

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

BARREIRA CINÉTICA INTRÍNSECA DA REAÇÃO DE ARIL
ISOTIOCIANATOS *p*-SUBSTITUÍDOS COM ION ETÓXIDO

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção de Grau de "Mestre em Ciências"

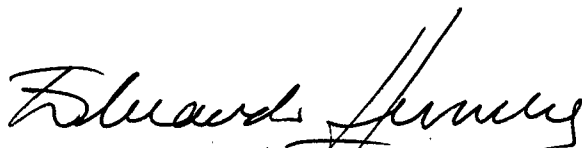
Mauricéa Nunes

Florianópolis
Santa Catarina-Brasil
Maio/1986

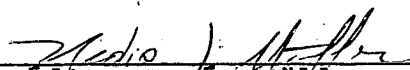
BARREIRA CINÉTICA INTRÍNSECA DA REAÇÃO DE ARILISOTIOCIANATOS
p-SUBSTITUÍDOS COM ION ETÓXIDO

Mauricêa Nunes

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora, composta dos profes
res:

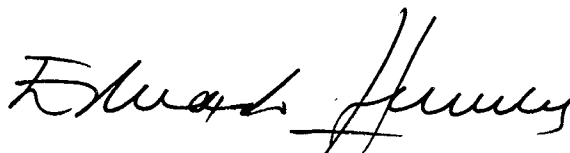


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.
Orientador



Prof. Hédio José Müller, Ph. D.
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.



Prof.ª M.ª de Nazaré de M. Sanchez, Ph.D.



Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

Ao professor J.J. Eduardo Humeres A. pela constante orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

A todos aqueles, colegas, amigos, parentes, que de uma maneira ou outra, me incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Mecanismo de Hidrólise Básica de Ésteres Tionocar bâmico.....	1
1.2. Análise dos Mecanismos da Hidrólise Básica de És- teres Tionocarbâmicos.....	3
1.3. Algumas Reações dos Isotiocianatos.....	5
1.4. Princípio de Reatividade-Seletividade.....	8
1.5. Equação de Marcus.....	11
1.6. Aplicações da Equação de Marcus e Outras Equações	22
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
2.1. Reagentes.....	31
2.2. Equipamentos.....	31
2.3. Métodos.....	32
2.3.1. Sínteses.....	32
2.3.1.1. Sínteses dos isotiocianatos de fenila, p-nitro fenila, p-metóxifenila e p-clorofenila.....	32
2.3.1.2. Isotiocianato de p-metilfenila.....	32
2.3.1.3. Isotiocianato de p-N,N-dimetilanilina.....	34
2.3.1.4. Síntese do isotiocianato de p-hidroxifenila..	35
2.4. Cinética.....	36
2.4.1. Reação de isotiocianatos de arila p-substituídos com íon hidróxido.....	36
2.4.2. Reação de isotiocianatos de arila com íon etóxi do.....	44

3. RESULTADOS.....	49
3.1. Reações de Íon Hidróxido com Arilisotiocianatos...	49
3.2. Reação do Íon Etóxido com Arilisotiocianatos.....	60
3.3. Hidrólise Básica de N-Ariltionocarbamatos de Etila	70
4. DISCUSSÃO.....	73
5. CONCLUSÃO.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

ÍNDICE DAS TABELAS


	<u>Pág.</u>
TABELA 1 - Relação das equações do tipo Marcus.....	26
TABELA 2 - Propriedades físicas dos aril isotiocianatos sintetizados (X-  -NCS).....	33
TABELA 3 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de íon hidróxido com aril isotiocianatos p-substituídos à 25°C.....	50
TABELA 4 - Efeito da força iônica nas constantes de pseudo-primeira ordem para a reação de p-metilfenil isotiocianato com diversas concentrações de NaOH à 25°C.....	52
TABELA 5 - Alguns valores das constantes de Hammett para meta-substituintes.....	55
TABELA 6 - Alguns valores das constantes de Hammett para para-substituintes.....	56
TABELA 7 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de aril isotiocianatos m-substituídos com íon hidróxido à 30°C.....	57
TABELA 8 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação do íon hidróxido com aril isotiocianatos de arila p-substituídos à 25°C.....	61
TABELA 9 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de aril isotiocianatos p-substituídos com hidróxido de sódio em solução de etanol aquoso à 25°C.....	63

TABELA 10 - Constantes de segunda ordem, k_2 , da reação de arilisotiocianatos com hidróxido de sódio em solução de etanol aquoso à 25°C.....	66
TABELA 11 - Constantes de velocidade de segunda ordem, k_A , da reação de íon etóxido com arilisotiocianatos à 25°C.....	68
TABELA 12 - Constantes de velocidade de primeira ordem, k_E , da hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila à 25°C.....	71
TABELA 13 - Relação entre a constante de velocidade de segunda ordem k_A e a constante de equilíbrio K_{AE} para a reação (25°C).....	77
TABELA 14 - Constantes de dissociação ácida de N-ariltionocarbamatos de etila (ArTE) e íons anilínicos p-substituídos à 25°C.....	81
TABELA 15 - Dados para cálculo da barreira cinética intrínseca, segundo a equação de Marcus para a reação.....	89
TABELA 16 - Barreiras cinéticas calculadas da equação de Marcus, segundo as diversas barreiras cinéticas obtidas para a reação de adição do íon etóxido a fenilisotiocianatos p-X-substituídos à 25°C.....	95
TABELA 17 - Cálculo do termo $(\Delta G' / 8\mu)\rho'$, segundo a equação 85a.....	110

ÍNDICE DAS FIGURAS

	<u>Pág.</u>
FIGURA 1 - Decomposição de p-nitrofenil isotiocianato à 25°C.....	7
FIGURA 2 - Representação gráfica de seletividade e reatividade.....	12
FIGURA 3 - Reações exergônicas.....	13
FIGURA 4 - Reações endergônicas.....	13
FIGURA 5 - Diagrama da variação de energia dos reagentes e produtos versus α	16
FIGURA 6 - Influência da variação da energia dos produtos e reagentes sobre o parâmetro α	18
FIGURA 7 - Variação das constantes de Brønsted com a extensão de transferência de próton.....	21
FIGURA 8 - Os termos de energia da equação de Marcus....	23
FIGURA 9 - Espectro do isotiocianato de p-nitrofenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.....	37
FIGURA 10 - Espectro do isotiocianato de p-metilfenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.....	38
FIGURA 11 - Espectro do isotiocianato de p-hidroxifenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.....	39

- FIGURA 12 - Espectro do isotiocianato de p-metoxifenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio..... 40
- FIGURA 13 - Espectro do isotiocianato de fenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição de hidróxido de sódio..... 41
- FIGURA 14 - Espectro do isotiocianato de p-clorofenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio..... 42
- FIGURA 15 - Espectro do isotiocianato de p-N,N-dimetilanilina à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio..... 43
- FIGURA 16 - Log % R versus tempo para a reação de isotiocianato de arila com íon hidróxido à 25°C. [OH] = 0,2 M..... 45
- FIGURA 17 - Log % R versus tempo para a reação dos isotiocianatos de arila com íon etóxido à 25°C. [EtOH] = 0,1; [OH] = 0,2..... 46
- FIGURA 18 - Log % F versus tempo para a reação dos isotiocianatos de arila com íon etóxido à 25°C. [EtOH] = 0,3; [OH] = 0,2..... 47
- FIGURA 19 - Diagrama das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem versus a concentração de hi

- dróxido de sódio para a reação do íon hidróxi
do com arilisotiocianatos p-substituídos à 25°C 51
- FIGURA 20 - Diagrama da constante de pseudo-primeira or-
dem da reação de íons OH^- com p-metilisotio-
cianos à 25°C..... 53
- FIGURA 21 - Diagrama de Hammett para a reação com íon hi-
dróxido e arilisotiocianatos m-substituídos à
30°C..... 58
- FIGURA 22 - Diagrama de Hammett para a constante de velo-
cidade de segunda ordem da reação com íon hi-
dróxido com arilisotiocianatos p-substituídos
à 25°C..... 62
- FIGURA 23 - Diagrama das constantes de velocidade de pseu-
do primeira ordem para a reação de arilisotio-
cianos p-substituídos com hidróxido de sô-
dio em soluções de 0,1 M de etanol aquoso à
25°C..... 64
- FIGURA 24 - Diagrama das constantes de velocidade de pseu-
do primeira ordem para a reação de arilisotio-
cianos p-substituídos com hidróxido de sô-
dio em soluções de 0,3 M de etanol aquoso à
25°C..... 65
- FIGURA 25 - Diagrama das constantes de segunda ordem, k_2 ,
da reação de arilisotiocianato com hidróxido
de sódio em etanol aquoso à 25°C..... 67
- FIGURA 26 - Diagrama de Hammett para a reação do íon etó-
xido com arilisotiocianatos p-substituídos à

25°C.....	69
FIGURA 27 - Diagrama de Hammett para a hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila a 25°C.....	72
FIGURA 28 - Diagrama da velocidade versus constante de equilíbrio para a adição do íon etóxido a N-arilisotiocianatos a 25°C.....	78
FIGURA 29 - Diagrama da velocidade versus constantes de equilíbrio para a reação de eliminação do ânion tionocarbamato de etila a 25°C.....	79
FIGURA 30 - Diagrama de Hammett para a dissociação ácida dos íons anilínicos p-substituídos a 25°C.....	82
FIGURA 31 - Diagrama de Brønsted para o equilíbrio da reação de adição-eliminação de isotiocianatos p-substituídos com o pKa's dos íons anilínicos p-substituídos a 25°C.....	83
FIGURA 32 - Diagrama de Brønsted da reação de adição de isotiocianatos p-substituídos com os pKa's dos íons anilínicos p-substituídos a 25°C.....	84
FIGURA 33 - Diagrama de Brønsted da reação de eliminação de isotiocianatos p-substituídos com os pKa's dos íons anilínicos p-substituídos a 25°C.....	85
FIGURA 34 - Dependência de α da energia livre da reação. A linha contínua corresponde aos valores de α calculados ponto a ponto segundo a equação 27	90
FIGURA 35 - Dependência de α entre os valores limites de $\Delta G_{AE}^{\circ} = \frac{1}{4} 4\Delta G_{O}^{\neq}$	91
FIGURA 36 - Diagrama de velocidade e constante de equilí	

brio para a reação de N-aril isotiocianatos com íons etóxidos.....	93
FIGURA 37 - Diagrama das coordenadas para dois eventos da reação de aril isotiocianatos e alcóxidos.....	98
FIGURA 38 - Plote do termo $(\Delta G'/8\mu)\rho'$ versus $\Delta G_{AE}^0/\gamma$	111

RESUMO

Ariltionocarbamatos de etila hidrolizam-se através do mecanismo Elcb, onde um arilisotiocianato (1) é formado na etapa determinante da reação, decompondo-se rapidamente sob as condições da reação. O composto 1 pode ser considerado como um intermediário de alta energia - baixa barreira nessas hidrólises. Portanto, a etapa elementar da reação de 1 com íon etóxido e a reação inversa da eliminação do íon etóxido do ânion tionocarbamato de etila pode ser quantitativamente caracterizada e a barreira cinética e a constante de equilíbrio da reação calculadas. Estes resultados podem ser analisados de acordo com a formulação de Marcus, considerada como uma expressão quantitativa do postulado de Hammond. Plotando ΔG_A^\ddagger (adição) versus ΔG_{AE}^O (adição/eliminação), o coeficiente de Leffler obtido ($\alpha_L = 0,69$) foi similar ao obtido quando se compara $\beta_{nuc}/\beta_{equil}$ com respeito aos pKa's das correspondentes anilinas. Entretanto, o coeficiente de Marcus (α_M) para cada membro da série é aproximadamente 0,44. A barreira intrínseca "média" para a série é $\Delta G_0^\ddagger = 22358 \text{ cal.mol}^{-1}$. Os plots de ΔG^\ddagger (ou α_M) versus ΔG^O mostra um pequeno desvio com respeito aos pontos experimentais que não é possível corrigir modificando ΔG_0^\ddagger . Considerando o termo W^R , o trabalho de aproximação dos reagentes para formar os complexos de encontro, resultou num valor negativo (-1452 cal), o qual não é teoricamente aceitável e demonstra que a desolvatação da espécie reagente não é um fator determinante do desvio observado. Portanto, a reação

principal parece ocorrer concertada à reação de disparidade e a coordenada de reação do estado de transição é resultante de dois eventos concertados. O termo $\Delta G'/8\mu$ varia linearmente com ΔG° . Isto sugere que a reação dispar resulta do ataque do íon alcóxido através da dupla ligação C=N, comparada ao ataque através da dupla ligação C=S, do grupo isotiocianato.

ABSTRACT

Ethyl arylthionocarbamates hydrolyze through the Elcb mechanism, where an arylthionocarbamate(1) is formed in the rate determining step, decomposing rapidly under the reaction conditions. Compounds 1 can be considered as high energy and low barrier intermediates in these hydrolyses. Therefore the elemental step of the reaction of 1 with ethoxide ion and the reverse reaction of ethoxide ion elimination from the ethyl thionocarbamate anion can be quantitatively characterized and the kinetics barrier and equilibrium constant of the reaction calculated. These results can be analyzed according to Marcus formulation, considered as a quantitative expression of the Hammond postulate. Plotting ΔG_A^\ddagger (addition) versus ΔG_{AE}^O (addition/elimination) the Leffler coefficient was obtained ($\alpha_L = 0,69$), similar to that obtained from $\beta_{nuc}/\beta_{equil}$ with respect to the pKa of the corresponding anilines. However Marcus coefficient (α_M) for each member of the series is c.a. 0,44. The "average" intrinsic barrier of the series is $\Delta G_0^\ddagger = 22358 \text{ cal.mol}^{-1}$. The plots of ΔG^\ddagger (or α_M) versus ΔG^O show a small deviation with respect to the experimental points, that is not possible to correct with different values of ΔG_0^\ddagger . Considering the term w^R , the work to approximate the reagents to form the encounter complex, it was found to be negative (-1452 cal) which is not theoretically acceptable, and show that the desolvation of the reacting species is not a determining factor of the observed deviation. Therefore the main reaction seems to occur concerted to a dispa

ality reaction and the reaction coordinate of the transition state would result from two concerted events. The term $\Delta G' / 8\mu$ varies linearly with ΔG° . It is suggested that the disparity reaction results from the attack of the alkoxide ion across the C=N double bond as compare to the attack across C=S double bond of the isothiocyanate group.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Mecanismo de Hidrólise Básica de Ésteres Tionocarbâmicos

A hidrólise básica dos ésteres tionocarbâmicos pode acontecer através de vários mecanismos, como mostra o esquema 1.

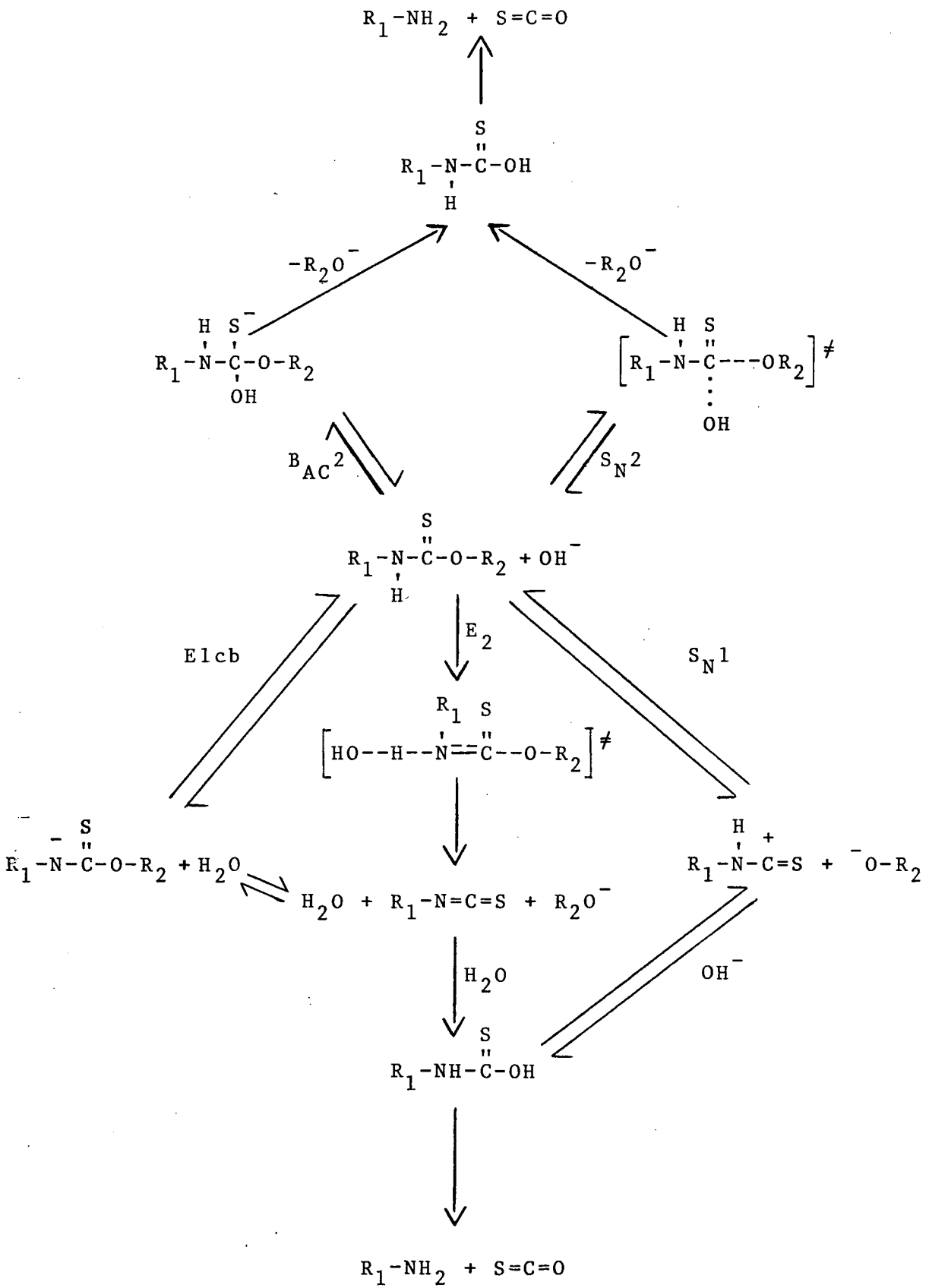
No mecanismo $B_{AC}2$ a etapa determinante da reação é a formação de um intermediário tetraédrico T- e a hidrólise é acelerada por grupos (R_1, R_2) elétron-atraentes (ρ positivo).

No mecanismo S_N2 o ataque do grupo OH^- ocorre simultaneamente com a saída do grupo OR_2 . Por outro lado, no mecanismo S_N1 , primeiramente ocorre a dissociação do éster tionocarbâmico, formando um carbocation tiocarbamoilo seguido pelo ataque do grupo OH^- .

Quando o grupo OH^- abstrai o próton do Nitrogênio sincronicamente com a saída do grupo OR_2 , temos o mecanismo de eliminação bimolecular, E_2 . Agora, no mecanismo de eliminação unimolecular da base conjugada (Elcb), encontramos uma etapa prévia com a formação do ânion tionocarbamato, e posterior eliminação do grupo alcóoxi R_2O^- para formar um intermediário isotiocianato R_1NCS , o qual, em meio básico, forma o ânion tionocarbamato $R_1NHC(S)O^-$.

Para a hidrólise básica do N-etiltionocarbamato de etila (ETE)¹, dois mecanismos são possíveis: Elcb e $B_{AC}2$.

Dittert e Higuchi² estudaram a hidrólise de ésteres de alquil e arilcarbamatos, opinando que os primeiros se hidrolizam via $B_{AC}2$, e os segundos via Elcb. Para o composto ETE vários estudos foram realizados e foi capturado o intermediário



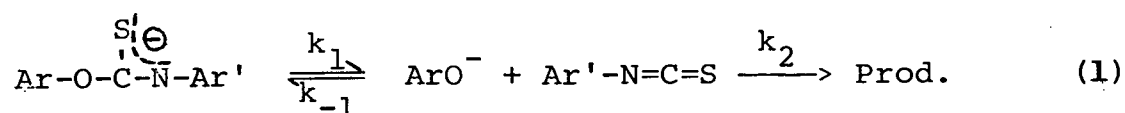
ESQUEMA 1

etilisotiocianato, mostrando que a sua hidrólise acontece pelo mecanismo Elcb ³. À 100°C as constantes de velocidade aumentam proporcionalmente com a concentração de OH⁻ até alcançarem um platô onde a constante de velocidade ⁴ é $1,58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e pKa do grupo NH é aproximadamente igual a 12,3.

O N,N-dimetiltionocarbamato de etila (DETE) deve hidrolizar-se via mecanismo B_{AC}2 ³ pelo fato de que o hidrogênio ionizável sobre o nitrogênio, do FTE, foi substituído pelo grupo etila no composto DETE, excluindo, assim, a possibilidade do mecanismo Elcb. Sua hidrólise básica, à 100°C, não apresenta platô e a constante observada, $k_2 = 2,3 \times 10^{-4} \text{ n}^{-1} \times \text{s}^{-1}$, depende linearmente da concentração de OH⁻.

A hidrólise dos N-ariltionocarbamatos de etila ocorre via mecanismo Elcb ⁴, e à 100°C, a constante observada aumenta com a concentração de OH⁻, atingindo um platô quando pH > pKa.

Os N-ariltionocarbamatos de fenila ^{5, 6} sofrem hidrólise em meio básico, através mecanismo Elcb, liberando isotiocianato e fenol (Equação 1).



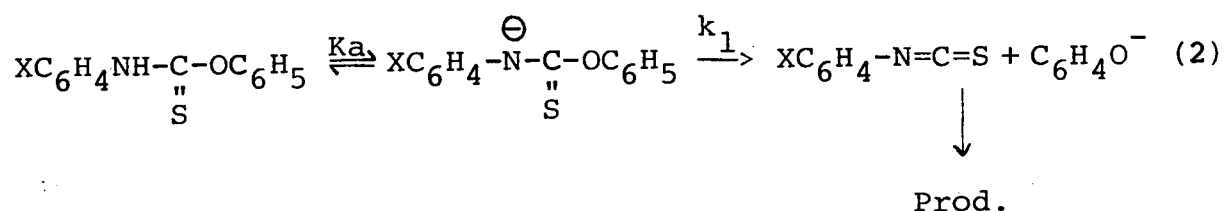
1.2. Análise dos Mecanismos da Hidrólise Básica de Ésteres Tionocarbâmicos

Um método usado para diferenciar os dois mecanismos Elcb e B_{AC}2 é capturar o isotiocianato intermediário produzido no primeiro. Hegarth e Frost ⁷ usaram este método na hidrólise de ésteres carbâmicos. No caso a diferença entre estes dois me-

canismos é a presença ou não do intermediário isocianato (R-N=C=O). A presença do isocianato na hidrólise de carbamatos pode ser detectada por captura intramolecular ou por um nucleófilo externo. Em especial, estudaram a hidrólise de N-fenilcarbamato de p-NO₂-fenila na presença e ausência de p-cloroanilina, observando que não havia praticamente diferença entre as velocidades das reações nos dois casos. Em presença de p-cloroanilina o produto isolado foi 98 % N-fenil-N' (p-clorofenil)uréia. Isto mostra o aparecimento do intermediário fenilisocianato (Ph-N=C=O) no caminho da reação. Este resultado é consistente com o mecanismo Elcb.

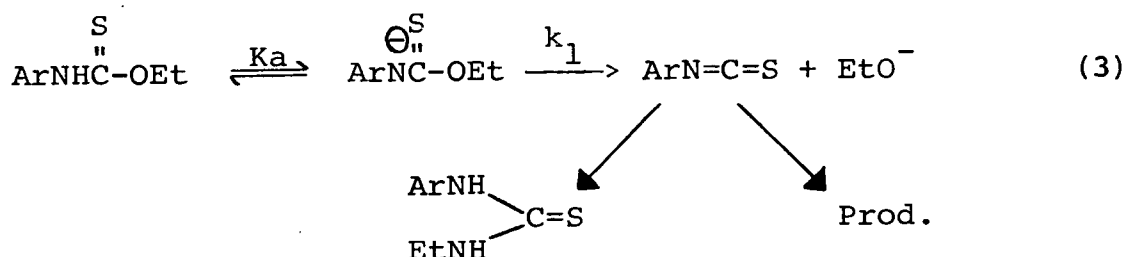
Assim, como nas reações de hidrólise de carbamatos, pode aparecer como intermediário um isocianato; para as reações dos tionocarbamatos o intermediário seria um isotiocianato.

Sartore e colaboradores⁵ estudaram a hidrólise de N-ariltionocarbamatos de fenila substituídos, mostrando a formação do intermediário isotiocianato segundo a equação 2.



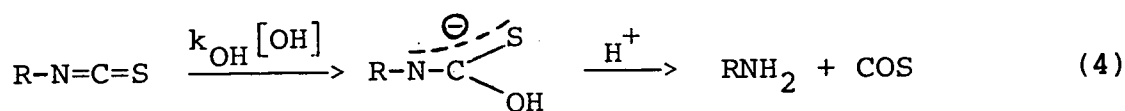
A formação do intermediário isotiocianato de fenila é evidenciado quando se compara o espectro UV dos produtos finais da hidrólise de feniltionocarbamato de p-acetilfenila com as misturas (nas mesmas composições) de isotiocianato de fenila e p-acetilfenol. A boa superposição dos espectros apoia a formação do isotiocianato no decorrer da reação como intermediário.

Num estudo da hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila ⁴ (Equação 3), o mecanismo proposto foi o Elcb, considerando que o intermediário isotiocianato foi comprovado por captura.



1.3. Algumas Reações dos Isotiocianatos

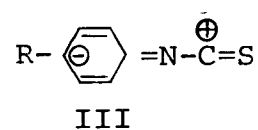
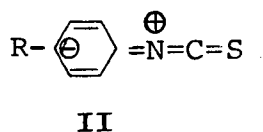
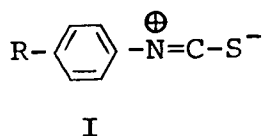
As reações de isotiocianatos com diferentes agentes nucleófilos indicam um forte caráter eletrofílico do grupo NCS. As reações de isotiocianatos com íons OH^- foram estudadas em primeiro lugar por Zahradnik ⁸. A velocidade da reação do isotiocianato com íon OH^- em meio aquoso é diretamente proporcional à concentração do isotiocianato e do íon OH^- . Para a reação de hidrólise podemos escrever a equação 4. É uma reação de adição nucleófila na qual o átomo de carbono do grupo NCS é atacado, e



sua velocidade aumentará com a diminuição da densidade eletrônica no átomo de carbono.

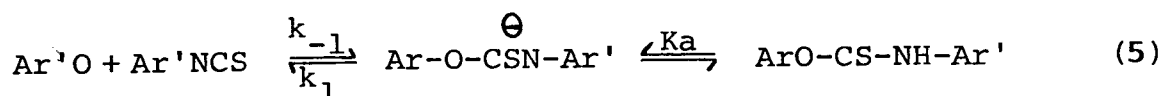
Browne e Dyson ⁹ estudaram a reação de adição de alcoois para fenilisotiocianatos substituídos, e não encontraram uma correlação satisfatória dos dados cinéticos com as propriedades e

lêtricas dos substituintes. As formas de ressonância de feniltionocianatos substituídos são representadas por I, II e III.



As formas de ressonância II e III são provavelmente mais importantes, pois elas assinalam a interação dos substituintes através do anel benzênico.

William et al⁶ estudaram a hidrólise de ariltionocarbamatos de arila e sua reação inversa (Equação 5). As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação inicial são li



nearmente dependente da concentração do íon fenolato. A velocidade teórica (λ_1) para a aproximação do equilíbrio é a soma das constantes da velocidade direta e inversa (Equação 6). A constan

$$\lambda_1 = k_{-1}[\text{ArO}^-] + k_1 \quad (6)$$

te de velocidade k_1 pode ser obtida separadamente da decomposição do tionocarbamato. Para comprovar isto, plotaram λ_1 versus PhO^- (Figura 1) para o 0-fenil-N-4-nitrofeniltionocarbamato, e obtiveram um intercepto, k_1 , igual ao valor calculado da hidrô

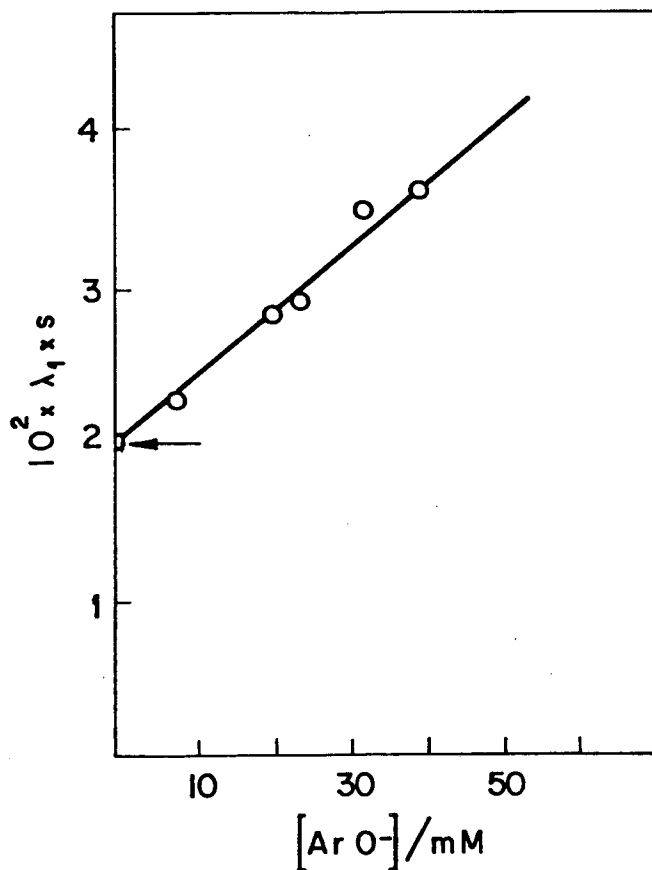


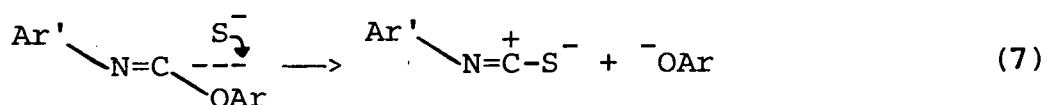
FIGURA 1 - Decomposição de p-nitrofenil isotiocianato, à 25°C.

À pH igual a 9,8 a constante de velocidade de decomposição do 0-fenil-N-4-nitrofeniltionocarbamato é $2,1 \times 10^{-2} \text{ x s}^{-1}$, exatamente igual ao valor do intercepto, k_1 .

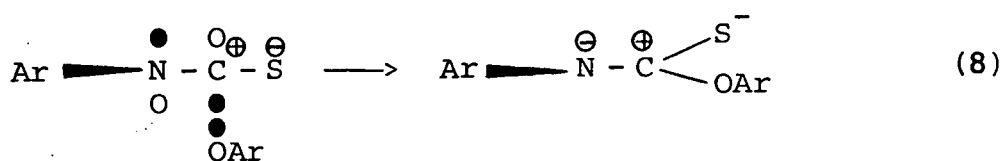
$$[\lambda_1 = (k_{-1})\text{ArO}^- + k_1]$$

lise direta do tionocarbamato ($2,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Durante a decomposição do tionocarbamato ocorre alteração ⁶ do ângulo de ligação do NCS, clivagem de C-O e aumento da carga positiva no carbono (Equação 7). A estereoquímica da



clivagem da reação é essencialmente planar. A saída do grupo OAr^- perpendicular ao plano ArNC envolverá a ligação NC em considerável mudança da ligação durante a reação, contrário ao efeito dos substituintes na função N-aril. O grupo OAr^- deve sair trans à metade de ArN como na reação inversa; a adição de ArO^- à isotiocianatos é estericamente impedida pelo caminho cis. A adição do grupo ArO^- à isotiocianatos é, assim, transversal a ligação π (formal) de $\text{C}=\text{S}$ e não transversal ao sistema de ligação π de $\text{N}=\text{C}$ (Equação 8). Isto dará, inicialmente, uma inclinação



do sistema tionocarbamato o qual é menos estável que o sistema planar, mas que também causa significante aumento da carga negativa no nitrogênio, dando um valor de β maior que o observado e também uma dependência de σ^- de Hammett de k_1 .

1.4. Princípio de Reatividade-Seletividade ^{10, 11}

O princípio da reatividade e seletividade (PRS) nos diz que quanto menos reativa, mas seletiva será a espécie.

Um intento para a explicação teórica deste princípio pode ser dado da seguinte maneira:

Quando uma molécula de reagente em solução encontra a molécula do substrato, existe uma probabilidade específica P de que o encontro resulte na formação do produto. Agora, quando uma molécula de reagente encontra duas moléculas de dois diferentes substratos em solução, haverá uma mistura de produtos. A seletividade do reagente para um substrato (S_2) maior que um substrato (S_1) é então medida pela razão das probabilidades, P_2/P_1 , e pode ser definida pela equação 9.

$$S \equiv RT \ln (P_2/P_1) \quad (9)$$

Se os mecanismos das duas reações são similares e as moléculas dos substratos tem mobilidades também similares, então a razão P_2/P_1 é aproximadamente igual a razão k_2/k_1 , e a equação 9 torna-se igual a equação 9a. Da equação 9a podemos escrever a equação 9b.

$$S = RT \ln k_2/k_1 \quad (9a)$$

$$S = -(\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger) \quad (9b)$$

Consideremos agora uma mudança contínua na estrutura do reagente aumentando somente a sua reatividade. Eventualmente a reatividade pode tornar-se bastante alta para que a reação o corra a cada encontro. Quando este limite é alcançado, P_2 e P_1

são iguais à unidade, e o reagente é completamente não-seletivo. A magnitude da seletividade decresce continuamente até zero com o aumento da reatividade quando a reação for controlado por ativação (geralmente $P_2 \neq P_1$).

Estritamente falando, reatividade não existe no sentido absoluto, mas sim em presença de um substrato e é específica para este substrato. A reatividade relativa de vários reagentes tendem a ser uma sequência definida, que é independente da natureza do substrato, desde que a mudança na estrutura do substrato seja convenientemente limitada. Assim, quando afirmamos que o radical alil é menos reativo que o radical metil, dizemos que aqueles substratos que reagiram com o radical alil podem reagir também com o radical metil a uma maior velocidade. Então podemos definir a reatividade de um reagente em termos de sua constante de velocidade ou da energia livre de ativação, com um substrato padrão S_0 . Se k_0 é a constante de velocidade para a reação com substrato padrão, então

$$\text{Reatividade do reagente} = k_0 \quad (9c)$$

Para predizer uma relação monotônica entre o decréscimo da seletividade e o acréscimo da reatividade, isto é, obedecem o PRS, temos que assumir que as reações obedecem a relação de equilíbrio-velocidade (9d). Portanto, podemos usar o parâmetro

$$\delta \Delta G^\ddagger = \alpha \delta \Delta G^0 \quad (9d)$$

para descrever a semelhança do E.T. com os reagentes quando este decresce. O problema envolve, então, dois tipos de mu-

danças estruturais: tanto do substrato como do reagente. A figura 2 mostra estas mudanças. H (hot) representa o reagente mais reativo e C (cold) o reagente menos reativo. O substrato mais reativo é S_1 , e S_2 é o substrato menos reativo. O operador δ_R é introduzido para indicar a mudança no substrato. Aplicando a equação 9a e a relação de equilíbrio-velocidade (9d) para a reação de H e C obtemos a relação 9e.

$$\frac{\text{seletividade de H}}{\text{seletividade de C}} = \frac{\delta_R \Delta G_H^\ddagger}{\delta_R \Delta G_C^\ddagger} = \frac{\alpha_H \delta_R \Delta G_H^O}{\alpha_C \delta_R \Delta G_C^O} \quad (9e)$$

Se H é mais reativo que C, o estado de transição estará mais próximo de ser semelhante ao reagente nas reações de H do que nas reações com C. Por isso α_H é menor que α_C .

Com $\alpha_H < \alpha_C$ é óbvio que a seletividade de H é menor que a seletividade de C, desde que $\delta_R \Delta G_H^O$ seja menor ou igual a $\delta_R \Delta G_C^O$. Pela figura 2 vimos que $\delta_R \Delta G_H^O = \delta_R \Delta G_C^O$ (o PRS se cumpre para este caso).

Entretanto, a seletividade de H pode ser menor que a de C se $\delta_R \Delta G_H^O$ for maior que $\delta_R \Delta G_C^O$. Para isto a relação α_H/α_C deverá ser bastante pequena, e neste caso o princípio de reatividade-seletividade é falho.

Discussões a respeito das falhas do princípio de reatividade-seletividade^{10, 12} tem indicado que elas provêm do uso insatisfatório dos parâmetros de reatividade e seletividade ou porque, como todo princípio, está sujeito à limitações.

1.5. Equação de Marcus

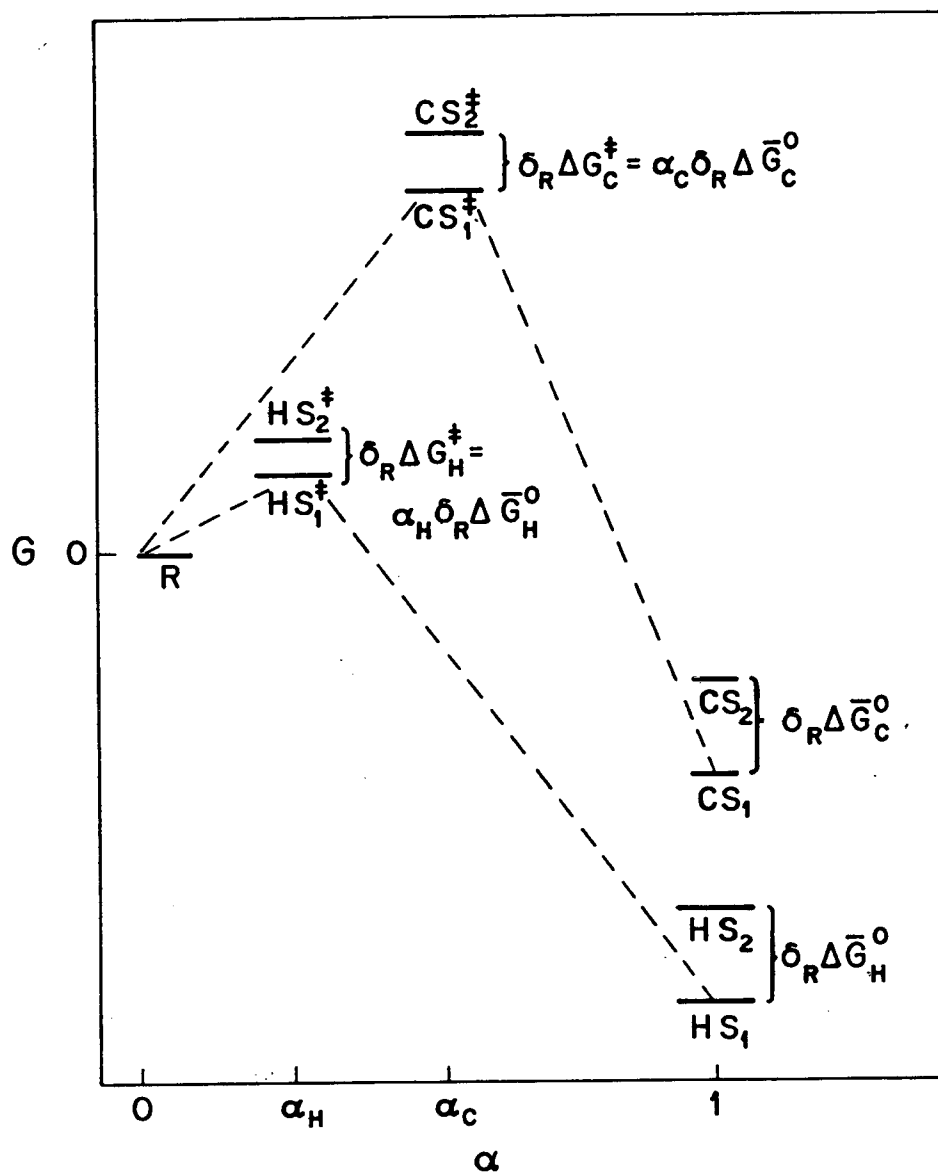


FIGURA 2 - Representação gráfrica de seletividade e reatividade de ¹¹.

Uma relação qualitativa entre a velocidade de reação e seu estado de equilíbrio é o Postulado de Hammond ¹³. Formula que reações fortemente exergônicas e com pequena energia de ativação terá seu estado de transição (E.T.) semelhante ao reagente (Figura 3) e que reação fortemente endergônica e com grande energia de ativação terá seu E.T. semelhante ao produto da reação (Figura 4). A velocidade da reação é determinada por uma

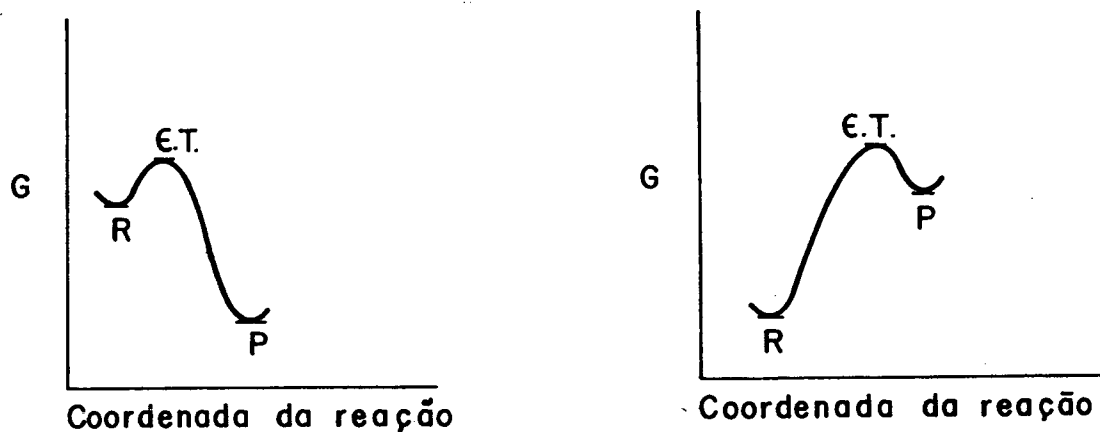


FIGURA 3 - Reações exergônicas FIGURA 4 - Reações endergônicas

barreira energética, a energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , que se define como "barreira cinética". O postulado de Hammond relaciona esta barreira energética com a energia livre da reação.

A proposta de Leffler ¹⁴ considerada como uma extensão do postulado de Hammond, nos diz que se o E.T. se assemelha em composição e estrutura ao reagente e produto, podemos supor que pequenas mudanças em sua energia livre (δG^\ddagger) relaciona-se linearmente com as mudanças nas energias livres dos produtos (δG_P) e dos reagentes (δG_R).

O símbolo δ significa "pequenas mudanças" derivadas das mudanças estruturais. O operador δ toma significado de d

ferencial \underline{d} quando estas pequenas mudanças tendem a zero.

Suponhamos uma reação onde as mudanças estruturais dos reagentes não produzem mudanças significativas em suas energias livres, isto é, G_R é constante. Se estes reagentes estão sujeitos a uma mesma reação, então os fatores que determinam a barreira cinética são os mesmos. E ainda se a relação entre ΔG^\ddagger e ΔG^O for linear, então:

$$\frac{d\Delta G^\ddagger}{d\Delta G^O} = \alpha \quad (10)$$

onde α é uma constante.

Integrando a relação 10, temos:

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G^O + \text{constante} \quad (11a)$$

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G^O + \Delta G_O^\ddagger \quad (11b)$$

onde a constante corresponde ao ΔG_O^\ddagger , que é a barreira cinética quando $\Delta G^O = 0$ (11b).

A relação 11a pode ser reescrita, usando as diferenças das energias livres correspondentes (12):

$$G^\ddagger - G_R = \alpha (G_P - G_R) + \Delta G_O^\ddagger \quad (12)$$

que reordenada teremos:

$$G^\ddagger = (1 - \alpha) G_R + \alpha G_P + \Delta G_O^\ddagger \quad (13)$$

Diferenciando a equação 13 e considerando que ΔG_O^\ddagger é

constante para a s erie de mudanas estruturais, temos:

$$dG^{\ddagger} = (1 - \alpha)dG_R + \alpha dG_P \quad (14)$$

Expressando $\underline{\delta}$ para pequenas mudanas, teremos:

$$\delta G^{\ddagger} = (1 - \alpha)\delta G_R + \delta\alpha G_P \quad (15)$$

que   a expressão proposta por Leffler ¹¹.

Quando a contribuio da variao dos reagentes G_R e dos produtos G_P são iguais ($\Delta G^{\circ} = 0$), α será igual a 0,5 (Figura 5) e, portanto, a variao da energia livre pode ser expressa por:

$$\delta G^{\ddagger} = \delta G_P = \frac{1}{2} G_R + \frac{1}{2} G_P \quad (16)$$

Quando a reao   extremamente endergônica ($G_R \ll G_P$), $\alpha = 1$, isto  , ΔG^{\ddagger}   praticamente igual a ΔG° . Da relao 12 podemos decompor $\Delta G^{\ddagger}_O = G^{\ddagger}_O - G_R$ (quando $\Delta G^{\circ} = 0$) e, portanto, podemos escrever que:

$$G^{\ddagger} = G_R - \alpha G_R + \alpha G_P + G^{\ddagger}_O - G_R \quad (17)$$

No caso contrário, quando a reao   fortemente exerg nica ($G_R \gg G_P$), $\alpha = 0$. Portanto, $\underline{\alpha}$   uma funo cont ua de ΔG° , e seus extremos estão relacionados (Figura 5).

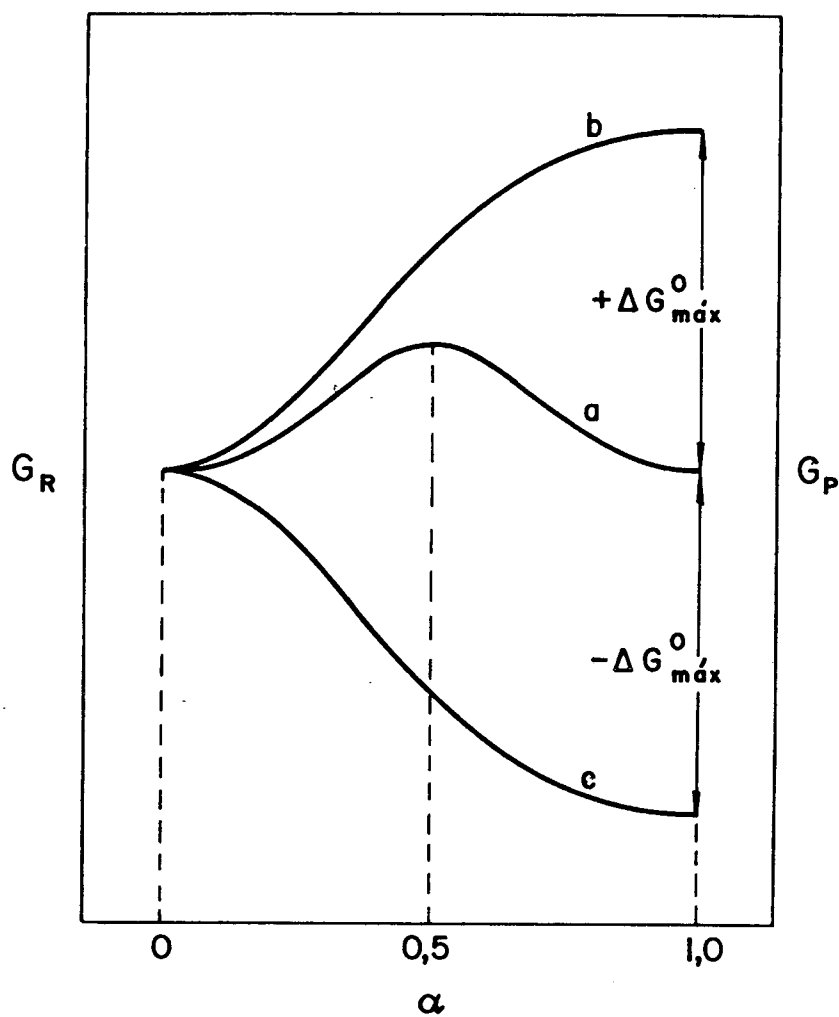


FIGURA 5 - Diagrama da variação de energia dos reagentes e produtos versus α .

- a) $G_R = G_P = \Delta G^0 = 0$; $\alpha = 1/2$
 b) $(G_R \ll G_P)$; $\Delta G^0 = +\Delta G_{\max}^0$; $\alpha = 1$
 c) $(G_R \gg G_P)$; $\Delta G^0 = -\Delta G_{\max}^0$; $\alpha = 0$

$$\begin{aligned}\alpha = 1 &\implies +\Delta G_{\max}^{\circ} \\ \alpha = 0 &\implies -\Delta G_{\max}^{\circ}\end{aligned}\quad (18)$$

Se a relação 10 é válida para variações pequenas de ΔG , supõem-se também que as mudanças de energia livre dos reagentes e produtos participam conjuntamente para determinar a energia livre do E.T. Se α variar linearmente com ΔG° , e as mudanças forem independentes do valor de α (Figura 6) para um ΔG° determinado, o valor de α variará em $\delta\alpha$ em igual valor absoluto, quando G_R decresce em uma quantidade δG_R . Do mesmo modo G_P aumenta em δG_P em valor absoluto.

$$|\delta G_R| = |\delta G_P| \quad (19)$$

Se assumirmos que a derivada de α com respeito à ΔG° é uma constante, a relação entre α e ΔG° é linear (20). Notar que neste caso a relação (10) e, portanto, a (15) não são válidas.

$$\frac{d\alpha}{d\Delta G^{\circ}} = \text{constante} \quad (20)$$

A integração da equação diferencial efetua-se entre os limites (Figura 5), $\Delta G^{\circ} = -\Delta G_{\max}^{\circ}$, onde $\alpha = 0$ e ΔG° que corresponde a um valor de α qualquer. Obteremos que,

$$\alpha = c[\Delta G^{\circ} + \Delta G_{\max}^{\circ}] \quad (21)$$

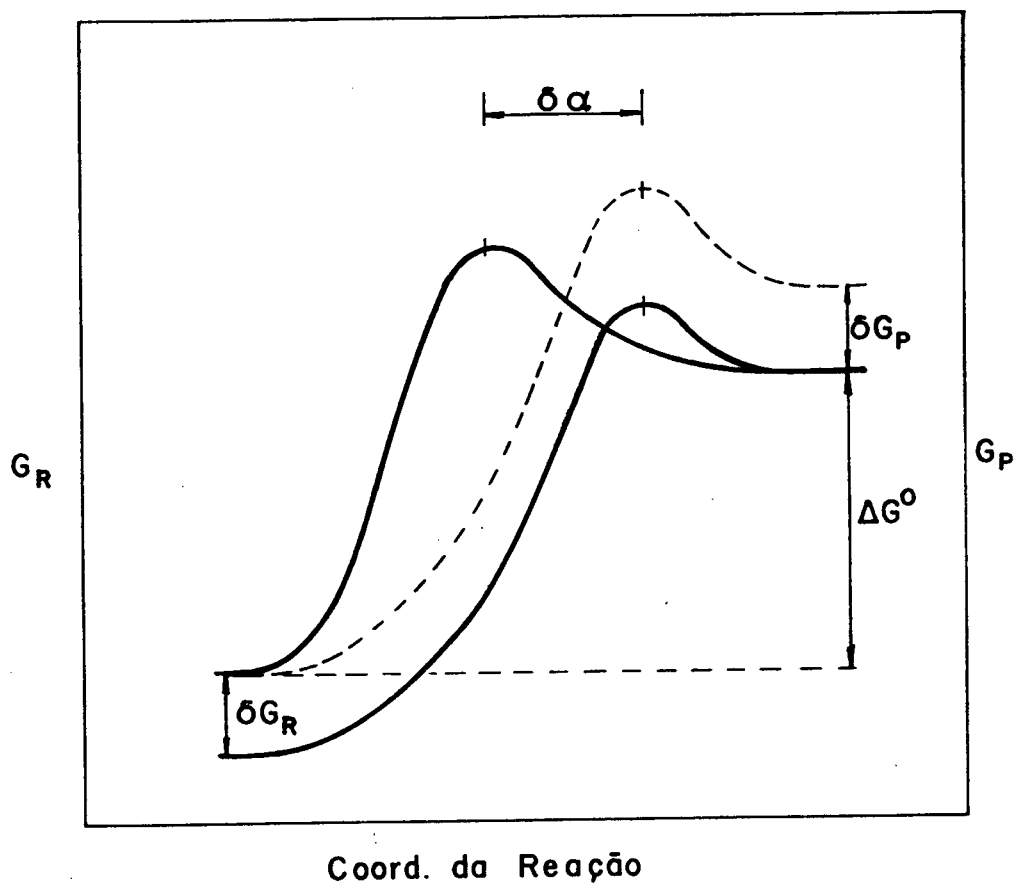


FIGURA 6 - Influência da variação da energia dos produtos e reagentes sobre o parâmetro α .

Aplicando a relação 18, onde para $\Delta G^{\circ} = 0$, $\alpha = 1/2$, calcula-se o valor da constante \underline{c} que é igual a $1/2\Delta G_{\max}^{\circ}$, donde

$$\alpha = \frac{\Delta G^{\circ}}{2 \Delta G_{\max}^{\circ}} + \frac{1}{2} \quad (22)$$

Introduzindo este valor em 10, temos:

$$d\Delta G^{\neq} = \left(\frac{\Delta G^{\circ}}{2\Delta G_{\max}^{\circ}} + \frac{1}{2} \right) d\Delta G^{\circ} \quad (23)$$

Integrando esta expressão entre os limites extremos $\Delta G^{\circ} = 0$ e $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\max}^{\circ}$, que corresponde a $\Delta G^{\neq} = \Delta G_{\circ}^{\neq}$ e $\Delta G^{\neq} = \Delta G_{\max}^{\neq}$, respectivamente, temos a expressão 24.

$$\Delta G_{\max}^{\circ} - \Delta G_{\circ}^{\neq} = \frac{1}{2\Delta G_{\max}^{\circ}} \left[\frac{1}{2} (\Delta G_{\max}^{\circ})^2 \right] + \frac{1}{2} \Delta G_{\max}^{\circ} \quad (24)$$

de onde

$$\Delta G_{\circ}^{\neq} = \frac{1}{4} \Delta G_{\max}^{\circ} \quad (25)$$

Agora, integrando novamente a expressão 23 entre os limites $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\max}^{\circ}$ e $\Delta G^{\circ} = 0$, obteremos uma equação de segunda ordem que relaciona quantitativamente ΔG^{\neq} e ΔG° .

$$\Delta G^{\neq} = \frac{1}{16\Delta G_{\circ}^{\neq}} (\Delta G^{\circ})^2 + \frac{1}{2} \Delta G^{\circ} + \Delta G_{\circ}^{\neq} \quad (26)$$

onde
$$-\Delta G_{\max}^{\circ} \leq \Delta G^{\circ} \leq +\Delta G_{\max}^{\circ}$$

Considerando a expressão 26, podemos também reescrever α como sendo:

$$\alpha = \frac{\Delta G^{\circ}}{8\Delta G_{\circ}^{\ddagger}} + \frac{1}{2} \quad (27)$$

As equações 26 e 27 podem representar também a reação inversa, considerando que $\Delta G_{\circ}^{\ddagger}$ é o mesmo para a reação direta, mudando apenas o sinal de ΔG° . Podemos, então, escrevê-las como sendo:

$$\Delta G_i^{\ddagger} = \frac{1}{16\Delta G_{\circ}^{\ddagger}} (\Delta G^{\circ})^2 - \frac{1}{2}\Delta G^{\circ} + \Delta G_{\circ}^{\ddagger} \quad (28)$$

$$\beta = -\frac{\Delta G^{\circ}}{8\Delta G_{\circ}^{\ddagger}} + \frac{1}{2} \quad (29)$$

As equações 26 e 27 são equivalentes a equação de Marcus^{15, 16}, derivada originalmente para as reações de transferência de elétrons.

Para as reações de transferência de prótons as constantes α e β de Brønsted nem sempre acompanham a fração de transferência de prótons no estado de transição¹⁷ (Figura 7). Isto acontece somente para os dois extremos, isto é, quando α ou β iguais a zero e 1, respectivamente, ou quando α ou β for igual a 0,5. Portanto, é necessário analisar com cuidado as condições em que parâmetros extremos reflitam o valor relativo da coorde-

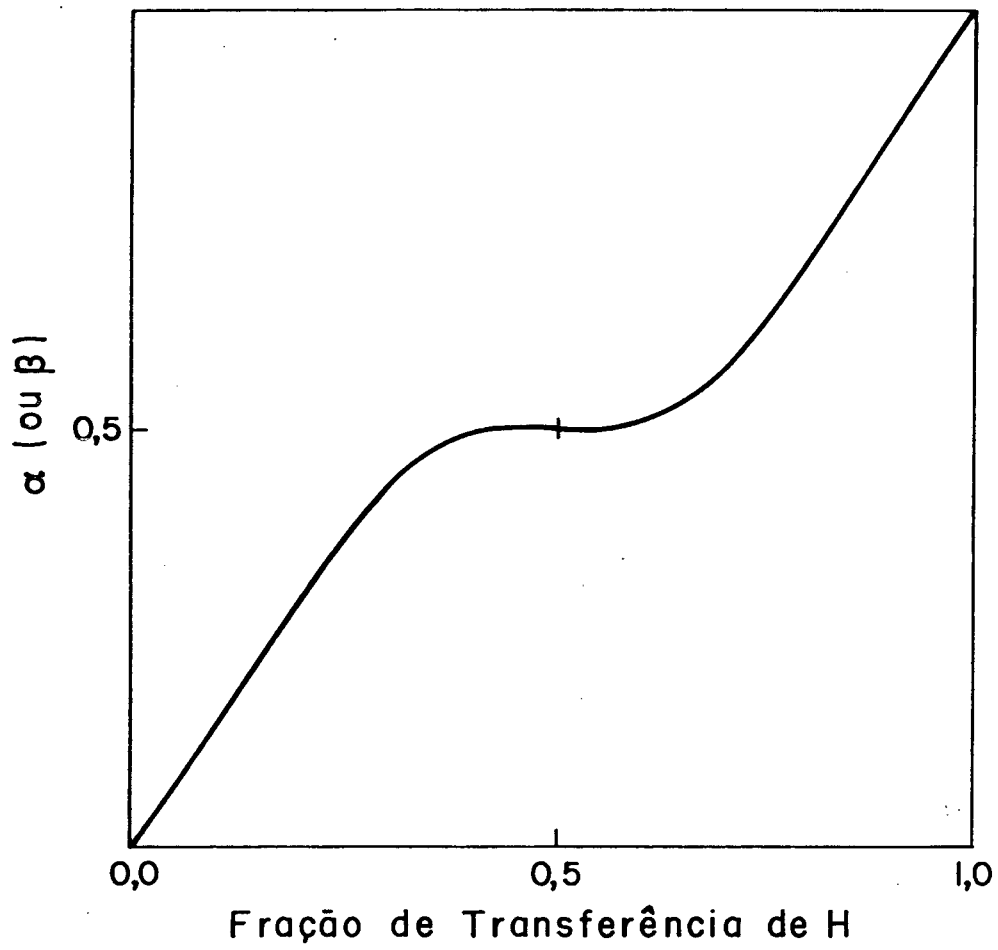


FIGURA 7 - Variação das constantes de Brønsted com a extensão de transferência de próton.

nada da reação.

1.6. Aplicações da Equação de Marcus e Outras Equações

A posição do máximo da barreira energética tem grande efeito na velocidade da reação.

Müller¹⁸ propôs uma relação para prever a posição do máximo da barreira ao longo da coordenada de reação. Sua relação é simples e diz que a posição da barreira (X^\ddagger) depende somente da altura da barreira (ΔE^\ddagger) e da diferença de energia entre os produtos e reagentes (ΔE):

$$X^\ddagger_0 = \frac{1}{2 - \Delta E / \Delta E^\ddagger} \quad (30)$$

Derivou esta relação através de duas funções de nó duplo separadas (DKSF), onde X^\ddagger_0 é o valor da coordenada de reação X no estado de transição e $0 \leq X \leq 1$, onde $X = 0$ e $X = 1$, corresponde ao estado inicial e final, respectivamente.

Uma outra relação para prever a posição da barreira é dada pela equação 27, indicada anteriormente neste trabalho.

Para reações de transferência de elétrons, Albery¹⁹ obteve a expressão 31 (Figura 8).

$$\Delta G^\ddagger_{X,Y} = \frac{1}{2} (\Delta G^\ddagger_{X,X} + \Delta G^\ddagger_{Y,Y}) + \frac{1}{2} G^\Delta + \frac{(G)^\ddagger^2}{8 (\Delta G^\ddagger_{X,X} + \Delta G^\ddagger_{Y,Y} - 2W^R)} \quad (31)$$

sendo

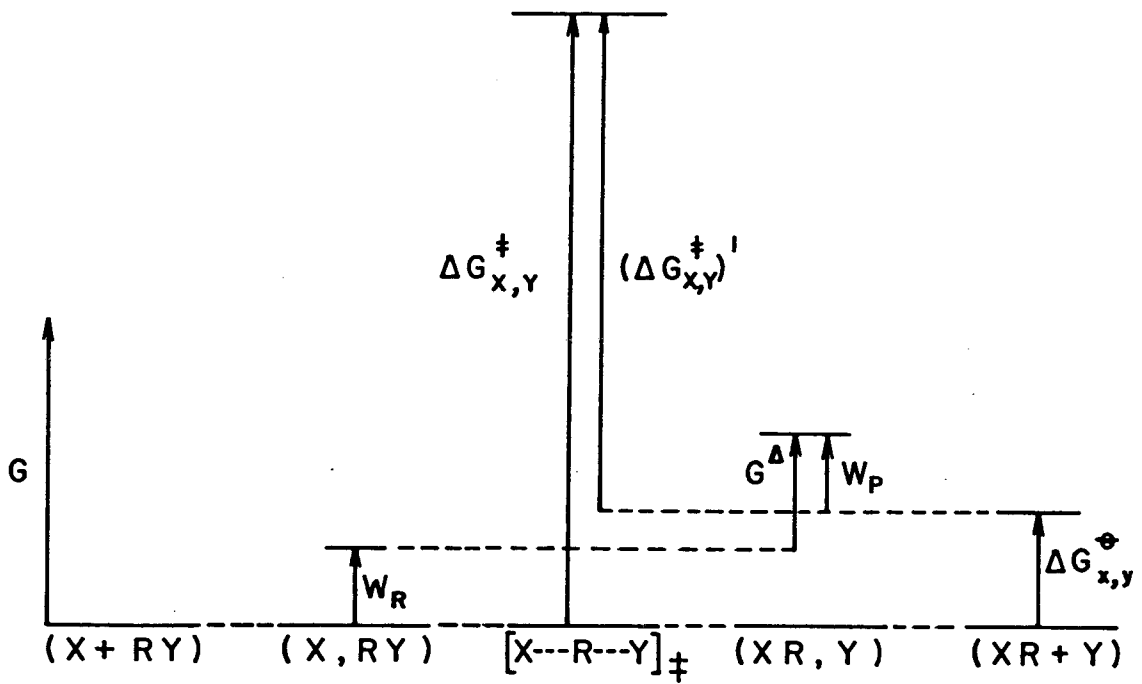


FIGURA 8 - Os termos de energia da equação de Marcus (Equação 30).

$$G^\Delta = \Delta G^\ominus + W^P - W^R;$$

$\Delta G_{x,x}^\ddagger$ e $\Delta G_{y,y}^\ddagger$ são as energias livres das reações simétricas (Figura 8);

$\Delta G_{x,y}^\ddagger$ e $(\Delta G_{x,y}^\ddagger)'$ são as energias livres de ativação para as reações cruzadas, direta e inversa, respectivamente;

ΔG^\ominus é a energia livre padrão para a mudança da reação;

W^R é a energia livre (trabalho) para formar o complexo de encontro dos reagentes e é considerada a mesma para x e y;

W^P é a energia livre para separar os produtos;

G^Δ é a parte disponível de ΔG^\ominus para direcionar a reação;

$$(\Delta G_{x,y}^\ddagger)' = \Delta G_{x,y}^\ddagger - (G^\Delta + W^R - W^P) = \Delta G_{x,y}^\ddagger - \Delta G_{x,y}^\ominus$$

Para reações que envolvem transferência de grupo metilo¹⁹, a equação de Marcus é dada por 32 (para reações de transferência de metil $W^R \approx W^P$) e por 33, que representa a localização do estado de transição ao longo da coordenada da reação.

$$\Delta G_{x,y}^\ddagger = \bar{G} + \frac{1}{2}\Delta G_{x,y}^\ominus + \frac{(\Delta G_{x,y}^\ominus)^2}{\Delta G(\bar{G} - W^R)} \quad (32)$$

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G_{x,y}^\ddagger}{\partial \Delta G_{x,y}^\ominus} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\Delta G_{x,y}^\ominus}{4(\bar{G} - W^R)} \right] \quad (33)$$

Desprezando W^R (por ser muito pequeno), a equação 32 equivale à 26, e podemos reescrevê-la com o simbolismo de Alberly e Kreevoy¹⁹ (Equação 34). Eles estudaram o efeito de W^R e W^P sobre

$$\bar{G} \approx \frac{1}{2} \left\{ \Delta G_{x,y}^\ddagger - \frac{1}{2}\Delta G_{x,y}^\ominus + \left[\Delta G_{x,y}^\ddagger (\Delta G_{x,y}^\ddagger - \Delta G_{x,y}^\ominus) \right]^{1/2} \right\} \quad (34)$$

\bar{G} . Para reagente com íons OH^- , poderá haver contribuição adicional para o W considerando a desolvatação do íon. Formularam o seguinte:

$$G^\Delta = G_{W=0}^\Delta - W \quad \text{e} \quad \Delta G_{x,y}^\ddagger = (\Delta G_{x,y}^\ddagger)_{W=0} - W \quad /$$

substituindo em 34 e diferenciando \bar{G} em relação a W , obtem-se 35, assumindo que $W \ll \Delta G_{x,y}^\ddagger$.

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial W} \approx \frac{1}{4} \left[1 + \left(1 - \Delta G_{x,y} / \Delta G_{x,y}^\ddagger \right)^{1/2} \right] \quad (35)$$

Para casos em que $|\Delta G_{x,y}| \ll \Delta G_{x,y}^\ddagger$, então $\partial \bar{G} / \partial W \approx -\frac{1}{2}$, mostrando, assim, que as diferenças de W podem afetar \bar{G} somente em poucos kJ.mol^{-1} .

A maioria dos autores ao se referirem a equação de Marcus, desprezam o termo W , fornecendo apenas a expressão dada pela equação 26.

Originalmente, a Equação de Marcus²⁰ foi desenvolvida para descrever as barreiras das reações de transferência de elétrons, onde ocorre uma fraca superposição entre os orbitais das moléculas reagentes no estado de transição. Esta condição é apropriada para certas classes de reações de transferência de elétrons. Entretanto, pode não ser apropriada para reações envolvendo formação de ligação/quebra de ligação, onde a superposição entre os orbitais da molécula reagente, ao longo da coordenada da reação, possa ser um fator determinante na altura da barreira. Apesar disso, Marcus²¹ demonstrou que a equação 26 é aplicada a certas condições de transferência de prótons e pre

TABELA 1 - Relação das equações do tipo Marcus.

	E Q U A Ç Ã O	g ₁	g ₂	τ	(a)
I. Marcus ³	$\Delta \epsilon^{\neq} = \Delta \epsilon_0^{\neq} + \frac{1}{2} \Delta \epsilon + \frac{\Delta \epsilon^2}{16 \Delta \epsilon_0^{\neq}}$	τ	τ ²		(b)
II. Murdoch ⁴					
III. Thornton ⁵					
IV. Rehm-Weller ⁶	$\Delta \epsilon^{\neq} = \frac{1}{2} \Delta \epsilon + (\Delta \epsilon_0^{\neq})^2 + (\frac{1}{2} \Delta \epsilon)^2 ^{1/2}$	$\frac{(1 + \tau^2)^{1/2} - 1}{\tau} + \frac{g_2(\tau)}{\tau}$	τ ²		(c)
V. Lewis ⁶					
VI. Ahland-Chatt-Davies-Williams ⁸					
VII. Marcus-BEBO ⁹	$\Delta \epsilon^{\neq} = \Delta \epsilon_0^{\neq} + \frac{1}{2} \Delta \epsilon + \frac{\Delta \epsilon^{\neq}}{\ln 2} \ln(\cos \tau)$	$\frac{\ln \cos \tau}{\tau} + \frac{g_2(\tau) (\ln 2)}{\tau}$	τ ²		(c)
VIII. Agmon-Levine ¹⁰					
IX. Modelo eletro-tático de Bell ¹¹	$\Delta \epsilon^{\neq} = \frac{(n^{\neq} - p)^2}{lp(1-p)(1-2n^{\neq} + 2n^{\neq 2})}$	τ/(1-2p)	$\frac{4\tau^2}{1+4\tau}$	$n^{\neq} - 1/2 = \frac{1 - \Delta \epsilon'}{1 - \Delta \epsilon' + (1 - \Delta \epsilon')^2} - \frac{1}{2}$	(d)
	$n^{\neq} = \frac{1}{2} + \tau$			$\Delta \epsilon' = -\frac{1}{2} \Delta \epsilon (1 - 2p) / \Delta \epsilon_0^{\neq}$	
	L = distância entre os centros das duas esferas com raio pL e carga total 1				
X. BEBO (simplificada) ¹²	$\Delta \epsilon^{\neq} = V_A - V_A(1 - n^{\neq})^p - V_C(n^{\neq})^p$	$2 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(p-1)^i R_i}{(i)}$	$-2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(p-1)^i Q_i}{(i) S_0}$	$\frac{(V_A/V_C)^{1/(p-1)}}{1 + (V_A/V_C)^{1/(p-1)}} - \frac{1}{2}$	(e)
	$n^{\neq} = \frac{1}{2} + \tau$	ver notação g	ver notação g		

(cont.)

E Q U A Ç Ã O		91	92	τ
---------------	--	----	----	--------

XI. 1e Noble 13 $\Delta \epsilon^{\neq} = 16 \Delta \epsilon_O^{\neq} n^4 - 2(\Delta \epsilon + 16 \Delta \epsilon_O^{\neq}) n^3 + 3(\Delta \epsilon + 16/3 \Delta \epsilon_O^{\neq}) n^2$ $3\tau - 4\tau^3$ $8\tau^2 - 16\tau^2$ $\frac{3\Delta \epsilon}{32\Delta \epsilon_O^{\neq}}$ (f)

$n = \frac{1}{2} + \tau$

XII. Kurz 14 $\Delta \epsilon^{\neq} = \frac{1}{2} \left| 1 + 2(n^{\neq} - \frac{1}{2}) \right| |\Delta \epsilon + \Delta \epsilon_O^{\neq}| \sum_{m \geq 1} b_m(n^{\neq} - \frac{1}{2})^{2m} \left| 1 + \sum_{m \geq 1} b_m(n^{\neq} - \frac{1}{2})^{2m} \right| 2(n^{\neq} - \frac{1}{2})$ $\sum_{m \geq 1} b_m(n^{\neq} - \frac{1}{2})^{2m}$ $n^{\neq} - \frac{1}{2}$

$m \geq 1$

n^{\neq} é a raiz para o polinômio

$0 = \Delta \epsilon + \Delta \epsilon_O^{\neq} \sum_{m \geq 1} 2mb_m(n - \frac{1}{2})^{2m-1}$

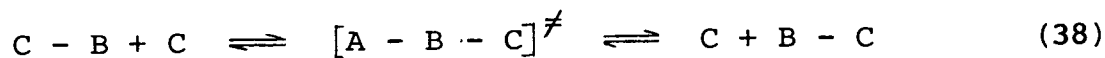
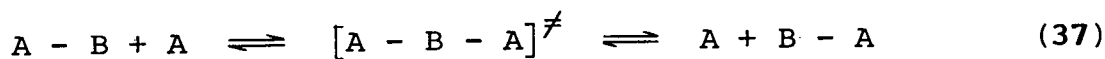
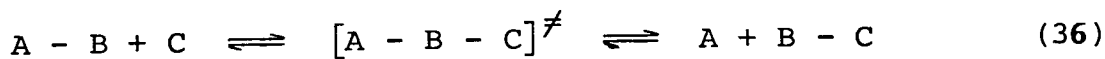
$m \geq 1$

a) ver referência 1 e 2 para a discussão dos limites do comportamento de $|\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_O^{\neq}|$; b) $|\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_O^{\neq}| \leq 4$; c) $|\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_O^{\neq}| \leq \infty$; d) $|\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_O^{\neq}| \leq 2/(1-2p)$; p = 1/4; e) $|\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_O^{\neq}| \leq 2/[1-2(1/2)^p]$; $\Delta \epsilon_O^{\neq} = \frac{1}{2}(V_A + V_C) \cdot [1 - 2(1/2)^p]$; f) $|\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_O^{\neq}| \leq 32/6$; g) R_i é a soma dos termos ímpares na expansão de $n \ln^i n$, Q_i é a soma dos mesmos termos na expansão de $n \ln^i n$ (exceto o termos de ordem zero), $S_O = \sum_i (p-1)^i 1/2 / (i)!$

1. Murdoch, J. R. and Magnoli, D. E., J. Am. Chem. Soc., 104, 3792(1982); 2. Magnoli, D. E. and Murdoch, J. R., J. Am. Chem. Soc., 103, 7465 (1981); 3. Marcus, R. A., J. Am. Phys., 24, 966 (1956); 4. Murdoch, J. R., J. Am. Chem. Soc., 94, 4410 (1972); 5. Thornton, E. R., J. Am. Chem. Soc., 89, 2915 (1935); 6. Rehm, D. and Weller, A., Isr. J. Chem., 8, 259 (1970); 7. a) Lewis, E. S., Top. Curr. Chem., 74, 31 (1978), b) Lewis, E. S., Shen, C. C. and More, O'Ferral, R. A., J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 108(1981); 8. Ahrlund, S., Chatt, J., Davies, N. R. and Williams, A. A., J. Chem. Soc., 276 (1958); 9. Marcus, R. A., J. Phys. Chem., 72, 891 (1968); 10. Agmon, N. and Levine, R. D., J. Am. Chem. Phys., 71, 3034 (1979); 11. Bell, R. P., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 72, 2088 (1976); 12. a) Johnston, H. S. and Parr, C., J. Am. Chem. Soc., 85, 2454 (1963), b) Johnston, H. S., Adv. Chem. Phys., 3, 131 (1960); 13. Le Noble, W. J., Miller, A. R. and Hamn, S. D., J. Organ. Chem., 42, 338 (1977); 14. Kurz, J. L., Chem. Phys. Lett., 57, 243 (1978).

diz a barreira similarmente à do método BEBO (energia de ligação/ordem de ligação), o qual foi derivado de reações de transferência de prótons.

A equação 26 tem sido aplicada a reações de transferência de elétrons, prótons, átomos e transferência de metil, que pode ser representada pela equação 36, a qual pode ser também chamada de reações cruzada, e que pode ser relacionada com duas equações chamadas de intercâmbio ou de identidade (37 e 38).

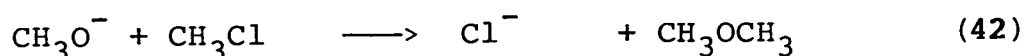
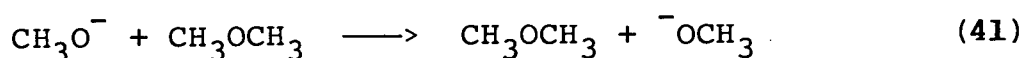
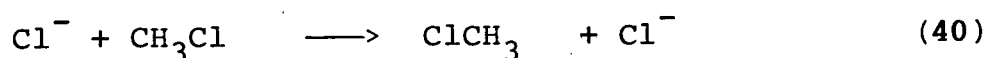


Uma equação geral para expressar a altura da barreira da reação de transferência de grupo (36), derivada por Murdoch¹⁶, é dada pela equação 39, onde ΔG_O^{\ddagger} é o termo "barreira intrínseca"

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_O^{\ddagger} [1 - g_2(\tau)] + \frac{1}{2} \Delta G^O [1 + g_1(\tau)] \quad (39)$$

análoga ao da equação de Marcus (26) e seu valor é aproximadamente a média das barreiras das correspondentes reações de identidade (37 e 38); g_1 e g_2 são funções linearmente independentes entre si e τ é um parâmetro onde uma das definições é $\tau = \Delta G^O / 4\Delta G_O^{\ddagger}$, descrevendo a coordenada da reação e que pode ser expressa em função de ΔG_O^{\ddagger} e ΔG^O . Na tabela 1 encontramos algumas equações empíricas para predizer a altura da barreira²² demonstradas para casos específicos ou simples extensão da equação 39, baseadas em escolhas diferentes de g_1 e g_2 .

Pellerite e Brauman ²³ usaram a Equação de Marcus para reações de S_N2 na fase gasosa. Calcularam a barreira cinética intrínseca de reações cruzadas, da média das barreiras cinéticas intrínsecas das reações de identidade; por exemplo, o deslocamento do grupo CH₃O⁻ como CH₃Cl (Equação 42) é calculada pela média da soma das duas barreiras das equações de identidade (40 e 41).



Na maioria dos casos estudados nota-se que a barreira cinética intrínseca é bastante grande, em torno de 20 kcal/mol para as reações do tipo RO⁻ + CH₃X (com X = Cl, Br).

As reações de deslocamento de grupos alcóxidos neste tipo de reação são muito lentas para serem medidas ²³.

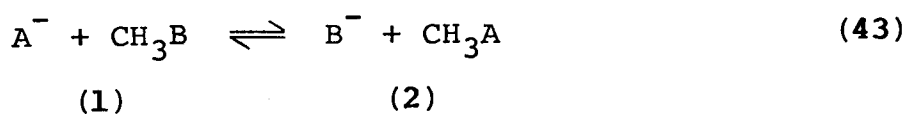
O conceito de barreira cinética intrínseca de reações S_N2 para os alcóxidos fornece alguma luz a cerca do por que se rem eles fracos grupos de saída.

O componente da reação de identidade do alcóxido na barreira cinética intrínseca para a reação $\text{Y}^- + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Y} + \text{OCH}_3^-$ é muito maior, qualquer que seja a natureza de Y⁻. A reação para este caso é lenta a menos que a reação seja extremamente exotérmica.

O fato de que haleto desloca haleto, mas que alcóxido fracassa para deslocar alcóxido, é geralmente atribuído à diferença de solvatação entre os reagentes e o estado de transição, nos alcóxidos, visto que estes são mais fortemente solvatados

que os haletos ²⁴.

A grande barreira cinética intrínseca existente no deslocamento de alcóxidos na fase gasosa, mostra que a solvatação na fase líquida não é o único fator que determina a baixa reatividade ²³. A nucleofilicidade e a habilidade do grupo de saída, tornam-se equivalentes na reação cruzada em condições de termoneutralidade (42).



Na reação 43 a barreira cinética intrínseca ²³ é a mesma na direção direta (1 → 2) e na direção inversa (2 → 1). Assim, na fase gasosa, os alcóxidos são nucleófilos fracos; suas reações com CH₃Cl e CH₃Br são eficientes somente porque as reações são muito exotérmicas.

As barreiras das reações de identidade de Cl⁻ e Br⁻ são menores que as barreiras dos alcóxidos, talvez devido a melhor dispersão da carga e por isso a maior estabilização do estado de transição para os haletos ²³.

A Equação de Marcus (26) pode ser aplicada também à reações pericíclicas; reações de adição-eliminação ²⁶; reações de transferência de prótons entre 9-alkil-fluoreno e (9-alkil-fluorenil)lítio ²⁶; estabilidade de dímeros unidos por prótons em reações de transferência de prótons na fase gasosa ²⁷.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

Os reagentes dimetilsulfóxido, hidróxido de sódio, tiosfênio, ácido clorídrico, éter etílico, sulfeto de carbono, hidróxido de amônio, nitrato de chumbo, ácido sulfúrico, óxido de cálcio, utilizados nas sínteses e soluções, foram de pureza analítica, procedência Merck. O etanol foi purificado, agregando a um litro de etanol de pureza analítica (Merck) ao redor de 200 g de óxido de cálcio ativado. Após doze horas em repouso, destilou-se em uma coluna de retificação de precisão.

2.2. Equipamentos

O pH foi medido num pHmêtro Metrohm AG Herisau E 603 com um eletrodo combinado semimicro EA 125 e eventualmente nas sínteses o pH foi controlado usando-se indicador Universal de pH 0 - 14, da Merck.

Os espectros de UV-VIS e as medidas cinéticas foram obtidas com um espectrofotômetro CARY 219 da Varian. As células usadas foram de quartzo de 3 ml com tampa de teflon. Os espectros IV foram obtidos num espectrofotômetro PERKIN-ELMER 781.

Os pontos de fusão foram determinados num forno Mettler modelo FP-52, acoplado a um microscópio ZEISS-JENA modelo NU.

Para cromatografia a gás usou-se um cromatógrafo modelo CG 370, com detetor de ionização de chamas, acoplado a um registrador RE 541 da Metrawat. A coluna usada foi a OV-17 3%, 2,8 m e diâmetro de 1/8", com um fluxo de 30 ml/min, à tempera-

tura de 340°C.

2.3. Métodos

As placas de cromatografia em camada delgada foram preparadas com 40 g de sílica gel HF₂₅₄ tipo 60 em 80 ml de água. As placas eram expostas ao ar livre durante uma manhã, e logo ativadas na estufa durante duas horas à 100°C.

2.3.1. Sínteses

2.3.1.1. As sínteses dos isotiocianatas de fenila, p-nitrofenila, p-metóxifenila e p-clorofenila foram realizadas segundo métodos já descritos na literatura⁹. Um resumo das propriedades físicas destes compostos encontram-se na tabela 2.

2.3.1.2. Isotiocianato de p-metilfenila⁹

Em um balão de 500 ml, fundo redondo, quatro bocas, e equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo, funil de gota, foram adicionados 11,2 g (0,105 moles) de p-toluidina em 250 ml de água. Agitou-se esta mistura mecanicamente para dispersar a p-toluidina. Em seguida foram gotejados 8 ml (0,105 moles) de tiofosgênio, durante quarenta minutos, com agitação mecânica. Esta mistura foi deixada com agitação mecânica durante três dias, acompanhando-se a formação do produto pelos espectros UV-VIS, fornecidos pelas amostras coletadas pela quarta abertura do balão. Logo em seguida separou-se a parte oleosa da aquo

TABELA 2 - Propriedades físicas dos arilisotiocianatos sintetizados (X-C₆H₄-NSC) ^a.

X	p.f. °C	p.f. b °C	λ_{max} , nm	CARACTERÍSTICA
NO ₂	108 - 110	(112 - 113) ⁹	317	cristais amarelo-pálido
Cl	43 - 45	(44 - 45) ²⁸	268	cristais brancos
H	(119 - 121) / 35 mm Hg ^c	(120 - 121) ²⁹ / 35 mm Hg ^c	265	óleo de cor clara
CH ₃	26 - 28	(25 - 26) ⁹	269	cristais amarelos
CH ₃ O	(279 - 281) mm Hg ^c	(280 - 281) ^c , ³⁰	272	líquido incolor
(Me) ₂ N	67 - 68	-	295	cristais esverdeados
OH	(210) / 760 mm Hg ^c	-	315	óleo amarelo escuro

a) Os espectros IV de todos os compostos mostram uma banda à 2200 - 2000 cm⁻¹, característica do grupo NCS;

b) Valores citados na literatura;

c) Ponto de ebulição.

sa, extraíndo-se esta última com várias porções de éter etílico. A solução etérea foi seca sobre sulfato de cálcio e o produto foi obtido por evaporação do éter etílico e recristalizado três vezes no mesmo solvente. O produto é sólido à temperatura ambiente. A cromatografia em camada fina usando clorofórmio como solvente deu somente uma mancha ($R_f = 0,55$). A cromatografia a gás apresentou somente um pico, com um tempo de retenção de 5 min ($t_{\text{vapor}} = 224^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{detetor}} = 246^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{coluna}} = 201^{\circ}\text{C}$, N_2 como gás de arraste, vazão = 30 ml/min); ver características na tabela 2.

2.3.1.3. Isotiocianato de p-N,N-dimetilanilina ³¹

Num balão de 250 ml, três bocas, contendo 9,20 g de solução de amônia concentrada ($d = 0,88$) foram adicionados lentamente 8 g de N,N-dimetilanilina, 6,70 g de CS_2 e 9 ml de etanol com agitação mecânica, mantendo-se a temperatura entre 10 à 15°C . Notou-se a formação de uma suspensão leitosa, que posteriormente com a agitação tornou-se límpida. Nesta etapa houve liberação de calor e cuidou-se para que a temperatura não ultrapassasse à 30°C . O ditiocarbamato logo cristalou. Deixou-se em repouso por doze horas e em seguida filtrou-se os cristais lavando-os com um pouco de éter etílico. Em seguida foram dissolvidos em 500 ml de água e agitados mecanicamente. À esta solução foi acrescentado lentamente uma solução de 19,5 g de nitrato de chumbo em 30 ml de água. A agitação foi continuada por mais quinze minutos. O isotiocianato foi isolado através de destilação com arraste de vapor para um recipiente contendo 1,5 ml de H_2SO_4 , cerca de 1 N. O produto sólido foi filtrado à frio e la-

vado com água. Deixou-se secar em dessecador sobre pentóxido de fósforo por 48 horas. Em seguida o isotiocianato, sólido e seco (cor esverdeado), foi recristalizado em etanol anidro. A recristalização foi repetida por mais duas vezes (Tabela 2).

2.3.1.4. Síntese do isotiocianato de p-hidroxifenila ⁹

Em um balão de três bocas, fundo redondo, equipado com agitador mecânico, funil de gotas e condensador de refluxo, foram adicionados 109 g de p-amino-fenol, 120 ml de água e agitados mecanicamente para dispersar a anilina. Adicionou-se à esta solução, pequena quantidade de HCl 1 N para acidular o meio, tendo em vista a anilina ser bastante insolúvel em água. Acrescentamos ao balão 9,0 ml de tiofosgênio (CSCl_2), gota a gota, agitando sempre a solução. O tempo gasto para gotejar todo o tiofosgênio foi de aproximadamente 40 min. Agitamos esta mistura por mais seis horas, sendo que de tempo em tempo era coletada uma amostra e realizado o espectro de UV, onde apresentava cada vez mais fortemente a banda característica do isotiocianato de p-hidroxifenila. Notou-se a formação de uma parte oleosa (ITC) a qual foi extraída com éter etílico por quatro vezes consecutivas. A parte etérea foi evaporada à vácuo sob pressão reduzida, e logo após secada sobre CaSO_4 . Novamente foi adicionado éter etílico ao composto e aquecido com carvão. Após filtrado e evaporado o éter sob pressão reduzida, sendo novamente seco sobre sulfato de cálcio. A cromatografia em camada fina em benzeno apresentou somente uma mancha ($R_f = 0,5$). O ponto de ebulição do produto foi determinado a pressão normal sendo igual a 210°C .

Realizamos também para este produto, o método de destilação molecular. Das amostras depositadas no fundo do recipiente e no dedo frio do aparelho de destilação molecular, foram realizados espectros UV e cromatografia em camada fina. O solvente foi novamente o benzeno e em ambas as amostras observamos apenas uma mancha ($R_f = 0,5$ nas duas amostras). Os dois espectros UV apresentaram um duplete na mesma região (310 - 330 nm), mostrando assim, que as duas amostras correspondem ao mesmo produto, isto é, isotiocianato de p-hidroxifenila, o qual apresenta-se como um óleo denso à temperatura ambiente e sólido à baixas temperaturas.

2.4. Cinética

2.4.1. Reação de isotiocianatos de arila p-substituídos com íon hidróxido

As reações de íon hidróxido com isotiocianatos de arila foram efetuadas à 25°C, em solução aquosa de NaOH, na faixa de 0,1 - 0,3 M. As soluções estoque dos isotiocianatos (na ordem de 10^{-2} M) foram feitas em DMSO. O volume da célula de quartzo com a solução aquosa de NaOH foi de 3 ml, onde se agregava um volume não maior que 20 μ l da solução estoque.

A reação dos isotiocianatos de p-nitrofenila, fenila e N,N-dimetilanilina foram acompanhadas à 370, 258 e 300 nm respectivamente, para formação dos produtos. A reação dos isotiocianatos de p-clorofenila, p-metilfenila, p-metoxifenila e p-hidroxifenila foram acompanhadas pelo desaparecimento dos isotiocianatos à 284, 280, 284 e 300 nm respectivamente (Figuras 9 à 15).

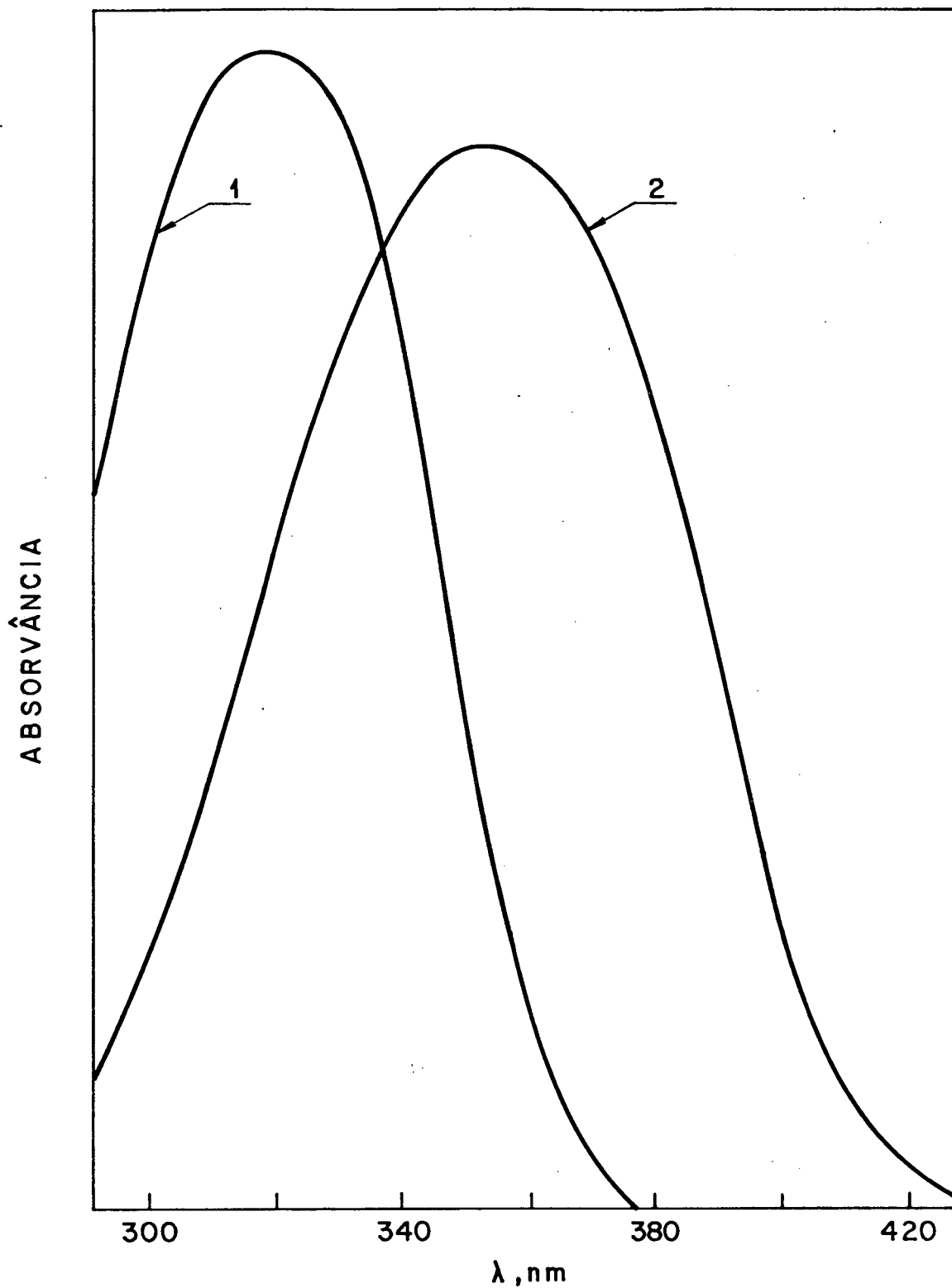


FIGURA 9 - Espectro do isotiocianato de p-nitrofenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.

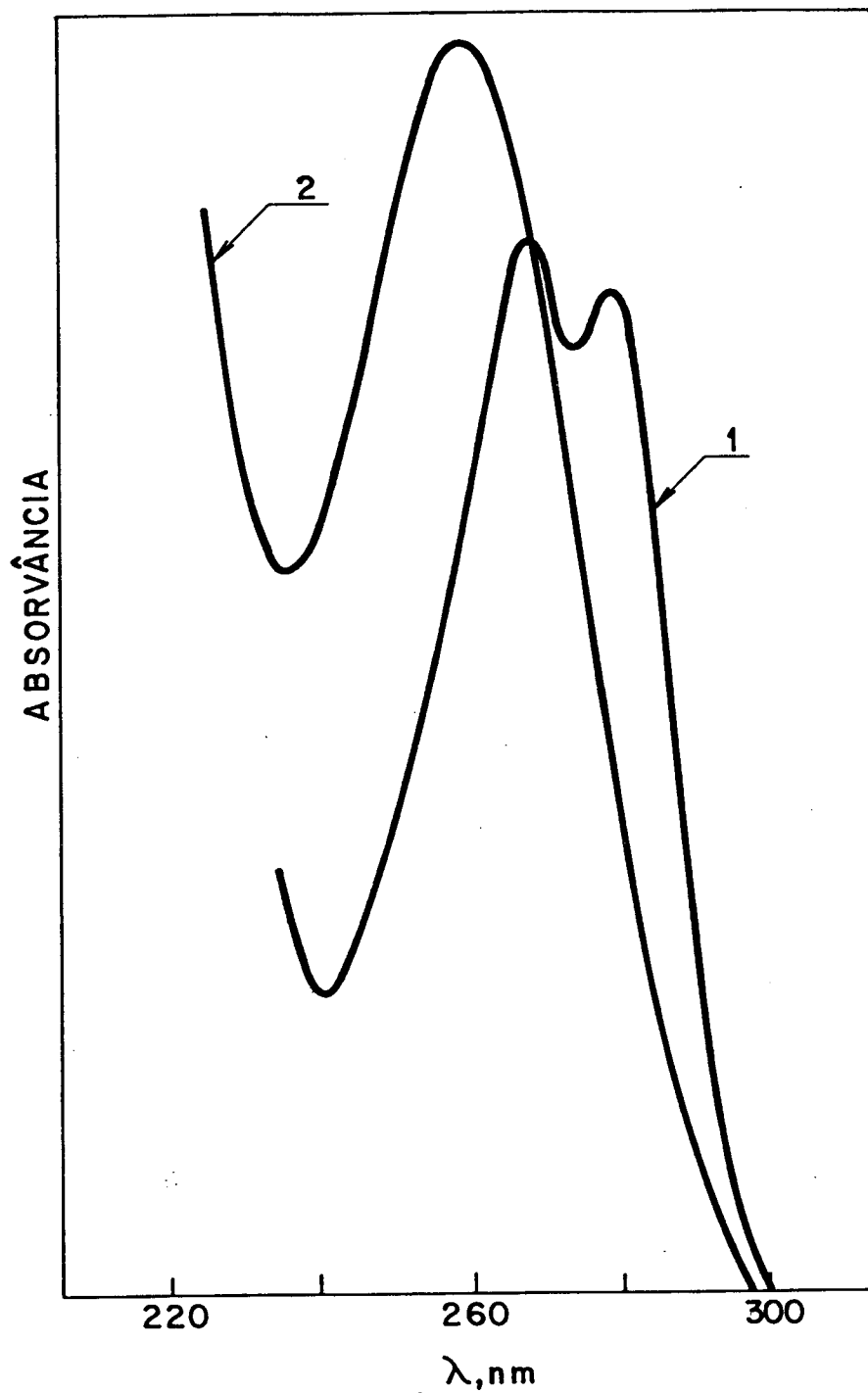


FIGURA 10 - Espectro do isotiocianato de p-metilfenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.

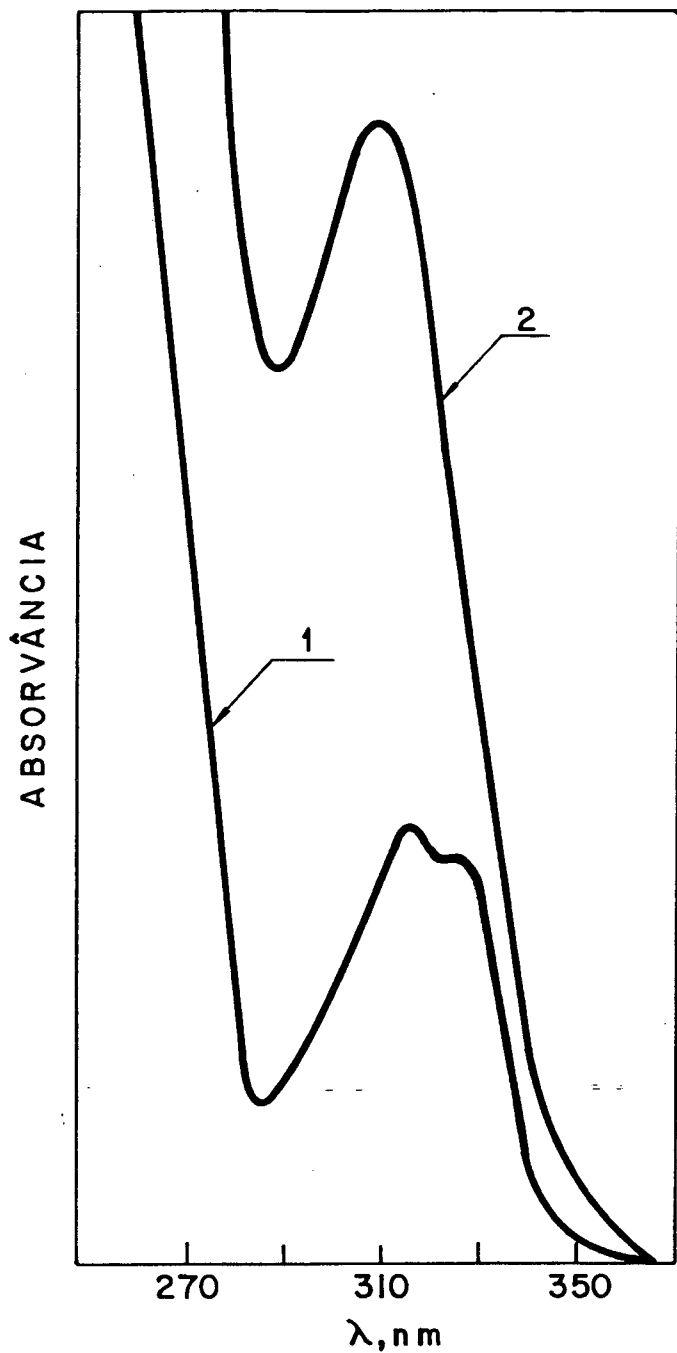


FIGURA 11 - Espectro do isotiocianato de p-hidroxifenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.

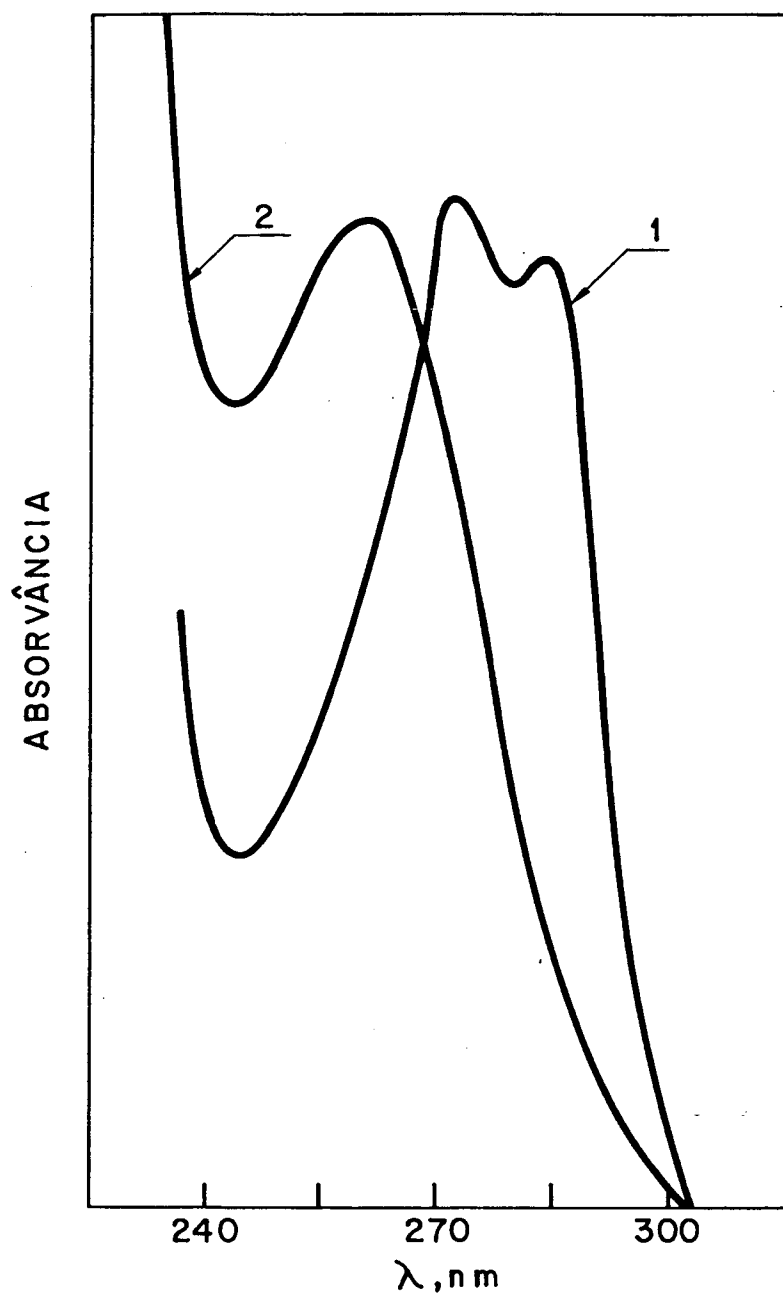


FIGURA 12 - Espectro do isotiocianato de p-metoxifenila à 25 °C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.

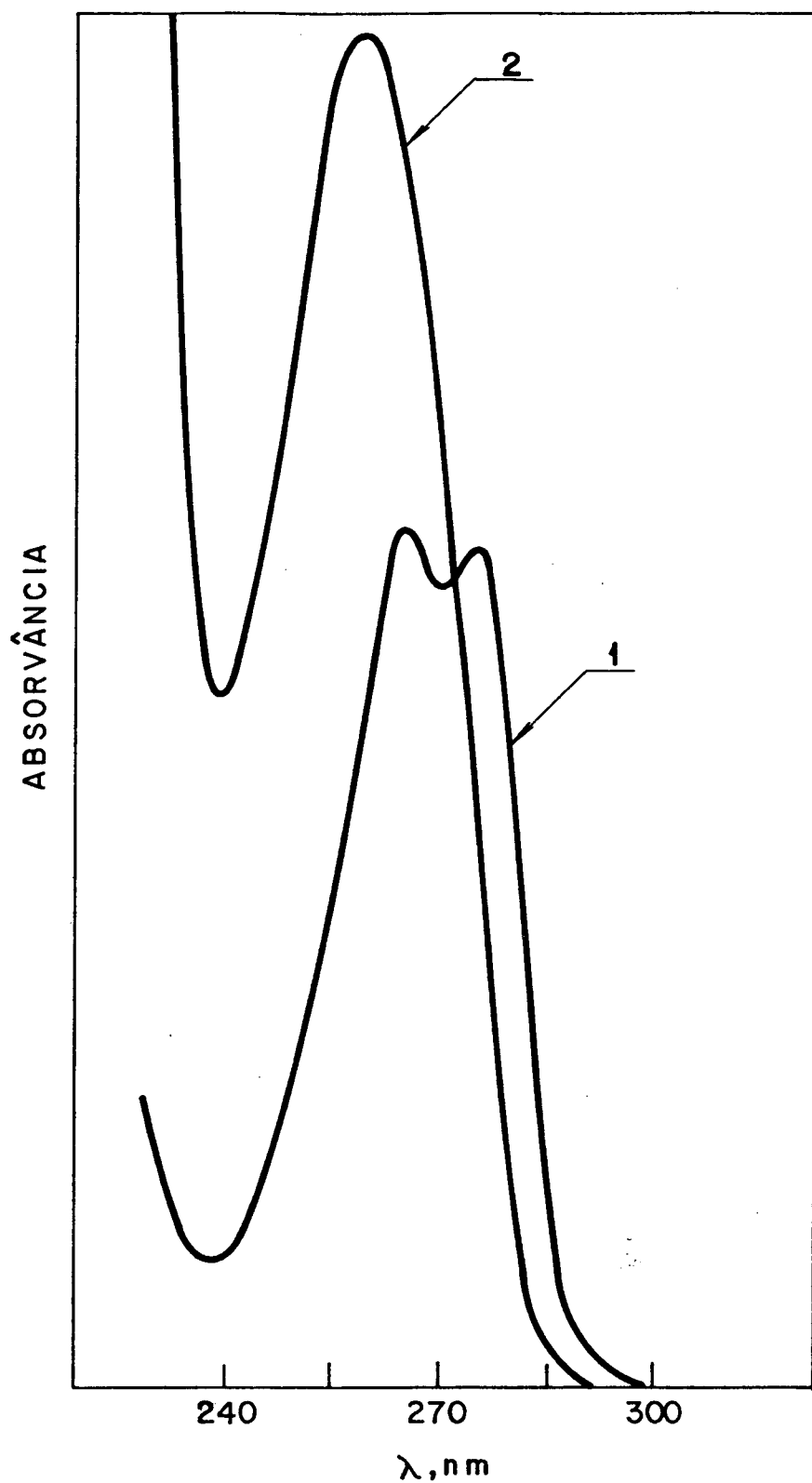


FIGURA 13 - Espectro do isotiocianato de fenila à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição de hidróxido de sódio.

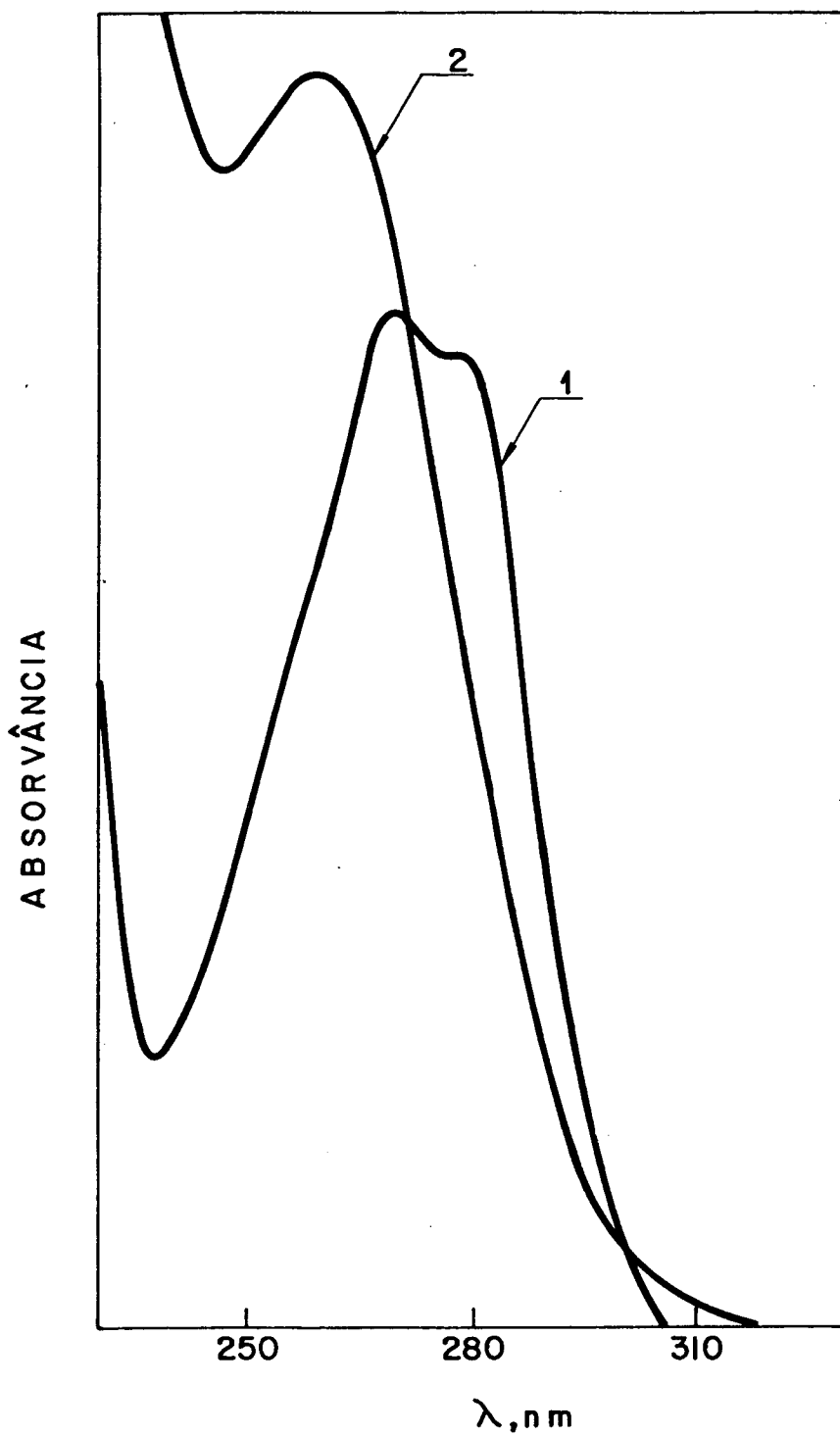


FIGURA 14 - Espectro do isotiocianato de p-clorofenila a $25^{\circ}C$ em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.

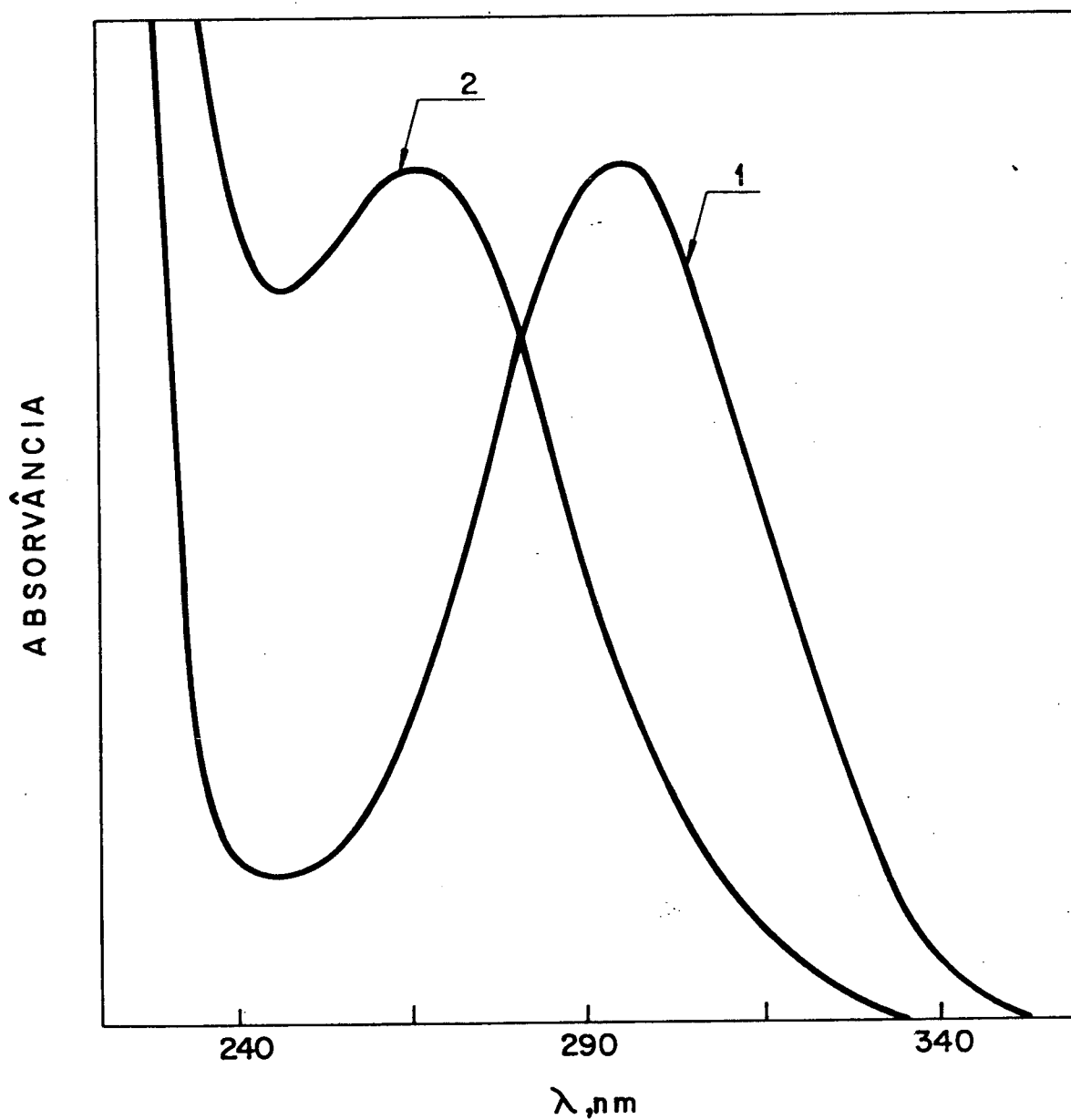


FIGURA 15 - Espectro do isotiocianato de p-N,N-dimetilanilina à 25°C em meio aquoso (1). O espectro (2) corresponde ao produto formado após a adição do hidróxido de sódio.

As cinéticas foram todas de pseudo-primeira ordem com respeito à concentração de hidróxido de sódio, e foram acompanhadas por mais de três vidas médias (Figura 16).

Os valores das constantes de velocidade de segunda ordem da reação de íon hidróxido e os arilisotiocianatos, k_{OH} , foram calculados graficamente.

Para o isotiocianato de p-metilfenila foram realizados estudos da influência da força iônica sobre a constante de velocidade de segunda ordem, k_{OH} .

2.4.2. Reação de isotiocianatos de arila com o íon etóxido

Para obter a constante de segunda ordem da reação de adição do íon etóxido e os isotiocianatos de arila, foram efetuadas as reações nas mesmas condições da hidrólise básica, isto é, mesmas concentrações de hidróxido de sódio, comprimento de onda, temperatura, com exceção do solvente que foi etanol aquoso 0,1 e 0,3 M. As cinéticas foram realizadas a cada concentração de etanol, variando-se as concentrações de íon hidróxido (0,1; 0,2 e 0,3 M). As cinéticas foram todas de pseudo-primeira ordem com respeito ao isotiocianato, e foram acompanhadas por mais de três vidas médias (Figuras 17 e 18).

As constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de isotiocianato de arila com íon etóxido, k_A , foram calculadas da equação 44, onde a e b são as concentrações do etanol e hidróxido de sódio, respectivamente. A constante $K =$

$$k_2 = (k_A \cdot K \cdot a + k_{OH})b \quad (44)$$

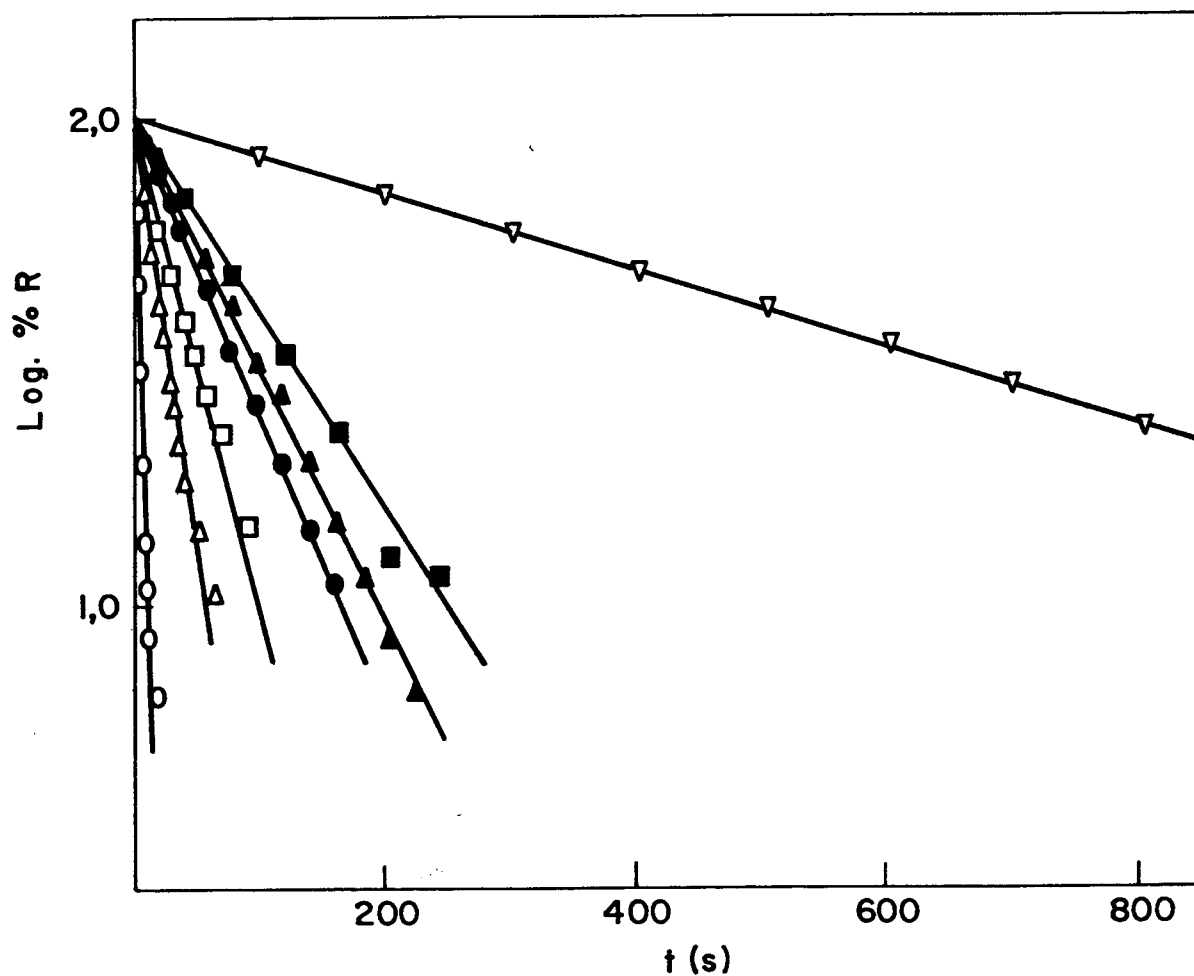


FIGURA 16 - Log % R versus tempo para a reação de isotiocianato de arila com íon hidróxido à 25°C. [OH] = 0,2 M.
 (O NO₂, Δ Cl, □ H, ● Me, ▲ MeO, ■ NMe₂, ▽ O⁻)

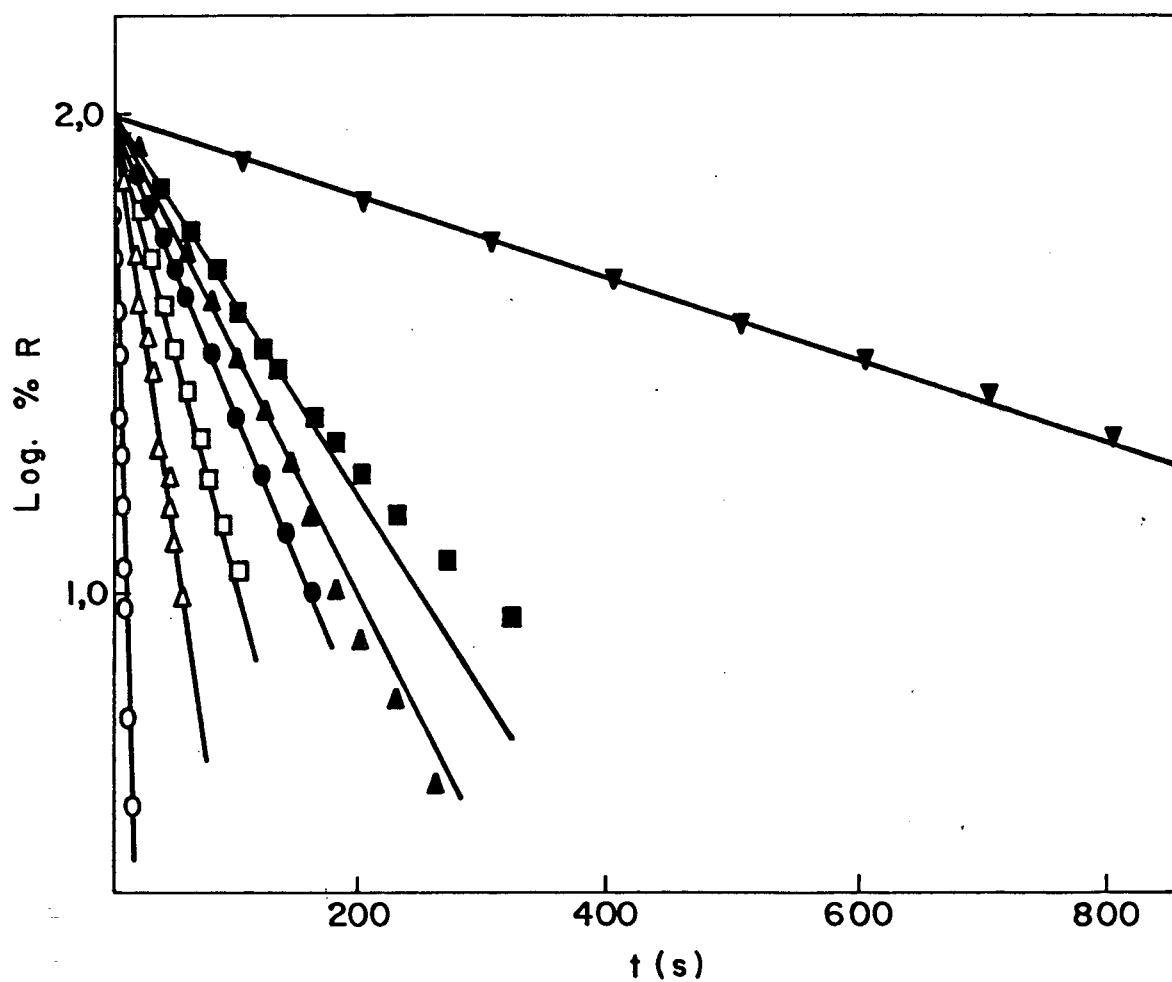


FIGURA 17 - Log % R versus tempo para a reação dos isotocianatos de arila com íon etóxido a 25°C . $[\text{EtOH}] = 0,1$; $[\text{OH}] = 0,2$.
 (\circ NO_2 , Δ Cl , \square H , \bullet Me , \blacktriangle MeO , \blacksquare NMe_2 , \blacktriangledown O^-)

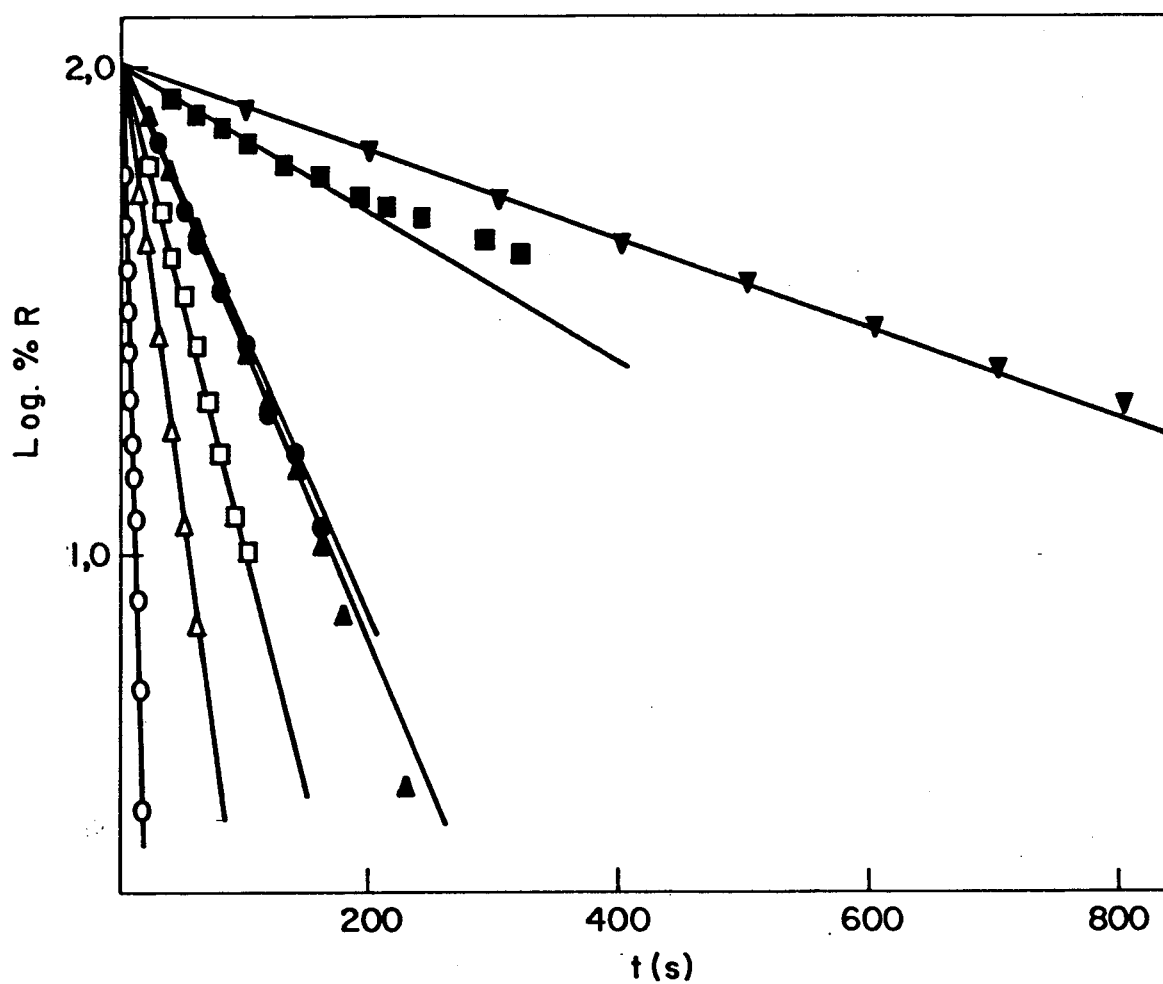
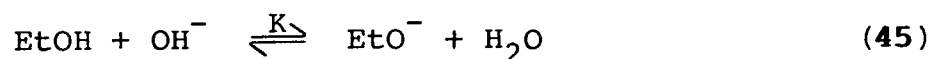


FIGURA 18 - Log % R versus tempo para a reação dos isotiocianatos de arila com íon etóxido à 25°C. $[\text{EtOH}] = 0,3$; $[\text{OH}] = 0,2$.
 (O NO_2 , Δ Cl, \square H, \blacktriangle Me, \bullet MeO, \blacksquare NMe_2 , \blacktriangledown O^-)

$1,48 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, do equilíbrio 45, foi calculada considerando que as constantes de dissociação ácida do etanol, K_a , e a de autoprotonólise da água, K_w , não mudam nas soluções etanólicas usa



das. Uma solução de etanol 0,1 e 0,3 M correspondem a 0,46 e 1,38 % p/v e tem sido mostrado que nestas concentrações tal a aproximação é válida ³². Portanto, K pode ser calculada da razão K_a/K_w e dos valores $\text{p}K_a = 15,83$ para etanol ³³ e $\text{p}K_w = 14$.

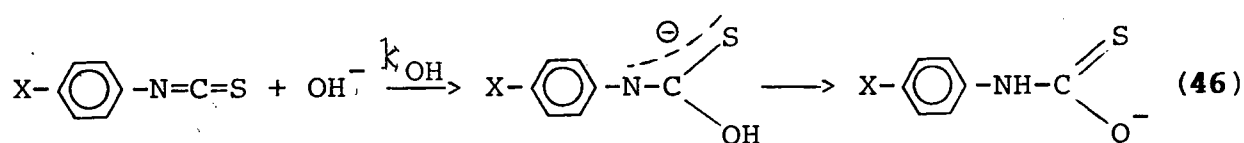
3. RESULTADOS

3.1. Reações do Íon Hidróxido com Arilisotiocianatos

As constantes de segunda ordem k_{OH} para a reação do íon hidróxido com os arilisotiocianatos estudados, foram calculadas do diagrama das constantes observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de hidróxido de sódio (Tabela 3, Figura 19).

A força iônica nestas corridas não foi mantida constante porque um estudo com p-metilfenilisotiocianato mostrou que nas condições da reação o efeito da força iônica na faixa das concentrações usadas está dentro do erro experimental, como pode observar-se na tabela 4 e na figura 20.

A reação do íon hidróxido com arilisotiocianatos produz o correspondente ânion N-ariltionocarbonato (Equação 46). ³⁴



A reação 46 foi estudada a 30°C ^{35, 36} e 25°C ³⁷, observando-se que ela segue a equação de Hammett, sendo $\rho = 1,76 \pm 0,18$ ($r = 0,956$) a 25°C ³⁶.

A aplicação da equação de Hammett a esta reação deve considerar o estado de transição IV onde observamos o desenvol-

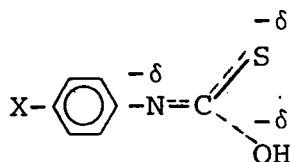
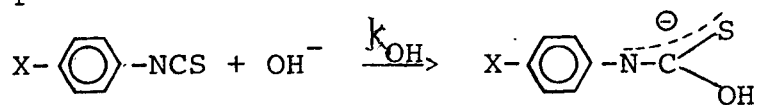


TABELA 3 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de íon hidróxido com aril isotiocianatos p-substituídos à 25°C.



X	NaOH, M	$10^2 \times k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$10^2 \times k_{\text{OH}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
NO ₂	0,1	9,40	99,40
	0,2	20,50	
	0,3	30,50	
Cl	0,1	1,98	19,93
	0,2	3,98	
	0,3	6,03	
H	0,1	0,95	10,40
	0,2	2,05	
	0,3	3,08	
Me	0,1	0,70 ^a	6,62
	0,2	1,35 ^a	
	0,3	2,11 ^a	
MeO	0,1	0,57	6,14
	0,2	1,28	
	0,3	1,72	
NMe ₂	0,2	0,93	4,64
	0,4	1,92	
	0,6	3,06	
	0,8	3,60	
O ⁻	0,1	0,092	0,92
	0,2	0,182	
	0,3	0,289	

a) Valor médio das três corridas cinéticas efetuadas.

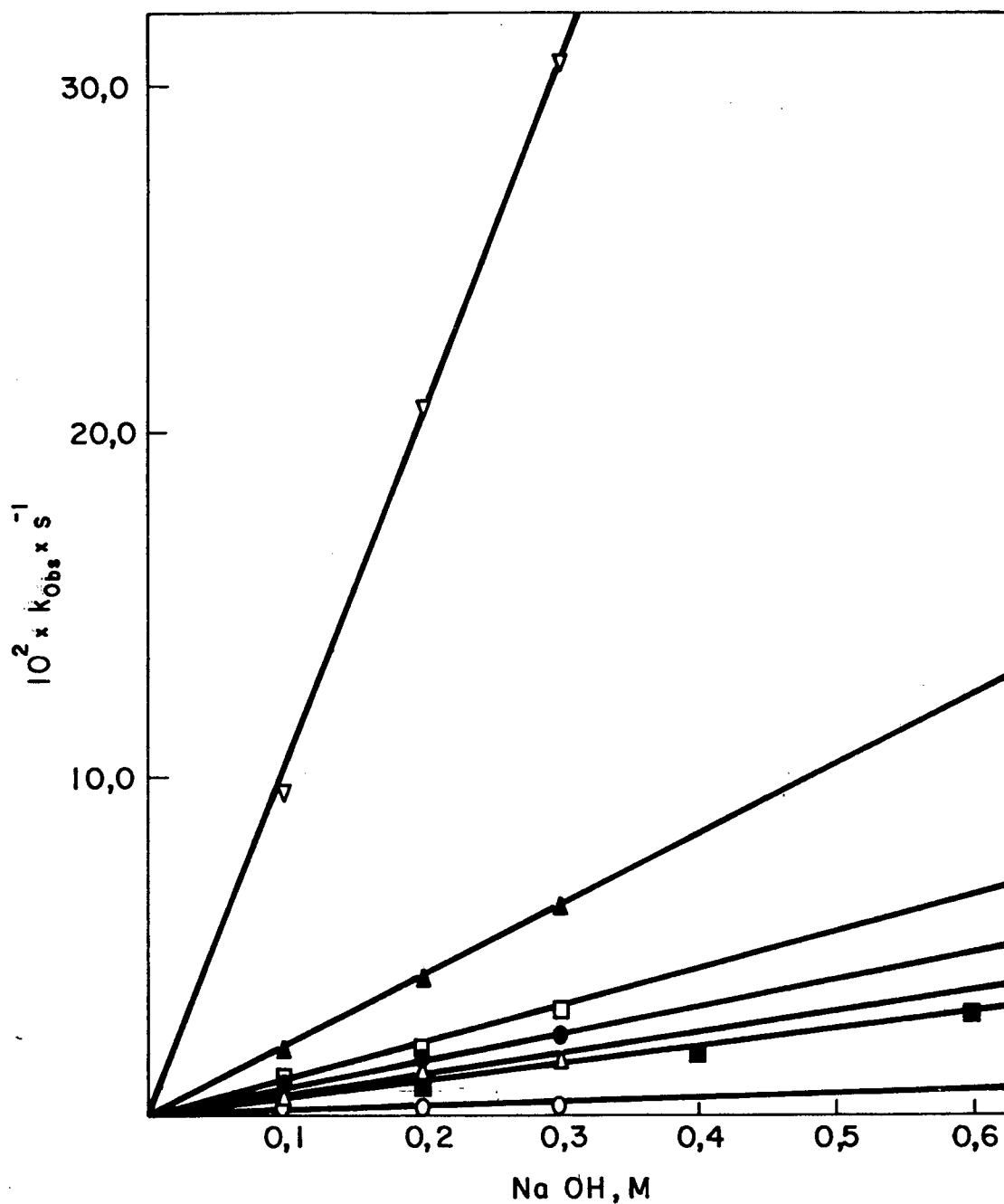


FIGURA 19 - Diagrama das constantes de velocidades de pseudo primeira ordem versus a concentração de hidróxido de sódio para a reação do íon hidróxido com aril sulfotiocinatos p-substituídos à 25°C.

(O O^- , NMe_2 , Δ MeO , \square Me , \square H , \blacktriangle Cl , ∇ NO_2)

TABELA 4 - Efeito da força iônica nas constantes de pseudo-primeira ordem para a reação de p-metilfenilisotiocianato com diversas concentrações de NaOH à 25°C.

NaOH, M	μ ^a	$10^2 \times k_{obs}, s^{-1}$
0,05	0,3	0,34
0,10	0,1	0,67 ^b
0,10	0,3	0,59
0,15	0,3	1,05
0,20	0,2	1,35 ^b
0,20	0,3	1,33
0,30	0,3	2,04 ^b

a) Mantido com NaCl quando necessário;

b) Média das três corridas.

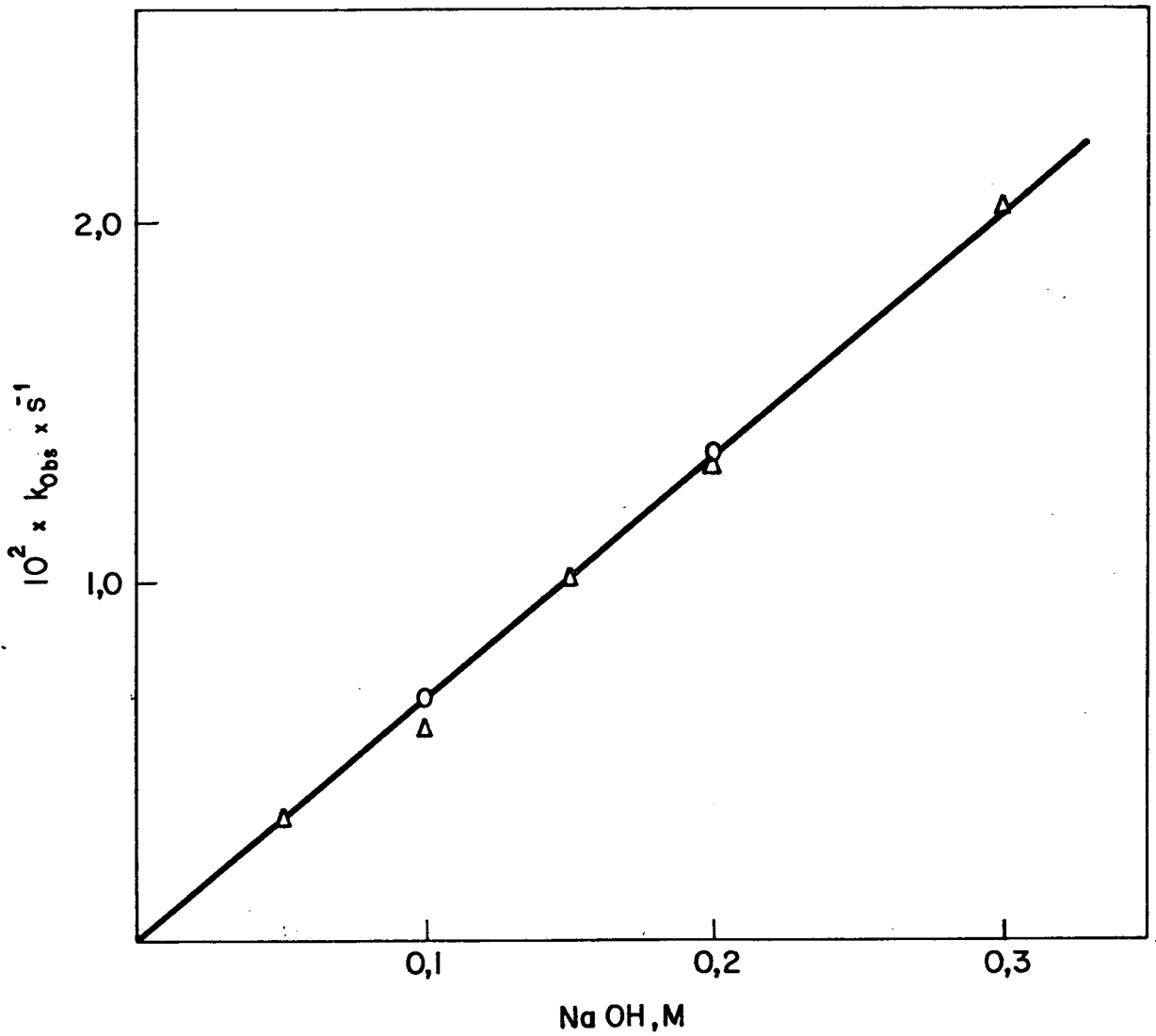


FIGURA 20 - Diagrama da constante de pseudo primeira ordem da reação de íons OH^- com p-metilisotiocianatos à $25^\circ C$.
($\Delta \Rightarrow \mu=0,3$ (NaCl); O \Rightarrow força iônica mantida igual à concentração de hidróxido de sódio)

vimento de uma carga negativa parcial no nitrogênio adjacente ao anel.

Nas tabelas 5 e 6 podemos observar que tanto para σ_m como para σ_p existem vários valores na literatura. O critério adotado neste trabalho foi o de considerar aqueles valores de σ que forneceu uma melhor correlação.

À título de comparação pode-se observar o resultado aplicando este critério para reação do íon hidróxido com arilisotiocianatos meta-substituídos a 30°C ³⁸. Obteve-se $\rho = 1,55$ e $r = 0,982$ (Tabela 7 e Figura 21) quando Kristián e Dröbnica ³⁸ obtiveram $\rho = 1,57$ e $r = 0,980$.

No caso dos arilisotiocianatos p-substituídos estudados, é necessário decidir se consideramos o substituinte OH como tal ou ionizado. O pKa do (para-hidroxi)isotiocianato foi calculado segundo a equação 47 ^{39, 40}, considerando $\sigma_{\text{NCS}} = 0,38$ (Tabela 6). O pKa calculado é igual a 9,04. A reação deste composto

$$\text{pKa} = (-2,113)\sigma_{\text{NCS}} + 9,847 \quad (47)$$

em solução de hidróxido de sódio foi realizada na faixa de pH 13,0 a 13,48. Portanto, o hidróxido fenólico encontra-se totalmente dissociado, isto é, na forma O^- . Tendo em vista estes resultados é que consideramos o valor de σ de Hammett do substituinte O^- ao invés de considerarmos como substituinte o grupo OH.

Reações envolvendo pares eletrônicos não compartilhados de um átomo adjacente ao anel benzênico são sensíveis a p-substituintes capazes de estabilizar uma carga negativa por ressonância, como ocorre no grupo p-NO_2 ¹¹. Em geral, para reações

TABELA 5 - Alguns valores das constantes de Hammett para meta-substituintes.

SUBSTITUINTE	σ_m		
	Jaffé ^a	Mac Daniel ^b e Brown	Outras Fontes
H	0	0	0
Me	-0,07	-0,07	-
NMe ₂	-0,21	-	-0,15 ^c
NCS	-	-	0,49 ^d
NO ₂	0,71	0,71	0,70 ^e
OH	0,0	0,12	0,01 ^f
O ⁻	-0,17 ^g	-	-
OMe	0,12	0,12	-
Cl	0,38	0,37	-
CN	0,68	0,56	0,51 ^e
COCH ₃	-	0,38	0,36 ^e
CO ₂ C ₂ H ₅	-	0,37	-
I	-	0,35	-
NHCOCH ₃	-	0,21	-
C ₆ H ₅	0,22	0,06	0,06 ^h

a) Jaffé, H. H., Chemical Rev., 53, 191 (1953);

b) Mac Daniel, D. H. and Brown, H. C., J. Org. Chem., 23, 420 (1958);

c) Eaborn, C. and Paker, S. H., J. Chem. Soc., 939 (1954);

d) Kristián, P., Antos, K., Vlachová, D. and Zahradník, R., Coll. Czech. Chem. Commun, 31, 3121 (1966);

e) Exner, O., Coll. Czech. Chem. Commun, 31, 3121 (1966);

f) Roberts, J. D. and Moreland, W. T., J. Am. Chem. Soc., 75, 2267 (1953);

g) Ritchie, C. D. and Sager, W. F., Progr. Phys. Org. Chem. 23, 323 (1964). Critical analysis of application of structure-reactivity relationships;

h) Lichtin, N. N. and Leftin, H. P., J. Chem. Soc., 74, 4207 (1952).

TABELA 6 - Alguns valores das constantes de Hammett para para-substituintes.

SUBSTITUINTE	σ_p			σ_p^-
	Jaffé ^a	Mac Daniel ^b e Brown	Outras Fontes	
H	0	0	0	0
Me	-0,17	-0,17	-0,16 ^c	-
NMe ₂	0,60	-0,83	-	-
NCS	-	-	0,38 ^d	-
NO ₂	0,78	0,78	0,80 ^e	1,24 ^f - 1,27 ^a
OH	-0,36	-0,37	-0,37 ^g	-
O ⁻	-	-	-0,52 ^g	-0,81 ^g
OMe	-0,27	-0,27	-	-0,20 ^g
Cl	0,23	0,23	-	-

a) Jaffé, H. H., Chemical Rev., 53, 191 (1953);

b) Mac Daniel, D. H. and Brown, H. C., J. Organ. Chem., 23, 420 (1958)

c) Wilson, J. M., Gore, N. E., Sawbridge, J. E. and Cardenas-Cruz, F., J. Am. Soc. (B), 852 (1967);

d) Kristián, P., Antos, K., Vlachová, D. and Zahradník, Z., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 1651 (1963);

e) Bellamy, L. J., Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen, London (1968);

f) Zhdanov, Y. A., V. I. Minkin, Korrelatsionnyi analisis V Organicheskoi Khimiei (Izd. Rostovskogo Universiteta, Rostoc, 1966): apud "Advances in Linear Free Energy relationships, N. B. Chapman; J. Shorter, eds. Plenum Press, London (1972);

g) Ritchie, C. D., Sager, W. F., Progr. Phys. Organ. Chem., 2, 323 (1964).

TABELA 7 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de arilisotiocianatos m-substituídos com íon hidróxido a 30°C ^a.

SUBSTITUINTE	σ_m^b	$k_{OH} \times M^{-1} \times s^{-1}$	$1 + \log k_{OH}$
CN	0,68	2,57	1,41
NCS	0,49	1,19	1,08
COCH ₃	0,38	0,76	0,88
Cl	0,37	1,07	1,03
CO ₂ C ₂ H ₅	0,37	0,74	0,87
I	0,35	0,94	0,97
NHCOCH ₃	0,43	0,63	-
OH	0,12	0,39	0,59
OCH ₃	0,12	0,41	0,61
C ₆ H ₅	0,22	0,47	0,67
CH ₃	-0,07	0,16	0,20

- a) Kristián, P. and Dröbnica, L., Reactions of isothiocyanates with amino acids, peptides and proteins. IV. Kinetics of the reaction of substituted phenylisothiocyanates with glycine. Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 1333 (1966);
- b) Valores selecionados da Tabela 5 considerando a melhor cor relação.

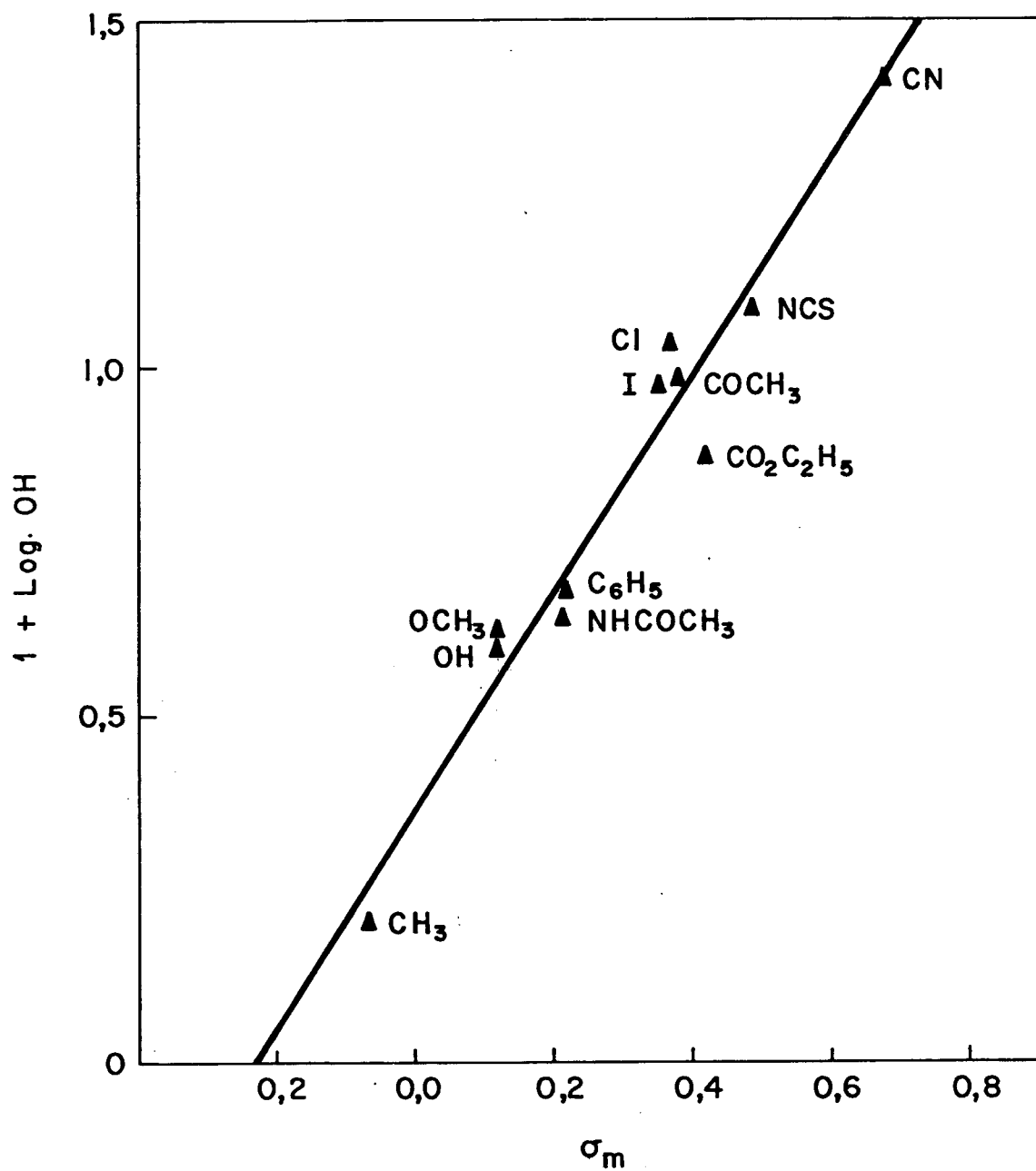
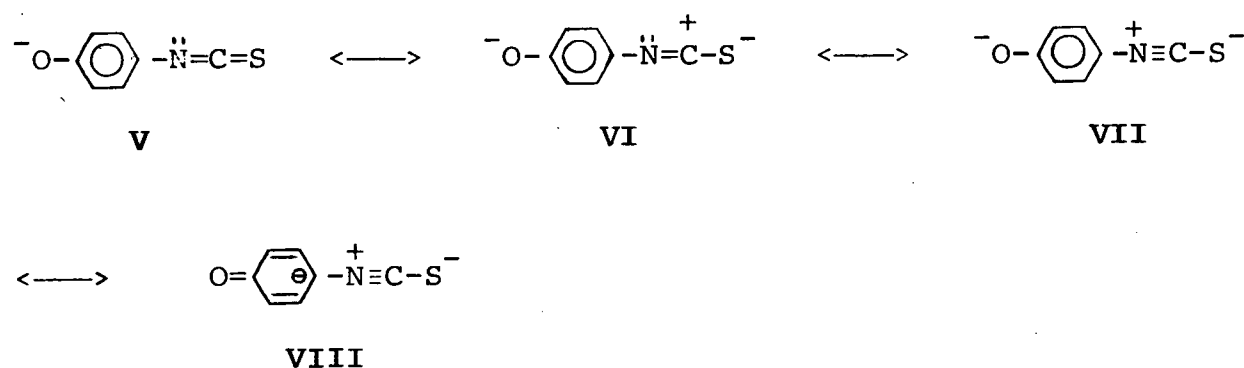


FIGURA 21 - Diagrama de Hammett para a reação com íon hidróxido e arilisotiocinatos m-substituídos a 30°C.

onde ocorrem intermediários (ou estado de transição) com o centro da reação rico em elétrons, as constantes de substituintes σ^- são geralmente mais apropriadas ⁴¹.

Para os substituintes dos arilisotiocianatos estudados os vários valores de σ_p e σ_p^- devem ser analisados.

O fato de que a constante de substituinte para O^- que melhor relaciona seja σ_p^- , não é surpreendente porque as formas ressonantes principais dos correspondentes isotiocianatos são do tipo V à VIII. As formas canônicas V e VI são as consideradas principais em ausência de substituintes fortemente doadores ou



receptores de elétrons ³⁴. Portanto, um grupo fortemente doador como o fenolato pode fazer com que a forma VIII prevaleça e conseqüentemente diminua a carga parcial positiva sobre o carbono, que lhe dá a característica de um centro eletrofílico e o valor σ_p^- de O^- igual a -0,81 deve representar melhor o efeito deste grupo na reação 46.

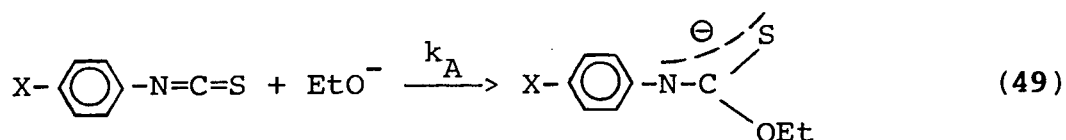
A carga parcial negativa sobre o nitrogênio no estado de transição I não parece ser suficiente para um aumento da reatividade pela ressonância com grupos eletrofílicos do tipo NO_2 . Por outro lado, os grupos OMe e NMe_2 sem carga virtual, como o fenolato, também se comportam em forma normal e todos eles (NO_2 ,

OMe, NMe₂) correlacionam melhor com o conjunto de constantes de substituintes σ_p (Tabela 8 e Figura 22). Segundo estas considerações com os valores da tabela 8 foi traçada a linha contínua da figura 22, que segue a equação 48. O valor de $\rho = 1,14$ é menor que $\rho = 1,76$ ($r = 0,956$) citada por Dröbnica³⁷.

$$\log k_{OH} = 1,14\sigma - 0,927 \quad (r = 0,973) \quad (48)$$

3.2. Reação de Íon Etóxico com Arilisotiocianatos

Para calcular k_A da reação 49 foram realizadas, para cada composto, duas séries de experiências às concentrações 0,1



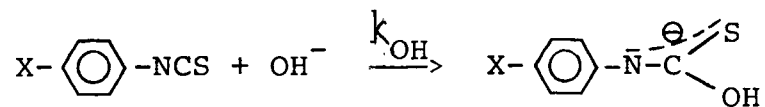
e 0,3 M de etanol, mudando em cada série a concentração de hidróxido de sódio (Tabela 9, Figuras 23 e 24).

Segundo a equação 44 as constantes de segunda ordem calculadas dos diagramas de k_{obs} versus a concentração de hidróxido de sódio, k_2 , seriam dependentes da concentração de etanol, e como conhecemos o valor de $K = \frac{K_a}{K_w} = 1,48 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, as constantes k_A foram calculadas pela média das duas séries à diferentes concentrações de etanol (Tabela 10 e Figura 25).

O diagrama de Hammett para a reação 49 foi obtida dos valores da tabela 11 (Figura 26), de onde foi calculada a relação 50.

$$\log k_A = (1,21)\sigma + 0,385 \quad (r = 0,970) \quad (50)$$

TABELA 8 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação do íon hidróxido com aril isotiocianatos de arila p-substituídos a 25°C.



X	σ_p^a	$10^2 \times k_{\text{OH}} \times \text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$	$3 + \log k_{\text{OH}}$
NO ₂	0,78	99,40	2,99
Cl	0,23	19,93	2,30
H	0,00	10,40	2,02
Me	-0,17	6,63 (6,62) ^b	1,82
MeO	-0,27	6,14	1,79
NMe ₂	-0,60	4,64	1,67
O ⁻	-0,81	0,92	0,96

a) Valores tomados da Tabela 6;

b) Força iônica constante ($\mu = 0,3$).

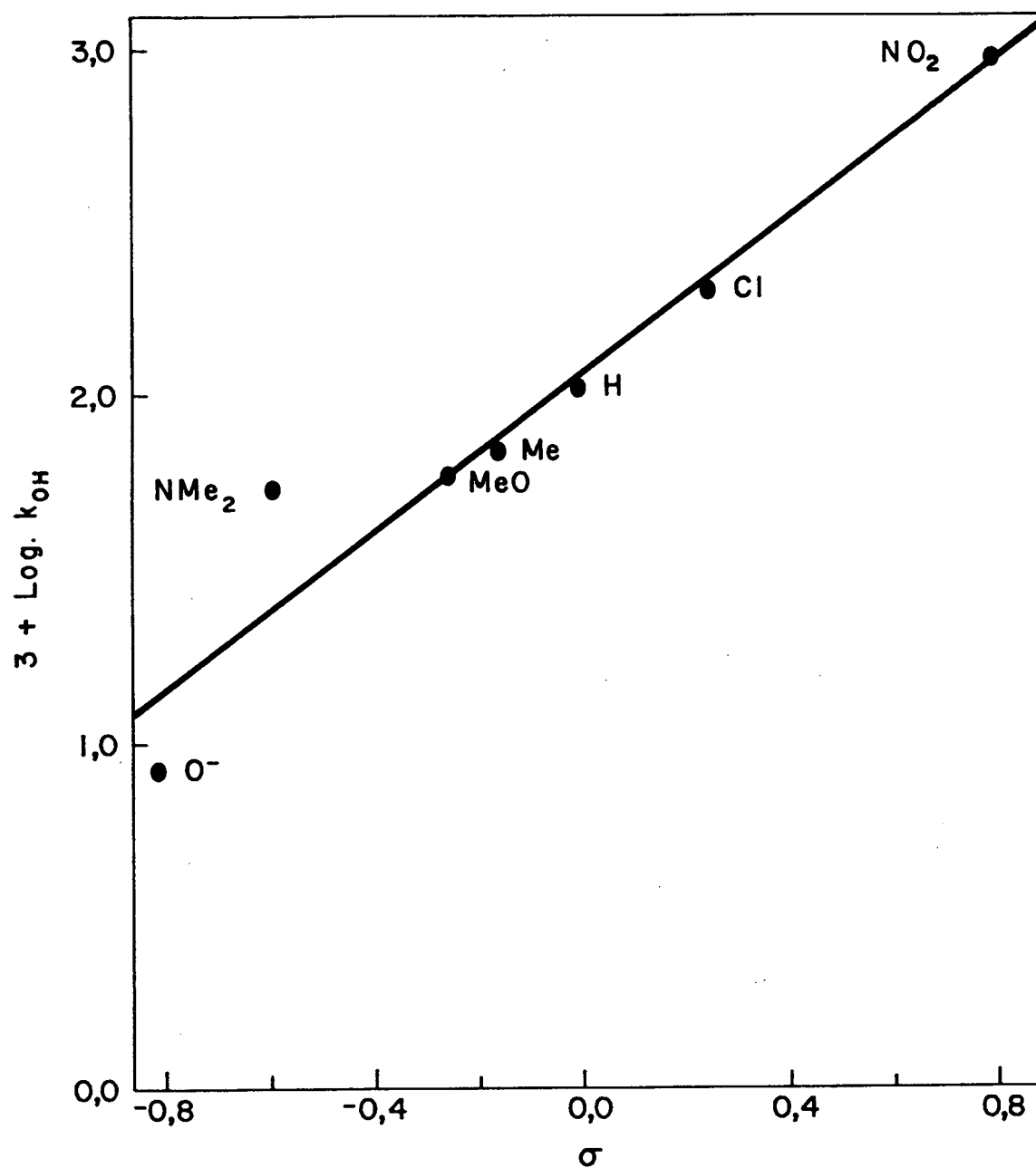
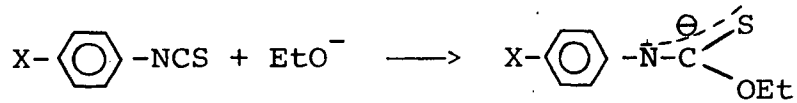


FIGURA 22 - Diagrama de Hammett para a constante de velocidade de segunda ordem da reação com íon hidróxido com arilisotiocinatos p-substituídos à 25°C.

TABELA 9 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de aril isotiocianatos p-substituídos com hidróxido de sódio em solução de etanol aquoso à 25°C.



X	EtOH, M	OH, M	$10^2 \times k_{\text{obs}} \times \text{s}^{-1}$
NO ₂	0,1	0,1	10,90
		0,2	23,00
		0,3	30,05
	0,3	0,1	9,17
		0,2	21,00
		0,3	32,00
Cl	0,1	0,1	2,07
		0,2	3,90
		0,3	6,38
	0,3	0,1	2,22
		0,2	3,66
		0,3	6,57
H	0,1	0,1	1,04
		0,2	2,11
		0,3	3,27
	0,3	0,1	1,15
		0,2	2,29
		0,3	3,56
Me	0,1	0,1	0,62
		0,2	1,37
		0,3	2,32
	0,3	0,1	0,67
		0,2	1,40
		0,3	2,15
MeO	0,1	0,1	0,65
		0,2	1,28
		0,3	1,96
	0,3	0,1	0,68
		0,2	1,42
		0,3	1,92
NMe ₂	0,1	0,1	0,52
		0,2	0,92
		0,3	1,37
	0,3	0,1	0,47
		0,2	0,89
		0,3	1,36
O ⁻	0,1	0,1	0,095
		0,2	0,204
		0,3	0,334
	0,3	0,1	0,095
		0,2	0,184
		0,3	0,312

a) Valor médio de três corridas cinéticas.

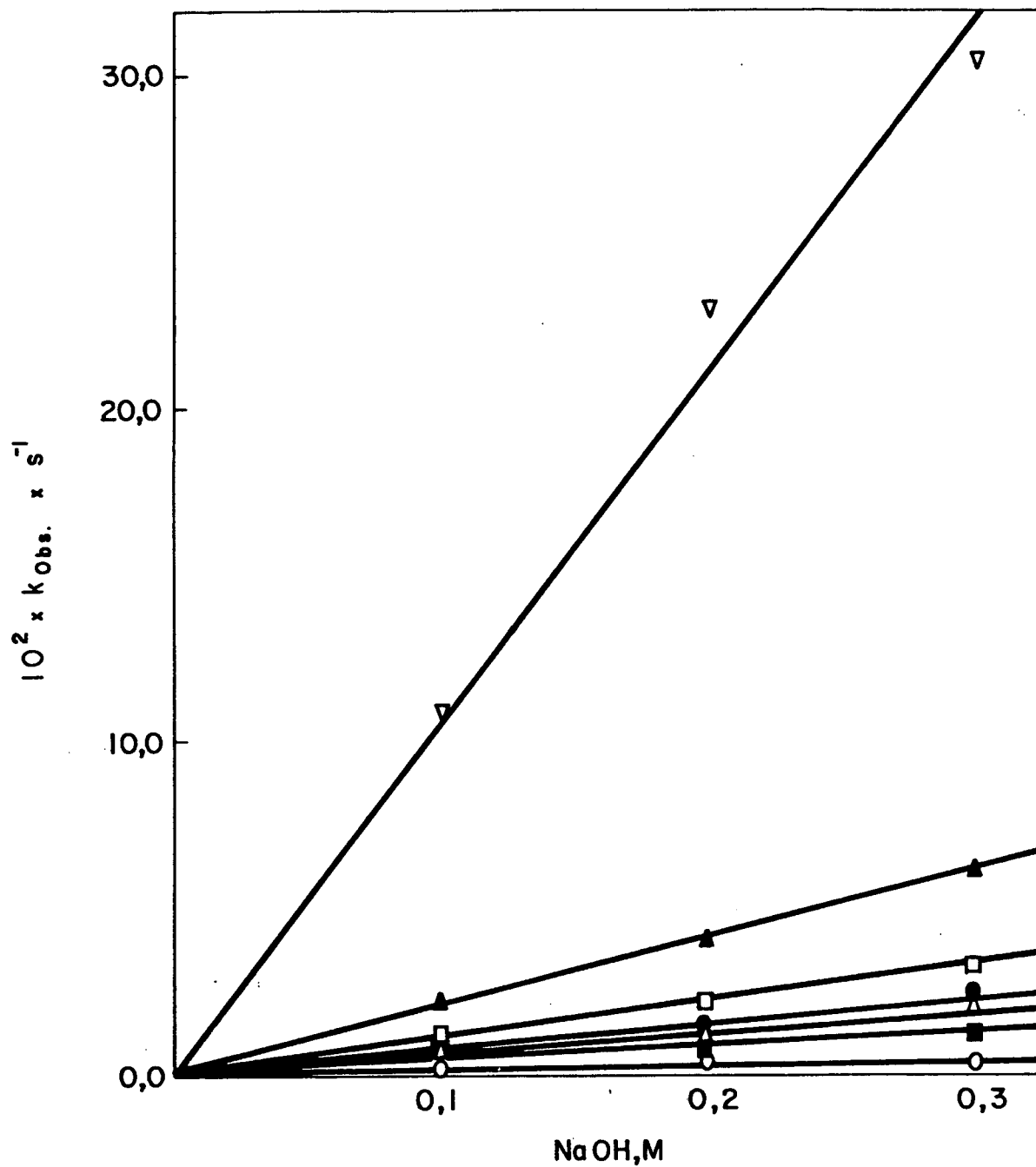


FIGURA 23 - Diagrama das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação de aril isotiocianatos p-substituídos com hidróxido de sódio em soluções de 0,1 M de etanol aquoso à 25°C.

(O O⁻, NMe₂, Δ MeO, Me, □ H, ▲ Cl, ▽ NO₂)

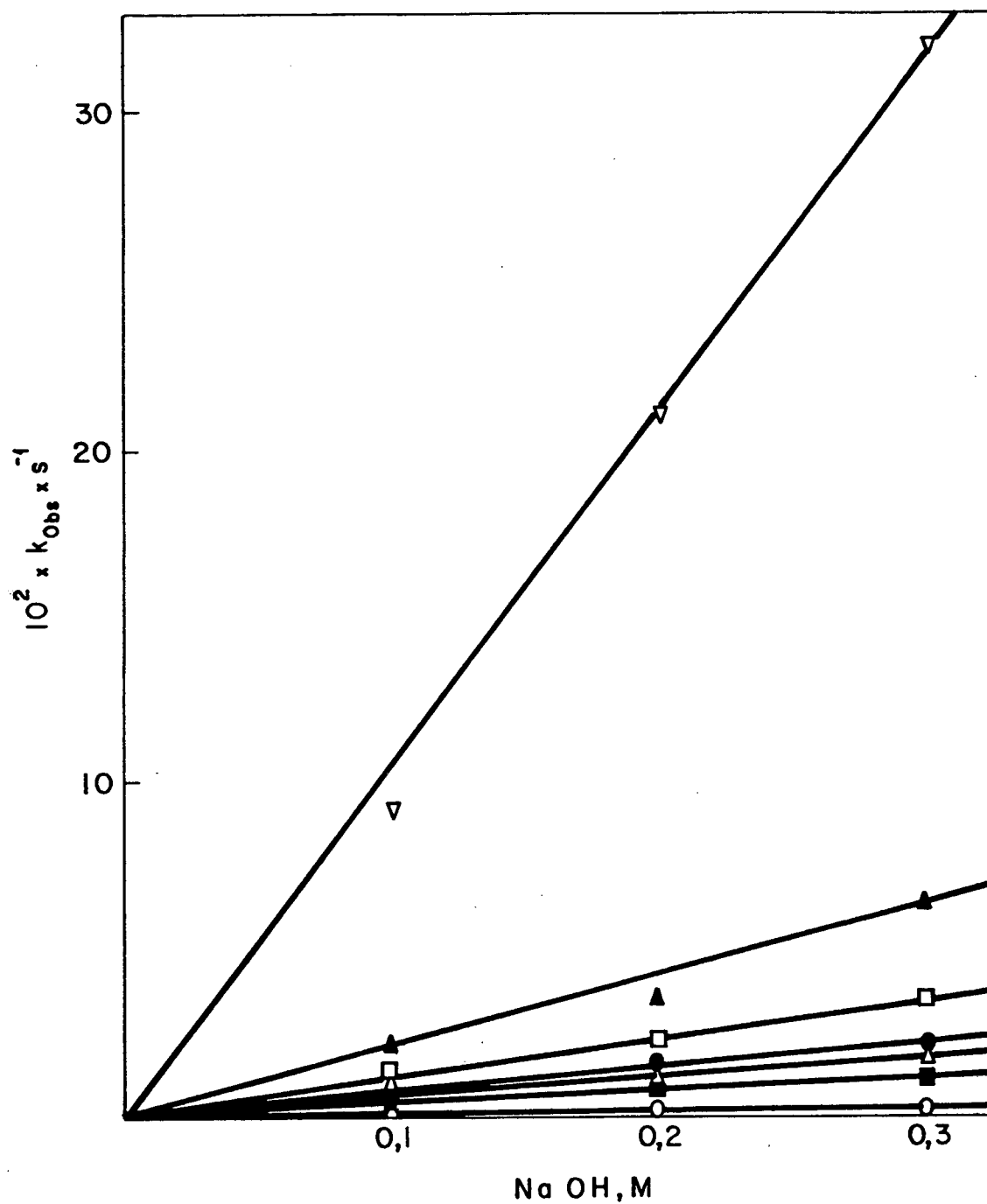
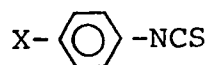


FIGURA 24 - Diagrama das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem para a reação de aril isotiocianatos p-substituídos com hidróxido de sódio em soluções de 0,3 M de etanol aquoso a 25°C.

(O O⁻, ■ NMe₂, Δ MeO, ● Me, □ H, ▲ Cl, ▽ NO₂)

TABELA 10 - Constantes de segunda ordem, k_2 , da reação de aril-isotiocianatos com hidróxido de sódio em solução de etanol aquoso à 25°C.



X	$10^2 \times k_2^{\text{a}} \times \text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$	$10^2 \times k_2^{\text{b}} \times \text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$
NO ₂	108,30	101,00
Cl	20,40	20,80
H	10,57	11,53
Me	6,86	7,13
MeO	6,46	6,77
NMe ₂	4,79	4,71
O ⁻	0,97	1,02

a) EtOH = 0,1 M

b) EtOH = 0,3 M

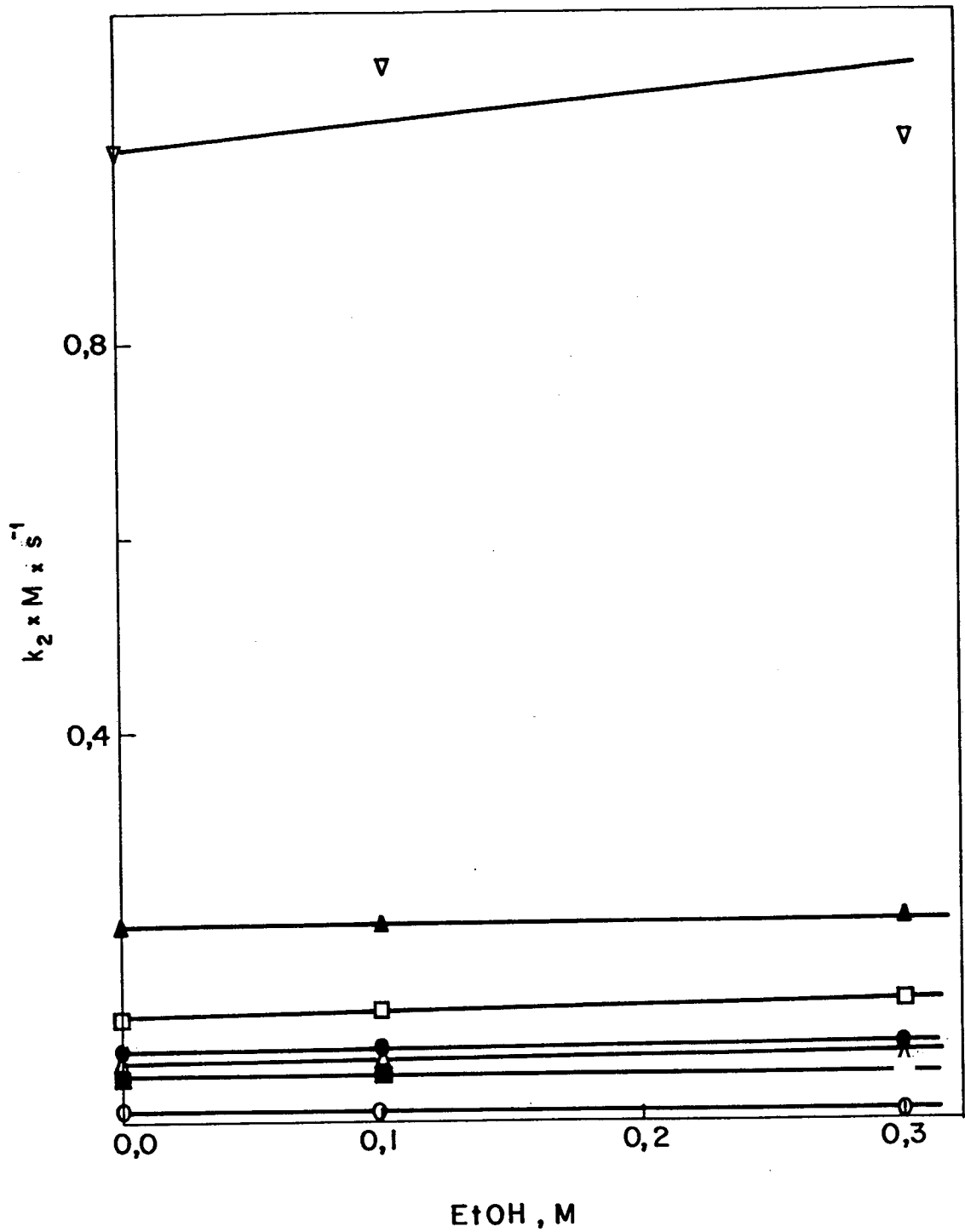
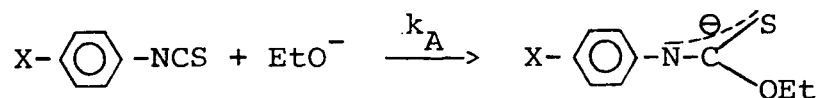


FIGURA 25 - Diagrama das constantes de segunda ordem, k_2 , da reação de arilisotiocianato com hidróxido de sódio em etanol aquoso a $25^\circ C$.

(\circ NO_2 , \square Cl , \triangle H , \bullet Me , \square MeO , \blacktriangle NMe_2 , ∇ O^-)

TABELA 11 - Constantes de velocidade de segunda ordem, k_A , da reação de íon etóxido com arilisotiocianatos à 25°C.



X	σ_p^a	$k_A \times \text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$
NO ₂	0,78	30,90
Cl	0,23	2,57
H	0,00	1,85
Me	-0,17	1,39
MeO	-0,27	1,79
NMe ₂	-0,60	0,58
O ⁻	-0,81	0,23

a) Valores tomados da Tabela 6.

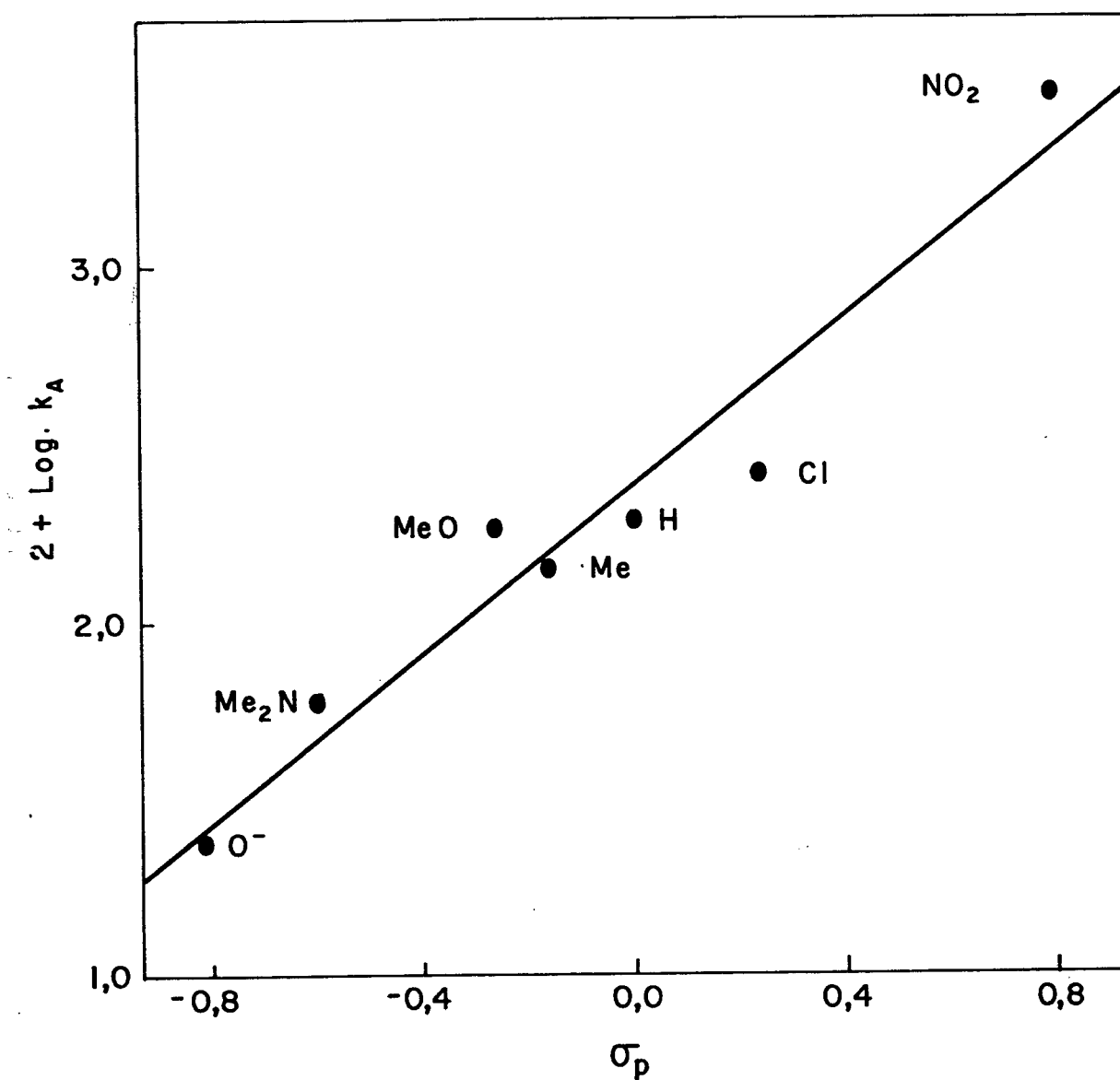
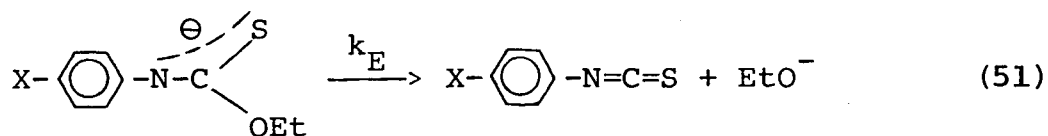


FIGURA 26 - Diagrama de Hammett para a reação do íon etóxico com arilisotiocianatos p-substituídos à 25°C.

3.3. Hidrólise Básica de N-ariltionocarbamatos de Etila

A reação inversa da equação 49 é a reação 51, que corresponde a etapa determinante da hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila, segundo o mecanismo E_1cb . Tanto o etiltionocarbamato de etila



onocarbamato de etila ¹, quanto os N-ariltionocarbamatos de etila, se hidrolizam por tal mecanismo ⁴.

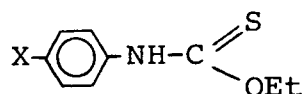
Seguindo o critério mencionado anteriormente com respeito aos valores das constantes de substituintes, obteve-se a equação 52 para a relação de Hammett da reação 51 (Tabela 12 e Figura 27).

$$\log k_E = (-0,539)\sigma - 7,999 \quad (52)$$

onde $r = 0,988$

Os valores de k_E para o N,N-dimetil e p-hidroxifeniliosotiocianato foram calculados da relação 52.

TABELA 12 - Constantes de velocidade de primeira ordem, k_E , da hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila à 25°C.



X	σ_p^a	$10^4 \times k_E^b, s^{-1}$	$10^9 \times k_E^c, s^{-1}$	$9 + \log k_E$
NO ₂	0,78	0,91	4,01	0,603
Cl	0,23	1,30	6,62	0,797
H	0,00	2,05	11,07	1,044
MeO	-0,27	2,32	12,93	1,112
Me	-0,17	2,45	13,84	1,141
NMe ₂	-0,60	3,43 ^d	21,08	1,324
O ⁻	-0,81	4,22 ^d	27,35	1,437

a) Valores tomados da Tabela 6;

b) À 100°C, referência 4;

c) Calculados à 25°C dos valores experimentais à 100°C;

d) Valores extrapolados da reta de correlação (52).

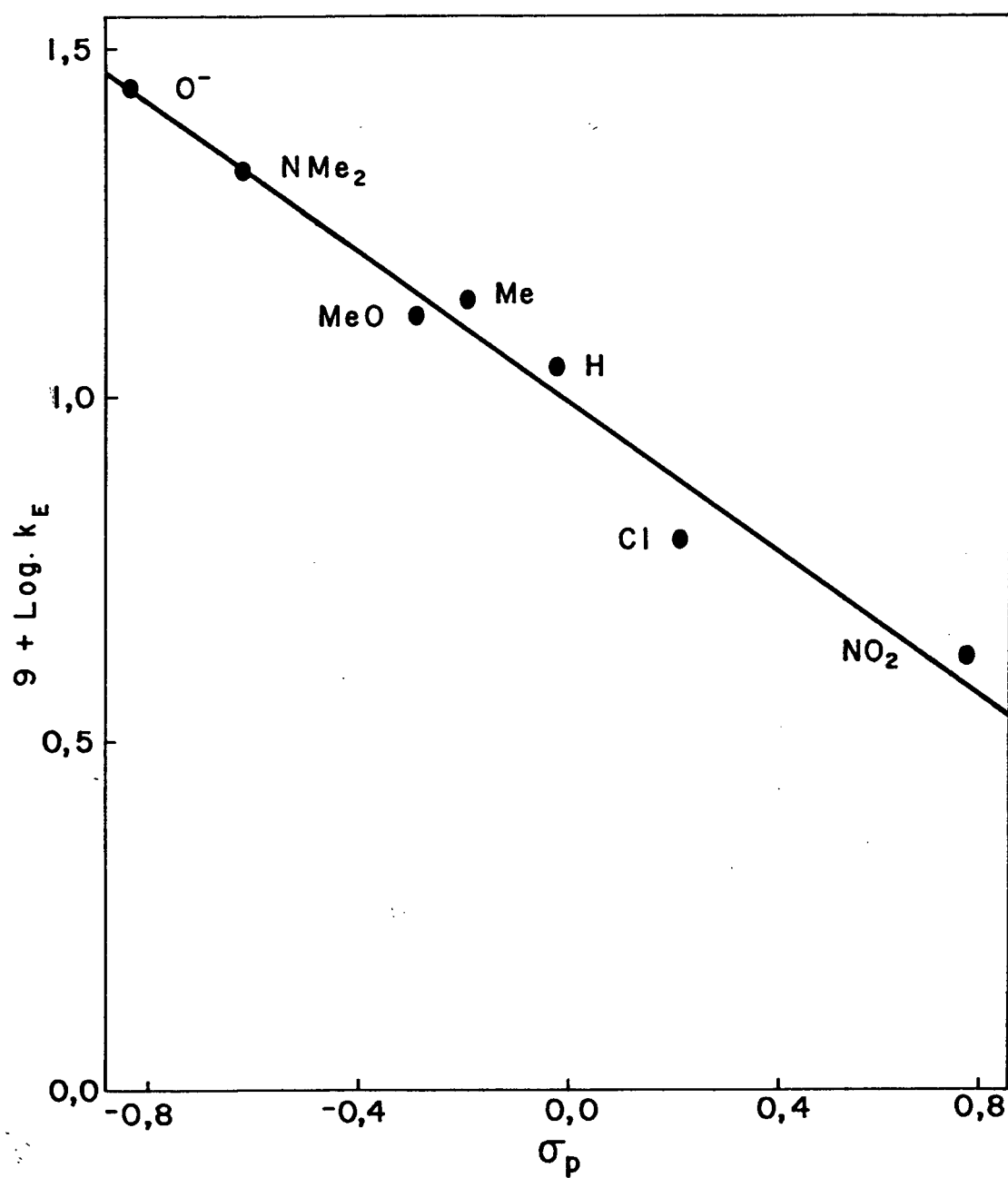


FIGURA 27 - Diagrama de Hammett para a hidrólise básica de N-aril tionocarbamatos de etila à 25°C.

4. DISCUSSÃO

A relação entre reatividade e estrutura de compostos orgânicos foi um dos primeiros problemas que definiram o âmbito da Físico-Química Orgânica ⁴² e pressionou o desenvolvimento de relações quantitativas de reatividade-estrutura chamadas posteriormente relações lineares de energia livre ¹¹. Estas relações não são suficientemente confiáveis na medida que relacionam velocidades de reação (ou constantes de equilíbrio) com respeito a equilíbrios ¹¹ ou reações de referência ^{43, 44} que não representam as condições de demanda eletrônica da reação (ou equilíbrio) em estudo. As relações lineares de energia livre que relacionam velocidades de reação com valores de equilíbrio (σ de Hammett) no fundo estão reconhecendo que a barreira cinética de uma reação depende também de uma componente termodinâmica, que quando varia-se sistematicamente uma estrutura, "puxa" a reação, diminuindo ou aumentando a barreira cinética. Estes processos são bem evidenciados quando átomos leves como hidrogênio (ou próton) ⁴⁵ estão envolvidos, ou ainda partículas como elétrons ^{15, 20}, de forma que variações não muito grandes conseguem relacionar ambos componentes, cinéticos e termodinâmicos ⁴⁶.

Esta relação é muito mais difícil de avaliar quando átomos pesados estão envolvidos na ruptura e formação de enlaces no estado de transição. São muito raros as reações deste tipo, onde pode ser medida a velocidade de reação e correspondentemente a constante de equilíbrio.

Em 1982 foi proposto que a reação de hidrólise básica de

ésteres tionocarbamatos e a adição de íon etóxico a arilisotiocianatos permitia calcular a barreira cinética e a constante de equilíbrio para a etapa elementar, e, portanto, podia aplicar-se a equação de Marcus para este sistema ⁴⁷.

Em 1983, resultados similares foram obtidos para a reação de arilisotiocianatos e arilóxidos ⁶.

Outros exemplos de reações onde valores de constantes de velocidade podem ser relacionadas com constantes de equilíbrio são a isomerização de 5-aminotiazoles substituídos ⁴⁸ e a etapa inicial da formação de semicarbazonas ⁴⁹.

Um primeiro intento qualitativo foi proposto por Hammond ⁵⁰, num importante artigo que deu origem ao que ficou conhecido como Postulado de Hammond. Leffler ^{11, 14} tentou quantificar esta afirmação, assumindo que a energia livre do estado de transição podia ser considerada como combinação linear das correspondentes mudanças de energia livre dos produtos e reagentes. A equação 53 expressa esta afirmação onde o operador δ pode ser substituído

$$\delta G^\ddagger = a\delta G_P^0 + b\delta G_R^0 \quad (53)$$

por δ_M ou δ_R , se observado o efeito do meio ou de substituintes.

Quando uma série de reações envolve somente um mecanismo, existe uma tendência das velocidades aumentarem junto com as constantes de equilíbrio ¹¹.

Qualquer mudança do valor da energia livre do estado de transição devido ao efeito do meio ou dos substituintes será proporcional com as mudanças da energia livre dos reagentes ou produtos. Introduzindo arbitrariamente um parâmetro α que pode mudar entre zero e a unidade, podemos substituir em 53 $a = \alpha$, $b = 1 - \alpha$,

obtendo

$$\delta G^\ddagger = \alpha \delta G_P^O + (1 - \alpha) \delta G_R^O \quad (14)$$

$$\delta G^\ddagger = \alpha \delta G_P^O + \delta G_R^O - \alpha \delta G_R^O \quad (54)$$

$$\delta (G^\ddagger - G_R^O) = \delta \Delta G^\ddagger = \alpha \delta (G_P^O - G_R^O) = \alpha \delta \Delta G^O \quad (55)$$

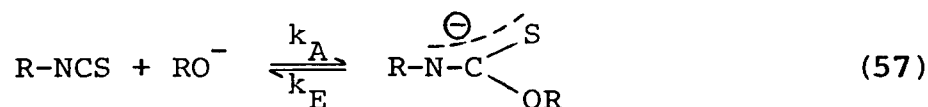
ou também

$$\frac{d \ln k}{d \log K} = \alpha \quad (56)$$

que é similar à equação 9.

Um valor de α aproximadamente igual à unidade indica um estado de transição muito parecido ao dos produtos, enquanto que um valor perto de zero indica uma grande semelhança com os reagentes. Isto pode ser considerado como um índice muito útil da posição do estado de transição na coordenada de reação¹¹. Espera-se que α seja constante para mudanças moderadas de solvente ou estrutura. A princípio, α pode assumir qualquer valor, positivo ou negativo, mas não conhecemos nenhum exemplo de α fora da faixa de zero à um, para casos em que a reação envolve átomos pesados.

Em geral, α pode relacionar-se com a relação de Brønsted. Por exemplo, se considerarmos a reação de adição de alcóxidos a isotiocianatos (57), as relações de Brønsted para a constante de



velocidade para a direita k_A e para o equilíbrio, podem ser expressas com respeito a constante de acidez do álcool K_a , segundo 58⁶.

$$\frac{d \log k_A}{d pKa} = \beta_{nuc.}, \quad \frac{d \log K_{AE}}{d pKa} = \beta_{eq}. \quad (58)$$

de onde

$$\alpha = \frac{d \log k_A}{d \log K_{AE}} = \frac{\beta_{nuc.}}{\beta_{eq.}} \quad (59)$$

Para a reação 57 o diagrama de $\log k_A$ versus $\log K_{AE}$ fornece de acordo com a suposição de Leffler, uma linha reta segundo a equação 60.

$$\log k_A = \alpha \log K_{AE} + \log k_0 \quad (60)$$

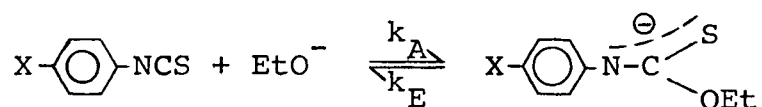
onde, $\alpha = 0,70$, $\log k_0 = -5,49$ ($r = 0,9954$) (Tabela 13 e Figura 28).

Se considerarmos a reação inversa, obviamente obtêm-se uma equação similar para k_E com $\alpha = 0,30$ e $\log k_0 = -5,49$ ($r = 0,9723$) (Tabela 13 e Figura 29). Notamos que k_0 corresponde à velocidade direta ou inversa quando $K_{AE} = 1$, ou seja, quando a barreira cinética não é modificada pelo componente termodinâmico.

Segundo estes resultados, o estado de transição é atingido tardiamente na direção $A \rightarrow E$ nas coordenadas da reação. A energia livre de ativação ΔG_O^\ddagger para $K_{AE} = 1$ ($\Delta G^0 = 0$) seria $24.945 \text{ cal.mol}^{-1}$, correspondendo a $k_0 = 3,24 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

É interessante analisar estes resultados com os obtidos, comparando o equilíbrio (57) com a dissociação ácida das anilinas correspondente, geradoras dos ésteres tionocarbâmicos estudados (61).

TABELA 13 - Relação entre a constante de velocidade de segunda ordem k_A e a constante de equilíbrio k_{AE} para a reação (25°C).



X	$2 + \log k_A$	K_{AE}^a, M^{-1}	$\log K_{AE}$	$9 + \log k_E$
NO_2	3,49	$7,713 \times 10^9$	9,88	0,603
Cl	2,41	$4,105 \times 10^8$	8,61	0,797
H	2,27	$1,671 \times 10^8$	8,22	1,044
Me	2,14	$1,004 \times 10^8$	8,00	1,112
MeO	2,25	$1,385 \times 10^8$	8,14	1,141
Me_2N	1,76	$2,751 \times 10^7$	7,44	1,324
O^-	1,36	$8,410 \times 10^6$	6,92	1,437

a) $k_{AE} = k_A / k_E$ (ver tabelas 11 e 12)

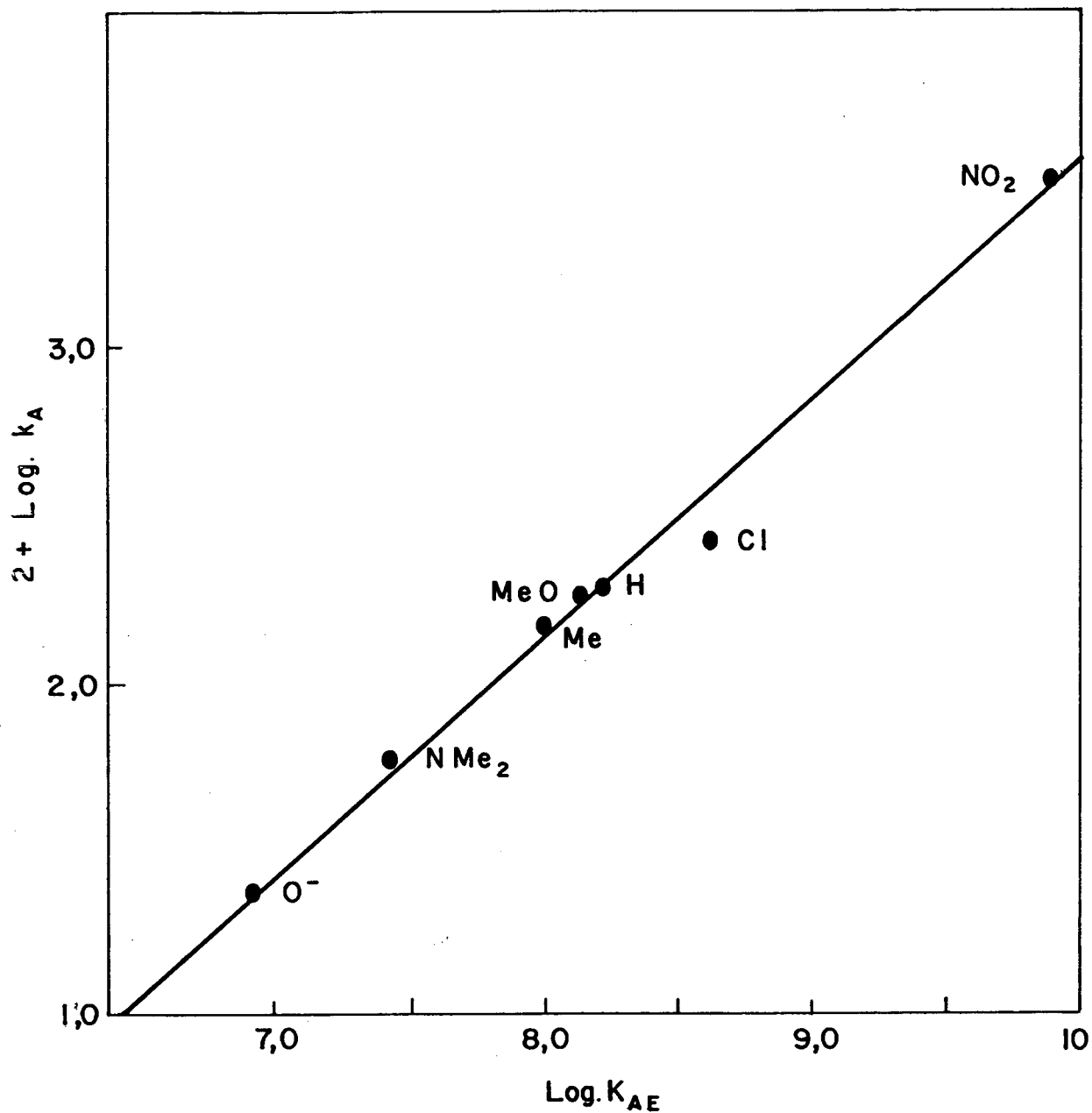


FIGURA 28 - Diagrama da velocidade versus constante de equilíbrio para a adição do íon etóxico a N-arilisotiocianatos a 25°C.

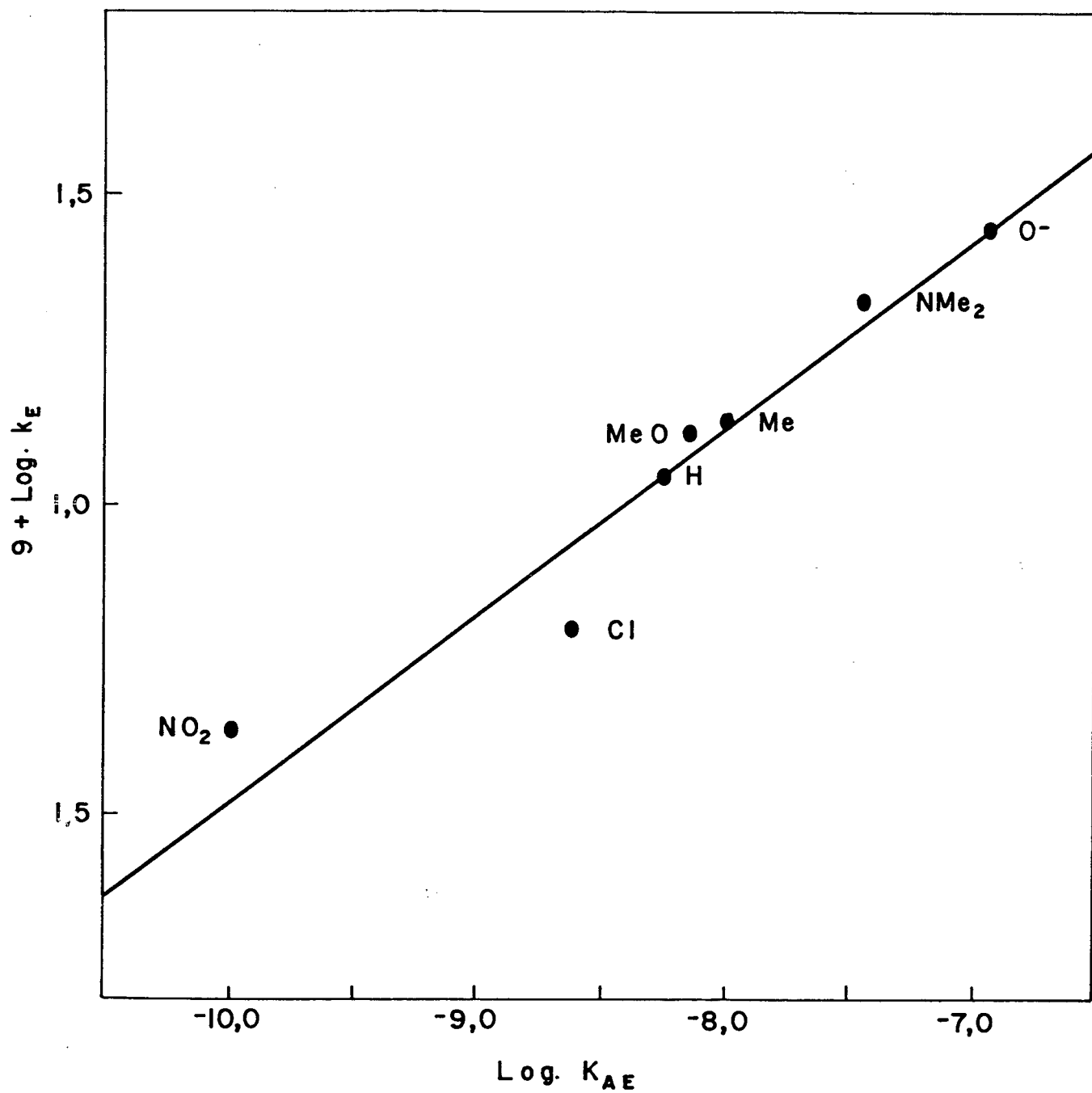
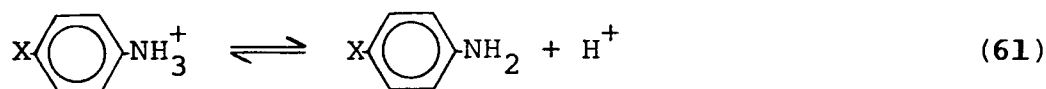


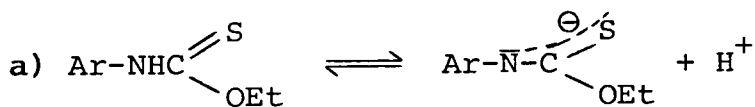
FIGURA 29 - Diagrama da velocidade versus constante de equilíbrio para a reação de eliminação do ânion tionocarbamato de etila à 25°C.



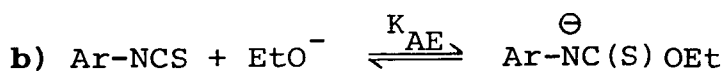
Na tabela 14 aparecem os valores de pKa (ArNH₃⁺) segundo os substituintes usados neste trabalho. Os valores dos pKa's para X = NMe₂ e O⁻ foram extrapolados da relação 62 (Figura 30).

$$\text{pKa}(\text{ArNH}_3^+) = -2,83\sigma + 4,54 \quad (r = 0,999) \quad (62)$$

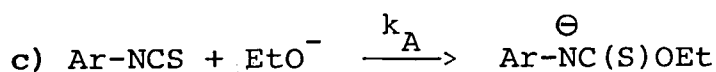
Foram então calculados os coeficientes de Brønsted para os seguintes equilíbrios e reações.



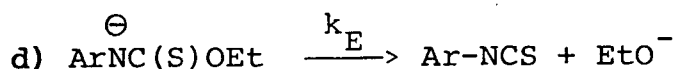
$$\text{pK}_{\text{NH}} = -1,30 \text{ pK}_{\text{ArNH}_3^+} + 10,81 \quad (r = 0,999)$$



$$\log K_{\text{AE}} = -0,488 \text{ pK}_{\text{ArNH}_3^+} + 10,46 \quad (r = 0,989)$$



$$\log k_{\text{A}} = -0,341 \text{ pK}_{\text{ArNH}_3^+} + 1,845 \quad (r = 0,983)$$



$$\log k_{\text{E}} = 0,147 \text{ pK}_{\text{ArNH}_3^+} + -8,626 \quad (r = 0,968)$$

Nas figuras 31, 32 e 33 aparecem os plotes de Brønsted destas relações. Logicamente $\beta_{\text{AE}} = 0,488$ é igual a $\beta_{\text{A}} + \beta_{\text{E}} = 0,341 +$

TABELA 14 - Constantes de dissociação ácida de N-ariltionocarbamatos de etila (ArTE) e íons anilínicos p - substituídos à 25°C.

X	pKaArNH ₃ ⁺ ^a	pKa (ArTE) ^d
NO ₂	1,05 ^b	9,2
Cl	3,81	10,5
H	4,58	10,8
Me	5,07	11,0
MeO	5,29	11,2
NMe ₂	6,24 ^c	11,59 ^e
O ⁻	6,84 ^c	11,86 ^e

- a) Brown, McDaniel and Häfliger, "Determination of Organic Structure by Physical Methods", Braude and Nachod Eds., Academic, New York, Chapt 14, p. 567, 1957.
Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in aqueous Solution", Butterworths, London, 1965.
- b) Média entre dois valores da literatura (0,98 - 1,11).
- c) Extrapolado da equação 62.
- d) Zucco, C., "Hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila e compostos relacionados", Tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 1975.
- e) Extrapolado da reta de correlação pKa versus σ .

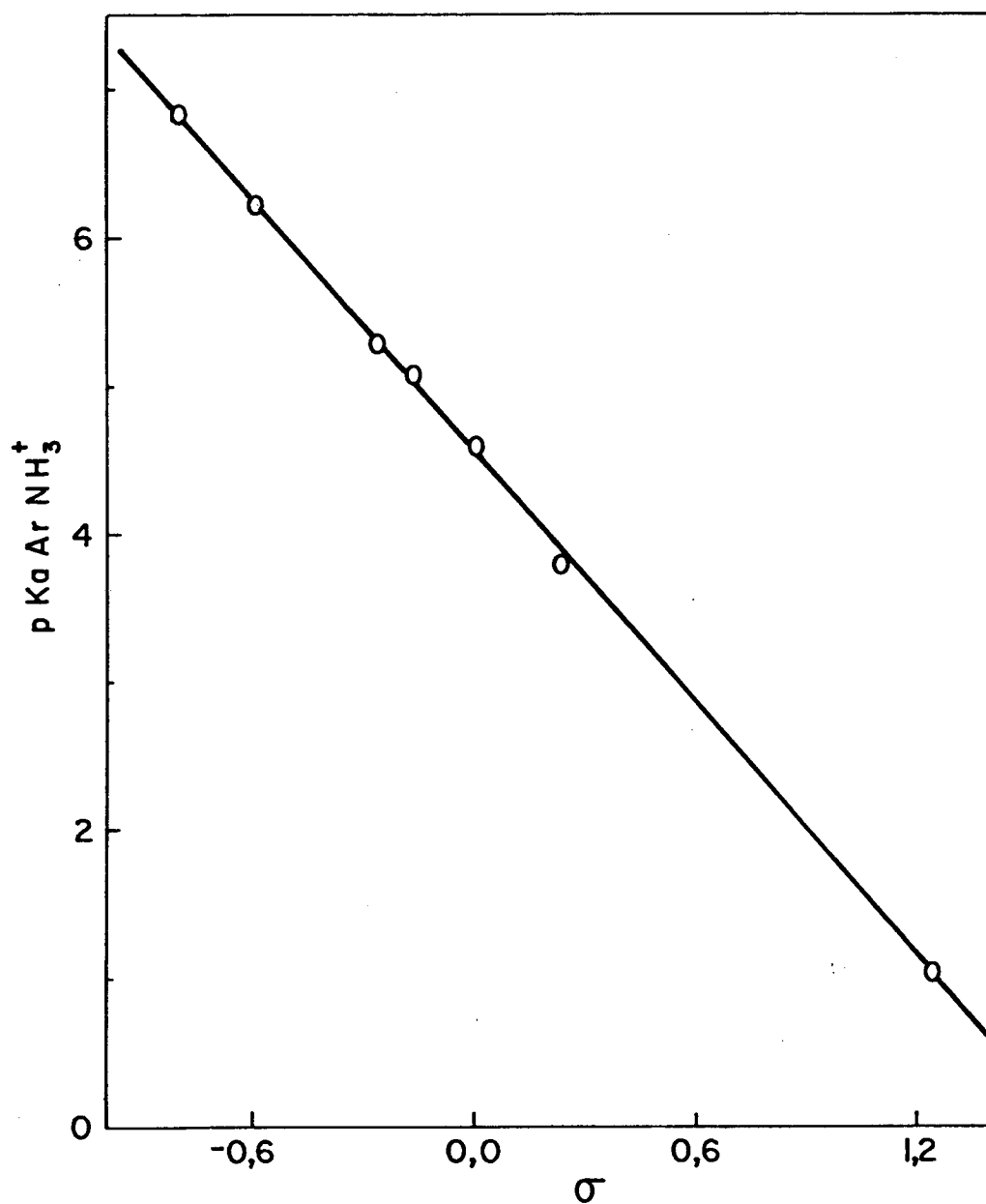


FIGURA 30 - Diagrama de Hammett para a dissociação ácida dos íons anilínicos p-substituídos à 25°C.

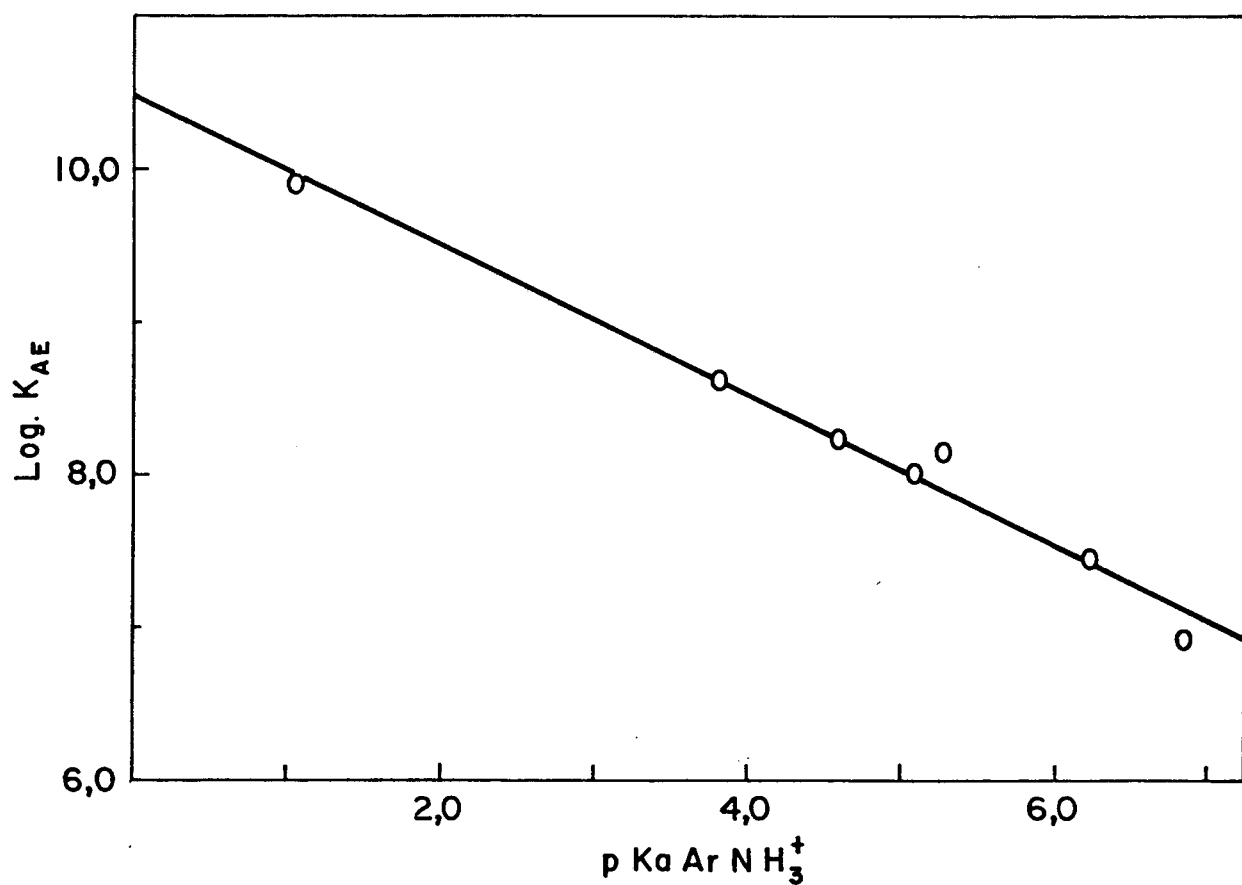


FIGURA 31 - Diagrama de Brønsted para o equilíbrio da reação de adição-eliminação de isotiocianatos p-substituídos com o pKa's dos íons anilínicos p-substituídos à 25°C.

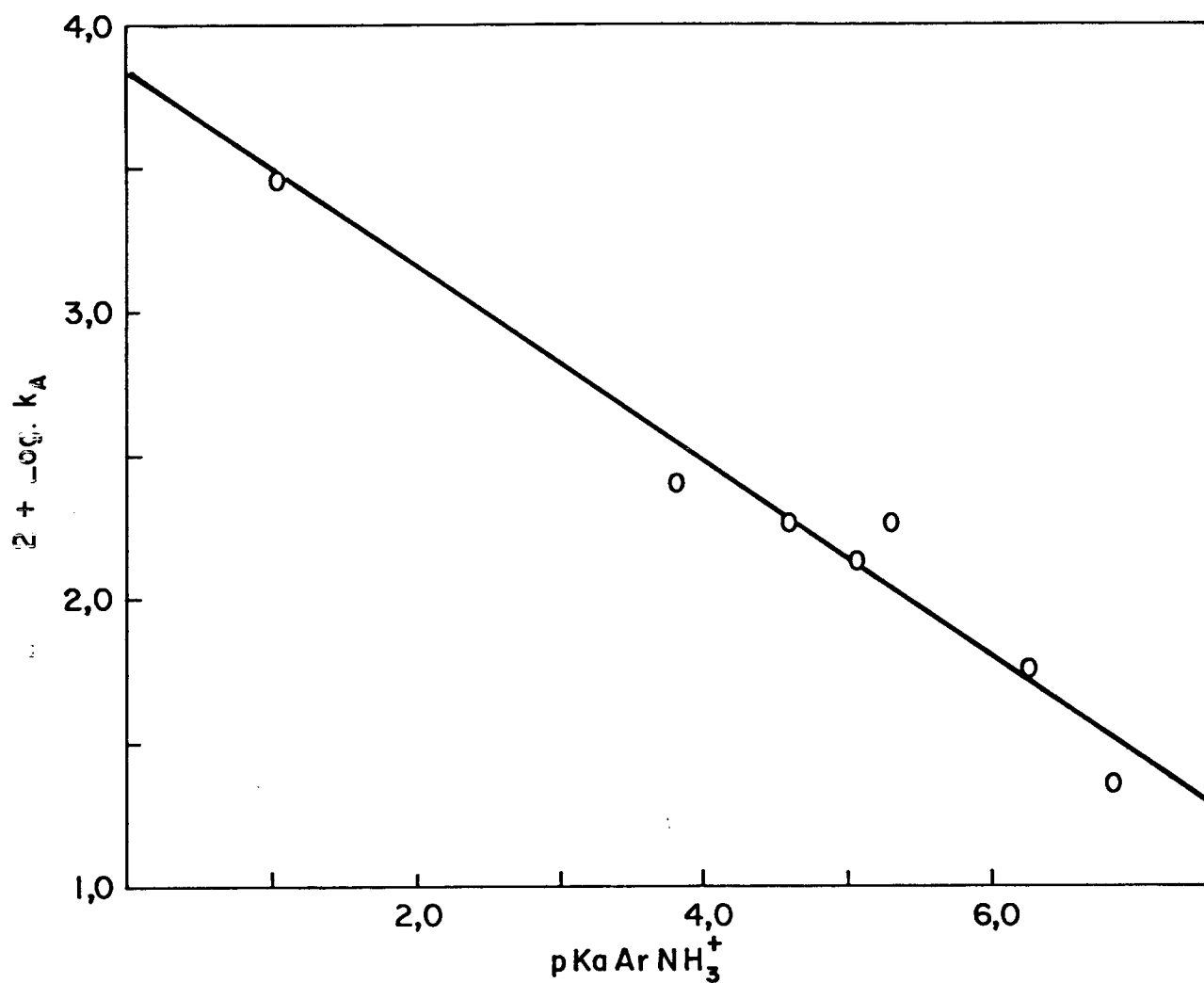


FIGURA 32 - Diagrama de Brønsted da reação de adição de isotiocianatos p-substituídos com os pKa's dos íons anilínicos p-substituídos à 25°C.

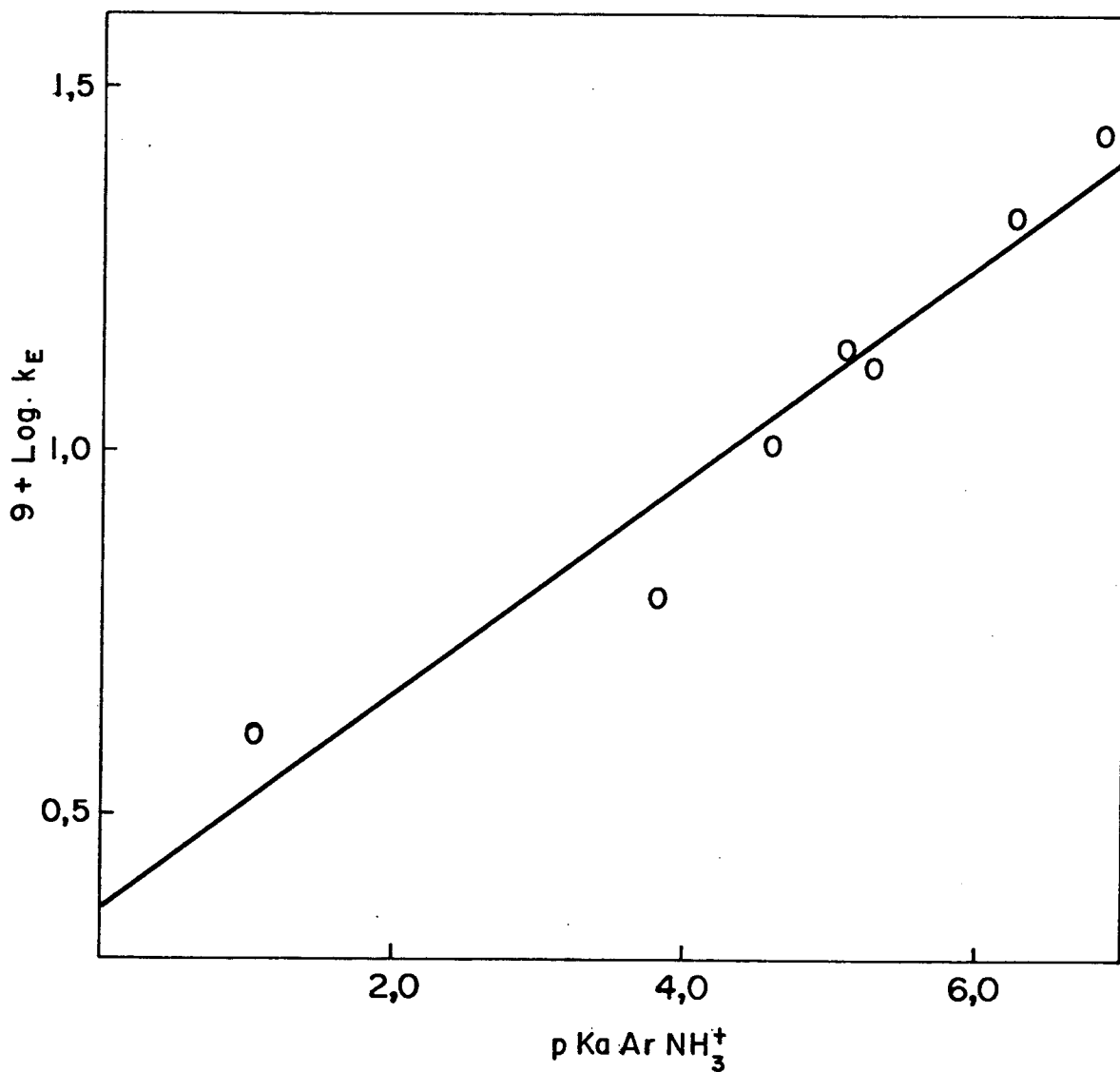


FIGURA 33 - Diagrama de Brønsted da reação de eliminação de isotiocianatos p-substituídos com os pK_a's dos íons anilínicos p-substituídos à 25°C.

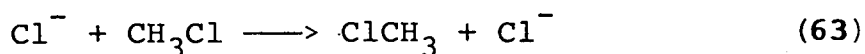
0,147, pois K_{AE} foi calculado de k_A/k_E .

Notamos que o valor do coeficiente de Leffler calculado em relação aos íons anilínicos p-substituídos para a reação de adição (k_A) é $\alpha = 0,341/0,488 = 0,698$, idêntico com o valor obtido da equação 55. O mesmo acontece com a reação inversa. Isto é notável já que a sensibilidade da ionização a) igual a -1,30, indica uma grande diferença entre a carga sobre o nitrogênio com respeito ao equilíbrio de ionização das anilinas, sugerindo que o estado fundamental dos ésteres tionocarbâmicos tenha considerável caráter zwitteriônico ⁶.

Em geral, esta concordância do valor do coeficiente de Leffler calculado pelas equações 55 e 59, segue a suposição geral que os coeficientes de Brønsted permitem medir a posição relativa do estado de transição nas coordenadas de reação ^{46, 17}.

Análise de α segundo a teoria de Marcus

A teoria de Marcus foi desenvolvida para reações de transferência de elétrons ¹⁹ e logo para transferência de prótons ²⁰ e grupos metila ^{19, 20}, sendo possível racionalizar sua forma pela existência em todos estes casos de reações de identidade. Assim, por exemplo, é fácil visualizar que para uma reação do tipo 63, o estado de transição estará exatamente no pon-



to, onde $\alpha = 1/2$, ou seja, no ponto médio da coordenada de reação.

Para reações de transferência de prótons, considerando a diferença de massa entre o próton e os átomos pesados dentre

os quais se move, é razoável assumir que estes permanecem imóveis enquanto a transferência ocorre. Esta suposição decorre da interpretação em termos das curvas de energia potencial molecular ⁵¹ da equação 64.



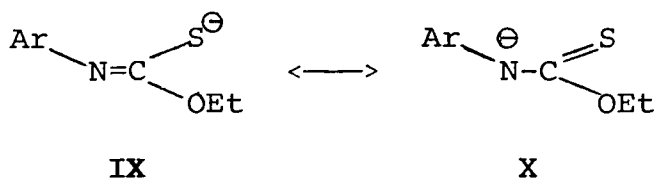
Fazemos notar que ainda para estes casos ($Z = H$), existe uma defasagem vertical das curvas de energia potencial devido a repulsão dos átomos pesados envolvidos na transferência.

Neste tratamento teve que assumir-se que a configuração de X, Y e Z é linear. Desta forma o mínimo de coordenadas é reduzido numa unidade, e a representação das energias podem ser feitas numa superfície tridimensional.

Müller ⁵² tem mostrado que esta hipótese é também válida para reações S_N2 (64).

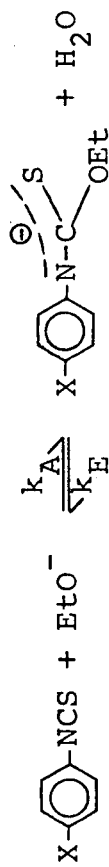
Porém, para reações do tipo (57), α pode ser definido de acordo com a relação (56) ou segundo a equação de Marcus (26), onde α tem um significado mais complexo porque a linearidade da relação não pode ser assumida. Com efeito, junto com a formação da ligação C-O o átomo de enxôfre move-se de um ângulo de 180° (N-C-S) para um ângulo de aproximadamente 120° , que produzirá o ânion N-ariltionocarbamato de etila com configuração trans com respeito ao grupo N-arilo, devido as dificuldades estéricas que se produziriam na outra configuração ⁶.

Considerando a melhor correlação com σ de Hammett que com σ^- , o átomo de nitrogênio deve ter pouca carga negativa no estado de transição e a forma canônica IX, considerando a dupla ligação (N=C), deve ter um peso importante.



Na tabela 15 aparece um resumo dos dados considerados para o cálculo da barreira cinética intrínseca $\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} = 22.358 \text{ cal.mol}^{-1}$ para a reação 49 segundo a equação de Marcus (26). Notamos que tal barreira representa a média calculada com um desvio padrão de apenas 1,49%. A barreira é alta, mas não muito diferente de outras calculadas para reações em fase gasosa ²¹, ou em fase condensada ¹⁸. É compreensível que a relação de Lefler se cumpra para esta reação já que é de se esperar uma curvatura muito pequena no plote de Marcus, $\log k$ versus $\log K$. Isto pode ser melhor visualizado se compararmos os valores de α calculados, ponto a ponto na tabela 15. Vemos que conforme o postulado de Hammond, α aumenta monotonicamente quando ΔG° aumenta (Figura 34). O coeficiente linear é $d\alpha/d\Delta G_{\text{AE}}^{\circ} = 6,449 \times 10^{-6} \text{ mol.cal}^{-1}$, sendo que a correlação é excelente ($r = 0,9993$). Para $\Delta G_{\text{AE}}^{\circ} = 0$, α calculado dos valores experimentais é 0,5094 (Figura 34). A mudança de α entre os valores máximos de $\Delta G^{\circ} = \pm 4\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger}$ produz $\alpha = -0,0607$ e $\alpha = 1,0778$ para as condições fortemente endergônica e exorgônica respectivamente (Figura 35). Portanto, o comportamento de α segundo a equação de Marcus é muito razoável. Observamos também que segundo este gráfico a faixa total de mudanças de α tem uma mudança total de energia livre de reação ($\Delta G_{\text{AE}}^{\circ}$) de aproximadamente $178 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Para se observar uma mudança de $\alpha = 0,1$, precisaríamos mudar $\Delta G_{\text{AE}}^{\circ}$ em $15,7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. A barreira intrínseca calculada do plote de α versus ΔG° seria de $19.383 \text{ cal.mol}^{-1}$ (Equação 27).

TABELA 15 - Dados para cálculo da barreira cinética intrínseca, segundo a equação de Marcus (27) para a reação



X	$k_A \times s^{-1}$	$10^9 \times k_E \times s^{-1}$	K_{AE}, M^{-1}	$\log K_{AE}$	$\Delta G_{AE}^0, \text{Kcal/mol}$	$\Delta G_A^{\ddagger a}$ (Kcal/mol)	$\Delta G_E^{\ddagger a}$ (Kcal/mol)	$\Delta G_O^{\ddagger b}$ (Kcal/mol)	c	d
									α	α
NO ₂	30,90	4,01	$7,71 \times 10^9$	9,88	- 13,489	15,489	28,911	21,709	0,422	0,424
Cl	2,57	6,26	$4,11 \times 10^8$	8,61	- 11,751	16,895	28,647	22,384	0,434	0,434
H	1,85	11,07	$1,67 \times 10^8$	8,22	- 11,219	17,090	28,309	22,347	0,437	0,437
MeO	1,79	12,93	$1,39 \times 10^8$	8,14	- 11,107	17,110	28,217	22,318	0,438	0,438
Me	1,39	13,84	$1,00 \times 10^8$	8,00	- 10,917	17,250	28,177	22,375	0,439	0,439
Me ₂ N	0,58	21,08	$2,75 \times 10^7$	7,44	- 10,150	17,777	27,928	22,566	0,444	0,443
O ⁻	0,23	27,35	$8,41 \times 10^6$	6,92	- 9,448	18,325	27,773	22,804	0,448	0,447

Média 22.358 ± (1,49 %)

- Calculado através de dados experimentais
- Barreira cinética intrínseca calculada através dos dados experimentais de ΔG_A^{\ddagger} e ΔG_{AE}^0
- Valor calculado ponto a ponto segundo a equação 27
- Valor calculado da equação 27 mas usando a média dos valores das barreiras cinéticas intrínsecas calculadas ($\Delta G_O^{\ddagger} = 22.358 \text{ Kcal.mol}^{-1}$).

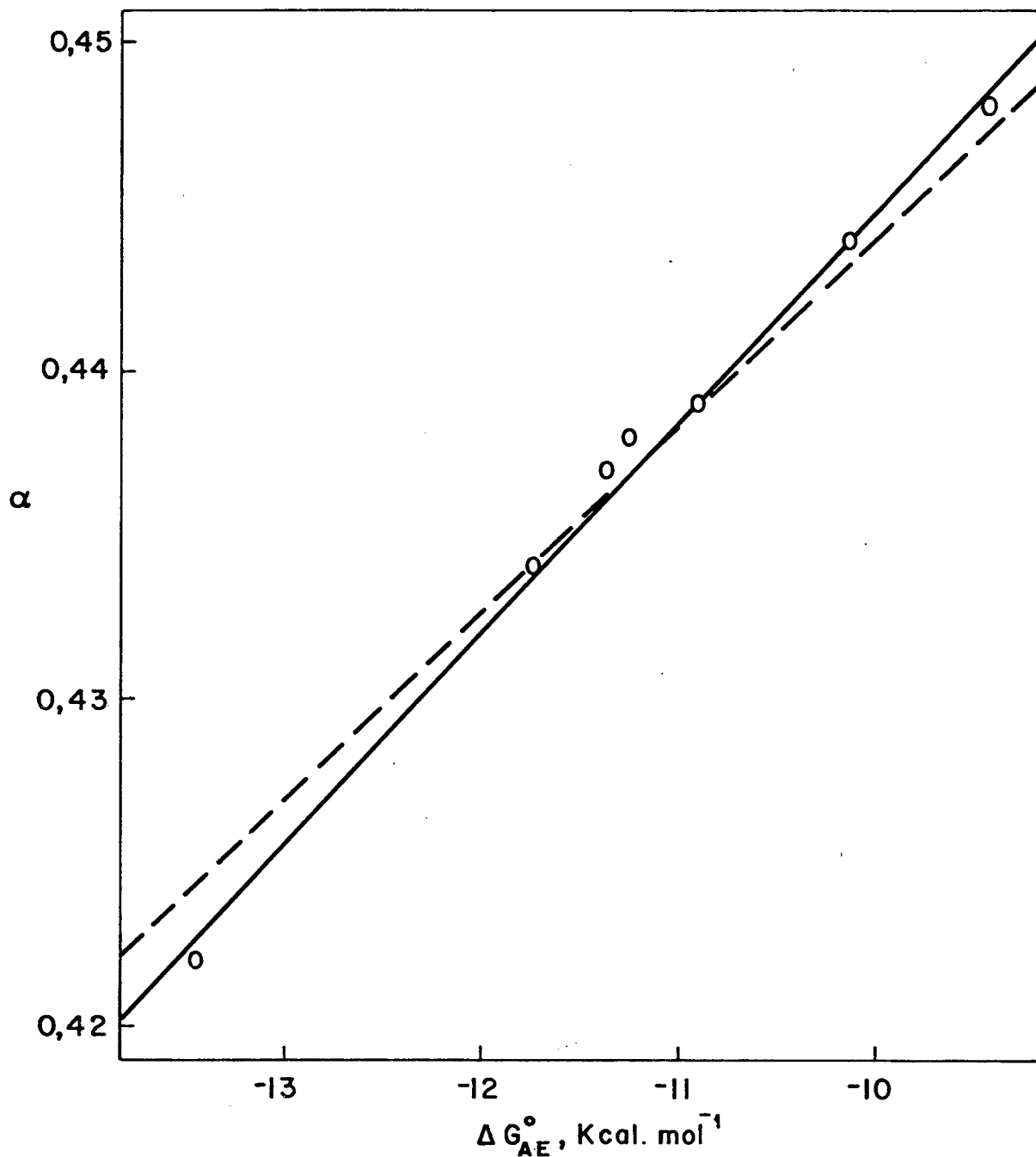


FIGURA 34 - Dependência de α da energia livre da reação. A linha contínua corresponde aos valores de α calculados ponto a ponto segundo a equação 27 (Tabela 15). A linha tracejada corresponde aos valores de α calculados também da equação 27 mas usando $\Delta G_{O}^{\ddagger} = 22.358$ Kcal.mol^{-1} (Tabela 15).

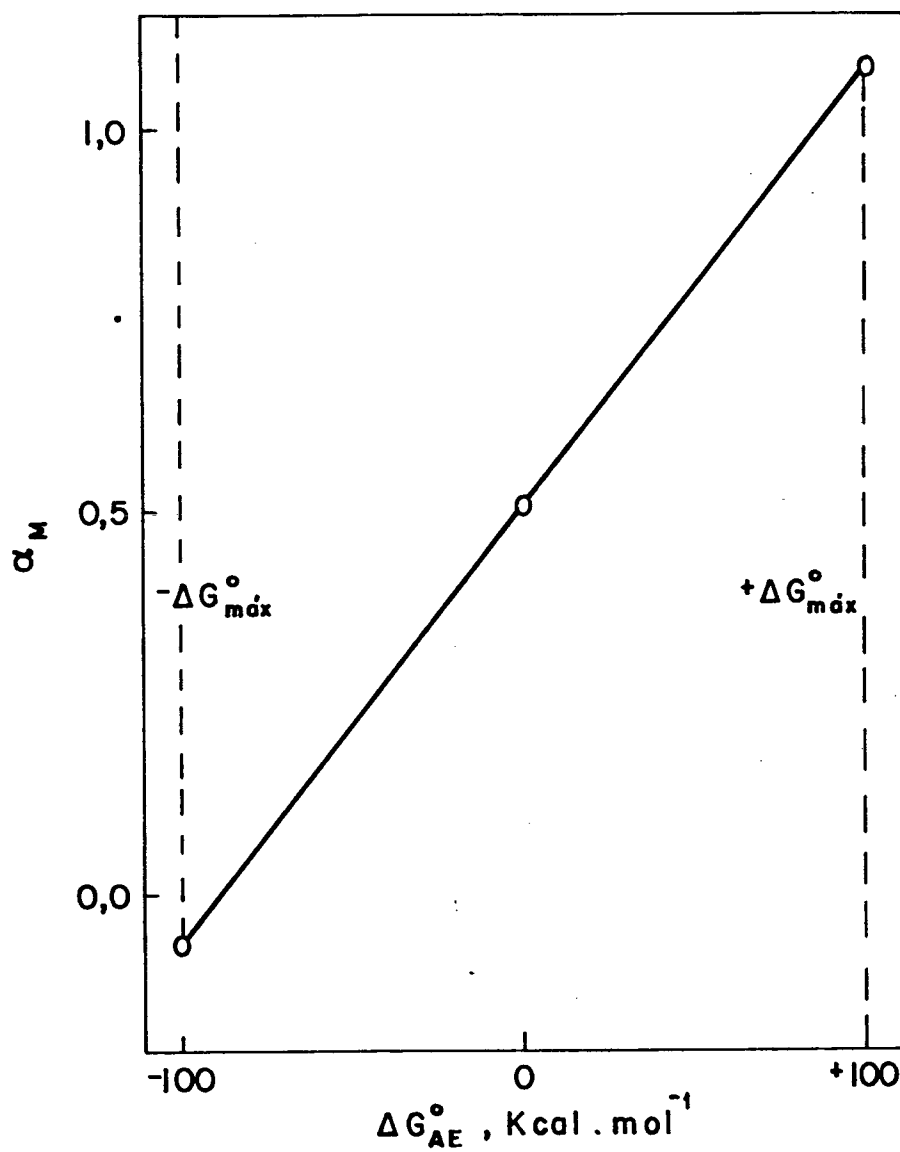


FIGURA 35 - Dependência de α entre os valores limites de $\Delta G_{AE}^{\circ} = \pm 4\Delta G_{O}^{\neq}$.

É notório que o parâmetro α definido por Leffler (56) e aquele definido pela equação de Marcus (27) são diferentes. Para a reação de adição (57), segundo Leffler, $\alpha = 0,70$, no entanto, segundo a equação de Marcus α varia com ΔG° para o sistema estudado, na faixa de 0,42 - 0,45.

Outra diferença importante é o valor de $\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} = 24.945$ Kcal.mol⁻¹ calculado da equação 60, maior que a média calculada na tabela 15, igual a 22.358 Kcal.mol⁻¹ e da calculada da equação 27 (19.383 cal.mol⁻¹).

A representação comparativa de $\Delta G_{\text{A}}^{\ddagger}$ e $\Delta G_{\text{AE}}^{\circ}$ para a série de reações estudadas, de acordo com a suposição de Leffler (diagrama linear) e a equação de Marcus (Figura 36), não é tão satisfatória quando os resultados com respeito a α .

Se considerarmos a equação de Marcus (26) e a definição de α (27), poderíamos expressá-la como (65 - 67)

$$\Delta G^{\ddagger} = \left(\frac{\Delta G_{\text{O}}^{\circ}}{8\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger}} + 1 \right) \left(\frac{1}{2} \Delta G^{\circ} \right) + \Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} \quad (65)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \Delta G^{\circ} \right) + \Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} \quad (66)$$

Portanto,

$$\Delta G^{\ddagger} = \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{4} \right) \Delta G^{\circ} + \Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} \quad (67)$$

onde $\alpha/2 + 1/4$ seria igual a α de Leffler. O plote de $\Delta G_{\text{A}}^{\ddagger}$ versus $\Delta G_{\text{AE}}^{\circ}$ dá uma relação segundo (68).

$$\Delta G^{\ddagger} = 0,683\Delta G^{\circ} + 24756 \quad (r = 0,996) \quad (68)$$

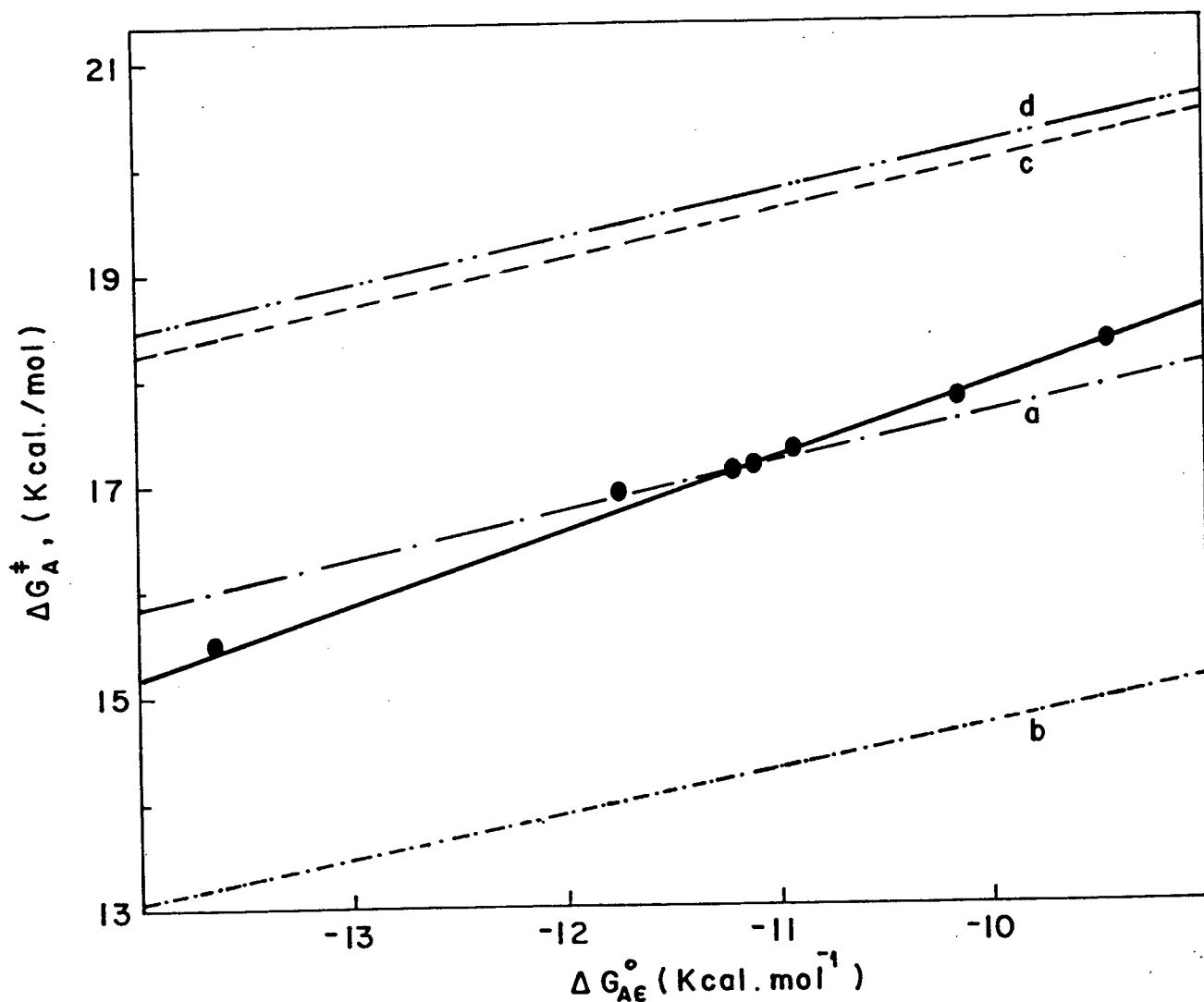


FIGURA 36 - Diagrama de velocidade e constante de equilíbrio para a reação de N-arilisotiocianatos com íons etóxi-dos. A linha contínua corresponde a reta de correlação calculada dos pontos experimentais ($r=0,996$) (Equação 68). a - Calculada usando o valor médio da barreira cinética intrínseca ($\Delta G_O^\ddagger = 22.358 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, Tabela 15); b - Calculada segundo a equação 22 ($\Delta G_O^\ddagger = 19.383 \text{ Kcal.mol}^{-1}$); c - Calculada a partir da equação 67 ($\Delta G_O^\ddagger = 24.756 \text{ Kcal.mol}^{-1}$); d - Calculada a partir da equação 60 ($\Delta G_O^\ddagger = 24.945 \text{ Kcal.mol}^{-1}$).

Assumindo que α varia muito pouco devido à alta barreira cinética intrínseca, o α esperado da equação de Marcus seria $(0,683 = \alpha/2 + 1/4)$ $\alpha = 0,866$, ou seja, quase exatamente duas vezes o valor médio obtido da tabela 15.

O valor de α de Marcus é muito sensível ao valor da barreira cinética intrínseca. Na figura 34 a linha tracejada foi calculada com o valor médio da barreira cinética intrínseca $\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} = 22.358 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ (Tabela 15). O coeficiente angular neste caso, muda para $5,70 \times 10^{-6} \text{ mol.cal}^{-1}$. Isto faz com que o valor calculado da coordenada da reação α , seja um pouco diferente que a aquele obtido dos dados experimentais aplicando a equação de Marcus. Para valores de $\Delta G_{\text{AE}}^{\text{O}} < -11 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, o valor calculado de α é um pouco maior, e para valores de $\Delta G_{\text{AE}}^{\text{O}} > -11 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, α calculado é um pouco menor.

Na tabela 16 e figura 36 se resumem os resultados obtidos dos diferentes valores das barreiras intrínsecas calculadas. A equação de Marcus não consegue melhorar a correlação obtida da simples equação de Leffler (Equação 11b) e existe uma séria discrepância entre os valores de α calculada por esta equação e a equação de Marcus.

A melhor correlação é obtida da média das barreiras intrínsecas calculadas para cada composto, com um desvio similar ao observado na figura 34.

Apesar das diferenças em $\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger}$ calculadas, que como se observa na figura 36, produzem grandes deslocamentos das linhas com respeito aos pontos experimentais, as pendentes destas linhas não são muito diferentes (aproximadamente 0,44). Segundo a equação 67, esta pendente corresponde a um α de Marcus (médio) de 0,38, que é bem inferior aos valores calculados para cada compos

TABELA 16 - Barreiras cinéticas calculadas da equação de Marcus, segundo as diversas barreiras cinéticas obtidas para a reação de adição do íon etóxido a fenil-isotiocianatos p-X-substituídos, à 25°C.

X	ΔG_{AE}° exp. (Kcal/mol)	$\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ (Kcal/mol)	ΔG_{A}^{\ddagger} exp. (Kcal/mol)		ΔG_{A}^{\ddagger} calc. (Kcal/mol)		
			24756 ^a	22358 ^b	19383 ^c	24945 ^d	24756 ^e
NO ₂	-13.489		15.489	16.122	13.225	18.655	18.471
Cl	-11.751		16.895	16.868	13.952	19.415	19.229
H	-11.219		17.090	17.100	14.179	19.650	19.464
MeO	-11.107		17.110	17.149	14.227	19.700	19.513
Me	-10.917		17.250	17.232	14.308	19.785	19.598
Me ₂ N	-10.150		17.777	17.750	14.640	20.128	19.941
O ⁻	- 9.448		18.325	17.883	14.946	20.444	20.257
Para $\Delta G^{\circ} = 0$, ΔG^{\ddagger} (Kcal/mol)			24.756	21.989	18.959	24.616	24.424
Valor da pendente ($dG_{A}^{\ddagger} / dG_{AE}^{\circ}$) (mol.cal ⁻¹)			0,683	0,435	0,425	0,442	0,441

a) Calculado segundo a equação 68

b) Média das barreiras cinéticas intrínsecas calculadas para cada composto (Tabela 15)

c) Calculado segundo a equação 22

d) Calculado segundo a equação 60

e) Calculado segundo a equação 67 e 68.

to na tabela 15 e muito inferior ao valor de α de Leffler (0,68).

As diferenças das barreiras cinéticas calculadas pela equação de Marcus e as experimentais, poderiam ser explicadas se o ataque do íon etóxido sobre o arilisotiocianato for resultante de dois processos: i) formação do enlace C-O e ii) modificação do ângulo N-C-S e (ou) formação de um complexo π $\text{ArN}=\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \ominus \text{---} \\ \text{O} \\ \text{R} \end{array} \text{S}$. Isto

pode ser interpretado teoricamente segundo o tratamento de Grunwald ⁵³.

Uma outra explicação pode-se procurar considerando o termo trabalho considerado originalmente por Marcus ²¹ e desenvolvido por Alberly ^{19, 54}.

Disparidade da reação

Uma limitação da equação de Marcus é que assume que a coordenada da reação depende de somente uma variável. Mas a maioria das reações entre moléculas resultam de dois ou mais eventos (ruptura ou formação de enlaces, reorganização do solvente, mudanças de ângulos, etc.). O progresso relativo de cada evento ao longo da coordenada de reação resultante varia para os diferentes membros da série de reação, e é definida pelas "variáveis de progresso" ⁵³. Quando a coordenada de reação depende de duas variáveis de progresso, a aproximação de Leffler ou o postulado de Hammond podem não aplicar-se. No caso de duas variáveis de progresso, precisa-se de duas reações de referência, sendo que uma, de preferência, deve ser o processo termodinâmico reagentes \rightarrow produtos. Como segunda reação é muito útil usar os dois processos em que pode-se decompor a reação, por exemplo **u** e **v**, em forma consecutiva: **u** seguido de **v** e **v** seguido de **u**. Término do primeiro evento em cada rota representa a formação de um intermediário e a

transformação de um intermediário em outro pode ser a segunda reação de referência.

Para o caso da reação em estudo, a reação pode ser decomposta em um processo u que consiste na formação do enlace $\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ e um processo v onde é formado o enlace $\text{N} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ ⁶. Notar que a transformação dos dois intermediários é uma reação química. Em um novo sistema coordenado, x une reagentes e produtos e y une os dois intermediários e as coordenadas x, y são obtidas por uma rotação de 45° , translação da origem e renormalização, de forma que obtem-se (69 e 70) (Figura 37).

$$x = (v + u) / 2 \quad (69)$$

$$y = (v - u) + 1/2 \quad (70)$$

A reação de referência $r \rightarrow p$ constitui a reação principal e o movimento ao longo de x é o modo de progresso médio. Para a reação principal, os parâmetros energéticos são ΔG^0 , ΔG^\ddagger e $\Delta G_0^\ddagger (\equiv \gamma)$, segundo a equação de Marcus (equação 26) como foi considerado até aqui.

$$\Delta G^\ddagger = \gamma + \frac{\Delta G^0}{2} + \frac{(\Delta G^0)^2}{16 \gamma} \quad (26)$$

$$\Delta W^\ddagger = \mu + \frac{\Delta G'}{2} + \frac{(\Delta G')^2}{16 \mu} \quad (71)$$

A reação de referência $i \rightarrow h$ é a reação dispar e o movimento ao longo da coordenada y é o modo dispar. Analogamente, os parâmetros de energia da reação dispar são $\Delta G'$, ΔW^\ddagger e μ (e-

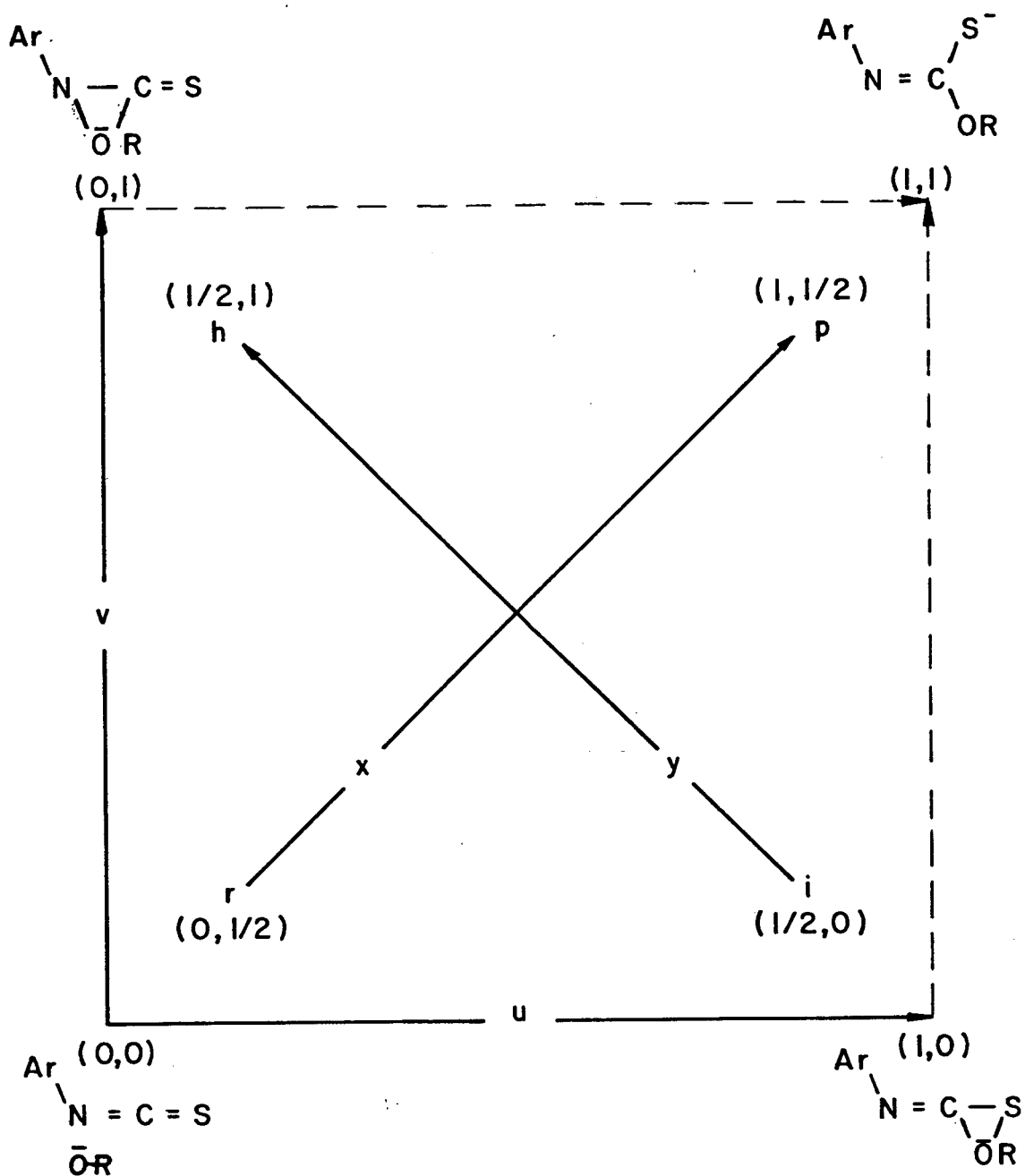


FIGURA 37 - Diagrama das coordenadas para dois eventos da reação de arilisotiocianatos e alcóxidos. As coordenadas normalizadas u e v representam o progresso dos eventos individuais. As coordenadas normalizadas x e y representam o progresso médio e disparidade do progresso. Os eixos x, y estão transladados por um ângulo de 45° com respeito aos eixos u, v e suas origens são transladadas para que x e y interceptem em $(1/2, 1/2)$ ⁵³.

quação 71). Normalmente y descreve um poço de energia onde a profundidade intrínseca μ é por definição um número positivo.

Barreiras e poços energéticos baseados numa variável de progresso podem ser transformados em parábolas^{21, 25, 27, 55} e parece razoável supor que uma superfície de energia que depende de duas variáveis de progresso possa ser expressa por uma equação de segundo grau (72). Esta equação de segundo grau, convenientemente, pode ser definida em função das variáveis de progresso x e y na forma proposta por Kurtz⁵⁵, que para o estado de transição (x^\ddagger , y^\ddagger) reduz-se à equação de Marcus unidimensionalmente.

$$G^{\circ} = c + [ax(1-x) + bx] + [dy(1-y) + ey] + f(x-1/2)(y-1/2) \quad (72)$$

Na equação 72 os termos entre parênteses quadrado expressam os componentes unidimensionais, c é uma constante que define o nível zero de energia e o termo cruzado será discutido mais abaixo⁵³. Os parâmetros podem ser relacionados aos parâmetros energéticos das reações de referência (Figura 37).

Para $v = u$ a coordenada de reação $z(x,y)$ coincide com o eixo y , onde $y = 1/2$ (Equação 70). Na equação 72 o termo cruzado se anula, o segundo parêntese quadrado fica constante e o resultado é a equação 73, que é idêntica à equação de Kurtz⁵⁵ (Equação 74) e, portanto, $a = 4\gamma$ e $b = \Delta G^{\circ}$.

$$G = [ax(1-x) + bx] + \text{constante} \quad (73)$$

$$\Delta G = 4\gamma z(1-z) + z\Delta G^{\circ} \quad (74)$$

Similarmente se considerarmos a série de reações dis

pares, a coordenada da reação $z(x,y)$ será idêntica com y quando $x = 1/2$ para todo o valor de y e a equação 72 reduz-se à equação 75.

$$G = [dy(-y) + ey] + \text{constante} \quad (75)$$

Considerando a equação 71 e 74 obtemos 76.

$$\Delta G = -4\mu y(1-y) + y\Delta G' \quad (76)$$

Como μ foi definido como um número positivo e representa a profundidade intrínseca de um poço de energia, d é definido como $d = -4\mu$. Obviamente $e = \Delta G'$.

Quando ΔG^0 e $\Delta G'$ são suficientemente pequenos, γ e μ podem ser considerados como constantes intrínsecas⁵³ e a perturbação de $G(x,y)$ é linear com respeito aos termos $\gamma x(\Delta G^0)$ e $ey(\Delta G')$. Nessas condições, na perturbação de segunda ordem $(x-1/2)(y-1/2)$, f pode ser considerado uma constante intrínseca. Foi proposto que o termo cruzado seja nulo para qualquer reação idêntica (de identidade)⁵³ devido ao plano de simetria $y \parallel G$ quando $x = 1/2$; mas quando $x = 1/2$ o termo cruzado deve anular-se qualquer que seja o valor de f (Equação 72). Alternativamente, o termo quadrático pode ser considerado nulo se a disparidade do progresso da reação é tratada como perturbação da barreira intrínseca da reação principal²⁵.

Desta forma, não considerando o termo cruzado, a equação 72 pode ser representada pela equação 77.

$$G = c + 4\gamma x(1-x) + x\Delta G^0 - 4\mu y(1-y) + y\Delta G' \quad (77)$$

A equação 77 foi proposta como válida para séries que incluem reações idênticas obrigando as coordenadas da reação principal serem paralelas ao eixo x no estado de transição. No caso de série de reações assimétricas, várias direções são possíveis ⁵⁶. Pelas razões dadas acima e considerando todas as aproximações envolvidas no tratamento, tal condição não parece ser essencial para reações não simétricas como o objeto do presente trabalho.

Devemos também considerar que ainda barreiras não simétricas podem ser transformadas em barreiras simétricas ⁵⁵.

Uma reação intrínseca pode então ser definida como aquela em que $\Delta G^{\circ} = \Delta G' = 0$.

O estado de transição para a reação principal e a dispar é definido pela condição em que simultaneamente $\partial G / \partial x$ e $\partial G / \partial y$ seja zero, e as coordenadas $z^{\ddagger} (x^{\ddagger}, y^{\ddagger})$ do estado de transição serão definidas da equação 77, segundo a equação 78.

$$x^{\ddagger} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G^{\circ}}{8\gamma} \quad (78a)$$

$$y^{\ddagger} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G'}{8\mu} \quad (78b)$$

Notar que x^{\ddagger} seria igual ao α de Marcus calculado.

No ponto do estado de transição a função $G(x,y)$ (Equação 77) é igual a equação 79 e para os reagentes (0,1/2) e produtos (1,1/2), respectivamente, a função $G(x,y)$ será a equação 80 .

$$G(x^{\ddagger}, y^{\ddagger}) = \gamma + \frac{1}{2}\Delta G^{\circ} + \frac{(\Delta G^{\circ})^2}{16\gamma} - \mu + \frac{1}{2}\Delta G' - \frac{(\Delta G')^2}{16\mu} + c \quad (79)$$

$$G_R = G(0,1/2) = -\mu + \frac{1}{2}\Delta G' + c \quad (80a)$$

$$G_P = G(1,1/2) = \Delta G^O - \mu + \frac{1}{2}\Delta G' + c \quad (80b)$$

A energia livre de ativação ΔG^\ddagger pode ser calculada, então, da equação 81.

$$\Delta G^\ddagger = \gamma + \frac{1}{2}\Delta G^O + \frac{(\Delta G^O)^2}{16\gamma} - \frac{(\Delta G')^2}{16\mu} \quad (81)$$

Pequenas mudanças de ΔG^\ddagger pode ser calculada da diferencial $\partial\Delta G^\ddagger$ de 81. Resolvendo a equação 77 para G_i e G_h e subtraindo G_R e G_P obtêm-se 82, que mostra que as duas barreiras intrínsecas não são independentes para uma série de reações. Tal

$$\gamma + \mu = \frac{1}{2}[G_h + G_i - G_R - G_P] \quad (82)$$

interdependência é difícil calcular e na prática δ e μ podem ser considerados independentes ⁵³.

As equações 78, 79 e 80 são específicas para superfícies de energia de segunda ordem da forma da equação 72 com $f = 0$. A equação 81 é mais geral e pode-se aplicar a qualquer superfície de energia que pode ser transformada a essa forma quadrática. A discussão sobre o termo cruzado levantada acima não tem importância quando se trata da equação 81, que pode ser aplicada a qualquer série de reações ainda que a reação de identidade não exista ⁵³.

As relações estrutura-reatividade tem sido usadas para caracterizar mecanismos de reação. Na presente discussão tal

caracterização é acrescentada pelo número de variáveis de progresso e o tipo de reação dispar. Na equação 81 o termo $(\Delta G')^2/16\mu$ é uma medida da importância da disparidade como contribuição a ΔG^\ddagger .

É conveniente expressar a disparidade no estado de transição pelo índice de disparidade η (Equação 83), onde $|\Delta G^0|$

$$\eta = \frac{(u^\ddagger - v^\ddagger)}{(u^\ddagger + v^\ddagger)} = \frac{\Delta G'/4\mu}{1 - |\Delta G^0|/4\gamma} \quad (83)$$

representa a magnitude ou valor absoluto de ΔG^0 . Tal coeficiente é calculável quando podemos calcular o termo $\Delta G'/4\mu$. O outro termo $\Delta G^0/4\gamma$ em geral é muito mais fácil de estimar.

O progresso médio e o progresso dispar no estado de transição não são necessariamente constantes ainda dentro dos limites estreitos de uma série de reação, já que, por exemplo, para uma série com duas variáveis de progresso, x^\ddagger e y^\ddagger dependem de ΔG^0 e $\Delta G'$, respectivamente (Equação 78). Mas em muitas séries de reação estas mudanças são pequenas e os coeficientes $\Delta G^0/8\gamma$ e $\Delta G'/8\mu$ são praticamente constantes⁵³. Obviamente, estas afirmações dependem da escala de comparação. Por exemplo, se compararmos ΔG^\ddagger e ΔG^0 , os termos $\Delta G^0/8\gamma$ e $\Delta G'/8\mu$ são praticamente constantes, mas se compararmos x^\ddagger com respeito a ΔG^0 , isso não acontece se x^\ddagger puder ser conhecido com suficiente exatidão. Assim, a constância das coordenadas do estado de transição é uma boa aproximação mais não uma solução exata. Isto deve-se principalmente ao valor das barreiras energéticas particulares e intrínsecas envolvidas^{16, 53, 57}.

Quando a reação dispar tem uma "barreira intrínseca"

pequena, pequenas mudanças de $\Delta G'$ produzirão grandes mudanças em y^\ddagger , conseqüentemente será difícil distinguir entre um mecanismo com disparidade de alta variabilidade e uma mudança de mecanismo. Se μ é pequeno e y^\ddagger está perto de zero ou da unidade, uma perturbação pode transformar um mecanismo de concertado a um mecanismo por etapas.

A coordenada dispar y^\ddagger no estado de transição depende linearmente de $\Delta G'$, mas a energia livre de ativação ΔG^\ddagger varia linearmente com $(\Delta G')^2$. Assim, a estrutura do estado de transição é mais sensível à estabilidade das espécies disparees que a energia de ativação.

Quando uma das espécies disparees é muito instável, o diagrama de More O'Ferrall passa a ser essencialmente um triângulo e a equação 81, possivelmente, não é válida ⁵³.

A reação dispar não precisa ser uma reação real envolvendo intermediário metaestáveis. Pode ser uma reação virtual que envolve duas configurações moleculares que proporcionam modelos naturais para o assincronismo dos eventos assumidos da reação em análises. Neste caso é difícil aplicar a equação 81 porque não é possível obter valores absolutos de energia para a reação dispar. Por outro lado, se considerarmos energias relativas, como efeitos de substituintes ou do meio, podem ser preditos por analogia com espécies estruturalmente similares. Pequenas mudanças de energia podem ser consideradas diferenciáveis, e da equação 81 podemos obter a equação 84.

$$\delta \Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \delta \Delta G^0 + (\Delta G^0 / 8\gamma) \delta \Delta G^0 - (\Delta G' / 8\mu) \delta \Delta G' \quad (84)$$

Quando $\Delta G^{\circ}/8\gamma$ e $\Delta G'/8\mu$ podem ser considerados constantes, a equação 84 chega ser idêntica com uma relação linear normal de energia livre, na qual, a série de reação é comparada com duas reações modelos que estão linearmente relacionadas. A reação principal e a dispar podem ser representadas como a soma e a diferença de reações subsidiárias e conseqüentemente ΔG° e $\Delta G'$, como soma e diferença de mudanças de energia subsidiárias. Os coeficientes angulares das relações de energia livre podem ser identificados com os parâmetros energéticos de reações específicas.

Com estes pontos de vista retornamos à análise dos resultados deste trabalho. Podemos compreender a aparente contradição entre os valores das barreiras intrínsecas calculadas. Os valores de $\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger}$ (ou γ) calculados na tabela 15, são os valores mínimos porque a equação 26 não considera a segunda variável de progresso. Portanto, a média de $22358 \text{ cal.mol}^{-1}$ é seguramente um valor baixo. Como os valores de α (ou X^{\ddagger}) foram calculados com esta média, eles não apresentam um valor razoável, comparando com o calculado do plote de Leffler. O coeficiente de Leffler $\alpha = 0,683$ e o α de Marcus $0,866$ calculado segundo a equação 67 não representam valores aceitáveis dentro do presente tratamento porque sendo $\Delta G^{\circ} < 0$, α deve ter um valor menor que $0,5$, de outra forma γ teria um valor negativo.

Se levanta, então, a questão do significado dos índices de Leffler, Marcus ou Brønsted, com respeito às coordenadas do estado de transição. O coeficiente de Leffler calculado do plote de ΔG^{\ddagger} versus ΔG° coincide com o obtido da relação 59. Infelizmente a falta de dados experimentais do efeito de substituintes na constante de velocidade relacionados do efeito

no equilíbrio, dificulta a discussão. Por outro lado, o significado dos parâmetros de Brønsted com respeito à estrutura do estado de transição tem recebido considerável atenção teórica ⁵⁸.

O real significado destes parâmetros é ainda um problema a ser resolvido. Para um processo simples, tal como o intercâmbio simétrico de próton de ácidos benzóicos em metanol, se adverte que o valor dos parâmetros x^\ddagger , y^\ddagger , u^\ddagger e v^\ddagger "não pode ser automaticamente identificado com variáveis de progresso tal como ordem do enlace ou carga parcial" ⁵³. Mas imediatamente se neutraliza tal afirmação com outra, dizendo que "as relações topológicas entre os pontos que representam o estado de transição são invariantes com respeito à transformação das variáveis de progresso e, assim, os valores relativos (sic) realmente (sic) tem significado mecanístico" ⁵³.

Ritchie tem levantado uma série de argumentos pelos quais a equação de Marcus não poderia ser aplicada à reações de combinação nucleófilo-eletrófilo, pela falta de reações de identidade ⁵⁹. Porém, o tratamento dado por Murdoch ⁶⁰ e Grunwald ⁵³ mostra que isto é possível, ainda que Ritchie possa estar certo, enquanto que o valor do x^\ddagger no ponto de $\Delta G^\circ = 0$ não deve ser necessariamente igual a 1/2, porque a curvatura das linhas de energia potencial que interagem (nucleófilo-eletrófilo) não tem por que ser igual. Isto explicaria a discrepância entre o valor de α de Leffler (e de Marcus) experimental e o valor encontrado ponto a ponto.

Notamos que o intento de Ritchie foi aplicar a teoria de Marcus a um mecanismo de reação (família mecanística) e não a uma série de reações. O ordenamento de uma família mecanística é multidimensional, o número de dimensões depende do número

ro de espécies reagentes e variáveis do meio que podem ser variadas sem mudar o mecanismo. Uma família mecanística está composta por um grande número de séries de reação e uma série de reação é uma fila ou coluna do ordenamento, onde uma das variáveis muda ⁵³. Portanto, o intento de Ritchie de aplicar a teoria de Marcus à mecanismo de recombinação eletrófilo-nucleófilo estava destinado ao fracasso de antemão, sem considerar que várias das séries de reação seguramente apresentam mecanismos complexos.

Porém, outros autores ^{54, 61, 62} tem aplicado com certo êxito a equação de Marcus à reação de combinação nucleófilo-eletrófilo.

A aplicação da equação 81 à reação de combinação aril isotiocianatos-íon etóxido, supõe corrigir ΔG^\ddagger pelo termo $(\Delta G')^2/16\mu$ que é sempre positivo, porque μ é definido como positivo. Assim, os valores calculados de γ serão passíveis de serem corrigidos por uma reação dispar se ΔG_γ , ou seja, o termo calculado da equação 26, for sempre maior que ΔG^\ddagger experimental. Dos valores limites calculados, $\gamma = 24.756$ cumprirá com esta condição, mas vemos que tal situação modifica consideravelmente o plote de α versus ΔG^0 (Figura 34).

Assim, não parece lógico mudar uma boa aproximação por uma modificação conceitual que deixa os resultados sujeitos ao ajuste de uma variável de duvidosa necessidade teórica.

Outra alternativa é considerar a equação 84 para pequenas mudanças de ΔG^\ddagger . Neste caso, todos os termos $\delta\Delta G$ podem ser calculados das relações lineares de energia livre do tipo

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

onde
$$\log k = \log \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{2,303RT}$$

e, portanto,

$$\delta \log k = - \frac{\delta \Delta G^\ddagger}{2,303RT}$$

ou, se for o caso,

$$\delta \log K = - \frac{\delta \Delta G^0}{2,303RT}$$

Assim, os termos $\delta \Delta G$ podem ser substituídos por

$$\delta \Delta G = - 2,303RT \rho \delta \sigma$$

e a equação 84, eliminando o fator comum $-2,303RT \delta \sigma$, ficará como a equação 85.

$$\rho_A^\ddagger = \frac{1}{2} \rho_{AE} + \left(\frac{\Delta G^0}{8\gamma} \right) \rho_{AE} - \left(\frac{\Delta G'}{8\mu} \right) \rho' \quad (85a)$$

$$\alpha = \frac{\rho_A^\ddagger}{\rho_{AE}} \quad (85b)$$

Da equação 50, $\rho_A^\ddagger = 1,21$, e da equação 52, $\rho_E^\ddagger = -0,539$, portanto, $\rho_{AE} = 1,749$, de onde $\alpha = 0,692$, muito similar ao obtido da equação 67 do plote de Leffler e figura 36.

Jencks ⁵⁶ mostra que quando existem duas variáveis de progresso, coeficientes de Brønsted fora da faixa 0 - 1 podem teoricamente acontecer. Os coeficientes que identificam, em geral, as coordenadas do estado de transição, devem, nestes casos, serem analisados neste contexto.

A equação 85a permite calcular o termo $(\Delta G'/8\mu)\rho'$ dos valores de γ calculados ponto a ponto como primeira aproximação

na tabela 15, mas infelizmente não temos como estimar ρ' de alguma reação similar a $i \rightarrow h$ (Figura 37). A equação 85a pode ser escrita como em 86, substituindo os valores dos ρ' s conhecidos e dos valores da tabela 15; a tabela 17 foi calculada juntamente com a figura 38.

$$\left(\frac{\Delta G'}{8\mu}\right)_{\rho'} = 0,217 \frac{\Delta G_{AE}^{\circ}}{\gamma} - 0,337 \quad (86)$$

(r = 0,9997)

A melhor reta de correlação apresenta um coeficiente angular 0,217 (calculado 0,219) e um coeficiente angular -0,337 (calculado -0,336) com $r = 1.000$. Assim, o termo $(\Delta G'/8\mu)_{\rho'}$ calculado da equação 85a com os valores experimentais é realmente linearmente dependente de ΔG° , como previsto pela equação 85a.

Podemos calcular da relação alguns pontos importantes. Para $\Delta G_{AE}^{\circ} = 0$, teremos $x^{\ddagger} = 1/2$ e $(\Delta G'/8\mu)_{\rho'} = 0,337$. Por outro lado, quando $\Delta G' = 0$ ($y^{\ddagger} = 1/2$), $\Delta G_{AE}^{\circ}/8\gamma = 0,194$ e $x^{\ddagger} = 0,694$. Assim, quando não se considera a reação dispar ($\Delta G' = 0$), as coordenadas do estado de transição são $y^{\ddagger} = 1/2$ e $x^{\ddagger} = 0,694$ e este é o valor calculado para α da equação 85b, ou seja, quando $\Delta G' = 0$. A linearidade da relação 86 coincide com o predito em 85a.

A equação de Marcus considera, quando importante, o termo do trabalho para trazer os reagentes à distância média do complexo de ativação e as mudanças de solvatação que tal processo envolve, tal como a reorientação dos reagentes (fatores estéricos e estatísticos) que é designado por W^r ²¹. Um processo similar é necessário para separar os produtos (W_p), mas

TABELA 17 - Cálculo do termo $(\Delta G' / 8\mu)\rho'$, segundo a equação 85a.

X	ΔG_{AE}° Kcal.mol ⁻¹	γ	$(\Delta G' / 8\mu)\rho'$	$\Delta G_{AE}^{\circ} / \gamma$
NO ₂	-13.489	21.709	-0,472	-0,621
Cl	-11.751	22.384	-0,451	-0,525
H	-11.219	22.347	-0,446	-0,502
MeO	-11.107	22.318	-0,445	-0,498
Me	-10.917	22.375	-0,443	-0,488
Me ₂ N	-10.150	22.566	-0,435	-0,450
O ⁻	- 9.448	22.804	-0,426	-0,414

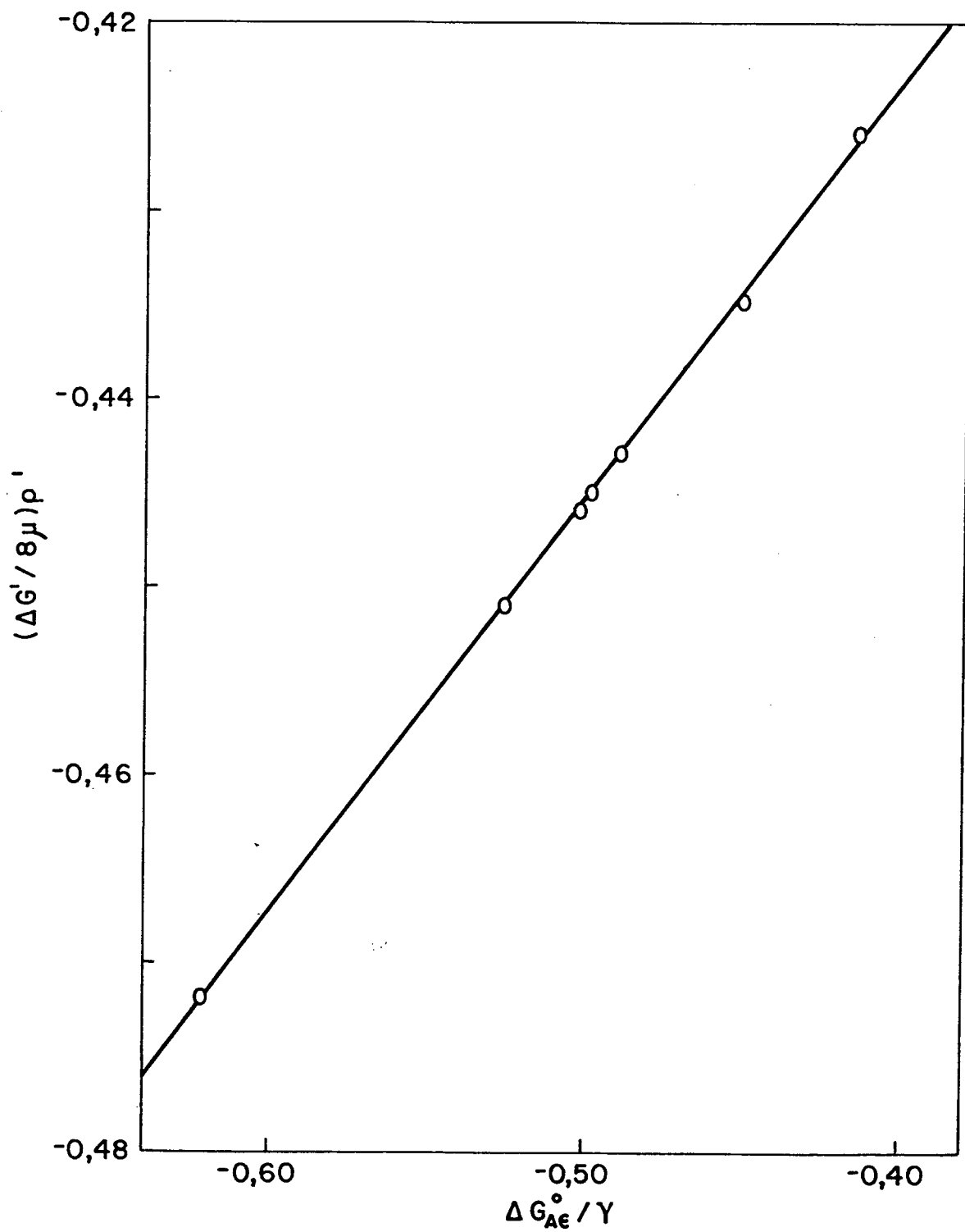


FIGURA 38 - Plote do termo $(\Delta G'/8\mu)\rho'$ versus $\Delta G_{AE}^0/\gamma$.

no caso de uma reação de associação ou adição, esse termo não existe. Em forma geral, a energia livre da reação, ΔG° , é resultante destes processos aplicados à energia livre termodinâmica ΔG_{TD}° (Equação 87) ^{21, 63}.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{TD}^{\circ} + W^P - W^R \quad (87)$$

Desta forma, a equação de Marcus pode ser expressa pela equação 88.

$$\Delta G^{\ddagger} = W^R + \gamma (1 + \Delta G^{\circ}/4\gamma)^2 \quad (88)$$

O trabalho de aproximação dos reagentes, W^R , é igual a equação 89 ²¹, onde S^R é o fator estérico e s^R é o fator estético.

$$W^R = W_O^R - RT \ln S^R s^R \quad (89)$$

Em geral, ele é positivo e pode, nos processos de transferência de prótons, chegar a ser mais importante energeticamente que a barreira intrínseca ⁶⁴.

Operando na equação 88, obtém-se a equação 90, que é similar à equação 26, exceto pelo termo W^R , que aparece explícito

$$\Delta G^{\ddagger} = W^R + \gamma + \frac{\Delta G^{\circ}}{2} + \frac{(\Delta G^{\circ})^2}{16\gamma} \quad (90)$$

to e, implicitamente, em $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{TD}^{\circ} - W^R$. Pode-se também expressar segundo a equação 91.

$$\Delta G^{\neq} = \left[\gamma + \frac{\Delta G_{TD}^O}{2} + \frac{(\Delta G_{TD}^O)^2}{16\gamma} \right] + \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta G_{TD}^O}{8\gamma} \right) W^r + \frac{(W^r)^2}{16\gamma} \right] \quad (91)$$

Vemos que neste caso todo o termo $-(\Delta G^{\neq})^2/16\gamma$ da equação 81 seria assumido pelo segundo parêntese quadrado da equação 91, com as mesmas dificuldades de cálculo. Mas se considerarmos W^r constante para a série de reações estudadas, teríamos que segundo a definição de α , obteríamos a equação 92.

$$\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial \Delta G_{TD}^O} = \alpha = \frac{\Delta G_{TD}^O}{8\gamma} + \frac{1}{2} - \frac{W^r}{8\gamma} \quad (92)$$

Considerando os valores calculados ponto a ponto de α na tabela 15, observamos que a reta de correlação de α versus ΔG_{TD}^O é representada por 93, de onde foi calculado $W^r = -1452$ cal, considerando $\gamma = 19383$ cal.

$$\alpha = (6,45 \times 10^{-6}) \Delta G_{TD}^O + 0,509 \quad (93)$$

($r = 0,999$)

Desde já é difícil aceitar um termo $W^r < 0$ numa reação onde ao menos um dos reagentes, o íon etóxido, deve estar fortemente solvatado. De toda forma, aplicando a equação 90 com diversos valores de W^r , mostra que somente um valor positivo e 2-3 vezes maior (aproximadamente $2,6 \times 1452$), poderia chegar a reproduzir os valores experimentais de ΔG^{\neq} , e ainda o coeficiente angular da curva obtida seria menor que o experimental.

Concluimos, assim, que somente a consideração de uma reação dispar pode razoavelmente interpretar o pequeno desvio

que a simples equação de Marcus unidimensional mostra com respeito aos pontos experimentais da reação de adição estudada.

5. CONCLUSÃO

A série de reação de adição de arilisotiocianatos a íon etóxido pode ser analisada pela teoria de Marcus.

O coeficiente de Leffler não fornece neste caso uma informação sobre a posição do estado de transição na coordenada de reação, e a discrepância pode ser interpretada como uma reação dispar e não como consequência do trabalho de solvatação das espécies envolvidas para formar o complexo que conduz ao estado de transição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. HUMERES, E.; SANCHEZ, M. N. M.; NOME, F. & LOBATO, C. L.
International Symposium on Physical Organic Chemistry,
4. York, England, 1988. p. 271. (Abstracts)
02. DITTERT, L. W. & HIGUCHI, R. Rates of hydrolysis of carbamates and carbonate esters in alkaline solution. J. Pharm. Sci, 52: 852-57, 1963.
03. LOBATO, C. M. L. Mecanismos de hidrólise do etiltionocarbamato de etila. Tese (M. Sci), P.G.F.Q., Deptº de Química, UFSC, Florianópolis, 1982. p. 73.
04. HUMERES, E. & ZUCCO, C. Conference on Physical Organic Chemistry, 5. USA, 1980. p. 116. (Abstracts)
05. SARTORE, G.; BERGON, M. & CALMON, J. P. Mecanisme Elcb: Hydrolyse de phenylthionocarbamates de phenyle. Tetrahedron Lett, 36: 3133-4, 1974.
06. WILLIAMS, A.; HILL, S. V. & THÉA, S. Degradation in aqueous solution of O-aryl-N-aryltionocarbamates to aryloxides ions and isothiocyanates. A study of Leffler's assumption. J. C. S. Perkin Trans., II, (4): 437-46, 1983.
07. HEGARTY, A. F. & FROST, L. N. Isocyanate intermediates in Elcb mechanism of carbamate hydrolysis. J. C. S. Chem. Comm., (9): 500-1, 1972.
08. ZAHRADNIK, R. Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 3407 - 33, 1959.
09. BROWNE, D. W. & DYSON, M. G. The inhibitory effect of subs

tituents in chemical reaction. Part II. The reactivity of the isothiocyano-group in substituted arylthionocarbimides. J. Chem. Soc.: 32; 85; 308, 1931.

10. PROSS, A. The reactivity-selectivity principle and its mechanistic applications. In: Advances in physical organic chemistry. London, Academic Press, 1977. p. 69.
11. LEFFLER, J. E. & GRUNWALD, E. Rates and equilibria of organic reactions. New York, Wiley, 1963.
12. JHONSON, C. D. Linear free energy relationships and the reactivity-selectivity principle. Chem. Rev., 75: 755 - 65, 1975.
13. HAMMOND, G. S. J. Am. Chem. Soc., 75: 334, 1965.
14. LEFFLER, J. E. Science, 117: 340, 1953.
15. MARCUS, R. A. Annu. Rev. Phys. Chem., 15: 155, 1964.
16. MURDOCH, J. R. Rate-Equilibria Relationships and proton-transfer reaction. J. Am. Chem. Soc., 94: (13): 4415, 1972.
17. THORNTON, E. K. & THORNTON, E. R. In: Transition states of biochemical processes. New York, Plenum Press, 1978. p. 59
18. MÜLLER, A. R. J. Am. Chem. Soc., 100: 1984, 1978.
19. ALBERY, W. J. & KREEVOY, M. Methyl transfer reaction. London, Chapman and Hall. Adv. Phys. Org. Chem., 16: 87 - 157, 1978.

20. MARCUS, R. A. J. Chem. Phys., 24: 966, 1956.
21. MARCUS, R. A. & COHEN, A. D. J. Phys. Chem., 72: 891, 4249, 1968.
22. MURDOCH, J. R. A simple relationship between empirical theories for predicting barrier heights of electron-, proton-, atom- and group-transfer reactions. J. Am. Chem. Soc., 19: 2159 - 64, 1981.
23. PELLERITE, M. J. & BRAUMAN, J. I. J. Am. Chem. Soc., 102: 5993, 1980.
24. ERNEST, E. M.; POHNSTON, D. E. & SMALL, L. E. J. Am. Chem. Soc., 97: 5598, 1975.
25. MURDOCH, J. R. J. Am. Chem. Soc., 105: 2660 - 76, 1983.
26. MURDOCH, J. R.; BRAUMAN, J. I.; BRYSON, J. A. & MacMÜLLER, D. F. J. Am. Chem. Soc., 104: 600 - 10, 1982.
27. MURDOCH, J. R. & MAGNOLI, D. E. J. Am. Chem. Soc., 103: 7465 - 9, 1981.
28. VAN DER KERK, G. J. M.; PLUGERS, C. W. & VRIES, B. de. p-Chlorophenylisothiocyanate. Org. Syntheses, 45: 19 - 21, 1965.
29. DAINS, F. B.; BRWSTER, R. Q. & OLANDER, C. P. Phenylisothiocyanate. Org. Syntheses coll., 1: 447 - 9, 1941.
30. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. & WILBERLEY, S. E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York, Academic Press, 1964.

31. VOGEL, A. I. Organic chemistry. London, Longmans eds., 1966. p. 681
32. WOOLEY, E. A.; HURKOT, D. G. & HEPLER, L. Ionization constants for water in aqueous organic mixtures. J. Am. Chem. Soc., 74 (22): 3908 - 13, 1970.
33. TAKAHASHI, S.; COHEN, L. A.; MILLER, H. K. & PEAKE, E. G. Calculation of the pKa values of alcohols from constants and from carbonyl frequencies of their esters. J. Org. Chem., 36 (9): 1205 - 9, 1971.
34. DRÖBNICA, L.; KRISTIÁN, P. & AUGUSTÍN, J. The chemistry of the -NCS group. In: PATAI. The chemistry of cyanates and their thioderivatives. New York, John Wiley, 1977. Chap. 22, p. 1003.
35. VLACHOVÁ, O.; ZAGRADNÍK, R.; ANTOS, K.; KRISTIÁN, P. & HULKA, A. Coll. Czech. Chem. Commun., 27: 2826, 1962.
36. KARDÓS, A. M.; WOLKE, J. & KRISTIÁN, P. Col. Czech. Chem. Commun., 30: 931, 1965.
37. GEMEINER, P. & DRÖBNICA, L. Coll. Commun. Slovak Polytechn. Univ., 1973. "apud" PATAI. The chemistry of cyanates and their thioderivatives. New York, John Wiley, 1977. Chap. 22, p. 1003.
38. KRISTIÁN, P. & DRÖBNICA, L. Reaction of isothiocyanates with amino acids, peptides and proteins. IV. Kinetics of the reaction of substituted phenylisothiocyanates with glycine. Coll. Czech. Chem. Commun., 3: 1333, 1966.

39. JAFFÉ, H. M. Reexamination of the Hammett equation. Chem. Rev., 53: 191, 1953.
40. SOLDI, V. Mecanismos de hidrólise de ésteres xânticos. Te se (M.Sci), P.G.F.Q., Deptº de Química, UFSC, Florianópolis, 1982. p.73.
41. EXNER, O. The Hammett equation - the presente position. In: CHAPMAN, N. B. & SHORTER, J. In: Advances in linear free energy relationships. London, Plenum Press., 1972.
42. HAMMETT, P. Physical organic chemistry. 1.ed. Tokyo, MacGraw-Hill, Kogakusha Ltd., 1940.
43. TAFT, R. W. J. Separation of polar, steric, and resonance effects in reactivity. In: NEWMAN, M. S. Steric effects in organic chemistry. New York, John Wiley, 1956. Chap. 13.
44. BROWN, H. C. & OKAMOTO, Y. J. Am. Chem. Soc., 80: 4979, 1958.
45. BENDER, M. L. Mechanism of homogeneous catalysis from protons to proteins. London, Wiley-Interscience, 1981.
46. KEEFFE, J. R. & KRESGE, A. J. Techniques of chemistry: Investigation of rates and mechanism of reaction. 4.ed., V.6. "In press".
47. HUMERES, E. & NUNES, R. Barreira cinética intrínseca na eta nálise de arilisoñiocianatos. In: Anais da Conferência de Físico-Química Orgânica, 1. Florianópolis, 1982. p. 82 - 92.

48. LICHEN, E.; RAO, C. N. R. & CHAO, T. S. J. Am. Chem. Soc., 79: 5962, 1957.
49. ANDERSON, B. M. & JENCKS, W. P. J. Am. Chem. Soc., 82: 1773, 1960.
50. HAMMOND, G. S. A correlation of Reaction Rates. The chemical Laboratory of Iowa State College. 1955.
51. HORIUTI, J. & POLANYI, M. Acta Physicochim URSS, 2: 505, 1935. "Apud" BELL, R. P. Próton in chemistry. London, Chapman e Hall, 1972. Chap. 10, p. 204.
52. MÜLLER, K. Reactions Paths on multidimensional energy hyper surfaces. Angew. chem., Intern. ed., 19: 78, 1980.
53. GRUNWALD, E. Structure-Energy relations, reaction mechanism, and disparity of progress of concerted reaction events. J. Am. Chem. Soc., 107: 125 - 33, 1985.
54. ALBERY, W. J. Annu. Rev. Phys. Chem., 31: 227, 1980.
55. KURTZ, J. L. Chem. Phys. Lett, 57: 243, 1978.
56. JENCKS, D. A. & JENCKS, W. P. J. Am. Chem. Soc., 99: 7948, 1977.
57. BORDWELL, F. G. & HUGHES, D. L. J. Org. Chem., 45: 3314, 1980.
58. ARNETT, E. M. & REICH, R. J. Am. Chem. Soc., 102: 5892, 1980.
59. RITCHIE, C. D.; KUBISTY, C. & TING, G. Y. J. Am. Chem. Soc.,

105: 280 - 3, 1983.

60. MURDOCH, J. R. J. Am. Chem. Soc., 106: 4735, 1984.

61. HINE, J. J. Am. Chem. Soc., 93: 3701, 1979.

62. GUTHRIE, J. P. J. Am. Chem. Soc., 95: 6999, 1970; 96: 3608, 1974; 100: 5892, 1978; 102: 5177, 1980; Can. J. Chem., 54: 202, 1976.

63. KREEVOY, M. M. & KONASEWICH, D. E. Adv. Chem. Phys., 21: 243, 1971.

64. ALBERY, W. J.; CAMPBELL, A. N. & CURRAN, J. S. J. C. S., Perkin II: 2206, 1972.