

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

**ESTUDOS CINÉTICOS
DE
NUCLEÓFILOS INSATURADOS**

TERESINHA WITKOWSKI DE SANTOS

TESE DE MESTRADO

SA59E

Sa59e

1291/BC

Campinas

1976

ESTUDOS CINÉTICOS DE NUCLEÓFILOS INSATURADOS

T E S E

PARA O GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

APRESENTADA À

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

POR

TERESINHA WITKOWSKI DE SANTOS

1976

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

TRABALHO ORIENTADO PELO PROF. DR. JOSEPH MILLER

À meus Pais,

e à memória de meu irmão Vicente

À Ricardo Percy e ao Percy.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. JOSEPH MILLER, pela orientação e dedicação que sempre demonstrou durante a realização do presente trabalho.

À direção do INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, pelas facilidades de trabalho concedida.

À direção do INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, pelas facilidades de trabalho oferecidas.

À FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO, pelo auxílio financeiro.

À FINANCIADORA DO ESTADO E PROJETOS, pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. NILO Z. KIYAN, pela valiosa colaboração prestada.

Ao Prof. Dr. YUKINO MIYATA, pela colaboração prestada nas várias etapas deste trabalho.

À Srta. WILMA T.P. RIBEIRO pelos trabalhos de datilografia.

Í N D I C E

| | <u>Página</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1. INTRODUÇÃO ----- | 1 |
| 2. SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS ----- | 3 |
| 2.1. - Substituições nucleofílicas alifáticas e aromáticas----- | 4 |
| 2.2. - Mecanismos aplicáveis à S _N alifáticas saturadas ---- | 10 |
| 2.2.1 - Mecanismo S _N 2 - alifático ----- | 10 |
| 2.2.2 - Mecanismo S _N 1 - alifático ----- | 10 |
| 2.2.3 - Evidências cinéticas para a dualidade de me canismos ----- | 11 |
| 2.2.4 - Mecanismo S _N 1' ----- | 12 |
| 2.3. - Mecanismos aplicáveis à S _N -aromáticas ----- | 13 |
| 2.3.1 - Mecanismo S _N 1 - aromático ----- | 13 |
| 2.3.2 - Mecanismo S _N 2 - aromático ----- | 16 |
| 2.3.2.1 - Mecanismo Eliminação - Adição (ou Benzino) ----- | 16 |
| 2.3.2.2 - Mecanismo Adição-Eliminação (ou a- tivado)----- | 19 |
| 3. FORÇA NUCLEOFÍLICA ----- | 23 |
| 3.1. - Introdução ----- | 23 |
| 3.2. - Propriedades do nucleófilo ----- | 24 |
| 3.3. - Efeito- α ----- | 26 |
| 3.4. - Solvatação (influência do meio) ----- | 27 |
| 3.5. - Nucleófilos ambidentes ----- | 28 |
| 4. MOBILIDADE DO GRUPO DESLOCADO ----- | 29 |
| 5. APROXIMAÇÃO QUANTITATIVA PARA A SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA ----- | 31 |
| 6. PARTE EXPERIMENTAL ----- | 32 |
| 6.1. - Materiais e Aparelhos ----- | 32 |
| 6.1.1 - Materiais ----- | 32 |
| 6.1.2 - Aparelhos ----- | 33 |
| 6.2. - Processo Geral para as Determinações Cinéticas ----- | 39 |
| 6.2.1 - Processo Titulométrico ----- | 39 |
| 6.2.2 - Processo Conducométrico ----- | 40 |
| 6.3. - Cálculo das constantes de velocidade ----- | 41 |
| 6.4. - Cálculo dos parametros de Arrhenius ----- | 44 |

| | | |
|----------------------------------------------|--------------|----|
| 6.5. - Reações de Alguns Nucleófilos do Tipo | $>C=Nu,$ | |
| (onde Nu=S ou N) ----- | | 46 |
| 6.5.1 - Substratos ----- | | 46 |
| 6.5.2 - Solventes ----- | | 47 |
| 6.5.3 - Gráficos e Tabelas ----- | | 47 |
| 6.5.4 - Nucleófilos do Tipo | $>C=N$ ----- | 49 |
| 6.5.4.1 - Reação de 1-cloro-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com guanidina em etanol abso- | | |
| luto, na ausência do seu ácido | | |
| conjugado ----- | | 49 |
| 6.5.4.2 - Reação de 1-cloro-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com guanidina* em etanol ab- | | |
| solutivo ----- | | 56 |
| 6.5.4.3 - Reação de 1-cloro-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com metilguanidina* em eta- | | |
| nol absoluto ----- | | 64 |
| 6.5.4.4 - Reação de 1-cloro-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com N,N-dimetilguanidina* em | | |
| etanol absoluto ----- | | 73 |
| 6.5.4.5 - Reação de 1-bromo-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com sim-trimetilguanidina* em | | |
| etanol absoluto ----- | | 82 |
| 6.5.4.6 - Reação de 1-bromo-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com metilguanidina* em eta- | | |
| nol absoluto ----- | | 90 |
| 6.5.4.7 - Reação de 1-cloro-2,4-dinitroben- | | |
| zeno com acetamidina* em etanol | | |
| absolutivo ----- | | 96 |

* na presença do ácido conjugado do nucleófilo

| | | |
|-------------------------------------------|--------------|-----|
| 6.5.5 - Nucleófilos do Tipo | $>C=S$ ----- | 104 |
| 6.5.5.1 - Reação de p-toluenosulfonato de | | |
| metila com metiltiourea em aceto | | |
| nitrila ----- | | 104 |

ContinuaçãoPágina

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.5.5.2 - Reação de p-toluenosulfonato de metila com NN'-dimetilthiourea em acetonitrila ----- | 117 |
| 6.5.5.3 - Reação de p-toluenosulfonato de metila com tetrametilthiourea em acetonitrila ----- | 131 |
| 6.6. - Apendice ----- | 145 |
| 7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES ----- | 146 |
| 8. RESUMO - ABSTRACT ----- | 153 |
| 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ----- | 154 |

2. SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS

As reações de substituição constituem um importante tipo de reação na Química Orgânica, e provavelmente em toda a Química. Inicialmente a substituição nucleofílica no átomo de carbono alifático já havia sido estudada qualitativamente desde 1911, porém⁽²⁾ só a partir de 1930 é que novas interpretações foram dadas por Ingold(96,18) e seus colaboradores. Muitos estudos cinéticos de substituição eletrofílica aromática foram efetuados e sistematizados pelo mesmo pesquisador. Este importante conceito de mecanismo foi também desenvolvido por Hughes que o apresentou em varias épocas (20,26,35,37) No entanto, as substituições nucleofílicas em compostos aromáticos, embora tenham sido encontradas desde 1854 (1) e, largamente utilizadas em sínteses, só em 1950 é que tiveram uma pesquisa mais ativa no campo de mecanismos e reatividade.

Em 1951, duas revisões foram publicadas, uma por Zahler (38) e outra por Miller (39), indicando os fatores envolvidos nas substituições nucleofílicas de compostos aromáticos. Um quadro mais completo foi mostrado em 1958 por Bunnett (68) em 1963 por Ross (82), em 1968 por Miller (95) através do seu monôgrafo sobre o assunto.

2.1. - SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS ALIFÁTICAS E AROMÁTICAS

Generalidades

As reações de substituição nucleofílica no átomo de carbono são de diversos tipos, sendo os mais importantes as de substituição no carbono alifático saturado, no carbono do grupo carbonila e no carbono aromático. Nestas discussões serão tratadas especialmente, as substituições nucleofílicas ao carbono alifático saturado (S_N alifático sat.) e ao carbono aromático (S_N Ar). Fundamentalmente ambas assemelham-se, no senso que a ligação ao carbono, no centro de reação é formada por um reagente nucleofílico \ddot{Y} , que fornece seu par de elétrons para a ligação, havendo em correspondência o deslocamento de um grupo LG, com seus elétrons ligantes. Isto é ilustrado pela figura 1, a qual exclui considerações de carga, reversibilidade ou qualquer outro rearranjo que possa ocorrer.



Fig. 1: Representação geral de uma reação de substituição nucleofílica.

normalmente,

- \ddot{Y} = nucleófilo neutro ou com carga negativa
- El-LG = substrato neutro ou positivo, sendo El o centro eletrofílico da reação.
- Y-El = produto neutro ou com carga positiva
- $\ddot{\text{L}}\ddot{\text{G}}$ = grupo deslocado, neutro ou com carga negativa.

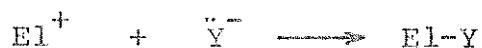
Dependendo das condições de reação, temos dois tipos de mecanismo:

1. Dissociativo (S_N1)
2. Associativo (S_N2)

No processo dissociativo, a etapa determinante da velocidade é a heterólise do substrato. Este processo (que é de ionização para o caso comum de substrato neutro), corresponde à etapa lenta da reação ou seja,



O eletrófilo catiônico El^+ tem um orbital vazio e forma uma ligação com o nucleófilo \ddot{Y} , em uma etapa rápida, que é a associação, isto é



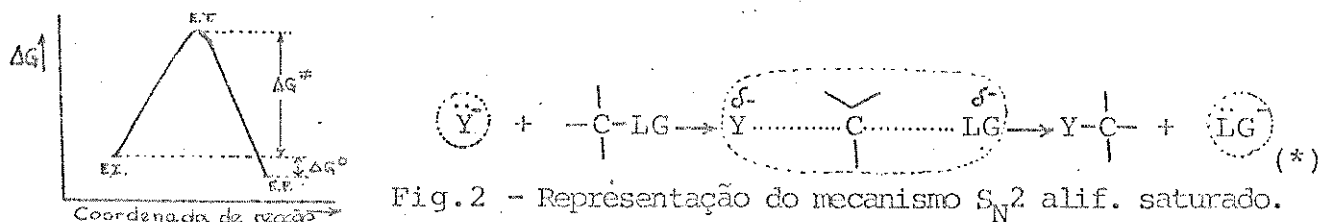
Não é necessário que o par de ions acima esteja totalmente separado para que se inicie a formação da ligação entre o eletrófilo e o nucleófilo, basta que o pico de energia máxima da heterólise tendo sido passado pelo substrato antes da formação da nova ligação.

Mesmo no mecanismo associativo, é necessário que haja algum enfraquecimento da ligação EL-LG para que se dê o início da formação da ligação EL-Y.

No caso das substituições nucleofílicas alifáticas saturadas, o substrato pode ser representado por R_3C-LG (onde $R=H$ ou grupo alquila) e, no estado inicial o carbono tem hibridização sp^3 não possuindo orbital vazio.

No mecanismo S_N2 alif. sat., a formação do estado de transição, que corresponde à etapa determinante da velocidade, envolve simultaneamente ambos: o início da formação de ligação entre o nucleófilo \ddot{Y} e o substrato R_3C e o enfraquecimento da ligação entre LG e R_3C , mas não necessariamente em mesmo grau de ordem de ligação.

No estado de transição, o carbono centro de reação está ligado tanto no nucleófilo quanto ao grupo deslocado. A hibridização do carbono é sp^2 e o orbital p é ocupado pelos grupos que sai e que entram. Este fato pode ser assim representado:

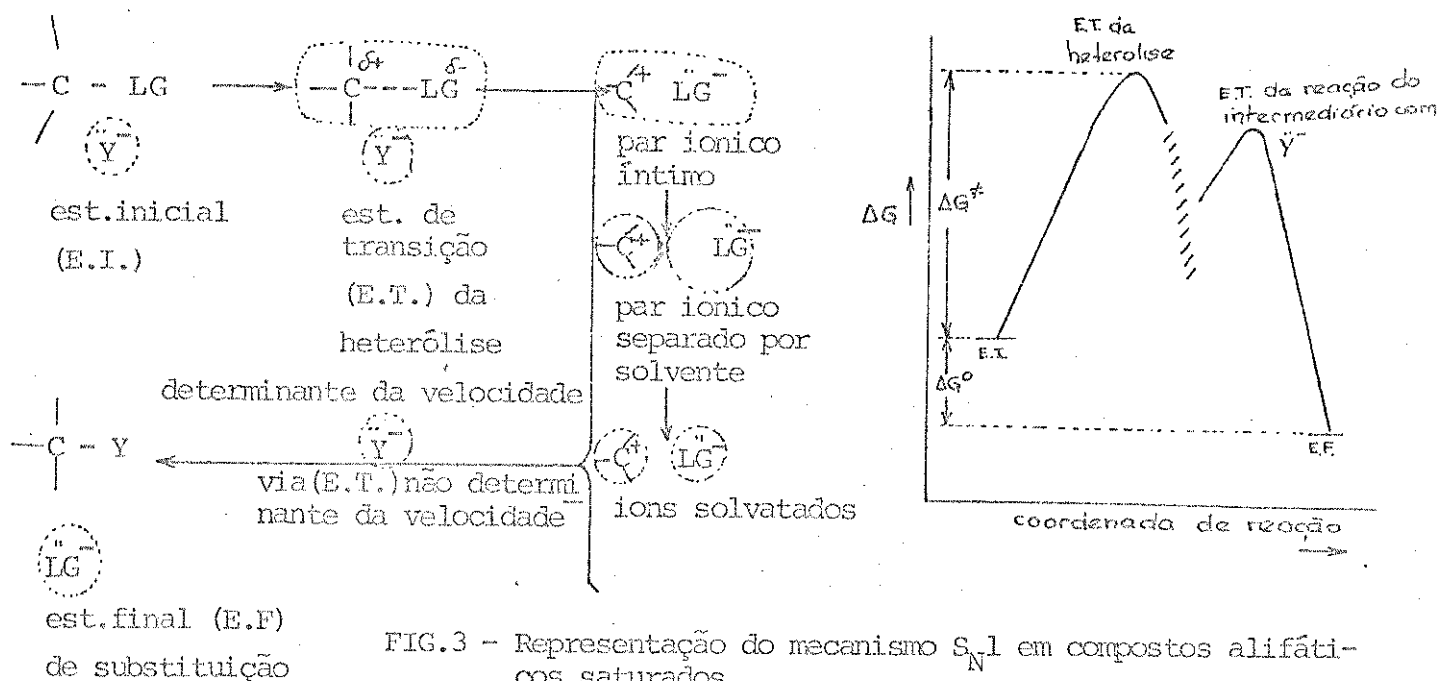


Quando a formação e a ruptura da ligação, no estado de transição, além de sincronos forem iguais em termos de ordem de ligação, a reação recebe o nome de S_N2 -limitante, sendo a ordem de ligação igual a aproximadamente quatro, no total.

Nas reações que seguem o mecanismo S_N1 , a etapa determinante da velocidade é a heterólise do substrato. Então a ordem de ligação dos quatro grupos ligados ao carbono, centro de reação, é menor que quatro e maior que tres.

(*) O círculo pontilhado representa a camada de solvatação dos ions e ions em desenvolvimento.

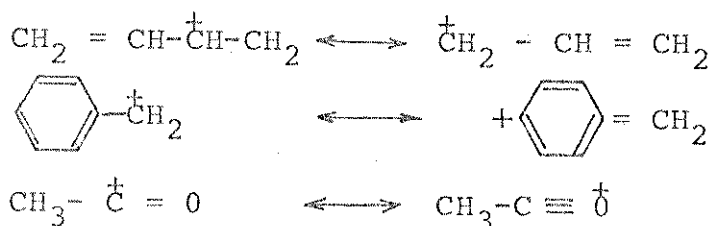
Tais reações podem ser ilustradas através da figura 3, mostrada abaixo:



Há casos no mecanismo S_N2 em que a ruptura da ligação dá-se em maior grau que a formação da ligação. Então a ordem de ligação dos cinco grupos ligados ao centro de reação, no estado de transição, é menor que quatro, porém maior que nos casos de S_N1 . Estas reações são classificadas como S_N1 -semelhante.

FATORES QUE FAVORECEM O MECANISMO S_N1

O mecanismo S_N1 será favorecido onde o ion carbonio obtido pela heterólise, forma-se em uma etapa com um valor baixo de energia livre de ativação e a energia livre de reação negativa, ou pouco positivo (99). É equivalente dizer que o ion carbonio deve ser um eletrófilo fraco para a reação reversa. Isto corresponde a um valor relativamente baixo de afinidade eletrônica do ion carbonio e a uma ligação fraca para $C-LG^N$. Exemplos deste tipo são particularmente encontrados em espécies que apresentam conjugação interna envolvendo a carga positiva (orbital vazio). Entre eles podemos citar os cations alila, benzila e acetila:



Uma outra propriedade do ion carbonio que poderá contribuir com a diminuição da afinidade eletrônica é a presença de grupos ligados a ele, que possuem efeito indutivo + I. O caso muito estudado é o dos butilas terciários.

Outro fator é a força da ligação entre o eletrófilo e o grupo deslocado. No caso de ligações fortes, por exemplo a ligação C-F a reação S_N1 é bem mais difícil que no caso de C-I onde a ligação é fraca facilitando a heterólise.

Outro aspecto a ser considerado é a energia de solvatação. A alta energia de solvatação e a elevada energia eletrostática das formas ionizadas, no estado de transição dipolar (desenvolvimento de ion) irão favorecer a heterólise.

Devemos também lembrar que quando a formação do ion carbonio dá-se com grande alívio de tensões estéricas, o mecanismo S_N1 será favorecido.

No campo aromático, entretanto, as reações que ocorrem através das espécies Ar^+ são muito menos comuns que no campo alifático. As principais razões são:

a) a conjugação interna para estabilizar o cation arila Ar^+ pela heterólise $Ar-X$ não é possível, quando o eixo do orbital vazio de Ar^+ está em angulo reto, não havendo o entrelaçamento com os orbitais $p\pi$ do anel.

b) no processo da heterólise, o grupo deslocado sai com seus eletrons ligantes de um carbono com hibridização sp^2 e não sp^3 , isto é de um carbono mais eletronegativo que o da serie alifática, contribuindo para valores mais altos de afinidade eletrônica.

c) a carga positiva de um cation arila Ar^+ deve ser menos exposta a solvatação que um cation alquila, mesmo que esteja ligado a um grupo arila.

d) um alívio das interações estéricas na formação de Ar^+ , como acontece as vezes na formação dos cations alquila nas reações S_N1 alifáticas, é menos provável.

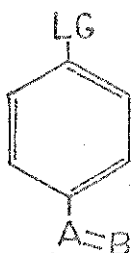
e) as ligações $Ar-LG$ são mais fortes que as dos compostos Alif-X, (em geral).

f) normalmente, os eletrons desemparelhados do LG entram em conjugação com o anel aromático desfavorecendo a heterólise.

De acordo com estes comentários, as únicas reações que mostram evidências de um mecanismo S_N1 são as de S_N de ions diazonio. Mesmo com estes a situação não é tão clara e há evidências para a existência de um caráter S_N2 e de intervenção radicalar.

No entanto, o tipo de substituição aromática mais comum é a que se dá através do mecanismo bimolecular de adição-eliminação ou mecanismo S_N2 ativado.

No benzeno, e nos compostos aromáticos simples, que possuem um só substituinte, as substituições nucleofílicas são bem difíceis. As interações repulsivas entre o sistema de eletrons do anel e os eletrons do nucleófilo dificultam a aproximação deste último. Além disso outros fatores como por exemplo a baixa polaridade da ligação Ar-LG, etc., dificultam o ataque do nucleófilo muito mais que nos compostos alifáticos. No entanto, a presença de grupos que retiram eletrons, convenientemente ligados ao sistema aromático, ou a presença de hêtero-átomos no anel, irão facilitar a reação de substituição através do afastamento do sistema π do centro de reação. Por exemplo o composto



A=B: grupo ativante com efeito -R

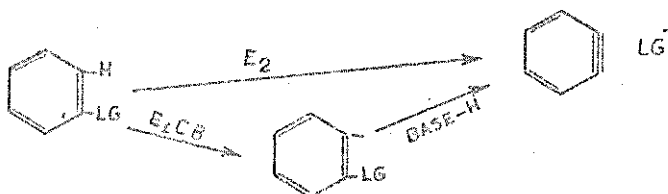
O carbono mais eletrofílico tem 3 átomos ligados a ele mas por redistribuição do sistema π , passando de um sistema benzenóide para um benzenídeo admite mais uma ligação que será feita pelo nucleófilo.

A expulsão do LG do complexo sigma resulta na substituição total que é classificada como S_N2 -adição-eliminação.

Nos compostos aromáticos, este processo é muito mais favorável energeticamente que o S_N2 síncrono que ocorre normalmente entre os alifáticos. O complexo sigma possui hibridização sp^3 no centro de reação, e a evidencia de sua existência tem sido mostrada através dos complexos de Meisenheimer (que são intermediários estáveis deste tipo).

Um outro mecanismo bimolecular que ocorre nos sistemas aromáticos é o mecanismo benzino ou S_N2 -adição-eliminação.

A eliminação dá-se por um processo síncrono bimolecular (E_2) ou através de uma eliminação unimolecular de uma base conjugada, previamente formada (E_1CB), produzindo uma ligação tripla, isto é

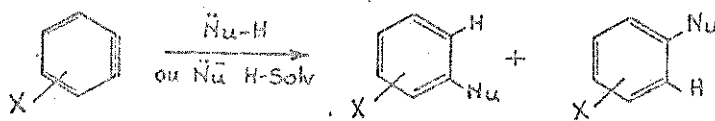


Um processo análogo é a formação de um alquino quando se parte de um composto vinílico, ou seja



Mesmo alquinos simples reagem tanto com nucleófilos como com eletrófilos, e as espécies benzino, de alta energia são ainda mais capazes de reagir com nucleófilos para dar adutos. O reagente nesta etapa pode ser a base original, ou outra base presente agindo como nucleófilo. O resultado total é uma substituição bimolecular, através de eliminação-adição, conhecido como mecanismo benzino.

A etapa de adição daria dois adutos isoméricos (fig. abaixo) em proporções que dependerá do efeito de orientação de qualquer outro substituinte no anel.



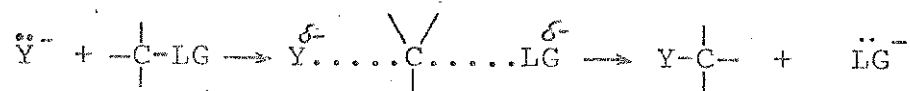
Estas reações chamam-se, as vezes de "substituição cine".

2.2. - MECANISMOS APLICÁVEIS À SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS ALIFÁTICAS SATURADAS.

2.2.1. - Mecanismo Bimolecular Alifático S_N2

A cinética de segunda ordem e a inversão de configuração foram descritos qualitativamente por Lewis (9) o qual sugeriu que uma nova ligação é formada no átomo de carbono, centro de reação quando a ligação antiga é quebrada, ocorrendo tal fato simultaneamente em extremidades opostas do carbono tetraédrico. Este conceito foi expresso - em termos de mecânica quântica (13) para as reações - entre átomos e moléculas.

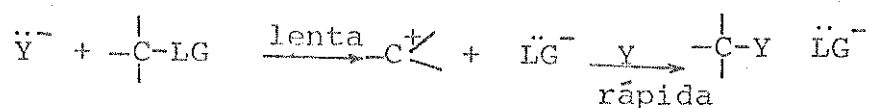
O conceito de Lewis ganhou total apoio com o desenvolvimento da teoria do estado de transição. No mecanismo bimolecular o grupo que entra está atacando o lado oposto da ligação a ser quebrada, isto é, o caso onde os dois grupos ligados ao centro de reação estão alinhados, isto é



Trata-se de um processo de uma única etapa, sem a existência de intermediários.

2.2.2. - Mecanismo Unimolecular Alifático S_N1

Neste tipo de mecanismo, o estado de transição não contém Y, mas envolve a quebra de ligação R-X. Um intermediário que é o ion carbonio C⁺, é formado e rapidamente converte-se nos produtos (ou reverte ao reagente). Então:



a) Ion carbonio como intermediário de reação

A postulação de mecanismo S_N1 encontrou no início considerável oposição com os fundamentos de que a dissociação era improvável energeticamente. Tal fato foi em parte surpreendente em vista dos conhecimentos já de-

mostrados anteriormente acêrca da existênciã dos ions carbonio, tais como os encontrados nos rearranjos de Wagner-Meerwein (6). Além desse, pode ser citado Whitmore, que aplicou uma teoria semelhante a de Meerwein, para o rearranjo de haletos de neopentil, e os de Hoffman, com rearranjos de compostos nitrogenados, embora não tenha descrito os intermediários de reação, especificamente como cations (14,21).

Além disso a importância da solvatação ionica na redução da energia requerida para a ionização da ligação carbono-halogenio foi reconhecida bem antes do desenvolvimento desta teoria (12,15,18), e os cálculos indicaram que a velocidade de solvólise dos haletos de alquila eram consistentes com os dados termoquimicos, os quais incluem também as energias de solvatação ionica (42).

2.2.3. - Evidências cinéticas para a dualidade de mecanismos

O conceito de dualidade de mecanismos pode ser mostrado pelos efeitos de mudanças estruturais sob a velocidade de hidrolise e de alcoolise de uma série de haletos de alquila α -substituidos, e o efeito decorrente da existência de ions do solvente protonico adicionado (25). Resultados similares foram encontrados para a velocidade de decomposição de sais de alquil sulfonio em agua (16,17) isto é

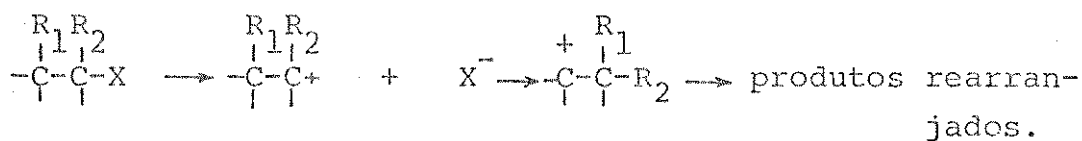


Foi verificado que na ausência de alcali, ocorria uma pequena diminuição na velocidade com substituição de um grupo metila no centro de reação; a substituição de um segundo grupo deu um pequeno aumento na velocidade, e com a substituição do terceiro grupo a velocidade sofreu um aumento muito maior. A adição de ions provenientes de solvente protônico aumentaram as velocidades de decomposição dos primeiros tres membros da série, para uma diminuição verificada ao longo da série, e a velocidade de reação para o cloreto e para o brometo de t-butila não foi afetada.

O simples conceito de dualidade de mecanismos fornece uma explicação qualitativa destas observações. As reações de segunda ordem, entre o íon do solvente protônico e os brometos de alquila são reações cujas velocidades são diminuídas pela substituição de grupos α -alquilas, os quais podem impedir a aproximação do nucleófilo. Este retardamento de velocidade pode ser estérico ou resultar da doação de eletrons pelo efeito indutivo ao centro de reação. Como o brometo de t-butila, e a contribuição deste mecanismo bimolecular é desprezível, e a reação se dá somente pelo mecanismo S_N1 , independentemente do íon do solvente - protônico. O mecanismo S_N1 não é restrito aos haletos de alquila terciários. Ward mostrou que as velocidades de hidrólise e etanolise dos cloretos de l-feniletil e difenilmetil independiam do alcali adicionado e citaram este facto como evidência para o mecanismo dissociativo de substituição. Então o mecanismo S_N1 é favorecido por grupos doadores de eletrons que estabilizam o altamente ionico estado de transição para a formação do íon carbonio.

2.2.4. - Mecanismo S_N1'

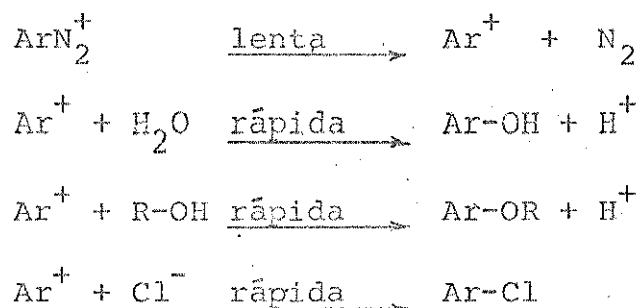
Nas discussões precedentes, sempre consideramos substituições sem qualquer rearranjo no esqueleto carbonico. No entanto são conhecidos mecanismos uni- e bi-moleculares que se dão através de rearranjo na estrutura do substrato. Os tres principais tipos são S_N2' , S_N1' e S_Ni , sendo porém comuns em compostos alifáticos insaturados. No caso do mecanismo S_N1' , que pode ocorrer em sistemas saturados, a primeira etapa é a formação do íon carbonio, cujo rearranjo é sincrónico com ou subsequente à quebra da ligação C-X. O rearranjo de Wagner-Meerwein de sistemas saturados é desta classe, e pode ser mostrado abaixo



2.3. - MECANISMOS APLICÁVEIS À SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS

2.3.1. - MECANISMO UNIMOLECULAR AROMÁTICO (S_N1 Ar)

Dentre as poucas reações que mostram evidências de um mecanismo unimolecular, as mais extensivamente estudadas foram a decomposição não catalizada dos ions diazonio em água, para dar fenóis ou éteres fenólicos, acompanhados sempre dos haletos de arila e outros produtos decorrentes da presença de ions nucleofílicos presentes em solução, isto é:



Foi sugerido por Moelwyn-Hughes e Johnson (22) e, também por Waters (30) que estas reações seguem o mecanismo S_N1 .

Um argumento mais claro e preciso foi dado por Bunnett e Zahler (38) segundo o qual, a decomposição do cloreto de benzeno diazonio em água mostra cinética de primeira ordem (22, 23) e, que as constantes de velocidade não são afetadas pela natureza e concentração dos anions presentes, mesmo quando este anion é incorporado em maior quantidade para a formação do produto (4,23,80). A constante de velocidade de obtenção do fenol foi sempre a mesma (23), tanto em D_2O quanto em H_2O , e o efeito cinético dos substituintes aromáticos (23) mostrou-se totalmente diferente dos observados em qualquer forma de substituição nucleofílica bimolecular. Porém novos aspectos da decomposição de sais de diazonio tem sido obtidos mais recentemente contrariando a existência do mecanismo através de um único intermediário de primeira ordem. Lewis e Cooper (4,80) investigaram reações de sais de benzenodiazonio com o ion tiocianato aquoso para dar fenóis, tiocianatos, isocianatos e produtos derivados.

Eles observaram um pequeno aumento na velocidade ao aumentar a concentração dos ions SCN^- (em oposição a qualquer efeito salino esperado) e concluíram que existe um intermediário altamente reativo, o qual pode reagir rapidamente, não somente com a água ou com o tiocianato, mas também pode reverter em ion diazonio. Estes resultados são inconsistentes com a formação irreversível de um intermediário de primeira ordem, o qual subseqüentemente reage com nucleófilos. Para confirmar esses dados Lewis e seus colaboradores (86,90) usando N^{15} mostraram que a hidrólise dos sais de diazonio é acompanhada pelo seguinte rearranjo lento:



Investigações posteriores (45) efetuadas pelos mesmos pesquisadores mostram que o ion tiocianato acelera a decomposição do ion p-toluenodiazonio em ácido aquoso, mas não linearmente.

A fim de explicar estas novas observações Lewis postulou um esquema de reação com dois intermediários, propondo o seguinte mecanismo:

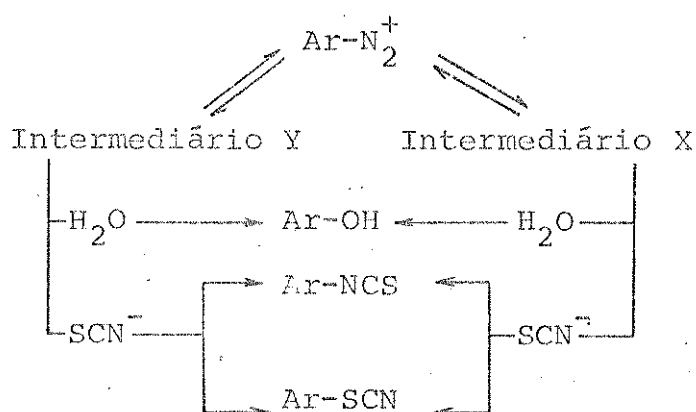
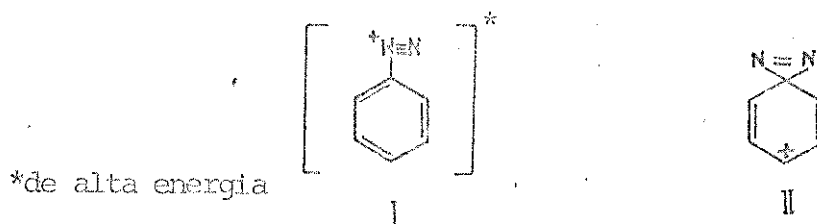


Fig.4: Caminhos de reação para a S_{N} do grupo diazonio em sais de diazonio aromático (aqui são mostrados somente os produtos principais).

NOIA: Foram encontradas algumas reações de sais de diazonio, nas quais o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ é favorecido. Um exemplo é o ion p-fenilenobis-(diazonio), onde o p-diazonio é um dos grupos ativantes mais fortes. Para reações $\text{S}_{\text{N}}2$ aromáticas ativadas (44,57,58,66) foi mostrado (67) que muitas reações parecem reagir pelo mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ ativado quando os reagentes não formam compostos diazocovalente estáveis.

Em contraste com o simples intermediário cation arila inicialmente citado, existem no novo mecanismo dois intermediários os quais são estados excitados do ion diazonio. Um deles com a estrutura (I) retorna predominantemente ao ion diazonio ArN_2^+ e é aparentemente idêntico com o intermediário não seletivo, e altamente reativo, previamente identificado como o cation arila.

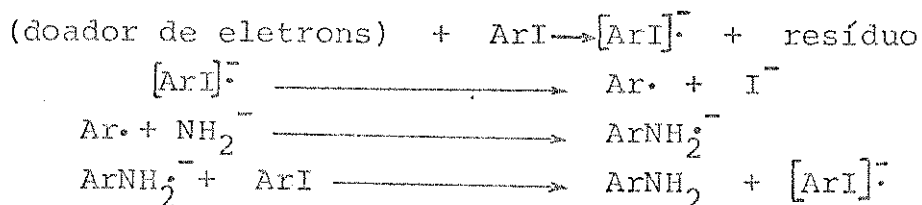


O outro intermediário é muito mais seletivo e menos reativo, sendo o seu retorno ao ion diazonio quantitativamente relacionado com o rearranjo isotópico. Ele é isomérico com o ion diazonio, e acredita-se que tenha a estrutura espirocíclica (II).

A hidrólise de sais de diazonio, dão-se portanto através de um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$, via dois intermediários, ambos retendo os átomos de nitrogênio do grupo diazonio. Estas reações são conhecidas como $\text{S}_{\text{N}}1$ -semelhante.

Outro tipo de reação unimolecular são apresentadas pelas hidrólises catalizadas de simples halogeno-benzenos os quais sugerem uma reação aromática $\text{S}_{\text{N}}1$ porém não seguindo os padrões vistos nos compostos alifáticos saturados.

Um outro tipo de mecanismo unimolecular aromático, foi proposto por Bunnett em 1970 (98), que propôs a denominação $\text{S}_{\text{RN}}1$, ou seja substituição radical-nucleofílica unimolecular. O mecanismo,



assemelha-se a uma transferência de eletrons através de um mecanismo radical por substituição nucleofílica no carbono saturado a qual foi apresentada por Kornblum (97,92) e por Russel⁽⁹⁴⁾. Trata-se de uma $\text{S}_{\text{N}}1$, apenas que a fissão da ligação ocorrer em um anion radical ao invés de uma molécula neutra.

2.3.2. - MECANISMO BIMOLECULAR AROMÁTICO

2.3.2.1 - MECANISMO ELIMINAÇÃO-ADIÇÃO (BENZINO)

Os compostos aromáticos mais simples, mesmo que possuam grupos típicos deslocáveis por nucleófilos, não são facilmente susceptíveis ao ataque por reagentes nucleofílicos (95a). Em determinadas condições, onde tais compostos reagem, a reação dá-se através de um mecanismo eliminação-adição, também chamado mecanismo benzino, o qual é ilustrado pela figura a baixo:

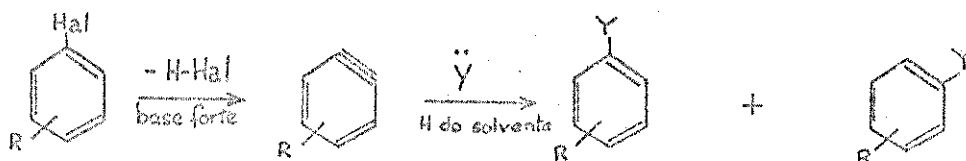


Fig.5: Forma geral do mecanismo S_{N2} eliminação-adição ou mecanismo benzino.

Embora este tipo de reação tenha sido relatada desde 1875 (2), o mecanismo somente foi entendido e classificado muito tempo depois. Em 1940, Wittig (24,28) e seus colaboradores levantaram a hipótese de um intermediário numa forma dipolar não simétrica (95 c), de acordo com a figura a baixo:

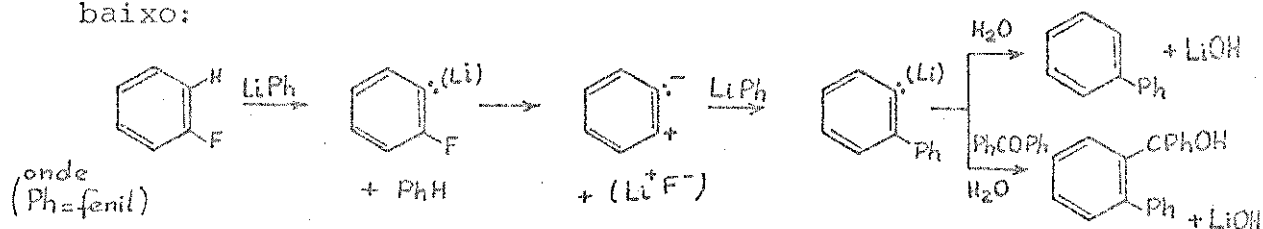


Fig.6: Representação de uma substituição nucleofílica aromática via um intermediário não simétrico di-dehidrobenzeno.

Mais tarde, Bunnett e Zahler (38) se referiram a inúmeras substituições nucleofílicas, as quais diferiam das substituições nucleofílicas ativadas comuns, e envolviam reagentes fortemente básicos, a baixas temperaturas, as quais resultam comumente nas chamadas substituições cine, mais particularmente do tipo vicinal, isto é o grupo entrante liga-se ocupando a posição vizinha ao grupo deslocado, assim co

mo à posição ocupada pelo grupo deslocado. As reações de amidas e ions amidetos substituidas, a baixas temperaturas constituem inúmeros exemplos, assim como, algumas reações de fusão alcalina. Bunnett também publicou uma pequena revisão sobre os benzinos (71).

Algum tempo depois, Roberts e seus colaboradores (46,49,63) mostraram que o clorobenzeno- 1^{14}C reagia com o íon amideto em amonia líquida dando quantidades quase iguais de anilina- 1^{14}C e anilina- 2^{14}C . A pequena divergência nas quantidades foram atribuidas ao pequeno efeito isotópico cinético ^{12}C - ^{14}C sobre as proporções dos produtos, obtidos através de um intermediário benzino (figura 7 abaixo):

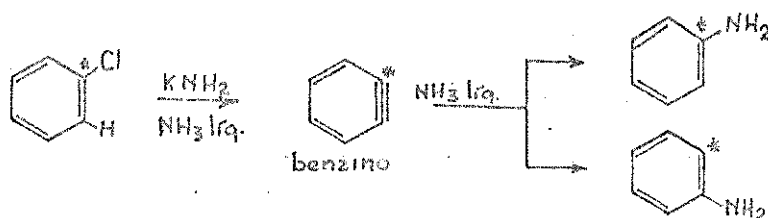


Fig. 7: Formação de anilina- 1^{14}C e anilina- 2^{14}C a partir de cloro-benzeno- 1^{14}C . (sendo * = ^{14}C radioativo)

As mesmas proporções foram obtidas com iodo-benzeno- 1^{14}C . Foram também verificadas pelos pesquisadores que as reações descritas por Wittig e seus colaboradores (24,28,31,89) davam os mesmos resultados estatísticos em relação à formação bifenil.

Outros estudos foram efetuados por Huisgen (61), Bunnett, Brotherton (54) e Bergstrom (33).

Em 1958 (63) Huisgen apresentou uma revisão onde inclui dados cinéticos valiosos e indica os efeitos de substituintes em relação a acidez do H, o qual é eliminado na formação do benzino.

A existência do intermediário benzino foi suportada pelos experimentos de Bergstrom (19,34) os quais mostraram que a determinação da constante de velocidade e do produto de reação de clorobenzeno com o íon amideto, na presença do íon $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ ocorre em etapas separadas, indicando a formação de um intermediário. Eles mostraram que o íon $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ não reage com clorobenzeno em amonia líquida a não ser quando algum íon amideto adicionado, mas o maior produto é o tetra

fenilmetano. O íon $(C_6H_5)_3C^-$ não é suficientemente básico para desprotonizar o clorobenzeno, porém o íon amideto pode retirar o próton do anel aromático, e na adição subsequente os dois íons tornam-se competitivos, e realmente o íon $(C_6H_5)_3C^-$ é mais bem sucedido que o íon amideto como nucleófilo (fig. 8).

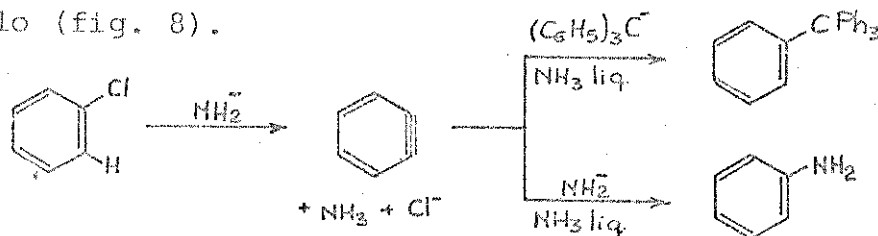


Fig.8: Adição competitiva no mecanismo S_{N2} eliminação-adição.

A confirmação do intermediário benzino através de sua detecção e isolamento tem sido efetuada em alguns trabalhos recentes. Foi obtido, por exemplo, pelo aquecimento de substâncias que rapidamente se decompõem e por processos de irradiação. Uma substância bem conveniente é o sal interno 2-carboxilato de benzenodiazônio, o qual produz o benzino em suaves condições pela eliminação de nitrogênio e o dióxido de carbono. Sua detecção foi efetuada por espectro de absorção e espectrômetro de massa (68,73,74,77,78,85,93). Através de um espectrômetro de massa especial, uma espécie de massa 76 e potencial de ionização 9,75V considerada como benzino, foi mostrada ter uma vida de 250-300 microsegundos, e o seu desaparecimento deu-se com a obtenção de um outro pico no espectro de massa 152, que corresponde ao bifenileno (figura 9 abaixo):

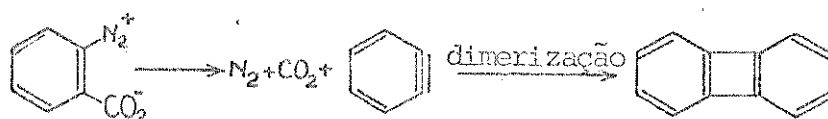


Fig.9: Formação do benzino por pirolise e sua dimerização.

Limitações do mecanismo benzino

O mecanismo benzino é favorecido pelos seguintes fatores (95c):

1. pela presença de um átomo de hidrogenio na posição orto em relação ao grupo X, o qual deve ser suficientemente eletronegativo para que seja possível a eliminação 1,2, de HX.
2. pelo uso de reagentes fortemente básicos, além de nucleofílicos.
3. pela baixa reatividade do substrato, pelo mecanismo S_N2 Ar comum.

2.3.2.2 - MECANISMO ADIÇÃO-ELIMINAÇÃO (OU ATIVADO) (S_N2 ATIVADO)

A substituição nucleofílica nos sistemas aromáticos é facilitada por duas condições:

1. pela existência de um grupo X no ponto de substituição, facilmente deslocável com seus eletrons ligantes;
2. pela presença de hetero-átomos no anel, ou de substituintes que retiram eletrons, colocados convenientemente, os quais facilitam a formação de uma ligação entre o átomo de carbono do anel e o nucleófilo, além de estabilizar o estado de transição. É por esta razão que as reações que se dão por este mecanismo são chamadas S_N2 aromáticas ativadas. Tais reações constituem a grande maioria das substituições nucleofílicas aromáticas.

O mecanismo para a substituição nucleofílica bimolecular ativada foi objeto de muitas controvérsias (60,64).

Duas possibilidades foram sugeridas:

- 1a.- segundo a qual a substituição ocorreria por um mecanismo de uma etapa, analogo à substituição bimolecular - no átomo de carbono saturado, com síncrona quebra e formação da ligação.
- 2a.- o mecanismo ocorreria em duas etapas envolvendo um complexo intermediário relativamente estável para a qual foi sugerida por Wheland (32) a estrutura do benzení-dio.

Após o estabelecimento do mecanismo S_N2 de substituição no átomo de carbono saturado, Hughes e Ingold (18,26,37,96) sempre assumiram que a substituição nucleofílica bimolecular aromática ocorria por um mecanismo análogo, de uma etapa com síncrona quebra e formação de ligação. Parker (41) e Chapman também mostraram-se favoráveis a este mecanismo. No entanto, a falta de uma ordem uniforme na reatividade relativa de halogênios em reações de certos nucleófilos com haletos de nitro e polinitrofenilas levaram Parker (75) a adotar este mecanismo somente para algumas reações de substituição nucleofílica aromática. Entretanto, uma explicação alternativa baseada no mecanismo de duas etapas foi proposta anteriormente. Em alguns casos, onde os dois mecanismos (de uma e de duas etapas) são igualmente compatíveis, alguns autores (75, 50) adotaram o mecanismo de uma etapa somente por questões de simplicidade.

O mecanismo síncrono bimolecular envolve geometria desfavorável (as ligações quebradas e formadas devem estar no mesmo plano do anel, e o ataque pelo lado oposto não é possível) e energia desfavorável (uma etapa de alta energia é necessária ao invés de duas etapas de baixa energia do mecanismo de dois estágios). No sistema aromático não há uma possibilidade razoável de se formar meias-ligações lineares e opostas ao nucleófilo e ao grupo abandonador por meio de dois lóbulos de um orbital p não hibridizado, como é característico nas reações de substituições nucleofílicas alifáticas bimoleculares.

Além disso, em 1951, Zahler e Bunnett (38) mostraram que a substituição nucleofílica bimolecular, com o mecanismo de uma etapa no átomo de carbono aromático é improvável pela mecânica quântica, enquanto que o mecanismo do complexo intermediário não só foi aceitável mas também suportada pelas significantes analogias com outros fenômenos.

O mecanismo do complexo intermediário tem sido reconhecido com bases experimentais (36), e com a formação de complexos de adição pela interação de reagentes nucleofílicos com substratos aromáticos altamente ativados.

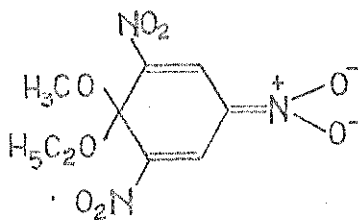
As principais evidências para o mecanismo de dois estágios podem ser sumarizadas da seguinte forma:

a) Complexos de Meisenheimer (complexo σ^-)

Um aspecto fundamental do mecanismo de duas etapas é a formação do complexo intermediário, pela adição do nucleófilo ao carbono aromático, envolvendo mais uma espécie ligada ao centro de reação com conseqüente mudança na hibridização trigonal sp^2 para tetragonal sp^3 . Por exemplo, para uma reação do íon metóxido com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, o complexo intermediário teria a estrutura representada abaixo:



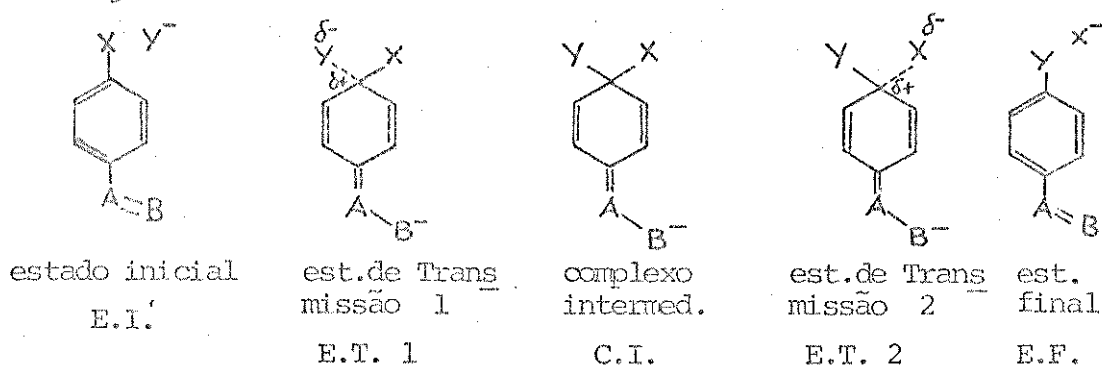
Estruturas deste tipo foram primeiramente propostas por Meisenheimer, (3) em 1902. Ele obteve o mesmo sal quando descobriu exemplos estáveis de sais complexos pelo aquecimento ou do *s*-trinitroanisol com etóxido de potássio, ou do *s*-trinitrofenetol com metóxido de potássio e admitiu a estrutura abaixo para o composto isolado.



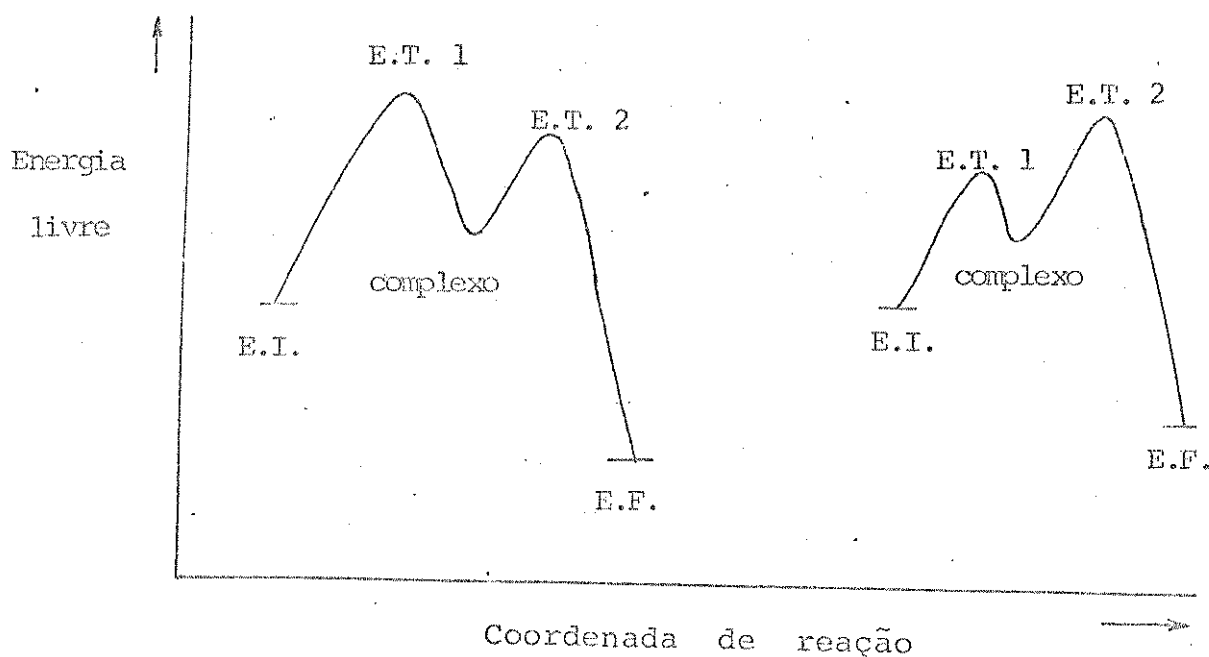
Recentes pesquisas (82,88) confirmaram as estruturas de Meisenheimer, através de modernas técnicas espectroscópicas e sugeriram que este tipo de compostos, embora variando grandemente na estabilidade podem ser formados em muitos outros sistemas.

Com base nesta, e em muitas outras evidências (como por exemplo, efeito do grupo abandonador, evidências isotópicas e a partir de catálise) as quais são incompatíveis com o mecanismo de uma só etapa, pode-se dizer que os substratos aromáticos que reagem pelo mecanismo normal ativado, envolvem a formação do complexo sigma.

A reação passa então através de dois estados de transição, entre os quais forma-se o complexo intermediário, como mostra a figura abaixo:



A etapa determinante da velocidade pode corresponder ao primeiro ou ao segundo estado de transição, dependendo dos fatores envolvidos. Na figura abaixo, os perfis de energia em função da coordenada de reação mostram os estados de transição acima mostrados.



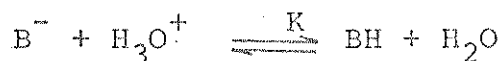
3. - FÔRÇA NUCLEOFÍLICA

3.1. Introdução

Um nucleófilo pode ser definido como um reagente que fornece um par de eletrons na formação de uma nova ligação covalente entre ele mesmo e um outro átomo, no centro de reação do substrato. É um doador de eletrons, sendo geralmente uma espécie com carga negativa, ou uma molécula neutra contendo um par isolado de eletrons. É semelhante à definição de BASE dada por Bronsted (7). Diversos químicos (p.ex. Hine (76)) seguindo Swain e Scott (43) usam o termo "nucleofilicidade" para velocidades de reações com bases; e o termo "basicidade" para equilíbrios, inclusive de reações com nucleófilos. Deve-se então dizer "basicidade" para o carbono e nucleofilicidade para o hidrogenio.

Contudo os termos "nucleófilo e eletrófilo" e "ácido e base" - tem significados geralmente aceitos, e Miller com seus colaboradores (95d) sugeriram que é mais claro e mais consistente falar de basicidade e nucleofilicidade cinética e termodinamica, da mesma forma em que, por exemplo os efeitos estéricos são chamados efeitos estéricos cinéticos e termodinamicos.

Desta forma, a basicidade é nucleofilicidade termodinamica em relação ao hidrogênio, enquanto que nucleofilicidade é nucleofilicidade cinética em relação a um átomo eletrofílico. Então na reação abaixo, a constante de equilibrio K é uma medida da basicidade de B⁻, ou seja



enquanto que a constante de velocidade k da equação abaixo é uma medida da reatividade nucleofílica de Y⁻ em relação ao carbono alifático saturado, isto é quanto maior k, maior será o poder nucleofílico:



Na substituição nucleofílica bimolecular, a qual passa por um simples estado de transição, a nucleofilicidade cinética envolve tanto a formação da ligação com o nucleófilo quanto a ruptura da ligação com o grupo deslocado. Ambos, formação e ruptura, estão diretamente envolvidos com a reatividade do nucleófilo. Exemplos deste tipo são encontrados nas reações de S_N2 em carbono alifático saturado.

No mecanismo S_N2 aromático (ativado) a reação passa através de um complexo intermediário e de dois estados de transição.

Quando a formação do primeiro estado de transição for a etapa determinante da velocidade, a nucleofilicidade cinética envolve a formação da ligação pelo nucleófilo sem quebra da ligação com o grupo deslocado, não havendo portanto influência do nucleófilo na etapa de ruptura, muito embora a sua eletronegatividade possa influir se, for suficientemente alta, no abaixamento da energia de ativação, na etapa de formação da ligação.

Se a formação do segundo estado de transição for a etapa determinante da velocidade, os fatores que resultam da ruptura da ligação, estarão diretamente envolvidos, e a situação se assemelha com aquelas reações que passam através de um simples estado de transição.

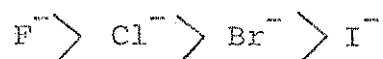
Alguns autores explicam a nucleofilicidade com base nas propriedades intrínsecas dos doadores de elétrons, tais como basicidade, polarizabilidade, e efeito do reagente. Estudos posteriores, revelam que outras interações (ou seja conformação estereoquímica, ligação hidrogenio, etc) influem também na reatividade nucleofílica.

3.2. Propriedades do nucleófilo

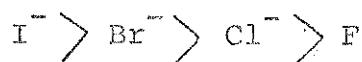
Basicidade: apesar das diferenças já citadas entre basicidade (parâmetro termodinâmico) e nucleofilicidade (parâmetro cinético), as forças básicas dos reagentes são, em alguns casos, bons indicadores de suas reatividades nucleofílicas. Assim, em uma série de nucleófilos de estrutura e condições estéricas semelhantes, as mudanças de basicidade podem estar relacionadas com as diferenças na força nucleofílica.

Esta relação pode ser estabelecida através dos valores de pK_b dos nucleófilos (ou pK_a dos seus ácidos conjugados) com as suas constantes de velocidade, para um substrato padrão. Um exemplo, é a reação de ions fenóxido com 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno a qual mostra uma relação linear (59).

Porém, nem sempre deve-se considerar a nucleofilicidade relacionada com a basicidade. Isto é mostrado através da força básica dos halogenios em solventes protonicos, o qual deduzido da força dos seus ácidos conjugados tem a seguinte ordem:



No entanto, a nucleofilicidade para S_N no carbono saturado em solventes protonicos, entre os haletos, mostrou a seguinte ordem:



Isto mostra o cuidado que se deve ter ao relacionar basicidade (termodinamica) com nucleofilicidade (cinética), embora se ja aceita a existência de alguns fatores comuns a ambos. Além das diferenças das contribuições destes fatores, a força cinética sofre a influência de um outro fator: a polarizabilidade.

Polarizabilidade: Segundo Branch e Calvin (27) em 1941, já afirmava que nucleófilos com alta polarizabilidade eram mais reativos do que se previa através de suas basicidades. De acôrdo com muitos pesquisadores (47,52,81) a polarizabilidade é um dos maiores fatores que determinam a nucleofilicidade.

Edwards e Pearson (59) indicaram, através de uma variedade de substratos, como a basicidade e polarizabilidade estão relacionadas com a nucleofilicidade do reagente. Assim, para uma reação de deslocamento, a basicidade do reagente em relação ao proton, terá uma influência primordial na velocidade da reação, se no estado de transição o centro eletrofílico do substrato for semelhante ao proton. De acordo com a equação proposta por Edwards (47,52), ou seja:

$$\log \frac{k}{k_0} = A P - B H$$

onde

k_0 = constante de velocidade para a água atuando como nucleófilo.

k = constante de velocidade correspondente para qualquer outro nucleófilo.

$A, B,$ = constantes.

P = polarizabilidade

H = basicidade em relação ao próton

a constante de basicidade B , irá aumentar quando a carga positiva sobre o substrato aumenta, enquanto que P , polarizabilidade do nucleófilo, irá influir no abaixamento de energia do complexo ativado, dependendo da natureza do substrato.

Edwards e Pearson (47,52) também associaram a polarizabilidade dos orbitais d vazios. Estes orbitais segundo eles, poderiam ser preenchidos por alguns elétrons do reagente no estado de transição, e por alguns elétrons do substrato. O resultado disso seria uma considerável redução nas forças de repulsão de Pauli entre os elétrons não ligantes do grupo em ligação e do substrato.

Segundo Miller (83,91) a polarizabilidade é um fator favorável pois permite um melhor balanceamento entre os aspectos favoráveis e desfavoráveis. Por exemplo, um nucleófilo aniônico polarizável é capaz de formar uma maior fração de ligação que um anion não polarizável quando ambos perdem iguais frações de energia de desolvatação.

- 3.3. Efeito- α - reagentes como hidrazina, hidroxilamina, anions de peróxidos de hidrogenio, e outros, mostram maior reatividade nucleofílica que poderia ser mostrada pelas correlações de basicidade e polarizabilidade, em algumas reações. Um ponto comum entre estes nucleófilos de reatividade aumentada é que eles possuem pelo menos um par de elétrons desemparelhados no átomo adjacente ao átomo nucleofílico (efeito- α).

Edwards e Pearson (47,52) notaram que o átomo nucleofílico reparte o par de elétrons tornando-se "eletron-deficiente". Sendo assim, assumem que a disponibilidade de um par-de-elétrons, no átomo vizinho, irá estabilizar o átomo "eletron-deficiente".

Um conceito mais recente e bastante aceito, é que existe uma interação desfavorável entre os pares de elétrons vizinhos, no estado inicial, e que é aliviada com a formação do estado de transição.

3.4. Solvatação (Influência do meio)

As velocidades de reação S_N2 -aromática de nucleófilos anionicos com substratos neutros são aumentadas de $10^3 - 10^7$ ao se mudar o solvente protonico para dipolar aprotônico, enquanto que as velocidades de reação de nucleófilos neutros (Me_2S , C_2H_5N) são muito pouco afetadas (72).

Miller e Parker (69,72) estudaram detalhadamente os efeitos de solventes nas reações de S_NAr .

Solventes protonicos, sendo os mais importantes os hidroxílicos, tem em geral as duas extremidades do dipolo facilmente acessível por anions e cations. Com o proton ligado a um átomo bem eletronegativo há também formação de pontes de hidrogenio com anions pequenos de alta densidade eletrônica e de baixa polarizabilidade. Então tais solventes são bons para solvatar cations e anions, mas especialmente favoráveis para anions.

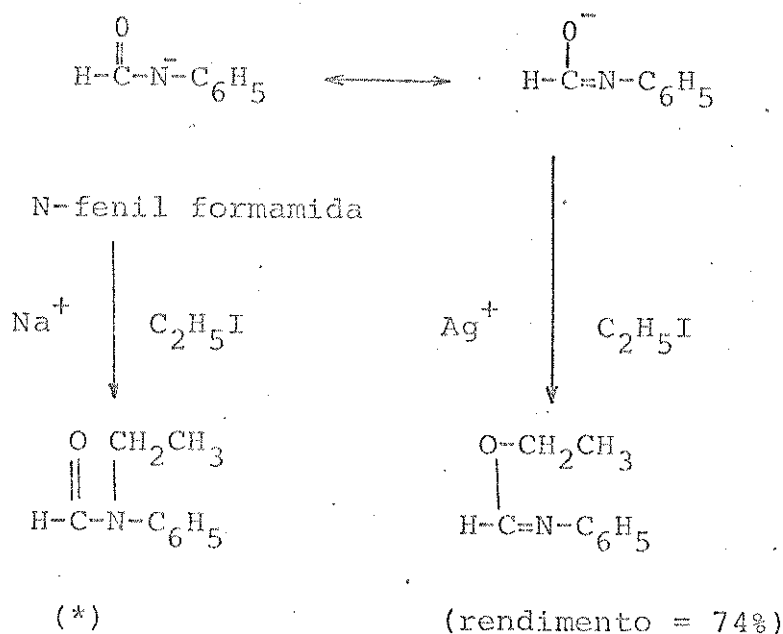
Em contraste, solventes aprotônicos dipolares, por exemplo DMSO, DMF, acetonitrila, nitrobenzeno e acetona, tem somente a extremidade negativa do dipolo bem acessível por cations, enquanto que a extremidade negativa dificulta a aproximação de anions.

A energia de solvatação dos anions, é em geral menor quando se empregam dipolares aprotônicos, do que quando se utilizam solventes protônicos. Esta diferença acentua-se mais ainda quando os anions são pequenos, pois ficam bem solvatados pelos solventes protônicos- No caso de ions grandes e polarizáveis é possível que o maior momento de dipolo dos solventes dipolares aprotônicos (em geral) possa superar o efeito já indicado.

3.5. NUCLEÓFILOS AMBIDENTES

Um exemplo típico da reatividade em mais de um ponto na molécula do substrato, quando se utiliza o mesmo reagente, é a alquilação de amidas na presença de sais. Nestas reações os sais de prata favorecem fortemente a O-alquilação, enquanto que os sais de metais alcalinos dão produtos N-alquilados (51).

Este fato é facilmente compreendido uma vez que o íon prata favorece a formação do íon carbonio. Então durante a formação do estado de transição, a ligação entre o eletrófilo e o grupo de deslocado é enfraquecida ficando um pouco mais polar que inicialmente. Trata-se de uma ligação eletrostática com pouca formação de ligação covalente. Dessa forma, a reatividade é controlada pela densidade eletrônica que neste caso é maior no íon oxigênio que no nitrogênio. As reações abaixo mostram um exemplo deste grupo de compostos:

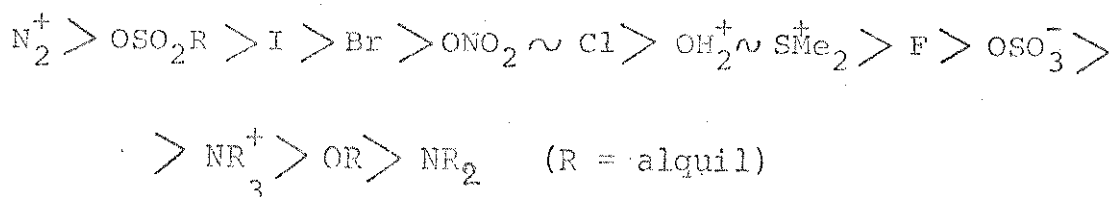


(*) embora não seja dado o rendimento desta reação, muitos exemplos são conhecidos nos quais os sais de sódio das amidas dão 62-96% de rendimento nas amidas N-alquiladas.

Quando a formação da ligação covalente é um fator importante do estado de transição, então o caráter S_N2 é dominante e, a alquilação ocorre no átomo que tem a menor densidade eletrônica, mas que intrinsecamente é mais nucleofílico. Neste caso a ligação é covalente, não eletrostática e o fator mais importante é a energia de ionização. É o que ocorre nas reações com metais alcalinos.

4. - MOBILIDADE DO GRUPO DESLOCADO

Entre outros fatores a mobilidade do grupo deslocado (também chamado grupo fugitivo ou grupo abandonador), pode ser influenciado pelo nucleófilo, principalmente quando o grupo expelido é um halogenio. Em relação ao grande número de estudos sobre as reações de S_N alif. sat., a mobilidade de grupos fugitivos foi relativamente pouco estudada. Contudo Hine (76) apresentou uma ordem de mobilidade para esta classe de reações, que é a seguinte;

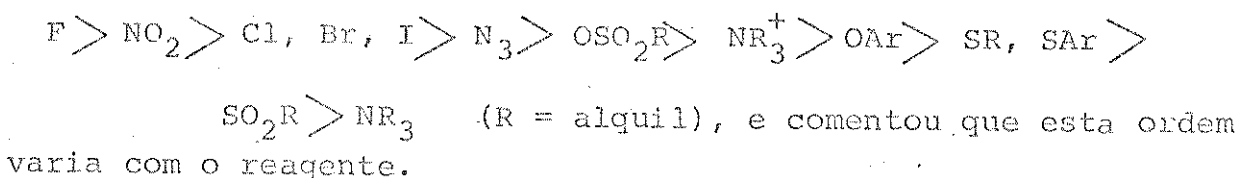


Em reações não catalizadas, a ordem de mobilidade dos halogenios em reações S_N2 alif. sat. é:

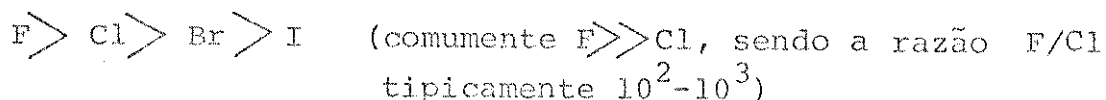


Esta mesma ordem, porém com diferenças aumentadas foi encontrada nas reações de S_N1 alif. sat.

Em 1951, Bunnett e Zahler (38) apresentaram em sua revisão a ordem para as S_NAr :



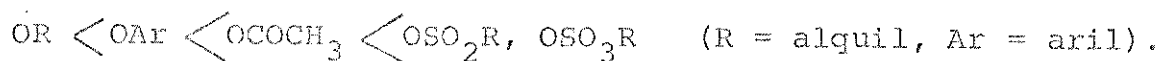
Nas reações S_N2Ar ativadas, a ordem de mobilidade depende marcadamente do reagente. Isto pode ser ilustrado pelo fato que, quando o átomo nucleofílico pertence a primeira fila horizontal da Tabela Periódica, particularmente em solventes protonicos, a ordem é:



enquanto que com a maioria dos outros nucleófilos, a ordem é invertida, seguindo essencialmente o padrão das S_N alif.

A mobilidade dos halogenios nas reações S_N alif. insaturadas foram pouco investigadas mas parecem (62,79) ser intermediárias entre as alifáticas e aromáticas.

Nas reações S_N alif., bem como nas S_N Ar, é esperado o aumento de mobilidade de grupos fugitivos OX, quando a eletronegatividade de Z é aumentada, e quando há estabilização de OX^- por efeitos indutivos ou de conjugação (39). Desta forma, encontra-se a seguinte ordem de mobilidade:



5. APROXIMAÇÃO QUANTITATIVA PARA SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS

Em 1963, Miller (83) apresentou um método para o cálculo da energia de ativação em reações de S_N aromáticas, o qual foi estendido também para calcular a energia livre de reação. Este método utiliza o conceito de um intermediário complexo ciclohexadieneto, e foi aplicável primeiramente para as reações de reagentes anionicos com substratos neutros. .

Usando as energias de ligação, a energia de ionização, a afinidade eletrônica, a energia de solvatação e considerando a reorganização de elétrons, foram estimados os níveis de energia dos estados inicial e final em relação ao intermediário complexo. Usando os postulados de Hammond, e uma curva semi-empírica, a qual relaciona a porcentagem de energia de dissociação da ligação com o grau de endo- ou exo-termicidade, foram também estimados os níveis dos dois estados de transição. Estes cálculos foram efetuados para vinte substituições aromáticas de reagentes anionicos, incluindo os mais diversos tipos de reações, tais como reações lentas e rápidas, reações que formavam intermediários estáveis, reações que entravam em equilíbrio e outras.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. - MATERIAIS E APARELHOS

6.1.1. - MATERIAIS

6.1.1.1. - Reagentes

Alguns reagentes utilizados nas determinações cinéticas foram sintetizados e purificados, sendo suas técnicas de preparação descritas no item 6.5. Constaram dos seguintes compostos: 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno, p-toluenosulfonato de metila, sulfato de metilguanidínio, sulfato de NN-dimetilguanidínio, brometo de sim-trimetilguanidínio, cloreto de acetamidínio e N-metiltiourea.

Os outros reagentes foram adquiridos na forma P.A., os quais constituíram-se dos seguintes compostos: cloreto de guanidínio, NN'-dimetiltiourea e tetrametiltiourea. O produto 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, de origem comercial, foi purificado antes do seu uso.

6.1.1.2. - Solventes

Foram empregados dois solventes nas determinações cinéticas: acetonitrila e etanol. Ambos foram purificados de acordo com as técnicas descritas no item 6.5.2 (pág. 47).

6.1.2. - APARELHOS

6.1.2.1. - pHmetro METROHM - modelos E-516 e E-512

a) Titulação ácido-base

Foi utilizado o pHmetro para as titulações ácido-base em geral. Os eletrodos de vidro e de referência foram imersos na solução da amostra contida em um bequer provida de uma barra magnética, e colocado sobre o agitador. Com o auxílio de uma microbureta, foram adicionados volumes conhecidos da solução titulante, e as leituras eram efetuadas diretamente na escala de pH do aparelho.

Para cada titulação obteve-se uma curva de pH vs volume de titulante adicionado.

A calibração do aparelho foi feita previamente com solução tampão padronizada.

b) Titulação de haletos

O mesmo aparelho (pHmetro E-516) foi usado. O método foi o mesmo utilizado para a titulação ácido-base, porém com substituição do eletrodo de vidro por um de prata. As leituras foram efetuadas diretamente na escala de mV do aparelho.

Para cada titulação obteve-se uma curva de mV vs volume do titulante adicionado.

6.1.2.2. - Condutometro METROHM - modelo E-382, de alcance: 10 a 10^5 ohms é com precisão de $\pm 2\%$ do valor medido.

6.1.2.3. - Recipiente de reação para condutometria

Foi utilizado um recipiente de vidro Pyrex (R) com 3cm de diâmetro e 13,5cm de altura, possuindo a extremidade inferior fechada e plana, a fim de permitir o uso de uma barra magnética M, de um agitador magnético. O recipiente possui uma saída lateral (H) para colocar um termometro. A célula de condutividade EA-608 foi então adaptada ao recipiente (R) mediante uma rolha de Teflon (T). O conjunto é fixo no banho termostático através de um suporte de borracha (S).

A figura 10 mostra o desenho esquemático do recipiente de reação, e a figura 11 é um esquema da aparelhagem usada na medida cinética.

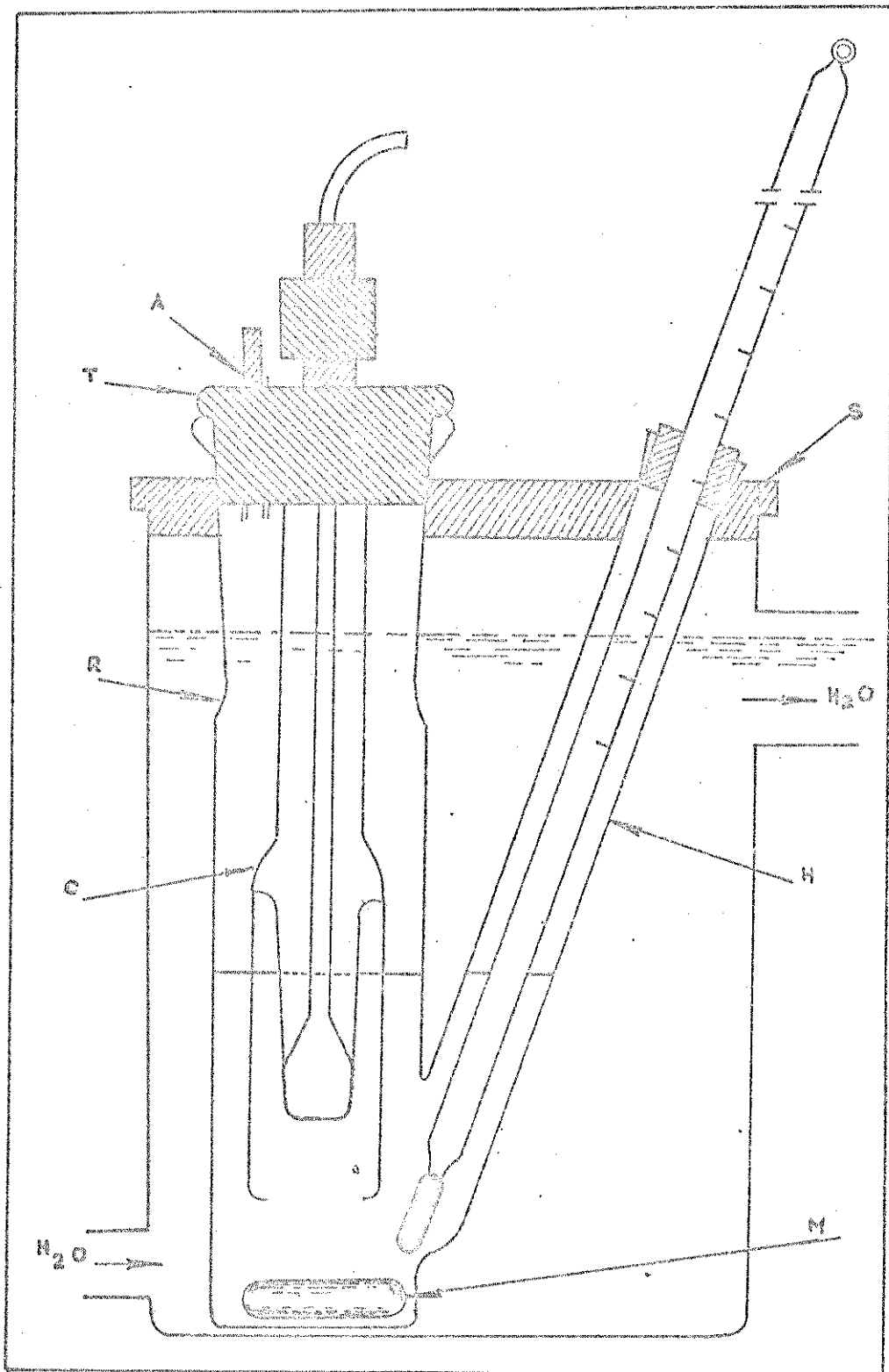


Fig. 10- Desenho esquemático do recipiente de reação com a célula e o termômetro no banho Termostático.

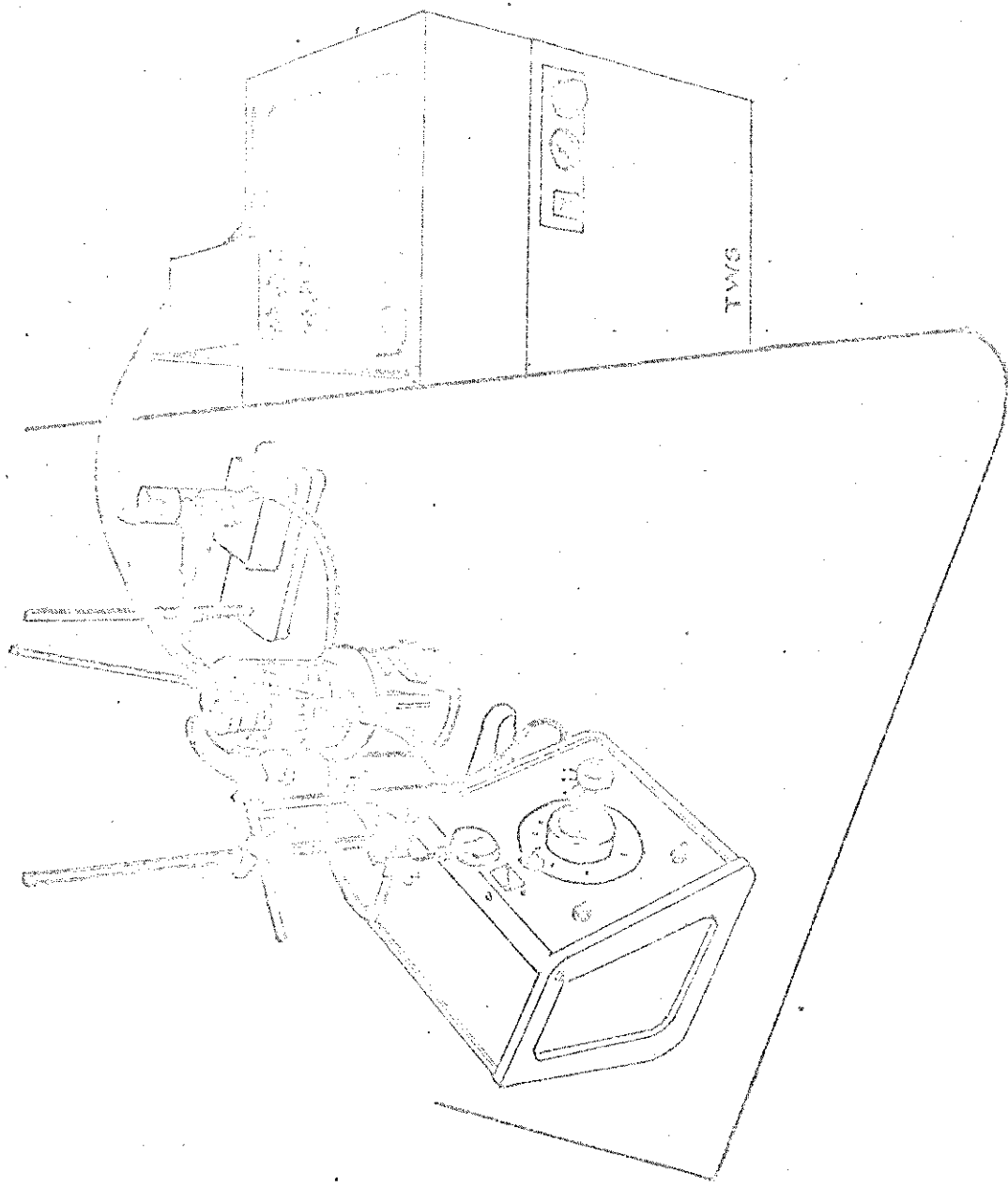


Fig. 11 - Recipiente de reação, célula e banho Termostático sobre o agitador magnético.

6.1.2.4. - Célula de condutividade

Foi utilizado o modelo EA-608 de constante igual a $0,67\text{cm}^{-1}$ da METROHM.

6.1.2.5. - Termostato (de $-40,0^\circ\text{C}$ a $+110,0^\circ\text{C}$)

Foi utilizado um termostato HETOTHERM tipo PG, acoplado a uma unidade auxiliar de resfriamento Hetofrig, e com intervalo útil de temperatura de $-40,0$ a $110,0^\circ\text{C}$.

Precisão: $\pm 0,01^\circ\text{C}$

Para temperaturas até $20,0^\circ\text{C}$ foi utilizado um banho de etanol (destilada), enquanto que para temperaturas acima de $20,0^\circ\text{C}$ foi utilizado um banho de água destilada.

6.1.2.6. - Termostato ($-50,0^\circ\text{C}$ a $+200^\circ\text{C}$)

Foi utilizado um termostato THERMOMIX 1460, da B. Brown Melungen AG, com intervalo útil de temperatura de $-50,0^\circ\text{C}$ a $+200,0^\circ\text{C}$.

Precisão: $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Este termostato foi utilizado no intervalo de $15,0$ a $47,0^\circ\text{C}$, em banho de água destilada.

6.1.2.7. - Termostato ($-30,0^\circ\text{C}$ a $+40,0^\circ\text{C}$)

Foi utilizado um termostato COLORA de fabricação da Mess-technik GMBH Lorch/Nurtt com intervalo útil de temperatura de $-30,0^\circ\text{C}$ a $40,0^\circ\text{C}$.

Precisão: $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Foi utilizado com banho de etanol (destilado), no intervalo de $-1,0^\circ\text{C}$ a $30,0^\circ\text{C}$.

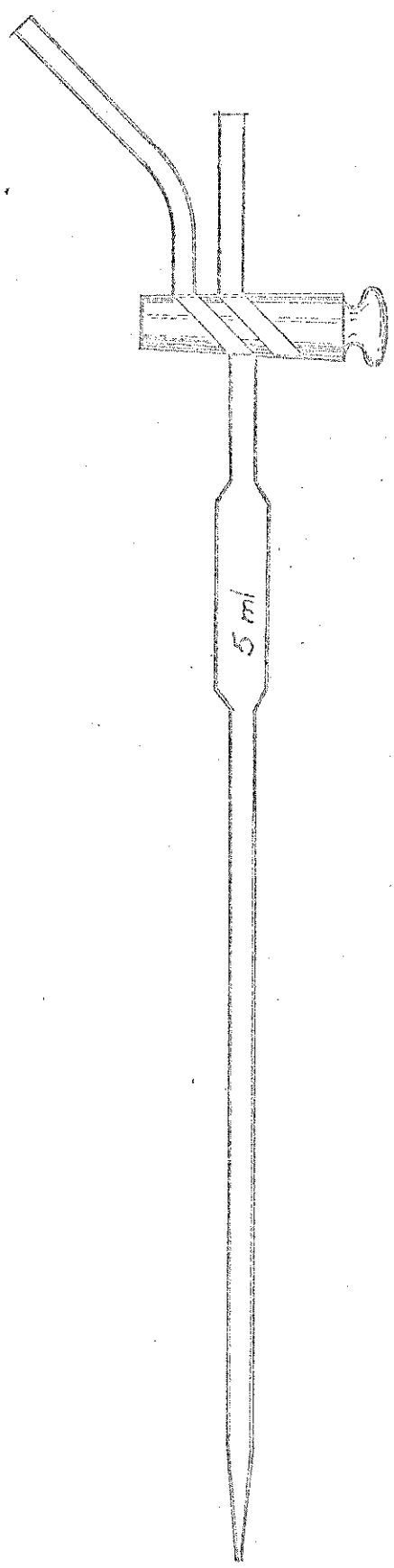
6.1.2.8. - Pipetas de volume constante

Foram construídas pipetas, com a capacidade de 5ml, conforme a fig.12, contendo na extremidade superior, duas saídas e uma torneira, a fim de se obter um volume constante.

6.1.2.9. - Buretas

Foram usadas buretas "Assistent" (Western Germany), de 50 ml de capacidade, com intervalo de graduação igual a 0,1ml.

Fig. 12.- PIPETA DE VOLUME CONSTANTE



Foram utilizadas microburetas, com capacidade de 5ml e intervalo de graduação igual a 0,01ml.

6.1.2.10.- Aparelho de ponto de fusão

Foi utilizado um aparelho com placa de aquecimento, segundo Kofler, instalado em um microscópio modelo THERMOPAN (C. Reichert Optische Werke A.G.)

6.1.2.11.- Calculadora HEWLETT - PACKARD - 9820-A modelo 20

6.1.2.12.- Computador PDP - 10 Digital - pertencente ao centro de computação da Universidade de Campinas através do Terminal - instalado no Instituto de Química da UNICAMP.

6.2. - PROCESSO GERAL PARA AS DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

6.2.1 - PROCESSO TITULOMÉTRICO

TÉCNICA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE k

Aproximadamente 0,001 moles do substrato foram exatamente pesados e dissolvidos em etanol absoluto, num balão volumétrico de 25 ml. Através de uma pipeta aferida foi colocado em um balão volumétrico de 50 ml, o volume do reagente atacante correspondente a 0,002 moles de base livre.

Para reações abaixo ou igual a 40°C, os frascos contendo os reagentes, juntamente com um outro contendo o solvente (etanol absoluto) foram colocados no termostato e deixados por 10 minutos a fim de se obter o equilíbrio térmico. A seguir foram juntados os reagentes, e o volume elevado para 50 ml com o solvente.

Foi marcado o tempo zero segundos quando se retirou do frasco de reação, a primeira amostra, através da pipeta de volume constante, e adicionada dentro de um bequer contendo o ácido nítrico para a parada de reação.

Para reações acima de 40°C, os reagentes foram juntados em um banho contendo água-gelo, e através de uma pipeta de volume constante, as amostras eram colocadas em tubos de ensaio, que eram selados após resfriados em banho de gelo-seco. A seguir todos os tubos foram colocados juntos no termostato (através de um suporte metálico para tubos), e deixados durante 10 minutos para atingir o equilíbrio térmico.

Os tubos foram retirados em tempos apropriados, resfriados logo a seguir em gelo para retardar a reação, e então quebrados dentro da solução de ácido contida no bequer. Juntou-se também as águas de lavagem de cada tubo ao bequer de amostras.

As concentrações dos ions haleto, presentes em cada amostra foram determinados por titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata padronizada. A seguir foram feitos os cálculos para a obtenção do valor de k.

6.2.2 - PROCESSO CONDUTOMÉTRICO

a) TÉCNICA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE k

Quando uma reação se dá com mudança no número ou no tipo de ions presentes, de modo que a condutividade elétrica muda, as medidas de resistência oferecem um conveniente e preciso meio de seguir o curso da reação. Uma restrição deste método é que o solvente empregado precisa ter alta constante dielétrica e, ser um bom solvatante a fim de se obter uma boa relação entre a resistência e a concentração.

Sendo a resistência inversamente proporcional à condutância, e esta proporcional à concentração, a medida que as moléculas neutras vão formando ions, a resistência vai diminuindo durante a reação.

As medidas condutométricas constituíram-se de duas determinações:

- a-1. - Obtenção da curva de calibração;
- a-2. - Medidas cinéticas.

a.1) OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

A relação entre concentração e resistência foi obtida através das curvas de calibração do produto de reação entre o substrato e o reagente. Para isso foi primeiramente sintetizado o produto de reação e a seguir, pesado exatamente e dissolvido com solvente apropriado obtendo-se uma solução 0,0600 M.

A seguir foram preparadas várias amostras com concentrações variando entre 0,0200M a 0,0400M através da solução inicial (0,0600M). Para cada amostra, foram efetuadas as medidas de resistência, lidas diretamente no condutometro, colocando-se 30,00 ml da solução no recipiente de reação juntamente com a célula de condutividade e efetuando-se a leitura cinco minutos após a colocação no termostato, à temperatura determinada. As medidas foram feitas a quatro temperaturas diferentes. As curvas de calibração foram obtidas traçando os gráficos de Resistência ($k \cdot \Omega$) vs concentração (Molar), para cada temperatura.

a.2) DETERMINAÇÕES CINÉTICAS

Aproximadamente 0,012 moles de substrato foram exatamente pesados e dissolvidos em acetonitrila, num balão volumétrico de 10,0 ml. Analogamente, foi pesado o reagente e dissolvido a tê 20 ml com o mesmo solvente.

Para reações até 70°C, o reagente foi colocado no recipiente de reação juntamente com um agitador magnético e a célula de condutividade enquanto que o substrato foi termostatizado, separadamente no balão volumétrico. Após cinco minutos, o reagente foi adicionado ao recipiente de reação, totalizando um volume de 30,0 ml. Foi então marcado o tempo de zero segundos, e iniciadas as medidas de resistência em função do tempo, à temperatura determinada.

Para reações acima de 70°C, foi utilizada uma célula de condutividade fechada, construída de acordo com a figura nº 10. Para este caso, tanto o reagente quanto o substrato foram colocados juntos na célula, com capacidade de 15,0 ml. A seguir após a selagem a mesma foi introduzida no termostato, à temperatura determinada, e após cinco minutos foi marcado o tempo e iniciadas as leituras.

Através das curvas de calibração, foi possível determinar as concentrações de sal formado para cada medida de resistência, na temperatura correspondente.

Os cálculos para a determinação da constante k, foram os mesmos utilizados no processo titulométrico.

6.3. - CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE

A equação geral para o deslocamento nucleofílico é:



onde as reações são de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes.

Quando o reagente atacante Y^- está presente inicialmente na mesma concentração que o substrato aromático ArX , a velocidade de reação após um certo tempo t é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2$$

onde,

a = conc. do substrato (ArX) = conc. da base Y^-
e é dado em mol.l^{-1} ;

x = conc. do substrato e reagente que reagiu,
dado em mol.l^{-1} ;

(a-x) = quantidade de composto que não reagiu, da
do em mol.l^{-1} ;

t = tempo (s);

k_2 = constante de velocidade de 2a. ordem dada
em $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

O valor da constante k_2 pode ser determinado por dois processos:

Proc. 1 - Através da determinação da conc. da base não reagida (Y^-).

Proc. 2 - Através da determinação da conc. do ion haleto formado.

Processo nº 1.: Para se estimar analiticamente a quantidade de base não reagida, se um volume (V_a) de um ácido padrão de normalidade N_a é titulado contra um volume V_m da mistura de reação, então:

$$\text{base não reagida} = (a-x) = \frac{N_a \cdot V_a}{V_m}$$

Traçando o gráfico de $1/(a-x)$ vs tempo, obtém-se uma linha reta, a reação é de segunda ordem.

A inclinação da reta dará o valor de k_2 .

Processo nº 2.: Para se estimar o valor de (a-x) determina-se a concentração do ion haleto, a qual é igual a x (quantidade de composto reagido). Os haletos são determinados por titulação com nitrato de prata. Se :

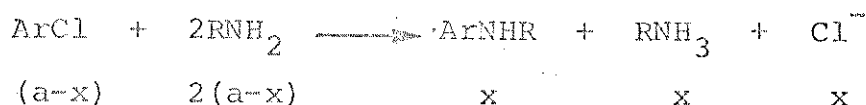
N = normalidade da solução de nitrato de prata
 V = volume da sol. de nitrato de prata usada
 equivalente ao ion haleto total produzido
 no tempo t,

$$N_{Cl} = x = \frac{N \cdot V}{V_m}$$

Analogamente, o gráfico:

1/(a-x) vs tempo dará uma reta se a reação for de segunda ordem, cuja inclinação será o valor de k_2 .

Aminas primárias e secundárias reagem com compostos aromáticos clorados, de acordo com a equação:



sendo necessários dois equivalentes de amina, uma para deslocar o cloro, e o segundo para neutralizar o ácido clorídrico, produzido na primeira etapa.

Se,

a = conc. do composto clorado;

2a = conc. da amina

então:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_2 (a-x) 2 (a-x) \\ &= 2k_2 (a-x)^2 = \\ &= K (a-x)^2 \end{aligned}$$

sendo que:

$$K = \frac{x}{t \cdot a (a-x)} \quad \text{onde } K = 2k_2.$$

6.4. - CÁLCULO DOS PARAMETROS DE ARRHENIUS

A equação de Arrhenius é:

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

onde

ΔE^\ddagger = energia de ativação (kcal.mol⁻¹)

B = fator de frequência

T = temperatura absoluta (K)

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem
(l.mol⁻¹.s⁻¹).

A forma integrada é dada por:

$$\log_{10} k_2 = \frac{-\Delta E^\ddagger}{2,303 RT} + \log_{10} B.$$

O gráfico de $\log k_2$ vs $1/T$ dá uma linha reta de inclinação N da qual a energia de ativação ΔE^\ddagger pode ser deduzida, isto é:

$$N = \frac{-\Delta E^\ddagger}{2,303 R} \quad \text{ou} \quad \Delta E^\ddagger = -2,303 RN,$$

$$\text{e } \log B = \log k_2 - N/T.$$

Os valores de ΔE^\ddagger e $\log B$ podem ser determinados através de um conjunto de medidas de velocidade de reação a diferentes temperaturas de acordo com a equação

$$\Delta E^\ddagger = \log_{10} \frac{k_1}{k_2} \frac{(T_1 - T_2)}{\Delta T} 2,303 R.$$

Dos valores de ΔE^\ddagger e $\log B$, as constantes de velocidade podem ser estimadas para qualquer outra temperatura desejada. A entropia de ativação ΔS^\ddagger , pode ser obtida da equação onde a constante de velocidade é dada em segundo como unidade de tempo:

$$\Delta S^\ddagger / 4,576 = \log k - 10,753 - \log T + \Delta E^\ddagger / 4,576T.$$

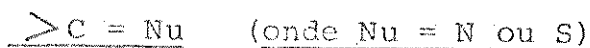
ΔS^\ddagger tem unidade de cal. mol⁻¹.grau⁻¹, as vezes referida como unidades de entropia (u.e.).

Para se calcular ΔS^\ddagger através da equação acima, basta substituir o valor experimental da constante de velocidade e os valores correspondentes de temperatura absoluta e energia de ativação ΔE^\ddagger .

Os valores de entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e de energia livre de ativação (ΔG^\ddagger) determina-se através das equações seguintes:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= \Delta E^\ddagger - RT \\ \Delta G^\ddagger &= \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \\ \text{ou} \quad \Delta G^\ddagger &= \Delta E^\ddagger - RT - T \Delta S^\ddagger \end{aligned}$$

6.5. - REAÇÕES DE ALGUNS NUCLEÓFILOS DO TIPO:



6.5.1. - SUBSTRATOS

Foram utilizados os seguintes substratos:

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno ⁽⁸⁷⁾ - o produto comercial foi recristalizado várias vezes em etanol, obtendo-se cristais amarelo-pálidos, com ponto de fusão igual a 51,0°C (Lit. = 50,5°C).

b) 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno

Preparação: uma mistura de 30ml de ácido nítrico fumegante e 70ml de ácido sulfúrico concentrado, foi colocada em um erlenmeyer contendo um termometro, um funil de separação e um agitador magnético.

Com a mistura a 65°C, foram adicionados, gota a gota, 21,6 ml de bromobenzeno. Durante esta operação que levou aproximadamente 2 horas e meia, a temperatura foi mantida entre 70 - 75°C. A seguir a mistura foi aquecida em banho-maria por mais duas horas.

A solução resultante foi então derramada sobre 2 litros de água-gelo. O sólido precipitado foi lavado com água quente, depois com água fria e recristalizado duas vezes em etanol. Obteve-se cristais amarelo-pálidos com ponto de fusão igual a 74 - 75°C (Lit. = 75°C).

c) p-toluenosulfonato de metila (29b)

Preparação: 188ml de metanol P.A. foram colocados em um balão, resfriado num banho de gelo-sal. A seguir foram adicionados, com agitação mecânica, 15g de cloreto de p-toluenosulfonila. Através de um funil de separação foram introduzidos 210g de uma solução aquosa, a 25%, de hidróxido de sódio, mantendo-se a temperatura entre 23 e 27°C. A seguir a mistura foi deixada em repouso, por algumas horas, num funil de separação. Após a separação das fases, a camada oleosa foi lavada com água, e colocada durante uma noite em contacto com sulfato de sódio anidro. No dia seguinte, após filtração, o óleo foi colocado no refrigerador. O produto solidificado apresentou ponto de fusão de 26 a 28°C (Lit. = 28°C).

6.5.2. - SOLVENTES

Foram utilizados os seguintes solventes:

a) Etanol absoluto (56)

Um litro de álcool "absoluto" foi colocado em um balão com 250g de óxido de cálcio anidro, e refluxado durante seis horas. A seguir foi cuidadosamente destilado, desprezando-se os primeiros 10ml. O acetaldeído presente no produto comercial foi removido por refluxo do destilado, durante 4 horas, com 10g de nitrato de prata P.A. e 1g de hidróxido de potássio P.A. A seguir, o etanol foi recolocado em um balão juntamente com 7g de sódio limpo e seco. Após total reação do sódio, foi introduzida 27,5g de ftalato de etila puro, e a mistura foi refluxada por 2 horas. O etanol foi então destilado, desprezando-se os primeiros 25ml e coletado à temperatura de 78,4°C.

b) Acetonitrila

Um litro de acetonitrila P.A. foi deixada em contacto com sulfato de sódio anidro, por uma noite. No dia seguinte, após filtração do sal, a acetonitrila foi tratada com 1ml de ácido sulfúrico concentrado e submetida a destilação fracionada, recolhendo-se o destilado a 80°C em um balão protegido com tubo de Cloreto de Cálcio. Os primeiros 25ml foram abandonados.

6.5.3. - TABELAS E GRÁFICOS

Para todas as reações, foram anexadas tabelas contendo os valores calculados, pelo processo geral, para a obtenção da constante de velocidade (k_2).

A fim de exemplificar a determinação da constante k_2 , foi anexado um gráfico correspondente a uma das medidas cinéticas efetuadas.

Partindo-se dos valores de k_2 e das temperaturas correspondentes, foram obtidos os parâmetros e o gráfico de Arrhenius para cada reação estudada.

NOTA: As soluções-padrão utilizadas estão descritas no Apêndice (pag. 144).

DEVIDO A POSSIBILIDADE DE UM ATAQUE COMPETITIVO PELA BASE CONJUGADA DO SOLVENTE, NA AUSÊNCIA DE SAL, AS MEDIDAS FORAM EFETUADAS NA PRESENÇA DE SEU ÁCIDO CONJUGADO. PARA MOSTRAR ESTA NECESSIDADE, DECIDIU-SE FAZER UMA MEDIDA CINÉTICA COM O REAGENTE NA AUSÊNCIA DE SEU ÁCIDO CONJUGADO. PARA ESSE EXEMPLO FOI ESCOLHIDA A REAÇÃO DO CLORETO DE GUANIDINIO COM 1-CORO-2,4-DINITRO-BENZENO EM ETANOL ABSOLUTO.

6.5.4. - NUCLEÓFILOS DO TIPO $>C=N$

6.5.4.1. - REAÇÃO DE 1-CORO-2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. Reagentes

- a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acôrdo com o item 6.5.1-a
- b) Cloreto de guanidínio - foi utilizado o produto P.A.

2. Solvente

Etanol absoluto - o produto comercial foi purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.2-a

3. Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de $-0,07$ a $29,95^{\circ}C$, utilizando-se o termostato COLORA.

Inicialmente, foi feita a total neutralização do cloreto de guanidínio, com a solução-padrão de etóxido de sódio aproximadamente $0,1N$, obtendo-se a solução de guanidina e um precipitado de cloreto de sódio. Após a filtração do sal, foi feita a padronização da solução e a determinação do cloreto presente (devido a solubilidade, apesar de pequena, do cloreto de sódio em etanol). A seguir foi preparada a solução do substrato (1-cloro-2,4-dinitrobenzeno) em etanol, mantendo-se a relação molar:nucleófilo:substrato:: 2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico adicionada. Os ions cloreto contidos foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-512.

4. Tabelas

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | | |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0153 M |
| Conc. de guanidina | = | 0,0306 M |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0046 M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0503 ³ N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ml (*) |
| Volume de HNO ₃ adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 20,1 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,465 | 0,00489 | 0,00027 | 0,01505 | 66,43 | 0 |
| 0,620 | 0,00653 | 0,00189 | 0,01342 | 74,51 | 283 |
| 0,725 | 0,00764 | 0,00300 | 0,01232 | 81,19 | 488 |
| 0,945 | 0,00995 | 0,00532 | 0,00999 | 100,02 | 1115 |
| 1,070 | 0,01127 | 0,00664 | 0,00868 | 115,18 | 1670 |
| 1,230 | 0,01296 | 0,00833 | 0,00699 | 143,02 | 2570 |
| 1,450 | 0,01527 | 0,01064 | 0,00468 | 213,58 | 4653 |
| 1,575 | 0,01659 | 0,01196 | 0,00336 | 297,62 | 7069 |
| 1,670 | 0,01759 | 0,01296 | 0,00236 | 423,73 | 10673 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,40 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

| | | |
|---------------------------------------|---|----------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0228 M |
| Conc. de guanidina | = | 0,0456 M |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0095 M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0503 N |
| Volume de amostra | = | 4,8117 ml |
| Volume de HNO ₃ adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -0,07 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,990 | 0,01034 | 0,00084 | 0,02196 | 45,53 | 0 |
| 1,360 | 0,01420 | 0,00470 | 0,01810 | 55,24 | 1136 |
| 1,500 | 0,01566 | 0,00616 | 0,01664 | 60,09 | 2271 |
| 1,610 | 0,01681 | 0,00731 | 0,01549 | 64,55 | 3194 |
| 1,810 | 0,01890 | 0,00940 | 0,01340 | 74,62 | 5564 |
| 2,070 | 0,02161 | 0,01211 | 0,01069 | 93,54 | 9169 |
| 2,300 | 0,02401 | 0,01451 | 0,00829 | 132,68 | 14011 |
| 2,550 | 0,02662 | 0,01712 | 0,00568 | 176,05 | 21487 |
| 2,575 | 0,02688 | 0,01738 | 0,00542 | 184,51 | 26606 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 5,07 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) O volume da amostra foi obtido através de uma pipeta aferida em balança analítica.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | | |
|---------------------------------------|---|------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0158 ₈ M |
| Conc. de guanidina | = | 0,0311 ₇ M |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0068 ₇ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0502 ₃ N |
| Volume de amostra | = | 4,8117 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -0,07 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,660 | 0,00689 | 0,00006 | 0,01582 | 63,21 | 0 |
| 0,750 | 0,00783 | 0,00100 | 0,01488 | 67,20 | 832 |
| 0,850 | 0,00887 | 0,00204 | 0,01384 | 72,25 | 2026 |
| 0,930 | 0,00971 | 0,00288 | 0,01300 | 76,92 | 2906 |
| 1,050 | 0,01096 | 0,00413 | 0,01175 | 85,11 | 4737 |
| 1,220 | 0,01274 | 0,00591 | 0,00997 | 100,30 | 8348 |
| 1,430 | 0,01493 | 0,00810 | 0,00778 | 128,53 | 13712 |
| 1,600 | 0,01670 | 0,00987 | 0,00601 | 166,50 | 21229 |
| 1,660 | 0,01733 | 0,01050 | 0,00538 | 185,87 | 26606 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol.⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 4,8_1 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

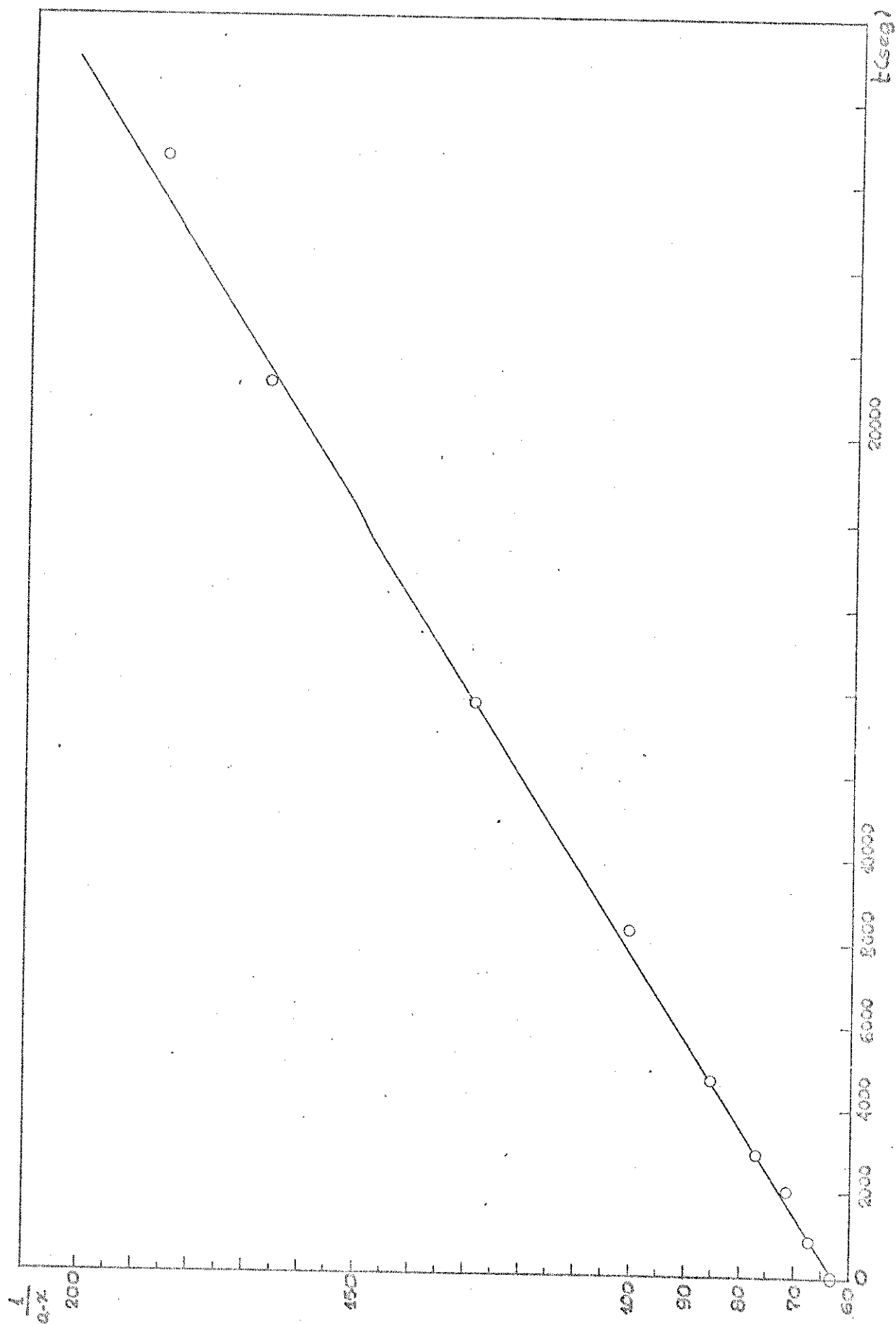
DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

| | | |
|---------------------------------------|---|------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0353 ₅ M |
| Conc. de guanidina | = | 0,0707 ₀ M |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0161 ₅ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0509 ₂ N |
| Volume de amostra | = | 4,9236 ₂ ml |
| Volume de HNO ₃ adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 29,95 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 2,500 | 0,02585 | 0,00970 | 0,02565 | 38,99 | 0 |
| 2,767 | 0,02861 | 0,01246 | 0,02289 | 43,69 | 154 |
| 3,267 | 0,03378 | 0,01763 | 0,01772 | 56,43 | 396 |
| 3,800 | 0,03929 | 0,02314 | 0,01221 | 81,90 | 949 |
| 4,250 | 0,04395 | 0,02780 | 0,00755 | 132,45 | 1647 |
| 4,500 | 0,04653 | 0,03030 | 0,00505 | 198,02 | 2555 |
| 4,700 | 0,04859 | 0,03141 | 0,00394 | 253,81 | 3454 |
| 4,600 | 0,04756 | 0,03244 | 0,00291 | 343,64 | 4653 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol.⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 6,7_2 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Graf. nº 1 - Determinação da constante de velocidade da reação entre 1 cloro, -2,4-dinitrobenzeno e guanidina em etanol absoluto, a $-0,07 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

| | | |
|---------------------------------------|---|------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0228 M |
| Conc. de guanidina | = | 0,0456 M |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0095 M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0509 ₂ N |
| Volume de amostra | = | 4,8117 ² ml |
| Volume de HNO ₃ adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 29,95 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 1,210 | 0,01280 | 0,00330 | 0,01950 | 51,28 | 0 |
| 1,467 | 0,01552 | 0,00602 | 0,01678 | 59,60 | 106 |
| 1,567 | 0,01652 | 0,00702 | 0,01578 | 63,37 | 230 |
| 1,733 | 0,01833 | 0,00883 | 0,01397 | 71,58 | 369 |
| 1,967 | 0,02081 | 0,01131 | 0,01149 | 87,03 | 655 |
| 2,200 | 0,02328 | 0,01378 | 0,00902 | 110,86 | 1138 |
| 2,433 | 0,02574 | 0,01624 | 0,00656 | 152,43 | 1732 |
| 2,600 | 0,02751 | 0,01801 | 0,00479 | 208,76 | 2632 |
| 2,733 | 0,02892 | 0,01942 | 0,00338 | 295,85 | 3533 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 6,6_2 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO DE 1-CLORO, 2,4 DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERM. CINÉT.Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/T$ (K ⁻¹) | $10^3 \cdot k_2$ (l.mol s ⁻¹) | $\log_{10} k_2$ |
|---------------------|-----------|----------|--------------------------------|----------------------------------------------|---------------------|
| 1 | 20,1 | 293,26 | 3,409 ₉ | 34,00 | -1,468 ₅ |
| 2 | -0,07 | 273,09 | 3,662 | 5,07 | -2,295 |
| 3 | -0,07 | 273,09 | 3,662 | 4,81 | -2,319 |
| 4 | 29,95 | 303,11 | 3,299 | 67,20 | -1,174 |
| 5 | 29,95 | 303,11 | 3,299 | 66,20 | -1,179 |

$$\Delta E_{25}^{\ddagger} = 14,36 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 9,19$$

$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -16,46 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 13,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = +19,27 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

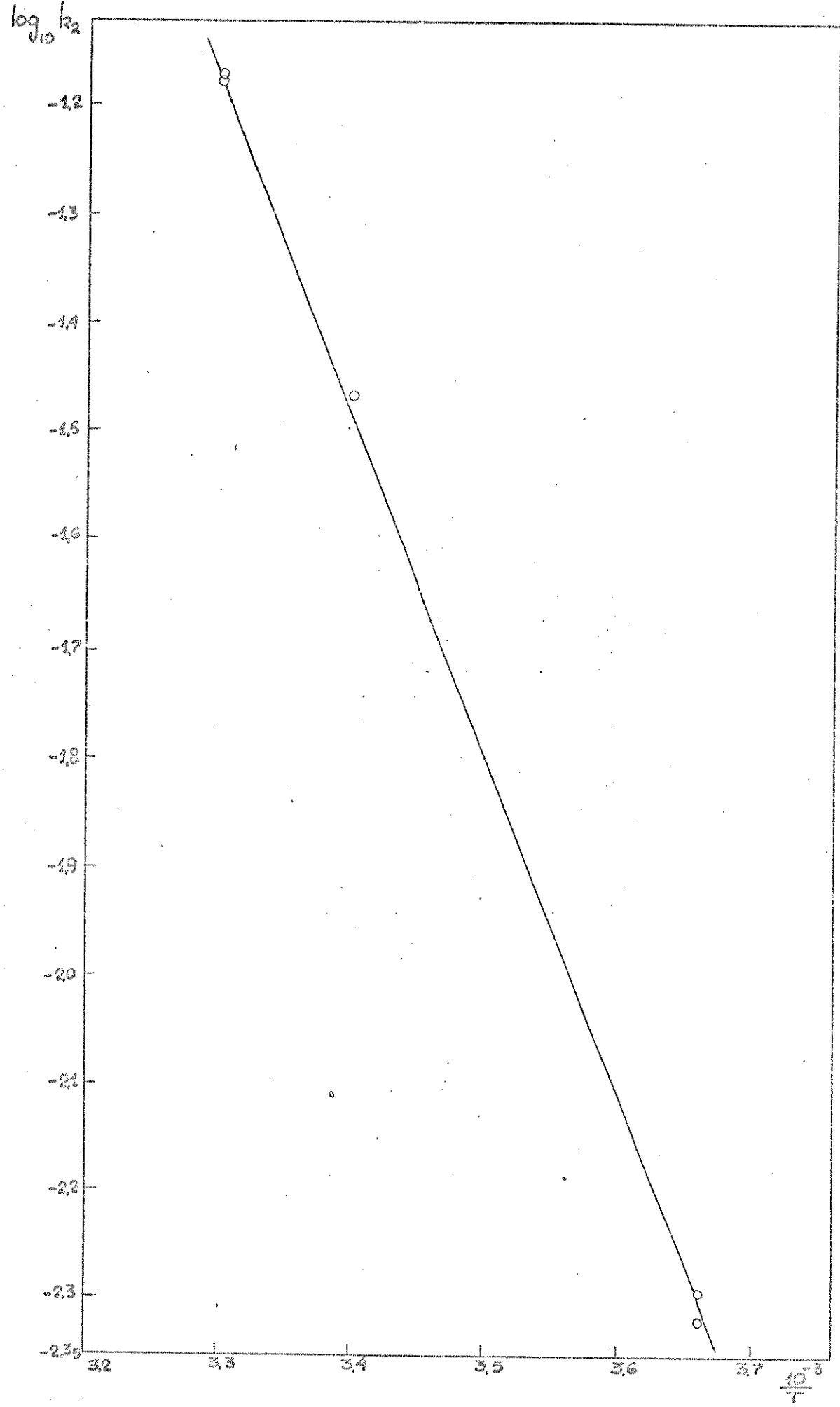
Constantes de velocidade calculadas ã:

$$-20,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 6,24 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 5,04 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 3,03 \times 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 60,61 \times 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Graf. nº 2 - Grafico de Arrhenius da reação entre 1-cloro,-2,4-dinitrobenzeno e guanidina em etanol absoluto no intervalo de $29,95 \pm 0,05^\circ\text{C}$ a $-0,07 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

6.5.4.2. - REAÇÃO DE 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. Reagentes

- a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acordo com o item 6-5-1-a
- b) Cloreto de guanidínio - foi utilizado o produto P.A.

2. Solvente

Etanol absoluto - foi utilizado o produto comercial após purificação pelo processo descrito no item 6.5.2-a

3. Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de 0,09 a 33,09°C , utilizando-se o termostato COLORA.

Inicialmente foi feita a neutralização parcial do cloreto de guanidí_nio, com a solução-padrão de etóxido de sódio aproximadamente 0,1 N, obtendo-se uma solução de guanidina, com igual concentração de cloreto de sódio. Após a filtração do sal, foi feita a padronização da solução e a determinação de cloreto presente (inclusive o cloreto de sódio soluvel em etanol). A seguir foi preparada a solução do substrato (1-cloro-2,4-dinitrobenzeno), em etanol mantendo-se a relação molar:nucleófilo:substrato:: 2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico adicionada. Os ions cloreto presentes (formados) foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-512.

4. Tabelas

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| Conc. do composto clorado | = 0,0239 M |
| Conc. da guanidina | = 0,0479 ⁶ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = 0,0477 ² M |
| Conc. de nitrato de prata | = 0,0500 ³ N |
| Volume de amostra | = 4,7703 ⁷ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = 10,0 ml |
| Temperatura | = + 0,15 + 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 4,575 | 0,04799 | 2,61x 10 ⁻⁴ | 2,369x10 ⁻² | 42,19 | 1264 |
| 4,980 | 0,05224 | 4,51x 10 ⁻³ | 1,945x10 ⁻² | 51,40 | 3400 |
| 5,475 | 0,05742 | 9,69x 10 ⁻³ | 1,427x10 ⁻² | 70,10 | 8452 |
| 5,770 | 0,06052 | 12,70x 10 ⁻³ | 1,117x10 ⁻² | 89,50 | 12402 |
| 5,950 | 0,06242 | 14,70x 10 ⁻³ | 9,28 x10 ⁻³ | 107,80 | 17935 |
| 6,050 | 0,06346 | 15,70x 10 ⁻³ | 8,23 x10 ⁻³ | 121,50 | 25120 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,9_1 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

| | |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| Conc. do composto clorado | = 0,0239 M |
| Conc. de guanidina | = 0,0479 ⁶ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = 0,0477 ² M |
| Conc. de nitrato de prata | = 0,0500 ³ N |
| Volume de amostra | = 4,7703 ⁷ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = 10,0 ml |
| Temperatura | = 0,15 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 4,910 | 0,05151 | 3,78x 10 ⁻³ | 2,018x10 ⁻² | 49,55 | 3220 |
| 5,440 | 0,05706 | 9,34x 10 ⁻³ | 1,462x10 ⁻² | 68,38 | 8385 |
| 5,650 | 0,05927 | 1,15x 10 ⁻² | 1,242x10 ⁻² | 80,52 | 12490 |
| 5,900 | 0,06189 | 1,42x 10 ⁻² | 9,900x10 ⁻³ | 102,04 | 17860 |
| 6,090 | 0,06388 | 1,62x 10 ⁻² | 7,800x10 ⁻³ | 128,04 | 24897 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,6_1 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0242 | M |
| Conc. da guanidina | = | 0,0485 ⁹ | M (*) |
| Conc. de cloreto inicial | = | 0,0474 ⁸ | M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0560 ⁰ | N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ⁴ | ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 | ml |
| Temperatura | = | 9,95 ± 0,05 | °C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 4,125 | 0,04847 | 1,070x10 ⁻³ | 2,322x10 ⁻² | 43,07 | 825 |
| 4,250 | 0,04994 | 2,54 x10 ⁻³ | 2,175x10 ⁻² | 46,43 | 1145 |
| 4,560 | 0,05358 | 6,18 x10 ⁻³ | 1,810x10 ⁻² | 55,24 | 2431 |
| 4,780 | 0,05617 | 8,77 x10 ⁻³ | 1,552x10 ⁻² | 64,43 | 3975 |
| 5,010 | 0,05887 | 1,115x10 ⁻² | 1,282x10 ⁻² | 78,00 | 5625 |
| 5,150 | 0,06051 | 1,311x10 ⁻² | 1,118x10 ⁻² | 89,44 | 7150 |
| 5,175 | 0,06081 | 1,341x10 ⁻² | 1,088x10 ⁻² | 91,91 | 7685 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 7,01 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidino.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0242 | M |
| Conc. da guanidina | = | 0,0485 ⁹ | M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0474 ⁸ | M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0560 ⁰ | N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ⁴ | ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 | ml |
| Temperatura | = | 20,05 ± 0,05 | °C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|-------------------------|---------|-------------|
| 4,425 | 0,05199 | 4,59x10 ⁻³ | 1,97 x 10 ⁻² | 50,76 | 500 |
| 4,650 | 0,05464 | 7,24x10 ⁻³ | 1,71 x 10 ⁻² | 58,65 | 915 |
| 4,925 | 0,05787 | 1,047x10 ⁻² | 1,38 x 10 ⁻² | 72,36 | 1750 |
| 5,038 | 0,05920 | 1,180x10 ⁻² | 1,25 x 10 ⁻² | 80,07 | 2355 |
| 5,240 | 0,06157 | 1,417x10 ⁻² | 1,01 x 10 ⁻² | 98,81 | 3670 |
| 5,430 | 0,06380 | 1,640x10 ⁻² | 7,89 x 10 ⁻³ | 126,74 | 5085 |
| 5,560 | 0,06533 | 1,793x10 ⁻² | 6,36 x 10 ⁻³ | 157,23 | 7340 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 1,52 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidino.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0914 ₅ | M |
| Conc. da guanidina | = | 0,0182 ₉ | M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0182 ₉ | M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0560 ₁ | N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ₄ | ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 | ml |
| Temperatura | = | 9,95 ± 0,05 | °C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 1,575 | 0,01851 | 2,96 x10 ⁻⁴ | 8,84 x10 ⁻³ | 113,0 | 0 |
| 1,600 | 0,01880 | 5,90 x10 ⁻⁴ | 8,56 x10 ⁻³ | 116,9 | 510 |
| 1,675 | 0,01968 | 1,47 x10 ⁻³ | 7,67 x10 ⁻³ | 130,3 | 1205 |
| 1,710 | 0,02009 | 1,88 x10 ⁻³ | 7,26 x10 ⁻³ | 137,7 | 2372 |
| 1,775 | 0,02086 | 2,65 x10 ⁻³ | 6,50 x10 ⁻³ | 153,9 | 3490 |
| 1,912 | 0,02247 | 4,26 x10 ⁻³ | 4,89 x10 ⁻³ | 204,5 | 6295 |
| 1,955 | 0,02297 | 4,76 x10 ⁻³ | 4,38 x10 ⁻³ | 228,1 | 8685 |
| 1,995 | 0,02344 | 5,23 x10 ⁻³ | 3,91 x10 ⁻³ | 255,5 | 10855 |
| 2,025 | 0,02379 | 5,58 x10 ⁻³ | 3,57 x10 ⁻³ | 280,5 | 12360 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 1,32 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

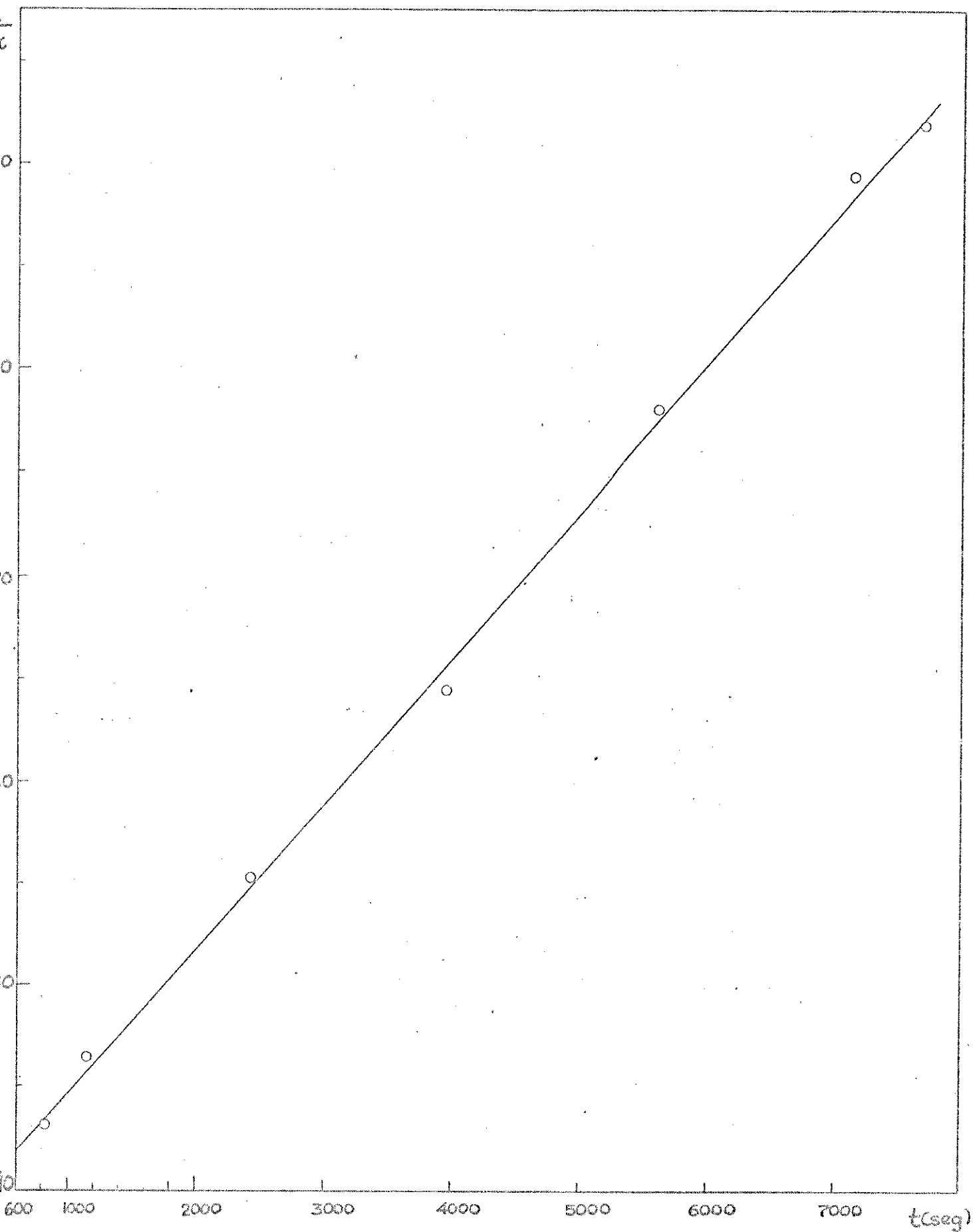
| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0914 ₅ | M |
| Conc. da guanidina | = | 0,0182 ₉ | M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0182 ₉ | M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0560 ₁ | N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ₄ | ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 | ml |
| Temperatura | = | 20,05 ± 0,05 | °C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|-------------------------|---------|-------------|
| 1,570 | 0,01845 | 2,400x10 ⁻⁴ | 8,91 x 10 ⁻³ | 112,3 | 0 |
| 1,625 | 0,01909 | 8,840x10 ⁻⁴ | 8,26 x 10 ⁻³ | 121,5 | 300 |
| 1,700 | 0,01998 | 1,765x10 ⁻³ | 7,38 x 10 ⁻³ | 135,5 | 635 |
| 1,770 | 0,02080 | 2,588x10 ⁻³ | 6,56 x 10 ⁻³ | 152,5 | 1165 |
| 1,805 | 0,02121 | 2,999x10 ⁻³ | 6,15 x 10 ⁻³ | 162,7 | 1830 |
| 1,910 | 0,02244 | 4,233x10 ⁻³ | 4,91 x 10 ⁻³ | 203,6 | 3120 |
| 2,005 | 0,02356 | 5,349x10 ⁻³ | 3,80 x 10 ⁻³ | 263,5 | 4785 |
| 2,075 | 0,02438 | 6,171x10 ⁻³ | 2,97 x 10 ⁻³ | 336,3 | 6550 |
| 2,125 | 0,02497 | 6,759x10 ⁻³ | 2,39 x 10 ⁻³ | 419,1 | 8055 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,40 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidínio.



Graf. nº 3 - Determinação da constante de velocidade da reação entre 1-cloro - 2,4-dinitrobenzeno e guanidina em etanol absoluto a $9,95 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 7

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0239 | M |
| Conc. da guanidina | = | 0,0479 ⁶ | M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0477 ² | M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0501 ³ | N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ⁷ | ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 | ml |
| Temperatura | = | 32,9 ± 0,1 | °C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 4,675 | 0,04904 | 1,311x10 ⁻³ | 2,265x10 ⁻² | 44,15 | 0 |
| 4,975 | 0,05219 | 4,458x10 ⁻³ | 1,938x10 ⁻² | 51,59 | 178 |
| 5,400 | 0,05665 | 8,916x10 ⁻³ | 1,504x10 ⁻² | 66,47 | 513 |
| 5,850 | 0,06137 | 1,360x10 ⁻² | 1,032x10 ⁻² | 96,90 | 1183 |
| 6,210 | 0,06514 | 1,741x10 ⁻² | 6,550x10 ⁻³ | 152,67 | 2415 |
| 6,350 | 0,06661 | 1,888x10 ⁻² | 5,080x10 ⁻³ | 196,85 | 2933 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 4,40 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 8

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0239 | M |
| Conc. de guanidina | = | 0,0479 ⁶ | M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0477 ² | M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0501 ³ | N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ⁷ | ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 | ml |
| Temperatura | = | 32,9 ± 0,1 | °C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 4,890 | 0,05130 | 3,570x10 ⁻³ | 2,039x10 ⁻² | 49,04 | 0 |
| 5,100 | 0,05350 | 5,769x10 ⁻³ | 1,819x10 ⁻² | 54,97 | 150 |
| 5,600 | 0,05874 | 1,101x10 ⁻² | 1,295x10 ⁻² | 77,22 | 640 |
| 5,750 | 0,06032 | 1,259x10 ⁻² | 1,137x10 ⁻² | 87,95 | 920 |
| 5,850 | 0,06137 | 1,364x10 ⁻² | 1,032x10 ⁻² | 96,90 | 1355 |
| 6,120 | 0,06420 | 1,647x10 ⁻² | 7,490x10 ⁻³ | 133,51 | 2070 |
| 6,300 | 0,06609 | 1,836x10 ⁻² | 5,600x10 ⁻³ | 178,57 | 2800 |
| 6,375 | 0,06687 | 1,914x10 ⁻² | 4,820x10 ⁻³ | 207,47 | 3700 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 4,30 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO COM GUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉTICA Nº | t (°C) | T (°K) | $10^3/T$ | k_2 | $\log k_2$ |
|-----------------------------|-----------|-----------|----------|-----------------------|------------|
| 1 | 0,15 | 273,31 | 3,6589 | $3,91 \times 10^{-3}$ | -2,4078 |
| 2 | 0,15 | 273,31 | 3,6589 | $3,61 \times 10^{-3}$ | -2,4425 |
| 3 | 9,95 | 283,11 | 3,5322 | $7,01 \times 10^{-3}$ | -2,1560 |
| 4 | 20,05 | 293,21 | 3,4110 | $1,52 \times 10^{-2}$ | -1,8185 |
| 5 | 9,95 | 283,11 | 3,5322 | $1,32 \times 10^{-2}$ | -1,8821 |
| 6 | 20,05 | 293,21 | 3,4110 | $3,40 \times 10^{-2}$ | -1,4685 |
| 7 | 32,90 | 306,06 | 3,2673 | $4,40 \times 10^{-2}$ | -1,3566 |
| 8 | 32,90 | 306,06 | 3,2673 | $4,30 \times 10^{-2}$ | -1,3665 |

$$\Delta E_{25}^{\ddagger} = 12,46 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 7,51$$

$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -24,14 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 11,87 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = 19,070 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

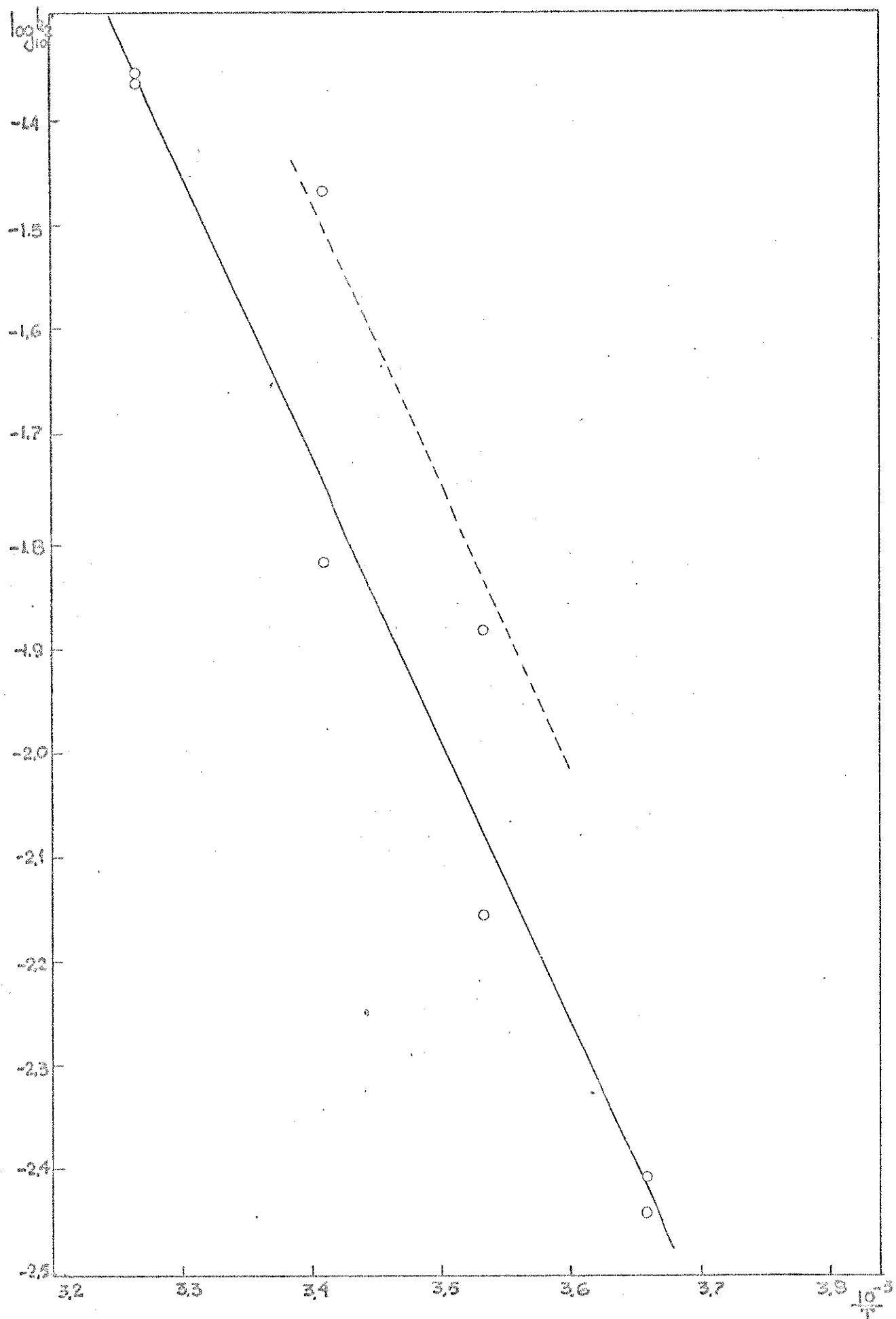
Constantes de velocidade calculadas ã:

$$-20,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 5,71 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 3,50 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 1,22 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 16,46 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Graf. nº 4 - Graf. de Arrhenius da reação entre 1-cloro - 2,4-dinitrobenzeno e guanidina em etanol absoluto, para o intervalo de $32,90 \pm 0,05$ a $0,15 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

6.5.4.3. - REAÇÃO DE 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. Reagentes

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.1-a

b) Sulfato de metilguanidínio

O sulfato de metilguanidínio foi sintetizado a partir do sulfato de S-metiltiourônio.

b.1) Preparação de sulfato de S-metilisotiourônio⁽⁵⁾ - em um erlenmeyer foram aquecidos 38g de tiourea com 25ml de água, e 31,5g de sulfato de metila. Desta forma iniciou-se uma reação espontânea, que rapidamente transformou-se em solução. Após 5 a 10 minutos de fervura (sem refluxo) houve a separação de cristais. O aquecimento foi continuado até a obtenção de u'a massa quase sem líquido. Após resfriamento em banho de gelo, o produto foi filtrado a vacuo e lavado em etanol. Após recristalização em etanol, o produto apresentou ponto de fusão de 243-244°C (valor da literatura = 244°C).

b.2) Preparação de sulfato de metilguanidínio⁽⁴⁰⁾ - à uma suspensão de 17,5g de sulfato de S-metilisotiourônio em 17,5g de água gelada, foram adicionados de uma só vez, 13,1g de metil amina em solução aquosa a 33%. A mistura foi refluxada e o gás produzido foi passado através de dois frascos lavadores, o primeiro contendo uma solução de ácido clorídrico a 10% (para a remoção da metil amina livre), o segundo contendo uma solução de hidróxido de sódio gelado. A seguir a mistura foi aquecida vagarosamente até a ebulição, e a seguir concentrada a vacuo. O xarope resultante após resfriamento cristalizou-se, sendo então filtrado a vacuo, lavado com metanol gelado e seco. O produto apresentou ponto de fusão de 239-240°C (valor da literatura = 239 - 240°C).

2. Solvente - foi utilizado etanol purificado, de acordo com o processo descrito no item 6.5.2-a.

3. Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de -20,5 a +10,0 °C, utilizando-se o termostato HETOTHERM.

Primeiramente foi feita a neutralização parcial do sulfato de metilguanidínio, com a solução-padrão de etóxido de sódio aproximadamente 0,2N, obtendo-se uma solução de metilguanidina, com igual concentração de sulfato de metilguanidínio, e um precipitado de sulfato de sódio. Após a filtração do sal, foi feita a padronização da solução. A seguir, foi preparada a solução de substrato (1-cloro-2,4-dinitrobenzeno) em etanol, mantendo-se a relação molar : nucleófilo:substrato:: 2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico adicionada. Os ions cloreto presentes foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-516.

4. Tabelas

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | | |
|-----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0203 ₀ M |
| Conc. da metil-guanidina | = | 0,0406 ₀ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₅ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05 M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 10,0 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|------------------------|---------|-------------|
| 0,563 | 0,00543 | 1,486x10 ⁻² | 67,26 | 0 |
| 0,675 | 0,00652 | 1,378x10 ⁻² | 72,57 | 166 |
| 0,800 | 0,00772 | 1,258x10 ⁻² | 79,48 | 410 |
| 0,863 | 0,00833 | 1,197x10 ⁻² | 83,55 | 520 |
| 0,910 | 0,00879 | 1,151x10 ⁻² | 86,89 | 701 |
| 1,030 | 0,00995 | 1,035x10 ⁻² | 96,61 | 983 |
| 1,170 | 0,01130 | 9,000x10 ⁻³ | 111,17 | 1348 |
| 1,120 | 0,01356 | 6,74x10 ⁻³ | 148,39 | 2230 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,16 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metil guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0203 ₀ M |
| Conc. da metil-guanidina | = | 0,0406 ₀ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₅ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 10,0 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|------------------------|---------|-------------|
| 0,650 | 0,00628 | 1,402x10 ⁻² | 71,33 | 0 |
| 0,737 | 0,00712 | 1,318x10 ⁻² | 75,88 | 200 |
| 0,915 | 0,00883 | 1,147x10 ⁻² | 87,11 | 690 |
| 1,050 | 0,01014 | 1,016x10 ⁻² | 98,43 | 897 |
| 1,170 | 0,01130 | 9,000x10 ⁻³ | 111,19 | 1299 |
| 1,237 | 0,01194 | 8,360x10 ⁻³ | 119,62 | 1620 |
| 1,475 | 0,01424 | 6,060x10 ⁻³ | 165,01 | 2054 |
| 1,510 | 0,01424 | 5,720x10 ⁻³ | 174,89 | 2860 |
| 1,610 | 0,01554 | 4,760x10 ⁻³ | 210,08 | 3368 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,09 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metil guanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | | |
|-----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0210 ⁰ M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0420 ⁰ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0207 ⁷ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ⁵ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ⁵ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05 M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 0,0 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 2,210 | 0,02134 | 5,700x10 ⁻⁴ | 2,043x10 ⁻² | 48,95 | 0 |
| 2,360 | 0,02278 | 2,010x10 ⁻³ | 1,899x10 ⁻² | 52,66 | 284 |
| 2,510 | 0,02423 | 3,460x10 ⁻³ | 1,754x10 ⁻² | 57,01 | 657 |
| 2,680 | 0,02587 | 4,870x10 ⁻³ | 1,613x10 ⁻² | 61,99 | 1116 |
| 2,860 | 0,02761 | 6,840x10 ⁻³ | 1,416x10 ⁻² | 70,62 | 1675 |
| 3,000 | 0,02896 | 8,190x10 ⁻³ | 1,281x10 ⁻² | 78,07 | 2215 |
| 3,160 | 0,03051 | 9,740x10 ⁻³ | 1,126x10 ⁻² | 88,81 | 2828 |
| 3,340 | 0,03224 | 1,147x10 ⁻² | 9,530x10 ⁻³ | 104,93 | 3856 |
| 3,410 | 0,03292 | 1,215x10 ⁻² | 8,850x10 ⁻³ | | 4599 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 1,50 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

| | | |
|----------------------------------------|---|-------------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0207 ⁰ M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0414 ⁰ M (*) |
| Conc. de cloreto adicionado | = | 0,0201 ⁰ M (*) (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ² N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ⁵ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -5,45 ± 0,05°C |

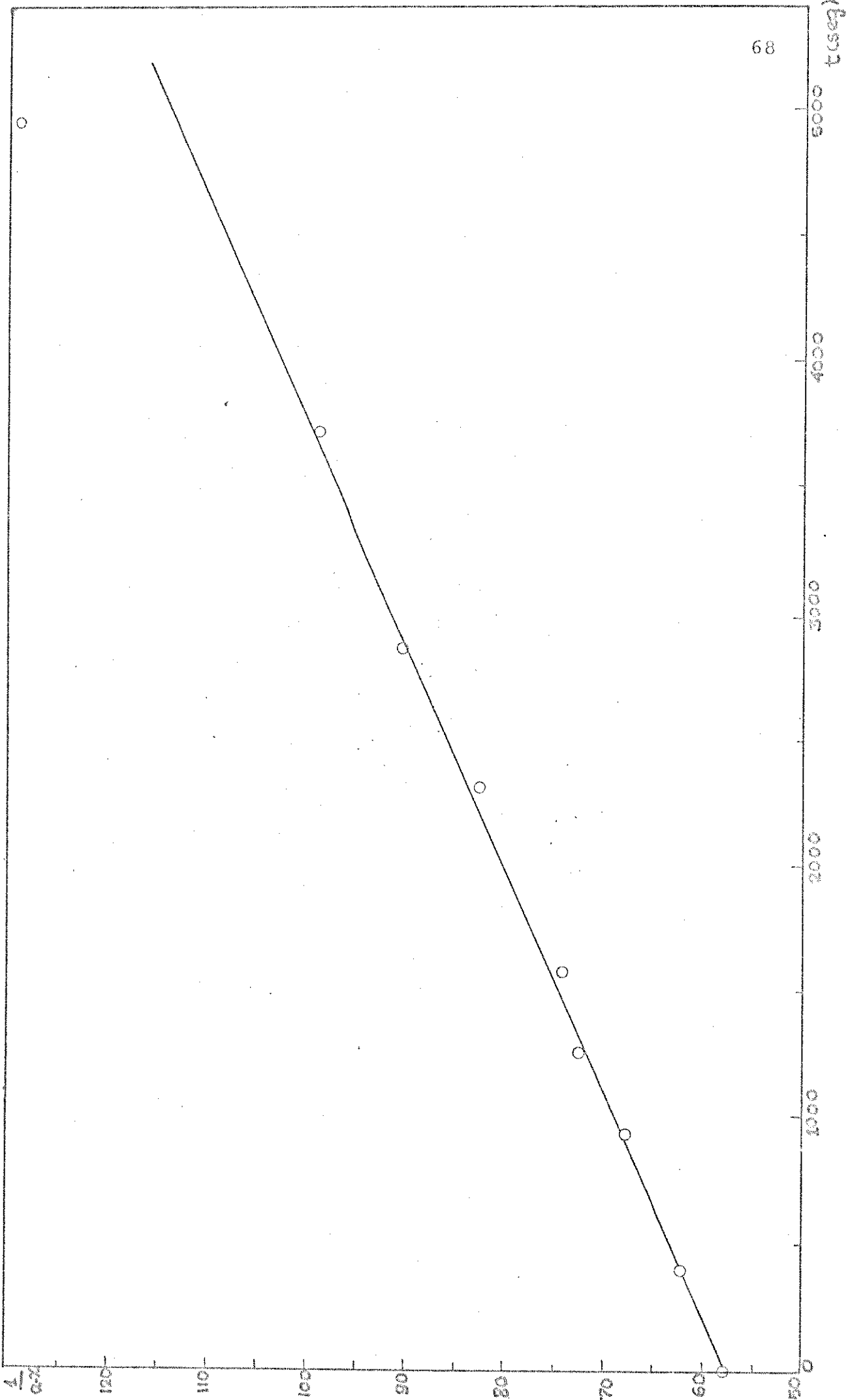
| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 2,180 | 0,02105 | 9,30 x10 ⁻⁴ | 1,977x10 ⁻² | 50,58 | 0 |
| 2,280 | 0,02201 | 1,89 x10 ⁻³ | 1,881x10 ⁻² | 53,16 | 390 |
| 2,380 | 0,02298 | 2,85 x10 ⁻³ | 1,785x10 ⁻² | 56,02 | 708 |
| 2,470 | 0,02385 | 3,73 x10 ⁻³ | 1,697x10 ⁻² | 58,92 | 1292 |
| 2,630 | 0,02539 | 5,27 x10 ⁻³ | 1,543x10 ⁻² | 64,80 | 2066 |
| 2,770 | 0,02674 | 6,62 x10 ⁻³ | 1,408x10 ⁻² | 71,02 | 2831 |
| 2,950 | 0,02848 | 8,36 x10 ⁻³ | 1,234x10 ⁻² | 81,03 | 3986 |
| 3,070 | 0,02964 | 9,52 x10 ⁻³ | 1,118x10 ⁻² | 89,44 | 5142 |
| 3,218 | 0,03107 | 1,095x10 ⁻² | 9,75 x10 ⁻³ | 102,56 | 6187 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

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

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

(*)(*) foi usado o cloreto de tetrametil amônio.



Graf. nº 5 - Determinação da constante de velocidade da reação entre l-cloro - 2,4-dinitrobenzeno e metilguanidina em etanol absoluto à $0,0 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0204 ₅ M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0409 ₅ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₀ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -9,95 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|------------------------|---------|-------------|
| 0,490 | 0,00473 | 1,572x10 ⁻² | 63,61 | 0 |
| 0,610 | 0,00589 | 1,456x10 ⁻² | 68,68 | 813 |
| 0,710 | 0,00686 | 1,359x10 ⁻² | 73,58 | 1406 |
| 0,790 | 0,00763 | 1,282x10 ⁻² | 78,00 | 2035 |
| 0,830 | 0,00801 | 1,244x10 ⁻² | 80,39 | 2690 |
| 0,960 | 0,00927 | 1,118x10 ⁻² | 89,45 | 3186 |
| 1,050 | 0,01014 | 1,031x10 ⁻² | 96,99 | 4358 |
| 1,240 | 0,01197 | 8,480x10 ⁻³ | 117,92 | 5936 |
| 1,380 | 0,01332 | 7,130x10 ⁻³ | 140,25 | 7796 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 8,20 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0201 ₀ M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0402 ₀ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₀ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -20,0 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|------------------------|---------|-------------|
| 0,400 | 0,00386 | 1,624x10 ⁻² | 61,58 | 0 |
| 0,450 | 0,00435 | 1,575x10 ⁻² | 63,49 | 900 |
| 0,550 | 0,00531 | 1,478x10 ⁻² | 67,61 | 2190 |
| 0,655 | 0,00632 | 1,378x10 ⁻² | 72,56 | 4242 |
| 0,755 | 0,00729 | 1,281x10 ⁻² | 78,06 | 5733 |
| 0,820 | 0,00792 | 1,218x10 ⁻² | 82,11 | 7473 |
| 0,900 | 0,00869 | 1,141x10 ⁻² | 87,64 | 9308 |
| 1,050 | 0,01014 | 9,960x10 ⁻³ | 100,40 | 11268 |
| 1,100 | 0,01062 | 9,480x10 ⁻³ | 105,49 | 13710 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 2,85 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO- 2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 7

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0200 ₅ M |
| Conc. de metilguanidina | = | 0,0401 ₀ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₅ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -20,4 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|------------------------|---------|-------------|
| 0,365 | 0,00352 | 1,653x10 ⁻² | 60,49 | 0 |
| 0,435 | 0,00420 | 1,585x10 ⁻² | 63,09 | 1161 |
| 0,500 | 0,00483 | 1,522x10 ⁻² | 65,70 | 1990 |
| 0,580 | 0,00560 | 1,445x10 ⁻² | 69,20 | 3188 |
| 0,620 | 0,00599 | 1,405x10 ⁻² | 71,17 | 4415 |
| 0,730 | 0,00705 | 1,300x10 ⁻² | 76,92 | 5934 |
| 0,770 | 0,00743 | 1,262x10 ⁻² | 79,23 | 7025 |
| 0,865 | 0,00835 | 1,170x10 ⁻² | 85,47 | 8905 |
| 0,918 | 0,00886 | 1,119x10 ⁻² | 89,36 | 10506 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 2,90 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO, 2,4 DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL
ABSOLUTO.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERM. CINÉT.Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/(1/T)$ (K ⁻¹) | $10^3 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹) | $\log_{10} k_2$ |
|---------------------|--------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | 10,0 | 283,16 | 3,5316 | 31,60 | -1,4948 |
| 2 | 10,0 | 283,16 | 3,5316 | 30,90 | -1,5086 |
| 3 | 0,0 | 273,16 | 3,6609 | 15,00 | -1,8239 |
| 4 | - 5,4 ₅ | 267,71 | 3,7350 | 8,10 | -2,0915 |
| 5 | - 9,9 ₅ | 263,21 | 3,7990 | 8,20 | -2,0862 |
| 6 | -20,0 | 253,16 | 3,9501 | 2,85 | -2,5376 |
| 7 | -20,4 | 252,76 | 3,9563 | 2,90 | -2,5376 |

$$\Delta E_{25}^{\ddagger} = 11,12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 7,07$$

$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -26,17 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 10,53 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = 18,93 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

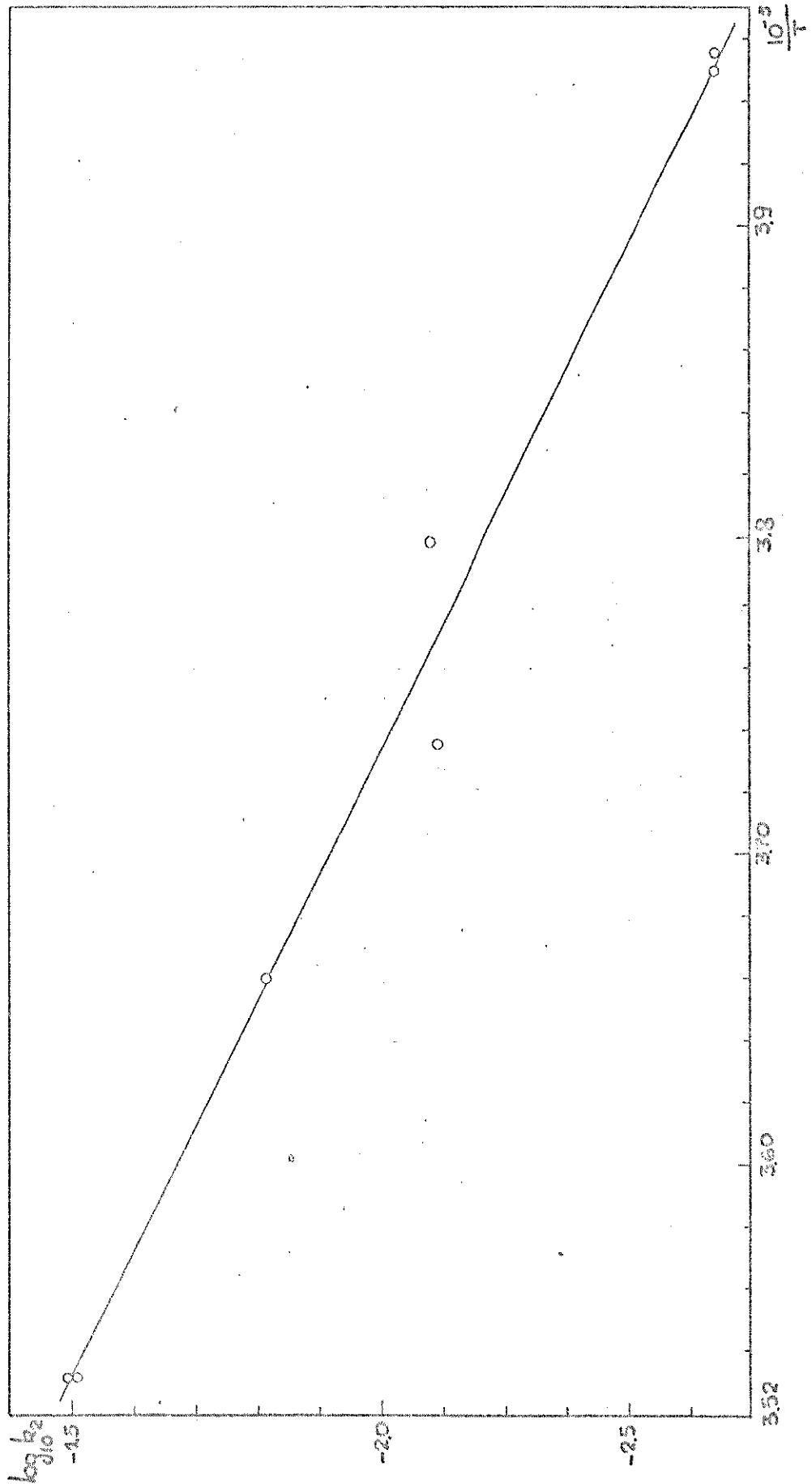
Constantes de velocidade calculadas ã:

$$-20,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 2,96 \times 10^{-3} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 1,49 \times 10^{-2} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 3,55 \times 10^{-1} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 36,15 \times 10^{-1} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



Graf. nº 6 - Gráfico de Arrhenius da reação entre 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e metilguanidina em etanol absoluto no intervalo de $10,0 \pm 0,01$ à $-20,4 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6.5.4.4. - REAÇÃO DE 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO E NN-DIMETILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. Reagentes

a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.1-a

b) Sulfato de NN-dimetilguanidínio

O sulfato de NN-dimetilguanidínio foi sintetizado a partir do sulfato de S-metilisotiouronio.

b.1) Preparação de sulfato de S-metilisotiouronio ⁽⁵⁾ - em um erlenmeyer foram aquecidos 38g de tiourea com 25ml de água, e 31,5g de sulfato de metila. Desta forma iniciou-se uma reação espontânea, que rapidamente transformou-se em solução. Após 5 a 10 minutos de fervura (sem refluxo), houve a separação de cristais. O aquecimento foi continuado até a obtenção de u'a massa quase sem liquido. Após resfriamento em banho de gelo, o produto foi filtrado a vacuo, lavado em etanol. Após recristalização em etanol, o produto apresentou - ponto de fusão de 243-244°C (Lit. = 244°C).

b.2) Preparação de sulfato de NN-dimetilguanidínio ^(8,40) - uma suspensão de 50g de sulfato de S-metilisotiouronio em 60ml de água gelada foi tratada com 57g de uma solução aquosa de dimetilamina a 33%. A mistura foi refluxada, e o gás produzido foi passado através de dois frascos lavadores, o primeiro contendo uma solução de ácido clorídrico a 10% e, o segundo contendo uma solução de hidróxido de sódio gelado. A seguir a mistura foi lentamente aquecida até a ebulição, e a seguir concentrada a vácuo. O xarope resultante após resfriamento cristalizou-se, sendo então filtrado a vácuo, lavado com metanol gelado e seco. O produto apresentou ponto de fusão com decomposição igual a 284-288°C (Lit.= 285-288°C).

2. Solvente - foi utilizado etanol purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.2-a

3. Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de -20,5 a +10,0 °C, utilizando-se o termostato HETOTHERM.

Primeiramente foi feita a neutralização parcial do sulfato de NN-dimetilguanidínio, com a solução-padrão de etóxido de sódio aproximadamente 0,2N, obtendo-se uma solução de NN-dimetilguanidina, com igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio, e um precipitado de sulfato de sódio. Após a filtração do sal, foi feita a padronização da solução. A seguir, foi preparada a solução de substrato (1-cloro-2,4-dinitrobenzeno) em etanol mantendo-se a relação molar:nucleófilo:substrato:: 2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico adicionada. Os ions cloreto titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-516.

4. Tabelas

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANI-
DINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0203 M |
| Conc. da NN-dimetilguanidina | = | 0,0406 M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 10,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|--------------------|-------------|
| 0,475 | 0,00459 | 0,01571 | 63,6 | 0 |
| 0,630 | 0,00608 | 0,01422 | 70,3 ⁶ | 197 |
| 0,763 | 0,00737 | 0,01293 | 77,3 ⁰ | 397 |
| 0,925 | 0,00893 | 0,01137 | 87,9 ⁴ | 708 |
| 1,075 | 0,01038 | 0,00992 | 100,8 ⁶ | 852 |
| 1,125 | 0,01086 | 0,00944 | 105,9 ⁵ | 1244 |
| 1,232 | 0,01189 | 0,00841 | 118,9 ³ | 1528 |
| 1,325 | 0,01279 | 0,00751 | 133,1 ⁰ | 1862 |
| 1,432 | 0,01383 | 0,00647 | 154,5 ⁵ | 2282 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,69 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANI-
DINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

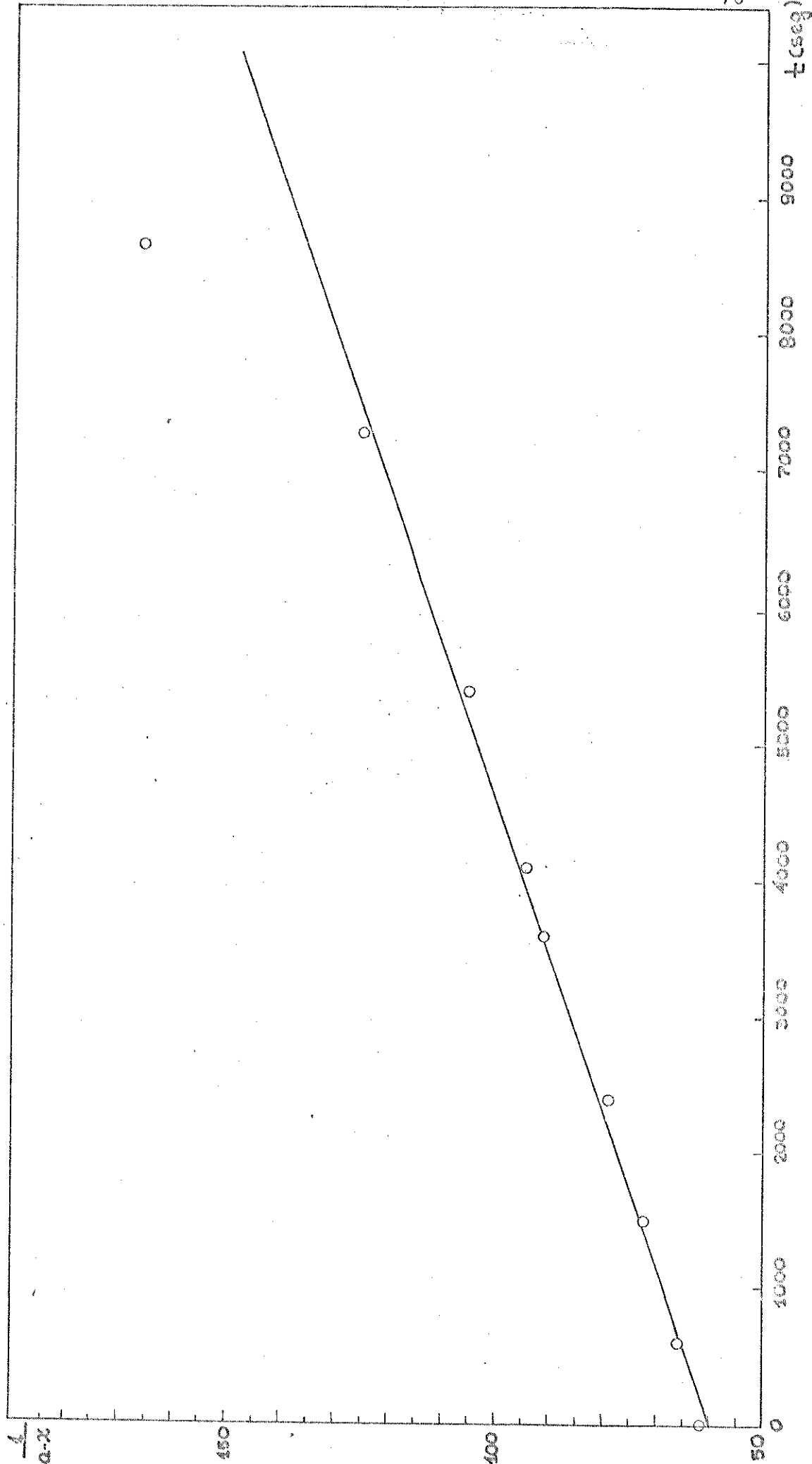
| | | |
|----------------------------------------|---|---------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0200 M |
| Conc. de NN-dimetilguanidina | = | 0,0400 M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 10,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|-------------------|-------------|
| 0,695 | 0,00671 | 0,01329 | 75,3 | 0 |
| 0,775 | 0,00748 | 0,01252 | 79,8 | 126 |
| 0,832 | 0,00803 | 0,01197 | 83,5 ⁸ | 247 |
| 0,935 | 0,00903 | 0,01097 | 91,2 | 459 |
| 0,987 | 0,00953 | 0,01047 | 95,5 | 646 |
| 0,995 | 0,00961 | 0,01039 | 96,3 | 866 |
| 1,175 | 0,01134 | 0,00866 | 115,5 | 1017 |
| 1,250 | 0,01207 | 0,00793 | 126,1 | 1253 |
| 1,410 | 0,01361 | 0,00639 | 156,5 | 1622 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,80 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.



Graf. nº 7 - Determinação da constante de velocidade da reação entre l-cloro - 2,4-dinitrobenzeno e NN-dimetilguanidina em etanol absoluto à $10,0 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANI-
DINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| Conc. do composto clorado | = 0,0204 M |
| Conc. de NN-dimetilguanidina | = 0,0408 ⁰ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = 0,0484 ⁸ N |
| Volume de amostra | = 5,0186 ⁵ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = 10,0 ml |
| Temperatura | = 0,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,405 | 0,00391 | 0,01649 | 60,6 | 354 |
| 0,455 | 0,00439 | 0,01601 | 62,5 | 541 |
| 0,480 | 0,00463 | 0,01577 | 63,4 | 786 |
| 0,588 | 0,00568 | 0,01472 | 67,9 | 1165 |
| 0,675 | 0,00652 | 0,01388 | 72,1 | 1742 |
| 0,825 | 0,00797 | 0,01243 | 80,5 | 2157 |
| 0,963 | 0,00930 | 0,01110 | 90,1 | 2993 |
| 1,100 | 0,01062 | 0,00978 | 102,3 | 3870 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,30 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANI-
DINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------|
| Conc. do composto clorado | = 0,0202 M |
| Conc. da NN-dimetilguanidina | = 0,0404 ⁰ M (*) |
| Conc. de cloreto adicionado | = 0,0200 ⁰ M (*) (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = 0,0484 ⁵ N |
| Volume de amostra | = 5,0186 ⁵ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = 10,0 ml |
| Temperatura | = 0,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 2,200 | 0,02124 | 0,00124 | 0,01896 | 52,7 | 0 |
| 2,320 | 0,02240 | 0,00240 | 0,01780 | 56,2 | 332 |
| 2,480 | 0,02394 | 0,00394 | 0,01626 | 61,5 | 767 |
| 2,590 | 0,02500 | 0,00500 | 0,01520 | 65,8 | 1160 |
| 2,685 | 0,02592 | 0,00592 | 0,01428 | 70,0 | 1516 |
| 2,820 | 0,02722 | 0,00722 | 0,01298 | 77,0 | 2138 |
| 2,920 | 0,02819 | 0,00819 | 0,01201 | 83,3 | 2598 |
| 3,030 | 0,02925 | 0,00925 | 0,01095 | 91,3 | 3061 |
| 3,193 | 0,03083 | 0,01083 | 0,00937 | 106,7 | 3977 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

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

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

(*) (*) usado o cloreto de tetrametil-amonio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANIDINA
EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

| | | |
|----------------------------------------|---|-------------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0207 ⁰ M |
| Conc. da NN-dimetilguanidina | = | 0,0414 ⁰ M (*) |
| Conc. de cloreto adicionado | = | 0,0200 ⁰ M (*) (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ⁵ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ⁵ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -5,6 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 2,200 | 0,92124 | 0,00124 | 0,01946 | 51,4 | 0 |
| 2,180 | 0,02105 | 0,00105 | 0,01965 | 59,9 | 193 |
| 2,270 | 0,02191 | 0,00191 | 0,01879 | 53,2 | 505 |
| 2,435 | 0,02351 | 0,00351 | 0,01719 | 58,2 | 1188 |
| 2,650 | 0,02442 | 0,00442 | 0,01628 | 61,4 | 1762 |
| 2,660 | 0,02568 | 0,00568 | 0,01502 | 66,6 | 2503 |
| 2,830 | 0,02732 | 0,00732 | 0,01338 | 74,7 | 3561 |
| 2,960 | 0,02858 | 0,00858 | 0,01212 | 82,5 | 4568 |
| 3,190 | 0,03080 | 0,01080 | 0,00990 | 101,0 | 5762 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 7,30 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

(*) (*) usado o cloreto de tetrametil-amônio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANIDINA
EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0202 ⁵ M |
| Conc. de NN-dimetilguanidina | = | 0,0404 ⁰ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ⁵ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ⁵ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -10,0 ± 0,1°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,425 | 0,00410 | 0,01615 | 61,9 | 0 |
| 0,525 | 0,00507 | 0,01518 | 65,9 | 605 |
| 0,663 | 0,00640 | 0,01385 | 72,2 | 1480 |
| 0,788 | 0,00761 | 0,01264 | 79,1 | 2388 |
| 0,960 | 0,00927 | 0,01098 | 91,1 | 3595 |
| 1,000 | 0,00927 | 0,01059 | 94,4 | 4101 |
| 1,113 | 0,01075 | 0,00950 | 105,3 | 5373 |
| 1,270 | 0,01226 | 0,00799 | 125,2 | 7268 |
| 1,475 | 0,01424 | 0,00601 | 166,4 | 8654 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 8,80 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANIDINA
EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 7

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0201 ₅ M |
| Conc. de NN-dimetilguanidina | = | 0,0403 ₀ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₅ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -20,4 ± 0,1°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|-------------------|-------------|
| 0,420 | 0,00406 | 0,01609 | 62,2 | 924 |
| 0,475 | 0,00459 | 0,01556 | 64,3 | 1874 |
| 0,540 | 0,00521 | 0,01494 | 66,9 | 3296 |
| 0,630 | 0,00608 | 0,01407 | 71,1 | 4975 |
| 0,740 | 0,00715 | 0,01300 | 76,9 | 7516 |
| 0,835 | 0,00806 | 0,01209 | 82,7 | 9368 |
| 0,870 | 0,00840 | 0,01175 | 85,1 | 10080 |
| 0,913 | 0,00882 | 0,01133 | 88,2 ₆ | 11409 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 2,50 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CORO - 2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANIDINA
EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 8

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0201 ₅ M |
| Conc. de NN-dimetilguanidina | = | 0,0403 ₀ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0484 ₅ N |
| Volume de amostra | = | 5,0186 ₅ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -20,5 ± 0,1°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,400 | 0,00386 | 0,01629 | 61,4 | 0 |
| 0,485 | 0,00468 | 0,01547 | 64,6 | 1156 |
| 0,560 | 0,00541 | 0,01474 | 67,8 | 3057 |
| 0,640 | 0,00618 | 0,01397 | 71,6 | 3948 |
| 0,700 | 0,00676 | 0,01339 | 74,7 | 5770 |
| 0,800 | 0,00772 | 0,01243 | 80,5 | 8829 |
| 0,900 | 0,00869 | 0,01146 | 87,3 | 9230 |
| 0,945 | 0,00912 | 0,01103 | 90,7 | 10941 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 2,30 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de NN-dimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO,-2,4-DINITROBENZENO COM NN-DIMETILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERM. CINÉT.Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/(1/T)$ (K ⁻¹) | $10^2 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹) | $\log_{10} k_2$ |
|---------------------|-----------|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1 | 10,0 | 283,16 | 3,5316 | 3,70 | -1,4317 ₉ |
| 2 | 10,0 | 283,16 | 3,5316 | 3,80 | -1,4222 |
| 3 | 0,0 | 273,16 | 3,6609 | 1,30 | -1,8861 |
| 4 | 0,0 | 273,16 | 3,6609 | 1,20 | -1,9208 |
| 5 | -5,6 | 267,56 | 3,7370 | 0,73 | -2,1361 |
| 6 | -10,0 | 263,16 | 3,7999 | 0,88 | -2,0555 |
| 7 | -20,4 | 252,76 | 3,9563 | 0,25 | -2,6021 |
| 8 | -20,5 | 252,66 | 3,9579 | 0,23 | -2,6383 |

$$\Delta E_{25}^{\ddagger} = 12,29 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B_1 = 8,00_1$$

$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -21,92 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 11,69 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = 18,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

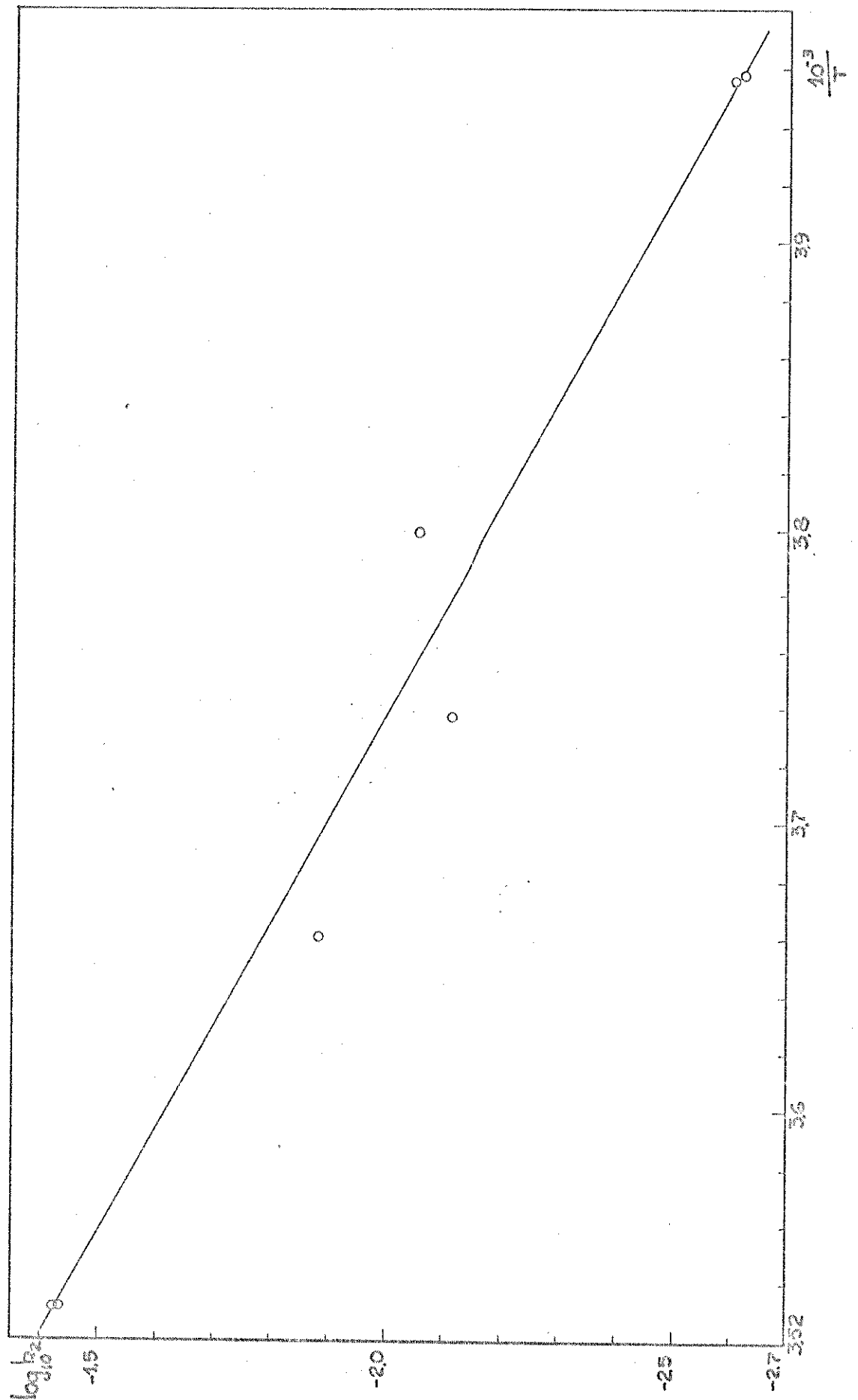
Constantes de velocidade calculadas ã:

$$-20,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 2,49 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 1,62 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 4,94 \times 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C} , k_2 = 64,16 \times 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Graf. nº 8 - Gráfico de Arrhenius da reação entre 1-cloro,-2,4-dinitrobenzeno e NN-dimetilguanidina em etanol absoluto no intervalo de $10,0 \pm 0,01$ a $-20,5 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6.5.4.5. - REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. Reagentes

- a) 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.1-a
- b) Brometo de sim-trimetilguanidínio

Este reagente foi sintetizado de acordo com o processo descrito na literatura, com substituição do iodeto de cianogenio pelo brometo correspondente.

(10)
Preparação: 2,0g de brometo de cianogenio foi juntado a 20ml de uma solução de metilamina em etanol absoluto a 40%. A solução resultante foi então colocada em uma ampola e aquecida a 125-130°C durante quatro horas. Após resfriamento houve formação de cristais, na forma de agulhas brancas, que após filtrados a vacuo foram recristalizados em etanol a quente e levados a estufa a 100°C. O produto apresentou ponto de fusão igual a 339 - 340°C (Lit.= 339-340°C). Pela concentração da solução alcoolica foram obtidos novos cristais, com o mesmo ponto de fusão.

2. Solvente

Etanol absoluto - o produto comercial foi purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.2-a

3. Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de -3,8 a 25°C, utilizando-se o termostato HETOTHERM.

Inicialmente, foi feita a neutralização parcial do brometo de sim-trimetilguanidínio com a solução-padrão de etóxido de sódio aproximadamente 0,1N, obtendo-se uma solução de sim-trimetilguanidina, com igual concentração de brometo de sim-trimetilguanidínio, e um precipitado de brometo de sódio. Após a filtração do sal, foi feita a padronização da solução e a determinação do brometo presente. A seguir foi preparada a solução de substrato (1-bromo-2,4-dinitrobenzeno), em etanol mantendo-se a relação molar:nucleófilo:substrato:: 2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico adicionada.

Os ions brometo presentes foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-516.

4. Tabelas

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA
EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | | |
|---------------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0198 ⁰ M |
| Conc. da sim-trimetilguanidina | = | 0,0396 ⁰ M (*) |
| Conc. do brometo inicial | = | 0,0359 ⁰ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ⁹ N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ⁶ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 25,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Br} | x | a-x | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 4,050 | 0,03806 | 0,00207 | 0,01773 | 56,40 | 0 |
| 4,180 | 0,03928 | 0,00329 | 0,01651 | 60,57 | 147 |
| 4,350 | 0,04088 | 0,00489 | 0,01491 | 67,07 | 346 |
| 4,490 | 0,04219 | 0,00620 | 0,01360 | 73,53 | 516 |
| 4,670 | 0,04388 | 0,00789 | 0,01191 | 83,96 | 855 |
| 4,800 | 0,04511 | 0,00912 | 0,01068 | 93,63 | 1081 |
| 4,910 | 0,04614 | 0,01015 | 0,00965 | 103,63 | 1345 |
| 5,060 | 0,04755 | 0,01156 | 0,00824 | 121,36 | 1771 |
| 5,150 | 0,04839 | 0,01240 | 0,00740 | 135,14 | 2167 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,54 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de brometo de sim-trimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA
EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

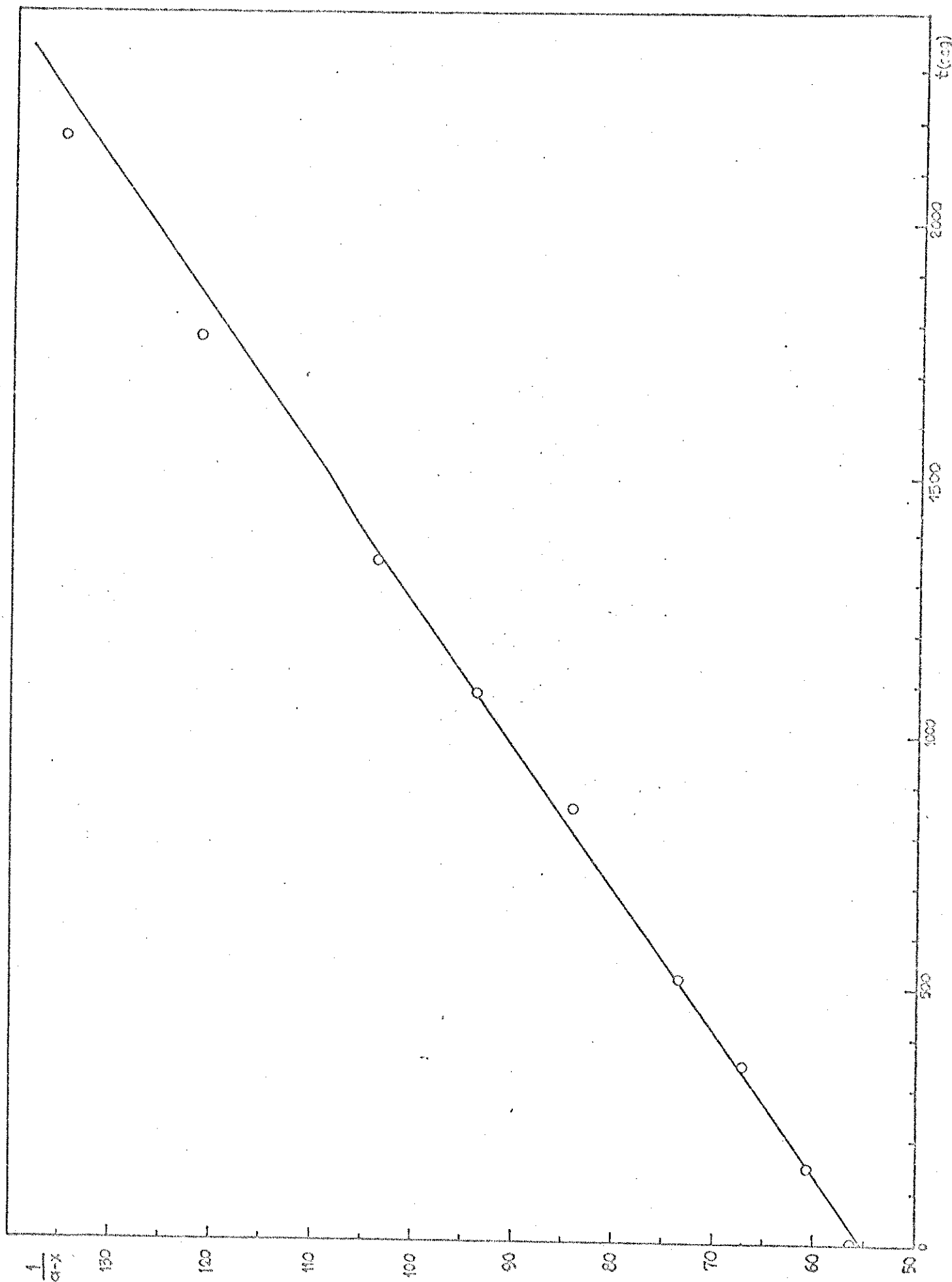
| | | |
|---------------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0195 ³ M |
| Conc. da sim-trimetilguanidina | = | 0,0390 ⁶ M (*) |
| Conc. do brometo inicial | = | 0,0404 ⁶ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ² N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ⁶ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adicionado | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 25,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Br} | x | a-x | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 4,500 | 0,04229 | 0,00187 | 0,01766 | 56,63 | 0 |
| 4,620 | 0,04341 | 0,00299 | 0,01654 | 60,46 | 116 |
| 4,720 | 0,04435 | 0,00393 | 0,01560 | 64,10 | 248 |
| 4,820 | 0,04529 | 0,00487 | 0,01466 | 68,21 | 406 |
| 4,910 | 0,04614 | 0,00572 | 0,01381 | 72,41 | 556 |
| 5,030 | 0,04727 | 0,00685 | 0,01268 | 78,86 | 732 |
| 5,190 | 0,04877 | 0,00835 | 0,01118 | 89,45 | 993 |
| 5,280 | 0,04962 | 0,00920 | 0,01033 | 96,81 | 1240 |
| 5,410 | 0,05084 | 0,01042 | 0,00911 | 109,77 | 1530 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,30 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de brometo de sim-trimetilguanidínio.



Graf. nº 9 - Determinação da constante de velocidade da reação entre 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno e sim-trimetilguanidina, em etanol absoluto à $25,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA EM ETA NOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0207 M |
| Conc. da sim-trimetilguanidina | = | 0,0414 ⁰ M (*) |
| Conc. do brometo inicial | = | 0,0399 ⁰ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ² N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 1,50 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Br} | x | a-x | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 4,710 | 0,04425 | 0,00427 | 0,01709 | 58,51 | 0 |
| 4,420 | 0,04153 | 0,00154 | 0,01916 | 52,19 | 135 |
| 4,540 | 0,04266 | 0,00267 | 0,01803 | 55,46 | 282 |
| 4,770 | 0,04482 | 0,00483 | 0,01587 | 63,01 | 917 |
| 4,780 | 0,04492 | 0,00493 | 0,01577 | 63,41 | 2338 |
| 5,290 | 0,04971 | 0,00972 | 0,01098 | 91,07 | 2875 |
| 5,480 | 0,05149 | 0,01145 | 0,00925 | 108,11 | 3886 |
| 5,580 | 0,05244 | 0,01245 | 0,00825 | 121,21 | 5110 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 1,37 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de brometo de sim-trimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA EM ETA NOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0189 M |
| Conc. da sim-trimetilguanidina | = | 0,0378 ⁰ M (*) |
| Conc. do brometo inicial | = | 0,0427 ⁰ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ⁰ N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ⁶ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 5,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Br} | x _v | a-x | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|----------------|---------|---------|-------------|
| 4,600 | 0,04323 | 0,00053 | 0,01837 | 54,44 | 0 |
| 4,850 | 0,04558 | 0,00288 | 0,01602 | 62,42 | 474 |
| 4,700 | 0,04417 | 0,00147 | 0,01743 | 57,37 | 1461 |
| 5,070 | 0,04764 | 0,00494 | 0,01396 | 71,63 | 3111 |
| 5,330 | 0,05009 | 0,00739 | 0,01151 | 86,88 | 6175 |
| 5,460 | 0,05131 | 0,00861 | 0,01029 | 97,18 | 7895 |
| 5,560 | 0,05225 | 0,00955 | 0,00935 | 106,95 | 9086 |
| 5,700 | 0,05356 | 0,01086 | 0,00804 | 124,38 | 10614 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 5,4_1 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de brometo de sim-trimetilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉTICA Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/T$ | $10^3 k_2$ | $\log_{10} k_2$ |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|------------|-----------------|
| 1 | 25,0 | 298,16 | 3,3539 | 35,43 | -1,4506 |
| 2 | 25,0 | 298,16 | 3,3539 | 33,00 | -1,4815 |
| 3 | 15,0 | 288,16 | 3,4703 | 13,70 | -1,8633 |
| 4 | 5,0 | 278,16 | 3,5951 | 5,41 | -2,2668 |
| 5 | -3,8 | 269,36 | 3,7125 | 2,26 | -2,6463 |

$$\Delta E^\ddagger = 15,07 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 9,57$$

$$\Delta S_{25}^\ddagger = -14,72 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^\ddagger = 14,48 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^\ddagger = 18,87 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas a:

$$\begin{aligned} -20,0^\circ\text{C}, k_2 &= 3,69 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 0,0^\circ\text{C}, k_2 &= 3,31 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 50,0^\circ\text{C}, k_2 &= 2,43 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 100,0^\circ\text{C}, k_2 &= 56,27 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM SIM-TRIMETILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

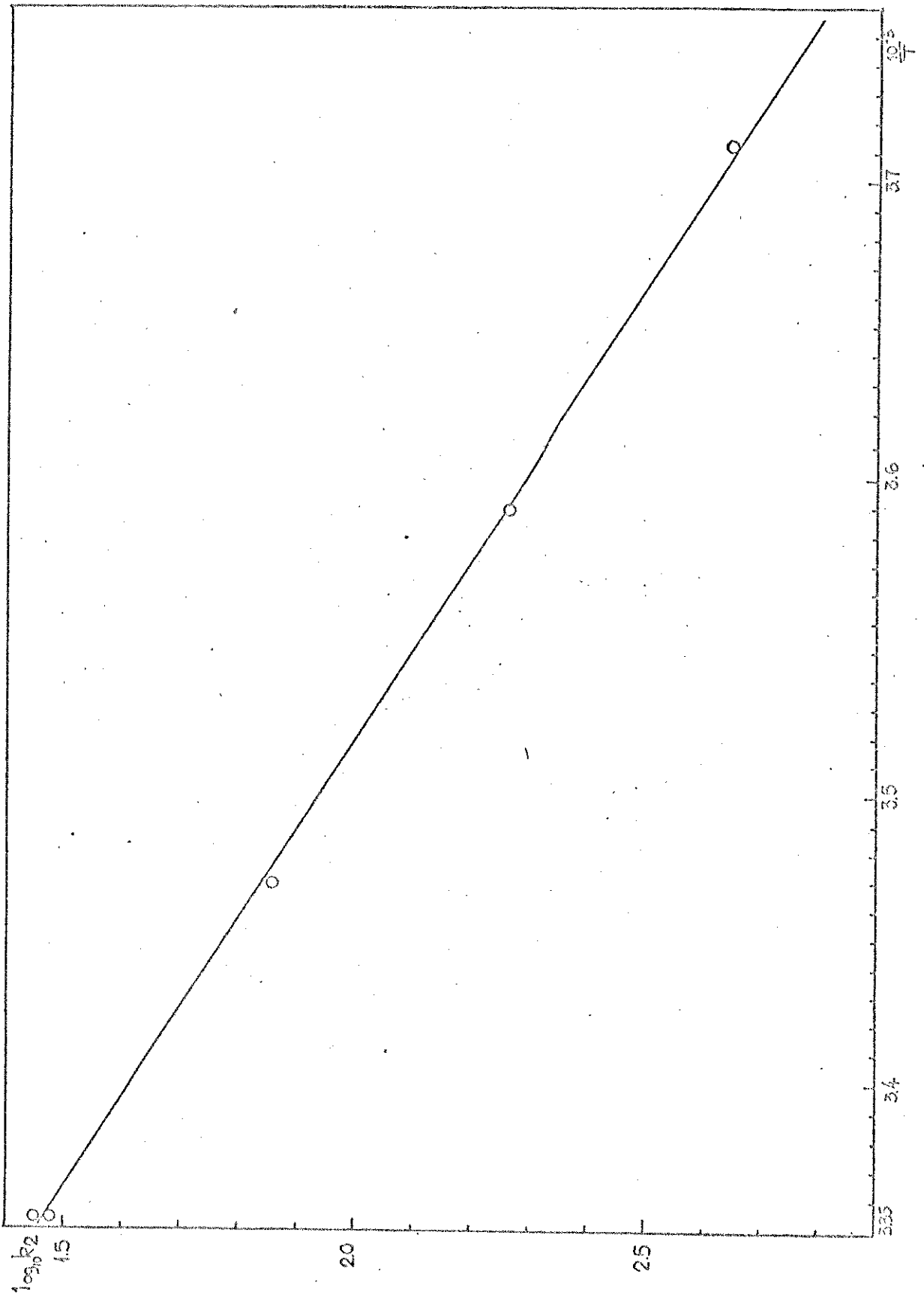
| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0198 ₀ M |
| Conc. da sim-trimetilguanidina | = | 0,0396 ₀ M (*) |
| Conc. do brometo inicial | = | 0,0426 ₀ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ₂ N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ₆ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -3,8 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Br} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 4,660 | 0,04379 | 0,00117 | 0,01863 | 53,68 | 0 |
| 4,810 | 0,04520 | 0,00258 | 0,01722 | 58,07 | 2247 |
| 4,870 | 0,04576 | 0,00314 | 0,01666 | 60,02 | 3411 |
| 4,970 | 0,04670 | 0,00408 | 0,01572 | 63,61 | 4692 |
| 5,010 | 0,04708 | 0,00446 | 0,01534 | 65,19 | 5964 |
| 5,150 | 0,04839 | 0,00577 | 0,01403 | 71,28 | 7990 |
| 5,370 | 0,05046 | 0,00784 | 0,01196 | 83,61 | 10442 |
| 5,380 | 0,05056 | 0,00794 | 0,01186 | 84,32 | 13380 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs. t(seg) temos:

$$k_2 = 2,26 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de brometo de sim-trimetilguanidínio.



Graf. nº 10 - Curva de Arrhenius da reação entre 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno e sim-trimetilguanidina em etanol absoluto no intervalo de $25,0 \pm 0,01$ à $-3,8 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6.5.4.6. - REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. - Reagentes

- a) 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acôrdo com o processo descrito no item 6.5.1-a
- b) sulfato de metilguanidínio - sintetizado de acôrdo com o item 6.5.4.3.

2. - Solventes

Etanol absoluto: o produto comercial foi purificado de acôrdo com o processo descrito no item 6.5.2-a

3. - Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de $-5,0$ a $+20,0$ °C, utilizando-se o termostato HETOTHERM. Inicialmente, foi feita a neutralização parcial do sulfato de metilguanidínio com a solução padrão de etóxido de sódio aproximadamente $0,2N$, obtendo-se uma solução de metilguanidina com igual concentração de sulfato de metilguanidínio, e um precipitado de sulfato de sódio. Após a filtração do sal foi feita a padronização da solução. A seguir foi preparada a solução do substrato (1-bromo-2,4-dinitrobenzeno) em etanol absoluto, mantendo-se a relação molar nucleófilo:substrato::2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo geral titulométrico. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico adicionado. Os ions brometo presentes foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-516.

4. - Tabelas

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0212 ₅ M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0425 ₅ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ₆ N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ₆ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 20,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,250 | 0,00235 | 0,01890 | 52,91 | 0 |
| 0,340 | 0,00320 | 0,01805 | 55,40 | 102 |
| 0,450 | 0,00423 | 0,01702 | 58,75 | 194 |
| 0,520 | 0,00489 | 0,01636 | 61,12 | 284 |
| 0,630 | 0,00592 | 0,01533 | 65,23 | 397 |
| 0,710 | 0,00667 | 0,01458 | 68,59 | 513 |
| 0,790 | 0,00742 | 0,01383 | 72,31 | 633 |
| 0,880 | 0,00827 | 0,01298 | 77,04 | 777 |
| 1,030 | 0,00968 | 0,01157 | 86,43 | 1019 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 3,15 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

| | | |
|----------------------------------------|---|------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0208 M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0416 M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ₆ N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ₆ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 10,15 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,160 | 0,00150 | 0,01930 | 51,81 | 0 |
| 0,210 | 0,00197 | 0,01883 | 53,11 | 134 |
| 0,300 | 0,00282 | 0,01798 | 55,62 | 269 |
| 0,370 | 0,00348 | 0,01732 | 57,74 | 472 |
| 0,450 | 0,00423 | 0,01657 | 60,35 | 627 |
| 0,495 | 0,00465 | 0,01615 | 61,92 | 814 |
| 0,620 | 0,00583 | 0,01497 | 66,80 | 1175 |
| 0,830 | 0,00800 | 0,01300 | 76,92 | 1864 |
| 0,990 | 0,00930 | 0,01150 | 86,96 | 2544 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,39 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de brometo de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | | |
|----------------------------------------|---|--------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0208 ₅ M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0417 ₅ M(*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0471 ₆ N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ₆ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 0,5 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,260 | 0,00244 | 0,01841 | 54,32 | 0 |
| 0,340 | 0,00320 | 0,01765 | 56,66 | 359 |
| 0,460 | 0,00432 | 0,01653 | 60,50 | 827 |
| 0,570 | 0,00536 | 0,01549 | 64,56 | 1302 |
| 0,670 | 0,00630 | 0,01455 | 68,73 | 1883 |
| 0,830 | 0,00780 | 0,01305 | 76,63 | 3259 |
| 0,990 | 0,00930 | 0,01155 | 86,58 | 4045 |
| 1,220 | 0,01146 | 0,00939 | 106,50 | 5793 |
| 1,320 | 0,01240 | 0,00845 | 118,34 | 7069 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l.mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 7,97 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

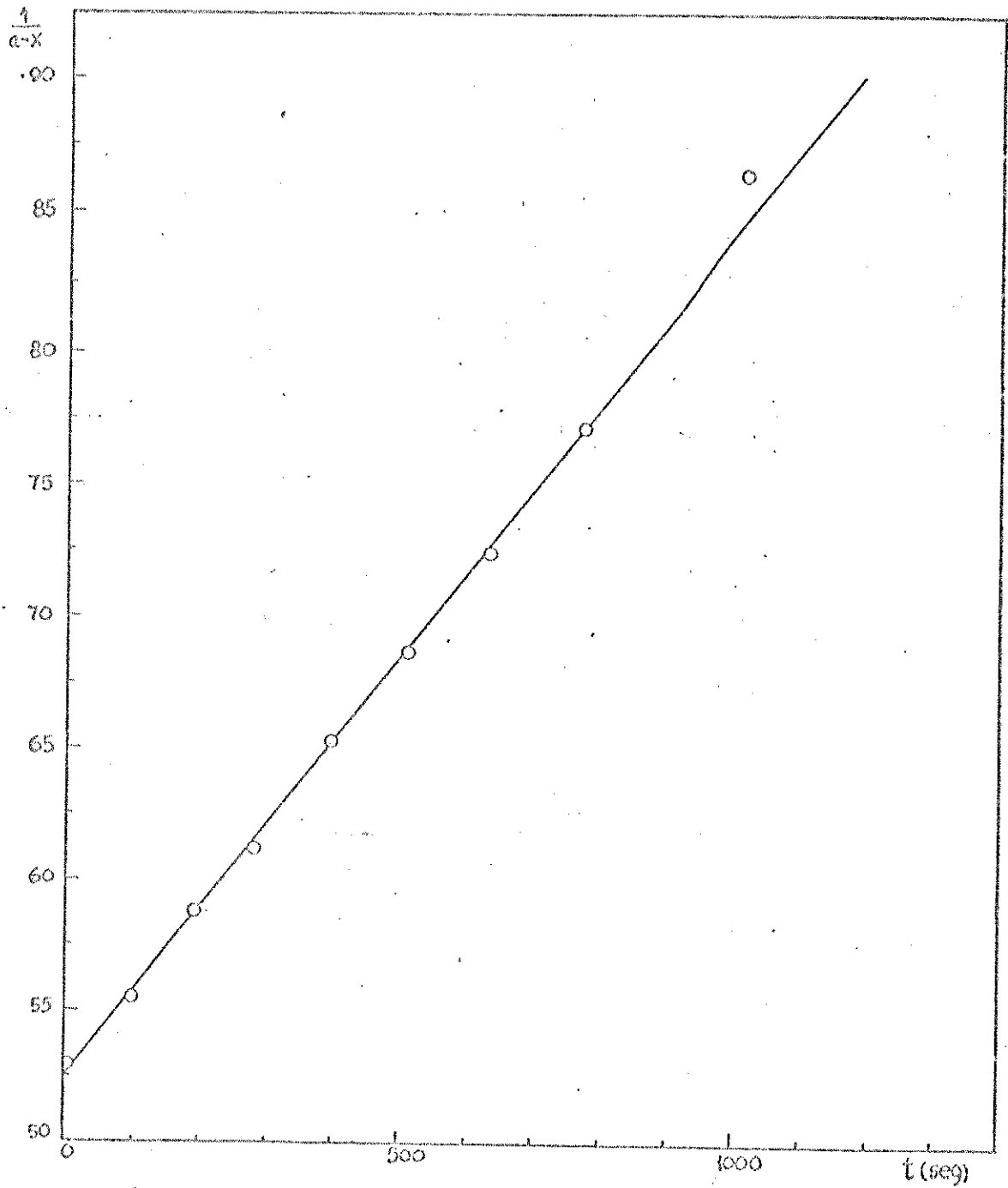
| | | |
|----------------------------------------|---|------------------------|
| Conc. do composto bromado | = | 0,0208 M |
| Conc. da metilguanidina | = | 0,0416 M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0508 N |
| Volume da amostra | = | 5,0186 ₉ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M Adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | -5,0 ± 0,01°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0,450 | 0,00456 | 0,01624 | 61,58 | 0 |
| 0,640 | 0,00649 | 0,01431 | 69,88 | 1401 |
| 0,770 | 0,00780 | 0,01300 | 76,92 | 3057 |
| 0,860 | 0,00872 | 0,01208 | 82,78 | 4257 |
| 1,020 | 0,01034 | 0,01046 | 95,60 | 6032 |
| 1,140 | 0,01156 | 0,00924 | 108,23 | 8049 |
| 1,150 | 0,01166 | 0,00914 | 109,41 | 8433 |
| 1,210 | 0,01227 | 0,00853 | 117,23 | 10009 |

Do graf.: $1/(a-x)$ l.mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 5,63 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de sulfato de metilguanidínio.



Graf. nº 11 - Determinação de velocidade da reação entre 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno e metilguanidina, em etanol absoluto, à $20,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO COM METILGUANIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉTICA Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/T$ (K ⁻¹) | $10^3 k_2$ | $\log_{10} k_2$ |
|-----------------------------|-----------|----------|--------------------------------|------------|-----------------|
| 1 | 20,00 | 293,16 | 3,4111 | 31,54 | -1,5011 |
| 2 | 10,15 | 283,31 | 3,5297 | 13,92 | -1,8564 |
| 3 | 0,50 | 273,66 | 3,6541 | 7,97 | -2,0986 |
| 4 | -5,00 | 268,16 | 3,7291 | 5,63 | -2,2496 |

$$\Delta E^\ddagger = 10,61 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 6,38$$

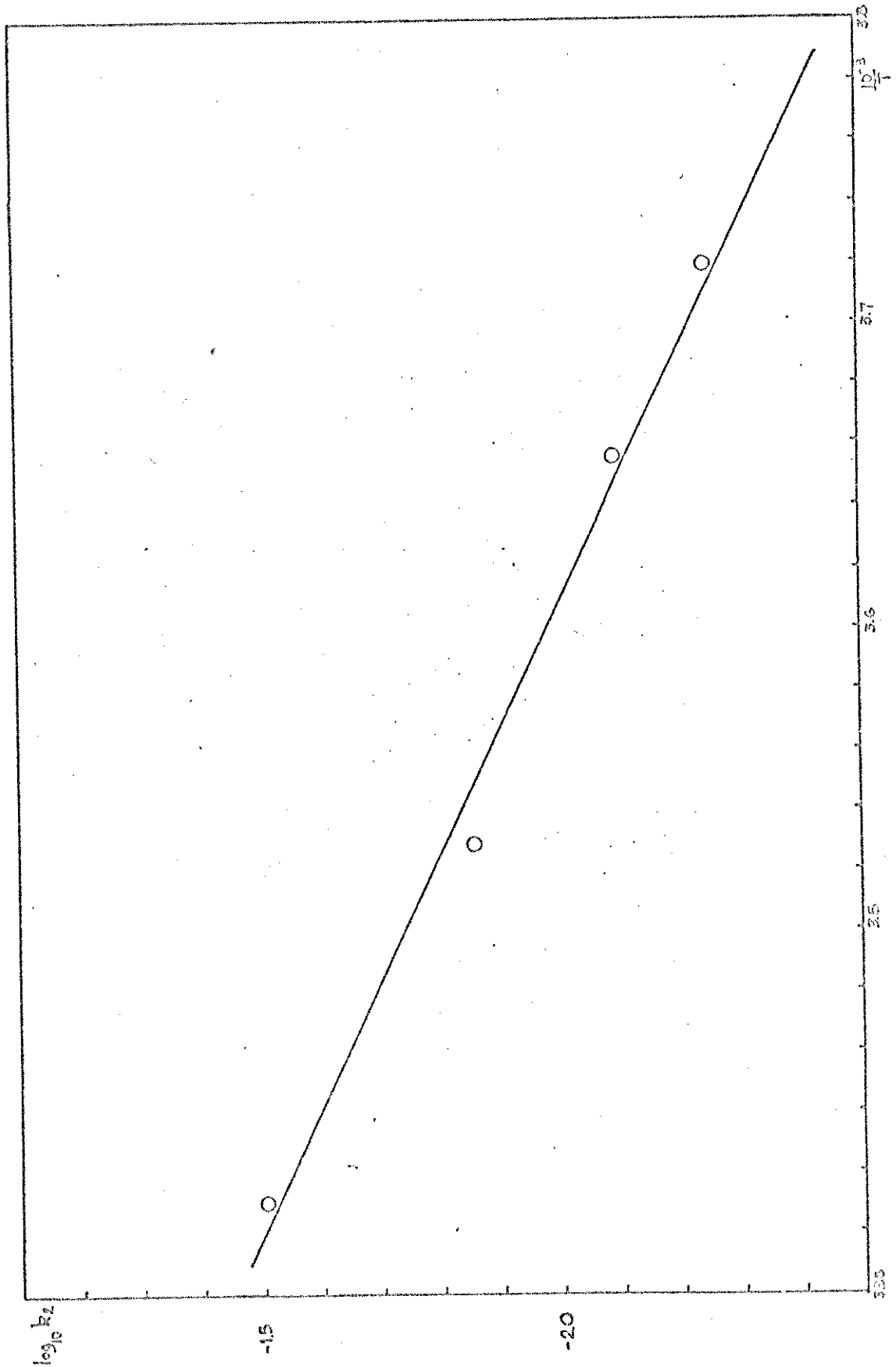
$$\Delta S_{25}^\ddagger = -29,35 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^\ddagger = 10,02 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^\ddagger = 18,77 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas a:

$$\begin{aligned} -20,0^\circ\text{C}, k_2 &= 1,65 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 0,0^\circ\text{C}, k_2 &= 7,74 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 50,0^\circ\text{C}, k_2 &= 1,59 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ 100,0^\circ\text{C}, k_2 &= 14,57 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



Graf. nº 12 - Curva de Arrhenius da reação entre 1-bromo-2,4-dinitrobenzeno e metilguanidina, em etanol absoluto, no intervalo de $20,0 \pm 0,01$ a $-5,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6.5.4.7. - REAÇÃO DE 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

1. Reagentes

- a) 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno - purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.1-a
- b) cloreto de acetamidínio

(29a)

Preparação: Passou-se gas HCl numa mistura de 50g de acetonitrila, (previamente purificada e seca) e 56,5g de etanol absoluto contidos em um banho de gelo-sal até que o peso total aumentasse de 47,5g. Após alguns dias, o etoxicloreto de acetamidínio precipitou. A massa sólida, juntamente com 50ml de etanol absoluto foi agitada com 250ml de solução de amônia em etanol a 9%. Após algumas horas foi filtrado o cloreto de amônio formado e o filtrado foi evaporado em banho-maria até o aparecimento de cristais. Após resfriamento, os cristais de cloreto de acetamidínio foram lavados com etanol gelado e secos em dissecador contendo ácido sulfúrico. O ponto de fusão foi de 164 - 166°C (Lit. = 164 - 166°C).

2. Solvente

Etanol absoluto - foi utilizado o etanol purificado pelo processo descrito no item 6.5.2-a

3. Determinação da velocidade de reação

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de 15,0 a 47,2°C utilizando-se o termostato THERMOMIX 1460.

Inicialmente, foi feita a neutralização parcial do cloreto de acetamidínio com a solução-padrão de etóxido de sódio aproximadamente 0,1N, obtendo-se uma solução de acetamidina, com igual concentração de cloreto de acetamidínio, e um precipitado de cloreto de sódio. Após a filtração do sal, foi feita a padronização da solução e a determinação de cloreto presente (inclusive o cloreto de sódio solubilizado no etanol). A seguir foi preparada a solução de substrato (1-cloro-2,4-dinitrobenzeno), em etanol mantendo-se a relação molar:nucleófilo:substrato:: 2:1.

Para as determinações cinéticas foi seguido o processo titulométrico geral. A reação foi interrompida pela solução de ácido nítrico

adicionada. Os ions cloreto presentes (formados) foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata, utilizando-se a escala de mV do pHmetro E-512.

4. Tabelas (a seguir)

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0243 ₁ M |
| Conc. da acetamidina | = | 0,0486 ₁ M (*) |
| Conc. de cloreto inicial | = | 0,0512 ₂ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0523 ₁ N |
| Volume de amostra | = | 5,2361 ₀ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 15,05 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 5,160 | 0,05154 | 0,00033 | 0,02398 | 41,70 | 0 |
| 5,195 | 0,05189 | 0,00068 | 0,02363 | 42,32 | 946 |
| 5,180 | 0,05174 | 0,00053 | 0,02378 | 42,05 | 1841 |
| 5,165 | 0,05159 | 0,00038 | 0,02391 | 41,79 | 2743 |
| 5,205 | 0,05199 | 0,00078 | 0,02353 | 42,50 | 5137 |
| 5,220 | 0,05214 | 0,00093 | 0,02338 | 42,77 | 5764 |
| 5,260 | 0,05254 | 0,00133 | 0,02298 | 43,52 | 7520 |
| 5,370 | 0,05364 | 0,00243 | 0,02188 | 45,70 | 12345 |
| 5,387 | 0,05381 | 0,00260 | 0,02171 | 46,06 | 14748 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

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

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de acetamidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0243 ₁ M |
| Conc. de acetamidina | = | 0,0486 ₁ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0512 ₂ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0523 ₁ N |
| Volume de amostra | = | 5,2361 ₀ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 15,05 ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 5,160 | 0,05154 | 0,00033 | 0,02398 | 41,70 | 0 |
| 5,130 | 0,05124 | 0,00030 | 0,02428 | 41,19 | 938 |
| 5,195 | 0,05189 | 0,00068 | 0,02363 | 42,32 | 1786 |
| 5,210 | 0,05204 | 0,00083 | 0,02348 | 42,59 | 3763 |
| 5,235 | 0,05229 | 0,00108 | 0,02323 | 43,05 | 5908 |
| 5,190 | 0,05184 | 0,00063 | 0,02368 | 42,23 | 7177 |
| 5,345 | 0,05339 | 0,00218 | 0,02213 | 45,19 | 11089 |
| 5,415 | 0,05409 | 0,00288 | 0,02143 | 46,66 | 14992 |

Do graf. 1/(a-x) l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,46 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de acetamidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0264 ⁸ M |
| Conc. da acetamidina | = | 0,0529 ⁵ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0603 ⁵ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0508 ⁵ N |
| Volume de amostra | = | 4,7703 ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 29,85°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 6,070 | 0,06458 | 0,00423 | 0,02225 | 44,94 | 0 |
| 6,070 | 0,06458 | 0,00423 | 0,02225 | 44,94 | 199 |
| 6,140 | 0,06533 | 0,00498 | 0,02150 | 46,51 | 461 |
| 6,250 | 0,06650 | 0,00615 | 0,02033 | 49,19 | 1754 |
| 6,260 | 0,06661 | 0,00625 | 0,02023 | 49,43 | 3802 |
| 6,400 | 0,06810 | 0,00775 | 0,01873 | 53,39 | 5297 |
| 6,530 | 0,06948 | 0,00913 | 0,01735 | 57,64 | 9814 |
| 6,600 | 0,07022 | 0,00987 | 0,01661 | 60,20 | 12408 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 8,36 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de acetamidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO - 2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

| | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0266 ¹ M |
| Conc. de acetamidina | = | 0,0532 ¹ M (*) |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0523 ² N |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0520 ⁰ M |
| Volume de amostra | = | 5,2361 ¹ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 33,05 ± 0,1°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 5,430 | 0,05423 | 0,00222 | 0,02439 | 41,00 | 0 |
| 5,250 | 0,05244 | 0,00043 | 0,02618 | 38,20 | 135 |
| 5,220 | 0,05214 | 0,00013 | 0,02648 | 37,76 | 394 |
| 5,260 | 0,05254 | 0,00053 | 0,02607 | 38,36 | 691 |
| 5,255 | 0,05249 | 0,00048 | 0,02613 | 38,27 | 991 |
| 5,370 | 0,05364 | 0,00163 | 0,02498 | 40,03 | 2178 |
| 5,457 | 0,05450 | 0,00249 | 0,02412 | 41,46 | 3687 |
| 5,555 | 0,05548 | 0,00347 | 0,02314 | 43,22 | 5369 |
| 5,675 | 0,05668 | 0,00467 | 0,02194 | 45,58 | 7879 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de acetamidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

| | | |
|----------------------------------------|---|----------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0204 ₃ M |
| Conc. de acetamidina | = | 0,0408 ₃ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0463 ₆ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0534 ₄ N |
| Volume de amostra | = | 5,2770 ₀ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 45,1 ₅ ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 4,600 | 0,04655 | 0,00021 | 0,02022 | 49,46 | 0 |
| 4,700 | 0,04756 | 0,00122 | 0,01921 | 52,06 | 293 |
| 4,760 | 0,04717 | 0,00083 | 0,01960 | 51,02 | 1021 |
| 4,725 | 0,04782 | 0,00148 | 0,01895 | 52,77 | 2065 |
| 4,900 | 0,04959 | 0,00325 | 0,01718 | 58,21 | 3162 |
| 4,975 | 0,05035 | 0,00401 | 0,01642 | 60,90 | 4335 |
| 5,010 | 0,05070 | 0,00436 | 0,01607 | 62,23 | 5560 |
| 5,075 | 0,05136 | 0,00502 | 0,01541 | 64,89 | 7904 |
| 5,200 | 0,05262 | 0,00628 | 0,01415 | 70,67 | 10015 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,87 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de acetamidínio.

REAÇÃO DE 1-CLORO -2,4-DINITROBENZENO COM ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

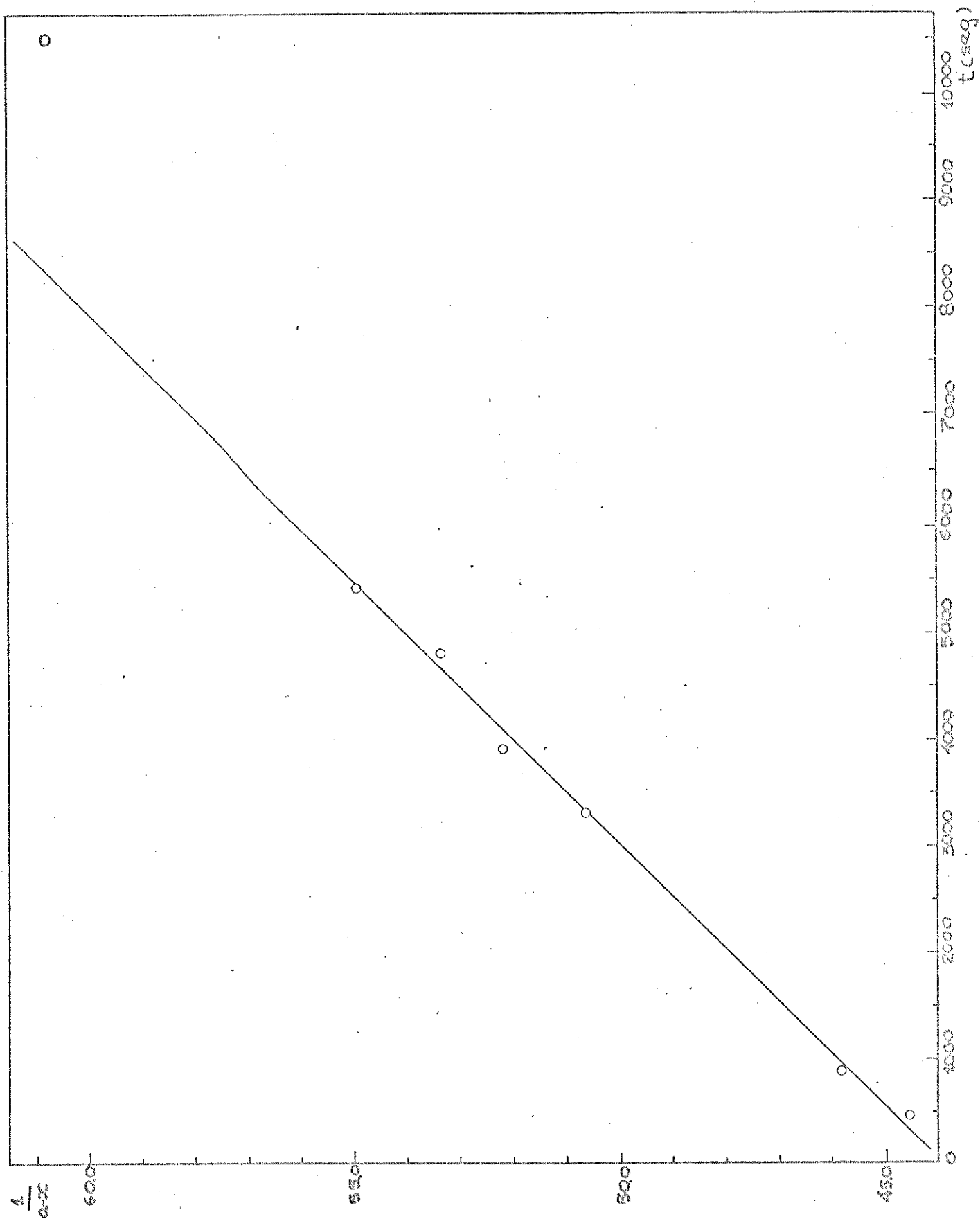
| | | |
|----------------------------------------|---|----------------------------|
| Conc. do composto clorado | = | 0,0224 ₄ M |
| Conc. de acetamidina | = | 0,0448 ₄ M (*) |
| Conc. inicial de cloreto | = | 0,0514 ₈ M |
| Conc. de nitrato de prata | = | 0,0523 ₅ N |
| Volume de amostra | = | 5,2361 ₀ ml |
| Volume de HNO ₃ 0,05M adic. | = | 10,0 ml |
| Temperatura | = | 47,1 ₃ ± 0,05°C |

| V _{AgNO₃} (ml) | N _{Cl} | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| 5,138 | 0,05132 | 0 | 0,02244 | -44,56 | 579 |
| 5,212 | 0,05206 | 0,00061 | 0,02183 | 45,81 | 882 |
| 5,420 | 0,05413 | 0,00268 | 0,01976 | 50,61 | 3307 |
| 5,480 | 0,05473 | 0,00328 | 0,01916 | 52,19 | 3916 |
| 5,520 | 0,05513 | 0,00368 | 0,01876 | 53,30 | 4802 |
| 5,575 | 0,05568 | 0,00423 | 0,01821 | 54,92 | 5443 |
| 5,750 | 0,05743 | 0,00598 | 0,01646 | 60,75 | 10505 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 2,20 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(*) em solução contendo igual concentração de cloreto de acetamidínio.



Graf. nº 13 - Determinação da constante de velocidade da reação entre 1-cloro,-2,4-dinitrobenzeno e acetamidina em etanol absoluto à $47,13 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

REAÇÃO DE 1-CLORO, 2,4 DINITROBENZENO E ACETAMIDINA EM ETANOL ABSOLUTO

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉT. Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/(1/T)$ (K ⁻¹) | $10^4 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹) | log k ₂ |
|------------------------|-----------|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1 | 15,05 | 288,21 | 3,4649 | 3,34 | -3,4768 |
| 2 | 15,05 | 288,21 | 3,4649 | 3,46 | -3,4609 |
| 3 | 29,85 | 303,01 | 3,3002 | 8,36 | -3,0780 |
| 4 | 33,05 | 306,21 | 3,2657 | 10,00 | -3,0000 |
| 5 | 45,15 | 318,31 | 3,1416 | 18,70 | -2,7282 |
| 6 | 47,13 | 320,29 | 3,1222 | 20,20 | -2,6940 |

$$\Delta E_{25}^{\ddagger} = 10,26 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 4,32$$

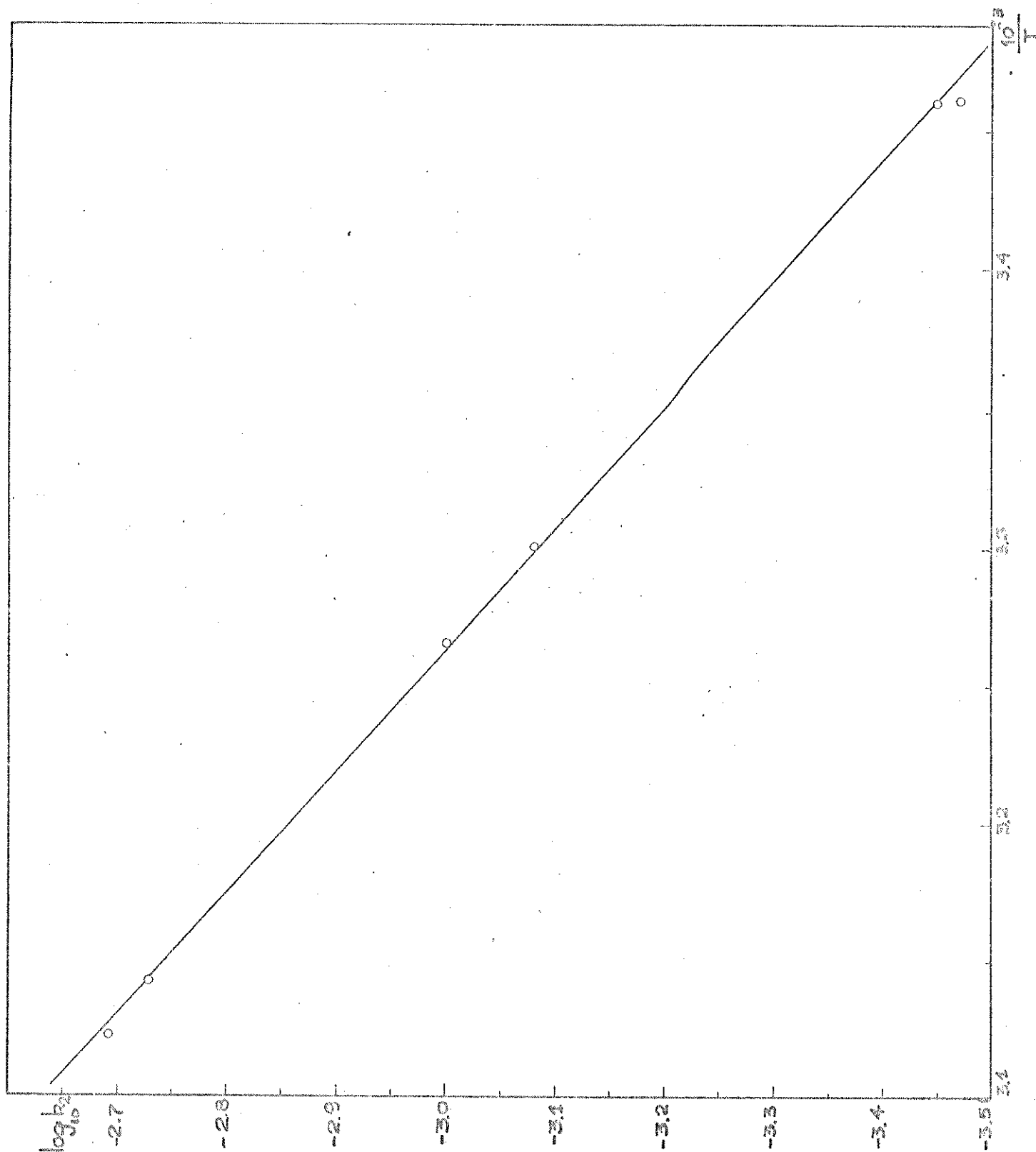
$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -38,79 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 9,67 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = 21,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Constantes de velocidade calculadas ã:

$$\begin{aligned} -20,0^{\circ}\text{C} , k_2 &= 2,87 \times 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ 0,0^{\circ}\text{C} , k_2 &= 1,28 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ 50,0^{\circ}\text{C} , k_2 &= 2,38 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ 100,0^{\circ}\text{C} , k_2 &= 2,03 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$



Graf. nº 14 - Gráfico de Arrhenius da reação entre 1-cloro,-2,4-dinitrobenzeno e acetamidina em etanol absoluto, no intervalo entre $15,05 \pm 0,05$ e $47,13 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

6.5.5. - NUCLEÓFILOS DO TIPO $>C = S$

6.5.5.1 - REAÇÃO DE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

1. Reagentes

a) p-toluenosulfonato de metila - preparado e purificado de acordo com o item 6.5.1-c

b) metiltioureia

A metiltioureia foi sintetizada a partir do isocianato de metila.

(48a)

b.1) Preparação de isocianato de metila - em um balão de quatro bocas, circundado por um banho de gelo e munido de um agitador mecânico, um condensador de refluxo, um termômetro e um funil de separação, foram colocados 110ml de sulfeto de carbono, e uma solução contendo 72g de hidróxido de sódio em 160ml de água. Mantendo a temperatura entre 10 e 15°C foram adicionados, com agitação, 180ml de uma solução aquosa de metil amina a 33%, num período de 30 minutos. A mistura foi então aquecida sob agitação durante 2 horas, em banho-maria. A solução vermelha resultante foi resfriada a 35 - 40 °C e, a ela foram adicionados 196g de clorocarbonato de etila (ainda em agitação). Após total adição a mistura foi agitada por mais 30 minutos, e após um breve repouso da mistura, o isocianato de metila separou-se constituindo a camada superior, a qual foi separada, tratada com sulfato de sódio (10g) e destilada através de uma VIGREAUX. Foi coletada a fração entre 115° - 121°C. O produto foi redistilado e coletado a 117 - 119°C (Lit.= 117 - 119°C).

(48b)

b.2) Preparação de metiltioureia - em um balão de tres bocas, munido de um agitador mecânico, um condensador de refluxo e um funil de separação, foram colocados 140ml de uma solução de hidróxido de amônio concentrado e 95g de isocianato de metila, foram adicionados com agitação, num período de uma hora. A seguir o condensador foi removido, e a solução foi aquecida em banho-maria por 30 minutos para remover o excesso de amônia. A seguir a solução foi fervida com 2 g de Norit, e filtrada.

A solução resultante, após resfriamento em banho de gelo, cristalizou-se. O produto foi então filtrado, lavado com água gelada e finalmente seco. O ponto de fusão foi de 120,0 - 121°C (Lit. = 120,5 - 121°C).

2. Produto da reação entre p-toluenosulfonato de metila e N-metiltiourea.

Preparação: uma solução contendo 1,5g de metiltiourea e 3,5g de p-toluenosulfonato de metila em acetona, totalizando um volume de 30ml, foi aquecida, sob refluxo, por um período de 8 horas. A mistura foi a seguir concentrada até a metade do seu volume. Pela adição de 10ml de éter anidro, e resfriamento em gelo seco, o produto precipitou, após filtração e lavagem com éter anidro apresentou ponto de fusão igual a 39 - 40°C. Rendimento 4,0g.

3. Solvente - foi utilizada a acetonitrila purificada de acordo com o processo descrito em 6.5.2-b

4. Determinação da constante de velocidade

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de 40 a 70°C, utilizando-se o termostato HETOTHERM. Foi utilizado o processo condutométrico para a determinação da constante de velocidade.

Inicialmente, foram preparadas várias soluções em acetonitrila*, com concentrações conhecidas de tosilato de N-metil-S-metiltiouro-nio (produto da reação em estudo) a fim de se obter a curva de calibração. A seguir, foram preparadas quantidades equimolares de substrato e nucleófilo, e dissolvidas em 30ml de acetonitrila.

Com os valores das resistências obtidas, foi determinada a concentração do ion formado durante a reação, através das curvas de calibração. As constantes de velocidade foram obtidas graficamente.

A tabela a seguir, mostra os valores da resistencia para cada concentração do produto da reação, no intervalo de temperatura em estudo.

* na faixa apropriada para a calibração

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

CURVA DE CALIBRAÇÃO

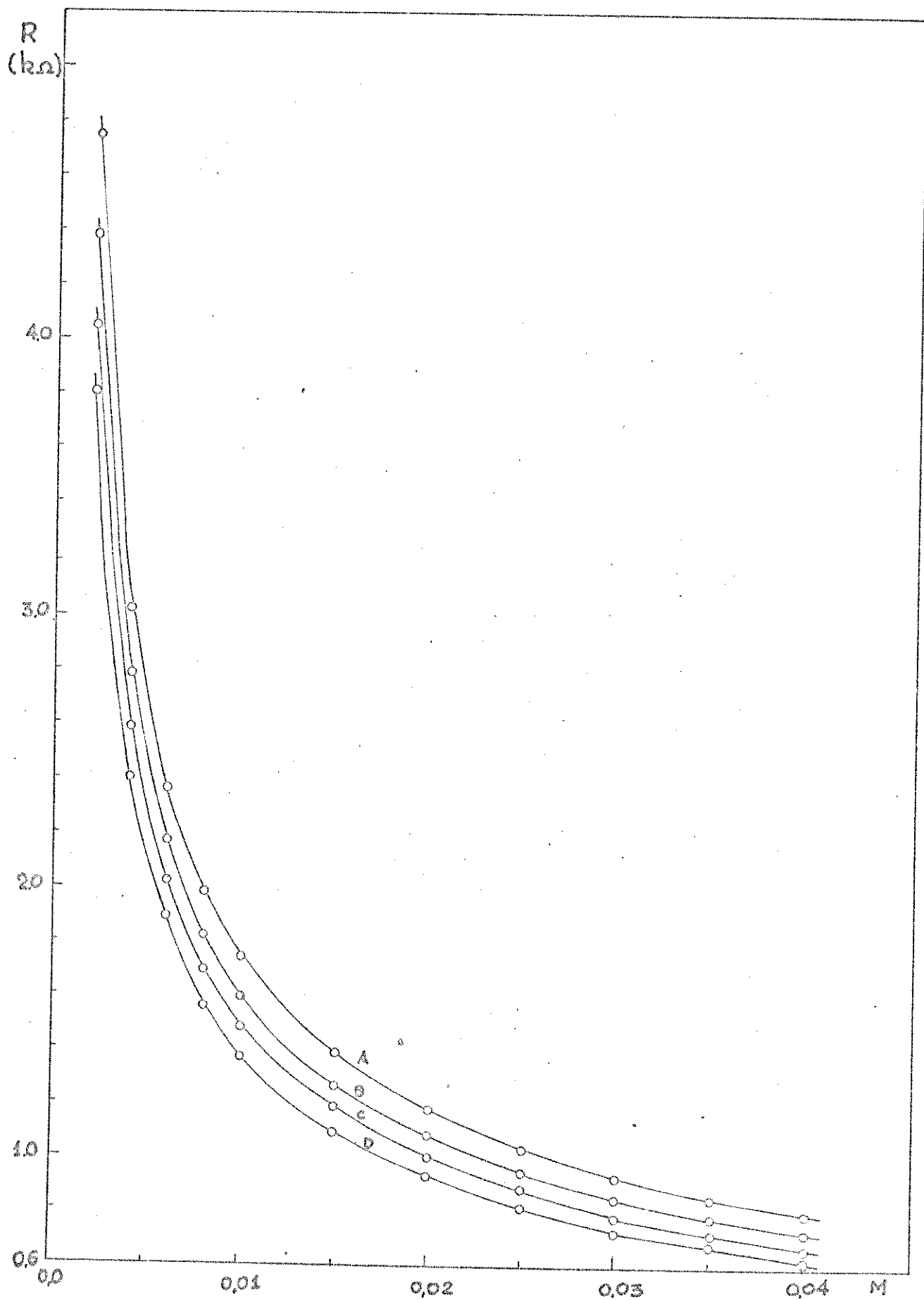
| M | R ₄₀ (k.Ω) | R ₅₀ (k.Ω) | R ₆₀ (k.Ω) | R ₇₀ (k.Ω) |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0,0020 | 4,75x1,0 | 4,38x1,0 | 4,05x1,0 | 3,8x1,0 |
| 0,0040 | 3,02x1,0 | 2,78x1,0 | 2,58x1,0 | 2,4x1,0 |
| 0,0060 | 2,36x1,0 | 2,17x1,0 | 2,02x1,0 | 1,89x1,0 |
| 0,0080 | 1,98x1,0 | 1,82x1,0 | 1,69x1,0 | 1,57x1,0 |
| 0,0100 | 1,74x1,0 | 1,59x1,0 | 1,48x1,0 | 1,37x1,0 |
| 0,0150 | 1,38x1,0 | 1,26x1,0 | 1,18x1,0 | 1,09x1,0 |
| 0,0200 | 1,18x1,0 | 1,08x1,0 | 10,00x0,1 | 9,30x0,1 |
| 0,0250 | 1,03x1,0 | 9,45x0,1 | 8,80x0,1 | 8,15x0,1 |
| 0,0300 | 9,25x0,1 | 8,50x0,1 | 7,80x0,1 | 7,25x0,1 |
| 0,0350 | 8,52x0,1 | 7,80x0,1 | 7,17x0,1 | 6,68x0,1 |
| 0,0400 | 7,95x0,1 | 7,25x0,1 | 6,70x0,1 | 6,20x0,1 |

onde:

M = Molaridade do produto de reação entre metiltiourea e p-toluenosulfonato de metila.

R_t = Resistência da solução na temperatura correspondente, ou seja: 40,0 ± 0,01°C - 50,0 ± 0,01°C - 60,0 ± 0,01°C - 70,0 ± 0,01°C.

Solvente: Acetonitrila



Graf. nº 15 - Curvas de calibração para a reação entre p-toluenosulfonato de metila e metil tioureia em acetonitrila.

A = $40,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$; B = $50,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$; C = $60,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$;
 D = $70,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

Conc. do p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M

Conc. de metil-tiourea = 0,0400 M

Volume da amostra = 30,00 ml

Temperatura = 40,0 ± 0,01°C

| R (K.A.) | x | (a - x) | 1/(a-x) | t (seg.) |
|------------------|--------|---------|---------|----------|
| 5,0 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 4,8 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 144 |
| 4,5 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 380 |
| 4,4 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 472 |
| 4,3 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 560 |
| 4,2 | 0,0024 | 0,0376 | 26,59 | 658 |
| 4,1 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 748 |
| 4,0 | 0,0026 | 0,0374 | 26,73 | 870 |
| 3,8 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 1120 |
| 3,6 | 0,0031 | 0,0369 | 26,95 | 1402 |
| 3,5 | 0,0032 | 0,0368 | 27,17 | 1568 |
| 3,4 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1745 |
| 3,3 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 1954 |
| 3,1 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 2375 |
| 3,0 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 2638 |
| 2,9 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 2851 |
| 2,7 ² | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 3295 |
| 2,6 ⁸ | 0,0050 | 0,0350 | 28,57 | 3764 |
| 2,5 ⁵ | 0,0053 | 0,0348 | 28,82 | 4181 |
| 2,4 ⁶ | 0,0058 | 0,0342 | 29,23 | 4742 |
| 2,3 ² | 0,0063 | 0,0337 | 29,67 | 5388 |
| 2,2 ³ | 0,0066 | 0,0334 | 29,94 | 5845 |
| 2,1 ⁵ | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 6400 |
| 2,0 ⁵ | 0,0076 | 0,0324 | 30,86 | 7252 |
| 1,9 ⁸ | 0,0080 | 0,0320 | 31,25 | 7912 |
| 1,9 ⁰ | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 8750 |
| 1,8 ⁵ | 0,0090 | 0,0310 | 32,25 | 9410 |
| 1,7 ⁸ | 0,0096 | 0,0304 | 32,90 | 10345 |
| 1,7 ⁴ | 0,0100 | 0,0300 | 33,33 | 10912 |
| 1,6 ⁷ | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 12025 |
| 1,6 ⁰ | 0,0119 | 0,0281 | 35,58 | 13337 |
| 1,5 ⁵ | 0,0126 | 0,0274 | 36,50 | 14485 |
| 1,5 ² | 0,0130 | 0,0270 | 37,03 | 15173 |
| 1,4 ⁸ | 0,0136 | 0,0264 | 37,88 | 17460 |

Do graf.: $1/(a-x) \text{ l.mol}^{-1}$ vs $t(\text{seg})$

$$k_2 = 6,53 \times 10^{-4} \text{ l x mol}^{-1} \text{ x s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFATO DE METILA E METILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M

Conc. de metil-tiourea = 0,0400 M

Volume da amostra = 30,00 ml

Temperatura = 40,0 + 0,01°C

| R (K Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | t (seg.) |
|------------------|--------|--------|---------|----------|
| 5,0 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 4,5 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 369 |
| 4,4 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 453 |
| 4,3 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 539 |
| 4,2 | 0,0024 | 0,0376 | 26,59 | 626 |
| 3,9 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 939 |
| 3,8 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 1061 |
| 3,7 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 1191 |
| 3,6 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 1337 |
| 3,5 | 0,0032 | 0,0368 | 27,17 | 1500 |
| 3,4 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1669 |
| 3,3 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 1857 |
| 3,2 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 2069 |
| 3,1 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 2275 |
| 3,0 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 2514 |
| 2,9 ₂ | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 2719 |
| 2,7 ₈ | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 3141 |
| 2,6 ₅ | 0,0050 | 0,0350 | 28,57 | 3589 |
| 2,5 ₆ | 0,0053 | 0,0348 | 28,82 | 3927 |
| 2,4 ₂ | 0,0058 | 0,0342 | 29,23 | 4519 |
| 2,3 ₂ | 0,0063 | 0,0337 | 29,67 | 5119 |
| 2,2 ₃ | 0,0066 | 0,0334 | 29,94 | 5561 |
| 2,1 ₅ | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 6082 |
| 2,0 ₅ | 0,0076 | 0,0324 | 30,86 | 6876 |
| 1,9 ₅ | 0,0080 | 0,0320 | 31,25 | 7515 |
| 1,9 ₈ | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 8295 |
| 1,8 ₅ | 0,0090 | 0,0310 | 32,25 | 8894 |
| 1,7 ₈ | 0,0096 | 0,0304 | 32,90 | 9769 |
| 1,7 ₈ | 0,0100 | 0,0300 | 33,33 | 10334 |
| 1,6 ₄ | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 11432 |
| 1,6 ₇ | 0,0119 | 0,0281 | 35,58 | 12600 |

Do graf.: $1/(a-x) \text{ l.mol}^{-1}$ vs $t(\text{seg})$

$$k_2 = 6,98 \times 10^{-4} \text{ l x mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

Conc. do p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de metil-tioureia = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 50,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 4,4 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 4,0 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 155 |
| 3,9 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 201 |
| 3,8 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 248 |
| 3,7 | 0,0024 | 0,0376 | 26,59 | 304 |
| 3,5 | 0,0026 | 0,0374 | 26,66 | 428 |
| 3,4 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 498 |
| 3,3 | 0,0030 | 0,0370 | 27,01 | 570 |
| 3,2 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 659 |
| 3,1 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 748 |
| 3,0 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 843 |
| 2,9 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 948 |
| 2,8 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 1062 |
| 2,7 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 1195 |
| 2,6 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 1334 |
| 2,5 | 0,0048 | 0,0352 | 28,40 | 1500 |
| 2,4 | 0,0051 | 0,0349 | 28,65 | 1683 |
| 2,3 | 0,0055 | 0,0345 | 28,97 | 1876 |
| 2,2 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 2117 |
| 2,1 | 0,0064 | 0,0336 | 29,76 | 2408 |
| 2,0 | 0,0069 | 0,0331 | 30,22 | 2751 |
| 1,9 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 3121 |
| 1,7 ⁸ | 0,0082 | 0,0318 | 31,45 | 3686 |
| 1,7 ⁰ | 0,0089 | 0,0311 | 32,15 | 4165 |
| 1,5 ⁰ | 0,0101 | 0,0299 | 33,44 | 4964 |
| 1,4 ⁸ | 0,0113 | 0,0287 | 34,85 | 5800 |
| 1,4 ⁰ | 0,0126 | 0,0274 | 36,50 | 6765 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 1,45 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

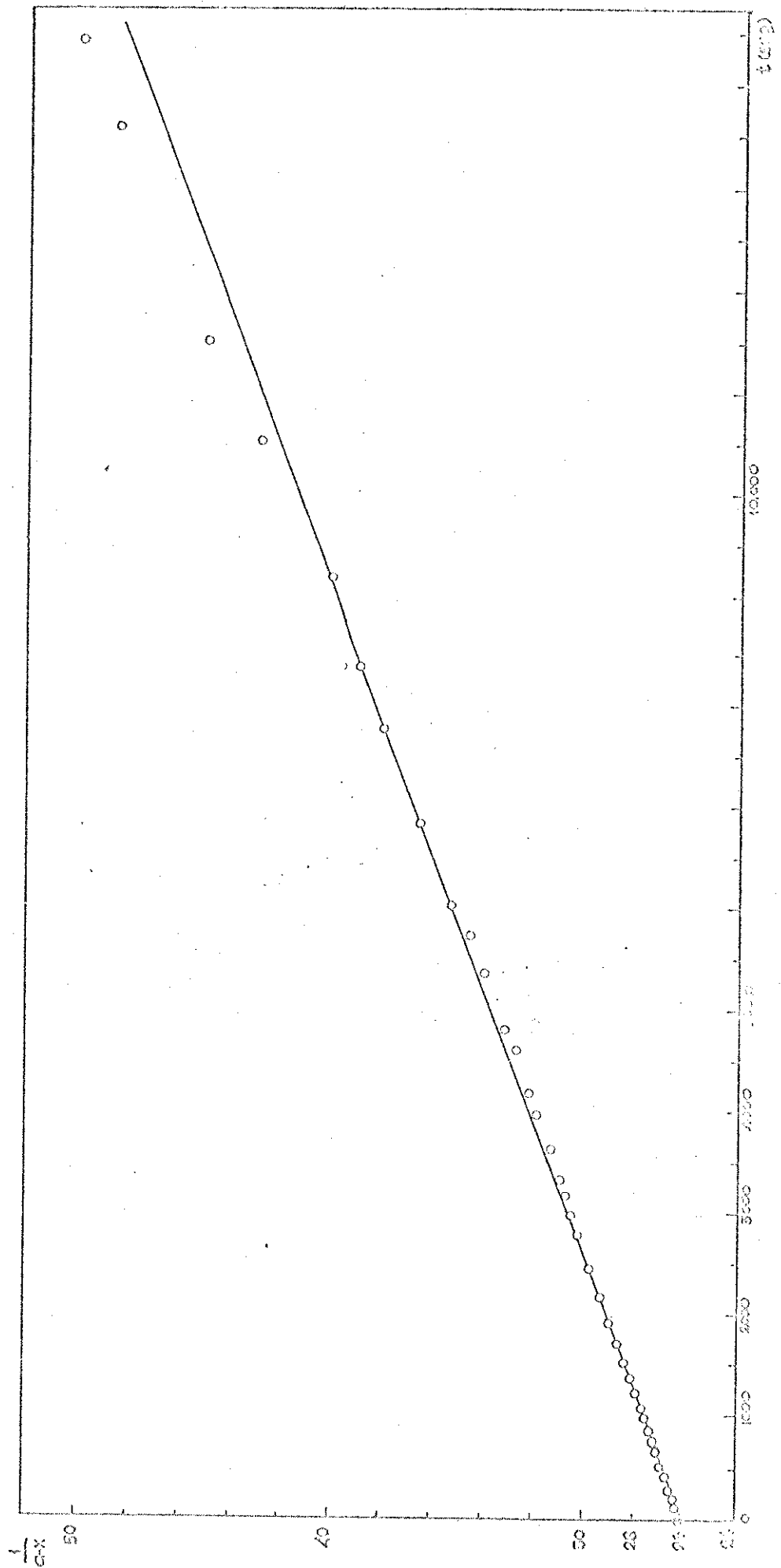
DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de metiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 50,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 4,4 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 4,0 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 157 |
| 3,9 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 205 |
| 3,8 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 256 |
| 3,5 | 0,0026 | 0,0374 | 26,73 | 437 |
| 3,3 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 582 |
| 3,1 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 755 |
| 3,0 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 854 |
| 2,9 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 961 |
| 2,8 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 1080 |
| 2,7 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 1219 |
| 2,6 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 1367 |
| 2,5 | 0,0048 | 0,0352 | 28,40 | 1522 |
| 2,4 | 0,0051 | 0,0349 | 28,65 | 1702 |
| 2,3 | 0,0055 | 0,0345 | 28,97 | 1912 |
| 2,2 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 2164 |
| 2,1 | 0,0064 | 0,0336 | 29,76 | 2447 |
| 2,0 | 0,0069 | 0,0331 | 30,22 | 2792 |
| 1,9 ⁵ | 0,0072 | 0,0328 | 30,48 | 2970 |
| 1,9 ⁵ | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 3168 |
| 1,8 ⁶ | 0,0077 | 0,0323 | 30,95 | 3331 |
| 1,8 ⁶ | 0,0081 | 0,0319 | 31,34 | 3639 |
| 1,7 ⁴ | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 3957 |
| 1,7 ⁴ | 0,0089 | 0,0311 | 32,15 | 4193 |
| 1,6 ⁴ | 0,0094 | 0,0306 | 32,67 | 4602 |
| 1,6 ⁴ | 0,0098 | 0,0302 | 33,11 | 4806 |
| 1,5 ⁴ | 0,0105 | 0,0295 | 33,90 | 5356 |
| 1,5 ⁴ | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 5737 |
| 1,4 ⁶ | 0,0116 | 0,0284 | 35,21 | 6127 |
| 1,4 ⁶ | 0,0126 | 0,0274 | 36,50 | 6827 |
| 1,3 ⁴ | 0,0136 | 0,0264 | 37,88 | 7757 |
| 1,3 ⁴ | 0,0143 | 0,0257 | 38,91 | 8371 |
| 1,2 ⁶ | 0,0150 | 0,0250 | 40,00 | 9172 |
| 1,2 ⁶ | 0,0167 | 0,0233 | 42,92 | 10514 |
| 1,1 ⁶ | 0,0178 | 0,0222 | 45,05 | 11514 |
| 1,1 ⁶ | 0,0194 | 0,0206 | 48,55 | 13587 |
| 1,0 ⁸ | 0,0200 | 0,0200 | 50,00 | 14427 |
| 1,0 ⁶ | 0,0206 | 0,0194 | 51,55 | 15312 |
| 1,0 ⁴ | 0,0212 | 0,0188 | 53,19 | 16277 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

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



Graf. nº 16 - Determinação da constante de velocidade da reação entre para-toluenosulfonato de metila e metilacrilato em acetonitrila, à $50,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA EM
ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de metiltioureaia = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 60,0 ± 0,01°C

| R (k _Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|---------------------|--------|--------|---------|----------------|
| 4,1 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 4,0 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 11 |
| 3,9 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 40 |
| 3,7 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 85 |
| 3,6 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 110 |
| 3,4 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 171 |
| 3,3 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 200 |
| 3,2 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 239 |
| 3,1 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 277 |
| 3,0 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 315 |
| 2,7 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 475 |
| 2,6 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 536 |
| 2,4 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 684 |
| 2,3 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 769 |
| 2,2 | 0,0052 | 0,0348 | 28,73 | 868 |
| 2,1 | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 993 |
| 2,0 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 1134 |
| 1,9 | 0,0067 | 0,0333 | 30,03 | 1299 |
| 1,8 | 0,0073 | 0,0327 | 30,58 | 1484 |
| 1,7 | 0,0079 | 0,0321 | 31,15 | 1680 |
| 1,5 ⁶ | 0,0092 | 0,0308 | 32,46 | 2142 |
| 1,5 ⁶ | 0,0099 | 0,0301 | 33,22 | 2367 |
| 1,4 | 0,0112 | 0,0288 | 34,72 | 2799 |
| 1,3 ⁵ | 0,0121 | 0,0279 | 35,84 | 3087 |
| 1,3 ⁵ | 0,0129 | 0,0271 | 36,90 | 3419 |
| 1,2 ⁵ | 0,0139 | 0,0261 | 38,31 | 3802 |
| 1,2 ⁵ | 0,0148 | 0,0252 | 39,68 | 4202 |
| 1,1 ⁵ | 0,0160 | 0,0240 | 41,67 | 4812 |
| 1,1 ⁰ | 0,0173 | 0,0227 | 44,05 | 5484 |
| 1,0 ⁵ | 0,0186 | 0,0214 | 46,73 | 6332 |
| 1,0 ² | 0,0194 | 0,0206 | 48,55 | 6942 |
| 0,9 ⁸ | 0,0208 | 0,0192 | 52,08 | 7529 |
| 0,9 ⁶ | 0,0215 | 0,0185 | 54,05 | 8067 |
| 0,9 ⁴ | 0,0223 | 0,0177 | 56,50 | 8632 |
| 0,9 ² | 0,0231 | 0,0169 | 59,17 | 9272 |
| 0,9 ¹ | 0,0236 | 0,0164 | 60,97 | 9642 |
| 0,9 ⁰ | 0,0240 | 0,0160 | 62,50 | 9922 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

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

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de metiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 70,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 3,8 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 3,4 | 0,0024 | 0,0376 | 26,59 | 45 |
| 3,3 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 59 |
| 3,2 | 0,0026 | 0,0374 | 26,73 | 73 |
| 3,1 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 89 |
| 3,0 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 107 |
| 2,9 | 0,0030 | 0,0370 | 27,02 | 126 |
| 2,8 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 146 |
| 2,7 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 170 |
| 2,6 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 194 |
| 2,5 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 222 |
| 2,4 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 254 |
| 2,3 | 0,0043 | 0,0357 | 28,01 | 290 |
| 2,2 | 0,0047 | 0,0353 | 28,32 | 331 |
| 2,1 | 0,0051 | 0,0349 | 28,65 | 380 |
| 2,0 | 0,0055 | 0,0345 | 28,97 | 438 |
| 1,9 | 0,0060 | 0,0340 | 29,41 | 500 |
| 1,8 | 0,0065 | 0,0335 | 29,85 | 580 |
| 1,7 | 0,0071 | 0,0329 | 30,39 | 668 |
| 1,6 | 0,0078 | 0,0322 | 31,05 | 773 |
| 1,5 | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 911 |
| 1,4 | 0,0096 | 0,0304 | 32,90 | 1144 |
| 1,3 | 0,0112 | 0,0288 | 34,72 | 1310 |
| 1,1 ₇ | 0,0133 | 0,0267 | 37,46 | 1719 |
| 1,1 | 0,0147 | 0,0253 | 39,53 | 2049 |
| 1,0 | 0,0175 | 0,0225 | 44,45 | 2610 |
| 0,9 ₈ | 0,0181 | 0,0219 | 45,67 | 2773 |
| 0,9 ₆ | 0,0188 | 0,0212 | 47,16 | 2940 |
| 0,9 ₄ | 0,0195 | 0,0205 | 48,78 | 3150 |
| 0,9 ₂ | 0,0202 | 0,0198 | 50,50 | 3373 |
| 0,9 ₀ | 0,0210 | 0,0190 | 52,64 | 3649 |
| 0,8 ₉ | 0,0216 | 0,0184 | 54,34 | 3793 |
| 0,8 ₈ | 0,0220 | 0,0180 | 55,55 | 3982 |
| 0,8 ₇ | 0,0224 | 0,0176 | 56,81 | 4154 |
| 0,8 ₆ | 0,0228 | 0,0172 | 58,13 | 4321 |
| 0,8 ₅ | 0,0234 | 0,0166 | 60,24 | 4488 |
| 0,8 ₄ | 0,0238 | 0,0162 | 61,72 | 4680 |
| 0,8 ₃ | 0,0244 | 0,0156 | 64,10 | 4972 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 7,86 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E METILTIOUREIA EM
ACETONITRILA.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉT. Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/(1/T)$ (K ⁻¹) | $10^4 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹) | log k 10 ² |
|------------------------|-----------|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 40,0 | 313,16 | 3,194 | 6,53 | -3,1850 |
| 2 | 40,0 | 313,16 | 3,194 | 6,98 | -3,1561 |
| 3 | 50,0 | 323,16 | 3,094 | 14,50 | -2,8386 |
| 4 | 50,0 | 323,16 | 3,094 | 15,40 | -2,8125 |
| 5 | 60,0 | 333,16 | 3,001 | 32,50 | -2,4881 |
| 6 | 70,0 | 343,16 | 2,914 | 78,60 | -2,1046 |

$$\Delta E_{25}^{\ddagger} = 17,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 8,78$$

$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -18,35 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 16,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = 22,03 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

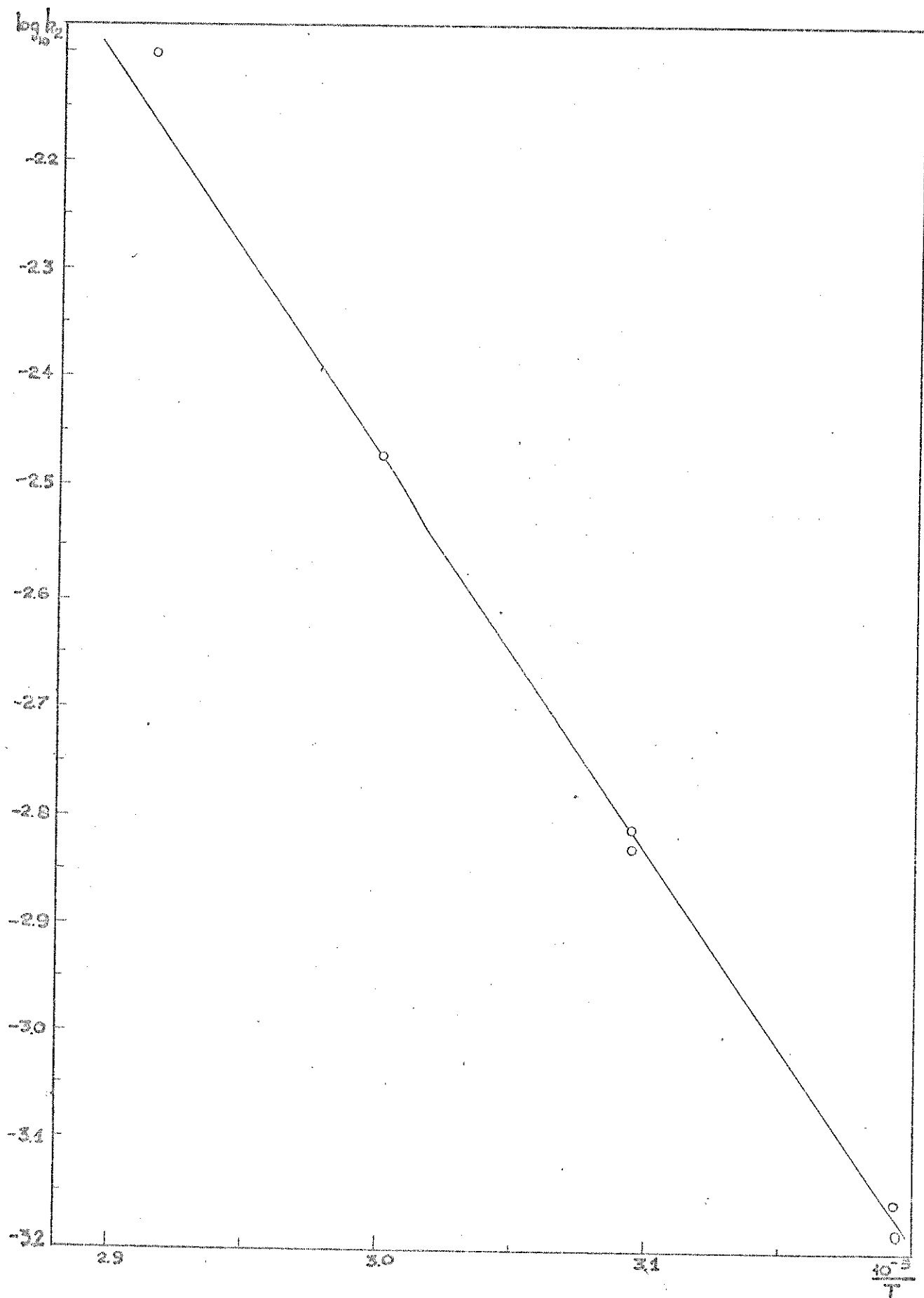
Constantes de velocidade calculadas \tilde{a} :

$$-20,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 9,55 \times 10^{-7} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 1,16 \times 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 1,54 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 5,50 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Graf. nº 17 - Gráfico de Arrhenius da reação entre para-toluenosulfonato de metila e metiltiourea, em acetonitrila, no intervalo de $40,0 \pm 0,01$ e $70,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6.5.5.2. - REAÇÃO DE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN'-DIMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

1. Reagentes

- a) p-toluenosulfonato de metila - sintetizado e purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.1-c
- b) NN'-dimetiltiourea - foi utilizado o produto P.A.

2. Produto isolado da reação entre p-toluenosulfonato de metila e NN'-dimetiltiourea.

Tosilato de NN'-dimetil-S-metiltiouronio

Preparação: uma solução contendo 1,7g de NN'-dimetiltiourea e 3,5g de p-toluenosulfonato de metila em acetona, totalizando um volume de 30ml, foi aquecida, sob refluxo, por um período de 8 horas. A mistura foi a seguir concentrada até a metade do seu volume. Pela adição de 10ml de eter anidro, e resfriamento em gelo seco, o produto precipitou. Após filtração e lavagem com eter seco, apresentou ponto de fusão igual a 141-142°C. Rendimento 4,75g.

3. Solvente - foi utilizada acetonitrila purificada de acordo com o processo descrito em 6.5.2-b

4. Determinação da constante de velocidade

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de 40 a 70°C, utilizando-se o termostato HETOTHERM.

Foi seguido o processo condutométrico para a determinação da constante de velocidade.

Inicialmente foram preparadas várias soluções em acetonitrila, com concentrações conhecidas de tosilato de N-metil-S-metiltiouronio (produto da reação em estudo) a fim de se obter a curva de calibração. A seguir foram preparadas quantidades equimolares de substrato e nucleófilo, e dissolvidas em 30ml de acetonitrila. Com os valores das resistências obtidas, foi determinada a concentração do íon formado durante a reação, através das curvas de calibração. As constantes de velocidade foram obtidas graficamente.

A seguir, a tabela mostra os valores da resistência para cada concentração do produto da reação, no intervalo de temperatura em estudo.

REACÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN'DIMETIL-
TIIOUREIA EM ACETONITRILA.

CURVA DE CALIBRAÇÃO

| M | R ₄₀ (k.Ω) | R ₅₀ (k.Ω) | R ₆₀ (k.Ω) | R ₇₀ (k.Ω) |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0,0020 | 3,20 | 2,97 | 2,76 | 2,60 |
| 0,0040 | 1,96 | 1,82 | 1,70 | 1,59 |
| 0,0060 | 1,49 | 1,38 | 1,29 | 1,21 |
| 0,0080 | 1,24 | 1,14 | 1,07 | 0,99 |
| 0,0100 | 1,08 | 0,99 | 0,92 | 0,87 ¹ |
| 0,0150 | 0,84 ⁵ | 0,78 ⁶ | 0,72 ⁵ | 0,67 ⁵ |
| 0,0200 | 0,71 ⁵ | 0,66 ⁸ | 0,61 | 0,56 ⁵ |
| 0,0250 | 0,62 ⁵ | 0,57 ² | 0,53 | 0,49 ⁸ |
| 0,0300 | 0,55 ⁶ | 0,51 ⁶ | 0,47 ⁷ | 0,44 ⁸ |
| 0,0350 | 0,51 ⁸ | 0,47 ³ | 0,44 ⁷ | 0,41 ⁶ |
| 0,0388 | 0,49 ³ | 0,45 ⁵ | 0,41 ⁵ | 0,38 ⁷ |

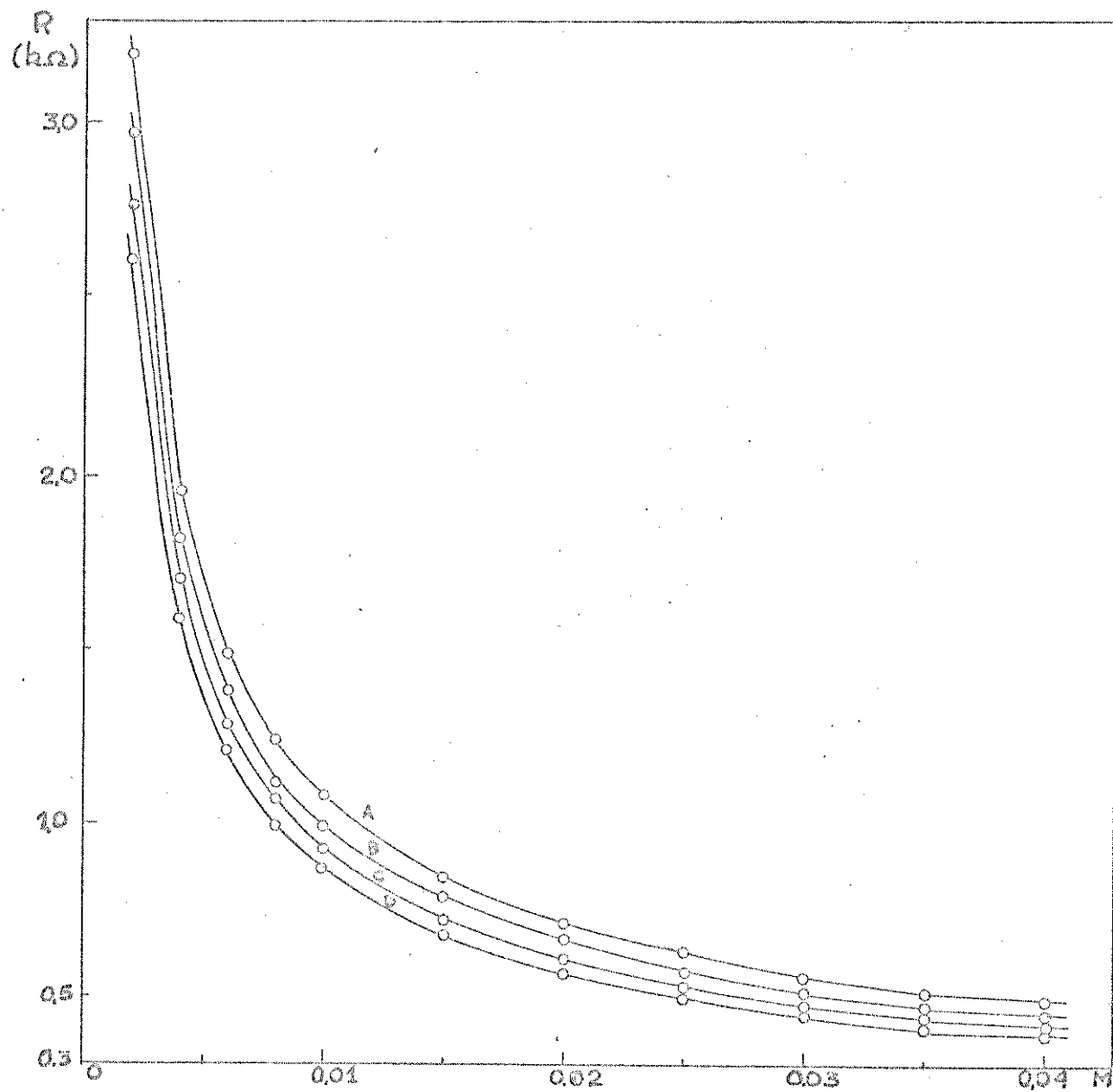
onde:

M = Molaridade da solução preparada com o produto de reação entre o substrato e o reagente, previamente sintetizado.

R_t = Resistência da solução à temperatura correspondente, ou seja à 40,0 ± 0,01°C
50,0 ± 0,01°C - 60,0 ± 0,01°C e 70,0 ± 0,01°C.

Solvente: Acetonitrila

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



Graf. nº 18 - Curvas de calibração para a reação entre p-toluenosulfonato de metila e NN'-dimetiltiourea em acetonitrila.
 A = $40,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$; B = $50,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$; C = $60,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$;
 D = $70,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN-DIMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN-dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 40,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 3,2 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 3,1 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 211 |
| 3,0 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 417 |
| 2,9 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 645 |
| 2,8 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 903 |
| 2,7 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 1171 |
| 2,6 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 1491 |
| 2,5 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 1835 |
| 2,4 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 2214 |
| 2,3 | 0,0032 | 0,0368 | 27,17 | 2656 |
| 2,2 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 3112 |
| 2,1 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 3715 |
| 2,0 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 4374 |
| 1,9 | 0,0043 | 0,0357 | 28,01 | 5092 |
| 1,8 | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 5953 |
| 1,7 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 6922 |
| 1,6 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 8044 |
| 1,5 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 9530 |
| 1,4 | 0,0067 | 0,0333 | 30,03 | 11251 |
| 1,3 | 0,0075 | 0,0325 | 30,76 | 13393 |
| 1,2 | 0,0079 | 0,0321 | 31,15 | 14713 |
| 1,2 ⁵ | 0,0085 | 0,0315 | 31,75 | 16248 |
| 1,1 ⁴ | 0,0092 | 0,0308 | 32,46 | 18448 |
| 1,1 ¹ | 0,0096 | 0,0304 | 32,90 | 19753 |
| 1,0 ¹ | 0,0105 | 0,0295 | 33,88 | 22663 |
| 1,0 ⁵ | 0,0115 | 0,0285 | 35,09 | 24943 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,35 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN-DIMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN-dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 40,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 3,2 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 3,1 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 202 |
| 3,0 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 418 |
| 2,9 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 657 |
| 2,8 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 922 |
| 2,7 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 1208 |
| 2,6 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 1524 |
| 2,5 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 1859 |
| 2,4 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 2226 |
| 2,3 | 0,0032 | 0,0368 | 27,17 | 2656 |
| 2,2 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 3150 |
| 2,1 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 3737 |
| 2,0 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 4476 |
| 1,9 | 0,0043 | 0,0357 | 28,01 | 5163 |
| 1,8 | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 5996 |
| 1,7 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 7022 |
| 1,6 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 8196 |
| 1,5 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 9555 |
| 1,4 | 0,0067 | 0,0333 | 30,03 | 11360 |
| 1,3 | 0,0075 | 0,0325 | 30,76 | 13585 |
| 1,2 ₀ | 0,0085 | 0,0315 | 31,75 | 16547 |
| 1,1 ₄ | 0,0092 | 0,0308 | 32,46 | 18725 |
| 1,1 ₁ | 0,0096 | 0,0304 | 32,90 | 20035 |
| 1,0 ₀ | 0,0105 | 0,0295 | 33,88 | 22820 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol $^{-1}$ vs T (seg) temos:

$$k_2 = 3,28 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN-DIMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN'dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 50,0 ± 0,01°C

| R (k ⁻¹) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|----------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 3,0 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,9 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 93 |
| 2,8 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 199 |
| 2,7 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 318 |
| 2,6 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 434 |
| 2,5 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 566 |
| 2,4 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 718 |
| 2,3 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 885 |
| 2,2 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 1082 |
| 2,1 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1310 |
| 2,0 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 1573 |
| 1,9 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 1861 |
| 1,8 | 0,0041 | 0,0359 | 27,86 | 2200 |
| 1,7 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 2589 |
| 1,6 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 3030 |
| 1,5 | 0,0053 | 0,0348 | 28,82 | 3579 |
| 1,4 | 0,0059 | 0,0341 | 29,33 | 4238 |
| 1,3 | 0,0066 | 0,0334 | 29,94 | 5107 |
| 1,2 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 6175 |
| 1,1 | 0,0085 | 0,0315 | 31,75 | 7619 |
| 1,0 | 0,0099 | 0,0301 | 33,22 | 9300 |
| 0,9 ₈ | 0,0103 | 0,0297 | 33,68 | 9745 |
| 0,9 ₅ | 0,0109 | 0,0291 | 34,37 | 10490 |
| 0,9 ₂ | 0,0115 | 0,0285 | 35,09 | 11370 |
| 0,9 ₀ | 0,0120 | 0,0280 | 35,71 | 12050 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg)

$$k_2 = 7,23 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN-DIMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN-dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 50,0 ± 0,01°C

| R (k ⁻¹) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|----------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 3,0 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,9 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 91 |
| 2,8 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 197 |
| 2,7 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 312 |
| 2,6 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 430 |
| 2,5 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 563 |
| 2,4 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 711 |
| 2,3 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 876 |
| 2,2 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 1077 |
| 2,1 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1295 |
| 2,0 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 1557 |
| 1,8 | 0,0041 | 0,0359 | 27,86 | 2166 |
| 1,7 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 2546 |
| 1,6 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 2990 |
| 1,5 | 0,0053 | 0,0348 | 28,82 | 3549 |
| 1,4 | 0,0059 | 0,0341 | 29,33 | 4218 |
| 1,3 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 6155 |
| 1,2 | 0,0085 | 0,0315 | 31,75 | 7595 |
| 1,1 | 0,0099 | 0,0301 | 33,22 | 9340 |
| 0,9 ₈ | 0,0103 | 0,0297 | 33,68 | 9760 |
| 0,9 ₅ | 0,0109 | 0,0291 | 34,37 | 10505 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 7,18 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN'-DIMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN'-dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 60,0 ± 0,01°C

| R (k ₂) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|---------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,8 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,6 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 97 |
| 2,5 | 0,0024 | 0,0346 | 26,60 | 155 |
| 2,4 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 215 |
| 2,3 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 283 |
| 2,2 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 364 |
| 2,1 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 460 |
| 2,0 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 564 |
| 1,9 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 682 |
| 1,8 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 820 |
| 1,7 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 983 |
| 1,6 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 1154 |
| 1,5 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 1383 |
| 1,4 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 1647 |
| 1,3 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 1995 |
| 1,2 | 0,0067 | 0,0333 | 30,03 | 2450 |
| 1,1 | 0,0077 | 0,0323 | 30,95 | 3018 |
| 1,0 | 0,0089 | 0,0311 | 32,15 | 3705 |
| 0,98 | 0,0092 | 0,0308 | 32,46 | 3868 |
| 0,93 | 0,0100 | 0,0300 | 33,33 | 4398 |
| 0,90 | 0,0105 | 0,0295 | 33,88 | 4796 |
| 0,86 | 0,0114 | 0,0286 | 34,96 | 5400 |
| 0,83 | 0,0121 | 0,0279 | 35,84 | 5902 |
| 0,80 | 0,0128 | 0,0272 | 36,77 | 6490 |
| 0,77 | 0,0136 | 0,0264 | 37,88 | 7145 |
| 0,75 | 0,0142 | 0,0258 | 38,75 | 7660 |
| 0,72 | 0,0150 | 0,0250 | 40,00 | 8545 |
| 0,70 | 0,0158 | 0,0242 | 41,33 | 9268 |
| 0,69 | 0,0160 | 0,0240 | 41,67 | 9505 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,61 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN'DIMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

Conc. do p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN'dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 60,0 ± 0,01°C

| R (k ₂) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|---------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,8 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,6 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 98 |
| 2,5 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 154 |
| 2,4 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 215 |
| 2,3 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 283 |
| 2,2 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 302 |
| 2,1 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 456 |
| 2,0 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 561 |
| 1,9 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 682 |
| 1,8 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 816 |
| 1,7 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 974 |
| 1,6 | 0,0045 | 0,0355 | 28,16 | 1152 |
| 1,5 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 1377 |
| 1,4 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 1637 |
| 1,3 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 1985 |
| 1,2 | 0,0067 | 0,0333 | 30,03 | 2425 |
| 1,1 | 0,0077 | 0,0323 | 30,95 | 2984 |
| 1,0 | 0,0089 | 0,0311 | 32,15 | 3675 |
| 0,9 ⁸ | 0,0092 | 0,0308 | 32,46 | 3859 |
| 0,9 ³ | 0,0100 | 0,0300 | 33,33 | 4379 |
| 0,9 ⁰ | 0,0105 | 0,0295 | 33,88 | 4739 |
| 0,8 ⁶ | 0,0114 | 0,0286 | 34,96 | 5334 |
| 0,8 ³ | 0,0121 | 0,0279 | 35,84 | 5844 |
| 0,8 ⁰ | 0,0128 | 0,0272 | 36,77 | 6424 |
| 0,7 ⁷ | 0,0136 | 0,0264 | 37,88 | 7074 |
| 0,7 ⁵ | 0,0142 | 0,0258 | 38,75 | 7564 |
| 0,7 ² | 0,0150 | 0,0250 | 40,00 | 8494 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,68 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TÓLUENOSULFONATO DE METILA E NN'DIMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

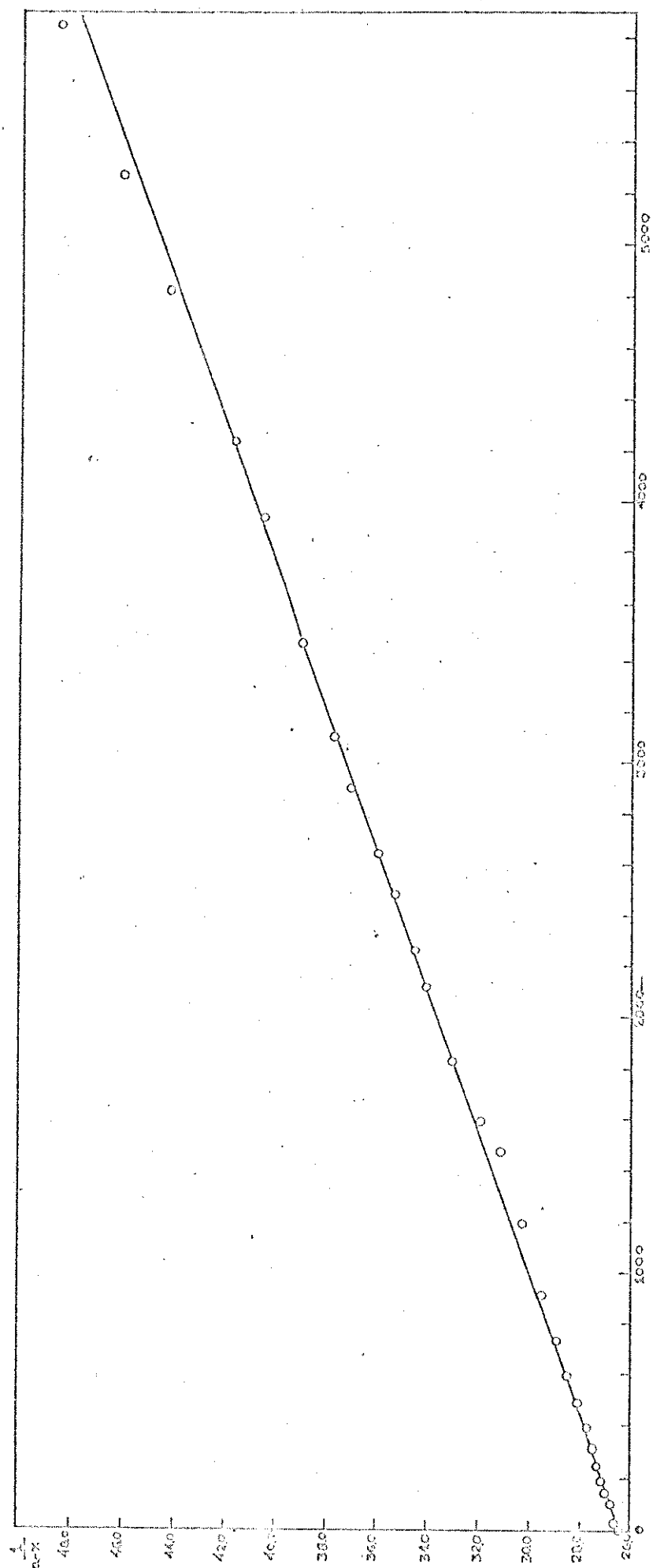
DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 7

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN'dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 70,0 ± 0,01°C

| R (k ⁻¹) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|----------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,4 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 0 |
| 2,3 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 30 |
| 2,2 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 64 |
| 2,1 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 103 |
| 2,0 | 0,0030 | 0,0370 | 27,01 | 145 |
| 1,9 | 0,0032 | 0,0368 | 27,18 | 196 |
| 1,8 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 252 |
| 1,7 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 320 |
| 1,6 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 389 |
| 1,5 | 0,0044 | 0,0356 | 28,08 | 483 |
| 1,4 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 593 |
| 1,3 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 735 |
| 1,2 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 909 |
| 1,1 | 0,0069 | 0,0331 | 30,22 | 1193 |
| 1,0 | 0,0079 | 0,0321 | 31,15 | 1469 |
| 0,9 | 0,0087 | 0,0313 | 31,94 | 1588 |
| 0,9 ⁵ | 0,0097 | 0,0303 | 33,01 | 1822 |
| 0,8 ⁰ | 0,0106 | 0,0294 | 34,01 | 2115 |
| 0,8 ⁵ | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 2260 |
| 0,8 ³ | 0,0117 | 0,0283 | 35,34 | 2479 |
| 0,7 ⁰ | 0,0122 | 0,0278 | 25,98 | 2640 |
| 0,7 ⁸ | 0,0130 | 0,0265 | 27,73 | 3100 |
| 0,7 ⁵ | 0,0143 | 0,0257 | 38,91 | 3465 |
| 0,7 ⁰ | 0,0153 | 0,0247 | 40,49 | 3935 |
| 0,6 ⁷ | 0,0160 | 0,0240 | 41,67 | 4227 |
| 0,6 ⁵ | 0,0174 | 0,0226 | 44,25 | 4820 |
| 0,6 ² | 0,0183 | 0,0217 | 46,09 | 5270 |
| 0,6 ⁰ | 0,0194 | 0,0206 | 48,55 | 5853 |
| 0,5 ⁸ | 0,0200 | 0,0200 | 50,00 | 6120 |
| 0,5 ⁷ | 0,0206 | 0,0194 | 51,55 | 6447 |
| 0,5 ⁶ | | | | |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,63 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Graf. nº 19 - Determinação da constante de velocidade da reação entre para-toluenosulfonato de metila e N,N' -dimetiltiourcia e acetonitrila, a $70,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN'DIMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 8

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de NN'dimetiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 70,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|------------------|---------------------|--------|---------|-------------|
| 2,6 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,4 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 49 |
| 2,2 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 114 |
| 2,0 | 0,0030 | 0,0370 | 27,01 | 198 |
| 1,8 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 305 |
| 1,6 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 442 |
| 1,4 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 643 |
| 1,3 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 786 |
| 1,2 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 966 |
| 1,1 | 0,0069 | 0,0331 | 30,22 | 1187 |
| 1,0 | 0,0079 | 0,0321 | 31,15 | 1460 |
| 0,9 | 0,0082 | 0,0318 | 31,44 | 1529 |
| 0,9 ⁸ | 0,0085 | 0,0315 | 31,75 | 1603 |
| 0,9 ⁶ | 0,0089 | 0,0311 | 32,15 | 1678 |
| 0,9 ⁴ | 0,0092 | 0,0308 | 32,46 | 1761 |
| 0,9 ² | 0,0097 | 0,0303 | 33,01 | 1859 |
| 0,9 ⁰ | 0,0099 | 0,0301 | 33,22 | 1979 |
| 0,8 ⁸ | 0,0104 | 0,0296 | 33,78 | 2093 |
| 0,8 ⁶ | 0,0108 | 0,0292 | 34,25 | 2224 |
| 0,8 ⁴ | 0,0112 | 0,0288 | 34,72 | 2365 |
| 0,8 ² | 0,0117 | 0,0283 | 35,34 | 2500 |
| 0,8 ⁰ | 0,0122 | 0,0278 | 35,98 | 2663 |
| 0,7 ⁸ | 0,0127 | 0,0273 | 36,64 | 2838 |
| 0,7 ⁶ | 0,0132 | 0,0268 | 37,31 | 3094 |
| 0,7 ⁴ | 0,0138 ^o | 0,0262 | 38,16 | 3257 |
| 0,7 ² | 0,0143 | 0,0257 | 38,91 | 3510 |
| 0,7 ⁰ | 0,0150 | 0,0250 | 40,00 | 3801 |
| 0,6 ⁸ | 0,0156 | 0,0244 | 40,98 | 4145 |
| 0,6 ⁶ | 0,0165 | 0,0235 | 42,55 | 4516 |
| 0,6 ⁴ | 0,0178 | 0,0222 | 45,04 | 5148 |
| 0,6 ¹ | 0,0183 | 0,0217 | 46,09 | 5448 |
| 0,6 ⁰ | 0,0200 | 0,0200 | 50,00 | 6334 |
| 0,5 ⁷ | 0,0216 | 0,0184 | 54,34 | 7378 |
| 0,5 ⁵ | | | | |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 3,66 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E NN^L-DIMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉT.Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/(1/T)$ (K ⁻¹) | $10^4 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹) | $\log_{10} k_2$ |
|-----------------------|-----------|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | 40,0 | 313,16 | 3,194 | 3,35 | -3,4749 |
| 2 | 40,0 | 313,16 | 3,194 | 3,28 | -3,4841 |
| 3 | 50,0 | 323,16 | 3,094 | 7,23 | -3,1408 |
| 4 | 50,0 | 323,16 | 3,094 | 7,18 | -3,1438 |
| 5 | 60,0 | 333,16 | 3,001 | 16,10 | -2,7932 |
| 6 | 60,0 | 333,16 | 3,001 | 16,80 | -2,7747 |
| 7 | 70,0 | 343,16 | 2,914 | 36,30 | -2,4401 |
| 8 | 70,0 | 343,16 | 2,914 | 36,60 | -2,4365 |

$$\Delta E_{25}^{\neq} = 17,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 8,45$$

$$\Delta S_{25}^{\neq} = -19,89 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\neq} = 16,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\neq} = +22,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

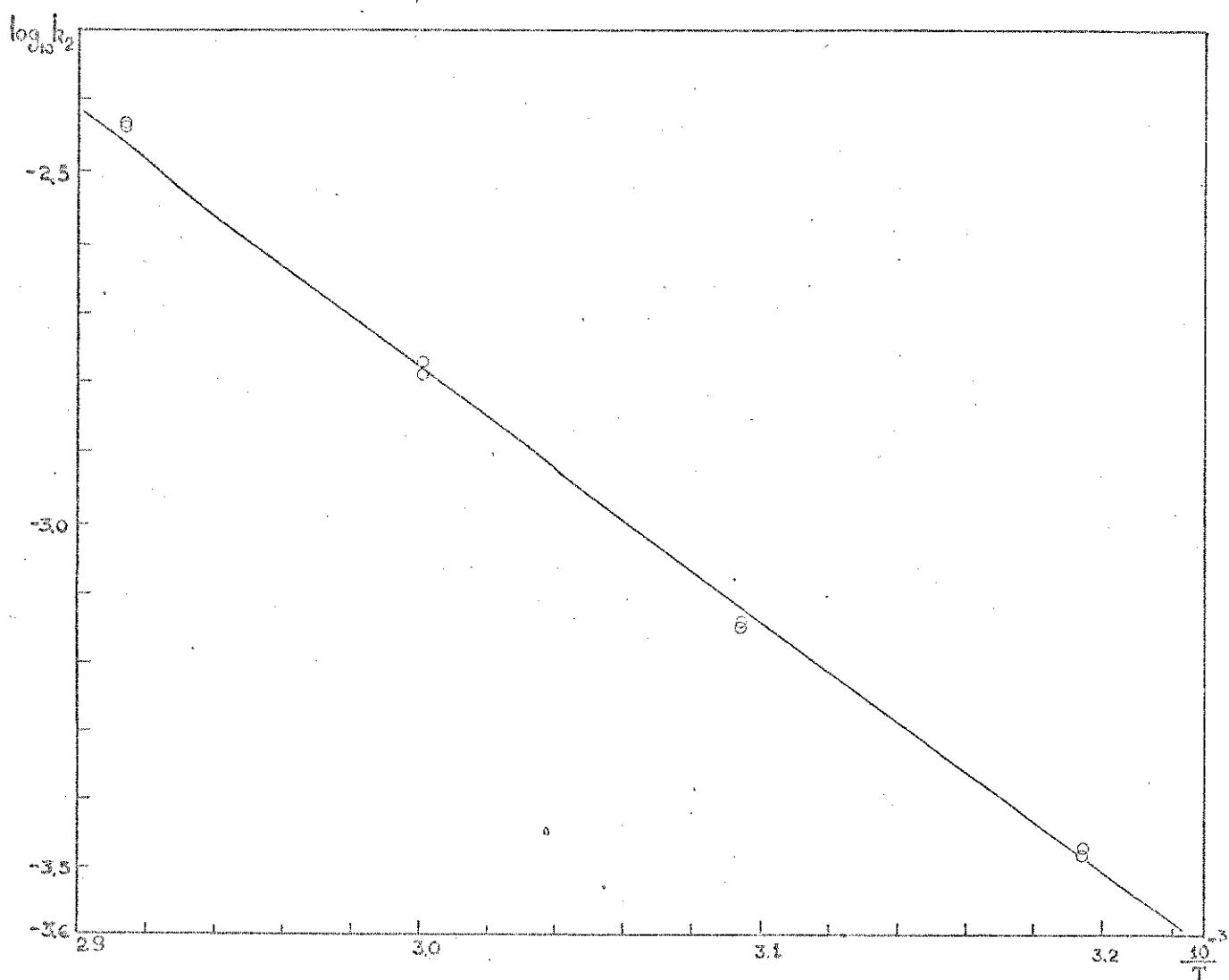
Constantes de velocidade calculadas ã:

$$-20,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 4,75 \times 10^{-7} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 5,73 \times 10^{-6} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 7,52 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 2,67 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Graf. nº 20 - Gráfico de Arrhenius da reação entre para-toluenosulfonato de metila e NN'-dimetiltiourea em acetonitrila, no intervalo de $40,0 \pm 0,01$ à $70,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6.5.5.3. - REAÇÃO DE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIO-
UREIA EM ACETONITRILA.

1. Reagentes

- a) p-toluenosulfonato de metila - sintetizado e purificado de acordo com o processo descrito no item 6.5.1-c
- b) Tetrametiltioureia - foi utilizado o produto P.A.

2. Produto da reação entre p-toluenosulfonato de metila e tetrametil-
tioureia.

Para a obtenção da curva de calibração foi preparada uma solução a 0,0400M de tosilato de NNN'N'-tetrametil-S-metiltiouronio em acetoni-
trila.

Preparação: 1,056g de NNN'N'-tetrametiltioureia e 1,488g de p-tolue-
nosulfonato de metila, exatamente pesados, foram coloca-
dos em acetonitrila purificada, resultando num volume total de 200
ml. A solução foi colocada num balão contendo um condensador e a se-
guir aquecida, sob refluxo, durante aproximadamente 25 horas. Esta
solução foi utilizada para a obtenção da curva de calibração.

3. Solvente - foi utilizada acetonitrila, purificada de acordo com o
processo descrito em 6.5.2-b

4. Determinação da constante de velocidade

As medidas cinéticas foram efetuadas no intervalo de 40 a 70°C uti-
lizando-se o termostato HETOTHERM.

Foi seguido o processo condutométrico para a determinação da cons-
tante de velocidade.

Partindo-se da solução 0,0400M de tosilato de NNN'N'-tetrametiltiou-
ronio, acima citada, foram preparadas várias soluções em acetoni-
trila, com concentrações conhecidas, a fim de se obter a curva de cali-
bração. As constantes de velocidade foram obtidas graficamente.

A seguir, a tabela mostra os valores da resistencia para cada con-
centração do produto da reação, no intervalo de temperatura em estu-
do.

4.h) REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA EM ACETONITRILA.

CURVA DE CALIBRAÇÃO

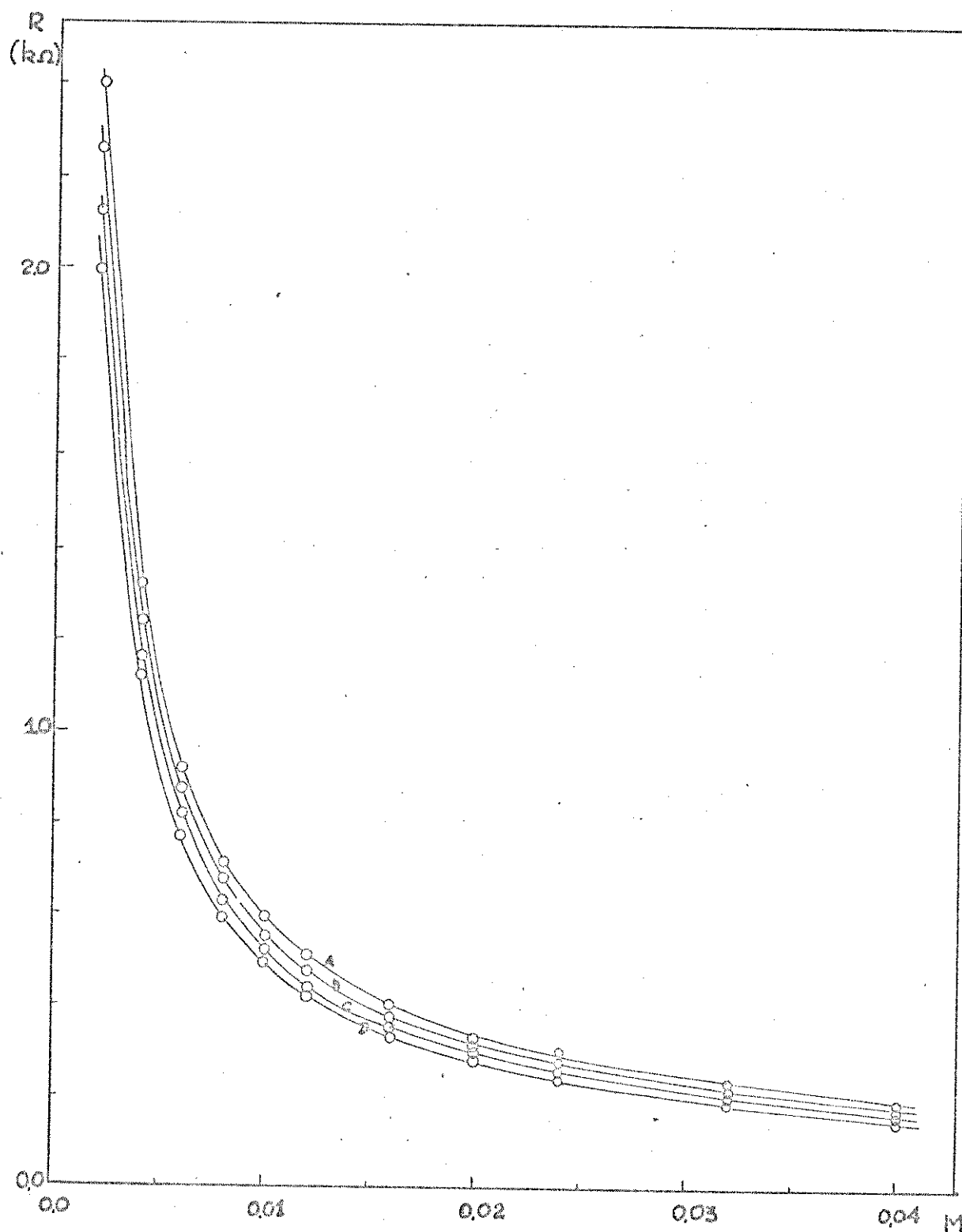
| M | R ₄₀ (k Ω) | R ₅₀ (k Ω) | R ₆₀ (k Ω) | R ₇₀ (k Ω) |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,0020 | 2,40 | 2,25 | 2,11 | 1,99 |
| 0,0040 | 1,32 | 1,24 | 1,16 | 1,11 |
| 0,0060 | 0,92 | 0,86 | 0,82 | 0,77 |
| 0,0080 | 0,71 | 0,66 | 0,62 | 0,58 |
| 0,0100 | 0,59 | 0,54 | 0,51 | 0,48 |
| 0,0120 | 0,50 | 0,47 | 0,44 | 0,41 |
| 0,0160 | 0,40 | 0,37 | 0,35 | 0,33 |
| 0,0200 | 0,33 | 0,29 | 0,29 | 0,27 |
| 0,0240 | 0,28 | 0,26 | 0,25 | 0,23 |
| 0,0280 | 0,25 | 0,23 | 0,22 | 0,21 |
| 0,0320 | 0,22 | 0,21 | 0,20 | 0,18 |
| 0,0400 | 0,18 | 0,17 | 0,16 | 0,15 |

onde:

M = Molaridade da solução (do produto de reação entre p-toluenosulfonato de metila e tetrametiltiourea, previamente sintetizados).

R_t = Resistência da solução à temperatura (t ± 0,01°C) correspondente.

Solvente: Acetonitrila



Graf. nº 21 - Curvas de calibração para a reação entre p-toluenosulfonato de metila e sulfonato de metila e tetrametiltiourea em acetonitrila.

A = $40,0 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$; B = $50,0 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$; C = $60,0 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$;
 D = $70,0 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

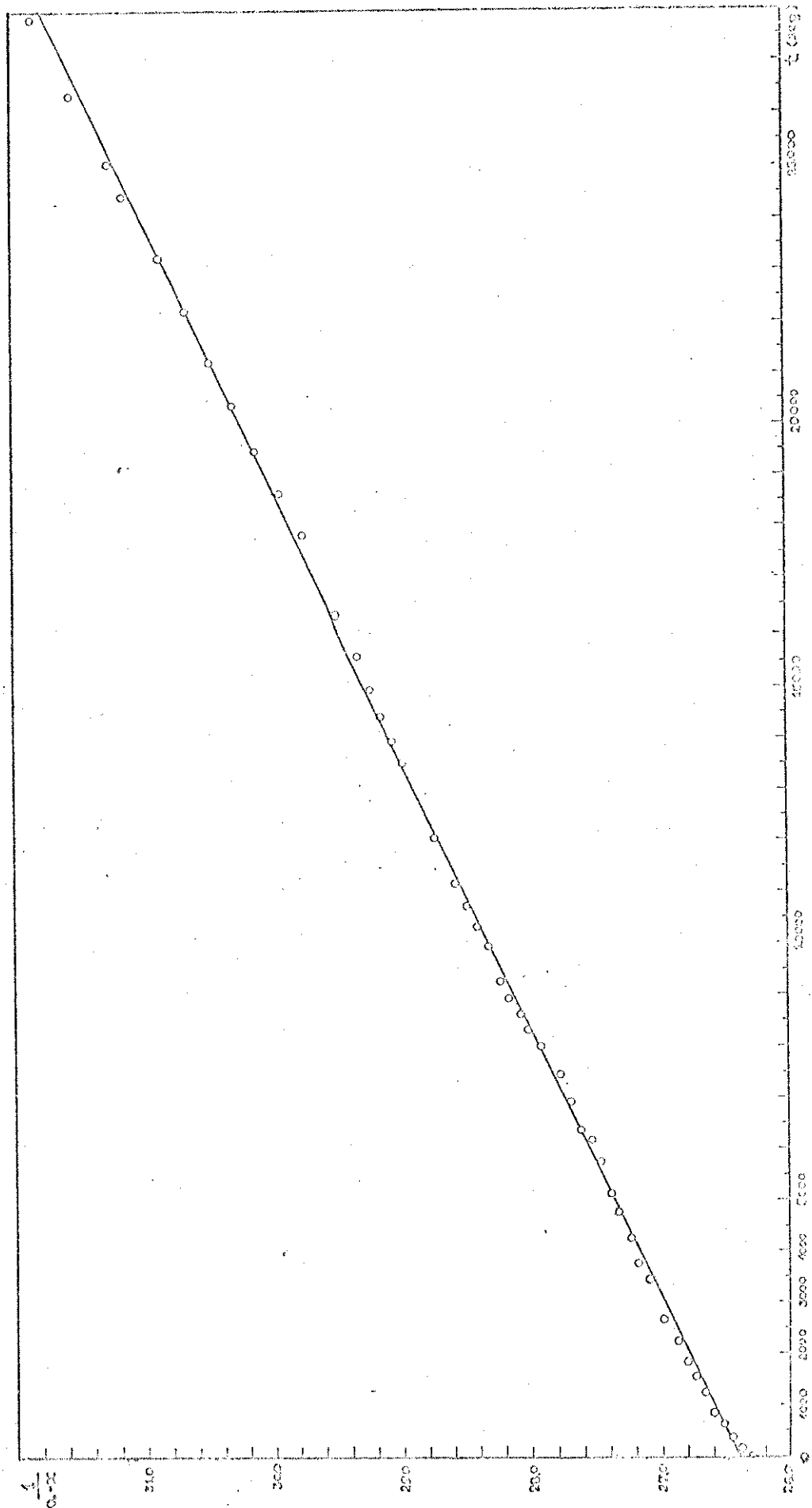
DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 1

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0500 M
 Conc. de tetrametiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 40,0 ± 0,01°C

| R (k.Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|---------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,40 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,36 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 141 |
| 2,30 | 0,0022 | 0,0378 | 26,46 | 361 |
| 2,24 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 608 |
| 2,18 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 856 |
| 2,10 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 1243 |
| 2,04 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 1541 |
| 1,98 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 1864 |
| 1,92 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 2213 |
| 1,84 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 2678 |
| 1,72 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 3485 |
| 1,68 | 0,0032 | 0,0368 | 27,18 | 3787 |
| 1,62 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 4267 |
| 1,56 | 0,0034 | 0,0366 | 27,33 | 4782 |
| 1,52 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 5129 |
| 1,46 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 5754 |
| 1,42 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 6157 |
| 1,40 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 6384 |
| 1,36 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 6914 |
| 1,32 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 7453 |
| 1,28 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 8015 |
| 1,26 | 0,0043 | 0,0357 | 28,02 | 8330 |
| 1,24 | 0,0044 | 0,0356 | 28,08 | 8636 |
| 1,22 | 0,0045 | 0,0355 | 28,17 | 8691 |
| 1,20 | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 9274 |
| 1,16 | 0,0047 | 0,0353 | 28,32 | 9992 |
| 1,14 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 10337 |
| 1,12 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 10740 |
| 1,10 | 0,0050 | 0,0350 | 28,57 | 11164 |
| 1,06 | 0,0052 | 0,0348 | 28,74 | 12062 |
| 1,00 | 0,0055 | 0,0345 | 28,98 | 13532 |
| 0,98 | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 13949 |
| 1,96 | 0,0057 | 0,0343 | 29,15 | 14418 |
| 0,94 | 0,0058 | 0,0342 | 29,23 | 14977 |
| 0,92 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 15607 |
| 0,90 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 16309 |
| 0,86 | 0,0064 | 0,0336 | 29,76 | 17854 |
| 0,84 | 0,0066 | 0,0334 | 29,94 | 18634 |
| 0,82 | 0,0068 | 0,0332 | 30,12 | 19477 |
| 0,80 | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 20359 |
| 0,78 | 0,0072 | 0,0228 | 30,48 | 21259 |
| 0,76 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 22224 |
| 0,74 | 0,0076 | 0,0324 | 30,87 | 23299 |
| 0,72 | 0,0079 | 0,0321 | 31,15 | 24409 |
| 0,71 | 0,0080 | 0,0320 | 31,25 | 25089 |
| 0,69 | 0,0083 | 0,0317 | 31,54 | 26394 |
| 0,67 | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 27886 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 1,92 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Graf. nº 22 - Determinação da constante de velocidade da reação entre p-toluenosulfonato de metila e tetrametilureia em acetonitrila, à $40,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 2

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 40,0 ± 0,01°C

| R (k.Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|-------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 1,92 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 0 |
| 1,84 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 451 |
| 1,72 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 1241 |
| 1,68 | 0,0032 | 0,0368 | 27,18 | 1510 |
| 1,62 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1973 |
| 1,56 | 0,0034 | 0,0366 | 27,33 | 2492 |
| 1,52 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 2805 |
| 1,46 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 3392 |
| 1,42 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 3801 |
| 1,40 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 4037 |
| 1,36 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 4538 |
| 1,32 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 5048 |
| 1,28 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 5593 |
| 1,26 | 0,0043 | 0,0357 | 28,02 | 5917 |
| 1,24 | 0,0044 | 0,0356 | 28,08 | 6220 |
| 1,22 | 0,0045 | 0,0355 | 28,17 | 6532 |
| 1,20 | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 6845 |
| 1,16 | 0,0047 | 0,0353 | 28,32 | 7512 |
| 1,14 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 7861 |
| 1,12 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 8263 |
| 1,10 | 0,0050 | 0,0350 | 28,57 | 8667 |
| 1,06 | 0,0052 | 0,0348 | 28,74 | 9520 |
| 1,00 | 0,0055 | 0,0345 | 28,98 | 10940 |
| 0,98 | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 11402 |
| 0,96 | 0,0057 | 0,0343 | 29,15 | 11888 |
| 0,94 | 0,0058 | 0,0342 | 29,23 | 12410 |
| 0,92 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 13057 |
| 0,90 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 13793 |
| 0,86 | 0,0064 | 0,0336 | 29,76 | 15308 |
| 0,84 | 0,0066 | 0,0334 | 29,94 | 16090 |
| 0,82 | 0,0068 | 0,0332 | 30,12 | 16938 |
| 0,80 | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 17774 |
| 0,78 | 0,0072 | 0,0328 | 30,48 | 18686 |
| 0,76 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 19579 |
| 0,74 | 0,0076 | 0,0324 | 30,87 | 20664 |
| 0,72 | 0,0079 | 0,0321 | 31,15 | 21862 |
| 0,71 | 0,0080 | 0,0320 | 31,25 | 22406 |
| 0,69 | 0,0083 | 0,0317 | 31,54 | 23836 |
| 0,67 | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 25219 |
| 0,64 | 0,0091 | 0,0309 | 32,36 | 27489 |
| 0,62 | 0,0095 | 0,0305 | 32,78 | 29144 |
| 0,60 | 0,0098 | 0,0302 | 33,11 | 30394 |
| 0,59 ⁵ | 0,0101 | 0,0299 | 33,45 | 31809 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,96 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 3

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 50,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|-----------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,26 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,20 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 96 |
| 2,16 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 162 |
| 2,10 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 272 |
| 2,00 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 476 |
| 1,90 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 687 |
| 1,80 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 933 |
| 1,70 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 1203 |
| 1,60 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1501 |
| 1,50 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 1851 |
| 1,40 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 2267 |
| 1,36 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 2466 |
| 1,34 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 2556 |
| 1,30 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 2762 |
| 1,24 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 3112 |
| 1,20 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 3376 |
| 1,16 | 0,0044 | 0,0356 | 28,08 | 3638 |
| 1,12 | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 3938 |
| 1,10 | 0,0047 | 0,0353 | 28,32 | 4080 |
| 1,06 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 4431 |
| 1,02 | 0,0051 | 0,0349 | 28,65 | 4800 |
| 1,00 | 0,0053 | 0,0348 | 28,82 | 4984 |
| 0,98 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 5109 |
| 0,96 | 0,0055 | 0,0345 | 28,98 | 5323 |
| 0,94 | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 5570 |
| 0,92 | 0,0058 | 0,0342 | 29,23 | 5822 |
| 0,90 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 6086 |
| 0,88 | 0,0060 | 0,0340 | 29,42 | 6360 |
| 0,86 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 6663 |
| 0,84 | 0,0063 | 0,0337 | 29,67 | 6982 |
| 0,82 | 0,0064 | 0,0336 | 29,76 | 7302 |
| 0,78 | 0,0068 | 0,0332 | 30,12 | 7980 |
| 0,76 | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 8350 |
| 0,74 | 0,0072 | 0,0328 | 30,48 | 8742 |
| 0,72 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 9189 |
| 0,70 | 0,0076 | 0,0324 | 30,87 | 9666 |
| 0,68 | 0,0078 | 0,0322 | 31,05 | 10184 |
| 0,66 | 0,0081 | 0,0319 | 31,34 | 10774 |
| 0,64 | 0,0084 | 0,0316 | 31,64 | 11369 |
| 0,62 | 0,0087 | 0,0313 | 31,95 | 11959 |
| 0,60 | 0,0091 | 0,0309 | 32,36 | 12599 |
| 0,58 | 0,0094 | 0,0306 | 32,67 | 13391 |
| 0,56 | 0,0098 | 0,0302 | 33,11 | 14169 |
| 0,54 | 0,0102 | 0,0298 | 33,55 | 15124 |
| 0,52 | 0,0107 | 0,0293 | 34,12 | 16179 |
| 0,50 | 0,0113 | 0,0287 | 34,84 | 17495 |
| 0,49 | 0,0116 | 0,0284 | 35,21 | 18214 |
| 0,48 | 0,0119 | 0,0281 | 35,58 | 18914 |
| 0,47 | 0,0122 | 0,0278 | 35,98 | 19664 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

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

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 4

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 50,0 ± 0,01°C

| R (k.Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|---------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,26 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,20 | 0,0021 | 0,0379 | 26,38 | 103 |
| 2,16 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 171 |
| 2,10 | 0,0023 | 0,0377 | 26,52 | 286 |
| 2,00 | 0,0025 | 0,0375 | 26,66 | 486 |
| 1,90 | 0,0027 | 0,0373 | 26,80 | 710 |
| 1,80 | 0,0029 | 0,0371 | 26,95 | 963 |
| 1,70 | 0,0031 | 0,0369 | 27,10 | 1237 |
| 1,60 | 0,0033 | 0,0367 | 27,24 | 1547 |
| 1,50 | 0,0035 | 0,0365 | 27,39 | 1915 |
| 1,40 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 2329 |
| 1,36 | 0,0037 | 0,0363 | 27,54 | 2536 |
| 1,34 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 2641 |
| 1,30 | 0,0039 | 0,0361 | 27,70 | 2836 |
| 1,24 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 3215 |
| 1,20 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 3479 |
| 1,16 | 0,0044 | 0,0356 | 28,08 | 3748 |
| 1,12 | 0,0046 | 0,0354 | 28,24 | 4050 |
| 1,10 | 0,0047 | 0,0353 | 28,32 | 4215 |
| 1,06 | 0,0049 | 0,0351 | 28,49 | 4555 |
| 1,02 | 0,0051 | 0,0349 | 28,65 | 4945 |
| 1,00 | 0,0053 | 0,0348 | 28,82 | 5136 |
| 0,98 | 0,0054 | 0,0346 | 28,90 | 5280 |
| 0,96 | 0,0055 | 0,0345 | 28,98 | 5495 |
| 0,94 | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 5731 |
| 0,92 | 0,0058 | 0,0342 | 29,23 | 5972 |
| 0,90 | 0,0059 | 0,0341 | 29,32 | 6238 |
| 0,88 | 0,0060 | 0,0340 | 29,42 | 6569 |
| 0,86 | 0,0061 | 0,0339 | 29,49 | 6840 |
| 0,84 | 0,0063 | 0,0337 | 29,67 | 7184 |
| 0,82 | 0,0064 | 0,0336 | 29,76 | 7500 |
| 0,80 | 0,0066 | 0,0334 | 29,94 | 7849 |
| 0,78 | 0,0068 | 0,0332 | 30,12 | 8222 |
| 0,76 | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 8601 |
| 0,74 | 0,0072 | 0,0328 | 30,48 | 9007 |
| 0,72 | 0,0074 | 0,0326 | 30,67 | 9470 |
| 0,70 | 0,0076 | 0,0324 | 30,87 | 9942 |
| 0,68 | 0,0078 | 0,0322 | 31,05 | 10493 |
| 0,66 | 0,0081 | 0,0319 | 31,34 | 11084 |
| 0,64 | 0,0084 | 0,0316 | 31,64 | 11687 |
| 0,62 | 0,0087 | 0,0313 | 31,95 | 12307 |
| 0,60 | 0,0091 | 0,0309 | 32,36 | 12971 |
| 0,58 | 0,0094 | 0,0306 | 32,67 | 13747 |
| 0,56 | 0,0098 | 0,0302 | 33,11 | 14587 |
| 0,54 | 0,0102 | 0,0298 | 33,55 | 15522 |
| 0,53 | 0,0104 | 0,0296 | 33,79 | 16057 |
| 0,52 | 0,0107 | 0,0293 | 34,12 | 16662 |
| 0,51 | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 17237 |
| 0,50 | 0,0113 | 0,0287 | 34,84 | 17932 |
| 0,49 | 0,0116 | 0,0284 | 35,21 | 18607 |
| 0,48 | 0,0119 | 0,0281 | 35,58 | 19397 |
| 0,47 | 0,0122 | 0,0278 | 35,98 | 20169 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:
 $k_2 = 4,50 \times 10^{-4}$ l. mol⁻¹ s⁻¹

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 5

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametiltiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 60,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|-------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,11 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,00 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 97 |
| 1,90 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 196 |
| 1,80 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 306 |
| 1,70 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 426 |
| 1,60 | 0,0030 | 0,0370 | 27,01 | 564 |
| 1,50 | 0,0032 | 0,0308 | 27,17 | 725 |
| 1,40 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 904 |
| 1,30 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 1131 |
| 1,24 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 1279 |
| 1,14 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 1350 |
| 1,00 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 2103 |
| 0,94 | 0,0052 | 0,0348 | 28,74 | 2383 |
| 0,86 ₉ | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 2827 |
| 0,82 ₉ | 0,0060 | 0,0340 | 29,42 | 3153 |
| 0,75 | 0,0065 | 0,0335 | 29,86 | 3726 |
| 0,70 | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 4230 |
| 0,66 | 0,0075 | 0,0325 | 30,76 | 4703 |
| 0,626 | 0,0080 | 0,0320 | 31,25 | 5167 |
| 0,59 | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 5711 |
| 0,55 | 0,0093 | 0,0307 | 32,58 | 6428 |
| 0,52 | 0,0099 | 0,0301 | 33,22 | 7108 |
| 0,50 | 0,0104 | 0,0296 | 33,79 | 7650 |
| 0,48 | 0,0109 | 0,0291 | 34,37 | 8263 |
| 0,46 | 0,0114 | 0,0286 | 34,96 | 8940 |
| 0,44 ₅ | 0,0120 | 0,0280 | 35,71 | 9501 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t (seg) temos:

$$k_2 = 9,36 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 6

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametilthiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 60,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|-------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,11 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 2,00 | 0,0022 | 0,0378 | 26,45 | 104 |
| 1,90 | 0,0024 | 0,0376 | 26,60 | 201 |
| 1,80 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 315 |
| 1,70 | 0,0028 | 0,0372 | 26,88 | 440 |
| 1,60 | 0,0030 | 0,0370 | 27,01 | 581 |
| 1,50 | 0,0032 | 0,0368 | 27,17 | 744 |
| 1,40 | 0,0034 | 0,0366 | 27,32 | 932 |
| 1,30 | 0,0036 | 0,0364 | 27,47 | 1044 |
| 1,24 | 0,0038 | 0,0362 | 27,62 | 1325 |
| 1,14 | 0,0042 | 0,0358 | 27,93 | 1625 |
| 1,00 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 2152 |
| 0,94 | 0,0052 | 0,0348 | 28,74 | 2435 |
| 0,86 ⁹ | 0,0056 | 0,0344 | 29,07 | 2910 |
| 0,82 ⁹ | 0,0060 | 0,0340 | 29,42 | 3212 |
| 0,75 | 0,0065 | 0,0335 | 29,86 | 3778 |
| 0,70 | 0,0070 | 0,0330 | 30,30 | 4283 |
| 0,66 | 0,0075 | 0,0325 | 30,76 | 4761 |
| 0,62 ⁶ | 0,0080 | 0,0320 | 31,25 | 5237 |
| 0,59 ⁶ | 0,0086 | 0,0314 | 31,84 | 5771 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 9,20 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 7

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametilthiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 70,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|-------------------|---------------------|--------|---------|-------------|
| 1,92 | 0,0022 | 0,0378 | 26,46 | 0 |
| 1,70 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 111 |
| 1,45 | 0,0032 | 0,0368 | 27,18 | 276 |
| 1,35 | 0,0034 | 0,0366 | 27,33 | 364 |
| 1,25 | 0,0036 | 0,0364 | 27,48 | 470 |
| 1,10 | 0,0041 | 0,0359 | 27,86 | 671 |
| 1,05 | 0,0043 | 0,0357 | 28,02 | 771 |
| 1,00 | 0,0045 | 0,0355 | 28,17 | 841 |
| 0,95 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 932 |
| 0,85 | 0,0054 | 0,0346 | 28,91 | 1207 |
| 0,80 | 0,0058 | 0,0342 | 29,24 | 1355 |
| 0,77 ⁵ | 0,0060 | 0,0340 | 29,41 | 1438 |
| 0,75 ⁵ | 0,0062 | 0,0338 | 29,59 | 1530 |
| 0,70 | 0,0067 | 0,0333 | 30,04 | 1744 |
| 0,67 | 0,0070 | 0,0330 | 30,31 | 1897 |
| 0,62 | 0,0076 | 0,0324 | 30,87 | 2180 |
| 0,58 ⁷ | 0,0080 | 0,0320 | 31,26 | 2402 |
| 0,55 ⁷ | 0,0087 | 0,0313 | 31,95 | 2679 |
| 0,53 ⁵ | 0,0090 | 0,0310 | 32,26 | 2814 |
| 0,48 ⁷ | 0,0100 | 0,0300 | 33,33 | 3373 |
| 0,44 ⁵ | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 3989 |
| 0,43 ⁵ | 0,0116 | 0,0284 | 35,22 | 4234 |
| 0,41 ⁶ | 0,0120 | 0,0280 | 35,72 | 4489 |
| 0,40 ⁶ | 0,0127 | 0,0273 | 36,64 | 4834 |
| 0,38 | 0,0136 ⁶ | 0,0264 | 37,88 | 5289 |
| 0,37 | 0,0140 | 0,0260 | 38,46 | 5571 |
| 0,35 | 0,0150 | 0,0250 | 40,00 | 6221 |
| 0,33 ¹ | 0,0160 | 0,0240 | 41,67 | 6955 |
| 0,31 ¹ | 0,0172 | 0,0228 | 43,86 | 7966 |
| 0,30 | 0,0178 | 0,0222 | 45,01 | 8517 |
| 0,28 ⁵ | 0,0190 | 0,0210 | 47,62 | 9561 |
| 0,27 ⁴ | 0,0200 | 0,0200 | 50,00 | 10458 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 2,02 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

DETERMINAÇÃO CINÉTICA Nº 8

Conc. de p-toluenosulfonato de metila = 0,0400 M
 Conc. de tetrametilthiourea = 0,0400 M
 Volume de amostra = 30,0 ml
 Temperatura = 70,0 ± 0,01°C

| R (k Ω) | x | (a-x) | 1/(a-x) | Tempo (seg) |
|-------------------|--------|--------|---------|-------------|
| 2,00 | 0,0020 | 0,0380 | 26,31 | 0 |
| 1,92 | 0,0022 | 0,0378 | 26,46 | 34 |
| 1,70 | 0,0026 | 0,0374 | 26,74 | 142 |
| 1,45 | 0,0032 | 0,0368 | 27,18 | 306 |
| 1,35 | 0,0034 | 0,0366 | 27,33 | 394 |
| 1,25 | 0,0036 | 0,0364 | 27,48 | 499 |
| 1,11 | 0,0040 | 0,0360 | 27,77 | 685 |
| 1,05 | 0,0043 | 0,0357 | 28,02 | 778 |
| 1,00 | 0,0045 | 0,0355 | 28,17 | 855 |
| 0,95 | 0,0048 | 0,0352 | 28,41 | 959 |
| 0,85 | 0,0054 | 0,0346 | 28,91 | 1224 |
| 0,80 | 0,0058 | 0,0342 | 29,24 | 1376 |
| 0,77 ⁵ | 0,0060 | 0,0340 | 29,41 | 1458 |
| 0,75 ⁵ | 0,0062 | 0,0338 | 29,59 | 1549 |
| 0,70 | 0,0067 | 0,0333 | 30,04 | 1764 |
| 0,67 | 0,0070 | 0,0330 | 30,31 | 1924 |
| 0,62 | 0,0076 | 0,0324 | 30,87 | 2199 |
| 0,58 ⁵ | 0,0080 | 0,0320 | 31,26 | 2427 |
| 0,55 ⁵ | 0,0087 | 0,0313 | 31,95 | 2692 |
| 0,53 ⁵ | 0,0090 | 0,0310 | 32,26 | 2824 |
| 0,48 ⁷ | 0,0100 | 0,0300 | 33,33 | 3374 |
| 0,44 ⁷ | 0,0110 | 0,0290 | 34,48 | 3985 |
| 0,43 ⁵ | 0,0116 | 0,0284 | 35,22 | 4231 |
| 0,41 ⁶ | 0,0120 | 0,0280 | 35,72 | 4469 |
| 0,40 ⁶ | 0,0127 | 0,0273 | 36,64 | 4804 |

Do graf. $1/(a-x)$ l. mol⁻¹ vs t(seg) temos:

$$k_2 = 1,98 \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

REAÇÃO ENTRE PARA-TOLUENOSULFONATO DE METILA E TETRAMETILTIOUREIA
EM ACETONITRILA.

PARAMETROS DE ARRHENIUS

| DETERMIN. CINÉT.Nº | t (°C) | T (K) | $10^3/(1/T)$ (K ⁻¹) | $10^4 \cdot k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹) | $\log_{10} k_2$ |
|-----------------------|-----------|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | 40,0 | 313,16 | 3,194 | 1,92 | -3,7166 |
| 2 | 40,0 | 313,16 | 3,194 | 1,96 | -3,7077 |
| 3 | 50,0 | 323,16 | 3,094 | 4,83 | -3,3335 |
| 4 | 50,0 | 323,16 | 3,094 | 4,50 | -3,3468 |
| 5 | 60,0 | 333,16 | 3,001 | 9,36 | -3,0287 |
| 6 | 60,0 | 333,16 | 3,001 | 9,20 | -3,0321 |
| 7 | 70,0 | 343,16 | 2,914 | 20,20 | -2,6947 |
| 8 | 70,0 | 343,16 | 2,914 | 19,80 | -2,7033 |

$$\Delta E^{\ddagger} = 16,42 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\log_{10} B = 7,75$$

$$\Delta S_{25}^{\ddagger} = -23,05 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 15,83 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} = 22,70 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

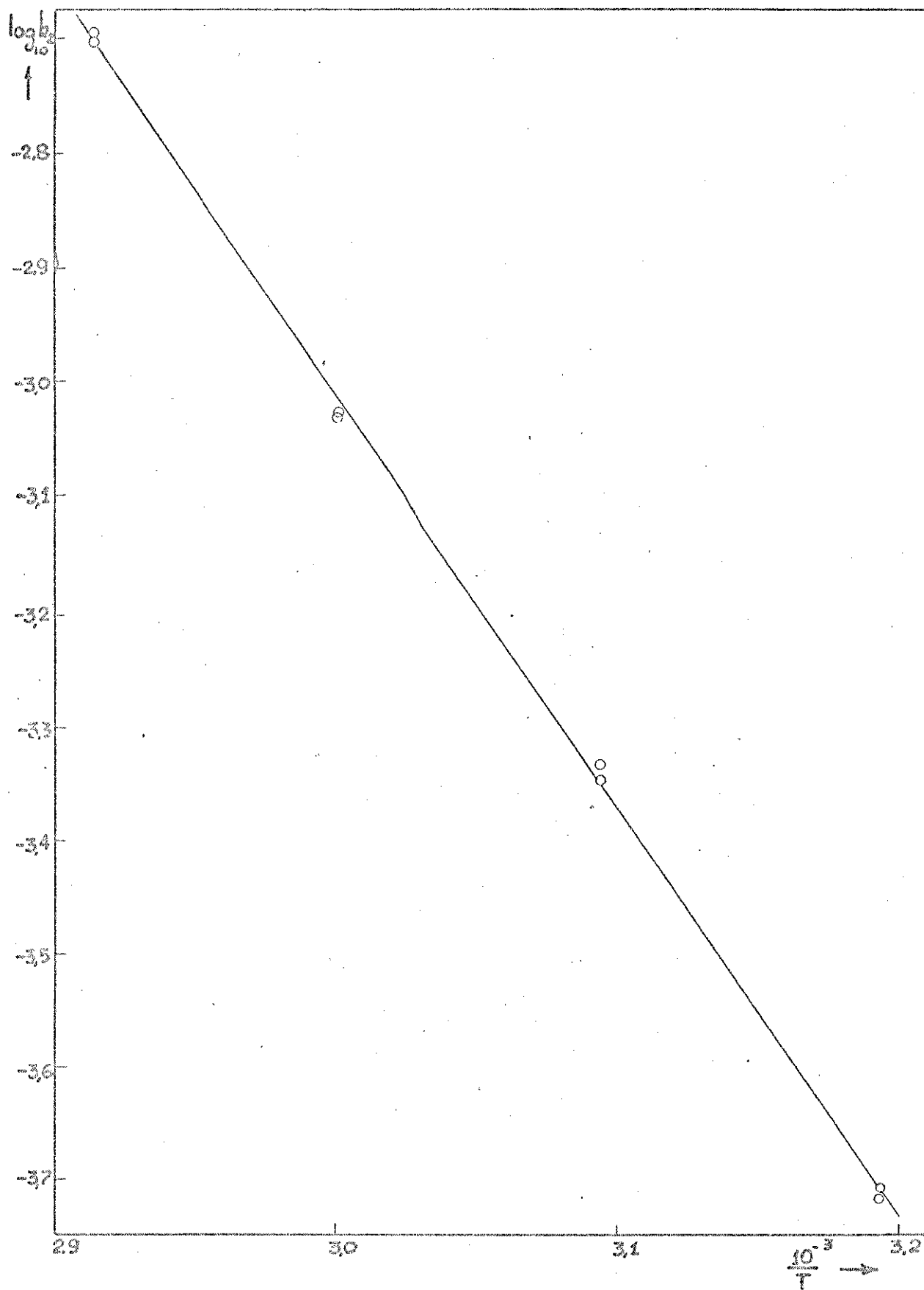
Constantes de velocidade calculadas ã:

$$-20,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 3,79 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 4,14 \times 10^{-6} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 4,46 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$100,0^{\circ}\text{C}, k_2 = 1,37 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Graf. nº 23 - Grafico de Arrhenius da reação entre p-toluenosulfonato de metila e tetrametiltiourea em acetonitrila no intervalo de $40,0 \pm 0,01$ à $70,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

APENDICE 1SOLUÇÕES-PADRÃO

Todas as soluções foram padronizadas com precisão de 3 algarismos significativos.

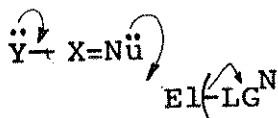
1. Solução padrão de cloreto de potássio - inicialmente, o cloreto de potássio foi dissecado na estufa a 270°C, por um período de 3 horas. A seguir foi preparada a solução padrão de cloreto de potássio 0,050N, pela dissolução do produto em água, e diluído até a concentração desejada.
2. Solução padrão de nitrato de prata - a solução de nitrato de prata aproximadamente 0,05N foi preparada pela dissolução de nitrato de prata P.A. em água, até a concentração desejada. A padronização - foi feita por titulação potenciométrica, utilizando-se a solução padrão de cloreto de potássio 0,050N.
3. Solução padrão de ácido clorídrico - foi preparada uma solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,1N pela dissolução de ácido clorídrico concentrado P.A., até a concentração desejada. A solução foi padronizada por titulação com solução padrão de nitrato de prata.
4. Solução padrão de etóxido de sódio - foram preparadas soluções padrão com as normalidades desejadas, (0,1N e 0,2N) pela adição de sódio metálico, limpo e seco, em etanol absoluto. A padronização foi feita por titulação com a solução padronizada de ácido clorídrico empregando-se para indicador uma mistura constituída de três partes de uma solução aquosa de verde de bromocresol 0,01% e 1 parte de solução aquosa de vermelho de metila a 0,2%.
5. Soluções padrão de guanidina e de seus derivados - foram preparadas soluções com molaridade desejadas, pela adição de quantidades exatamente pesadas do sal de guanidina e um volume determinado de etóxido de sódio padronizado. As soluções foram a seguir filtradas (para a separação de NaCl, NaBr ou Na₂SO₄) e, a seguir padronizadas pela titulação da base livre com a solução padronizada de áci-

do clorídrico, empregando para indicador a mistura de verde de bromo cresol em solução a 0,01% com vermelho de metila em solução a 0,2%, na proporção de 1:3.

Para que fossem obtidas soluções parcialmente neutralizadas, foram pesadas quantidades de sal equivalentes ao dobro do número de moles de etóxido, contidos no volume usado.

7. - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

São escassos os dados quantitativos e aprofundados sobre força nucleofílica de nucleófilos insaturados, onde o átomo nucleofílico é insaturado. As nossas experiências neste campo pertencem à seguinte classe de reações de substituição nucleofílica:



onde Nu = S, NH ou NMe

El = carbono alifático saturado e aromático

Devido à grande extensão do campo, as nossas experiências foram necessariamente exploratórias, mas planejadas para formar a base de futuras extensões.

Na tabela A, a comparação de guanidina e tioureia mostra bem a diferença em força nucleofílica de nitrogênio e enxofre - na forma insaturada (=NH e =S). Nestas reações de substituição nucleofílica aromática, é mostrado que o enxofre é consideravelmente menos reativo. Neste campo não há comparações diretas de compostos R_3N e R_2S ($R=H$ ou alquil) para relacionar com os nossos resultados. Contudo, Miller (95 p.216) com base em dados termoquímicos fundamentais, concluiu que deve haver uma diferença considerável, favorecendo as aminas. Esta conclusão foi relacionada com a menor energia de ionização das aminas, e porque o fator de solvatação também favorece as aminas.

Verificamos em nossos estudos que a tioureia é cerca de 10^4 vezes menos reativa que a guanidina. A diferença é consequência - somente da menor energia de ativação para a guanidina $\Delta(\Delta E^\ddagger) = 24,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Foi desprezado o fato de que a reação com tioureia foi efetuada em metanol, e a com guanidina em etanol. O valor de $\log_{10} N$ (idêntico na gama dos valores para reações entre espécies neutras - formando ions. É razoável implicar a dispersão de carga positiva desenvolvida na formação de sais orgânicos. Isto conduz a um valor menos negativo para a entropia de solvatação. Os valores de entropia de ativação (ΔS^\ddagger) constam nos valores de fator de frequência ($\log_{10} B$).

A tioureia é mais nucleofílica que as tionsas simples - relacionada à menor energia de ionização da tioureia. Pode-se prever que as guanidinas são mais nucleofílicas que as amins simples; porém estas últimas são bastante instáveis, e não há dados para verificação. Devido ao número considerável de guanidinas metiladas, os estudos detalhados nas tabelas B e C tratam somente de algumas das comparações planejadas.

Na tabela B está detalhada a comparação de guanidina, N-metil- e NN-dimetil-guanidinas. Nesta série há metilação sequencial - de só um dos grupos NH_2 .

Os efeitos de N-metilação são significativos mas não grandes. A primeira N-metilação causa um aumento aproximado de cinco vezes da força nucleofílica, na reação $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, mas a segunda metilação do mesmo átomo de nitrogênio essencialmente, não tem efeito. É bastante provável que a segunda metilação conduz a um baixo nível de inibição estérica de conjugação no grupo ... $\text{Me}_2\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{N}}{\text{H}}$. Uma semelhante inibição é conhecida no grupo $\text{Me}_2\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ (veja, por exemplo, Miller e colaboradores (J.AChem. Soc., 1956, 78, 1975). As pequenas diferenças em reatividade concordam com valores de parâmetros de Arrhenius bem parecidos.

Deve ser notado que as basicidades das três amins são essencialmente iguais; verificando-se assim a situação bastante comum na qual não há relação direta entre basicidade (termodinâmica) e nucleofilicidade (cinética) de reagentes.

Na tabela C estão as comparações entre N-metil- e NN'-trimetilguanidinas. Por razões práticas foi mais conveniente utilizar 1-bromo- ao invés de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno como substrato. Deve-se notar que a diferença entre as duas guanidinas que inclui, também a troca de =NMe por =NH, como centro nucleofílico tem um efeito pequeno; o trimetil tem aproximadamente a metade da reatividade da monoetilguanidina. Contudo, a diferença é constituída pelas maiores mudanças contrabalanceadas dos parâmetros de Arrhenius. A origem desta relação é incerta e necessita mais informações que comparem nucleófilos com grupos =NH e =A-Alquil.

Pode-se verificar que o estado de transição é mais livre onde há um grupo metila no nitrogênio nucleofílico. Assim espera-se um aumento de entalpia de ativação contrabalanceada por uma entropia de ativação menos negativa.

Na tabela D há uma comparação entre guanidina e acetamidina. Desta forma, pode-se verificar o efeito de substituição de CH_3 por um dos grupos NH_2 , os quais fornecem eletrons para o centro nucleofílico, através de seus efeitos eletronicos (+R). Pode-se prever que o grupo CH_3 tem um efeito doador menor; mas é possível que o grupo amino que permanece, possa ter um efeito maior. Sendo assim, o efeito total não deve ser tão grande, porém espera-se que a acetamidina seja um nucleófilo mais fraco. Verificamos que a acetamidina é aproximadamente trinta vezes menos reativa. É interessante que a diferença está relacionada particularmente com a entropia de ativação mais negativa, na reação da acetamidina. Este fato está relacionado com os comentários anteriores, uma vez que é esperada uma menor dispersão de carga positiva no sal organico formado na reação da acetamidina. Desta forma, o valor da entropia de ativação (ΔS^\ddagger) deve ser mais negativo. Esperamos ampliar os conceitos deste tipo de mudança, nas experiências futuras planejadas.

Os estudos com p-toluenosulfonato de metila como substrato foram delineadas para formar a primeira parte de futuras comparações de tioureias com ureias, esperando que nestes ultimos possa ocorrer efeitos interessantes, de carater ambidente. A suceptibilidade à solvolise do p-toluenosulfonato de metila requer o uso de solventes organicos, não nucleofílicos. A ureia não é solúvel em tais solventes e, nossas comparações deverão tratar de derivados com H substituído por grupos organicos. Então em nossas primeiras experiencias estudamos algumas das tioureias metiladas.

Na tabela E estão os resultados detalhados de N-metil, NN'-di-metil- e tetrametil-tioureias nas reações com o p-toluenosulfonato de metila. É notável que os efeitos da N-metilação na reação de S_N carbono alifático saturado são ainda menores que os já considerados pequenos, para a N-metilação de guanidinas nas reações de S_N ao carbono aromático. Este resultado é esperado, uma vez que os estados de transição nas reações alifáticas tem menor grau de formação de ligação entre o centro nucleofílico e o carbono eletrofílico. Deve-se notar também que as pequenas diferenças de reatividade concordam com as pequenas diferenças nos parametros de Arrhenius.

A tabela F mostra as diferenças na mobilidade de Cl e Br nas reações S_NAr de N-metilguanidinas. Uma razão Br/Cl menor que a unidade é típica em reações S_NAr , sendo verificado novamente para um nucleófilo insaturado. A razão igual a 0,52 a 0°C, é um pouco menor que os valores comuns, mas a diferença é tão pequena que não vale a pena um comentário especial.

TABELA A

COMPARAÇÃO ENTRE GUANIDINA E TIOUREIA NAS REAÇÕES COM 1-CORO-2,4-DINITROBENZENO EM ETANOL OU METANOL.

| | Guanidina (em etanol) | Tioureia ^(*) em metanol |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Constante de velocidade k_2 ($l.mol^{-1}.s^{-1}$) a 50°C | $1,22 \times 10^{-1}$ | $1,41 \times 10^{-5}$ |
| Razão das constantes de velocidade a 50°C | 1,00 | $1,16 \times 10^{-4}$ |
| Energia de ativação ΔE^\ddagger ($kJ.mol^{-1}$) | 52,1 | 76,3 |
| Fator de frequência $\log_{10} B$ | 7,5 | 7,5 |
| Entropia de ativação ΔS^\ddagger ($kJ.mol^{-1}.grau^{-1}$) a 25,0°C | -101,0 | -111,3 |

(*) Pesquisa anterior: Miller J. and Yeung H.W.: J. Chem. Soc. Perkin II, 1553 (1972).

TABELA B

COMPARAÇÃO ENTRE GUANIDINA, N-METILGUANIDINA E NN-DIMETILGUANIDINA NAS REAÇÕES COM 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO EM ETANOL.

| | Guanidina | N-Metilguanidina | NN-dimetilguanidina |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Const. de velocidade k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) a -20°C | $5,71 \times 10^{-4}$ | $2,96 \times 10^{-3}$ | $2,49 \times 10^{-3}$ |
| a 0°C | $3,50 \times 10^{-3}$ | $1,49 \times 10^{-2}$ | $1,62 \times 10^{-2}$ |
| Razão das const. veloc. | | | |
| a $-20,0^\circ\text{C}$ | 1,00 | 5,18 | 4,36 |
| a $0,0^\circ\text{C}$ | 1,00 | 4,26 | 4,63 |
| Energia de ativação ΔE^\ddagger (kJ.mol^{-1}) | 52,1 | 46,4 | 51,4 |
| (kcal.mol^{-1}) | 12,45 | 11,1 | 12,3 |
| Fator de frequência $\log_{10} B$ | 7,5 | 7,0 ₅ | 8,0 |
| pK_a (do ácido conjugado)** | 13,6 | 13,4 | 13,4 |
| Entropia de ativação ΔS^\ddagger ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{grau}^{-1}$) | | | |
| a $25,0^\circ\text{C}$ | -101,0 | -109,5 | -91,7 |

** J. Chem. Soc., 2492 (1951).

TABELA C

COMPARAÇÃO ENTRE N-METIL-GUANIDINA E NN'N''-TRIMETILGUANIDINA NAS REAÇÕES COM 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO EM ETANOL.

| | N-Metilguanidina | NN'N''-trimetilguanidina |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Const. de velocidade k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) a $0,0^\circ\text{C}$ | $7,74 \times 10^{-3}$ | $3,31 \times 10^{-3}$ |
| Razão das constantes de velocidade a $0,0^\circ\text{C}$ | 1,00 | 0,43 |
| Energia de ativação ΔE^\ddagger (kJ.mol^{-1}) | 44,4 | 63,0 ₅ |
| Fator de frequência $\log_{10} B$ | 6,4 | 9,5 ₅ |
| Entropia de ativação a ΔS^\ddagger ($\text{Kj.mol}^{-1}.\text{grau}^{-1}$) | | |
| a $25,0^\circ\text{C}$ | -122,8 | -61,5 ₉ |

TABELA D

COMPARAÇÃO ENTRE GUANIDINA E ACETAMIDINA NAS REAÇÕES COM 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO EM ETANOL.

| | Guanidina | Acetamidina |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Const. de velocidade k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) a 0,0°C a 50,0°C | $3,50 \times 10^{-3}$ $1,22 \times 10^{-1}$ | $1,28 \times 10^{-4}$ $2,38 \times 10^{-3}$ |
| Razão das constantes de velocidade; a 0,0°C a 50,0°C | 1,00 1,00 | $3,66 \times 10^{-2}$ $1,95 \times 10^{-2}$ |
| Energia de ativação ΔE^\ddagger (kJ.mol^{-1}) | 52,1 | 42,9 |
| Fator de frequência $\log_{10} B$ | 7,5 | 4,3 |
| Entropia de ativação ΔS^\ddagger ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{grau}^{-1}$) a 25,0°C | -101,0 | -162,3 |

TABELA E

COMPARAÇÃO ENTRE N-METILTIOUREIA, NN'-DIMILTIOUREIA E TETRAMETILTIOUREIA NAS REAÇÕES COM p-TOLUENOSULFONATO DE METILA EM ACETONITRILA.

| | N-metil-tiourea | NN'-dimetil-tiourea | Tetrametil-tiourea. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Const. de velocidade k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), 50,0°C | $1,54 \times 10^{-3}$ | $7,52 \times 10^{-4}$ | $4,46 \times 10^{-4}$ |
| Razão das constantes de velocidade a 50,0°C | 1,00 | 0,49 | 0,29 |
| Energia de ativação ΔE^\ddagger (kJ.mol^{-1}) | 71,7 | 71,5 | 68,7 |
| Fator de frequência $\log_{10} B$ | 8,8 | 8,45 | 8,75 |
| Entropia de ativação ΔS^\ddagger ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{grau}^{-1}$) a 25,0°C | -76,8 | -83,2 | -96,4 |

TABELA F

COMPARAÇÃO DE 1-BROMO-2,4-DINITROBENZENO E 1-CLORO-2,4-DINITROBENZENO NAS REAÇÕES COM N-METILGUANIDINA EM ETANOL.

| Grupo deslocado | Cl | Br |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Constante de velocidade k_2 ($l.mol^{-1}.s^{-1}$), a $0,0^{\circ}C$ | $1,49 \times 10^{-2}$ | $7,74 \times 10^{-3}$ |
| Razão das const. de velocidade. a $0^{\circ}C$ | 1,00 | 0,52 |
| Energia de ativação ΔE^{\ddagger} ($kJ.mol^{-1}$) | 46,5 | 44,4 |
| Fator de frequência $\log_{10} B$ | 7,05 | 6,4 |
| Entropia de ativação ΔS^{\ddagger} ($kJ.mol^{-1}.grau^{-1}$) a $25,0^{\circ}C$ | -109,5 | -122,8 |

NOTA: Todos os fatores de frequência ($\log_{10} B$) correspondem às Unidades de ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).

8. - RESUMO

São escassas as informações quantitativas e aprofundadas da reatividade de nucleófilos insaturados, nos quais o centro nucleofílico é insaturado.

Em um estudo exploratório, planejado para formar a base de estudos futuros, foram medidas, comparadas e discutidas as forças nucleofílicas cinéticas da acetamidina, da guanidina, da tiourea e de alguns de seus derivados N-metilados em reações de substituição nucleofílica aos centros alifático saturado e aromático.

8. - ABSTRACT

There is a scarcity of soundly - based quantitative information on the reactivity of unsaturated nucleophiles, in which the nucleophilic centre is unsaturated.

The kinetic nucleophilic strengths of acetamidine, guanidine, thiourea and some of their N-methylated derivatives in nucleophilic substitution at saturated aliphatic and aromatic centre have been measured, compared, and discussed in an exploratory programme; designed also to form the basis for further studies.

9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. - Pisani, F. Compt. Rend., 39, 852 (1854); J.Chem.Soc. 7, 237 (1854); Annalen, 92, 312 (1854); Annalen, 92, 326 (1854).
2. - Barth, L. and Senhofer C.: Chem. Ber., 8, 477 (1875).
3. - Meisenheimer, J.; Liebigs Ann. Chem., 323, 205 (1902).
4. - Cain, J.C.: Ber., 38, 2511 (1905).
5. - Arndt, F.: Ber., 2236 (1921).
6. - Meerwein H., and Van Emster, K.: Ber, 55, 2500 (1922).
7. - Bronsted, J.N.: Rev. Trav. Chim., 42, 718 (1923).
8. - Phillips, R. and Clarke H.T.: J. Am. Chem. Soc., 45, 1755 (1923).
9. - Lewis, G.N.: "Valence and the Structure os Atoms and Molecules", Chemical Catalog Co., New York, p.113 (1923).
- 10.- Schenck, M.: Z. Physiol. Chem., 150, 121 (1925).
- 11.- Ward, A.M.: J. Chem. Soc., 445, 2285 (1927).
- 12.- Ingold, C.K. and Rothstein E.: J.Chem. Soc., 1217 (1928).
- 13.- London, F.+ Z.Electrochem., 35, 552 (1929).
- 14.- Whitmore, F.C.: J.Am. Soc., 54, 3274 (1932).
- 15.- Hughes, E.D., Ingold, C.K. and Patel, C.S. J.Chem. Soc., 526 (1933).
- 16.- Hughes, E.D. and Ingold, C.K.: J. Chem. Soc., 1571 (1933).
- 17.- Hughes, E.D. and Ingold, C.K.: J. Chem. Soc., 236 (1935).

- 18.- Hughes, E.D. and Ingold, C.K.: J. Am. Chem. Soc., 244 (1935).
- 19.- Wright, R.E. and Bergstrom, F.W.: J. Org. Chem., 1, 179 (1936).
- 20.- Hughes, E.D. Trans. Faraday Soc., 34, 185 (1938).
- 21.- Whitmore, F.C., Whittle E.L. and Popkin A.H. J. Am. Chem. Soc., 61, 1585 (1939).
- 22.- Moelwyn, E.A., Hughes, E.D., and Johnson M.: Trans. Faraday Soc., 36, 948 (1940).
- 23.- Crosseley, M.L., Kienle R.H., and Benbrook, C.H.: J. Am. Chem. Soc., 62, 1400 (1940).
- 24.- Wittig, G., Pieper G. and Fuhrmann: Chem. Ber., 73, 1193 (1940).
- 25.- Bateman, L.G., Cooper, K.A., Hughes, E.D., and Ingold, C.K.: J. Chem. Soc., 925 (1940).
- 26.- Hughes, E.D., Trans. Faraday Soc., 37, 603 (1941).
- 27.- Branch, G.E.K., and Calvin, M.: "The Theory of Organic Chemistry" Prentice Hall, N. York, p. 289 (1941).
- 28.- Wittig, G. and Witt, H.: Chem. Ber., 74, 1474 (1941).
- 29.- Gilman, H., Blatt, A.H., "Organic Synthesis", 2nd. End, collect. Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York, a)p.5; b)p.145 (1941).
- 30.- Waters, W.A.: J. Chem. Soc., 266 (1942).
- 31.- Wittig, G.: Naturwiss, 30, 696 (1942).
- 32.- Wheland, G.W.: J. Am. Chem. Soc., 64, 900 (1942).
- 33.- Urner, R.S. and Bergstrom, F.W.: J. Am. Chem. Soc., 67, 2108 (1945).

- 34.- Seibert, R.A., and Bergstrom F. W.: J. Org. Chem., 10, 544 (1945).
- 35.- Hughes, E.D.: J. Chem. Soc., 968 (1946).
- 35.- Melander L, Arkiv Kemi, 2, 211 (1951); Hughes E.D., Ingold C.K., and Reed R.I.: J. Chem. Soc. 2428 (1950).
- 37.- Hughes, E.D.: Quart. Rev.: 5, 245 (1951).
- 38.- Bunnett, J.F. and Zahler, R.E.: Chem. Rev., 49, 273 (1951).
- 39.- Miller, J.: Rev. Pure and Appl. Chem., 1, 171 (1951).
- 40.- Angyal, J. and Warburton, W.K.: J. Am. Chem. Soc., 2492 (1951).
- 41.- Chapman, N.B. and Parker, R.E.: J. Chem. Soc., 3305 (1951).
- 42.- Franklin, J.L.: Trans. Faraday Soc., 48, 443 (1952).
- 43.- Swain, C.G. and Scott, C.B.: J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
- 44.- Miller, J. and Bolto, B.A.: Chem. and Ind. 640 (1953).
- 45.- Lewis, E.S. and Miller, E.B.: J. Am. Chem. Soc., 75, 429 (1953).
- 46.- Roberts, J.D., Simmons, H.E., Carlsmith, L.A. and Vaughan, C.W. J. Am. Chem. Soc., 75, 3290 (1953).
- 47.- Edwards, J.O.: J. Am. Chem. Soc., 76, 1540 (1954).
- 48.- Horning, E.C.: "Organic Synthesis", collective Vol. III, John Wiley & Sons Inc., New York, a)p. 599; b) p. 617 (1955).
- 49.- Jenny, E.F. and Roberts, J.D.: Helv. Chim. Acta, 38, 1248 (1955).
- 50.- Hammond, G.S. and Parks, L.R.: J. Am. Chim. Soc., 77, 340 (1955).
- 51.- Kornblum, N., Smiley, R.A., Black, R.K., Ifflanf, D.G.: J. Am. Chem. Soc., 77, 6269 (1955).

- 52.- Edwards, J. O.: J. Am. Chem. Soc., 78, 1819 (1956).
- 53.- Roberts, J.D., Semenov, D.A., Simmons, H.E. and Carlsmith, L.S.: J. Am. Chem. Soc., 78, 601, 611 (1956).
- 54.- Bunnett, J.F., Brotherton, T.K.: J. Am. Chem. Soc., 78, 155 e 6265 (1956).
- 55.- Streitwieser, A. Jr.: Chem. Rev., 56, 573 (1956).
- 56.- Vogel, A.I.: "A Text-book of Practical Organic Chemistry", 3rd Ed., Longmans, p. 168 (1956).
- 57.- Boltz, B. A., Liveris, M., Miller J.: J. Chem. Soc., 750 (1956).
- 58.- Miller, J.: Austral. J. Chem.; 9, 61, (1956).
- 59.- Leaby, G.D., Liveris M., Miller, J. and Parker, A.J.: Aust. J. Chem. 9, 382 (1956).
- 60.- Bunnett, J.F.: Quart. Rev. 1, 12 (1958).
- 61.- Huisgen, R. and Zirngibl, L.: Chem. Ber., 91, 1438 (1958).
- 62.- Bunnett, J.F.: "Theoretical Organic Chemistry", Kekulé Symposium Chem. Soc., London, p. 150-154 (1958).
- 63.- Huisgen, R.: "Theoretical Organic Chemistry", Kekulé Symposium, Chem. Soc., London, p. 158 (1958).
- 64.- Bunnett, J.F.: "Theoretical Organic Chemistry", Kekulé Symposium, Butterworths, p. 144 (1959).
- 65.- Kohnstam, G., Queen A. and Shillaker, B.: Proc. Chem. Soc., 157 (1959).
- 66.- Lewis, E.S. and Suhr, H.: J. Am. Chem. Soc., 82, 962 (1969).

- 67.- Lewis, E.S. and Johnson, M.D.: J. Am. Chem. Soc., 82, 5399, 5408 (1960).
- 68.- Berry, R.S., Spokes, G.N. and Stiles, M.: J. Am. Chem. Soc., 82 5240 (1960).
- 69.- Miller, J. And Parker, A.J.: J. Am. Chem. Soc., 83, 117 (1961).
- 70.- Frost, A.A. and Pearson, R.G.: "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., p. 36 (1961).
- 71.- Bunnett, J.F.: J. Chem. Educ., 38, 278 (1961).
- 72.- Parker, A.J.: Quart. Rev., 163 (1962).
- 73.- Le Goff, E.: J. Am. Chem. Soc., 84, 3786 (1962).
- 74.- Kampmeier, J. A. and Hoffmeister, E.: J. Am. Chem. Soc., 84, 3787 (1962).
- 75.- Parker, R.E. and Reed T.O.: J. Chem. Soc., 9 (1962)
- 76.- Hine, J. "Physical Organic Chemistry", 2nd Ed., Mc Graw-Hill, New York, p. 182-185 (1962).
- 77.- Wittig G. and Hoffmann, R. W.: Chem. Ber., 95, 2728 (1962).
- 78.- Berry, R.S., Spokes, G.N., Stiles, M.: J. Am. Chem. Soc., 84, 3570 (1962).
- 79.- Miller, S.I., Orzech, C.E., Welch C.A., Ziegler, G.R., and Dickstein, J.I.: J. Am. Chem. Soc., 84, 2020 (1962).
- 80.- Lewis, E.S., Cooper, J.E.: J. Am. Chem. Soc., 84, 3847 (1962).
- 81.- Bunnett, J.F.: Ann. Rev. Phys. Chem. Vol. 14, 271 (1963)
- 82.- Ross, S.D. in S.G. Cohen, Streitwieser, A. and Taft, R.W.: "Progress in Physical Organic Chemistry", vol. I, Interscience, New York, p.31 (1963).

- 83.- Miller, J.: J. Am. Chem. Soc., 85, 1628 (1963).
- 84.- Miller, J.: J. Am. Chem. Soc., 85, 1628 (1963).
- 85.- Berry, R.S., Clardy J., and Schafer, M.E.: J. Am. Chem. Soc., 86, 2738 (1964).
- 86.- Lewis, E.S. and Insole, J.M.: J. Am. Chem. Soc., 86, 3234 (1964).
- 87.- Hoffman, E.J. : Dame, P.A. : J. Am. Chem. Soc., 41, 1015 (1919).
- 88.- Foster, R. and Fyfe, C.A.: Rev. Pure and Appl. Chem., 16, 61 (1966).
- 89.- Wittig, G.: Angew. Chem., Intern. Ed., 4, 731 (1965).
- 90.- Lewis, E.S., and Holliday, R.E.: J. Am. Chem. Soc., 88, 5043 (1966).
- 91.- Miller, J. et Alia: J.Chem. Soc., 299 (1966).
- 92.- Kornblum, N., Michel R.E. and R.C.: J. Am. Chem. Soc., 88, 5662 (1966).
- 93.- Kharasch, N.S., and Sharma R.K.: Chem. Commun., 492 (1967).
- 94.- Russel, G.A., and Danen, W.C.: J. Am. Chem. Soc., 88, 5663 (1966); 90, J.Am. Chem. Soc., 347 (1968).
- 95.- Miller, J.: "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier Publ. Co., Cap. a) I, b) II, c) III, d) V (1968).
- 96.- Ingold, C.K.: "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cap. VI, VII Cornell University Press, Ithaca, New York, p. 421, p. 387, p. 389 (1969).

- 97.- Kornblum, N, and Stuchal F.W.: J. Am. Chem. Soc., 92, 1804 (1970).
- 98.- Bunnett, J.F., and Kim, J.K.: J. Am. Chem. Soc., 92, 7463 (1970).
- 99.- Miller, J.: Ciência e Cultura, 24 (4), p. 317-326 (1972);
24 (2), p. 121-129 (1972).

ERRATA

- pág.146, último parágrafo, 2a.linha: troca de " $\log_{10} N$ " por " $\log_{10} B$ "
- pág.146, último paragrafo, 3a.linha: fechar parêntesis após o termo "idêntico" e intercalar: "ocupa uma posição relativamente alta".
- pág.147, linha 31: troca de "monoetilguanidina" por "monometilguanidina".
- pág.147, linha 35: troca de "A-Alquil" por "N-Alquil".
Nas tabelas, A, B, C, D, E, F, troca de "kj" por "j" nas unidades de entropia de ativação.
- pág.153, linha 1 do Abstract: troca de "scarcelly" por "scarcity" e troca de "of information" por "information".
- pág.153, linha 1, 2º parágrafo: leia-se "kinetic".