



INSTITUTO DE QUIMICA

ALGUNS ASPECTOS DE
REATIVIDADE NUCLEOFILICA NAS REAÇÕES
DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFILICA AROMÁTICA

EMIKA SAKAZAKI

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSEPH MILLER

CAMPINAS - 1976

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"For there is nothing hidden that will not
become public, nothing under cover that
will not be made known and brought into
the open".

Luke 8, v.17
(The New English Bible)

*À memória de meu pai e Lucy
à minha mãe
e Helena.*

AGRADEÇO.

- . aos professores, colegas, amigos e funcionários do Instituto de Química da Unicamp, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio, sugestões e incentivo;
- . ao Prof. Dr. Walter Martins, pela correção do texto;
- . à Fundação Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade concedida para a efetivação deste trabalho;
- . ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química, e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campelo, Diretor Associado do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- . à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio a nossa equipe com o auxílio fornecido ao orientador;
- . a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo apoio recebido através do Instituto de Química da Unicamp.

Em especial:

ao Prof. Dr. Joseph Miller
pela orientação segura e amiga.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS DO TRABALHO	2
III. PARTE TEÓRICA	3
III.1. S_N^{Ar} em geral	3
III.1.1. Mecanismo bimolecular S_N^2	3
III.1.2. Mecanismo de eliminação-adição ou ben zino.	4
III.1.3. S_N^2 aromático ativado ou mecanismo de adi ção-eliminação.	5
III.1.4. Mecanismo S_N^{1Ar}	6
III.1.5. Evidências do mecanismo da substituição nucleofílica aromática radical.	7
III.1.6. Fotosubstituição aromática.	8
III.2. Comparação de sistemas orgânicos homo e heteroarom áticos.	8
III.3. Alguns aspectos da substituição nucleofílica dos compostos heteroaromáticos.	11
III.4. Reatividade de sistemas heteroaromáticos via meca- nismo adição-eliminação.	12
III.4.1. Azabenzenos substituídos.	12
III.4.2. Diazinas monocíclicas.	14
III.4.3. Triazinas monocíclicas.	14
III.4.4. Tetrazinas monocíclicas.	15
III.5. Sistemas heteroaromáticos π -excedentes monocí- clico e derivados π -deficientes.	15

III.6. Nucleofilicidade.	16
III.6.1. Em geral.	16
III.6.2. Comparação entre substituição nucleofílica ao C alifático saturado e C aromático.	19
III.7. Efeito- α	22
III.8. Reatividade de reagentes.	26
III.9. Efeito dos solventes.	28
III.9.1. Em geral.	28
III.9.2. Reações S_NAr	31
III.10. Mobilidade do grupo abandonador.	33
IV. PARTE EXPERIMENTAL	40
IV.1. Técnica da determinação da velocidade.	41
IV.2. Cálculo das constantes de velocidades.	42
IV.2.1. Com os reagentes nas proporções equimolares.	42
IV.2.2. Com os reagentes nas proporções 1:2.	43
IV.3. Cálculo dos parâmetros de Arrhenius.	43
IV.4. Método analítico utilizado para seguir as reações. .	45
IV.5. Procedimento para a determinação do íon haleto.	45
IV.6. Procedimento para titulações quando os reagentes foram tiocianato, tiouréia e selenocianato em presença de haletos (Cl^- ou I^-).	45
IV.7. Aparelhagens e material utilizados.	46
IV.8. Solventes utilizados.	48
IV.8.1. Dimetilformamida.	48
IV.8.2. Metanol.	48

IV.9. Reagentes nucleofílicos.	48
IV.9.1. Metóxido de sódio.	48
IV.9.2. Hidróxido de sódio.	48
IV.9.3. Ácido benzohidroxâmico (ânion).	49
IV.9.4. Sulfato de hidrazina (base livre).	50
IV.9.5. Acetoxima (ânion).	50
IV.9.6. Cianato de potássio.	50
IV.9.7. Cloridrato de hidroxilamina (base livre). .	50
IV.9.8. Tiouréia.	51
IV.9.9. Selenocianato de potássio.	51
IV.9.10. Azoteto de sódio.	51
IV.9.11. Ácido m-clorobenzóico (ânion).	52
IV.9.12. Ácido m-cloroperbenzóico (ânion).	52
IV.9.13. Experiências com:	53
9.13.1. 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno.	53
13.1.1. Medidas de constantes de ve locidades para a reação com SCN ⁻ em MeOH.	53
1. Método utilizado.	53
2. Procedimento.	53
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de K SeCN com 1-cloro-2,4- dinitrobenzeno em MeOH..	53
4. Parâmetros de Arrhenius.	57
5. Constantes de veloci- des calculadas.	57
13.1.2. Medidas de constantes de ve locidades para a reação com tiocianato de potássio em	

metanol.	57
1. Método utilizado.	57
2. Procedimento.	57
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tio- cianato de potássio com 1-cloro -2,4-dinitroben- zeno em metanol.	58
4. Parâmetros de Arrhenius.	61
5. Constantes de veloci- dades calculadas.	62
13.1.3. Medidas de constantes de ve- locidades para a reação com m-clorobenzoato em metanol.	62
1. Método utilizado.	62
2. Procedimento.	62
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de m- clorobenzoato com 1-clo- ro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	62
4. Parâmetros de Arrhenius.	66
5. Constantes de veloci- dades calculadas.	66
13.1.4. Medidas de constantes de ve- locidades para a reação com m-cloroperbenzoato em meta- nol.	66
1. Método utilizado.	66
2. Procedimento.	67

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de m-cloroperbenzoato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	67
4. Parâmetros de Arrhenius.	70
5. Constantes de velocidades calculadas.	71
13.1.5. Medidas de constantes de velocidades para a reação com benzohidroxamato em metanol.	71
1. Método utilizado.	71
2. Procedimento.	71
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	71
4. Parâmetros de Arrhenius.	75
5. Constantes de velocidades calculadas.	76
13.1.6. Medidas de constantes de velocidades para a reação com acetoximato em metanol. ...	76
1. Método utilizado.	76
2. Procedimento.	76
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de acetoximato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em me	

tanol.	77
4. Parâmetros de Arrhenius.	80
5. Constantes de velocidades calculadas.	81
13.1.7. Medidas de constantes de velocidades para a reação com hidroxilamina na presença do cloridrato de hidroxilamina em metanol.	81
1. Método utilizado.	81
2. Procedimento.	81
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de hidroxilamina na presença de cloridrato de hidroxilamina com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	82
4. Parâmetros de Arrhenius.	85
5. Constantes de velocidades calculadas.	86
9.13.2. Iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico.	86
13.2.1. Medidas das constantes de velocidades para a reação com hidroxilamina na presença de cloridrato de hidroxilamina em metanol.	89
1. Método utilizado.	89
2. Procedimento.	90
3. Sumário dos resultados	

obtidos da reação de <u>hi</u> droxilamina na presença de cloridrato de <u>hidroxi</u> lamina com iodeto de 4- -cloro-1-metilpiridínico em metanol.	90
4. Parâmetros de Arrhenius.	94
5. Constantes de veloci- des calculadas.	94
13.2.2. Medidas de constantes de <u>ve</u> locidades para a reação com hidrazina na presença de sulfato de hidrazina em me- tanol.	94
1. Método utilizado.	94
2. Procedimento.	95
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de <u>hi</u> - drazina na presença de sulfato de hidrazina com iodeto de 4-cloro-1-me- tilpiridínico.	95
4. Parâmetros de Arrhenius.	98
5. Constantes de veloci- des calculadas.	99
13.2.3. Medidas das constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol.	99
1. Método utilizado.	99

2. Procedimento.	99
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de <u>cia</u> nato de potássio com 4- cloro-1-metilpiridínico em metanol.	99
4. Parâmetros de Arrhenius.	102
5. Constantes de veloci- dades calculadas.	103
13.2.4. Medidas das constantes de velocidades para a reação com azoteto de sódio em me- tanol.	103
1. Método utilizado.	103
2. Procedimento.	103
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de <u>azo</u> teto de sódio com 4-clo- ro-1-metilpiridínico em metanol.	103
4. Parâmetros de Arrhenius.	107
5. Constantes de veloci- dades calculadas.	108
13.2.5. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em metanol.	108
1. Método utilizado.	108
2. Procedimento.	108

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol.	108
4. Parâmetros de Arrhenius.	112
5. Constantes de velocidades calculadas.	113
13.2.6. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em dimetilformamida.	113
1. Método utilizado.	113
2. Procedimento.	113
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com 4-cloro-1-metilpiridínico em D.M.F.	113
4. Parâmetros de Arrhenius.	116
5. Constantes de velocidades calculadas.	117
13.2.7. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiouréia em metanol. ..	117
1. Método utilizado.	117
2. Procedimento.	117
3. Sumário dos resultados obtidos da reação com tiouréia com 4-cloro-1-	

obtidos da reação de <u>hi</u> droxilamina na presença de cloridrato de <u>hidroxi</u> lamina com iodeto de 4- -cloro-1-metilpiridínico em metanol.	90
4. Parâmetros de Arrhenius.	94
5. Constantes de veloci- des calculadas.	94
13.2.2. Medidas de constantes de <u>ve</u> locidades para a reação com hidrazina na presença de sulfato de hidrazina em me- tanol.	94
1. Método utilizado.	94
2. Procedimento.	95
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de hi- drazina na presença de sulfato de hidrazina com iodeto de 4-cloro-1-me- tilpiridínico.	95
4. Parâmetros de Arrhenius.	98
5. Constantes de veloci- des calculadas.	99
13.2.3. Medidas das constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol.	99
1. Método utilizado.	99

2. Procedimento.	99
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de <u>cia</u> nato de potássio com 4- cloro-1-metilpiridínico em metanol.	99
4. Parâmetros de Arrhenius.	102
5. Constantes de veloci- dades calculadas.	103
13.2.4. Medidas das constantes de velocidades para a reação com azoteto de sódio em me- tanol.	103
1. Método utilizado.	103
2. Procedimento.	103
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de azo- teto de sódio com 4-clo- ro-1-metilpiridínico em metanol.	103
4. Parâmetros de Arrhenius.	107
5. Constantes de veloci- dades calculadas.	108
13.2.5. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em metanol.	108
1. Método utilizado.	108
2. Procedimento.	108

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com 4-cloro-1-metilpiridíni-co em metanol.	108
4. Parâmetros de Arrhenius.	112
5. Constantes de velocidades calculadas.	113
13.2.6. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em dimetilformamida.	113
1. Método utilizado.	113
2. Procedimento.	113
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com 4-cloro-1-metilpiridíni-co em D.M.F.	113
4. Parâmetros de Arrhenius.	116
5. Constantes de velocidades calculadas.	117
13.2.7. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiouréia em metanol. ..	117
1. Método utilizado.	117
2. Procedimento.	117
3. Sumário dos resultados obtidos da reação com tiouréia com 4-cloro-1-	

metilpiridínico em MeOH.	117
4. Parâmetros de Arrhenius.	120
5. Constantes de velocidades calculadas.	121
13.2.8. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiouréia em dimetilformamida.	121
1. Método utilizado.	121
2. Procedimento.	121
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiouréia com 4-cloro-1-metilpiridínico em D.M.F..	121
4. Parâmetros de Arrhenius.	124
5. Constantes de velocidades calculadas.	125
9.13.3. 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno.	126
13.3.1. Medidas das constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol.	126
1. Método utilizado.	126
2. Procedimento.	126
3. Sumário dos resultados obtidos da reação de cianato de potássio com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	127
4. Parâmetros de Arrhenius.	130

5. Constantes de velocidades calculadas.	131
---	-----

V. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	132
V.1. Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- e Cl^- nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	132
V.2. Reações de alguns nucleófilos da estrutura NH_2X e da tiouréia com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	136
V.3. Reações de m-clorobenzoato, m-cloro-perbenzoato e benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	139
V.4. Comparação de acetoximato com MeO^- e alguns fenóxidos nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH. .	141
V.5. Reações de hidroxilamina, hidrazina e tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.	145
V.6. Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- nas reações com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.	148
V.7. Efeito de mudança do solvente.	151
V.8. Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- , Br^- e I^- nas reações com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno.	154
VI. SUMÁRIO	156
VII. SUMMARY	158
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
TABELAS	165
FIGURAS	181

TABELAS

<u>Tabela 1.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de <u>se</u> lenocianato de potássio com 1-cloro-2,4-dinitro benzeno em metanol.	54
<u>Tabela 2.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de tio cianato de potássio com 1-cloro-2,4-dinitroben- zeno em metanol; (em relação ao Cl^-).	58
<u>Tabela 3.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de m- clorobenzoato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	63
<u>Tabela 4.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de m- cloroperbenzoato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	67
<u>Tabela 5.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de ben zohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	72
<u>Tabela 6.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de ace toximato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em meta nol.	77
<u>Tabela 7.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de hi- droxilamina na presença de cloridrato de hidro- xilamina com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em meta nol.	82
<u>Tabela 9.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de hi- droxilamina na presença de cloridrato de hidro- xilamina com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridíni- co em metanol.	90

<u>Tabela 10.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de hidrazina com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol.	95
<u>Tabela 11.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de cianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol.	100
<u>Tabela 12.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de azoteto de sódio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol.	104
<u>Tabela 13.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol; (em relação ao Cl^-). .	109
<u>Tabela 14.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em dimetilformamida; (em relação ao Cl^-).	114
<u>Tabela 15.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação com tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol.	118
<u>Tabela 16.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em dimetilformamida.	122
<u>Tabela 17.</u>	Sumário dos resultados obtidos da reação de cianato de potássio com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno em metanol.	127
<u>Tabela I.</u>	Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- e Cl^- nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	135

<u>Tabela II.</u>	Reações de alguns nucleófilos da estrutura NH_2X e da tiouréia com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	137
<u>Tabela III.</u>	Reações de m-clorobenzoato, m-cloroperbenzoato e benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	140
<u>Tabela IV.</u>	Comparação de acetoximato com MeO^- e alguns fenóxidos nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	143
<u>Tabela V.</u>	Reações de hidroxilamina, hidrazina e tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.	146
<u>Tabela VI.</u>	Comparação de alguns pseudohaletos em MeO^- nas reações com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.	150
<u>Tabela VII.</u>	Efeito de mudança do solvente.	153
<u>Tabela VIII.</u>	Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- , Br^- e I^- nas reações com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.	155

FIGURAS

<u>Figura a.</u>	Representação generalizada de uma reação $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$. .	3
<u>Figura b.</u>	Forma geral do mecanismo eliminação-adição $\text{S}_{\text{N}}^2\text{Ar}$	4
<u>Figura c.</u>	Representação de dois perfis comuns de reação do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}^2\text{Ar}$ adição-eliminação ativado.	6

<u>Figura d.</u>	Sistemas arenetos. Complexos intermediários de algumas reações adição-eliminação S_N2 de benzenóides (A,B) e substratos heteroaromáticos (C,D,E).	10
<u>Figura e.</u>	Perfil de uma reação S_N2 alifática saturada.	20
<u>Figura f.</u>	Solvatação de ânions nos solventes protônicos e aprotônicos dipolares.	30
<u>Figura g.</u>	Mudança de solventes nas reações nucleofílicas.. . . .	31
<u>Figura h.</u>	Perfis de reação para reações de S_NAr (energia potencial versus coordenada de reação).	34
<u>Figura i.</u>	Perfis de reações calculadas de MeO^- em MeOH com o-halogenonitrobenzenos	36
<u>Figura j.</u>	Perfis de reações calculados de MeO^- em MeOH com p-fluornitrobenzeno e p-iodonitrobenzeno.	37
<u>Figura k.</u>	Pipeta de volume constante.	47
<u>Figuras 1,2 e 3.</u>	Reação de selenocianato de potássio com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH. temperaturas: 80,00, 92,00 e 99,00°C.	181
<u>Figuras 4,5 e 6.</u>	Reação de tiocianato de potássio com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH. temperaturas: 97,32, 111,62 e 128,30°C.	184
<u>Figuras 7,8 e 9.</u>	Reação de m-clorobenzoato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH. temperaturas: 108,55, 117,75 e 132,00°C.	187
<u>Figuras 10,11 e 12.</u>	Reação de m-cloroperbenzoato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH. temperaturas: -15,50, -3,70 e 14,80°C.	190

- Figuras 13,14 e 15. Reação de benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.
temperaturas: 46,92, 59,80 e 78,50°C. 193
- Figuras 16,17 e 18. Reação de acetoximato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.
temperaturas: 0,00, 15,00 e 31,70°C. 196
- Figuras 19,20 e 21. Reação de hidroxilamina na presença de cloridrato de hidroxilamina com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.
temperaturas: 60,50, 76,00 e 90,05°C. 199
- Figuras 25,26 e 27. Reação de hidroxilamina na presença de cloridrato de hidroxilamina com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.
temperaturas: -17,78, 9,22 e 15,61°C. 202
- Figuras 28,29 e 30. Reação de hidrazina na presença de sulfato de hidrazina com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.
temperaturas: -14,30, -0,41 e 14,44°C. 205
- Figuras 31,32 e 33. Reação de cianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.
temperaturas: 19,76, 35,70 e 35,70°C. 208
- Figuras 34,35 e 36. Reação de azoteto de sódio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.
temperaturas: -22,40, -10,40 e 14,20°C. 211
- Figuras 37,38 e 39. Reação de tiocianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.
temperaturas: 26,02, 35,60 e 51,37°C. 214

- Figuras 40,41 e 42. Reação de tiocianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em D.M.F.
temperaturas: 59,80, 75,20 e 90,10°C. 217
- Figuras 43,44 e 45. Reação da tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.
temperaturas: 24,74, 39,52 e 51,67°C. 220
- Figuras 46,47 e 48. Reação de tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em D.M.F.
temperaturas: 6,71, 21,68 e 35,50°C. 223
- Figuras 49,50 e 51. Reação de cianato de potássio com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.
temperaturas: 65,20, 80,05 e 96,10°C. 226

ERRATA

na página

- iii na 18a. linha lê-se SeCN^- em vez de SCN^- .
18 E.D.L. heterolítica em vez de E.D.E. heterolítica.
19 δ^- em vez de δ^+ na figura.
36 perfis de reações calculadas em vez de perfil de reação calculada no nome da figura i.
62 m-clorobenzoato em vez de p-clorobenzoatos no sumário.
70 $\Delta G^\circ_{298,16\text{K}} = 79,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ em vez de $-79,15 \text{ kJ mol}^{-1}$.
82 na 1a. linha intercalar "metade de" entre "da" e "hidroxilamina".
84 na última linha Cl^- em vez de Cl^{-1} .
86 em 9.13.2 nos dois lugares trocar "4 cloro" por "4-cloro".
intervalo de temperatura entre 0-5,0°C em vez de 0,0-0,5°C.
158 na 23a. linha reagent em vez de reagente.

I. INTRODUÇÃO

Reações entre nucleófilos e eletrófilos constituem uma grande fração das reações orgânicas. Existem também uma coleção de resultados consideráveis de medidas quantitativas. Apesar disso, existem poucos estudos de força de reagentes, que são realmente aprofundadas e sistematizados.

Nos aspectos teóricos e fundamentais não existe concordância quanto aos fatores envolvidos na reatividade de nucleófilos e bases com eletrófilos e ácidos.

Existem, menos ainda, conceitos gerais acumulados para explicar as reatividades absolutas e relativas de tais reagentes e as mudanças com a classe de reação. Por exemplo as relações de nucleofilicidade são diferentes nas reações de S_N ao carbono alifático saturado, carbono aromático e carbono da carbonila.

Maior divergência é verificada quando se incluem a, reações de S_N ao S e ao P, e inclusive com diferenças de reatividades com as mudanças de valências dos mesmos. Naturalmente estas diversas reações diferem em outros aspectos.

Para nossos estudos decidimos estender pesquisas fundamentais anteriores, tratando sob diversos aspectos de nucleofilicidade nas reações de substituição aromática nucleofílica^{1,2,3}.

As reações de S_NAr são aptas especialmente para tais estudos, porque as etapas de formação de ligação entre o nucleófilo e o substrato, e a quebra de ligação entre o substrato e o grupo abandonador são separadas. Além disso existem reações com uma ou outras dessas etapas de velocidade limitante. Então é mais fácil de separar e avaliar os fatores envolvidos.

Outrossim é característica, das reações de substituição nucleofílica aromática, que os estados de transição assemelhem-se ao complexo- σ , nos quais não existem ligações parciais.

Desta maneira o sistema oferece bastante flexibilidade para esses estudos.

II. OBJETIVOS DO TRABALHO

No estudo geral da nucleofilicidade nas reações S_NAr há necessidade de extensões do conhecimento, entre outros, da reatividade de íons pseudohaleto, dos níveis de aplicabilidade do efeito- α , e dos efeitos de mudança de solvente.

Sendo assim, queríamos para os nossos estudos, substratos que apresentassem alta reatividade em reações bem comportadas, e decidimos estudar reações de nucleófilos com substratos catiônicos e neutros.

Selecionamos, dessa forma, 1-halogênio-2,4-dinitrobenzenos (halogênio = Cl e I), e um sal piridínico (iodeto de-4-cloro-1-metilpiridínico).

Os íons pseudohaleto escolhidos foram N_3^- , OCN^- , SCN^- , $SeCN^-$ em comparação com Cl^- , Br^- e I^- - sendo MeO^- o nucleófilo de referência.

Desta maneira poderíamos obter dados para comparar e discutir os membros mais importantes desses grupos de haleto e pseudohaleto.

O efeito- α é um assunto que surgiu somente recentemente. Existem ainda divergências de opiniões sobre a origem destes efeitos, e as classes de reações nas quais o efeito- α é realmente evidente. Em nossos estudos preliminares e exploratórios decidimos tratar de alguns aspectos mais fundamentais, reagindo nucleófilos neutros e aniônicos com substratos neutros e catiônicos.

Para estudar efeitos de mudança de solventes, achamos necessário estender os conhecimentos ao longo do ponto já significativamente conhecido sobre o efeito de mudança de solventes para reações entre anions e substratos neutros. Assim fizemos medidas envolvendo MeOH como representante dos solventes protônicos e dimetilformamida (D.M.F.) dos solventes aprotônicos polares, utilizando reações

- (i) entre reagentes aniônicos e substratos neutros;
- (ii) entre reagentes aniônicos e substratos catiônicos; e,
- (iii) entre reagentes neutros e substratos catiônicos.

III. PARTE TEÓRICA

III.1. S_NAr em geral

Formalmente, a substituição nucleofílica ao átomo de C aromático se assemelha a outras substituições nucleofílicas ao carbono, na formação de uma ligação ao C eletrofílico por um reagente Y e um grupo X, de modo que é deslocado com seus elétrons de ligação.

Isso é mostrado na figura abaixo:

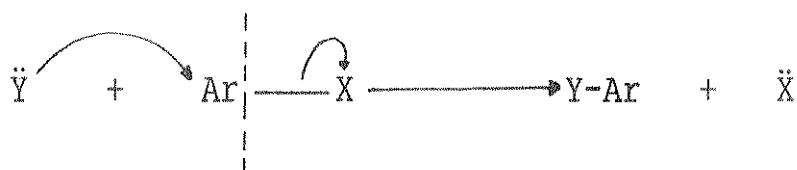


figura a: representação generalizada de uma reação S_NAr.

Essa representação, porém, não inclui considerações de reversibilidade, ajustamento relativo da formação de ligação e ruptura, carga e alguns rearranjos que podem ocorrer. Em tais reações, ao que incluem substituição isotópica e reações solvolítica, Y se torna uma unidade mais positiva e X uma unidade mais negativa.

Em muitos compostos ArX simples, tais como benzeno e tolueno halogenados, reações de substituição nucleofílica requerem condições rigorosas e/ou muito básicas, enquanto que reações S_N de alcanos halogenados são relativamente fáceis.

A grande maioria das reações de substituição nucleofílica aromática segue o mecanismo adição-eliminação bimolecular - reação típica S_N2 aromático ativado. Um mecanismo S_N2 eliminação-adição é bem caracterizado, mas menos comum.

III.1.1. Mecanismo bimolecular S_N2

Compostos aromáticos consistem de esqueleto com ligação σ , de forma sanduíche, entre o sistema de elétrons π aromático em orbitais moleculares. Repulsões eletrônicas e interações estéricas

entre elétrons desemparelhados que conferem com caráter nucleofílico no reagente, e elétrons π do sistema aromático, causam ataque por um reagente nucleofílico no carbono aromático desfavorável.

Mudanças estruturais no sistema aromático resultam em que um ou mais átomos de C no anel tornam-se deficientes em elétrons, e ao mesmo tempo estabilizam o estado de transição do tipo benzeneto, resultando num aumento considerável de reatividade.

III.1.2. Mecanismo de eliminação-adição ou benzino

Nos compostos aromáticos simples, mesmo com grupos tipicamente deslocáveis por nucleófilos, é difícil o ataque por reagentes nucleofílicos. Em muitos dos casos tais compostos reagem com reagentes fortemente básicos por mecanismo eliminação-adição, conhecido como mecanismo benzino:

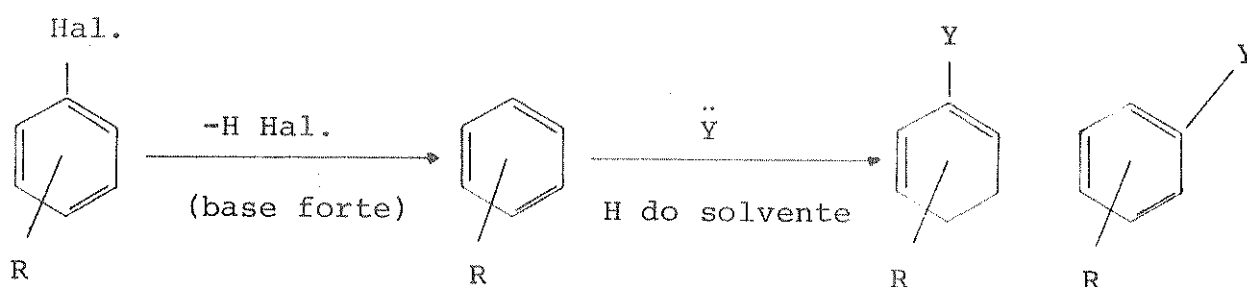


figura b: forma geral do mecanismo, eliminação-adição S_N2Ar .

Essas reações são caracteristicamente detetáveis pela ocorrência de substituição vicinal, "cine-substitution", na qual o grupo entrante ocupa também uma posição vizinha do grupo deslocado.

Tal rearranjo é visível quando um substituinte está presente, ou pela marcação isotópica dos átomos do anel.

Os estágios de eliminação podem ser em etapas ou sincrônicos, e existe evidência para ambas as situações. A eliminação por etapas está classificada como $ElCB$ e eliminação sincrônica como uma reação $E2$, podendo a reação ocorrer também entre os dois extremos.

III.1.3. S_N2 aromática ativada ou mecanismo de adição-eliminação

A fácil substituição nucleofílica em sistemas aromáticos pode somente ser esperada quando existe:

- (i) um grupo X no ponto da substituição, facilmente deslocado com os seus elétrons de ligação; e
- (ii) a presença, em posições apropriadas, de substituintes que retirem elétrons, ou hetero átomos, que podem facilitar a formação de uma ligação no átomo de C do anel por um reagente nucleofílico, e que estabilizem o estado de transição.

Por essa razão as reações procedentes por esse mecanismo são chamadas reações S_N2 aromática ativada. Tais substituições quando não catalizadas serão totalmente reações bimoleculares e a grande maioria de reações de substituição nucleofílica aromática recae nessa categoria.

Quando nos sistemas ativados o grupo já ligado é o hidrogênio, normalmente o ataque nucleofílico só leva à formação do complexo- σ . Contudo, na presença de um oxidante ou outras condições apropriadas, é possível observar o deslocamento nucleofílico mesmo de hidrogênio.

Átomos de C aromáticos são ligados diretamente somente em 3 outros átomos, e em substituição aromática pode ser visualizado um intermediário relativamente estável, o qual é isolável em casos apropriados. Isso envolve um aumento de um dos números de espécies totalmente ligados ao centro da reação, com acompanhamento de troca de hibridização sp^2 para sp^3 4-13. A situação é análoga para reações S_E e S_N aromática. A reação então passa através de dois estados de transição flanqueando um complexo intermediário, mostrado para reações S_NAr na figura abaixo. A formação de E.T.1 ou E.T.2 pode ser velocidade limitante.

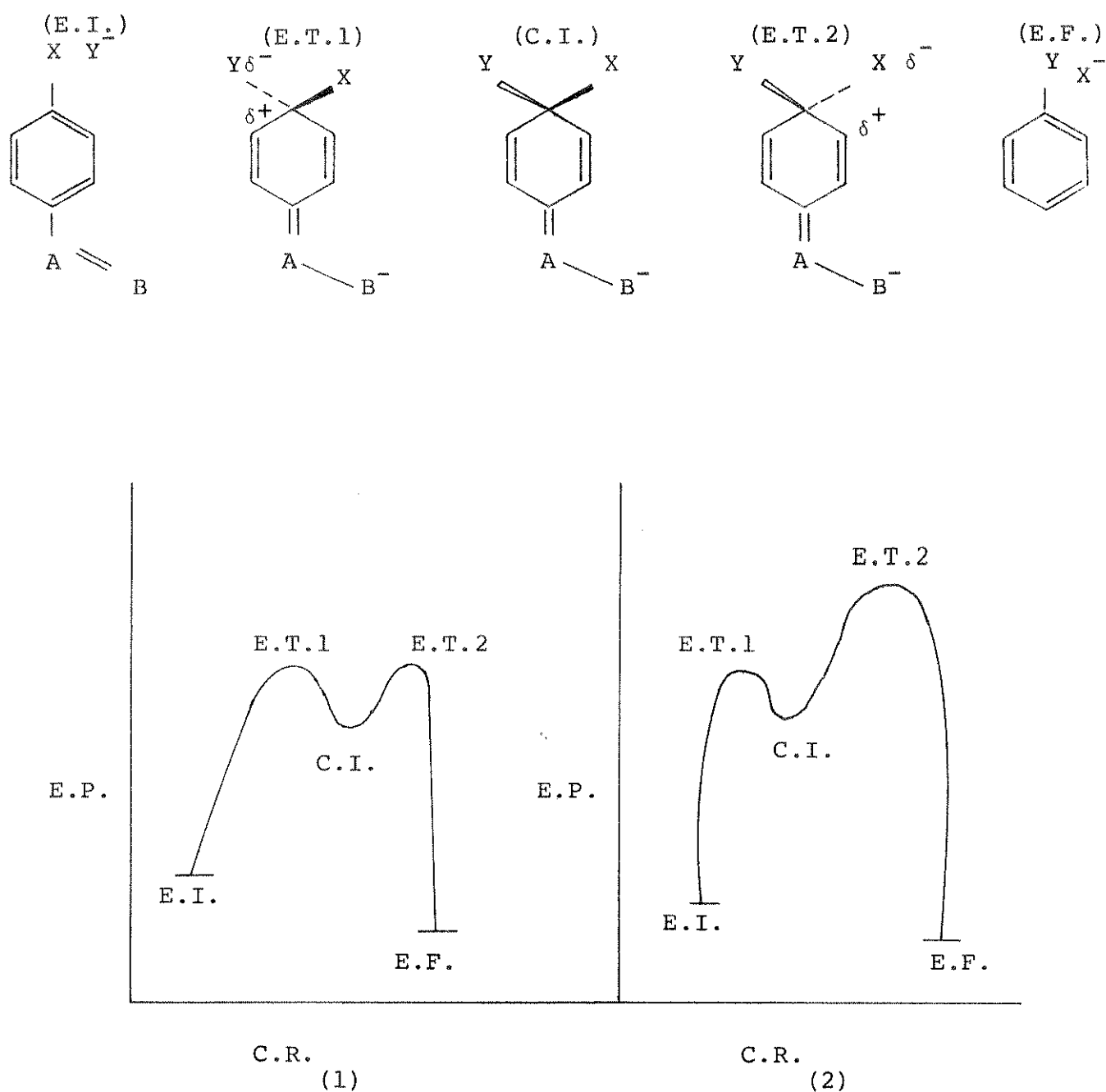


figura c: Representação de dois tipos de perfis comuns de reação do mecanismo S_N2Ar adição-eliminação ativada.

- (1). A formação do primeiro estado de transição é velocidade limitante.
- (2). A formação do segundo estado de transição é velocidade limitante.

III.1.4. Mecanismo S_N1Ar

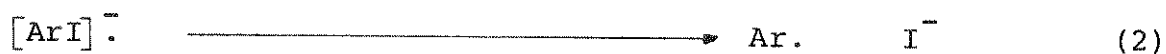
Há muito tempo o mecanismo de S_N de sais diazônico foi considerado uma reação de característica S_N1 . Contudo existem vários

fatores especiais sugerindo que estas substâncias podem reagir pelo mecanismo $S_{RN}1$. Isso porque:

- (i) não é possível conjugação interna para estabilizar um cátion Ar^+ formado por uma heterólise $Ar-X$. Isto porque o eixo do orbital vazio é um ângulo reto, comparado aos orbitais p_π do anel, e avaliações efeitos indutivos são menos eficazes;
- (ii) não existe nenhum aumento na ligação no restante do sistema para compensar a ligação heterolizada;
- (iii) a carga positiva de um cátion aril (Ar^+) é menos exposta à solvatação do que em alquil ou cátion aril em cadeira lateral;
- (iv) um decréscimo estérico requerido na formação Ar^+ , não parece ser cineticamente importante, como é algumas vezes, na formação do cátion $Alif^+$ em reação S_N1 alifática;
- (v) ligações de grupos abandonadores comuns são mais fortes em $Ar-X$ do que em compostos $alif.-X$, associados usualmente com conjugação de elétrons desemparelhados no X com o anel, e isso é desfavorável para a heterólise requerida.

III.1.5. Evidências do mecanismo da substituição nucleofílica aromática radical¹⁴

Recentemente foi sugerido um mecanismo de substituição nucleofílica aromática através de radicais, como esquematizado abaixo:



A etapa inicial é a transferência de um elétron de uma espécie doadora de elétron ao iodeto de arila, para formar um ânion radical transiente, que com uma rápida cisão da ligação C-I produz o íon radical aril e íon iodeto.

O radical aril (etapa 3) combina-se com o nucleófilo pa

ra formar um ânion radical arilamina que rapidamente transfere um elétron (etapa 4) para o iodeto de arila para regenerar o radical aril. Etapas 2, 3 e 4 constituem um ciclo. Por analogia com outras reações de transferência de elétrons de haletos de arila, etapas 1 e 2 ocorreriam mais convenientemente com iodetos do que com brometos e cloretos.

O mecanismo do esquema parece-se com os mecanismos de radical de transferência de elétrons para substituição nucleofílica ao C saturado, proposto por Kornblum, Russel e seus colaboradores.

Entretanto, nenhuma terminologia foi desenvolvida para esse tipo de mecanismo. Então esses autores propõem a designação " $S_{RN}1$ ", permanecendo, para a substituição, o nome radical nucleofílica unimolecular.

O mecanismo é unimolecular no mesmo sentido como S_N1 , exceto quanto ligação unimolecular ocorrer com fisão em um radical aniônico e não em uma molécula neutra.

III.1.6. Fotosubstituição Aromática¹⁵

Existem referências recentes do mecanismo da fotosubstituição aromática, que embora sendo distante do campo dessa pesquisa, é citado apenas como uma ilustração.

As classificações dessas reações de fotosubstituição aromática são baseadas nos tipos de reações de substituição aromática (p.ex. Homolítica ou heterolítica; nucleofílica, eletrofílica ou radical), caráter do estado excitado (singlete ou triplete; n, π^* ou π, π^* , ou cinéticas (bimolecular ou unimolecular).

III.2. Comparação de sistemas orgânicos homo e heteroaromáticos

A maioria das comparações de sistemas orgânicos homo e heteroaromáticos são de sistemas nos quais um ou mais átomos de carbono em um anel são trocados por um átomo mais eletronegativo (p.ex. o nitrogênio é bem típico).

Isso resulta em uma redistribuição intra-anular dos elétrons, com maior densidade de elétrons no átomo mais eletronegativo, e com uma redução correspondente nos átomos do carbono no anel remanescente. Isso é ilustrado, p.ex., pela piridina que tem um momento dipolar de 2,23D.

O resultado da deficiência dos elétrons nos átomos de C do anel, facilita a aproximação de um reagente nucleofílico, em comparação com sistema aromático simples de elétron π , (p.ex. benzeno) afetando dessa maneira a estrutura que é intrinsicamente desfavorável para reação com nucleófilos, por causa da repulsão entre o nucleófilo e os elétrons π ^{5,16}. Em contraste, um anel como piridina é desativado para S_E em relação ao benzeno. A facilidade da reação com nucleófilos é também mais particularmente relacionada com a habilidade de um hetero átomo para estabilizar o sistema areneto nos estados de transição e complexo intermediário. O sistema aromático de elétrons π original (com alguns grupos conjugados citados) é redistribuído, com os elétrons π delocalizados em todos os átomos do anel, exceto naquele em que a substituição é feita, sendo tetraédricamente hibridizado e ligado com ambos o grupo entrante (nucleófilo) e grupo deslocado (abandonador).

Isso é mostrado, como segue, para complexo intermediário em exemplos de mecanismo de adição-eliminação S_N2 .

figura d:

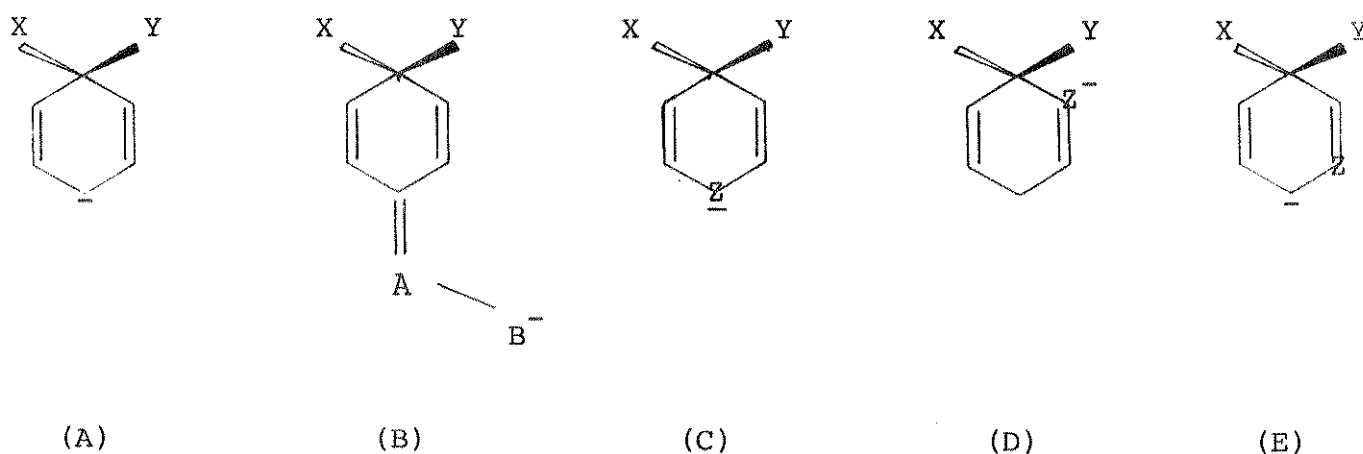


figura d: sistemas arenetos. Complexos intermediários de algumas reações adição-eliminação S_N2 de benzenóides (A,B) e substratos heteroaromáticos (C,D,E).

As densidades de elétrons podem ser calculadas pelos métodos da mecânica quântica ou provadas pelas teorias do deslocamento de elétrons¹⁷. Mas desde que a relação destes com a reatividade não é direta, eles podem ser utilizados somente numa previsão qualitativa de ativação e desativação, comparada aos correspondentes sistemas benzenóides, e à ordem da reatividade posicional. É fácil de prever p.ex. que substituição nucleofílica de um grupo abandonador na posição α ou γ no anel piridínico é mais fácil do que na posição β , mas todos são mais fáceis do que em anel benzênico. Para a substituição α ou γ do hetero átomo, a carga negativa do sistema areneto, localiza-se substancialmente no hetero átomo.

Para substituição β no anel piridínico simples, ou no anel benzênico sem outros substituintes, a carga negativa tende a ser localizada sobre o carbono. Contudo, os estados de transição (e complexo intermediário) para substituição β no anel piridina são mais estáveis, devido à proximidade do hetero átomo no carbono com carga negativa.

Esses pontos são mostrados na figura d: C,D,E (Z=N), nas quais, pela simplicidade da representação o complexo intermediário representa todos os estados intermediários que se assemelham¹⁸. Da mesma forma podemos prever as diferenças qualitativas da dependência da reatividade no próprio hetero átomo, p.ex. em sistema monocíclico (fig. c (C)), na ordem: $Z = O^+ > R - N^+ (R = \text{alquil ou hidrogênio}) > N^+ - O^- > N > C - H$ (fig. c (A)).

Apesar de alguns estudos anteriores, p.ex. a formação de 2-amino-piridina pela reação de piridina com o íon amida¹⁹, estudos aprofundados e sistemáticos de S_N heteroaromáticos, somente iniciaram-se com os trabalhos de Chapman e Amstutz e seus colaboradores^{20,21}.

Anéis heteroaromáticos π -deficientes (p.ex. anéis aromáti

cos de 6 membros com N recolocada por C), são bastante susceptíveis ao ataque nucleofílico. Os anéis heteroaromáticos π -excedentes (p.ex. anéis aromáticos de 5 membros com N, O ou S trocado por um C) tem baixa susceptibilidade por ataque nucleofílico. Entre eles o pirrol é mais desativado.

III.3. Alguns aspectos da substituição nucleofílica dos compostos heteroaromáticos

Em geral os sistemas heteroaromáticos comuns susceptíveis ao ataque nucleofílico são também bases; assim em algumas reações as formas ácidas conjugadas ou que envolvem uma ligação de hidrogênio estão presentes.

Desde que os ácidos conjugados sejam mais reativos, e as formas com ligações de hidrogênio também sejam mais reativas, o efeito resultante pode ser grande, mesmo quando uma pequena proporção das espécies heterocíclicas esteja protonada.

Este efeito simples pode ser complexo na prática, porque muitos nucleófilos são também bases e ocorrem competições para espécies ácidas, que podem mudar durante o curso da reação, e podem ser afetadas também pela mudança do solvente.

Outrossim, os efeitos de um substituinte sobre a reatividade do anel heteroaromático e sobre a basicidade do hetero átomo provavelmente tem efeitos cinéticos opostos, quando as reações ocorrem nas condições de catálise ácida.

Catálises ácidas e auto-catálises²² são visadas nas reações de azinas com reagentes neutros do tipo \ddot{Y} -H. Por exemplo, a anilina é um nucleófilo que é pouco básico. Assim com a adição de um ácido, forma-se uma mistura que contém alguma anilina livre e anel heteroaromático protonado, causando um aumento na reatividade de reação.

Quando o reagente é um nucleófilo neutro do tipo \ddot{Y} -H, a mistura de reação contém as espécies ácidas tal como os intermediários

rios $X-Ar-\overset{+}{Y}-H$ e produtos $Ar-\overset{+}{Y}-H$ e $H-\overset{+}{Y}-H$.

A transferência de um próton para o nitrogênio azina é facilitada pela alta basicidade do nitrogênio azina e pela baixa basicidade do $\overset{+}{Y}-H$. A ativação resultante causa auto-catálise, p.ex. nas reações de cloropirimidina e seus derivados metílicos com anilina em etanol²³, mas não com os reagentes mais básicos morfolina e piperidina.

III.4. Reatividade de sistemas heteroaromáticos via mecanismo adição-eliminação

III.4.1. Azabenzenos (o nitrogênio do anel está no lugar da metina = CH) substituídos

III.4.1.1. Derivados da piridina

As reações de S_NAr são geralmente fáceis. As espécies menos ativadas, necessitam caracteristicamente de reagentes fortemente básicos.

Comparações de azabenzenos com sistemas benzenóides são mais claramente vistos na forma mais simples entre piridina com derivados de benzeno.

Ploquin²⁴, utilizando o método Wheland-Pauling, computou as densidades de elétron π para a piridina, sugerindo para a substituição nucleofílica a ordem de reatividade de:



Longuet-Higgins e Coulson²⁵, determinaram valores pouco diferentes dos de Ploquin, (tabela p.13) sugerindo reatividade maior ao benzeno, com a ordem de reatividade:

posição 4- > posição 2 na piridina

	N	C ₂ =C ₆	C ₃ =C ₅	C ₄
Ploquin	1,38	0,863	0,989	0,918
Longuet-Higgins e Coulson	1,586	0,849	0,947	0,822

Jaffé²⁶ considerou ambos, piridina e piridina-N-óxido, e indicou que o método da carga estatística (ou densidade de elétrons- π) não poderia prever corretamente a reatividade de máxima eletrofílica e nucleofílica no mesmo ponto, como ocorre para a posição 4 do N-óxido²⁷. Utilizando o método da localização da energia (que é essencialmente o cálculo da energia, na variação do sistema da configuração aromática para a configuração do estado de transição, sem considerar o reagente explicitamente) Jaffé obteve as ordens de reatividade:

- 4- > 2- > 3-derivados de piridina > benzeno;
- 4- > 3-piridina-N-óxido > benzeno > 2 piridina-N-óxido;
- 4 piridina-N-óxido > derivados de 4-piridina > benzeno

Jaffé comentou²⁶ claramente o resultado incorreto para a posição 2 em piridina-N-óxido, na segunda comparação.

Brown e Heffernam²⁸ incluíram o nitrogênio na forma onium (sais de piridina). Eles calcularam densidades de carga bem como energias de localização, utilizando que eles consideram são melhores parâmetros para heteroátomos. Resultando a ordem:

- 2- > 4- > 3-piridina > benzeno;
- 2- > 4-piridinium > benzeno > 3-piridinium

Esses resultados são compatíveis com

dados experimentais, exceto para a posição anômala dos sais de 3-piridina, e a inversão da reatividade de derivados de 2- e 4-piridina, na ausência da catálise ácida.

Teoria simples qualitativa aplicada para a avaliação da estabilidade dos estados de transição/complexo intermediário (fig. c) leva a predizer as ordens de reatividade:

4- > 2- > 3-piridina > benzeno;

2- ou 4- > 3-piridina-N-óxido > benzeno;

2- > 4- > 3-piridinium > benzeno;

piridinium > piridina-N-óxido > piridina > benzeno.

Sabe-se que as reatividades relativas das posições 2, 3 e 4 dependem do reagente utilizado^{29,30}, e também diferem nas piridinas, seus N-óxidos e sais.

Liveris e Miller³¹, investigaram essas três séries nas reações de seus monocloroderivados com íons metóxido e p-nitrofenóxido e verificaram as ordens previstas nas teorias simples qualitativas.

III.4.1.2. Diazinas monocíclicas

Das discussões precedentes é de se esperar que poliazabenzenos poderiam ser ainda mais susceptíveis ao ataque pelos reagentes nucleofílicos^{32,33} do que piridina. Apesar de existir muitas informações qualitativas e semi-quantitativas, os dados cinéticos são restritos.

Chan e Miller³⁴ fizeram estudos preliminares da reatividade dos seis monoclorodiazabenzenos com íon p-nitrofenóxido em metanol, mostrando que as reatividades correspondem os valores de $\Sigma \sigma^-$ em cada posição desses anéis.

III.4.1.3. Triazinas monocíclicas

Existem muitas informações sobre 1,3,

5-triazabenzeno e seus derivados, mas medidas quantitativas são relativamente escassas.

Existem também poucas informações sobre 1,2,4-(as)-triazabenzeno e 1,2,3-(s)-triazabenzeno e seus derivados. Faltando especialmente estudos quantitativos.

Na ausência da catálise ácida, pode-se prever a ordem da reatividade posicional: (2-,4-, ou 6-s-triazina > 5-as-triazina = 4-(ou 6-)v-triazina > 3-as-triazina > 5-v-triazina > 6-as-triazina = 4 pirinidina) e baseando-se nas estimativas de $\Sigma \sigma^-$ para cada posição desses anéis.

III.4.1.4. Tetrazinas monocíclicas

O único sistema conhecido azabenzenoide com mais de 3 nitrogênios no anel é s-tetrazina (1,2,4,5-tetrazabenzeno). O valor de $\Sigma \sigma^-$ calculado para a reatividade equivalente nas posições 3 e 6 é particularmente idêntico ao das posições equivalentes 2,4-, e 6- do s-triazina (1,3,5-triazabenzeno).

Algumas reações nucleofílicas são conhecidas, mas não existe nenhum dado quantitativo conveniente para comparar com os outros sistemas.

III.5. Sistemas heteroaromáticos π -excedente monocíclico, e derivados π -deficientes

Compostos heteroaromáticos π -deficientes reagem convenientemente com reagentes nucleofílicos, especialmente quando a posição da substituição é tal que a carga negativa do sistema heterareneto pode ser colocada no hetero átomo. Em contraste, nos compostos heteroaromáticos que contêm 5 membros no anel e somente um hetero átomo, as densidades de elétrons nos átomos de C do anel são relativamente altas (sistemas π -excedentes). Na substituição nucleofílica destes sistemas a carga negativa do sistema heterareneto não pode ser colocada no hetero átomo.

Isto implica que os sistemas π -excedentes tem reatividades muito menor com nucleófilos quando comparados com os sistemas π -deficientes.

Nesses anéis a carga negativa do sistema hetereneto pode ser vizinha ao hetero átomo. Assim, apresenta condições favoráveis contrabalanceando a baixa reatividade devido ao caráter π -excedente. De acordo com isso os halógenofuranos e halógeno tiofenos simples tem reatividades semelhantes à dos halógenobenzenos, mas os halógenopirróis são menos reativos³⁵. No sistema tiofeno existem outros fatores especiais.

A inserção de um segundo hetero átomo nos sistemas do anel de 5 membros resultaria em um grande aumento na susceptibilidade ao ataque nucleofílico, em virtude não somente da redução da densidade de elétrons- π nos átomos de C do anel, mas especialmente por causa da substituição de certas posições, a carga negativa do sistema hetereneto pode ser colocada no hetero átomo. A variação assim corresponderá em caráter à diferença entre substituição nucleofílica no anel benzênico e piridínico.

III.6. Nucleofilicidade

III.6.1. Aspectos gerais

A reatividade relativa dos nucleófilos em reação de substituição aromática, frequentemente depende da natureza do substrato, ou mais particularmente do grupo abandonador.

Uma definição conveniente de um reagente nucleofílico é a de que fornece um par de elétrons para formar uma nova ligação com um átomo no centro reativo do substrato (eletrofílico).

Existe no entanto alguma divergência no uso do termo nucleofilicidade e basicidade.

Swain e Scott^{36,3b}, sugeriram usar o termo "basicidade" na aplicação da medida de equilíbrio e "nucleofilicidade" na medida de velocidade. Para utilizar os seus conceitos é necessário

falar p.ex. de "Basicidade para carbono" e nucleofilicidade "para hidrogênio".

Miller e seus colaboradores³⁷ sugeriram que é mais claro e consistente falar em nucleofilicidade e basicidade cinética e termodinâmica, utilizando basicidade para hidrogênio e nucleofilicidade para outros átomos, o que é mais comum.

É frequentemente esquecido que os termos acidez e basicidade (força do ácido e base) referem-se à energia livre de reações de equilíbrio ácido-base, podendo ser ainda de uma outra maneira, acidez e basicidade termodinâmica.

Pelo contrário, os termos eletrofilicidade e nucleofilicidade (ou força eletrofílica, nucleofílica) referem-se à energia livre de ativação e velocidades em reações entre eletrófilos e nucleófilos. Poderia ser de outra maneira ainda, p.ex. eletrofilicidade e nucleofilicidade cinética.

Inicialmente a maioria das medidas das forças de ácidos e bases foram realizadas em sistemas envolvendo transferência de próton muito rápido entre hetero átomos.

Algumas reações ácido-base porém são relativamente lentas, como p.ex. transferência de próton de muitos ácidos C-H, sendo assim várias medidas de acidez e basicidade cinéticas acumuladas.

A maioria das reações eletrófilo-nucleófilo, que tinham sido estudadas quantitativamente, tem processos de formação e quebra de ligação relativamente lentas.

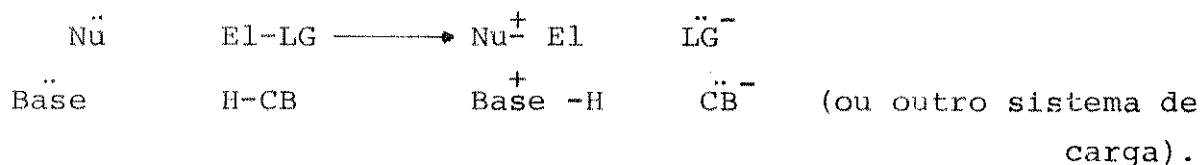
Surgiu, então, real interesse nas medidas e interpretações de velocidades e energias livres de ativação (em termos de contribuição de entalpia e entropia).

Quando se considera que basicidade é nucleofilicidade termodinâmica em relação ao hidrogênio, e nucleofilicidade cinética em relação a alguns átomos eletrofílicos, é difícil de se ver uma justificativa razoável do uso de basicidade do reagente como um

componente da sua nucleofilicidade.

Não existe contudo, nenhuma dificuldade em se obter relações numéricas entre basicidade e nucleofilicidade, se forem considerados alguns coeficientes ajustáveis.

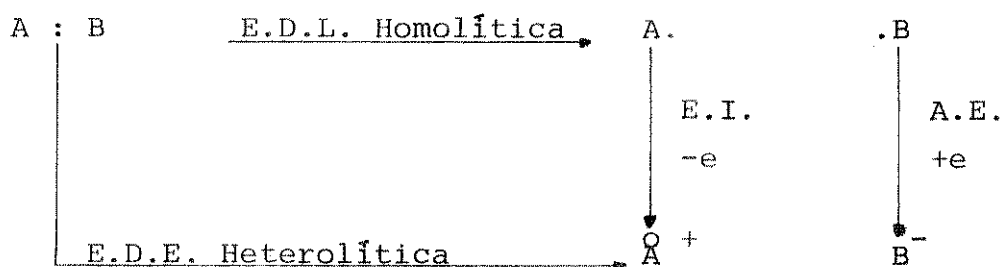
Em reações do tipo:



El = H para basicidade

El \neq H para nucleofilicidade

Considerando a relação entre heterólise e homólise exemplificada,



Íons separados infinitamente na fase gasosa.

↓
Íons solvatados; par de íon (ou multiplete), rede iônica.

E.D.L. = Energia de dissociação da ligação.

E.I. = Energia de ionização.

A.E. = Afinidade eletrônica.

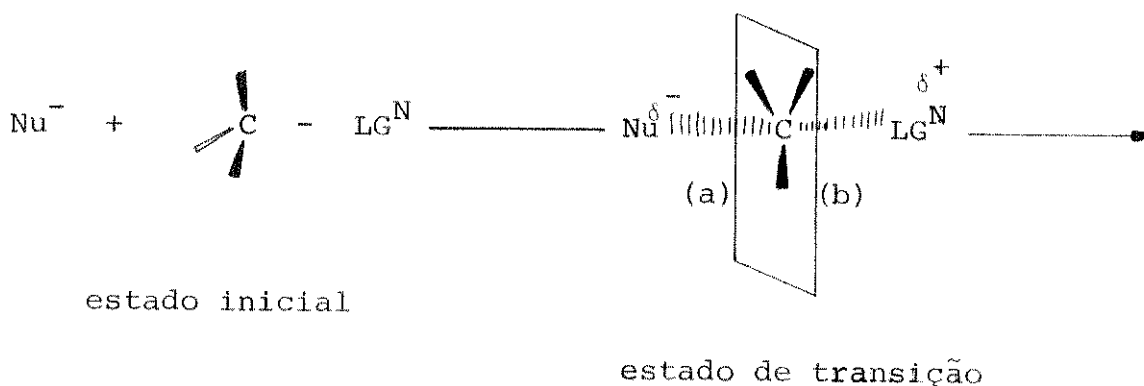
Miller³⁸ sugeriu que os valores de entalpia de reações heterolíticas podem ser estimados utilizando os seguintes dados termoquímicos gerais: energia de dissociação de ligação (que é a energia do processo homolítico), energia de ionização/afinidade eletrônica e energia de solvatação/dessolvatação.

Para a nucleofilicidade termodinâmica p.ex. a energia de ionização pode ser considerada a força doadora intrínseca. A energia da ligação formada com o centro eletrofílico é claramente um fator muito variável e discriminatório. O fator de energia de solvatação/dessolvatação implica efeitos importantes, variando com os solventes utilizados.

No caso de nucleofilicidade cinética, temos de utilizar frações desses itens, além da polarizabilidade que em geral permite um melhor balanceamento de fatores favoráveis e desfavoráveis. Em alguns casos deve existir também efeitos externos.

III.6.2. Comparação entre substituição nucleofílica ao C alifático saturado e C aromático.

As reações S_N2 alifáticas saturadas passam através de um estado de transição:



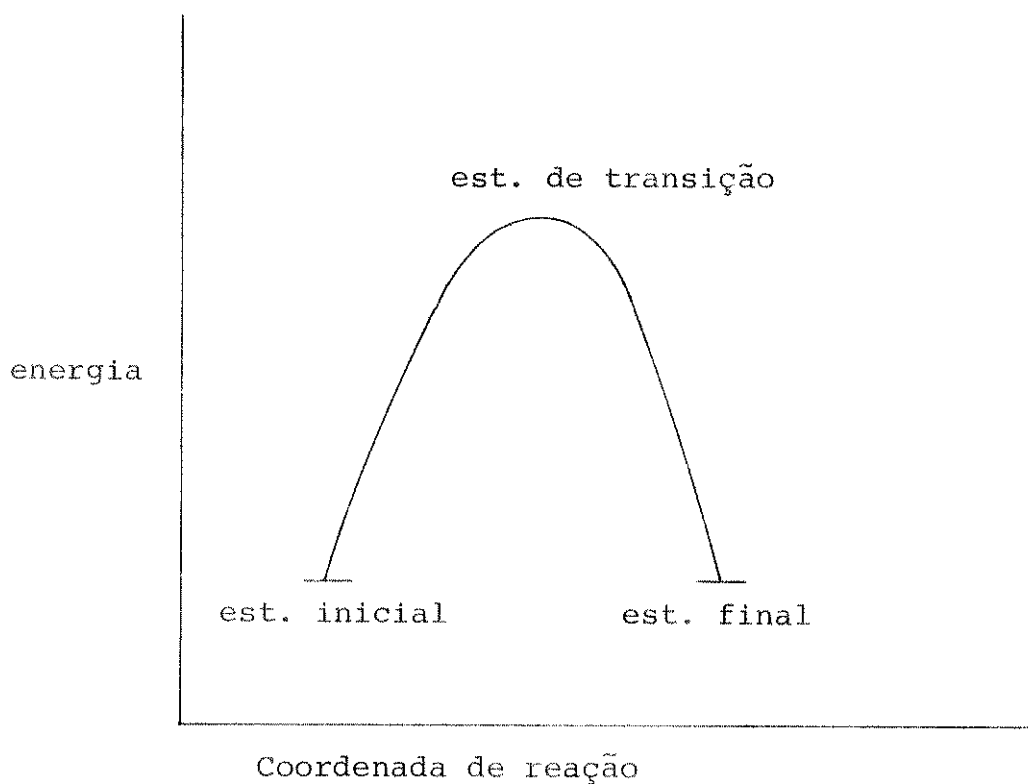


figura e: perfil de uma reação S_N2 alifática saturada

Nessas reações a soma das ordens de ligação

$$(a) + (b) \leq 1.$$

a = ligação parcial entre o C eletrofílico e o nucleófilo;

b = ligação parcial entre o C eletrofílico e o grupo abandonador.

(a) em geral é uma fração bastante baixa de uma ligação; então a energia de ligação formada tem influência relativamente baixa, portanto, a polarizabilidade entra como um fator bastante importante.

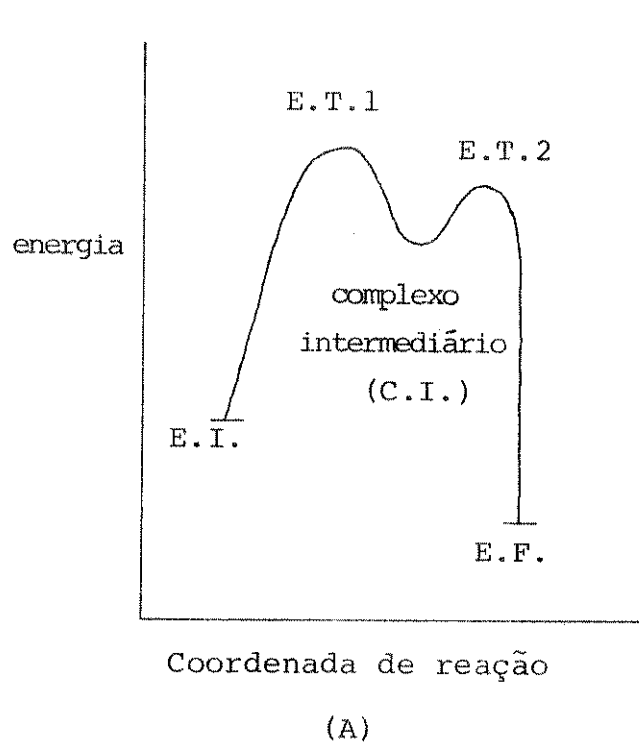
Para ser pouco específico, reagentes leves que formam ligações fortes mas que têm baixa polarizabilidade são desfavorecidos em relação aos nucleófilos pesados que formam ligações mais fracas mas que são altamente polarizáveis.

No caso de ânions, que formam a maior gama de nucleófilos, podemos dizer que a dessolvatação prossegue de uma maneira mais avançada do que a formação de ligação, e também desfavorece nucleófilos leves em relação aos nucleófilos pesados.

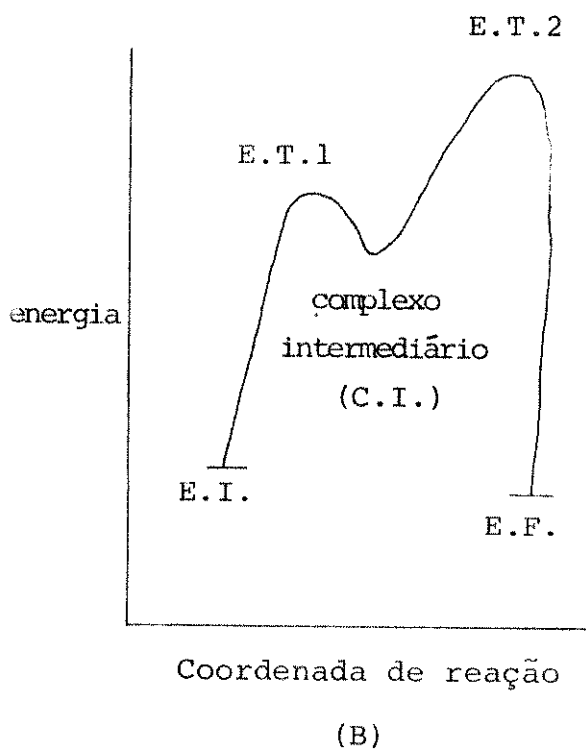
Em contraste, as reações de S_N2Ar (adição-eliminação) passam através de estados intermediários (v.fig. c). Nesses estados as ordens de ligações entre o C eletrofílico e o nucleófilo (a) e o grupo abandonador (b) ≤ 2 ($= 2$ no complexo σ). Então (a) bem como (b) é uma grande fração de uma ligação inteira nos estados de transição.

Assim o fator de energia de ligação formada é mais importante, e o fator de polarizabilidade menos importante em comparação com as reações S_N2 Alifático saturado. É implicado que as reações aromáticas mostram uma preferência para nucleófilos leves. Então correspondentemente, nucleófilos pesados mudam para posições mais baixas na gama de reagentes.

Exemplo de uma representação de S_N2Ar (adição-eliminação) ativada.



Formação do 1º estado de transição é velocidade limitante



Formação do 2º estado de transição é velocicidade limitante

III.7. Efeito- α :

De acordo com Dixon e Bruice, os fatores que afetam a reatividade nucleofílica, além do efeito- α são:

- (i) polarizabilidade no estado de transição;
- (ii) base catalítica geral intramolecular pelo par de elétrons- α ;
- (iii) fatores que estabilizam o produto também estabilizam o estado de transição, com abaixamento de sua energia.

Em reações com abstração de próton a basicidade é mais importante do que a polarizabilidade⁴⁰.

É comum afirmar que tanto a polarizabilidade como a basicidade são importantes em deslocamento nucleofílico no carbono sp^3 . Outros fatores importantes são solvatação e efeitos estéricos.

Com nucleófilos iônicos a separação de solvatação e efeitos de polarizabilidade é frequentemente difícil desde que ambos os fatores estão relacionados com o tamanho do íon.

Segundo esses autores, ainda o termo efeito- α tem sido utilizado para denotar a reatividade mais alta do que a esperada, para nucleófilos possuindo um par de elétrons desemparelhados adjacentes (α) ao átomo nucleofílico.

Esse fenômeno foi provavelmente colocado em evidência pela primeira vez nas experiências de Epstein, Demek e Rosenblatt, nas suas investigações de ataque nucleofílico para fosfonatos.

Se a basicidade é utilizada como um critério, então existe um certo grupo de nucleófilos que reagem mais rapidamente do que esperado com um certo número de substratos⁴¹.

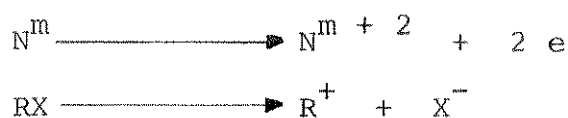
Os reagentes nucleofílicos que apresentam efeitos- α incluem: hidroxilamina, hidrazina, ácido hidroxâmico, N-hidroxiftalamida, isonitrosoacetona, ânions peróxidos e peróxido de hidrogênio, íons hipocloreto, oximatos.

A energia de ligação bastante baixa para a ligação N-N em hidrazina e ligação O-O em peróxidos substituídos é refletida na interação de elétrons antiligantes adjacentes.

Dentre os substratos com os quais pode-se verificar o efeito α estão ésteres ativados, peróxidos, nitrilas, fósforos tetraedrais, ligações duplas ativadas, e, possivelmente, acetaldeído hidratado (em reações de transferência de proton).

O modelo comum que pode ser distinguido nestes nucleófilos é a presença de um átomo eletronegativo contendo um ou mais pares de elétrons desemparelhados adjacentes ao átomo nucleofílico.

Uma explicação razoável pode ser dada, considerando-se o caso limitante de substituição nucleofílica; imagine-se um par de elétrons deixando o nucleófilo de um substrato a grande distância. Isso pareceria a ionização do íon haleto de um haleto orgânico, para um íon carbonio, p.ex.



a presença de um par de elétrons desemparelhados no átomo adjacente, estabilizaria o íon carbonio R^+ tanto como o nucleófilo descoberto N^{m+2} .

Existem dúvidas da existência do efeito- α nas reações $\text{S}_{\text{N}}2$ ao C saturado. Entre reações nas quais o efeito- α pode existir incluem-se adição de Michael de peróxidos, deslocamento nucleofílico aromático e adição de bissulfito para grupos carbonilas e oximas.

Cálculos quânticos de alta precisão envolvendo todos os elétrons e análises termodinâmicas relacionadas para OCl^- levantam dúvidas, neste caso, sobre o conceito que o efeito α relaciona-se com as interações favoráveis nos estados de transição e interações desfavoráveis no estado inicial (repulsão entre os pares não desemparelhados). Pelo menos os autores⁴² sugerem que devem ser consideradas outras origens do efeito- α .

Em termo de análise de Zimmerman da aproximação Möbius-Hückel⁴², os autores sugerem que nucleófilos mostrando o efeito- α utilizam os pares de elétrons nos átomos vizinhos para formar um estado de transição cíclico de caráter aromático. Sendo assim os nucleófilos comuns não mostram esse efeito.

Qualquer teoria geral do efeito deve incluir a explanação de 2 fatos:

1. a velocidade efetiva não pode ser avaliada unicamente pela consideração da estabilidade do produto (uma interação deve existir no estado de transição);

2. o efeito somente tem sido observado definitivamente pelo ataque de nucleófilos em substratos com ligações π .

Assim Zimmerman⁴³ utilizou um método de analisar as interações de orbitais no estado de transição, onde ele demonstra que estados de transição cíclicos podem ser classificados em 2 tipos:

1. os estados de transição de Hückel são caracterizados por um par de números incluindo zero como inversão de sinais entre orbitais adjacentes no anel.

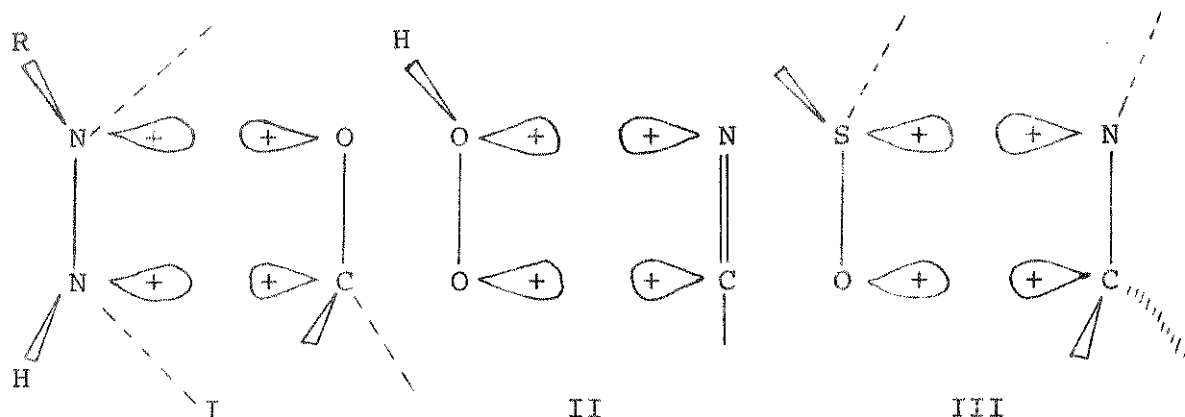
Esses estados de transição mostram estabilidade acentuada com $[4n + 2]$ elétrons.

Em contraste, o estado de transição de Möbius com um número ímpar de nós entre orbitais, mostram estabilidade análoga para $4n$ elétrons.

Reações fotoquímicas mostram tendências opostas.

Os estados de transição portanto são analisados usando-se essa aproximação para os nucleófilos que apresentam ou não o efeito- α .

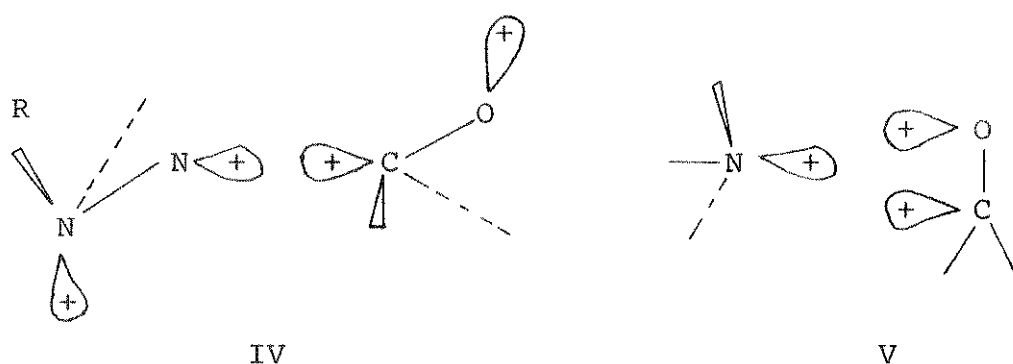
Por exemplo, em uma adição ao grupo carbonila pela hidrazina, no estado de transição aromática, podem ser envolvidos 6 elétrons.



Um estado de transição análogo pode ser previsto para adição de peróxido para benzonitrila e adição de bissulfito para oximas.

Note-se que são propostos estados de transição cíclica para reações formalmente não cíclicas.

A estabilidade extra destes estados de transição cíclica, em comparação aos estados de transição acíclica, é devida ao caráter desse sistema de seis elétrons.



Embora um estado de transição cíclica seja entropicamente desfavorecido, pode-se estimar a magnitude da variação entrópica na formação do anel pela comparação de um modelo de compostos de butano e ciclobutano.

Para esses compostos a 300 K, a diferença em entropia dessas moléculas é somente 10,73 e.u. ou 3,2 kcal/mol.

É razoável supor-se que a estabilidade extra de um estado de transição aromática é mais compensado para essas perdas entrópi-

cas.

Nucleófilos que não apresentam o efeito- α , por outro lado não podem reagir através de estado de transição aromática similar a I e III e devem reagir através de estados de transição acíclica tal como IV.

Qualquer interação de um orbital único do nucleófilo com ambos orbitais de ligação- π , produzirá um estado de transição como V, que é antiaromático, pois só tem 4 elétrons.

Contudo referências mais recentes, o efeito- α é verificado em reação de adição para substratos insaturados⁴⁴.

III.8. Reatividade de reagentes

Com base no mecanismo de adição-eliminação de S_NAr 2, que envolve um complexo- σ metaestável como intermediário, Miller^{18,45,46}, utilizou um método termoquímico para avaliar a força de reagentes. O método utiliza como fatores contribuintes:

- (i) a energia de ionização de nucleófilo e afinidade eletrônica do grupo abandonador;
- (ii) as energias de ligações do substrato com o nucleófilo e o grupo abandonador;
- (iii) as energias de solvatações de espécies iônicas;
- (iv) uma contribuição de energia de reorganização eletrônica; e
- (v) uma estimativa do efeito do grupo abandonador sobre a facilidade de formação ou não de ligação com nucleófilo (o efeito do substituinte α).

Este método leva com facilidade ao cálculo das forças termodinâmicas, inclusive a uma contribuição importante do cálculo das entropias de reações, por uso das entropias de solvatação de íons. A aplicação do método para avaliar a força cinética é muito mais difícil porque envolve valores fracionários (essencialmente desconhecidos) destes fatores, e existe ainda a necessidade de avaliar a influência da polarizabilidade.

Vale salientar que o método é em princípio aplicável para reações heterolíticas em geral.

Para reações pelo mecanismo $\text{AES}_{\text{N}}^2(\text{Ar})$, Miller soluciona o problema de calcular energias de reação com uma contribuição semi-empírica, mas consistente. A primeira parte dos cálculos utiliza os itens acima para fornecer as diferenças entre o complexo intermediário e estado inicial e final.

Alguns termos são constantes comuns para um grande número de cálculos, e podem ser combinados para formar uma constante de séries^{18b}. Sendo os valores da constante de série não conhecidos com alta precisão, podem ser considerados como termos de correlação semi-empírica.

Para avaliar os níveis dos estados de transição em relação ao complexo-σ e estado inicial e final, foi usada uma curva que relaciona a porcentagem de ligação dissociada, ou formada, com a termicidade da etapa - uma aplicação do postulado de Hammond³⁵. Para desenvolver esta curva foram utilizadas algumas relações experimentais. Contudo a curva deve ser considerada semi-empírica. Isso fornece o completo perfil, da curva com efeitos adicionais que são também considerados, sendo as diferenças em força de ligação ao centro da reação do tipo aromático nos estados inicial e final, e tipo alifático em estados de transição e complexo intermediário.

Os estados de transição ocorrem na coordenada de reação quando a magnitude do termo energia de dissociação (procedida de C.I. para E.I. ou E.F.) é contrabalanceada pela soma dos termos de energia de ionização e energia de solvatação. Expressa-se assim a energia como uma única porcentagem da energia de ligação dissociada, que necessariamente subestima a porcentagem real da ligação dissociada. Assim é claro que nos cálculos das reações de ânions com substratos neutros, na formação do E.T. do C.I., a quantidade da ligação dissociada não é grande. Assim esses ânions e substratos neutros assemelham-se estruturalmente a complexos intermediários de ligação benzeneto ligado.

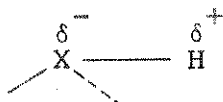
Mesmo em reações de duas etapas com velocidade limitante do E.T.1, a força de nucleofilicidade de um reagente pode ser afetada pela natureza do grupo deslocado, e é necessário para discussão geral ter um substrato padrão. Por isso Miller^{46,47} selecionou p-iododinitrobenzeno por diversas razões; em especial porque com esse substrato a formação do E.T.1, envolvendo formação de ligação pelo nucleófilo, é de velocidade limitante; e além disso não existe nenhum efeito, respectivamente, do substituinte α (efeito de eletronegatividade), do iodo, a despeito do seu tamanho (efeitos estéricos dos substituintes), e finalmente quando o reagente não é também estericamente demandado.

Tipicamente com nucleófilos, nos quais a ligação do centro eletrofílico (o C do anel na qual o I é ligado) é formada por um átomo pesado, o valor de ΔE^\ddagger é mais baixo do que o estimado, e o valor de ΔS^\ddagger é também baixo. Este efeito, que ocorre em alguns solventes quando as ligações C_{Ar} -Nucleófilo e C_{Ar} -grupo abandonador são ligações aos átomos pesados, foi nomeado "interação de nucleófilos pesados", e foi desenvolvido mais extensamente, por Kendall e Miller⁴⁸. Uma possibilidade, embora admitida especulativamente, para a interpretação da interação de nucleófilo pesado, é dada pela combinação, favorável e mútua, de efeitos da polarizabilidade e de interações estéricas desfavoráveis. A formação deve ser resultante das forças de London entre o grupo entrante e o grupo abandonador, como sugerido por Bunnett⁴⁹. Um efeito de polarizabilidade adicional e favorável é que a polarizabilidade alta do grupo entrante pode formar o estado de transição mais próximo ao estado inicial ao longo do gráfico, na coordenada de reação, e com o nível de energia mais baixo do que outros.

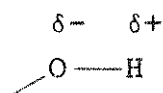
III.9. Efeitos de solventes

III.9.1. Aspectos gerais

Solventes protônicos típicos podem ser representados pela fórmula geral:



Sendo os mais comuns importantes:



O caráter protônico do -H, de tamanho pequeno , leva a uma boa aproximação do -H aos ânions, inclusive de ponte de hidrogênio com os ânions mais eletronegativos.

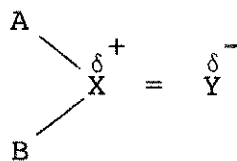
Todos os solventes protônicos comuns possuem o terminal negativo bem exposto para interação com os cãtions, sendo então bons solventes para íons em geral.

Vale salientar que esses solventes tem um momento dipolar relativamente baixo, diminuindo então a força eletrostática.

Contudo alguns solventes protônicos mais comuns possuem constante dielétrica suficientemente alta; que são os solventes bem ionizantes.

Para solventes aprotônicos é mais difícil representá-los numa fórmula geral.

Uma representação bastante comum porém é:



Em geral tais solventes possuem o terminal negativo bastante exposto para interações com cãtions.

Em muitos exemplos também o momento dipolar é relativamente alto, levando a boas interações com cãtions, que podem ser melhor que solventes protônicos.

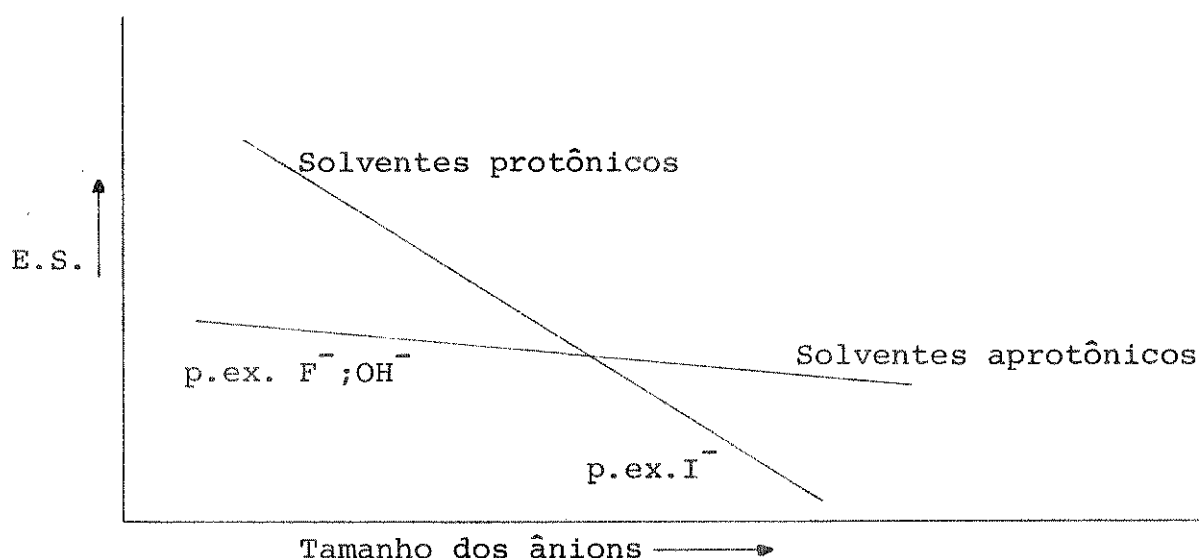
Ao contrário dos solventes protônicos, possuem um terminal positivo, caracteristicamente blindado, impedindo assim

uma boa interação com ânions, especialmente com ânions pequenos. Com ânions grandes o impedimento é menos acentuado, e torna-se mais evidente o valor do momento dipolar (grande).

Assim os ânions pequenos que possuem energia de solvatação alta em solventes protônicos, são mais dificultados com solventes aprotônicos dipolares.

Os ânions grandes, que possuem menor energia de solvatação em solventes protônicos, são capazes de ser melhor solvatados em solventes aprotônicos dipolares.

Podemos assim prever o seguinte gráfico representativo da solvatação de ânions nos dois tipos de solventes (protônicos e aprotônicos dipolares).



E.S. = Energia de solvatação.

figura f: solvatação de ânions nos solventes protônicos e aprotônicos dipolares

Alguns solventes comuns desse tipo p.ex. dimetilsulfóxido (D.M.S.O.) e D.M.F., têm constantes dielétricas bastante altas, possuindo então um caráter razoavelmente ionizante com sais apropriados.

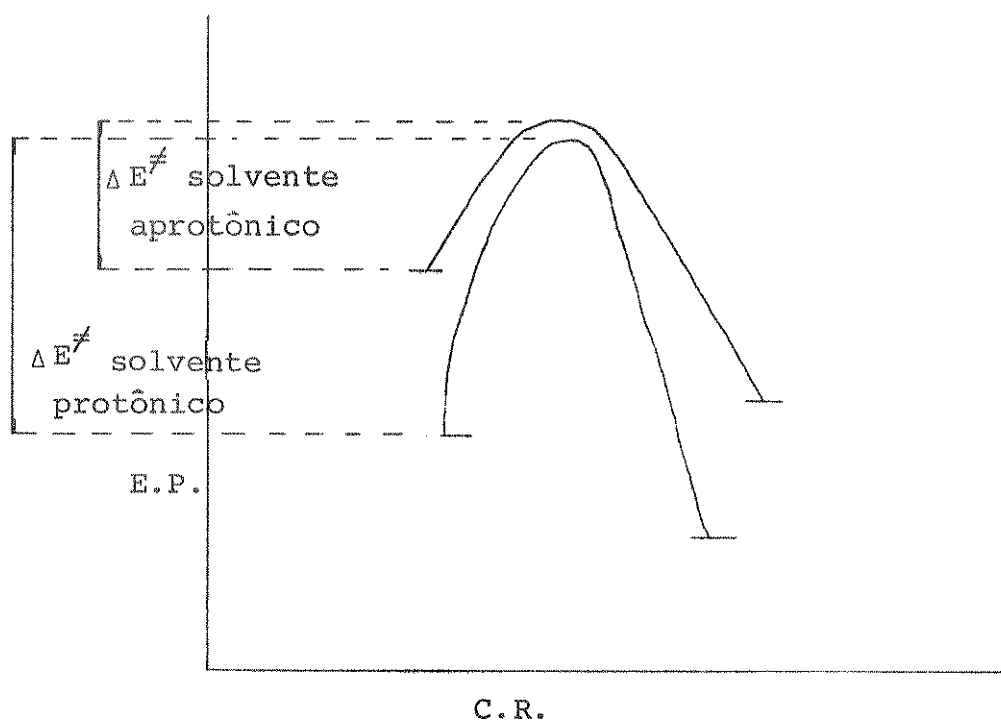
III.9.2. Reação S_NAr

Dessa forma podemos prever maiores efeitos de mudança de solventes nas reações nucleofílicas do tipo:



Nessas reações o estado de transição, ou complexo intermediário, possui energia de solvatação mais baixa do que o estado inicial, o efeito sendo mais acentuado quando o Nu^- é um ânion pequeno.

Podemos mostrar esse efeito com o seguinte gráfico:



E.P. = Energia potencial

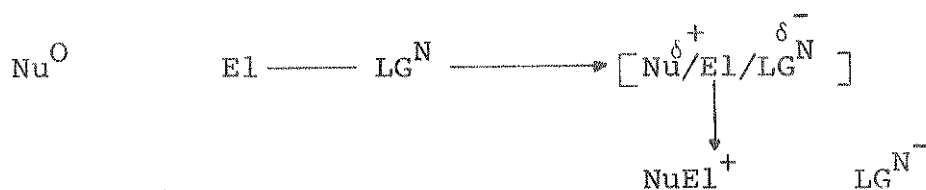
C.R. = Coordenada da reação

figura g: mudança de solventes nas reações nucleofílicas

Esse gráfico mostra que a mudança para solventes aprotônicos facilita a reação, e vale notar que não há necessidade de postular a inversão de energia relativa de solvatação, indicada no

primeiro gráfico, para ânions muito grandes. É suficiente a verificação que as energias de solvatação diminuem.

Em outras reações de S_N do tipo:



o estado de transição do complexo intermediário tem caráter dipolar com separação de cargas.

Baseando-se na maior diferença entre a solvatação das cargas positivas e negativas, nos dois tipos de solventes (protônico e aprotônico dipolar), verifica-se que os solventes protônicos são melhores para reações desse tipo, mas com menor diferença.

Nesse tipo de reação é comum notar o maior efeito de entalpia de solvatação. Os solventes protônicos já possuem entalpia bastante fixa devido às pontes de hidrogênio. Então a solvatação dos íons não se verifica, necessariamente com diminuição de entalpia. Ao contrário, já os solventes aprotônicos solvatam os íons com grande baixa de entalpia.

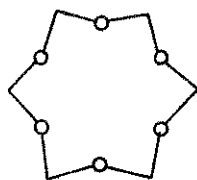
Podemos concluir então que para a reação entre reagentes e substratos neutros solventes aprotônicos, com menor caráter dipolar e não polarizáveis, são muito desfavoráveis.

Em relação ao primeiro tipo de reação S_N (ânions com substratos neutros) apesar de serem em princípio, solventes que favorecem a diminuição de ΔE^\ddagger da reação, o problema da insolubilidade de sais A^+Nu^- em tais solventes impede o seu uso.

As vezes alguns exemplos são utilizados em condições heterogêneas.

Recentemente foram utilizados solventes chamados

"Crown ethers", (éter corôa) com esqueleto geral do tipo:



Com oxigênios já ligados, que favorecem altamente a solvatação de cátions, o resultado é que sais do tipo A^+Nu^- podem ser dissolvidos com ânions essencialmente não solvatados. Então o efeito já mostrado com solventes aprotônicos dipolares é ainda mais acentuado.

III.10. Mobilidade do grupo abandonador

Considerando o número enorme de experiências no campo da S_N alifática saturada, o efeito da variação do grupo abandonador tem recebido relativamente pouca atenção, e muito menos ainda para reações S_N alifáticos insaturados.

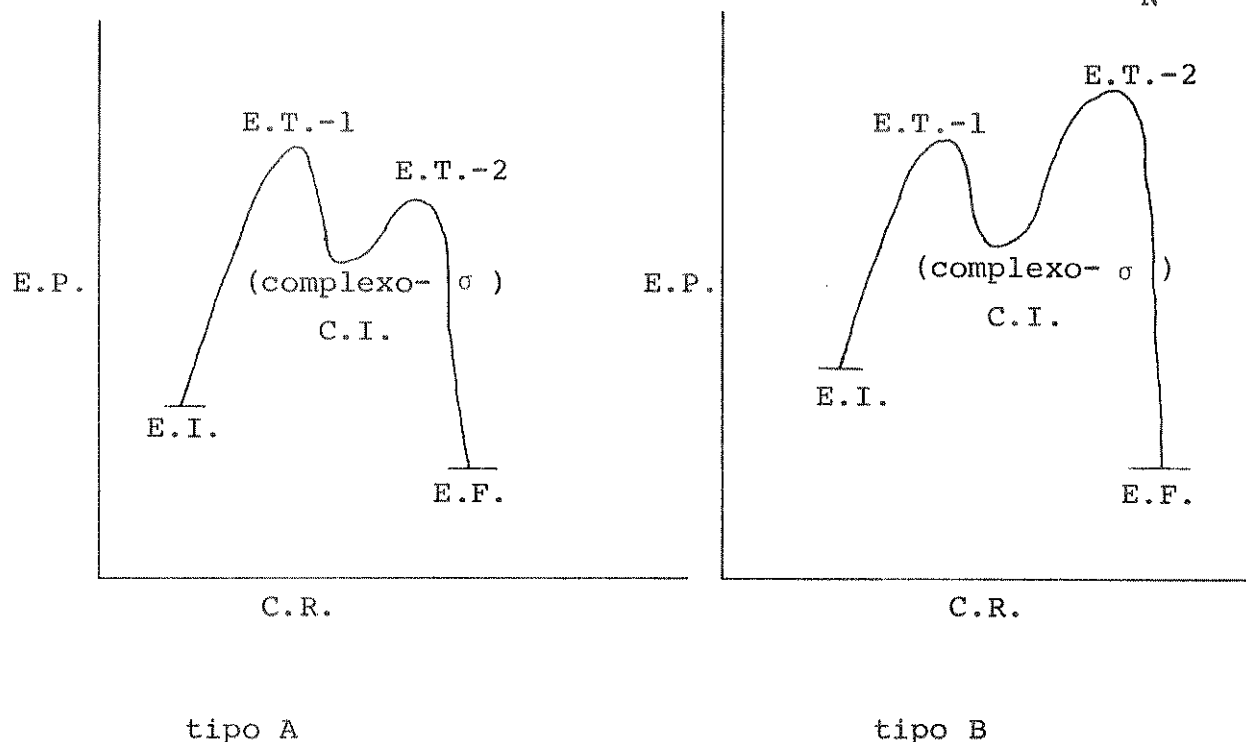
Verificamos assim, a maior atenção para reações S_NAr .

O termo mobilidade de X refere-se normalmente à facilidade relativa de deslocamento do grupo X em compostos ArX . É comum utilizar o cloro como um grupo abandonador padrão.

Dessa maneira, a mobilidade do grupo abandonador do tipo nucleofílico (grupos nucleofúgicos) tem aspectos de nucleofilicidade invertida. Temos então de avaliar as possíveis contribuições de fatores já discutidos anteriormente, tais como: força de ligação quebrada e a sua polarizabilidade; afinidade eletrônica do grupo abandonador; efeito de solvatação e da eletronegatividade do grupo abandonador.

Temos assim, dois tipos comuns de perfís de reação de

energia potencial versus coordenada de reação para reações de S_NAr .



E.P. = Energia potencial

E.I. = Estado inicial

C.R. = Coordenada de reação

C.I. = Complexo intermediário

E.T.-1 = 1º estado de transição

E.F. = Estado final

E.T.-2 = 2º estado de transição

figura h: perfis de reação para reações de S_NAr (energia potencial versus coordenada de reação)

No tipo A o processo de formação da ligação entre o nucleófilo e o anel aromático é a velocidade limitante, não envolvendo então a quebra de ligação $C-LG^N$.

No tipo B o segundo estado de transição é a velocidade limitante, envolvendo a quebra da ligação $C-LG^N$.

Por isso, esperamos diferenças de mobilidade nesses dois tipos.

O tipo A é mais provável onde o estado inicial tem energia relativamente alta e o estado final tem energia baixa (a energia livre da reação é valor negativo). Essa situação é mais provável,

por exemplo, com a primeira fila de nucleófilos, que formam ligações forte com C e/ou nucleófilos possuindo baixa energia de ionização.

Para reações nucleofílicas aniônicas com substratos neutros, o valor baixo de energia de solvatação do Nu^- favorece o tipo A.

Com nucleófilos neutros, valores altos de energia de solvatação dos intermediários e do estado final favorece o tipo A.

Valores baixos de energia do estado final são favorecidos por reações comuns de substratos neutros, que tenham os grupos abandonadores com ligações fracas com o anel ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{LG}^{\text{N}}$); e/ou possuam alta afinidade eletrônica ($\text{LG} + e \longrightarrow \text{LG}^-$); e/ou possuam alta energia de solvatação (de LG^-).

O tipo B torna-se evidente quando os fatores que favorecem o tipo A não têm níveis suficientes. Um desses fatores mais importantes é a força de ligação do grupo abandonador. Podemos dizer então que o tipo B torna-se mais evidente quando existe a ligação $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{LG}^{\text{N}}$ forte com nucleófilos fracos, e/ou possua ligações fracas com ΔG^{O} não muito negativo.

Para uma ilustração desses dois tipos fundamentais, os halogênios são bons grupos abandonadores.

Considerando uma série de reações de OMe^- em MeOH com nitrobenzeno p-halogenado, evidência experimental e cálculos teóricos semi-empíricos mostram os seguintes perfis de reações, (energia potencial versus coordenada de reação).

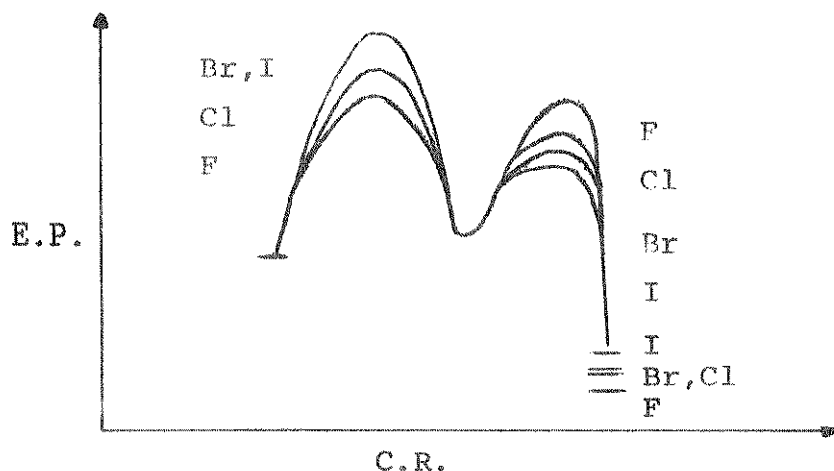


figura i:

E.P. = Energia potencial

C.R. = Coordenada de reação

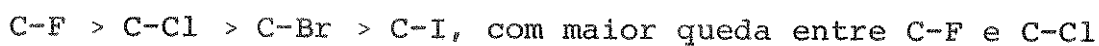
figura 1: perfil de reação calculada de MeO^- em MeOH com p-halogenonitrobenzeno

Todos são do tipo A, mesmo o F.

O fato de que os níveis dos estados finais sejam semelhantes, é surpreendente à primeira vista, mas é devido ao quase cancelamento dos fatores contribuintes, que diferem bastante.

Na formação do 2º estado de transição, entretanto, o termo energia de ligação é de grande importância e os valores se reduzem sequencialmente de F para I com grande queda do F para o Cl.

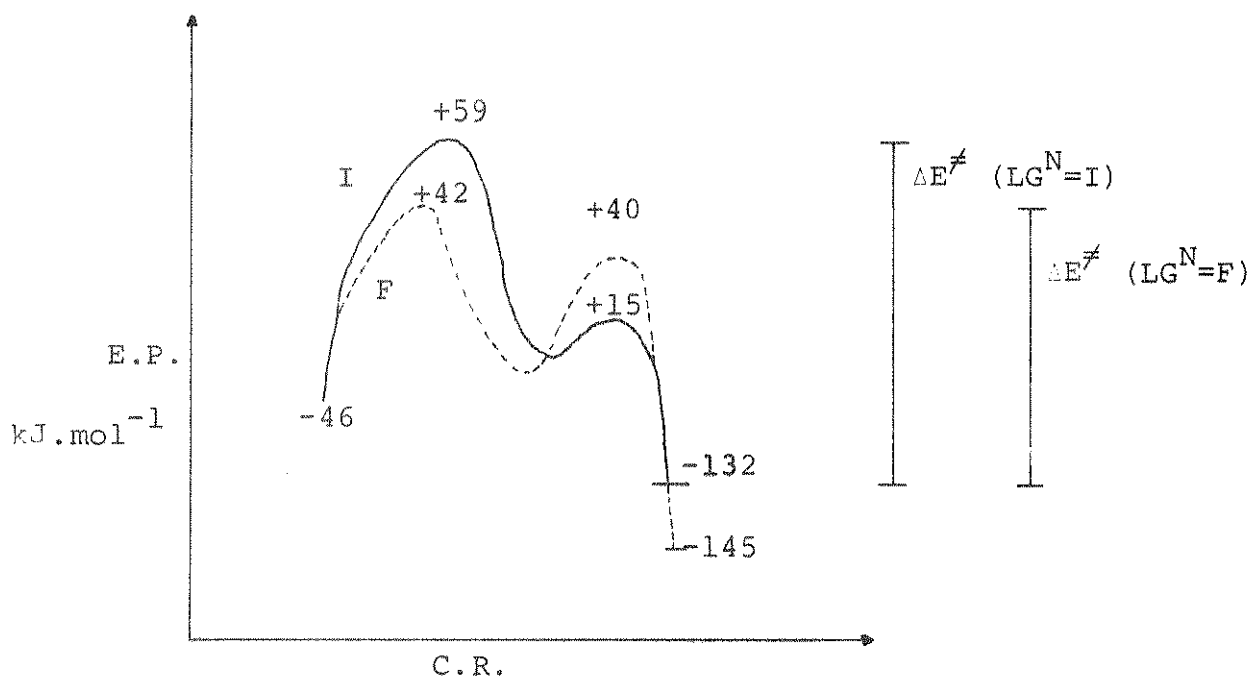
Sem outro efeito, sendo todos do tipo A, podemos esperar que a velocidade de deslocamento do F, Cl, Br e I, poderia ser a mesma. Entretanto isso não acontece porque o efeito da eletronegatividade do grupo abandonador em aumentar a afinidade efetiva do elétron do carbono eletrofílico, tem que ser considerado. A relação entre a polaridade de ligação e o caráter eletrofílico não foi ainda colocada em bases teóricas quantitativas, mas pode-se prever a ordem de reatividade eletrofílica conveniente para essa relação:



O efeito é em direção da redução do nível do estado de transição que possui a velocidade limitante nessas séries de reações.

Para exemplificar mostramos os perfis de energia potencial versus coordenada de reação, para as reações de p-fluor e p-iodo

nitrobenzeno, verificando-se pelos valores de ΔE^\ddagger calculados, a mobilidade bem maior do Flúor.



E.P. = Energia potencial

C.R. = Coordenada de reação

$$\Delta E_{\text{F}}^{\ddagger} = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{I}}^{\ddagger} = 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

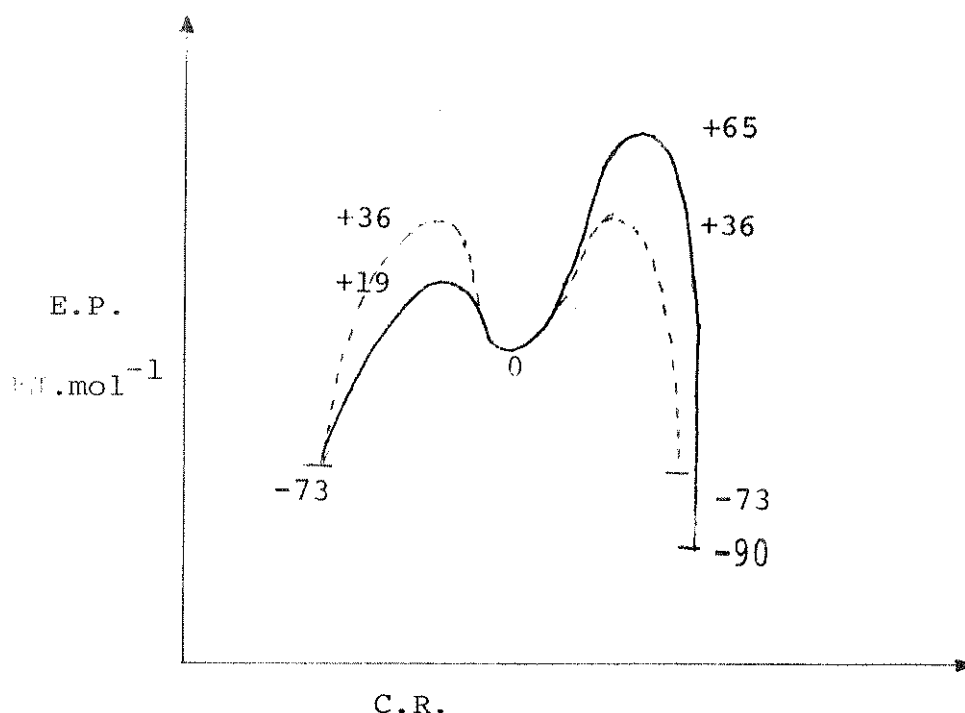
figura 1: perfis de reações de MeO^- em MeOH com p-fluornitrobenzeno e p-iodonitrobenzeno

Na reação do tipo B quando o nucleófilo é progressivamente variado, assim reduzindo o nível do estado inicial e do estado de transição do complexo, temos os perfis abaixo com redução de força nucleofílica termodinâmica e/ou força nucleofílica.

Esse tipo ocorre em concordância com os comentários anteriores, como p.ex. as reações de I^- e SCN^- com halonitrobenzenos.

Os perfis de reação de energia potencial versus coordenada de reação, p.ex. de I^- com 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno, e 1-iodo-

2,4-dinitrobenzeno em metanol, são seguintes:



$$\Delta E_F^\ddagger = 138 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

C.R. = Coordenada de reação

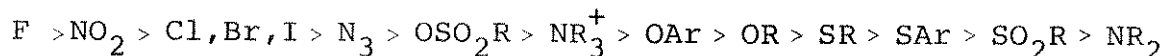
$$\Delta E_I^\ddagger = 109 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

E.P. = Energia potencial

Nesses casos o flúor tem menor mobilidade do que os halogênios pesados.

Por outro lado deveria existir um intervalo intermediário, onde o nível do estado de transição 2 é maior do que o estado de transição 1, mas com essa diferença igual ou menor do que o efeito comparativo de eletronegatividade dos grupos abandonadores. Um exemplo é a reação de PhNHMe com 1 flúor- e 1-cloro-2,4,dinitrobenzeno.

Finalmente com S_NAr ativada, Bunnett e Zahler sugeriram a seguinte ordem^{2a}, de acordo com o reagente:



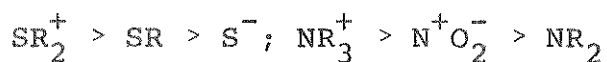
(R=alquil)

No entanto, Miller⁵, sugeriu que em algumas reações S_NAr a eletronegatividade do grupo abandonador contribui mais na mobilidade e, que, com a influência da carga elétrica, teria-se a seguinte

ordem:



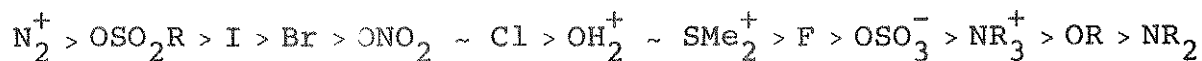
p.ex.



Dentre a categoria polar, a mobilidade ocorre de acôrdo com a eletronegatividade, como: $F > OR > NR_2$ (sendo que esses ligam-se com todos os outros fatores) e $F > Cl > Br > I$.

A alta polarizabilidade e a energia de dissociação de ligação baixa, são fatores adicionais bastante favoráveis, quando o fator eletronegatividade não é importante.

Para os casos de reação de S_N alifático saturado, Hine⁵⁰ sugeriu a seguinte ordem de mobilidade, mas fornecendo poucos dados quantitativos.



(R = alquil)

IV. PORTE EXPERIMENTAL

Para evitar uma tese volumosa, foram incluídas somente uma determinação cinética a cada temperatura utilizada.

Entretanto todas as determinações cinéticas originais estão incluídas nos diversos gráficos $1/T \times \log K$ em todas as temperaturas experimentais, assim como os seus respectivos valores de ΔE^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger , e $\log B$.

IV.1. Técnica da determinação da velocidade

Visto que muitos nucleófilos são também bases, como foi o caso com os reagentes utilizados neste trabalho, então foi possível parar estas reações em tempos apropriados com a simples adição de uma solução ácida para cada alíquota da mistura da reação. Foram pesados aproximadamente 0,025 moles de cada composto em estudo e dissolvidos em um volume menor que 50ml com o solvente escolhido em um balão volumétrico (50 ml). A solução do reagente, em proporções equimolares ou em excesso conhecido, foi adicionada e o volume total completado a temperaturas adequadas. Para reações estudadas acima de 50°C as alíquotas da mistura de reação foram retiradas com pipetas calibradas a volume constante, sendo colocadas em tubos "pirex" a temperatura de 0°C que foram selados em seguida.

O resfriamento dos tubos foi realizado em banho de gelo e água para melhorar o fechamento dos tubos.

No caso de se fazer um estoque da mistura de reação nos tubos selados, foram todos conservados a temperatura de -5°C. Os tubos assim selados foram colocados simultaneamente em banhos termostatizados até manter o completo equilíbrio térmico (10 minutos).

A partir de então, os tubos foram retirados a tempos apropriados e resfriados imediatamente em banho de gelo e água para cessar a reação. Os tubos foram quebrados e o conteúdo lavado e transferido cuidadosamente para os ácidos convenientemente escolhidos. Para reações estudadas abaixo de 50°C os frascos de reação foram colocados em banhos termostatizados e mantido o equilíbrio térmico (10 minutos). As soluções foram misturadas e completado o volume do balão volumétrico com o solvente já termostatizado.

Para parar a reação as alíquotas foram assim retiradas, a tempos determinados, com uma pipeta calibrada e a volume constante do balão volumétrico em reação.

Para reações abaixo de 10°C foi feito um resfriamento ini-

cial da pipeta calibrada antes da retirada de cada alíquota.

As amostras da reação foram retiradas até aproximadamente 60% da reação.

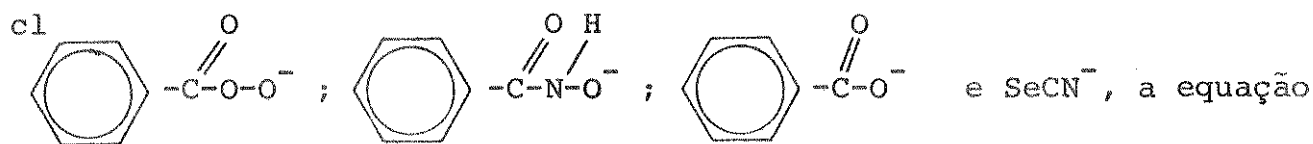
Após o tempo zero as primeiras alíquotas retiradas foram de 5 a 10%.

Dependendo de vários fatores, como a solubilidade do composto em estudo, presença de reação secundária, velocidade de reação, método de análise e temperatura em questão, os reagentes encontravam-se ou não em quantidades equimolares.

IV.2. Cálculo das constantes de velocidades

IV.2.1. Com os reagentes nas proporções equimolares

Para os reagentes: N_3^- ; OCN^- ; SCN^- ; $\text{NH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{S}$; $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}^-$;



geral para o deslocamento nucleofílico será:



Quando o reagente Y^- tem a mesma concentração inicial do substrato aromático ArX , a velocidade da quantidade x reagida num tempo t é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x)^2 \quad (1)$$

onde K_2 é a constante de velocidade de 2ª ordem em $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, as concentrações são expressas em mol l^{-1} e o tempo em segundos (s).

Integrando:

$$K_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad (2)$$

A quantidade x reagida em tempo t foi determinada pelo íon haleto, e

foi obtida como um volume de solução de AgNO_3 padrão, de normalidade \underline{N} .

O valor de \underline{a} calculado como um volume de AgNO_3 padrão e assim $(a - x)$ pôde ser determinado.

IV.2.2. Com os reagentes na proporção 1:2

Com os reagentes cloridrato de hidroxilamina* e sulfato de hidrazina*, a equação geral de deslocamento será:



A constante de velocidade depois de uma quantidade \underline{x} reagida em tempo \underline{t} será:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x) (2a - 2x)$$

Integrando:

$$K_2 t = \frac{1}{2a-2x} - \frac{1}{2a} \quad (3)$$

A quantidade \underline{x} reagida em tempo \underline{t} foi determinada pelo íon haleto e foi obtido um volume de solução padrão de AgNO_3 , de normalidade \underline{N} .

O valor de \underline{a} foi calculado como um volume de AgNO_3 padrão e assim $(2a - 2x)$ pôde ser determinado.

IV.3. Cálculo dos parâmetros de Arrhenius

Para determinar os parâmetros de Arrhenius das reações de estudo, constantes de velocidades foram determinados em duplicata, para 3 temperaturas na faixa de 20,0 - 30,0°C.

Seja a equação de Arrhenius:

$$\frac{d \ln K_2}{dt} = \frac{\Delta E^\ddagger}{RT^2}$$

e ΔE^\ddagger constante em relação a temperatura⁵¹.

(*) O reagente é a base livre na presença do sal.

Integrando teremos:

$$\ln K_2 = - \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} + \text{cte}^*$$

ou com logarítimos decimais

$$\log K_2 = - \frac{\Delta E^\ddagger}{2,303RT} + \log B$$

ou ainda

$$K_2 = B \cdot e^{-\Delta E^\ddagger/RT}$$

onde

ΔE^\ddagger = energia de ativação (J mol^{-1})

B = fator de frequência

T = temperatura absoluta (K)

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

K_2 = constante de velocidade de 2a. ordem ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Os parâmetros de Arrhenius foram determinados pela aproximação da regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\log K_2$ versus o inverso da temperatura (K).

O fator de frequência B está relacionado com ΔS^\ddagger de acordo com a teoria do estado de transição⁵² pela expressão:

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

k' = constante de Boltzman ($1,38044 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) ; e

h = constante de Planck ($6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$).

Faremos uso ainda das seguintes expressões:

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

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

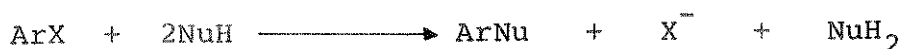
(*) Desse ponto em diante K_2 significará sempre a constante de velocidade bimolecular, ficando a letra K, sem índice para a notação de graus Kelvin.

foi obtida como um volume de solução de AgNO_3 padrão, de normalidade \underline{N} .

O valor de \underline{a} calculado como um volume de AgNO_3 padrão e assim $(a - x)$ pôde ser determinado.

IV.2.2. Com os reagentes na proporção 1:2

Com os reagentes cloridrato de hidroxilamina* e sulfato de hidrazina*, a equação geral de deslocamento será:



A constante de velocidade depois de uma quantidade \underline{x} reagida em tempo \underline{t} será:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x) (2a - 2x)$$

Integrando:

$$K_2 t = \frac{1}{2a-2x} - \frac{1}{2a} \quad (3)$$

A quantidade \underline{x} reagida em tempo \underline{t} foi determinada pelo íon haleto e foi obtido um volume de solução padrão de AgNO_3 , de normalidade \underline{N} .

O valor de \underline{a} foi calculado como um volume de AgNO_3 padrão e assim $(2a - 2x)$ pôde ser determinado.

IV.3. Cálculo dos parâmetros de Arrhenius

Para determinar os parâmetros de Arrhenius das reações de estudo, constantes de velocidades foram determinados em duplicata, para 3 temperaturas na faixa de 20,0 - 30,0°C.

Seja a equação de Arrhenius:

$$\frac{d \ln K_2}{dt} = \frac{\Delta E^\ddagger}{RT^2}$$

e ΔE^\ddagger constante em relação a temperatura⁵¹.

(*) O reagente é a base livre na presença do sal.

Integrando teremos:

$$\ln K_2 = - \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} + \text{cte}^*$$

ou com logarítimos decimais

$$\log K_2 = - \frac{\Delta E^\ddagger}{2,303RT} + \log B$$

ou ainda

$$K_2 = B \cdot e^{-\Delta E^\ddagger/RT}$$

onde

ΔE^\ddagger = energia de ativação (J mol^{-1})

B = fator de frequência

T = temperatura absoluta (K)

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

K_2 = constante de velocidade de 2a. ordem ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Os parâmetros de Arrhenius foram determinados pela aproximação da regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\log K_2$ versus o inverso da temperatura (K).

O fator de frequência B está relacionado com ΔS^\ddagger de acordo com a teoria do estado de transição⁵² pela expressão:

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

k' = constante de Boltzman ($1,38044 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) ; e

h = constante de Planck ($6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$).

Faremos uso ainda das seguintes expressões:

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

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

(*) Desse ponto em diante K_2 significará sempre a constante de velocidade bimolecular, ficando a letra K, sem índice para a notação de graus Kelvin.

IV.4. Método analítico utilizado para seguir as reações

Para seguir a reação em estudo, o método analítico empregado foi baseado na determinação ou do reagente em diminuição ou do grupo abandonador em aumento.

Em ambos os casos as determinações foram feitas pelo método da titulação potenciométrica.

IV.5. Procedimento para a determinação do íon haleto

Nesse trabalho cloretos e iodetos foram os haletos deslocados.

Os íons cloreto e iodeto sendo produzido, após colocados em solução de ácido nítrico (0,05M) ou H_2SO_4 (2N), dependendo do caso, foram titulados potenciometricamente contra solução de nitrato de prata para determinar a quantidade do íon haleto presente.

IV.6. Procedimento para titulação quando os reagentes foram tiocianato, tiouréia e selenocianato em presença de haletos (Cl^- ou I^-).

Tiocianato: A reação de tiocianato, nas alíquotas, foi parada com resfriamento a $0,0^\circ C$ e com HNO_3 0,05N (10 ml) e as soluções tituladas com solução de nitrato de prata em presença de solução de $Ba(NO_3)_2$ 5% para evitar a co-precipitação de pseudohaleto e haleto.

É interessante notar que nessas condições foi possível titular sequencialmente: I^- , SCN^- e Cl^- .

Tiouréia: A reação de tiouréia, nas alíquotas, foi parada com solução de H_2SO_4 2N (10 ml), e as soluções tituladas com solução de $AgNO_3$ contendo quantidade suficiente de $KMnO_4$ 2N (10 ml), para evitar a interferência do enxôfre na titulação⁵³.

Selenocianato: A reação foi parada apenas com resfriamento a $0,0^\circ C$ e as alíquotas tituladas com $AgNO_3$ em presença de solução resfriada de $Ba(NO_3)_2$ 5%, pelo mesmo motivo citado para tiocianato.

IV.7. Aparelhagem e material utilizados

1. Cronômetro:

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

2. Termômetros de referência:

As temperaturas foram medidas com termômetros calibrados a diversas temperaturas.

Tipo: Termômetro JUMO

2.1. Termômetro com escala de 0,0 à 200,0°C, com divisão de 0,5°C.

2.2. Termômetro com escala de -30,0 à 60,0°C, com divisão de 0,1°C.

2.3. Termômetro com escala de 0,0 à 50,0°C, com divisão de 0,01°C.

3. Termômetros de contato:

Termômetro: B. BRAUN MELSUNGEN 27559-E.

3.1. Termômetro com intervalo de temperatura de 50,0 à 100,0°C.

3.2. Termômetro com intervalo de temperatura de -30,0 à 40,0°C.

4. Termostatos:

Para o estudo de reações nas temperaturas no intervalo de -22,0 à 40,0°C, o termostato utilizado foi um "COLORA MESSTECHNICK GMBH LORCH/NURTT" com banho de etanol destilado, variação de temperatura $\pm 0,1^\circ\text{C}$ e auxiliado por um agitador mecânico provido de hélice.

Para temperaturas acima de 40,0°C e até 140,0°C foi utilizado banho de óleo "SHELL ROTELLA OIL", com:

4.1. Termostato TERMOMIX 1460 B. BRAUN MELSUNGEN AG.

Intervalo de temperatura: 90,0 à 200,0°C.

Escala com divisão de $0,01^{\circ}\text{C}$.

4.2. Termomix Universal: B. BRAUN MELSUNGEN.

Variação de temperatura: $0,1^{\circ}\text{C}$.

Intervalo de temperatura: $50,0$ à $100,0^{\circ}\text{C}$.

5. Calculadora:

Os cálculos das constantes de velocidades e parâmetros de Arrhenius foram feitos no computador modelo PDP 10, fabricação da DIGITAL pertencente ao Centro de Computação da Universidade Estadual de Campinas. Usou-se o terminal instalado no Instituto de Química da mesma Universidade.

6. Titulações:

As titulações de Cl^- , I^- , SCN^- e SeCN^- foram feitas com bureta automática E4340 acoplada ao potenciômetro E436 e com o eletrodo conjugado "METROHM HERISAU" de Ag/AgCl .

Buretas com seguintes especificações:

Volume total: $2,0$ ml e $4,0$ ml

Graduação: $0,01$ ml

7. Pipeta de volume constante:

A pipeta calibrada para retirar as alíquotas da mistura de reação foi de construção especial, com torneira e três saídas, confeccionada pela seção de vidraria do Instituto de Química da Unicamp.

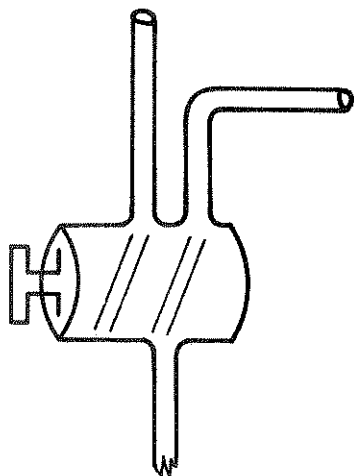


figura k: pipeta de volume constante

IV.8. Solventes utilizados

IV.8.1. Dimetilformamida:

Foi purificado duas vezes⁵⁴ pela destilação fracionada, inicialmente em presença de benzeno, seguido de etanol.

As impurezas como $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ e NH_3 foram destiladas antes do último traço de etanol destilado.

O solvente assim purificado foi titulado com solução de HCl padronizado, usando indicador vermelho de metila e alíquota de 24,79 ml.

Para o presente trabalho foi utilizado solvente assim purificado, com um teor máximo de $4,743 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ e NH_3 .

IV.8.2. Metanol:

Metanol P.A. foi refluxado com amálgama de magnésio, para remover traços de água, seguido de destilação fracionada.

A fração no intervalo de 64,3 à 64,8°C (64,50 - 64,75)⁵⁵ foi recolhida e utilizada para as medidas cinéticas.

IV.9. Reagentes nucleofílicos

IV.9.1. Metóxido de sódio:

A solução de metóxido de sódio foi preparada utilizando pedaços de sódio metálico, lavados cuidadosamente em metanol absoluto, e tomando precauções para a solução não ser contaminada por dióxido de carbono.

A solução assim preparada foi estocada em frasco equipado de uma microbureta e com tubos de cal sodada.

IV.9.2. Hidróxido de sódio:

A solução de NaOH foi preparada com água destilada previamente fervida por duas horas, para a eliminação do dióxido de carbono.

Obs.: Ambas as soluções, 9.1 e 9.2, foram padronizadas utilizando nas

respectivas titulações solução de HCl padronizado e eletrodo de vidro combinado (METROHM AG 9100 HERISAU).

IV.9.3. Ácido Benzohidroxâmico

9.3.1. Preparação:

O ácido benzohidroxâmico foi preparado partindo-se de benzohidroxamato de potássio⁵⁶.

Benzohidroxamato de potássio:

Soluções separadas de 46,7 g de cloridrato de hidroxilamina em 240 ml de álcool metílico e 56,1 g de KOH em 140 ml de álcool metílico, foram preparados na temperatura do ponto de ebulição do solvente.

Ambas foram resfriadas à 30,0 - 40,0°C e a solução alcalina então adicionada com agitação vigorosa para a solução de hidroxilamina. Após completar a adição, a mistura foi colocada num banho de gelo por 5 minutos para a completa precipitação do KCl.

50 g de benzoato de etila foi adicionado com agitação vigorosa e em seguida, filtrado, imediatamente por sucção.

O filtrado foi colocado num erlenmeyer à temperatura ambiente, por 48 horas.

Os cristais foram filtrados, lavados com álcool etílico e secados ao ar.

Rendimento: 50,0%.

Ácido Benzohidroxâmico:

Uma mistura de 35 g de sal de potássio com 160 ml de ácido acético (1,25N) foi aquecida até a obtenção de uma solução límpida, seguida de um resfriamento à temperatura ambiente. O ácido benzohidroxâmico separou em cristais brancos. Após a filtração foi purificado, dissolvido em 4 vezes o seu peso em acetato de etila quente, filtrado em pequenas quantidades e seguido do resfriamento da solução à temperatura ambiente.

Os cristais brancos foram filtrados e lavados com um pouco de benzeno.

Rendimento: 50,0%

P.F. 125,9 - 126,5°C (125,0 - 128,0°C)⁵⁶

IV.9.4. Sulfato de hidrazina:

Sulfato de hidrazina comercial foi utilizado diretamente para as medidas cinéticas.

IV.9.5. Acetoxima:

A acetoxima foi preparada pelo método padrão descrito por Vogel⁵⁷.

Foram dissolvidos 5,0 g de cloridrato de hidroxilamina em 10 ml de água e em seguida adicionou-se a essa solução, 3,0 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 10 ml de água. Esfriou-se a solução em água gelada e adicionou-se lentamente com agitação 6,0 g de acetona; a seguir deixou-se uma noite em repouso, durante a qual a oxima se cristalizou.

Os cristais foram filtrados à vácuo e secados rapidamente entre papel de filtro.

A recristalização foi feita com éter de petróleo.

Rendimento: 48,0%.

P.F. 62 - 62,5°C (P.F. 60,0°C)⁵⁷

IV.9.6. Cianato de potássio:

Cianato de potássio P.A. foi utilizado diretamente para as medidas cinéticas.

IV.9.7. Cloridrato de hidroxilamina:

Cloridrato de hidroxilamina P.A. foi previamente secado em estufa a 80,0°C por 4 horas antes de ser utilizado para as medidas cinéticas.

P.F. 150,0 - 151,0°C (151,0°C)⁵⁸

IV.9.8. Tiouréia:

Tiouréia comercial foi recristalizado em etanol, apresentando P.F. 178-179,0°C. (P.F. 180,0°C)⁵⁹.

IV.9.9. Selenocianato de potássio:

9.9.1. Preparação:

Selenocianato de potássio foi preparado pela fusão de cianato de potássio e selênio comercial usando acetona P.A. destilada.

Uma mistura de 210g KCN e 240g de Se comercial foi fundida em uma cápsula de porcelana a temperatura de 150 à 160,0°C em banho de areia e com auxílio de uma espátula de porcelana para a agitação da massa fundente.

A massa resfriada foi finamente moída em um almofariz de porcelana e dissolvida em 1500 ml de acetona quente.

Em seguida foi borbulhado dióxido de carbono na solução de acetona por 2 horas. A solução foi filtrada, e o filtrado destilado até o 2/3 do seu volume inicial.

A solução residual foi resfriada, onde o sal se separou em agulhas incolores, que foram filtradas, lavadas com éter anidro e rapidamente transferidas para um dessecador à vácuo, onde o éter remanescente foi removido.

A recristalização foi feita 2 vezes em acetona P.A. destilada e éter anidro, obtendo-se um rendimento de 60%.

O produto assim obtido foi confirmado por titulação com AgNO_3 padronizado na presença de I^- . O último foi adicionado para verificar a possibilidade de titular os dois íons independentemente.

IV.9.10. Azoteto de sódio:

Azoteto da E.MERCK AG DARMSTADT de pureza 99% foi utilizado diretamente para as medidas cinéticas.

IV.9.11. Ácido m-clorobenzóico:

9.11.1. Preparação:

A preparação desse composto foi feita pela cloração do ácido benzóico em sistema aquoso⁶¹.

9,0 g de KMnO_4 em 200 ml de água e 3,7g de cloreto de sódio em 100 ml de água foram adicionados durante 60-75 minutos a uma solução de 12,2g de ácido benzóico em 200 ml de HCl 5,5N, que permaneceu em refluxo, em seguida a temperatura de 80,0-90,0°C. Após seu resfriamento, foi coletado produto de cor alaranjada, que foi lavado e secado. P.F. 126,0-127,0°C. (125,0-140,0°C)⁶¹.

O produto de cor alaranjada foi dissolvido em solução de hidróxido de sódio 10%, filtrado, e acidificado com ácido sulfúrico 20%.

O precipitado de cor rosa foi assim coletado e lavado cuidadosamente com água.

A recristalização foi feita em solução aquosa alcóolica e carvão ativo, obtendo-se ácido m - clorobenzóico precipitado com benzeno.

Rendimento: 35%.

P.F. 156-157,0°C. (157-158,0°C)⁶².

IV.9.12. Ácido m-cloroperbenzóico:

O ácido m-cloroperbenzóico da Eastman, guardado em geladeira, foi utilizado para as medidas cinéticas.

IV.9.13. Experiências com:

9.13.1. 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno:

Preparação:

1-cloro-2,4-dinitrobenzeno comercial foi purificado por recristalização em etanol duas vezes.

P.F. 50,0-51,0°C. (51,5-52,0°C)⁶³.

13.1.1. Medidas de constantes de velocidades para a reação com selenocianato de potássio em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com selenocianato de potássio em metanol, foram medidas nas temperaturas: 80,0, 92,00, 99,0 e 107,10°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes foram misturados em proporções equimolares na concentração 0,025M, seguindo-se a reação até 64% em relação a diminuição de SeCN^- .

As quantidades de SeCN^- em presença de Cl^- foram determinadas pela titulação com AgNO_3 (0,05M) em presença de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 5%.

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de selenocianato de potássio com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.

Em relação ao SeCN^- :

Tabela 1

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T}$	10^3	$K_2 \cdot 10^3$	$\log K_2$
	(°C)	(K)	K		$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	
A ₁	80,00	353,16	2,831		1,44	-2,840
A ₂	80,00	353,16	2,831		1,46	-2,836
A ₃	92,00	365,16	2,738		2,57	-2,590
A ₄	99,00	372,16	2,687		3,55	-2,450
A ₅	99,00	372,16	2,687		3,37	-2,472
A ₆	107,10	380,26	2,629		4,91	-2,308

Para a determinação A₂:

Tabela 1.1

Temperaturas: 80,00C

Concentração de AgNO₃: 0,0480N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,966 ml.

Conc. de a: 0,025 mol⁻¹ l⁻¹

Ponto A ₂	t	V AgNO ₃	(a - x) 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
A ₂₁	3600	2,400	2,320	0,4310
A ₂₂	7200	2,080	2,010	0,4975
A ₂₃	14400	1,770	1,711	0,5845
A ₂₄	21600	1,400	1,353	0,7391
A ₂₅	36000	1,183	1,143	0,8750
A ₂₆	50000	1,015	0,980	1,0600
A ₂₇	68000	0,800	0,770	1,3000
A ₂₈	86400	0,665	0,643	1,5557
A ₂₉	105000	0,575	0,556	1,8000

$K_2 = 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

Tabela 1.2

Para a determinação A_3 :

Temperatura: 92,0°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0480N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,966 ml

Conc. de a : $0,025 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$

Ponto A_3	t	V AgNO_3	$(a - x) 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
A_{31}	1800	2,245	2,125	0,4706
A_{32}	3600	1,965	1,860	0,5376
A_{33}	5400	1,810	1,714	0,5834
A_{34}	8400	1,545	1,463	0,6835
A_{35}	10800	1,365	1,292	0,7740
A_{36}	14050	1,212	1,171	0,8540
A_{37}	18000	1,058	1,022	0,9785
A_{38}	21500	0,957	0,924	1,0820
A_{39}	25250	0,863	0,833	1,2000

$$K_2 = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 1.3

Determinação A_4 :

Temperatura: 99,0°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0480N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,966 ml

Concentração de a: $0,0351 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$

Ponto A_4	t	V AgNO_3	$(a - x) \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
A_{41}	0	2,500	2,407	0,4155
A_{42}	900	2,300	2,223	0,4498
A_{43}	2100	2,140	2,067	0,4837
A_{44}	2700	2,050	1,980	0,5049
A_{45}	4400	1,816	1,754	0,5700
A_{46}	5800	1,670	1,613	0,6200
A_{47}	7200	1,483	1,433	0,6980
A_{48}	9600	1,391	1,344	0,7440
A_{49}	12400	1,204	1,163	0,8600

$$K_2 = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Os parâmetros de Arrhenius foram determinados pela regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados de $\log K_2$ versus o inverso da temperatura (K).

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 50,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 4,57$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,999$$

$$K_2 = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = 1,57 \cdot 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 97,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 9,45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	1,72 · 10 ⁻⁶
0,00	9,82 · 10 ⁻⁶
50,00	2,98 · 10 ⁻⁴
100,00	3,63 · 10 ⁻³
150,00	2,44 · 10 ⁻²

13.1.2. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em metanol foram medidas nas temperaturas: 62,00, 97,00, 97,32, 111,62, 128,30 e 129,00°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes estudados, foram mis

turados em quantidades equimolares (0,025M).

A dosagem de cada alíquota foi seguida em relação a diminuição de SCN^- e ao aumento de Cl^- que foram determinados por titulação com AgNO_3 (0,0960N).

3. Sumário dos resultados obtidos na reação de tiocianato de potássio com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol.

Em relação ao Cl^- :

Tabela 2

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^4$	log K_2
	(°C)	(K)	(K)	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
B ₁	97,0	370,16	2,701	5,62	-3,250
B ₂	97,32	370,48	2,699	6,31	-3,200
B ₃	111,62	384,78	2,598	16,70	-2,777
B ₄	111,62	384,78	2,598	16,13	-2,792
B ₅	129,0	402,16	2,486	42,51	-2,371
B ₆	128,30	401,46	2,490	45,62	-2,341

Tabela 2.1

Para a determinação B₂:

Temperatura: 97,32°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0960N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Conc. de a: 0,0250 mol l⁻¹

Ponto B ₂	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
B ₂₁	7800	0,347	0,655	0,5420
B ₂₂	14000	0,436	0,824	0,5968
B ₂₃	21660	0,530	1,001	0,6674
B ₂₄	28650	0,626	1,130	0,7300
B ₂₅	38200	0,671	1,268	0,8120
B ₂₆	48600	0,735	1,389	0,9008
B ₂₇	56200	0,780	1,475	0,9760
B ₂₈	63200	0,820	1,521	1,0520
B ₂₉	75000	0,997	1,885	1,6254

$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabela 2.2

Para a determinação B₄:

Temperatura: 111,62°C

Concentração de AgNO₃: 0,0960N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,0250 mol l⁻¹

Ponto B ₄	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
B ₄₁	3760	0,160	0,302	0,4550
B ₄₂	5555	0,230	0,435	0,4842
B ₄₃	7500	0,300	0,558	0,5150
B ₄₄	9350	0,350	0,665	0,5450
B ₄₅	10959	0,400	0,756	0,5734
B ₄₆	12940	0,445	0,837	0,6015
B ₄₇	14557	0,480	0,907	0,6278
B ₄₈	16500	0,525	0,988	0,6615
B ₄₉	19500	0,590	1,091	0,7100

$$K_2 = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 2.3

Para a determinação B₆:

Temperatura: 128,30°C

Concentração de AgNO₃: 0,0960N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Ponto B ₆	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
B ₆₁	342	0,100	0,189	0,4327
B ₆₂	641	0,120	0,226	0,4399
B ₆₃	1239	0,180	0,339	0,4630
B ₆₄	1830	0,260	0,491	0,4978
B ₆₅	2433	0,300	0,566	0,5173
B ₆₆	3038	0,370	0,698	0,5553
B ₆₇	3740	0,415	0,785	0,5830
B ₆₈	4245	0,450	0,850	0,6062
B ₆₉	5200	0,508	0,961	0,6500

$$K_2 = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 78,52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 7,86$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,998$$

$$K_2 = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -94,46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 104,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 76,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	4,54 . 10 ⁻⁹
0,00	6,97 . 10 ⁻⁸
50,00	1,47 . 10 ⁻⁵
100,00	7,37 . 10 ⁻⁴
150,00	1,46 . 10 ⁻²

13.1.3. Medidas de constantes de velocidades para a reação com m-clorobenzoato em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com m-clorobenzoato, foram medidas nas temperaturas: 108,05, 117,75, 118,75 e 132,00°C, utilizando o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes foram misturados em proporções equimolares (0,025M) sendo o ácido m-clorobenzóico totalmente neutralizado com MeO⁻ (0,4518 N) para reagir com o substrato.

A dosagem de Cl⁻ de cada alíquota foi feita com AgNO₃ (0,0483 N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de m-clorobenzoatos com 1 cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol:

Tabela 3

Determi	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^4$	$\log K_2$
nação	(°C)	(K)	(K)	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
C ₁	108,55	381,71	2,619	3,63	-3,440
C ₂	108,55	381,71	2,619	4,28	-3,368
C ₃	117,75	390,91	2,558	9,14	-3,039
C ₄	117,75	390,91	2,558	9,31	-3,031
C ₅	132,00	405,16	2,468	21,00	-2,678
C ₆	132,00	405,16	2,468	19,66	-2,706

Tabela 3.1

Para a determinação C₂:

Temperatura: 108,55°C	Volume de MeO ⁻ : 2,61 ml
Concentração de AgNO ₃ : 0,0484N	Conc.do MeO ⁻ : 0,4518N
Volume da pipeta de cada alíquota: 5,106 ml	Volume total da solu
Concentração de a: 0,025 mol ⁻¹ l ⁻¹	ção: 50,0 ml

Ponto C ₂	t	V AgNO ₃	$x 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
C ₂₁	3660	0,900	0,853	0,6071
C ₂₂	7260	0,944	0,894	0,6229
C ₂₃	11420	0,990	0,937	0,6400
C ₂₄	14460	1,030	0,976	0,6562
C ₂₅	18120	1,064	1,000	0,6704
C ₂₆	22200	1,100	1,042	0,6861
C ₂₇	26000	1,134	1,074	0,7015
C ₂₈	29040	1,160	1,090	0,7140
C ₂₉	31500	1,182	1,121	0,7250

$K_2 = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabela 3.2

Para a determinação C_4 :

Temperatura: 117,75°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0484N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,106 ml

Concentração de a : $0,025 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$

Volume de MeO^- : 2,61 ml

Concentração do MeO^- : 0,4518N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto C_4	t	$V \text{ AgNO}_3$	$(x) 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
C_{41}	1000	0,933	0,884	0,6190
C_{42}	1900	0,960	0,910	0,6288
C_{43}	3660	1,004	0,951	0,6458
C_{44}	5460	1,050	0,995	0,6645
C_{45}	7320	1,100	1,042	0,6861
C_{46}	9120	1,140	1,080	0,7044
C_{47}	10920	1,160	1,099	0,7140
C_{48}	12500	1,208	1,145	0,7380
C_{49}	15100	1,260	1,193	0,7650

$$K_2 = 9,31 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 3.3

Para a determinação C_6 :

Temperatura: 132,0°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0484N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,106 ml

Concentração de a : 0,025 mol l^{-1}

Volume de MeO^- : 2,61 ml

Concentração do MeO^- : 0,4518N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto C_6	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$
C_{61}	500	0,980	0,925	0,6350
C_{62}	1240	1,010	0,957	0,6482
C_{63}	1840	1,040	0,985	0,6603
C_{64}	2443	1,080	1,023	0,6773
C_{65}	3653	1,120	1,060	0,6951
C_{66}	4837	1,160	1,090	0,7140
C_{67}	6044	1,220	1,150	0,7442
C_{68}	7231	1,250	1,180	0,7603
C_{69}	8600	1,290	1,226	0,7850

$$K_2 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 88,69 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 8,74$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,989$$

$$K_2 = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S^\ddagger_{298,16\text{K}} = -77,16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger_{298,16\text{K}} = 109,2 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger_{298,16\text{K}} = 86,21 \text{ k J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	2,91 . 10 ⁻¹⁰
0,00	6,37 . 10 ⁻⁹
50,00	2,68 . 10 ⁻⁶
100,00	2,23 . 10 ⁻⁴
150,00	6,54 . 10 ⁻³

13.1.4. Medidas de constantes de velocidades para reação com m-cloroperbenzoato em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades da reação com m-cloroperbenzoato, foram medidas nas temperaturas : -15,00, -3,70 e +14,80°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes foram misturados em quantidades equimolares (0,025M) sendo o ácido m-cloroperbenzôico completamente neutralizado com MeO^- (0,7193 N), verificando-se uma reação bastante rápida.

A dosagem de Cl^- , para cada alíquota foi feita com AgNO_3 (0,0480 N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de m-cloroperbenzoato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol:

Tabela 4

Determinação	T (°C)	T (K)	$\frac{1}{T} 10^3$ (K)	$K_2 10^4$ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\log K_2$
D ₁	-15,50	257,66	3,881	5,96	-3,224
D ₂	-15,50	257,66	3,881	6,66	-3,176
D ₃	-3,70	269,46	3,711	20,04	-2,698
D ₄	-3,70	269,46	3,711	19,70	-2,705
D ₅	14,80	287,96	3,472	126,18	-1,899
D ₆	14,80	287,96	3,472	138,68	-1,858

Tabela 4.1

Para a determinação D₂.

Temperatura: -15,50°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0480N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,990 ml

Concentração de a: 0,0250 mol l^{-1}

Volume de MeO^- : 1,70 ml

Concentração do MeO^- : 0,7193N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto D_2	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$(a - x) \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
D_{21}	1817	0,100	0,096	0,4160
D_{22}	3619	0,155	0,149	0,4254
D_{23}	6016	0,240	0,231	0,4407
D_{24}	9617	0,360	0,346	0,4643
D_{25}	13219	0,495	0,476	0,4941
D_{26}	18018	0,600	0,577	0,5201
D_{27}	24019	0,750	0,721	0,5623
D_{28}	31217	0,895	0,861	0,6101
D_{29}	35900	0,975	0,937	0,6400

$$K_2 = 6,66 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 4.2.

Para a determinação D_4 :

Temperatura: $-3,7^\circ\text{C}$

Concentração de AgNO_3 : 0,0480 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,078 ml

Concentração de a : $0,0250 \text{ mol l}^{-1}$

Volume de MeO^- : 1,70 ml

Concentração de MeO^- : 0,7193 N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto D ₄	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
D ₄₁	628	0,103	0,097	0,4162
D ₄₂	1229	0,210	0,198	0,4345
D ₄₃	1829	0,260	0,246	0,4436
D ₄₄	3026	0,390	0,368	0,4692
D ₄₅	4600	0,525	0,496	0,4990
D ₄₆	6023	0,660	0,624	0,5330
D ₄₇	8416	0,800	0,756	0,5735
D ₄₈	10821	0,935	0,884	0,6187
D ₄₉	12400	1,015	0,961	0,6500

$$K_2 = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 4.3

Para a determinação D₆:

- Temperatura: 14,80°C
- Concentração de AgNO₃: 0,0480N
- Volume da pipeta de cada alíquota: 5,236 ml
- Concentração de a: 0,250 mol l⁻¹
- Volume de MeO⁻: 1,70 ml
- Concentração de MeO⁻: 0,7193N
- Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto D ₆	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
D ₆₁	0,00	0,60	0,547	0,5121
D ₆₂	310	0,72	0,663	0,5445
D ₆₃	615	0,660	0,770	0,5781
D ₆₄	915	0,800	0,889	0,6208
D ₆₅	1230	1,03	0,947	0,6440
D ₆₆	1516	1,070	0,999	0,6663
D ₆₇	2115	1,255	1,128	0,7286
D ₆₈	2724	1,390	1,265	0,8098
D ₆₉	3295	1,46	1,343	0,8645

$$K_2 = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 62,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,39$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,998$$

$$K_2 = 3,11 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -65,07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = -79,15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 59,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K_2
$^{\circ}\text{C}$	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
-20,00	$3,59 \cdot 10^{-4}$
0,00	$3,13 \cdot 10^{-3}$
50,00	$2,17 \cdot 10^{-1}$
100,00	4,83
150,00	$5,1 \cdot 10$

13.1.5. Medidas de constantes de velocidades para a reação de benzohidroxamato em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades da reação com benzohidroxamato foram medidas nas temperaturas: 46,92, 59,80, 69,80, 76,60 e 78,50°C, utilizando o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes foram misturados em proporções equimolares (0,025M) e o ácido benzohidroxâmico totalmente neutralizado com trietilamina P.A. para reagir com o substrato.

A dosagem de Cl^- para cada alíquota foi feita com AgNO_3 (0,0484N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em metanol:

Tabela 5

Determinação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	log K_2
	(°C)	(K)	(K)	$l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
E ₁	46,92	320,08	3,124	1,57	-2,805
E ₂	46,92	320,08	3,124	1,58	-2,800
E ₃	59,80	332,96	3,003	2,39	-2,622
E ₄	69,80	342,96	2,916	3,16	-2,500
E ₅	76,60	349,76	2,859	3,81	-2,419
E ₆	76,60	349,76	2,859	3,76	-2,425
E ₇	78,50	351,66	2,843	4,30	-2,367
E ₈	78,50	351,66	2,843	4,28	-2,369

Tabela 5.1

Para a determinação E₁:

Temperatura: 46,92°C

Concentração de AgNO₃: 0,0484 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Volume de Trietilamina: 0,15 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto E_1	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
E_{11}	1200	0,585	0,556	0,5145
E_{12}	2335	0,638	0,602	0,5269
E_{13}	3335	0,675	0,637	0,5368
E_{14}	5553	0,772	0,729	0,5646
E_{15}	7227	0,810	0,764	0,5762
E_{16}	9032	0,862	0,814	0,5930
E_{17}	10239	0,900	0,849	0,6059
E_{18}	11480	0,920	0,868	0,6129
E_{19}	13220	0,975	0,925	0,6350

$$K_2 = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 5.2

Para a determinação E_3 :

Temperatura: 59,80°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0484 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,0854 ml

Concentração de \underline{a} : 0,0250 mol l^{-1}

Volume de trietilamina: 0,15 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto E ₃	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
E ₃₁	620	0,596	0,567	0,5175
E ₃₂	1216	0,652	0,615	0,5306
E ₃₃	1816	0,715	0,675	0,5479
E ₃₄	2419	0,760	0,717	0,5610
E ₃₅	3319	0,815	0,769	0,5778
E ₃₆	3922	0,861	0,813	0,5927
E ₃₇	4819	0,911	0,859	0,6097
E ₃₈	5630	0,956	0,910	0,6289
E ₃₉	6945	1,028	0,980	0,6575

$$K_2 = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 5.3

Para a determinação E₇:

Temperatura: 78,50°C

Concentração de AgNO₃: 0,0484 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,0250 mol l⁻¹

Volume de trietilamina: 0,15 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto E ₇	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
E ₇₁	344	0,650	0,613	0,5301
E ₇₂	635	0,720	0,679	0,5493
E ₇₃	934	0,760	0,717	0,5610
E ₇₄	1235	0,820	0,774	0,5794
E ₇₅	1838	0,870	0,821	0,5957
E ₇₆	2426	0,950	0,897	0,6237
E ₇₇	3120	1,010	0,961	0,6500
E ₇₈	3845	1,081	1,029	0,6800
E ₇₉	4665	1,155	1,097	0,7130

$$K_2 = 4,30 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 28,64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 1,56$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,998$$

$$K_2 = 7,13 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -209,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 88,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 26,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	9,13 . 10 ⁻⁵
0,00	2,47 . 10 ⁻⁴
50,00	1,74 . 10 ⁻³
100,00	7,26 . 10 ⁻³
150,00	2,16 . 10 ⁻²

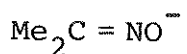
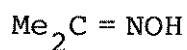
13.1.6. Medidas de constantes de velocidades para a reação com acetoximato em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades da reação de acetoximato na presença de acetoxima foram medidas nas temperaturas: 0,00, 15,00, 26,00 e 31,7°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes presentes foram misturados em quantidades equimolares (0,025M) sendo a acetoxima 10% neutralizada com MeO⁻ (1,4150N). Para evitar formação de MeO⁻; usou-se Me₂C=NO⁻ na presença de 10 vezes o excesso de



A dosagem de Cl^- de cada alíquota foi feita com AgNO_3 (0,0506N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de acetoximato com 1-clo-ro-2,4-dinitrobenzeno em metanol:

Tabela 6

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	log K_2
	($^{\circ}\text{C}$)	(K)	(K)	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	
F_1	0,00	273,16	3,660	2,57	-2,590
F_2	0,00	273,16	3,660	2,59	-2,587
F_3	15,00	288,16	3,470	13,44	-1,872
F_4	15,00	288,16	3,470	13,27	-1,877
F_5	26,00	299,16	3,342	35,28	-1,452
F_6	26,00	299,16	3,342	31,39	-1,503
F_7	31,70	304,86	3,280	51,87	-1,285
F_8	31,70	304,86	3,280	47,76	-1,321

Tabela 6.1

Para a determinação F_2 :

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

Concentração de AgNO_3 : 0,0523N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,075 ml

Concentração de a: 0,025 mol l^{-1}

Volume de MeO^- : 0,785 ml

Concentração de MeO^- : 1,4150 N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto F_2	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
F_{21}	1231	0,580	0,594	0,5247
F_{22}	2132	0,710	0,727	0,5642
F_{23}	3333	0,750	0,768	0,5775
F_{24}	4831	0,860	0,881	0,6177
F_{25}	7237	0,960	0,983	0,6595
F_{26}	10836	1,145	1,173	0,7537
F_{27}	14459	1,300	1,332	0,8562
F_{28}	19227	1,460	1,496	0,9960
F_{29}	24309	1,570	1,609	1,1220

$$K_2 = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 6.2

Para a determinação F_4 :

Temperatura: 15,0°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0506 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,075 ml

Concentração de a : 0,025 mol l^{-1}

Volume de MeO^- : 0,785 ml

Concentração de MeO^- : 1,4150 N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto F ₄	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
F ₄₁	26	0,525	0,517	0,5042
F ₄₂	326	0,655	0,645	0,5392
F ₄₃	627	0,780	0,768	0,5775
F ₄₄	926	0,900	0,887	0,6198
F ₄₅	1229	1,000	0,985	0,6602
F ₄₆	1821	1,170	1,153	0,7422
F ₄₇	2726	1,355	1,333	0,8584
F ₄₈	3620	1,480	1,475	0,9760
F ₄₉	5000	1,590	1,587	1,0950

$$K_2 = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 6.3

Para a determinação F₇:

Temperatura: 31,7°C

Volume de AgNO₃: 0,0506 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,270 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Volume de MeO⁻: 0,785 ml

Concentração de MeO⁻: 1,4150 N

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto F ₇	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
F ₇₁	176	0,100	0,095	0,4158
F ₇₂	200	0,370	0,351	0,4653
F ₇₃	309	0,595	0,564	0,5167
F ₇₄	431	0,755	0,716	0,5606
F ₇₅	594	0,970	0,920	0,6330
F ₇₆	792	1,212	1,150	0,7407
F ₇₇	970	1,340	1,127	0,8139
F ₇₈	1152	1,419	1,363	0,8800
F ₇₉	1250	1,488	1,430	0,9345

$$K_2 = 5,19 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 64,92 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,85$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,998$$

$$K_2 = 2,99 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -56,34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 79,25 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 62,45 \text{ K J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	2,85 . 10 ⁻⁴
0,00	2,72 . 10 ⁻³
50,00	2,27 . 10 ⁻¹
100,00	5,78
150,00	6,85 . 10

13.1.7. Medidas de constantes de velocidades para a reação com hidroxilamina em presença de cloridrato de hidroxilamina em metanol:

1. Método utilizado:

As medidas das constantes de velocidades para a reação com hidroxilamina na presença de cloridrato de hidroxilamina em metanol, foram medidas nas temperaturas: 60,05, 76,00 e 90,05°C, utilizando-se o método de titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Visto que a reação de hidroxilamina com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno forma um produto ácido, é necessário utilizar 2 moles de hidroxilamina para cada mol do composto aromático.

Requerendo também a presença do cloridrato de hidroxilamina, para evitar a formação de MeO⁻, as quantidades estequiométricas dos reagentes foram 4 moles de NH₂OH . HCl (0,100M) para cada mol de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (0,025M), com

posterior liberação da hidroxilamina.

3.Sumário dos resultados obtidos da
reação de hidroxilamina em presen
ça de cloridrato de hidroxilamina
com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em
metanol:

Tabela 7

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	log K_2
	(°C)	(K)	(K)	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
G ₁	60,50	333,66	2,997	1,14	-2,943
G ₂	60,50	333,66	2,997	1,16	-2,935
G ₃	76,00	349,16	2,864	3,15	-2,501
G ₄	76,00	349,16	2,864	3,22	-2,491
G ₅	90,05	363,21	2,753	7,03	-2,153
G ₆	90,05	363,21	2,753	7,17	-2,144

Tabela 7.1

Para a determinação G₂:

Temperatura: 60,5°C

Concentração de AgNO₃: 0,0484 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,106 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Volume inicial de Cl⁻: 10,55 ml

Concentração de NaOH: 0,2258 N

Volume de NaOH: 11,07 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto G_2	t	*V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1} 10^2$
G_{21}	1292	0,075	0,071	0,2059
G_{22}	2492	0,240	0,227	0,2200
G_{23}	3690	0,400	0,379	0,2358
G_{24}	5010	0,580	0,550	0,2564
G_{25}	6086	0,612	0,580	0,2604
G_{26}	7290	0,780	0,739	0,2840
G_{27}	9818	0,895	0,848	0,3027
G_{28}	10893	0,965	0,914	0,3153
G_{29}	12900	1,010	1,042	0,3430

$K_2 = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabela 7.2

Para a determinação G_3 :

Temperatura: 76,0°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0484 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,106 ml

Concentração de a : 0,025 mol l^{-1}

Concentração de NaOH: 0,2258 N

*V AgNO_3 (ml), depois de deduzir 10,55 ml equivalente ao HCl do $\text{NH}_2\text{OH HCl}$.

Volume de NaOH: 11,07 ml

Volume inicial de Cl^- : 10,55 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto G_3	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$\left(\frac{a-x}{2}\right)^{-1}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1} 10^2$
G_{31}	45	0,068	0,644	0,2053
G_{32}	394	0,150	0,142	0,2120
G_{33}	650	0,300	0,287	0,2260
G_{34}	991	0,412	0,390	0,2367
G_{35}	1228	0,502	0,476	0,2466
G_{36}	1940	0,680	0,645	0,2695
G_{37}	2497	0,828	0,785	0,2904
G_{38}	3090	0,918	0,870	0,3055
G_{39}	3460	1,610	1,527	0,3275

$$K_2 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 7.3

Para a determinação G_5 :

Temperatura: 90,05°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0484 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,106 ml

Concentração de a : 0,025 mol l^{-1}

Volume inicial de Cl^- : 10,55 ml

Concentração de NaOH: 0,2258 N

Volume de NaOH: 11,07 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto G_5	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1} 10^2$
G_{51}	45	0,300	0,282	0,2255
G_{52}	155	0,382	0,359	0,2336
G_{53}	339	0,522	0,491	0,2489
G_{54}	458	0,572	0,538	0,2548
G_{55}	645	0,658	0,624	0,2665
G_{56}	822	0,751	0,706	0,2787
G_{57}	990	0,828	0,785	0,2915
G_{58}	1114	0,910	0,855	0,3041
G_{59}	1238	0,935	0,879	0,3085

$$K_2 = 7,03 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 62,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 6,79$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,999$$

$$K_2 = 8,07 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -114,90 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 93,92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 59,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	9,35 . 10 ⁻⁷
0,00	8,12 . 10 ⁻⁶
50,00	5,60 . 10 ⁻⁴
100,00	1,24 . 10 ⁻²
150,00	1,30 . 10

9.13.2. Iodeto de 4 cloro-1-metilpirídínico:

Preparação:

O iodeto de 4 cloro-1-metilpiridínico foi preparado por dois métodos:

- Partindo da piridina.
- Partindo de hidrocloreto de 4-cloropiridina.

Método a

1. Preparação de piridina 1-óxido.

A piridina 1-óxido foi preparada mantendo-se 105 ml de piridina entre 0,0 - 0,5°C adicionando-se em seguida 110 ml de ácido acético glacial e 250 ml de H₂O₂ 30% anteriormente resfriado. Como catalizador foram adicionados alguns cristais de ácido tolueno sulfônico.

O sistema foi submetido a um refluxo em banho-maria e a temperatura aumentada gradualmente até 75,0 - 80,0°C, durante 24 horas. O volume foi reduzido até aproximadamente 150 ml sob pressão reduzida e a 100,0°C.

Após o resfriamento o resíduo foi neu-

tralizado com NaOH 40% e extraído 3 vezes com clorofórmio (200 ml cada vez).

O filtrado foi secado com carbonato de sódio anidro e destilado à temperatura ambiente a vácuo.

A piridina 1-óxido foi obtida na forma de um sólido de cor escura de P.F. 55,0°C. (60,0°C)⁶².

Rendimento: 80%.

2. Preparação de 4-nitropiridina-1-óxido.

A 20g de piridina-1-óxido foram adicionados cuidadosamente 60 ml de H_2SO_4 conc. com 30ml de HNO_3 conc. a 0,0°C. Em seguida a temperatura foi aumentada gradualmente até 120,0 - 130,0°C sob refluxo. Após 2 horas foi resfriada completamente, decantando-se sobre gelo.

O resíduo resfriado foi neutralizado cuidadosamente com NaOH 4N, até ficar pouco ácido. Em seguida foi extraído com clorofórmio, secado com sulfato de sódio anidro e eliminado o solvente. O produto foi recristalizado em acetona, obtendo-se cristais amarelos de 4-nitro-piridina-1-óxido.

P.F. 164,0 - 166,0°C (P.F. 159,0°C)⁶⁴.

Rendimento: 97,0%.

3. Preparação de 4-cloro-piridina - 1-óxido.

A 5,0g de 4-nitro-piridina-1-óxido foram adicionados 250 ml de cloreto de acetila, gota a gota, mantendo-se o sistema em banho de gelo. Em seguida submeteu-se a um lento aquecimento, sob refluxo, até o momento em que a reação começou a ser exotérmica.

A 50,0°C o produto se solidificou e em seguida foi resfriado a 0,0°C e alcalinizado lentamente com Na_2CO_3 , com agitação, até pH-8.

Foi feito a seguir a extração do produto, com clorofórmio secado em Na_2SO_4 anidro, e destilado a temperatura ambiente e pressão reduzida. Os cristais obtidos foram recristalizados em acetona.

P.F. 175,0 - 176,0°C (P.F. 169,5°C ou 185,0 - 187,0°C)⁶⁴.

Rendimento: 82%.

4. Preparação de 4-cloropiridina.

A 5,0g de 4-cloro-piridina -1-óxido foram adicionados clorofórmio à 0,0°C até dissolução total mais 10,0 ml de CHCl_3 . A temperatura foi aumentada lentamente sob refluxo até 70,0 - 80,0°C e mantida por 2 horas.

Após o completo resfriamento, a solução foi colocada em um frasco contendo pedaços de gelo e cloreto de metileno, sendo então alcalinizada com NaOH 10% até pH > 10. A extração foi feita com cloreto de metileno, secado em Na_2CO_3 e evaporada à temperatura ambiente.

Para que o meio fosse totalmente básico revestiu-se todo o material com uma película de NaOH aquoso em metanol, evitando-se assim a polimerização de 4-cloro-piridina que é catalizada por resíduos ácidos⁶⁵.

5. Preparação de iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico⁶⁶.

4-cloropiridina e metil iodeto (na proporção de 1:4) foram mantidos a 0,0°C no escuro, por 4 dias, em material totalmente revestido com uma película de NaOH aquoso em metanol.

O iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico precipitou em forma de cristais de cor amarela que foram dissolvidos em metanol e recristalizados em éter seco. O iodeto de

4-cloro-1-metilpiridínico assim obtido apresentou P.F. 161,0 - 162,0°C. (161,0 - 163,0°C)⁶⁶.

Rendimento: 50%.

Método b:

1. Preparação de iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico.

A uma solução saturada de hidrocloreto de 4-cloropiridina (2g) em H₂O, foram adicionados pedaços de gelo e alcalinizada com NaOH 10% até pH-9. O produto foi extraído com cloreto de metileno, secado com carbonato de sódio e evaporado à temperatura ambiente.

Todo cuidado foi tomado para que o material utilizado estivesse totalmente alcalinizado para evitar a polimerização do produto.

Após a evaporação do solvente foi adicionado sobre o produto iodeto de metila na proporção de 1:4 e o sistema mantido a 0,0°C no escuro, por 4 dias. Obtve-se assim iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico que precipitou em forma de cristais amarelos, que foram dissolvidos em metanol e recristalizados em éter seco.

P.F. 161,0 - 162,0°C (161,0 - 163,0°C)⁶⁶.

13.2.1. Medidas das constantes de velocidades para a reação com hidroxilamina em presença de cloridrato de hidroxilamina em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com hidroxilamina na presença de cloridrato de hidroxilamina em metanol foram medidas nas temperaturas: -17,78°C; -9,50°C;

0,33°C; 9,22°C; e 15,61°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

V. item 13.1.7. 2. p.81

No presente caso para cada alíquota foi feita a dosagem de Cl^- e de I^- , cuja quantidade é constante, e titulados com AgNO_3 (0,0960 N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de hidroxilamina em presença de cloridrato de hidro xilamina com iodeto de 4-cloro- 1-metilpiridínico em metanol:

Tabela 9

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	log K_2
	(°C)	(K)	(K)	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
I ₁	-17,78	255,66	3,910	1,06	-2,976
I ₂	-17,78	255,66	3,910	1,17	-2,933
I ₃	-9,50	263,66	3,792	1,98	-2,702
I ₄	0,33	273,50	3,656	4,43	-2,354
I ₅	9,22	282,38	3,541	13,00	-1,886
I ₆	15,61	288,77	3,463	26,00	-1,585
I ₇	15,61	288,77	3,463	22,23	-1,653

Tabela 9.1

Para a determinação I_2 :

Temperatura: $-17,78^{\circ}\text{C}$

Concentração de AgNO_3 : 0,0960 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,919 ml

Concentração de a : 0,150 mol l^{-1}

Concentração de NaOH : 0,4715 N

Volume de NaOH : 5,30 ml

Volume da pipeta para adicionar AgNO_3 : 4,919 ml

Volume inicial de Cl^- mais I^- : 6,36 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto I_2	t	$V \text{ AgNO}_3$	x	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1} 10^2$
I_{21}	620	6,560	0,126	0,2110
I_{22}	1280	6,586	0,127	0,2186
I_{23}	1860	6,640	0,128	0,2257
I_{24}	2423	6,680	0,128	0,2338
I_{25}	3023	6,700	0,129	0,2381
I_{26}	3679	6,740	0,130	0,2472
I_{27}	4590	6,767	0,130	0,2580
I_{28}	5640	6,814	0,131	0,2705
I_{29}	6900	6,865	0,132	0,2855

$$K_2 = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 9.2

Para a determinação I_7 :

Temperatura: 15,61°C
Concentração de AgNO_3 : 0,0989 N
Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml
Concentração de a : 0,150 mol l^{-1}
Volume da pipeta para adicionar AgNO_3 : 4,919 ml
Volume inicial de Cl^- mais I^- : 6,36 ml
Concentração de NaOH: 0,4715 N
Volume de NaOH: 5,30 ml
Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto I_7	t	$V \text{ AgNO}_3$	x	$\left(\frac{a-x}{2}\right)^{-1}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1} 10^2$
I_{71}	24	6,620	0,129	0,2350
I_{72}	83	6,685	0,130	0,2500
I_{73}	138	6,740	0,131	0,2644
I_{74}	199	6,810	0,132	0,2849
I_{75}	258	6,850	0,133	0,2981
I_{76}	319	6,890	0,134	0,3126
I_{77}	428	6,955	0,135	0,3390
I_{78}	559	7,000	0,136	0,3609
I_{79}	638	7,060	0,137	0,3940

$$K_2 = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 9.3

Para a determinação I_5 :

Temperatura: 9,22°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0960 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,054 ml

Volume da pipeta para adicionar AgNO_3 : 4,919 ml

Concentração de a : 0,150 mol l^{-1}

Volume inicial de Cl^- mais I^- : 6,36 ml

Concentração de NaOH : 0,4715 N

Volume de NaOH : 5,30 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto I_5	t	V AgNO_3	x	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹ 10 ²
I_{51}	25	6,560	0,124	0,1969
I_{52}	137	6,600	0,125	0,2030
I_{53}	258	6,700	0,127	0,2200
I_{54}	387	6,770	0,128	0,2336
I_{55}	505	6,820	0,129	0,2445
I_{56}	627	6,870	0,130	0,2564
I_{57}	746	6,930	0,131	0,2723
I_{58}	853	6,976	0,132	0,2865
I_{59}	1000	7,015	0,133	0,2990

$$K_2 = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 57,05 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 8,68$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,997$$

$$K_2 = 4,88 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -78,71 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 78,03 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 54,57 \text{ k J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
20,00	8,16 · 10 ⁻⁴
0,00	5,94 · 10 ⁻³
50,00	2,89 · 10 ⁻¹
100,00	4,97
150,00	4,37 · 10

13.2.2. Medidas de constantes de velocidades para a reação com hidrazina na presença de sulfato de hidrazina em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades da reação, de sulfato de hidrazina em metanol foram medidas nas temperaturas: -14,30, -6,70, -0,41, 1,86, 9,90, 14,43 e 14,44°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

V.item 13.1.7 2. p.81

3. Sumário dos resultados obtidos
da reação de hidrazina na pre-
sença de sulfato de hidrazina
com iodeto de 4-cloro-1-metil-
piridínico em metanol:Tabela 10

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	log K_2
	(°C)	(K)	(K)	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1} \text{s}^{-1}$	
J_1	-14,30	258,86	3,863	1,02	-2,991
J_2	-14,30	258,86	3,863	0,93	-3,030
J_3	-6,70	266,46	3,753	2,46	-2,609
J_4	-6,70	266,46	3,753	2,04	-2,691
J_5	-0,41	272,75	3,666	4,34	-2,362
J_6	-0,41	272,75	3,666	4,23	-2,373
J_7	1,86	275,02	3,636	4,13	-2,384
J_8	9,90	283,06	3,533	9,95	-2,002
J_9	14,44	287,60	3,477	13,55	-1,868
J_{10}	14,43	287,59	3,477	14,16	-1,849

Tabela 10.1Para a determinação J_2 :

Temperatura: -14,3°C
Concentração de AgNO₃: 0,0480 N
Volume da pipeta de cada alíquota: 5,067 ml
Concentração de a: 0,0241 mol l⁻¹
Concentração de NaOH: 0,1704 N
Volume de NaOH: 14,67 ml
Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto J ₂	t	V AgNO ₃	x 10 ²	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹ 10 ²
J ₂₁	2050	0,445	0,422	0,2515
J ₂₂	3638	0,630	0,597	0,5254
J ₂₃	5305	0,670	0,634	0,2815
J ₂₄	7232	0,890	0,843	0,3018
J ₂₅	9032	0,980	0,928	0,3182
J ₂₆	10832	1,055	0,999	0,3332
J ₂₇	12950	1,500	1,412	0,3540
J ₂₈	14424	1,210	1,146	0,3694
J ₂₉	18037	1,310	1,241	0,2972

$K_2 = 9,32 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabela 10.2

Para a determinação J₆:

Temperatura: -0,41°C
Concentração de AgNO₃: 0,0483 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,075 ml

Concentração de \underline{a} : 0,0249 mol l^{-1}

Concentração de NaOH: 0,1704 N

Volume de NaOH: 14,67 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto J_6	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1} 10^2$
J_{61}	25	0,110	0,104	0,2087
J_{62}	320	0,220	0,208	0,2182
J_{63}	620	0,400	0,378	0,2357
J_{64}	919	0,510	0,482	0,2478
J_{65}	1219	0,640	0,605	0,2639
J_{66}	1820	0,830	0,785	0,2916
J_{67}	3700	1,056	1,004	0,3365
J_{68}	4219	1,280	1,004	0,3878
J_{69}	6021	1,500	1,419	0,4624

$$K_2 = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 10.3

Para a determinação J_9 :

Temperatura: 14,44°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0483 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,075 ml

Concentração de \underline{a} : 0,0249 mol l^{-1}

Concentração de NaOH: 0,1704 N

Volume de NaOH: 14,67 ml

Volume total da solução: 50,0 ml

Ponto J ₉	t	V AgNO ₃	x 10 ²	$\frac{(a-x)^{-1}}{2}$
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹ 10 ²
J ₉₁	76	0,567	0,522	0,2395
J ₉₂	206	0,580	0,532	0,2541
J ₉₃	321	0,710	0,651	0,2704
J ₉₄	477	0,860	0,788	0,2921
J ₉₅	752	1,080	0,990	0,3312
J ₉₆	1076	1,270	1,164	0,3743
J ₉₇	1410	1,440	1,320	0,4238
J ₉₈	1655	1,495	1,379	0,4500
J ₉₉	1863	1,580	1,448	0,4755

$K_2 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$\Delta E^\ddagger = 56,78 \text{ k J mol}^{-1}$

$\log B = 8,46$

Coeficiente de correlação = 0,995

$K_2 = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$

$\Delta S^\ddagger_{298,16\text{K}} = -82,86 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G^\ddagger_{298,16\text{K}} = 79,01 \text{ k J mol}^{-1}$

$\Delta H^\ddagger_{298,16\text{K}} = 54,30 \text{ k J mol}^{-1}$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	5,62 . 10 ⁻⁴
0,00	4,05 . 10 ⁻³
50,00	1,94 . 10 ⁻¹
100,00	3,29
150,00	2,86 . 10

13.2.3. Medidas das constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol foram medidas nas temperaturas: 19,76, 35,70 e 50,12°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes foram misturados em quantidades equimolares (0,025M).

Foi feita a dosagem de Cl⁻ em cada alíquota, com solução de AgNO₃ (0,0485 N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de cianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol:

Tabela 11

Determinação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^4$	$\log K_2$
	(°C)	(K)	(K)	$l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
H ₁	19,76	292,76	3,416	2,77	-3,557
H ₂	19,76	292,76	3,416	2,52	-3,599
H ₃	35,70	308,70	3,240	15,99	-2,796
H ₄	35,70	308,70	3,240	15,10	-2,821
H ₅	50,12	323,12	3,095	67,34	-2,172
H ₆	50,12	323,12	3,095	77,48	-2,111

Tabela 11.1

Para a determinação H₁:

Temperatura: 19,76°C

Concentração de AgNO₃: 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Ponto	t	V AgNO ₃	$x 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
H ₁₁	7222	0,176	0,168	0,4288
H ₁₂	10820	0,250	0,238	0,4422
H ₁₃	14417	0,321	0,306	0,4558
H ₁₄	18022	0,352	0,336	0,4621
H ₁₅	21621	0,401	0,382	0,4722
H ₁₆	27100	0,470	0,446	0,4870
H ₁₇	31200	0,516	0,492	0,4920
H ₁₈	36022	0,571	0,544	0,5114
H ₁₉	39623	0,610	0,582	0,5213

$$K_2 = 2,77 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 11.2Para a determinação H_3 :

Temperatura: 50,12°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,886 ml

Concentração de a : 0,025 mol l^{-1}

Ponto H_3	t	$V \text{ AgNO}_3$	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$
H_{31}	550	0,210	0,206	0,4360
H_{32}	1228	0,435	0,432	0,4835
H_{33}	1830	0,596	0,591	0,5240
H_{34}	2432	0,730	0,724	0,5633
H_{35}	3060	0,860		0,6070
H_{36}	3628	0,965	0,958	0,6485
H_{37}	4884	1,135	1,127	0,7281
H_{38}	5900	1,260	1,250	0,8000
H_{39}	6840	1,353	1,343	0,8640

$$K_2 = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 11.3Para a determinação H_6 :

Temperatura: 35,70°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,123 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Ponto H ₆	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
H ₆₁	2240	0,190	0,180	0,4310
H ₆₂	4041	0,330	0,312	0,4571
H ₆₃	5844	0,452	0,428	0,4826
H ₆₄	7647	0,575	0,544	0,5113
H ₆₅	11244	0,778	0,736	0,5671
H ₆₆	14842	0,937	0,887	0,6200
H ₆₇	19100	1,100	1,038	0,6840
H ₆₈	23250	1,230	1,161	0,7470
H ₆₉	27550	1,340	1,268	0,8115

$$K_2 = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 85,72 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 11,70$$

Coeficiente de correlação = 0,999

$$K_2 = 4,84 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -20,91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 89,47 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 83,24 \text{ k J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	1,04 . 10 ⁻⁶
0,00	2,04 . 10 ⁻⁵
50,00	7,02 . 10 ⁻³
100,00	5,04 . 10 ⁻¹
150,00	1,32 . 10

13.2.4. Medidas das constantes de velocidades para a reação com azoteto de sódio em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com azoteto de sódio em metanol, foram medidas nas temperaturas: -22,40, -18,10, -18,00, -14,20, -10,40, -9,20, -8,60 e -8,00°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

V. item 13.2.3. 2. p.99

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de azoteto de sódio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol:

Tabela 12

Determinação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^4$	log K_2
	$^{\circ}\text{C}$	(K)	(K)	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	
L_1	-22,4	250,76	3,987	1,29	-1,889
L_2	-22,4	250,76	3,987	1,29	-1,888
L_3	-18,1	255,06	3,920	2,14	-1,669
L_4	-18,0	255,16	3,919	2,58	-1,588
L_5	-14,2	258,96	3,861	3,98	-1,400
L_6	-10,4	262,76	3,805	6,59	-1,181
L_7	-9,20	263,96	3,788	8,03	-1,095
L_8	-8,60	264,56	3,779	8,27	-1,082
L_9	-8,00	265,16	3,771	10,30	-0,987

Tabela 12.1

Para a determinação L_1 :

Temperatura: -22,4°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,067 ml

Concentração de a: 0,025 mol l^{-1}

Ponto L_1	t	V AgNO ₃	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^2$
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
L ₁₁	201	0,370	0,350	0,4652
L ₁₂	319	0,510	0,483	0,4958
L ₁₃	619	0,680	0,644	0,5388
L ₁₄	920	0,790	0,748	0,5709
L ₁₅	1222	0,910	0,862	0,6105
L ₁₆	1522	1,020	0,966	0,6520
L ₁₇	1820	1,080	1,023	0,6771
L ₁₈	2120	1,170	1,108	0,7186
L ₁₉	2444	1,270	1,203	0,7711

$$K_2 = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 12.2

Para a determinação L₅:

Temperatura: -10,4°C

Concentração de AgNO₃: 0,0500 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,067 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Ponto L_5	t	$V \text{ AgNO}_3$	$x \cdot 10^3$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
L_{51}	30	0,890	8,78	0,6166
L_{52}	90	0,970	9,57	0,6482
L_{53}	153	1,120	11,05	0,7169
L_{54}	217	1,180	11,64	0,7487
L_{55}	331	1,300	12,77	0,8180
L_{56}	458	1,430	14,11	0,9184
L_{57}	639	1,540	15,20	1,020
L_{58}	768	1,610	15,89	1,097
L_{59}	948	1,710	16,87	1,231

$$K_2 = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 12.3

Para a determinação L_7 :

Temperatura: $-14,2^\circ\text{C}$

Concentração de AgNO_3 : 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,067 ml

Concentração de a : $0,025 \text{ mol l}^{-1}$

Ponto L ₇	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
L ₇₁	140	0,700	0,663	0,5444
L ₇₂	266	0,860	0,815	0,5934
L ₇₃	384	0,990	0,937	0,6401
L ₇₄	498	1,080	1,023	0,6771
L ₇₅	619	1,180	1,110	0,7235
L ₇₆	742	1,250	1,184	0,7600
L ₇₇	858	1,330	1,260	0,8064
L ₇₈	917	1,360	1,288	0,8253

$$K_2 = 8,03 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 75,36 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 13,80$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,997$$

$$K_2 = 4,02 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = 19,39 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 67,10 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 72,88 \text{ k J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	1,81 . 10 ⁻²
0,00	2,49 . 10 ⁻¹
50,00	4,22 . 10
100,00	1,81 . 10 ³
150,00	3,192 . 10 ⁴

13.2.5. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em metanol foram medidas nas temperaturas: 26,02, 35,60, 51,37 e 51,63°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes estudados foram misturados em proporções equimolares (0,025M).

Em cada alíquota foi feita a dosagem com solução de AgNO₃ (0,0989 N) com o aumento de Cl⁻ e diminuição de SCN⁻, sendo a presença do I⁻ sempre constante.

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol, em

relação ao Cl⁻:

Tabela 13

Determinação	T	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$	log K ₂
	(°C)	(K)	(K)	l mol ⁻¹ s ⁻¹	
M ₁	26,02	299,18	3,342	6,47	-3,189
M ₂	26,02	299,18	3,342	6,34	-3,198
M ₃	35,60	308,76	3,238	18,62	-2,730
M ₄	35,60	308,76	3,238	18,09	-2,742
M ₅	51,37	324,53	3,081	95,51	-2,020
M ₆	51,63	324,79	3,079	93,70	-2,028

Tabela 13.1

Para a determinação M₁:

Temperatura: 26,02°C

Concentração de AgNO₃: 0,0988 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Ponto M_1	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
M_{11}	3600	0,140	0,272	0,4489
M_{12}	7320	0,200	0,389	0,4737
M_{13}	10800	0,240	0,467	0,4918
M_{14}	14400	0,280	0,544	0,5114
M_{15}	18600	0,340	0,661	0,5439
M_{16}	23950	0,395	0,768	0,5775
M_{17}	28800	0,450	0,875	0,6155
M_{18}	36000	0,500	0,972	0,6547
M_{19}	38700	0,520	1,011	0,6715

$$K_2 = 6,47 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 13.2

Para a determinação M_4 :

Temperatura: 35,60°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0988 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,123 ml

Concentração de a : 0,0250 mol l^{-1}

Ponto M_4	t	$V \text{ AgNO}_3$	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
M_{41}	2418	0,190	0,367	0,4688
M_{42}	3617	0,250	0,482	0,4957
M_{43}	5418	0,310	0,598	0,5259
M_{44}	7218	0,360	0,695	0,5540
M_{45}	9018	0,415	0,801	0,5886
M_{46}	10819	0,460	0,888	0,6204
M_{47}	12620	0,510	0,984	0,6599
M_{48}	14417	0,540	1,042	0,6861

$$K_2 = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 13.3

Para a determinação M_5 :

Temperatura: 51,37°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0988 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,886 ml

Concentração de a : 0,025 mol l^{-1}

Ponto M_5	t	V AgNO_3	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
M_{51}	319	0,160	0,324	0,4595
M_{52}	621	0,220	0,445	0,4867
M_{53}	920	0,270	0,546	0,5119
M_{54}	1220	0,320	0,648	0,5399
M_{55}	1522	0,370	0,749	0,5711
M_{56}	1886	0,410	0,830	0,5988
M_{57}	3024	0,540	1,093	0,7108
M_{58}	3630	0,600	1,214	0,7779

$$K_2 = 9,55 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 85,39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 11,71$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,999$$

$$K_2 = 5,68 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -20,69 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 89,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 82,91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	1,24 . 10 ⁻⁶
0,00	2,42 . 10 ⁻⁵
50,00	8,14 . 10 ⁻³
100,00	5,75 . 10 ⁻¹
150,00	1,49 . 10

13.2.6. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em dimetilformamida:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com tiocianato de potássio em dimetilformamida foram medidas nas temperaturas: 59,80, 75,10, 75,20, 82,80 e 90,10°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

V. item 13.1.2. 2. p.57

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiocianato de potássio com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em dimetilformamida:

Em relação ao Cl⁻:

Tabela 14

Determinação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	$\log K_2$
	(°C)	(K)	(K)	$l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
N ₁	59,80	332,96	3,003	2,01	-2,696
N ₂	75,10	348,26	2,871	6,35	-2,197
N ₃	75,20	348,36	2,870	6,21	-2,207
N ₄	82,80	355,96	2,809	10,35	-1,985
N ₅	90,10	363,26	2,753	15,38	-1,813

Tabela 14.1

Para a determinação N₁:

Temperatura: 59,8°C

Concentração de AgNO₃: 0,0960 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,863 ml

Concentração de a: 0,025 mol l⁻¹

Ponto N ₁	t	V AgNO ₃	$x 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
N ₁₁	1240	0,240	0,473	0,4933
N ₁₂	2453	0,280	0,551	0,5132
N ₁₃	3950	0,341	0,672	0,5470
N ₁₄	5436	0,390	0,768	0,5775
N ₁₅	7300	0,442	0,871	0,6140
N ₁₆	9035	0,490	0,965	0,6516
N ₁₇	10950	0,530	1,044	0,6870
N ₁₈	12695	0,600	1,182	0,7587

$K_2 = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabela 14.2

Para a determinação N_3 :

Temperatura: 75,2°C

Concentração de $AgNO_3$: 0,0960 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,863 ml

Concentração de a: 0,025 mol l^{-1}

Ponto N_3	t	V $AgNO_3$	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	mol $^{-1} \cdot l^{-1}$	mol $^{-1} \cdot l^{-1}$
N_{31}	255	0,350	0,688	0,5520
N_{32}	620	0,386	0,761	0,5750
N_{33}	1055	0,420	0,829	0,5985
N_{34}	1361	0,450	0,888	0,6205
N_{35}	1896	0,490	0,967	0,6524
N_{36}	2493	0,530	1,046	0,6879
N_{37}	3104	0,570	1,125	0,7274
N_{38}	3610	0,600	1,180	0,7580

$$K_2 = 6,21 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 14.3

Para a determinação N_5 :

Temperatura: 90,1°C

Concentração de $AgNO_3$: 0,0960 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,863 ml

Concentração de a: 0,0250 mol l^{-1}

Ponto N ₅	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
N ₅₁	55	0,500	0,9837	0,6595
N ₅₂	162	0,513	1,0127	0,6720
N ₅₃	284	0,530	1,0441	0,6868
N ₅₄	425	0,543	1,0694	0,6990
N ₅₅	524	0,560	1,1032	0,7159
N ₅₆	634	0,570	1,1229	0,7261
N ₅₇	763	0,583	1,1486	0,7412
N ₅₈	892	0,597	1,1755	0,7550

$$K_2 = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 67,97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 7,98$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,999$$

$$K_2 = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

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

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 92,97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 65,49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	9,03 . 10 ⁻⁷
0,00	9,61 . 10 ⁻⁶
50,00	9,85 . 10 ⁻⁴
100,00	2,92 . 10 ⁻²
150,00	3,89 . 10 ⁻¹

13.2.7. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiouréia em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com tiouréia em metanol foram medidas nas temperaturas : 24,74, 39,52 e 51,67°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes estudados foram misturados em quantidades equimolares (0,025M). Em cada alíquota foi feita a dosagem de Cl⁻ com AgNO₃ (0,0485 N).

3. Sumário dos resultados obtidos da reação com tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em metanol:

Tabela 15

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	$\log k_2$
	(°C)	(K)	(K)	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
O ₁	24,74	298,90	3,345	2,69	-2,571
O ₂	24,74	298,90	3,345	2,47	-2,607
O ₃	39,52	312,68	3,198	6,86	-2,163
O ₄	39,52	312,68	3,198	7,88	-2,103
O ₅	51,67	324,835	3,078	18,45	-1,734
O ₆	51,67	324,835	3,078	17,70	-1,752

Tabela 15.1

Para a determinação O₁:

Temperatura: 24,74°C

Concentração de AgNO₃: 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,085 ml

Concentração de a: 0,0250 mol l⁻¹

Ponto O ₁	t	V AgNO ₃	$x 10^2$	$(a - x)^{-1} 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
O ₁₁	1824	0,510	0,481	0,4954
O ₁₂	3921	0,730	0,689	0,5522
O ₁₃	5424	0,835	0,788	0,5842
O ₁₄	7227	0,975	0,920	0,6331
O ₁₅	9031	1,090	1,029	0,6798
O ₁₆	10880	1,200	1,133	0,7314
O ₁₇	14419	1,355	1,279	0,8190
O ₁₈	18085	1,520	1,435	0,9388

$K_2 = 2,69 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabela 15.2

Para a determinação O_3 :

Temperatura: 39,52°C

Concentração de $AgNO_3$: 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,123 ml

Concentração de \underline{a} : 0,0250 mol l^{-1}

Ponto O_3	t	V $AgNO_3$	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	mol $^{-1} l^{-1}$	mol $^{-1} l^{-1}$
O_{31}	322	0,345	0,323	0,4594
O_{32}	620	0,465	0,436	0,4844
O_{33}	918	0,551	0,516	0,5041
O_{34}	1522	0,725	0,679	0,5492
O_{35}	2720	0,960	0,899	0,6248
O_{36}	3620	1,120	1,049	0,6894
O_{37}	5200	1,300	1,228	0,7860
O_{38}	6220	1,4240	1,348	0,8680

$$K_2 = 6,86 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 15.3

Para a determinação O_5 :

Temperatura: 51,67°C

Concentração de $AgNO_3$: 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,886 ml

Concentração de \underline{a} : 0,0250 mol l^{-1}

Ponto O ₅	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
O ₅₁	138	0,330	0,324	0,4596
O ₅₂	319	0,442	0,434	0,4841
O ₅₃	437	0,524	0,516	0,5039
O ₅₄	563	0,595	0,584	0,5220
O ₅₅	739	0,750	0,736	0,5671
O ₅₆	918	0,825	0,810	0,5918
O ₅₇	1102	0,931	0,914	0,6307
O ₅₈	1237	1,000	0,982	0,6588

$$K_2 = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 58,01 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 7,57$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,997$$

$$K_2 = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -99,88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 85,32 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 55,53 \text{ k J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	4,03 . 10 ⁻⁵
0,00	3,04 . 10 ⁻⁴
50,00	1,58 . 10 ⁻²
100,00	2,85 . 10 ⁻¹
150,00	2,60

13.2.8. Medidas das constantes de velocidades para a reação com tiouréia em dimetilformamida:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com tiouréia em dimetilformamida, foram medidas nas temperaturas: 6,71, 21,68 e 35,50°C, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

V. item 13.2.7. 2. p. 117

3. Sumário dos resultados obtidos da reação de tiouréia com iodo de 4-cloro-1-metilpiridínico em dimetilformamida:

Tabela 16

Determinação	T (°C)	T (K)	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (K)	$K_2 \cdot 10^4$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$\log K_2$
P ₁	6,71	279,87	3,573	6,08	-3,216
P ₂	6,71	279,87	3,573	6,05	-3,218
P ₃	21,68	294,84	3,391	33,29	-2,478
P ₄	21,68	294,84	3,391	34,49	-2,462
P ₅	35,50	308,66	3,239	144,50	-1,840
P ₆	35,50	308,66	3,239	141,30	-1,850

Tabela 16.1

Para a determinação P₂:

Temperatura. 6,71°C

Concentração de AgNO₃: 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,863 ml

Concentração de a: 0,0250 mol l⁻¹

Ponto P ₂	t (s)	V AgNO ₃ (ml)	$x \cdot 10^2$ $mol^{-1} \cdot l^{-1}$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$ $mol^{-1} \cdot l^{-1}$
P ₂₁	1879	0,600	0,592	0,5242
P ₂₂	3677	0,625	0,617	0,5310
P ₂₃	7280	0,700	0,691	0,5528
P ₂₄	10883	0,770	0,760	0,5747
P ₂₅	14420	0,840	0,829	0,5985
P ₂₆	19098	0,920	0,908	0,6282
P ₂₇	21680	0,930	0,918	0,6321
P ₂₈	25225	1,000	0,987	0,6610
P ₂₉	28879	1,065	1,051	0,6902

$$K_2 = 6,05 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 16.2

Para a determinação P_3 :

Temperatura: 21,68°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,863 ml

Concentração de a : 0,0250 mol l^{-1}

Ponto P_3	t	$V \text{ AgNO}_3$	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$
P_{31}	620	0,640	0,640	0,5376
P_{32}	1219	0,685	0,676	0,5483
P_{33}	1820	0,755	0,745	0,5699
P_{34}	2417	0,795	0,785	0,5830
P_{35}	3021	0,855	0,844	0,6038
P_{36}	4886	1,020	1,007	0,6697
P_{37}	7217	1,175	1,160	0,7461

$$K_2 = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 16.3

Para a determinação P_6 :

Temperatura: 35,50°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0485 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 4,863 ml

Concentração de a : 0,0250 mol l^{-1}

Ponto P ₆	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
P ₆₁	200	0,625	0,617	0,5310
P ₆₂	320	0,710	0,701	0,5558
P ₆₃	619	0,790	0,780	0,5813
P ₆₄	920	0,920	0,908	0,6282
P ₆₅	1224	1,025	1,012	0,6719
P ₆₆	1520	1,130	1,115	0,7222
P ₆₇	1819	1,200	1,184	0,7601

$$K_2 = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 78,82 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\log B = 11,49$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 1,00$$

$$K_2 = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -24,87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 83,76 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 76,34 \text{ k J mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K ₂
°C	l mol ⁻¹ s ⁻¹
-20,00	1,70 . 10 ⁻⁵
0,00	2,64 . 10 ⁻⁴
50,00	5,67 . 10 ⁻²
100,00	2,89
150,00	5,81 . 10

9.13.3. 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno:

Preparação:

14,0 g de NaNO_2 sêco foram dissolvidos com agitação em 300 ml de H_2SO_4 concentrado, atingindo $60,0^\circ\text{C}$ a temperatura do sistema. Em seguida a solução foi resfriada e foram adicionados lentamente 37,0 g de 2,4-dinitroanilina. A temperatura do sistema foi mantida a $30,0 - 34,0^\circ\text{C}$, por 3 horas.

A solução do sal de diazônio resfriada foi colocada sobre 2 litros de gelo quebrado, com agitação permanente, e em seguida filtrada.

A solução do sal de diazônio diluída foi adicionada lentamente numa solução de 33,0 g de KI em 500 ml de água, com agitação vigorosa. Esta mistura foi aquecida até $80,0^\circ\text{C}$ em banho maria, por cerca de 14 horas.

O produto amarelo formado foi filtrado, lavado com água, e purificado com solução de etanol e carvão ativo.

P.F. $89,0 - 91,0^\circ\text{C}$ ($88,5 - 90,0^\circ\text{C}$)⁶⁷.

13.3.1. Medidas das constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol:

1. Método utilizado:

As constantes de velocidades para a reação com cianato de potássio em metanol foram medidas nas temperaturas: $65,20$, $80,05$ e $96,10^\circ\text{C}$, utilizando-se o método da titulação potenciométrica.

2. Procedimento:

Os reagentes estudados foram misturados em quantidades equimolares ($0,0250\text{M}$). Em cada alíquota foi feita a dosagem de I^- , com solução de AgNO_3 ($0,0500\text{N}$).

3. Sumário dos resultados obtidos
da reação de cianato de potássio
com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno em
metanol:

Tabela 17

Determi nação	T	T	$\frac{1}{T} 10^3$	$K_2 10^3$	log K_2
	(°C)	(K)	(K)	$l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
Q_1	65,20	338,36	2,955	2,98	-2,525
Q_2	65,20	338,36	2,955	2,71	-2,567
Q_3	80,05	353,21	2,831	9,04	-2,044
Q_4	80,05	353,21	2,831	8,89	-2,051
Q_5	96,10	369,26	2,708	28,28	-1,548
Q_6	96,10	369,26	2,708	26,72	-1,573

Tabela 17.1

Para a determinação Q_1 :

Temperatura: 65,2°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0500

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,236 ml

Concentração de a: 0,0253 mol l^{-1}

Ponto Q_1	t	V AgNO ₃	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
Q_{11}	1842	0,030	0,028	0,4040
Q_{12}	3648	0,320	0,305	0,4536
Q_{13}	5300	0,627	0,599	0,5260
Q_{14}	7372	0,820	0,783	0,5791
Q_{15}	9042	1,060	1,012	0,6677
Q_{16}	12644	1,310	1,251	0,7943
Q_{17}	14441	1,435	1,370	0,8774
Q_{18}	15341	1,465	1,399	0,9001

$$K_2 = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 17.2

Para a determinação Q_4 :

Temperatura: 80,05°C

Concentração de AgNO₃: 0,0500 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,236 ml

Concentração de a: 0,0253 mol l⁻¹

Ponto Q_4	t	$V \text{ AgNO}_3$	$x \cdot 10^2$	$(a - x)^{-1} \cdot 10^{-2}$
	(s)	(ml)	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$
Q_{41}	334	0,050	0,048	0,4032
Q_{42}	695	0,120	0,114	0,4149
Q_{43}	951	0,270	0,258	0,4385
Q_{44}	1422	0,450	0,429	0,4762
Q_{45}	2490	0,785	0,749	0,5618
Q_{46}	3333	1,050	1,003	0,6536
Q_{47}	3949	1,150	1,098	0,6993
Q_{48}	4640	1,265	1,207	0,7560
Q_{49}	5250	1,355	1,294	0,8090

$$K_2 = 8,89 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabela 17.3

Para a determinação Q_6 :

Temperatura: 96,10°C

Concentração de AgNO_3 : 0,0500 N

Volume da pipeta de cada alíquota: 5,236 ml

Concentração de a : 0,0250 mol l^{-1}

Ponto Q ₆	t	V AgNO ₃	x 10 ²	(a - x) ⁻¹ 10 ⁻²
	(s)	(ml)	mol ⁻¹ l ⁻¹	mol ⁻¹ l ⁻¹
Q ₆₁	227	0,100	0,095	0,4159
Q ₆₂	345	0,230	0,219	0,4385
Q ₆₃	458	0,370	0,353	0,4658
Q ₆₄	578	0,525	0,501	0,5003
Q ₆₅	768	0,745	0,711	0,5591
Q ₆₆	940	0,895	0,855	0,6080
Q ₆₇	1105	1,030	0,9802	0,6580
Q ₆₈	1265	1,1304	1,0795	0,7560

$$K_2 = 2,67 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Parâmetros de Arrhenius:

$$\Delta E^\ddagger = 76,29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log B = 9,23$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = 0,999$$

$$K_2 = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (25,0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_{298,16\text{K}}^\ddagger = -68,18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298,16\text{K}}^\ddagger = 94,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,16\text{K}}^\ddagger = 73,81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Constantes de velocidades calculadas:

T	K_2
$^{\circ}\text{C}$	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
-20,00	$3,10 \cdot 10^{-7}$
0,00	$4,41 \cdot 10^{-6}$
50,00	$7,96 \cdot 10^{-4}$
100,00	$3,57 \cdot 10^{-2}$
150,00	$6,53 \cdot 10^{-1}$

V. DISCUSSÃO

V.1. Tabela I:

Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- e Cl^- nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

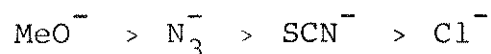
Na tabela I podemos considerar a nucleofilicidade de alguns pseudohaletos em comparação com Cl^- e com o MeO^- como nucleófilo de referência. Escolhendo uma temperatura conveniente, por exemplo $100,0^\circ\text{C}$, as razões de reatividades são:

MeO^-	N_3^-	SeCN^-	SCN^-	Cl^-
1	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$7,30 \cdot 10^{-8}$

Temos então a ordem:



Os cálculos apresentados nas discussões anteriores de nucleofilicidade, são capazes de prever e explicar a ordem:



A falta de dados restringe a previsão quantitativa para SeCN^- . Mesmo para SCN^- , utilizando o método termoquímico, temos algumas incertezas nos valores fundamentais empregados.

Com um substrato aromático padrão, p-iodonitrobenzeno, por exemplo¹, podemos fazer uma estimativa quantitativa da reatividade desses reagentes.

MeO^- : Esse nucleófilo da primeira fila é considerado por conveniência como uma referência padrão para comparação com outros nucleófilos, sendo geralmente bem comportado e reativo.

Com base no método termoquímico pode-se calcular os valores de ΔE^\ddagger . Outrossim, nas reações de nucleófilos aniônicos

com substratos neutros em MeOH os valores de $\log B$ (levando-se ao ΔS^\ddagger) têm valores bastante característicos. Podemos, então, com um valor típico de $T \Delta S^\ddagger$, calcular também os valores de ΔG^\ddagger .

Especificamente, no caso, a força deste reagente é associada com a energia de ligação C-OMe bastante alta, e com os valores somente moderados da energia de ionização e energia de solvatação.

N_3^- : É do grupo V da primeira fila da tabela periódica, mas é muito diferente do íon amida. Em alguns aspectos é similar ao íon cloreto. A sua força nucleofílica nas reações S_NAr é bem conhecida. É um tanto mais fraco do que MeO^- e a diferença é essencialmente relacionada à mais alta energia de ionização. Esse fator é mais do que suficientemente contrabalanceado com a maior energia de ligação formada, e menor energia de solvatação (ambos favorecendo o N_3^-).

SCN^- : Em alguns aspectos é similar aos íons haletos pesados, mas é consideravelmente mais nucleofílico nas reações S_NAr . Embora é de grande interesse utilizar o método termoquímico para estimar a sua reatividade como nucleófilo, mesmo os dados fundamentais necessários não sendo tão dignos de confiança com outros reagentes considerados. É de uma força nucleofílica cinética moderada, maior do que qualquer íon haleto, neste solvente, mas mais fraco do que N_3^- . A diferença é quase inteiramente relacionada com os valores de ΔE^\ddagger .

O fator mais importante de ser consideravelmente mais fraco do que MeO^- é o valor relativamente alto de energia de ionização. Neste sentido é correto considerar tiocianato como pseudo haleto.

Cl^- : Os cálculos para os haletos em geral mostram que em um solvente polar como MeOH todos são nucleófilos bastante fracos. O fator que mais contribui para isso é que todos têm valores de energia de ionização relativamente alta.

A ordem global em MeOH: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, é marcadamente influenciada também pelas contribuições entrópicas.

Falando especificamente de Cl^- podemos verificar que a grande diferença entre MeO^- e Cl^- liga-se quase que inteiramente com o fator de energia de ionização, visto que os fatores, de energia de ligação formada e de energia de solvatação dos íons, não resultam em muita diferença.

Finalmente vale comparar diretamente os íons N_3^- e Cl^- . É comum, especialmente entre os químicos inorgânicos, acentuar a similaridade de N_3^- e Cl^- . Contudo no campo orgânico das reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ o azoteto é bem mais nucleofílico do que o cloreto. Vale então ver se este fato pode ser esclarecido pelo método termoquímico.

Nesta base podemos afirmar que a diferença não relaciona-se com o fator de energia de ligação formada, nem com o fator de energia de solvatação de íons, sendo os valores semelhantes para ambos. A diferença da reatividade relaciona-se essencialmente com o fator de energia de ionização. O valor para o azoteto é consideravelmente menor do que para o cloreto, sendo na faixa dos haletos pesados.

Podemos verificar que os nossos resultados obedecem a ordem: $\text{MeO}^- > \text{N}_3^- > \text{SeCN}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$. Assim são também adicionados dados para intercalar SeCN^- - um homólogo de SCN^- . Apresentamos o resultado interessante de que SeCN^- é mais nucleofílico do que SCN^- , mesmo nas reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, apesar da diferença ser pequena. A ordem $\text{SeCN}^- > \text{SCN}^-$ é mais esperada nas reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ alifática saturada onde nucleófilos pesados são bastante favorecidos.

Contudo utilizando o método termoquímico qualita-

tivamente podemos sugerir que os fatores mais importantes são: energia de ionização e energia de solvatação; isso favorece SeCN^- , apesar da energia de ligação de C-Se ser menor que C-S, que é desfavorável para SeCN^- .

Se basearmos na "interação de nucleófilos pesados"⁴⁸, notamos o valor baixo de log B para SCN^- e acentuadamente mais baixo ainda para SeCN^- .

Tabela I - Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- e Cl^- nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

Reagente	k_2 $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 0,0°C 50,0°C 100,0°C (razões em parênteses)			ΔE^\ddagger kJ mol^{-1}	log B
MeO^- ¹⁸	$2,00 \cdot 10^{-3}$ (1)	$2,88 \cdot 10^{-1}$ (1)	$1,09_5 \cdot 10$ (1)	73,0 ₁	11,25
N_3^- ⁷¹	$3,29 \cdot 10^{-5}$ (1,65 $\cdot 10^{-2}$)	$5,55 \cdot 10^{-3}$ (1,93 $\cdot 10^{-2}$)	$2,37 \cdot 10^{-1}$ (2,16 $\cdot 10^{-2}$)	75,1	9,90
SCN^-	$6,97_6 \cdot 10^{-8}$ (3,49 $\cdot 10^{-5}$)	$1,47 \cdot 10^{-5}$ (5,10 $\cdot 10^{-5}$)	$7,37 \cdot 10^{-4}$ (6,70 $\cdot 10^{-5}$)	78,5 ₂	7,86
SeCN^-	$9,82 \cdot 10^{-6}$ (4,91 $\cdot 10^{-3}$)	$2,98 \cdot 10^{-4}$ (1,03 $\cdot 10^{-3}$)	$3,63 \cdot 10^{-3}$ (3,31 $\cdot 10^{-4}$)	50,10	4,57
$^*\text{Cl}^-$ ⁴⁸			$8,0 \cdot 10^{-7}$ (7,30 $\cdot 10^{-8}$)	117,15	10,3

(*) Devido as medidas cinéticas serem realizadas a altas temperaturas as constantes de velocidades não foram extrapoladas abaixo de 100,0°C.

V.2. Tabela II:

Reações de alguns nucleófilos da estrutura NH_2X e da tiouréia com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

Nesta tabela são mostrados resultados para uma sequência de nucleófilos NH_2X , onde $\text{X} = \text{H}; \text{Me}; \text{OH}$ e Ph .

Sendo este grupo de caráter semelhante, podemos esperar uma correlação simples entre basicidade e nucleofilicidade, que é verificada pela tabela II e gráfico II. Fica claro portanto, que a hidroxilamina não mostra o efeito- α , apesar do reagente ser do tipo apropriado, e existir algumas reações ao C da carbonila e ao fósforo tetraedral⁴¹, onde o efeito- α foi indicado para este reagente.

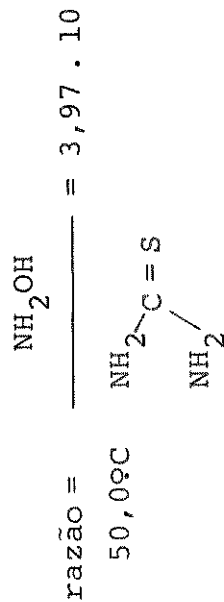
Considerando que na hidroxilamina o par de eletrons, que está situado no átomo vizinho ao átomo nucleofílico, está sobre um elemento bem eletronegativo (oxigênio), então deve existir uma forte atração do núcleo para este par de eletrons, sendo diminuídas assim as interações desfavoráveis no estado inicial. Isto pode justificar a ausência do efeito- α nestas reações. Fica subentendido realmente assim que as reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ não são tão apropriadas para apresentar o efeito- α .

As reações entre nucleófilos e substratos neutros, por exemplo reações com aminas, se verificam com valores de ΔE^\ddagger e $\log B$ tipicamente baixos⁶⁸. Os nossos valores experimentais concordam bem com esta situação típica. O valor de $\log B$ para anilina é o mais baixo, o qual parece ser bastante apropriado devido ao tamanho e a estrutura da molécula do reagente.

Nesta tabela a amina que parece fora da série é a amônia. O efeito é uma diminuição e não um aumento da reatividade. Contudo esta diferença é bem evidenciada pelo método termoquímico quantitativo⁶⁸, que explica não somente as reatividades de NH_3 e MeNH_2 mas também de Me_2NH e Me_3N .

Tabela II - Reações de alguns nucleófilos da estrutura NH₂X e da tiouréia com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

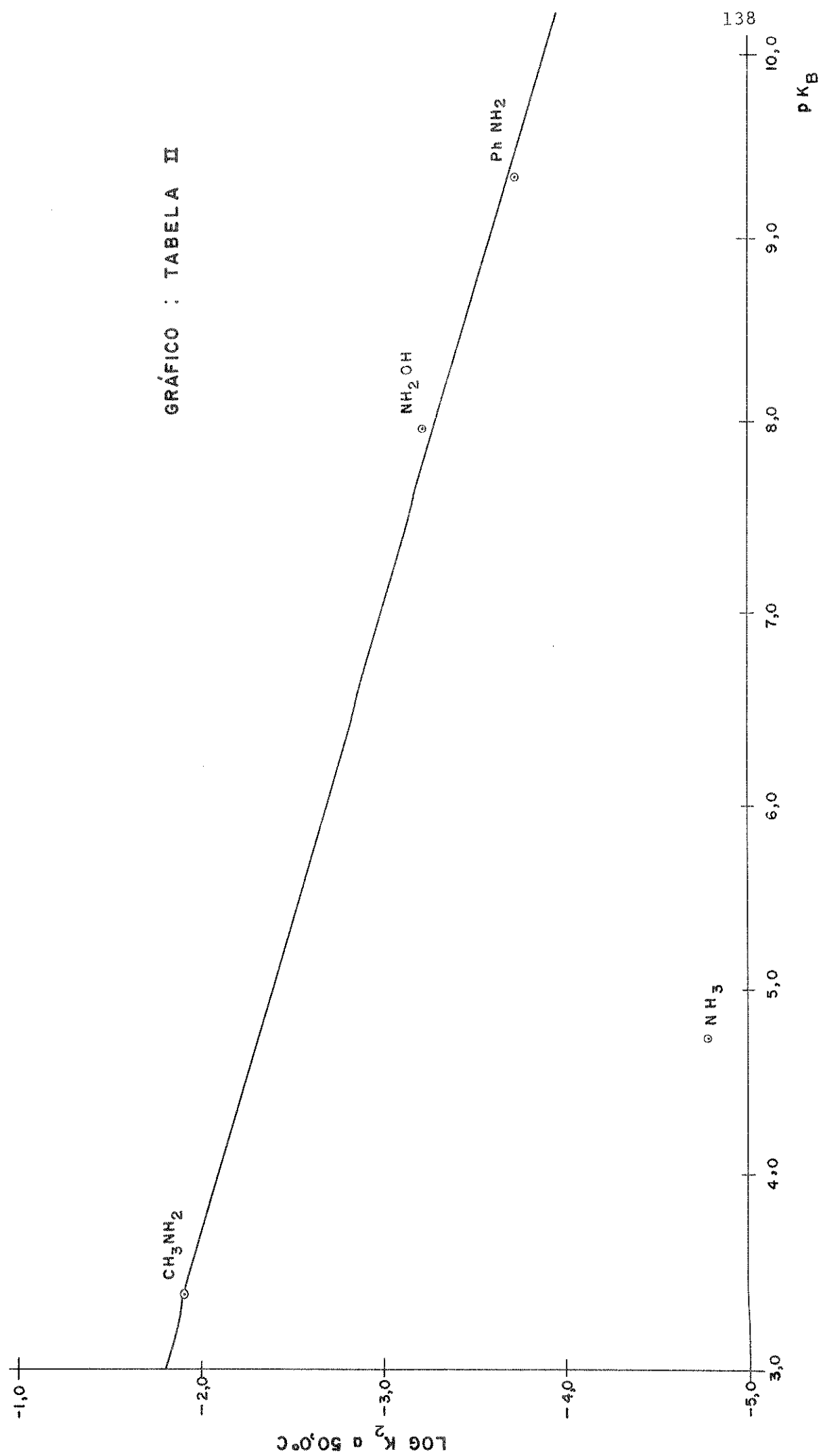
Reagente	k_2 $\frac{1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,09^\circ\text{C} \quad 50,09^\circ\text{C}}$ (razões em parênteses)		$\frac{\Delta E^\ddagger}{\text{K J mol}^{-1}}$	log B	p K _b	log k ₂ 50,09°C
NH ₃ ⁷²	$1,48 \cdot 10^{-7}$ (1)	$1,68 \cdot 10^{-5}$ (1)	69,46	6,45	4,74 ⁷⁷	-4,77
*CH ₃ NH ₂ ⁷³	$6,16 \cdot 10^{-4}$ (4,16 . 10 ³)	$1,30 \cdot 10^{-2}$ (7,73 . 10 ²)	44,77	5,35	3,36 ⁶⁸	-1,89
PhNH ₂ ⁷⁴	$8,30 \cdot 10^{-6}$ (5,60 . 10)	$1,90 \cdot 10^{-4}$ (1,13 . 10)	47,70	4,0	9,34 ⁵⁹	-3,72
NH ₂ OH	$8,11 \cdot 10^{-6}$ (5,48 . 10)	$5,60 \cdot 10^{-4}$ (3,33 . 10)	62,14	6,79	7,97 ⁷⁷	-3,25
**NH ₂ -C(=S)-NH ₂	$50,09^\circ\text{C}$ $\frac{1,41 \cdot 10^{-5}}{100,09^\circ\text{C}}$	$100,09^\circ\text{C}$ $\frac{6,29 \cdot 10^{-4}}{6,29 \cdot 10^{-4}}$	34,52	7,5	12,77	-4,85



(*) Em EtOH, que pode ser considerado próximo ou igual ao valor em MeOH.

(**) Incluído para discussões posteriores.

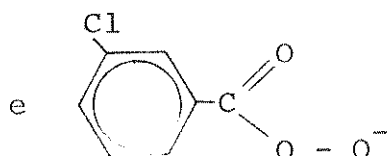
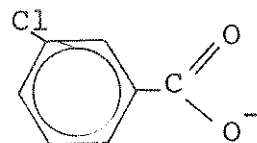
GRÁFICO : TABELA II



V.3. Tabela III:

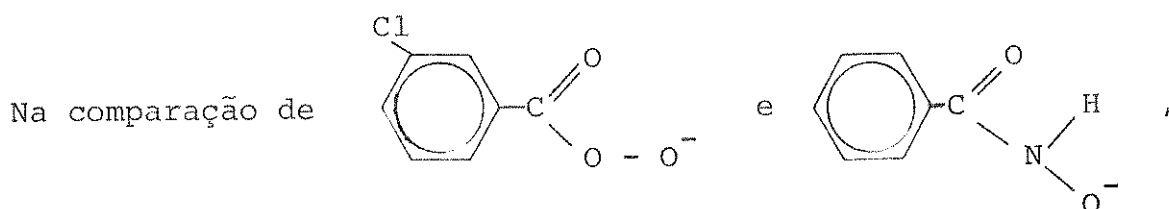
Reações de m-clorobenzoato, m-cloroperbenzoato e benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

Mesmo desconhecendo a basicidade relativa de



as poucas informações gerais aplicáveis (por

exemplo a basicidade relativa de HO_2^- e OH^-) sugerem que o m-cloroperbenzoato não é mais básico (pode ser menos) do que o m-clorobenzoato. Então a alta razão entre as reatividades favorecendo m-cloroperbenzoato, mostra o grande efeito- α , apesar de um par de eletrons no oxigênio ligado ao carbono poder conjugar.



o efeito causado pelo cloro na posição meta do anel com O^- distante, é muito pequeno, podendo-se assim desprezã-lo nesta discussão.

Não temos informações sobre a basicidade do benzohidroxamato (bem como de m-cloroperbenzoato). Todavia, é razoável sugerir que benzohidroxamato pode ser mais básico. Contudo a 50,0°C, por exemplo, o benzohidroxamato, apesar de ser cêrca de 100 vezes mais reativo do que m-clorobenzoato, é 100 vezes menos reativo do que m-cloroperbenzoato.

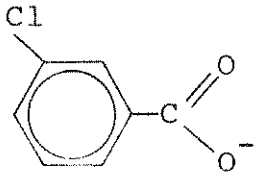
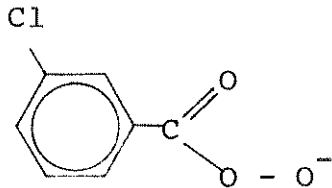
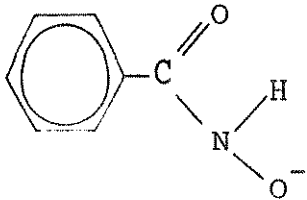
É possível então existir algum efeito- α no benzohidroxamato, mas de nível bem mais baixo do que no m-cloroperbenzoato. Parece razoável sugerir que esta diferença é relacionada à maior conjugação do nitrogênio do que o oxigênio com o grupo carbonila.

Assim são diminuídas as interações desfavoráveis no estado inicial.

A hidroxilamina nas reações S_NAr em nossas experiências não mostram efeito- α , mas no benzohidroxamato parece existir tal efeito, apesar da conjugação. Admitimos esta diferença à maior interação desfavorável entre os pares de eletrons nos átomos vizinhos, quando o átomo nucleofílico tem carga negativa. Admitindo que este fator é importante nas reações S_NAr , ficando assim subentendido novamente que tais reações não são tão apropriadas para apresentar o efeito- α

Os valores muito baixos de ΔE^\ddagger e log B para benzohidroxamato não têm explicação óbvia, mas os dados parecem satisfatórios, não mostrando reações secundárias, como por exemplo, uma reação reversa.

Tabela III - Reações de m-clorobenzoato; m-cloroperbenzoato e benzohidroxamato com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno.

Reagente	k_2 $l\ mol^{-1}\ s^{-1}$ 0,0°C 50,0°C (razões em parênteses)		$\frac{\Delta E^\ddagger}{K\ J\ mol^{-1}}$	log B
	$6,37 \cdot 10^{-9}$ ($2,03 \cdot 10^{-6}$)	$2,68 \cdot 10^{-6}$ ($1,23 \cdot 10^{-5}$)	88,69	8,74
	$3,13 \cdot 10^{-3}$ (1)	$2,17 \cdot 10^{-1}$ (1)	62,23	9,39
	$2,47 \cdot 10^{-4}$ ($7,89 \cdot 10^{-2}$)	$(8,02 \cdot 10^{-3})$	28,64	1,56

V.4. Tabela IV:

Comparação de acetoximato com MeO^- e alguns fenóxidos nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

Os fenóxidos não possuem eletrons desemparelhados vizinhos ao átomo nucleofílico, mas sim eletrons- π , e até o momento não foi sugerido que sejam aptos para mostrarem o efeito- α , embora o acetoximato tenha a possível estrutura para tal.

O gráfico IV utiliza os valores de pK_a dos ácidos conjugados dos reagentes, os quais servem para a correlação geral entre reatividade em reações ácido-base, e eletrófilo-nucleófilo.

Neste gráfico, acetoximato está localizado abaixo da extrapolação dos valores de fenóxidos. Podemos então afirmar que este reagente não mostra o efeito- α nestas reações. O ponto que está localizado um pouco acima da linha que liga fenóxido a metóxido não serve como contradição.

A diferença em reatividade entre metóxido e fenóxido não é grande. Porém existem dados suficientes para utilizar os conceitos do método termoquímico para explicar a divergência de metóxido no gráfico dos fenóxidos. Esse fato relaciona-se provavelmente com os valores específicos de energias de ligação C-O e H-O nas espécies e/ou contribuições das energias de solvatação dos anions.

Discussões anteriores (item v.2.)*sugerem que nas reações $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ $[\text{Nü}-\ddot{\text{X}}]^-$ para o efeito- α , o que não é tão significativo para o $\text{Nü}-\ddot{\text{X}}$. Os resultados mostrados neste gráfico, sugerem que X deve ser saturado, porque acetoximato é do tipo $|\text{Nü}=\ddot{\text{X}}|^-$, e não mostra o efeito- α . Só podemos especular uma possibilidade é relacionar com a maior eletronegatividade de $\text{X}=\text{O}$ do que $\text{X}-$. Assim a maior atração do núcleo para o par de eletrons (no nitrogênio) que será envolvido para o efeito- α , diminui as interações desfavoráveis no estado inicial.

Vale lembrar que na tabela II a hidroxilamina com substrato neutro também não apresenta o efeito- α . Isto foi atribuído ao fato de o par de eletrons, situado no átomo vizinho ao átomo nucleofílico, está sobre um elemento bem eletronegativo (oxigênio), então devendo existir uma forte atração do núcleo para este par de eletrons, diminuindo assim as interações desfavoráveis no estado inicial.

Tabela IV - Comparação de acetoximato com MeO^- e alguns fenóxidos nas reações com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

Reagente	k_2 $\frac{\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{0}^\circ\text{C}}$ $\frac{\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{50}^\circ\text{C}}$		$\frac{\Delta E^\ddagger}{\text{K J mol}^{-1}}$	log B	pK_A MeOH	log k_2 50,0°C
MeO^- ¹⁸	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-1}$	73,01	11,25	18,07	-0,54
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}^-$	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-1}$	64,92	9,85	$15,27^{78}$	-0,64
OPh^- ¹⁸	$4,97 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	78,45	10,7	12,82	-1,98
$\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ¹⁸	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$6,93 \cdot 10^{-4}$	85,56	10,7	11,22	-3,16
$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ¹⁸	$4,82 \cdot 10^{-8}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$	92,26	$10,3_5$	10,00	-4,58
$2\text{-4-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$ ^{* 18}		$5,55 \cdot 10^{-8}$	$(104,39)$	$(9,65)$	6,95	-7,26

(*) Calculado através de cloreto de picrila.

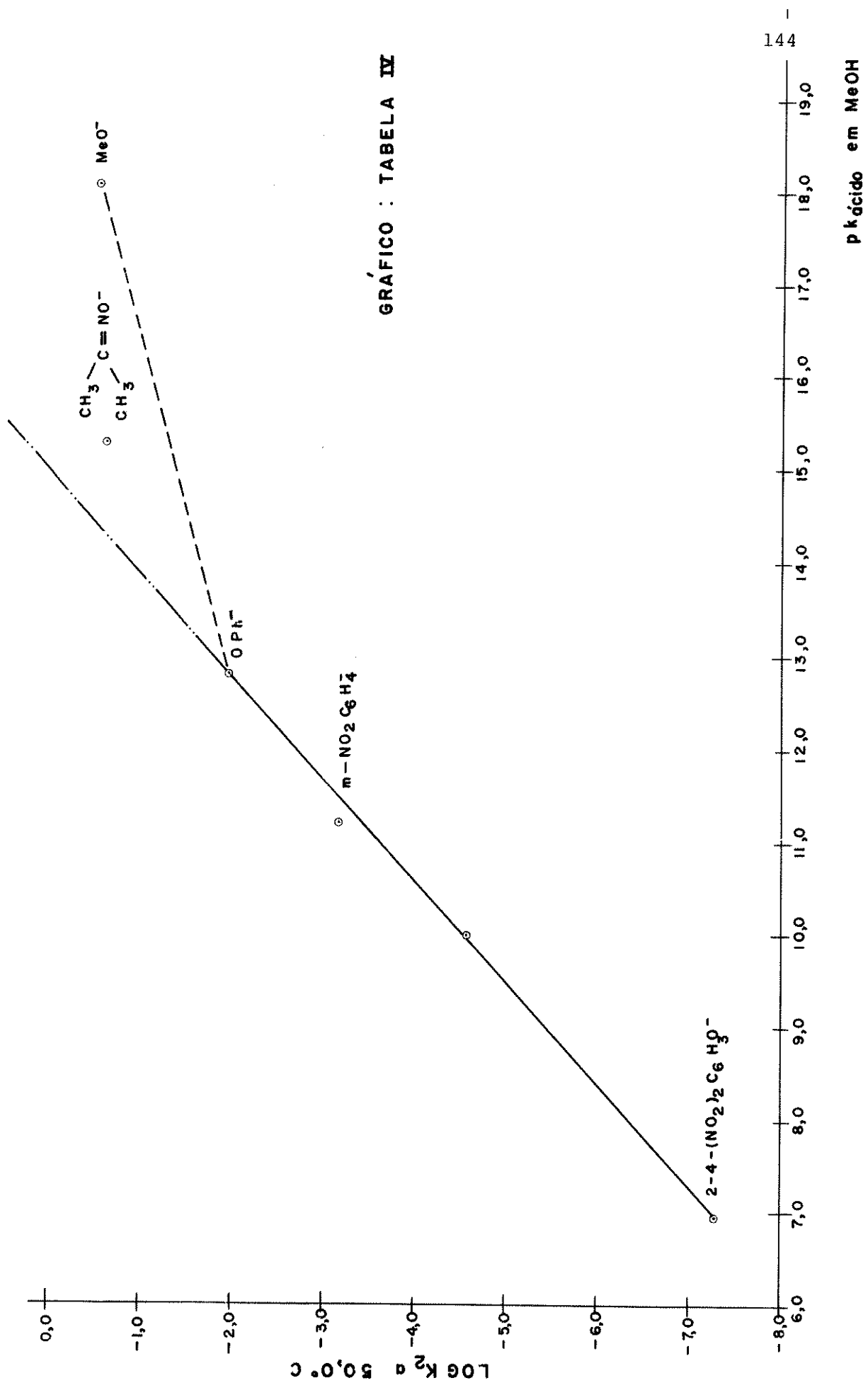


GRÁFICO : TABELA IV

V.5. Tabela V:

Reações de hidroxilamina, hidrazina e tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.

Os resultados já considerados indicam que a hidroxilamina não mostra o efeito- α nas reações S_NAr com substratos neutros. O outro grupo de substratos aromáticos importante nesta classe de reações é o de substratos catiônicos.

Os resultados da tabela V são preliminares para verificar se a situação é diferente ou não com tais substratos.

Notamos que na tabela II (reagentes neutros com um substrato neutro) a razão de reatividade $NH_2OH/(NH_2)_2C=S$, a 50,0°C, é 39,7, e a hidroxilamina não mostra o efeito- α . Da tabela V podemos calcular que a mesma razão (com o substrato catiônico) é igual a 18,2; e a 0,0°C é igual a 19,5. Então é razoável sugerir que também nesta classe de reação, esse reagente não mostra o efeito- α .

A hidrazina, que é um reagente similar (ambos do tipo $NH_2-\ddot{X}$), apesar de ser um pouco mais básico do que a hidroxilamina, tem nucleofilicidade aproximadamente igual. Não deve se esperar, portanto, que este reagente mostre o efeito- α .

Tabela V - Reações de hidroxilamina, hidrazina e tiouréia com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.

Reagente	k_2 $l\ mol^{-1}\ s^{-1}$		$\frac{\Delta E^\ddagger}{K\ J\ mol^{-1}}$	$\log B$	pK_b	$\log k_2$ 50,0°C	$\log k_2$ 0,0°C
	0,0°C	50,0°C					
NH ₂ OH	$5,93 \cdot 10^{-3}$ (1)	$2,89 \cdot 10^{-1}$ (1)	57,05	8,68	7,97	-0,59	-2,23
NH ₂ NH ₂	$4,05 \cdot 10^{-3}$ (0,68)	$1,94 \cdot 10^{-1}$ (0,67)	56,78	8,46	5,77	-0,71	-2,39
NH ₂ -C(=S)-NH ₂	$3,04 \cdot 10^{-4}$ (5,12 · 10 ⁻²)	$1,58 \cdot 10^{-2}$ (5,47 · 10 ⁻²)	58,01	7,57	12,77	-1,80	-3,52

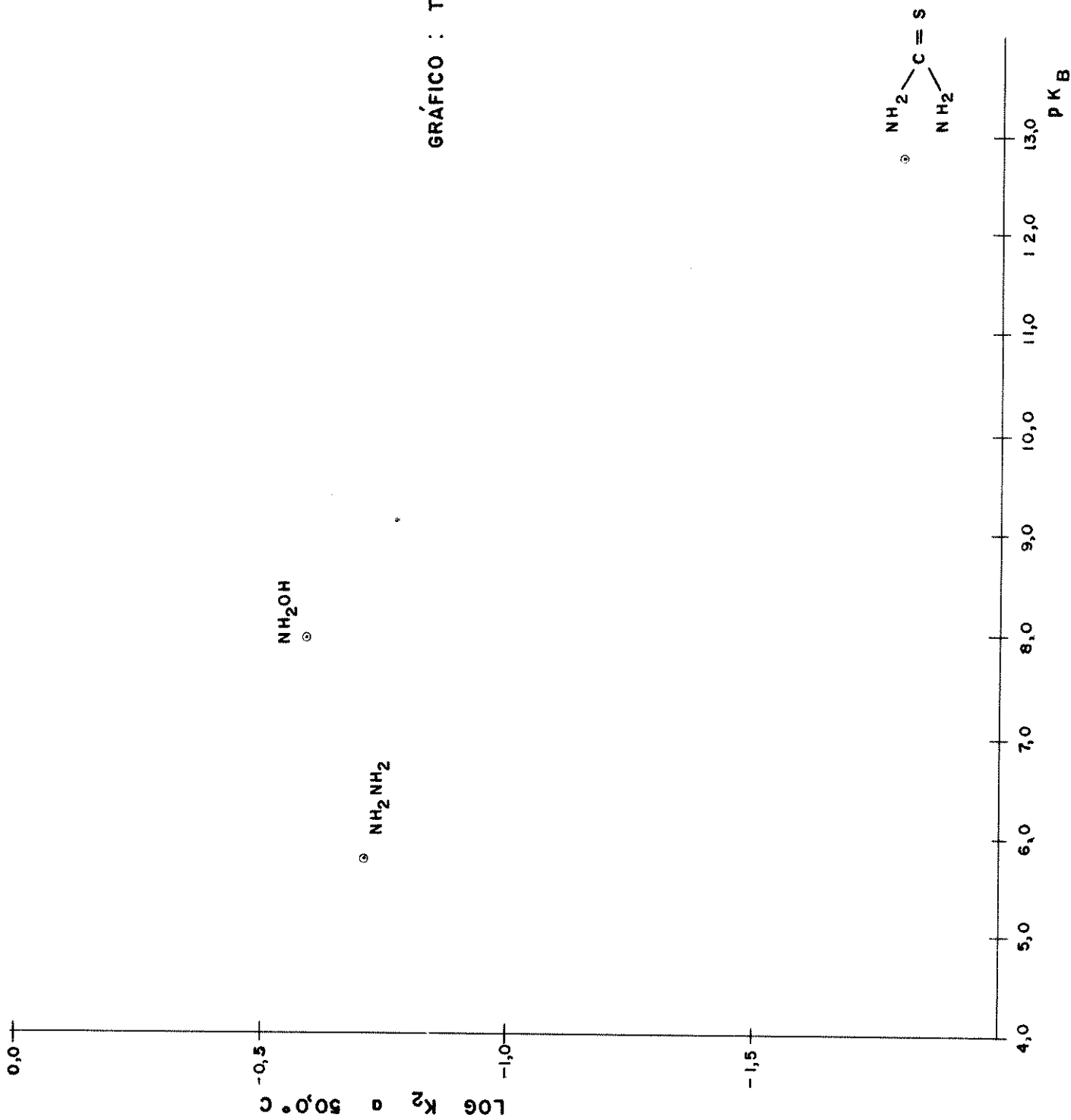
$$\text{razão} = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{\text{NH}_2\text{-C(=S)-NH}_2} = 1,82 \cdot 10$$

50,0°C

$$\text{razão} = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{\text{NH}_2\text{-C(=S)-NH}_2} = 1,95 \cdot 10$$

0,0°C

GRÁFICO : TABELA V



V.6. Tabela VI:

Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- nas reações com reações com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.

Na tabela VI voltamos à consideração de alguns reagentes nucleofílicos do tipo pseudohaleta, mas no caso, com um substrato catiônico e não neutro.

Foram incluídas medidas cinéticas para um reagente " OCN^- " que é quase desconhecido neste campo.

Observamos os três reagentes MeO^- , N_3^- e SCN^- (previamente considerados), notamos que nesta tabela a razão $\text{N}_3^-/\text{MeO}^-$ é quase igual (um pouco menos) à medida com o solvente neutro (tabela I), mas a razão $\text{SCN}^-/\text{MeO}^-$ é significativamente menor. Esta mudança é razoável com o substrato catiônico, que é também mais reativo, podendo-se esperar um estado de transição de velocidade limitante que tenha a contribuição de ligação eletrovalente maior.

Nesta situação esperamos uma mudança preferencial para reagentes mais leves. Os resultados estão de acordo com este conceito, indicando porém que não é um efeito grande.

Os resultados novos com OCN^- mostram a quase igualdade com SCN^- dando então a ordem:



Esta sugere que a comparação não é tão simples. Possivelmente o aumento de contribuições eletrostáticas favorece o reagente leve, assim diminuindo relativamente a contribuição da energia de ionização.

Os parâmetros de Arrhenius não mostram efeitos especiais nas reações com OCN^- e SCN^- .

O valor alto de $\log B$ em N_3^- , pode ligar-se especialmente com o fato de que somente o azoteto tem carga negativa equivalente nos


dois terminais do íon. Então pode envolver maior liberação do solvente quando, na formação do estado de transição, é desenvolvida a ligação entre o azoteto e o carbono do anel.

As razões gerais para evidenciar a diminuição de $\text{MeO}^- > \text{N}_3^- > \text{SCN}^-$, já foram discutidas.

Se fossem disponíveis dados suficientes, poderíamos esperar que as reatividades relativas na série XCN^- seriam susceptíveis de uma previsão quantitativa pelo método termoquímico.

Tabela VI - Comparação de alguns pseudohaletos com MeO⁻ nas reações com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH.

Reagente	k_2 $\frac{1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,09\text{C}}$ 50,09C (razões em parênteses)		$\frac{\Delta E^\ddagger}{\text{K J mol}^{-1}}$	log B
* _{MeO⁻} 31		$[4,57.10^3]$ (1)	[54,39]	[12,45]
N _{3⁻}	$2,40.10^{-1}$ (2,22.10 ⁻³)	$4,22.10$ (9,23.10 ⁻³)	75,36	13,80
OCN ⁻	$2,04.10^{-5}$ (1,82.10 ⁻⁷)	$7,02.10^{-3}$ (1,53.10 ⁻⁶)	85,72	11,70
SCN ⁻	$2,42.10^{-5}$ (2,16.10 ⁻⁷)	$8,14.10^{-3}$ (1,78.10 ⁻⁶)	85,39	11,71

(*) Valor estimado utilizando comparação já calculadas de  e MeO⁻ em MeOH.
[] Valores calculados, baseando-se nas medidas com p-NO₂C₆H₄O⁻ e na comparação de MeO⁻ e p-NO₂C₆H₄O⁻ com um outro substrato.

V.7. Tabela VII:

Efeito de mudança do solvente.

Algumas reações de 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno com reagentes aniônicos em MeOH e D.M.F. foram estudadas há algum tempo⁶⁹. Alguns estudos posteriores, em ampliação, verificam a maior reatividade nos solventes aprotônicos polares em comparação com solventes protônicos. A mudança foi relacionada com a menor energia de solvatação de anions na primeira classe de solventes.

Na tabela VII a razão para a reação de SCN^- com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno (D.M.F./MeOH) é aproximadamente 60,0. É um valor bastante significativo porém menor do que os valores com anions leves.

O valor mais baixo de $\log B$ em MeOH do que em D.M.F., é característico da "interação de nucleófilos pesados", mostrada e discutida por Kendall e Miller⁷⁰.

Os resultados para as reações de SCN^- com o substrato catiônico nesses solventes, mostram uma mudança do efeito do solvente altamente interessante, porque neste caso a reação é mais lenta no solvente aprotônico polar. A 50,0°C, por exemplo, a razão muda de 60,99 até 0,12.

Com base nas discussões gerais de efeitos de solventes já apresentadas, é possível sugerir que cátions são melhor solvatados em solventes aprotônicos polares do que em solventes protônicos. Isso introduz um fator dos efeitos dos solventes oposto ao efeito com anions nas suas reações com substratos neutros. As razões apresentadas concordam com o conceito de que o efeito de solvente com o cátion piridínico é um pouco maior do que o efeito com anion pesado. Podemos esperar então que a razão não inverterá com um anion leve, visto que as razões favorecendo reações de anions leves nos solventes aprotônicos polares são maiores. Planejamos verificar estes conceitos em estudos posteriores.

A reação entre tiouréia e 4-cloro-1-metilpiridínico em MeOH e D.M.F. é do tipo nucleófilo neutro e substrato catiônico. É claro que os estados de transição e complexo- σ são maiores em tamanho do que o ion piridínico, e portanto em princípio são menos solvatados. Contudo não deve haver grande diferença nas energias de solvatação, de acôrdo com a quase igualdade das velocidades de reação nos dois solventes.

Nesta situação, os fatores de entropia podem ter maior influência. Verificando as seguintes estruturas,

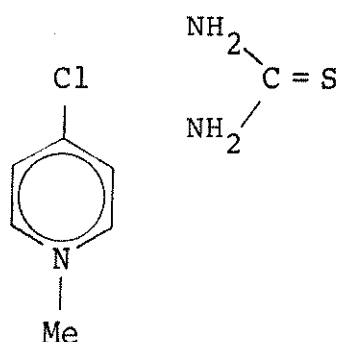


fig. A

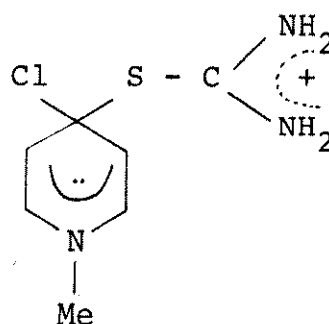
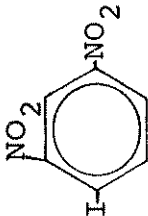
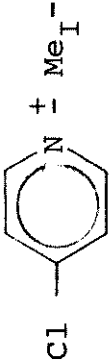
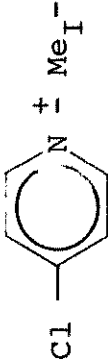
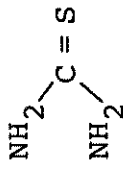


fig. B

é possível que o efeito global na estrutura B em restringir moléculas do solvente, seja maior do que na estrutura A. Isto se atribui a posição exterior da carga positiva ser mais acessível. Pelo menos os valores de ΔE^\ddagger e $\log B$ são concordantes com esta discussão.

Tabela VII' - Efeito de mudança do solvente.

Substrato	Reagente	Solvente	k_2 $\frac{1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,09\text{C} \quad 50,09\text{C} \quad 100,09\text{C}}$			$\frac{\Delta E^\ddagger}{\text{K J mol}^{-1}}$	log B
		MeOH	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	83,89	9,25
	SCN ⁻	D.M.F.	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	82,84	10,9
		razão	(64,67)	(60,99)	(58,61)		
		MeOH	$2,42 \cdot 10^{-5}$	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-1}$	85,40	11,7
	SCN ⁻	D.M.F.	$9,61 \cdot 10^{-6}$	$9,85 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$	67,97	8,0
		razão *	(0,40)	(0,12)	(0,05)		
		MeOH	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-1}$	58,01	7,6
		D.M.F.	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-2}$	2,89	78,82	11,5
		razão	(0,87)	(3,59)	(10,14)		

* razão = $\frac{\text{D.M.F.}}{\text{MeOH}}$

V.8. Tabela VIII:

Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- , Br^- e I^- nas reações com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno em MeOH.

Nas discussões baseadas na tabela I foram tratados os valores baixos de reatividade nucleofílica de todos os haletos nas reações $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ em MeOH. Foi discutido também a força nucleofílica de azoteto e tiocianato. Não há mudança da ordem destes nucleófilos com este substrato.

Então discutiremos somente os novos resultados com OCN^- . Comparados os valores deste reagente com iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico, verifica-se uma mudança interessante: com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno o OCN^- é cerca de 10 vezes mais reativo do que SCN^- , ao invés da quase igualdade com o sal piridínico. Notamos que a diferença relaciona-se somente com os valores de ΔE^\ddagger , e podemos então especular que existe maior contribuição da energia de ligação formada na reação com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno. Por ser um substrato bem menos reativo do que iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínico, esperamos que o primeiro estado de transição de velocidade limitante deve ter estrutura mais próxima do complexo- σ

Tabela VIII - Comparação de alguns pseudohaletos com MeO^- , Br^- e I^- nas reações com 1-iodo-2,4-dinitrobenzeno.

Reagente	k_2 $\frac{\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}}{\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$ 0,00C 50,00C 100,00C (razões em parênteses)			$\frac{\Delta E^\ddagger}{\text{K J mol}^{-1}}$	log B
MeO^- ⁶⁹	$3,08.10^{-4}$ (1)	$6,88.10^{-2}$ (1)	$3,61$ (1)	79,29	11,7
N_3^- ⁷⁵	$1,74.10^{-5}$ (5,65,10 ⁻²)	$3,85.10^{-3}$ (5,60.10 ⁻²)	$2,00.10^{-1}$ (5,54.10 ⁻²)	79,29	10,4
SCN^- ⁷⁵	$1,67.10^{-7}$ (5,42.10 ⁻⁴)	$5,05.10^{-5}$ (7,34.10 ⁻⁴)	$3,31.10^{-3}$ (9,17.10 ⁻⁴)	83,89	9,25
OCN^-	$(4,41.10^{-6})$ (1,43.10 ⁻²)	$7,96.10^{-4}$ (1,16.10 ⁻²)	$3,57.10^{-2}$ (9,89.10 ⁻³)	76,29	9,23
Br^- ⁶⁹	$2,18.10^{-1}$ (7,07.10 ⁻⁸)	$2,33.10^{-8}$ (3,38.10 ⁻⁷)	$4,48.10^{-6}$ (1,24.10 ⁻⁶)	104,39	9,3
I^- ⁷⁶			$4,7.10^{-5}$ (1,30.10 ⁻⁵)	95,40	9,1

Sumário

Na extensão de pesquisas anteriores sobre a força nucleofílica nas reações S_NAr , foram feitos estudos de:

- (i) a reatividade em MeOH dos pseudohaletos mais importantes em comparação com os haletos, e MeO^- como nucleófilo de referência;
- (ii) a extensão da ocorrência do efeito- α , e a sua magnitude;
- (iii) os efeitos quantitativos da mudança do solvente.

Cálculos termoquímicos baseados nos dados fundamentais foram utilizados para esclarecer e explicar muitos destes resultados.

A ordem de reatividade: $MeO^- > \Psi^-Hal^- > Hal^-$, prevista pelos cálculos termoquímicos, foi amplamente verificada. Dentro da série de pseudohaletos foi mostrada a ordem $SeCN^- > SCN^-$. Foi mostrado que OCN^- e SCN^- têm igualdade aproximada de nucleofilicidade nas suas reações com um substrato catiônico, apesar do fato de que nas suas reações com um substrato neutro de menor reatividade, o OCN^- é mais reativo, mas a diferença não é muito grande.

Nos estudos exploratórios do efeito- α nas reações S_NAr , as seguintes conclusões foram obtidas:

- (a) as reações S_NAr têm habilidade inferior para mostrar o efeito- α , que é evidente então somente em circunstâncias favoráveis;
- (b) O efeito- α é favorecido por uma carga negativa no reagente nucleofílico $[N\ddot{u}-X]^-$;
- (c) o efeito- α é inibido quando o fator de eletronegatividade resulta em um aumento efetivo da atração do núcleo, para os pares de eletrons desemparelhados que seriam envolvidos em um efeito- α potencial. Assim, por exemplo, não existe o efeito- α nas reações de hidroxilamina e acetoximato;
- (d) as diferenças especificadas no efeito- α dos íons perbenzoato e benzohidroxamato podem ser relacionadas à maior conjugação do

átomo α com o grupo carbonila no último íon.

As explicações oferecidas para essas conclusões relacionam-se a uma das teorias de origem do efeito- α , ou seja que o efeito- α é devido às interações desfavoráveis no estado inicial que são aliviados na formação do estado de transição da velocidade limitante. Isso não implica contudo que o efeito- α seja devido somente a esse fator.

A habilidade inferior dos substratos aromáticos para mostrar o efeito- α provavelmente relaciona-se com o caráter essencialmente homopolar do anel aromático. O efeito- α parece ser mais importante nas reações de nucleófilos aos centros insaturados heteropolares.

Nas pesquisas anteriores, foram feitos estudos, das diferenças nos efeitos de solventes protônicos e aprotônicos dipolares, nas reações de nucleófilos aniônicos com substratos neutros. Estes foram estendidos, em base exploratória, a algumas reações de nucleófilos neutros e aniônicos com um substrato catiônico.

Mostra-se e discute-se a inversão do efeito do solvente quando um nucleófilo pesado reage com um substrato catiônico ao invés de um substrato neutro. Foi previsto que com nucleófilos aniônicos leves ocorreria uma redução em vez de uma inversão do efeito do solvente.

Foi também discutido o pequeno efeito do solvente, observado nas reações de um nucleófilo neutro com um substrato catiônico.

Summary

In extension of earlier research on the strength of nucleophiles in S_NAr reactions, studies have been made of:

- (i) the reactivity in MeOH of the more important pseudohalide ions, using methoxide ion as reference nucleophile;
- (ii) the scope of the occurrence of the α -effect, and its magnitude;
- (iii) the quantitative effects of solvent changes.

Thermochemical calculations based on fundamental data have been used to clarify and explain many of the results obtained.

The reactivity order: $MeO^- > \Psi-Hal^- > Hal^-$, predictable by the thermochemical calculations, has been amply verified. Within the $\Psi-Hal^-$ series, the order $SeCN^- > SCN^-$ was demonstrated. It was shown that OCN^- and SCN^- have approximately equal nucleophilicity in their reactions with a cationic substrate; whereas with a less reactive neutral substrate the OCN^- was mildly more reactive.

All these relationships were discussed in relation to fundamental thermochemical properties.

On the basis of the exploratory studies of the α -effect in S_NAr reactions, the following conclusions were drawn:

- (a) S_NAr reactions are not well suited to demonstrate the α -effect: which is thus evident only in favourable circumstances;
- (b) the α -effect is favoured by a negative charge on the nucleophilic reagent $[N\ddot{u}-\ddot{X}]^-$;
- (c) the α -effect is inhibited when electronegativity factors result in an effective increase of attraction of the nucleus for the unshared pairs of electrons involved in a potential α -effect. Thus, for example, there is no α -effect in the reactions of either hydroxylamine or acetoximate;
- (d) specific differences in the α -effect of perbenzoate and benzo-hydroxamate ions can be related to greater conjugation of the

α atom with the carbonyl group in the latter ion.

The explanations offered for these conclusions relate to one of the theories of the origin of the α -effect, viz. that it is due to unfavourable interactions in the initial state, which are relieved in forming the rate limiting transition state. It is not implied, however, that the α -effect is due only to this factor.

The inferior ability of aromatic substrates to demonstrate the α -effect probably links with the basically homopolar character of the aromatic ring. The α -effect appears to be more important in reactions of nucleophiles at heteropolar unsaturated centres.

In earlier research, studies were made of differences in solvent effects of protonic and aprotic dipolar media on reactions of anionic nucleophiles with neutral substrates. These studies have been extended, on an exploratory basis, to some reactions of anionic and neutral nucleophiles with a cationic substrate.

The inversion of the solvent effect when a heavy anionic nucleophile reacts with a cationic instead of a neutral substrate was demonstrated and discussed. It was predicted that with light anionic nucleophiles a reduction instead of inversion of the solvent effect would occur.

The small solvent effect observed in the reactions of a neutral nucleophile with a cationic substrate was also discussed.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

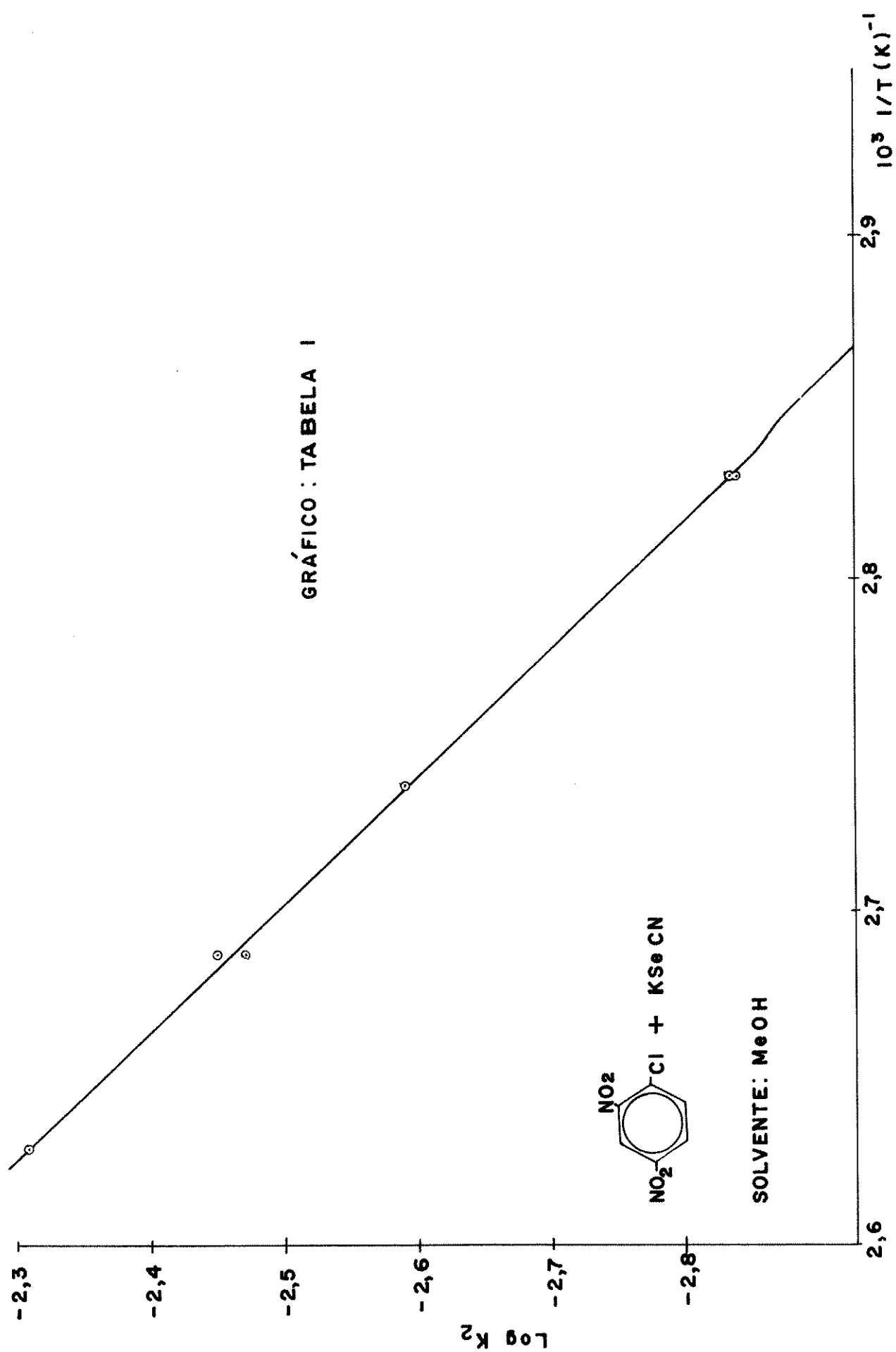
- (1) J. Miller, Aromatic Nucleophilic substitution. 1a. ed., American Elsevier Publishing Company, Inc. New York, 1968, p.180.
- (2) a. J. F. Bunnett e R. E. Zahler, Chem. Rev. 49, 273 (1951);
b. J. F. Bunnett, Ann. Rev. Phys. Chem. 14, 271 (1963).
- (3) a. C. G. Swain, J. Am. Chem. Soc, 70, 1119 (1948);
b. C. G. Swain e C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc, 75, 141 (1953);
c. C. G. Swain e W. P. Langsdorf, J. Am. Chem. Soc, 73, 2813 (1951);
d. C. G. Swain, R. B. Moseley e D. W. Bown, J. Am. Chem. Soc, 77, 3731 (1955).
- (4) J. F. Bunnett, Quart Revs. (London), 12, 1 (1958).
- (5) J. Miller, Rev. Pure and Appl. Chem, 1 171 (1951).
- (6) S. D. Ross in S. G. Cohen, A Streitwieser e R. W. Taft, Progress in Physical Organic Chemistry V. I, Interscience, New York 1963, p.31.
- (7) a. C. L. Jackson e F. H. Gazzolo, J. Am. Chem, 23, 376 (1900);
b. C. L. Jackson e R. B. Earle, J. Am. Chem, 29, 89 (1903).
- (8) a. R. Foster e D. L. Hammick, J. Chem. Soc, 2154 (1954);
b. R. Foster, Nature, 176, 746 (1955); 183, 1042 (1959);
c. R. Foster e R. K. Mackie, J. Chem. Soc, 3796 (1963);
d. R. Foster e C. A. Fyfe, J. Chem. Soc, B, 53 (1966).
- (9) J. B. Ainscough e E. F. Caldin, J. Chem. Soc, 2528-2540 (1956).
- (10) R. C. Farmer, J. Chem. Soc, 3425-3430 (1959).
- (11) L. K. Dyal, J. Chem. Soc, 5160 (1960).
- (12) R. J. Pollitt e B. C. Saunders, J. Chem. Soc, 1132 (1964).
- (13) V. Gold e C. H. Rochester, J. Chem. Soc, 1687 (1964).

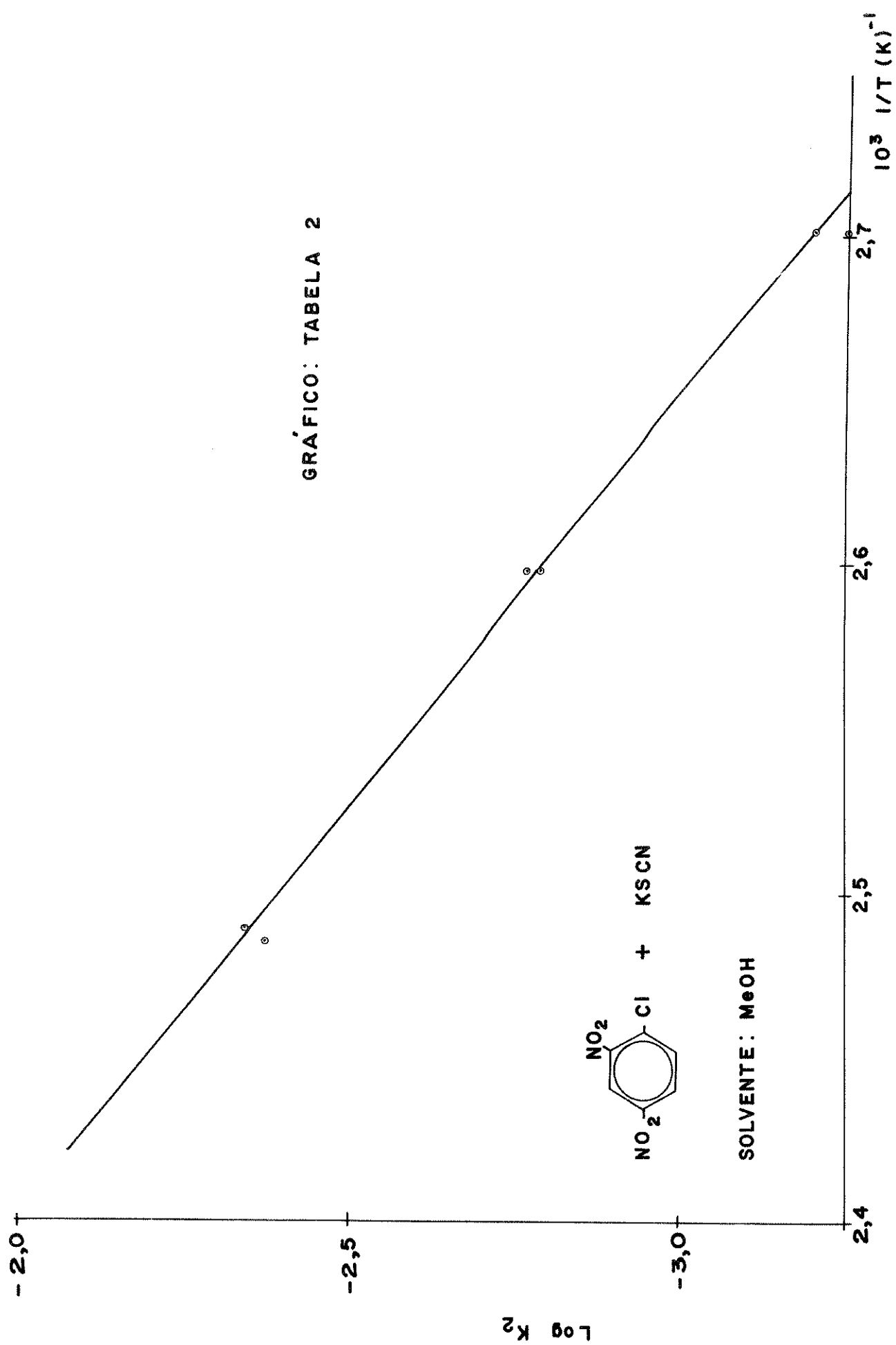
- (14) Darrel K. Wells, Walters S. Trahanovisky, J. Am. Chem. Soc, 92, 7463-7464 (1970).
- (15) J. Cornelisse e E. Havinga, Chem. Rev., 75, 353 (1975).
- (16) J. Miller, Australian J. Chem, 9, 61 (1956).
- (17) C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 9, 1953, p.61-90 (1953); b.p.9.
- (18) a. B. A. Bolto e J. Miller, Australian J. Chem, 9, 74,304(1956);
b. J. Miller, J. Am. Chem. Soc, 85, 1628 (1963);
c. D. L. Hill, J. Miller e KC.H., J. Chem. Soc, B, 299 (1966).
- (19) A. E. Chichibabin, J. Phys Chem. (USSR), 46, 3301 (1951).
- (20) N. B. Chapman e R. E. Parker, J. Chem. Soc, 3301 (1951).
- (21) T. E. Young e E. D. Amstutz, J. Am. Chem. Soc, 73, 4773 (1951).
- (22) C. K. Banks, J. Am. Chem. Soc, 66, 1127 (1944).
- (23) a. R. R. Bishop, E. S. Cavell e N. B. Chapman, J. Chem. Soc, 437 (1952);
b. N. B. Chapman e C. W. Rees, J. Chem. Soc, 1190 (1954).
- (24) G. W. Wheland e L. Pauling, J. Am. Chem. Soc, 57, 2086 (1935).
- (25) H.C.Longuet - Higgins e C. A. Coulson
(a) J. Chem. Soc, 971 (1949); (b) Trans. Faraday Soc. 43, 87 (1954).
- (26) H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc, 76, 3527 (1954).
- (27) J. Miller e A. J.Parker, Australian J. Chem, 11, 302 (1958).
- (28) R. D. Brown e M. L. Heffernan, Australian J. Chem, (a) 9, 83, (1956).
- (29) a. K. R. Brower, W. P. Sammuels, J. W. Way e E. D. Amstutz, J. Org. Chem, 18, 1648 (1953);
b. K. R. Brower, W. P. Sammuels, J. W. Way e E. D. Amstutz, J. Org. Chem, 19, 1830 (1954).

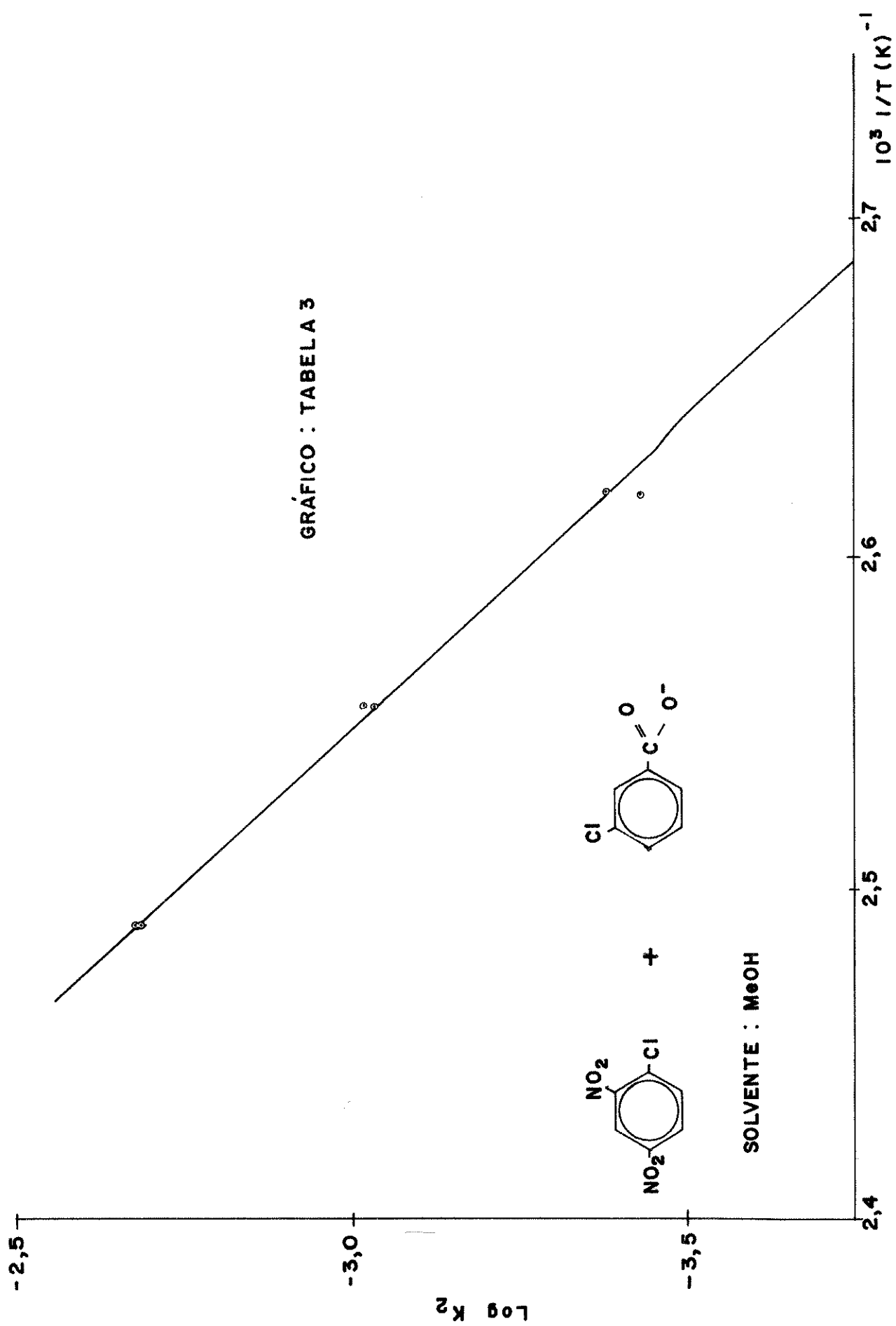
- (30) N. B. Chapman e D. Q. Russell-Hill, J. Chem. Soc, 1963 (1956).
- (31) a. M. Liveris e J. Miller, Australian J. Chem, 11, 297 (1958);
b. M. Liveris e J. Miller, J. Chem. Soc, 3486 (1963).
- (32) G. Illuminati, in A. R. Katritzky (Ed.), Advances in Heterocyclic Chemistry V. 3, Academic Press, N.Y., 1965, p.285-359.
- (33) R. G. Shepherd e J. L. Fedrick, in A. R. Katritzky (Ed.), Advances in Heterocyclic Chemistry, V. 4, Academic Press, N.Y., 1965 p.145-423.
- (34) T. L. Chan e J. Miller, Australian J. Chem, 20, 1595 (1967).
- (35) T. S. Stevens in E. H. Rodd (Ed.), Chemistry of Carbon Compounds, V. IV, Part. A, Elsevier, Amsterdam, 1957, p.35.
- (36) Jack Hine e Richard D. Weimar, Jr., J. Am. Chem. Soc, 3387 (1965).
- (37) J. Miller, Aromatic Nucleophilic Substitution (and Comparison with Aliphatic Nucleophilic Substitution), Ciência e Cultura , V. 24, (4) (1972).
- (38) J. Miller, Reagents in Heterolytic Processes, with Special reference to Organic Chemistry, Ciência e Cultura, 24, 11 (1972).
- (39) J. Edward Dixon e Thomas C. Bruice, J. Am. Chem. Soc, 93, 3248 (1971).
- (40) Maurice J. Gregory e Thomas C. Bruice, J. Am. Chem. Soc, 89 , 4400 (1967).
- (41) John O. Edwards e Ralph G. Pearson, J. Am. Chem. Soc, 84, 16, (1962).
- (42) Joel F. Liebman e Ralph M. Pollack, J. Org. Chem, 38, 3444 (1973).
- (43) H. E. Zimmerman, Accounts Chem. Res. 4, 272 (1971).
- (44) K. R. Fountain, Robert Erwin e Terry Early, Tetrahedron Letters, 35, 3027 (1975).

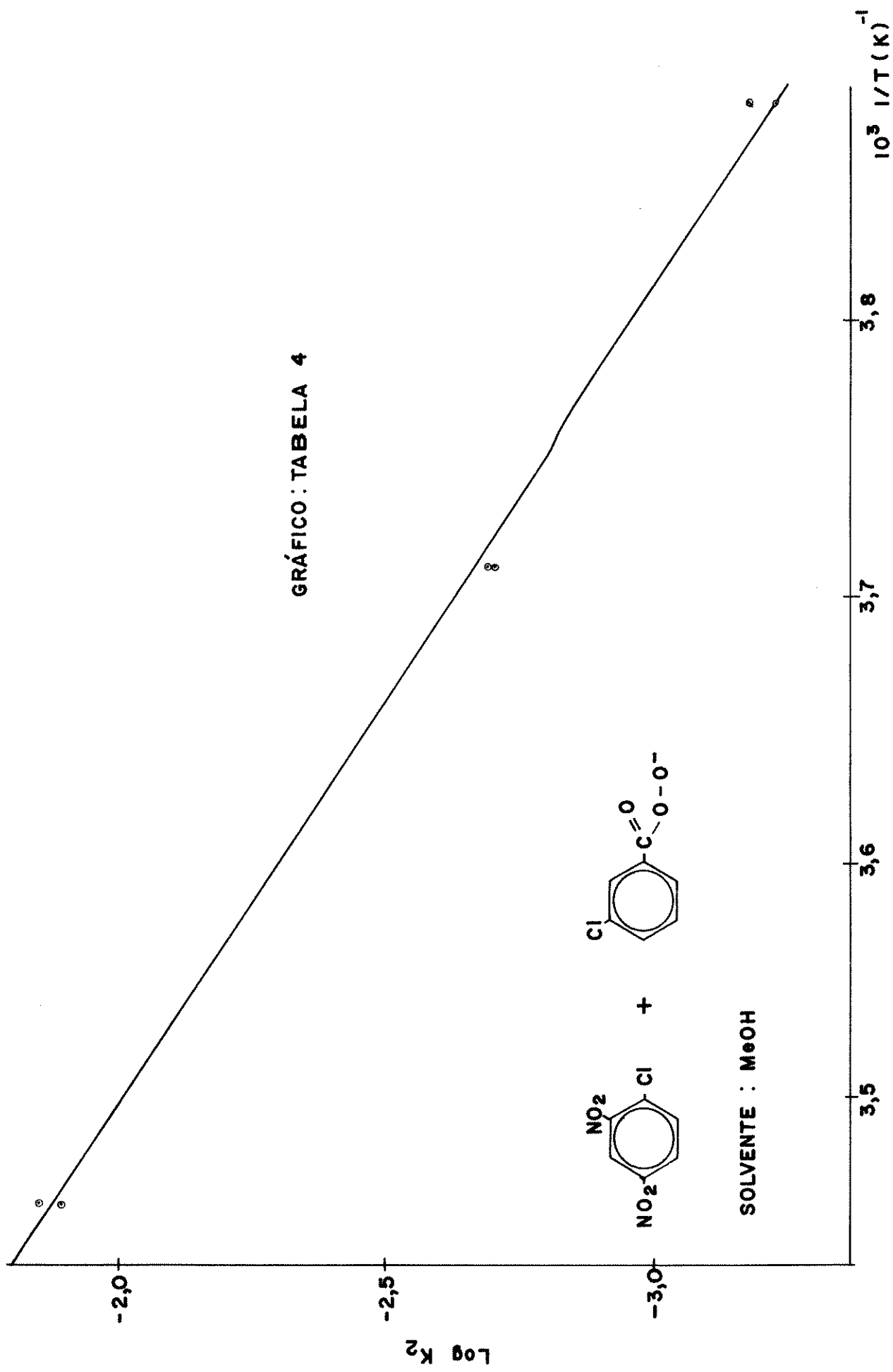
- (45) K. C. Ho, J. Miller e K. W. Wong, J. Chem. Soc, B, 299 (1966).
- (46) J. Miller, in Organic Reacton Mechanisms, Chem. Soc. Special Publication, 19, 193 (1965).
- (47) K. C. Ho e J. Miller, J. Chem. Soc, B, 299 (1966).
- (48) F. H. Kendall, J. Miller e R. Wong, J. Chem. Soc, B, 1521 (1971).
- (49) J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc, 79, 5969 (1957).
- (50) J. Hine, Physical Organic Chemistry, 2d. ed., Mac Graw-Hill , N.Y. 1962, p.182-185.
- (51) Arthur A. Frost, Ralph G. Pearson "Kinetics and Mechanism" , John Wiley & Sons, Inc. London, 1953.
- (52) S. Glasstone, K. J. Laidler e H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Mac Graw-Hill, N.Y. 1941.
- (53) J. Miller e Frank H. Kendall, J. Chem. Soc. (Perkin Transactions II), 1645, (1974).
- (54) R. Bolton, J. Miller e A. J. Parker, Chem. and Ind, 492 (1963).
- (55) J. Timmermans, Physico-Chemical constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, N.Y. 1950.
- (56) A. H. Blatt, Organic Syntheses, John Wiley e Sons, Inc., V.II, 1943, p.67.
- (57) Arthur I. Vogel, 3a. ed., Ao Livro Técnico S.A. Rio de Janeiro, 1971.
- (58) The Merck Index, 8a.ed., Merck and Co, Inc, N.Y. 1968.
- (59) Dictionary of Organic Compounds, 4a.ed., Eyre e Spottiswoode , London, 1965.
- (60) Inorganic Syntheses, Mac Graw-Hill Book Company, V.II, 1946 , p. 186.
- (61) Hugh Y. Yee e A. J. Boyle, J. Chem. Soc, 4140 (1955).

- (62) Beilsteins Handbuch, Der Organischen Chemie, Julius Springer ,
Berlin, 1926 p.338.
- (63) Llewellyn H. Welsh, J. Am. Soc, 63, 3276 (1941).
- (64) Eiji Ochiai, J. Org. Chem, 18, 548 (1953).
- (65) W. Foerst, Newer Methods of preparative Organic Chemistry, Academic Press, London, V.III, 96 (1964).
- (66) R. H. Sprague e L. G. S. Brooker, J. Am. Chem. Soc, 59, 2697,
(1937).
- (67) J.F.Bunnett and R.M.Conner, Organic Syntheses, Coll.V. V p.478.
- (68) J. Miller, Australian J. Chem, 22, 921 (1969).
- (69) J. Miller e Alan J. Parker, J. Am. Chem. Soc, 83, 117 (1961).
- (70) F. H. Kendall e J. Miller, J. Chem. Soc, B, 119 (1967).
- (71) Haydeê Rodrigues Freire, tese em andamento.
- (72) John D. Reinheimer, R. Craig Taylor e Philip E. Rohrbaugh, J.
Am. Chem. Soc, 83, 835 (1961).
- (73) O. L. Brady e F. R. Cropper, J. Chem. Soc, 507 (1950).
- (74) G. P. Briner e J. Miller, não publicado.
- (75) J. Miller, A. J. Parker e B. A. Bolto, J. Am. Chem. Soc, 93,
(1957).
- (76) J. Miller e F. H. Kendall, J. Chem. Soc, Perkin Trans.2, 1645 ,
(1974).
- (77) James E. Huheey, Inorganic Chemistry: Principles of Structure
and reactivity, Harper & Row, Publishers, N.Y. 1972.
- (78) Cecil V. King e Alexander P. Marion, J. Am. Chem. Soc, 977 (1944).









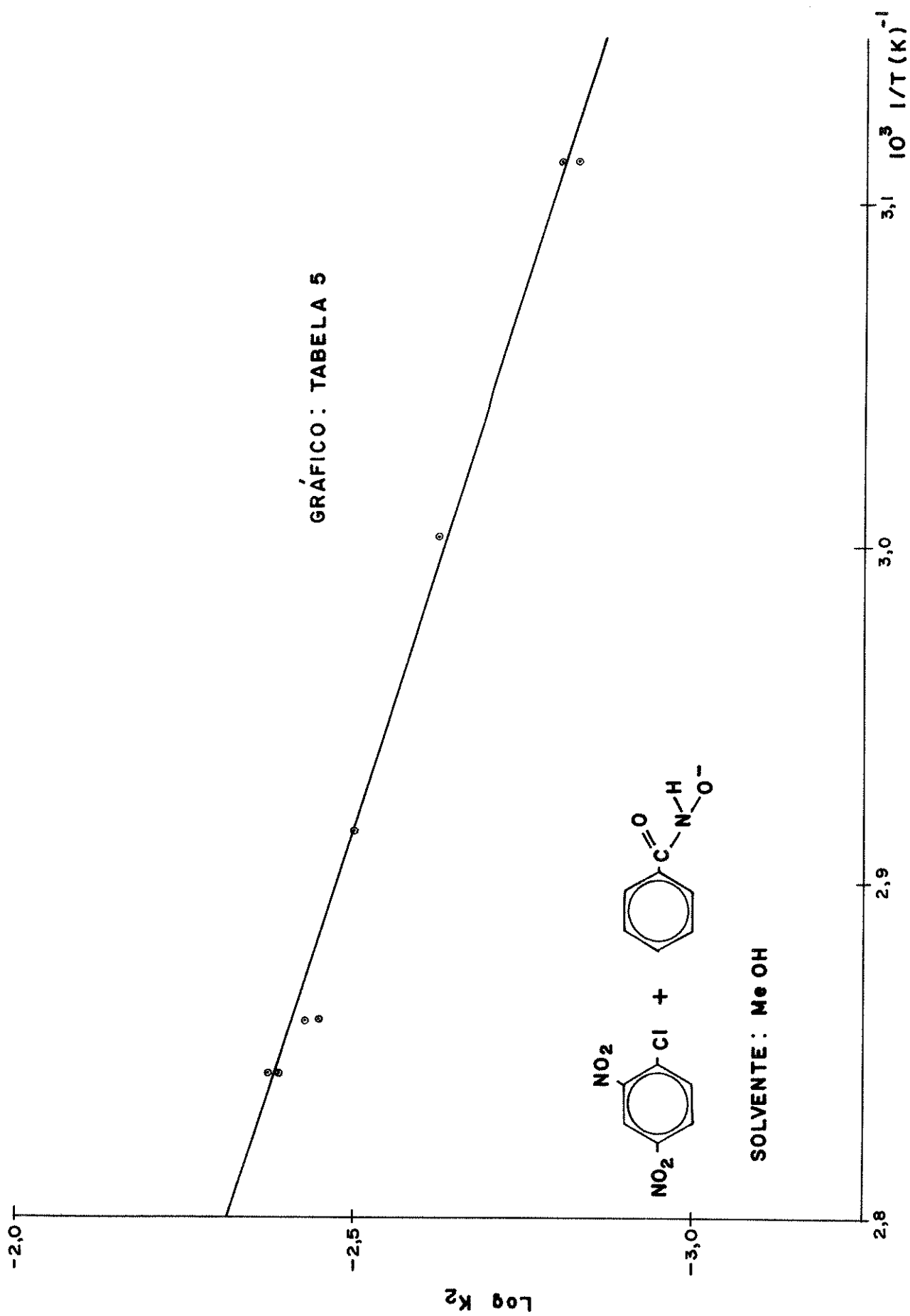
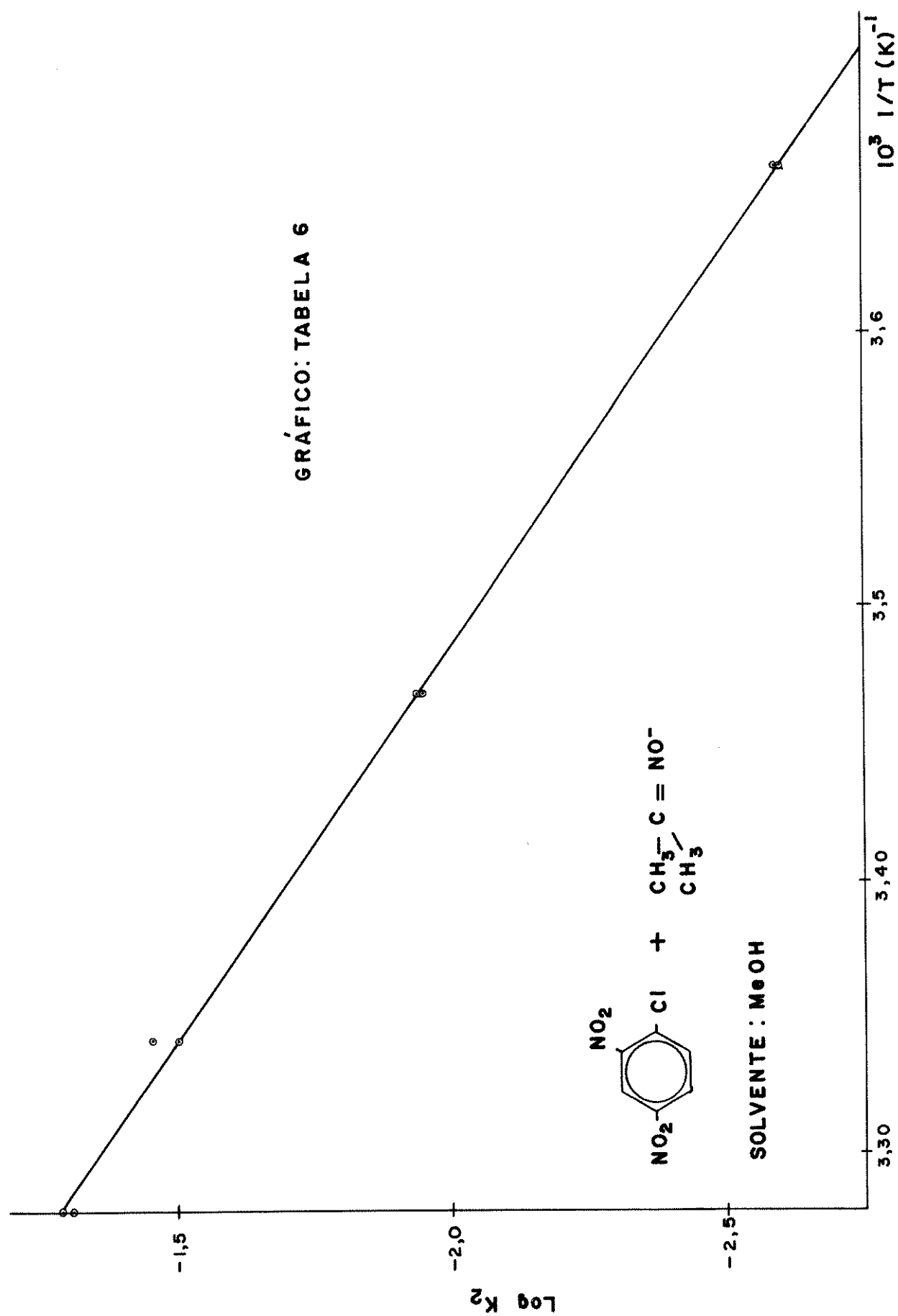


GRÁFICO: TABELA 6



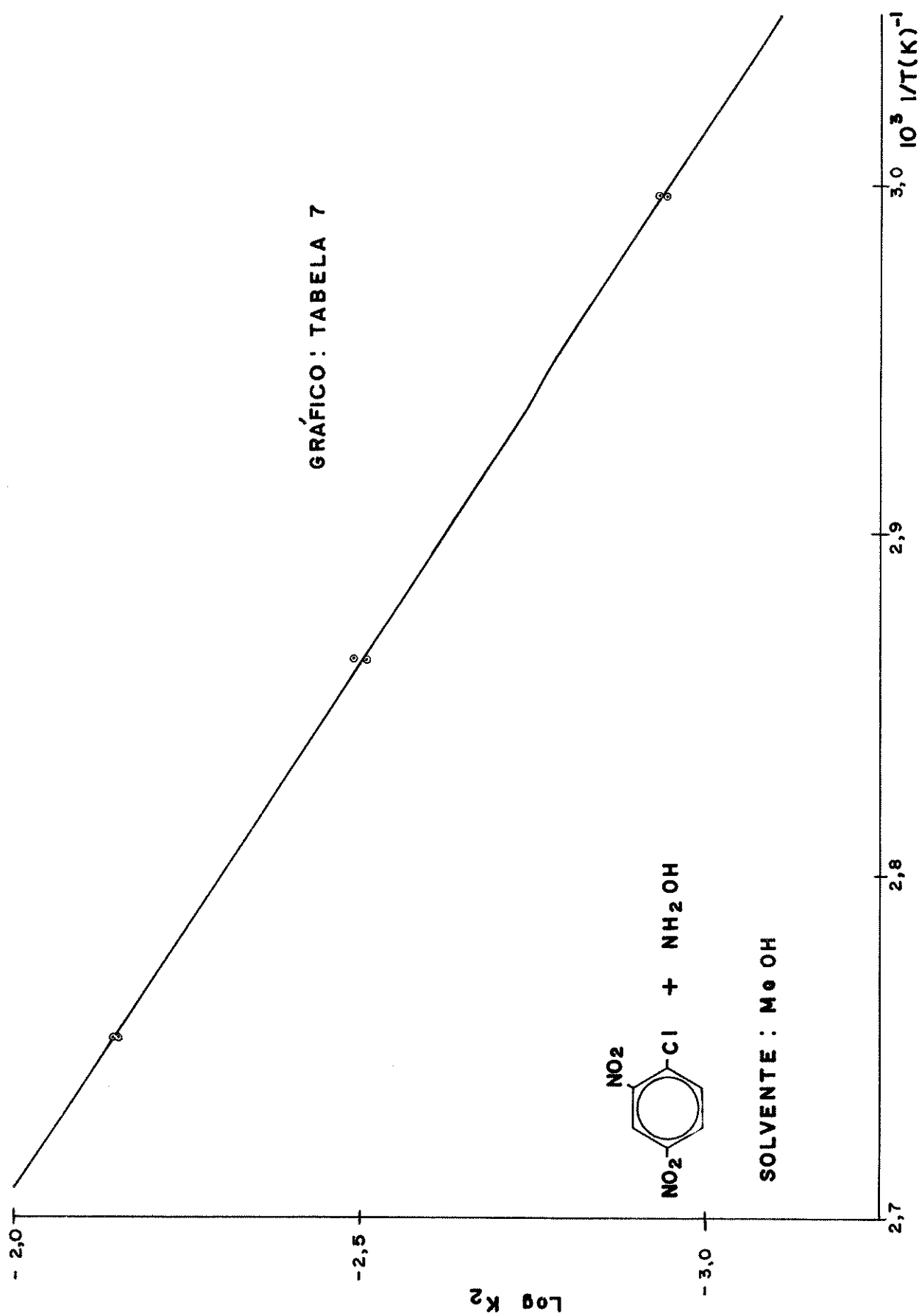
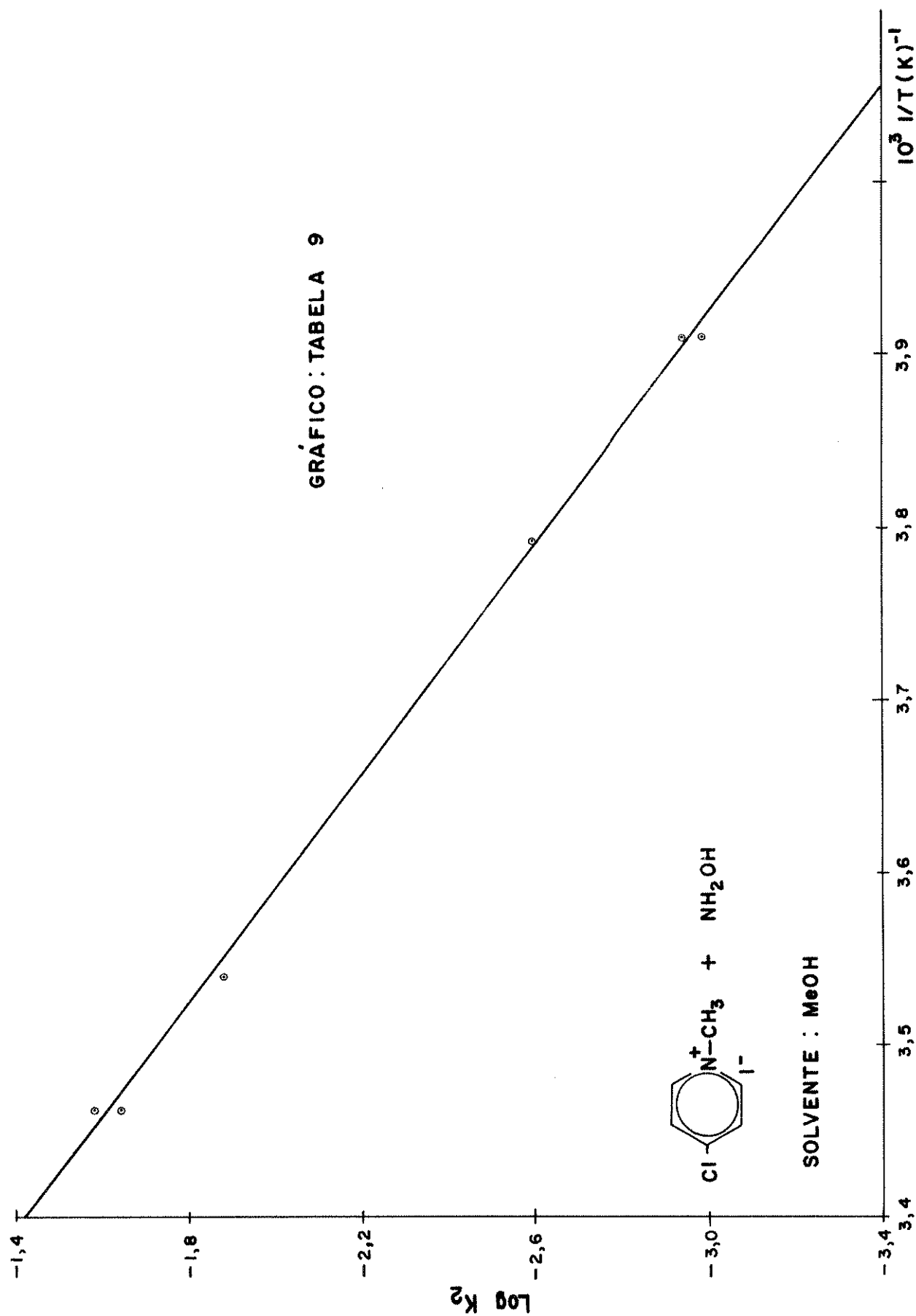
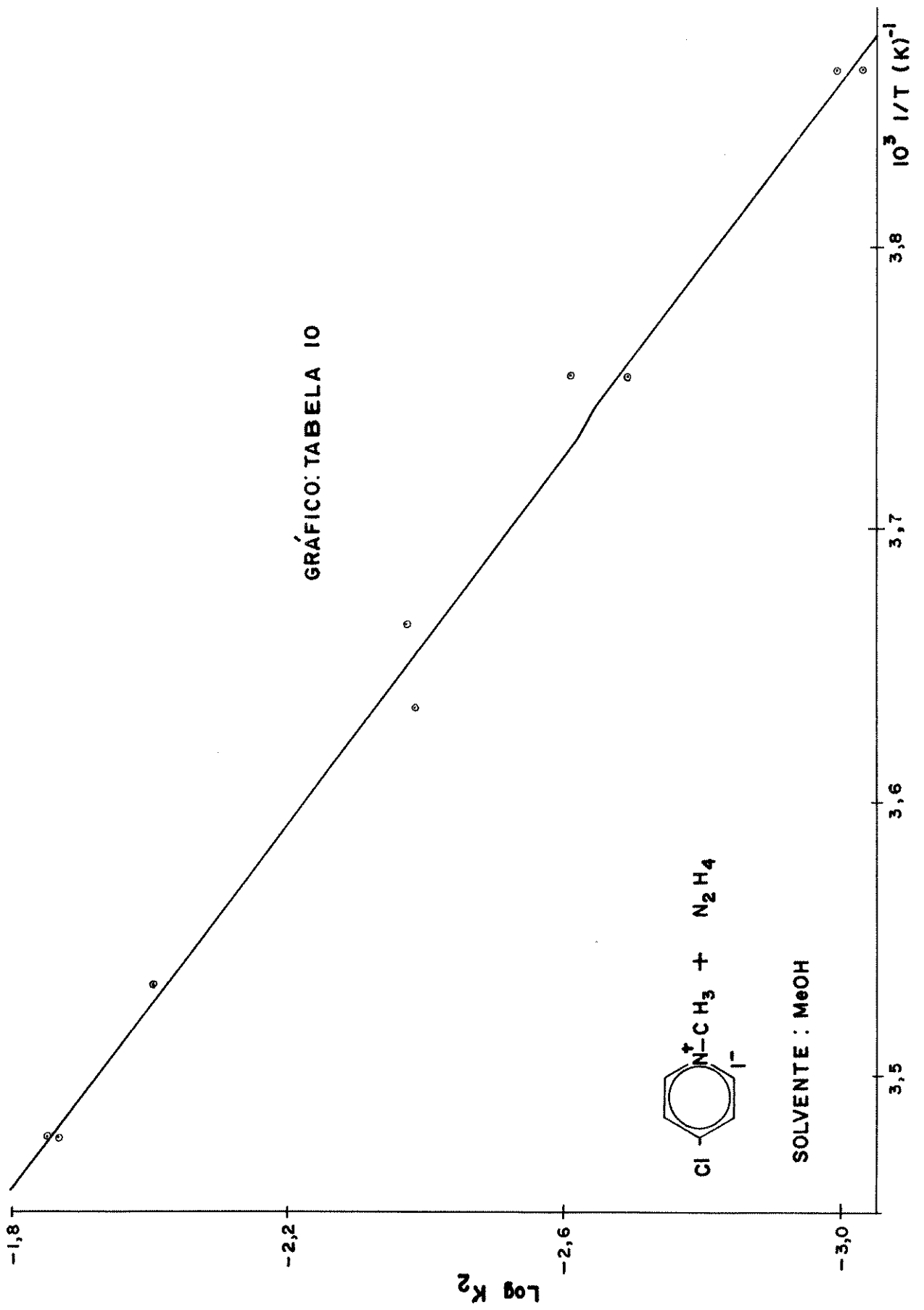
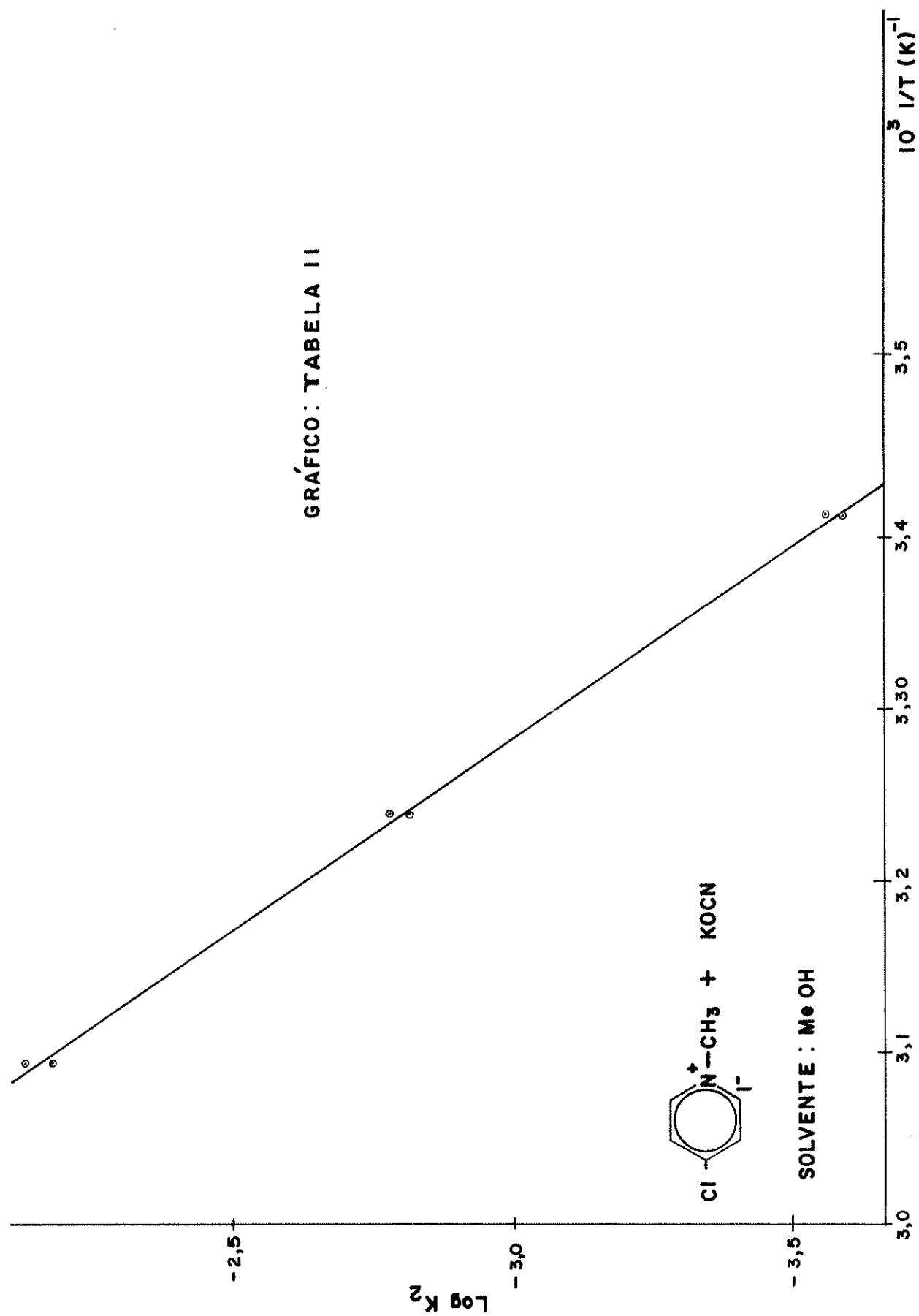
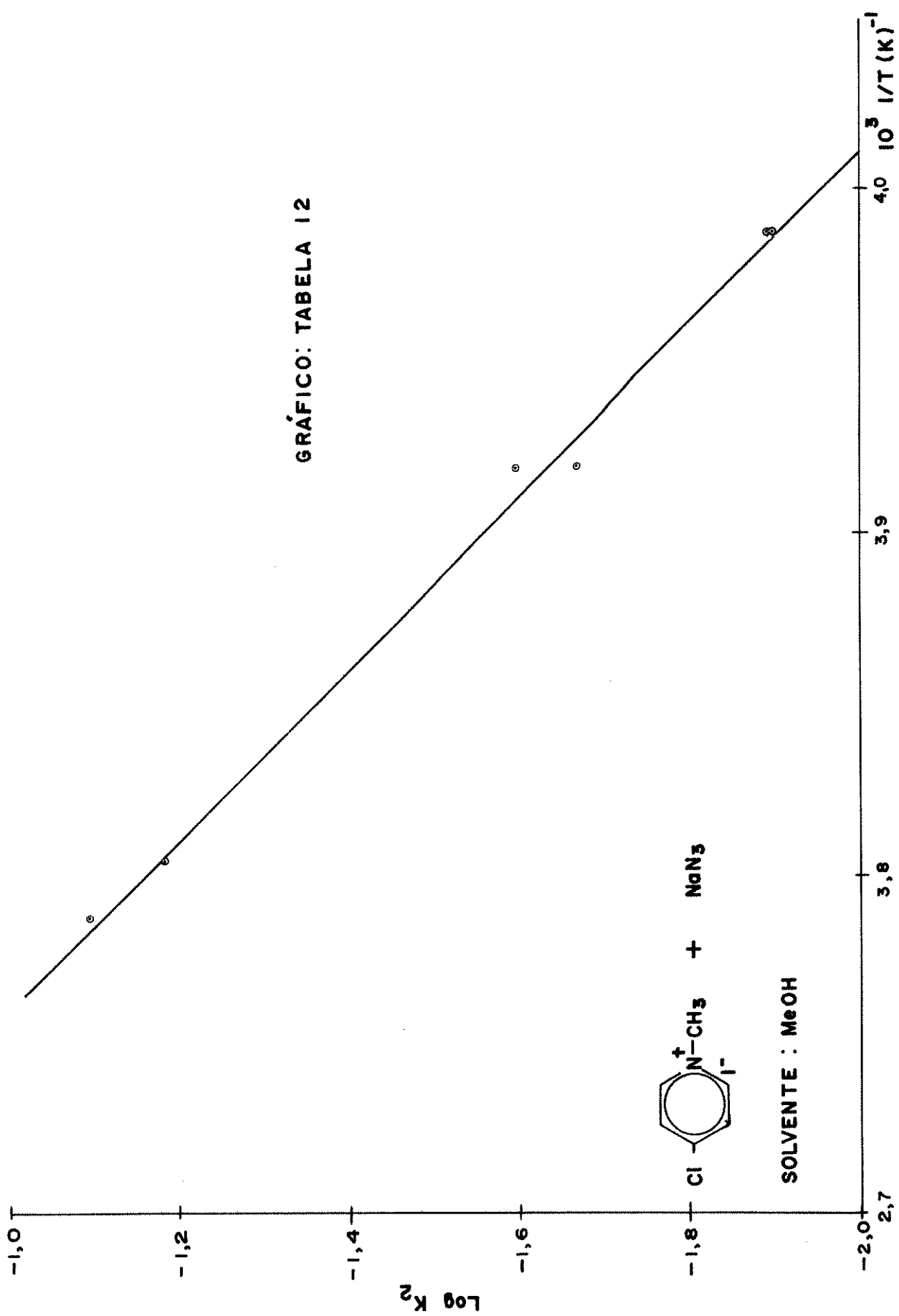


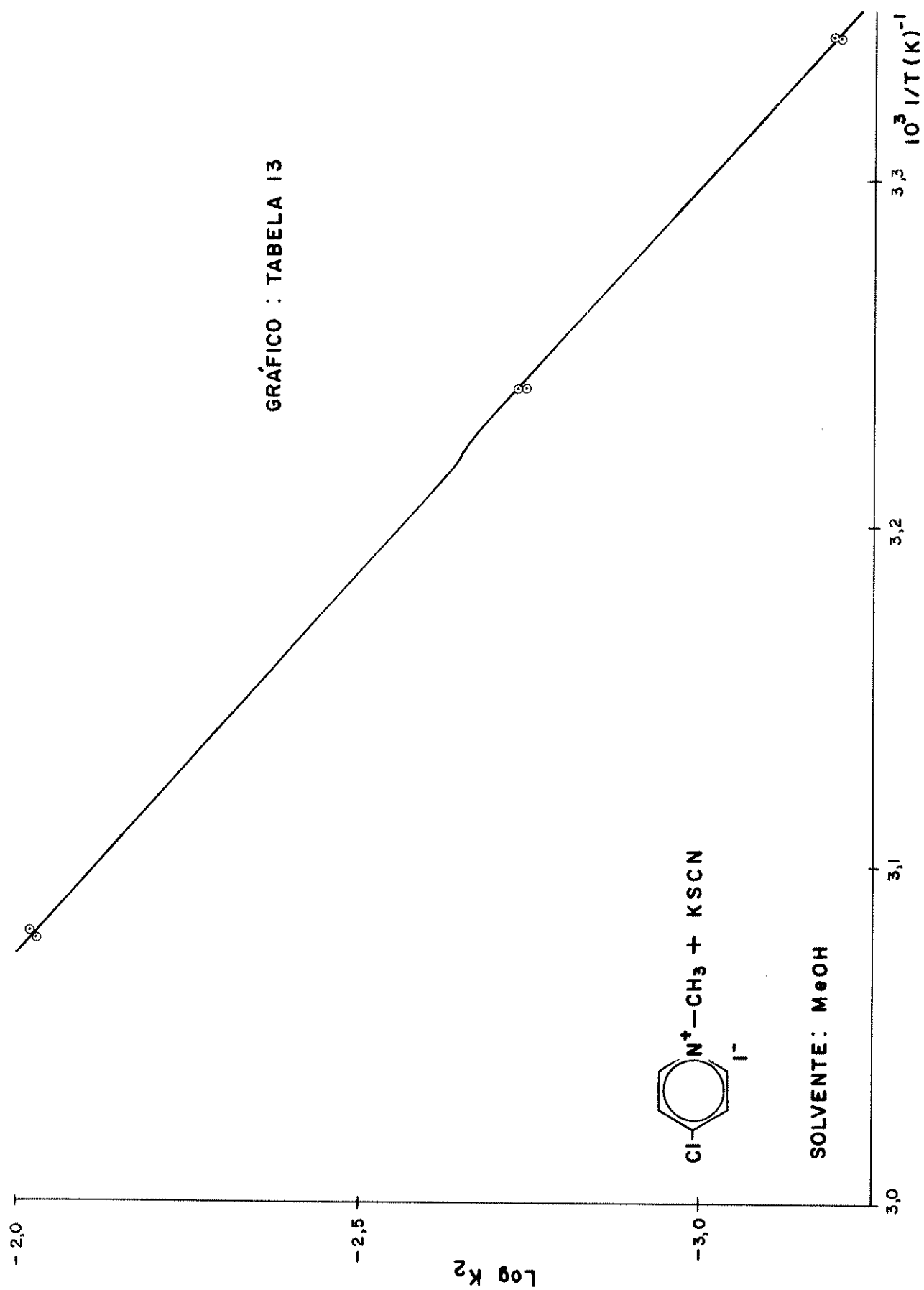
GRÁFICO : TABELA 9

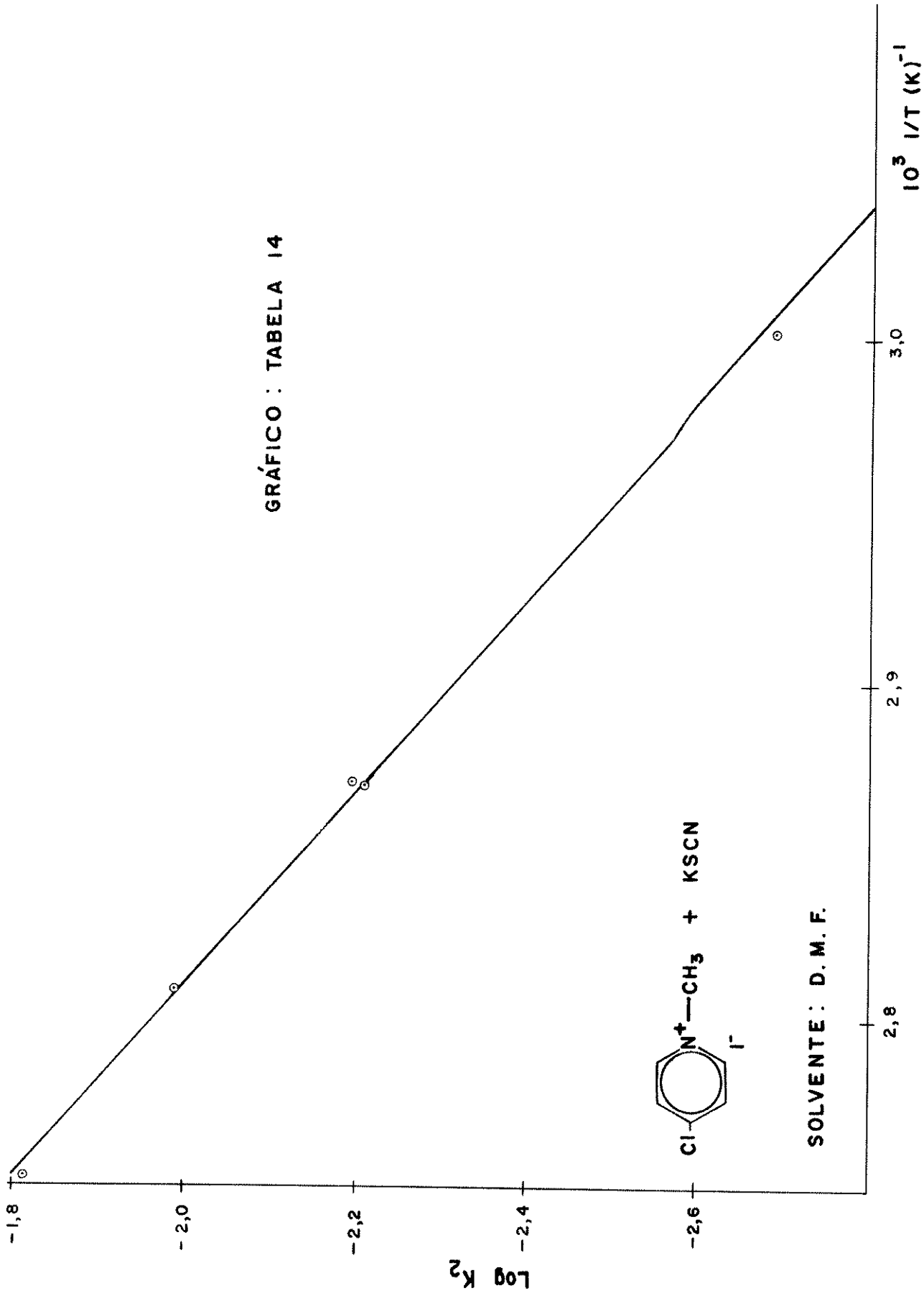


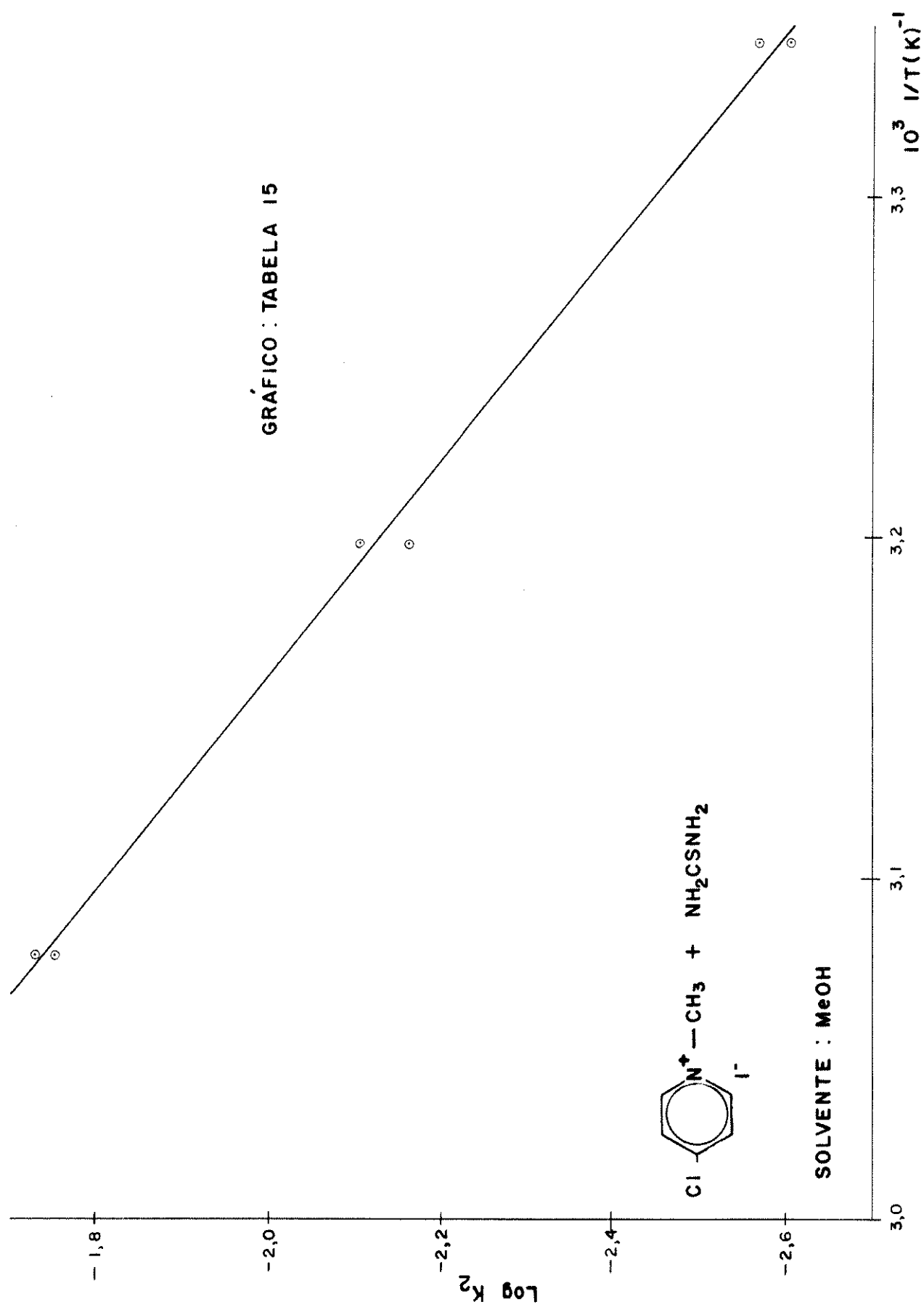


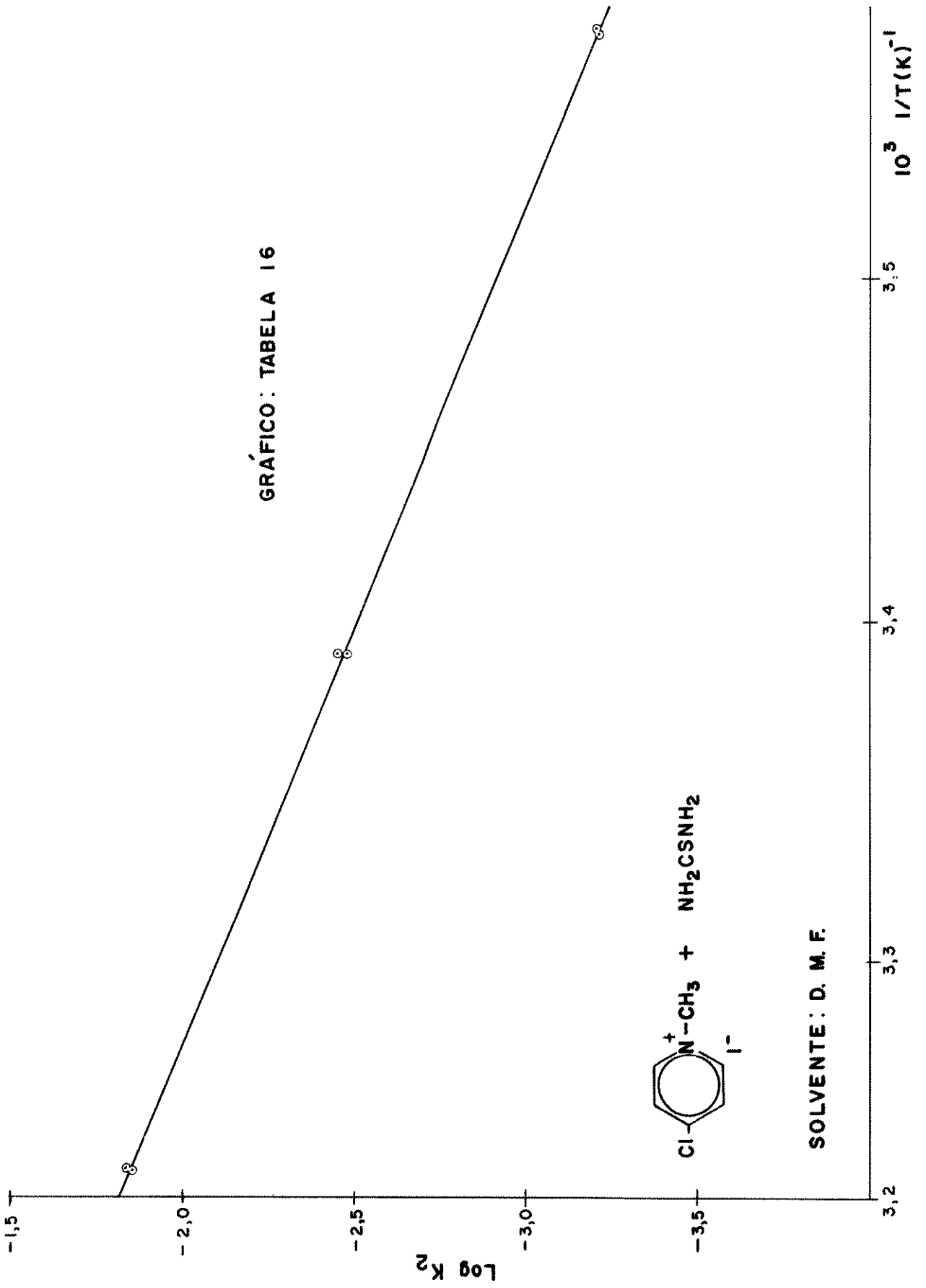


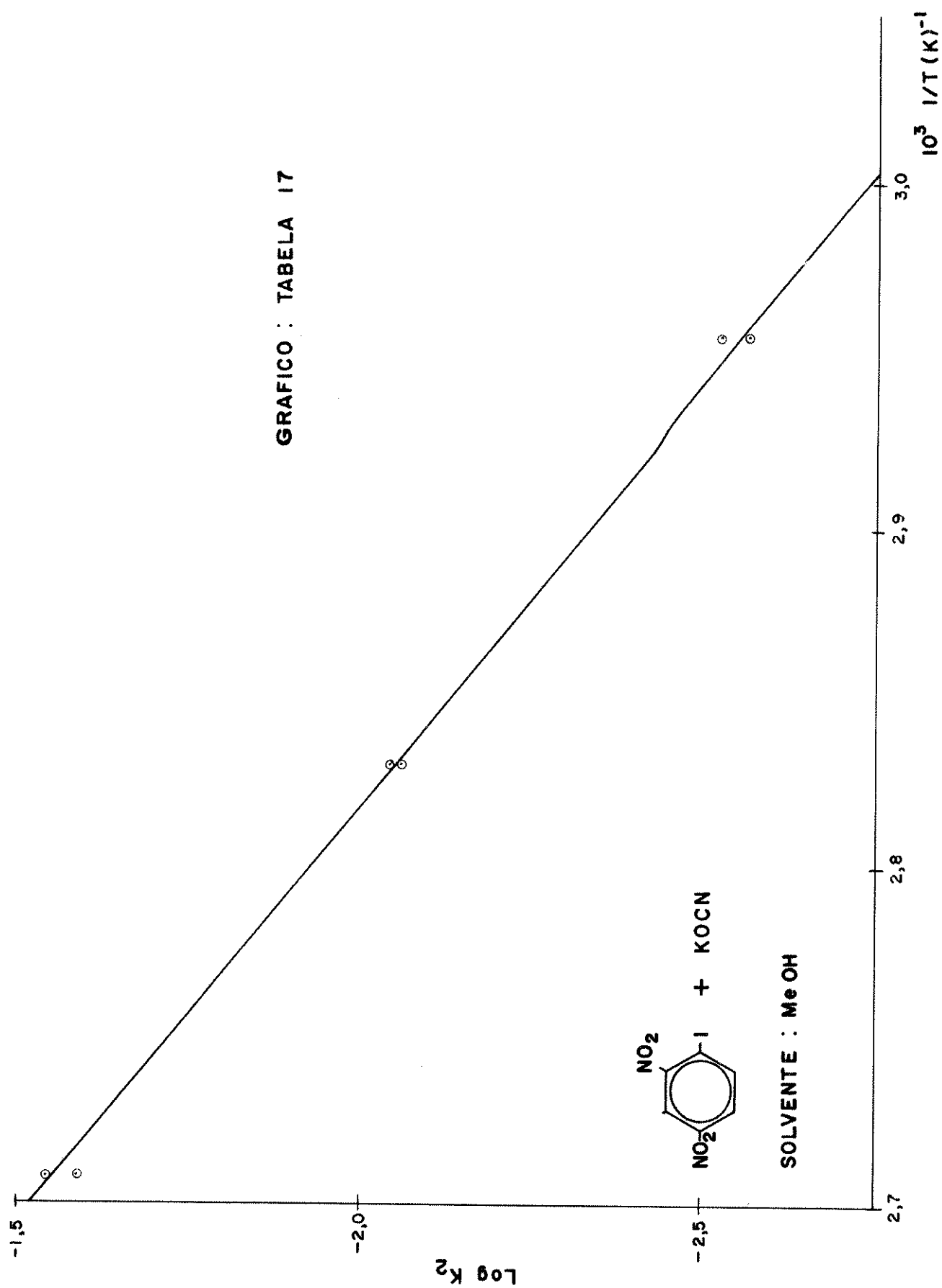












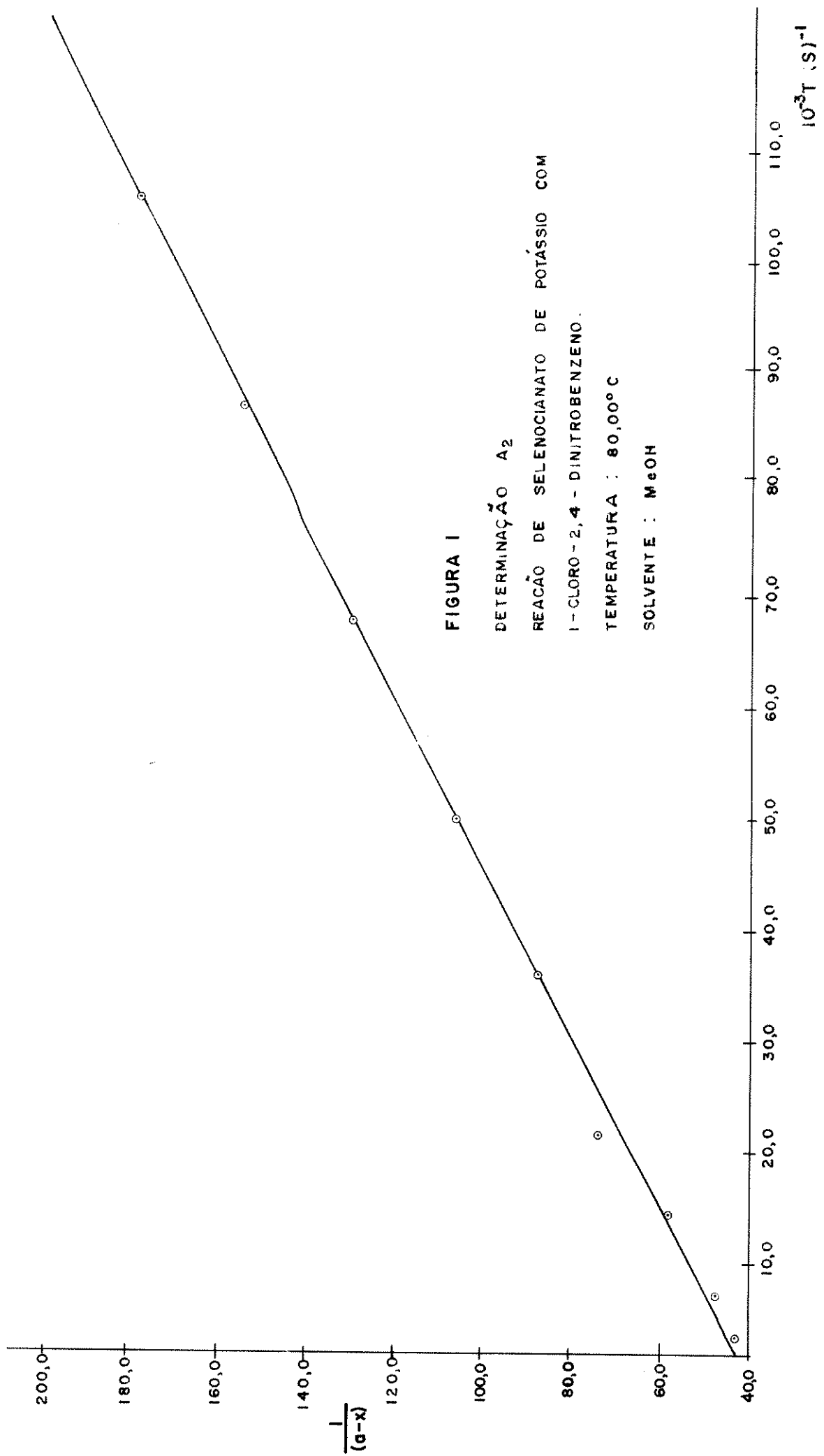


FIGURA 1

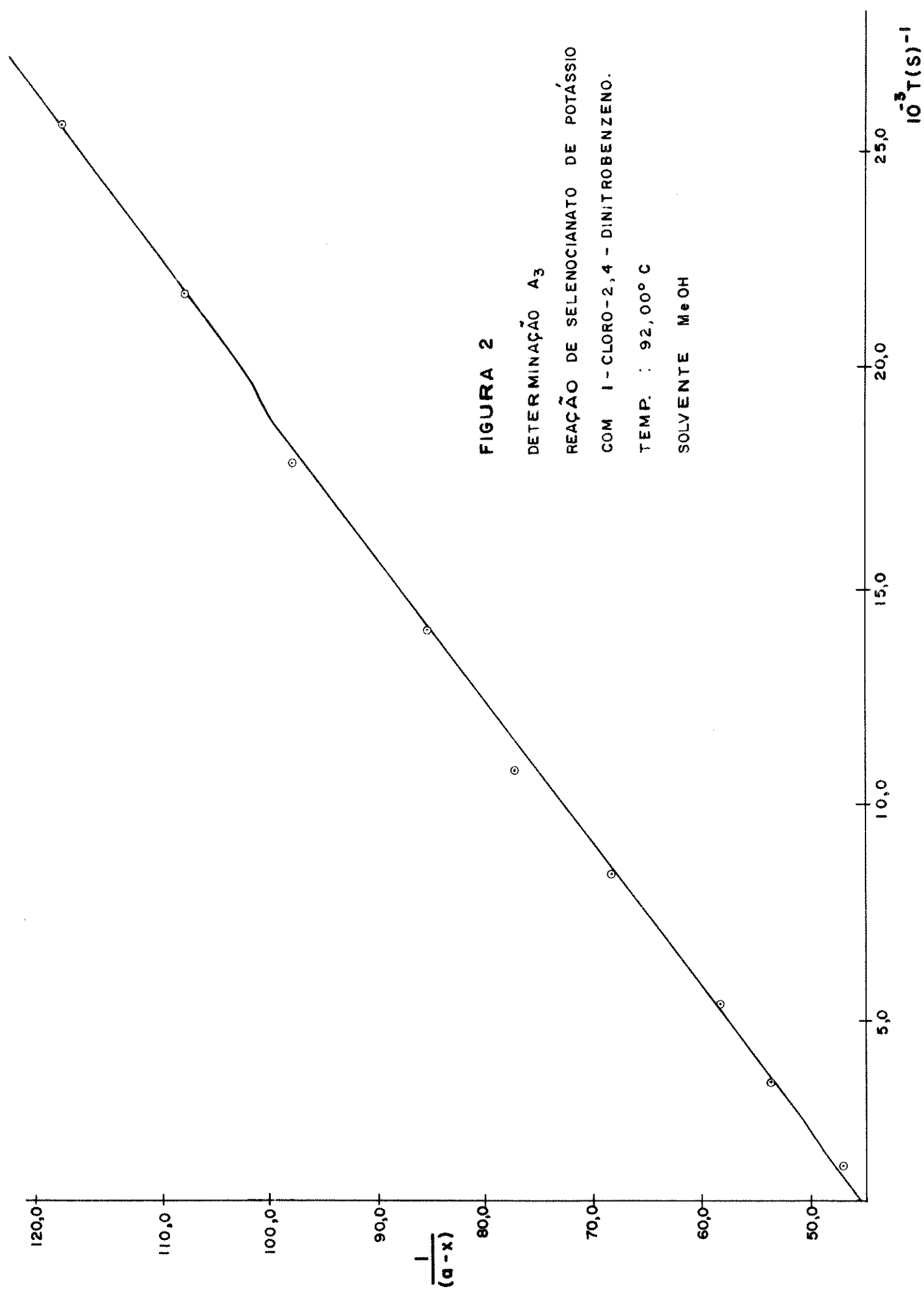
DETERMINAÇÃO A_2

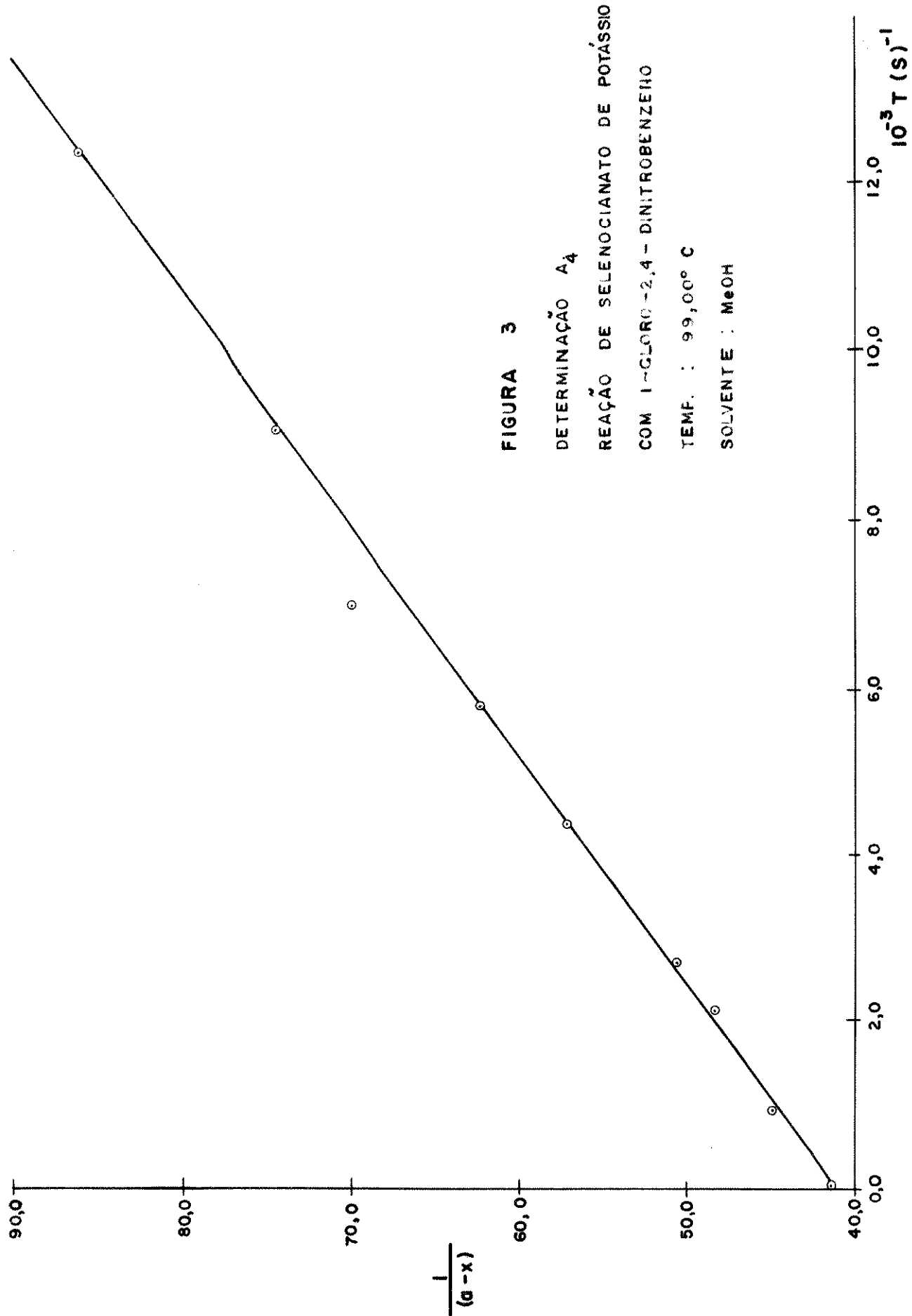
REACÃO DE SELENOCIANATO DE POTÁSSIO COM

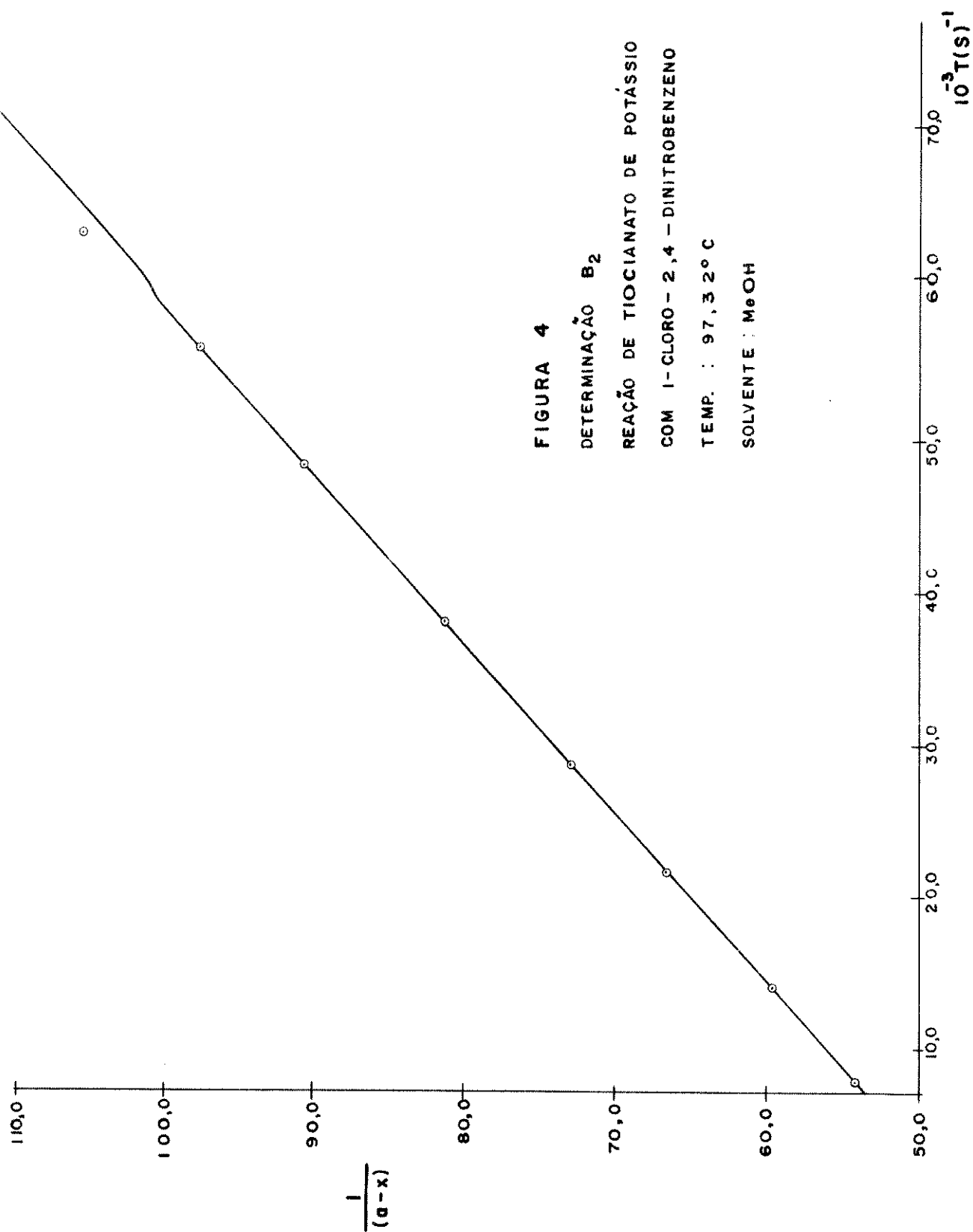
1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO.

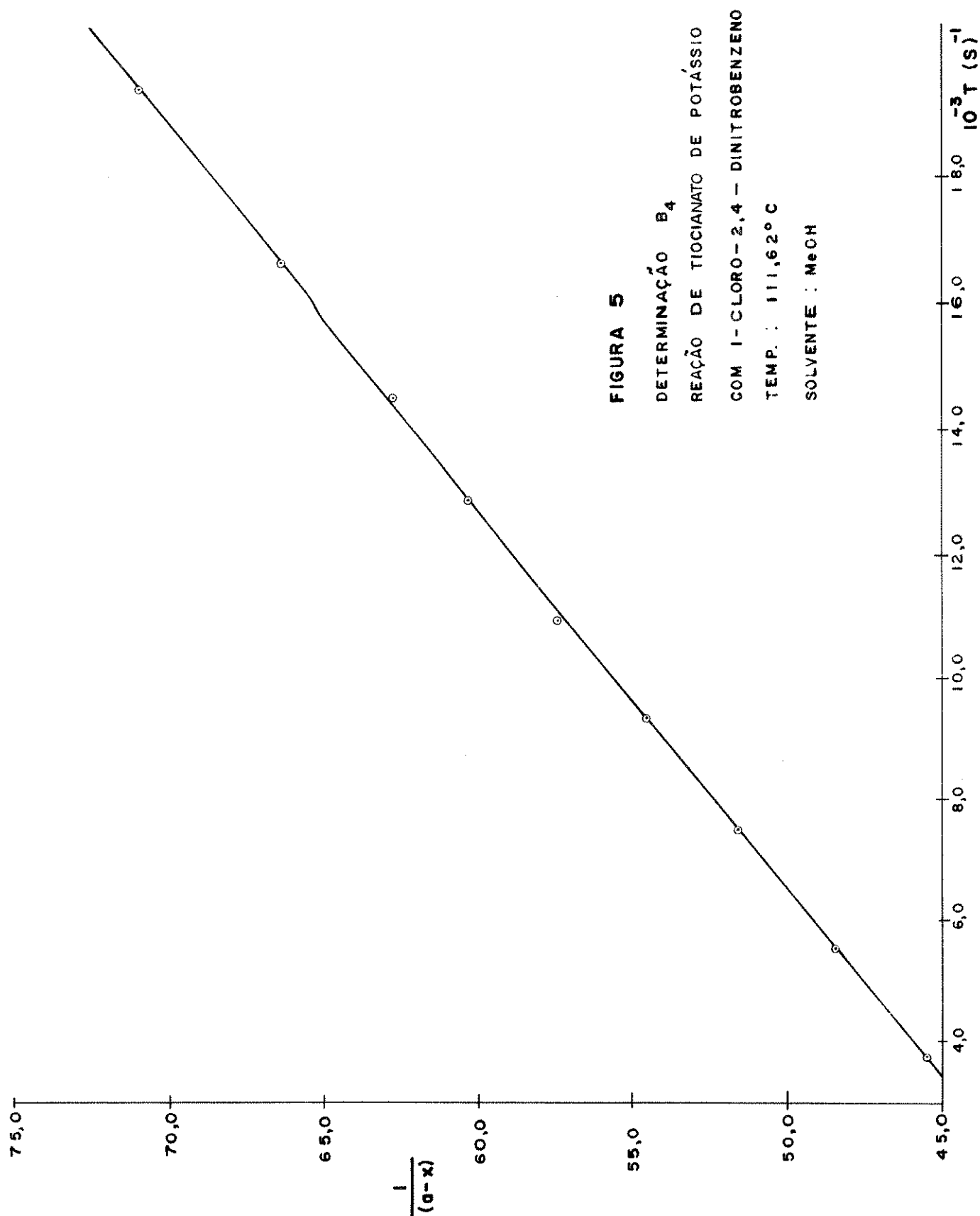
TEMPERATURA : 80,00°C

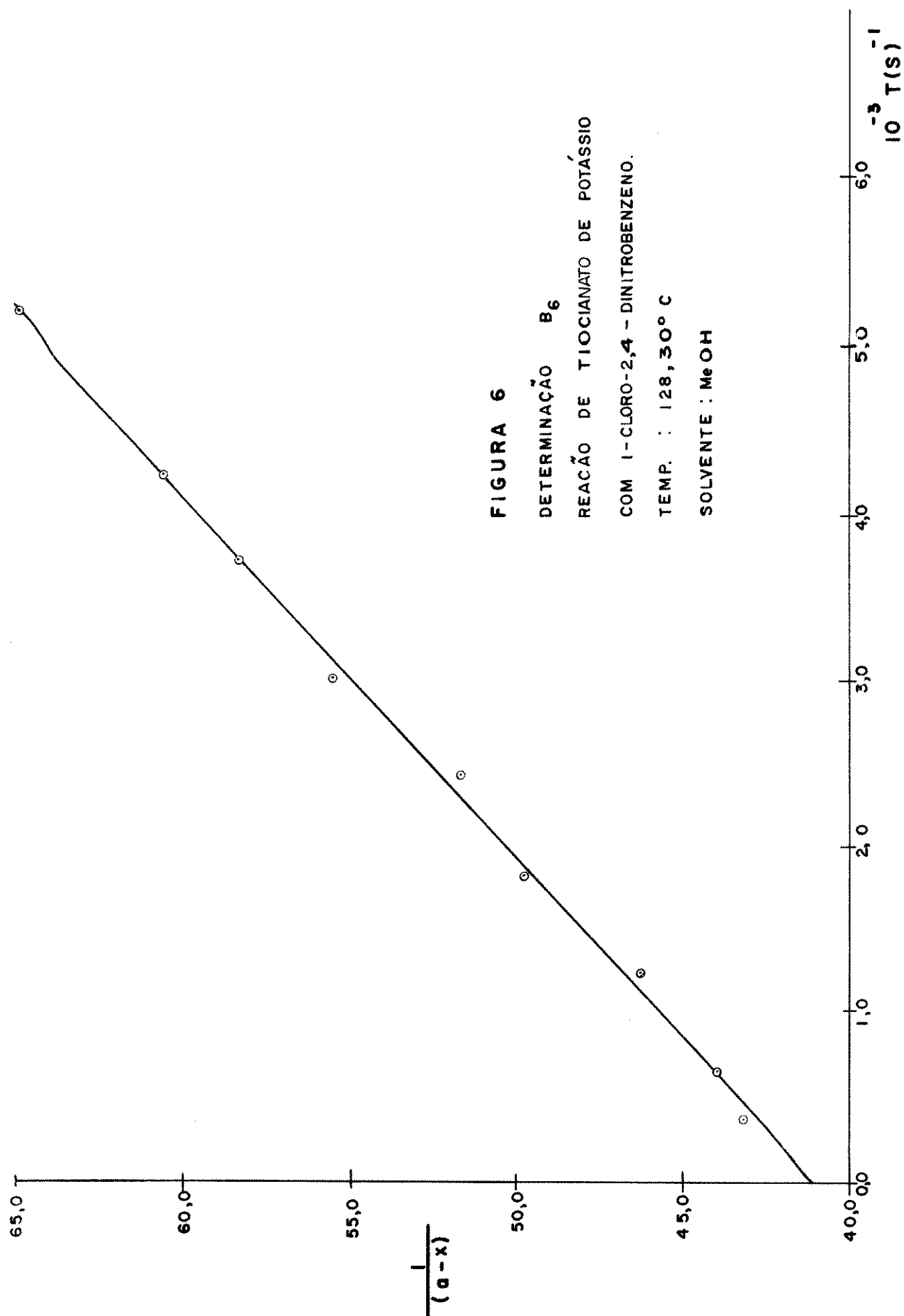
SOLVENTE : MeOH

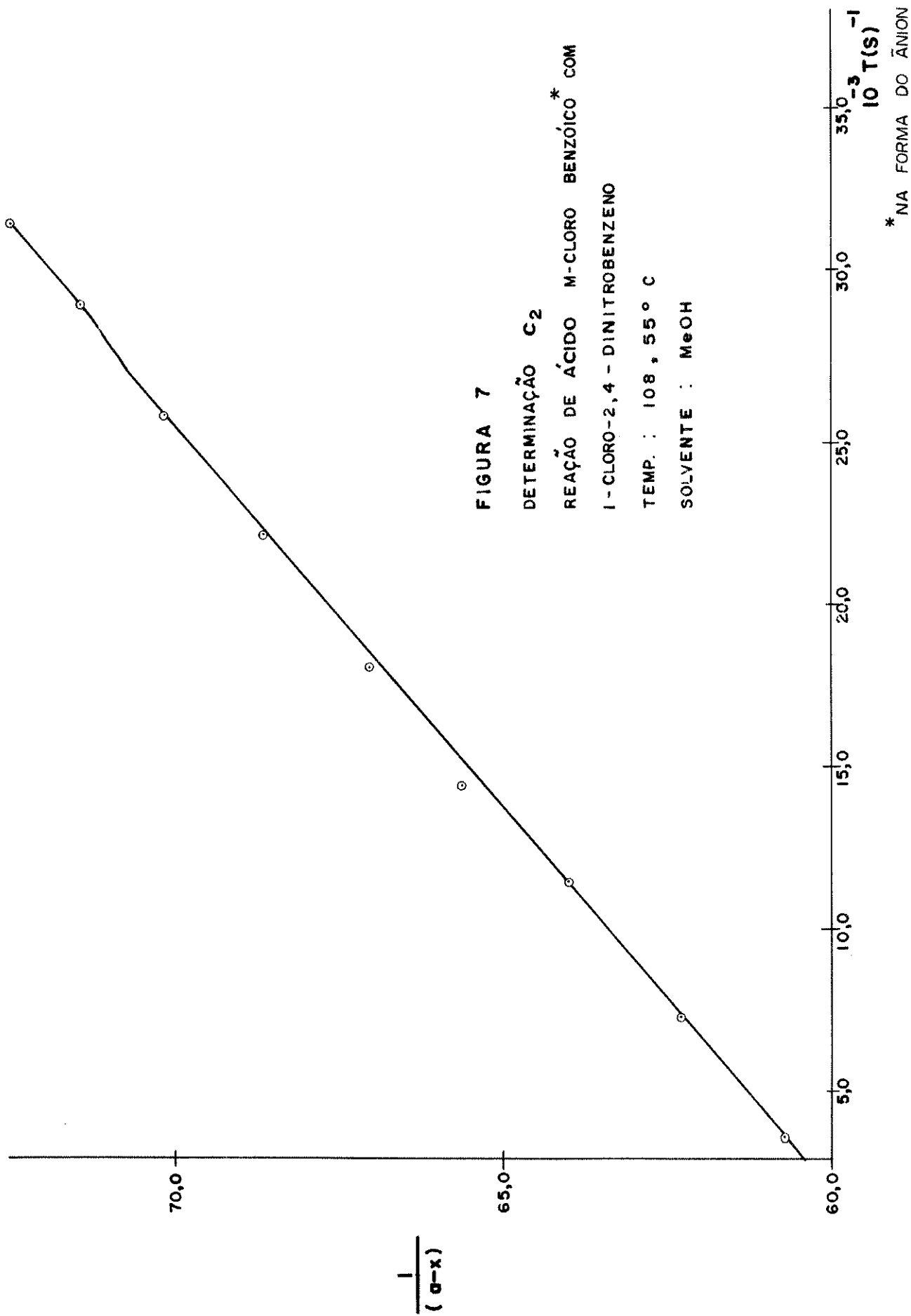


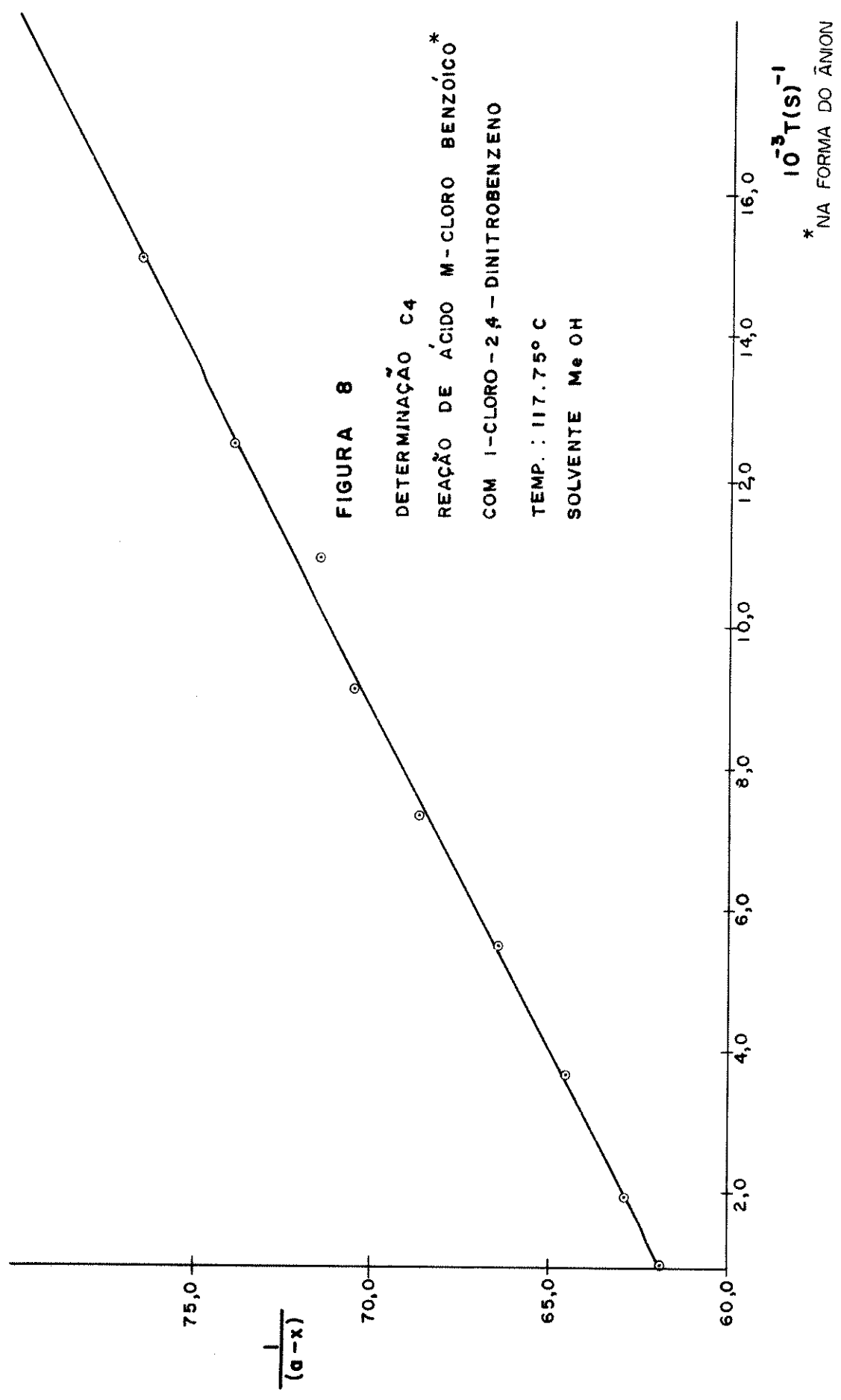


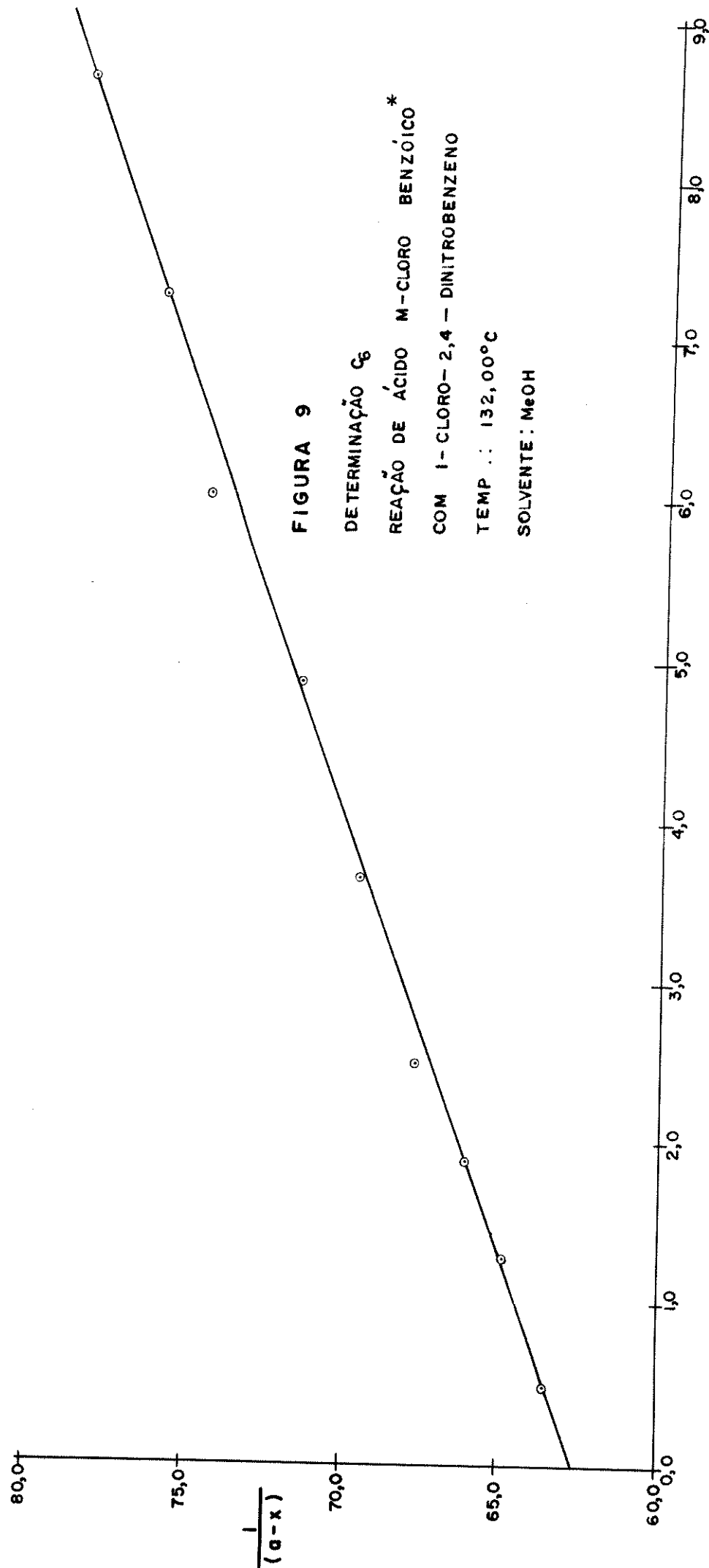




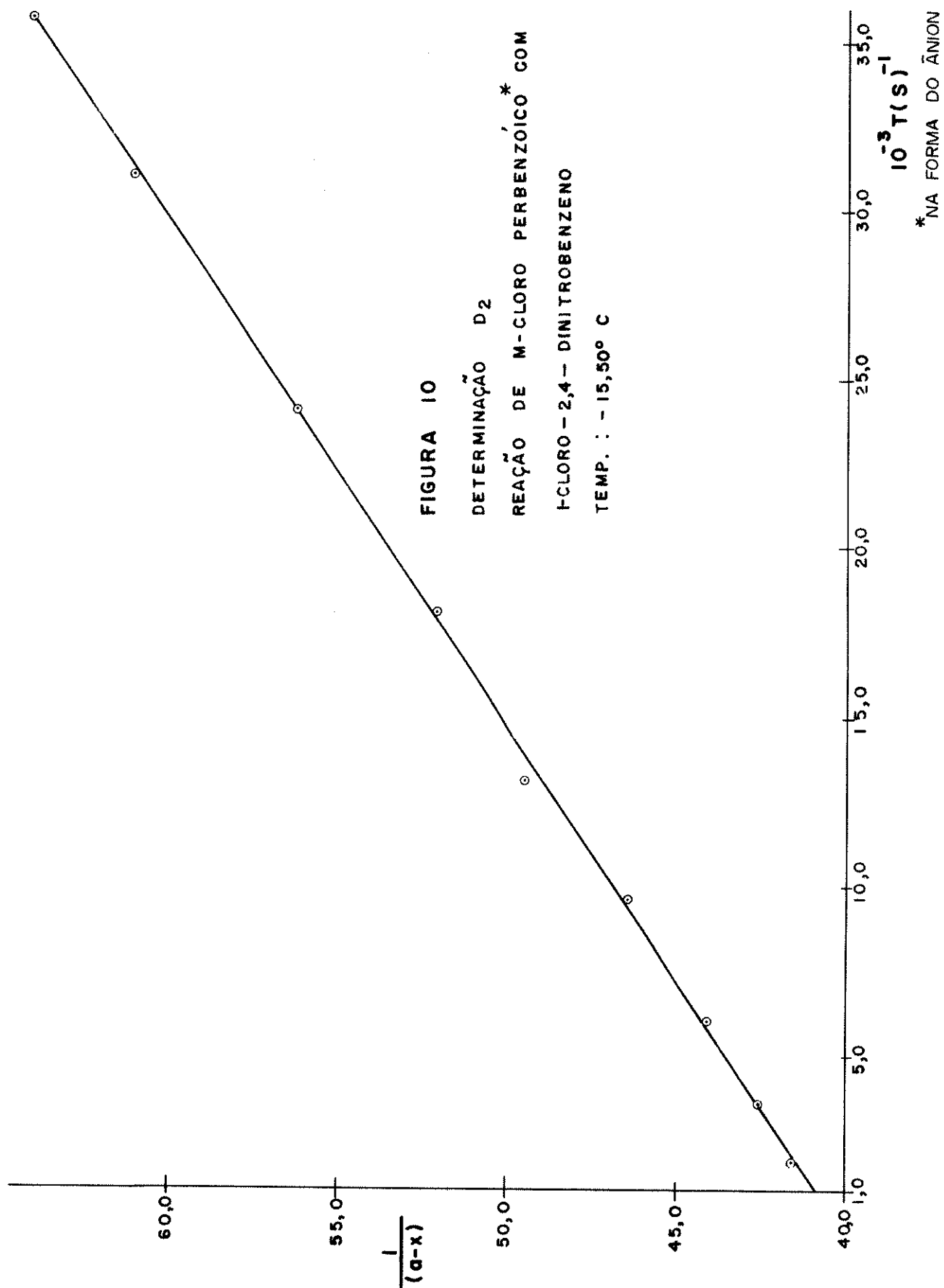


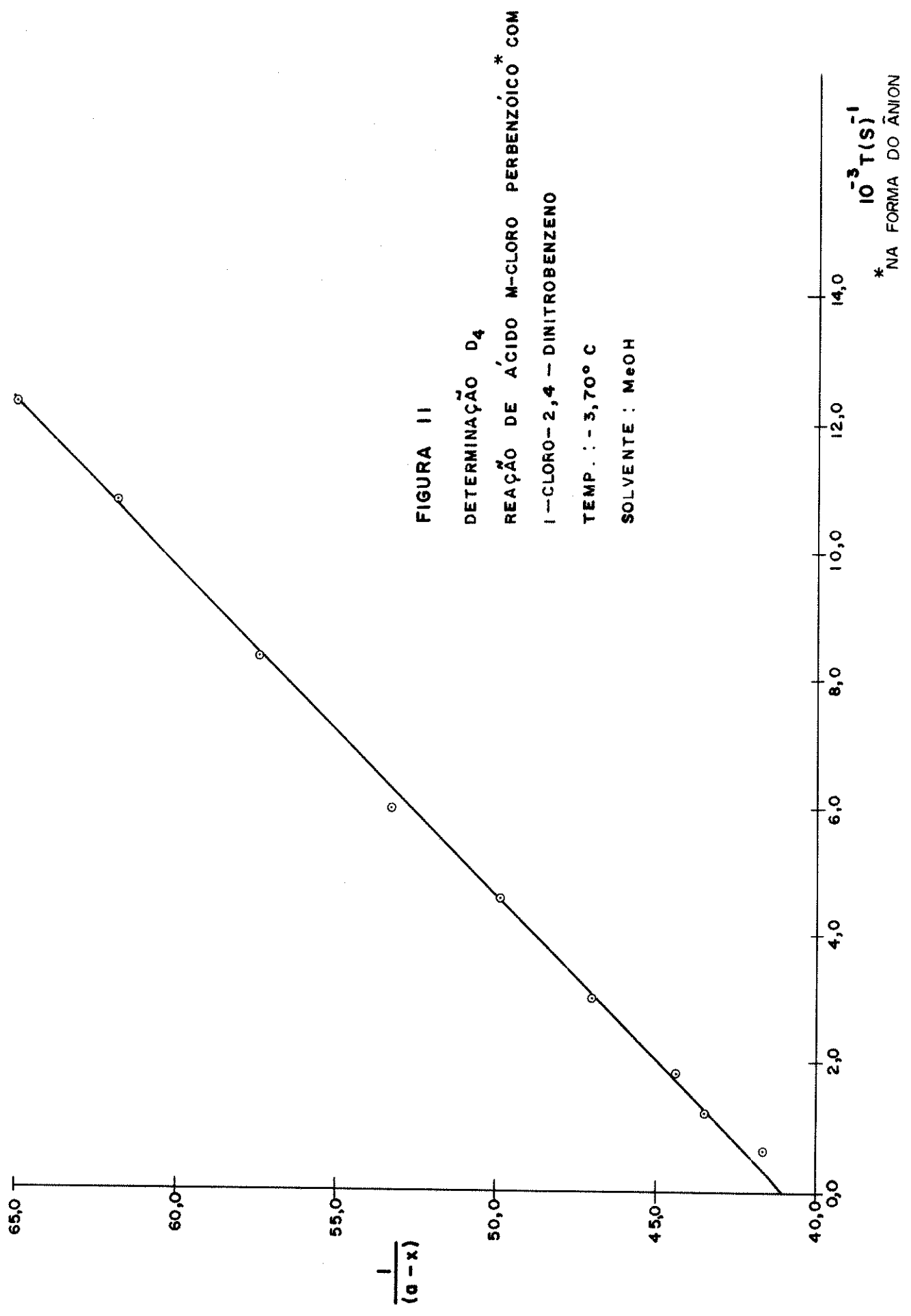


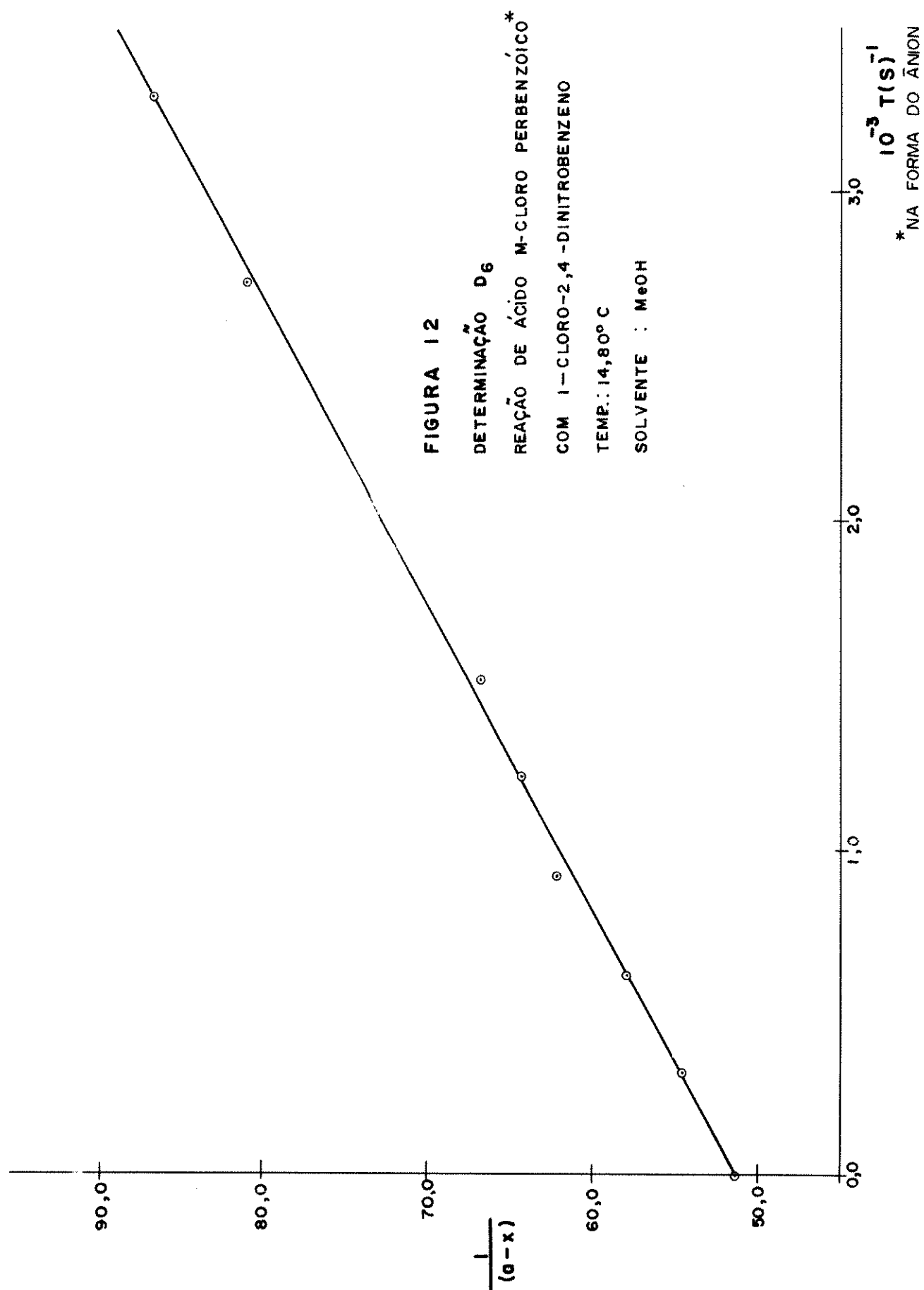



 $10^3 T(s)^1$

* NA FORMA DO ANION







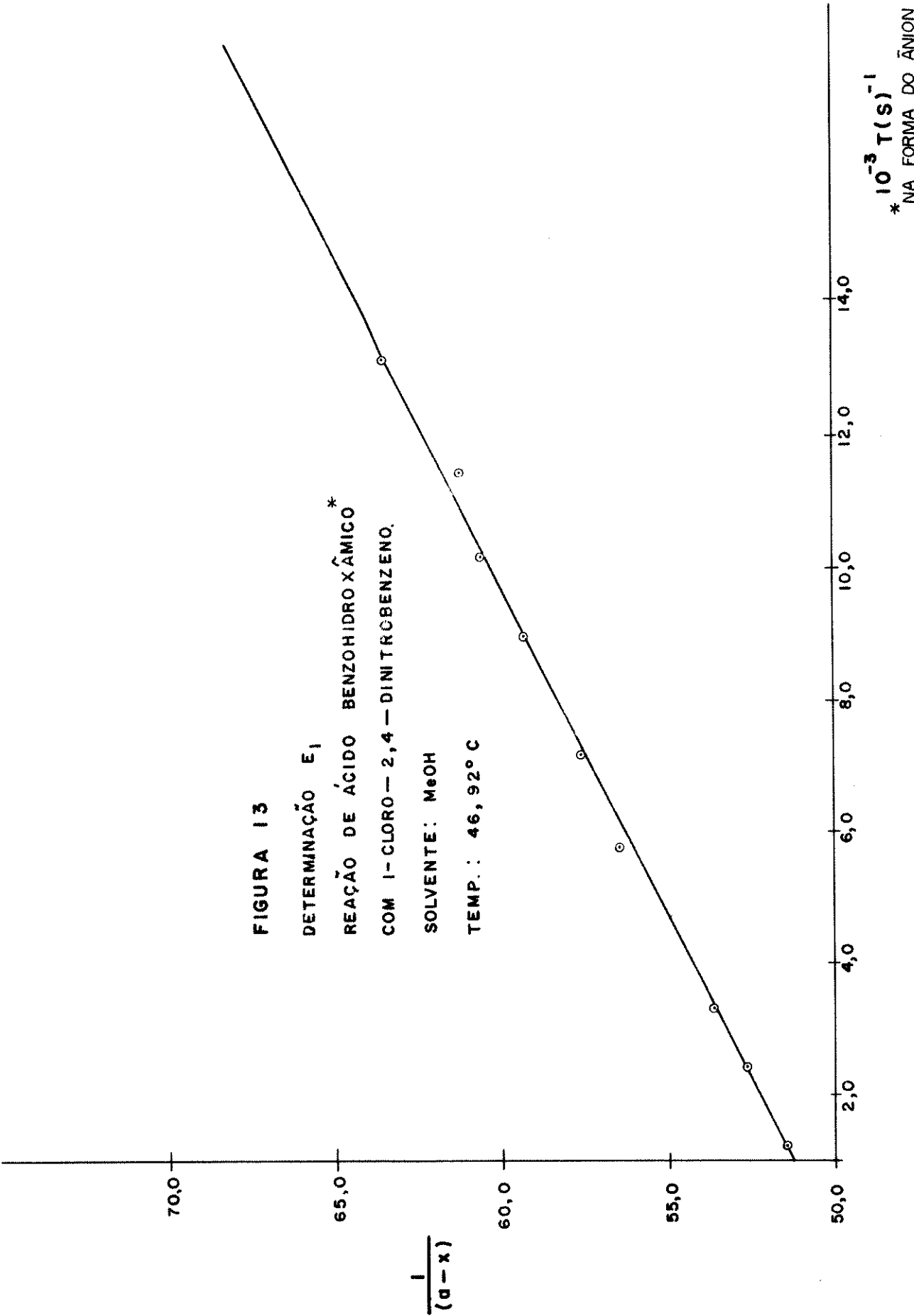


FIGURA 14

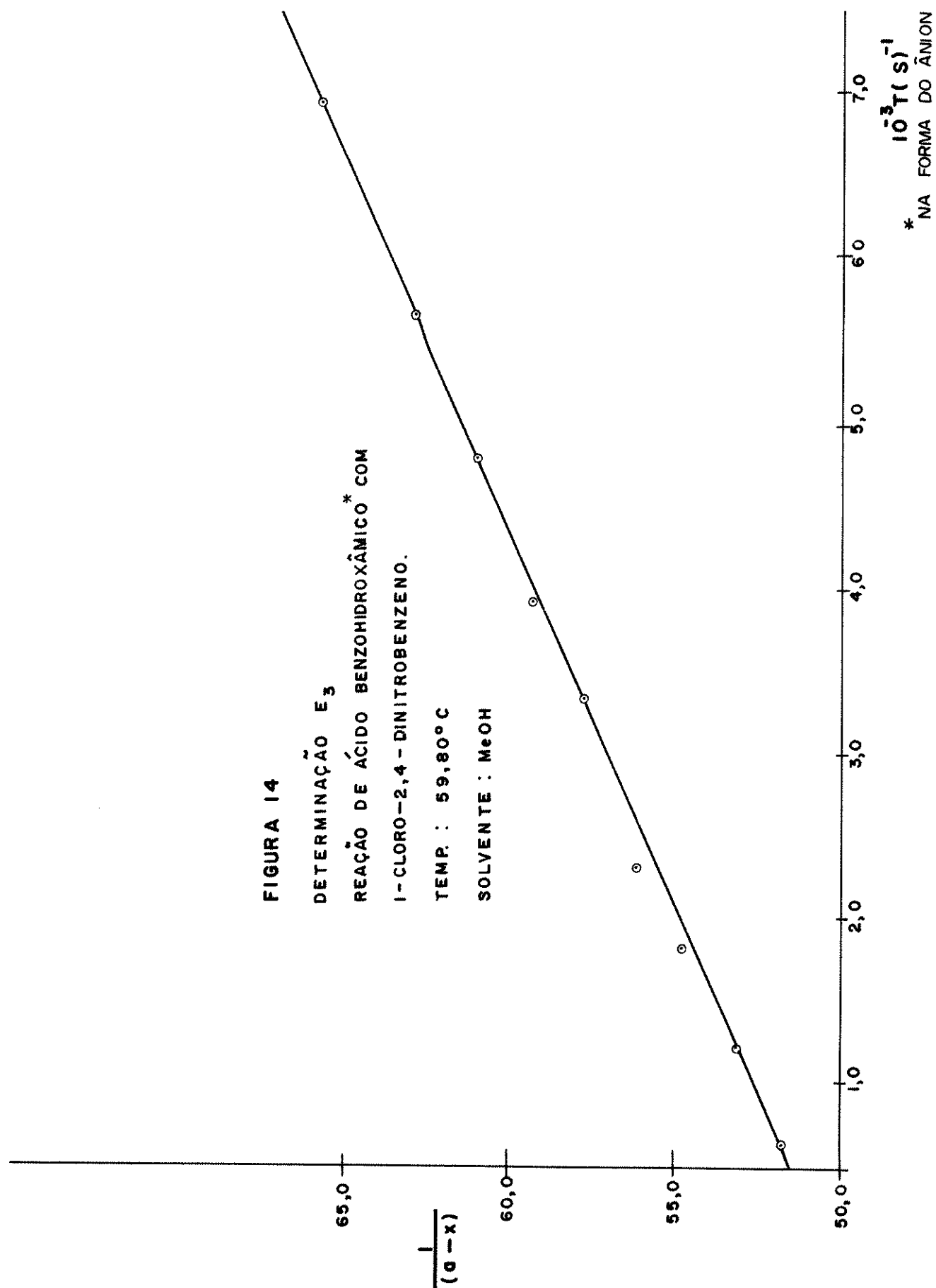
DETERMINAÇÃO E_3

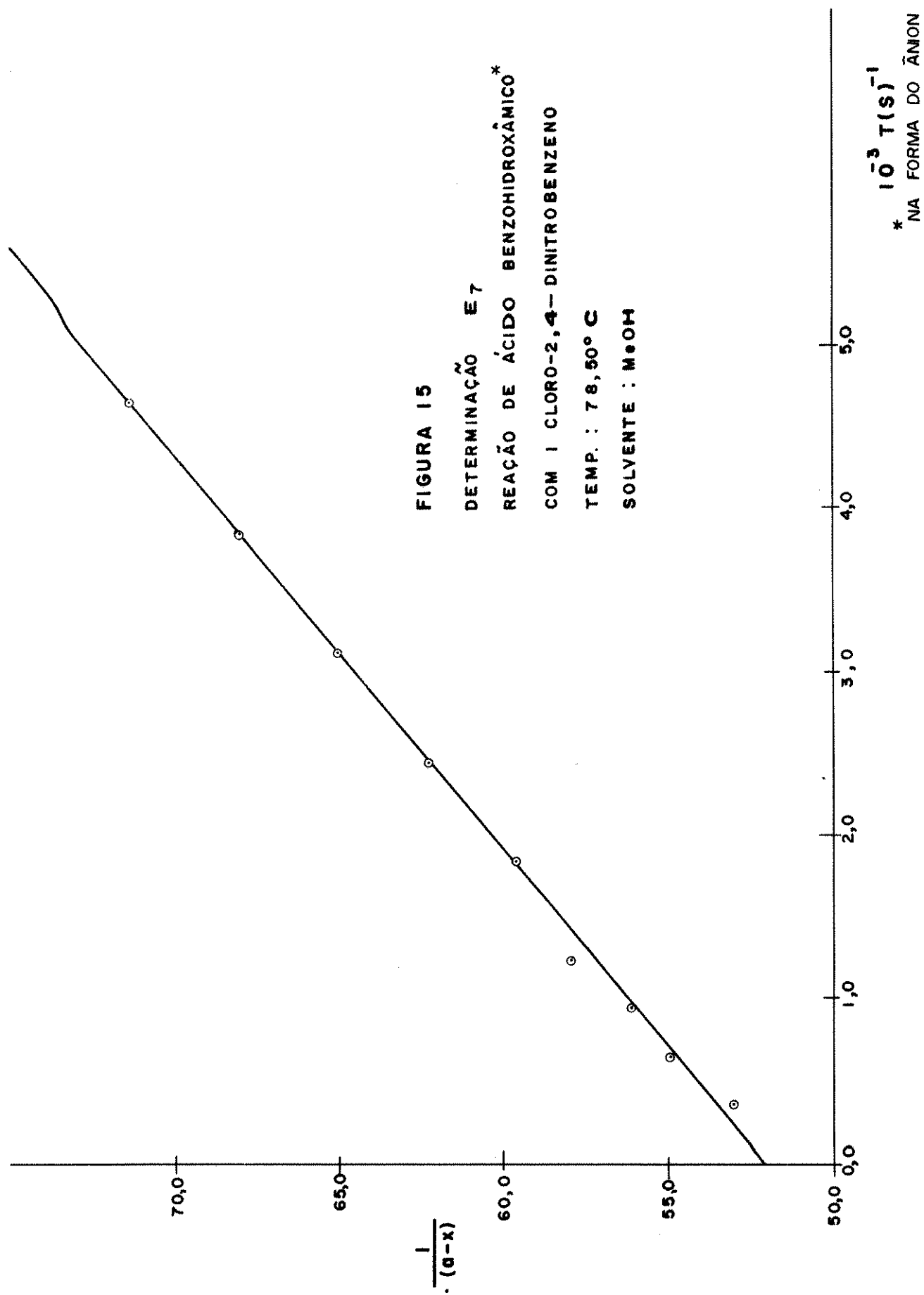
REAÇÃO DE ÁCIDO BENZOHIIDROXÂNICO* COM

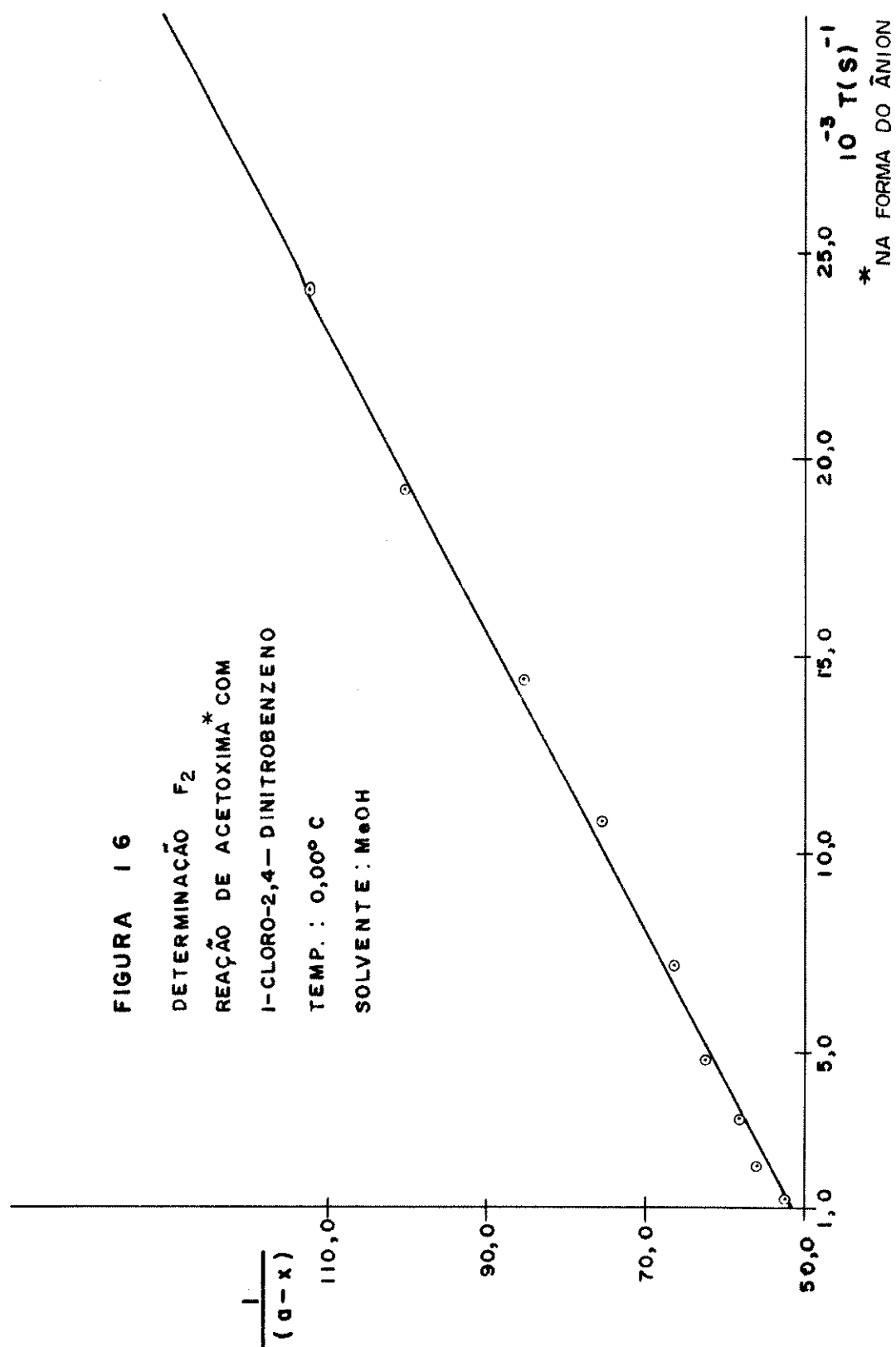
1-CLORO-2,4 - DINITROBENZENO.

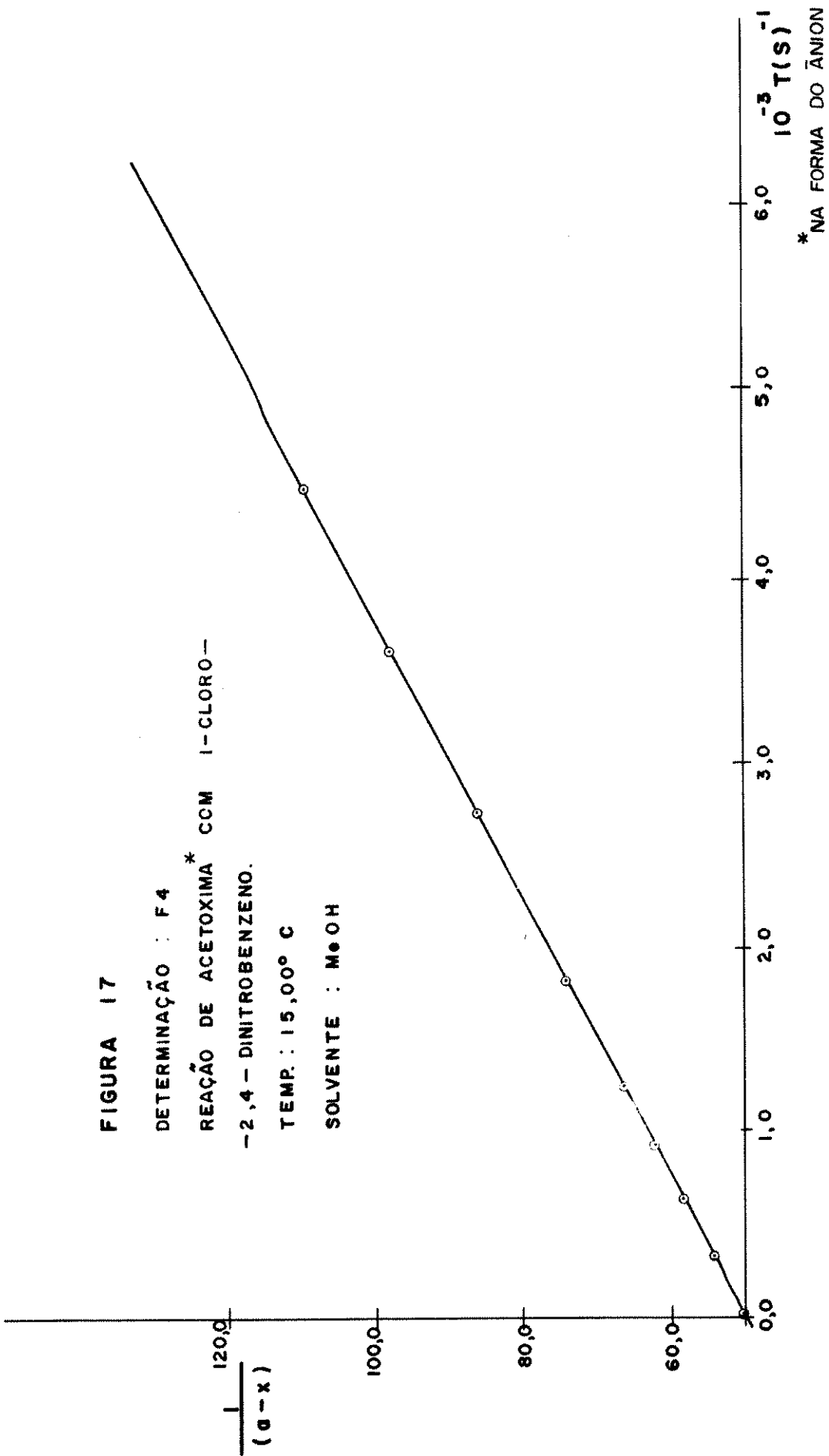
TEMP: 59,80°C

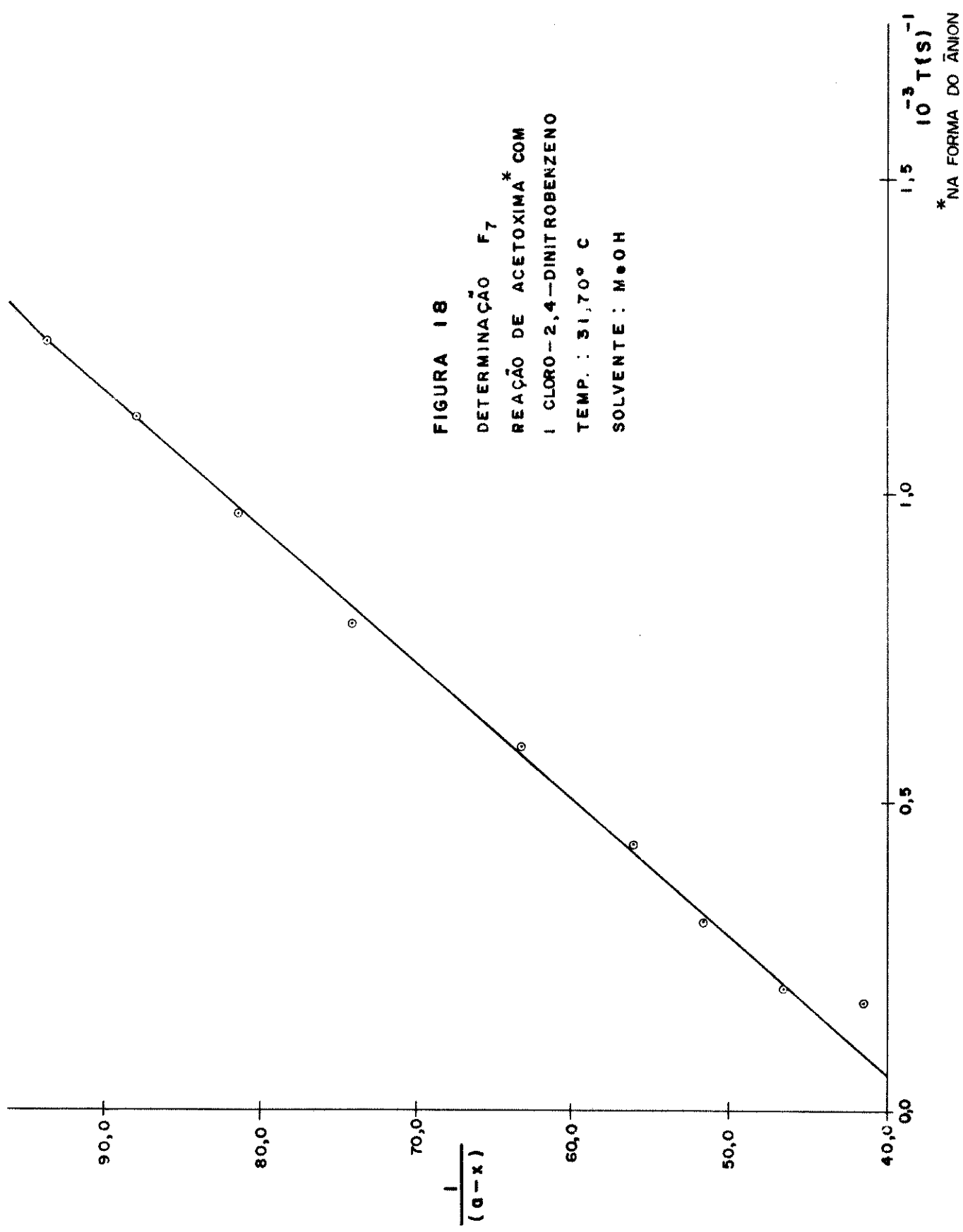
SOLVENTE: MeOH

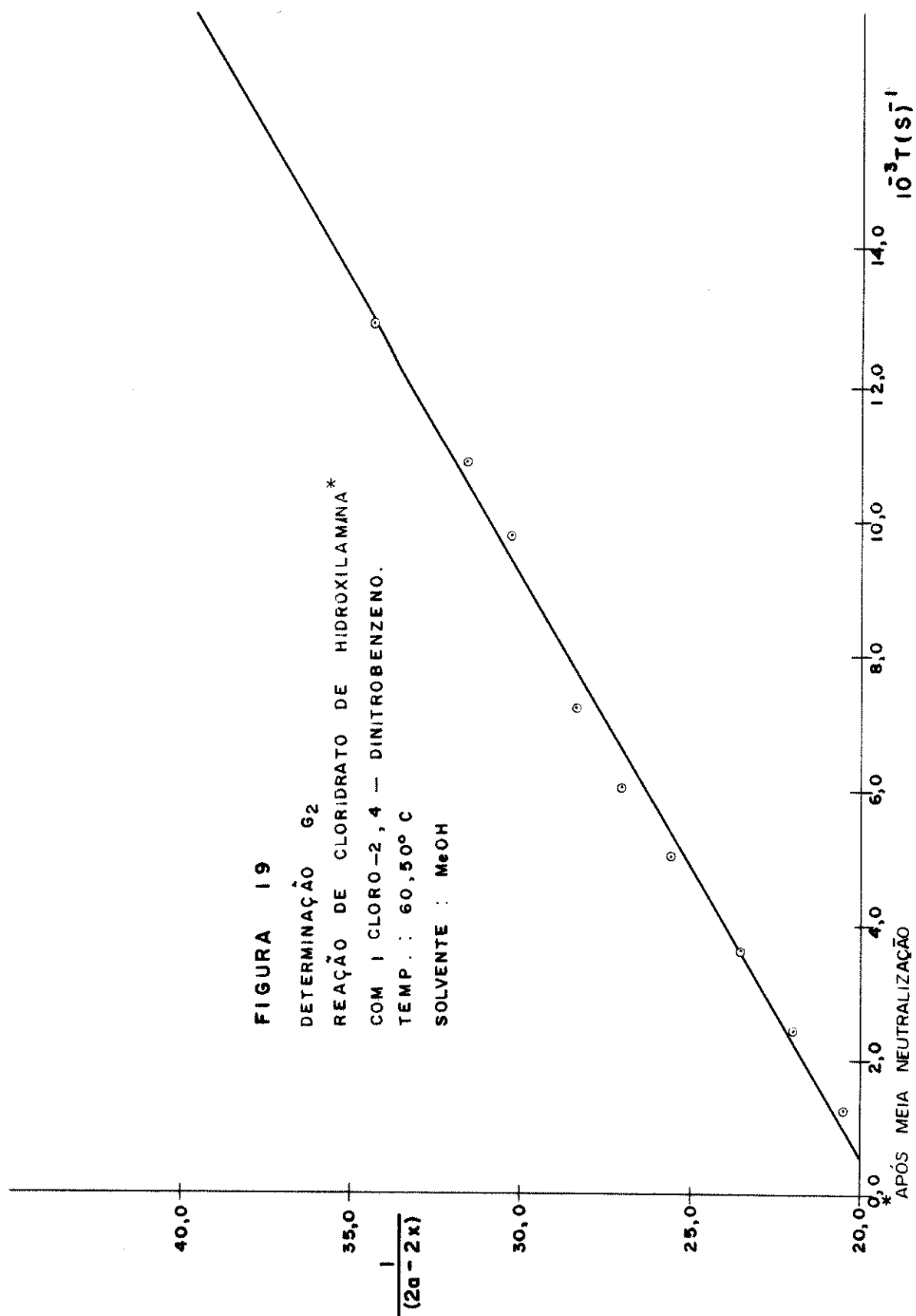


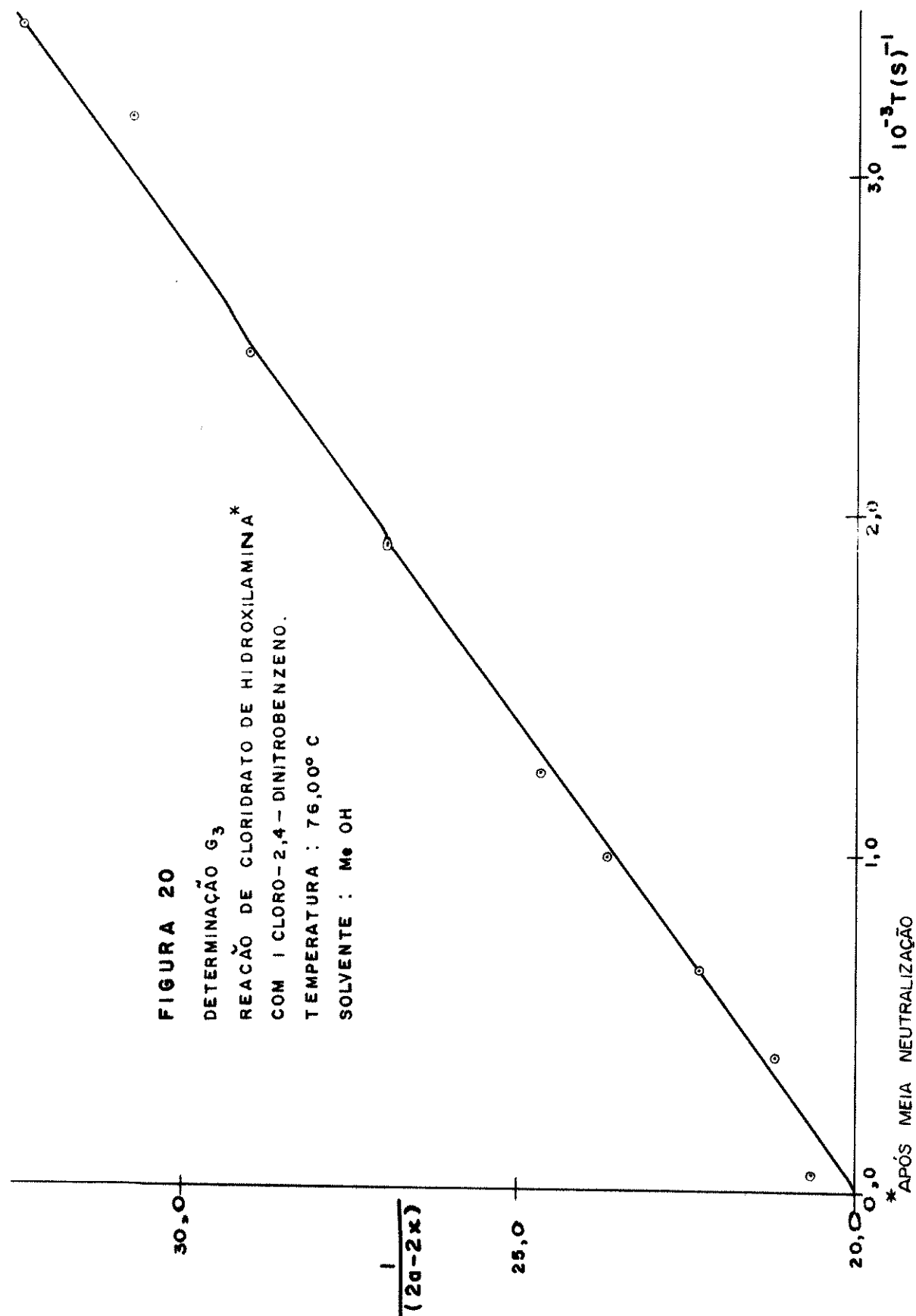


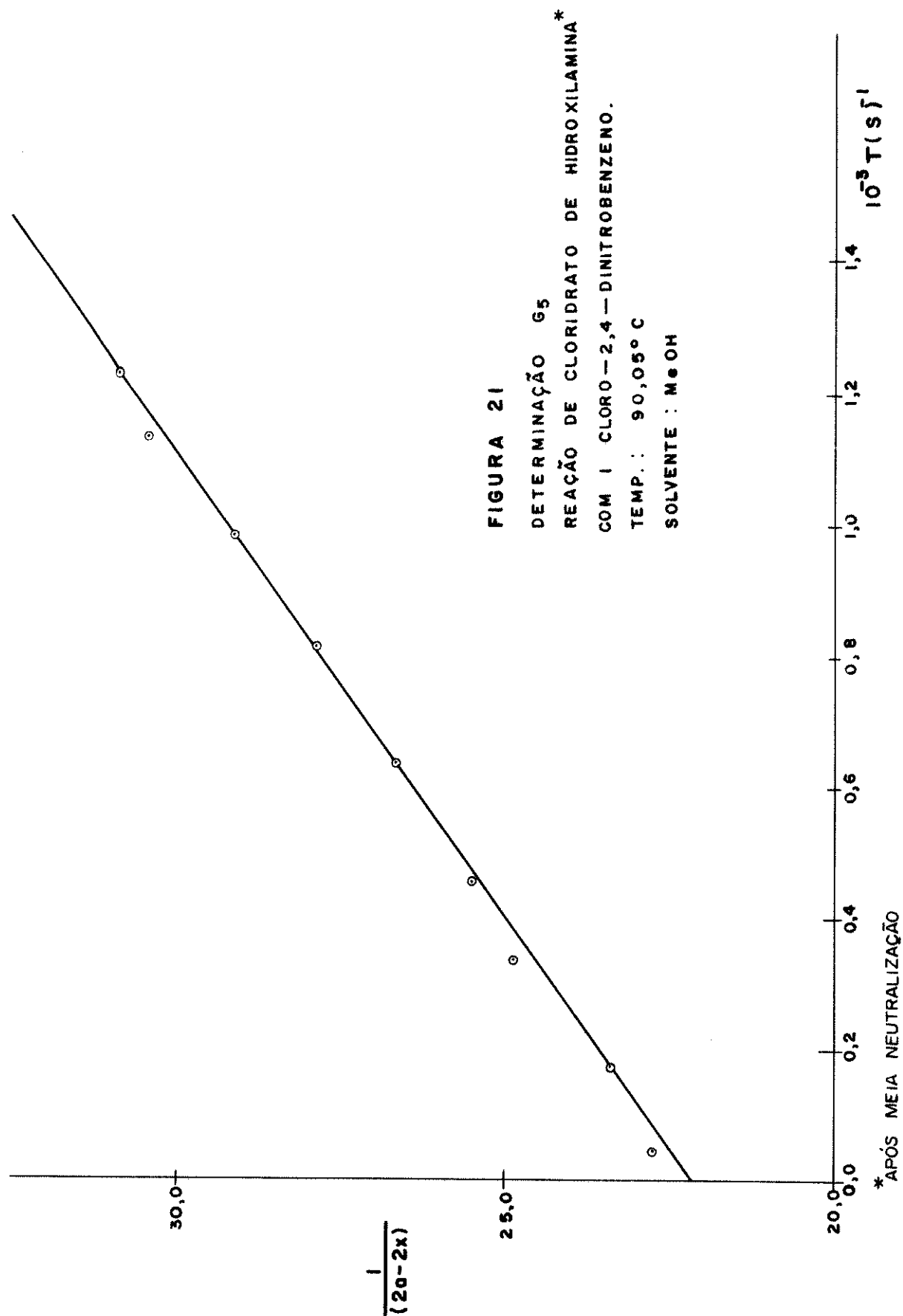


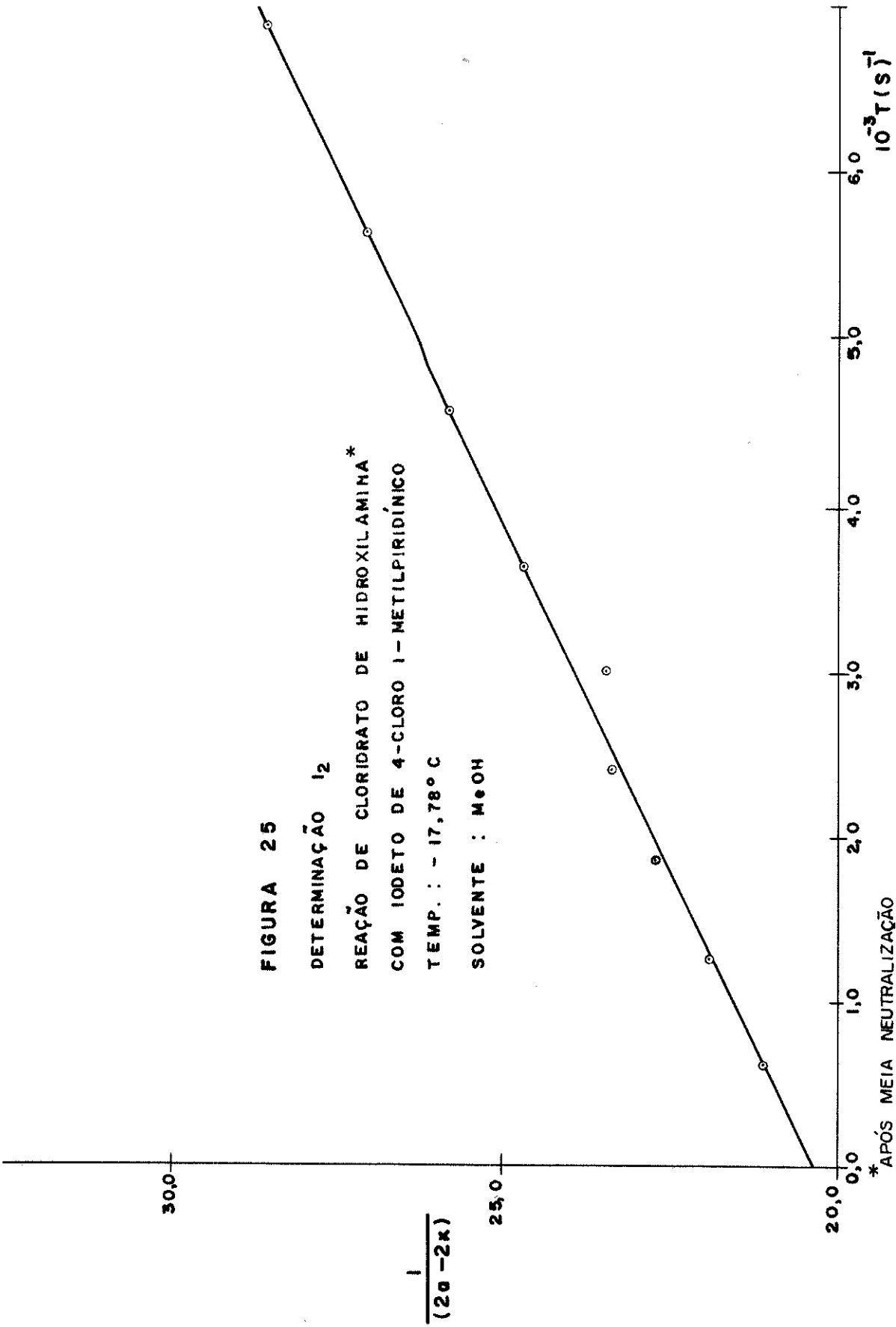


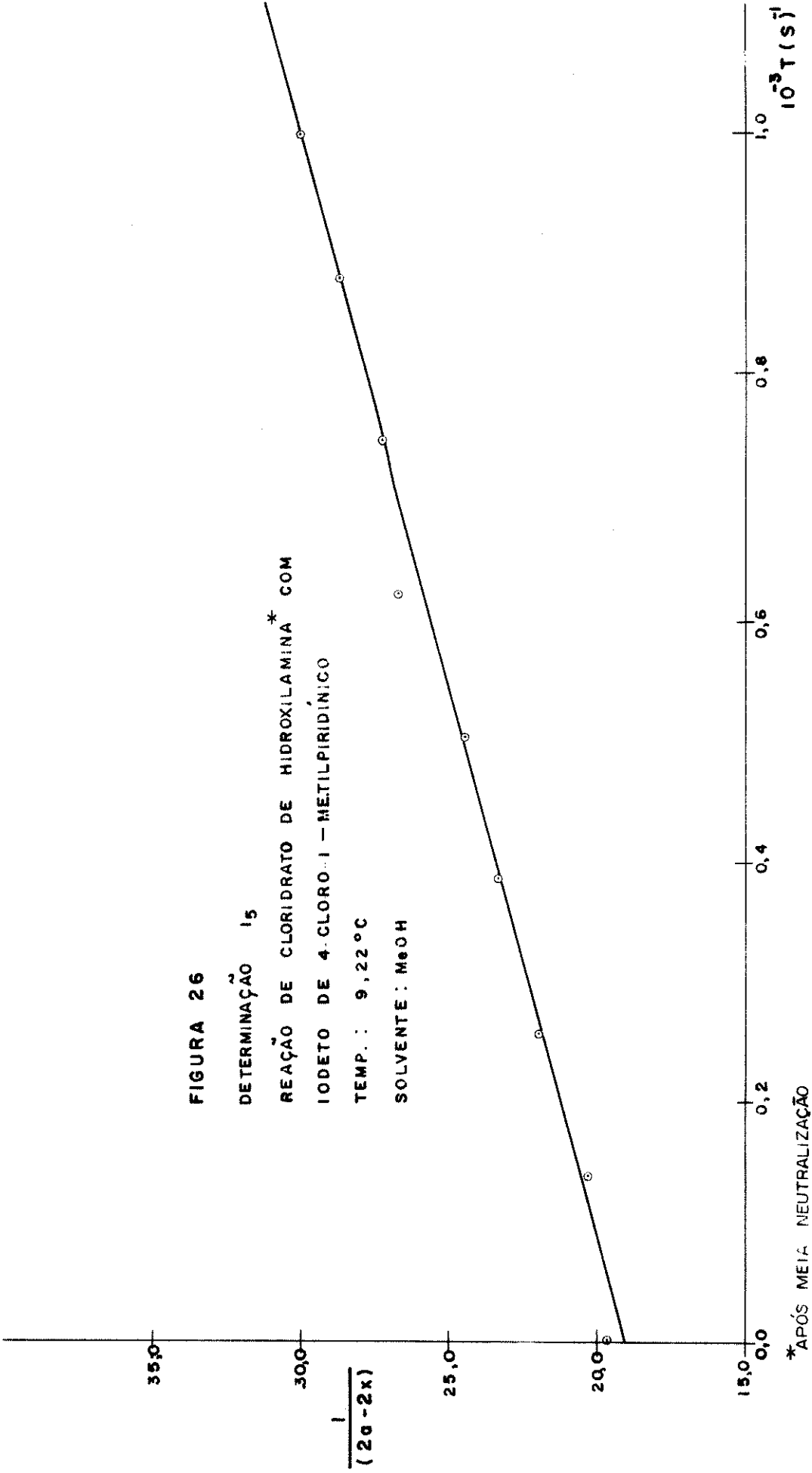


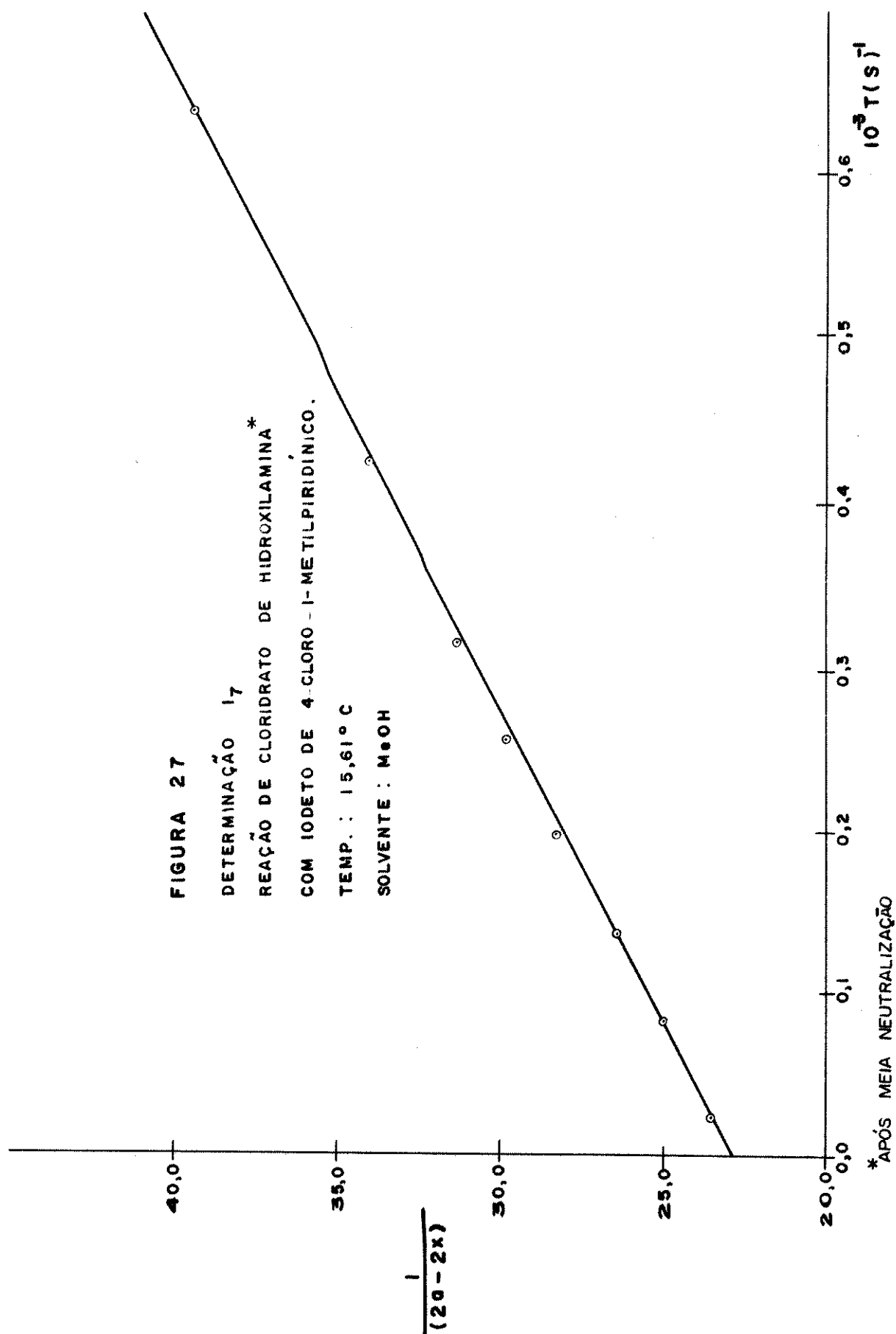












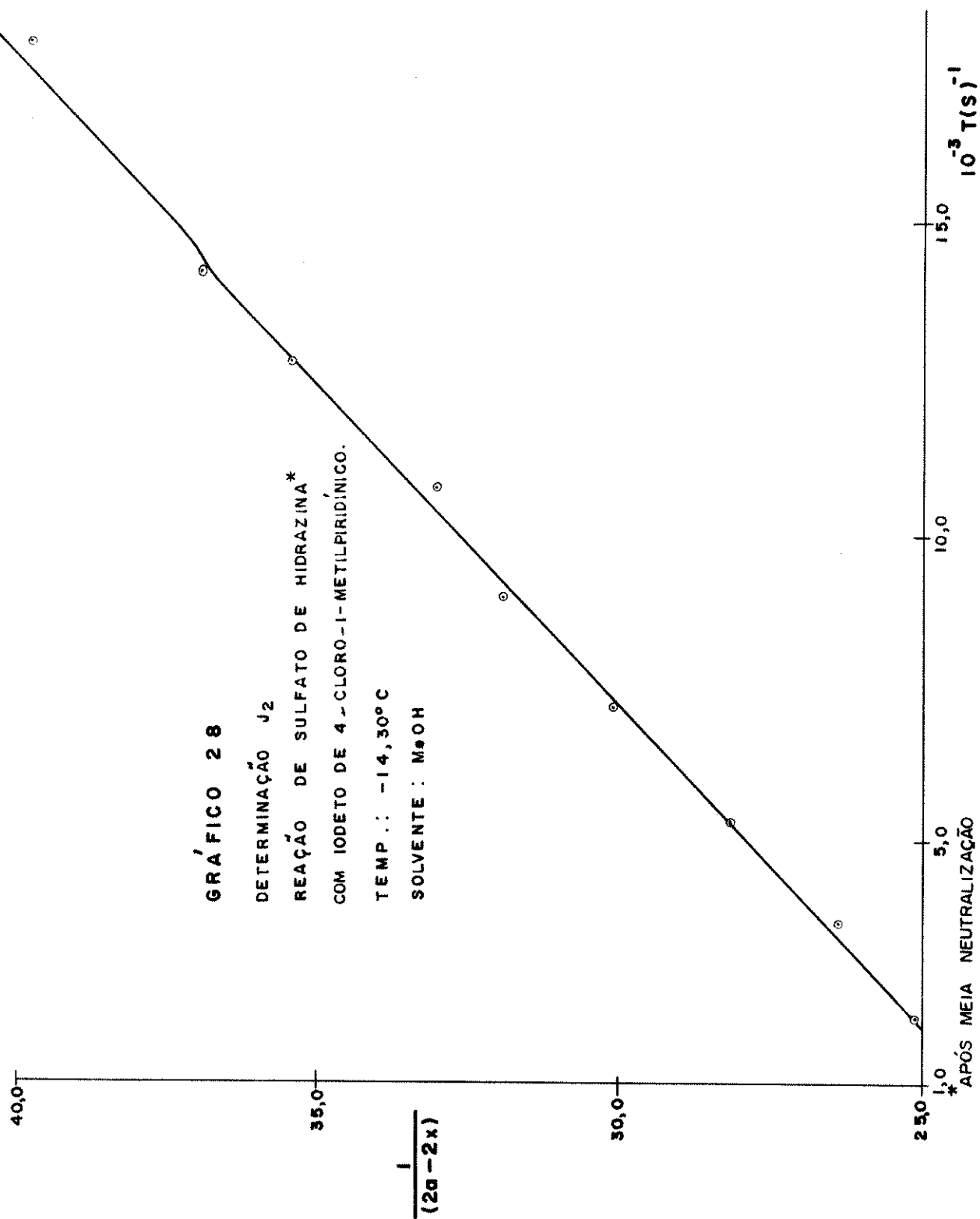


FIGURA 29

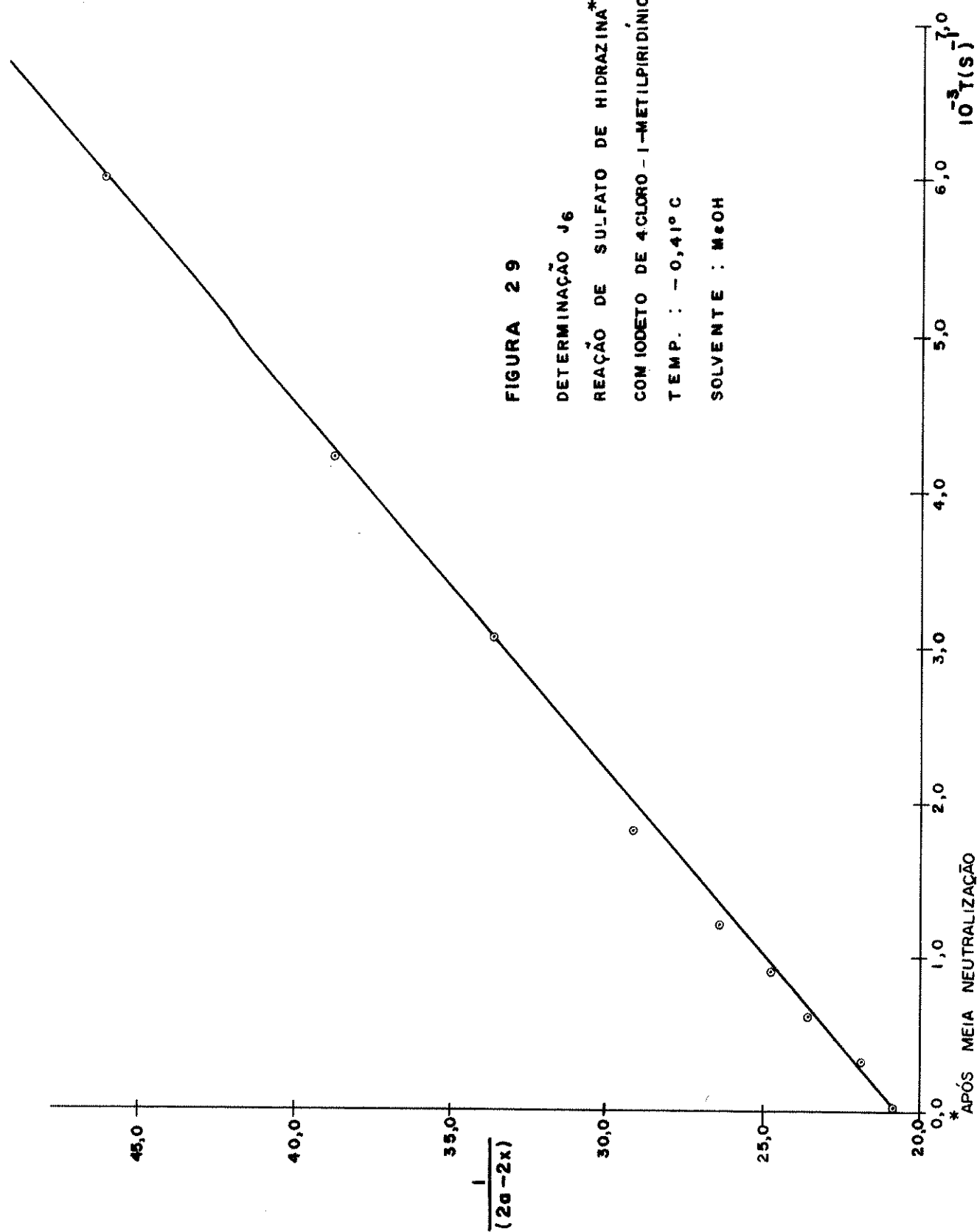
DETERMINAÇÃO J_6

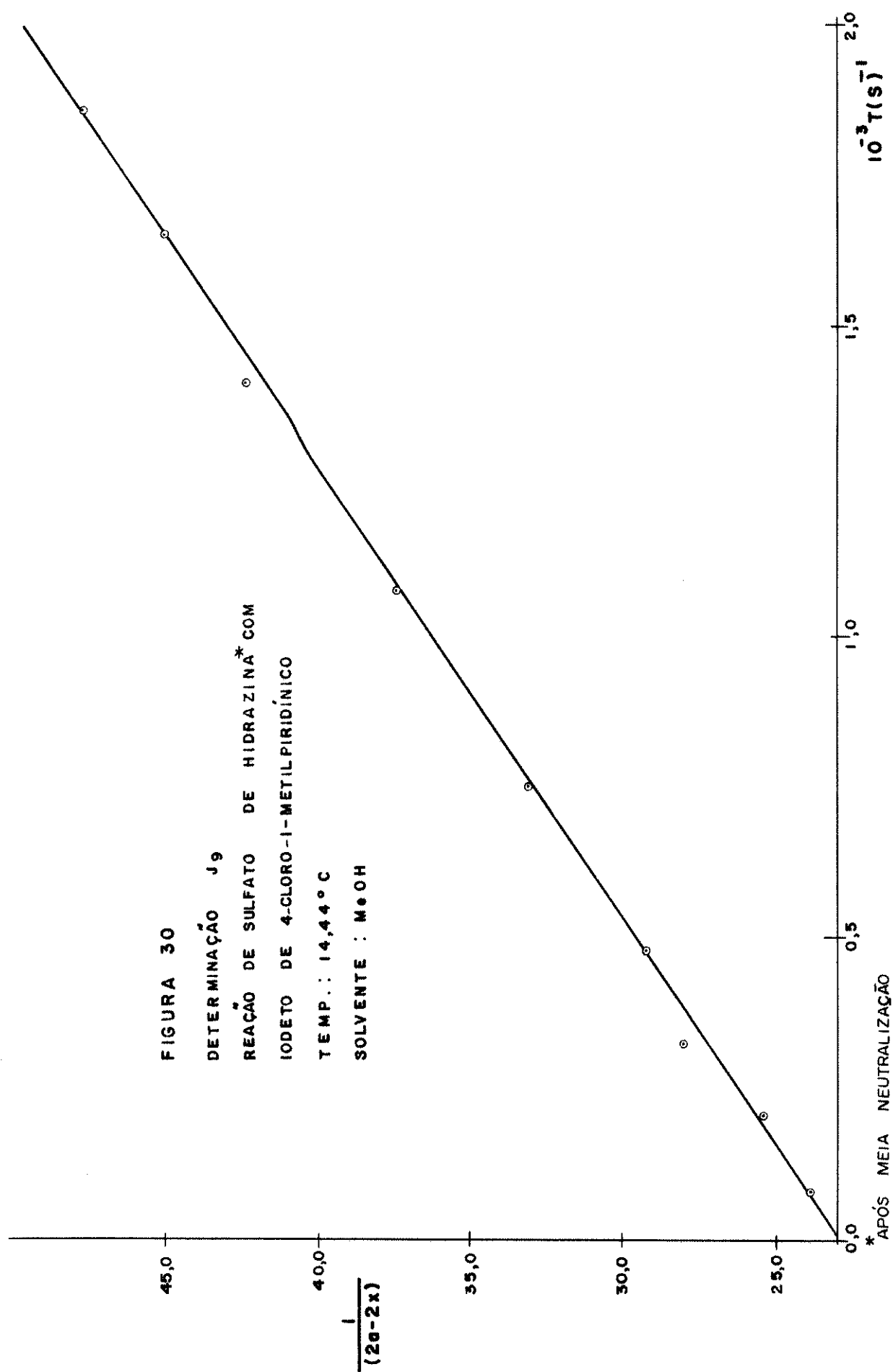
REAÇÃO DE SULFATO DE HIDRAZINA*

COM IODETO DE 4-CLORO-1-METILPIRIDINICO.

TEMP. : $-0,41^{\circ}\text{C}$

SOLVENTE : MeOH





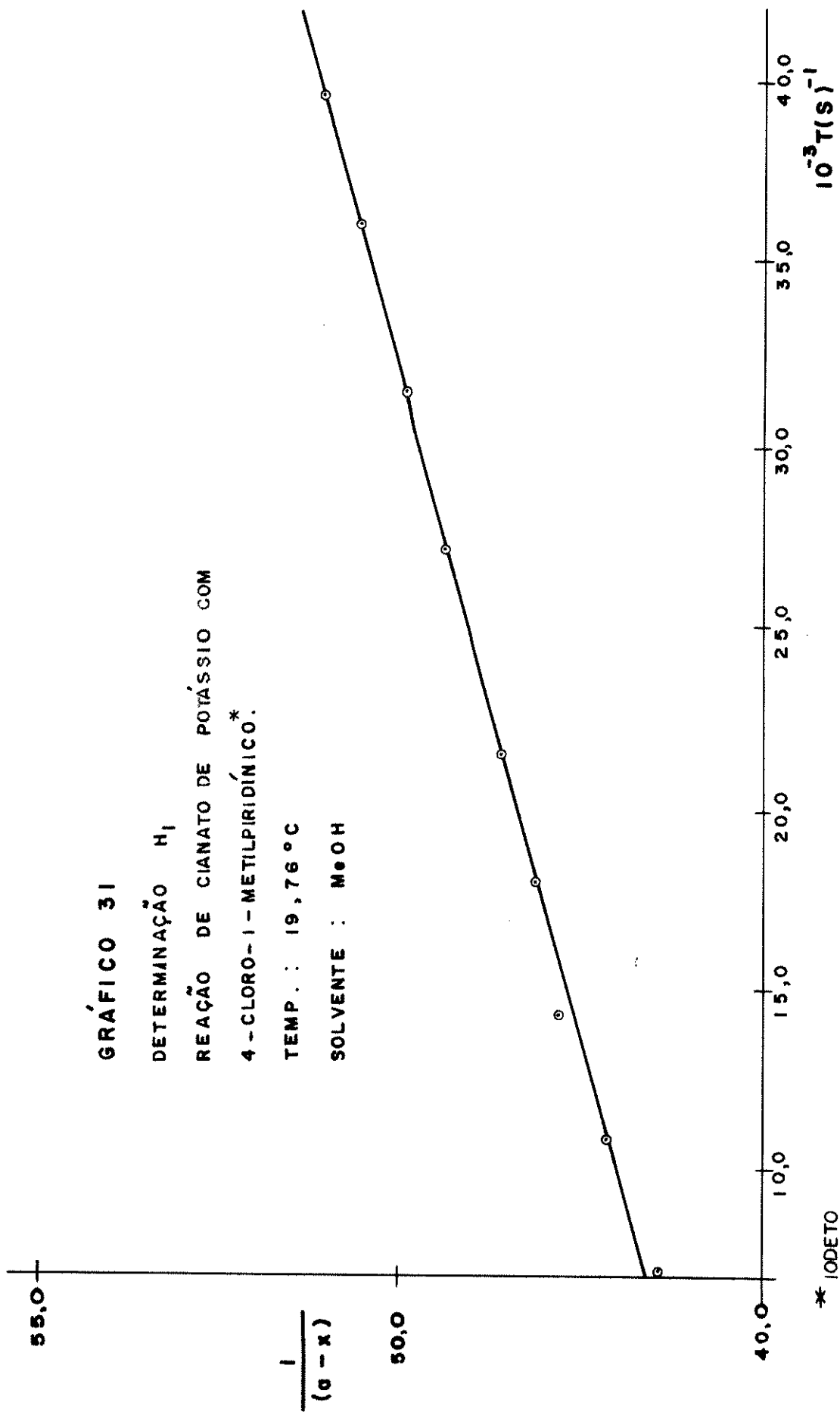
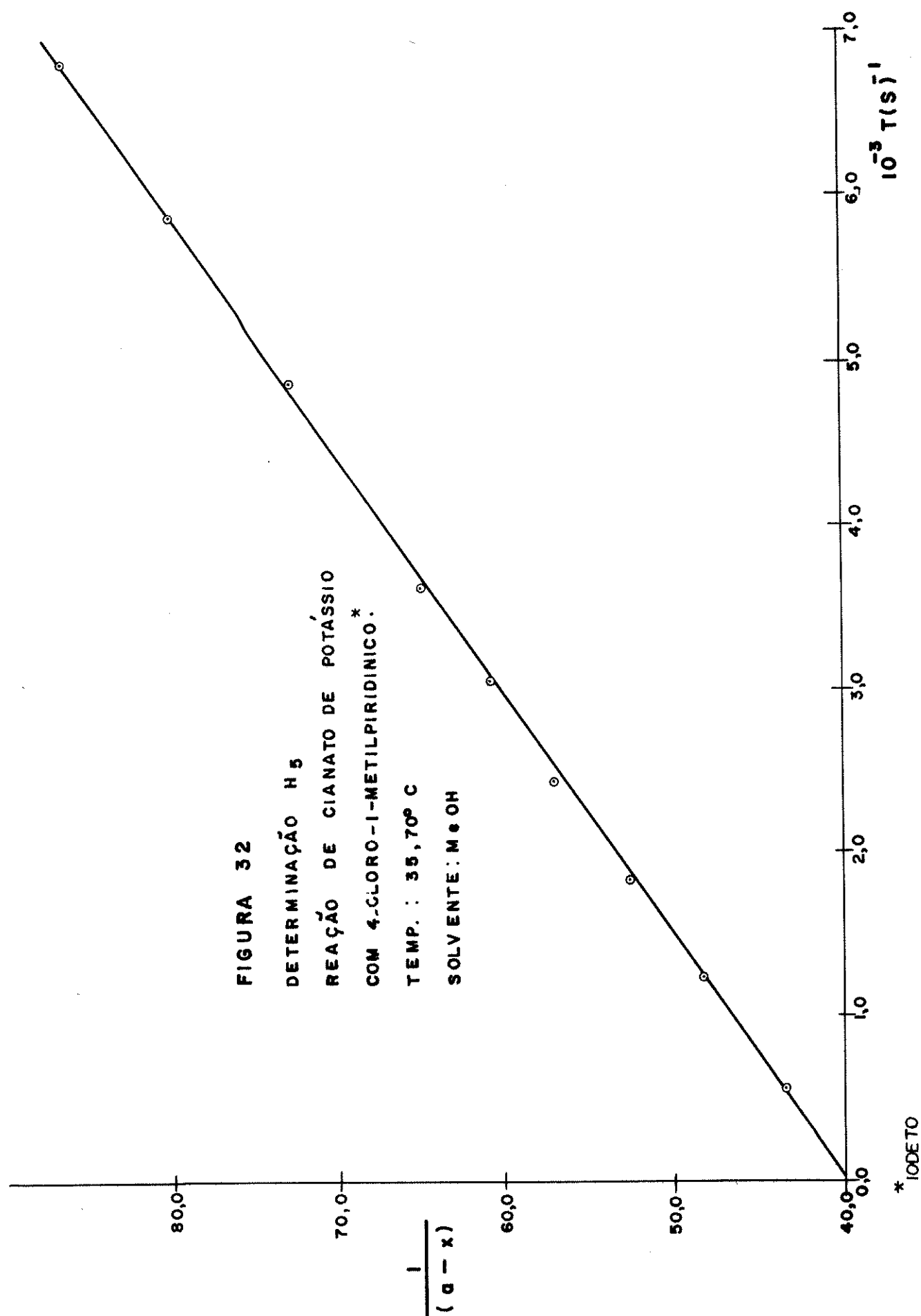


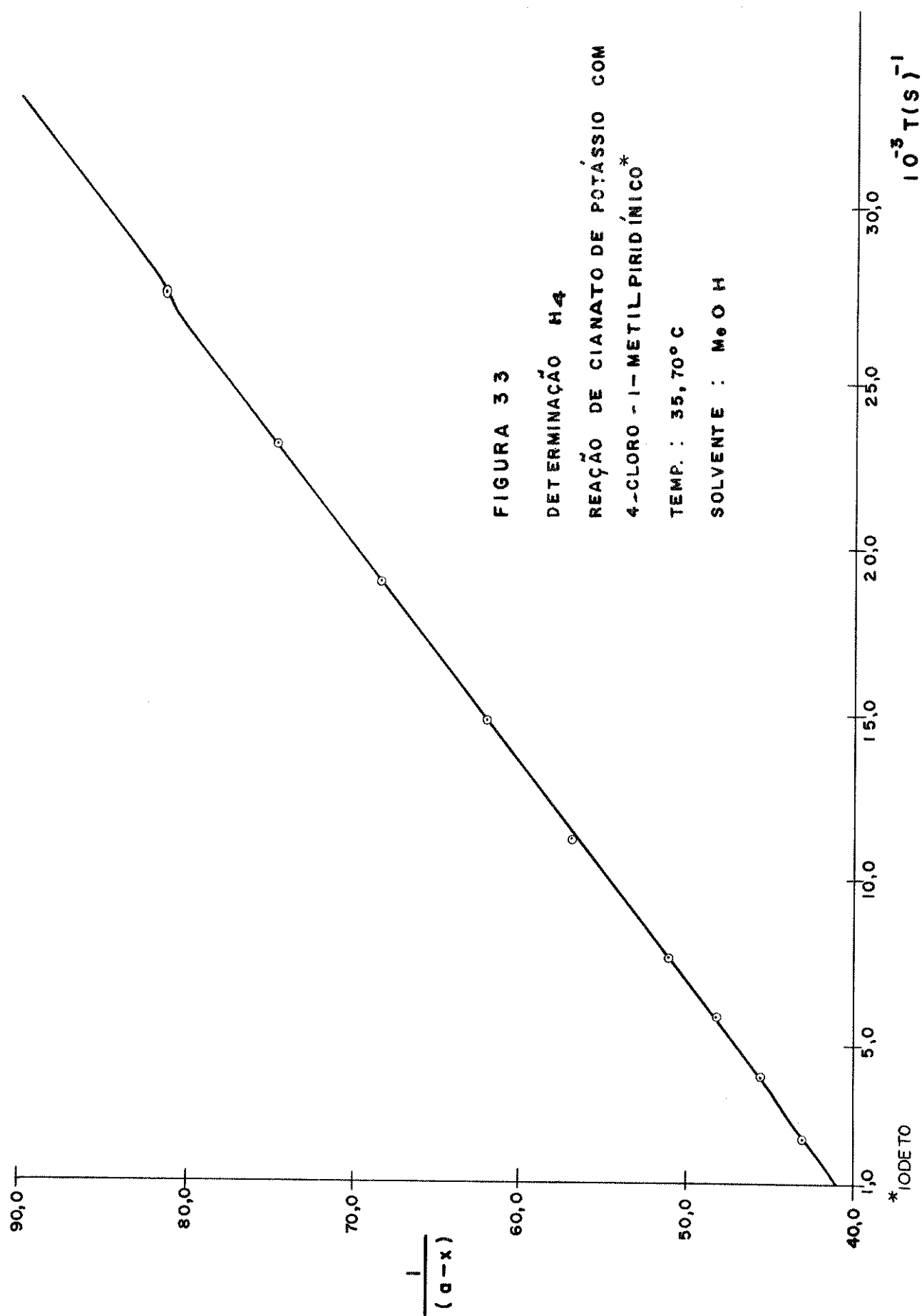
FIGURA 32

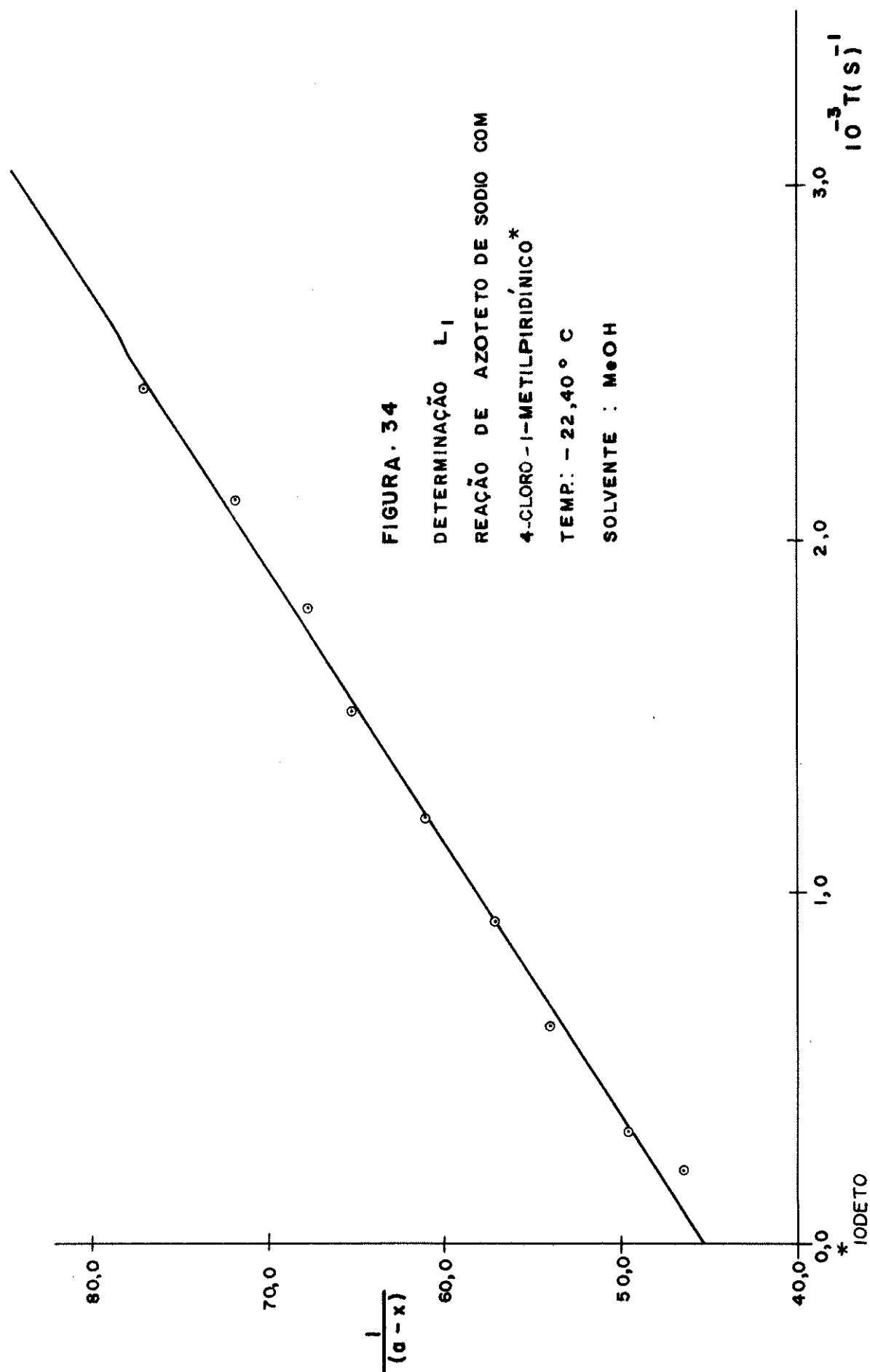
DETERMINAÇÃO H₅REAÇÃO DE CIANATO DE POTÁSSIO
COM 4-CLORO-1-METILPIRIDINICO.*

TEMP. : 35,70° C

SOLVENTE: MeOH







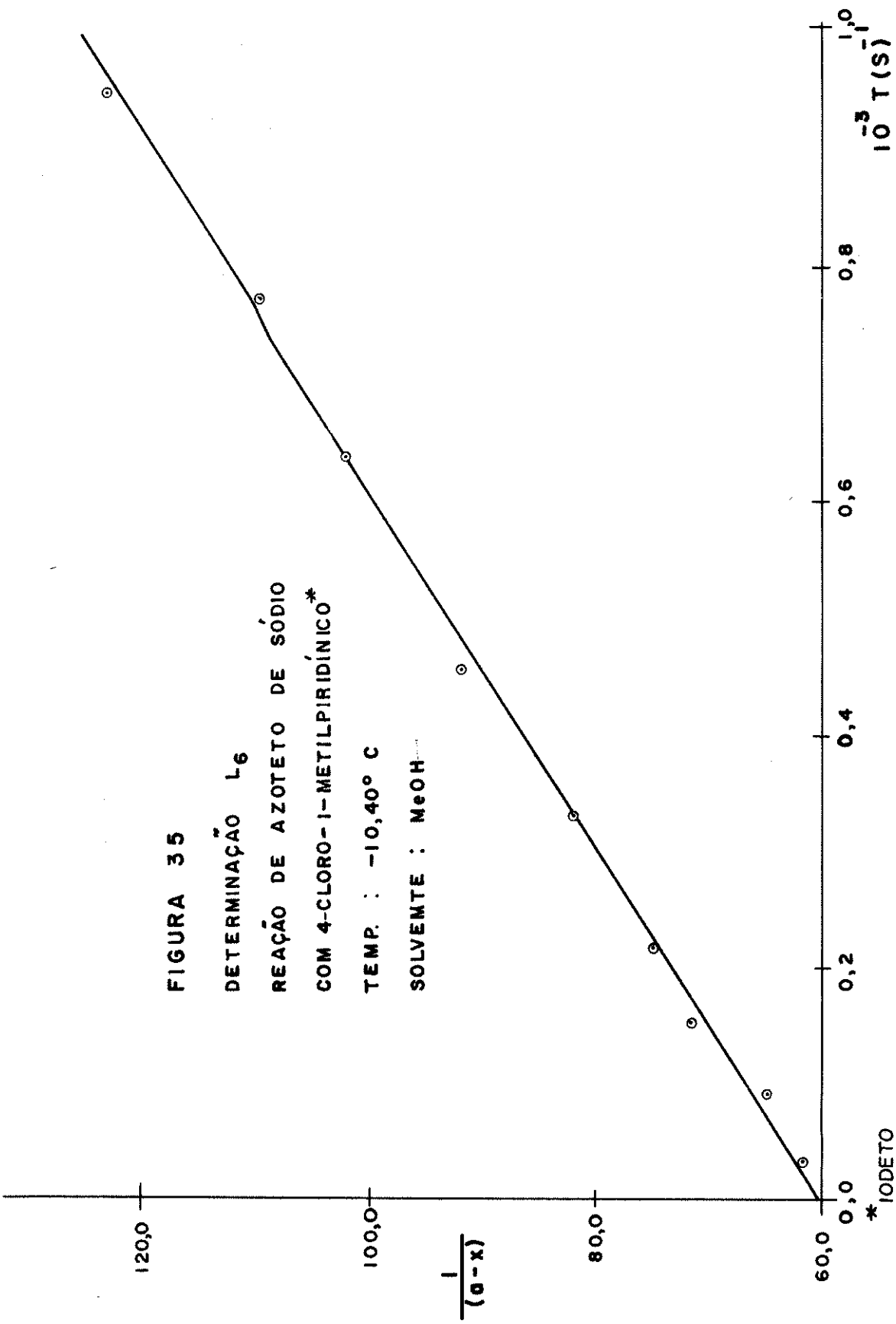
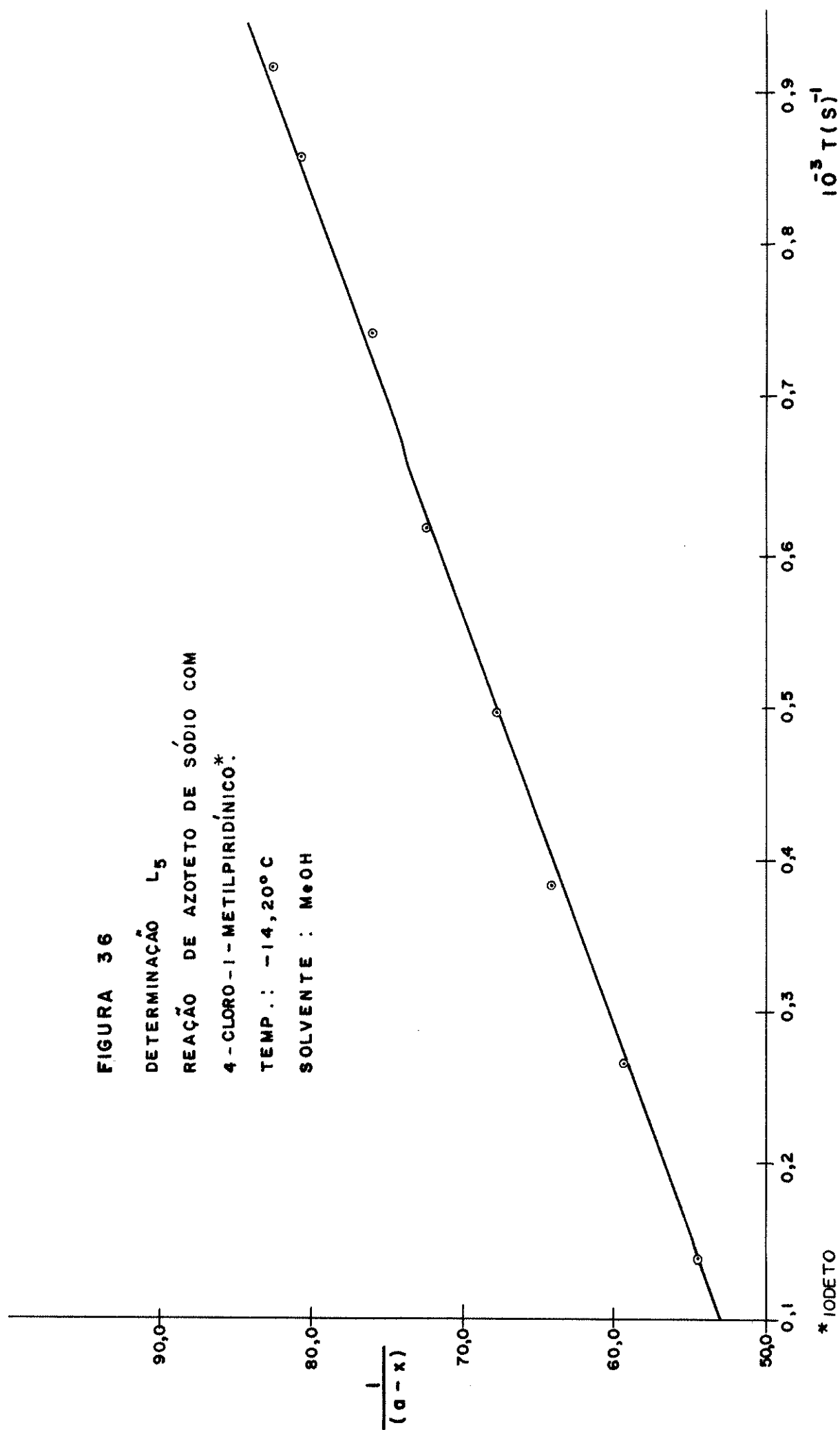
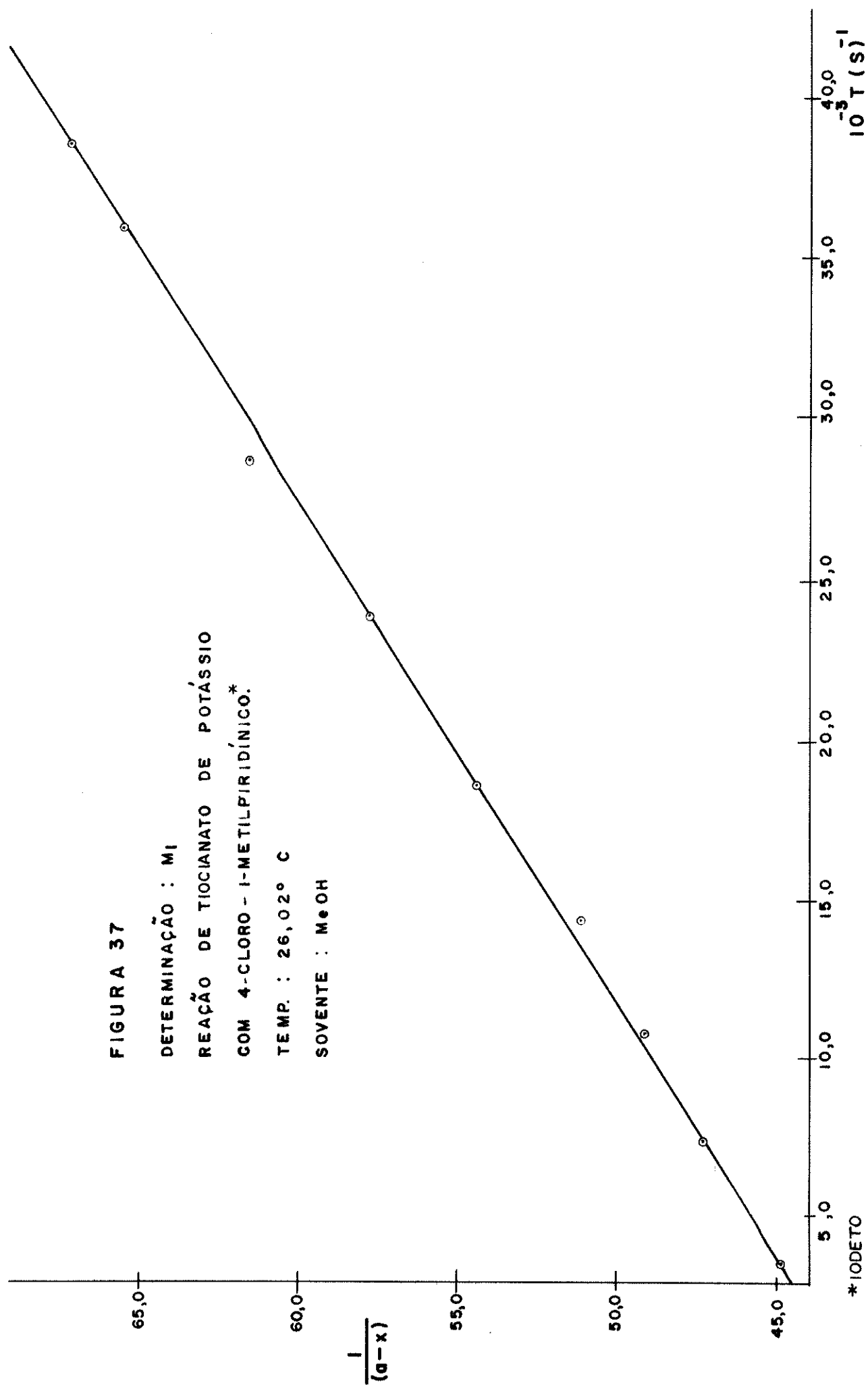
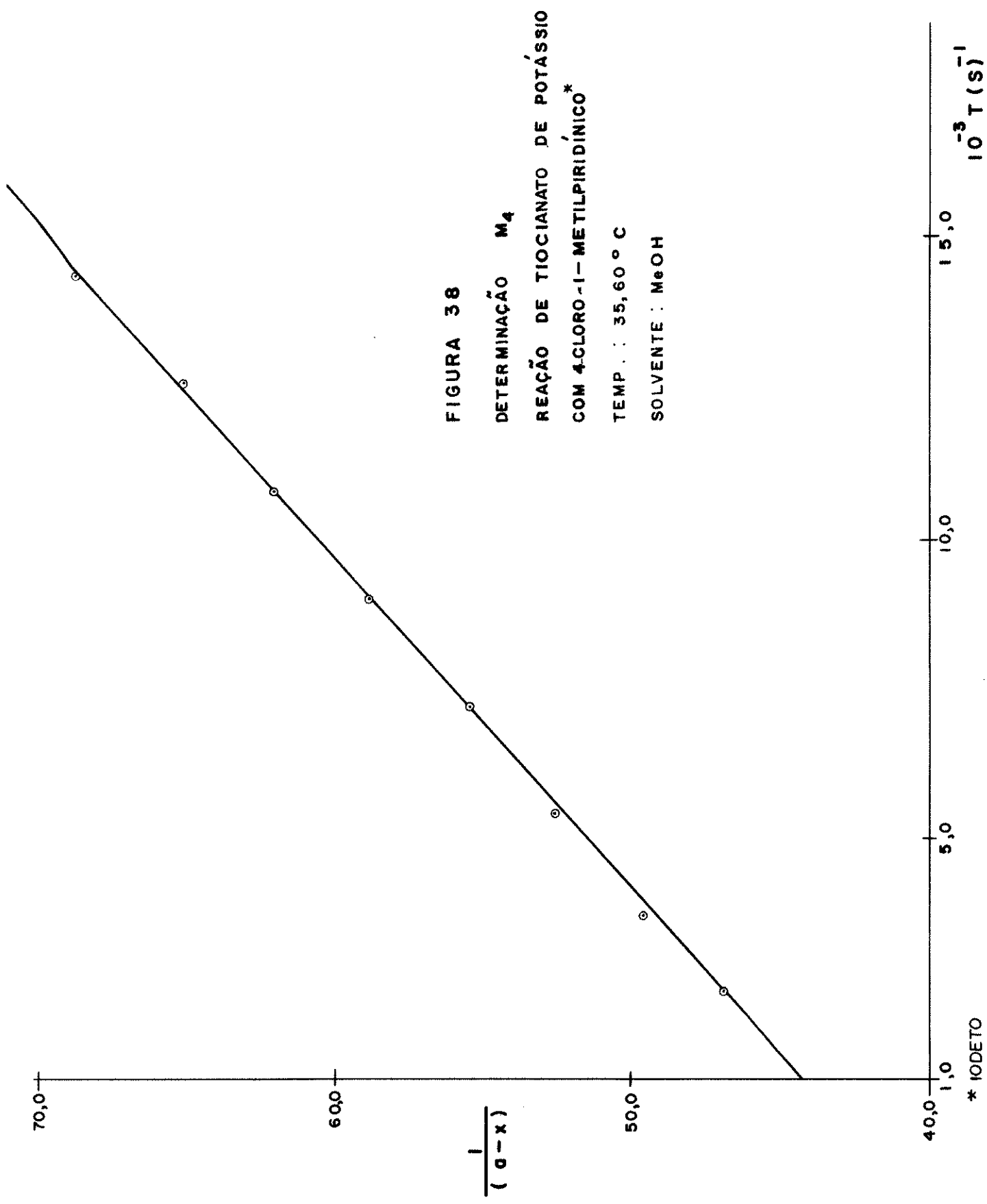


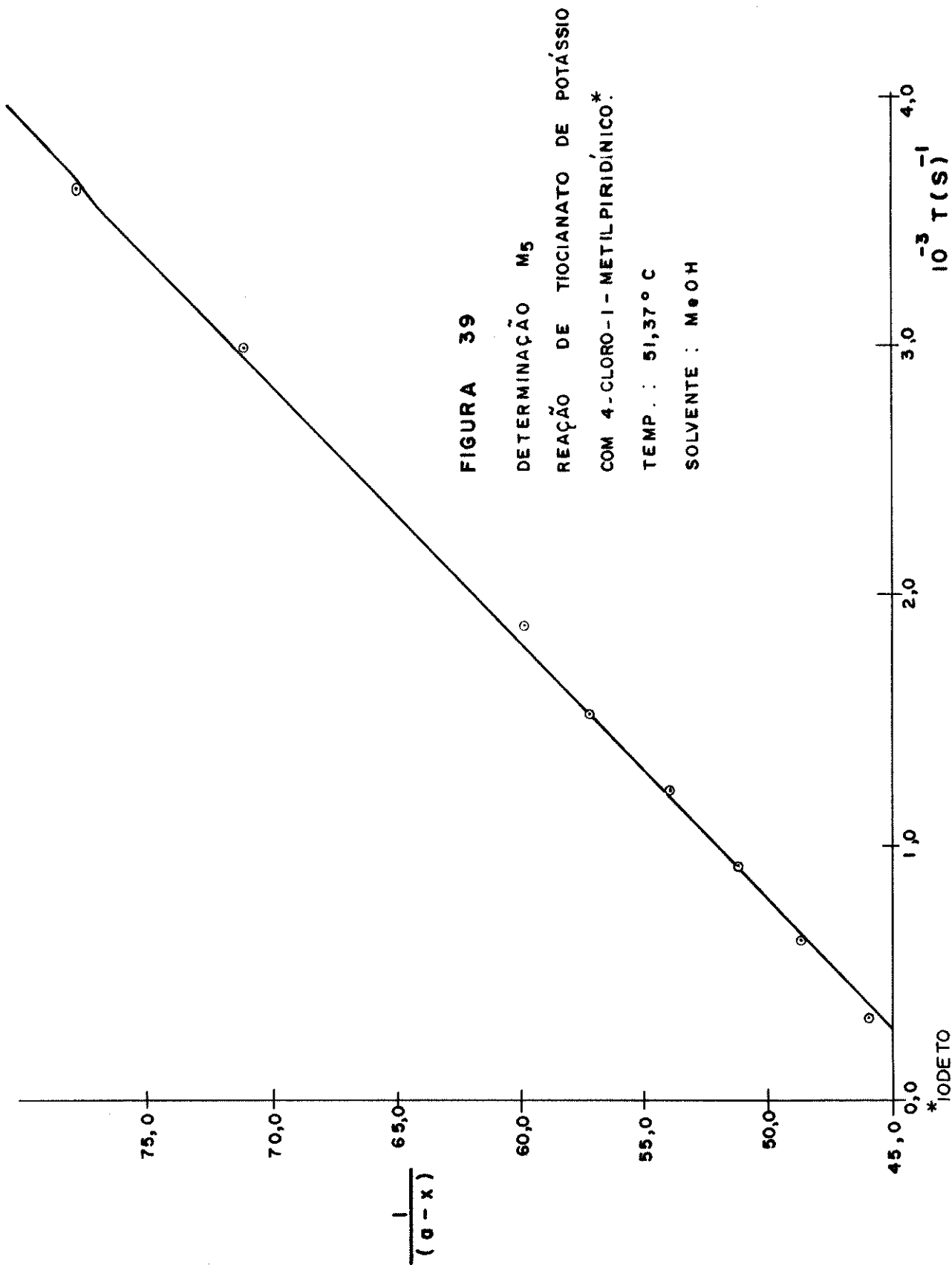
FIGURA 36

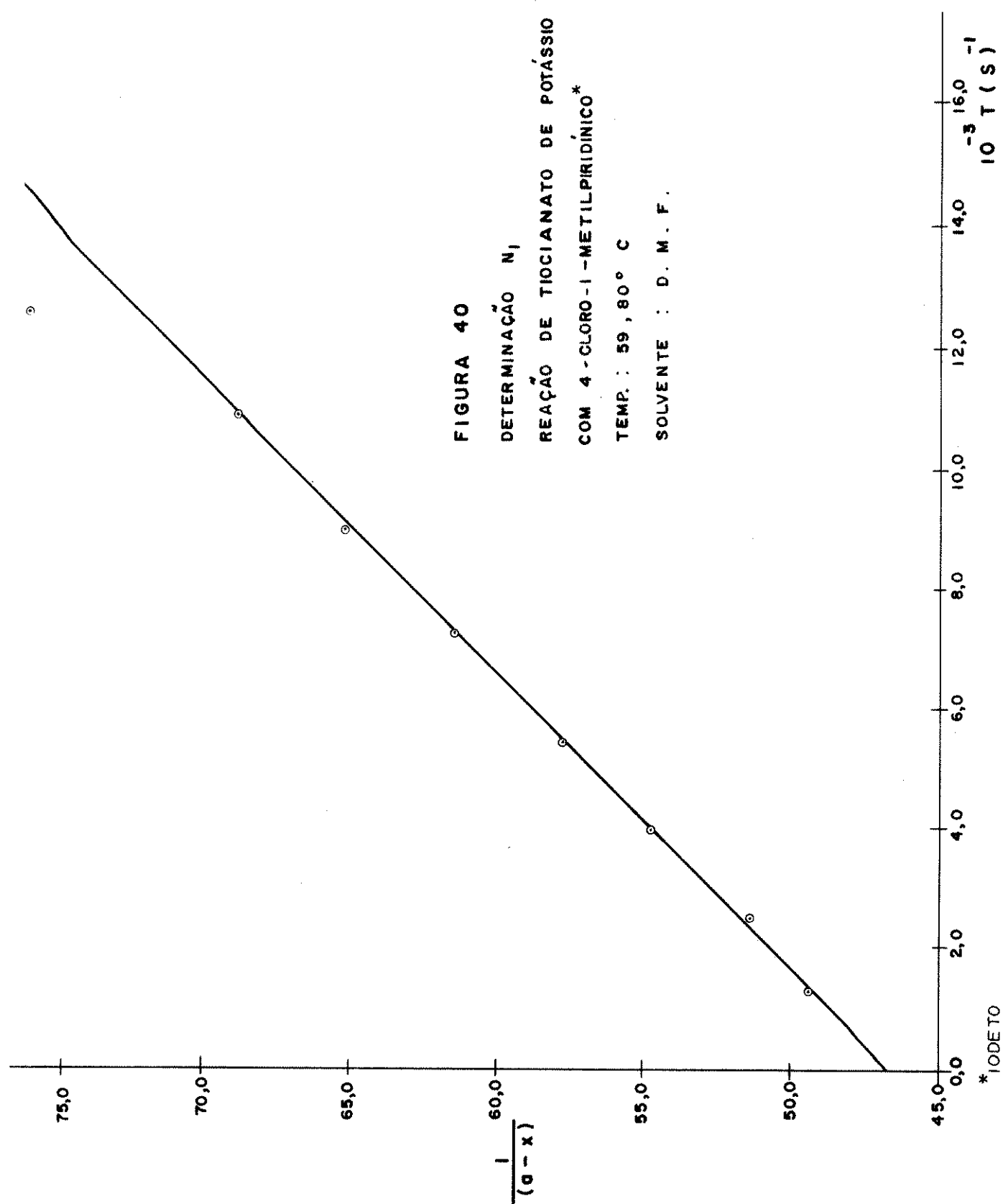
DETERMINAÇÃO L_5
REAÇÃO DE AZOTETO DE SÓDIO COM
4-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO*
TEMP.: -14,20°C
SOLVENTE: MeOH

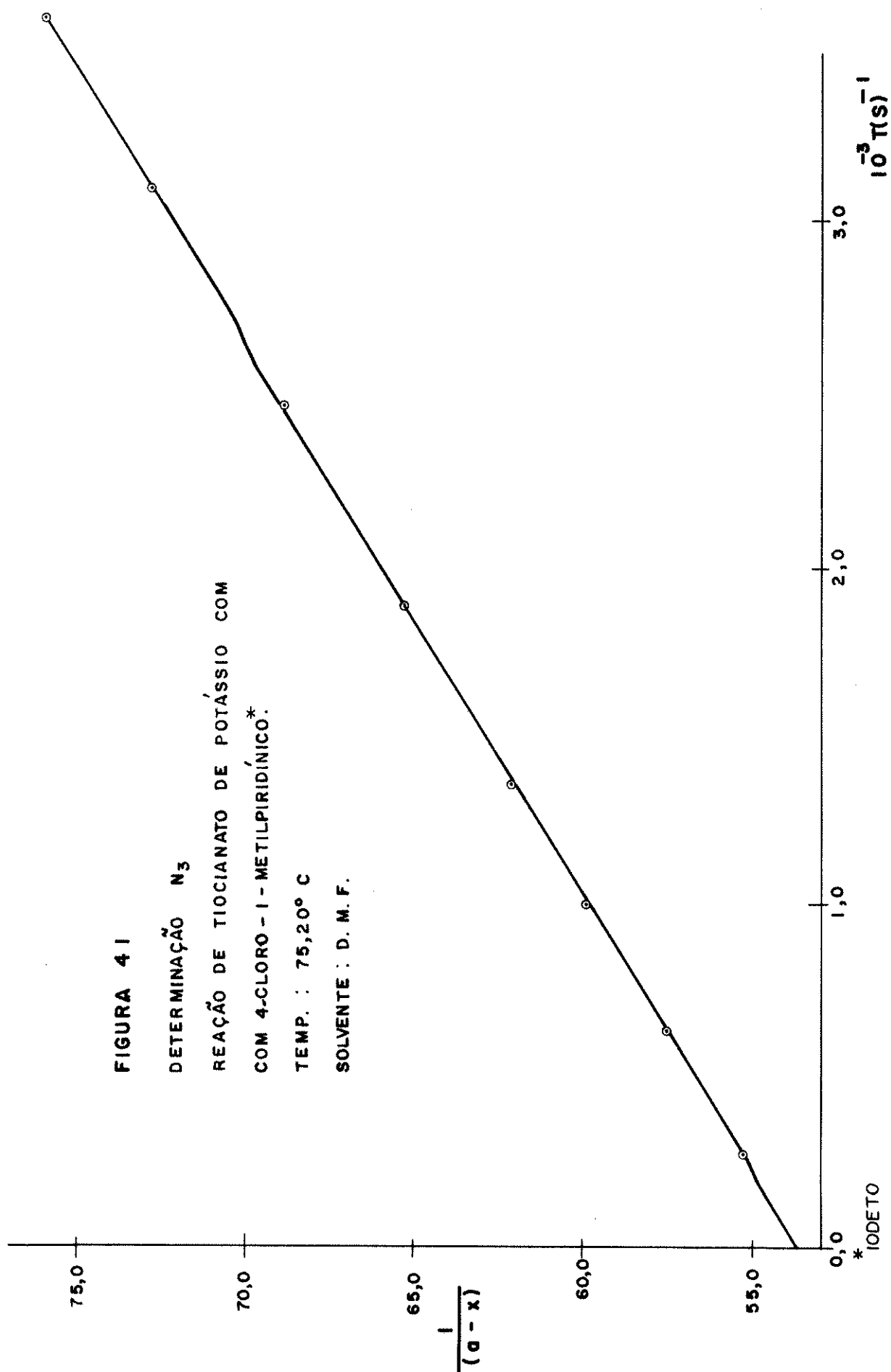


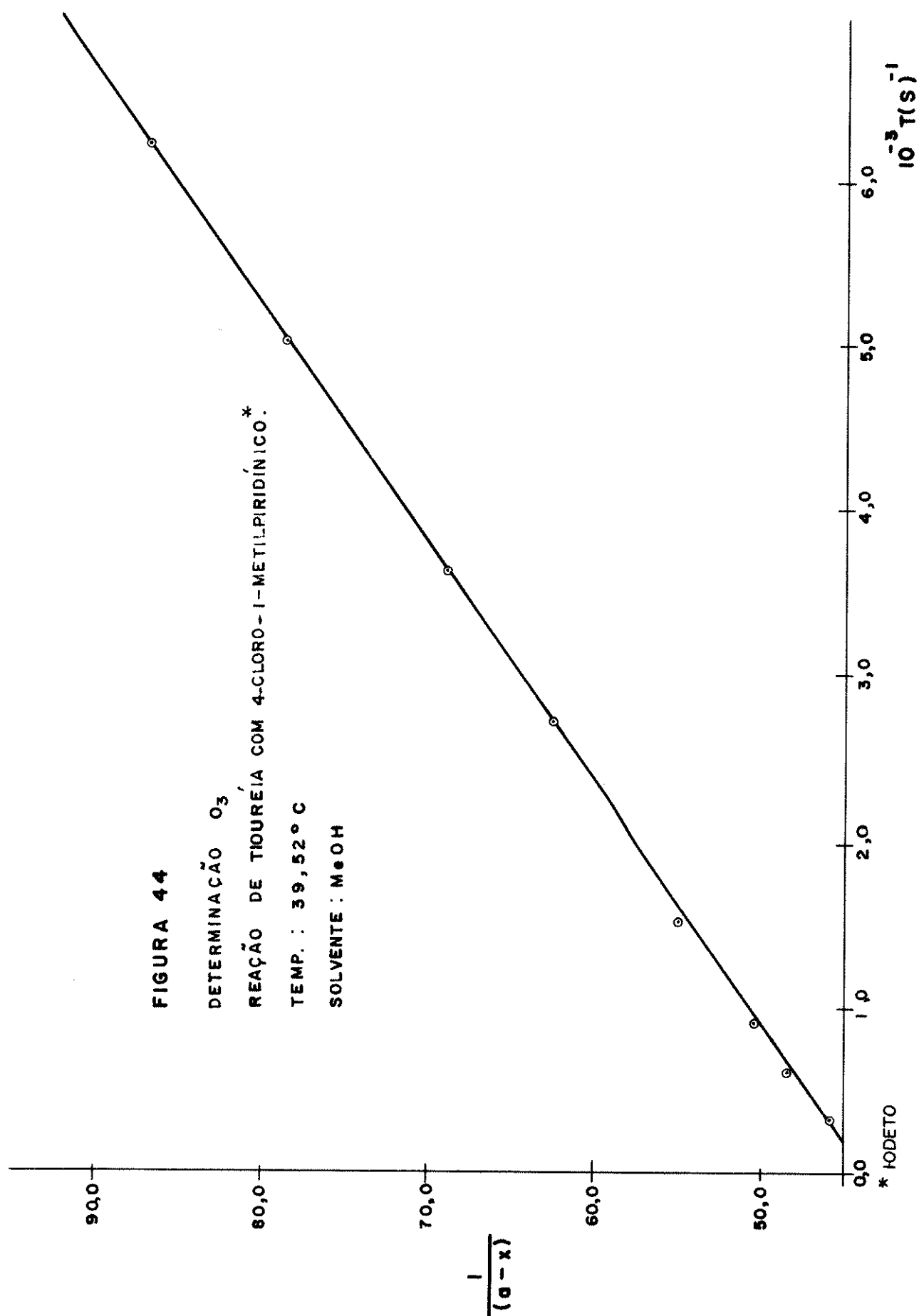












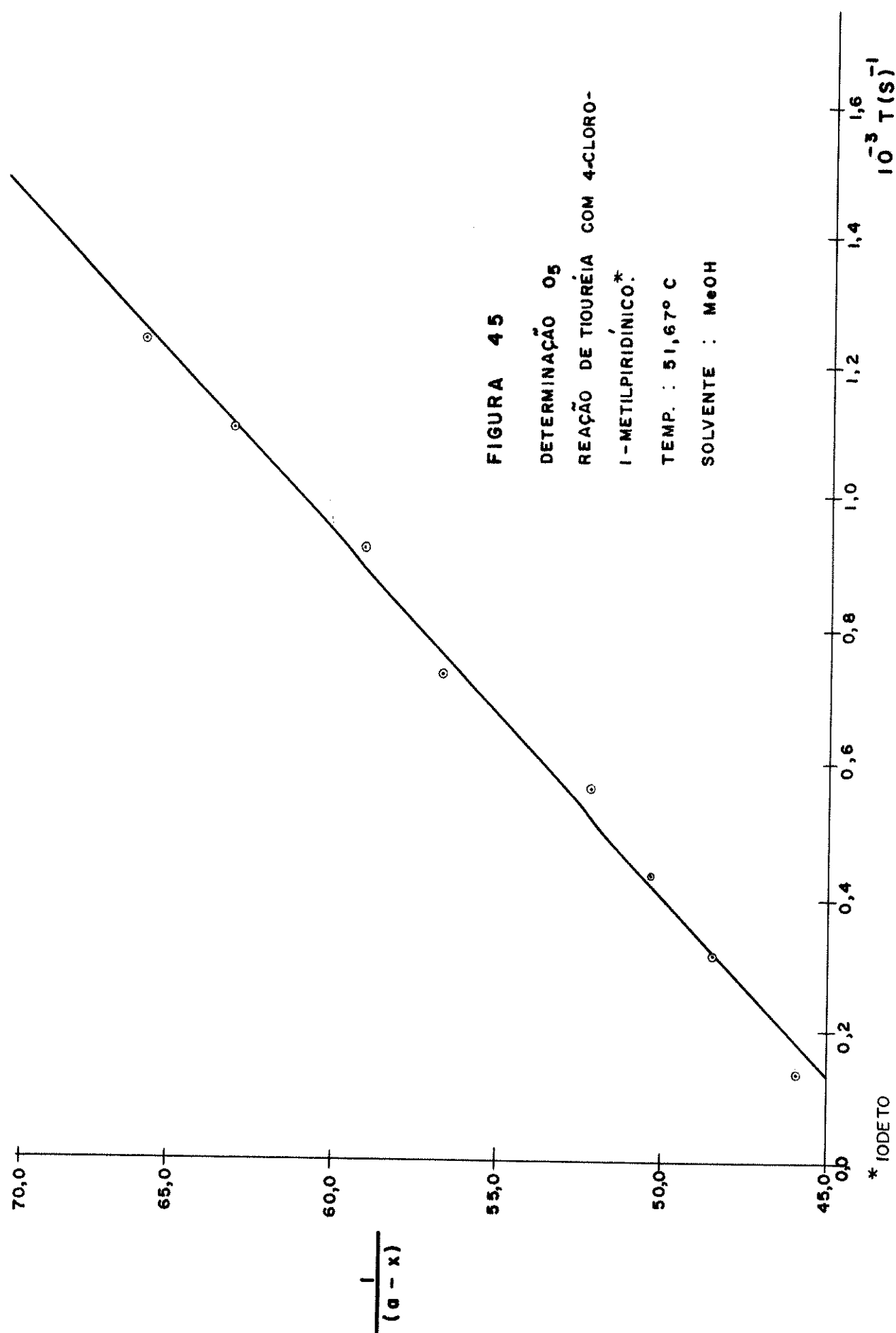


FIGURA 46

DETERMINAÇÃO P2

REAÇÃO DE TIOURÉIA COM 4-CLORO-4-METILPIRIDÍNICO*

TEMPERATURA : 6,71° C

SOLVENTE : D.M.F.

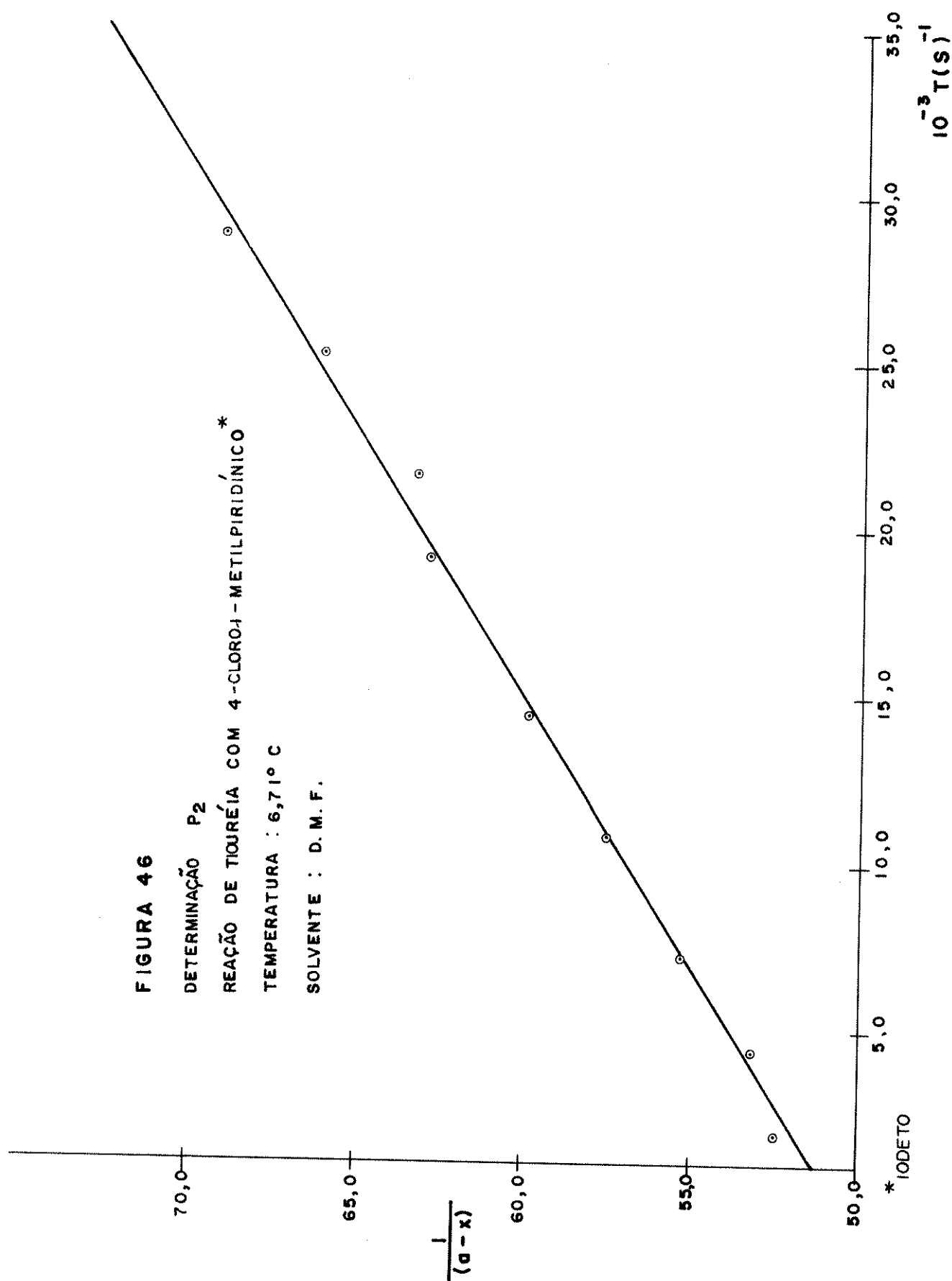


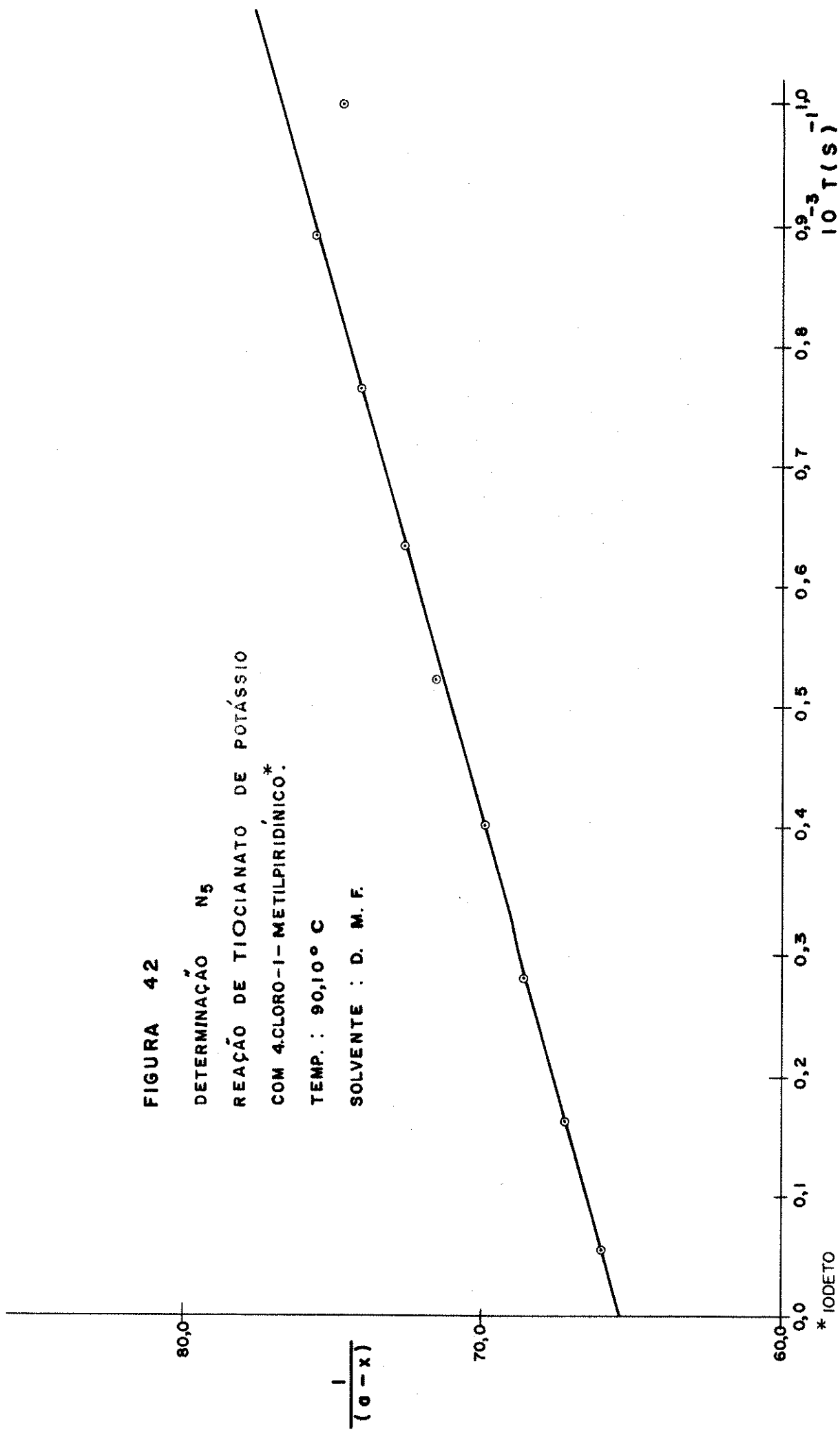
FIGURA 42

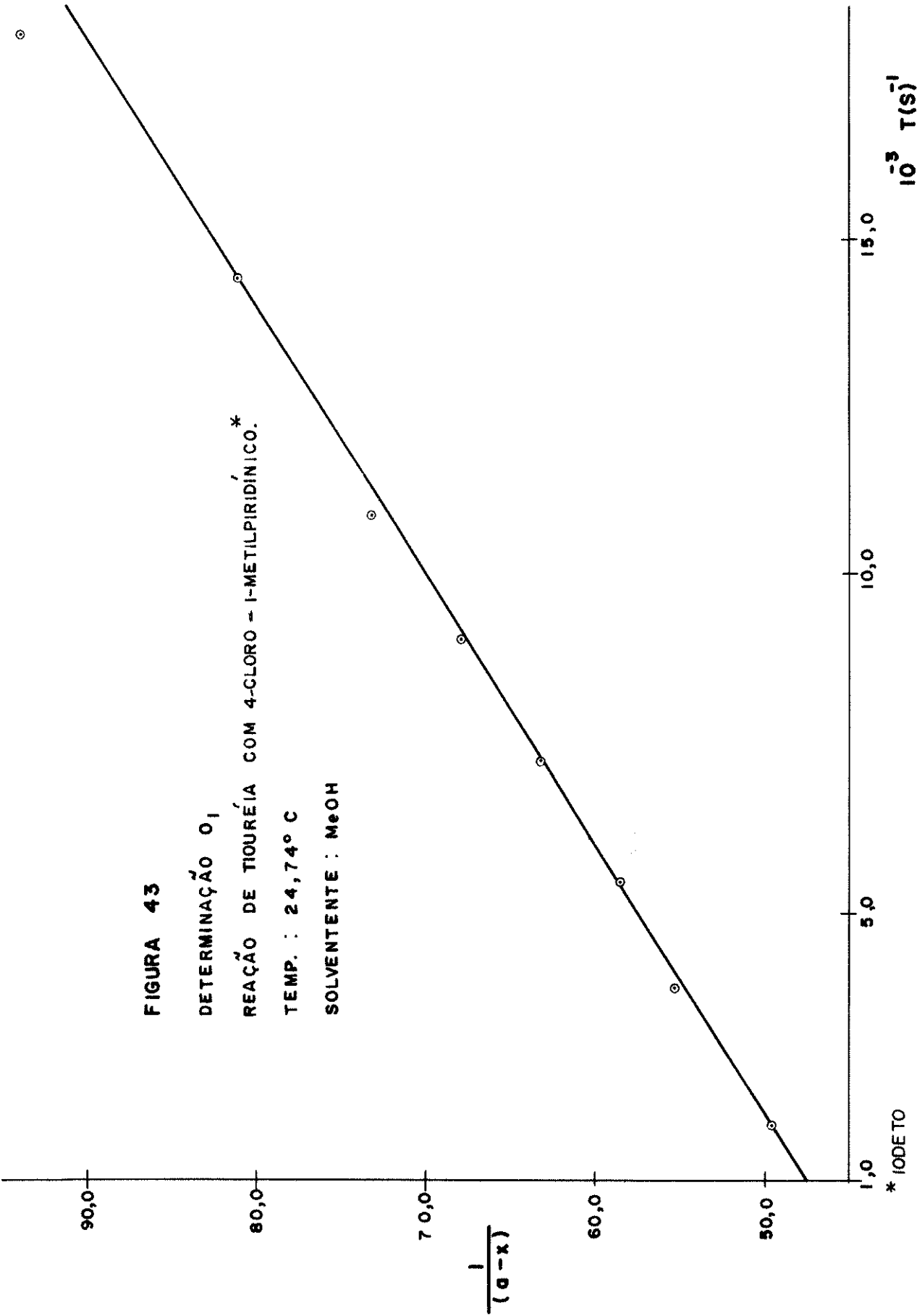
DETERMINAÇÃO N₅

REAÇÃO DE TIOCIANATO DE POTÁSSIO
COM 4-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO*.

TEMP. : 90,10° C

SOLVENTE : D. M. F.





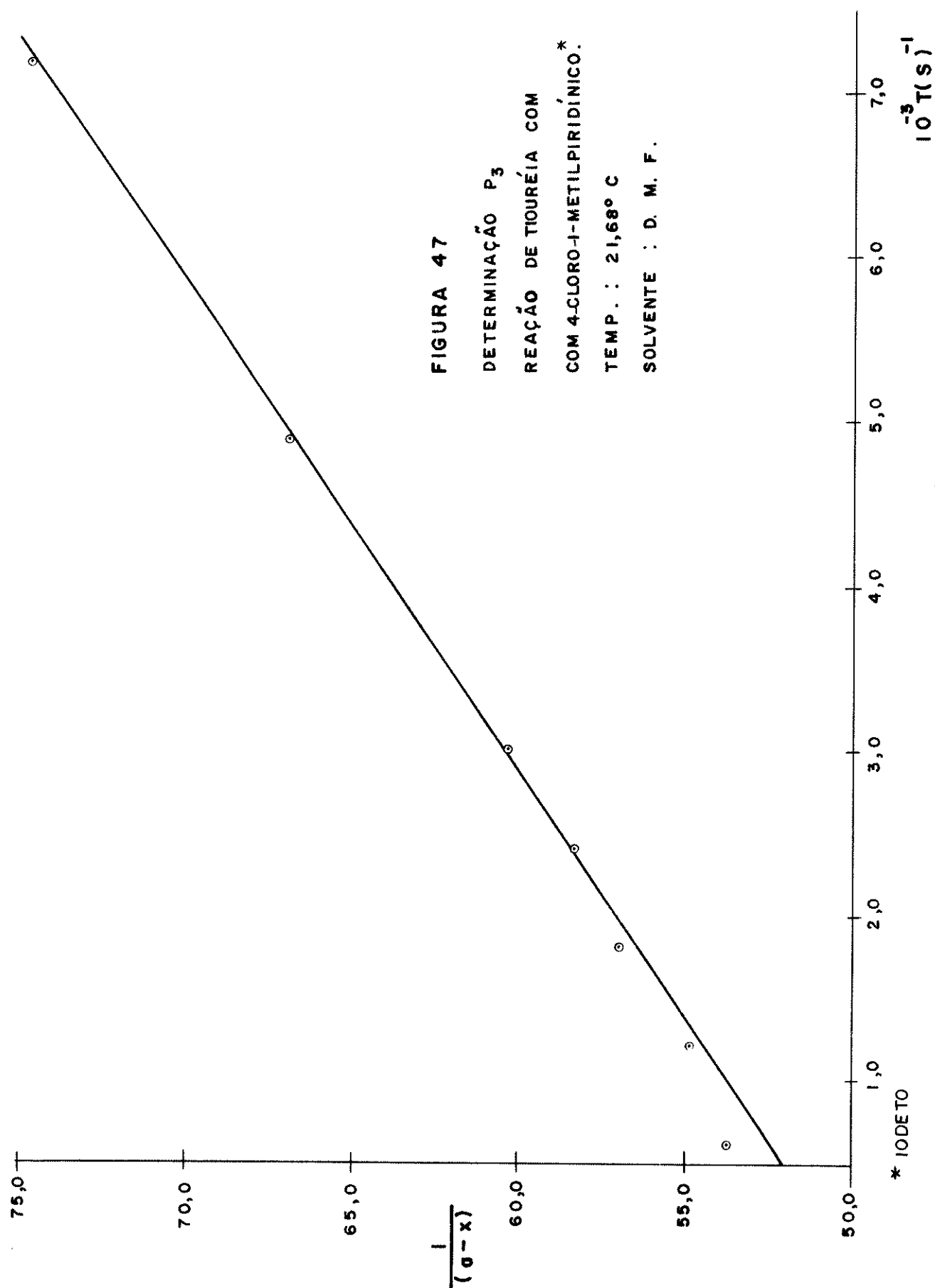


FIGURA 48

DETERMINAÇÃO P_6
 REAÇÃO DE TIOUREIA COM
 4-CLORO-1-METILPIRIDÍNICO.*

TEMP. : 35,50° C

SOLVENTE : D. M. F.

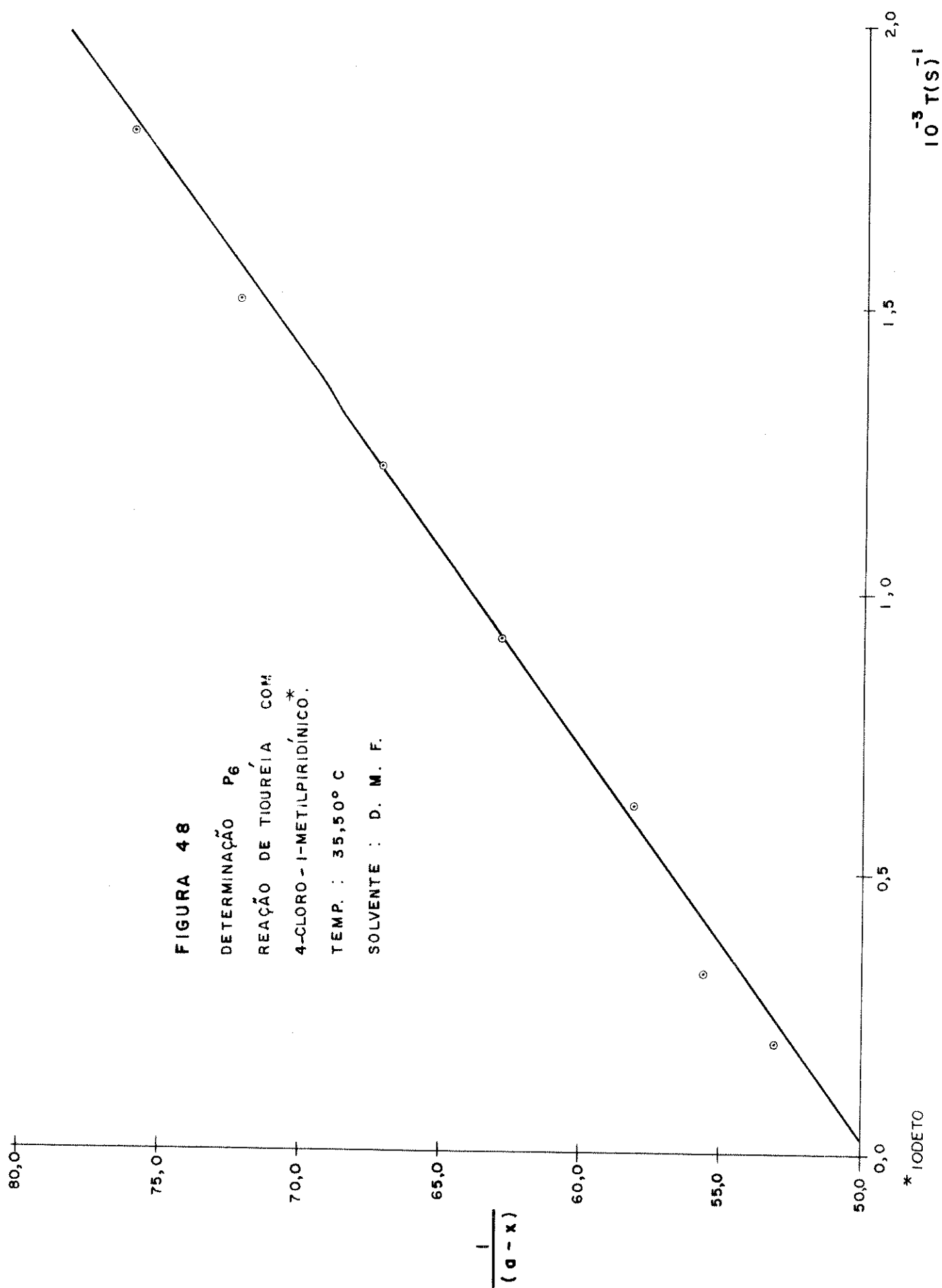


FIGURA 49
 DETERMINAÇÃO Q_1
 REAÇÃO DE CIANATO DE POTASSIO
 COM 1-iodo-2,4-DINITROBENZENO.
 TEMP. : 65,20°C
 SOLVENTE : MeOH

