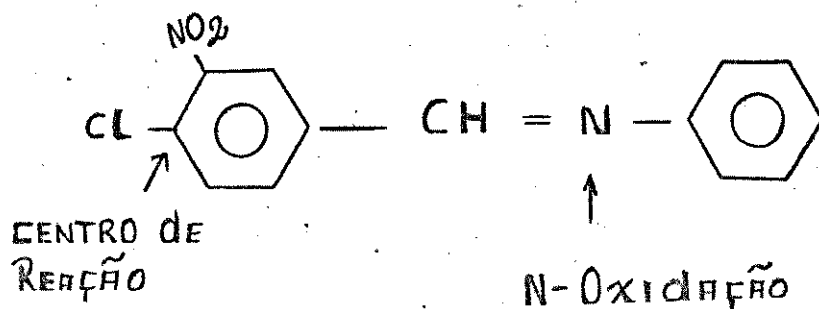
Agora podemos considerar o grupo fenil - nitrona, -CH = N⁺≡N⁻, que pode ser relacionado com diversos grupos, mas especialmente com -CH=N-Ph, -N=N⁺≡N⁻, -CH=O e -C≡N.

A primeira comparação $-\text{CH}=\text{NPh}$ e $-\text{CH}=\text{N}^+\text{Ph}^-$ mostra o efeito de N-oxidação.

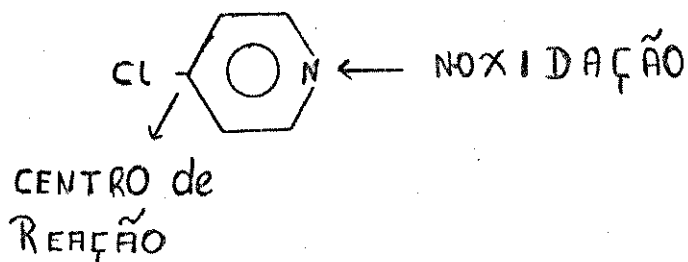
Pode-se prever um aumento considerável dos efeitos -I e -R com algum contrabalanceamento devido ao efeito retrodoador $-\text{CH}=\text{N}^+\text{Ph}^-$ do O^- . Contudo o efeito -R ajuda a reação estudada e contém elemento -M -E (efeitos mesomericos e eletromericos). O efeito +R (retrodoador do O^-) não ajuda a reação estudada e contém somente um elemento +M. Além disso, o efeito implica no desenvolvimento de carga negativa sobre carbono sp^2 fora do anel.

Então, não esperamos um contrabalanceamento de grande importância.

De acordo com estes comentários, verificamos um aumento considerável de σ^- de 0,64 até 0,95. Notamos que o valor de $\Delta\sigma^- = 0,31$ corresponde à N-oxidação na seguinte posição



Na base dos dados de Liveris e Miller³⁴ vemos que na seguinte situação



O valor de $\Delta\sigma = 0,36$. A quase igualdade de $\Delta\sigma^-$ é de grande interesse, sugerindo que o efeito +R (mesmo somente +M) do O^- no sistema N-óxido de piridínio é bastante grande porque há um O^- ligado diretamente a um anel altamente π -deficiente. Em contraste o efeito através da nitrona é muito menor.

Na comparação de $-CH=N\overset{+}{\underset{Ph}{\text{C}}}\overset{-}{O}$ e $-N=N\overset{+}{\underset{Ph}{\text{C}}}\overset{-}{O}$ notamos valores de σ^- de 0,95 e 0,62 ($\Delta\sigma^-=0,33$).

A diferença favorecendo a nitrona, a primeira vista é surpreendente. Já vimos o aumento considerável dos efeitos -I e -R na N-oxidação das Bases de Schiff ($-CH=NPh$). Em comparação N-oxidação do grupo azo não tem efeito favorável. Os valores de σ -para $-N=N-Ph$ (azo) e $-N=N\overset{+}{\underset{Ph}{\text{C}}}\overset{-}{O}$ (β -azoxi) são 0,67 e 0,62. A diferença de 0,67 até 0,62 é tão pequena que se torna difícil afirmar com certeza que realmente há pequeno efeito desfavorável.

Notando que o Nitrogênio é um elemento bastante eletronegativo podemos esperar o efeito +R (retrodoador do O^-) ; $-N=N\overset{+}{\underset{Ph}{\text{C}}}\overset{-}{O}$, deveria ser consideravelmente maior do que no sistema $-CH=N\overset{+}{\underset{Ph}{\text{C}}}\overset{-}{O}$. A ligação π ainda não mostra muito caráter heteropolar. Então podemos perceber uma explicação razoável para o maior poder ativante do grupo nitrona.

Comparando $-CH=N\overset{+}{\underset{Ph}{\text{C}}}\overset{-}{O}$ e $-CH=O$ notamos igualdade aproximada dos valores de σ^- (0,95 e 0,92 ou 0,94). Este resultado é especialmente interessante porque já prevemos (e pretendemos estudar logo) que os grupos $-CH=N\overset{+}{\underset{R^1}{\text{C}}}\overset{-}{R^2}$ (R^1, R^2 alquil ou aril) deverão ter maior poder ativante que o grupo $-CH=O$.

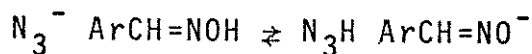
A igualdade de nitrona e aldeído, então dão apoio experimental a nossa previsão, porque é prevista a posição intermediária da Nitrona. Vale comparar (Liveris e Miller³⁴, 1963) a posição intermediária de $\overset{+}{N} - O^-$ na sequência $\begin{array}{c} \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \end{array}$

Finalmente, comparamos a nitrona com o grupo nitrila, com valores de $\sigma^-=0,95$ e 1,00. Neste caso, também há a quase igualdade. Especulativamente sugerimos que neste par existe uma quase igualdade também nos efeitos -I e -R.

A comparação do poder ativante do grupooxima ($-CH=NOH$) e Base de Schiff ($-CH=NPh$) mostram um resultado de grande interesse

se, a saber, o grupo oxima é menos ativante. Devido à eletronegatividade do oxigênio (-OH) concluiríamos que há algum aumento dos efeitos -I e -R aumentando o poder ativante. O resultado contrário indica que deve haver algum outro fator a ser considerado.

Primeiramente devemos considerar a possível influência de uma reação ácido-base entre o reagente (N_3^-) e a oxima:



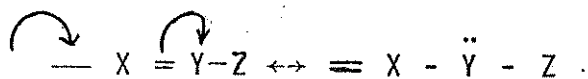
Portanto, oximas são ácidas, bem mais fracas do que $H-N_3$, ou oximatos são bases bem mais forte do que N_3^- .

Assim, o equilíbrio desta reação tipicamente, está deslocado para a esquerda. Não esperamos que os grupos p-Cl e m- NO_2 no anel benzenico ($Cl-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH=NO}^-$) tenham muito efeito na basicidade da unidade $^-O-N=CH-Ar$.

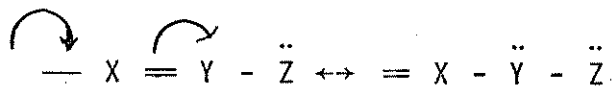
Então temos que pensar em um outro fator. Sugerimos um efeito nunca considerado anteriormente a saber um "efeito- α invertido".

O efeito α^{35} é a maior nucleofilicidade do que a esperada nas espécies que contêm o esqueleto $N\ddot{U}-\text{átomo}-\alpha$ (ambos com pares de eletrons não compartilhados). Uma contribuição a este aumento, que é bastante aceita, é que há uma interação desfavorável entre estes pares de eletrons que é aliviado na formação do estado de transição da reação nucleofílica do reagente.

No caso de um sistema geral



O efeito -R resulta na formação de uma unidade com eletrons não compartilhados nos átomos vizinhos. Então o conceito de inversão do "efeito- α " é que o efeito -R é dificultado em comparação com um grupo de classe parecida, onde Z não tem par de eletrons não compartilhados.



O nosso resultado é claramente insuficiente para ve

rificar a existência do "efeito- α invertido", mas pelo menos está de acordo com o conceito e não há outra explicação mais óbvia. Pretendemos ampliar nossos estudos na tentativa de verificar o efeito.

Estudos anteriores^{36,37,38} do poder ativante dos grupos $-\text{CH}=\text{O}$ e $-\text{C}\equiv\text{N}$ nas reações $\text{S}_{\text{N}} \text{Ar}$ mostraram que com o ion metóxido (MeO^-) houve uma reação competitiva de Ad_{N} ao carbono eletrofílico destes grupos. Foram formadas as bases conjugadas de semi-acetal e imido-ester respectivamente.

Como a adição é reversível, a substituição nucleofílica ao carbono aromático completa-se, mas os resultados cinéticos foram afetados. Especificamente a competição resulta em valores aparentes de $\Delta E^\ddagger$ e $\log B$ bem altos em relação aos valores esperados pelos grupos que possuem efeitos $-I$, $-R$ de poder semelhante. Os valores de k_2 (constante de velocidade) foram menos afetados.

Com o ion azoteto (N_3^-) a competição foi de menor importância e com o ion tiocianato (SCN^-) como nucleófilo foi possível medir o poder ativante destes grupos sem o problema da competição³.

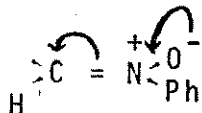
Pode-se prever a menor força eletrofílica do carbono em $\text{>C}=\text{NAr}$ do que em $\text{>C}=\text{O}$, prevendo-se assim menor problema de reação competitiva de Ad_{N} nesses estudos. Grupos atraentes de elétrons no anel aromático (Ar) ligado ao nitrogênio de $\text{>C}=\text{NAr}$ devem causar aumento da força eletrofílica do carbono.

De acordo com esta discussão e baseando-nos dos dados nas Tabelas, verificamos:

- i) com o ion azoteto (N_3^-) - competição fraca com 4-Cloro-3-Nitrobenzaldeído; nenhuma competição com 4-Cloro-3-Nitrobenzilidenanilina; mas competição fraca com 4-Cloro-3-Nitro-benziliden-4'-Nitroanilina;
- ii) com o ion metóxido (MeO^-)^{3,36-38} - competição fraca com 4-Cloro-3-Nitrobenziliden-anilina, mas consideravelmente menor que o efeito descoberto em estudos anteriores com um aldeído parecido.

É interessante que os estudos da reação do ion hi-

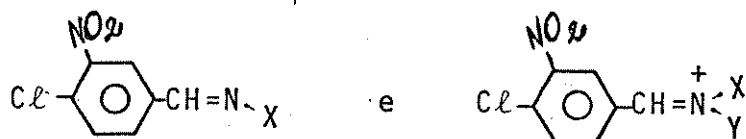
dróxido (HO^-) com N-fenil- α -[4'-Cloro-3'-Nitro-fenil]-nitrona em álcool-dioxano não mostra reação competitiva de Adição Nucleofílica. Este resultado é um pouco surpreendente; indicando uma relação de substituição nucleofílica aromática e adição nucleofílica diferente dos compostos da classe >C=N' simples. É razoável pensar na conjugação interna envolvida,



mesmo fraca, que deve dificultar a aproximação de um nucleófilo ao carbono da ligação insaturada heteropolar

RESUMO

Hã poucas informações quantitativas da influência de grupos substituintes no anel aromático das classes $\text{Ar}-\text{C}=\text{N}-\text{X}$ e $\text{Ar}-\text{C}=\text{N}^+\text{X}^-\text{Y}$. Também quase não existe comparações destas classes com outros substituintes nos quais há uma ligação α, β -insaturada no anel aromático. Decidimos então sintetisar diversos compostos (alguns novos) do tipo



e utilizã-los para fazer estudos preliminares e exploratórios no ramo.

Com estes compostos foi possível medir as reações, razoavelmente fáceis, de deslocamento do cloro. Em comparações, também com compostos padrão foram determinados os diversos parâmetros de reação e valores da constante de substituintes e de reação de Hammett (σ^- e ρ).

As reações foram seguidas utilizando titulações potenciométricas; e os diversos compostos verificados pela micro-análise e métodos espectrométricos.

Foram obtidos e comparados os seguintes valores de σ^- (constante de substituinte de Hammett).

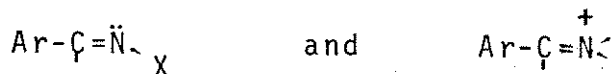
grupo substituinte	σ^-
$-\text{CH}=\text{NPh}$	0,64
$-\text{CH}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2(\text{p})$	0,78
$-\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^-\text{Ph}$	0,95
$-\text{CH}=\text{NOH}$	0,50
$-\text{N}=\text{NPh}$	0,67
$-\text{N}=\text{N}^+\text{O}^-\text{Ph}$	0,62
$-\text{N}^+\text{O}^-\text{NPh}$	0,77
$-\text{N}=\text{O}$	1,49
$-\text{C}\equiv\text{N}$	1,00
$-\text{CH}=\text{O}$	0,93

Estes valores foram analisados e discutidos.

Foi avaliado e discutido, também, as possíveis interações do reagente nucleofílico ao carbono dos grupos $\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N-}_\text{X}$ e $\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}\overset{\text{X}}{\underset{\text{Y}}{<}}$.

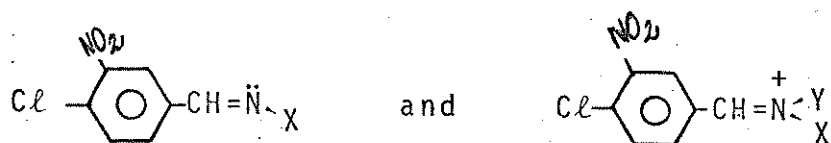
ABSTRACT

There is little quantitative information in aromatic substitution reactions on the influence of α , β -unsaturated substituents in compounds of the type:



There is also very little known about the effects of these substituents in comparison with other groups in which there is unsaturation α , β to the ring.

We decided therefore to synthesize a number of compounds (some new) of the type:



and use them in preliminary and exploratory studies of the field.

With these compounds it was possible to measure quantitatively the relatively facile displacement of the chlorine. Hammett reaction and substituent constants (ρ and σ^-) were determined in comparison with suitable reference compounds.

Reactions were followed by potentiometric titration; and structures of compounds confirmed by micro-analysis and spectrometric methods.

The following values of Hammett substituent constants (σ^-) were obtained and compared.

Substituent	σ^-
$-\text{CH}=\text{NPh}$	0,64
$-\text{CH}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(\text{p})$	0,78
$-\text{CH}=\text{N}^+-\text{O}^-\text{Ph}$	0,95
$-\text{CH}=\text{NOH}$	0,50
$-\text{N}=\text{NPh}$	0,67
$-\text{N}=\text{N}^+-\text{O}^-\text{Ph}$	0,62
$-\text{N}^+-\text{O}^-\text{NPh}$	0,77
$-\text{N}=\text{O}$	1,49
$-\text{C}\equiv\text{N}$	1,00
$-\text{CH}=\text{O}$	0,93

These values were analysed and discussed.

Possible interactions of the nucleophile with the unsaturated carbon in the various groups: $\text{>C}=\ddot{\text{N}}-\text{X}$ and $\text{>C}=\text{N}<\text{X}^{\text{Y}}$ were also evaluated and discussed.

Referências Bibliográficas

1. J. Miller, "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier , Amsterdam, London, New York, 90-91 (1968).
2. R.L. Heppolette and J. Miller, Chem. and Ind., 904 (1954) e trabalhos não publicados.
3. J. Miller, A.J. Parker and (in part) B.A. Bolto, J. Am. Chem. Soc., 79, 93 (1957).
4. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 77, 180 (1955).
5. J. Miller and A.J. Parker, Aust. J. Chem., 11, 302 (1958).
6. J. Miller, Aust. J. Chem., 9, 61 (1956).
7. B.A. Bolto and J. Miller, Chem. and Ind., 640 (1953).
8. J. Miller, Ciência e Cultura, 24, 121 e 317 (1972).
9. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" , 2ª edição, G. Bell and Sons Ltd., London, 437 (1969).
10. J.F. Bunnett and J.K. Kim, J. Am. Chem. Soc., 92, 7463 e 7474 (1970).
11. K.C. Ho, J. Miller and K.W. Wong, J. Chem. Soc. B, 310 (1966).
12. J.N. Brønsted, Rec. Trav. Chim., 42, 718 (1923).
13. G.N. Lewis, Trans. Faraday Soc., 19, 452 (1923).
14. C.B. Scott and G.C. Swain, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
15. D.L. Hill, K.C. Ho and J. Miller, J. Chem. Soc. B, 299 (1966).
16. J.F. Bunnett, Annual Rev. of Phys. Chem., 14, 271 (1963).
17. J.O. Edwards and R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 84, 24 (1962).
18. J. Miller and A.J. Parker, J. Am. Chem. Soc., 83, 117 (1961).
19. H.K. Schläfer and W. Schaffer nicht, Angew. Chem., 17, 618 (1960).
20. F.H. Kendall, J. Miller and R. Wong, J. Chem. Soc. B, 1521 (1971).
21. A.J. Parker, Quart. Rev., 16, 163 (1962).
22. A.J. Parker, J. Chem. Soc., 1328 (1961).
23. G.C. Finger and C.W. Kruse, J. Am. Chem. Soc., 78, 6034 (1956).
24. C.L. Loitta and H.P. Harris, J. Am. Chem. Soc., 96, 2250 (1974).
25. C.L. Loitta, H.P. Harris, M. McDermott, T. Gonzalez and K. Smith, Tetrahedron Lett. 2417 (1974).
26. J.W. Zubrick, B.I. Dunbar and H.D. Durst, Tetrahedron Lett., 71 (1975).
27. E.J. Hoffman, P.A. Dame, J. Am. Chem. Soc., 41, 1015 (1919).
28. R.L. Heppolette, I.R. Lantzke and J. Miller, Aust. J. Chem., 9, 299 (1956).
29. F. Barrow and E.D. Griffiths, J. Chem. Soc., 119, 212 (1921).
30. B.A. Bolto and J. Miller, J. Org. Chem., 520 (1958).
31. M.E.C. Biffin, J. Miller and R. Roper, Aust. J. Chem., 22, 2555 (1969).

32. P.J.S. Moran, Tese de Doutorado em andamento.
33. H.H. Hodgson and H.G. Beard, J. Chem. Soc., 24 (1927).
34. M. Liveris and J. Miller, J. Chem. Soc., 3482 (1963).
35. N.J. Finn and J.O. Edwards, Int. J. Chem. Kinetics, 5, 1(1973) e referências citadas.
36. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 76, 448 (1954).
37. R.L. Heppollette, J. Miller and V.A. Williams, J. Am. Chem.Soc., 78, 1975 (1956).
38. N.S. Bayliss, R.L.Heppollette, L.H. Little and J. Miller, J. Am~~er~~ Soc., 78, 1978 (1956).