

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO ENTRE  
POLI(OXID(2,6-DIMETIL-1,4-FENILENO))  
E 4-FENIL-1,2,4-TRIAZOLINA-3,5-DIONA

Esta dissertação é submetida como requisito parcial  
para a obtenção do grau de

MESTRE EM QUÍMICA

Por

Ivonete Oliveira Barcellos

QUÍMICA INDUSTRIAL

Março de 1991

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração polímeros, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora do curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: Dr. Marco Aurélio de Araujo  
Doutor em Química  
Instituto de Química da Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA: Dr<sup>a</sup> Mara Zeni Andrade  
Doutora em Química  
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Roberto Fernando de Souza  
Doutor em Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Valentim Emílio Uberti Costa  
Doutor em Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Coordenadora da Química  
Dr<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich

**A minha família**

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador prof. Marco Aurélio de Araujo meu eterno agradecimento pela compreensão, amizade, orientação e interesse que dedicou-me durante a realização deste trabalho. Obrigada meu mestre.
- À minha família que mesmo distante, sempre esteve presente durante a realização deste trabalho.
- Aos meus amigos, colegas e todos quanto direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.
- À aluna da graduação em química industrial, Marinês Bastianel, pelo auxílio prestado na execução da parte experimental do presente trabalho.
- Ao grupo de catálise, prof. Yeda Dick e ao prof. Lavinel Ionescu meu muito obrigada pela cessão do espectrofotômetro UV-Visível utilizado neste trabalho. E o meu especial agradecimento ao prof. Lavinel pelo trânsito livre em seu laboratório durante o uso do espectrofotômetro.
- Ao curso de Pós-Graduação em química da UFRGS.

- Ao Capes pela concessão da bolsa de estudo que possibilitou a realização do presente trabalho.

- Ao secretário da Pós-Graduação, Luiz Dionizio Righi, pelo espírito cooperativo e eficiência que demonstrou sempre que se fez necessário.

- Aos colegas do laboratório K215 o meu sincero agradecimento pela agradável convivência que proporcionaram.

## OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas nos seguintes encontros científicos:

. I Semana dos Pós-Graduandos da UFRGS-1989. Apresentação dos primeiros resultados do trabalho de tese: "Estudo Cinético da Reação entre 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona e Poli (coxi-2,6-dimetil-1,4-fenilo)". Barcellos, I.O. e Araujo, M.A.

. XXIX Congresso Brasileiro de Química-SP-1989. Apresentação do trabalho: "Modification of Engineering Thermoplastics. Kinetics of the Aromatic Electrophilic Substitution of Poly(Coxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPE) by Triazolinedione. Barcellos, I.O.; Bastianel, M. & Araujo, M. A.

. 13<sup>a</sup> Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química (SBQ)-Caxambu/MG-1990. Apresentação do trabalho: "Estudo Cinético da Reação entre Poli(fenileno éter) e Triazolinadionas". Barcellos, I.O.; Bastianel, M. e Araujo, M.A.

. 4<sup>th</sup> Colloquium on Macromolecules Freiburg-POA-Gramado/RS-1990. Apresentação do trabalho: "Kinetics of the reaction between 4-phenyltriazolinedione and PPE in aromatic Solvents". Barcellos, I.O.; Bastianel, M. & Araujo, M.A.

## LISTA DE SÍMBOLOS EMPREGADOS

PPE	Poli(Coxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno)
PhTD	4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
PhTD-H	4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona
MeTD	4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
THF	Tetrahidrofurano
DMF	N,N-dimetilformamida
TMS	Tetrametilsilano
PS	Poliestireno
CT	Complexo de transferência de carga (complexo $\pi$ )
$E^+$	Eletrófilo
PPE-UZ	PPE modificado com urazola
[PPE]	Concentração molar de PPE ( $\text{mmol.l}^{-1}$ )
[PhTD]	Concentração molar de PhTD ( $\text{mmol.l}^{-1}$ )
[Trim.]	Concentração molar do trímero do PPE ( $\text{mmol.l}^{-1}$ )
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_g^\infty$	Temperatura de transição vítrea para peso molecular infinito
$T_m$	Temperatura de fusão cristalina
$\bar{M}_n$	Peso molecular numérico médio do polímero
$\bar{M}_w$	Peso molecular ponderal médio do polímero
$\bar{M}_v$	Peso molecular viscosimétrico
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Polidispersão
DSC	Calorímetro de varredura diferencial

GPC	Cromatógrafo de permeação em gel
IV	Espectroscopia infravermelho
$^1\text{H-RMN}$	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear protônica
$^{13}\text{C-RMN}$	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C-13
$[\eta]$	Viscosidade intrínscica
$\kappa$	Constante de Mark-Houwink
$a$	Constante de Mark-Houwink
$A$	Absorbância
$A_t$	Absorbância no tempo $t$
$A_\infty$	Absorbância no tempo $\infty$
$\epsilon$	Absortividade molar ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
$\epsilon_p$	Absortividade molar da PhTD ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)
$c$	Concentração da solução ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
$b$	Caminho ótico (cm)
$E_a$	Energia de ativação ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\Delta H^\ddagger$	Diferença de entalpia entre o complexo ativado e os reagentes ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\Delta S^\ddagger$	Diferença de entropia entre o complexo ativado e os reagentes (u.e)
$\Delta G^\ddagger$	Diferença de energia livre entre o complexo ativado e os reagentes ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$K^\ddagger$	Constante de equilíbrio para a formação de complexo ativado a partir dos reagentes
$k_2$	Constante de velocidade observada para segunda etapa da



	reação ( $s^{-1}$ )
$k'_3$	Constante de velocidade aparente da terceira etapa da reação de pseudo-primeira ordem ( $s^{-1}$ )
$k_3$	Constante de velocidade de segunda-ordem (real) para a etapa lenta da reação (terceira) ( $l.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$t$	tempo (min.)
$T$	Temperatura absoluta (K)
$N$	Número de Avogadro
$h$	Constante de Planck
$R$	Constante universal dos gases ideais
$\epsilon'$	Constante dielétrica
$k$	Constante característica de um determinado sistema polimérico
BPMTD	4, 4' (4,4'-difenilmetileno) -bis-1,2,4-triazolina-3, 5-diona

## SUMÁRIO

Página

<b>CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>(1)</b>
1.1- Objetivo do Trabalho.....	(1)
1.2- Revisão Bibliográfica.....	(2)
1.2.1- Síntese e reações de triazolinadionas.....	(2)
1.2.2- Síntese e reações do Polifoxi(2,6-dimetil-1,4- fenileno)] (PPE).....	(7)
1.2.3- Reação de substituição eletrofílica aromática .....	(10)
1.3- Propriedades e Aplicação do PPE.....	(24)
1.3.1- Propriedades do monômero.....	(25)
1.3.2- Propriedades físicas do PPE.....	(25)
1.3.2.1- Propriedades mecânicas.....	(26)
1.3.2.2- Propriedades térmicas.....	(26)
1.3.2.3- Solubilidade.....	(27)
1.3.2.4- Peso molecular.....	(27)
1.4- Propriedades do PPE Modificado.....	(29)
1.4.1- Temperatura de transição vítrea (Tg) de polí- meros modificados.....	(29)
1.4.2- Comportamento do PPE modificado (PPE-UZ) em solução.....	(32)
<b>CAPÍTULO II- PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>(33)</b>
2.1- Equipamentos Utilizados.....	(33)

2.2-	Origem dos Solventes.....	(35)
2.3-	Purificação dos Solventes.....	(35)
2.4-	Síntese do Polímero.....	(36)
2.5-	Síntese do Trímero.....	(36)
2.6-	Síntese da 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5- diona (PhTD).....	(36)
2.7-	Purificação e Caracterização do Polímero.....	(37)
2.7.1-	Espectro $^1\text{H}$ -RMN do PPE.....	(38)
2.7.2-	Espectro IV do PPE.....	(39)
2.8-	Caracterização do PPE-UZ.....	(41)
2.8.1-	Espectro $^1\text{H}$ -RMN do PPE-UZ.....	(41)
2.8.2-	Espectro IV do PPE-UZ.....	(42)
2.9-	Caracterização do Trímero.....	(44)
2.10-	Caracterização da 4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5- diona (PhTD-H).....	(46)
2.11-	Caracterização da 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5- diona (PhTD).....	(47)
2.11.1-	Espectro de IV da PhTD.....	(47)
2.11.2-	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN da PhTD.....	(48)
2.12-	Medidas Cinéticas.....	(49)
2.12.1-	Determinação das absortividades molares .....	(49)
2.12.2-	Reação com o polímero.....	(53)
2.12.2.1-	Preparação das soluções de polímero .....	(53)

2.12.2.2-	Preparação da soluções de PhTD	(53)
2.12.3-	Reação com o trímero do PPE.....	(54)
2.12.3.1-	Preparação das soluções do trímero	(54)
2.12.3.2-	Preparação das soluções de PhTD	(54)
2.12.4-	Monitoramento cinético da reação por espec-	(55)
	troscopia UV-Visível.....	
2.12.5-	Monitoramento da reação entre PPE e PhTD	(55)
	por $^1\text{H}$ -RMN.....	
2.13-	Análise de Dados.....	(56)
<b>CAPÍTULO III-</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>(58)</b>
3.1-	Comportamento Cinético.....	(58)
3.1.1-	Estabilidade da PhTD em clorobenzeno....	(58)
3.1.2-	Esquema Cinético.....	(61)
3.1.3-	Influência da concentração do polímero.....	(65)
3.1.4-	Influência da temperatura na velocidade da	(75)
	reação.....	
3.1.5-	Evidências da natureza do intermediário.....	(83)
3.1.5.1-	Influência do solvente.....	(83)
3.1.5.2-	Estabilidade do complexo $\sigma$ .....	(84)
3.1.5.3-	Detecção do complexo $\sigma$ .....	(91)

3.1.6-	Influência do $\bar{M}_n$ do polímero.....	(94)
3.1.7-	Influência da concentração de PhTD.....	(95)
3.1.7.1-	Reação de pseudo-primeira ordem com relação a PhTD.....	(95)
3.1.7.2-	Reação de pseudo-primeira ordem com relação ao PPE.....	(96)
3.1.8-	Reação com o trímero do PPE.....	(97)
3.1.8.1-	Influência da concentração do trímero .....	(97)
3.1.8.2-	Influência da temperatura na velo- cidade da reação.....	(101)
3.2-	Mecanismo Proposto.....	(104)
3.3-	Reação da PhTD com Alguns Sistemas Aromáticos Polisubstituídos.....	(105)
CAPÍTULO IV-	CONCLUSÃO.....	(107)
CAPÍTULO V-	REFRÊNCIAS.....	(111)
APÊNDICE A.	.....	(117)

## LISTA DE FIGURAS

Página

- FIGURA 1: Reação entre PPE e PhTD.....(1)
- FIGURA 2: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para solução de mesitileno(6,16 mol%) em solução de ácido fluorossulfônico.....(16)
- FIGURA 3: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para solução de pentametilbenzeno (2,82 mol%) em ácido fluorossulfônico.....(17)
- FIGURA 4: (a) Representação do complexo  $\pi$  formado pelo dibenzofurano.....(24)  
(b) Representação do complexo  $\sigma$  formado pelo dibenzofurano.....(24)
- FIGURA 5: Curvas do DSC para PPE modificado com 7,4 mol% de 4- $\alpha$ -naftil-1,2,4- triazolina-3,5-diona (NTD).....(30)
- FIGURA 6: Dependência da Tg do PPE modificado (valores extrapolados para velocidade de aquecimento zero) com o grau de substituição. PPE modificado com RTD.....(30)
- FIGURA 7: (a) Representação esquemática do empacotamento vítreo da cadeia do PPE não substituído.....(31)  
(b) Representação esquemática do empacotamento vítreo da

cadeia do PPE com substituintes volumosos.....(31)

FIGURA 8: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do PPE em  $\text{CCl}_4$ .....(38)

FIGURA 9: Espectro de IV do PPE em KBr.....(40)

FIGURA 10: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do PPE-UZ em  $\text{CDCl}_3$ .....(41)

FIGURA 11: Espectro de IV do PPE-UZ em KBr.....(43)

FIGURA 12: Espectro de IV do trímero em KBr.....(45)

FIGURA 13: Espectro de IV da PhTD-H obtido em nujol.....(46)

FIGURA 14: Espectro de IV da PhTD obtido em nujol.....(47)

FIGURA 15: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN da PhTD em  $\text{CDCl}_3$ .....(48)

FIGURA 16: Espectro UV-Visível da PhTD, em benzeno, na região entre 470 e 650 nm.

●  $[\text{PhTD}] = 3 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;

■  $[\text{PhTD}] = 1,8 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;

○  $[\text{PhTD}] = 1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;

□  $[\text{PhTD}] = 1,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ .....(51)

FIGURA 17: Gráfico da absorção vs concentração para determinação da absorvidade molar da PhTD em benzeno à 543 nm .....(52)

FIGURA 18: Espectro de UV-Visível para a reação entre PPE e PhTD em função do tempo. [PPE]=12 mmol.l<sup>-1</sup> e [PhTD]=0,6 mmol.l<sup>-1</sup> em C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl a 30 °C; λ=520 nm.....(57)

FIGURA 19: Representação do radical urazolil.....(59)

FIGURA 20: Variação do logaritmo natural da absorvância, ln(A<sub>t</sub>-A<sub>∞</sub>) em função do tempo (t) para a reação entre PPE e PhTD. [PPE] = 12 mmol.l<sup>-1</sup> e [PhTD] = 0,6 mmol.l<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 520 nm, 30 °C. Tempo de exposição da solução de PhTD de quatro horas.....(60)

FIGURA 21: Representação esquemática do comportamento das espécies A, B, C em função do tempo (concentração vs tempo) para reações de primeira ordem em série.....(62)

FIGURA 22: Espectro de UV-Visível para a reação entre PPE e PhTD, em função do tempo. Em C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl a 30 °C.  
▲ [PhTD]=0,6 mmol.l<sup>-1</sup> e [PPE]=6 mmol.l<sup>-1</sup>  
Δ [PhTD]=0,6 mmol.l<sup>-1</sup> e [PPE]=18 mmol.l<sup>-1</sup>.....(70)



FIGURA 23: Variação do logaritmo natural da absorvância,  $\ln(A_{\infty} - A_t)$  em função do tempo (t) para a reação entre PPE e PhTD.  $[PPE] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $C_6H_5Cl$ , 445 nm, 30 °C.....(71)

FIGURA 24: Variação do logaritmo natural da absorvância,  $\ln(A_t - A_{\infty})$  em função do tempo (t) para a reação entre PPE e PhTD.  $[PPE] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $C_6H_5Cl$ , 520 nm, 30 °C.....(72)

FIGURA 25: Variação da constante de velocidade observada para a segunda etapa da reação ( $k_{obs,2}$ ) em função da concentração de PPE.....(73)

FIGURA 26: Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da terceira etapa da reação ( $k'_3$ ) em função da concentração de PPE.....(74)

FIGURA 27: Logaritmo decimal das constantes de velocidades,  $\log(k_2)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a segunda etapa da reação entre PPE e PhTD. Gráfico de Arrhenius.....(79)

FIGURA 28: Logaritmo decimal das constantes de velocidade  $\log(k_3)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ),

para a terceira etapa da reação entre PPE e PhTD.  
Gráfico de Arrhenius.....(80)

FIGURA 29: Logaritmo decimal da razão entre as constantes de velocidades e a temperatura,  $\log(k_2/T)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a segunda etapa da reação entre PPE e PhTD. Equação de Eyring.....(81)

FIGURA 30: Logaritmo decimal da razão entre as constantes de velocidade e a temperatura absoluta  $\log(k_3/T)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a terceira etapa da reação entre PPE e PhTD. Equação de Eyring.....(82)

FIGURA 31: Variação do logaritmo natural da absorbância,  $\ln(A_t - A_\infty)$  em função do tempo para a reação entre o isopreno e PhTD.  $[\text{isopreno}] = 3,35 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 520 nm, 25 °C.  
.....(87)

FIGURA 32: Variação das constantes de velocidade aparente ( $k'$ ) em função da concentração de isopreno.....(88)

FIGURA 33: Variação do logaritmo natural da absorbância,  $\ln(A_t - A_\infty)$  em função do tempo ( $t$ ) para a reação com adição de

base.  $[base] = 72 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 520 nm, 25 °C.  
.....(89)

FIGURA 34: Variação das constantes de velocidade aparente ( $k'$ ) em função da concentração da base.....(90)

FIGURA 35: Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  para a reação entre PPE e PhTD, em  $\text{CCl}_4$ . Tempo de reação de 3,5 h.....(92)

FIGURA 36: Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  para a reação entre PPE e PhTD, em  $\text{CCl}_4$ . Tempo de reação de 4,5 h.....(93)

FIGURA 37: Variação do logaritmo natural da absobância,  $\ln(A_t - A_\infty)$  em função do tempo (t) para a reação entre o trímere e PhTD.  $[\text{Trim}] = 1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[\text{PhTD}] = 0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 520 nm, 30 °C.....(99)

FIGURA 38: Variação da constante de psuedo-primeira ordem da terceira etapa da reação ( $k'_3$ ) em função da concentração trímere.....(100)

FIGURA 39: Logaritmo decimal das constantes de velocidade,  $\log(k'_3)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a reação entre o trímere e PhTD. Gráfico de Arrhenius.  
.....(102)

FIGURA 40: Logaritmo decimal da razão entre as constantes de velocidade e a temperatura  $\log(k_3/T)$  em função do inverso da temperatura absoluta  $(1/T)$ , para a reação entre o trímero e PhTD. Equação de Eyring.....(103)

FIGURA 41: Mecanismo proposto para a reação entre o PPE e PhTD...  
.....(104)

## LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1: Parâmetros de viscosidade para o PPE.....	(28)
TABELA 2: Absortividades molares da PhTD em diferentes solventes.. .....	(50)
TABELA 3: Variação da constante de velocidade com o tempo de ex- posição das soluções de PhTD.....	(59)
TABELA 4: Efeito da concentração do polímero na constante de velocidade da reação.....	(69)
TABELA 5: Efeito da temperatura na constante de velocidade da reação com o polímero.....	(78)
TABELA 6: Influência do solvente na constante de velocidade da reação.....	(84)
TABELA 7: Influência do peso molecular do polímero na constante de velocidade da reação.....	(94)
TABELA 8: Efeito da temperatura na constante de velocidade da reação com o trímero.....	(101)

## RESUMO

A grande reatividade da 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PhTD) (2) como dienófilo nas reações Diels-Alder e enófilo nas reações Ene, tem sido amplamente estudada na literatura. Entretanto poucos estudos tem sido desenvolvidos para elucidar o mecanismo via substituição eletrofílica aromática de reações com triazolininas de caráter eletrofílico.

O polímero Poli(Coxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPE) (1) é de importância industrial como componente de plástico de engenharia, devido a sua alta temperatura de transição vítrea ( $T_g = 205 \pm 20$  °C), e por exibir completa miscibilidade com o poliestireno. Para se obter materiais com melhor desempenho, várias tentativas tem sido realizadas na modificação química do PPE procurando gerar novos polímeros e copolímeros. Este polímero modificado (3) com grupamentos triazolinadiona poderá apresentar maior interesse industrial através da inserção de grupos fortemente polares capazes de formar pontes de hidrogênio e/ou levar à formação de ionômeros.

Apesar da importância que o PPE representa no meio industrial e o que poderá representar quando modificado com grupamentos polares, como triazolinadionas, ainda há uma obscuridade com relação ao mecanismo envolvido na formação do PPE-UZ. Assim neste trabalho um estudo cinético foi desenvolvido usando métodos

espectroscópicos (UV-Visível e  $^1\text{H-RMN}$ ), para o monitoramento da reação entre o PPE e PhTD.

A partir de soluções de PhTD e PPE em clorobenzeno realizou-se uma série de experimentos da reação entre PhTD e PPE em condições de pseudo-primeira ordem com relação à concentração de PhTD. Foram também realizados experimentos com o trímero do PPE com a finalidade de eliminar as contribuições associadas a cadeia polimérica. As constantes de velocidades e parâmetros de ativação foram comparados entre ambos sistemas.

A análise dos resultados experimentais indicam que a reação ocorre em mais de uma etapa e com formação de um complexo de natureza sigma. Sua existência foi evidenciada com o aparecimento de um sinal na região entre 4-5 ppm quando a reação foi monitorada por  $^1\text{H-RMN}$ , também nos experimentos utilizando substratos competitivos com isopreno e base (4-aminobenzoato de etila), a qual acelera a etapa que leva a formação do produto final.

A reação mostrou uma dependência linear das constantes de velocidade com a concentração do polímero e com a temperatura. As condições de pseudo-primeira ordem foram mantidas, pois a equação de Arrhenius foi obedecida. Também foi observado o comportamento destas constantes de velocidades com a variação da polaridade do meio reacional.

## ABSTRACT

4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,4-dione (PhTD) (2) due to its great reactivity as a dienophile in Diels-Alder reactions and enophile in Ene reactions has been extensively studied. However only a few investigations have been reported on the mechanism via eletrophilic aromatic substitution in reactions with eletroplilic triazolines.

Poly(Coxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPE) (1) is a polymer of great industrial importance as a component in engineering plastics due to its high glass transition temperature ( $T_g = 205 \pm 20$  °c). The modified polymer (3) may exhibit some interesting properties due to the insertion of very polar groups capables of forming hidrogen bridge bonds and undergoing dissociation process, wich could lead to ionomers.

Although of importance this polymer play in industrial centre and that could to play when modified with polar groups, as triazolinediones, still little is known with regard to the mechanism involved in the formation of PPE-UZ. In this work a kinetic study was carried out for the reaction between PPE and PhTD using spectroscopical methods as UV-Visible and  $^1\text{H-RMN}$ .

Starting from solutions of PhTD and PPE in chlorobenzene a series of reactions were carried out under pseudo-first order conditions by keeping constant the concentration of PhTD. In order



to evaluate the reaction kinetics a similar study was performed with oligomeric PPE (trimer). Comparison of the kinetic parameter for the reaction between the PPE and PhTD and for the reaction between the oligomeric PPE , allowed considerations to be made on the isolating polymer backbone contributions.

Analysis of the experimental results showed that the reaction occurs in more than one step. The initial steps led to the formation of a sigma-complex, as it was evidenced by addition of a competing substrate, isoprene, and base (ethyl 4-aminobenzoate) which accelerated the step that lead to the final product. This intermediate was also detected by  $^1\text{H}$ -RMN, though the appearance of signals at 4-5 ppm, characteristic of olefinic proton (arenium ion).

The reaction obeyed kinetic pseudo first order conditions. No deviation for the Arrhenius equation was detected. Solvent dielectric constant showed a marked effect on the rate constants.

# CAPÍTULO I

## 1 - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.1 Objetivo do Trabalho

O propósito do presente trabalho é a investigação cinética da reação entre um poliéter aromático e o grupamento triazolinadiona (Fig.1), procurando elaborar um esquema cinético e um mecanismo para esta reação. Para isto serão determinadas as constantes de velocidade, a ordem da reação e os parâmetros de ativação  $E_a$ ;  $\Delta H^\ddagger$ ;  $\Delta G^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$ , utilizando-se condições de pseudo-primeira ordem.

O monitoramento da reação foi através de métodos espectroscópicos como UV-Visível e  $^1\text{H-RMN}$ .

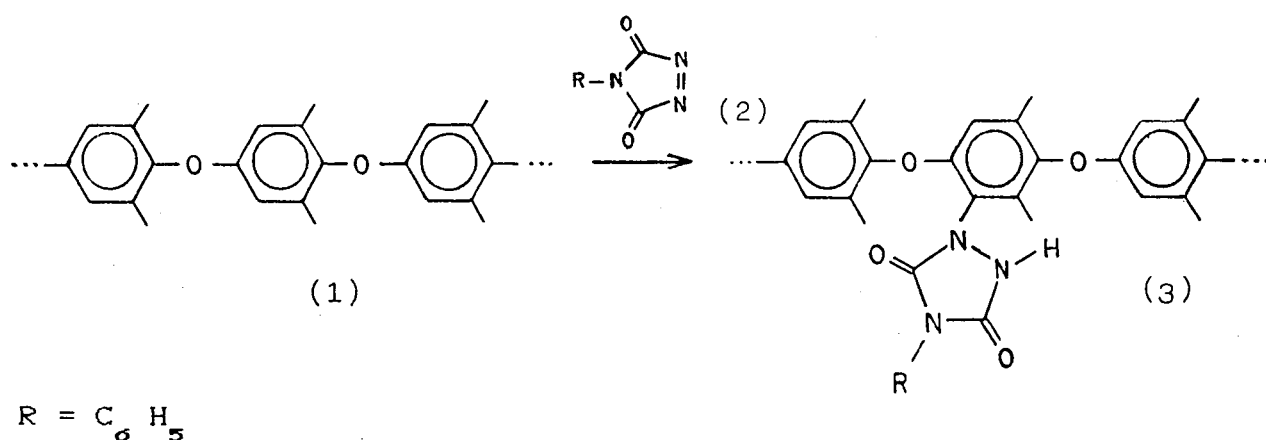


Figura 1: Reação entre o PPE e PhTD

## 1.2 Revisão Bibliográfica

### 1.2.1 Síntese e reações de triazolinadionas

A síntese de triazolinadionas foi reportada pela primeira vez por Thiele<sup>1</sup>, nesta técnica foi usado óxido de chumbo em ácido sulfúrico diluído frio para oxidação da urazola, e posteriormente por Stollé<sup>2</sup> que oxidou sais de metal pesado de urazola com iodo, porém com baixos rendimentos devido a sensibilidade do produto a ácidos e bases. Stollé relatou ainda à sensibilidade das triazolinadionas à umidade e álcoois.

Na tentativa de obter melhores rendimentos Stickler e Pirkle<sup>3</sup> sintetizaram a 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PhTD) pela oxidação da 4-fenilurazola em diclorometano com tetraóxido de di-nitrogênio. Esta técnica permitiu a obtenção de altos rendimentos e ausência de reações secundárias. A fácil remoção do agente oxidante gasoso facilita a obtenção do produto puro. Essas vantagens foram os critérios considerados para o emprego deste procedimento no presente trabalho.

Mais tarde Cookson e Gupte<sup>4</sup> descreveram a síntese da PhTD em quatro etapas a partir do hidrato de hidrazina e carbonato de di-etila. Na primeira etapa foi obtido hidrazinacarboxilato de etila,

a reação deste composto com isocianato de fenila em benzeno forneceu como produto 4-fenil-1-carbetoxisemicarbazida. Na terceira etapa trataram este composto com uma solução aquosa de KOH, obtendo a 4-fenil-urazola. Na quarta etapa a oxidação da 4-fenil-urazola por hipoclorito de t-butila em acetato de etila produziu a PhTD com bom rendimento.

Cookson, Gilani e Stevens<sup>5</sup> verificaram que a PhTD é um forte dienófilo nas reações Diels-Alder, sendo muito reativa frente a dienos. Os autores estudaram a estrutura dos adutos formados pela reação da mesma com alguns dienos em solução de acetona a baixas temperaturas.

Pirkle e Stickler<sup>6</sup> verificaram ainda que as triazolinadionas não são apenas espécies muito reativas como dienófilos (reações Diels-Alder), mas são também poderosos agentes enofílicos, reagindo com mono-olefinas que apresentam hidrogênios em posição alílica e formando adutos 1:1. As estruturas dos adutos obtidos, confirmados nos espectros de IV e RMN, permitiram concluir que ocorre migração da liga dupla durante a reação.

Burrage, Cookson, Gupte e Stevens<sup>7</sup> estudaram a cinética e os parâmetros de ativação para a reação de Diels-Alder entre 1,2,4-triazolina-3,5-diona substituída na posição 4 e diversos dienos conjugados. Os autores propuseram um esquema cinético de

segunda ordem para as reações e estudaram a influência do solvente na velocidade da reação e nos parâmetros de ativação, estabelecendo como causa principal para o aumento da entalpia de ativação, ao se passar do benzeno para o acetato de etila, uma maior solvatação do dienófilo. Esta consideração é consistente com a observação de absortividades molares e deslocamento hipsocrômico para a absorção  $n \rightarrow \pi^*$  quando se utiliza acetato de etila no lugar do benzeno.

Hall<sup>8,9</sup> estudou pela primeira vez a grande reatividade da PhTD (deficiente em elétrons) como eletrófilo nas reações com alcoxibenzenos polissubstituídos (sistema rico em elétrons), propondo um mecanismo com formação de complexos do tipo complexo  $\sigma$  e complexo de transferência de carga (CT), e determinando parâmetros de ativação. O autor reportou a instabilidade da PhTD em solução de diclorometano, atribuindo à formação de radical urazolil Fig.19. Em seus experimentos observou variação nas constantes de velocidade à medida que o tempo de exposição das soluções a temperatura ambiente e luz fluorescente aumentava.

Butler e Williams<sup>10</sup> iniciaram o estudo da modificação com PhTD e 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MeTD) com cis-polibutadieno, cis-trans-polibutadieno aleatório, cis-poli-isopreno e copolímero aleatório estireno (45%)-butadieno, via reação "ene". As reações foram conduzidas a temperatura ambiente nos solventes tetra-

hidrofurano ou benzeno. A baixas conversões os polímeros modificados mostraram-se elásticos, enquanto que a altas conversões foram obtidos polímeros rígidos e amorfos com altos pontos de amolecimento. Verificou-se também haver uma correlação com o aumento de polaridade e o grau de conversão dos polímeros modificados. De modo geral os polímeros modificados apresentam maior temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), bem como maior solubilidade em solventes polares, além de possuírem um próton razoavelmente ácido, possibilitando a formação de sais.

Yu-Chin Lai e Butler<sup>11</sup> reportaram a síntese de três novas bis-triazolinadionas, 3,3'-dimetil-4,4'-bis-(3,5-dioxo-1,2,4-triazolina-4-il)bifenil; t-1,4-bis-(3,5-dioxo-1,2,4-triazolina-4-il)metil ciclohexano e 4,4'-bis-(3,5-dioxo-1,2,4-triazolina-4-il)fenil éter, a partir de suas correspondentes bis-aminas ou bis-isocianatos. Os compostos foram identificados pelas suas reações Ene quantitativas com 2,3-dimetil-2-buteno. O elevado grau de reatividade da maioria das triazolinas gera dificuldade na seleção do solvente para o meio reacional. Este fato sugere um estudo da velocidade da reação com uma variedade de solventes polares e apolares, incluindo halogenados alifáticos, aromáticos, tetrahidrofurano (THF) e N,N-dimetilformamida (DMF). Os autores relataram a estabilidade exibida pelas triazolinadionas em solventes halogenados, bem como em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, mas estes compostos sofreram reação com THF e DMF. Foi

observado variação nos espectros de absorção.

A reação de substituição eletrofílica aromática da N,N-dimetilanilina com a MeTD e PhTD foi investigada por Butler e Mallakpour.<sup>12</sup> A reação ocorre a baixas temperaturas, no caso da MeTD quando adicionada à solução de N,N'-dimetanilina em diclorometano ocorre o aparecimento da cor púrpura (atribuída à formação do complexo  $\pi$  ou CT). Após poucos segundos a cor muda para verde, seguida de precipitação, e finalmente um produto verde-amarelado é formado. Os autores relataram a estabilidade das triazolinadionas em benzeno e tolueno apesar destas espécies serem muito reativas. Não foi observada reação da PhTD com benzeno ou tolueno a baixas, bem como a altas temperaturas, exceto decomposição da PhTD.

A modificação de polímeros via substituição eletrofílica aromática também foi estudada por Mallakpour e Butler.<sup>13</sup> Os autores reportaram a síntese dos três monômeros 2,4,6-tri metóxi-estireno; 4-(N,N-di-metilamino)estireno e N-metil-2-vinilpirrol a partir de seus correspondentes aldeídos. Estes monômeros foram homopolimerizados por polimerização via radical usando  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutironitrila (AIBN) como iniciador à 60 °C. As reações destes polímeros com PhTD e MeTD foram investigadas. Poli(trimetoxiestireno) reagiu lentamente com PhTD em baixas temperaturas, os outros dois polímeros reagiram rapidamente e

levaram à incorporação da triazolinadiona na unidade da cadeia do polímero via substituição eletrofílica aromática. Algumas propriedades físicas dos polímeros não modificado e modificado foram estudadas.

### 1.2.2 Síntese e reações do Polifoxi(2,6-dimetil-1,4-fenileno)]

A síntese do Polifoxi(2,6-dimetil-1,4-fenileno)] (PPE) foi reportada pela primeira vez por Blanchard, Endres e Eustance.<sup>14</sup> Os autores empregaram 2,6-di-substituído fenol, como substrato. A reação foi conduzida a baixa temperatura com passagem de oxigênio através de uma solução de fenol em solvente orgânico contendo uma amina e sal de cobre(I), como catalisador. A partir da descoberta do acoplamento oxidativo de fenóis este polímero tornou-se um importante plástico de engenharia em curto espaço de tempo<sup>15,16</sup>.

Staffin e Price<sup>17</sup> estudaram a síntese do PPE por deslocamento oxidativo, pois o monômero 4-bromo-2,6-dimetilfenol na presença de alguns agentes oxidantes, assim como ferricianeto de potássio, óxido de chumbo, iodo, oxigênio e luz (lâmpada UV) poderá formar o polímero. Porém esta polimerização leva a formação de polímeros de baixo peso molecular que variam de 2.000 a 10.000 dependendo do agente oxidante utilizado.



Vários métodos de obtenção do PPE têm sido estudados com a finalidade de obter melhores rendimentos com alto peso molecular, baixa dispersão e alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )<sup>18-20</sup>. Por exemplo o método empregado por Finkbeiner<sup>19</sup> e colaboradores foi o acoplamento oxidativo do 2,6-xilenol usando como agente oxidante ativo o complexo cobre-amino, sendo que a função do oxigênio é manter o cobre no estado  $Cu^{+2}$ . Araujo e Werlang<sup>20</sup> têm desenvolvido estudos para a síntese do PPE a partir dos monômeros, 2,6-dimetilfenol e 4-bromo-2,6-dimetilfenol, usando ferrato de potássio ( $K_2FeO_4$ ) como agente oxidante.

Percec, e Shaffer<sup>21</sup> reportaram a síntese do PPE através de catálise por transferência de fase a partir do 4-bromo-2,6-dimetilfenol em solução aquosa de NaOH em presença de hidrogênio sulfato de tetrabutílamônio como catalisador. Este método de polimerização possibilita a obtenção de polímeros de pesos moleculares mais elevados, em torno de 44.000.

Karasz, Bair e O'Reilly<sup>22</sup> relataram um estudo sobre as propriedades termodinâmicas do PPE cristalino e amorfo. Os estudos calorimétricos foram realizados a temperaturas que variaram de 80 a 570 K. A entropia configuracional calculada deste polímero, similar em grandeza a de outros líquidos de comportamento vítreo, é consistente com a combinação, incomum, da elevada razão  $T_g/T_m$  e a baixa entropia de fusão. Este estudo mostrou que o PPE exhibe

geralmente propriedades termodinâmicas esperadas para um polímero semi-cristalino.

A primeira modificação do PPE foi reportada por Cabasso, Grodzinski e Vofsi<sup>23</sup>. Esta modificação por halogenação pode levar a uma variedade de produtos dependendo das condições reacionais. Foi relatada a caracterização de produtos da monosubstituição eletrofílica aromática no anel, ocorrendo espontaneamente a baixa temperatura, bem como produtos da halogenação do grupo metila por reação em cadeia via radical.

A modificação química do PPE por sulfonilação e acilação das unidades aromáticas foi estudada por Percec<sup>24</sup>. Em sua investigação o grau máximo de substituição atingido foi de aproximadamente 79 %. Elevados graus de substituição foram dificultados pelo decréscimo da nucleofilia nas posições restantes do anel aromático e também por impedimento estérico. Foi observado uma mudança mínima na estabilidade térmica, por análises termogravimétrica e DSC, e uma ampla escala de solubilidade comparada com o PPE não modificado.

Em um trabalho mais recente reportado por Mahajan, Sarwade e Wadgaonkar<sup>25</sup> foi apresentado a modificação química do PPE por incorporação de grupos amidas nas unidades aromáticas do polímero por reação de substituição eletrofílica com isocianatos aromáticos

e alifáticos em presença de tricloreto de alumínio. O PPE modificado apresentou solubilidade em uma variedade de solventes. Esta investigação teve por objetivo estudar o uso deste polímero modificado como membrana para separação de gases, bem como o comportamento da miscibilidade de misturas de PPE-amida com Poliestireno, Nylon, etc.

A síntese do PPE modificado com urazola (PPE-UZ) foi reportada pela primeira vez por Stadler, Araujo, Kuhrau e Roesch.<sup>26</sup> Segundo os autores o PPE reage com PhTD para dar o Poli-[oxi-2,6-dimetil-3(1,2,4-triazoli-3,5-di-ona-1-il)-1,4-fenileno] (PPE-UZ), parcialmente substituído. Foi sugerido que a reação ocorra via substituição eletrofílica aromática no PPE rico em elétrons com a triazolinadiona deficiente em elétrons. Para baixos graus de substituição a reação ocorre rapidamente em baixas temperaturas. A viscosidade inerente decresce com o aumento da substituição. Os resultados são comparados aos similares Polibutadienos substituídos. A T<sub>g</sub> do PPE diminui com a inserção de grupos triazolinadionas, este resultado é interpretado pela distorção do empacotamento vítreo no PPE.

### 1.2.3 Reação de Substituição Eletrofílica Aromática

Em 1825, Michal Faraday, isolou uma substância a partir de um

gás que naquela época era usado para iluminação. Este composto, que é hoje chamado de benzeno, representava então um exemplo de uma nova classe de substâncias orgânicas, os chamados compostos aromáticos.

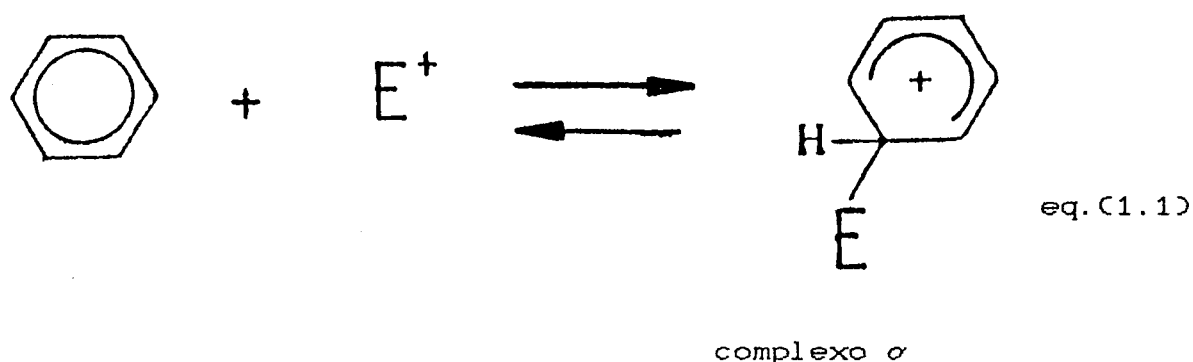
August Kekulé em 1865 foi o primeiro a reconhecer que todos os primeiros compostos aromáticos continham uma unidade de seis átomos de carbono e que eles retinham esta unidade quando submetidos à maioria das transformações e degradações químicas. Ele foi o primeiro a propor uma estrutura para o composto aromático, até então conhecido assim pelo odor que produzia. O benzeno foi casualmente reconhecido como sendo o composto que dava origem a esta nova série.<sup>27</sup>

Mais tarde com o desenvolvimento da teoria quântica, a estrutura do benzeno pode, finalmente, ser compreendida. Não mais como uma estrutura rígida, primariamente proposta por Kekulé, mas sim um híbrido de ressonância.

Em 1931 o físico alemão E. Hückel<sup>28</sup>, através de uma série de cálculos matemáticos, chegou à conclusão que os anéis coplanares contendo  $(4n + 2) \pi$  elétrons, onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ , apresentavam níveis eletrônicos completos como o benzeno, e deveriam ter substanciais energias de ressonância ou de deslocalização.

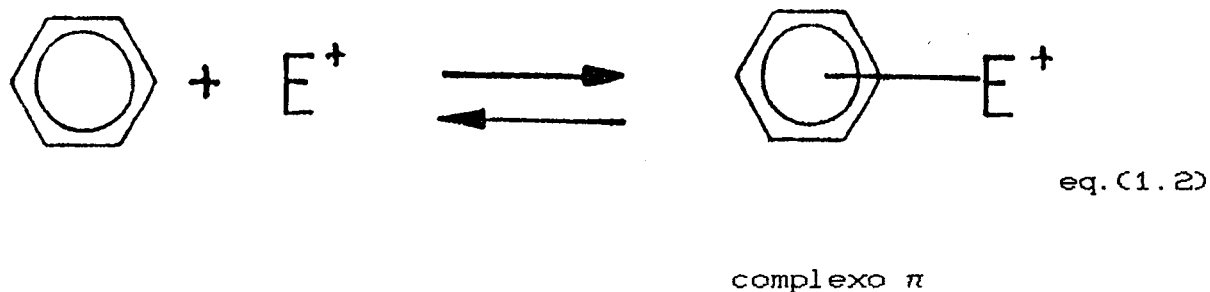
Com a descoberta da aromaticidade uma nova classe de reações surgiu no campo da química orgânica, as chamadas reações de substituição eletrofílica aromática. A substituição eletrofílica aromática é um dos processos básicos da química orgânica, tendo

como regra o desenvolvimento de conceitos de física orgânica.<sup>29</sup> Extensivos estudos cinéticos e tentativas de propor um mecanismo tem levado a um consenso geral, o qual considera que o complexo  $\sigma$  ocorre ao longo da reação levando à substituição aromática por vários eletrófilos ( $E^+$ ), como na equação (1.1).<sup>30</sup>



Sem dúvida, a existência independente de intermediários de semelhantes reatividades, como espécies químicas distintas, tem sido demonstrada com numerosos eletrófilos, notavelmente uma série de elegantes estudos desenvolvidos por Olah e colaboradores.<sup>31</sup>

Numerosas discussões estão centradas em torno de descrições qualitativas das estruturas do estado de transição, particularmente à qual dos dois complexos existentes elas assemelham-se, ou seja, ao complexo  $\sigma$  ou ao complexo  $\pi$ , sendo este último um complexo formado pelo sistema doador-aceitador de elétrons entre o substrato aromático e o eletrófilo, equação (1.2)<sup>30, 32</sup>.



Aproximações teóricas para a substituição eletrofílica aromática tem sido geralmente baseadas na interação entre o orbital molecular ocupado de elevada energia (HOMO) do substrato aromático e o orbital molecular não ocupado de baixa energia (LUMO) do eletrófilo, usando a teoria da perturbação ou outros métodos.<sup>33</sup> Muitos tratamentos não quantitativos, tem sido conduzidos, considerando efeitos estéricos e efeito do solvente.

O complexo  $\sigma$  foi isolado pela primeira vez por Olah, Kuhn, Pavláth.<sup>34</sup> Os autores reportaram a alquilação de hidrocarbonetos aromáticos catalisada por trifluoreto de boro. Em presença de quantidade equimolar de HF e  $\text{BF}_3$ , metilbenzenos geram soluções de cor amarelo-esverdeado, amarelo ou vermelho escuro (dependendo do hidrocarboneto aromático), as quais solidificam por resfriamento. Os complexos metilbenzeno fluoreto de hidrogênio-trifluoreto de boro, no caso do tolueno, m-xileno, mesitileno e isodureno foram isolados e assim foram determinados os pontos de fusão e as condutividades específicas para estes complexos.

Brown e Brady<sup>35</sup>, em seu experimento, propuseram a existência de duas classes distintas de complexos aromáticos, separados por uma barreira de energia potencial significativa. Uma classe consiste em um íon carbônio com o átomo ou grupo eletrofílico realmente unido ao átomo de carbono do anel, denominado complexo  $\sigma$ . A outra classe é formada por um complexo de estrutura não muito bem definida, envolvendo fracas interações entre o eletrófilo e os elétrons  $\pi$  do anel. Nesta situação não há uma ligação definitiva entre o eletrófilo e algum átomo de carbono.

Tsuruta, Sasaki e Furukawa<sup>36</sup> reportaram a bromação do tolueno em presença de iodo como catalisador. Estes observaram um período de indução na reação. Analisando o comportamento deste período de indução, foi constatado que com o aumento da concentração dos reagentes, ou em solvente menos polar esse período diminuía. Os autores também testaram o comportamento do período de indução em presença de peróxido de benzoíla ou oxigênio molecular e praticamente não houve efeito sobre este período. Com isto eles concluíram que este período de indução não é produzido a partir de uma reação radicalar. Eles relacionaram a formação deste período ao intervalo de tempo requerido para estabelecer o equilíbrio entre o halogênio e o tolueno na formação do complexo. Maiores detalhes sobre a natureza deste período de indução não foi possível desenvolver neste experimento.

Doering e colaboradores<sup>37</sup> isolaram, em 1958, heptametilbenzenônio tetracloreto de alumínio como um composto cristalino. O produto final da metilação Friedel-Crafts do benzeno e seus metilhomólogos foi um íon benzenônio relativamente estável (1,1,2,3,4,5,heptametilbenzenônio íon). Este íon decompõe-se lentamente, em meio ácido aquoso, em metanol e hexametilbenzeno, podendo ser sintetizado a partir destes produtos por tratamento com ácido sulfúrico. De acordo com os autores há um equilíbrio rápido e reversível deste íon com o próton e uma molécula neutra ( $C_7H_8$ ), para o qual a estrutura do 4-metileno-1,2,3,5,6-hexametilcicloexadieno-2,5 foi isolado.

Birchall e Gillespie<sup>38</sup> estudaram a reação de protonação de soluções de mesitileno, dureno, pentametilbenzeno, hexametilbenzeno, m- e p-xileno e anisol, em ácido fluorossulfônico. Este estudo foi desenvolvido no  $^1H$ -RMN, a baixas temperaturas, como pode ser observado nas figuras 2 e 3 os autores conseguiram detectar a formação do complexo  $\sigma$ , tendo em vista o aparecimento de um sinal na região entre 4 e 5 ppm. Também foram determinadas as constantes de velocidade, bem como as energias de ativação para o processo de transferência do próton do anel aromático. Os valores obtidos para as energias de ativação em  $kJ.mol^{-1}$  foram: mesitileno a  $E_a = 56,85$  (adição de 1,93 mol% de base); dureno a  $E_a = 56,43$  (adição de 1,74 mol% de base); pentametilbenzeno a  $E_a = 43,46$  (adição de 2,82 mol% de base); hexametilbenzeno a  $E_a = 57,26$



(adição de 2,73 mol% de base) e para o m-xileno a  $E_a = 59,35$  (adição de 7,82 mol% de base).

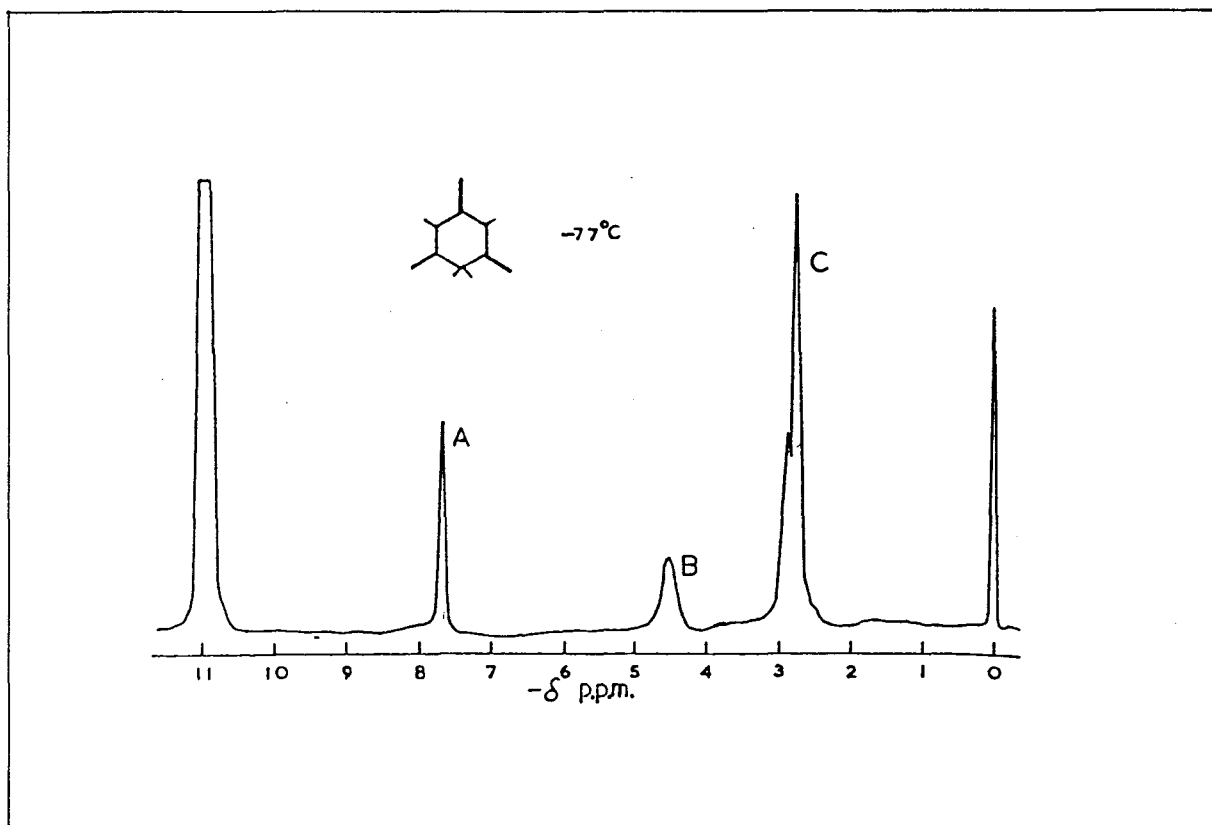


Figura 2: Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  para a solução de mesitileno (6,16 mol%) em solução de ácido fluorossulfônico. As áreas relativas aos picos A:B:C: são 2,02:1,96:9,08 respectivamente<sup>38</sup>

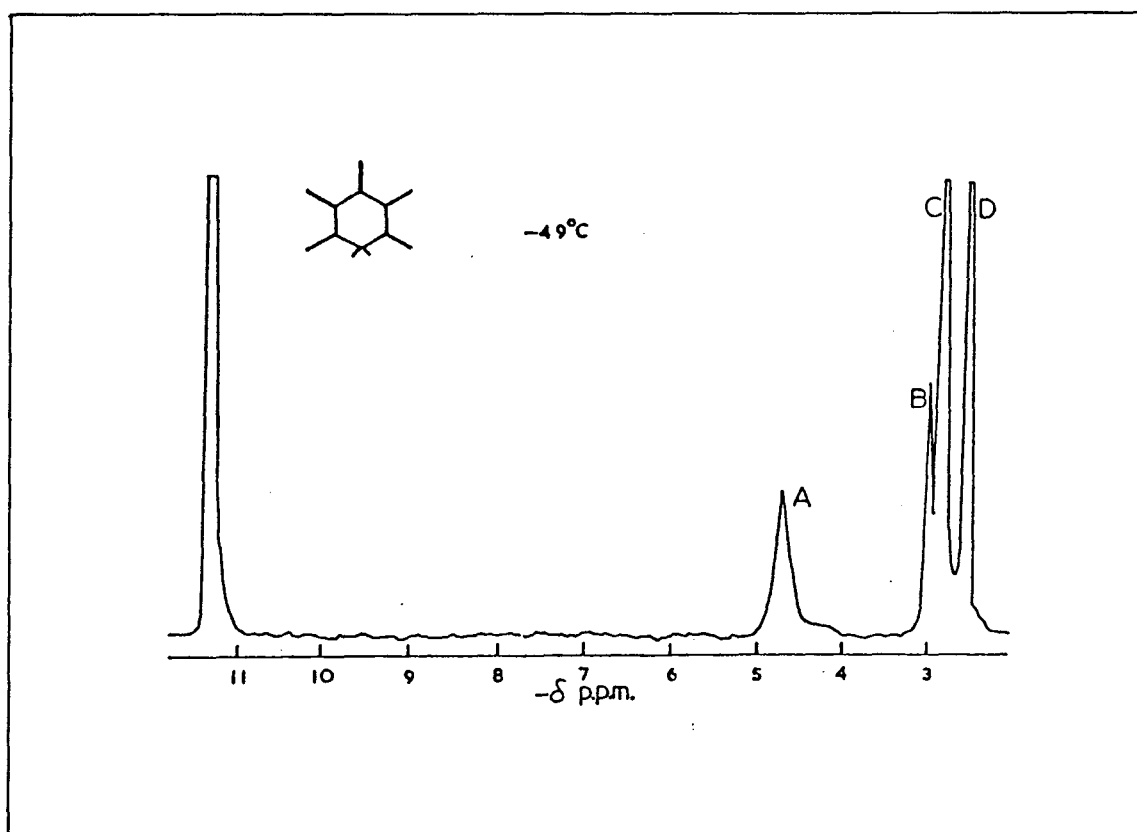


Figura 3: Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  para a solução de pentametilbenzeno (2,82 mol%) em ácido fluorossulfônico. As áreas relativas aos picos A:B:C:D são 1,77:3,14:6,09:6,00 respectivamente.<sup>38</sup>

Segundo Olah<sup>39</sup> complexos estáveis de hexafluorantimoniato de íons metilbenzenônios podem ser obtidos a partir do hexametilbenzeno, pentametilbenzeno, dureno, isodureno, mesitileno, pseudocumeno, o-, m- e p-xileno, bem como tolueno por protonação direta do metilbenzeno com  $\text{HF} + \text{SbF}_5$  ou  $\text{AgSbF}_6 + \text{HCl}$ . O meio ácido  $\text{HF} + \text{SbF}_5$  foi usado para protonar o sistema aromático a

baixa temperatura. O complexo estável de hexafluorantimoniato de benzenônio foi convenientemente investigado por  $^1\text{H}$ -RMN. A melhor evidência da existência do íon benzenônio (complexo  $\sigma$ ), a partir dos hidrocarbonetos aromáticos protonados, foi obtida pelo espectro de ressonância magnética nuclear, o qual mostra o sinal de prótons CH ou  $\text{CH}_2$  na região entre 4 e 5 ppm. Brouwer e colaboradores<sup>40</sup> também detectaram a formação do cátion dienila (Complexo  $\sigma$ ) a partir do pentametilbenzeno e m-mesitileno, por  $^1\text{H}$ -RMN.

As velocidades da transferência do próton do azuleno e para o azuleno em função da temperatura e acidez do meio, usando apparatus de método contínuo tipo "fast-flow", foram estudadas por Challis e Long.<sup>41</sup> Os parâmetros de ativação obtidos foram: para a protonação,  $\Delta S^\ddagger = -3,2$  u.e. e  $\Delta H^\ddagger = 15,0$  Kcal e para desprotonação  $\Delta S^\ddagger = -11,0$  u.e. e  $\Delta H^\ddagger = 12,4$  Kcal.

Olah e Kiovsk<sup>42</sup> reportaram a protonação do fluorbenzeno, bem como do di-, tri- e tetrafluorbenzeno em solução de pentafluoreto de antimônio-ácido fluorossulfônico, dando íons fluorbenzenônio estáveis (cátion fluorcicloexadienila). Mono-, di-, tri- e tetrafluorbenzenônio foram obtidos por protonação dos correspondentes fluorbenzenos em meio extremamente ácido,  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ . Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos íons mostram duas regiões características, um sinal entre 5 e 6 ppm referentes aos prótons metilênicos e um sinal

entre 8 e 10 ppm referentes aos prótons do anel.

Kresge e Brennan<sup>43</sup> estudaram a reação de mercuração do benzeno por perclorato acetato de mercúrio(II) em condições de pseudo- primeira ordem. Este trabalho relatou que o substrato aromático e o eletrófilo combinam-se rapidamente e reversivelmente para formar o complexo  $\sigma$  (intermediário) e, através do efeito isotópico, que a transferência do próton deste intermediário é a etapa determinante da velocidade da reação, ao contrário da maioria das reações de substituição eletrofílica aromática.

Os produtos resultantes a partir da nitração e os efeitos isotópicos cinéticos na nitrodesprotonação de uma série de 1-X-2,4,6-tri-t-butilbenzenos (X = H, F, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) foi investigado por Myhre, Beug e James.<sup>44</sup> Foi observado variação no efeito cinético isotópico onde  $K_H/K_D$  variou de 1 a 3,8 dependendo do substituinte X. Esta variação pode estar correlacionada com o aumento do tamanho do substituinte X. Os resultados foram consistentes com o mecanismo em duas etapas para a nitração, e proporcionaram a primeira evidência que a nitração aromática pode proceder com a etapa limitante da velocidade da reação como sendo a transferência do próton.

Estudos cinéticos realizados com fenol e anisol<sup>45</sup> mostraram que a nitrosação em HClO<sub>4</sub> concentrado (> 5M) procede por íon ni-

troso ( $\text{NO}^+$ ). O reagente não pode ser identificado positivamente em meio ácido diluído. Talvez a mais importante característica desta nitrosação, contudo, foi a incidência de um substancial efeito isotópico para o substrato deuterado, mostrando que a decomposição do intermediário complexo  $\sigma$  é, em certos casos, a etapa limitante da velocidade da reação.

Benzeno e monoalquilbenzeno foram protonados em meio super-ácido para formar íons benzenônios (cátion cicloexadienila) mais estáveis. Olah e colaboradores<sup>46</sup> estudaram, por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN, a formação destes íons a baixas temperaturas. A protonação do benzeno em solução de  $\text{HF-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF-SO}_2\text{F}_2$ , mostra um espectro de  $^1\text{H}$ -RMN consistente com o íon benzenônio ( $\text{C}_6\text{H}_7^+$ ). Foi observado o aparecimento de um pico entre 4 e 5 ppm, indicativo de próton metilênico. Ambos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN são indicativos da distribuição de carga nos íons benzenônio e alquilbenzenônio, sendo o 4-alquilbenzenônio a forma mais estável. Indicações de um alargamento da linha, a elevada temperatura, no caso do íon monoalquilbenzenônio é devido ao rearranjo intramolecular mais rápido do que a troca do próton com o solvente ácido. Parâmetros de  $^{13}\text{C}$ -RMN indicam a distribuição de carga positiva esperada para os átomos de carbono  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$  e  $\text{C}_6$  do anel benzênico. Isomerização do íon 4-sec-butil-benzenônio para 4-iso-butilbenzenônio foi observada. O mecanismo do rearranjo do alquilbenzeno foi discutido

com base na regra dos íons trivalente benzenônio e tetracoordenado benzenônio, com intramolecular rearranjo envolvendo ligações de três centros.

Lammertsma e Cerfontain<sup>47</sup> reportaram a existência de efeito isotópico cinético para a sulfonação do 1,2,4,5-tetrametilbenzeno e naftaleno com trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) em nitrometano como solvente à  $0^\circ\text{C}$ . Os efeitos isotópicos determinados para o primeiro substrato foi  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}} = 5,6 \pm 0,6$  e para o segundo  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}} = 1,8 \pm 0,1$ . Com o triclorofluormetano como solvente à  $-25^\circ\text{C}$ , os efeitos isotópicos para estes dois substratos foram:  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}} = 3,1 \pm 0,3$  e  $2,0 \pm 0,1$  respectivamente. Para a sulfonação do 1,6-metanof[10]anuleno em dioxano à  $12^\circ\text{C}$   $K_{\text{H}}/K_{\text{D}} = 3,8 \pm 0,3$ . Os efeitos isotópicos primários observados foram discutidos em termos do mecanismo  $\sigma$  previamente estabelecido para a aromática sulfonação com  $\text{SO}_3$  em solventes apróticos. Eles foram atribuídos ao impedimento estérico na remoção do próton do 1-arênio-1-piro-sulfonato (complexo  $\sigma$ ) para conversão em ácido arenopirosulfônico. O objetivo deste estudo foi obter mais informações sobre o mecanismo da sulfonação aprótica, especialmente em solventes não complexantes. A ocorrência do complexo de encontro, antecedendo a formação do complexo  $\sigma$ , foi considerada quando triclorofluormetano foi usado, por ser este o solvente menos complexante.

Dois modelos foram avaliados para descrever o estado de

transição das reações de substituição eletrofílica aromática, denominados, modelo complexo  $\sigma$  e o modelo complexo transferência de carga (CT)<sup>48</sup>. Uma crítica avaliação dos relativos méritos de ambos modelos foram conduzidas para clarear numerosa quantidade de dados avaliados no campo da substituição eletrofílica aromática de metilbenzenos. Virtualmente todos os efeitos da estrutura na velocidade do ataque eletrofílico para metilbenzenos são explicáveis em termos do modelo complexo  $\sigma$ , ao passo que são inconsistentes com o modelo complexo CT. Uma versão mais detalhada do mecanismo tradicional em duas etapas (formação do complexo  $\sigma$  seguido da desprotonação) foi proposto pelos autores. Este mecanismo proposto inclui uma rápida e reversível formação do complexo CT entre o substrato aromático e o eletrófilo precedendo a formação do complexo  $\sigma$ .

Shashidhar, Satyanarayana e Sundaram<sup>49</sup> estudaram as reações de substituição eletrofílica aromática para iodação da anilina, fenol e anisol com monoclóreto de iodo em presença e ausência de lauril sulfato de sódio (NaLS) em solução aquosa de metal. Um estudo cinético foi desenvolvido em condições de pseudo-primeira ordem sendo relatado valores das constantes de velocidade, bem como parâmetros de ativação para as reações. Valores relativamente pequenos para o  $\Delta H^\ddagger$  e grandes valores negativos para o  $\Delta S^\ddagger$ , obtidos em presença e ausência de NaLS, são consistentes com o fato de que a reação procede com formação de um estado de transição alta-

mente organizado. Em conclusão, os parâmetros de ativação em particular  $\Delta S^\ddagger$ , são consistentes com a proposta do complexo ativado. Os autores com base nos dados experimentais, sugeriram um mecanismo com formação de um semi-estável intermediário, na etapa lenta da reação, o qual eles atribuíram ao complexo  $\sigma$ .

Keumi, Hamanaka, Hasegawa, Minamide, Inoue e Kitajima<sup>50</sup> reportaram que a nitração eletrofílica do dibenzofurano (DBF) com ácido nítrico ocorre exclusivamente na posição três para o mecanismo com formação de complexo por transferência de carga (CT). Por outro lado, a substituição na posição dois predominantemente na acilação, na qual o clássico mecanismo com formação do complexo  $\sigma$  é importante. Os autores propuseram duas rotas para a reação com DBF. Para a reação de acetilação relatam o mecanismo em três etapas. Primeira etapa, equilíbrio rápido de associação e dissociação do complexo  $\pi$  (Fig. 4a); segunda etapa, lenta em equilíbrio com a primeira etapa, atribuída a formação do complexo  $\sigma$  (Fig. 4b). E finalmente a terceira etapa, rápida, correspondendo a desprotonação com formação do produto majoritário na posição dois. No caso da nitração foi sugerido que a segunda etapa seja a formação do complexo CT, dando como produto final o isômero na posição três majoritariamente.



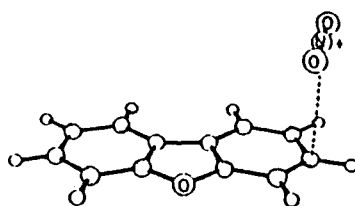


Fig. 4a

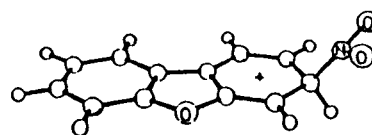


Fig. 4b

1,3,5-Tris(dialquilamina)benzenos são bons modelos de substratos para substituição eletrofílica aromática, bem como para oxidação de arenos. Effenberg<sup>51</sup> reportou a formação de intermediário Wheland (complexo  $\sigma$ ), o qual retém o próton no átomo de carbono com hibridização  $sp^3$ . O complexo  $\sigma$  dimérico foi isolado, como um produto estável na forma cristalina, a partir da oxidação do tris(dialquilamina)benzeno. Sua estrutura foi determinada cristalograficamente por Raio-X.

### 1.3 Propriedades e Aplicação do PPE<sup>52</sup>

O PPE tornou-se um importante plástico de engenharia em curto espaço de tempo desde a descoberta do acoplamento oxidativo de fenóis<sup>14</sup>. A General Electric Co tem desenvolvido amplos estudos de misturas poliméricas com este polímero. A compatibilidade termodinâmica entre o PPE e PS fazem com que esta mistura polimérica tenha uma grande importância na chamada família das resinas Noryl.

### 1.3.1 Propriedades do monômero

Alquilfenóis são facilmente oxidados pelo ar e precisam ser mantidos sob nitrogênio para prevenir a formação de produtos coloridos escuros. O potencial de oxidação de fenóis é reduzido por alquil substituintes e aumenta com substituintes elétron aceitadores. A acidez dos fenóis é influenciada pelos substituintes de maneira semelhante ao potencial de oxidação, isto é, cresce com a presença de substituintes elétron aceitadores e diminui com substituintes elétron doadores.<sup>53</sup>

Para a síntese do PPE, através de métodos por deslocamento oxidativo ou acoplamento oxidativo, podem ser empregados como substrato 4-bromo-2,6-dimetilfenol ou 2,6-dimetilfenol respectivamente. Entretanto, por motivos econômicos o uso do 2,6-dimetilfenol tornou-se mais viável, mas elevada pureza (em torno 99,8%) é necessária para produzir o polímero de elevado peso molecular.

### 1.3.2 Propriedades físicas do PPE

Os itens a seguir descrevem a importância do polímero PPE através de suas propriedades mecânicas, térmicas e solubilidade. Devido suas propriedades físicas, o PPE tornou-se um importante componente de plástico de engenharia. Essas propriedades permitem que este polímero tenha uso crescente em indústrias auto-

mobiliticas, de computadores, além de aplicações em construção, engenharia química e elétrica, bem como na medicina.

#### 1.3.2.1- Propriedades mecânicas

O PPE é um material sólido flexível com elevado calor de deflexão sob carga. A flexibilidade é mantida abaixo de  $-200^{\circ}\text{C}$ .<sup>54</sup> A boa estabilidade dimensional das peças moldadas é devido ao baixo coeficiente de expansão térmica, ao baixo encolhimento uniforme do molde, sob tensão constante apresenta uma baixa fluência ou escoamento viscoso (creep), sofre pequenas mudanças dimensionais em meio aquoso, e os valores elevados de tensão de ruptura e módulo de elasticidade são mantidos em elevadas temperaturas.

Este polímero apresenta uma excelente resistência à água, ácidos e bases. A resistência à tensão e o comportamento da curva de tensão-elongação não são afetados após 1000 h em água à  $93^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.3.2.2- Propriedades térmicas

O PPE possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que normalmente varia entre  $200-225^{\circ}\text{C}$ <sup>22</sup>, dependendo do peso molecular e da polidispersão<sup>55</sup>, e temperatura de fusão cristalina

(T<sub>m</sub>) que varia de 262 a 267°C. A condutividade térmica é aproximadamente 0,192 (W/mK) e o coeficiente de expansão térmica por grau Kelvin é  $5,2 \times 10^{-5}$ . A cristalização e fusão deste polímero em tolueno e outros solventes tem sido estudadas<sup>56-58</sup>. Sua cristalinidade é inferior à 15%.

#### 1.3.2.3- Solubilidade

O PPE é solúvel em tolueno, benzeno e hidrocarbonetos halogenados. O parâmetro de solubilidade deste polímero está entre 9,5 e 10,21<sup>59</sup>. O PPE dependendo do peso molecular apresenta parcial solubilidade em hidrocarbonetos alifáticos, acetona, alcoois e tetrahidrofurano, estes e outros solventes causam quebra por tensão de fragmentos com pontos de tensão localizada.

O PPE dissolve-se em cloreto de metileno, mas forma um complexo insolúvel com este solvente a baixas temperaturas<sup>60</sup>. Esta característica é usada para separar o PPE do PS e de outras misturas poliméricas, bem como para obter frações de alto peso molecular e baixa polidispersão<sup>55</sup>.

#### 1.3.2.4- Peso molecular

O peso molecular numérico médio ( $\bar{M}_n$ ) normalmente varia em

torno de 12.000 a 44.000 dependendo do procedimento empregado para sintetizá-lo.<sup>55</sup> O peso molecular é convenientemente determinado a partir da viscosidade ( $[\eta]$ ) de soluções diluídas do polímero ou por cromatografia de permeação em gel (GPC). A relação entre a viscosidade intrínseca e o peso molecular é dada pela equação de Mark-Houwink (eq.(1.3)). Os valores das constantes  $\kappa$  e  $\alpha$  em diferentes solventes são dados na tabela 1.<sup>52</sup>

$$[\eta] = \kappa (\bar{M}_v)^\alpha \quad \text{eq.(1.3)}$$

Tabela 1: Parâmetros de viscosidade para o PPE

Ref.	Solvente	$\kappa \times 10^{-2}$	$\alpha$
61	$C_6H_5CH_3$	2,85	$0,68 \pm 0,02$
61	$C_6H_5Cl$	3,78	$0,66 \pm 0,02$
61	$CHCl_3$	4,83	$0,64 \pm 0,02$
62	$C_6H_6$	2,60	0,69
62	$CCl_4$	7,44	0,58

## 1.4 Propriedades do PPE Modificado<sup>26</sup>

Estudos do PPE modificado com grupos urazola tem sido recentemente desenvolvidos por Stadler, Araujo e colaboradores, os itens a seguir apresentam alguns resultados obtidos, para o PPE-UZ, por estes autores.

### 1.4.1 Temperatura de transição vítrea de polímeros modificados

Em polidienos modificados a  $T_g$  é consideravelmente ascendente se o grau de modificação com triazolinadionas exceder 5%.<sup>63, 12, 64</sup> Especialmente para polidienos com elevado grau de substituição, a  $T_g$  pode elevar-se acima de 300 K. Este crescimento da  $T_g$  tem sido atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares urazola. Como consequência, uma estrutura altamente reticulada com redução na mobilidade do segmento é obtida em elevados graus de modificação.

Na figura 5 as curvas do DSC para PPE modificado com várias quantidades de 1d são obtidas para uma velocidade de aquecimento de 20 K/min. Surpreendentemente, a  $T_g$  do polímero modificado diminui acentuadamente com o aumento do grau de modificação. A figura 6 mostra a dependência da  $T_g$ , para diferentes substituintes R em 1 com o grau de modificação.

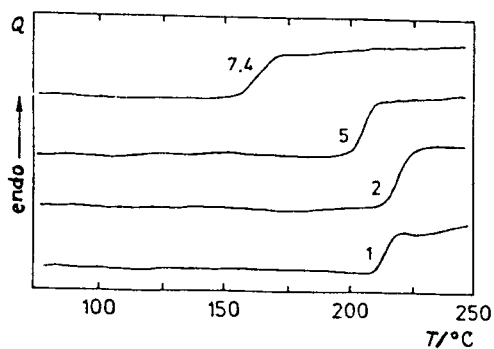


Fig. 5

Figura 5 : Curvas do DSC para PPE modificado de 1 a 7,4 mol% com 4- $\alpha$ -naftil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (NTD); velocidade de aquecimento 20 K/min<sup>26</sup>.

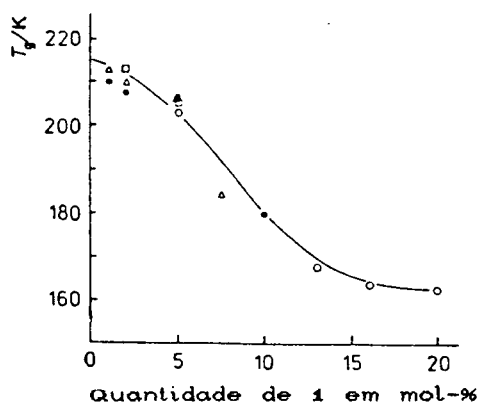
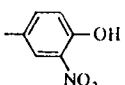



Fig. 6

Figura 6 : Dependência da T<sub>g</sub> do PPE modificado (valores extrapolados para velocidade de aquecimento zero) com o grau de subs-

tituição. PPE modificado com RTD<sup>26</sup>, 1a(●); 1b(○); 1c(□) e 1d(Δ).

1a: R = CH<sub>3</sub>; 1b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 1c: R =  ; 1d: R = 

O decréscimo observado na T<sub>g</sub> com o aumento do grau de substituição pode ser explicado por algumas não comuns propriedades da cadeia do PPE. Isto é conhecido a partir de medidas de soluções diluídas<sup>65</sup>, bem como a partir das propriedades do PPE fundido<sup>66</sup>, tendo muita flexibilidade na cadeia. A elevada T<sub>g</sub> pode ser atribuída ao bom empacotamento das cadeias como mostra a figura 7(a). Pela introdução de grupos urazolas o bom empacotamento não é mais possível (figura 7(b)), resultando no decréscimo da T<sub>g</sub>. Semelhante decréscimo na T<sub>g</sub> tem sido observado para PPE com grupos éster ligados à cadeia<sup>67</sup>.

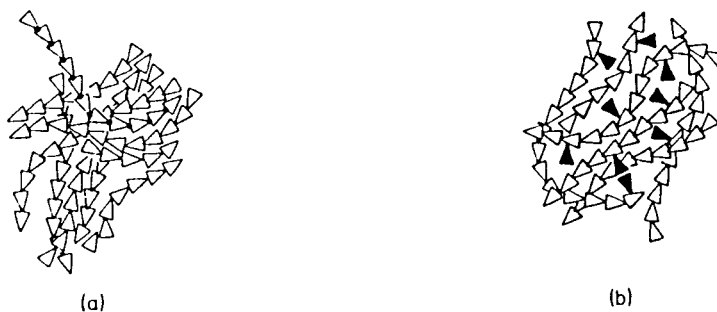


Figura 7 : Representação esquemática do empacotamento vítreo da cadeia do PPE. (a): não substituído; (b) com substituintes volumosos.<sup>26</sup>



#### 1.4.2 Comportamento do PPE modificado em solução

Trabalhos anteriores reconheceram que o comportamento de polidienos em solução é fortemente alterado pela adição de grupos urazola.<sup>3, 63, 12</sup> A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  decresce acentuadamente com o aumento de grupos urazola, dependendo do solvente, da temperatura e do polímero usado. Este decréscimo pode ser atribuído à associação intramolecular dos grupos urazola. Isto leva ao crescimento da densidade do segmento.

Stadler, Araujo e colaboradores<sup>26</sup> em seu experimento observaram que a mudança na  $[\eta]$  em baixos graus de modificação é mais pronunciada para o PPE do que para o polibutadieno. Sendo que o mesmo comportamento foi observado para polibutadieno com larga distribuição de peso molecular.<sup>68</sup>

Em concordância com prévios argumentos, um comportamento aproximadamente linear é observado para polibutadienos monodispersos modificados. As diferenças observadas para o PPE e polibutadieno de elevado peso molecular, são relatadas por sua larga distribuição de peso molecular. Cadeias longas têm uma elevada probabilidade de reagir com triazolinadiona comparada com as cadeias curtas. Assim, o número de grupos associados é maior para cadeias longas, e como consequência o decréscimo no volume do novelo será mais pronunciado.

## CAPÍTULO II

### 2 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Equipamentos Utilizados

Foram utilizados neste trabalho os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro UV-Visível Intralab, DMS 80 equipado com registrador ECB modelo RB-101, célula termostaticada e cubetas de vidro ótico com 1 cm de caminho ótico no monitoramento das reações.
- Banho termostático de fluxo contínuo Thermostat, modelo U 10 com controle de temperatura para  $\pm 0,2$  °C, na termostatização da célula da cubeta durante as reações.
- Balança analítica Sartorius, modelo 1601 A MP8-1 com precisão de 0,1 mg .
- Estufa a vácuo FANEM, modelo 099 Q utilizada na secagem do polímero.
- Bomba de alto-vácuo Edwards, modelo E2M5 para secagem do PhTD.
- Espectrofotômetro infravermelho Shimadzu IR-408 e Perkin-Elmer,

modelo 1430 Ratio-Recording, na caracterização dos compostos de baixo peso molecular.

- Cromatógrafo gasoso marca CG modelo 37 D com coluna do tipo OV 225 e detector de ionização de chama para análise dos solventes.

- Ressonância Magnética Nuclear Protônica ( $^1\text{H}$ -RMN), modelo Bruker 200 MHz, utilizado para caracterização do PhTD, PPE e complexo  $\alpha$ .

- Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) modelo CG-480C com colunas Waters Millipore de Ultra-Styrogel com porosidade de  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  e 500 Å equipado com detector de UV-CG 435. Utilizado para determinação dos pesos moleculares ( $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ ) e polidispersão dos polímeros. A calibração foi feita com PS padrões em  $\text{CHCl}_3$ .

- Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) Knauer equipado com quatro colunas com porosidade que varia de 500 Å a  $10^6$  Å e detector UV e de índice de refração.

- Refratômetro de Abbe da Zeiss para determinar o índice de refração dos solventes.

- DSC4 Perkin-Elmer, interfaciado com sistemas de dados, Data Station 3.700, utilizado na determinação das temperaturas de transição vítrea dos polímeros.

## 2.2 Origem dos Solventes

O clorobenzeno e orto-diclorobenzeno foram adquiridos da Hoechst do Brasil Química e Farmacêutica S/A. O tolueno e o benzeno utilizados são comerciais e foram fornecidos pela Copesul.

## 2.3 Purificação e Secagem dos Solventes

### CLOROBENZENO

O clorobenzeno foi deixado em cloreto de cálcio anidro durante 24 h e destilado sobre pentóxido de fósforo sob pressão reduzida. O solvente foi armazenado sobre peneira molecular de 4 Å

### BENZENO

O benzeno foi deixado em cloreto de cálcio anidro durante 24 h, refluxado em presença de Na metálico e destilado; sendo armazenado sobre peneira molecular de 4 Å.

### TOLUENO

O tolueno foi tratado com ácido sulfúrico concentrado seguido de lavagens com solução de NaOH. Após o solvente foi deixado por várias horas no desidratante cloreto de cálcio anidro, refluxado cerca de 6 h em Na metálico e destilado. Sendo armazenado sobre peneira molecular de 4 Å.

## ORTO-DICLOROBENZENO

O orto-diclorobenzeno foi deixado em cloreto de cálcio anidro por algumas horas e após destilado em pentóxido de fósforo sob pressão reduzida. O solvente foi mantido sobre peneira molecular de 4 Å.

### 2.4 Síntese do Polímero

As amostras de PPE de diferentes pesos moleculares foram preparadas por polimerização oxidativa catalisada por agente de transferência de fase a partir do 4-bromo-2,6-dimetilfenol de acordo com o procedimento descrito por Percec e Shaffer,<sup>21</sup> no Institut für Makromolekulare Chemie em Freiburg - Alemanha Ocidental. Este método empregado evita a formação de difenoquinonas.

### 2.5 Síntese do Trímero do PPE

A amostra do trímero foi preparada pelo método descrito por Endress, através de uma polimerização por acoplamento oxidativo do 2,6-dimetilfenol, catalisada por um complexo de cobre-amina,<sup>69</sup> no Institut für Makromolekulare Chemie em Freiburg-Alemanha Ocidental

## 2.6 Síntese da 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona

A PhTD foi obtida por oxidação da 4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona (PhTD-H) (sintetizada em quantidade estoque pelo método de Cookson<sup>3</sup>, no Institut für Makromolekulare Chemie em Freiburg-Alemanha Ocidental), de acordo com o procedimento descrito por Sticker e Pirkle<sup>4</sup>. O rendimento obtido nesta síntese foi de 90% e a PhTD foi armazenada em um frasco especial (com torneira) no escuro a temperatura bem abaixo de 0 °C.

## 2.7 Purificação e Caracterização do Polímero

Cerca de 2g de PPE foram dissolvidas em 100 ml de tolueno p.a. sob agitação magnética. Após a dissolução completa do polímero a solução foi precipitada em etanol (aproximadamente 1 : 10 partes de tolueno : etanol) e seco na estufa a vácuo em torno de 60 °C durante três dias.

A caracterização do polímero foi feita em <sup>1</sup>H-RMN (Fig.8), no IV (Fig.9), no GPC foi determinado o peso molecular e a polidispersão ( $\bar{M}_n = 12.810$  e  $\bar{M}_n/\bar{M}_w = 2,65$ ), e no DSC foi determinada a temperatura de transição vítrea ( $T_g = 217$  °C).

### 2.7.1- Espectro $^1\text{H}$ -RMN do PPE

-Deslocamento Químico ( $\delta$ =ppm): 6,5 (s, 2Harom.) e 2,1 (s, 6H referentes  $\text{CH}_3$ ).

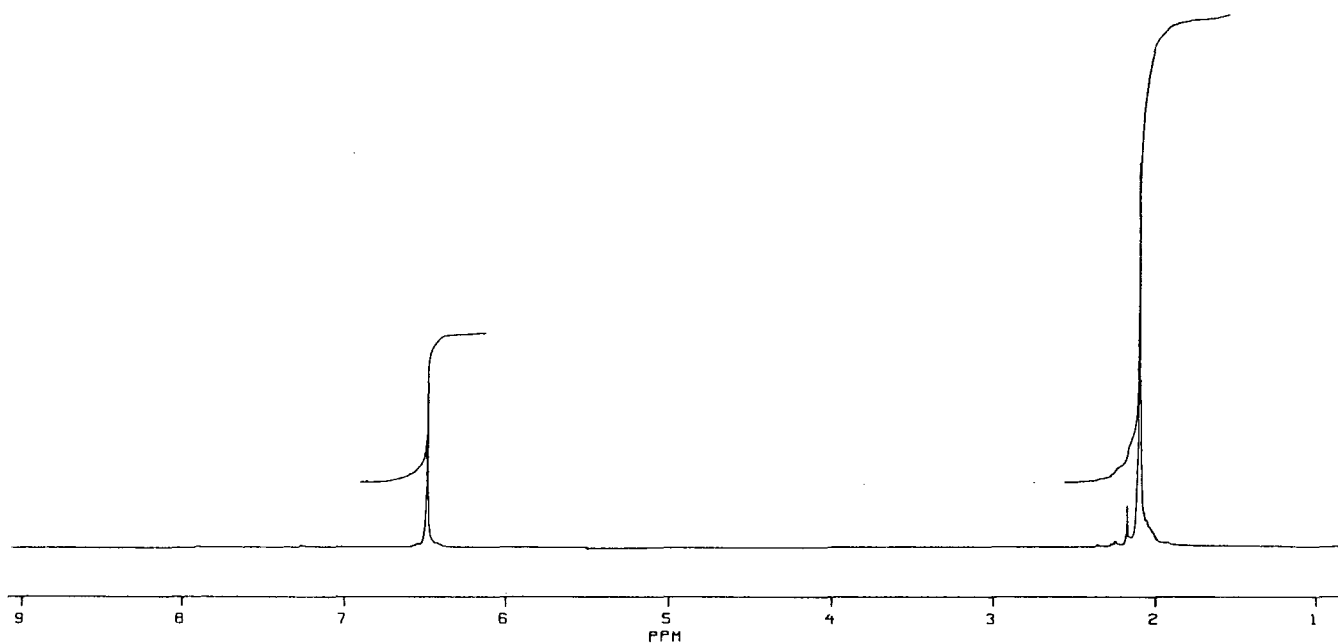


Figura 8: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do PPE em  $\text{CCl}_4$ .

## 2.7.2 Espectro IV do PPE

Assinalamento	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de:	
C = C de aromático	1600 e 1470
CH aromático	3090
CH alifático	2950-2900
C - O - C	1310
C - O	1190
Deformação angular de:	
CH do grupo metila	1380-1340
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromático	960-830



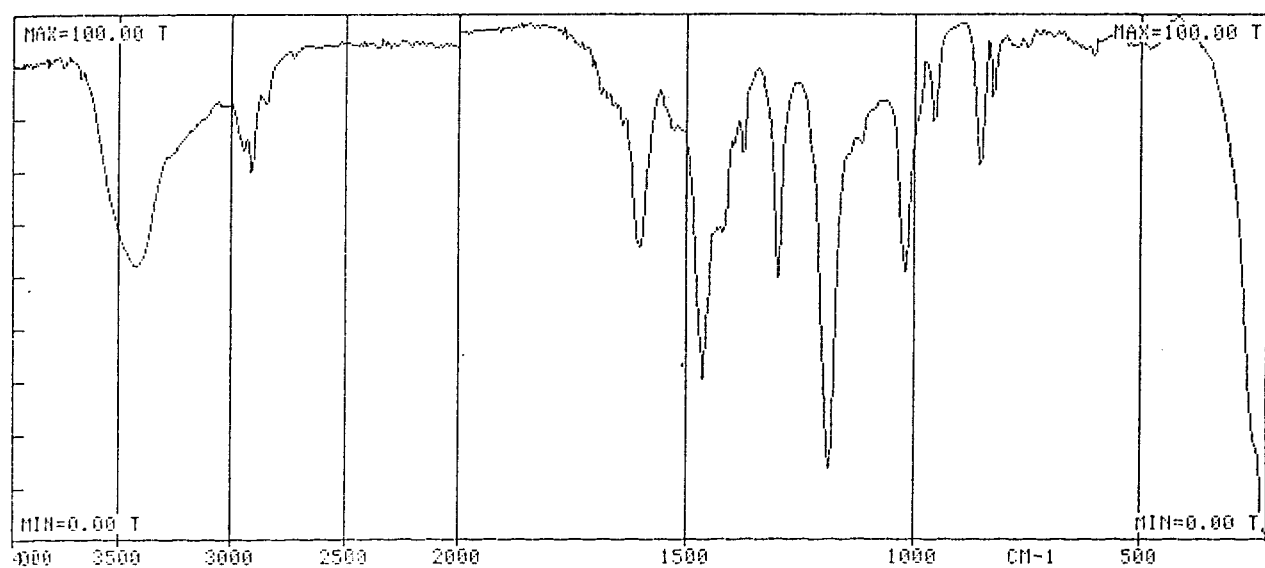


Figura 9: Espectro de infravermelho, em KBr, do PPE.

## 2.8 Caracterização do PPE-UZ

### 2.8.1 Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do PPE-UZ

-Deslocamento Químico ( $\delta$ =ppm): 6,47 (s, 1Harom.); 7,05 - 7,50 (m, 5Harom.); 1,75 - 2,25 (m, 6H, referentes  $\text{CH}_2$ ).

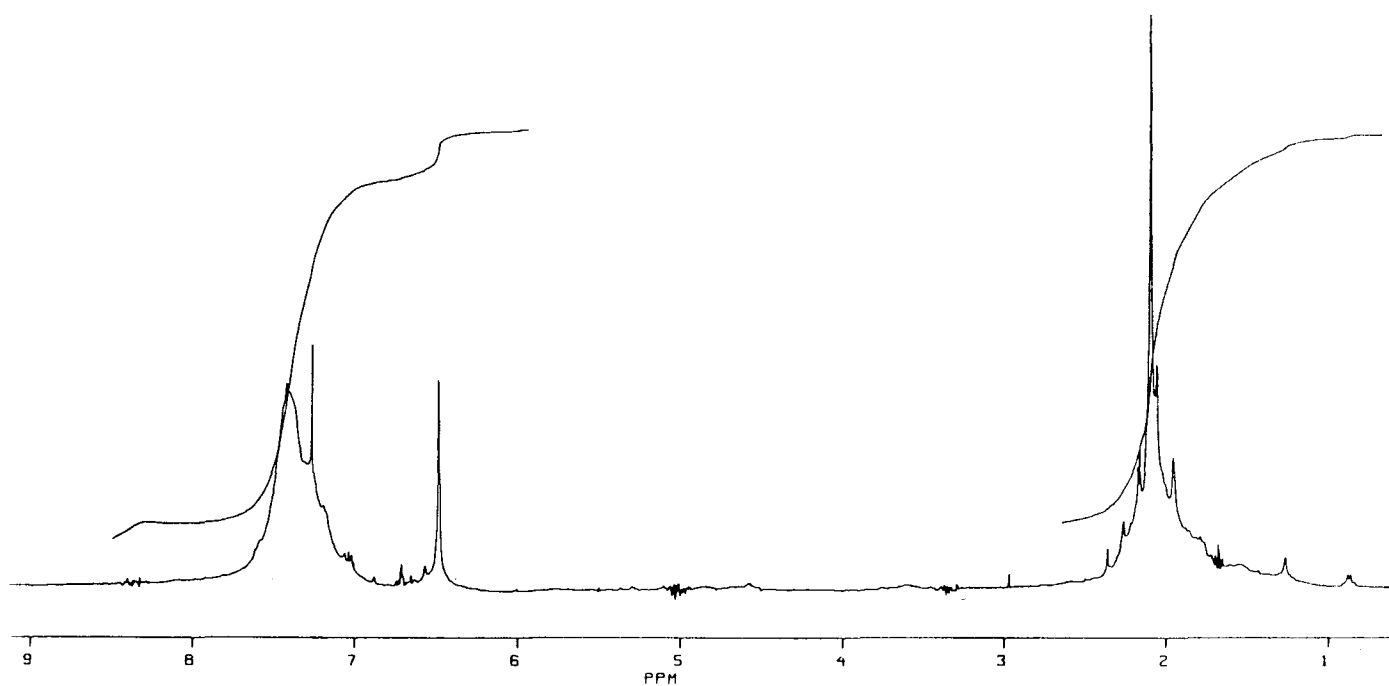


Figura 10: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do PPE-UZ em  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.8.2 Espectro de IV do PPE-UZ

Assinalamento	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de:	
C = C de aromático	1655, 1600 e 1470
CH aromático	3090
CH alifático	2950-2900
C = O	1780 e 1720
C - O - C	1304
C - O	1190
Deformação angular de:	
CH do grupo metila	1380
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromático	855-600

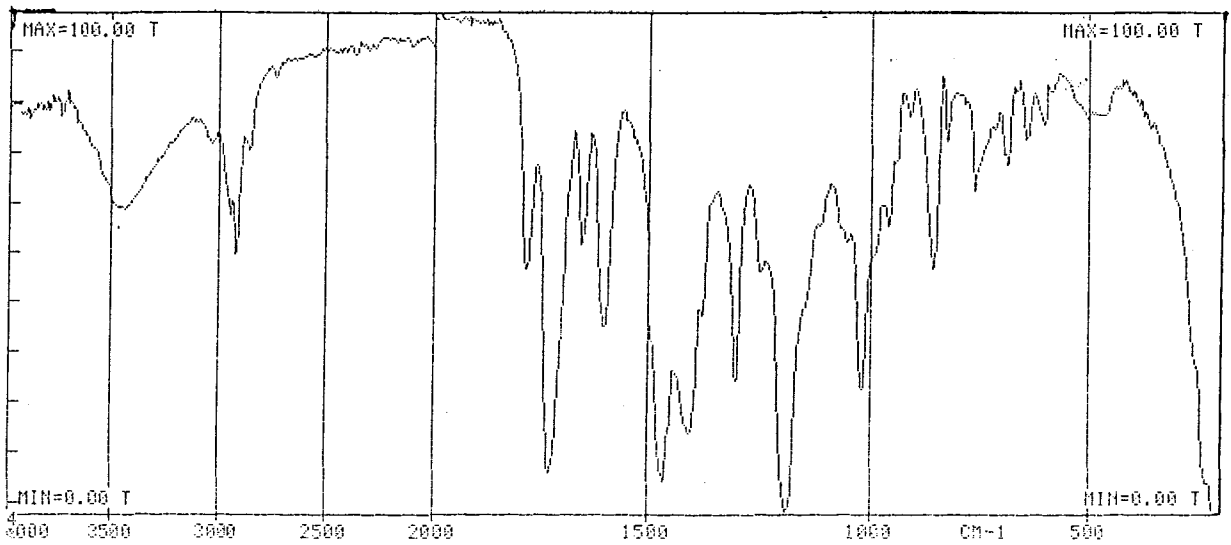


Figura 11: Espectro de infravermelho, em KBr, do PPE-UZ.

## 2.9 Caracterização do Trímero

Assinalamento	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de:	
C = C aromático	1600 e 1470
CH aromático	3090
CH alifático	2950-2900
C - O - C	1310 e 1266
C - O	1190
Deformação angular de:	
CH do grupo metila	1388-1345
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromático	850 e 770

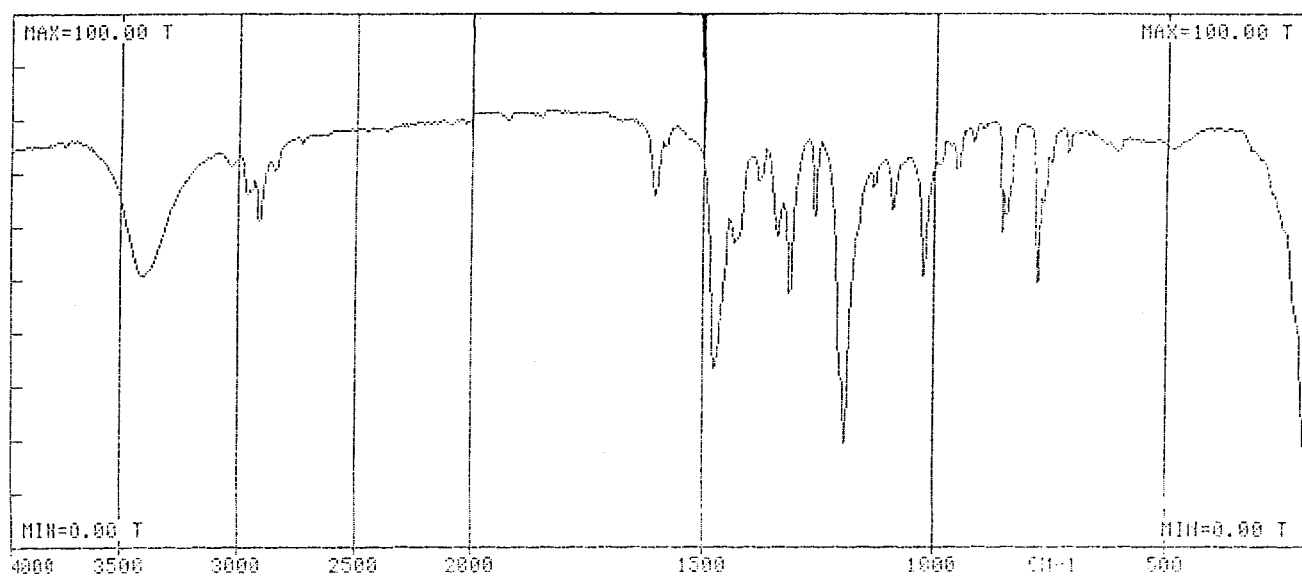


Figura 12: Espectro de infravermelho, em KBr, do trímero.

## 2.10- Caracterização da PhTD-H

Assinalamento	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de:	
N - H (associado)	3180
C = O	1775 - 1690
C = C aromático	1590, 1500 e 1450
CH aromático	3090
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromática	785-760 e 690

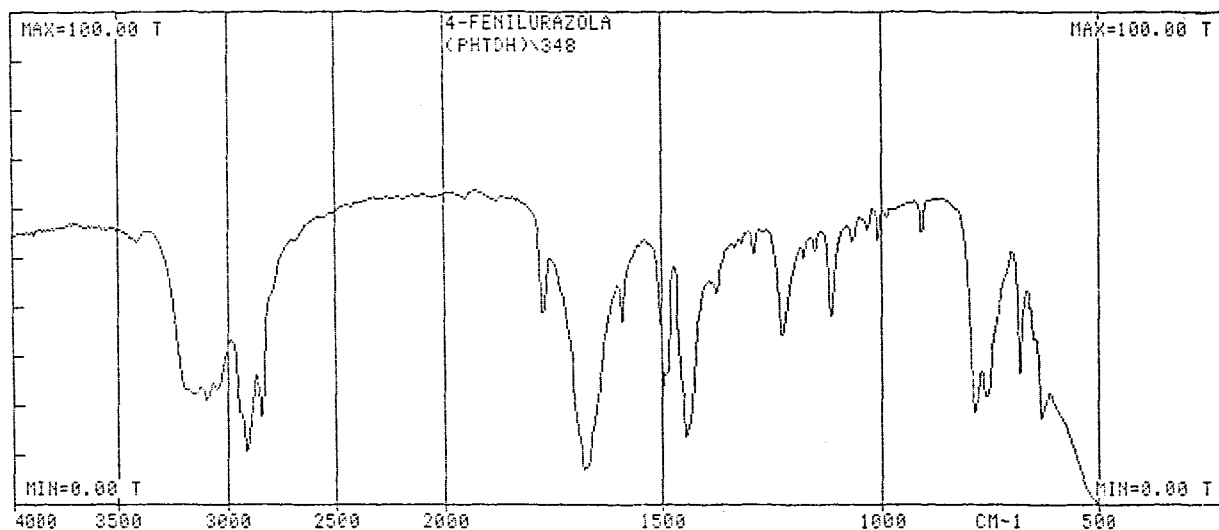


Figura 13: Espectro infravermelho do PhTD-H obtido em Nujol.

## 2.11 Caracterização da PhTD

### 2.11.1- Espectro de IV da PhTD

Assinalamento	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de :	
C = O	1770- 1690
C = C aromático	1590, 1500 e 1450
CH aromático	3090
N = N	1522
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromático	770-730 e 680

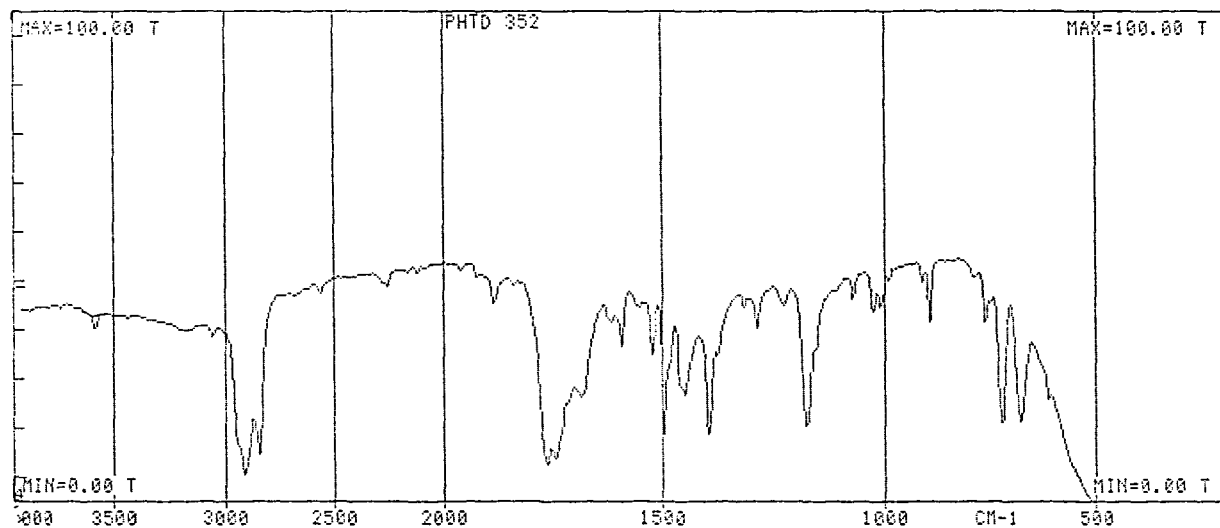


Figura 14: Espectro infravermelho do PhTD obtido em Nujol.



### 2.11.2- Espectro de $^1\text{H}$ -RMN da PhTD

-Deslocamento Químico ( $\delta$ =ppm): 7,46-7,58 (m, 5H<sub>arom.</sub>).

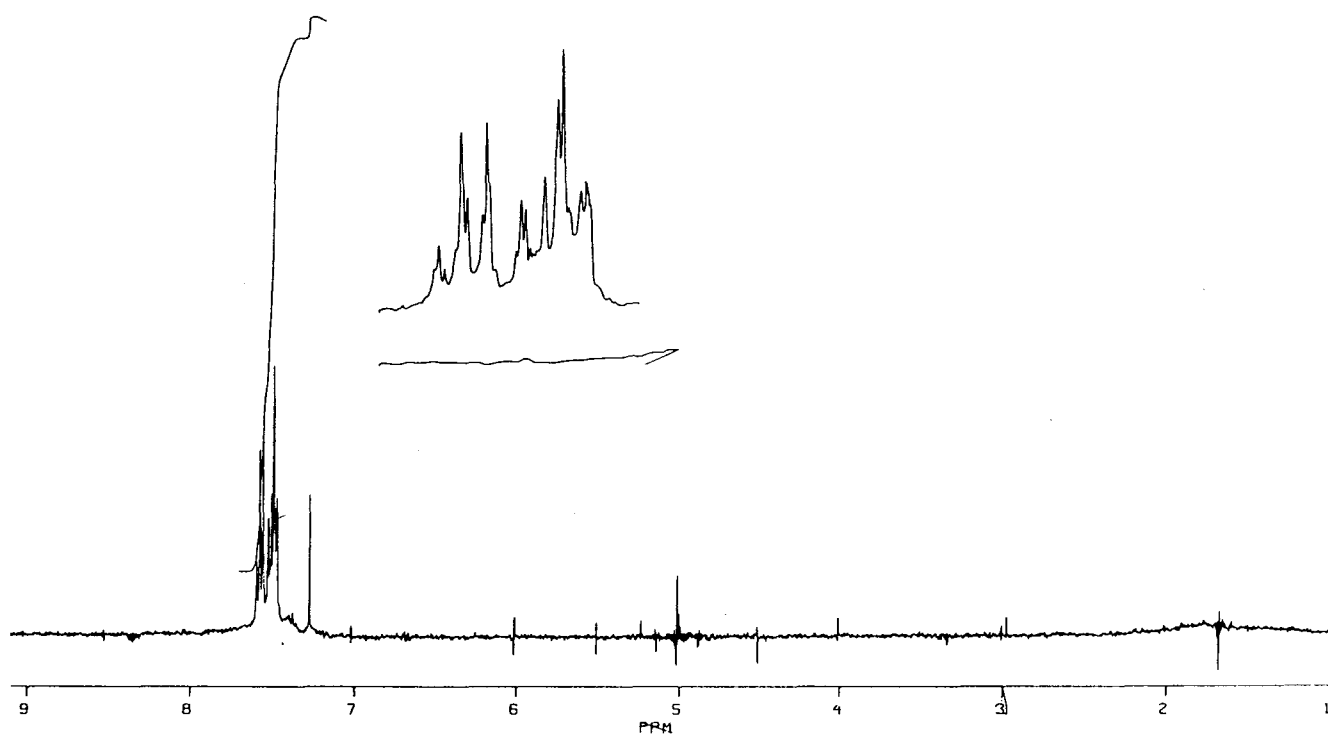


Figura 15: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN da PhTD em  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.12 Medidas Cinéticas

### 2.12.1 Determinação das absorptividades molares

As absorptividades molares para a PhTD foram determinadas na região do visível, na qual possui um pico de absorção máximo devido a transição  $n \rightarrow \pi^*$  (Fig.16), que foi utilizada no monitoramento da reação. O PPE não apresenta absorção na região do visível, pois ele não apresenta grupos com transição nesta região.

A faixa de concentração utilizada para determinação das absorptividades molares varia de valor duas até aproximadamente cinco vezes maior que a faixa de concentração da PhTD utilizada nas reações com o polímero.

A solução de PhTD mais concentrada foi preparada em um balão volumétrico de 25 ml, cuja concentração corresponde a  $3 \text{ mmol.l}^{-1}$ . As demais soluções foram preparadas por diluição de 5 ml, 3 ml e 2 ml desta solução em balões volumétricos de 10 ml e 5 ml de acordo com a concentração molar desejada, obtendo-se assim, 1,8; 1,5 e  $1,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ , respectivamente.

A absorbância destas soluções foram determinadas em espectrofotômetro UV-Visível, utilizando-se solventes puros (orto-diclorobenzeno, clorobenzeno, tolueno e benzeno) como referência.

As absorptividades molares foram determinadas de acordo com a expressão da lei de Beer<sup>70</sup> (Tab.2) e (Fig.17).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

eq. (2.1)

Onde:

A = absorvância

$\varepsilon$  = absortividade molar ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

b = caminho ótico (cm)

C = concentração ( $mol \cdot l^{-1}$ )

Tabela 2 : Absortividades molares de PhTD em diferentes solventes

solvente	$\lambda_{max}$ (nm)	$\varepsilon_p$ ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
$C_6H_5Cl$	545	$221 \pm 3$
$C_6H_6$	543	$234 \pm 1$
$C_6H_5CH_3$	542	$226 \pm 1$
$C_6H_4Cl_2$	547	$200 \pm 3$

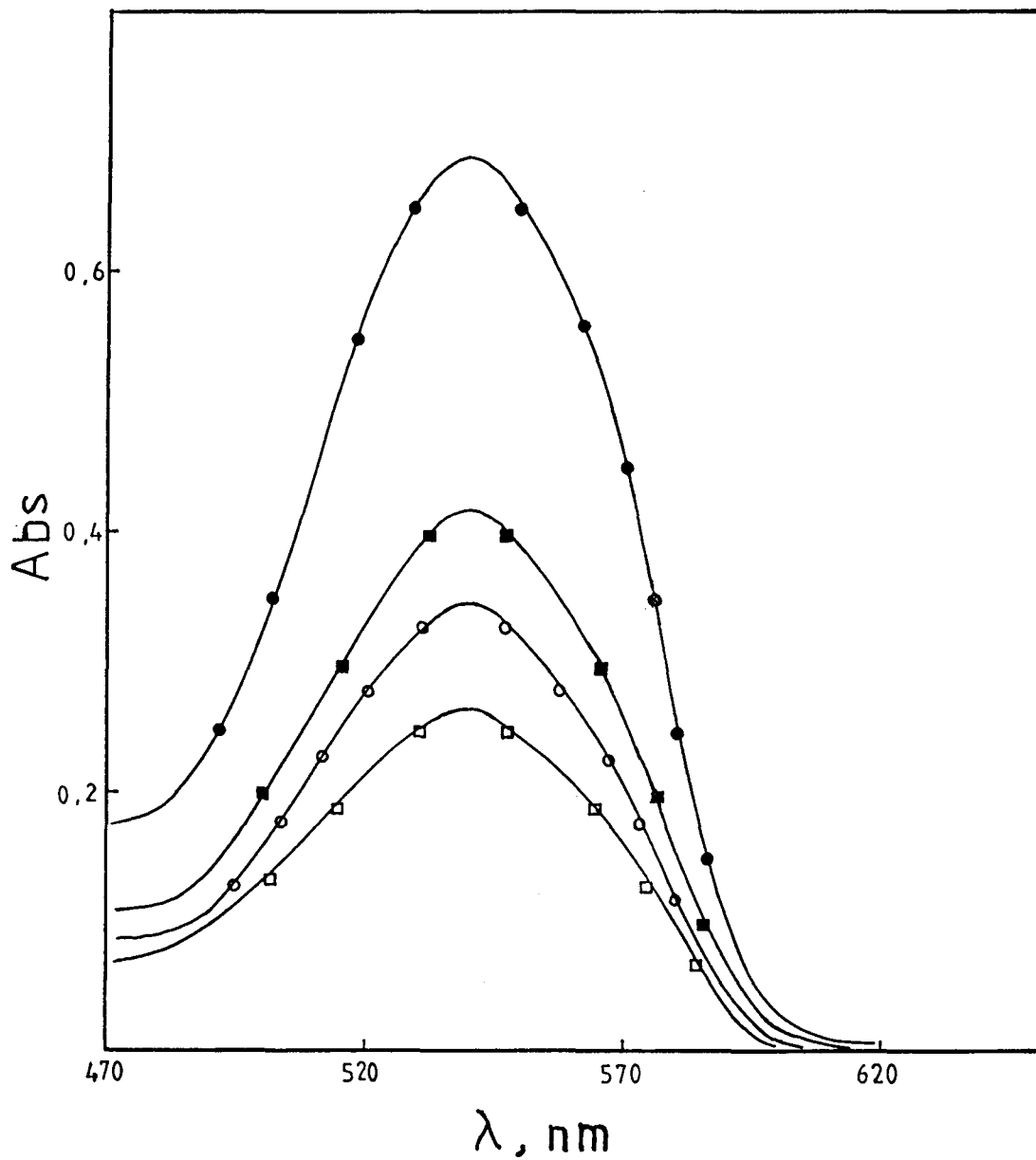


Figura 16: Espectro UV-Visível da PhTD, em benzeno, na região entre 470 e 650 nm. ● [PhTD] = 3 mmol.l<sup>-1</sup>; ■ [PhTD] = 1,8 mmol.l<sup>-1</sup>; ○ [PhTD] = 1,5 mmol.l<sup>-1</sup>; □ [PhTD] = 1,2 mmol.l<sup>-1</sup>.

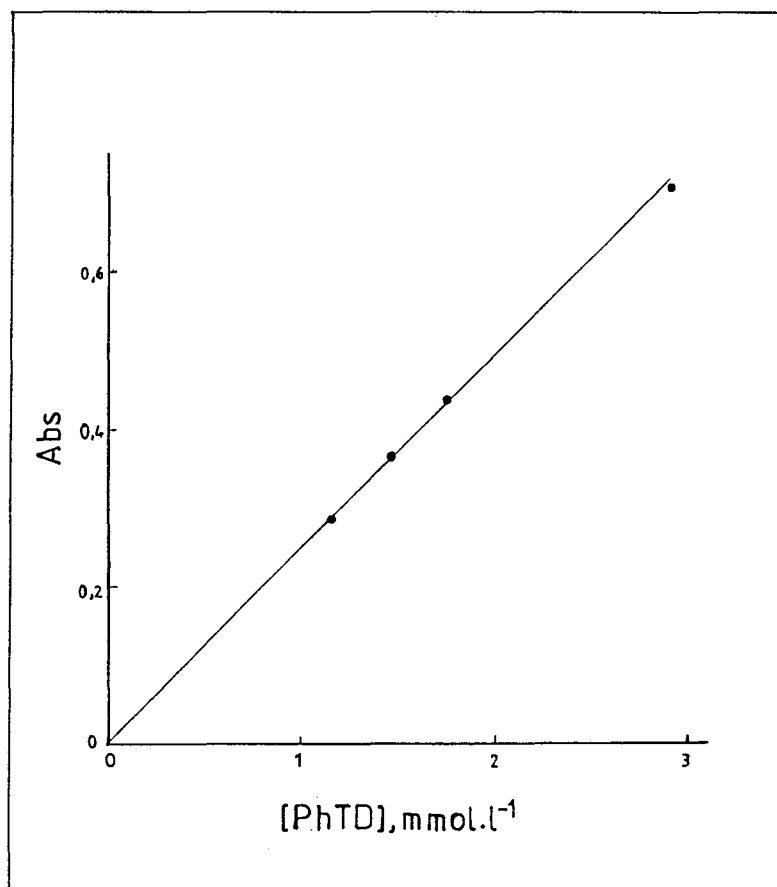


Figura 17: Gráfico da absorção vs concentração para determinação da absorptividade molar da PhTD em benzeno à 543nm.

## 2.12.2 Reação com o Polímero

### 2.12.2.1 - Preparação das soluções de polímero

Em um balão volumétrico foi preparada uma solução mãe de polímero ( $90 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) em clorobenzeno. A partir desta solução foram preparadas as demais soluções por diluições de 5 ml, 3 ml, 2 ml e 1 ml em balões volumétricos de 10 ml; que correspondem as concentrações do polímero de  $45 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $27 \text{ mmol.l}^{-1}$ ,  $18 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $9 \text{ mmol.l}^{-1}$  respectivamente.

Para os experimentos em que a concentração do polímero foi mantida constante preparou-se soluções com concentrações correspondendo a  $1,8 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $18 \text{ mmol.l}^{-1}$ .

### 2.12.2.2 - Preparação das soluções de PhTD

Transferindo-se 7,8 mg de PhTD quantitativamente para um balão volumétrico de 25 ml, obteve-se assim uma solução  $1,8 \text{ mmol.l}^{-1}$ , em clorobenzeno para ser usada no experimento em que a concentração do eletrófilo (PhTD) foi mantida constante.

Para experimentos em que a concentração de PhTD variou foram preparadas soluções de  $3,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $9,0 \text{ mmol.l}^{-1}$  e a partir destas preparou-se por diluições as demais soluções nas concentrações molares desejadas.

### 2.12.3 Reação com o Trímero do PPE

#### 2.12.3.1 - Preparação das soluções do trímero

Em um balão volumétrico de 10 ml foi dissolvido 27 mg do trímero em clorobenzeno, obtendo-se uma solução  $22,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ . A partir desta solução foram preparadas as demais soluções por diluições de 5 ml, 3 ml, 2 ml e 1 ml em balões volumétricos de 10 ml que correspondem as concentrações do trímero de  $11,20 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $6,75 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $4,50 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $2,25 \text{ mmol.l}^{-1}$  respectivamente.

#### 2.12.3.2 - Preparação das soluções de PhTD

A solução de PhTD em clorobenzeno com concentração de  $0,9 \text{ mmol.l}^{-1}$  foi preparada pela adição de 3,9 mg de PhTD em um balão volumétrico de 25 ml. A partir desta solução mãe dilui-se 5 ml em balão volumétrico de 10 ml, obtendo-se uma solução de  $0,45 \text{ mmol.l}^{-1}$ .

#### 2.12.4 Monitoramento cinético por espectroscopia UV-Visível

As reações entre o polímero e a PhTD e também entre o trímero do PPE e PhTD foram monitoradas em espectrofotômetro UV-Visível com célula termostaticada e cubetas de vidro ótico com 1cm de

caminho ótico.

As soluções foram mantidas em um banho termostaticado na temperatura desejada, antes de serem transferidas para célula. Como referência utilizou-se o solvente puro. A amostra foi preparada transferindo-se para cubeta 2ml da solução de polímero e, em seguida, adicionando-se rapidamente 1ml da solução de PhTD e após rápida homogeneização colocou-se a cubeta na célula termostaticada. Para o experimento em que a concentração de PhTD foi mantida em excesso utilizou-se 1 ml da solução de polímero e 2 ml da solução de PhTD para a preparação da amostra na cubeta. O monitoramento da variação da absorbância em função do tempo forneceu a curva cinética da reação (Fig.18).

#### 2.12.5 Monitoramento da reação entre PPE e PhTD por $^1\text{H-RMN}$

A amostra foi preparada por dissolução de 10 mg de PPE em 1ml de tetracloreto de carbono, previamente seco, a essa solução foi adicionado 14,9 mg de PhTD que se dissolveu formando um complexo de cor vinho intenso. Os espectros foram registrados em diferentes tempos à  $30^\circ\text{C} \pm 1$ , sendo usado como referência interna tetrametilsilano (TMS).



### 2.13 Análise dos Dados

As análises dos dados obtidos experimentalmente foram realizadas utilizando-se os programas MIKN e IMKN (Apêndice A) escrito em linguagem basic. O programa permite o cálculo, através de regressão linear, das constantes aparentes de velocidade da reação admitindo-se uma cinética monofásica e/ou bifásica.

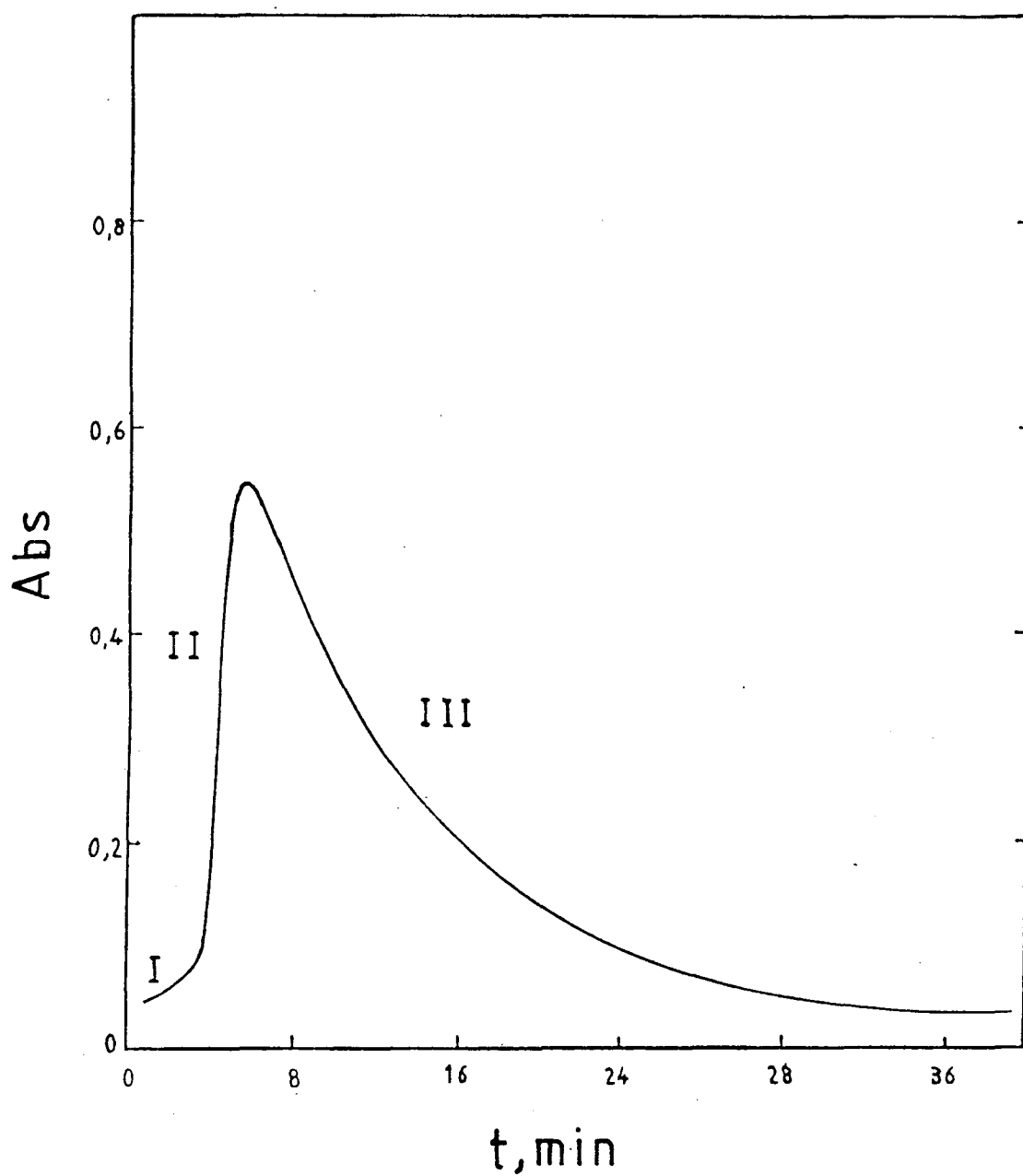


Figura 18: Espectro de UV-Visível para a reação entre PPE e PhTD, em função do tempo.  $[PPE] = 12 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ; em  $C_6H_5Cl$  à  $30^\circ C$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$ .

## CAPÍTULO III

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Comportamento Cinético

##### 3.1.1 Estabilidade da PhTD em $C_6H_5Cl$

A solução de PhTD em clorobenzeno demonstra uma boa estabilidade<sup>11,12</sup>, ao contrário do que foi descrito por Hall no seu experimento da reação entre PhTD e dimetoxibenzenos em diclorometano. Hall<sup>9</sup> observou aumentos significativos nas constantes de velocidade à medida que aumentava o tempo de exposição das soluções à luz fluorescente e temperatura ambiente. Ele atribuiu esta variação ao crescimento da concentração do radical Urazolil durante a reação (Fig. 19). Tal comportamento não foi observado para solução de PhTD em clorobenzeno em nosso experimento.

A partir de uma solução  $1,8 \text{ mmol l}^{-1}$  de PhTD em clorobenzeno fez-se o monitoramento da reação com 20 vezes PPE em excesso à  $30^\circ\text{C}$ . As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem obtidas ( $k'$ ) para soluções de PhTD, deixadas sob luz fluorescente e temperatura ambiente em diferentes tempos, não apresentaram diferenças apreciáveis em seus valores (Tab.3). Os tempos de

exposição das soluções tomadas para o monitoramento das reações variaram de 0 a 6 horas. Durante este mesmo intervalo de tempo não houve variação na absorvidade molar ( $\epsilon_p$ ) para solução de PhTD.

Acredita-se que não houve formação do radical Urazolil no experimento realizado em clorobenzeno e que as condições de pseudo-primeira ordem foram mantidas. Sendo assim, obteve-se apenas uma reta das medidas cinéticas na etapa determinante da velocidade da reação (Fig.20).

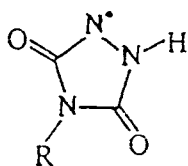


Figura 19: Radical urazolil

Tabela.3 : Variação da constante de velocidade com o tempo de exposição das soluções.  $[PPE] = 12 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$

$k'_g \text{ s}^{-1} \times 10^3$	tempo (h)
1,57	0
1,60	2
1,65	4
1,62	6

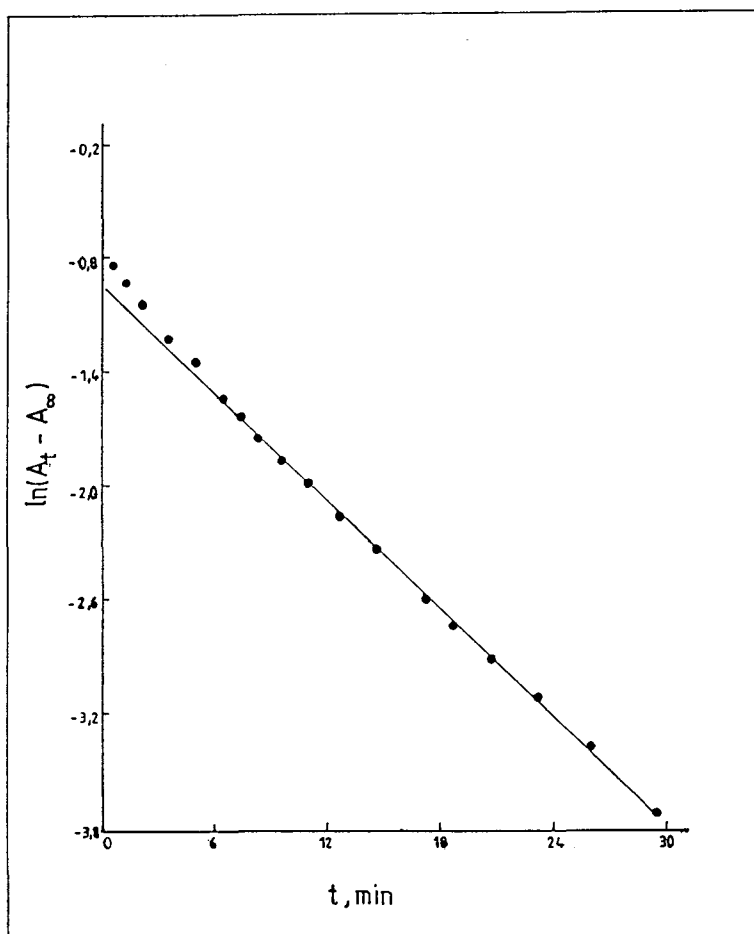


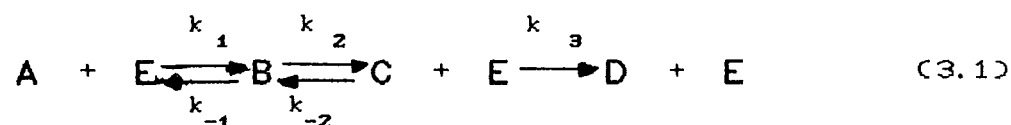
Figura 20: Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln(A_t - A_\infty)$ ) em função do tempo ( $t$ ) para a reação entre PPE e PhTD.

$[PPE] = 12 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $C_6H_5Cl$ ; 520 nm; 30 °C.

Tempo de exposição da solução de PhTD de quatro horas.

### 3.1.2 Esquema Cinético

O esquema cinético para a reação da PhTD com o polímero pode ser descrito esquematicamente por:



A solução das equações diferenciais desta reação torna-se difícil pelo fato de serem de segunda ordem. No entanto a solução pode ser simplificada alterando-se as condições experimentais, por exemplo utilizando-se um grande excesso de polímero, representado por E (expresso em mol de mero), sobre a concentração de PhTD, representada por A. Neste caso a concentração de E passa a ser praticamente constante.

Assim o esquema cinético original reduz-se a um de pseudo-primeira ordem.



Onde:

$$k'_1 = k_1 \cdot [E]$$

$$k'_3 = k_3 \cdot [E]$$

Considerando que  $k'_1 \gg k'_{-1}$  e  $k_2 \gg k_{-2}$  o esquema cinético (3.2) poderá ser simplificado para:



Onde: A, B, C e D representam as concentrações, em um determinado tempo, das espécies A, B, C e D respectivamente.

No entanto considerando que a formação da espécie D, sob determinadas condições, somente ocorre ao final da formação de C, ou seja, a destruição de C e formação de D ocorrem em tempos bem distintos, não havendo acoplamento de tempo entre a formação de C e D.

Sendo assim, a equação (3.3) pode ser separada em duas outras, a primeira envolve a formação de C apresentando comportamento característico das reações em série (consecutivas) de primeira ordem como ilustrado na Fig. 21.<sup>71</sup>

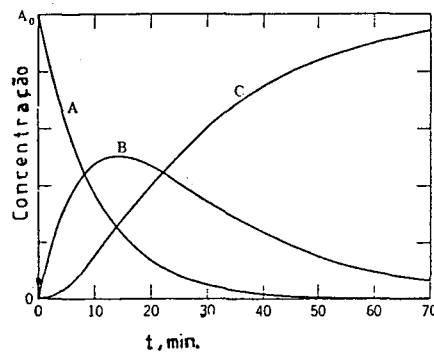
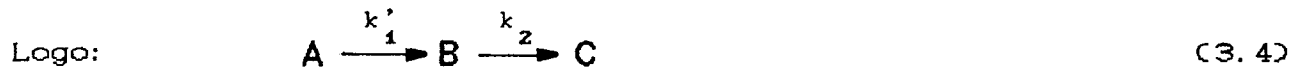


Figura 21: Representação esquemática do comportamento das espécies A, B e C em função do tempo (concentração vs tempo), para reações de primeira-ordem em série.<sup>71</sup>



Passaremos a analisar separadamente as etapas de formação de C e D.

As equações diferenciais correspondentes à etapa de formação de C podem ser descrita por:

$$\frac{dA}{dt} = -k'_1 \cdot A \quad (3.6)$$

$$\frac{dB}{dt} = k'_1 \cdot A - k_2 \cdot B \quad (3.7)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot B \quad (3.8)$$

Integrando-se a equação 3.6 obtêm-se:

$$A = A_0 \cdot e^{-k'_1 t} \quad (3.9)$$

Onde  $A_0$  é a concentração inicial de A.

Substituindo 3.9 em 3.7 e integrando para  $B_0 = 0$ , tem-se:

$$B = A_0 \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} (e^{-k'_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3.10)$$

Considerando que:

$$A_0 = A + B + C \quad (3.11)$$



Então a concentração de C será dada por:

$$C = A_0 \left[ 1 + \frac{1}{k'_1 - k_2} \left( k_2 \cdot e^{-k'_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_2 t} \right) \right] \quad (3.12)$$

Admitindo que no final da reação de formação de C predomina  $k_2 t$ , sobre  $k'_1 t$  a eq. 3.12 torna-se:

$$C = A_0 \left[ 1 + \frac{1}{k'_1 - k_2} \left( -k'_1 \cdot e^{-k_2 t} \right) \right] \quad (3.13)$$

$$\ln C = \ln A_0 - \ln A_0 \frac{k'_1}{k'_1 - k_2} (-k_2 t) \quad (3.14)$$

Se a condição imposta à eq. (3.14),  $k_2 > k'_1$ , para tempos mais longos é válida, então espera-se que um gráfico de  $\ln C$  vs  $t$  forneça uma curva cuja a porção inicial (tempos pequenos), uma reta, obedece a condição  $k'_1 t > k_2 t$ . Para tempos maiores a reta inicial sofre uma curvatura até que uma nova porção, reta final, se estabeleça para  $k_2 t > k'_1 t$ . A análise dos dados experimentais revela este comportamento.

A etapa de formação da espécie D envolverá apenas uma equação diferencial, a partir da qual pode ser obtida a concentração de D.

$$\frac{dD}{dt} = k'_3 \cdot C \quad (3.15)$$

Considerando que para tempo infinito  $C = A_0$ , ou seja, todo  $A_0$  é convertido em  $C$ , a eq. 3.15 resultará

$$\frac{dD}{dt} = k'_3 \cdot A_0 \quad (3.16)$$

Se esta suposição é válida espera-se obter uma reta na etapa do decaimento da espécie  $C$ . Tal comportamento foi observado experimentalmente (Fig.24).

### 3.1.3. Influência da concentração do polímero

A partir de soluções de PhTD e PPE em clorobenzeno realizou-se uma série de experimentos da reação entre PhTD e PPE em condições de pseudo-primeira ordem com relação à concentração da PhTD ( $0,6 \text{ mmol l}^{-1}$ ). As concentrações de polímero utilizadas foram: 6 ; 12 ; 18 e  $30 \text{ mmol l}^{-1}$ .

As curvas cinéticas (Abs. vs t) obtidas durante o monitoramento das reações à 520 nm revelam três estágios distintos (Fig.18). O estágio inicial (I) é caracterizado por um período de indução. O segundo estágio (II) apresenta um rápido e intenso crescimento na absorção até um valor limite. A solução apresenta inicialmente coloração rósea cuja intensidade aumenta com o tempo durante o estágio (II), levando à formação de um complexo de cor vinho intensa. No terceiro estágio (III) ocorre o decaimento lento da absorção até coloração amarelo-claro.

À medida que se aumenta a concentração de PPE

observa-se uma diminuição na extensão do estágio I e um aumento correspondente nas constantes de velocidade para os estágios II e III (Tab.4) e (Fig.22). Em geral, cada valor relatado para uma constante de velocidade observada ( $k_{obs,2}$ ) e para constante de velocidade aparente ( $k'_3$ ) representa uma média de quatro valores experimentais obtidos pela inclinação da reta do gráfico do  $\ln(A_\infty - A_t)$  vs tempo, para segunda etapa, (Fig.23) e  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs tempo para terceira etapa da reação (Fig.24), respectivamente.

A constante de velocidade de segunda ordem (real) corresponde à inclinação da reta obtida a partir do gráfico de  $k'_3$  vs [PPE] (Fig.26), e valor encontrado para esta constante de velocidade de segunda ordem foi :  $k_3 = 0,12 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Para a segunda etapa não foi possível obter o  $k_2$  devido a complexidade desta.

$$k = k' / [\text{PPE}] \quad (3.17)$$

O comportamento da curva cinética para a segunda etapa leva a crer que este estágio não é um processo muito simples. Acredita-se que na realidade a constante de velocidade observada nesta etapa corresponda a uma combinação das constantes de velocidades  $k'_1$  e  $k_2$ . Esta suposição tem como base o comportamento observado nos gráficos do  $\ln(A_\infty - A_t)$  vs tempo, os quais mostram uma tendência a curvatura à medida que a velocidade aumenta e o

período de indução (estágio I) diminui, ambos com o aumento da concentração do polímero.

A linearidade até um valor limite da concentração de polímero é observada no gráfico de  $k'_3$  vs [PPE], (Fig. 26).

Considerando que esta reação ocorre via substituição eletrofílica aromática, portanto este processo pode envolver a formação de estados de transição e/ou intermediário como complexo  $\pi$  e complexo  $\sigma$  por exemplo.<sup>29,36,72</sup> Os experimentos realizados nos itens posteriores tentam evidenciar a natureza do complexo formado na segunda etapa da reação por ser o intermediário mais estável. Acredita-se que no II estágio ocorra a formação de um complexo  $\sigma$  (íon benzenônio ou arênio)<sup>73</sup> devido à união do eletrófilo com átomo de carbono do núcleo benzênico (4) Fig. 38. Neste complexo  $\sigma$  ocorre a "perda momentânea da aromaticidade", pois cinco átomos de carbono apresentam hibridização  $sp^2$  enquanto que o sexto carbono, ao qual estará ligado o eletrófilo e o hidrogênio, apresentará hibridização  $sp^3$ .<sup>53,72</sup>

O estágio I (período de indução) pode ser atribuído à formação do complexo  $\pi$ . Este complexo forma-se e dissocia-se rapidamente, não ocorrendo praticamente perturbação na distribuição eletrônica do núcleo aromático, pois não há ligação covalente ou iônica propriamente dita. Ocorrendo uma interação do tipo ácido-base entre o eletrófilo e os elétrons  $\pi$  básicos do anel aromático.

Ao contrário da maioria das reações de substituição

eletrofílica aromática<sup>74,75,32</sup> em que a etapa determinante da velocidade da reação é a formação do complexo  $\sigma$  neste presente trabalho propõe-se que a etapa rápida da reação (estágio II) corresponda à formação do complexo  $\sigma$ , sendo a etapa lenta atribuída à saída do próton. Este comportamento já foi observado em algumas reações como Mercuriação e Diazotização em sistemas aromáticos polisubstituído.<sup>49,72,76</sup>

Um exemplo de reação de mercuração cujas etapas envolvidas no processo assemelham-se ao comportamento observado no presente trabalho, foi realizado por Kresge e Brown.<sup>76</sup> Eles observaram que na mercuração do benzeno e alguns de seus derivados, por um par de íons perclorato de acetato de mercúrio II, o ataque do eletrófilo ao substrato aromático é rápido e reversível, sendo a perda do intermediário (complexo  $\sigma$ ) a etapa determinante da velocidade da reação.

Os resultados obtidos nos experimentos revelam que a etapa lenta da reação é retardada por grupos elétron-doadores e acelerada por grupos elétron-aceitadores, mas no entanto eles consideraram que o efeito dos substituintes na velocidade total da reação pode ser o mesmo esperado para reações de substituição eletrofílica aromática que operam através de outros mecanismos. Assim eles concluíram que substituintes elétron-aceitadores no substrato aromático tornam a etapa de saída do próton mais rápida, transferindo-se o mecanismo para um no qual a etapa de formação do complexo  $\sigma$  é lenta.

Tabela 4 : Efeito da concentração do polímero na velocidade da reação.  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  em  $C_6H_5Cl$  à  $30^\circ C$ .

$k_{obs,z}^a \text{ s}^{-1} \times 10^3$	$[PPE] \text{ mmol.l}^{-1}$	$k_g^b \text{ s}^{-1} \times 10^3$
11,0	6	0,75
27,0	12	1,60
32,0	18	2,27
43,0	30	3,57

a =  $k_{obs}$  para o monitoramento em 445 nm.

b =  $k_{obs}$  para o monitoramento em 520 nm.

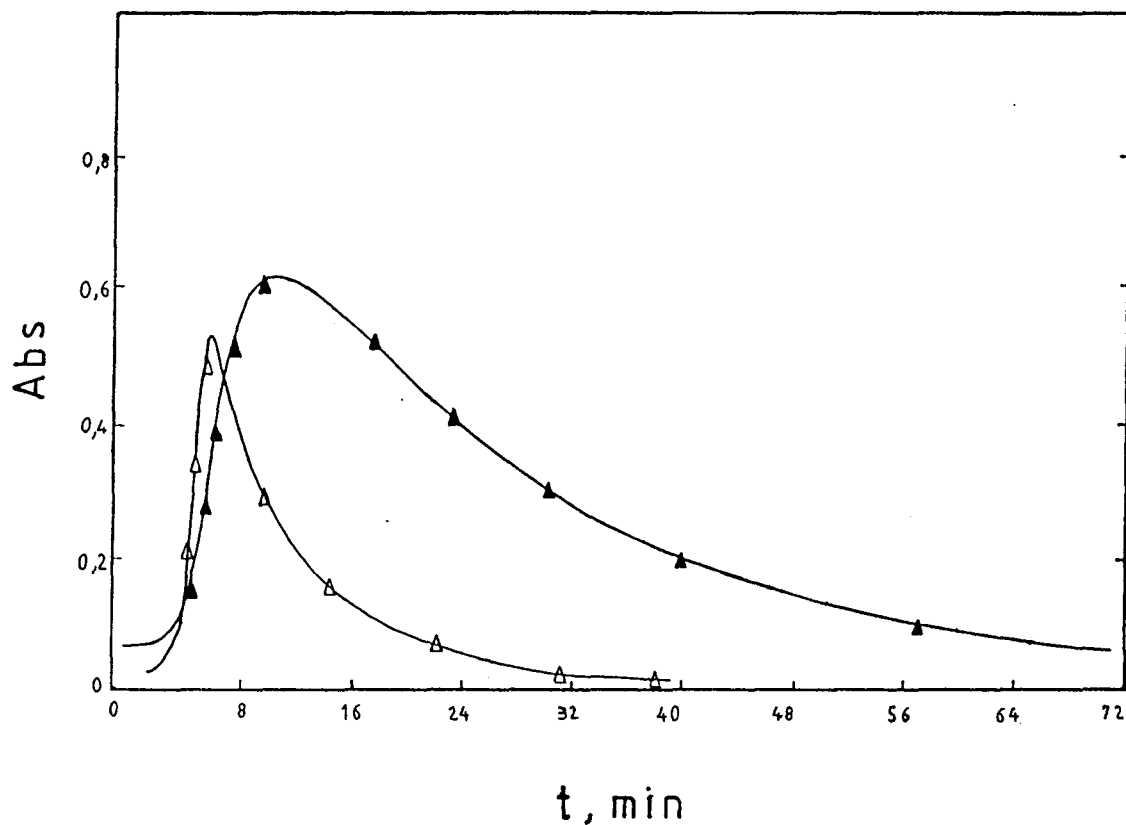


Figura 22: Espectro de UV-Visível para a reação entre PPE e PhTD, em função do tempo, em  $C_6H_5Cl$  à  $30^\circ C$ ,  $\lambda=520$ .

▲  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PPE] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;

Δ  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 18 \text{ mmol.l}^{-1}$ .

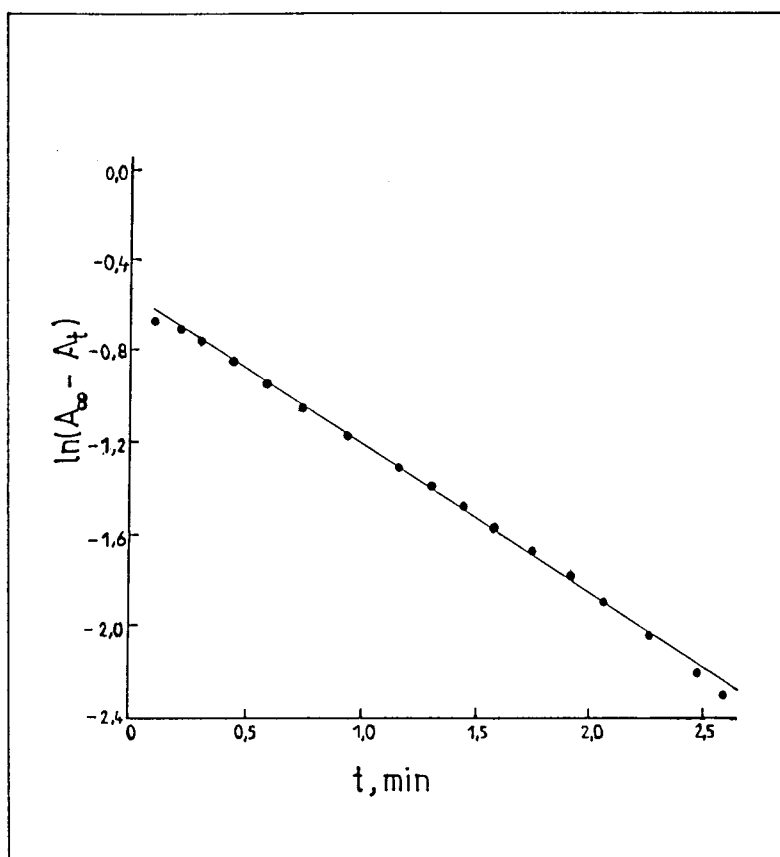


Figura 23: Variação do logaritmo natural da absorbância ( $\ln(A_{\infty} - A_t)$ ) em função do tempo ( $t$ ) para a reação entre PPE e PhTD.

$[PPE] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $C_6H_5Cl$ ; 445 nm; 30 °C.



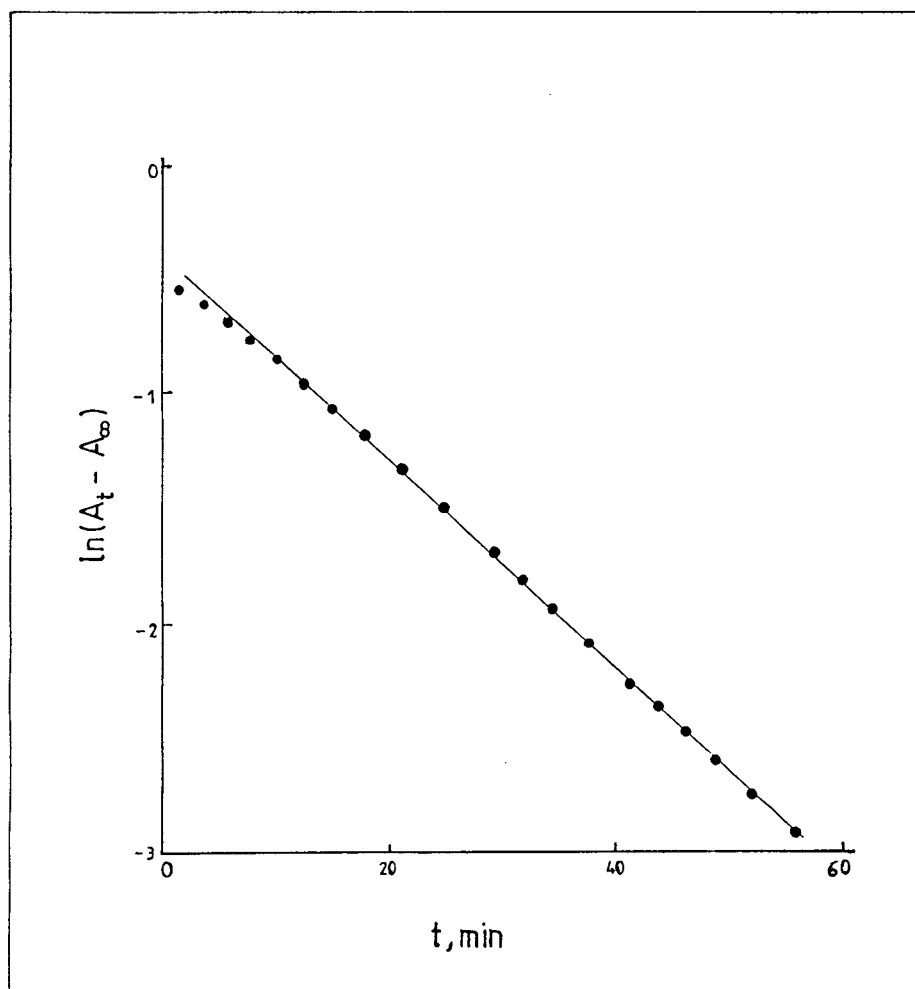


Figura 24: Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln(A_t - A_\infty)$ ) em função do tempo ( $t$ ) para a reação entre PPE e PhTD.

$[PPE] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[PhTD] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $C_6H_5Cl$ ; 520 nm; 30 °C.

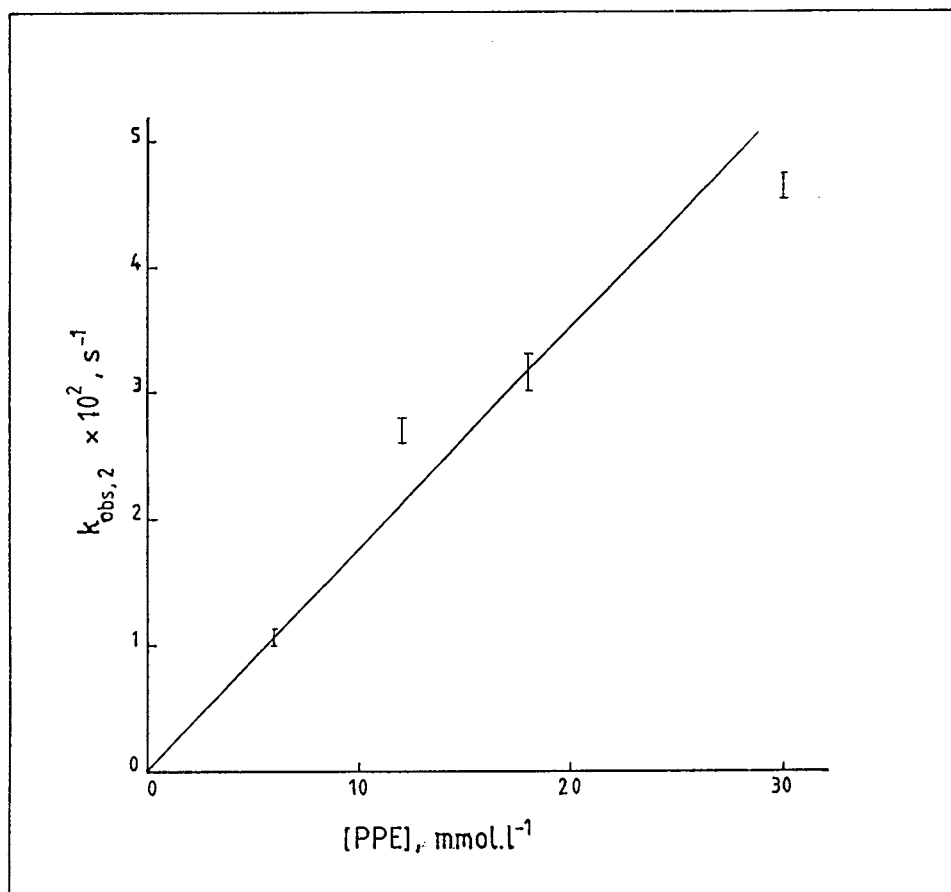


Figura 25: Variação da constante de velocidade para a segunda etapa da reação ( $k_{obs,2}$ ) em função da concentração de PPE.

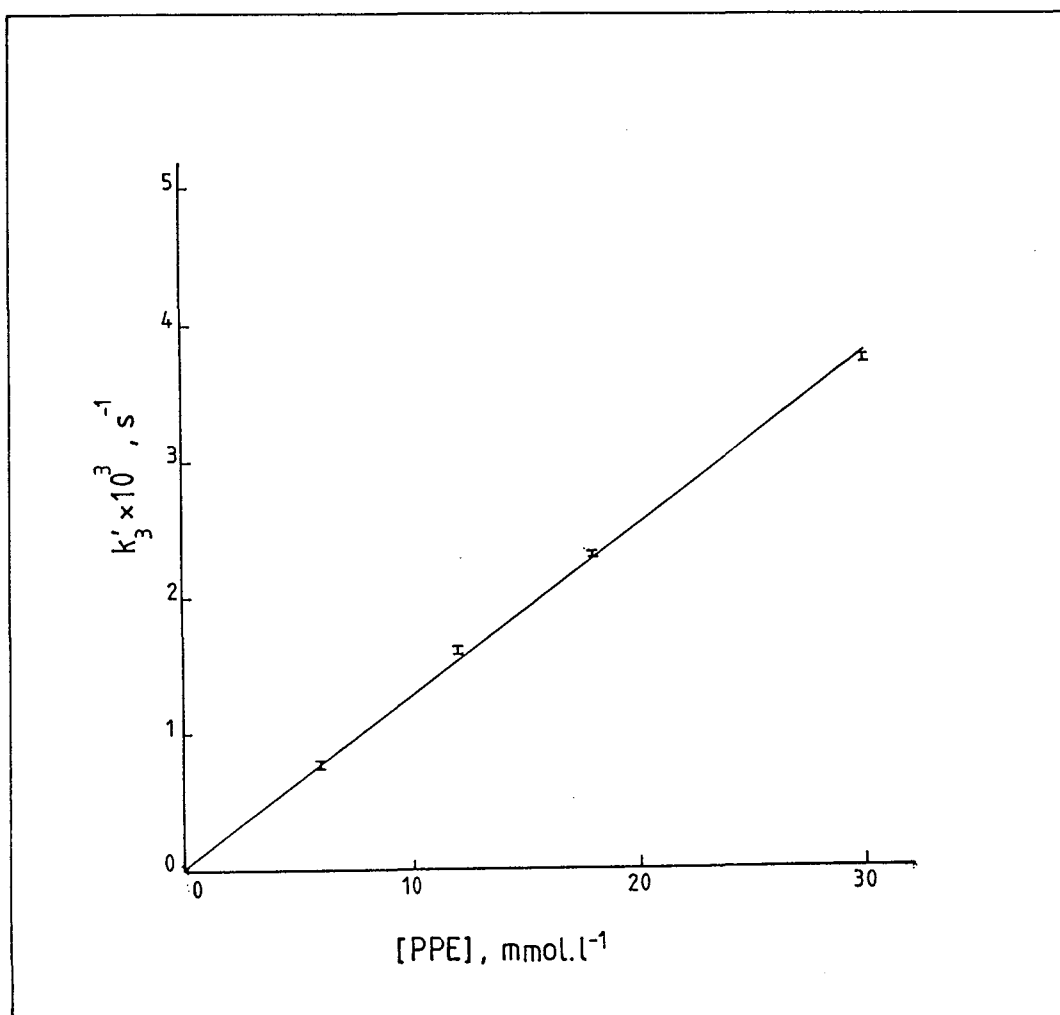


Figura 26: Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da terceira etapa da reação ( $k'_3$ ) em função da concentração de PPE.

### 3.1.4 Influência da temperatura na velocidade da reação

A equação de Arrhenius permite verificar se a ordem da reação está sendo mantida. Logo, o experimento a seguir foi realizado não visando apenas a determinação dos parâmetros de ativação, mas também observar se a equação de Arrhenius está sendo obedecida.

A dependência das velocidades de reação com relação à temperatura é, geralmente, expressa pela equação de Arrhenius<sup>77</sup> :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3.18)$$

integrando tem-se,

$$\ln K = - E_a / RT + \text{constante} \quad (3.19)$$

Onde:

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

$K$  = constante de velocidade da reação

$R$  = constante universal dos gases ideais

$T$  = temperatura absoluta (K)

Quando esta equação for obedecida o gráfico de  $\ln k$  vs  $1/T$  será linear sendo válida para processos simples. A energia de ativação pode ser obtida diretamente do gráfico, pois a inclinação da reta é igual a  $- E_a / R$ .

Tem-se também que :

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln K^\ddagger \quad (3.20)$$

e

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (3.21)$$

Onde:

$\Delta G^\ddagger$  = diferença de energia livre entre o complexo ativado e os reagentes.

$K^\ddagger$  = constante de equilíbrio para formação de complexo ativado a partir dos reagentes.

$\Delta H^\ddagger$  = diferença de entalpia entre o complexo ativado e os reagentes.

$\Delta S^\ddagger$  = diferença de entropia entre o complexo ativado e os reagentes.

A entalpia de ativação é relacionada à energia de ativação por :

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3.22)$$

Experimentalmente verifica-se que  $\Delta H^\ddagger$  é aproximadamente igual a  $E_a$ .

De acordo com a equação de Eyring<sup>77</sup> os valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$  podem ser obtidos a partir do gráfico  $\ln K/T$  vs  $1/T$ , onde  $\Delta H^\ddagger$  corresponderá à inclinação da reta e  $\Delta S^\ddagger$  a intersecção.

$$K = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \exp. \left( \frac{-\Delta H^\ddagger}{R \cdot T} \right) \quad (3.23)$$

Onde:

$N$  = número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$h$  = constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ )

$K = K^\ddagger \cdot RT / Nh$

A reação entre o PPE e PhTD foi efetuada em seis temperaturas diferentes 293 K, 298 K, 303 K, 308 K, 318 K e 323 K seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os valores para as constantes de velocidade  $k_{obs,2}$  e  $k'_9$  fornecidos na tabela 5 mostram a variação crescente destas constantes de velocidade com o aumento da temperatura. A figura 27 e a figura 28, mostram o gráfico do  $\log(k_{obs,2})$  vs  $1/T$  e  $\log(k'_9)$  vs  $1/T$ , respectivamente. Enquanto que a figura 29 e a figura 30 mostram o gráfico do  $\log(k_{obs,2}/T)$  vs  $1/T$ , e  $\log(k'_9/T)$  vs  $1/T$ , respectivamente, para a reação entre o PPE e a PhTD. O valor encontrado para a energia de ativação é  $21,25 \pm 0,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; para a entalpia de ativação é  $18,72 \pm 0,02 \text{ kJ mol}^{-1}$  e para a entropia de ativação é  $-252,77 \pm 0,02 \text{ u.e.}$  na etapa rápida da reação. Para a etapa lenta da reação a energia de ativação é  $43,24 \pm 0,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; a entalpia de ativação é  $40,63 \pm 0,01 \text{ kJ mol}^{-1}$  e a entropia de ativação é  $-161,24 \pm 0,01 \text{ u.e.}$

Os valores obtidos para a entropia de ativação indicam que a reação requer uma orientação específica dos reagentes, e que a formação do intermediário é um estado mais ordenado que o estado inicial, devido ao grande valor negativo do  $\Delta S^\ddagger$ .

O fato de ter-se uma relação linear entre o logaritmo decimal da constante de velocidade e o inverso da temperatura, na faixa de temperatura considerada, comprova que a ordem da reação é mantida, pois a equação de Arrhenius é obedecida (Fig.28).

Tabela 5 : Efeito da temperatura na velocidade da reação.

[PPE] = 6 mmol.l<sup>-1</sup> e [PhTD] = 0,6 mmol.l<sup>-1</sup> em C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl.

$k_{obs,2}^a \text{ s}^{-1} \times 10^9$	T (K)	$k_g^b \text{ s}^{-1} \times 10^4$
9,47	293	3,84
10,42	298	5,87
13,25	308	10,72
18,57	318	16,67
21,50	323	20,50

a = K<sub>obs</sub> para o monitoramento em 445 nm

b = K<sub>obs</sub> para o monitoramento em 520 nm

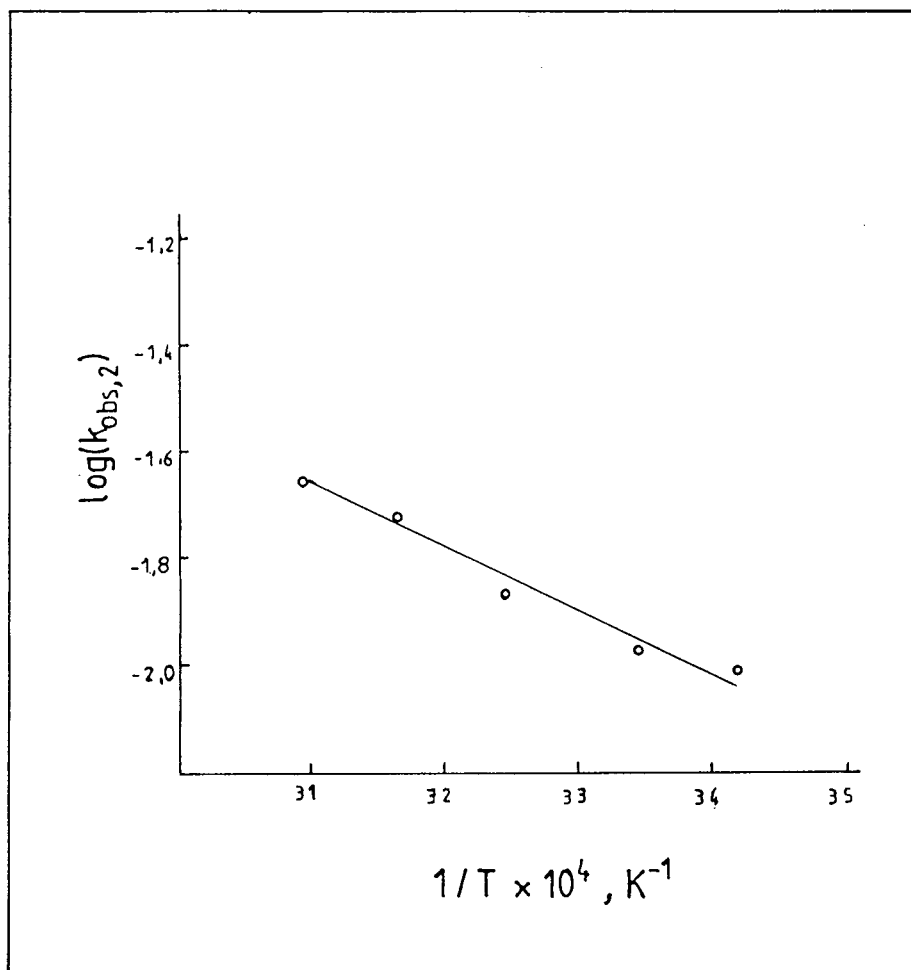


Figura 27: Logaritmo decimal das constantes de velocidade  $\log(k_{obs,2})$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ). Gráfico de Arrhenius.



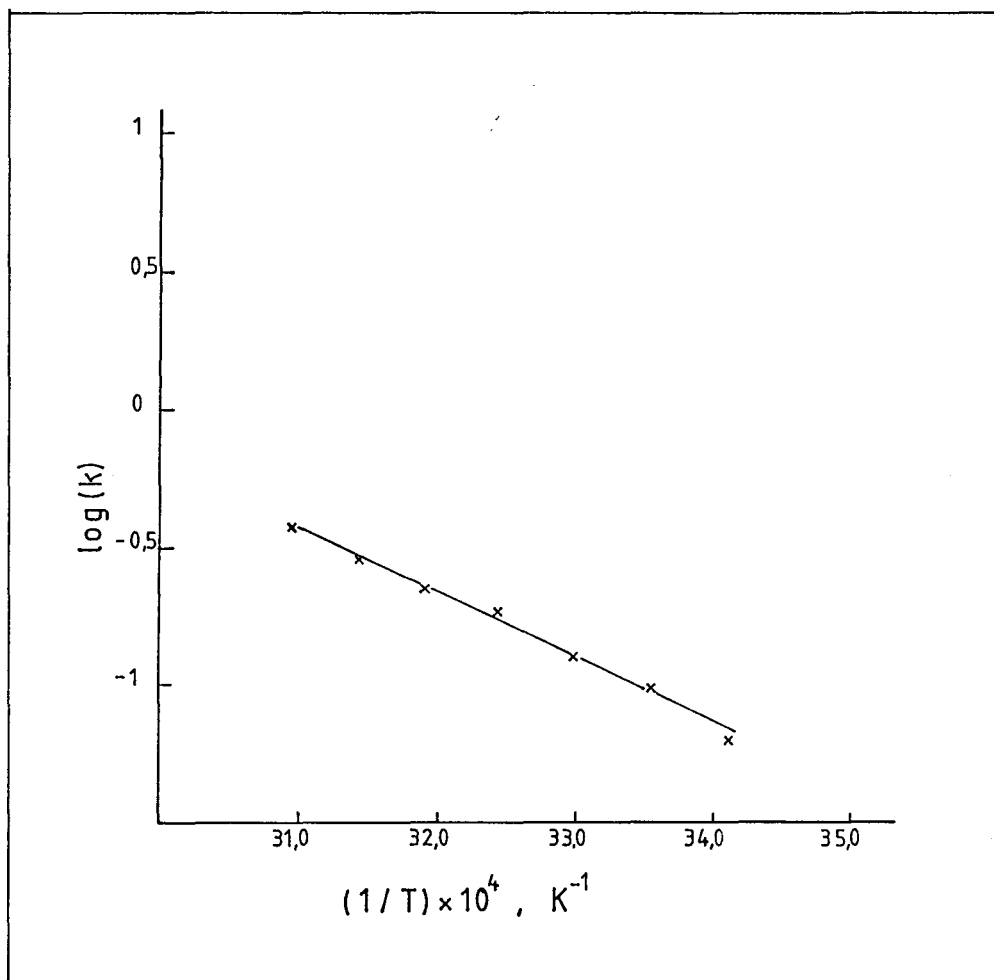


Figura 28: Logaritmo decimal das constantes de velocidade  $\log(k_g)$  em função do inverso da temperatura absoluta  $(1/T)$ . Gráfico de Arrhenius.

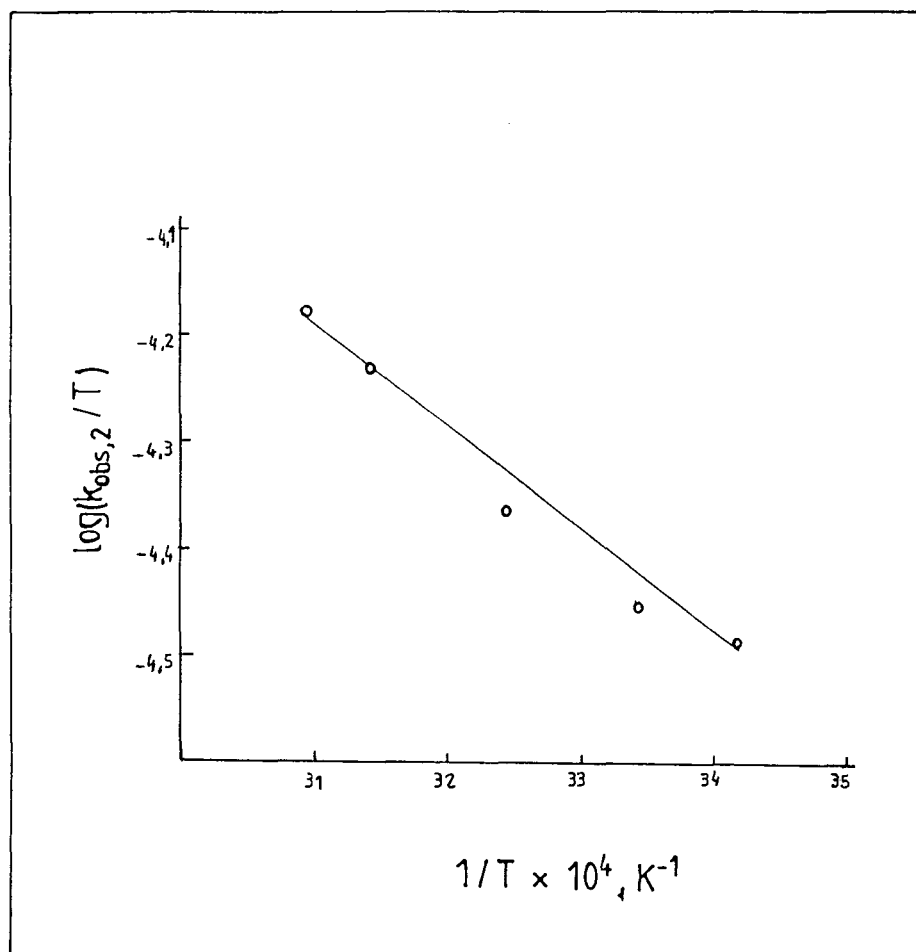


Figura 29: Logaritmo decimal da razão entre as constantes de velocidade e a temperatura  $\log (k_{obs,2} / T)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a segunda etapa da reação entre PPE e PhTD. Equação de Eyring.

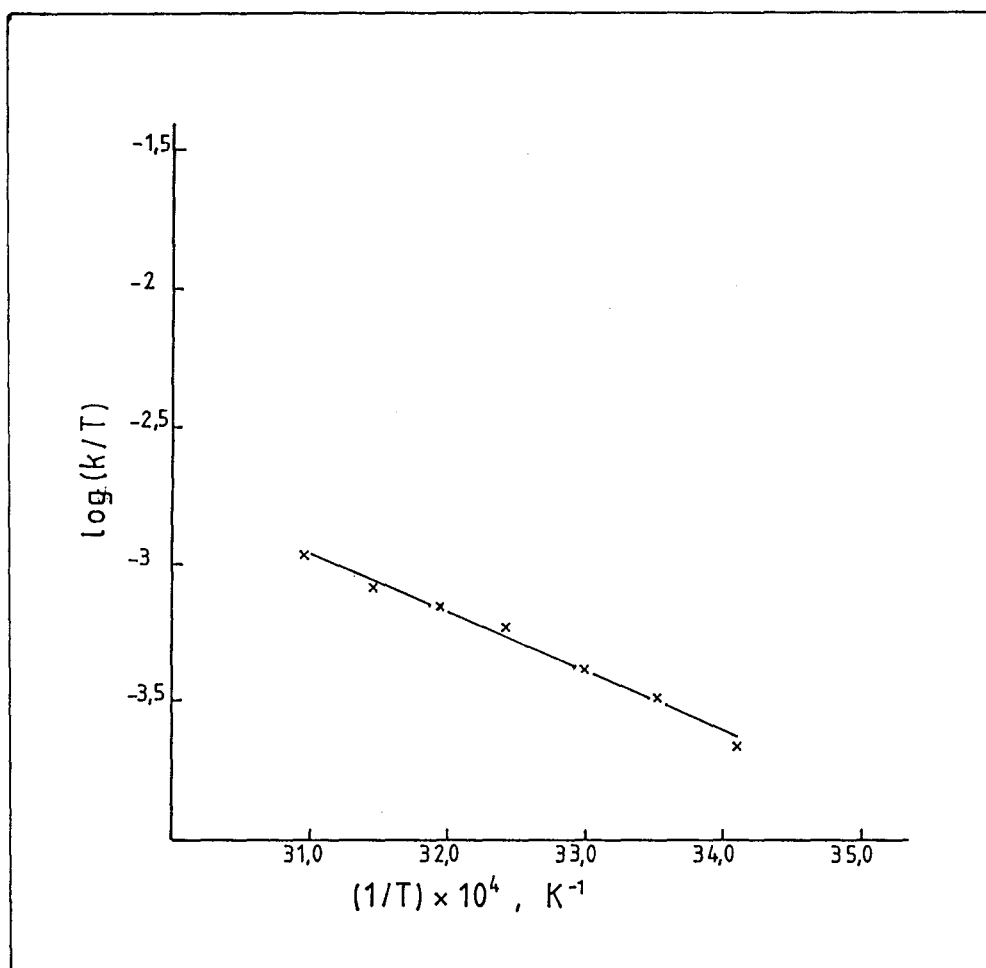


Figura 30: Logaritmo decimal da razão entre as constantes de velocidade e a temperatura  $\log(k_3/T)$  em função do inverso da temperatura absoluta  $(1/T)$ , para a terceira etapa da reação entre PPE e PhID. Equação de Eyring.

### 3.1.5 Evidências da natureza do intermediário

Na tentativa de evidenciar a natureza do intermediário formado no estágio II da reação foi analisado o comportamento desta espécie química com a variação da polaridade do meio reacional, bem como em presença de um substrato de competição (isopreno) e de uma base. Também utilizou-se espectroscopia  $^1\text{H-RMN}$  para detecção deste complexo. Os itens a seguir descrevem os resultados obtidos nestes experimentos.

#### 3.1.5.1- Influência do solvente na velocidade da reação

A reação entre PhTD, com concentração da ordem de  $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ , e PPE cuja concentração é  $6 \text{ mmol.l}^{-1}$  à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  foi realizada em diferentes solventes (o-diclorobenzeno, clorobenzeno, tolueno e benzeno). Estes solventes foram escolhidos por serem considerados inertes ao PhTD de acordo com a literatura. Os resultados obtidos (Tab. 6) mostram que com o aumento da polaridade do solvente ocorre um aumento significativo na constante de velocidade ( $k_{\text{obs},2}$ ) da etapa rápida (segunda etapa) e praticamente não afeta a etapa lenta da reação (terceira etapa). Tal fato pode evidenciar a formação do complexo  $\sigma$  na segunda etapa da reação, pois a polaridade do meio irá favorecer a formação do íon que é uma espécie carregada positivamente.<sup>72,75,78</sup>

Tabela 6 : Influência do solvente na constante da velocidade da reação  $[\text{PhTD}] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[\text{PPE}] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

solvente	$\epsilon'$	$k_{\text{obs},2} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k'_9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	9,930	25,97	0,80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5,621	11,10	0,75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2,379	5,60	0,67
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,284	5,37	0,65

### 3.1.5.2- Estabilidade do complexo $\sigma$

Para reações entre PhTD e PPE em concentrações equimolares  $[\text{PhTD}] = [\text{PPE}] = 0,3 \text{ mmol l}^{-1}$  o comportamento diverge dos experimentos anteriores. Sob estas condições a formação do complexo de cor vinho ocorre muito lentamente, permanecendo estável por vários dias, o que possibilitou estimar o comprimento de onda de máxima absorção do complexo ( $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ).

Experimentos anteriores revelam que 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) reage instantaneamente com PhTD, no entanto quando adicionado isopreno ao complexo  $\sigma$  PPE-PhTD pode-se observar um rápido decaimento da coloração, em torno de 5 % do total, seguido de um decaimento lento o que tornou possível o monitoramento da rea-

ção. Este comportamento pode ser justificado considerando-se que a maior parte da PhTD está associada ao polímero (complexo  $\sigma$ ) havendo maior comprometimento com o anel benzênico, e uma pequena parte (em torno de 5 %) está na forma livre ou em equilíbrio com o complexo  $\pi$ . Os valores das constantes de velocidade aparente obtidas ( $k'$ ) em  $s^{-1}$  a partir do gráfico do  $\ln(A_t - A_\infty)$  (Fig. 31) foram:  $1,47 \times 10^{-4}$ ;  $2,68 \times 10^{-4}$ ;  $3,84 \times 10^{-4}$ ;  $6,17 \times 10^{-4}$  para adições de 1, 2, 3 e 5  $\mu l$  de isopreno respectivamente.

A velocidade do decaimento varia linearmente com a quantidade de isopreno acrescentado ao meio reacional (Fig. 32), tal fato leva a crer que nesta etapa está sendo monitorada a reação com o isopreno, pois estando esse em excesso tem-se condições de pseudo-primeira ordem com relação à concentração de PhTD.

Considerando a estabilidade da PhTD em presença da base 4-amino benzoato de etila, testou-se também o comportamento deste complexo com a adição da base. Para adição de 35,7 mg; 23,8 mg e 9,9 mg os valores das constantes de velocidade aparente obtidos ( $k'$ ) em  $s^{-1}$  a partir do gráfico do  $\ln(A_t - A_\infty)$  (Fig. 33) foram:  $9,10 \times 10^{-4}$ ;  $5,60 \times 10^{-4}$ ;  $2,80 \times 10^{-4}$  respectivamente.

Este experimento permitiu observar que a constante de velocidade aparente aumenta com o aumento da quantidade de base adicionada ao meio reacional ( $[PhTD] = [PPE] = 0,3 \text{ mmol l}^{-1}$ ) (Fig. 34), e com isso deduzir que esta base auxiliou na abstração do próton do anel aromático, acelerando a etapa de degradação do complexo  $\sigma$ .

As constantes de velocidade reais (k) obtidos para a adição de isopreno e de base foram  $0,04 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $0,01 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  respectivamente.

O comportamento do complexo de cor vinho em presença de isopreno e base trouxe uma contribuição significativa para proposta de que o intermediário mais estável formado nesta reação é o complexo  $\sigma$ .

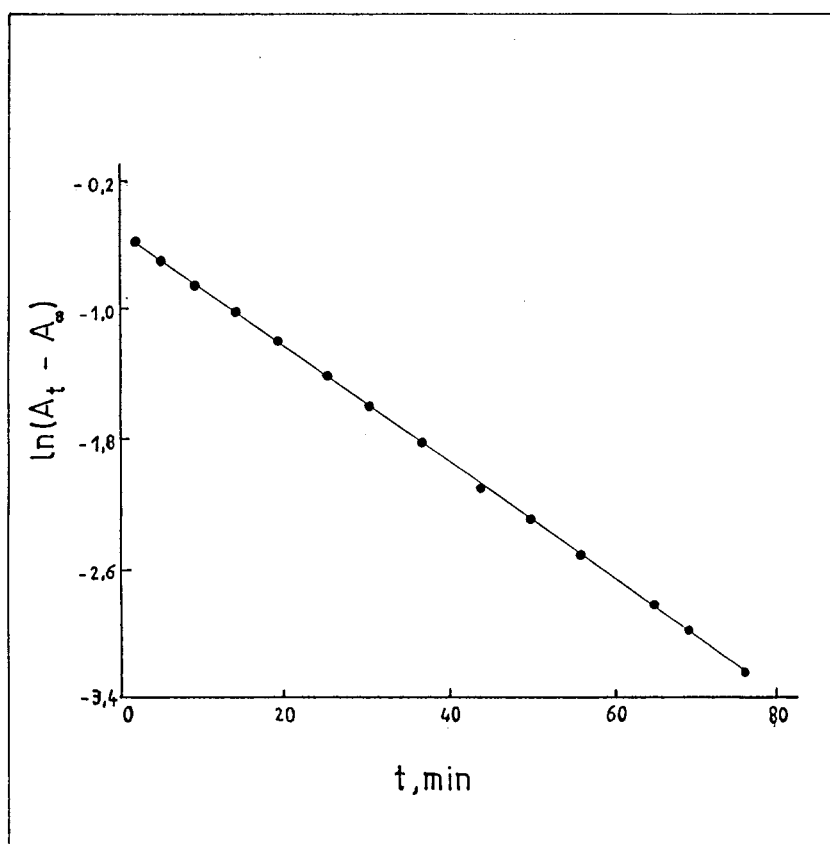


Figura 31: Variação do logaritmo natural da absorbância  $\ln(A_t - A_\infty)$  em função do tempo (t) para a reação entre o isopreno e PhTD.  $[\text{isopreno}] = 3,35 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 520 nm; 25 °C



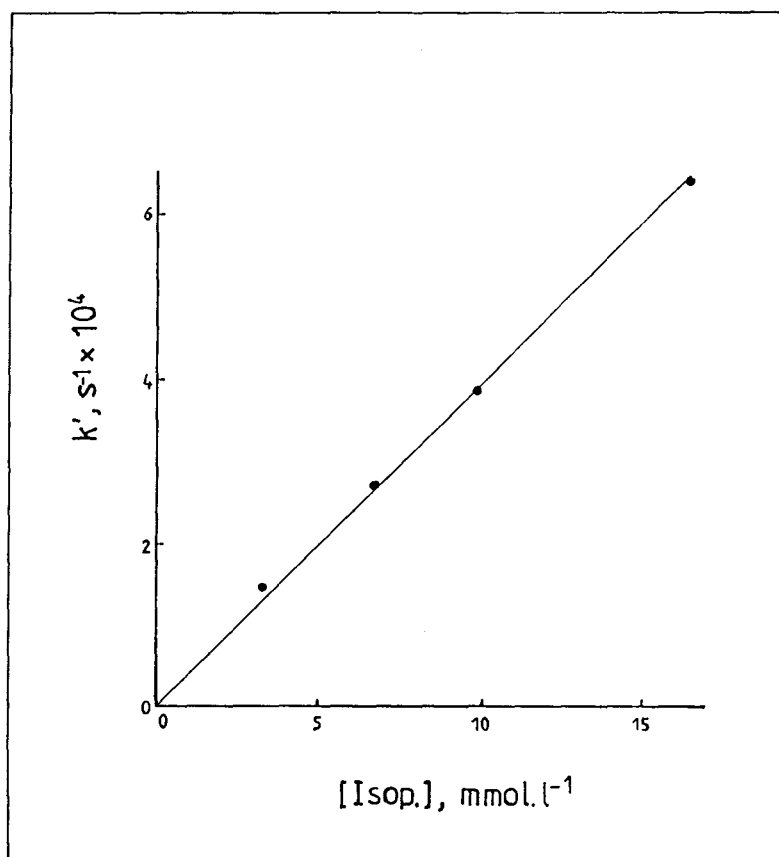


Figura 32: Variação das constantes de velocidade aparente ( $k'$ ) em função da concentração de isopreno.

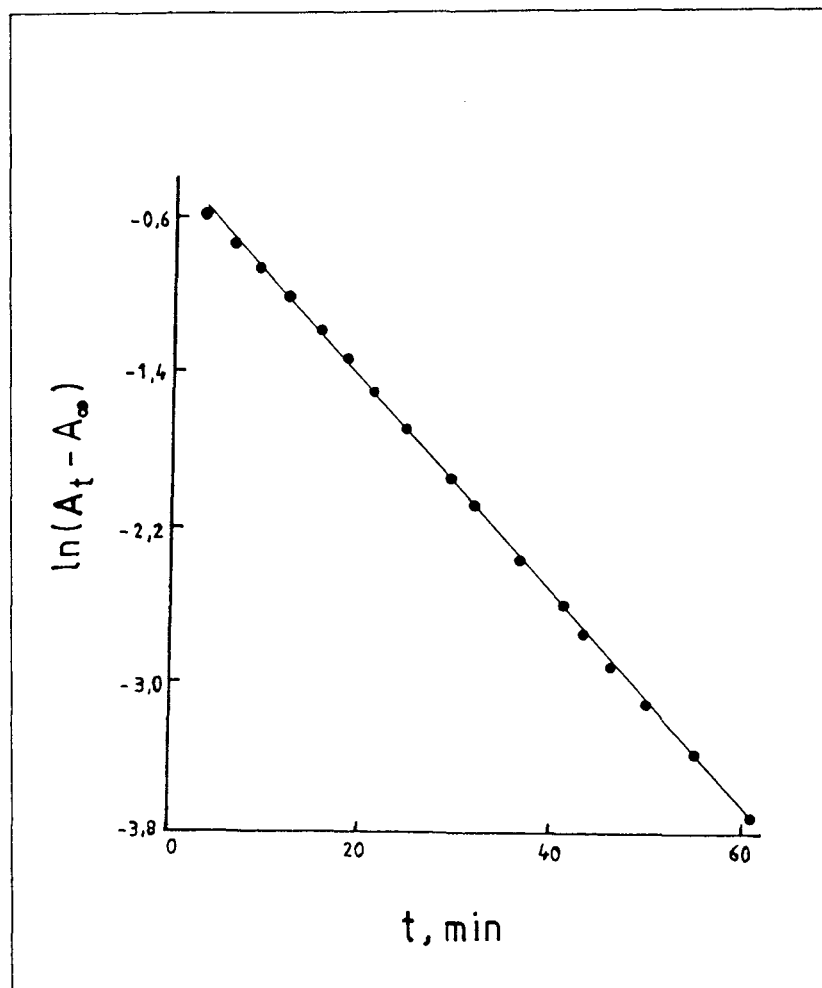


Figura 33: Variação do logaritmo natural da absorvância  $\ln(A_t - A_\infty)$  em função do tempo (t) para a reação com adição de base.

[base] =  $72 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 520 nm;  $25^\circ\text{C}$ .

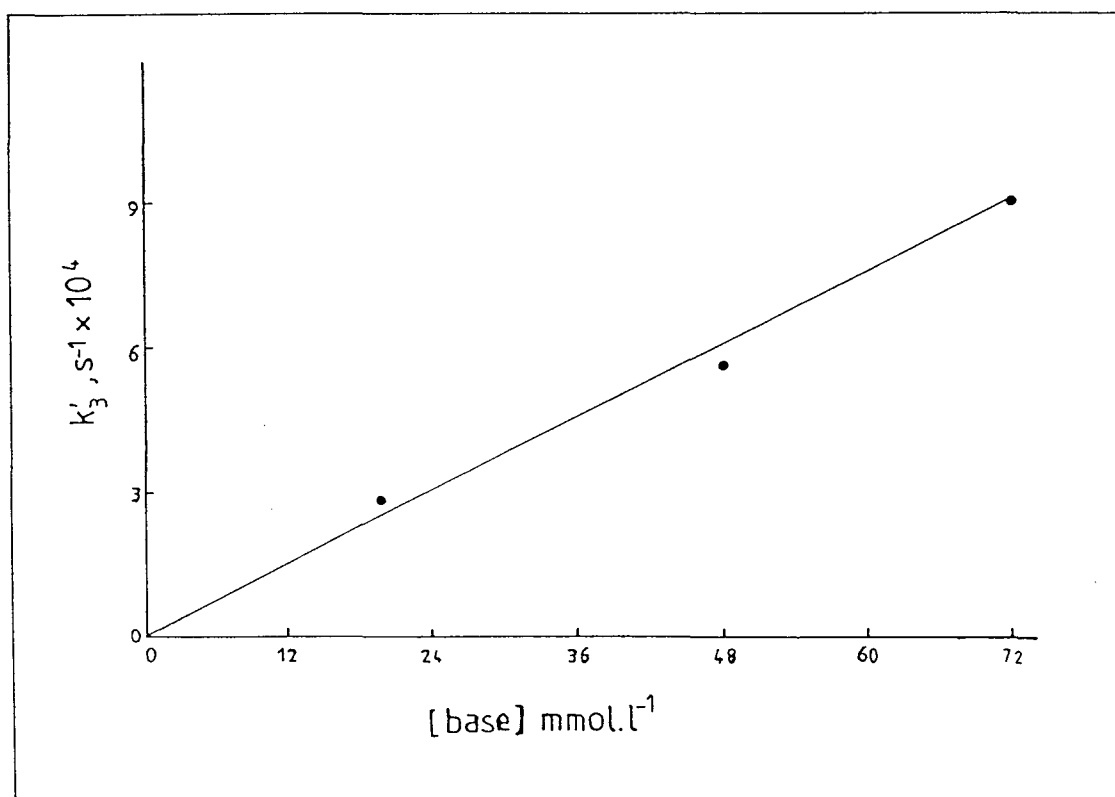


Figura 34: Variação das constantes de velocidade aparente ( $k'_3$ ) em função da concentração da base.

### 3.1.5.3- Detecção do complexo $\sigma$ por $^1\text{H-RMN}$

Considerando que a reação entre PPE e PhTD em condições equimolares ocorre muito lentamente até a formação do complexo de cor vinho (atribuído ao complexo de natureza  $\sigma$ ), e que uma vez formado este complexo ele permanece estável por um longo período de tempo, como foi descrito no item 3.1.5.2. Tal fato permitiu o monitoramento desta reação, em alguns intervalos de tempo durante a formação do complexo, por  $^1\text{H-RMN}$ .

Os espectros obtidos (Fig.35 e Fig.36) permitem observar o aparecimento de um sinal na região entre 4 e 5 ppm, o que evidencia a formação do complexo  $\sigma$ , pois nesta etapa ocorre a perda parcial da aromaticidade.

A figura 10 mostra um espectro do produto final da reação, quando houve a degradação total do complexo  $\sigma$ . Este espectro revela o desaparecimento do sinal na região entre 4 e 5 ppm. Sendo assim, tem-se apenas sinais na região de prótons aromáticos entre 7 e 8 ppm referentes aos prótons aromáticos da PhTD, em torno de 6,4 para os prótons aromáticos e entre 2 e 3 ppm para os prótons das metilas do PPE.

-Deslocamento Químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 6,94-7,59 (m, 5H<sub>arom.</sub>); 6,38-6,59 (m, H<sub>arom.</sub>); 4,98 (H, íon arênio); 1,92-2,17 (m, 6H, referentes CH<sub>3</sub>).

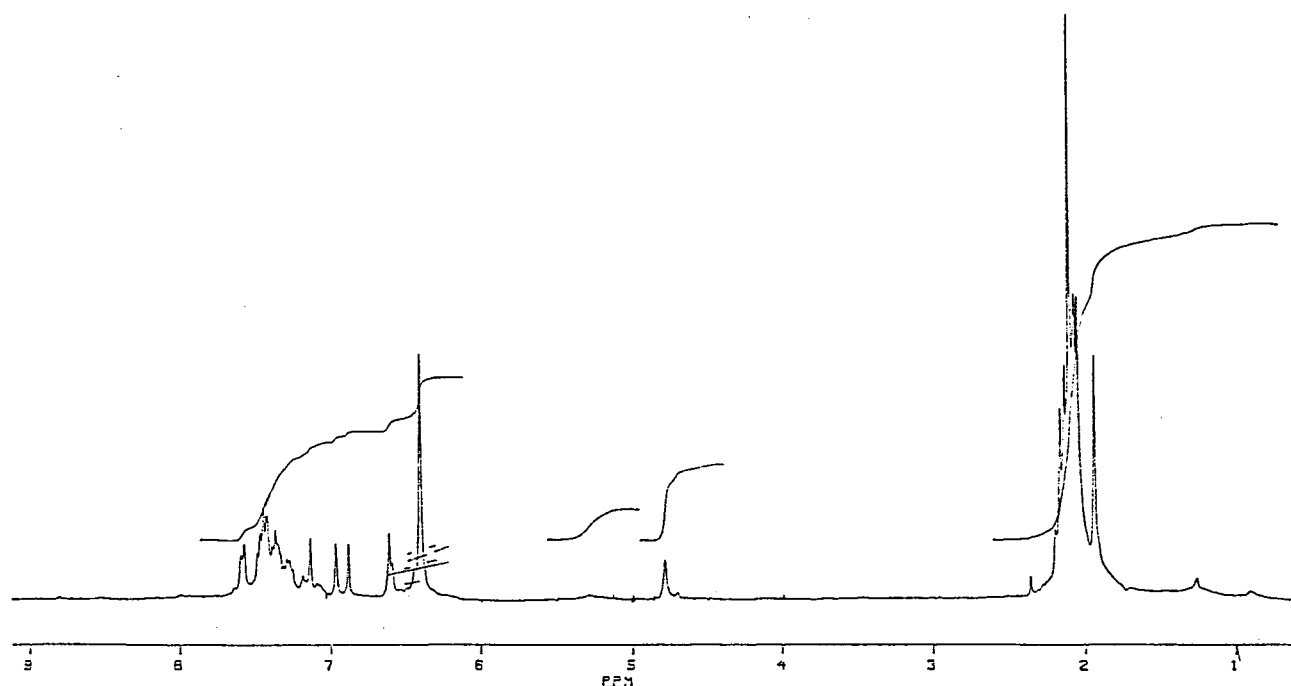


Figura 35: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para a reação entre PPE e PhTD, em  $\text{CCl}_4$ . Formação do complexo  $\sigma$ , tempo de reação de 3,5 horas.  
[PhTD] = [PPE] =  $83,33 \text{ mmol.l}^{-1}$ .

-Deslocamento Químico ( $\delta$ =ppm): 6,94-7,59 (m, 5H<sub>arom.</sub>); 6,40-6,62 (m, 2H<sub>arom.</sub>); 4,80 - 4,98 (m, H, íon arênio); 1,94 - 2,18 (m, 6H, referentes CH<sub>3</sub>)

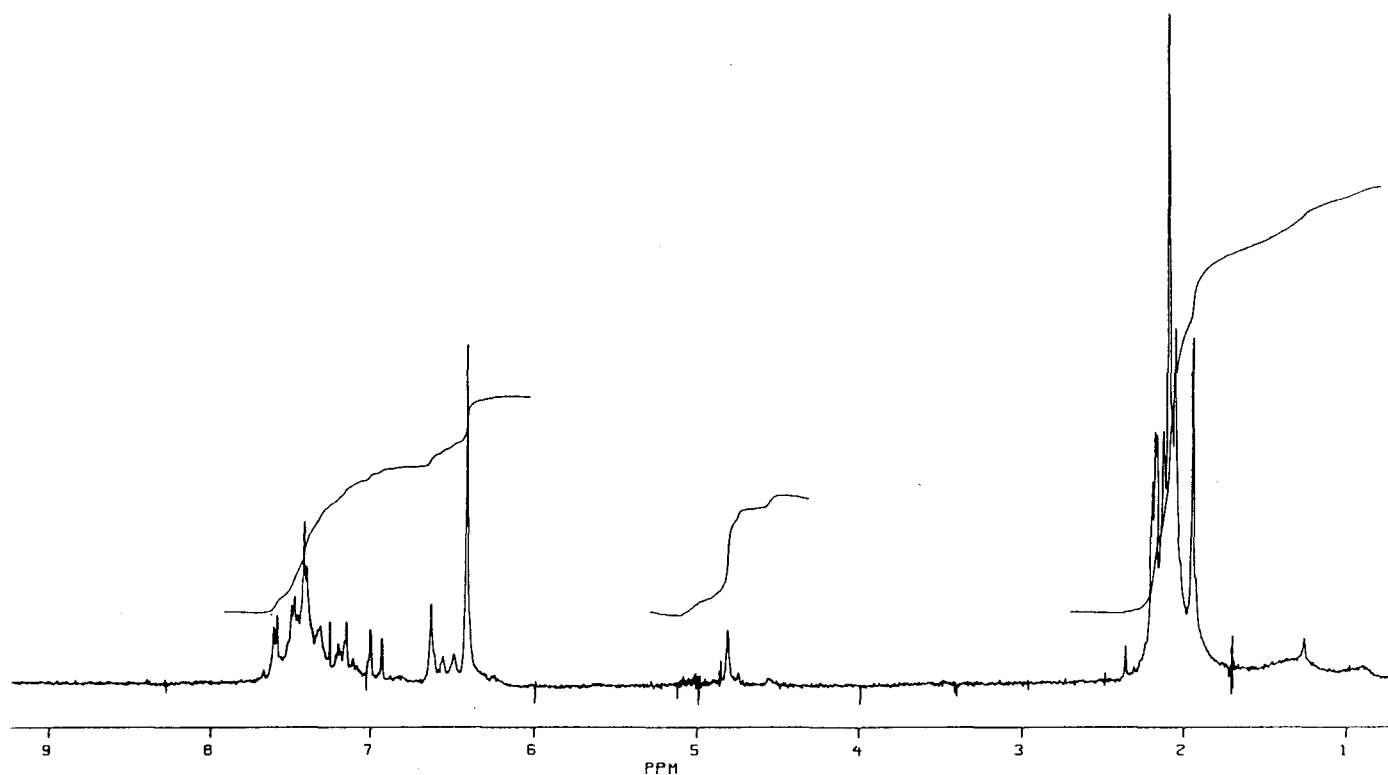


Figura 36: Espectro de <sup>1</sup>H-RMN para a reação entre o PPE e PhTD, em CCl<sub>4</sub>. Formação do complexo  $\sigma$ , tempo de reação de 4,5 horas. [PPE] = [PhTD] = 83,33 mmol.l<sup>-1</sup>.

### 3.1.6 Influência do $\bar{M}_n$ na velocidade da reação

Para a reação entre PhTD ( $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) e PPE ( $6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) em clorobenzeno à  $30^\circ\text{C}$ , foi observado um aumento nas constantes de velocidade para ambas etapas da reação com a diminuição do peso molecular do polímero com polidispersões semelhantes (Tab.7). Este resultado também mostrou a sensibilidade da reação à polidispersão. Esta variação com o peso molecular pode ser atribuída à diminuição do impedimento estérico na cadeia polimérica para a entrada e posterior acomodação do eletrófilo.

Os valores de  $T_g$  obtidos estão de acordo com a equação de Fox-Flory (eq.(3.8)), ou seja, maiores pesos moleculares resultarão em maiores valores de  $T_g$ .<sup>55</sup>

$$T_g = T_g^{\infty} - k/\bar{M}_n \quad (3.24)$$

Tabela 7 : Influência do peso molecular do polímero na velocidade da reação.  $[\text{PPE}] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[\text{PhTD}] = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$T_g^\circ\text{C}$	$k_{\text{obs}2} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k'_3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
16.852	1,68	214	14,20	0,92
7.875	1,27	198	21,32	1,17
1.960	1,30	139	41,60	1,53

### 3.1.7 Influência da concentração de PhTD

#### 3.1.7.1- Reação de pseudo-primeira ordem com relação a PhTD

Para o experimento em condições de pseudo-primeira ordem com relação à PhTD, no qual a concentração do polímero foi mantida constante ( $12 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) e as concentrações de PhTD utilizadas foram:  $1,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $0,4 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $0,24 \text{ mmol.l}^{-1}$  para 10, 20, 30 e 50 vezes em excesso de PPE respectivamente, não foi possível obter precisão nos valores obtidos para as constantes de velocidade ( $k_{\text{obs},2}$ ) da segunda etapa, pois com a diminuição da intensidade do pico de absorção o intervalo de tempo entre o término do período de indução e o patamar da curva (a partir do qual ocorre o decaimento do complexo) tornou-se muito curto. Assim, a tomada de pontos tornou-se muito reduzida, prejudicando a precisão na determinação das constantes de velocidade cujos valores variaram de 1,96 a 1,29.

Entretanto, os valores obtidos para as constantes de velocidade aparente da terceira etapa não apresentaram diferenças apreciáveis entre si, variando de 0,097 a 0,090, o que pode indicar que a viscosidade não afeta a etapa determinante da velocidade da reação.



### 3.1.7.2- Reação de pseudo-primeira ordem com relação ao PPE

A reação entre o polímero ( $0,06 \text{ mmol.l}^{-1}$ ), cuja concentração foi mantida constante, e PhTD 10, 20, 30 e 50 vezes em excesso que corresponde às concentrações de  $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $1,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $1,8 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $3 \text{ mmol.l}^{-1}$  respectivamente, mostrou um comportamento cinético, que apesar de divergir daquele observado para a reação com o polímero em excesso, pode ser mais uma base para explicar os resultados obtidos quando o experimento foi realizado em condições de pseudo-primeira ordem com relação a PhTD.

Na experiência realizada com PhTD 10 vezes em excesso, observou-se um tempo de reação para a formação do complexo  $\sigma$  muito superior ao observado quando o PPE estava em excesso, aproximadamente 6 h. Para a terceira etapa o comportamento também divergiu ficando muito mais lenta, em torno de 14 dias, não sendo total o decaimento, pois estando a PhTD em excesso, esta ainda existirá no meio reacional absorvendo no comprimento de onda utilizado.

Sendo assim, não foi possível monitorar a reação para determinar as constantes de velocidade aparente, mas o que se pode deduzir relacionando com o experimento em que o polímero estava em excesso, é que possivelmente os meros da cadeia polimérica não associados á PhTD auxiliem na velocidade da reação, semelhante a um processo auto-catalítico. Talvez pode-se pensar em termos de assistência anquimérica por parte dos grupos vizinhos.<sup>7º</sup>

### 3.1.8 Reação com o trímero do PPE

#### 3.1.8.1- Influência da concentração do trímero

A partir de soluções de PhTD e do trímero em clorobenzeno realizou-se alguns experimentos da reação entre PhTD e o trímero do PPE, à 30 °C, em condições de pseudo-primeira ordem com relação à concentração de PhTD ( $0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$ ). Sendo que as concentrações utilizadas do trímero correspondem a  $1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $3,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $4,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $15,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ .

Este experimento foi realizado com a finalidade de eliminar as contribuições da cadeia polimérica na interpretação dos resultados.

O monitoramento desta reação no espectrofotômetro UV-Visível forneceu uma curva cinética que apresenta o mesmo perfil da curva obtida para a reação com o PPE. Assim, como descrito no item 3.1.1, tem-se três estágios. No entanto as constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}, 2}$ ) para a segunda etapa não foram determinadas, pois os gráficos de  $\ln(A_{\infty} - A_t)$  vs  $t$  apresentam uma tendência muito grande à curvatura, mais pronunciada ainda com o aumento da concentração do trímero. Comportamento semelhante foi observado com o aumento da concentração do polímero como foi descrito anteriormente. Acredita-se que neste caso ocorra uma competição muito grande na formação das espécies nos estágios I e II da reação. Provavelmente as velocidades de formação de ambas espécies

devem ser muito próximas, ou seja, estas duas etapas ocorrem quase que concomitantemente na reação. Sendo assim, o que estamos observando pode ser uma componente das duas constantes de velocidade ( $k'_1$  e  $k_{obs,2}$ ).

Para a terceira etapa da reação os valores das constantes de velocidade aparente obtidos ( $k'_g$ ) em  $s^{-1}$  a partir do gráfico de  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs  $t$  (Fig. 37) foram:  $0,47 \times 10^{-3}$ ;  $1,33 \times 10^{-3}$ ;  $2,20 \times 10^{-3}$ ;  $4,25 \times 10^{-3}$  e  $6,95 \times 10^{-3}$  para as concentrações do trímero de 10, 20, 30, 50 e 100 vezes em excesso em relação à PhTD, respectivamente. O valor da constante de velocidade de segunda ordem (real) obtido a partir do gráfico de  $k'_g$  vs [Trim.] é de  $0,48 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Fig. 38).

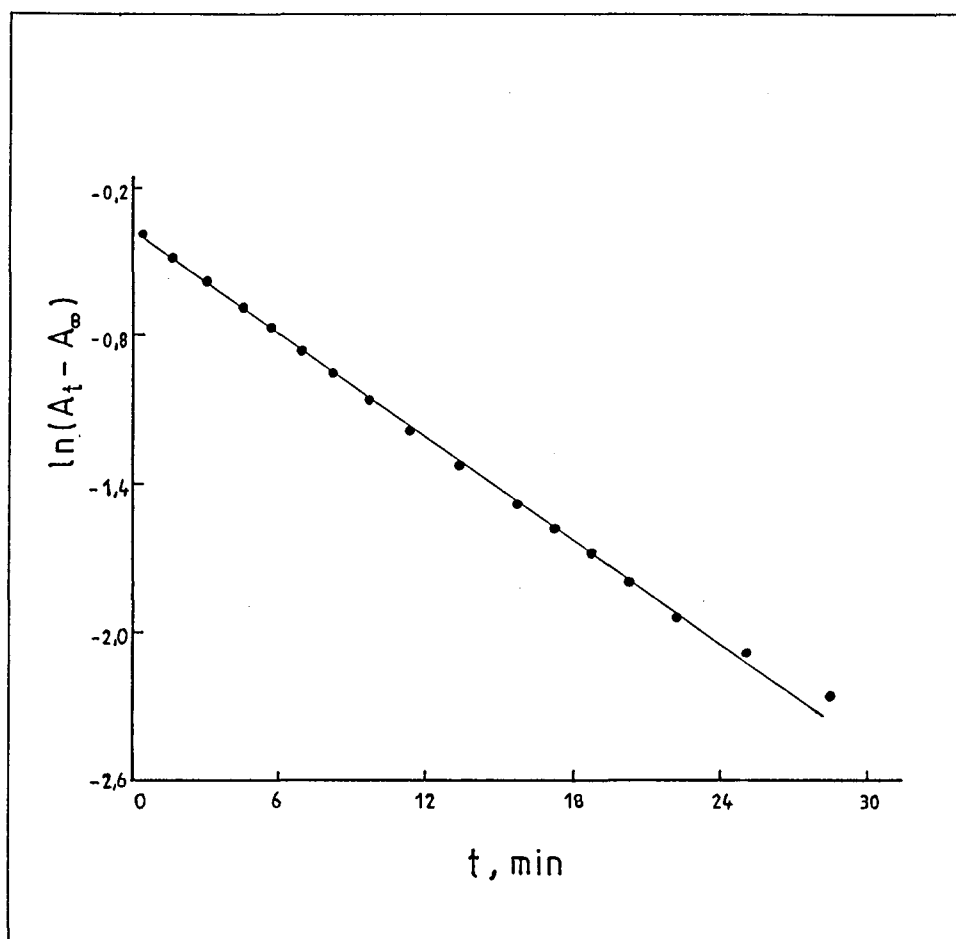


Figura 37: Variação do logaritmo natural da absorbância  $\ln(A_t - A_\infty)$  em função do tempo (t) para a reação entre o trímico e PhTD.  $[\text{trím.}] = 1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  e  $[\text{PhTD}] = 0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 520 nm; 30 °C.

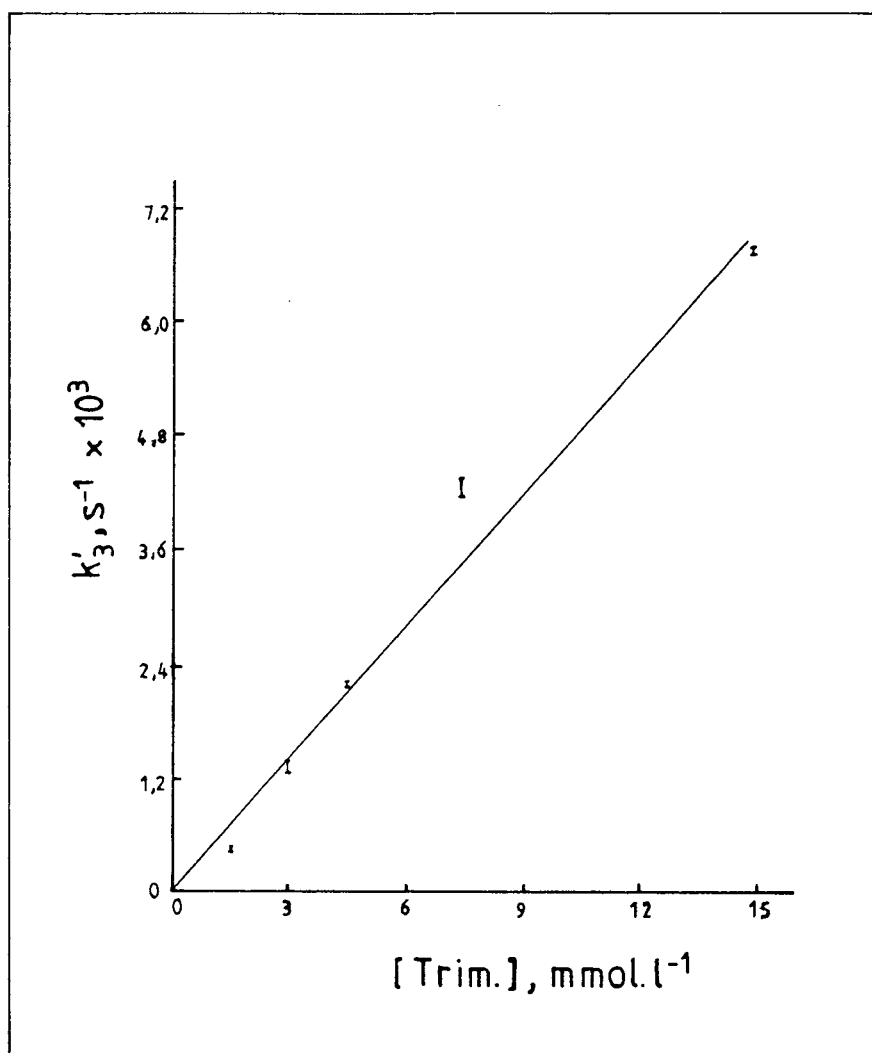


Figura 38: Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da terceira etapa da reação ( $k'_3$ ) em função da concentração do trímero.

### 3.1.8.2- Influência da temperatura na velocidade da reação

A reação entre o trímero do PPE ( $1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) e PhTD ( $0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) foi realizada em quatro temperaturas diferentes 293 K, 303 K, 313 K e 318 K, o comportamento das constantes de velocidade aparente para a terceira etapa é similar ao observado para a reação com o polímero, ou seja, as constantes de velocidade aumentam com o aumento da temperatura (Tab.8).

De acordo com a equação de Arrhenius (eq.3.18) e a equação de Eyring (eq.3.23) as figuras 39 e 40 mostram os gráficos  $\log k_3$  vs  $1/T$  e  $\log k_3/T$  vs  $1/T$  respectivamente para a reação entre o trímero e phTD. Os valores obtidos para a energia de ativação, entalpia de ativação e entropia de ativação foram :  $40,34 \pm 0,02 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ;  $37,69 \pm 0,01 \text{ KJ.mol}^{-1}$  e  $-163,24 \pm 0,01 \text{ u.e.}$  respectivamente.

Tabela 8 : Efeito da temperatura na velocidade da reação.

[Trim.] =  $1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  e [PhTD] =  $0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$  em  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

$k'_3 \text{ s}^{-1} \times 10^3$	$k_3 \text{ l.mol.s}^{-1}$	T (K)
0,25	0,17	293
0,47	0,31	303
0,74	0,49	313
0,92	0,62	318

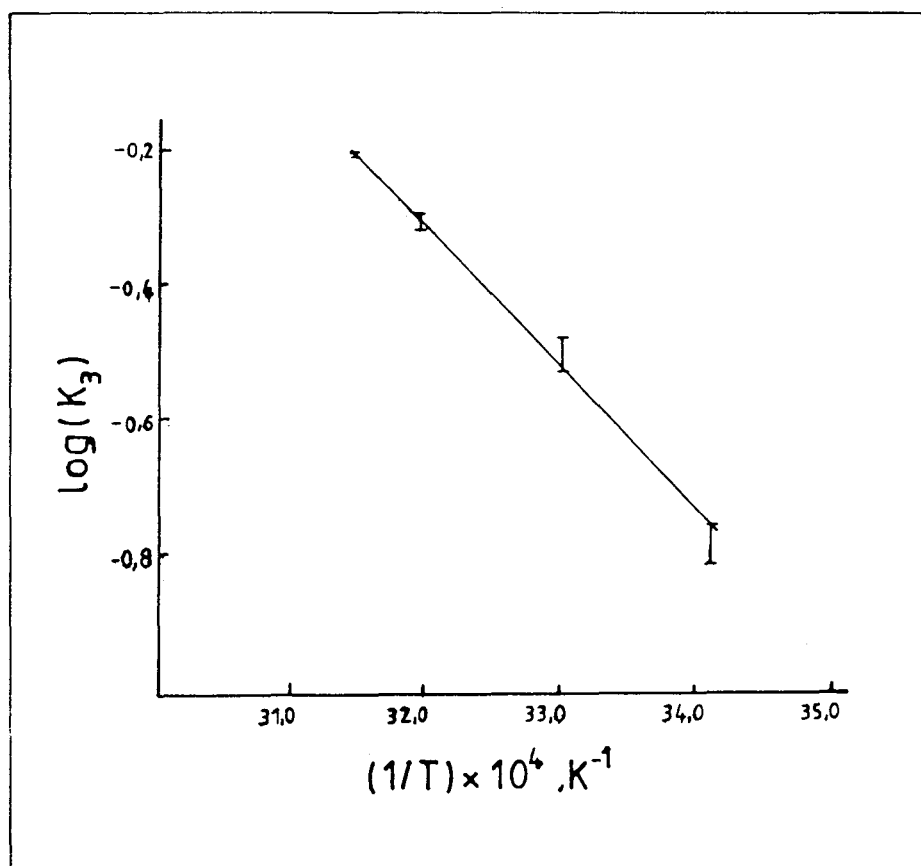


Figura 39: Variação do logaritmo decimal das constantes de velocidade ( $\log(k_3)$ ) em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a reação entre o trímico e PhTD. Gráfico de Arrhenius.

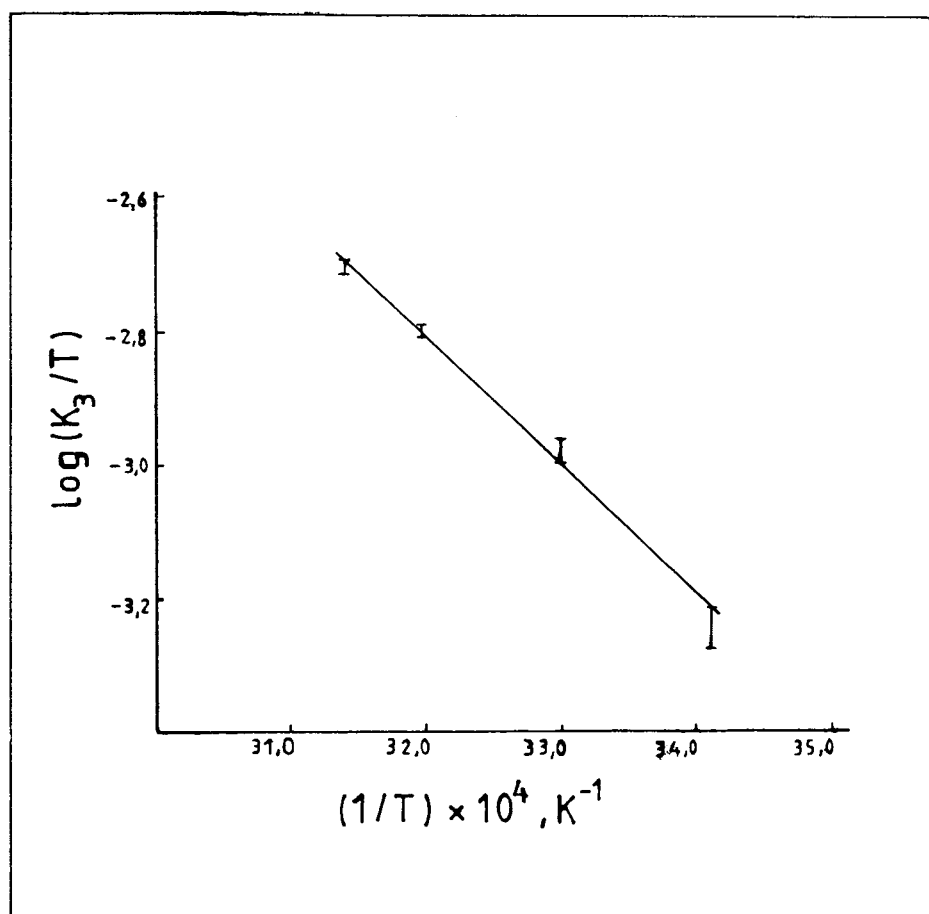


Figura 40: Variação do logaritmo decimal da razão entre as constantes de velocidade e a temperatura ( $\log.k_3/T$ ), em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), para a reação entre o trímero e PhTD. Equação de Eyring.





### 3.3 Reação da PhTD Com Alguns Sistemas Aromáticos Polisubstituídos

O comportamento dos compostos como 2,4,6-trimetiletoxi-benzeno; 2,4,6-trimetilfenol; 2,6-dimetilfenol; 4-Br-2,6-dimetilfenol; 2,6-dimetoxifenol; 4-metoxifenol; 4-hidroxibenzoato de metila e 2,3,5,6-tetrametilfenol; foi testado em presença de PhTD.

Ao reagir soluções  $6 \text{ mmol.l}^{-1}$  destes sistemas aromáticos com uma solução  $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$  de PhTD em clorobenzeno, ou seja, nas mesmas concentrações utilizadas para a reação com o polímero em condições de pseudo-primeira ordem com relação a PhTD, os seguintes comportamentos foram observados:

Para a reação de 2,4,6-trimetiletoxi-benzeno; 2,4,6-trimetilfenol; 4-metoxifenol e 2,3,5,6-tetrametilfenol com PhTD não foi observado intensificação da coloração, a qual na reação com o polímero foi atribuída à formação do complexo, apenas observou-se um decaimento relativamente rápido da coloração. Enquanto que na reação com o monômero do PPE, 2,6-dimetilfenol, apesar de não ter sido observado também a intensificação da coloração, o decaimento ocorreu bem mais lentamente passando por um estágio que apresenta coloração amarela. O decaimento total da coloração só ocorreu dois dias após o início da reação.

4-Br-2,6-dimetilfenol (também pode ser um monômero do PPE) e 4-hidroxibenzoato de metila não formam complexo ao reagir com PhTD, pois não observou-se alteração na coloração, ocorrendo apenas um decaimento muito lento desta coloração, em torno de oito

e dez dias respectivamente. Entretanto 2,6-dimetoxifenol forma um complexo de cor violeta, este complexo permanece estável por várias horas, seguido de um decaimento muito lento da coloração por vários dias.

Com este experimento pretendeu-se mostrar qualitativamente o efeito ativador e desativador dos substituintes na formação do complexo. Nos sistemas contendo mais grupos ativadores pode-se observar que o processo em si ocorreu mais rápido, embora todavia não foi possível visualizar a formação de um complexo, exceto quando utilizou-se 2,6-dimetoxifenol verificou-se a mudança na coloração.

Estes comportamentos observados no experimento acima tornam-se interessantes quando comparados com a reação realizada com o polímero, a qual mostrou nitidamente a formação do complexo. Assim, os resultados obtidos são atribuídos à presença dos meros da cadeia polimérica.

## CAPÍTULO IV

### 4- CONCLUSÃO

A importância da modificação química do PPE com triazolinas está relacionada principalmente à possibilidade de introduzir-se uma ampla variedade de grupos funcionais ligados ao anel heterocíclico. Entre as várias possibilidades podemos citar a formação de ionômeros por quelação de metais com o grupo urazola remanescente, e a síntese de copolímeros enxertados.

O estudo cinético permitiu observar que a reação entre PhTD e PPE procede por meio de três etapas. A primeira etapa (estágio I), por ser muito rápida, não foi possível ser monitorada sendo considerada como um período de indução que pode ser atribuída à formação de um complexo  $\pi$ . A segunda etapa (estágio II) apesar de ser rápida possibilitou a determinação da constante de velocidade. Acredita-se que nesta etapa e também na primeira etapa, ocorra um equilíbrio de associação e dissociação. Tal suposição foi gerada a partir do comportamento observado em presença de isopreno (3.1.5.2). O intermediário formado nesta etapa pode ser atribuído a um complexo de natureza  $\sigma$ , cuja existência foi discutida em função dos experimentos realizados em presença de base (4-aminobenzoato de etila), isopreno e no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que mostrou o aparecimento de um sinal entre 4 e 5 ppm durante

a formação deste complexo.

A existência deste complexo  $\sigma$  também foi questionada considerando o comportamento desta espécie iônica com a variação da polaridade do meio. Foi possível observar um aumento na constante de velocidade aparente, na etapa formadora deste complexo, com o aumento da constante dielétrica do solvente.

A estabilidade deste complexo foi discutida em função da vizinhança, pois nos experimentos em que a concentração do PPE e da PhTD são iguais o complexo  $\sigma$  apresentou uma estabilidade surpreendente, isto também foi observado no experimento em que PhTD encontrava-se em excesso, enquanto que na reação do monômero do PPE com PhTD não foi possível visualizar a formação deste complexo. Talvez dois fatores contribuam para essa estabilidade, um fator seria considerado como uma assistência anquimérica do grupo vizinho, ou seja, os meros não substituídos na cadeia polimérica estariam aumentando a velocidade da terceira etapa, neste caso estariam desestabilizando o complexo  $\sigma$ . O segundo fator seria um efeito de hiperconjugação, quando os meros estivessem substituídos, assim estabilizando este complexo.

A terceira etapa (estágio III), considerada como sendo a etapa determinante da velocidade da reação, foi atribuída à saída do próton do anel aromático do polímero.

O comportamento destas três etapas foi observado com o aumento da concentração do polímero e com o aumento da temperatura. Em ambos os casos ocorreu uma diminuição na extensão

do estágio I e um aumento correspondente nas constantes de velocidade para os estágios II e III. O gráfico de Arrhenius mostrou que a ordem da reação não foi alterada dentro do intervalo de temperatura considerado, para a terceira etapa, pois a equação de Arrhenius foi obedecida.

Os parâmetros de ativação obtidos, revelam que a segunda etapa é mais ordenada que a terceira etapa, necessitando uma maior orientação específica dos reagentes, pois  $\Delta S^\ddagger$  apresenta um valor bem menor para a segunda etapa. Comparando-se estes parâmetros de ativação obtidos para a terceira etapa da reação entre PPE e PhID, com os obtidos para a reação entre o trímero e PhID, observou-se que são muito próximos, o que significa que nesta etapa  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ , não são afetados significativamente pelo tamanho da cadeia.

Sem dúvida o esquema cinético é bastante complexo, apesar de ainda ficar alguns pontos obscuros com relação a espécie formada na primeira etapa, foram apresentados alguns fatos que contribuíram para a proposta de formação do complexo  $\sigma$  (íon arênio), sendo a última etapa assinalada com mais certeza como correspondendo à destruição deste complexo.

Talvez seja interessante investigar a cinética desse tipo de reação em compostos mais simples, de baixo peso molecular, como éteres e ésteres de aminas aromáticas ricos em elétrons. Também determinar a influência do grupo substituinte, na posição 4 do anel heterocíclico da triazolinadiona, sobre a reatividade e a cinética da reação de substituição eletrofílica aromática,

utilizando para isto alguns substituintes como: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, etc. Ainda pode ser sugerido uma investigação cinética da reação entre BPMTD e PPE para geração de reticulados de estrutura definida.

A partir da descoberta desta reação, estudos estão sendo desenvolvidos para estabelecer a correlação entre estrutura molecular e propriedades termo-mecânicas em função da natureza e do teor do agente modificante no termoplástico modificado.

## CAPÍTULO V

### 5- REFERÊNCIAS

- 1- Thiele, J. & Stange, O.; Liebigs. Ann 1, 283 (1894).
- 2- Stollé, J.; Ber. Dtsch. Chem. Ges., 45, 273 (1912).
- 3- Stickler, J.C. & Pirckle, W.H.; J. Org. Chem., 31, 3444 (1966)
- 4- Cookson, R.C.; Gupte, S.S.; Stevens, I.D.R. & Watts, C.T.; Organic Syntheses, 51, 121 (1971).
- 5- Cookson, R.C.; Gilani, S.S.H. & Stevens, I.D.R., Tetrahedron Letters, 14, 615 (1962).
- 6- Pirckle, W.H. & Stickler, J.C.; Chemical Communications, 760 (1967).
- 7- Burrage, M.E.; Cookson, R.C.; Gupte, S.S. & Stevens, I.D.R. J. Chem. Soc. Perkin Trans.II, 1325 (1975).
- 8- Hall, J.H.; Bigard, W.E.; Fargher, J.M. & Jones M.L.; J. Org. Chem. 47, 1459 (1982).
- 9- Hall, J.H.; J. Org. Chem., 48, 1708 (1983).
- 10- Butler, G.B. & Williams, G.A.; J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed., 17, 1117 (1979).
- 11- Yu Chin Lai & Butler, G.B.; J. Macromol. Sci. Chem. Azz(10), 1443 (1985).
- 12- Mallakpour, S.E. & Butler, G.B.; Polym. Preprints, 27, n° 1, 111, (1986).



- 13- Mallakpour, S.E. & Butler, G.B.; J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chem., 27, 125 (1989).
- 14- Hay, A.S.; Blanchard, H.S.; Endres, G.F. & Eustance, J.W.; J. Am. Chem. Soc., 81, 6335 (1959).
- 15- Hay, A.S. (to General Electric Co) U.S. Pat. 3306875 (Feb. 28, 1967).
- 16- Hay, A.S.; Polym. Eng. Sci., 16, 17 (1976).
- 17- Staffin, G.D. & Price, C.C.; J. Am. Chem. Soc., 82, 3632 (1960).
- 18- Hay, A.S.; Finkbeiner, H.L. & Russel, G.A.; J. Polym. Sci., 58, 469 (1962).
- 19- Finkbeiner, H.L.; Hay, A.S.; Blanchard, H.S. & Endres, G.E.; J. Org. Chem., 31, 549 (1966).
- 20- Araujo, M.A. & Werlang, M.; Resumos XXIX Congresso Brasileiro de Química (A.B.Q.) (1989).
- 21- Percec, V. & Shaffer, T.D.; J. Polym. Sci. Part.C-Polym. Lett. Ed.; 24, 439 (1986).
- 22- Karasz, F.E.; Bair, H.E. & O'Reilly, J.M.; J. Polym. Sci. Part A(2), 6, 1141 (1968).
- 23- Cabasso, J.; Gradzinski, J.J. & Vofsi, O.; J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974).
- 24- Percec, S.; J. Appl. Polym. Sci., 33, 191 (1987).
- 25- Mahajan, S.S.; Sarwade, B.D. & Wadgaonkar, P.P.; Polymer Bulletin, 20, 153, (1988).
- 26- Stadler, R.; Araujo, M.A.; Kuhrau, M. & Roech, J.; Makromol.

Chem., 190, 1433 (1989).

27- Allinger, N.L.; Cava, M.P.; Jongh, D.C.; Johnson, C.R.; Lebel, N.A. & Stevens, C.L.; Química Orgânica, 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro Guanabara Dois, c. (1976). P. 214, 309-342.

28- Hendrickson, J.B.; Pine, S.H.; Cram, D.J. & Hammond, G.S.; Organic Chemistry 4 ed. New York-Mc Grow Hill, c. 1980. P.607-624.

29- Fukuzumi, S. & Kochi, J.K.; J. Am. Chem. Soc. 103, 7240 (1981).

30- Berliner, E.; Prog. Phys. Org. Chem., 2, 253 (1964).

31- Olah, G.A.; Yu, S.A. & Parker, D.G.; J. Org. Chem. 4, 1983 (1976).

32- Zollinger, H.; Advan. Phys. Org. Chem., 2, 163, (1964).

33- Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu ; J. Chem. Phys., 22, 1433 (1954).

34- Olah, G.A.; Kuhn, S. & Pavláth, A.; Nature, 178, 693 (1956).

35- Brown, H.C. & Brady, J.D.; J. Am. Chem. Soc., 74, 3570 (1952).

36- Tsuruta, T.; Sasaki, K. & Furukawa, J.; J. Am. Chem. Soc., 76, 994 (1954).

37- Doering, W. Von E.; Saunders, M.; Boyton, H.G.; Earhart, H.W.; Wadley, E.F.; Edwards, W.R. & Laber, G.; Tetrahedron, 4, 178 (1958).

38- Birchall, T. & Gillespie, R.J.; Canadian Journal of Chemistry, 42, 502, (1964).

39- Olah, G.A.; J. Am. Chem. Soc., 87, 1103 (1965).

40- Brouwer, D.M.; Mackor., E.L. & Maclean, C.; Rec. Trav. Chim.

- Pay-Bas, 84, 1564 (1965).
- 41- Challis, B.C. & Long, F.A.; J. Am. Chem. Soc., 87, 1196 (1965).
- 42- Olah, G.A. & Kiovsky, T.E.; J. Am. Chem. Soc., 89, 5692 (1967).
- 43- Kresge, A.J. & Brennan, J.F.; J. Org. Chem., 32, 752, (1967).
- 44- Myhre, P.C.; Beug, M. & James, L.L.; J. Am. Chem. Soc., 90, 2105 (1968).
- 45- Challis C & Lawson, A.J.; J. Chem. Soc.(B), 770 (1971).
- 46- Olah, G.A.; Schlosberg, R.H.; Porter, R.D.; Kelly, D.P.; Y.K.Mo & Mateescu, G.D.; J. Am. Chem. Soc., 94, 22 (1972).
- 47- Lammertsma, K. & Cerfontain, H.; J. Am. Chem.Soc.Perkin II, 28 (1980).
- 48- Baciocchi, E. & Mandolini, L.; Tetrahedron, 43, 4035 (1987).
- 49- Satyanarayana, N.; Shashidhar, G.V.S.; & Sundaram, E.V.; J. Indian Chem. Soc. Vol. LXV, 346 (1988).
- 50- Keumi, T.; Hamanaka, K.; Hasegawa, H.; Minamide, N.; Inous, Y. & Kitajima. H.; Chemistry Letteers, 1285 (1988).
- 51- Effenberger, F.; Acc. Chem. Res., 22, 27 (1989).
- 52- Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. & Morges, G. Enciclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley, Interscience 1985.
- 53- Jerry March, Advance Org. Chemistry: reactions, mechanisms and structure. 3 ed. New York-J.Wiley, c 1985.
- 54- Heijboer, J; J. Polym. Sci. Part C, 16, 3755 (1968).
- 55- Stadler, R. & Araujo, M.A.; Makromol.Chem., 189, 2169 (1988).

- 56- Shultz, A.R. & McCullough, C.R.; J. Polym. Sci. Part A(2), 10, 307 (1972).
- 57- Van Emmerik, P.T. & Smolders, C. A.; J. Polym. Sci.- Polym. Part C, 39, 311 (1972).
- 58- Hay, A.S.; Adv. Polym. Sci. 4, 496 (1967).
- 59- Krause, S. in D.R. Paul and Newman, eds, Polymer Blends I, Academic Press, Inc., Orland Fla., 1978. P.6.
- 60- Factor, A.; Heinsohn, G.E. & Vogt, L.H.; J. Polym. Sci.- Polym. Lett. Ed. 7, 205 (1969).
- 61- Pepper, D.C. & Barrales-Rienda, J.M.; Polym. Lett. 4 439 (1966).
- 62- Akers, P.J.; Allen, G. & Bethell, M.J.; Polymer 9, 575 (1968).
- 63- Leong, K.- W. & Butler, G.B.; J. Macrom. Sci. Chem. A14, 287 (1980).
- 64- Chen, T.C.S. & Butler, G.B.; J. Macrom. Sci. Chem. A16, 757 (1981).
- 65- J. Brandrup; E.H. Immergut, Polymer Handbook, ed. Wiley Interscience, New York, 1975.
- 66- Prest, W. M. & Porter, R.S.; J. Polym. Sci. Part A2, 1639 (1932).
- 67- Huang, Y.; Cong, G.; Macknight, W.J.; Macromolecules 19, 2267 (1986).
- 68- Bugert, J. & Stadler, R. ; Makromol. Chem. 187, 1681 (1986).
- 69- Endres, G.F. & Kwiatek, J.; J. Polym. Sci., 58, 593 (1962).
- 70- Silverstein, R.M.; Bassier, G.C. & Morrill, T.C. Identificação

- Espectroscópica de Compostos Orgânicos, 3<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro-Guanabara Dois,c.(1979). P.205.
- 71- Frost, A. & Pearson, R.G.; Kinetics and Mechanism 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1961.
- 72- Taylor,R. Eletrophilic Aromatic Substitution, Butter Worths, Londres,1989.
- 73- Stock, L.M. Reações de Substituição Aromáticas. São Paulo, E.Bloecher, 1969. P.36-61.
- 74- De La Mare, P.B.D.; Dunn, T.M. & Harvey, J.T.; J. Chem. Soc., 923 (1957).
- 75- Hughes, E.D.; Ingold, C.K. & Reed, R.I.; J. Chem. Soc., 2400 (1950).
- 76- Kresge, A.J. & Brown, H.C.; J. Org. Chem., 32, 756 (1957).
- 77- James H. Espenson, Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, Mc Graw-Hill Book Company, 1981.
- 78- Lebedev, N.N.; J. Gen. Chem. USSR, 28, 1211 (1958).
- 79- Odian, G. Principles of Polymerization, 2nd. ed.,New York, John Wiley, 1981. P.660.

APÊNDICE A

```

10 PRINT CHR$(27)CHR$(20)CHR$(27)CHR$(15)
20 PRINT "programa policin"
30 PRINT "programa dimensionado para 100 pares de dados"
40 CLEAR 8000
50 DIM S(12)
60 DIM R(70)
70 DIM P$(51)
80 DIM A(100,1)
90 DIM Z(100):DIM RE(100)
100 DIM PO(100,1)
110 DIM T(100)
120 DIM XY(100,1)
130 INPUT" dados novos ?";Y$
140 IF Y$="s" THEN GOSUB 170
150 GOSUB 640
160 GOTO 590
170 PRINT"subrotina para entrada de dados atraves do
teclado":PRINT:PRINT
180 INPUT" codigo dos dados";NA$
190 I=0
200 PRINT" entre os pares de dados !"
210 FOR J=1 TO 2000:NEXT
220 CLS
225 I=I+1
230 INPUT" tempo(min)";A(I,0):INPUT"absorbancia";A(I,1)
240 PRINT:PRINT A(I,0),A(I,1)
250 PRINT:PRINT
260 PRINT" se o par de dados foi introduzido corretamente tecle
/enter/, caso contrario tecle /n/"
270 PRINT" final dos dados? entre /s/"
280 INPUT Y$
290 IF Y$="n" THEN Y$="":GOTO 230
300 IF Y$="s" THEN PRINT"fim da entrada de dados !":GOTO 340
320 GOTO 220
330 STOP
340 PRINT"numero total de pares de dados="I:NM=I
360 INPUT"deseja guardar os dados em disquete";Y$
370 IF Y$="s" THEN PRINT"os dados serao guardados na leitora 1"
380 IF Y$="n" THEN PRINT"os dados nao foram guardados":GOTO 590
390 FOR I=1 TO 2000:NEXT
400 OPEN"o",2,NA$
410 PRINT#2,NM
420 FOR I=1 TO NM
430 PRINT#2,A(I,0):PRINT#2,A(I,1)
440 NEXT
450 CLOSE 2
460 REM RETURN
590 INPUT"deseja imprimir os dados";Y$:IF Y$="n" THEN GOTO 630
600 PRINT"tempo(min) absorbancia ln(abs)"
610 PRINT
620 FOR I=1 TO NM:PRINT A(I,0),A(I,1),LOG(A(I,1)):NEXT
630 GOTO 730
640 PRINT"subrotina para ler dados em disquete"
650 INPUT"de o codigo dos dados";NA$
660 CLOSE 2
670 OPEN"i",2,NA$
680 INPUT#2,NM

```

```

690 FOR I=1 TO NM
700 INPUT#2,A(I,0):INPUT#2,A(I,1)
710 NEXT
720 PRINT NM
730 INPUT"valor de abs a tempo infinito";AI
740 FOR I=0 TO NM:A(I,1)=A(I,1)-AI:NEXT
750 FOR I=0 TO NM:XY(I,0)=A(I,0):XY(I,1)=(A(I,1)):NEXT
760 FOR I=1 TO NM:PRINT XY(I,0),XY(I,1),LOG(XY(I,1)):NEXT
1280 PRINT"subrotina para regressao linear"
1281 PRINT"codigo de dados",NA$
1285 L=1
1290 INPUT"tempo minimo=";TL
1300 INPUT"tempo maximo=";TU
1310 SX=0:SY=0:XY=0:QX=0:QY=0:J=0
1320 FOR I=0 TO NM
1330 IF A(I,0)<TL THEN GOTO 1360
1340 IF A(I,0)>TU THEN GOTO 1360
1350 SX=SX+XY(I,0):SY=SY+LOG(XY(I,1)):XY=XY+XY(I,0)*LOG(XY(I,1))
1351 QX=QX+XY(I,0)*XY(I,0):QY=QY+LOG(XY(I,1))*LOG(XY(I,1)):J=J+1
1360 NEXT
1361 U1=J*QX-SX*SX
1362 U2=(J*XY-SX*SY)/U1
1363 U3=(SY*QX-XY*SX)/U1
1364 U4=0
1365 FOR I=0 TO NM
1370 IF A(I,0)<TL THEN GOTO 1400
1380 IF A(I,0)>TU THEN GOTO 1400
1390 U4=U4+(U2*XY(I,0)+U3-LOG(XY(I,1)))*(U2*XY(I,0)+U3-LOG(XY(I,1)))
1400 NEXT
1410 U5=SQR(U4/(J-2))
1411 G1=U5*SQR(J/U1)
1412 G2=U5*SQR(QX/U1)
1413 R1=SQR(J*QY-SY*SY)
1414 R=(J*XY-SX*SY)/(SQR(U1)*R1)
1415 PRINT"coef. ang.=-k'(1/min)=""U2;"desvio padrao=""G1
1416 PRINT"intercessao=""U3;"desvio padrao=""G2
1417 PRINT"desvio padrao de Y=""U5
1418 PRINT"coef. correla ao=""R
1419 PRINT:PRINT
1430 K2=-U2
1440 PRINT"const. veloc. de pseudo 1a. ordem=""K2
1450 PRINT"absorbancia inicial=""EXP(U3)
1460 IF L=2 THEN GOTO 1485
1480 INPUT"deseja recalcular";Y$:IF Y$="s" THEN GOTO 1280
1481 INPUT "reacao monofasica ?",Y$:IF Y$="s" THEN GOTO 1486
1482 GOTO 1489
1485 INPUT"deseja tentar outros valores de bo e k'";Y$: IF Y$="s"
THEN GOTO 1486 STOP
1489 PRINT"calculo da const. velocidade para a reacao rapida"
1490 INPUT"de os valores de b0 e k'lenta";B0,K2
1500 PRINT B0,K2
1501 L=2
1510 INPUT"numero total de dados para a reacao rapida";NR
1520 PRINT NR
1530 INPUT"tempo minimo";TL
1540 INPUT"tempo maximo";TU
1550 FOR I=0 TO NM
1560 IF A(I,0)<TL THEN GOTO 1590
1570 IF A(I,0)>TU THEN GOTO 1590

```

```
1580 XY(I,1)=EXP(B0-K2*XY(I,0))
1590 NEXT
1600 GOTO 1310
```