

UNICAMP  
Instituto de Química

"Reações Nucleofílicas dos cloretos imidoilas e  $\alpha$ -cloroximas"

Aurea Echevarria A. N. Lima  
Tese de Mestrado  
Orientador: Prof. Dr. Joseph Miller

Campinas

1977

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

À meus pais  
e

Juliana

Agradeço:

- À Direção do Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa concedida e pelo apoio à nossa equipe com o auxílio fornecido ao orientador;
- Aos colegas do Instituto de Química, particularmente ao nosso grupo de trabalho pelo estímulo e cooperação;
- À meu esposo e irmãos pela ajuda na elaboração final deste trabalho;
- À FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo auxílio financeiro através do Instituto de Química;
- Ao Instituto de Matemática, Estatística e Ciências da Computação da Unicamp, pela utilização do equipamento de computação;

e em especial:

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

I. Objetivos do trabalho.....	1
II. Introdução Teórica.....	2
1. Haletos de Acila.....	2
1.1 Generalidades.....	2
1.2 Mecanismos de Reação.....	4
1.2.1 Solvólises.....	4
1.2.1.1 Mecanismo Unimolecular.....	7
1.2.1.2 Mecanismo Bimolecular.....	9
1.2.2 Reações com Aminas.....	12
1.3 Solventes.....	14
1.3.1 Álcoólises.....	14
1.3.2 Hidrólises.....	16
1.3.3 Reações com Aminas.....	18
1.4 Efeito dos Substituintes.....	19
1.4.1 Solvólises.....	19
1.4.2 Reações com Aminas.....	21
1.5 Mobilidade.....	21
1.6 Reagentes Nucleofílicos.....	22
2. Cloretos de Imidoilas.....	23
2.1 Aspectos Gerais.....	24
2.2 Sobre os mecanismos de reação.....	26
3. $\alpha$ -cloroximas.....	30
III. Parte Experimental.....	32
1. Materiais e Aparelhos.....	32
1.1 Aparelhos e Vidrarias.....	32
1.2 Materiais.....	35
2. Método e Procedimento Geral para determinação da velocidade de reação.....	35
2.1 Procedimento.....	35
2.1.1 Reações com água.....	35
2.1.2 Reações com anilina.....	37
2.2 Método para cálculo das constantes de velocidade.....	38
2.3 Cálculos dos parâmetros de Arrhenius.....	42
3. Sínteses e Determinações Cinéticas.....	44

3.1 Reação de hidrólise do cloreto de N-fenilbenzimidóila.....	44
3.1.1 Síntese.....	44
3.1.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	45
3.2 Reação do cloreto de N-fenilbenzimidóila com anilina.....	51
3.2.1 Síntese.....	51
3.2.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	51
3.3 Reação de hidrólise do cloreto de N-fenilanisimidóila.....	57
3.3.1 Síntese.....	57
3.3.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	58
3.4 Reação do cloreto de N-fenilanisimidóila com anilina.....	63
3.4.1 Síntese.....	63
3.4.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	63
3.5 Reação de hidrólise do cloreto de N-fenil-p-nitrobenzimidóila.....	69
3.5.1 Síntese.....	69
3.5.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	70
3.6 Reação de hidrólise da $\alpha$ -clorobenzaldoxima....	75
3.6.1 Síntese.....	75
3.6.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	77
3.7 Reação da $\alpha$ -clorobenzaldoxima com anilina.....	82
3.7.1 Síntese.....	82
3.7.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	82
3.8 Reação de hidrólise da p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima.....	87

3.8.1 Síntese.....	87
3.8.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	88
3.9 Reação da p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima com <u>ani</u> lina.....	94
3.9.1 Síntese.....	94
3.9.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	94
3.10 Reação de hidrólise da m-nitro- $\alpha$ -clorobenzal <u>dox</u> ima.....	100
3.10.1 Síntese.....	100
3.10.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	101
3.11 Reação da m-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima com <u>ani</u> lina.....	106
3.11.1 Síntese.....	106
3.11.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	106
3.12 Reação de hidrólise da p-metoxi- $\alpha$ -clorobenzal <u>dox</u> ima.....	111
3.12.1 Síntese.....	111
3.12.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	112
3.13 Reação da p-metoxi- $\alpha$ -clorobenzaldoxima com <u>a</u> nilina.....	118
3.13.1 Síntese.....	118
3.13.2 Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius.....	118
3.14 Reações do cloreto de p-metoxi-benzoila com <u>a</u> nilina.....	123
IV. Discussão.....	130
1. Compostos imidoilas.....	130
2. $\alpha$ -cloroximas.....	136
V. Sumário.....	143
VI. Summary.....	145
VII. Bibliografia.....	147

I . OBJETIVOS DO TRABALHO

## I. OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho realizamos um estudo quantitativo exploratório de dois sistemas que possuem o grupo funcional

- C = N - (Hal = cloro) , sendo que nos detivemos ao estudo

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Hal} \end{array}$$

dos cloretos imidoilas ( Ar - C = N - Ph ) e dos cloretos hidro

ximidoilas (  $\alpha$ -cloroximas ) ( Ar - C = N - OH ) .

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

Apesar dos cloretos imidoilas ( - C = N - ) e

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

compostos relacionados serem conhecidos à muito tempo, estudos quantitativos de suas reatividades e dados que esclarecem os mecanismos envolvidos em suas reações são muito escassos na literatura . Sómente nos últimos anos, incluindo o período deste trabalho, é que surgiram algumas referências mostrando estudos mecanísticos .

Os estudos realizados por nós foram no sentido de medir os níveis de reatividade e esclarecer os tipos de mecanismos envolvidos em suas reações com reagentes nucleofílicos . Também procuramos mostrar e discutir as diferenças de reatividade e tipos de mecanismos de substâncias análogas, como por exemplo as que contém o grupo  $\text{>C} = \text{O}$  ao invés de  $\text{>C} = \text{N} - \text{X}$  .

Os cloretos imidoilas e as  $\alpha$ -cloroximas juntamente com substâncias correlacionadas como cloroimidatos e cloroformamidinas, são bastante utilizados em sínteses, por exemplo na formação de nitril-óxidos que são amplamente usados nas adições 1,3 - dipolares .



## II . INTRODUÇÃO TEÓRICA

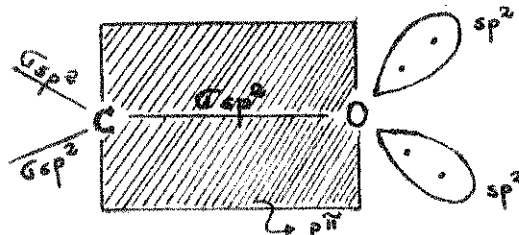
## II . Introdução Teórica

Inicialmente faremos um estudo suscinto e atualizado sobre os mecanismos de reação dos haletos de acila, (compostos que utilizamos para as comparações em nosso trabalho), cloretos de imidoila e  $\alpha$ -cloroximas (cloretos de hidroximi doilas), que são os compostos presentes em nosso estudo .

### 1. Haletos de Acila

#### 1.1 - Generalidades

O grupo carbonila apresenta uma ligação insaturada heteropolar entre os átomos de carbono e oxigênio. É geralmente aceito que esta ligação é estabelecida através de um orbital do tipo  $p\pi$  e de um orbital hibridizado do tipo  $sp^2\sigma$ . O átomo de oxigênio apresenta também dois pares de elétrons isolados dispostos em dois orbitais hibridizados do tipo  $sp^2$ . O átomo de carbono estabelece também ligações com outros átomos ou grupos de átomos, além do oxigênio através de orbitais hibridizados do tipo  $sp^2\sigma$ . Então podemos representar :



As energias da dupla ligação entre os átomos de carbono e oxigênio tem sido calculadas para diversas moléculas por Glocker<sup>1</sup>, sendo que estas determinações tem mostrado fortes ligações entre os átomos  $C = O$  sendo a energia de ligação  $\pi$  um pouco maior do que a ligação  $\sigma$ . Os valores médios obtidos<sup>32</sup> para a energia de ligação  $C = O$  à partir do formaldeído

e dióxido de carbono é de 173 à 181 Kcal/mol e, para a ligação C - O à partir do metanol e etanol é de 85 à 91 Kcal/mol .

O comprimento da ligação carbonila ( C = O ) é independente do halogênio ligado ao átomo de carbono, sendo que a distância média é menor nos haletos de acila do que nos ácidos ou estéres, o que mostra um maior caráter de dupla ligação<sup>2</sup> . E, com relação ao comprimento de ligação entre o átomo de carbono e o halogênio, ela é maior do que no caso das olefinas, também em decorrência do pronunciado caráter de dupla ligação entre os átomos de carbono e oxigênio .

Os haletos de acila possuem constantes dielétricas relativamente altas ( para o cloreto de acetila 15,9 à 20°C ) o que influi nos processos de solvólises<sup>2</sup> . Esta influência é interpretada por alguns autores, como sendo decorrente de uma fraca ionização do haleto :



Outra interpretação, talvez mais coerente ( pois a constante dielétrica da acetona, por exemplo, é de ~20,7 D ) é que esta influência é decorrente da grande polaridade da ligação C = O .

Foram realizadas determinações<sup>2</sup> experimentais da energia de dissociação da ligação carbono-halogênio em derivados do cloreto de benzoila. Abaixo colocamos algumas determinações comparando-as com as energias de dissociação do haleto de arila<sup>3</sup> correspondente :

cloreto	cloreto
de benzoila : 73,6 Kcal/mol	de benzila: 67,0 Kcal/mol
brometo	brometo
de benzoila: 57,0 Kcal/mol	de benzila: 51,0 Kcal/mol
iodeto	iodeto
de benzoila: 43,9 Kcal/mol	de benzila: 39,0 Kcal/mol

## 1.2 - Mecanismos de Reação

Os haletos de acila, e particularmente os cloretos de acila, tem sido bastante utilizados em sínteses.

Devido à grande reatividade desses compostos, seus mecanismos de reação, apesar de extensamente estudados, ainda carecem de esclarecimentos, sendo bem menos conhecidos do que os dos outros compostos carbonilas.

Veremos os mecanismos das reações de substituição nucleofílica dos haletos de acila com compostos hidroxilas (  $H_2O$  e álcoóis ) e com aminas ( especialmente a anilina ). Maior ênfase será sempre dada aos haletos de acila aromáticos, pois são os compostos de maior interesse em nosso caso.

### 1.2.1 - Solvólises

Sob o ponto de vista mecanístico as reações dos haletos de acila com compostos hidroxilas tem sido divididas em dois tipos : processos unimoleculares e bimoleculares. Geralmente são usados como sinônimos de mecanismo unimolecular, mecanismo dissociativo, mecanismo de ionização e  $S_N1$  ( substituição nucleofílica unimolecular ) e, o mecanismo bimolecular recebe os sinônimos de mecanismo associativo ou mecanismo  $S_N2$  ( substituição nucleofílica bimolecular ) sendo normalmente discriminado entre simultâneo e não simultâneo ( ou sincronizado e não sincronizado ).

De uma maneira simplista podemos representar o mecanismo unimolecular pelas equações (2) e (3) :



sendo que a etapa determinante da velocidade da reação é a de ionização do haleto de acila, dando o íon acílio e o íon haleto (  $X^-$  ).

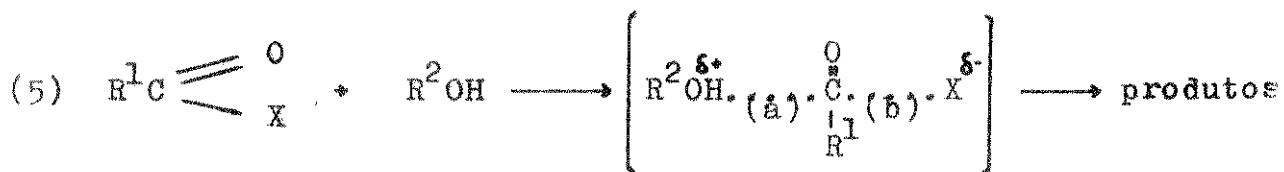
Já o mecanismo bimolecular pode ser também representado de uma forma bem simples pela equação (4) :



contudo isto não implica que a entrada do nucleófilo e a saída do grupo abandonador são simultâneas .

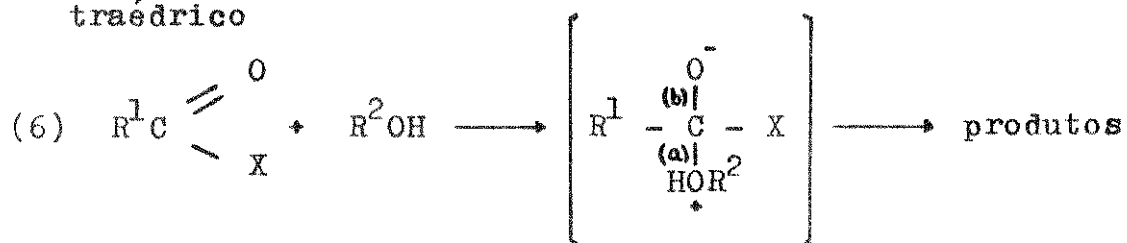
Esse mecanismo pode ocorrer diante das seguintes possibilidades :

a) sincronizado



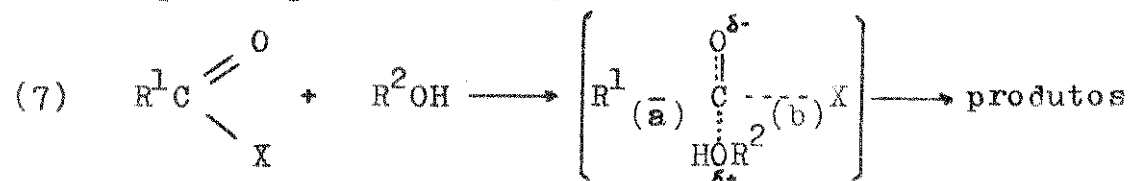
quando no estado de transição a soma das ligações (a) + (b) é  $\leq$  uma ligação completa.

b) não-sincronizado através de um intermediário completamente tetraédrico



neste caso temos a soma das ligações (a) + (b) = duas ligações completas. Trata-se de uma reação de adição-eliminação simples .

c) uma combinação do sincronizado e não sincronizado, passando por um intermediário, ainda tetraédrico, mas envolvendo já uma quebra parcial da ligação carbono-halogênio .



aqui a soma das ligações (a) + (b) é menor do que duas e maior do que uma ligação completa ( $1 < (a) + (b) < 2$ ) . A ligação C = O é menor do que uma dupla completa .

Nestas representações não estamos considerando o deslocamento do proton da molécula de  $R^2OH$  ao outro átomo de oxigênio .

Um trabalho muito interessante que reúne vários dados sobre as reações de solvólise dos haletos de acila foi escrito por Kivinen<sup>5</sup> em 1961 .

Uma série extensiva de trabalhos, sobre as reações de solvólise dos haletos de acila, tratando dos mecanismos sob os mais diversos pontos de vista, foram escritos por Hudson<sup>6 - 14</sup> e seus colaboradores ( trabalhos editados de 1950 a 1966 ) .

Os estudos cinéticos desses compostos, particularmente nas reações de hidrólise, no início não foram muito desenvolvidos, devido as altas constantes de velocidade e consequentemente pela inconveniência de determiná-las.

A hidrólise do cloreto de benzoila em acetona ( composto com o qual realizamos as comparações em nosso estudo) foi estudada primeiramente por Berger e Olivier<sup>15</sup> em 1927. Mais tarde, foi estudada a reatividade do cloreto de benzoila na presença de anilina e íon hidróxido. Este estudo foi realizado por Swain e Scott<sup>16,17,18</sup> . Nesses trabalhos também podemos constatar que a hidrólise do cloreto de acetila ocorre mais rápidamente que a do cloreto de benzoila, como seria esperado. Com relação ao cloreto de acetila, sua hidrólise foi estudada por Yuan e Zimmerman<sup>19</sup> em 1955 .

As reações do cloreto de p-nitrobenzoila com 29 álcoois foram estudadas por Ashdown<sup>21 - 27</sup>, Branch e Nixon<sup>28,29</sup>, e com maiores detalhes teóricos por Hughes<sup>30</sup> e Baker<sup>31</sup> .

Os resultados encontrados nos primeiros estudos dos mecanismos das solvólises desses compostos, geralmente mostraram reações de caráter bimolecular, sendo que uma grande dificuldade foi revelada na interpretação e análise desses resultados.

A comparação entre as velocidades de hidrólise e álcoólise do cloreto de benzoila substituído ( Branch e Nixon<sup>28</sup> )

indicou que a hidrólise poderia ocorrer com alternativa de mecanismo, isto é, ocorreria substituição bimolecular ou unimolecular dependendo da natureza do grupo substituinte e das condições de reação.

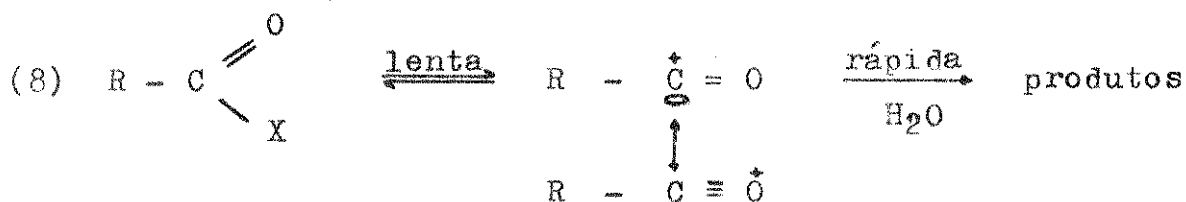
Finalmente, as reações de solvólise que mostram caráter  $S_N2$  são consideradas do tipo  $S_N2$  AE ( $S_N2$  adição-eliminação). Isto é esperado visto que as reações podem passar através de estruturas nas quais existem ligações completas com o nucleófilo e o grupo abandonador. Este tipo de estrutura não é possível no mecanismo  $S_N2$  ao carbono saturado.

Uma outra comparação significativa entre as reações  $S_N2$  do carbono saturado e do carbono do grupo carbonila é que o carbono eletrófilo é consideravelmente mais eletrodeficiente nos compostos carbonílicos, tendo assim maior reatividade.

O que foi apresentado é uma revisão rápida e geral sobre os mecanismos das solvólises dos haletos de acila. A seguir veremos mais especificamente os tipos de mecanismos que podem ser encontrados nessas reações.

#### 1.2.1.1 - Mecanismo Unimolecular

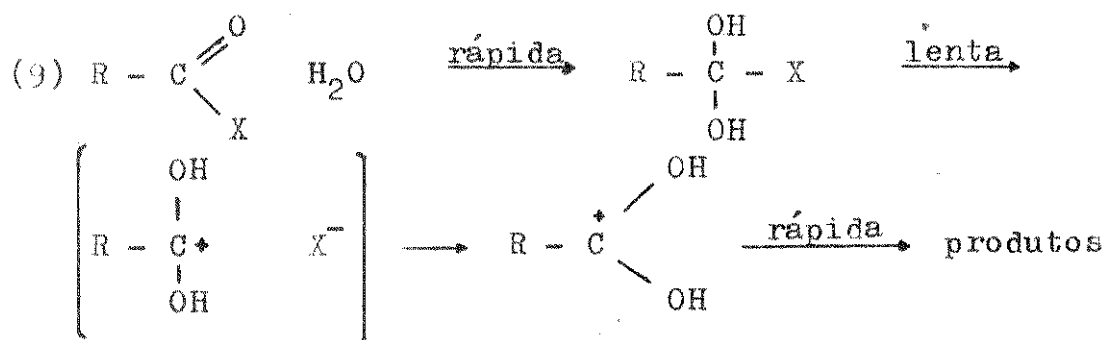
Nas solvólises dos haletos de acila tem-se assumido que o mecanismo unimolecular, quando ocorre, se processa pela formação inicial do íon acílio, que é relativamente estável, de acordo com:



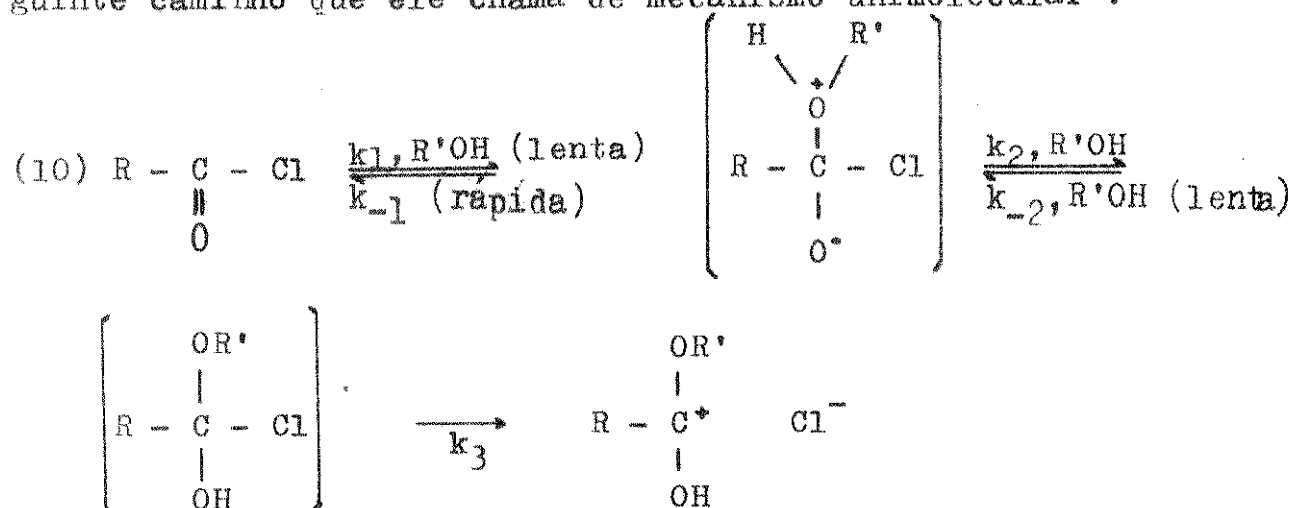
( o símbolo "  $\parallel$  " representa um orbital vazio )

Alguns autores tem proposto uma nova interpretação para o mecanismo unimolecular. A idéia é que haveria a formação de um intermediário tetraédrico que sofre heterólise em

uma etapa determinante:



Minato<sup>34</sup>, que é um desses autores, propõe o seguinte caminho que ele chama de mecanismo unimolecular :



onde as constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  são pequenas, menores do que  $k_{-1}$  e  $k_2$ , e  $k_{-2}$  se refere à transferência intramolecular do proton.

Nós interpretamos essa proposição como sendo um mecanismo unimolecular apenas do intermediário tetraédrico (uma adição-ionização) mas que na essência seria um mecanismo do tipo  $S_N2$ .

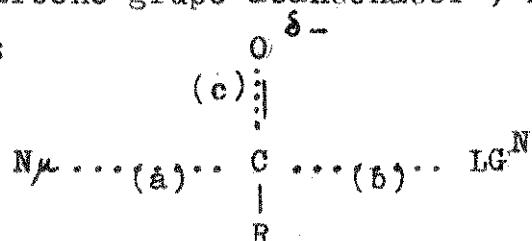
A melhor proposta para o caminho seguido no mecanismo unimolecular é descrita pela equação (8) que envolve a formação do íon acílio intermediário.

Devido à alta reatividade dos haletos de acila pelo caminho bimolecular, as reações do tipo  $S_N1$  só ocorrem em condições bastante favoráveis à heterólise da ligação carbonohalogênio.

Neste ponto surge a necessidade de definirmos o que é o mecanismo  $S_N1$ -semelhante de compostos carbonílicos,



pois é o caráter que assume o mecanismo encontrado nessas reações. Trata-se do caso onde o nucleófilo está presente no estado de transição determinante da velocidade ( sendo então  $S_N2$  ) mas com quebra parcial da ligação do grupo abandonador. Esta estrutura tem valores das ordens de ligação ( carbono-oxigênio , carbono-nucleófilo e carbono-grupo abandonador ) menores do que 2 ligações completas :



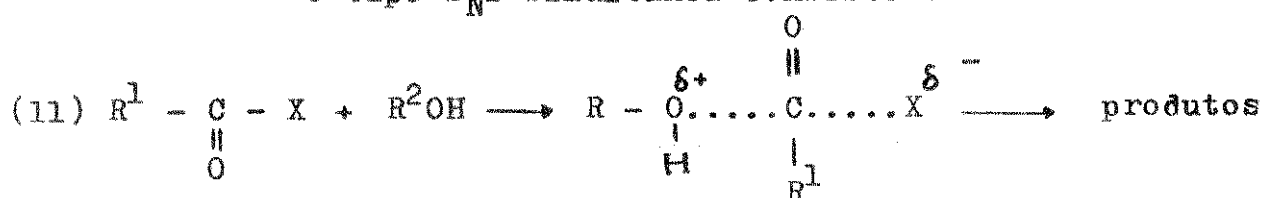
(a) + (b) + (c)  $\ll$  2, tornando ainda o carbono eletrodeficiente.

Nas hidrólises observamos indicações de mudança de mecanismos, dependendo da quantidade de água no meio reacional, quanto maior o conteúdo de água maior o caráter  $S_N1$  do mecanismo ( $S_N1$ -semelhante) . Hudson<sup>6</sup> mostrou em seu trabalho que a ordem de reatividade( efeito dos substituintes ) na série dos cloretos de benzoila para-substituídos ( de p-nitro a p-metoxi) foi invertida ao se mudarem as proporções da mistura água-acetona, isto é, à medida que se aumentou o conteúdo de água aumentou o caráter  $S_N1$  do mecanismo e aumentou, por exemplo, a reatividade do cloreto de p-metoxibenzoila .

#### 1.2.1.2 - Mecanismo Bimolecular

O mecanismo bimolecular na solvólise dos haletos de acila pode ser do tipo  $S_N2$ -simultânea ( substituição nucleofílica de 2<sup>a</sup> ordem, simultânea) ou adição-eliminação -  $AES_N2$  .

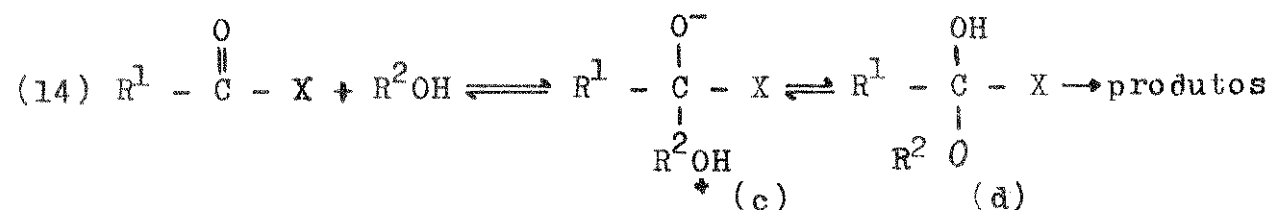
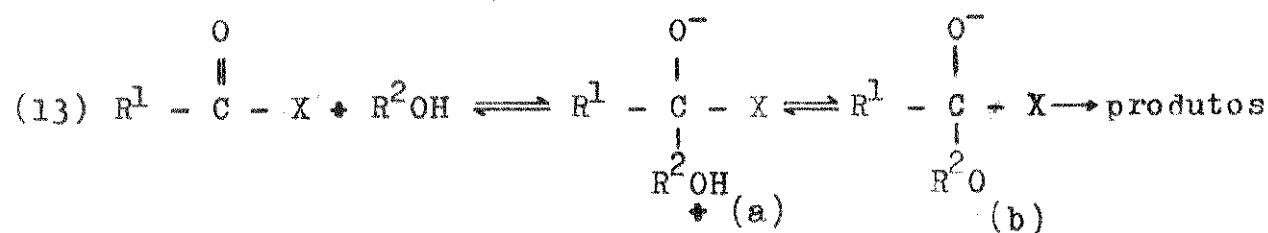
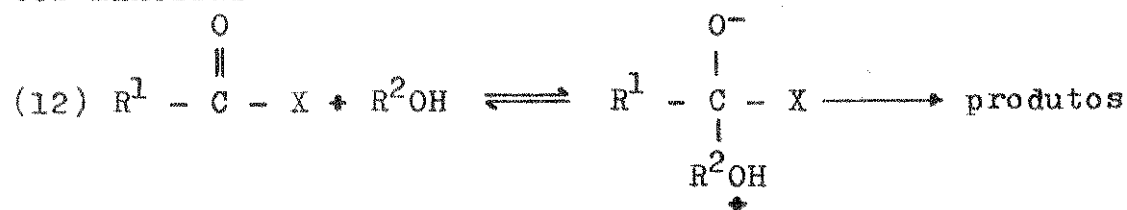
O tipo  $S_N2$ -simultânea consiste em :



que corresponde ao tradicional caminho no mecanismo  $S_N2$  dos compostos saturados .

Entretanto evidências consideráveis tem sido obtidas que favorecem o caminho pelo mecanismo adição-eliminação, especialmente estudado<sup>37</sup> na solvólise dos cloroformatos de alquila.

Esse tipo de mecanismo é proposto de 3 diferentes maneiras :



O estudo da metanólise do cloreto de p-nitrobenzoila realizado por Kevill e Foss<sup>38</sup>, mostrou que o mecanismo é coerente com a equação (13), sendo que o segundo intermediário (b) pode ser protonado, facilmente, na presença do solvente metanol ou mesmo acetonitrila (fracamente básica).

A etanólise do cloreto de p-nitrobenzoila em acetona e também clorofórmio, foi estudada por Ross<sup>39</sup>.

Ross, em seu trabalho tenta mostrar a importância das pontes de hidrogênio no Estado de Transição, quando são formados intermediários do tipo (a) e (b).

Com relação ao intermediário do tipo (d), estudos da troca de oxigênio na hidrólise dos cloretos de acila, mostram a possibilidade de sua formação. Entretanto não existem evidências totalmente propícias à formação deste tipo de intermediário<sup>33</sup>.

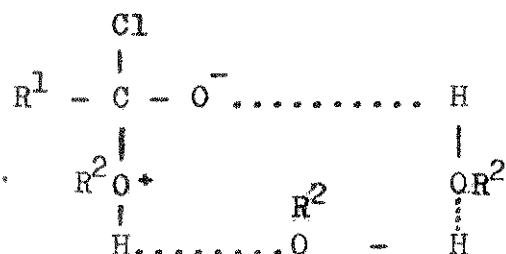
Também encontramos vários estudos recentes onde

o caminho de mecanismo indicado é o da equação (11), sem nenhuma evidência da formação de um intermediário tetraédrico.

Dados cinéticos não são sempre suficientes para decidir qual o tipo de mecanismo seguido, principalmente nas hidrólises neutras dos cloretos de acila, se o caso é do tipo  $S_N2$ -simultâneo ou adição-eliminação.

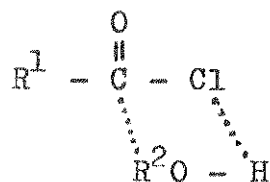
Os mecanismos podem diferir dependendo dos grupos substituintes do anel aromático, da natureza e composição do solvente (sendo que também é possível que dois tipos de mecanismos ocorram competitivamente).

Diversas estruturas tem sido propostas para o Estado de Transição nas solvólises neutras. Por exemplo a estrutura :



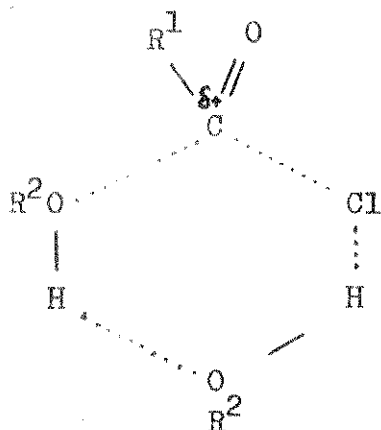
tem sido sugerida por alguns autores e reforçada pela idéia<sup>40</sup> de que os haletos de acila reagem com álcoois formando associações com estes.

Outros autores<sup>41</sup> tem proposto a estrutura:

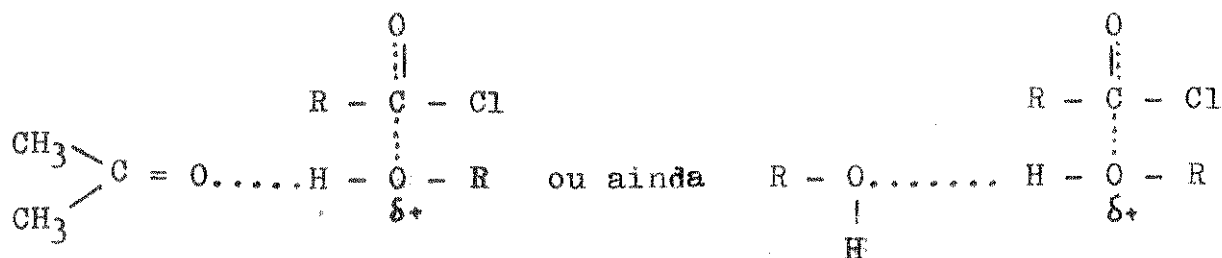


A idéia deste tipo de Estado de Transição tem sido aplicada<sup>42</sup> na interpretação de dados cinéticos das reações do cloreto de benzoila com o-nitroanilina em misturas de água-acetona, dando bons resultados.

Ainda, tem sido proposta também a seguinte estrutura cíclica para o Estado de Transição:



Ross<sup>39</sup>, em seu trabalho sugere no Estado de Transição estruturas que apresentam pontes de hidrogênio formadas entre o intermediário e o solvente:



Neste caso o estudo foi realizado com cloreto de benzoila em etanol, acetona ou clorofórmio. Em alguns casos se encontram moléculas de acetona, etanol ou íons cloreto estabelecendo as pontes de hidrogênio.

O estabelecimento dessas estruturas no Estado de Transição se reflete nas medidas das velocidades nas etapas de terminantes das reações. Os resultados que se possuem não permitem ainda decisões à respeito do que provocam exatamente essas estruturas.

### 1.2.2 - Reações com Aminas

As reações dos haletos de acila com aminas se processam mais rapidamente do que as solvólises, sendo que as aminas são reagentes nucleofílicos mais fortes do que a água e os álcoois.

Nestes processos<sup>52</sup> o que ocorre é a formação de amidas e tipicamente o ácido clorídrico formado reage com uma

segunda molécula da amina dando o sal correspondente. Assim :



O mecanismo proposto para estas reações é de caráter bimolecular, sendo que se considera bastante improvável a formação do íon acílio nas condições usadas.

Quando estas reações se processam em meios de solventes hidroxílicos e na ausência do sal da amina, o que ocorre é uma competição entre a amina e a base conjugada do solvente, mascarando os resultados e dificultando as suas interpretações. A reação que leva a esta interferência é :

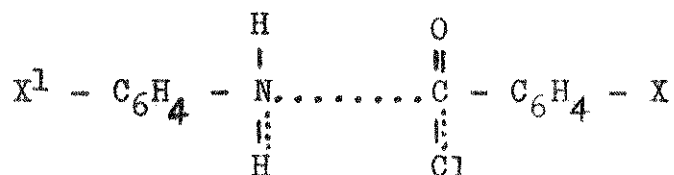


A maior parte dos estudos<sup>53 - 56 a,b,c</sup> da literatura sobre estas reações de acilação de aminas é sobre efeitos do solvente, efeitos dos grupos substituintes, cálculos dos parâmetros termodinâmicos são realizados geralmente com cloretos de acila aromáticos e aminas aromáticas substituídas.

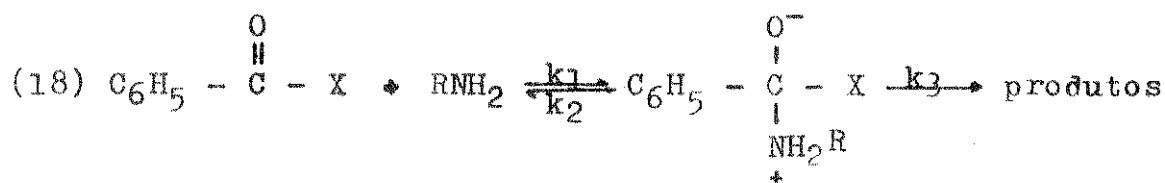
Autores como Litvinenko, Vorob'ev e Kuritsyn tem muitos trabalhos publicados, apenas em revistas fora de nosso alcance ( revistas russas de pouca circulação externa ) e somente seus "abstracts" pudemos consultar, sem no entanto esclarecerem muita coisa.

Os mecanismos propostos por esses estudos são do tipo  $S_N2$ .

Hinshelwood e Venkataraman<sup>56-a</sup> propõem a estrutura abaixo para o Estado de Transição:



Entretanto, Bender e Jones<sup>58</sup> concluem em seu estudo, que as reações dos haletos de acila com aminas seguem o mecanismo da adição-eliminação:



Estes pesquisadores se baseiam na relação entre as velocidades de reação dos cloreto de benzoila e fluoreto de benzoila ( $k_F/k_{Cl}$ ) com morfolina (em ciclohexano) que é relativamente baixa ( $F/Cl = 4,0 \cdot 10^{-4}$ ) e a razão entre  $k_2/k_3$  que é bem mais alta.

Diversos autores estão de acordo com o mecanismo adição-eliminação para estas reações. Entretanto o mecanismo  $S_N2$ -simultâneo, também explica coerentemente estas reações entre nucleófilos (aminas) e os haletos de acila.

### 1.3 - Solventes

O efeito do solvente no mecanismo de reação dos haletos de acila tem sido bastante estudado. Veremos inicialmente alguma coisa com relação às reações de álcoolise, hidrólise e com aminas.

#### 1.3.1 - Álcoolises

As reações de álcoolise são de uma maneira geral bem comportadas, isto é, suas constantes de velocidade são funções monotônicas da concentração do álcool. Também as suas constantes de velocidade são relativamente baixas e por isto houve e há uma facilidade relativamente grande de se estudar o efeito do solvente numa grande faixa de concentração deste e variando-se bastante as condições de reação.

As velocidades de reação de cloretos de acila alifáticos, aromáticos e cloroformatos de etila foram determina-

das<sup>5,36</sup> em etanol puro sob as mesmas condições. Os dados obtidos dessas determinações mostram a grande probabilidade para o mecanismo bimolecular, com exceção do cloreto de p-metoxibenzoila, cujo mecanismo mostra características unimoleculares, refletido por sua maior energia de ativação e valor de  $\log B$  ( 19,10 Kcal/mol e 10,98 ) .

Um trabalho recente de Ferreira, Miller e colaboradores<sup>25</sup> (1976) compara a metanólise de compostos da série dos cloretos de p-benziloxibenzoila com os cloretos de p-metoxibenzoila, p-fenoxibenzoila e de benzoila . Esses compostos apresentam mecanismos de caráter  $S_N1$ -semelhante, variando-se os grupos substituintes e a composição do solvente ( metanol, dioxano ) .

As grandes mudanças da entalpia e entropia de ativação mostram os diferentes graus de caráter  $S_N1$  nos mecanismos de reação.

Vários estudos foram realizados sobre álcoólises de cloretos de benzoila em misturas binárias de solventes como etanol-éter, etanol-acetona, etanol-benzeno e uma série delas. Por exemplo a metanólise do cloreto de p-nitrobenzoila é discutida por Foss<sup>38</sup> que utiliza a mistura de metanol-acetonitrila . Ross<sup>39</sup>, como já foi mencionado, estudou a etanólise do cloreto de benzoila em acetona e clorofórmio, propondo estruturas no Estado de Transição estabilizadas por pontes de hidrogênio. Já Cason e Kraus<sup>43</sup> mostram em seu trabalho a importância dos efeitos estéricos nas solvólises dos cloretos de acila .

Existem muitos trabalhos sobre efeitos de co-solventes nessas reações de álcoólise .

Os parâmetros de Arrhenius para as álcoólises variam regularmente com a composição do solvente. Por exemplo, em cloretos de benzoila para e meta-substituídos em misturas etanol-éter, ocorre uma diminuição linear da Energia de Ativação à medida que diminuimos a concentração de álcool na mistura ( 2 Kcal/mol ; numa faixa de concentração molar de etanol de 1 a aproximadamente 0,1 ou 0,05 ) . O mesmo ocorre em misturas etanol-benzeno, no entanto quando a fração molar de etanol vai aba

ixo de 0,2 , o valor da Energia de Ativação diminui bruscamente de várias quilocalorias por mol<sup>5</sup>.

### 1.3.2 - Hidrólises

O estudo realizado do efeito do solvente na hidrólise dos haletos de acila, particularmente os aromáticos ( nos quais temos maior interesse ) tem sido limitado pelo fato da baixa solubilidade da água nos diversos solventes orgânicos.

As reações de hidrólise mais estudadas tem sido nas misturas de água-dioxano e água-acetona<sup>12,13,19,46</sup>.

As velocidades de reação diminuem proporcionalmente ao componente orgânico nas misturas binárias de água-solvente orgânico, mas ao mesmo tempo diminuem mais acentuadamente quando o mecanismo apresenta maior caráter unimolecular do que bimolecular.

O efeito do solvente está íntimamente ligado à estrutura deste e as suas interações com o soluto .

A adição de água à solventes não polares pode provocar um mascaramento da ordem cinética, como resultado da adição de um líquido polar a um não polar<sup>8 - 10</sup>.

Recentemente tem-se realizado estudos sobre a influência da variação da composição do solvente, comparando-se os estados inicial e de transição nessas reações de hidrólise . Hudson<sup>40 b</sup> discute em seu artigo esses efeitos e conclui que o calor de ativação no Estado de Transição, no caso dos haletos de acila que reagem por mecanismo bimolecular, não varia com a composição do solvente ( o estudo foi realizado com cloreto de acetila em etanol e etanol-tetracloro de carbono ) .

Segundo Hudson<sup>13</sup> ainda, a tendência dos cloretos de benzoila substituídos reagirem por mecanismo bimolecular diminui segundo a ordem : 2,4,6 - trinitro > 4 - nitro > H > 4-metoxi > 2,4,6 trimetil . Para o mecanismo unimolecular espera-se a ordem inversa.

A mudança do mecanismo bimolecular para unimole-



cular aumenta com o aumento do conteúdo de água, isto é mostra do claramente também nesse trabalho<sup>13</sup>.

Nos estudos de Grunwald e Winstein<sup>47,48</sup> foi proposto o uso da equação :

$$(19) \quad \log ( k/k_0 ) = m y$$

m = mede a sensibilidade da solvólise

y = mede o poder ionizante do solvente

k<sub>0</sub> = constante de velocidade para a composição de 80% de etanol à 25°C

(composto utilizado nessas determinações foi o cloreto de t-butila)

Com o uso da equação (19) os autores concluem se o cloreto de acila, na solvólise, reage por mecanismo S<sub>N</sub>1 ou S<sub>N</sub>2. Se o valor de m está próximo da unidade, significa caráter S<sub>N</sub>1 e para os valores menores que 1, um aumento do caráter S<sub>N</sub>2.

As hidrólises<sup>12,13</sup> dos cloretos de benzoila em misturas binárias água-acetona, mostram valores de m que sugerem um mecanismo de reação bimolecular e à medida que se aumenta o conteúdo de água um maior caráter unimolecular.

Outra equação tem sido formulada para se determinar a ordem de velocidade da solvólise com relação à água. Esta equação (20) proposta por Tommila<sup>50</sup> é escrita da seguinte forma :

$$(20) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) = k' [H_2O]^n (a - x)$$

$$(21) \quad \log k_1 = \log k' + n \log [H_2O]$$

onde:

a = concentração inicial do composto

x = concentração do produto formado à um tempo "t"

$k_1$  = constante de velocidade determinada experimentalmente

$k'$  = constante de velocidade assumida independente da composição do solvente

$[H_2O]$  = concentração de água

O valor de  $n$  indicará o caráter da substituição nucleofílica em determinadas misturas de solventes .

O significado físico do valor de  $n$  tem sido encarado como o número de moléculas de água estabelecendo ligações no Estado de Transição. Esta proposta tem provocado várias discussões e não é aceita por todos os pesquisadores .

Para reações de hidrólise dos haletos de alquila e arila<sup>50</sup> que se processam por mecanismo bimolecular, tem-se encontrado valores de  $n$  aproximadamente iguais a 2 ; já as que ocorrem por mecanismo unimolecular entre 6 a 7 . O mesmo resultado tem sido obtido para os cloretos de acila<sup>5,36</sup> em água-dioxano e água-acetona .

Muitos estudos foram realizados aplicando-se a equação (20) e estes tem mostrado que à medida que se aumenta o conteúdo de água, aumenta o caráter unimolecular .

De maneira geral, as reações de hidrólise desses compostos tem mostrado que a Energia de Ativação não varia muito com a temperatura . Isto tem sugerido um Estado de Transição pouco polar. Entretanto as velocidades de reação, raramente podem ser medidas com acuracidade o que mostra que devem haver alguns desvios na equação de Arrhenius<sup>33</sup> .

Os valores encontrados<sup>5</sup> para a Energia de Ativação nas reações de solvólise dos cloretos de acila tem sido geralmente entre 13 e 18 Kcal/mol e os valores do fator frequência ( $\log B$ ) entre 3 e 10 .

### 1.3.3 - Reações com Aminas

As reações de benzoilação de aminas, particularmente anilina, tem sido estudadas em vários solventes<sup>53</sup>. Nes

tas reações encontram-se valores baixos para as energias e entropias de ativação<sup>53,59</sup>. Isto é comum para as reações entre substratos neutros e reagentes nucleofílicos neutros que formam sais. Miller<sup>45</sup> analisou através de métodos termoquímicos reações de S<sub>N</sub>AE de aminas com substratos aromáticos e os baixos valores das  $\Delta E^\ddagger$  encontrados foram avaliados como resultantes dos valores das energias de ionização das aminas, das energias das ligações formadas e das energias de solvatação das espécies com cargas elétricas que foram formadas durante o processo. Acompanhando a forte solvatação destas espécies há necessariamente uma entropia de solvatação consideravelmente negativa.

Tem sido realizados estudos em misturas binárias de solventes, sendo que se observa uma diminuição de 10 a 30 por cento na Energia de Ativação, quando se adiciona qualquer solvente polar ao benzeno. Em outros casos (quando o benzeno não é utilizado na mistura de solventes) isto não é observado.

#### 1.4 - Efeito dos Substituintes

##### 1.4.1 - Solvólises

São conhecidos vários estudos dos efeitos dos grupos substituintes nos haletos de acila. Os autores Ugi e Beck<sup>46</sup>, fizeram um bom estudo com uma série de cloretos de acila alifáticos e aromáticos em misturas de água-acetona.

A maior parte dos investigadores utilizou a equação de Hammett para analisarem esse tipo de efeito (equação de Hammett:  $\log(k_X/k_H) = \sigma_X \cdot \rho$ , onde:

$k_X$  = constante de velocidade ou equilíbrio dependendo do grupo substituinte  $X$

$\sigma_X$  = constante que caracteriza o grupo substituinte  $X$

$\rho$  = constante da reação, susceptibilidade da reação, dependendo do meio e temperatura

$k_H$  = constante de velocidade ou equilíbrio do composto padrão

quando o grupo substituinte é o hidrogênio )

Os cloretos de benzoila que possuem grupos que atraem eletrons, tem maior tendência de reagirem por mecanismo bimolecular, pois tornam o átomo de carbono do grupo carbonila mais eletrodeficiente facilitando o ataque por um nucleófilo e desestabilizando o cátion acila que seria formado no mecanismo  $S_N1$ . O mecanismo unimolecular é seguido por cloretos de benzoila que possuem grupos substituintes que doam eletrons, pois estes grupos estabilizam o cátion acila e dificultam a aproximação do nucleófilo ao composto carbonila.

O trabalho de Ferreira, Miller e colaboradores<sup>35</sup> sobre a metanólise de compostos da série dos cloretos de p-benziloxibenzoila, que mencionamos anteriormente, traz o estudo dos efeitos dos substituintes, sendo que estes grupos substituintes estão localizados distantes do centro da reação. As comparações são realizadas entre os grupos da série p-benziloxi : cloretos de benzoila, p-fenoxibenzoila e p-metoxibenzoila. Como se esperaria o p-metoxibenzoila apresenta maior caráter de mecanismo unimolecular.

A constante  $\rho$ , da equação de Hammett é positiva em meios de solventes menos polares que favorecem mecanismos bimoleculares, facilitados por grupos substituintes aceptores de eletrons.

O trabalho de Kivinen<sup>5</sup> sobre a solvólise desses compostos, analisa mais particularmente efeitos dos grupos para e meta-substituintes no anel aromático, em misturas binárias de solventes, sendo que de maneira geral obedecem a equação de Hammett. Apenas o cloreto de p-metoxibenzoila apresenta uma discrepância ao aumentar o caráter unimolecular da reação, quando se aumenta o conteúdo de etanol.

Uma troca de mecanismo é proposta<sup>30,7</sup> quando em solventes de alta polaridade um grupo que atrai eletrons é incorporado à molécula do cloreto de benzoila.

O efeito dos substituintes é mais acentuado no caso de mecanismos unimoleculares do que nos mecanismos bimole-

culares, talvez devido à complexidade do Estado de Transição no caso do mecanismo bimolecular<sup>51</sup>.

A literatura mostra que o efeito dos grupos substitu<sub>ntes</sub> na velocidade de reação de hidrólise dos cloretos de benzoila, é o inverso do que no caso da álcoólise. Este fato também apoia a tendência dos cloretos de acila reagirem por mecanismo bimolecular. Como comentamos anteriormente, o mecanismo unimolecular torna-se competitivo apenas em condições bastante favoráveis para que ocorra a heterólise.

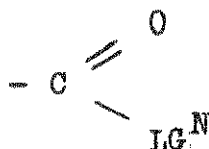
#### 1.4.2 - Reações com Aminas

Existem diversos estudos sobre o efeito dos substitu<sub>ntes</sub> nos anéis aromáticos do haleto de acila e da amina. De uma maneira geral esses efeitos sempre alteram a Energia de Ativação e quase não interferem na Entropia de Ativação.

Os grupos que atraem eletrons diminuem a Energia de Ativação e os que cedem eletrons aumentam-na, isto no caso dos grupos substitu<sub>ntes</sub> estarem no anel do haleto, se estiverem no anel da amina ( no caso da anilina ) os efeitos serão inversos<sup>56 a 59</sup>. Esses efeitos dependem do solvente. Nessas reações observa-se, naturalmente uma forte dependência do poder nucleofílico da amina.

#### 1.5 - Mobilidade

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



$\text{LG}^{\text{N}}$  = grupo que é deslocado na reação (grupo abandonador), em nosso caso trata-se de um halogênio.

A influência da mobilidade na etapa determinante da velocidade de reação é bastante importante. Os fatores que afetam a mobilidade são vários : a eletronegatividade do átomo ou grupo de átomos que compõem o grupo abandonador, a força e a polarizabilidade da ligação (ou energia de ligação) ao centro de reação, a afinidade eletrônica do grupo abandonador e poder de solvatação .

Nas reações de solvólise dos haletos de acila não existem muitos estudos com variação do halogênio ligado ao átomo de carbono do grupo carbonila . A maior parte dos trabalhos se referem aos cloretos . Existem algumas informações de reações estudadas com fluoretos e pouquíssimas com iodetos e brometos de acila . A ordem de reatividade, é :



para um mecanismo  $S_N1$  esta é a ordem esperada . Para um mecanismo  $S_N2$  esta ordem é coerente com o tipo sincronizado ou com o tipo não-sincronizado onde a segunda etapa da reação é a determinante .

No caso das benzoilações das aminas ocorre o mesmo. Nestas reações a reatividade também ocorre na mesma direção com relação aos halogênios :



## 1.6 - Reagentes Nucleofílicos

Uma maneira conveniente de definirmos reagente nucleofílico é como sendo um átomo ou grupo de átomos que possuam ou podem desenvolver ( p.e., por fissão ) um par de eletrons disponível para formar uma nova ligação entre ele e um outro átomo, no caso o substrato (centro eletrofílico) . Este doador de eletrons será quase sempre um anion ou uma molécula neutra .

Podemos fazer uma classificação dos reagentes nucleofílicos de uma forma bem simples :

- (a) o Nu (nucleófilo) - já tem um par de eletrons disponível .  
Por exemplo :  $\text{OMe}^-$  ,  $\text{Me}_3\ddot{\text{N}}$
- (b)  $\text{Nu} - \text{LG}^{\text{E}}$  - o nucleófilo tem um par de eletrons disponível e um grupo eletrofugico ( $-\text{LG}^{\text{E}}$ ) . O  $\text{LG}^{\text{E}}$  sai sem o par de eletrons, mas não é necessário que saia para que o reagente seja um nucleófilo. Por exemplo:  $\text{Me}_2\text{NH}$
- (c)  $\text{Nu} - \text{LG}^{\text{E}}$  - não tem um par de eletrons disponível e é necessário que o  $\text{LG}^{\text{E}}$  saia para que o reagente seja um nucleófilo.  
Por exemplo :  $\text{R} - \text{MgX}$
- (d<sub>1</sub>)  $\text{Nu} = \text{X}$  - é necessário que haja a quebra de uma ligação da dupla para que o reagente seja nucleófilo. Por exemplo :  
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  .
- (d<sub>2</sub>)  $\text{Nu} \begin{array}{l} \equiv \text{X} \\ \backslash \text{LG}^{\text{E}} \end{array}$  - deve haver a quebra de uma ligação da dupla e ou a saída do grupo  $\text{LG}^{\text{E}}$  para que o reagente seja nucleófilo. Por exemplo :  $\text{PhH}$

O poder nucleofílico do reagente não pode ser determinado isoladamente, sem relacioná-lo com a natureza do substrato, do grupo abandonador e do meio em que se processa a reação de substituição nucleofílica . Discussões detalhadas foram feitas por vários autores<sup>16,60,61</sup> e, mais tarde essas idéias foram comparadas com o conceito de basicidade .

## 2. Cloretos de Imidoilas

Nosso trabalho consiste no estudo de compostos pertencentes à classe dos haletos de imidoilas em substituições nucleofílicas . Existem poucos estudos de cinética e mecanismos

neste campo. Veremos as idéias e conclusões desses trabalhos .

## 2.1 - Aspectos Gerais

Os haletos de imidoila são normalmente líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão, sem cor, de odor irritante e solúveis em solventes inertes como benzeno, clorofórmio e éter de petróleo leve . São extremamente reativos . Sua preparação e conservação deve ser cuidadosa, pois são rapidamente hidrolisáveis em contato com o ar .

Esses compostos são caracterizados pela função :

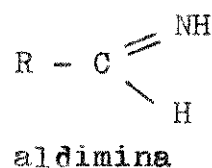
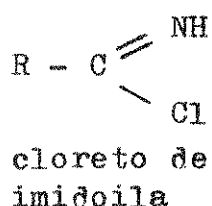
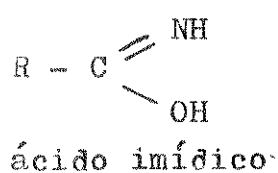
- C = N - e, estruturalmente estão relacionados com as azo  
 |  
 Halogênio

metinas : ( - C = N - )  
 |  
 H

A nomenclatura<sup>57</sup> desses compostos tem sido bastante variada ( pois não se tem muito conhecimento desse tipo de compostos ) assim como " iminocloreto ", " imidocloreto " e " cloreto de imidoila " . Entretanto parece mais conveniente relacioná-los como derivados dos ácidos imídicos : (RC = (NH)OH) .

Assim o composto PhCCl = NPh recebe o nome de cloreto de N-fenilbenzimidóila .

Podemos situar o grupo imidoila entre a série :



O estudo desses compostos está limitado aos cloretos, pois com relação aos iodetos e brometos não existe quase nada . Os brometos e iodetos são pouco estáveis e dificilmente é possível isolá-los com pureza . Recentemente (1972) surgiu um estudo<sup>62</sup> da síntese de fluoretos de imidoilas e compostos relacionados .

Essa classe de compostos é tão pouco conhecida



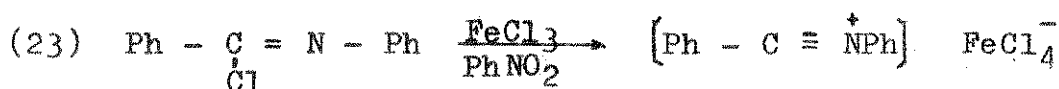
ainda sob o ponto de vista mecanístico, apesar de ter sido explorada inicialmente no século passado. No entanto, não podemos confiar totalmente nesses trabalhos, pois a falta de métodos físicos deixou algumas dúvidas com relação às estruturas propostas. Apenas mais tarde, quase que recentemente, voltou a surgir interesse no estudo desses compostos.

O espectro infravermelho desses compostos mostra frequências de absorção entre  $\nu_{C=N} \approx 1670 - 1690 \text{ cm}^{-1}$  que é um pouco mais alta do que para o caso das aldiminas ( $\nu_{C=N} \approx 1640 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ ).

A ligação entre o átomo de carbono e o de halogênio sofre heterólise facilmente, resultando numa ionização reversível, postulada<sup>63</sup> da seguinte forma:



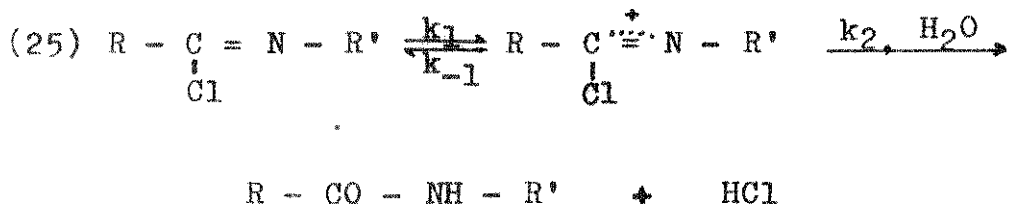
Essa tendência à ionização depende do grau de estabilização do íon nitrílio, da mobilidade do grupo abandonador e do poder ionizante do solvente. A estabilização do íon nitrílio é aumentada por grupos substituintes doadores de elétrons em ambos os anéis aromáticos ligados aos átomos da dupla heteropolar. A mobilidade do grupo abandonador envolve os fatores já discutidos na página 22, podendo ser aumentada pela sua complexação<sup>64</sup>, como ocorre nos exemplos:



## 2.2 - Sobre os Mecanismos de Reação

Como dissemos anteriormente, existem poucos estudos mecanísticos sobre esse tipo de compostos. O primeiro trabalho<sup>63</sup>, e o mais importante deles, trata de hidrólise dos cloretos de imidoila. Este estudo foi realizado pelo grupo de Ugi e publicado em 1962.

Ugi propõe que devido a estrutura dos cloretos de imidoila haverá formação de íons nitrílio que possuem uma estabilidade bastante grande e daí provocarem um mecanismo do tipo  $S_N1$ . Assim a reação de hidrólise ocorrerá pelo seguinte caminho:



Além disso a baixa eletrofilicidade do átomo de carbono da ligação heteropolar (C = N), inibe a possibilidade de ocorrer mecanismo do tipo adição-eliminação ( $AES_{N2}$ ) ou seja bimolecular.

Entretanto, esses compostos não seguem claramente uma cinética de primeira ordem. No início é mais acentuada a primeira ordem e, para maiores concentrações de substrato esse efeito é mais pronunciado, principalmente devido à presença dos íons cloreto na mistura de reação.

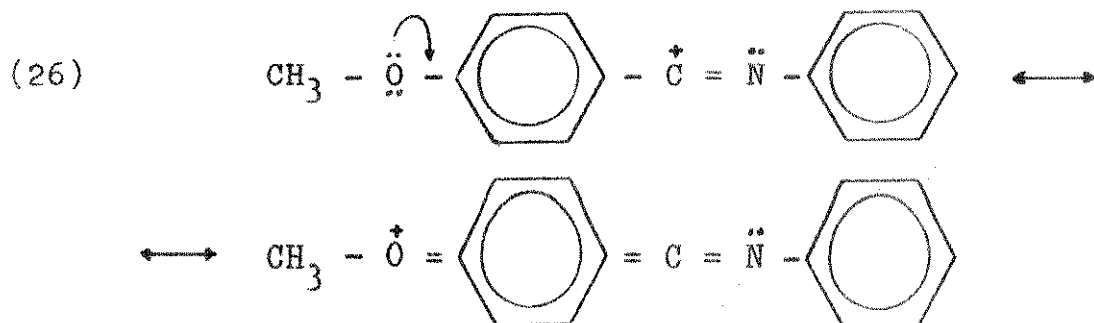
O autor expõe que para nucleófilos bastante reativos a cinética será de primeira ordem, sendo que então (da equação (25))  $k_2, \text{H}_2\text{O} = k_1$ .

( $k_2, \text{H}_2\text{O} =$  constante de velocidade com relação à água e  $k_1 =$  constante de velocidade do processo de ionização), onde ocorrerá o mecanismo do tipo  $S_N1$  - limite.

A velocidade de hidrólise dependerá da porcenta

gem da mistura água-acetona e em muitos casos poderá observar-se um aumento da velocidade pela adição de uma amina, onde o autor justifica pelo aumento de íons cloreto em solução. Ele sugere que a amina atacará o íon par intermediário, onde o limite superior da constante de velocidade será:  $k_1 = k_{\text{amina}}$  (constante de velocidade com relação à amina). Esse aumento de velocidade está relacionado com a divergência do caráter pseudo-unimolecular. Contudo, um aumento pode ocorrer pela reação direta da amina com o cloreto de imidoila.

Com relação aos grupos substituintes nos anéis aromáticos (no caso dos cloretos de imidoilas aromáticos) como se esperaria, observa-se um aumento da velocidade quando temos grupos que cedem eletrons e uma diminuição quando temos grupos que atraem eletrons (devido aos efeitos indutivo e mesomérico). Por exemplo o grupo metóxi na posição "para" do anel ligado ao carbono, provoca a formação de estruturas de ressonância, que estabilizam o íon nitrílio, aumentando a possibilidade de ataque pelo nucleófilo na mistura de reação:



Em 1971 surgiu outro trabalho<sup>65</sup> onde o autor, Rappoport faz um estudo de substituição nucleofílica aos cloretos de imidoilas usando como reagentes nucleofílicos as aminas. As determinações cinéticas foram realizadas por métodos espectrofotométricos e as aminas utilizadas foram morfolina e piperidina em benzeno como solvente (traz também alguns dados em acetonitrila).

O autor observa que a velocidade de reação aumenta com relação ao excesso da amina na mistura de reação.

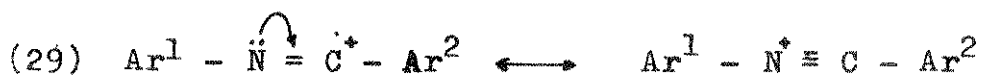
Colocando-se os valores de  $\sigma$  (constante dos substituintes da equação de Hammett, onde "x" é o grupo substitu





clorotioimidatos (  $\text{Ar}^1 - \text{N} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{SAr}^2$  ) e cloroformamidinas  
 (  $\text{Ar}^1 - \text{N} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{N}(\text{Me})\text{Ar}^2$  ) .

Foi observado que a velocidade de hidrólise é muito sensível às concentrações iniciais do substrato . O efeito é entendido em termos de íon comum . Em todos os casos observa-se cinética de primeira ordem . Estudando os valores encontrados para "  $\rho$  " (da equação de Hammett) os autores concluíram que o mecanismo ocorre através da formação de um intermediário azocarbônio e, os grupos substituintes ligados tanto ao anel ao lado do átomo de carbono como ao lado do átomo de nitrogênio , tem grande importância nas formas de ressonância que estabilizam o íon intermediário :



Os substratos mais reativos são também mais sensíveis à adição de íons cloreto e à presença de sais inertes , refletindo a natureza seletiva e estável do íon intermediário azocarbônio .

### 3. $\alpha$ -cloroximas

Com relação a estes compostos, cuja estrutura é do tipo  $-\text{C} = \underset{\text{OH}}{\text{N}}$  , as informações são ainda mais escassas . Na literatura o que temos encontrado são discussões sobre as estruturas das oximas e algumas cloroximas . Por exemplo os trabalhos de Ponzio e Baldracco se propõem a identificar as estruturas das cloroximas :



Também existem muitas referências, bastante antigas (1890 - 1930) sobre as suas sínteses .

No entanto, sobre estudos cinéticos e mecanísticos, que é o tópico que nos interessa, não encontramos, por enquanto, nenhum trabalho .

### III . PARTE EXPERIMENTAL



### III . Parte Experimental

#### 1. Materiais e Aparelhos

##### 1.1 - Aparelhos e Vidrarias

##### 1.1.1 - Termostatos

Inicialmente, para a faixa da temperatura ambiente, foi montado por nosso grupo com o material disponível no momento :

- uma cuba de vidro, isolada com isopor
- agitador mecânico
- um "relê" com uma lâmpada
- um termoregulador

Posteriormente utilizamos :

- Termostato Colora , de fabricação da MESSTECHNICK GMBH LORCH/WURTT

Precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Faixa de temperatura :  $-30,0^{\circ}$  a  $+40,0^{\circ}$  C

Banho de etanol

- Termostato FRIGOMIX , de fabricação da B.BRAUN WELSUNGEN AG.

Precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Faixa de temperatura :  $-30,0^{\circ}$  a  $+60,0^{\circ}$  C

Banho de etanol

##### 1.1.2 - Termômetro

Foi utilizado um termômetro de precisão graduado de  $0^{\circ}$  a  $50^{\circ}$  C .

Precisão de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$

O termômetro foi calibrado contra um termômetro padrão .

### 1.1.3 - Condutômetros

Inicialmente para as medidas de condutividade e létrica foi utilizada uma montagem que consistia em :

- ponte de Wheatstone, fabricada pela LEEDS & NORTHRUP
- galvanômetro de corrente alternada, fabricado por LEEDS & NORTHRUP
- filtro de corrente contínua

Depois foi utilizado o condutômetro : KONDUKTOS KOP E 365B METROHM HERISAU

escalas com precisão de:  $\pm 0,50 \cdot 10^{-6}$  e  $\pm 0,25 \cdot 10^{-6}$

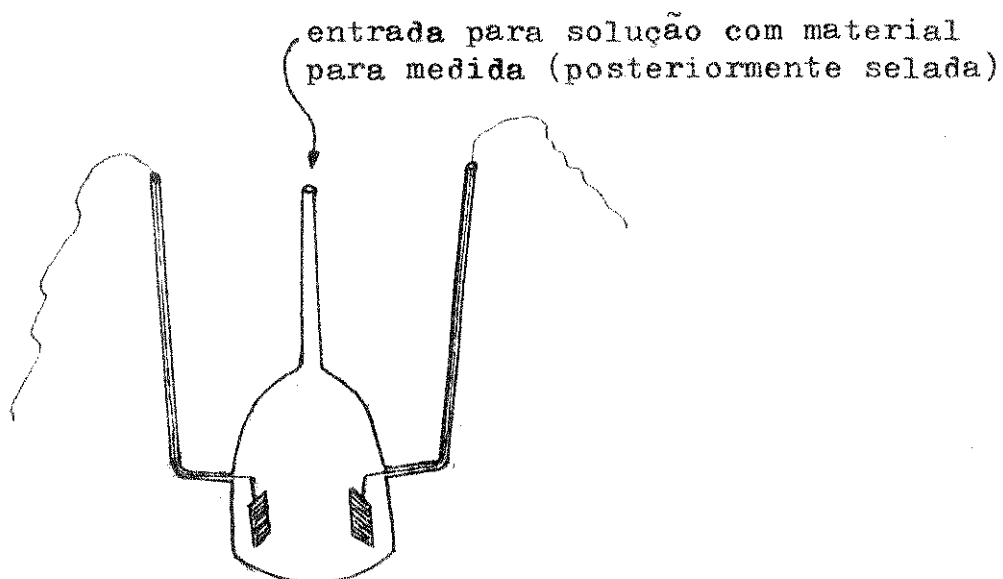
### 1.1.4 - Celas para medidas de condutividade

- celas para medida de condutividade de marca METROHM HERISAU E608, com constante de cela igual a:

$$\theta' = 0,75 \text{ cm}^{-1}$$

$$\theta'' = 0,73 \text{ cm}^{-1}$$

- cela para medida de condutividade à temperaturas elevadas : a cela consiste em uma ampola fechada tendo sido desenhada por nosso grupo e fabricada pelo vidreiro do Instituto . O esquema da cela consiste em :



### 1.1.5 - Cronômetro

Foi utilizado um cronômetro de marca HEUER  
Precisão de 0,5 segundos

### 1.1.6 - Tubos de Vidro

Foram utilizados tubos de vidro com 3 cm. de diâmetro e 14 cm. de comprimento para as medidas com maiores quantidades de substrato e de 2,5 cm. de diâmetro e 10 cm. de comprimento nos outros casos .

### 1.1.7 - Pipetas e Balões

Pipetas volumétricas e graduadas foram usadas para medidas dos substratos, reagentes e solventes .

Pipeta volumétrica constante com três saídas na parte superior, desenhada pelo nosso grupo foi utilizada para medidas de volume do reagente anilina .

As pipetas foram calibradas com vários solventes e em diversas temperaturas .

### 1.1.8 - Microbureta e Potenciômetro

Estes aparelhos foram utilizados nas dosagens de íon cloreto para determinarmos a pureza dos substratos .

- microbureta de marca METROHM E457 com capacidade de 5 ml.

- potenciômetro METROHM HERISAU E436, acoplado com a bureta automática

### 1.1.9 - Calculadora

Os cálculos das constantes de velocidade e parâmetros de Arrhenius foram realizados pelo computador modelo PDP 10 de fabricação DIGITAL, pertencente ao Centro de Computação

da Universidade Estadual de Campinas .

## 1.2 - Materiais

- solvente : a acetona foi utilizada como solvente em todas as determinações cinéticas . A procedência da acetona foi da MERCK. P.A.

- reagentes nucleofílicos :

a) água destilada

b) anilina da MERCK. P.A. , refluxada com zinco e destilada em seguida para se eliminarem os produtos de oxidação do ar .

## 2. Método e Procedimento geral para determinação da velocidade de reação

### 2.1 - Procedimento

#### 2.1.1 - Reações com água

Os substratos (cloretos de imidoila e  $\alpha$ -cloroximas) foram tomados em amostras de 20 - 30 mg. aproximadamente , e dissolvidos em 25 ml. de acetona . No caso de algumas  $\alpha$ -cloroximas, as amostras tomadas foram de aproximadamente 14 mg. e dissolvidas em 18 ml. de acetona, devido à pequena quantidade disponível .

Essas amostras dissolvidas em acetona estavam contidas em tubos próprios para as medidas de condutividade. Esses tubos foram termostatizados . Em outros tubos semelhantes termostatizou-se também a água destilada que seria usada como reagente nucleofílico .

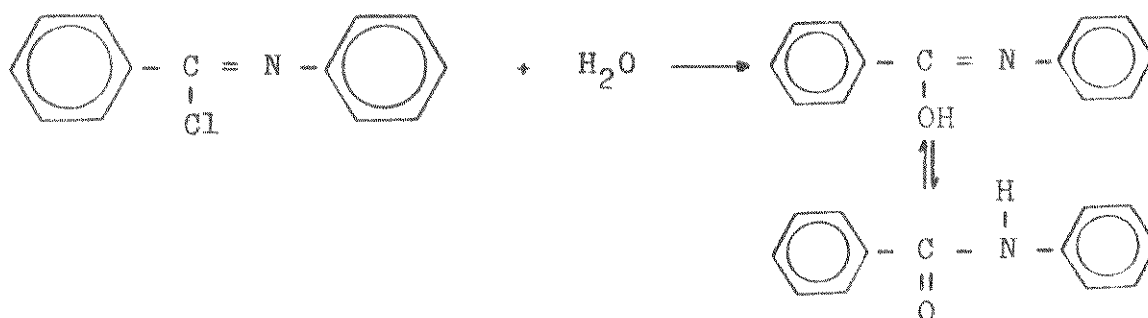
A seguir foram pipetadas alíquotas de 2 ml. da água (termostatizada) e adicionadas aos tubos contendo as mistu

ras de substrato e solvente . Agitaram-se as soluções formadas com um bastão de vidro e imediatamente após colocou-se a cela para se iniciarem as medidas de condutividade elétrica . Registraram-se então os valores das resistências do meio ( quando utilizada a primeira montagem com ponte de Wheatstone, galvanômetro e filtro de corrente contínua ) ou das condutâncias ( quando utilizamos o condutômetro ) e os valores dos tempos correspondentes .

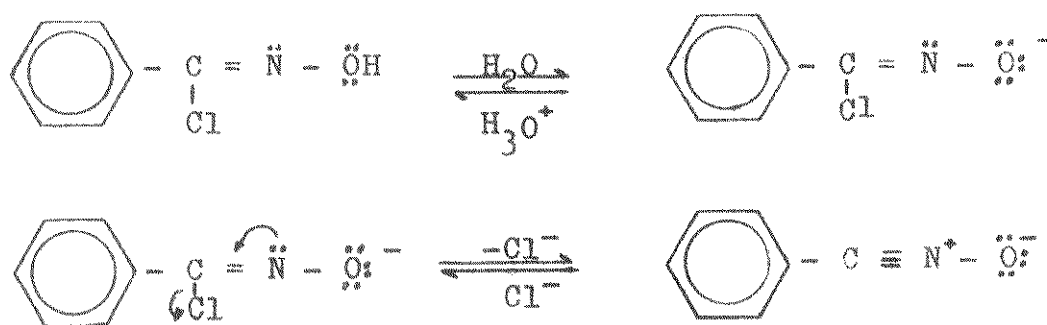
É necessário salientar que a cela para medida de condutividade havia sido mergulhada em um tubo contendo o solvente puro e termostatizada à mesma temperatura em que se processaria a reação . Procedeu-se dessa maneira, para se realizar a operação de "zerar" o condutômetro ou, quando utilizamos a montagem com a ponte de Wheatstone, fixarmos o "zero" da passagem de corrente no galvanômetro . Também dessa forma teríamos a cela de condutividade à mesma temperatura da amostra .

A reação geral do processo foi :

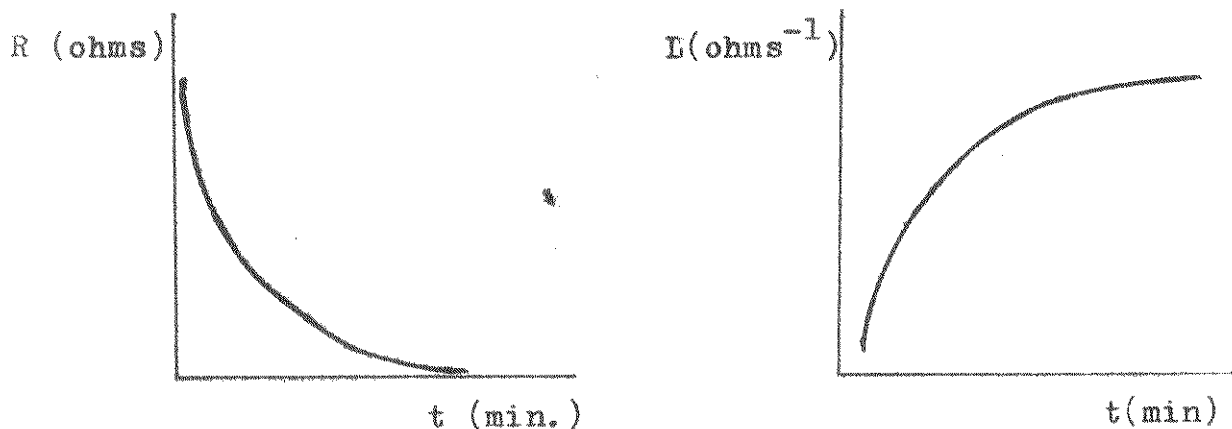
(30) para os cloretos de imidoila



(31) para as  $\alpha$ -cloroximas



Como podemos observar, o crescente aparecimento de íons  $H^+$  e  $Cl^-$  na mistura de reação fez com que, traçando-se os gráficos da resistência (ohms) contra tempo (minutos) ou condutância ( $ohms^{-1}$ ) contra tempo (minutos), obtivéssemos curvas (já esperadas) do tipo :



Este procedimento foi realizado para cada temperatura estudada .

### 2.1.2 - Reações com anilina

Da mesma forma que nas reações com água, foram tomadas amostras de 20 - 30 mg. dos substratos e dissolvidas em 25 ml. de acetona . Também, no caso de algumas  $\alpha$ -cloroximas utilizaram-se aproximadamente 14 mg. em 18 ml. de acetona . Os tubos foram termostatizados .

Em um balão volumétrico âmbar, colocaram-se 5 ml. (pipetados com a pipeta de 3 saídas) de anilina tratada e destilada, e 25 ml. de acetona. Agitou-se e levou-se o balão para termostatizar .

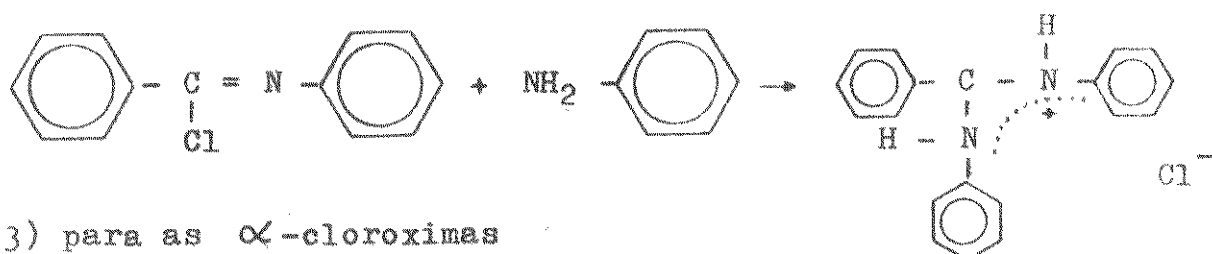
Foram então pipetados 1 ml. dessa solução anilina-acetona e adicionados aos tubos contendo substrato-acetona, tudo previamente termostatizado . Agitou-se com bastão de vidro e colocou-se a cela para medida de condutividade elétrica .

Registraram-se então os valores de resistência do meio ou de condutância, dependendo do aparelho utilizado, e os tempos correspondentes .

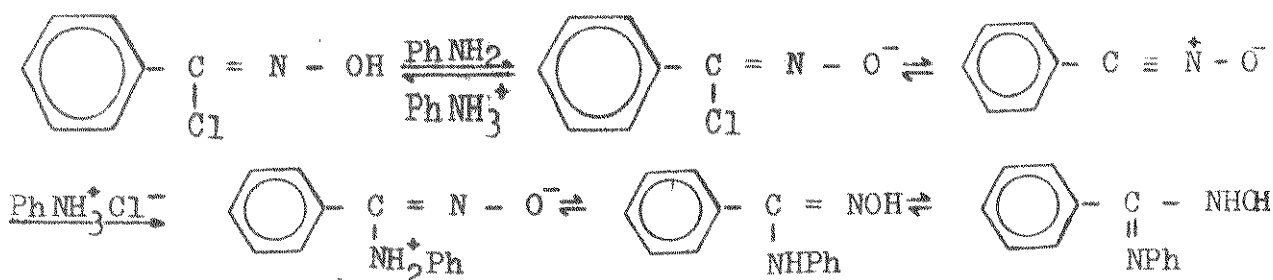
Tomou-se o mesmo cuidado com a cela de condutividade, isto é, termostatizou-se anteriormente em tubo com o solvente puro e dessa maneira aproveitou-se também para "zerar" a aparelhagem utilizada .

O esquema da reação geral é o seguinte :

(32) para os cloretos de imidoila



(33) para as  $\alpha$ -cloroximas

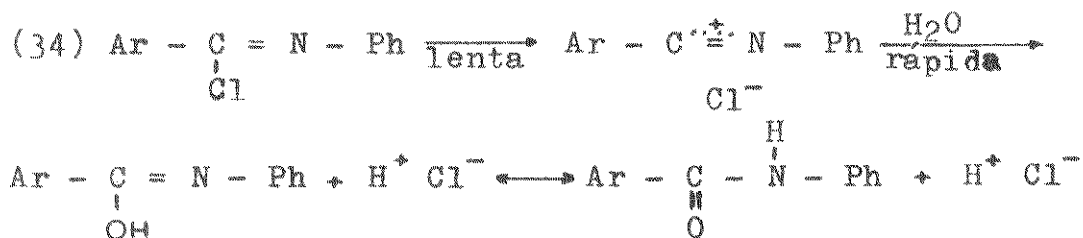


Neste caso também obtivemos o mesmo tipo de curvas ao tracarmos os gráficos da resistência (ohms) contra o tempo (minutos) ou da condutância ( $\text{ohms}^{-1}$ ) contra o tempo (minutos) .

## 2.2 - Método para cálculo das constantes de velocidade

O cálculo foi realizado utilizando-se o método da " Determinação da velocidade de reação com uma ponte de condutividade e corrente alternada " <sup>67</sup> . Esse método pode ser utilizado desde que as reações consideradas apresentem caráter unimolecular ou possam receber este tratamento sendo da ordem pseudo-unimolecular .

Consideremos a reação geral :



Representemos a concentração inicial do cloreto de imidoila (  $\text{Ar} - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{N} - \text{Ph}$  ) por  $[\text{CIMD}]_0$ , a sua concentração no decorrer da reação por  $[\text{CIMD}]$  e a concentração do ácido clorídrico formado por  $[\text{HCl}]$ , A expressão da lei de velocidade pode ser escrita assim :

$$(35) \quad \frac{d[\text{CIMD}]}{dt} = - \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = -k[\text{CIMD}]$$

onde  $k$  é a constante de velocidade de primeira ordem da etapa de ionização do cloreto de imidoila na reação (34).

Como :

$$(36) \quad [\text{HCl}] = [\text{CIMD}]_0 - [\text{CIMD}]$$

podemos escrever :

$$(37) \quad \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k ( [\text{CIMD}]_0 - [\text{HCl}] )$$

integrando-se a expressão teremos :

$$(38) \quad [\text{HCl}] = [\text{CIMD}]_0 ( 1 - e^{-kt} )$$

A medida de condutância do meio reacional é  $C$ , onde:

$$(39) \quad C = K_1 [\text{HCl}] + K_2 [X]$$



$K_1$  e  $K_2$  são constantes que incluem a constante de cela e a mobilidade dos íons em solução .

X representa a concentração de impurezas na forma de íons que possam estar presentes na solução .

Substituindo-se o valor de HCl na equação (38) na equação (39) :

$$(40) \quad C = K_1 [\text{CIMD}]_0 (1 - e^{-kt}) + K_2 [X]$$

A condutância do meio reacional num certo tempo "t" é C e a um tempo "t +  $\delta$ " (sendo  $\delta$  fixo)  $C_{t + \delta}$  .

Aplica-se a equação (40) para um tempo "t" e para um tempo "t +  $\delta$ " e temos :

$$C_t = K_1 [\text{CIMD}]_0 (1 - e^{-kt}) + K_2 [X]$$

$$C_{t + \delta} = K_1 [\text{CIMD}]_0 (1 - e^{-k(t + \delta)}) + K_2 [X]$$

subtraindo-se :

$$(41) \quad C_{t + \delta} - C_t = K_1 [\text{CIMD}]_0 (1 - e^{-k\delta}) e^{-kt}$$

logaritmizando :

$$(42) \quad \ln (C_{t + \delta} - C_t) = -kt + \ln (K_1 [\text{CIMD}]_0 (1 - e^{-k})) \quad \text{ou}$$

$$\ln (C_{t + \delta} - C_t) = -kt + \ln \{C\}$$

onde se obtém a expressão que representa a equação de uma reta, onde  $k$  é o coeficiente angular e  $\ln C$  o coeficiente linear .

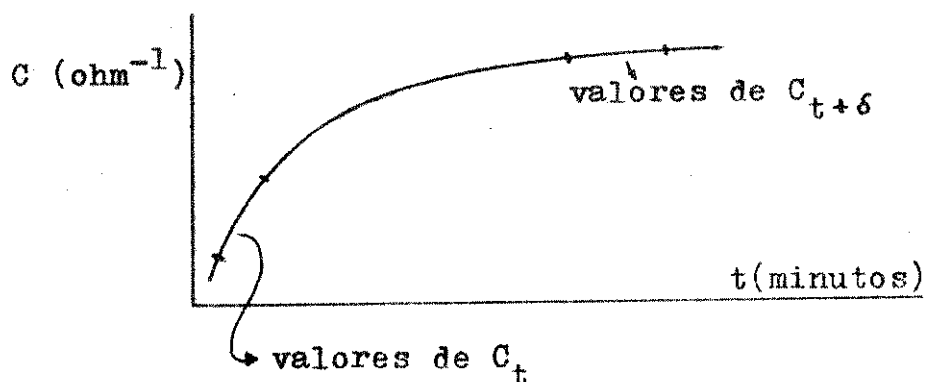
A constante de velocidade (k) não vai depender da constante de cela de uma reação para outra .

À partir dos gráficos de condutância ( $\text{ohm}^{-1}$ ) contra tempo (minutos) ou resistência (ohm) contra tempo (minutos) determinamos os valores das vidas médias das reações e toma

mos os valores para  $C_t$  e  $C_{t + \delta}$  ou ( $R_t$  e  $R_{t + \delta}$ ). Esses valores são escolhidos de maneira para conseguirmos uma melhor otimização da reta, seguindo os itens :

- separação de duas e meia vidas médias, se for possível, entre os valores de  $C_t$  e  $C_{t + \delta}$  ou ( $R_t$  e  $R_{t + \delta}$ ).
- em faixas que tenhamos grandes diferenças de mudança de condutância .

Por exemplo na curva :



Prosseguindo-se, esses valores de  $C_t$  e  $C_{t + \delta}$  e tempo são coletados (de 6 a 12 valores) para cada temperatura de reação . Esses valores são então substituídos na equação (42) e é aplicado o método dos mínimos quadrados para obtermos a melhor reta entre esses pontos. (No decorrer do cálculo os tempos obtidos em minutos foram convertidos em segundos) . Então , à partir dessa reta obtemos o valor da constante de velocidade ( $k$ ) . Esse processo pelo qual obtivemos o valor da constante de velocidade, coeficiente de correlação da reta e o erro percentual, foi realizado através de um programa para computador, elaborado por nós .

Como dissemos no início deste item o método utilizado é aplicável à reação com caráter unimolecular ou no caso de caráter bimolecular, reações que possam receber o mesmo tratamento sendo da ordem pseudo-unimolecular .

Assim, quando temos reação de caráter bimolecular utilizamos o reagente nucleofílico em excesso suficiente para garantirmos as condições pseudo-unimoleculares, isto é, o processo não irá depender da concentração do nucleófilo . Desse

modo, a constante de velocidade obtida será o valor de k de primeira ordem (pseudo-k) logo, para obtermos a constante de segunda ordem dividimos a mesma pela concentração do nucleófilo :

$$k_2 = \frac{\Psi k}{[\text{nucleófilo}]}$$

### 2.3 - Cálculos dos Parâmetros de Arrhenius

Os parâmetros de Arrhenius foram obtidos para cada conjunto de reações através dos valores das constantes de velocidade de cada reação, que foram lançados em gráficos sendo lnk (logaritmo naperiano da constante de velocidade) contra o inverso da correspondente da temperatura absoluta (1/T K<sup>-1</sup>).

Essas grandezas são ΔE<sup>‡</sup> ou E<sub>a</sub> que é a energia de ativação de Arrhenius e A ou B que é o fator frequência ou fator pré-exponencial. A energia de ativação representa a energia mínima que as moléculas devem possuir para formar o Estado de Transição e o fator frequência corresponde ao número de colisões entre as moléculas para que ocorra reação, de acordo com a teoria das colisões da velocidade. Esses parâmetros não podem ser determinados experimentalmente, mas apenas através da equação de Arrhenius :

$$(43) \quad E_a = \Delta E^\ddagger = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{(T_2)^{-1} - (T_1)^{-1}} \cdot R$$

onde:

R = constante universal dos gases

k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub> são as constantes de velocidade às respectivas temperaturas absolutas T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>.

Na forma diferencial temos :

$$(44) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

supondo-se que E<sub>a</sub> não varia com a temperatura :

$$(45) \quad \ln k = - \frac{E_a}{RT} + \text{cte.}$$

onde:

$$\text{cte.} = \log A \text{ ou } k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

onde:

A será o fator frequência ou fator pré-exponencial .

Portanto, as grandezas de Arrhenius são obtidas à partir das constantes de velocidade e, com esses valores podemos também obter outras constantes de velocidade às temperaturas desejadas .

Então, a equação utilizada é a (45) sendo que especificamos as unidades :

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

onde:

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

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

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

T = temperatura absoluta (K)

k = constante de velocidade de primeira ordem (  $\text{s}^{-1}$  )

Os valores da energia livre de ativação obtidos à partir da equação de Eyring que relaciona a constante de velocidade com a mesma (energia livre de Gibbs) :

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

ou

$$\Delta G^\ddagger = [-\ln k + \ln (k \cdot T / h)] \cdot R \cdot T$$

onde :

$\Delta G^\ddagger$  = energia livre de ativação (  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  )

k = constante de velocidade de primeira ordem (  $\text{s}^{-1}$  )

k' = constante de Boltzmann (  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  )

h = constante de Planck (  $\text{J} \cdot \text{s}$  )

T = temperatura absoluta (K)

R = constante universal dos gases ( J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> )

A entropia de ativação (  $\Delta S^\ddagger$  ) foi obtida à partir da expressão :

$$A = \frac{k_b T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

onde  $\Delta S^\ddagger = \left[ \ln A - \ln \frac{k_b T}{h} \right] \cdot R$

e o valor da entalpia de ativação (  $\Delta H^\ddagger$  ) da reação:

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

Os valores desses parâmetros foram determinados utilizando-se um programa para computação, elaborado por nós , havendo para cada reação um ajuste através de uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados . Os dados utilizados foram as constantes de velocidade e as respectivas temperaturas absolutas, como dissemos no início deste item .

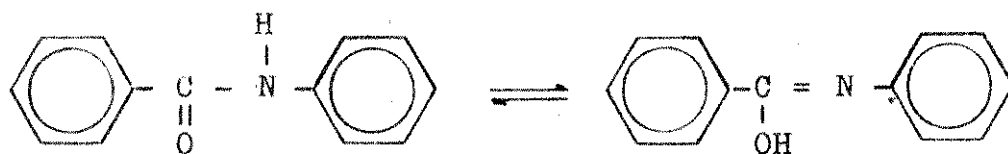
### 3. Sínteses e Determinações Cinéticas

#### 3.1 - Reação de hidrólise do cloreto de N-fenilbenzimidóila

##### 3.1.1 - Síntese

##### 3.1.1.1 - Benzanilida<sup>68</sup>

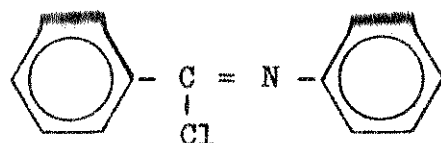
Inicialmente foi preparada a benzanilida, que é o composto de partida :



O composto foi obtido à partir da reação da anilina e cloreto de benzoila na presença de hidróxido de sódio . A reação desenvolveu calor e no final apresentou meio alcalino. Jogou-se a mistura de reação em água fria, filtrou-se por sucção e recristalizou-se em etanol.

Ponto de fusão obtido : 163 - 164°C (literatura: 162°C )

### 3.1.1.2 - Cloreto de N-fenilbenzimidóila<sup>69,70</sup>



A reação para obtenção deste composto foi reali-  
zada entre a benzanilida e cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) . Deixou-  
se em refluxo e depois destilou-se o excesso do cloreto de tio-  
nila, secando-se a seguir o resíduo sob vácuo . Obteve-se um só-  
lido amarelo pálido.

Ponto de fusão obtido : 37 - 39°C (literatura: 38 - 39°C)

Pelo fato de não encontrarmos, na época, informa-  
ções na literatura à respeito da grande labilidade do composto,  
perdemos inicialmente esta síntese, pois a sua simples exposi-  
ção ao ar por breve espaço de tempo, provocava reação com o va-  
por de água do ar. Consequentemente maiores cuidados foram re-  
queridos nos métodos de preparação, secagem, transferência e ma-  
nipulação do sólido . Passamos então a fazer essas operações so-  
b atmosfera de nitrogênio seco.

### 3.1.2 - Determinação das velocidades da reação e dos Parâmetros de Arrhenius

Seguimos o procedimento geral para determinação

da velocidade de reação conforme citamos no ítem 2.1.1 .

As reações foram seguidas no intervalo de temperatura de 0,05 a 25,15°C .

As constantes de velocidade e os parâmetros de Arrhenius foram determinados de acordo com os métodos descritos nos ítems 2.2 e 2.3 respectivamente . A seguir apresentamos os resultados obtidos para as constantes de velocidade às correspondentes temperaturas e para apenas uma das temperaturas as tabelas dos valores das resistências, tempo correspondentes,  $R_t$  e  $R_t + \delta$  . Também apresentamos o gráfico da resistência (ohms) contra tempo (minutos) para uma temperatura e o gráfico de  $\ln k$  contra  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) que é o gráfico de Arrhenius para esse estudo.

Tabela 1

Tempo (minutos)	Resistência ( $10 \Omega$ )	Tempo (minutos)	Resistência ( $10 \Omega$ )
0,97	5999	3,88	4700
1,58	5799	4,70	4600
1,73	5390	6,23	4500
2,12	5290	8,05	4400
2,33	5100	12,70	4350
2,58	5000	17,72	4300
2,92	4900	19,33	4290
3,33	4800	24,15	4280
		28,80	4280

Temperatura :  $24,05 \pm 0,05^\circ C$

Gráfico 1

Massa do substrato : 29,4 mg.

Tabela 2

$R_t$ (10 $\Omega$ )	$R_{t+\delta}$ (10 $\Omega$ )	Tempo (minutos)
5885	4348	1,0
5410	4335	1,5
5115	4325	2,0
4940	4318	2,5
4774	4310	3,0
4668	4308	3,5

Temperatura: 24,05°C

Constante de velocidade obtida  $k = 8,01 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Tabela 3

Constantes de velocidades obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Constante de veloc. $k (10^3)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
0,05±0,05	1,25	2,2	0,9992
9,60±0,05	2,93	2,1	0,9991
10,50±0,05	3,30	0,9	0,9998
16,25±0,05	4,23	3,7	0,9979
17,65±0,05	5,65	3,7	0,9972
19,70±0,05	6,71	2,8	0,9984
24,05±0,05	8,01	1,6	0,9994
24,75±0,05	7,48	0,8	0,9999
25,15±0,05	8,18	2,0	0,9994



Tabela 4

Parâmetros de Arrhenius

T (K)	T <sup>-1</sup> (10 <sup>4</sup> )	k (10 <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	ln k
273,21	36,60	1,25	- 6,684
282,76	35,36	2,93	- 5,830
283,66	35,25	3,30	- 5,714
289,41	34,55	4,23	- 5,466
290,81	34,38	5,65	- 5,177
292,86	34,14	6,71	- 5,004
297,21	33,64	8,01	- 4,828
297,91	33,56	7,48	- 4,896
298,31	33,52	8,18	- 4,806

Gráfico 2

O gráfico foi tracado com os dados acima tabe-  
lados . Os valores obtidos para as grandezas de Arrhenius foram:

$$E_a = 54,56 \text{ kJmol}^{-1}$$

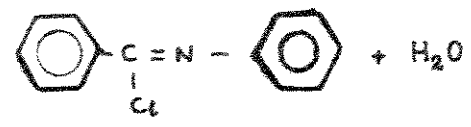
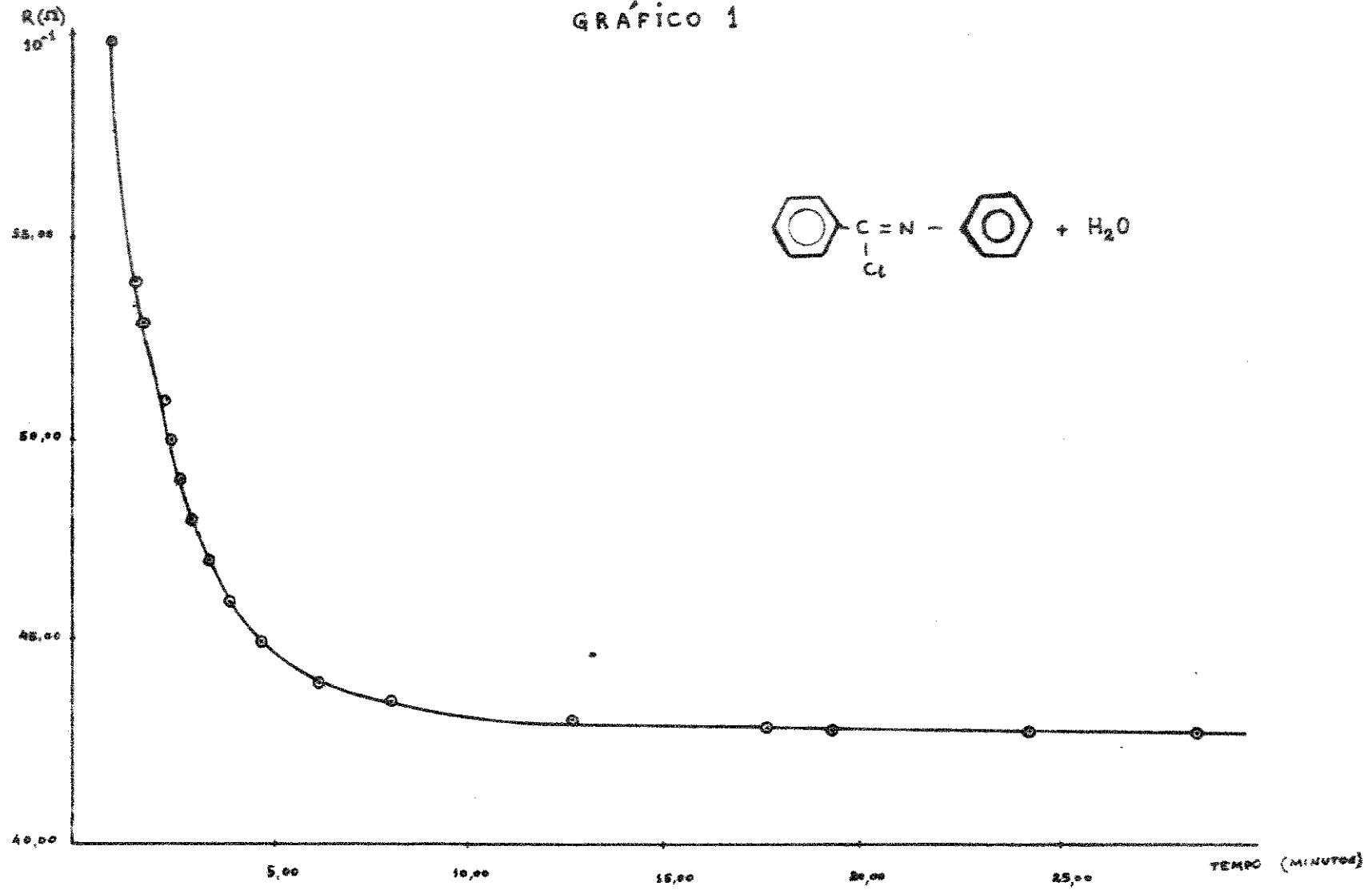
$$\log B = 7,44$$

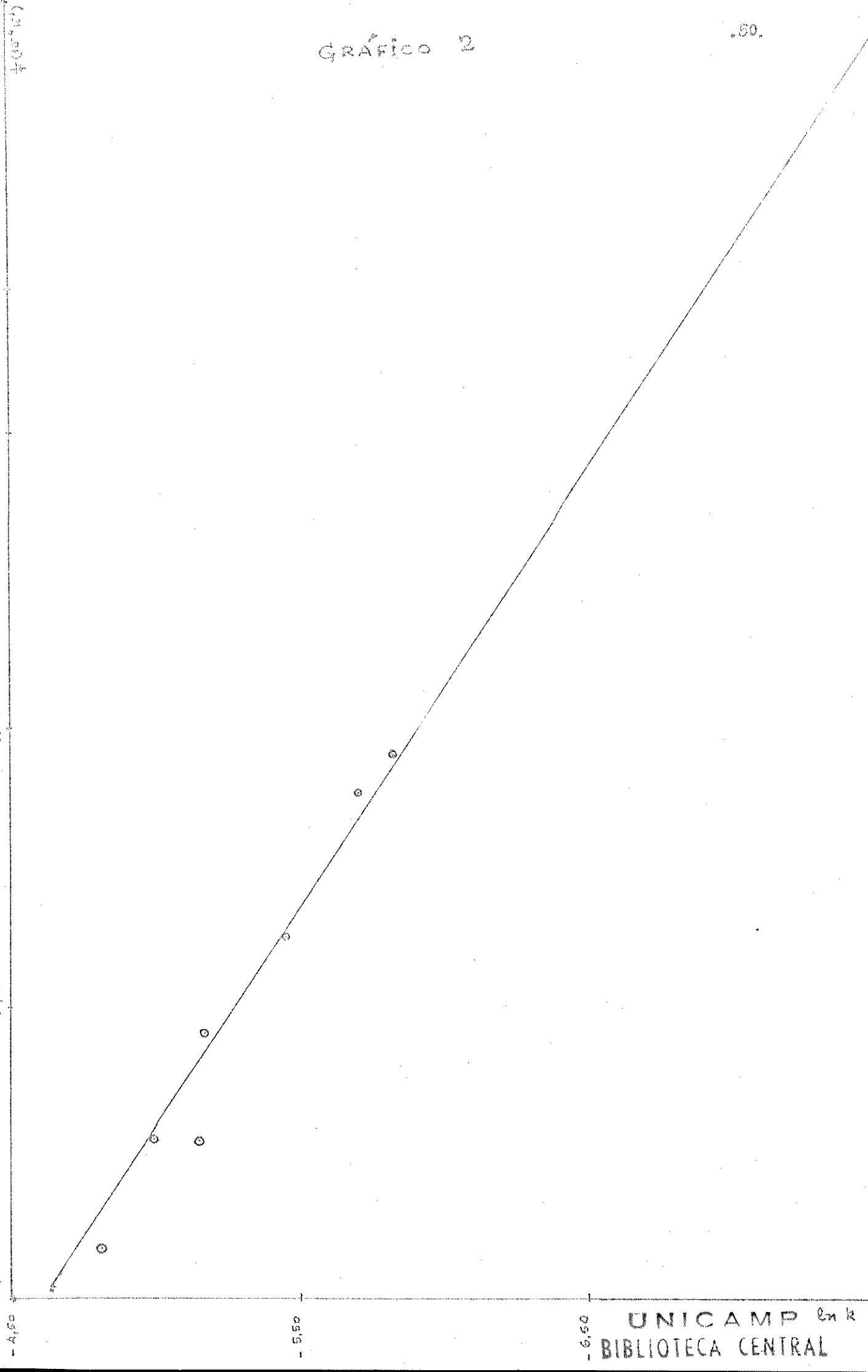
$$\Delta S^\ddagger = - 110,71 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 85,06 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 52,08 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 1





### 3.2 - Reação do cloreto de N-fenilbenzimidóila com anilina

#### 3.2.1 - Síntese

Já descrita no item 3.1.1 .

#### 3.2.2 - Determinação das velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius

Da mesma forma seguimos o procedimento geral descrito no item 2.1.2 .

As reações foram seguidas no intervalo de temperatura de 0,05 a 37,95°C .

O procedimento para o cálculo das constantes de velocidade e parâmetros de Arrhenius foi o mesmo que utilizado anteriormente .

Tabelamos a seguir os resultados das constantes de velocidade e para uma das temperaturas as tabelas e o gráfico dos dados utilizados para essas determinações .

Segue também o gráfico de Arrhenius .

Tabela 5

Tempo (minutos)	Resistência (ohms)	Tempo (minutos)	Resistência (ohms)
5,42	9980	24,42	5350
5,58	9880	27,28	5150
5,67	9780	29,07	5050
6,23	9380	32,78	4880
7,13	8880	33,78	4800
7,73	8580	35,93	4700
7,88	8480	38,57	4600
8,10	8390	41,58	4500
8,60	8180	44,65	4400
9,32	7900	48,62	4300
9,63	7800	53,37	4200
9,97	7700	58,83	4100
10,55	7500	66,05	4000
10,93	7400	74,85	3900
11,32	7300	86,45	3800
12,02	7100	102,85	3700
12,52	7000	119,75	3625
13,02	6900	133,20	3585
15,58	6400	152,75	3535
16,75	6200	168,31	3503
17,42	6100	182,75	3475
18,22	6000	193,12	3454
19,43	5850	204,12	3432
20,72	5700	214,32	3424
23,12	5450	222,23	3408

Temperatura :  $21,95 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Massa de substrato : 29,3 mg.

Gráfico 3

Tabela 6

$R_t$ ( $\Omega$ )	$R_{t+\delta}$ ( $\Omega$ )	Tempo (minutos)
7540	3845	10,0
7020	3825	12,0
6640	3810	14,0
6280	3795	16,0
6000	3780	18,0
5780	3765	20,0
5550	3750	22,0
5370	3740	24,0
5220	3725	26,0
5090	3715	28,0
4980	3705	30,0

constante de velocidade obtida :  $k = 5,14 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$

Tabela 7

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cte. veloc. $k(10^4)$	Cte. veloc. $\psi k(10^4)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
0,05 $\pm$ 0,05	0,29	0,54	2,3	0,9981
10,65 $\pm$ 0,05	0,88	1,65	6,3	(o)
16,15 $\pm$ 0,05	2,43	4,54	3,1	0,9957
20,20 $\pm$ 0,05	1,02	1,91	4,1	(o)
21,95 $\pm$ 0,05	2,75	5,14	1,2	0,9993
30,10 $\pm$ 0,05	14,35	26,80	3,8	0,9918
34,85 $\pm$ 0,05	2,82	5,27	4,9	(o)
37,95 $\pm$ 0,05	9,14	17,07	1,4	0,9991

(o) não utilizados no cálculo dos parâmetros de Arrhenius .

Tabela 8

## Parâmetros de Arrhenius

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )	ln k
273,21	36,60	0,29	-10,448
283,81	35,23	0,88	- 9,338
289,31	34,56	2,43	- 8,322
293,36	34,09	1,02	- 9,191
295,11	33,89	2,75	- 8,199
303,26	32,98	14,35	- 6,543
308,01	32,47	2,82	- 8,174
311,11	32,14	9,14	- 6,998

Gráfico 4

Os valores para os parâmetros de ativação foram:

$$E_a = 64,44 \text{ kJmol}^{-1}$$

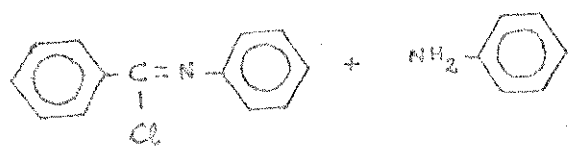
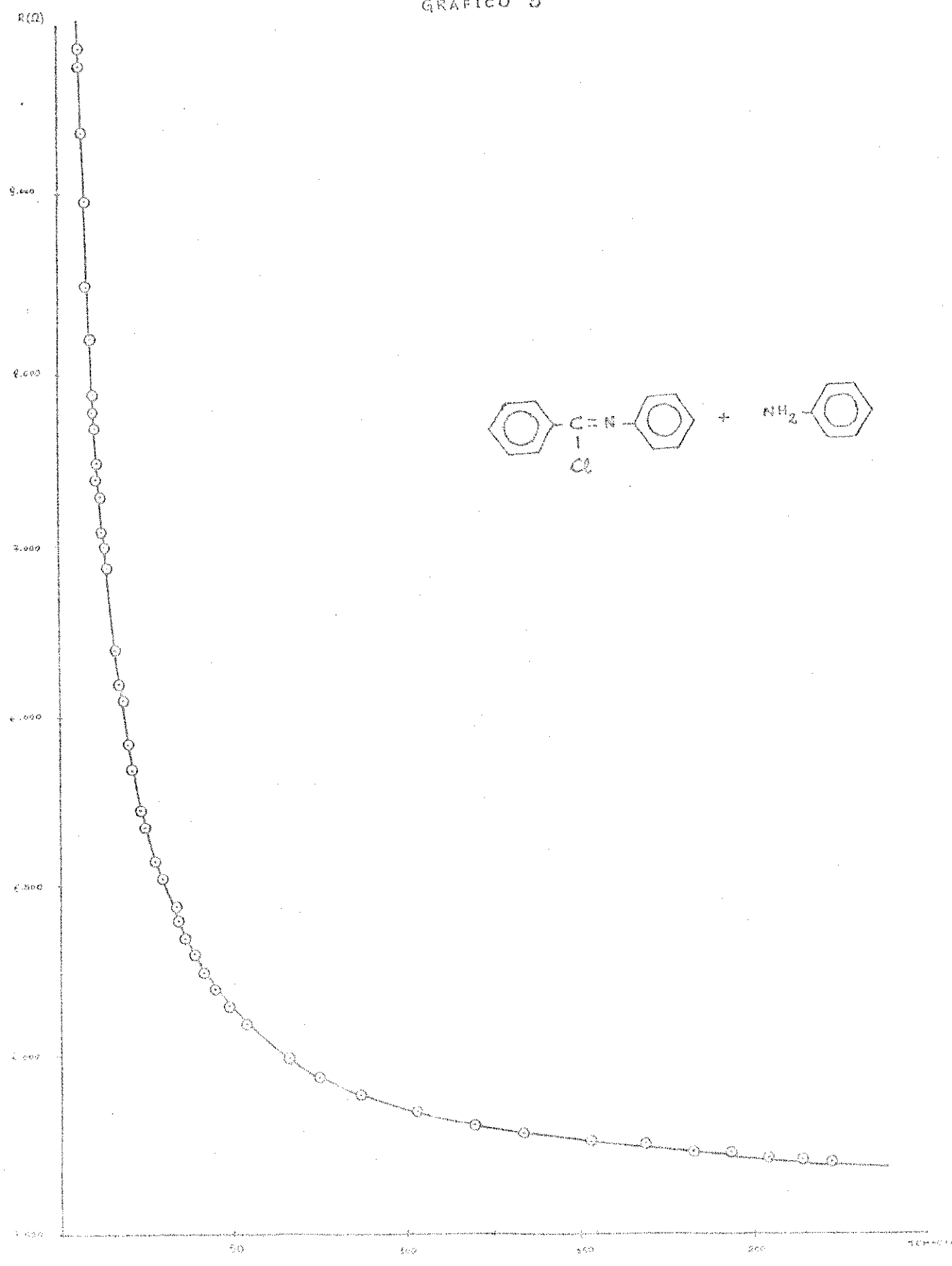
$$\log B = 7,843$$

$$\Delta S^\ddagger = -102,99 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

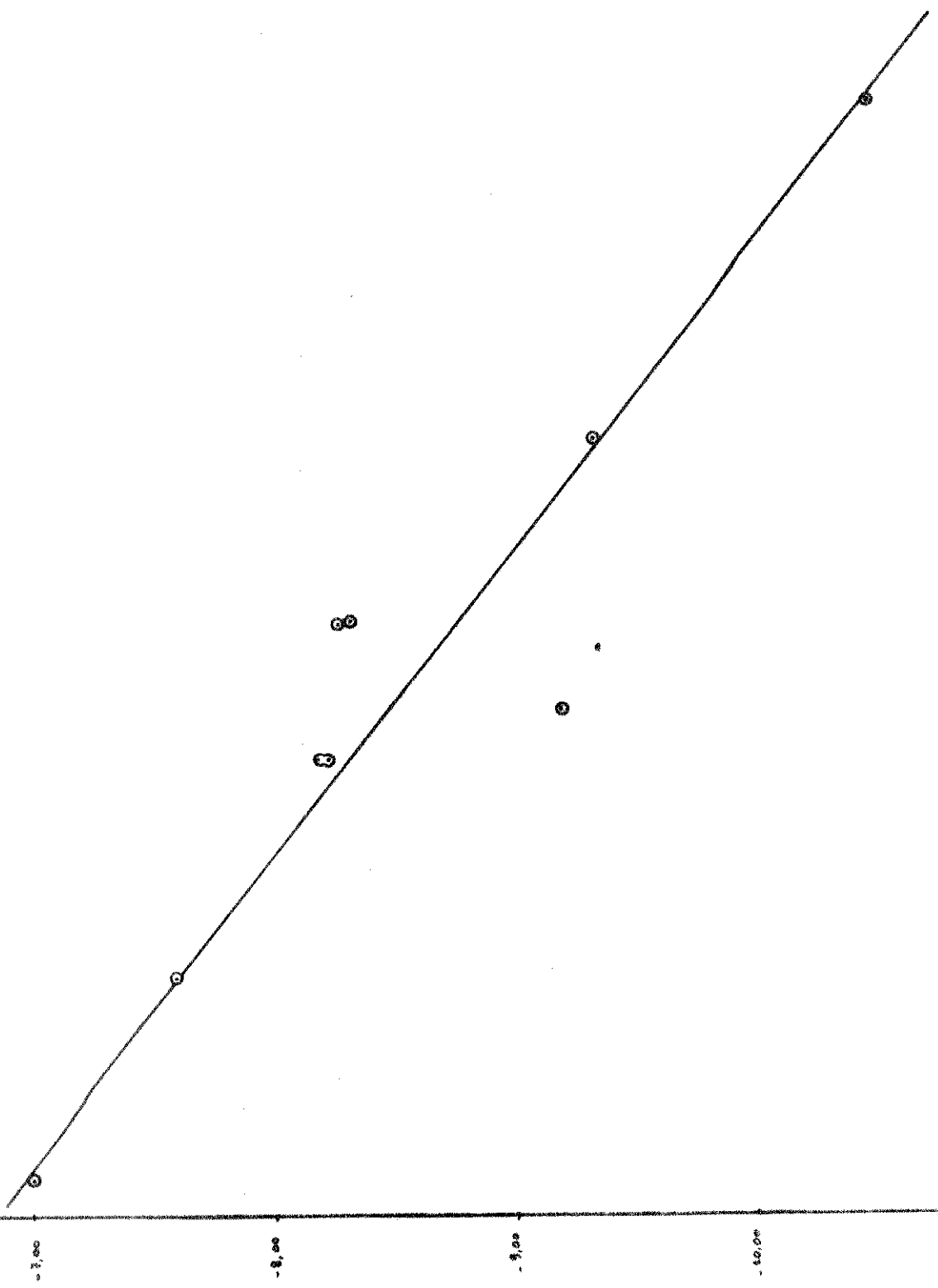
$$\Delta G^\ddagger = 92,35 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 61,96 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 3







### 3.3 - Reação de hidrólise do cloreto de N-fenilanisimidoila

#### 3.3.1 - Síntese

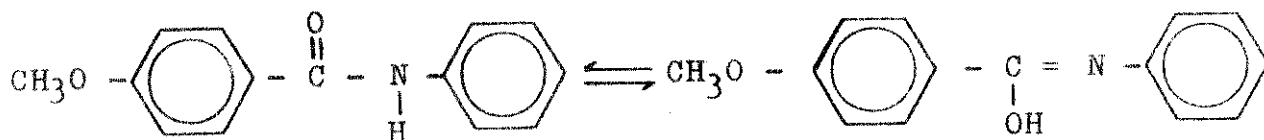
##### 3.3.1.1 - Cloreto de anisoila<sup>44</sup>



Partiu-se do ácido anísico e cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) na proporção de 1:1,5 respectivamente, refluxando-se a mistura durante uma hora .

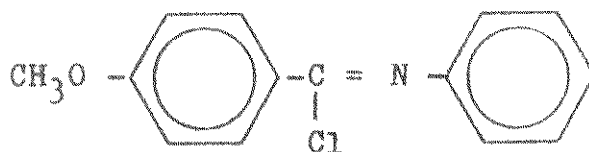
O cloreto de anisoila tem ponto de fusão de  $22^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição de  $145^\circ\text{C}$  à 14 mm. de pressão .

##### 3.3.1.2 - Anisanilida<sup>49</sup>



O composto foi sintetizado à partir do cloreto de anisoila e anilina utilizando-se como solvente acetona. A reação desenvolveu calor . Acrescentou-se mais solvente e filtrou-se por sucção .

Ponto de fusão obtido  $169 - 171^\circ\text{C}$  (literatura  $169 - 171^\circ\text{C}$  )

3.3.1.3 - Cloreto de N-fenilanisimidoila<sup>71</sup>

O cloreto de N-fenilanisimidoila foi preparado à partir da anisanilida e cloreto de tionila . Deixou-se em refluxo por uma hora, destilou-se o excesso do cloreto de tionila e secou-se o resíduo à vácuo .

Trata-se de um composto extremamente reativo, muito lábil e que portanto em contato com a umidade do ar se hidroliza facilmente . Foram tomadas medidas bastante cuidadosas com su preparação, manipulação, transferência e secagem . No entanto, conseguimos pequeno rendimento mas suficiente para as medidas cinéticas .

Ponto de fusão obtido 68 - 70°C (literatura 70°C )

## 3.3.2 - Determinação das velocidades da reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado : citado no item 2.1.1 .

As reações foram seguidas no intervalo de temperatura de : -19,50 à 0,05°C .

Cálculos das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius : o mesmo utilizado anteriormente .

A seguir os resultados das constantes de velocidade , as tabelas e o gráfico para uma determinada temperatura.

Seguem também o gráfico e os parâmetros de Arrhenius .

Tabela 9

Tempo (minutos)	Resistência (ohms)	Tempo (minutos)	Resistência (ohms)
1,32	2990	11,03	1900
1,58	2790	13,65	1850
1,74	2690	16,93	1810
2,27	2550	20,98	1780
2,70	2450	26,23	1760
3,30	2350	33,25	1745
4,57	2200	43,00	1735
5,87	2100	56,42	1730
7,77	2000	66,58	1729
9,50	1940	70,00	1729

Temperatura :  $-10,00 \pm 0,25^{\circ}\text{C}$

Massa do substrato : 26,0 mg.

Gráfico 5

Tabela 10

$R_t$ ( $\Omega$ )	$R_{t+\delta}$ ( $\Omega$ )	Tempo (minutos)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$R_{t+\delta}$ ( $\Omega$ )	Tempo (minutos)
2605,0	1967,5	3,0	2605,0	1955,0	3,0
2537,5	1962,5	3,4	2537,5	1950,0	3,4
2487,5	1957,5	3,8	2487,5	1945,0	3,8
2445,0	1952,5	4,2	2445,0	1940,0	4,2
2397,5	1947,5	4,6	2397,5	1937,5	4,6
2350,0	1942,5	5,0	2350,0	1935,0	5,0
2310,0	1940,0	5,4	2310,0	1930,0	5,4
2280,0	1935,0	5,8	2280,0	1927,5	5,8
2255,0	1932,5	6,2	2255,0	1925,0	6,2

Constante de velocidade obtida  $k = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Tabela 11

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Constante de veloc. k (10 <sup>3</sup> )	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
0,05±0,05	5,84	-	( )
-5,00±0,25	3,20	2,0	0,9988
-10,00±0,25	3,71	3,4	0,9960
-10,00±0,25	2,74	1,7	0,9990
-15,00±0,25	2,32	3,4	0,9959
-19,50±0,25	2,05	5,0	0,9900

Tabela 12

Parâmetros de Arrhenius

T (K)	T <sup>-1</sup> (10 <sup>4</sup> )	k (10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	ln k
273,21	36,60	5,84	- 5,144
268,16	37,29	3,20	- 5,744
263,16	37,80	3,71	- 5,596
263,16	37,80	3,74	- 5,901
258,15	38,74	2,32	- 6,067
253,66	39,42	2,05	- 6,192

Gráfico 6

Os valores para os parâmetros de ativação foram:

$$E_a = 30,90 \text{ kJmol}^{-1}$$

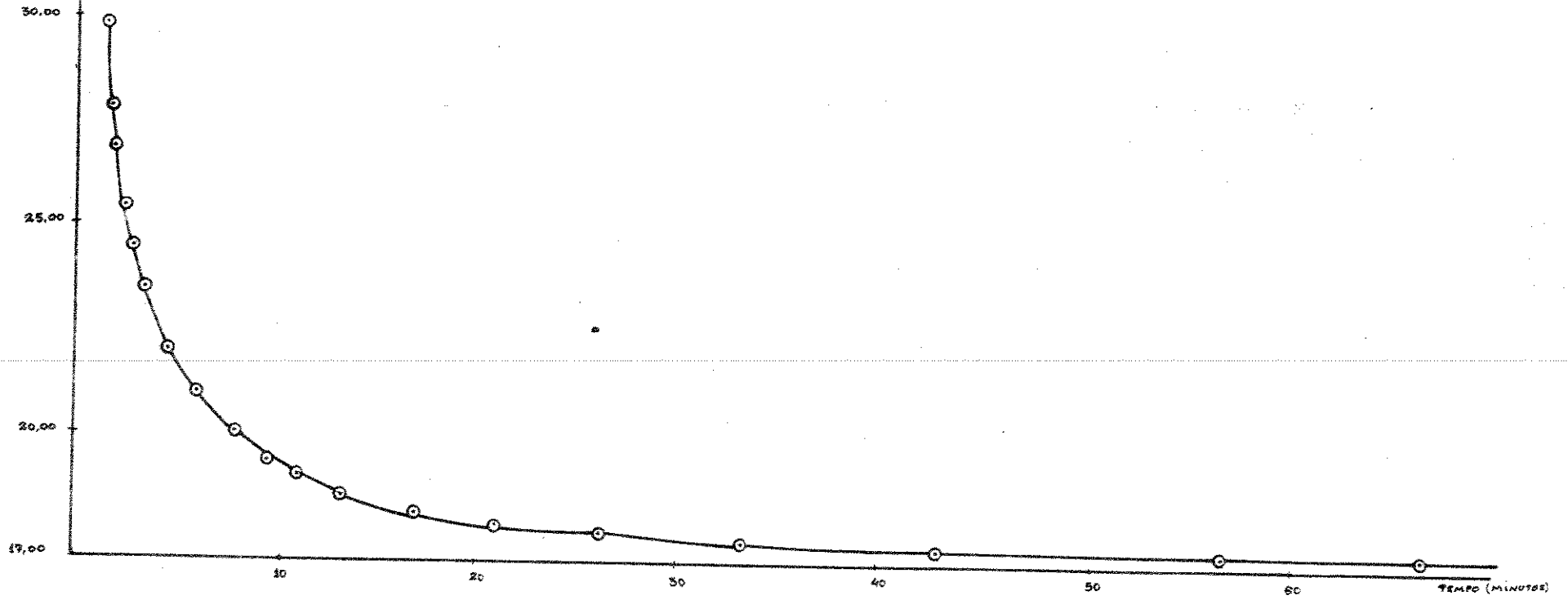
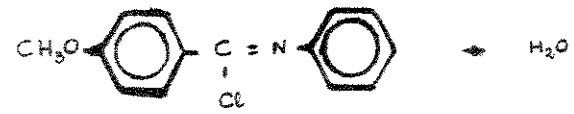
$$\log B = 3,565$$

$$\Delta S^\ddagger = -184,91 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

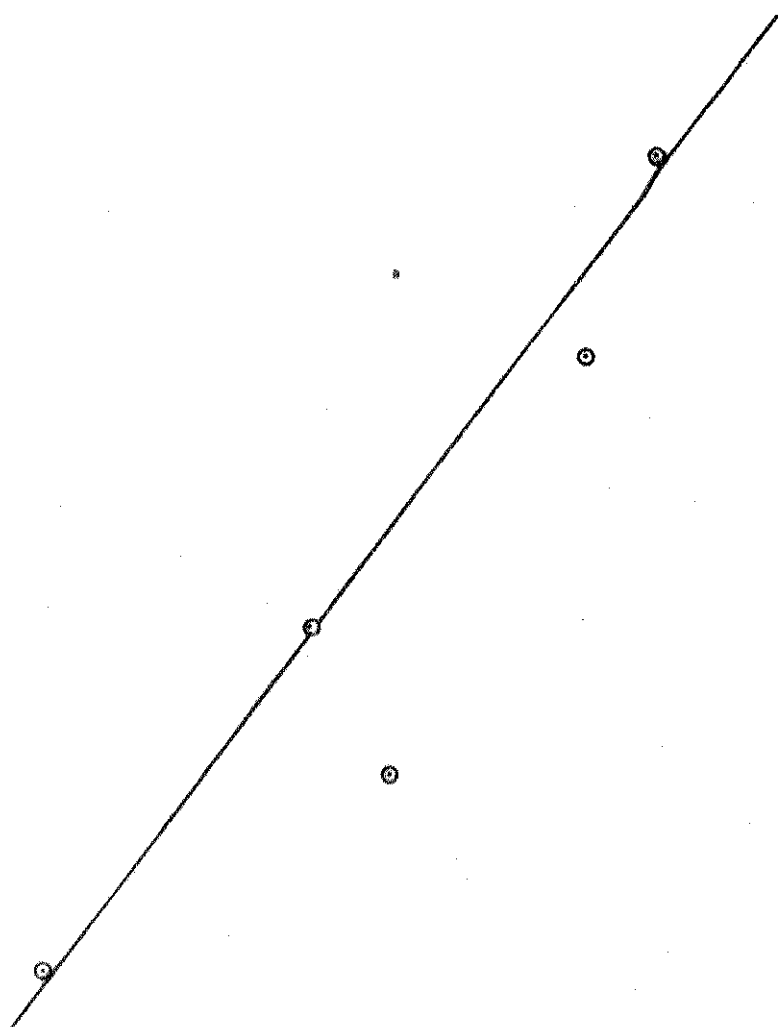
$$\Delta G^\ddagger = 83,55 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 28,42 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 5



# GRÁFICO 6



6.00

7.00

En h

3.4 - Reação do cloreto de  
N-fenilanisimidóila com anilina

3.4.1 - Síntese

Já descrita no item 3.3.1 .

3.4.2 - Determinação das velocidades  
de reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: citado no item 2.1.2 .

As reações foram seguidas no intervalo de temperatura de:  $-11,80$  à  $32,95^{\circ}\text{C}$  .

Cálculos das constantes de velocidade, parâmetros de Arrhenius : o mesmo método que foi utilizado anteriormente .

A seguir as constantes de velocidade, parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para determinada temperatura .



Tabela 13

Tempo (minutos)	Resistência (10 ohms)	Tempo (minutos)	Resistência (10 ohms)
1,25	5500	25,28	4100
1,72	5450	31,92	3900
2,22	5400	35,83	3800
2,77	5350	39,88	3700
3,40	5300	44,58	3600
3,98	5250	47,08	3550
4,62	5200	52,55	3450
5,17	5150	58,78	3350
5,88	5100	64,42	3270
6,57	5050	69,83	3200
7,25	5000	74,92	3140
7,92	4950	84,25	3040
9,42	4850	90,25	2980
11,83	4700	96,47	2930
13,40	4600	106,80	2850
14,53	4550	115,33	2790
15,62	4500	135,58	2670
16,72	4450	150,28	2600
17,72	4400	161,78	2550
20,03	4300	171,33	2510
22,58	4200	181,38	2470

Temperatura :  $0,55 \pm 0,25^{\circ}\text{C}$

Massa do substrato : 26,6 mg.

Gráfico 7

Tabela 14

$R_t$ ( $\Omega$ )	$R_{t+\delta}$ ( $\Omega$ )	Tempo (minutos)
54150	27375	2,0
52400	27275	4,0
50800	27150	6,0
49350	27050	8,0
48000	26950	10,0
46800	26825	12,0
45750	26700	14,0
44750	26600	16,0
43850	26500	18,0
43000	26400	20,0
42150	26275	22,0
41400	26175	24,0
40700	26075	26,0

Constante de velocidade obtida  $k = 9,85 \cdot 10^{-5} (\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l})$

Tabela 15

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cte. veloc. $\sqrt{k} (10^4)$	Cte. veloc. $k (10^5)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
$-11,80 \pm 0,25$	0,26	1,38	4,0	0,9952
$0,55 \pm 0,05$	1,84	9,86	1,2	0,9991
$10,40 \pm 0,05$	2,59	13,87	2,4	0,9963
$20,50 \pm 0,05$	3,73	19,98	2,5	0,9974
$20,50 \pm 0,05$	3,9	20,92	2,5	0,9973
$24,90 \pm 0,05$	4,49	24,01	2,8	0,9955
$30,10 \pm 0,05$	6,65	35,60	4,3	0,9924
$32,95 \pm 0,05$	6,40	34,25	-	( $\circ$ )

Tabela 16

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^5 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	ln k
261,36	38,26	1,38	-11,191
273,71	36,54	9,86	- 9,224
283,56	35,27	13,87	- 8,883
293,66	34,05	19,98	- 8,518
293,66	34,05	20,92	- 8,472
298,06	33,55	24,01	- 8,334
303,26	32,98	35,60	- 7,941
306,12	32,67	34,25	- 7,979

Gráfico 8

Os valores para os parâmetros de ativação foram:

$$E_a = 26,05 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\log B = 6,892$$

$$\Delta S^\ddagger = -121,20 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 59,69 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 23,57 \text{ kJmol}^{-1}$$

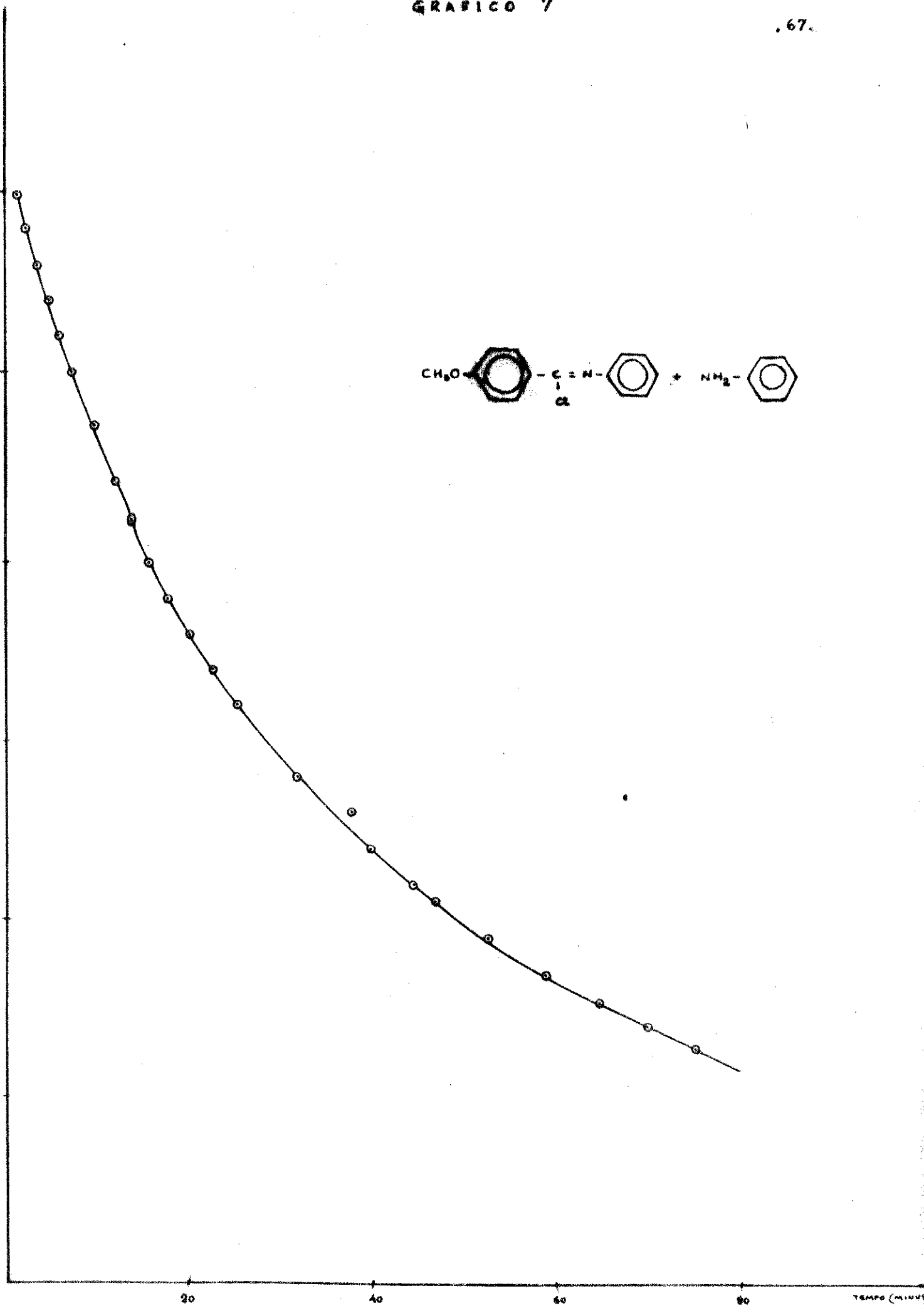
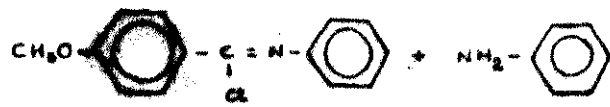
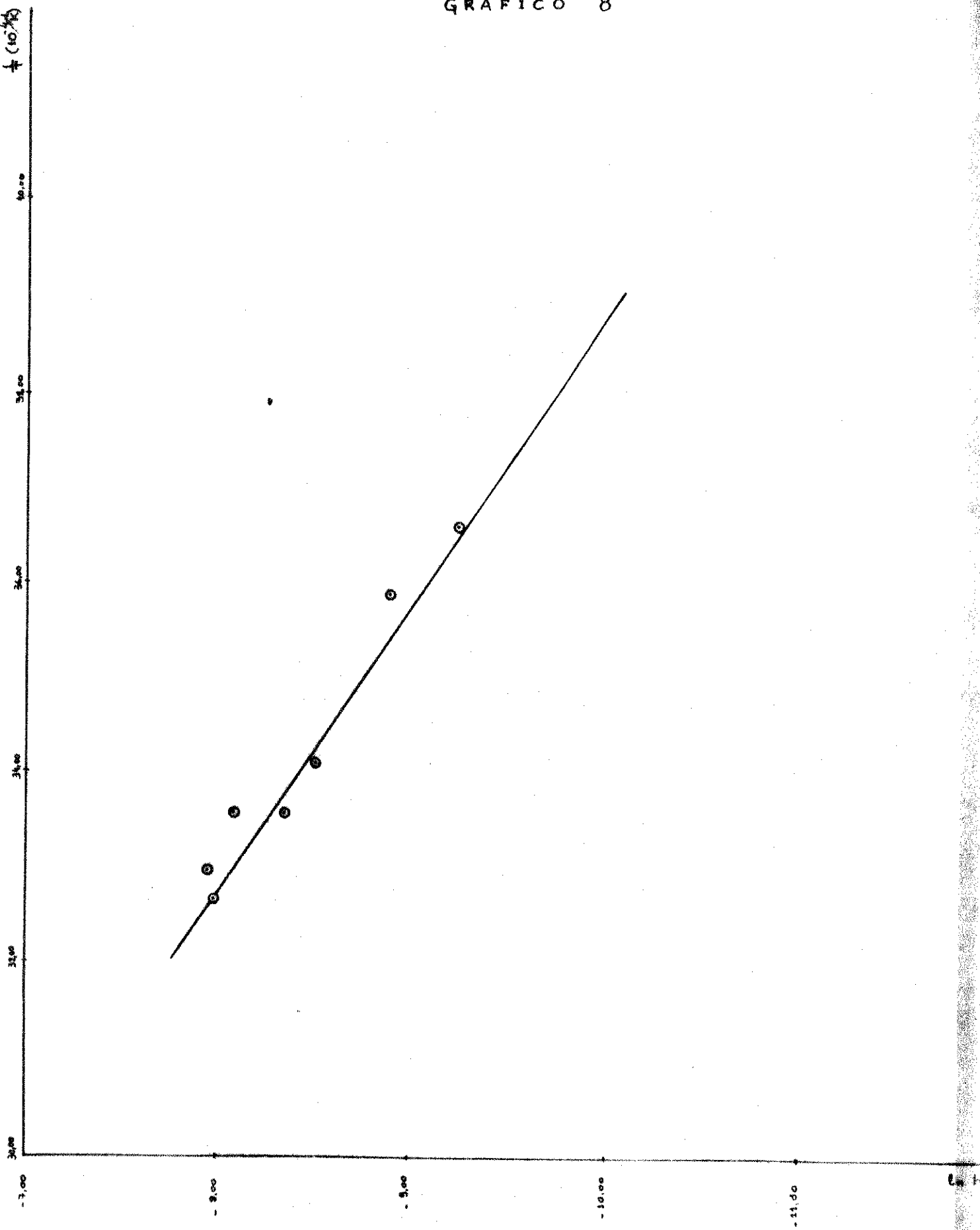


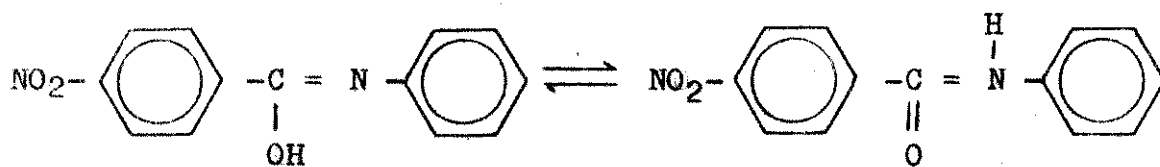
GRÁFICO 8



### 3.5 - Reação de hidrólise do cloreto de N-fenil-p-nitrobenzimidóila

#### 3.5.1 - Síntese

##### 3.5.1.1 - p-nitrobenzanilida<sup>72</sup>



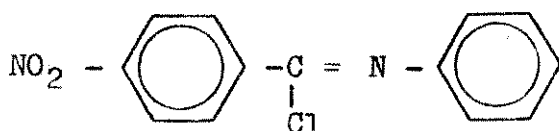
A síntese desta anilida foi realizada à partir do ácido p-nitrobenzóico, cloreto de tionila em clorobenzeno e dime<sub>til</sub>formamida como catalizador da reação .

À mistura dos componentes foi adicionada anilina em excesso que por condensação dá a p-nitrobenzanilida . Filtrou se por sucção. Recristalizou-se em clorobenzeno .

Ponto de fusão obtido 215,5°C ( literatura 206 - 209°C )

Visto que o composto que sintetizamos fundiu muito nitidamente e, o ponto de fusão da literatura abrange uma faixa de 3 graus, achamos que o nosso composto é consideravelmente mais puro que o da literatura .

##### 3.5.1.2 - Cloreto de N-fenil-p-nitrobenzimidóila<sup>73</sup>



Partiu-se da p-nitrobenzanilida bem seca (3 horas na estufa à 110°C) e pentacloreto de fósforo (PCl<sub>5</sub>) que foi finamente dividido . A mistura refluxou em um sistema para destilação até a evolução de ácido clorídrico e depois destilou-se à pressão reduzida o POCl<sub>3</sub> formado durante a reação .

A massa sólida restante foi tratada com benzeno quente, filtrou-se e deixou-se para cristalização .

Ponto de fusão obtido: 136 - 137,5°C (literatura: 137-138°C)

### 3.5.2 - Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: citado no item 2.1.1 .

As reações foram seguidas no intervalo de temperatura de  $-1,80$  à  $30,40^{\circ}\text{C}$  .

Cálculos das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius: o mesmo método que foi utilizado anteriormente .

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

Tabela 17

Tempo (minutos)	Condutância (ohms <sup>-1</sup> )	Tempo (minutos)	Condutância (ohms <sup>-1</sup> )
0,42	27,00	13,08	150,00
0,57	35,00	15,67	160,00
0,75	40,00	17,08	165,00
1,00	45,00	18,83	170,00
1,20	50,00	20,75	175,00
1,50	55,00	22,92	180,00
1,78	60,00	25,17	185,00
2,08	65,00	27,83	190,00
2,83	75,00	31,00	195,00
3,25	80,00	34,67	200,00
3,67	85,00	36,58	202,50
4,13	90,00	38,92	205,00
4,58	95,00	41,50	207,50
5,08	100,00	44,00	210,00
6,25	110,00	46,75	212,50
8,25	125,00	50,42	215,00
9,00	130,00	54,50	217,50
9,97	135,00	59,67	220,00
10,92	140,00		

Temperatura :  $30,35 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Massa de substrato : 26,6 mg.

Gráfico 9

Tabela 18

$L_t$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
45,00	218,50	1,0
62,00	219,00	2,0
76,50	219,50	3,0
88,00	220,00	4,0
98,50	220,50	5,0
107,50	221,00	6,0
115,50	221,30	7,0
122,50	221,50	8,0
129,00	221,80	9,0
135,00	222,00	10,0

Constante de velocidade obtida  $k = 1,26 \cdot 10^{-3} (s^{-1})$

Tabela 19

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Constante de veloc. $k (10^3 s^{-1})$	Erro (%)	Coefficiente de correl.da reta
$30,35 \pm 0,05$	1,26	2,6	0,9972
$25,65 \pm 0,05$	0,81	3,3	0,9956
$25,65 \pm 0,05$	0,73	3,8	0,9942
$14,00 \pm 0,05$	0,43	3,9	0,9938



Tabela 20

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^3 s^{-1}$ )	ln k
303,51	32,95	1,26	- 6,677
298,81	33,47	0,81	- 7,121
298,81	33,47	0,73	- 7,222
287,16	34,82	0,43	- 7,755

Gráfico 10

Os valores para os parâmetros de ativação foram

$$E_a = 82,45 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\log B = 14,410$$

$$\Delta S^\ddagger = 119,81 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 44,18 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 79,98 \text{ kJmol}^{-1}$$

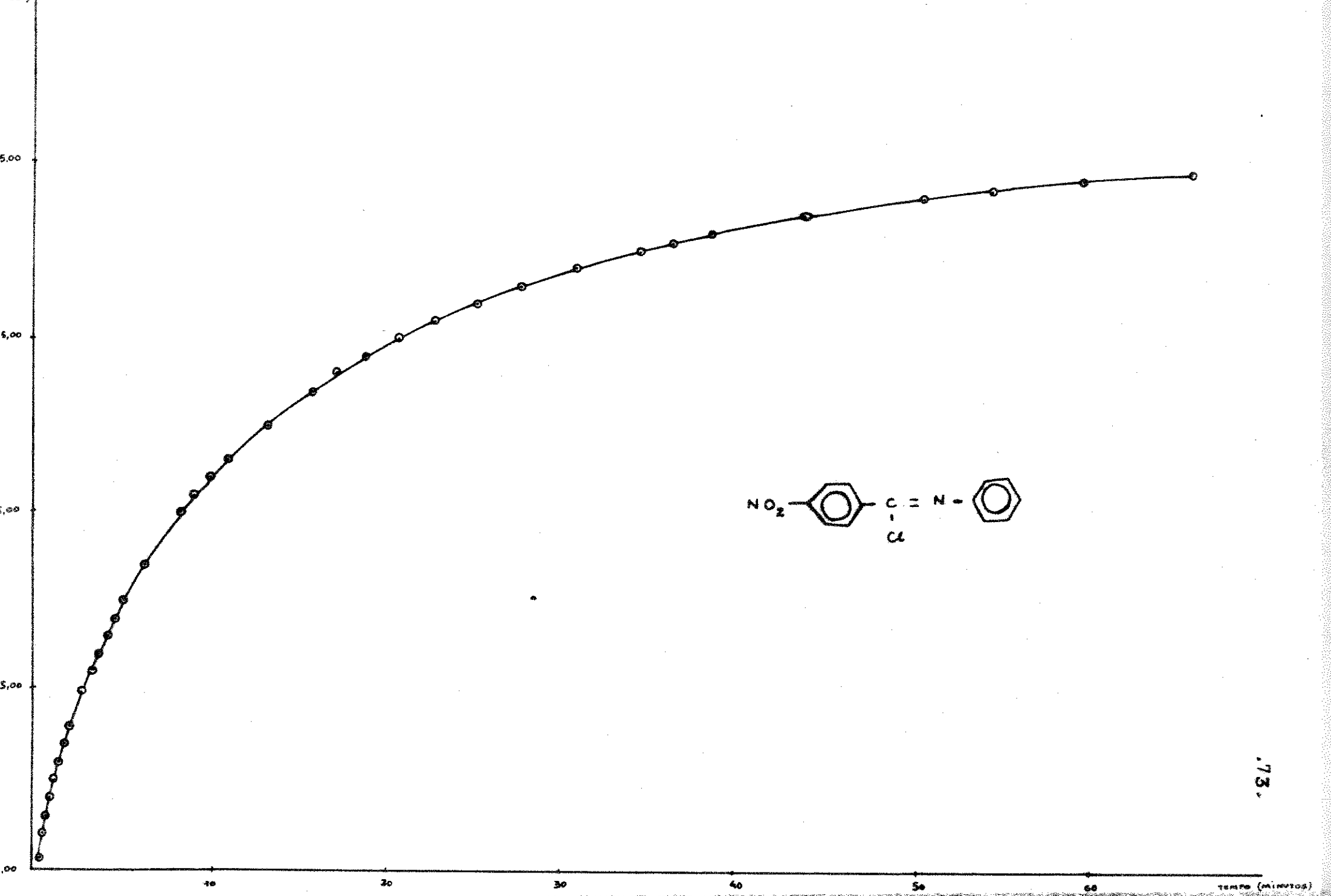


GRÁFICO 10

.74.

$\mu$  ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ )

36,00

34,00

33,00

32,00

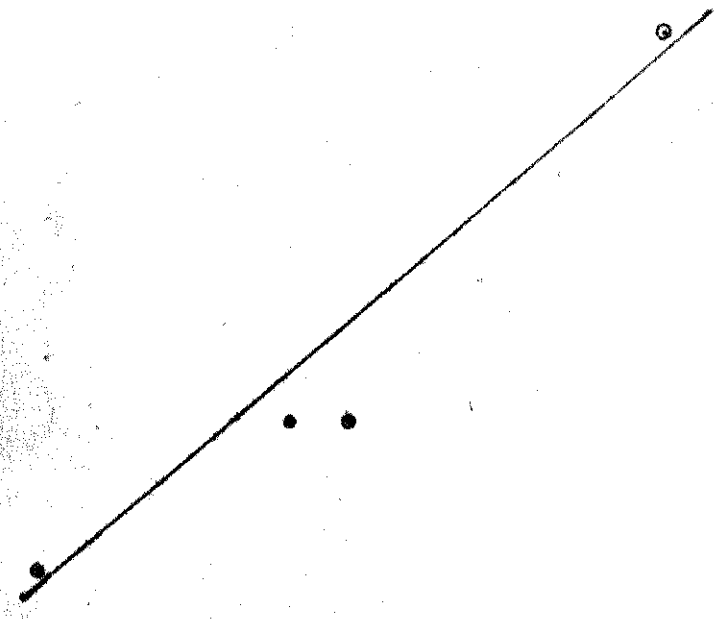
31,00

0,00

0,20

0,40

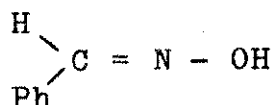
$\ln R$



## 3.6 - Reação de hidrólise da

$\alpha$ -clorobenzaldoxima (composto padrão da série)

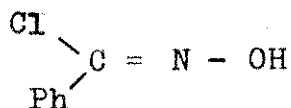
## 3.6.1 - Síntese

3.6.1.1 -  $\alpha$ -benzaldoxima<sup>74</sup>

Esta oxima foi obtida à partir da mistura do ben<sup>z</sup>aldeído e uma solução de hidróxido de sódio, adicionando-se o cloridrato de hidroxilamina bem lentamente, havendo desenvolvimento de calor .

Após resfriamento da mistura e adição de água , saturou-se o meio com CO<sub>2</sub> até a separação da emulsão que contém a  $\alpha$ -benzaldoxima . A oxima foi extraída com éter, secou-se e destilou-se com pressão reduzida (12 mm. Hg ) à 122 -124°C como previsto na literatura .

Ponto de fusão obtido : 35°C (literatura : 35°C )

3.6.1.2 -  $\alpha$ -clorobenzaldoxima<sup>75</sup>

A benzaldoxima foi dissolvida em clorofórmio , levou-se a temperatura da mistura até -15°C e passou-se um fluxo de cloro (Cl<sub>2</sub>) , isento de ácido clorídrico . A corrente de cloro foi passada pela solução até o desaparecimento de uma coloração verde que surge no início dando lugar a uma coloração amarela com forte desprendimento de ácido clorídrico .

Evaporou-se o excesso de clorofórmio e adicionou-se éter de petróleo leve até a precipitação da cloroaldoxima . Ponto de fusão obtido : 49,5 - 50,0°C (literatura: 48 - 50°C )

Esta síntese foi um pouco trabalhosa, pois até a certamos as condições ótimas de trabalho fizemos várias tentativas, desde que não tínhamos as informações necessárias na literatura .

Cálculo de quantidade de cloreto para verificação da pureza da  $\alpha$ -clorobenzaldoxima :

$$n_T = m/M$$

onde:

$n_T$  = numero total de moles

$m$  = massa de cloroxima

$$n_T = 9,2 \cdot 10^{-3} / 155,584 = 5,91 \cdot 10^{-5} \text{ moles (1)}$$

$$n_E = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$n_E$  = numero de equivalentes =  $n_T$

$V_{\text{AgNO}_3}$  = volume gasto de nitrato de prata

$N_{\text{AgNO}_3}$  = normalidade do nitrato de prata

$$n_E = n_T = 1,158 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0494 = 5,72 \cdot 10^{-5} \text{ moles (2)}$$

Comparando-se os valores em (1) e (2) obtivemos deslocamento de íon cloreto de 96,79% . portanto o composto estava em boas condições para fazermos as determinações cinéticas .

### 3.6.2 - Determinação das constantes de velocidade e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: O mesmo método do que no caso dos cloretos de imidoilas .

As reações foram seguidas no intervalo de temperatura de  $-0,15$  à  $34,95^{\circ}\text{C}$  .

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

Tabela 21

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )
0,75	6,25	50,67	15,50
2,00	6,50	54,75	16,00
3,58	7,05	59,42	16,50
5,08	7,50	66,58	17,25
6,92	8,00	72,17	17,80
9,00	8,50	77,83	18,30
11,17	9,00	85,00	19,00
13,50	9,50	92,20	19,50
15,83	10,00	99,67	20,00
18,25	10,50	110,58	20,75
21,00	11,00	119,42	21,30
25,08	11,75	124,25	21,55
30,20	12,60	132,00	22,00
31,00	12,75	142,58	22,50
34,00	13,25	153,58	23,00
39,50	14,00	161,00	23,40
40,92	14,25	169,00	23,60
46,75	15,00	177,00	23,95
		180,10	24,00

Temperatura :  $25,05 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Massa de substrato : 20,8 mg.

Gráfico 11

Tabela 22

$L_t$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
7,15	22,20	4,0
7,75	22,30	6,0
8,25	22,42	8,0
8,75	22,52	10,0
9,20	22,62	12,0
9,65	22,72	14,0
10,05	22,80	16,0
10,42	22,90	18,0
10,80	22,98	20,0
11,20	23,08	22,0
11,55	23,13	24,0
11,90	23,20	26,0
12,25	23,30	28,0
12,60	23,35	30,0
12,90	23,45	32,0
13,20	23,50	34,0

Constante de velocidade  $k = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Tabela 23

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Constante de veloc. $k \text{ (} 10^4 \text{ s}^{-1}\text{)}$	Erro (%)	Coefficiente de correl.da reta
34,95 $\pm$ 0,05	3,23	1,6	0,9983
34,95 $\pm$ 0,05	3,16	2,0	0,9972
30,15 $\pm$ 0,05	2,49	1,6	0,9982
25,05 $\pm$ 0,05	2,08	0,9	0,9993
20,00 $\pm$ 0,05	1,73	1,4	0,9984
20,00 $\pm$ 0,05	1,57	1,6	0,9982
14,90 $\pm$ 0,05	0,92	1,5	0,9985
9,90 $\pm$ 0,05	0,62	1,1	0,9991
0,10 $\pm$ 0,05	0,28	2,4	0,9959
-0,15 $\pm$ 0,05	0,25	1,4	0,9981

Parâmetros de Arrhenius

Tabela 24

T (K)	T <sup>-1</sup> (10 <sup>4</sup> )	k (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	ln k
308,11	32,46	3,22	- 8,038
308,11	32,46	3,15	- 8,061
303,31	32,97	2,48	- 8,299
298,21	33,53	2,07	- 8,480
293,16	34,11	1,73	- 8,661
293,16	34,11	1,57	- 8,757
288,06	34,71	0,91	- 9,295
283,06	35,33	0,61	- 9,693
273,26	36,60	0,27	-10,490
273,01	36,63	0,25	-10,585

Gráfico 12

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 49,99 \text{ kJmol}^{-1}$$

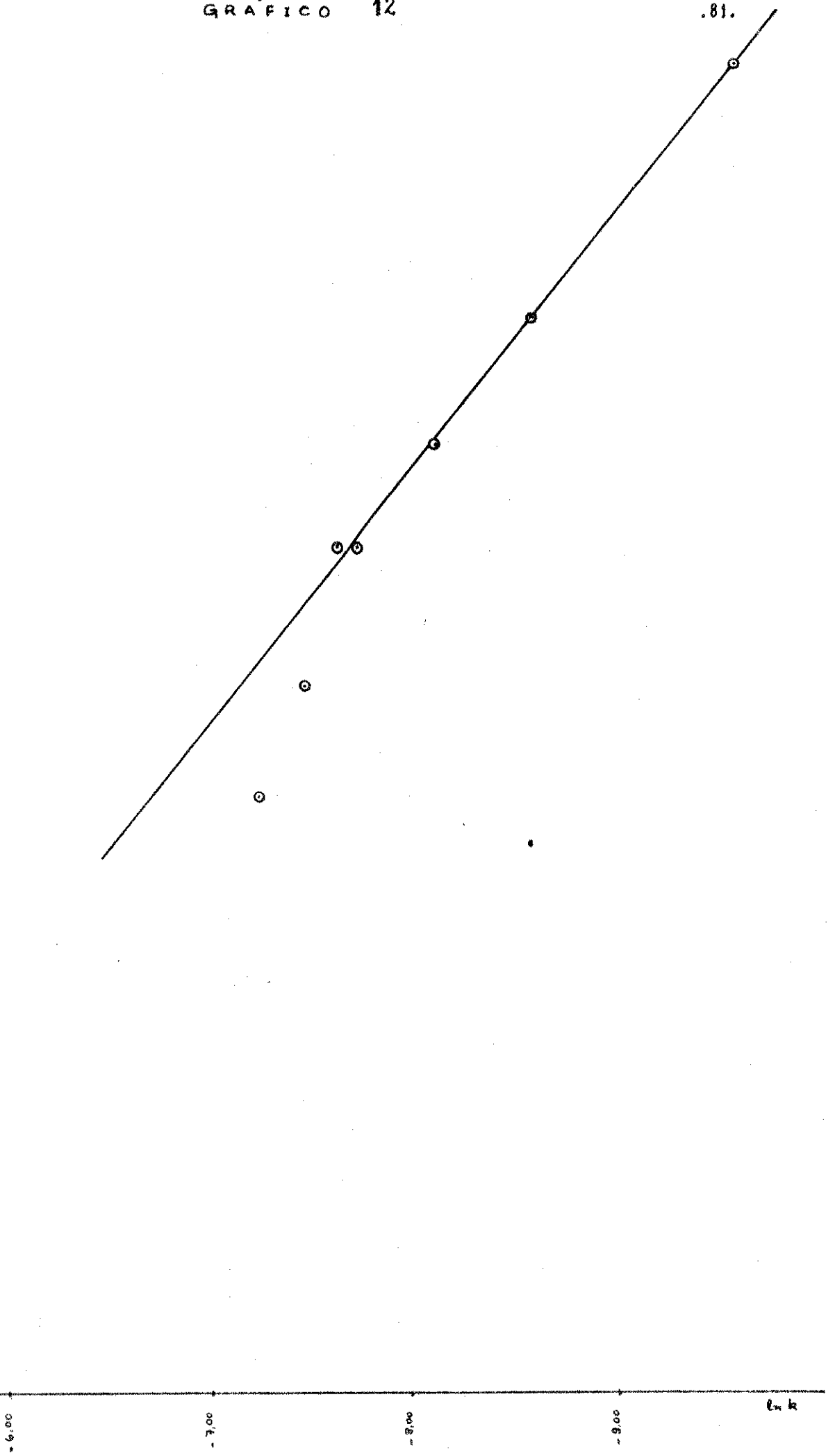
$$\log B = 4,992$$

$$\Delta S^\ddagger = - 157,7 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 94,52 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 47,51 \text{ kJmol}^{-1}$$





### 3.7 - Reação da $\alpha$ -clorobenzaldoxima com anilina

#### 3.7.1 - Síntese

Já mencionada no item 3.6.1 .

#### 3.7.2 - Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado : o mesmo método que anterior-  
mente .

As reações foram seguidas no intervalo de tempe-  
ratura de 0,80 à 34,90°C

A seguir as constantes de velocidade, parâmetros  
de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatu-  
ra .

Tabela 25

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )
1,58	6,50	25,25	13,00
4,25	7,50	28,00	13,50
5,17	7,75	32,67	14,25
6,20	8,00	34,58	14,50
7,75	8,50	38,75	15,05
9,50	9,00	42,42	15,50
11,17	9,50	47,42	16,00
13,00	10,00	53,00	16,50
15,67	10,75	59,00	17,00
16,75	11,00	67,00	17,55
18,42	11,50	73,20	18,00
20,42	12,00	80,58	18,50
23,17	12,50	90,00	19,10
97,58	19,50	144,00	21,80
			continua

continuação

102,00	19,75	149,50	22,00
112,00	20,30	165,50	22,60
116,00	20,50	175,00	23,00
126,00	21,00	183,00	23,25
137,00	21,50	193,00	23,60

Temperatura :  $25,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ 

Massa do substrato : 21,1 mg.

Gráfico 13

Tabela 26

$L_t$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
6,60	22,78	2,0
7,30	22,85	4,0
7,95	22,93	6,0
8,55	23,00	8,0
9,15	23,10	10,0
9,70	23,18	12,0
10,25	23,23	14,0
10,80	23,30	16,0
11,30	23,35	18,0
11,80	23,43	20,0
12,20	23,50	22,0
12,70	23,60	24,0
13,10	23,65	26,0
13,50	23,70	28,0
13,85	23,75	30,0

Constante de velocidade  $k = 1,15 \cdot 10^{-4} (\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$

Tabela 27

Temperatura (°C)	Cte. veloc. $\gamma k (10^4)$	Cte. veloc. $k(10^4)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
34,90±0,05	2,94	1,57	6,2	0,9734
30,00±0,05	3,39	1,82	4,2	0,9884
30,00±0,05	2,98	1,59	4,5	0,9869
25,00±0,05	2,93	1,57	0,7	0,9996
20,00±0,05	2,15	1,15	0,5	0,9998
14,95±0,05	1,55	0,83	1,2	0,9990
10,00±0,05	0,97	0,52	0,9	0,9995
0,80±0,05	0,55	0,30	3,4	0,9924

## Parâmetros de Arrhenius

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^4 \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	ln k
308,06	32,46	1,57	- 8,759
303,16	32,99	1,81	- 8,617
303,16	32,99	1,59	- 8,747
298,16	33,54	1,57	- 8,759
293,16	34,11	1,15	- 9,071
288,11	34,71	0,82	- 9,409
283,16	35,32	0,51	- 9,884
273,96	36,50	0,29	-10,448

Gráfico 14

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 45,11 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\log B = 4,071$$

$$\Delta S^\ddagger = - 175,3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 94,89 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 42,63 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 13

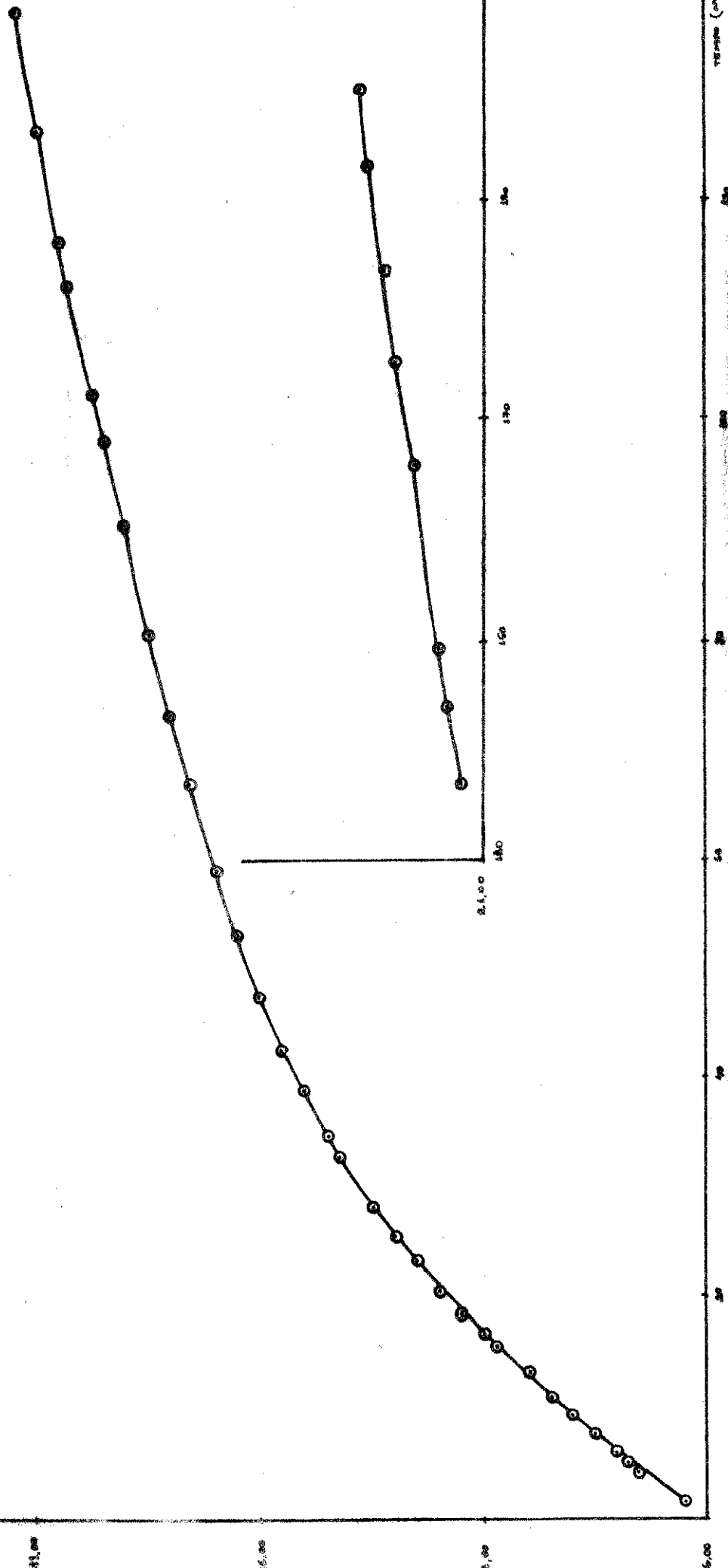
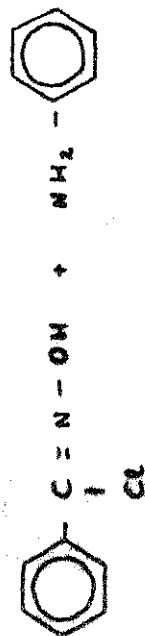
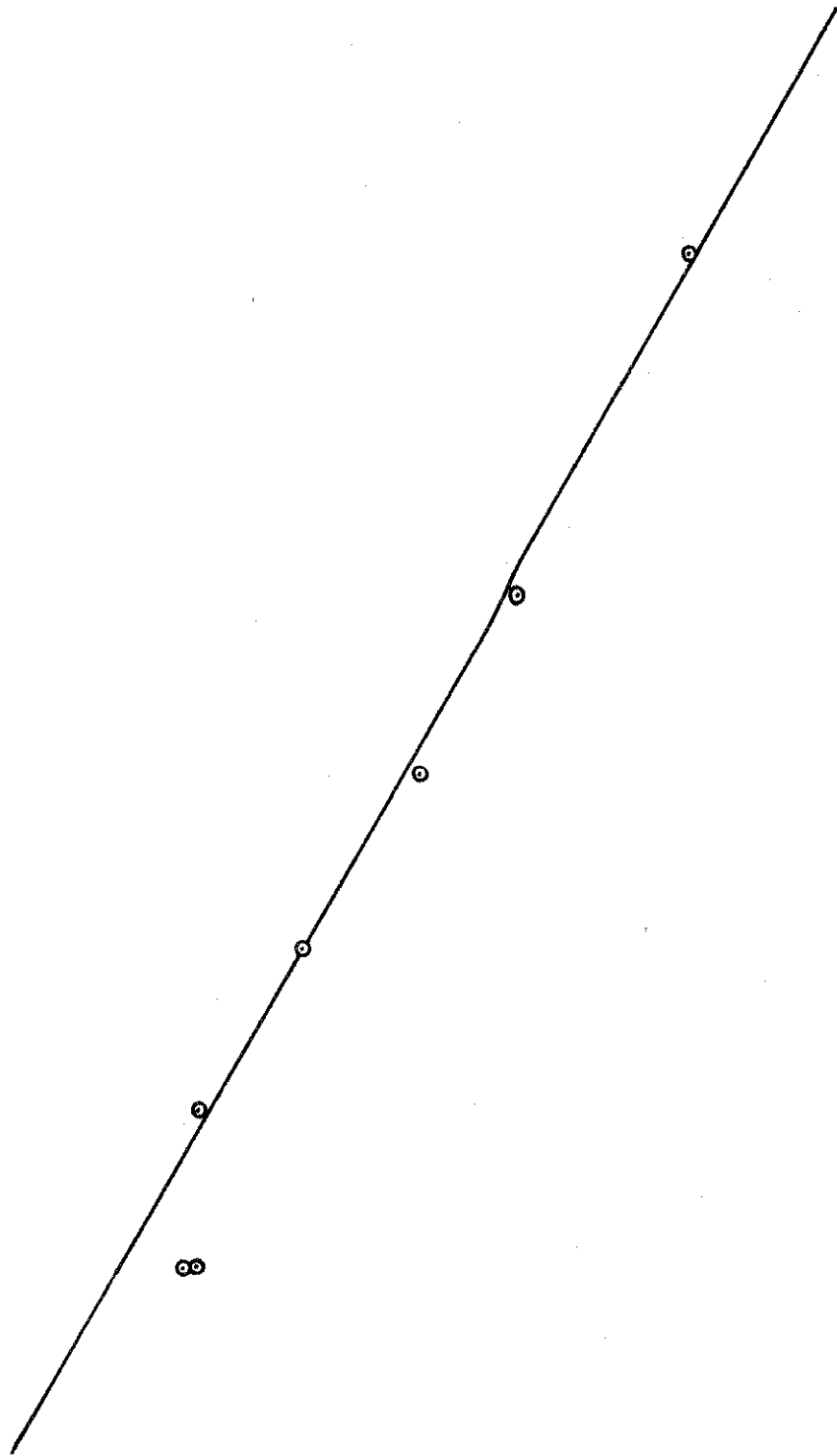


GRÁFICO 14



### 3.8 - Reação de hidrólise da p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima

#### 3.8.1 - Síntese

##### 3.8.1.1 - para-nitrobenzaldeído<sup>76</sup>

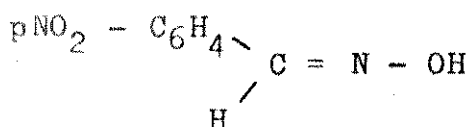


O aldeído foi preparado à partir do p-nitrotolueno, anidrido acético, ácido acético glacial e ácido sulfúrico concentrado adicionado muito lentamente, sendo que a mistura de reação foi conservada à 5°C. Depois de adicionado trióxido de cromo (CrO<sub>3</sub>) também em pequenas quantidades conservando-se a temperatura à 10°C.

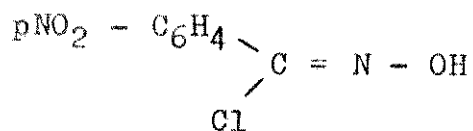
A mistura de reação foi adicionada à gelo picado e água, e o precipitado sólido filtrado à vácuo. O produto sofreu uma suspensão em uma solução gelada de bicarbonato de sódio 2%. Filtrou-se sob vácuo e obteve-se o intermediário p-nitrobenzaldiacetato. Este foi refluxado em uma mistura de água, álcool etílico e ácido sulfúrico concentrado por 30 minutos. Filtrou-se e gelou-se o filtrado. Coletou-se o produto final por sucção à vácuo.

Ponto de fusão obtido : 105 - 106°C (literatura: 106 - 112°C)

##### 3.8.1.2 - Para-nitrobenzaldoxima<sup>77</sup>



À mistura de p-nitrobenzaldeído, cloridrato de hidroxilamina em álcool etílico e água foi adicionado hidróxido de sódio vagarosamente sob forte agitação. Depois colocou-se a mistura em uma solução de água e ácido clorídrico concentrado. Filtrou-se e recristalizou-se em benzeno.  
Ponto de fusão obtido: 128,5 - 130°C (literatura: 130 - 131°C)

3.8.1.3 - p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima<sup>78</sup>

Dissolveu-se a oxima em clorofórmio e refrigerou-se a mistura à  $-15^\circ\text{C}$ . Passou-se uma corrente de cloro isenta de ácido clorídrico até a solução perder a coloração esverdeada do início e se tornar amarela. Extraiu-se o clorofórmio em excesso por evaporação à pressão reduzida e, a p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima precipitou. Filtrou-se e secou-se à vácuo.

Ponto de fusão obtido:  $120 - 122^\circ\text{C}$  (literatura:  $121 - 123^\circ\text{C}$ )

Cálculo da quantidade de cloreto para verificar a pureza da cloroxima :

$$n_{\text{T}} = m/M$$

$$n_{\text{T}} = 4,4 \cdot 10^{-3} / 200,59 = 2,1934 \cdot 10^{-5} \text{ moles (1)}$$

$$n_{\text{E}} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$$n_{\text{E}} = n_{\text{T}} = 0,444 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0494 = 2,1933 \cdot 10^{-5} \text{ moles (2)}$$

Comparando-se os valores obtidos em (1) e (2) obtivemos 99,99% de deslocamento do íon cloreto indicando que o composto estava em condições para as determinações cinéticas.

### 3.8.2 - Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado : o mesmo que anteriormente .

Faixa de temperatura estudada:  $0,10$  à  $25,00^\circ\text{C}$  .

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



Tabela 29

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )
0,73	11,25	24,42	19,50
0,93	11,50	26,00	19,75
1,27	11,80	28,92	20,25
1,47	12,00	32,00	20,80
1,85	12,25	33,42	21,00
2,23	12,50	37,25	21,50
3,08	13,00	40,50	21,90
3,67	13,25	42,00	22,00
5,17	14,00	45,17	22,40
5,83	14,25	47,42	22,50
6,33	14,50	51,00	22,80
8,13	15,25	54,00	23,00
8,83	15,50	57,67	23,25
10,67	16,05	62,08	23,50
12,83	16,75	67,00	23,75
15,05	17,35	73,17	24,00
16,83	17,80	79,17	24,25
17,70	18,00	85,00	24,45
18,83	18,25	88,00	24,50
20,02	18,50	95,58	24,60
22,00	19,00	102,42	24,80
113,00	25,00	177,00	25,50
126,00	25,10	189,00	25,52
134,00	25,20	208,00	25,55
144,58	25,30	224,00	25,58
154,00	25,40	238,00	25,58
166,00	25,50	248,00	25,58

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

Massa de substrato : 21,4 mg.

Gráfico 15

Tabela 30

$L_t$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
11,65	24,75	1,2
13,05	24,80	3,2
14,00	24,85	5,2
14,80	24,90	7,2
15,60	24,93	9,2
16,20	24,95	11,2
16,85	25,00	13,2
17,40	25,01	15,2
17,90	25,03	17,2
18,35	25,05	19,2
18,80	25,08	21,2
19,20	25,09	23,2
19,63	25,10	25,2
20,00	25,10	27,2
20,35	25,10	29,2

Constante de velocidade obtida  $k = 5,86 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Tabela 31

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Constante de veloc. $k$ ( $10^3$ )	Erro (%)	Coefficiente de correl.da reta
25,00 $\pm$ 0,05	2,53	4,2	0,9894
20,15 $\pm$ 0,05	1,65	7,1	0,9803
20,10 $\pm$ 0,05	1,52	-	( $\circ$ )
15,05 $\pm$ 0,05	1,08	6,7	0,9782
10,00 $\pm$ 0,05	1,02	6,2	0,9808
10,00 $\pm$ 0,05	1,13	2,9	0,9957
6,70 $\pm$ 0,05	0,96	1,8	0,9985
6,70 $\pm$ 0,05	0,96	2,1	0,9979
4,93 $\pm$ 0,05	0,40	4,9	0,9881
0,35 $\pm$ 0,05	0,58	1,3	0,9989
0,30 $\pm$ 0,05	0,60	1,3	0,9989

Tabela 32

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ )	ln k
298,16	33,54	2,53	- 5,980
293,31	34,09	1,65	- 6,407
293,26	34,10	1,51	- 6,496
288,21	34,70	1,08	- 6,831
283,16	35,32	1,01	- 6,898
283,16	35,32	1,13	- 6,786
279,86	35,73	0,95	- 6,959
279,85	35,73	0,96	- 6,949
278,11	35,96	0,39	- 7,849
273,51	36,56	0,58	- 7,452
273,46	36,57	0,60	- 7,419

Gráfico 16

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 63,32 \text{ kJmol}^{-1}$$

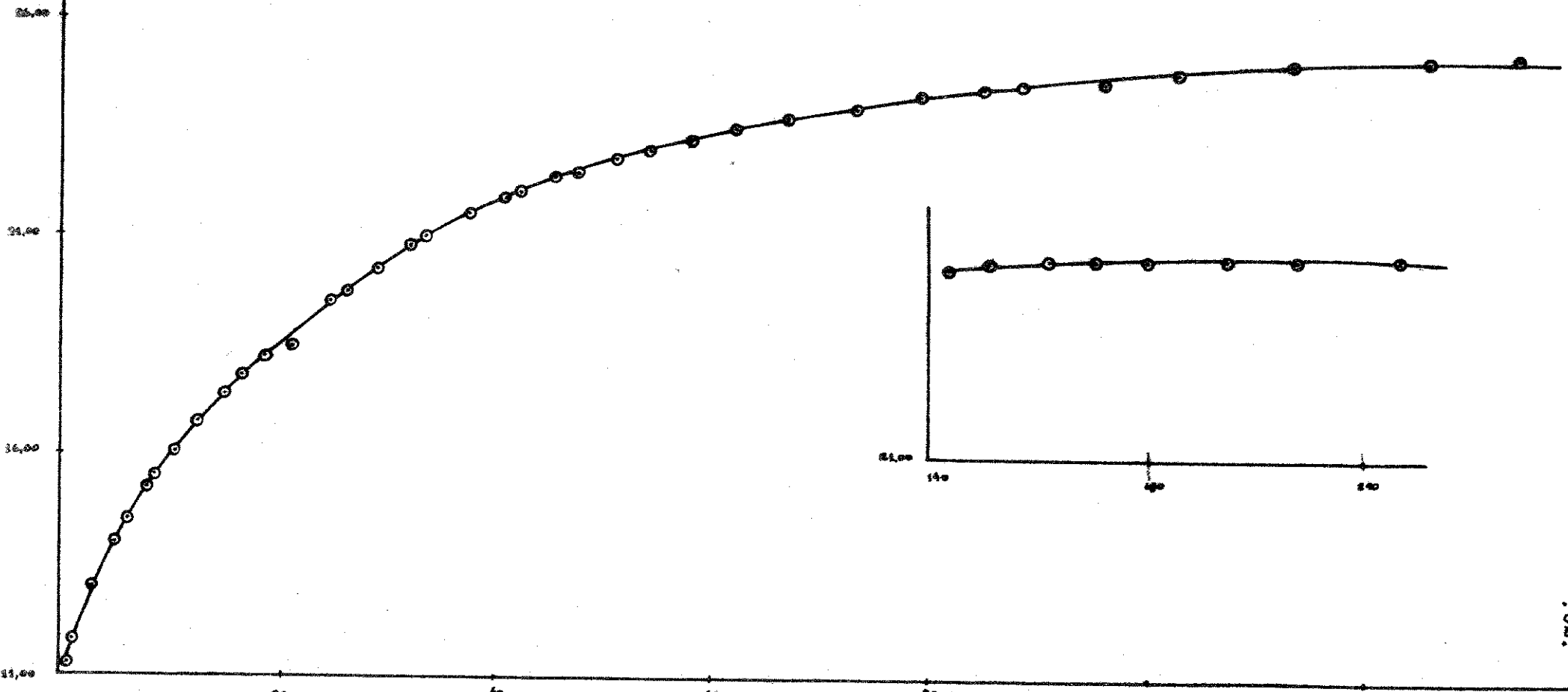
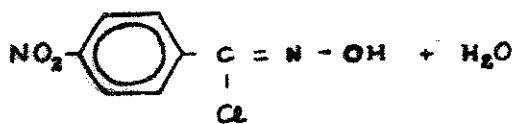
$$\log B = 8,481$$

$$\Delta S^\ddagger = - 90,82 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 87,92 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 60,84 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 15



$\phi$  (10<sup>-4</sup>)

36,00

35,00

34,00

33,00

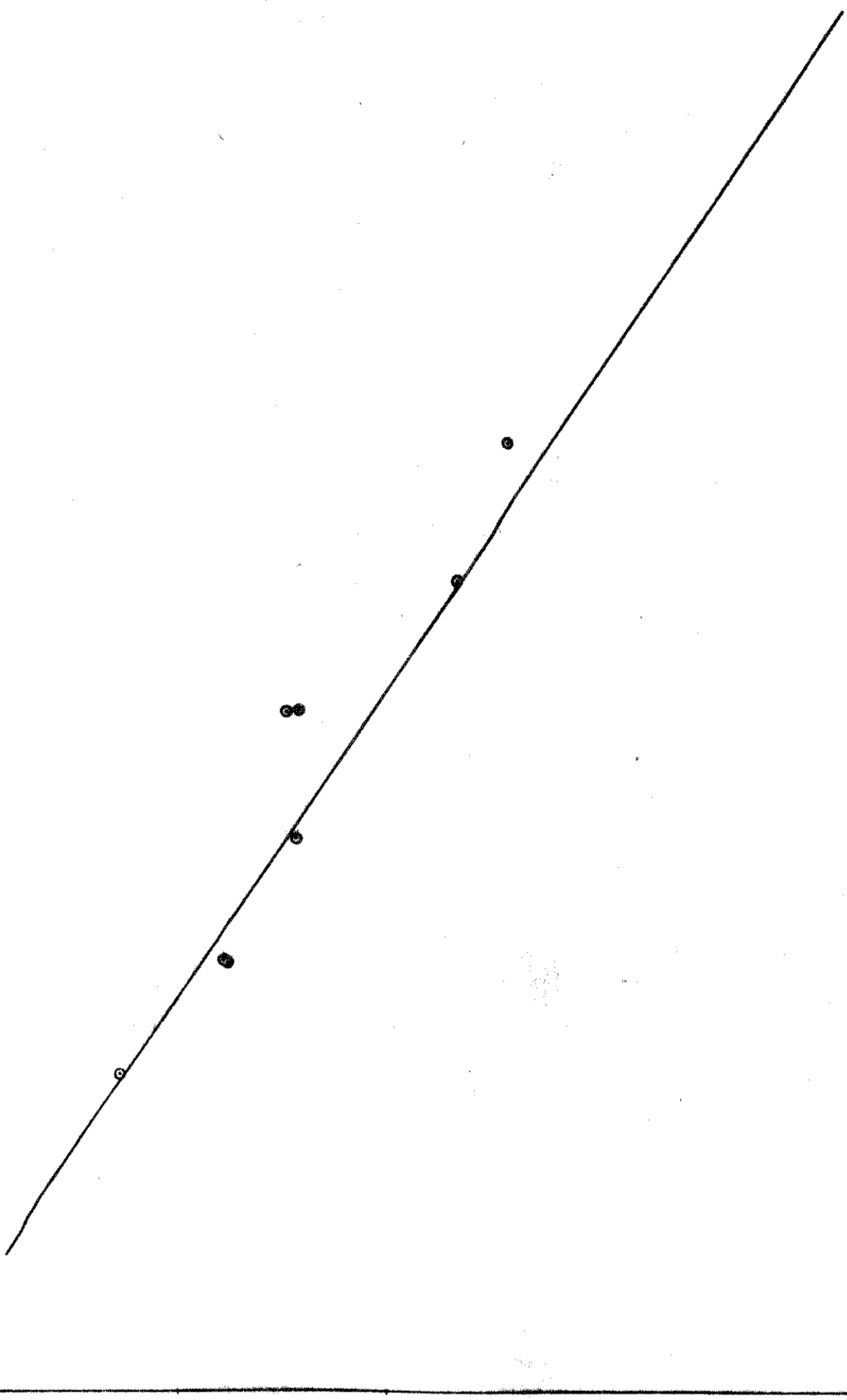
32,00

-5,00

-6,00

-7,00

ln k



### 3.9 - Reação da p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima com anilina

#### 3.9 .1 - Síntese

Já mencionada no parágrafo 3.8.1 .

#### 3.9 .2 - Determinação das velocidades e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: o mesmo que anteriormente .

Faixa de temperatura estudada: 9,90 à 34,95°C

A seguir as constantes de velocidade, parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma dada temperatura .

Tabela 33

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )
0,73	8,20	8,83	13,50
0,92	8,40	9,25	13,75
1,15	8,75	9,92	14,00
1,33	9,00	10,30	14,25
1,57	9,30	10,75	14,50
1,77	9,50	11,42	14,80
2,00	9,75	11,83	15,00
2,23	10,00	12,83	15,50
2,52	10,25	13,42	15,75
2,92	10,50	14,08	16,00
3,13	10,60	15,17	16,50
3,83	11,00	15,87	16,80
4,30	11,40	16,50	17,00
4,70	11,50	17,17	17,30
5,17	11,75	17,70	17,50
5,58	12,00	18,27	17,75

continua

## continuação

6,25	12,25	18,93	18,00
6,75	12,50	19,75	18,30
7,37	12,90	20,37	18,50
7,58	13,00	21,07	18,75
8,25	13,25	21,83	19,00
22,58	19,25	55,00	25,25
23,43	19,50	56,87	25,50
24,30	19,80	59,17	25,75
25,20	20,00	61,83	26,00
26,25	20,30	64,25	26,25
27,10	20,50	69,50	26,75
28,08	20,75	72,08	27,00
29,23	21,00	78,08	27,50
30,27	21,30	83,50	28,00
31,38	21,50	87,42	28,25
33,83	22,00	93,17	28,75
34,93	22,25	97,50	29,00
36,38	22,50	101,67	29,25
37,87	22,75	104,25	29,50
39,37	23,00	114,67	30,00
40,90	23,25	125,00	30,45
42,42	23,50	141,00	31,44
46,07	24,00	152,00	31,65
49,50	24,50	163,00	32,25
51,83	24,80	174,00	32,70
53,27	25,00	182,00	33,00

Temperatura :  $25,00 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Massa de substrato : 21,9 mg.

Gráfico 17

Tabela 34

$L_t$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
9,60	28,40	2,0
11,00	28,55	4,0
12,15	28,70	6,0
13,10	28,82	8,0
14,10	28,92	10,0
15,05	29,10	12,0
15,90	29,22	14,0
16,80	29,35	16,0
17,55	29,45	18,0
18,35	29,60	20,0
19,00	29,70	22,0
19,60	29,82	24,0
20,17	29,95	26,0
20,68	30,05	28,0
21,20	30,15	30,0

Constante de velocidade obtida  $k = 2,37 \cdot 10^{-4}$  ( $s^{-1} \text{mol}^{-1} \text{l}$ )

Tabela 35

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cte. veloc. $\psi k(10^4)$	Cte. veloc. $k(10^4)$	Erro (%)	Coefficiente de cor. reta
$34,95 \pm 0,05$	6,89	3,69	4,4	0,9922
$30,20 \pm 0,05$	4,99	2,67	3,1	0,9937
$30,20 \pm 0,05$	4,69	2,51	3,6	0,9915
$25,00 \pm 0,05$	4,42	2,37	1,3	0,9988
$15,15 \pm 0,05$	2,48	1,38	3,6	0,9884
$9,90 \pm 0,05$	1,81	0,97	1,4	0,9983



## Parâmetros de Arrhenius

Tabela 36

T (K)	T <sup>-1</sup> (10 <sup>4</sup> )	k (10 <sup>4</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	ln k
308,11	32,46	3,69	- 7,907
303,36	32,96	2,67	- 8,228
303,36	32,96	2,51	- 8,290
298,16	33,54	2,36	- 8,352
288,31	34,68	1,32	- 8,933
283,06	35,33	0,97	- 9,241

Gráfico 18

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 37,64 \text{ kJmol}^{-1}$$

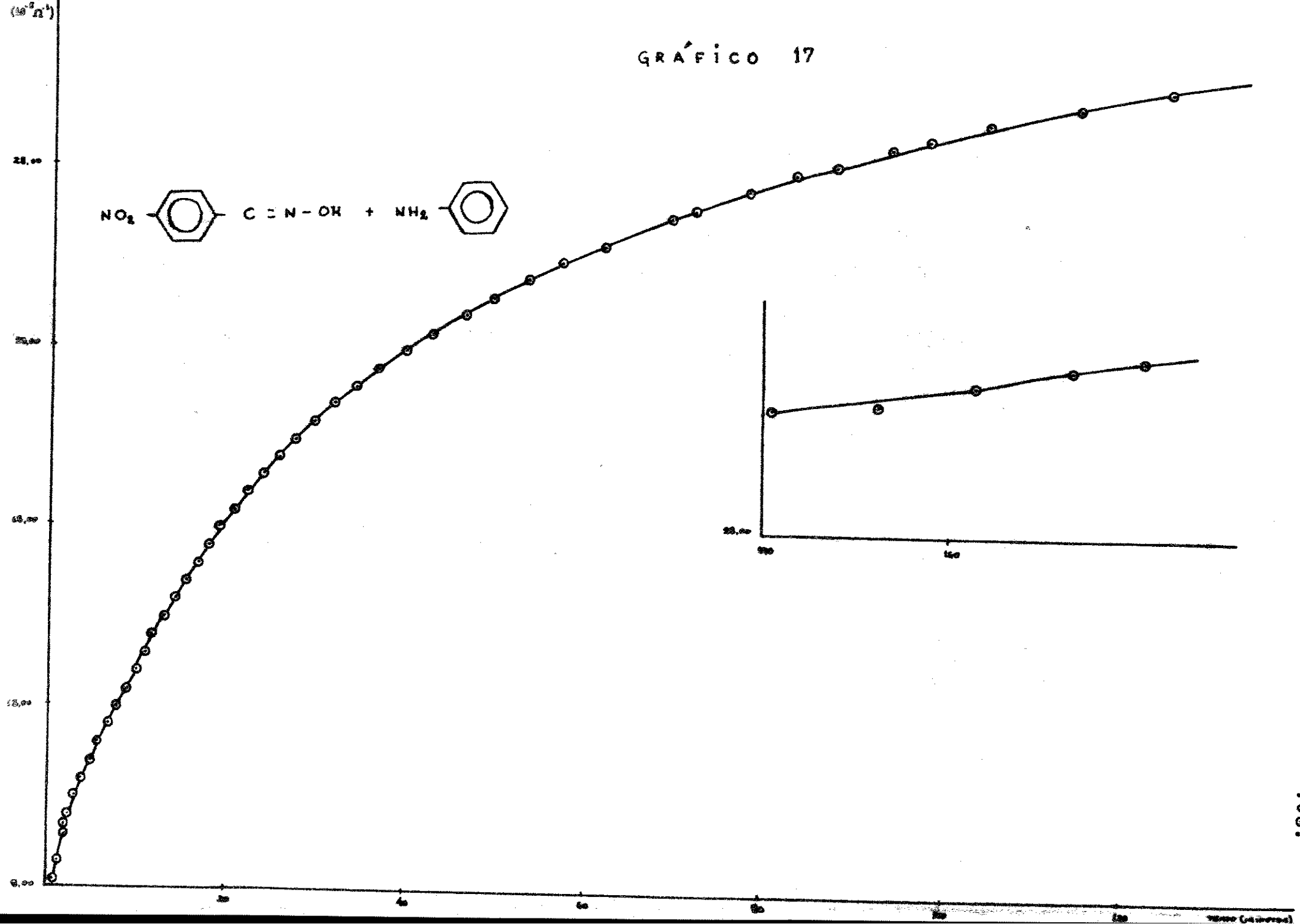
$$\log B = 2,939$$

$$\Delta S^\ddagger = - 203,1 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

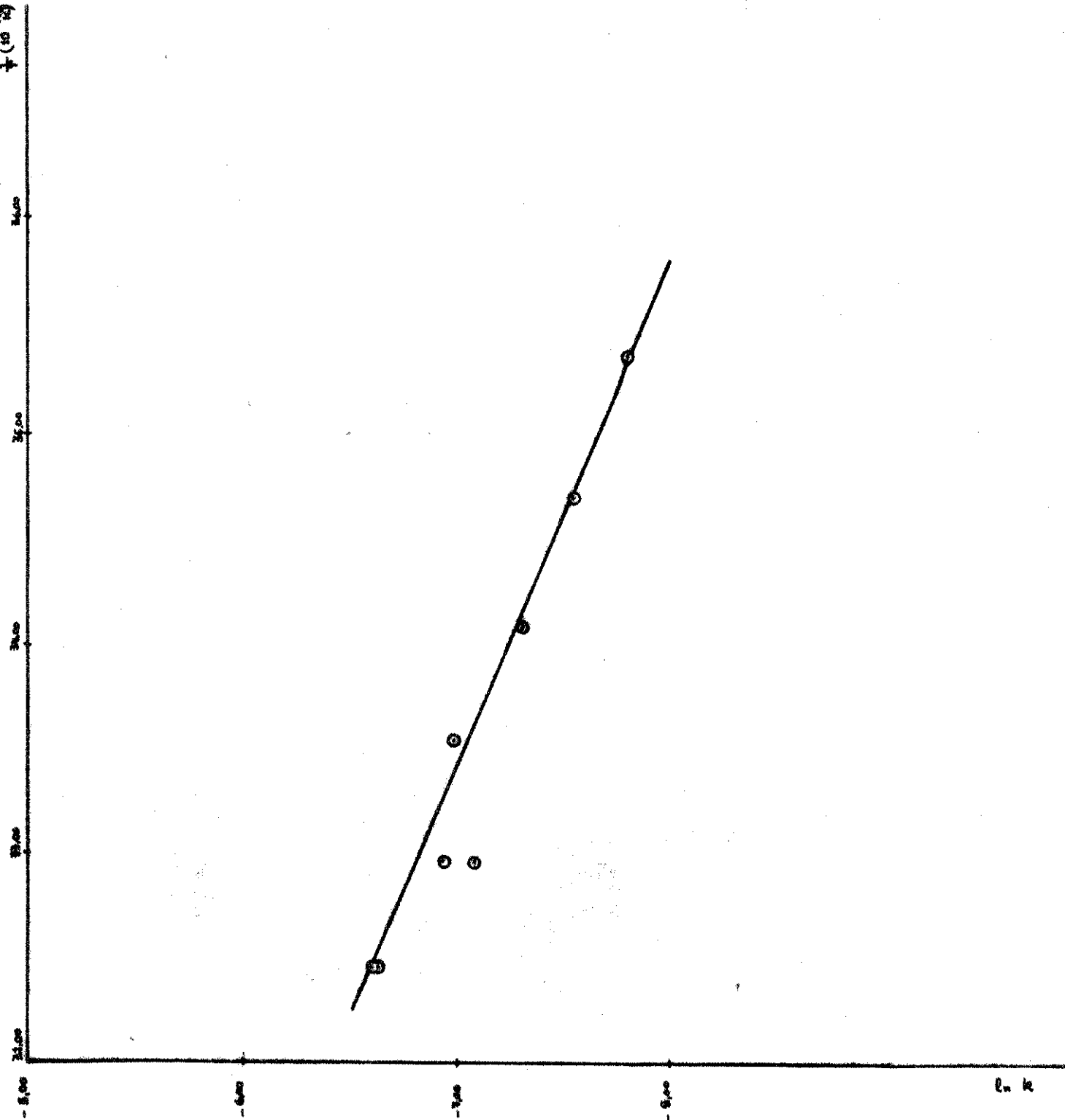
$$\Delta G^\ddagger = 93,88 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 35,16 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 17



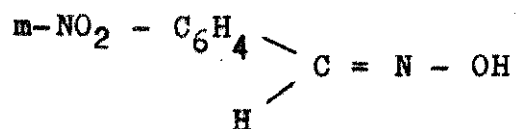
# GRÁFICO 18



### 3.10 - Reação de hidrólise da m-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima

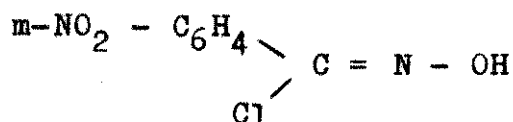
#### 3.10.1 - Síntese

##### 3.10.1.1 - meta-nitrobenzaldoxima<sup>77</sup>



Partiu-se do meta-nitrobenzaldeído, cloridrato de hidroxilamina em etanol e água, adicionando-se hidróxido de sódio vagarosamente sob forte agitação . Depois colocou-se a mistura em uma solução de água e ácido clorídrico concentrado. Filtrou-se e recristalizou-se em benzeno .  
Ponto de fusão obtido : 123,0 - 124,5°C (literatura: 121 - 123°C)

##### 3.10.1.2 - meta-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima<sup>79</sup>



Este composto foi obtido da mesma maneira do que as outras cloroximas . Em solução de clorofórmio contendo a oxima correspondente passou-se um fluxo de cloro isento de ácido clorídrico, isto à uma temperatura de -15°C . Evaporou se o clorofórmio, adicionou-se éter de petróleo o que provocou a precipitação da cloroxima . Filtrou-se e secou-se à vácuo .  
Ponto de fusão obtido: 100,0 - 102,0°C (literatura: 94 - 95°C)

Cálculo da quantidade de cloreto para verificar a pureza da m-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima :

$$n_T = m/M$$

$$n_T = 11,3 \cdot 10^{-3} / 200,59 = 5,63 \cdot 10^{-5} \text{ moles (1)}$$

$$n_E = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$$n_E = n_T = 1,104 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0483 = 5,33 \cdot 10^{-5} \text{ moles (2)}$$

Comparando-se (1) e (2) observamos que a molécula grama do composto possui 17,67% de íon cloreto e foi deslocado 16,73% , portanto o composto estava em condições de ser acompanhado cineticamente . Apresentava 91% de íons cloreto deslocados .

### 3.10.2 - Determinação das velocidades e parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: o mesmo que anteriormente .

Faixa de temperatura estudada: 0,00 à 25,05°C .

A seguir as constantes de velocidade, parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma dada temperatura .

Tabela 37

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )
0,42	11,50	1,92	17,50
0,55	12,00	2,10	18,00
0,83	13,25	2,38	19,00
1,05	14,00	2,82	20,25
1,25	15,00	3,00	20,75
1,53	16,00	3,25	21,25
3,73	22,25	12,10	33,00
4,35	23,50	14,08	33,90
5,00	24,75	15,87	34,50
5,42	25,50	18,27	35,25
6,07	26,50	23,75	36,00
6,83	27,75	31,00	36,30
7,00	28,00	36,00	36,60
7,47	28,50	44,83	36,75
8,17	29,40	53,50	36,90
8,85	30,15	66,00	37,05
10,17	31,50	78,50	37,20
11,05	32,25	90,00	37,20

Temperatura : 25,05 ± 0,05°C

Massa de substrato : 20,5 mg.

Gráfico 19

Tabela 38

$L_t$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
13,75	36,70	0,8
16,75	36,71	1,6
19,45	36,72	2,4
21,25	36,75	3,2
23,05	36,78	4,0
24,65	36,79	4,8
26,00	36,80	5,6
27,15	36,81	6,4
28,25	36,82	7,2
29,25	36,83	8,0
30,10	36,85	8,8
30,90	36,86	9,6

constante de velocidade obtida  $k = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Tabela 39

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Const. veloc. $k(10^3 \text{s}^{-1})$	Erro (%)	Coefficiente de correl.da reta
25,05 $\pm$ 0,05	2,51	0,7	0,9997
25,00 $\pm$ 0,05	2,45	1,6	0,9987
20,05 $\pm$ 0,05	1,70	1,0	0,9992
15,05 $\pm$ 0,05	1,29	1,1	0,9990
15,05 $\pm$ 0,05	1,16	1,1	0,9994
10,00 $\pm$ 0,05	0,73	1,4	0,9990
5,00 $\pm$ 0,05	0,55	2,3	0,9961
0,00 $\pm$ 0,05	0,40	1,1	0,9989

## Parâmetros de Arrhenius

Tabela 40

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^3 s^{-1}$ )	ln k
298,21	33,53	2,5	- 5,987
298,16	33,54	2,45	- 6,016
293,21	34,11	1,70	- 6,377
288,21	34,70	1,29	- 6,661
288,21	34,70	1,16	- 6,759
283,16	35,32	0,73	- 7,222
278,16	35,95	0,55	- 7,506
273,16	36,61	0,40	- 7,849

Gráfico 20

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 47,61 \text{ kJmol}^{-1}$$

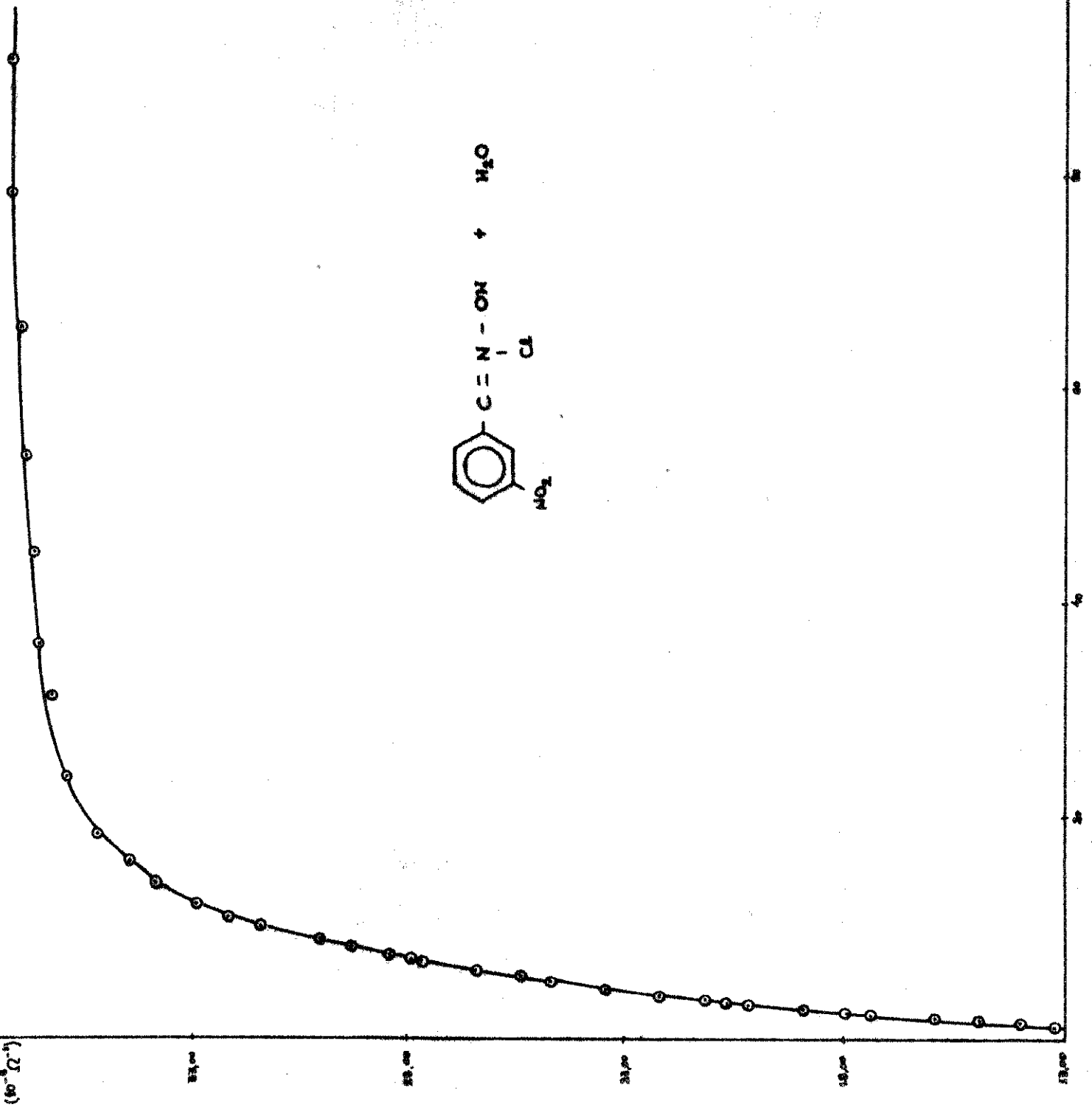
$$\log B = 5,729$$

$$\Delta S^\ddagger = - 143,5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

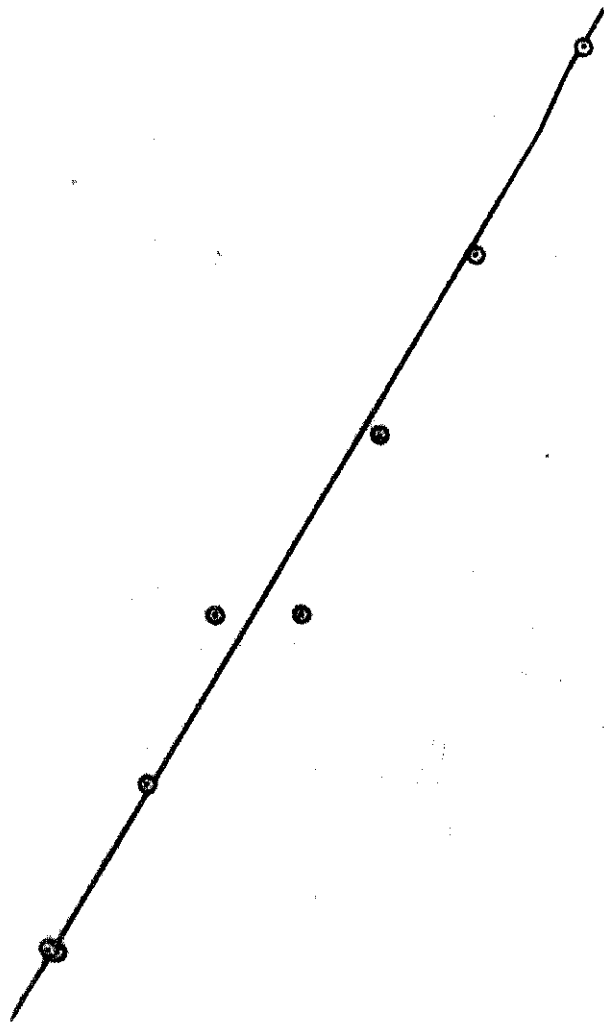
$$\Delta G^\ddagger = 87,93 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 45,13 \text{ kJmol}^{-1}$$

# GRÁFICO 19







### 3.11 - Reação da m-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima com anilina

#### 3.11.1 - Síntese

Já mencionada no parágrafo 3.10.1 .

#### 3.11.2 - Determinação das velocidades e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: o mesmo que anteriormente

Faixa de temperatura estudada: 10,10 à 35,00°C .

A seguir as constantes de velocidade, parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma dada temperatura .

Tabela 41

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^5 \Omega^{-1}$ )
0,70	8,50	94,75	20,00
1,23	9,00	100,50	20,35
2,08	9,50	103,58	20,50
3,03	10,00	112,67	21,00
4,58	10,50	117,67	21,30
7,42	11,00	123,00	21,50
10,75	11,50	126,58	21,75
14,42	12,00	132,08	22,00
17,58	12,50	139,00	22,35
21,33	13,00	142,42	22,50
25,28	13,50	159,00	23,20
29,00	14,05	165,08	23,50
33,42	14,60	173,05	23,80
37,33	15,15	180,17	24,05
38,33	15,25	188,05	24,45
42,83	15,75	196,03	24,60
47,25	16,25	204,00	24,95

continua

continuação

50,17	16,50	213,20	25,25
55,68	17,00	224,23	25,60
63,47	17,25	234,17	26,00
69,33	18,25	244,00	26,30
78,00	18,90	254,00	26,55
80,75	19,00	262,00	26,80
87,00	19,50	270,00	27,00

Temperatura :  $15,05 \pm 0,05^\circ\text{C}$ 

Massa de substrato : 24,3 mg.

Gráfico 21

Tabela 42

$L_t$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^5 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
10,30	25,55	4,0
10,80	25,60	6,0
11,15	25,70	8,0
11,45	25,75	10,0
11,75	25,80	12,0
12,00	25,88	14,0
12,30	25,95	16,0
12,60	26,00	20,0
12,85	26,10	22,0
13,15	26,15	24,0
13,45	26,20	26,0
13,70	26,30	28,0
14,00	26,35	30,0
14,25	26,40	32,0
14,50	26,45	34,0
14,70	26,50	36,0
14,95	26,55	38,0
15,20	26,60	40,0
15,40	26,65	40,0
15,65	26,70	42,0

constante de velocidade obtida  $k = 7,32 \cdot 10^{-5} (\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{l})$

Tabela 43

Temperatura (°C)	Cte. veloc. $\psi k(10^4)$	Cte. veloc. $k(10^4)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
35,00±0,05	3,65	1,95	3,7	0,9911
34,95±0,05	3,33	1,78	4,6	0,9864
30,00±0,05	3,23	1,73	2,2	0,9968
29,90±0,05	2,98	1,59	2,8	0,9949
29,80±0,05	3,06	1,64	3,8	0,9907
25,05±0,05	3,16	1,69	4,2	0,9882
19,90±0,05	1,99	1,07	1,6	0,9982
15,05±0,05	1,37	0,73	0,8	0,9994
10,10±0,05	0,89	0,48	1,3	0,9987

Tabela 44

Parâmetros de Arrhenius

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^4 s^{-1} mol^{-1}$ )	ln k
308,16	32,45	1,95	- 8,543
308,11	32,46	1,78	- 8,634
303,16	32,99	1,72	- 8,668
303,06	33,00	1,59	- 8,747
302,96	33,01	1,63	- 8,722
298,21	33,53	1,68	- 8,692
293,06	34,12	1,06	- 9,152
288,21	34,70	0,73	- 9,525
283,26	35,20	0,47	- 9,965

Gráfico 22

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 59,12 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\log B = 6,576$$

$$\Delta S^\ddagger = -127,3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 94,60 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 56,64 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 21

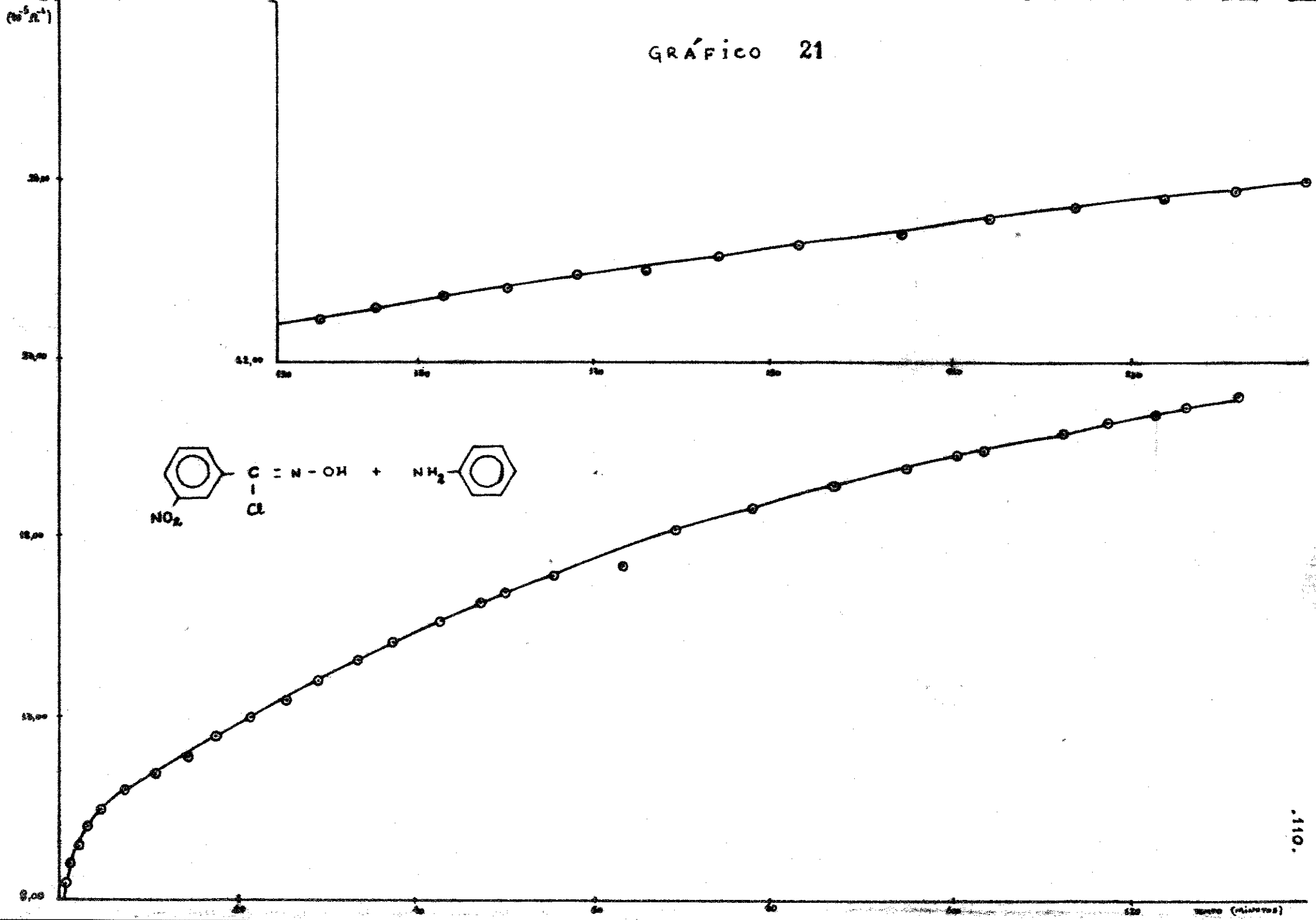
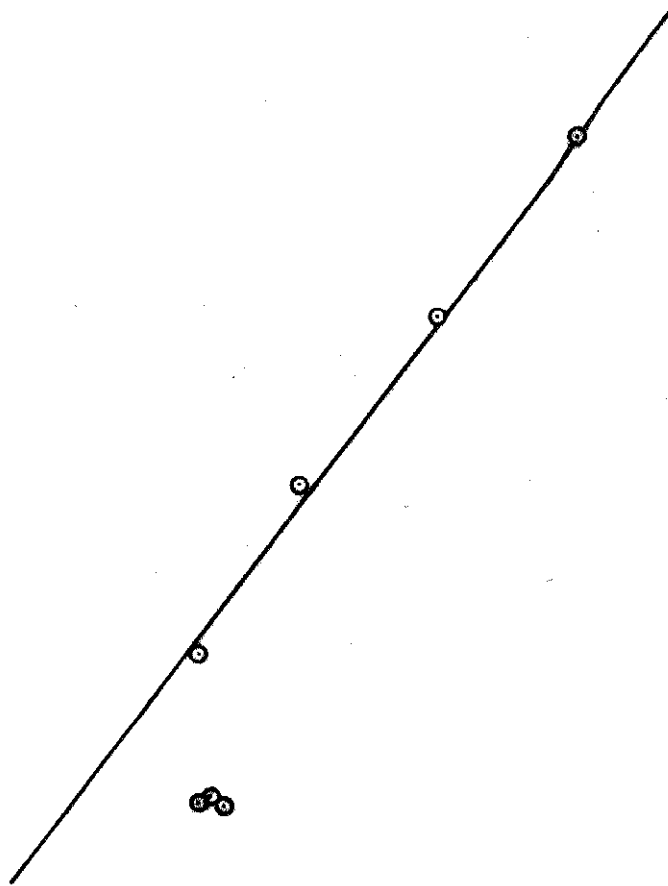


GRÁFICO 22



000

-800

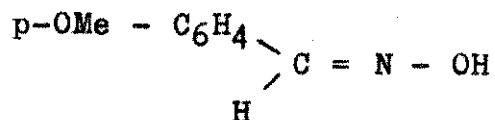
-800

600 k

### 3.12 - Reação de hidrólise do p-metoxi- $\alpha$ -clorobenzaldoxima

#### 3.12.1 - Síntese

##### 3.12.1.1 - para-metoxibenzaldoxima (para-anisaldoxima)



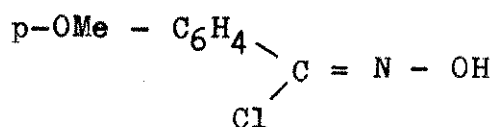
Esta oxima foi obtida à partir do aldeído correspondente (p-metoxibenzaldeído) dissolvido em etanol quente e cloridrato de hidroxilamina dissolvida em água quente. Estas soluções foram misturadas e adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio 0,75M. Deixou-se em repouso por 2 horas e meia à temperatura ambiente. Depois foi adicionado gelo picado e saturou-se o meio com gás carbônico.

Separou-se então a oxima na forma oleosa que se solidificou com vinte e quatro horas à 0°C. Filtrou-se, lavou-se com água e recristalizou-se em éter de petróleo leve.

Ponto de fusão obtido : 62 - 63°C (literatura: 64 - 65°C).

- o método utilizado da literatura é o correspondente à oxima com 2 grupos metóxi.

##### 3.12.1.2 - p-metoxi- $\alpha$ -clorobenzaldoxima



A p-metoxibenzaldoxima foi dissolvida em cloreto de metileno seco e passou-se nesta solução uma corrente de cloro isenta de ácido clorídrico. Evaporou-se o cloreto de metileno à temperatura ambiente e adicionou-se éter de petróleo leve o que provoca a precipitação da cloroxima.

Ponto de fusão obtido: 95,5 - 98,0°C (literatura: 88 - 89°C).



Calculo da quantidade de cloreto, para verificação da pureza da cloroxima :

$$n_T = m / M$$

$$n_T = 4,2 \cdot 10^{-3} / 185,612 = 2,2628 \cdot 10^{-5} \text{ moles (1)}$$

$$n_E = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$$n_E = n_T = 0,428 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0485 = 2,0758 \cdot 10^{-5} \text{ moles (2)}$$

Comparando-se (1) e (2) obtivemos 91,7% de íons cloreto deslocados, prosseguimos as determinações cinéticas .

Nesta síntese tivemos grandes dificuldades. Tentamos vários solventes para dissolver a oxima de maneira a conseguirmos um maior rendimento no final e, mesmo assim as quantidades de produto obtidas foram bem pequenas havendo necessidade de se utilizar menores quantidades de substrato nas medidas cinéticas .

Também com relação à pureza do composto obtido nos deparamos com sérias dificuldades, pois esses produtos são normalmente utilizados em sua forma crua (a própria literatura indica a utilização desses compostos com produtos crus, após as suas obtenções) , isto é, sem recristalizações. No caso da parametoxi- $\alpha$ -clorobenzaldoxima não obtivemos grande teor de pureza, sendo que prosseguimos com as medidas cinéticas apesar desse fato . As impurezas contidas no composto não possuem cloreto que seria deslocado durante as reações para os estudos cinéticos .

### 3.12.2 - Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: o mesmo que anteriormente .

Faixa de temperatura estudada: 4,55 à 25,10°C .

A seguir as constantes de velocidade, parâmetros de Arrhenius, gráficos e tabelas para uma determinada temperatu

ra .

Tabela 45

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )
0,75	8,20	35,00	13,50
1,92	8,90	40,00	14,00
4,33	9,20	44,83	14,50
5,83	9,50	49,08	15,00
7,00	9,75	55,00	15,50
8,58	10,00	60,42	16,00
11,67	10,50	74,00	17,00
14,67	11,00	92,00	18,00
22,00	12,00	103,00	18,50
26,00	12,50	118,00	19,10
30,42	13,00	135,00	19,75

Temperatura:  $24,95 \pm 0,05^\circ\text{C}$ 

Massa de substrato : 20,6 mg.

Gráfico 23

Tabela 46

$L_t$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
8,60	19,58	2,0
9,10	19,64	4,0
9,52	19,72	6,0
9,90	19,78	8,0
10,22	19,84	10,0
10,54	19,90	12,0
10,86	19,96	14,0
11,16	20,04	16,0
11,44	20,10	18,0
11,72	20,16	20,0
		continua

continuação		
11,98	20,22	22,0
12,24	20,26	24,0
12,48	20,32	26,0
12,72	20,37	28,0
12,96	20,42	30,0
13,18	20,47	32,0

Constante de velocidade obtida:  $k = 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Tabela 47

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Const. veloc. $k(10^4)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
24,95±0,05	2,21	1,5	0,9982
24,95±0,05	2,65	0,9	0,9994
24,90±0,05	2,43	2,1	0,9969
20,10±0,05	1,99	1,8	0,9978
14,7 ± 0,05	1,20	1,5	0,9985
10,00±0,05	1,23	1,7	0,9978
4,55±0,05	0,59	2,3	0,9961

## Parâmetros de Arrhenius

Tabela 48

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^4 s^{-1}$ )	ln k
298,11	33,54	2,21	- 8,417
298,11	33,54	2,65	- 8,236
298,06	33,55	2,43	- 8,322
293,26	34,10	1,99	- 8,527
287,86	34,74	1,20	- 9,036
283,16	35,32	1,23	- 9,003
277,71	36,01	0,59	- 9,738

Gráfico 24

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 49,84 \text{ kJmol}^{-1}$$

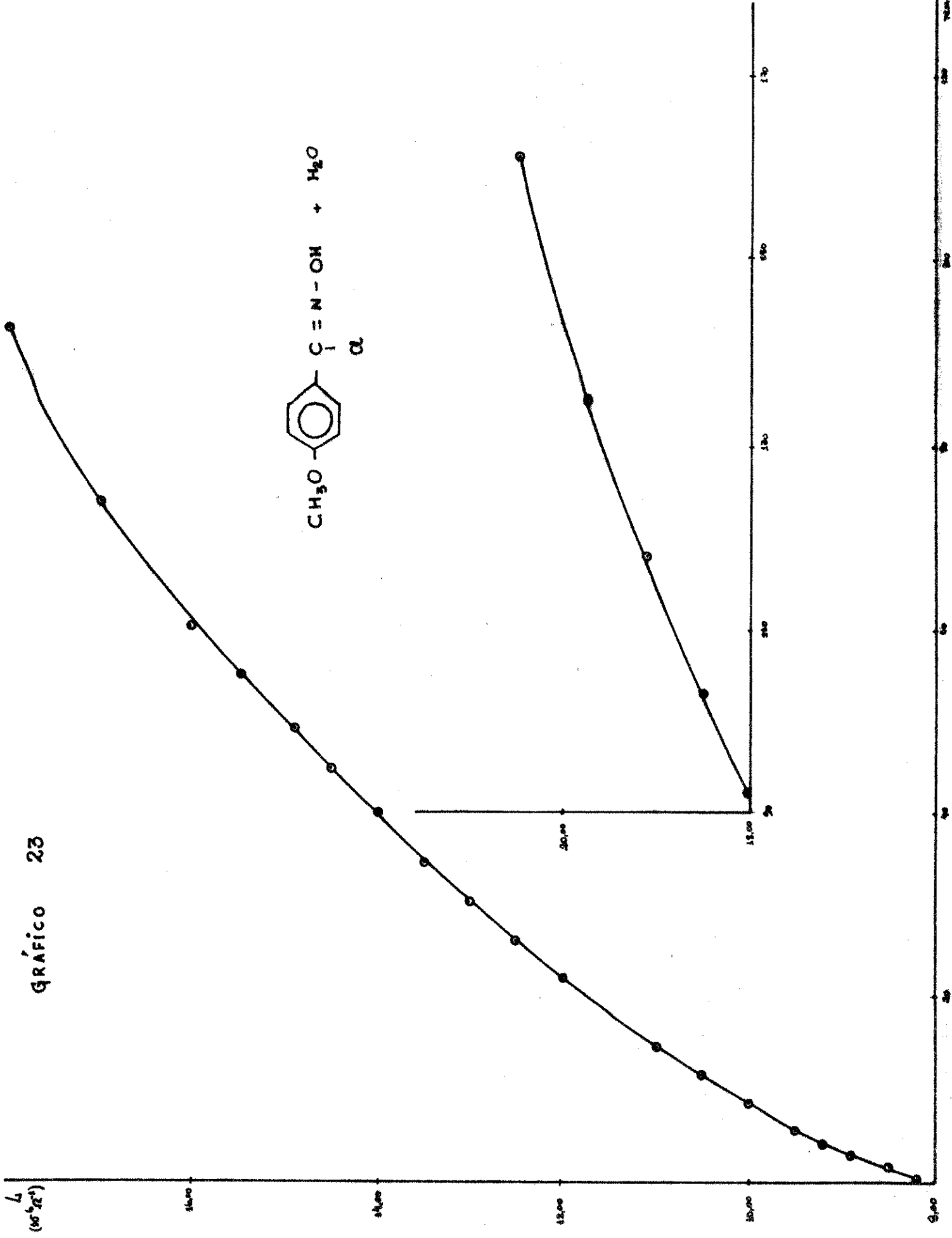
$$\log B = 5,146$$

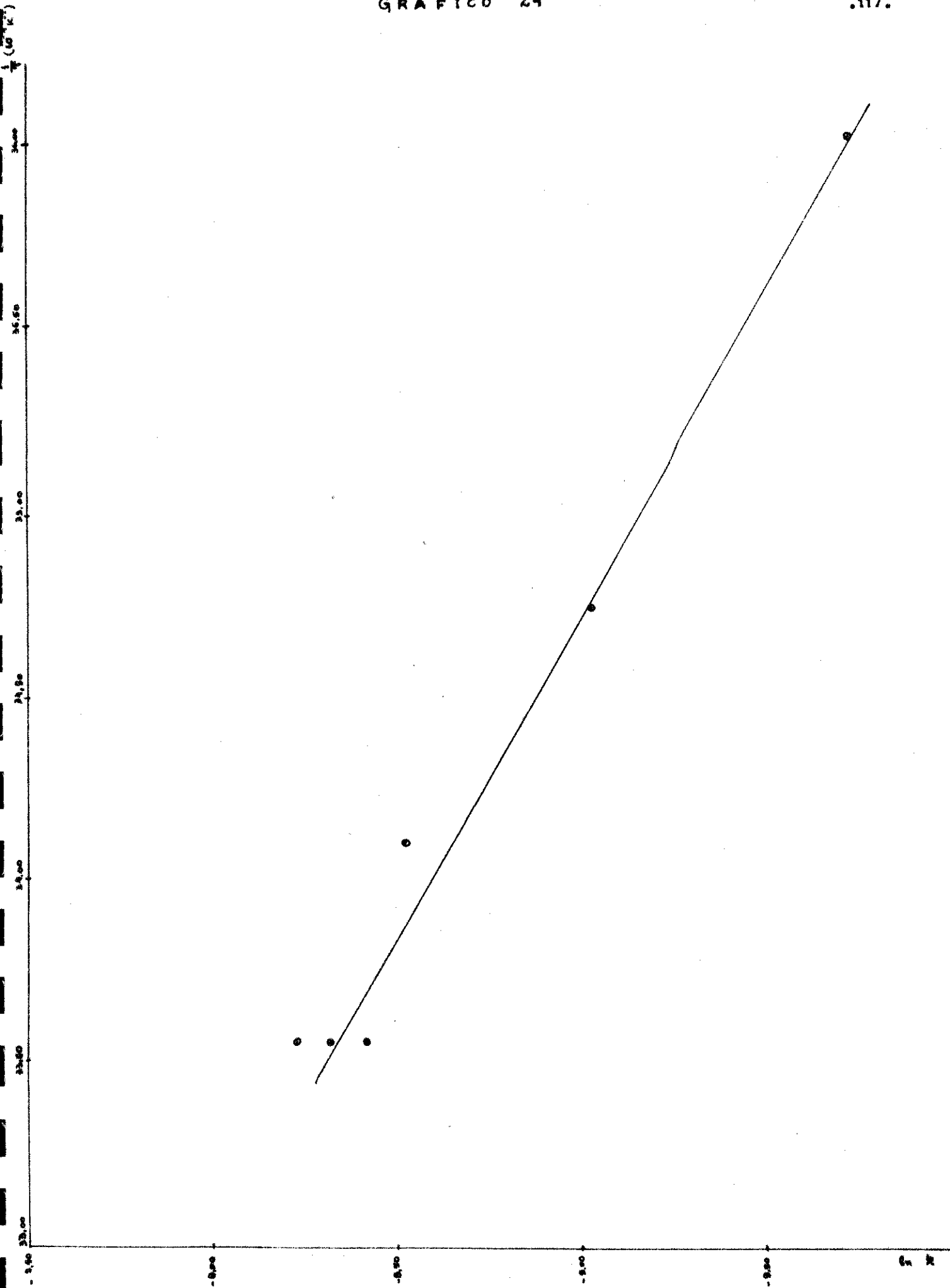
$$\Delta S^\ddagger = -154,7 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 93,50 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 47,36 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 23





### 3.13 - Reação de para-metoxi- $\alpha$ -clorobenzaldoxi ma com anilina

#### 3.13.1 - Síntese

Já mencionada no item 3.12.1 .

#### 3.13.2 - Determinação das velocidades de reação e dos parâmetros de Arrhenius

Método utilizado: o mesmo que anteriormente .

Faixa de temperatura estudada: 5,00 à 25,00°C .

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

Tabela 49

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )
1,75	2,50	85,42	3,95
4,00	2,60	93,00	4,05
7,42	2,70	101,00	4,10
11,50	2,80	110,00	4,20
16,33	2,90	124,00	4,30
21,75	3,00	282,50	5,22
27,17	3,10	301,00	5,30
35,75	3,25	323,00	5,40
38,50	3,30	347,00	5,50
48,75	3,45	374,00	5,60
61,42	3,65	398,00	5,68
64,75	3,70	409,00	5,70
69,00	3,75	425,00	5,75
73,00	3,80	442,00	5,80
83,33	3,92	467,00	5,85

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

Massa do substrato: 14,0 mg.

Gráfico 25

Tabela 50

$L_t$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
2,51	5,70	2,0
2,59	5,70	4,0
2,66	5,71	6,0
2,72	5,71	8,0
2,77	5,72	10,0
2,81	5,72	12,0
2,85	5,73	14,0
2,89	5,73	16,0
2,93	5,74	18,0

Constante de velocidade obtida  $k = 5,86 \cdot 10^{-5} (\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1})$

Tabela 51

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cte. veloc. $\psi k(10^4)$	Cte. veloc. $k(10^4)$	Erro (%)	Coefficiente de correl. da reta
25,00 $\pm$ 0,05	2,77	1,48	2,4	0,9963
25,00 $\pm$ 0,05	2,84	1,52	1,6	0,9982
20,00 $\pm$ 0,05	1,63	0,87	1,1	0,9991
14,60 $\pm$ 0,05	1,30	0,70	0,5	0,9998
10,05 $\pm$ 0,05	1,10	0,59	2,8	0,9943
5,00 $\pm$ 0,05	0,67	0,36	0,6	0,9997



## Parâmetros de Arrhenius

Tabela 52

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^4 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	ln k
298,16	33,54	1,48	- 8,818
298,16	33,54	1,52	- 8,792
293,16	34,11	0,87	- 9,350
287,76	34,75	0,70	- 9,581
283,21	35,31	0,59	- 9,755
278,16	35,95	0,36	-10,260

## Gráfico 26

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 45,14 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\log B = 4,601$$

$$\Delta S^\ddagger = -175,6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 95,01 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 42,66 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 25

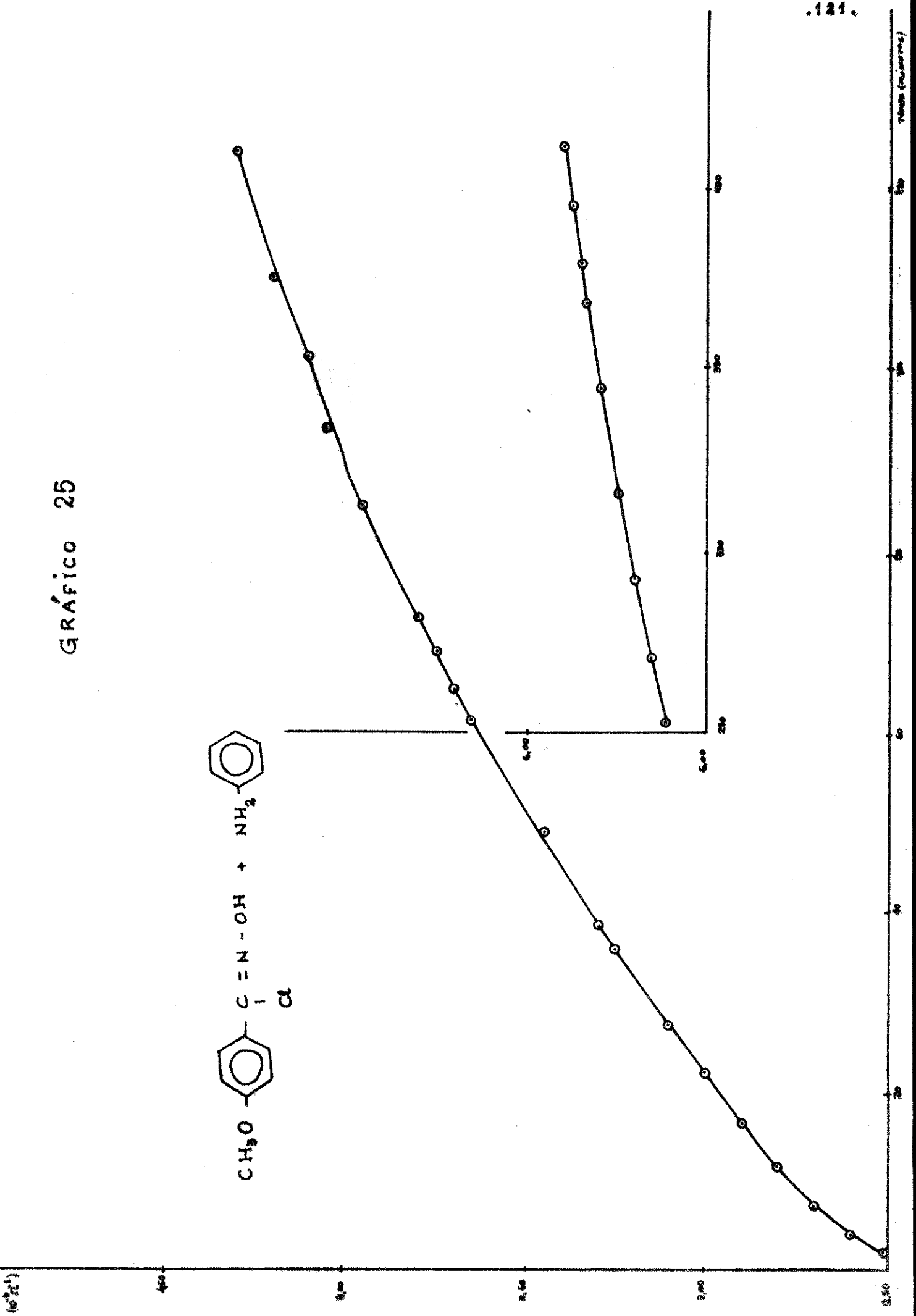
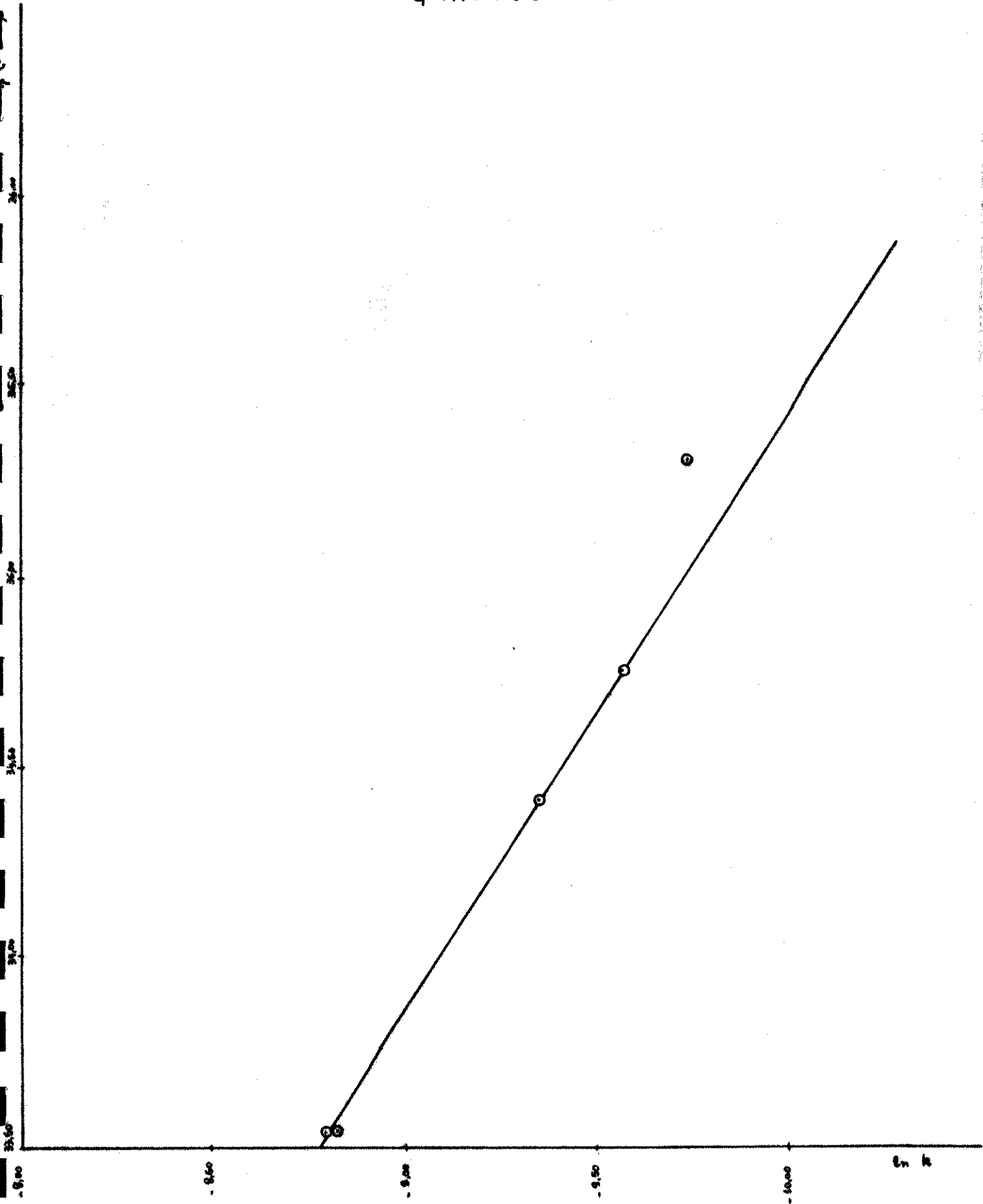


GRÁFICO 26



### 3.14 - Reações do cloreto de para-metóxi-benzoila com anilina

Utilizamos o composto comercial destilado .

O cloreto de para-metoxibenzoila é um dos compostos com os quais fazemos comparações em nosso trabalho e, que a literatura, que possuímos em disponibilidade, não apresenta um estudo detalhado da reatividade e mecanismos que se proce-dem nas reações com anilina em acetona .

Foram realizadas também três reações com água (apesar de existirem dados na literatura) .

As amostras foram preparadas à partir de uma solução de 1 ml. do cloreto de p-metoxibenzoila em 50 ml. de acetona anidra, sendo que toda a operação foi bem rápida e com bastante cuidado por causa da grande reatividade do composto com o vapor de água, formando o ácido correspondente . Desta solução foram pipetadas alíquotas de 1 ml. e, adicionadas em 25 ml. de acetona . Termostatizaram-se as amostras e adicionaram-se 2 ml. de água previamente termostatizadas .

Da mesma forma que anteriormente transcorreu o procedimento para as determinações das constantes de velocidade .

Temperatura (°C)	Const.veloc. $k(10^4s^{-1})$	Erro (%)	Coefficiente de correl.da reta
25,10±0,05	1,89	1,4	0,9985
14,80±0,05	1,46	0,1	1,0000
5,05±0,05	0,42	1,1	0,9991

No caso das reações com anilina tomamos 0,6 ml. da solução de 1 ml. do composto em 50 ml. de acetona e da mesma maneira adicionaram-se 0,6 ml. da solução 0,002M de anilina acetona, sendo que tudo isso em 15 ml. de acetona .

As determinações realizadas em presença do nucleófilo anilina, foram seguidas à temperaturas bem mais alta que

a ambiente, daí a necessidade de utilizarmos uma cela para medida de condutividade fechada, ("tipo âmpola") como foi citado no item 1.1.4 .

A seguir apresentamos as tabelas com as constantes de velocidade e, um estudo mais detalhado para uma dada temperatura .

Tabela 54

Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)	Condutância ( $10^6 \Omega^{-1}$ )
0,92	74,00	59,00	125,00
1,92	75,00	66,00	130,00
4,42	77,50	74,00	135,00
5,83	79,00	83,00	140,00
9,25	82,50	97,00	147,50
11,00	84,00	107,30	152,50
12,80	86,00	250,00	202,50
15,83	89,00	260,00	205,00
19,77	93,00	280,00	210,00
22,83	96,00	301,00	215,00
23,92	97,00	320,00	220,00
27,00	100,00	342,00	225,00
32,67	105,00	352,00	227,50
38,50	110,00	364,00	230,00
45,17	115,00	375,00	232,50
55,42	122,50	387,00	235,00

Temperatura:  $80,00 \pm 0,25^\circ\text{C}$

Gráfico 27

Tabela 55

$L_t$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	$L_{t+\delta}$ ( $10^6 \Omega^{-1}$ )	Tempo (minutos)
75,00	228,20	2,0
77,10	228,80	4,0
79,20	229,20	6,0
81,30	229,60	8,0
83,30	230,10	10,0
85,30	230,50	12,0
87,20	231,10	14,0
89,30	231,60	16,0
91,40	232,00	18,0
93,40	232,40	20,0
95,20	232,90	22,0
97,20	233,20	24,0
99,00	233,70	26,0
100,90	234,10	28,0
102,60	234,40	30,0
104,20	234,80	32,0

Constante de velocidade obtida  $k = 0,97 \cdot 10^{-3} (\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{l})$

Tabela 56

Constantes de velocidade obtidas para todas as temperaturas estudadas

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cte. veloc. $\nu k (10^4)$	Cte. veloc. $k (10^3)$	Erro (%)	Coefficiente de cor. reta
94,80 $\pm$ 0,05	1,07	1,16	1,5	0,9978
89,90 $\pm$ 0,05	1,00	1,09	1,4	0,9981
84,90 $\pm$ 0,05	1,09	1,18	3,5	0,9901
84,80 $\pm$ 0,05	0,82	0,89	0,3	0,9999
80,00 $\pm$ 0,05	0,90	0,97	0,3	0,9999
74,55 $\pm$ 0,05	0,78	0,85	0,3	0,9999
64,40 $\pm$ 0,05	0,54	0,59	1,0	0,9990

## Parâmetros de Arrhenius

Tabela 57

T (K)	$T^{-1}$ ( $10^4$ )	k ( $10^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	ln k
367,96	27,18	1,16	- 6,759
363,06	27,54	1,09	- 6,822
358,06	27,93	1,18	- 6,742
357,96	27,94	0,89	- 7,024
353,16	28,32	0,97	- 6,938
347,71	28,76	0,85	- 7,070
337,56	29,62	0,59	- 7,435

Gráfico 28

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação foram :

$$E_a = 24,83 \text{ kJmol}^{-1}$$

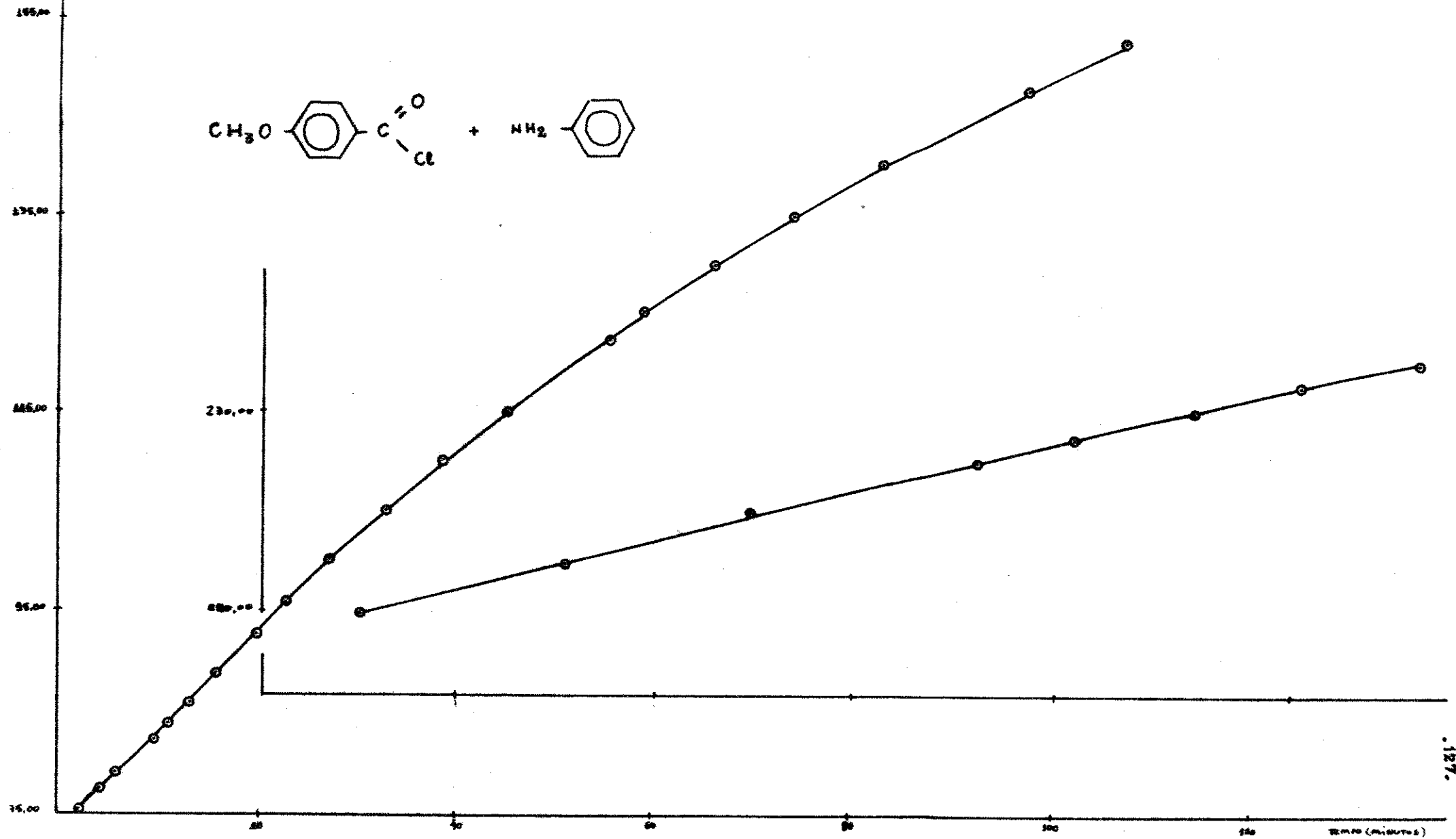
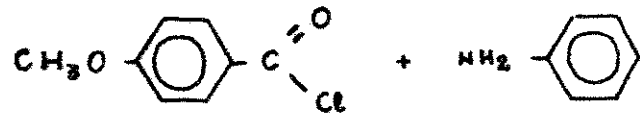
$$\log B = 7,036$$

$$\Delta S^\ddagger = - 110,23 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 55,22 \text{ kJmol}^{-1}$$

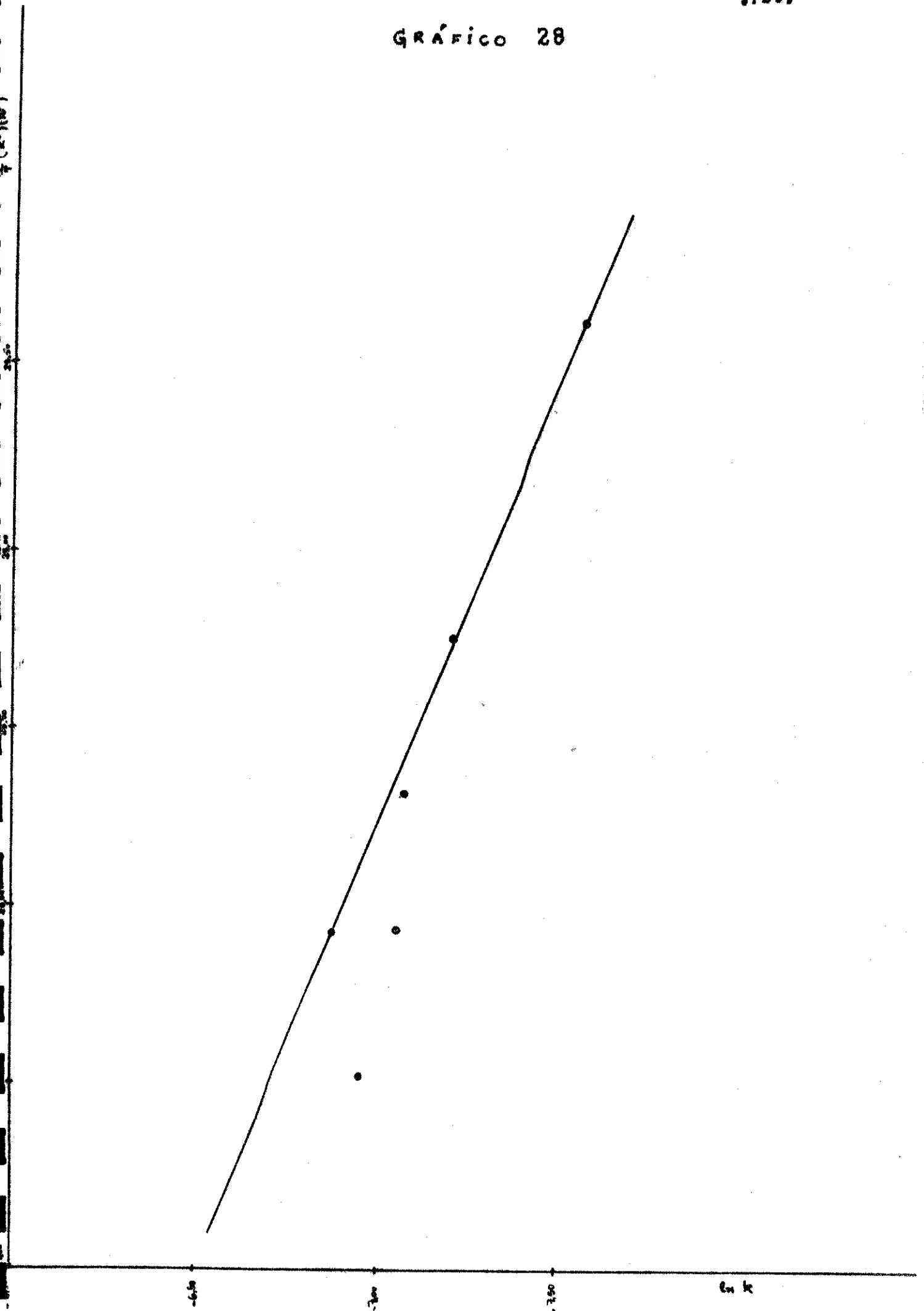
$$\Delta H^\ddagger = 22,35 \text{ kJmol}^{-1}$$

GRÁFICO 27





# GRÁFICO 28



Como foi mencionado em algumas sínteses especificamente, este tipo de compostos que sintetizamos oferecem algumas dificuldades em suas purificações. Trata-se de produtos bastante instáveis e a própria literatura indica a sua utilização na forma crua (sem tentar purificar) . Daí em alguns casos, as faixas de ponto de fusão um pouco grandes, mas para as determinações cinéticas não houve influência, pois as impurezas não produzem íons que seriam as espécies que trariam problemas para as medidas de condutância; são as próprias formas hidrolizadas .

Com relação à identificação dos compostos, pelo fato de serem todos conhecidos não julgamos necessário fazermos estudos espectroscópicos, apenas verificamos os pontos de fusão e fizemos análise das porcentagens de cloreto . Em alguns casos onde julgamos necessário a identificação foi verificada através de métodos espectroscópicos .

#### IV . DISCUSSÃO

## IV . DISCUSSÃO

Um dos objetivos deste trabalho é estudar a reatividade de compostos que pertencem à classe:  $\begin{array}{c} - C = N(Ar)(OH) \\ | \\ LG^N \end{array}$

e, os tipos de mecanismos que ocorrem em suas reações nucleofílicas. Em nosso caso o grupo  $LG^N$  (grupo nucleofúgico ou abandonador) é o cloro.

Nossos estudos foram realizados tomando para as comparações de reatividade e tipos de mecanismos, os compostos carbonilas análogos, isto é,  $\begin{array}{c} - C = O \\ | \\ LG^N \end{array}$  ( $LG^N = \text{cloro}$ ). Os estudos

desses compostos na literatura foram citados na introdução teórica deste trabalho.

Os compostos carbonilas, como vimos, possuem alta reatividade pelos mecanismos  $S_N1$  e  $S_N2$  sendo que com uma preferência geral pelo mecanismo  $S_N2$ .

## 1 - Compostos Imidoilas

Referindo-nos agora aos compostos imidoilas, pre vimos que estes possuem maior preferência pelo mecanismo  $S_N1$  e menor preferência pelo  $S_N2$ . Esse comportamento está relacionado com:

- a menor intensidade do efeito de ressonância atraente (" -R") do hetero-átomo no grupo  $\begin{array}{c} - C = \overset{\curvearrowright}{N}Ar \\ | \end{array}$  do que no grupo  $\begin{array}{c} - C = \overset{\curvearrowright}{O} \\ | \end{array}$
- a maior intensidade do efeito de ressonância doador (+ R) do hetero-átomo no grupo  $\begin{array}{c} - \overset{+}{C} = \overset{\curvearrowleft}{N}Ar \\ | \end{array}$  do que no grupo  $\begin{array}{c} - \overset{+}{C} = \overset{\curvearrowleft}{O} \\ | \end{array}$  (estruturas intermediárias no caminho unimolecular).

Cloretos imidoilas<sup>o</sup> em 8% água-acetona (v/v)

Temperatura: -20°C

composto	valor de $k_1$ (s <sup>-1</sup> )	razão entre as constantes
$\text{PhC} \begin{matrix} // & \text{NPh} \\ \backslash & \text{Cl} \end{matrix}$	1,79 <sub>6</sub> . 10 <sup>-4</sup>	1
$\text{pOMeC}_6\text{H}_4\text{C} \begin{matrix} // & \text{NPh} \\ \backslash & \text{Cl} \end{matrix}$	2,04 <sub>7</sub> . 10 <sup>-3</sup>	11,3

o valores determinados neste trabalho

De acordo com os estudos bibliográficos realizados, sabemos que é geralmente aceito que os cloretos arólicas a penas seguem mecanismos unimoleculares em solventes bem ionizantes e preferencialmente quando possuem substituintes que exercem efeitos "+R" através do anel aromático ligado ao carbono da dupla hetero-polar .

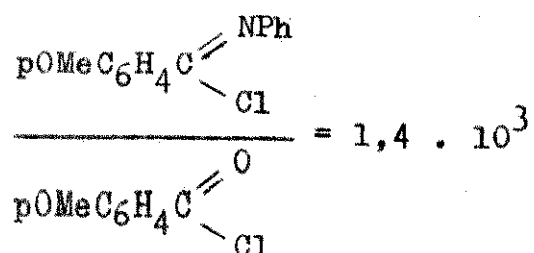
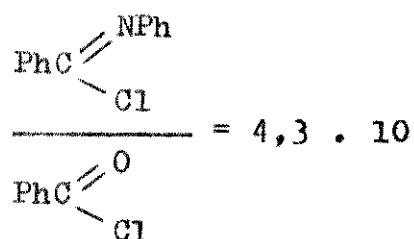
Não deveríamos esperar o caminho S<sub>N</sub>1 nas reações com o PhCOCl utilizando-se como solvente a mistura 10,9% água-acetona . Mesmo com o pOMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl (com apenas um grupo +R) não seria provável nestas condições . Podemos verificar isto pelo fato de que a razão entre as velocidades de reação é :

$$\frac{\text{pOMeC}_6\text{H}_4\text{C} \begin{matrix} // & \text{O} \\ \backslash & \text{Cl} \end{matrix}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} // & \text{O} \\ \backslash & \text{Cl} \end{matrix}} = 0,35$$

e se o caminho percorrido fosse do tipo S<sub>N</sub>1 seria maior do que a unidade, pelo fato de que o pOMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl apresentaria maior caráter S<sub>N</sub>1 .

Em nossas reações temos uma composição de solvente semelhante (8% ao invés de 10,9% de água) , mas ainda um pou

co menos favorável para o mecanismo unimolecular . Contudo já demonstramos que a reação tem bastante caráter unimolecular . A profundando esta idéia podemos comparar as razões das velocidades de reação :



Estes resultados indicam fortemente a alta tendência pelo mecanismo unimolecular e também uma maior reatidade dos compostos imidoilas . Se fosse tipicamente  $S_N2$  , em ambos os casos as razões seriam consideravelmente menores que a unidade, a saber a reatividade dos cloretos aroilas seria maior do que a dos imidoilas . Também significa um apoio para esta conclusão o fato de que a razão das velocidades de reação é maior no caso dos compostos que possuem o grupo para-metoxi . À temperatura de  $-10^\circ\text{C}$  verificamos que a reação com o derivado para-metoxi ocorre aproximadamente sete vezes mais rápida do que para o cloreto de N-fenilbenzimidóila e, à  $-20^\circ\text{C}$  (como vimos) é 11,3 vezes mais rápida .

Tomando os dados das constantes de velocidade para o composto padrão da série dos cloretos imidoilas, o cloreto de N-fenilbenzimidóila, encontramos que a razão dessas constantes da reação com anilina em acetona em relação à água em acetona, é de aproximadamente  $3 \cdot 10^{-2}$  (à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ )<sup>\*</sup>. Este resultado é coerente com uma reação de caráter  $S_N1$  para os compostos imidoilas apesar de que devemos considerar que o meio utilizado nas reações não é muito favorável para o processo unimolecular (sendo 8% água-acetona, v/v e 1% anilina-acetona ,

v/v) .

(\*) É uma comparação de uma reação de caráter  $S_N2$  com uma de caráter  $S_N1$  .

Contudo nestes meios as reações com o cloreto de benzoila seriam do tipo  $S_N2$  , pois a razão entre as constantes de velocidade da reação de anilina (  $k_2 = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  l à  $-25^\circ\text{C}$  ) e da reação com água (  $k_1 = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ;  $k_2 = 2,48 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  l à  $20^\circ\text{C}$  )<sup>46</sup> é invertida sendo de aproximadamente 65 .

Reforçando a idéia de que o caráter  $S_N1$  é especificamente favorecido nas reações dos cloretos de imidoilas, comparamos com os seguintes resultados :

Cloretos aróilas<sup>46</sup> em 10,9 % água-acetona (v/v)

Temperatura :  $-20^\circ\text{C}$

composto	valor de $k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	razão entre as constantes
$\begin{array}{c} \text{PhC} = \text{O} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$	$4,17 \cdot 10^{-6}$	1
$\begin{array}{c} \text{pOMeC}_6\text{H}_4\text{C} = \text{O} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	0,35

O decréscimo das razões de 11,3 para os compostos imidoilas à 0,35 para os compostos aróilas está de acordo com uma reação dos compostos imidoilas com caráter  $S_N1$  ou pelo menos  $S_N1$ -semelhante . A preferência para o composto com grupo metoxi é bem clara, mas as razões não são tão altas como possivelmente poderíamos esperar . Nós sugerimos que a contribuição intrínseca ao caráter  $S_N1$  do grupo imidoila (  $\text{Ar} - \overset{\oplus}{\text{C}} = \overset{\ominus}{\text{N}} -$  ) , devido ao efeito do nitrogênio, é suficientemente forte que diminui a ajuda dos grupos doadores do anel aromático também ligado ao carbono da dupla hetero-polar.

Tomando-se agora os valores obtidos para as reações desses compostos com a mistura anilina-acetona, temos que :

## Cloretos aróilas em anilina-acetona

Temperatura : 25°C

composto	valor de $k_2$ ( $l.mol^{-1}s^{-1}$ )	razão entre as constantes
$PhC \begin{matrix} = O \\ \backslash Cl \end{matrix}$	$1,61_4 \cdot 10^{-3}$	1
$pOMeC_6H_4C \begin{matrix} = O \\ \backslash Cl \end{matrix}$	$6,06 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$

## Cloretos imidoilas em anilina-acetona

Temperatura: 25°C

composto	valor de $k_2$ ( $l.mol^{-1}s^{-1}$ )	razão entre as constantes
$PhC \begin{matrix} = NPh \\ \backslash Cl \end{matrix}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	1
$pOMeC_6H_4C \begin{matrix} = NPh \\ \backslash Cl \end{matrix}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	0,87

Calculando-se as razões:

$$\frac{PhC \begin{matrix} = O \\ \backslash Cl \end{matrix}}{PhC \begin{matrix} = NPh \\ \backslash Cl \end{matrix}} = 5,9 \quad (i)$$

$$\frac{pOMeC_6H_4C \begin{matrix} = O \\ \backslash Cl \end{matrix}}{pOMeC_6H_4C \begin{matrix} = NPh \\ \backslash Cl \end{matrix}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad (2)$$

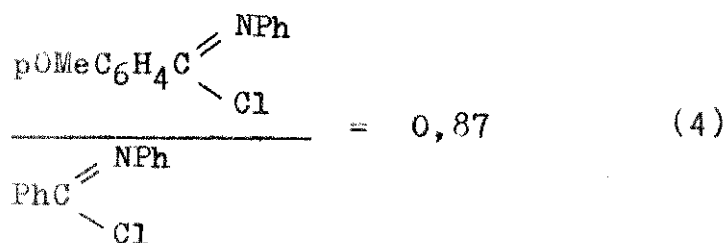
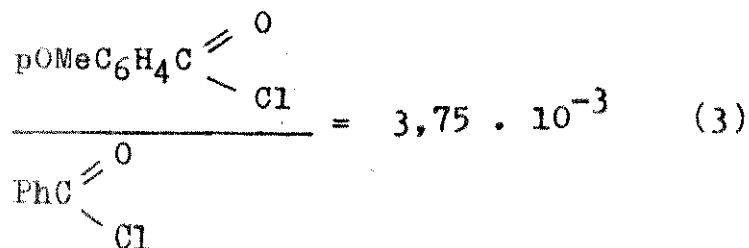
Comparando as razões (1) e (2) nesta condição-  
es ainda menos favoráveis para o mecanismo  $S_N1$ , notamos que  
nos compostos padrões a tendência para  $S_N1$  do composto imido



ila é ainda insuficiente para levar à maior reatividade com relação ao composto carbonila, apesar de que a razão entre as velocidades não é muito grande .

Entretanto quando consideramos os compostos p metoxi notamos uma inversão de reatividade favorecendo o composto imidoila, mostrando assim uma tendência bastante forte para aumentar o caráter  $S_N1$  do processo .

De acordo com estas considerações e pelas razões :



notamos que o cloreto de anisoila (através da razão (3) ) ainda segue caminho  $S_N2$  e, pela razão (4) que é próxima à unidade, uma indicação de que o composto anisimidoila, mesmo nestas condições pouco favoráveis, segue um caminho com certo caráter  $S_N1$  .

A resistência do sistema imidoila em perder totalmente o caráter  $S_N1$  é bem visível pelo fato de que nessas condições o cloreto de anisimidoila tem reatividade quase igual ao cloreto de benzimidoila (pela razão (4) ) .

Com relação ao composto cloreto de N-fenil-p-nitro-benzimidoila, só fizemos estudos preliminares usando a água como reagente nucleofílico, sendo que à 25°C (no solvente 8% água-acetona) obtivemos :  $k_1 = 8,08 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  .

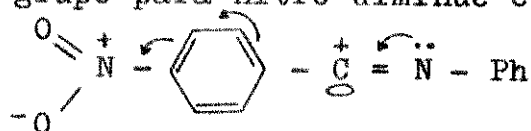
Em comparação com o composto padrão, o cloreto de N-fenilbenzimidoila, que à 25°C nas mesmas condições:

$$k_1 = 8,18 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)} .$$

-observamos que a velocidade do composto nitro é 10 vezes menor, o que está coerente com nossas discussões anteriores. Isto mostra que o composto com o grupo para-nitro tem menor reatividade em condições nas quais a reação do composto padrão já apresenta caráter  $S_N1$ .

Em contraste com o grupo para-metoxi que aumenta a estabilização do íon nitrílio  $\text{Me} - \ddot{\text{O}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{+}{\text{C}} = \ddot{\text{N}} - \text{Ph}$ ,

o grupo para-nitro diminui esta estabilização:



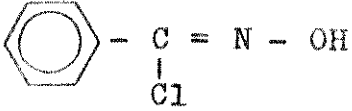
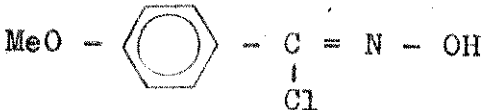
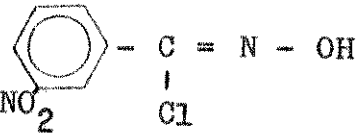
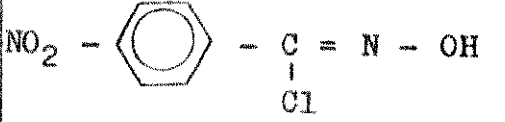
## 2 - $\alpha$ -cloroximas

Para a série das  $\alpha$ -cloroximas tabelamos primeiramente :

Temperatura :  $25^\circ\text{C}$

Condições : 8% água-acetona (v/v)

onde (\*) =  $k_1$  do cloreto imidoila/ $k_1$  da cloroxima

composto	valor de $k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	razão entre as constantes	(*)
	$2,07_5 \cdot 10^{-4}$	1	1,3
	$2,65_3 \cdot 10^{-4}$	1,2	39
	$2,51_2 \cdot 10^{-3}$	10	-
	$2,53_3 \cdot 10^{-3}$	12	0,32

Se colocarmos estes valores das constantes de velocidade em um diagrama obteremos uma linha com ligeira cur-

vatura com o seguinte comportamento:

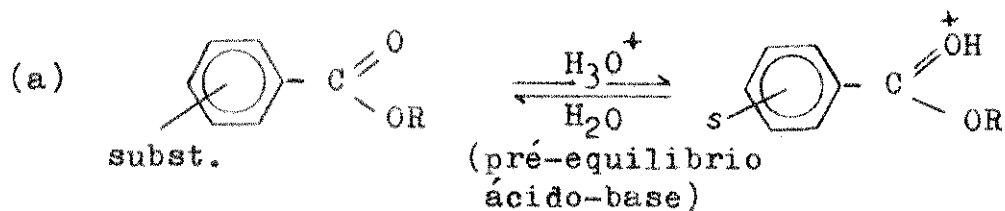
Podemos notar um ponto mínimo para o composto padrão e ao longo da curva valores sempre superiores em ambas as bandas. Isto mostra que tanto os compostos com o grupo meta e para-nitro (que são grupos aceptores de eletrons, com efeitos " -I " e " -I -R " respectivamente) como o composto com grupo para-metoxi (que apresenta efeitos de ressonância " + R " sobre o anel aromático) mostram-se ligeiramente ativantes com relação ao composto padrão da série, ou seja a  $\alpha$ -clorobenzaldoxima.

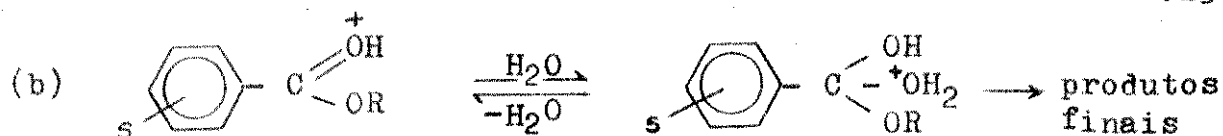
Lembramos que na série imidoila não tivemos este comportamento. Como resultado desta diferença interessante notamos que a oxima com o grupo substituinte p-metoxi é menos reativa do que o composto imidoila correspondente, mas a oxima com o grupo p-nitro é mais reativa do que o composto imidoila análogo.

Estes resultados mostram portanto, comportamento diferente daquele encontrado nos estudos discutidos anteriormente. Isto sugere a existência de efeitos cinéticos opostos em graus diferentes.

Essas reações que mostram efeitos cinéticos opostos são bastante conhecidas. Um exemplo bastante conhecido corre na hidrólise ácida de ésteres de ácidos benzóicos<sup>82</sup>. No caso dos ésteres de ácidos benzóicos, substituintes cujos efeitos aumentam a basicidade do oxigênio da carbonila, diminuem a eletrofilicidade do carbono da carbonila e vice-versa. Os dois átomos são envolvidos na hidrólise, que é do tipo  $S_N2CA$  ( $A_{AC}2$ ) na qual a etapa lenta é o ataque nucleofílico sobre o ácido conjugado do éster.

Assim :





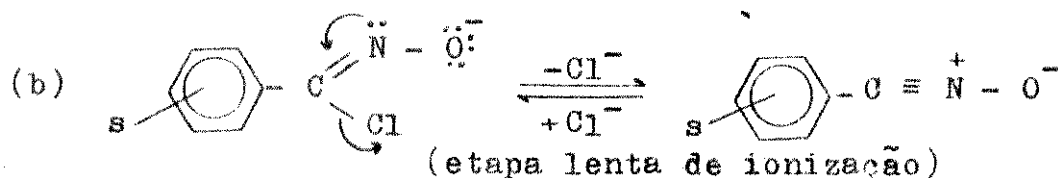
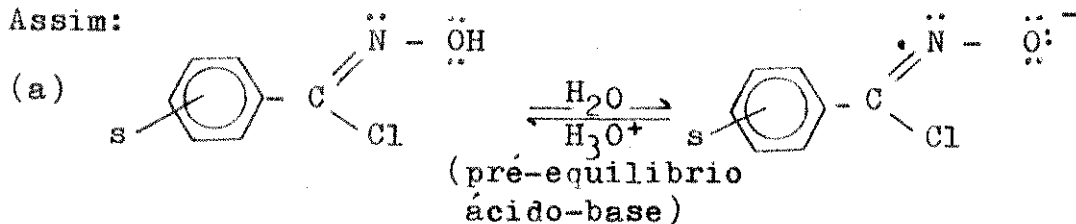
- a etapa (a) é favorecida por grupos substituintes doadores de elétrons e a etapa (b) por aceptores de elétrons .

Então, da mesma forma podemos considerar a existência de efeitos substituintes em oposição na hidrólise das  $\alpha$ -cloroximas, o que não ocorre com os cloretos imidoilas .

A diferença óbvia entre as duas séries é a mudança de = NPh para = NOH . O aspecto chave desta diferença é que o grupo = NOH é ácido e pode formar facilmente a sua base conjugada (o oximato correspondente) .

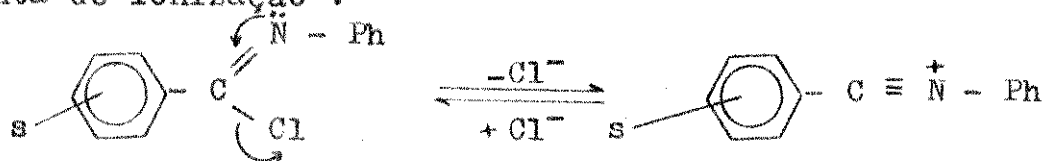
Nos oximatos as interações devido à repulsão entre os pares de elétrons não compartilhados, situados nos átomos de nitrogênio e oxigênio vizinhos, são consideravelmente maiores do que no caso das oxima . Assim é aumentado o efeito de doação de elétrons ao carbono da ligação hetero-polar, facilitando o mecanismo  $S_{N1}$  (neste caso uma variação do mecanismo :  $S_{N1CB}$ ) .

Assim:



- a etapa (a) é favorecida por grupos substituintes aceptores de elétrons e a etapa (b) por doadores de elétrons .

Se compararmos com os cloretos de imidoilas, notaremos que no caso do mecanismo  $S_{N1}$ , temos apenas a etapa lenta de ionização :

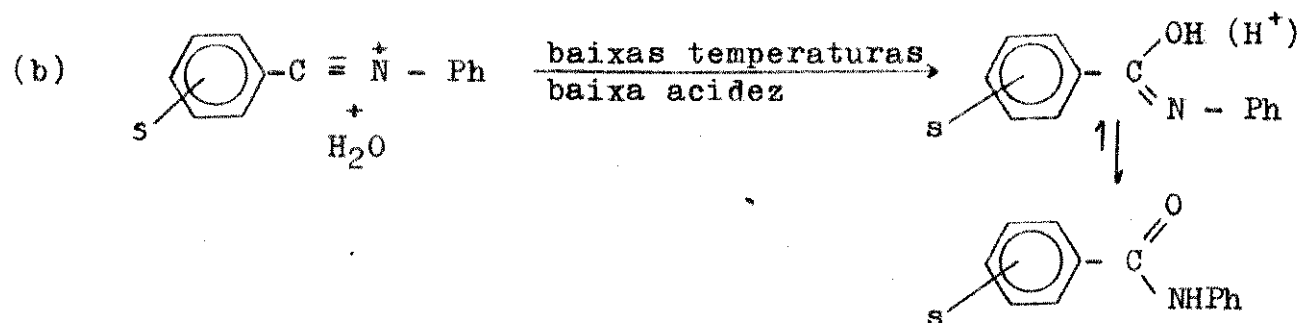
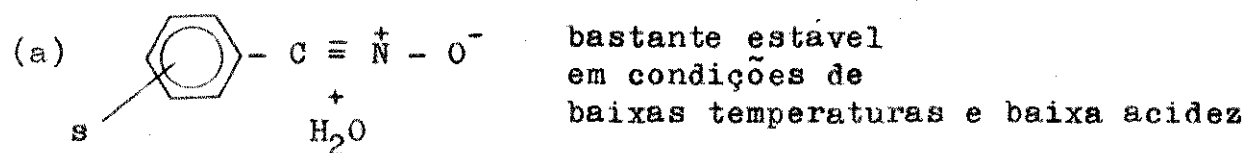


A seguir temos que considerar diferenças importantes entre os nitrilóxidos formados pelas  $\alpha$ -cloroximas e os sais nitrílios formados pelos cloretos imidoilas .

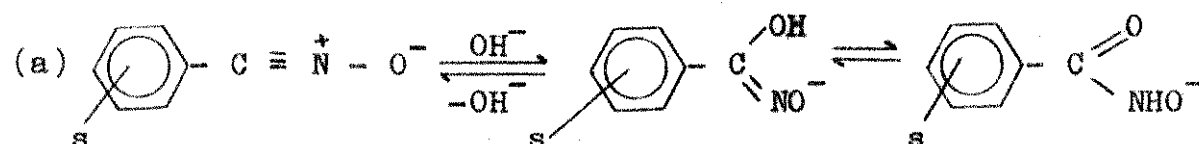
Com relação a isto vale a pena lembrar uma situação análoga em que as forças eletrofílicas dos carbonos do anel de piridina-N-óxidos são consideravelmente menores do que as dos carbonos do anel de sais piridínicos . Esta consideração vem a apoiar, então, a afirmação de que a eletrofilicidade do carbono da ligação hetero-polar dos nitril-óxidos é consideravelmente menor do que a do carbono correspondente nos sais nitrílios .

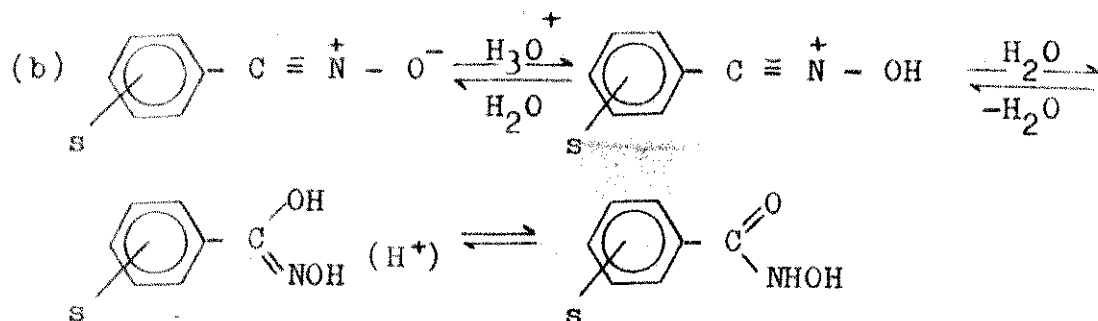
Então, surge a possibilidade de que em nossas condições brandas (baixa temperatura e baixa acidez) os nitril-óxidos formados podem ser estáveis com relação ao ataque nucleofílico da água, apesar de que os sais nitrílios reagem com água dando amidas, nas mesmas condições .

Comparando-se nas mesmas condições :



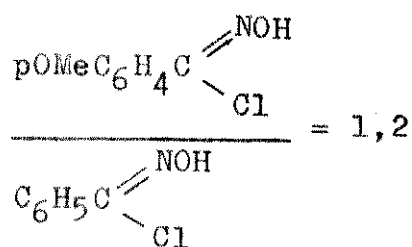
Contudo, em condições mais ácidas ou mais básicas os nitril-óxidos também sofrerão adição nucleofílica, formando os correspondentes ácidos benzohidroxâmicos ou suas bases conjugadas. Assim podemos comparar :





Voltando agora às conseqüências cinéticas da hidrólise das  $\alpha$ -cloroximas em condições brandas, devemos destacar que o pré-equilíbrio ácido-base ( $\text{C}=\text{NOH} \rightleftharpoons \text{C}\equiv\text{N}^+\text{O}^-$ ) deverá ser facilitado por grupos substituintes aceptores de eletrons, apesar de que a etapa lenta de ionização desta base deverá ser facilitada por substituintes doadores de eletrons.

Então, com o composto p-metoxi a proporção de oximato formado deve ser significativamente reduzida. Contudo, o grupo p-metoxi aumenta a facilidade de ocorrer a hidrólise suficiente para contrabalancear este efeito, levando à uma razão entre as velocidades de reação da ordem de :



Os compostos m- e p-nitro, ao contrário, de vem aumentar a formação do oximato. É interessante notar neste caso que a reduzida tendência dos compostos com estes grupos em seguirem a etapa de ionização, não consegue diminuir a reatividade total, ou seja a quantidade do oximato formado será impli cada mostrando a forte tendência para  $\text{S}_{\text{N}}1$  ( $\text{-C}\begin{array}{l} \text{=NO}^- \\ \text{-Cl} \end{array}$ ). Daí,

as razões das velocidades de hidrólise com relação ao composto padrão serem de 10 e 12 para os compostos m- p-nitro respec tivamente.

É plenamente coerente com estes conceitos a con clusão geral que :


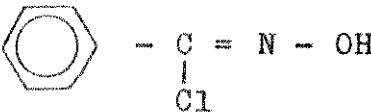
- (i) a  $\alpha$ -clorobenzaldoxima hidroliza aproximadamente 35 vezes mais lentamente do que o cloreto de N-fenilbenzimidoila ;
- (ii) a p-metoxi- $\alpha$ -clorobenzaldoxima hidroliza 70 vezes mais lentamente do que o cloreto de N-fenil-p-metoxibenzimidoila ;
- (iii) a p-nitro- $\alpha$ -clorobenzaldoxima hidroliza cerca de 5 vezes mais rápidamente do que o cloreto de N-fenil-p-nitrobenzimidoila .

Há poucas informações na literatura sobre a formação de nitril-óxidos, mas o método geral de sua formação é a reação de trietilamina (uma base razoavelmente forte, mas um nucleófilo fraco) com  $\alpha$ -cloroximas em solventes não nucleofílicos . Contudo, após uma pesquisa bibliográfica encontramos uma referência<sup>83</sup> citando a formação e conservação da benzonitrila-N-óxido em condições brandas em solvente parcialmente aquoso ( condições semelhantes às nossas) mas, não trazia nenhum comentário mecanístico nem estudo cinético .

A seguir tabelamos os resultados obtidos nas reações das  $\alpha$ -cloroximas com anilina-acetona:

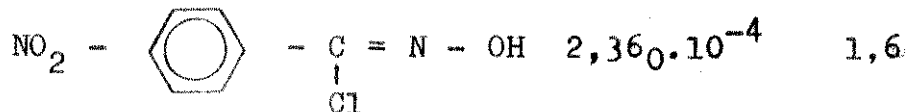
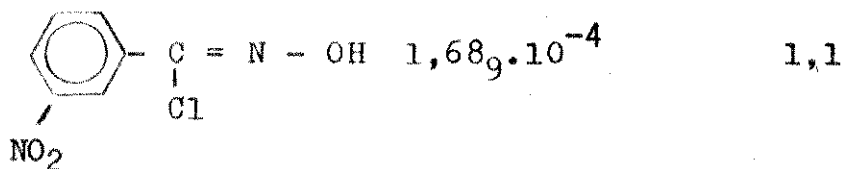
Reações das  $\alpha$ -cloroximas com anilina-acetona ( 1% (v/v) )

Temperatura: 25°C

composto	valor de $k_2$ ( $l.mol^{-1}s^{-1}$ )	razão entre as constantes
	$1,570 \cdot 10^{-4}$	1
MeO - 	$1,48_1 \cdot 10^{-4}$	0,9

continua

continuação



Nestas reações é claro que devemos esperar a formação do oximato em maiores quantidades, apesar de que sua formação seja ainda favorecida por grupos substituintes aceptores de eletrons e desfavorecida pro grupos substituintes doadores de eletrons .

Entretanto, estas condições (1% anilina-acetona) são ainda menos favoráveis para o caminho  $S_N1$  .

É coerente com estas condições que o composto com grupo substituinte p-metoxi seja apenas ligeiramente menos reativo do que o composto padrão (razão de aproximadamente 0,9) visto que em condições mais favoráveis para o caminho  $S_N1$  ( 8% água-acetona ) o grupo p-metoxi apenas consegue contrabalançar a inibição da formação do oximato chegando a uma razão entre as constantes de velocidade com relação ao composto padrão de 1,2.

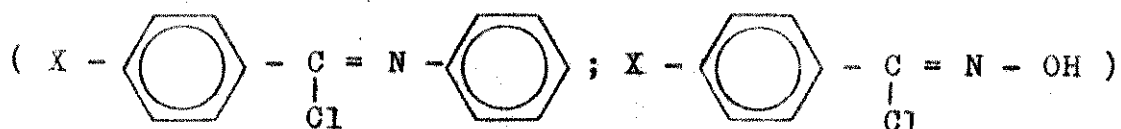
Para os compostos m- e p-nitro- $\alpha$ -cloroximas , encontramos ainda maior dificuldade para a etapa de ionização do caminho  $S_N1$  e dessa forma só conseguem chegar às razões de 1,1 e 1,6 com relação ao composto padrão, ao invés de 10 e 12 como no caso das reações com água-acetona .



## V. SUMÁRIO

## V. Sumário

Neste trabalho sintetizamos compostos pertencentes à classe dos cloretos imidoilas e hidroximidoilas ( $\alpha$ -cloro ximas).



Estas substâncias apresentaram dificuldades em suas sínteses e em suas conservações pois tratam-se de compostos bem reativos e muito sensíveis à umidade. Na maioria das vezes houve impossibilidade de obtermos altos índices de pureza. Isto dificultou bastante nossos estudos quantitativos.

Estudamos suas reatividades frente reagentes nucleofílicos: água em acetona e anilina em acetona, e exploramos alguns aspectos mecanísticos. Utilizamos como base de comparações os compostos carbonilas.

Esses estudos e discussões nos levaram a verificar que essa classe de compostos apresenta maior preferência a seguir mecanismos com caráter  $S_N1$  ao invés de mecanismos com caráter  $S_N2$ , como é o caso dos compostos carbonilas.

Obtivemos por exemplo, para as reações dos cloretos de imidoilas em 8% água-acetona uma razão entre suas velocidades de reação de 11,3 para os compostos com grupo substituinte p-metoxi/composto padrão (cloreto de N-fenilbenzimidóila) e no caso dos cloretos carbonilas em 10,9% água-acetona a razão encontrada para os compostos análogos foi de 0,35, o que mostrou uma inversão devido à diferença entre o caráter das reações, sendo  $S_N1$  para os cloretos de imidoilas e  $S_N2$  para os cloretos carbonilas.

Para as reações dos cloretos de imidoila com anilina, também obtivemos razões entre suas velocidades que mostraram ainda uma certa tendência para o caráter  $S_N1$  ao invés de  $S_N2$  como é o caso dos compostos carbonilas.

Quando comparamos os resultados obtidos para os

cloretos de imidoila e as  $\alpha$ -cloroximas, observamos que os cloretos de imidoila mostram uma tendência à maior reatividade nas reações com água-acetona. Esta observação relaciona-se ao fato de que as  $\alpha$ -cloroximas sofrem um pré-equilíbrio ácido-base da função oximina seguido por uma segunda etapa formando um nitril-óxido que é suficientemente estável nestas condições que faz pa-rar a reação nesse nível .

O pré-equilíbrio é favorecido por grupos substituintes atraentes de eletrons, mas a segunda etapa (deslocamento do íon  $Cl^-$ ) é favorecida por substituintes doadores de eletrons . Assim os efeitos dos substituintes não são simples .

Efeitos cinéticos opostos desse tipo são conhecidos e encontrados por exemplo, nas hidrólises ácidas de ésteres benzóicos .

No caso dos cloretos de imidoila, apenas o com-posto com grupo substituinte p- $NO_2$  apresentou menor reatividade na reação com 8% água-acetona .

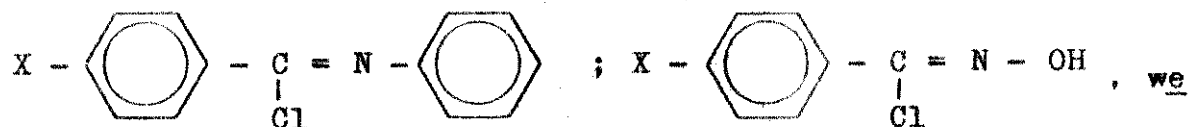
grupo substituinte	$k_1$ imidoila/ $k_1$ cloroxima
H	1,3
p-OMe	39
p- $NO_2$	0,32

Para as reações com anilina-acetona obtivemos da mesma forma resultados interessantes que apresentam maior reati-vidade para os cloretos de imidoila . Estas reações também en-volvem o pré-equilíbrio ácido-base que é mais favorável ainda, neste caso que possui um meio de reação menos indicado para o mecanismo  $S_N1$  . Assim encontramos uma variação nos efeitos dos substituintes .

**VI . SUMMARY**

## VI . SUMMARY

Several compounds of the imidoyl chlorides and hydroxy-imidoyl chlorides ( $\alpha$ -chloro-oximes) series :



re synthesized .

Difficulties were encountered both in the synthesis and storage of these compounds , due to their being sensitive to humidity . In general it was impossible to obtain them in a high degree of purity and this caused some difficulty also in the quantitative studies .

The reactivity of the compounds was studied with the nucleophilic reagents : water and aniline , in acetone as solvent . The results were then analysed in an exploratory study of the mechanisms of their reactions in the conditions specified . In this it was important to make comparison with corresponding carbonyl compounds .

We were able to reach the general conclusion that these classes of compounds show marked preference to follow mechanisms with  $S_N1$  character instead of a preference for  $S_N2$  character, as is the case with carbonyl compounds .

In illustration, we showed, with imidoyl chlorides in reaction with 8% water in acetone, for example, that the rate ratio p-methoxy/parent compound (N-phenyl-benzimidoyl-chloride) is 11,3 ; whereas the corresponding ratio with the carbonyl chlorides with 10,9% water in acetone is 0,35 . This inversion clearly marks the change from  $S_N1$  character with imidoyl chlorides to  $S_N2$  character with the carbonyl chlorides .

In the reactions of imidoyl chlorides, even with aniline in acetone, there was a clear tendency towards  $S_N1$  character, as compared with  $S_N2$  for the carbonyl chlorides .

Comparing the imidoyl chlorides and  $\alpha$ -chloro-oximes it was shown that the former tend to be more reactive in the water in acetone reactions. In the reactions of the latter compounds the first step is an acid-base pre-equilibrium involving the oximino function; and this is followed by a second step forming a nitrile-oxide. This is sufficiently stable in these conditions for the reaction to stop at that point. The pre-equilibrium is favoured by electron-withdrawing substituents, whereas the second step is favoured by electron-releasing substituents. As a result substituent effects are not simple.

Opposed kinetic effects of this general type are known e.g. in the acid hydrolysis of benzoic esters.

Comparing the imidoyl chlorides and  $\alpha$ -chloro-oximes more specifically it was shown that only with the p-NO<sub>2</sub> compounds is the imidoyl-chloride the less reactive.

substituent	$k_1$ imidoyl-chloride/ $k_1$ chloro-oxime
H	1,3
p-OMe	39
p-NO <sub>2</sub>	0,32

The results with aniline in acetone were also interesting with the same tendency for the imidoyl chlorides to be the more reactive. The acid-base pre-equilibrium is more favoured in this system though the reaction medium is less favourable for the subsequent heterolysis. There is thus a change in the pattern of substituent effects.

VII . BIBLIOGRAFIA

## VII . BIBLIOGRAFIA

1. G.Glocker, J. Phys.Chem. 62 , 1049 (1958)
2. M.Simonetta and Paolo Beltrame, "The chemistry of acyl halides", (Ed.S.Patai) Wiley, N.Y. , 1972 , ch 1 .
3. C.K.Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" (O.Bell and Sons LTD) London, 1969, ch V .
4. S.L.Johnson, J. Am. Chem. Soc., 86, 3819 (1964)
5. A.Kivinen, Ann.Acad.Sci.Fenn.Ser.A1, No.108 (1961)
6. D.A.Brown and R.F.Hudson, J. Chem. Soc. 883 (1953)
7. R.F.Hudson and J.E.Wardill, J. Chem. Soc., 1729 (1950)
8. R.F.Hudson and B.Savile, J. Chem. Soc., 4114 (1955)
9. R.F. Hudson and B.Savile, J. Chem. Soc., 4121 (1955)
10. R.F.Hudson and B.Savile, J. Chem. Soc., 4130 (1955)
11. R.F.Hudson and B.Savile, J. Chem. Soc., 888 (1953)
12. B.L.Archer and R.F.Hudson, J. Chem. Soc., 3259 (1950)
13. D.A.Brown and R.F.Hudson, J. Chem. Soc., 3352 (1953)
14. E.W.Crunden and R.F.Hudson, J. Chem. Soc., 501 (1956)
15. G.Berger and S.C.J.Oliver, Rec.Trav.Chim., 46, 516, 861 (1927)
16. G.G.Swain and C.B.Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953)
17. G.G.Swain and C.B.Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 247 (1953)
18. G.G.Swain and C.B.Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 136 (1953)
19. C.Yuan and G.Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., 77, 332 (1955)
20. A.A.Ashdown, J. Am. Chem. Soc., 52, 268 (1930)
21. J.F.Norris and A.A.Ashdown, J. Am. Chem. Soc., 47, 837 (1925)
22. J.F.Norris and F.Cortese, J. Am. Chem. Soc., 49, 2640 (1927)
23. J.F.Norris and D.V.Gregory, J. Am. Chem. Soc., 50, 1813 (1928)
24. J.F.Norris, E.U.Fasce and C.J.Sand, J. Am. Chem. Soc., 57, 1415 (1935)
25. J.F.Norris and H.H.Joung, Jr., J. Am. Chem. Soc., 57, 1420 (1935)
26. J.F.Norris and E.C.Hines, J. Am. Chem. Soc., 57, 1425 (1935)
27. J.F.Norris and U.W.Ware, J. Am. Chem. Soc., 61, 1418 (1939)
28. A.C.Nixon and G.E.K.Branch, J. Am. Chem. Soc., 58, 2499 (1936)
29. A.C.Nixon and G.E.K.Branch, J. Am. Chem. Soc., 58, 492 (1936)
30. E.D.Hughes, Trans. Far-Soc., 37, 603 (1941)



31. E.D.Hughes, *Trans. Far-Soc.*, 37, 632 (1944)
32. J.March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, McGraw-Hill Kogakusha, 1968, Ch.1
32. A.Kivinen "The Chemistry of acyl halides", (Ed. S.Patai) Willey, N.Y., 1972, ch.6
34. H.Minato, *Bull. Chem. Japan*, 37, 316 (1964)
35. P.C.Ferreira, N.Z.Kiyan, Y.Niyata and J.Miller, *J. Chem. Soc.*, 1648 (1976)
36. A.Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845 (1965)
37. A.Queen, *Can. J. Chem.*, 45, 1619 (1967)
38. O.N.Kevill and E.D.Foss, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5054 (1969)
39. S.D.Ron, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5998 (1970)
- 40a. R.F.Hudson and G.W.Loueday, *J. Chem. Soc. B*, 766 (1966)  
b. R.F.Hudson, *J. Chem. Soc. B*, 761 (1966)
41. F.Akiyama and Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2690 (1968)
42. R.A.Sneen and J.W.Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6031 (1969)
43. J.Cason and K.W.Kraus, *J. Org. Chem.*, 26, 2624 (1961)
44. Vogel *Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 3th. Edition, 791 (1956)
45. J.Miller, *Austral. J. Chem.*, 22, 921 (1969)
46. I.Ugi and F.Beck, *Chem. Ber.*, 94, 1839 (1961)
47. E.Grunwald and S.Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 846 (1948)
48. A.H.Fainberg and S.Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2770 (1956)
49. *Hand-book Tables for Organic Compounds Identification*, 3th Edition (1967)
50. E.Tommilla, *Acta Chem. Scand.*, 20, 923 (1966)
51. C.N.Hinshelwood, K.J.Laidler and Timm, *J. Chem. Soc.*, 848 (1938)
52. P.J.Lillford and P.N.Satchell, *J. Chem. Soc. B*, 360 (1967)
53. G.H.Grant and C.N.Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1351 (1933)
54. G.G.Willians and C.N.Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1079 (1934)
55. W.B.S.Newling, L.A.K.Staveley and C.H.Hinshelwood, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 597 (1934)
- 56a. H.S.Venkataramam and C.K.Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 4977 (1960)  
b. H.S.Venkataramam and C.K.Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 4986 (1960)

- c.H. S.Venkataramam and A.E. Shilou, *J.Chem. Soc.*, 4992 (1960)
57. A.F.Hegarty, J.D.Cronin and F.L.Scott, *J.Chem. Soc. Perkin II*, (1975), 429
58. M.L.Bender and J.M.Jones, *J.Org.Chem.*, 27, 3771 (1962)
59. E.Tommila and T.Vihavainen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 3224 (1968)
60. J.Miller, Aromatic Nucleophilic Substitution (and comparison with aliphatic nucleophilic substitution) *Ciência e Cultura* v. 24, (4) (1972)
61. J.D.Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 16 (1962)
62. Yu.L.Yagupol'Skii, N.V.Kondratenko and L.M.Yagupol'Skii, *J. Org.Chem.*, 8, 1268 (1972), translated of the Russian .
63. I.Ugi, F.Beck and V.Fetzer, *Chem. Ber.*, 95, 126 (1962)
64. R.N.Loepky and M.Rotman, *J. Org. Chem.*, 32, 4010 (1967)
65. Z.Rappoport and T.Ta-Shma, *Tetrahedron Letters*, 41, 3813 (1971)
66. Z.Rappoport and T.Ta-Shma, *J.Chem. Soc. B*, 871 (1971)
67. J.P.Chesik and A.Patterson, Jr., *J.Chem. Ed.*, 37, 242 (1960)
68. A.I.Vogel, *Text-Book of Practical Organic Chemistry* 3th. Edition, pg.582 (1956)
69. J.W.Shulenberg and S.Archer, *Organic Reactions*, 14, 38 (1965)
70. J.W.Shulenberg and S.Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2035 (1960)
71. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Springer-Verlag (1956), 12, 503, II, 258.
72. H.H.Bosshard, R.Mory and H.Schimd Murd-Zollinger, *Helv.* 1653, XLIII, Fasciculus v-176 (1959)
73. B.Greenberg and J.G.Aston, *J.Org.Chem.*, 25, 1894 (1960)
74. A.I.Vogel, *Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 3th Edition, pg.582 (1956)
75. A.Werner and H.Buss, *Ber.*, 27, 2193 (1894)
76. A.I.Vogel, *Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 3th. Edition, pg.695, 696 (1956)
77. *Organic Syntheses*, Collective vol.2, pg70 (1969)
78. A.Werner, *Ber.*, 27, 2847 (1894)
79. R.H.Wiley and B.J.Wakelfield, *J.Org.Chem.*, 25, 546 (1960)
80. E.Beckmann, *Ber.*, 37, 3043 (1904)
81. C.R.Kinney, E.W.Smith, B.Woolley and A.R.Willey, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3418 (1933)

82. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism" in Organic Chemistry, 2<sup>a</sup> Ed, 1969, G. Bell and Sons Ltd. London, pág. 1157
83. J.T. Edward and P.H. Tremaine, Can. J. Chem., 49, 3489 (1971)