

UM MODELO PARA CALCULAR CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÕES RÁPIDAS

Mozart N. Ramos*

*Depto. de Química, Universidade Federal de Pernambuco,
50.000, Recife, PE, Brasil
(Recebido em 02/07/81)*

Recentemente foi desenvolvido em nosso laboratório um modelo para calcular constantes de velocidade de reações rápidas^{1,2}. Estas reações se caracterizam por apresentar constantes de velocidade da ordem de 10^{10} a $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A partir de 1954, Eigen e colaboradores propiciaram ao estudo destas reações um progresso notável com o advento das técnicas de relaxação^{3,4} que permitiram medidas precisas das constantes de velocidade.

Em nosso modelo usamos as equações básicas do eletromagnetismo para explicar a relaxação de um sistema químico, inicialmente em equilíbrio, perturbado por um campo elétrico externo. A ação deste campo sobre os portadores de carga pode ser descrita pela lei de Gauss,

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho \epsilon^{-1} \quad (1)$$

onde ρ e ϵ representam a densidade de carga e a permissividade elétrica do meio. Esta súbita mudança no equilíbrio do sistema dá origem a correntes internas. Em soluções fracamente ionizadas⁵, a densidade de corrente é linearmente relacionada ao campo elétrico pela lei de Ohm,

$$\mathbf{j} = \kappa \mathbf{E} \quad (2)$$

onde κ é a condutividade elétrica do meio. Pelo critério da conservação da carga, podemos ainda exprimir a densidade de corrente em termos da densidade de carga de acordo com a equação da continuidade,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (3)$$

O conjunto das equações (1), (2) e (3) fornece uma equação diferencial homogênea de primeira ordem envolvendo ρ e t ,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \kappa \epsilon^{-1} \rho = 0. \quad (4)$$

O coeficiente da solução exponencial, ϵ/κ , é o tempo necessário para a densidade de carga decair de $1/e$ de seu valor inicial. A grandeza ϵ/κ foi chamada de tempo de relaxação do sistema. Este tempo foi combinado com o tempo de relaxação obtido por Eigen³ e para reações do tipo, $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$, a expressão final é dada por,

$$[K_f(\bar{C}_A + \bar{C}_B) + K_r]^{-1} = \epsilon \kappa^{-1} \quad (5)$$

que foi usada para calcular as constantes de velocidade. Aqui K_f e K_r são as constantes de velocidade de recombinação e de dissociação dos íons na reação; \bar{C}_A e \bar{C}_B são as concentrações no equilíbrio das espécies A^+ e B^- respectivamente. Até o momento, o modelo foi aplicado em soluções aquosas envolvendo íons H^+ ou OH^- que são reações químicas tipicamente controladas por difusão. Na Tabela I apresentamos algumas das reações estudadas e suas respectivas constantes de velocidade. A permissividade elétrica do meio usada em nossos cálculos foi a da água, $6.9 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a 25°C , uma vez que as soluções foram relativamente diluídas e assim, a distância de reação é suficientemente grande ($r_D \geq 5 \text{ \AA}$) para permitir o uso da constante dielétrica macroscópica.

Tabela I. Constantes de velocidade de algumas reações químicas (25°).

Reações	Calc.	Exp.
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$K_f 3.6 \times 10^{11}$ $K_r 3.6 \times 10^{-3}$	1.4×10^{11} 2.5×10^{-5}
$H^+ + HCOO^- \rightleftharpoons HCOOH$	$K_f 2.6 \times 10^{10}$ $K_r 4.4 \times 10^6$	5.0×10^{10} 8.6×10^6
$H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$	$K_f 2.4 \times 10^{10}$ $K_r 4.2 \times 10^5$	4.5×10^{10} 7.8×10^5
$H^+ + C_6H_5COO^- \rightleftharpoons C_6H_5COOH$	$K_f 2.3 \times 10^{10}$ $K_r 1.5 \times 10^6$	3.5×10^{10} 2.2×10^6
$OH^- + (CH_3)_2NH_2^+ \rightleftharpoons (CH_3)_2NH + H_2O$	$K_f 1.0 \times 10^{10}$ $K_r 5.0 \times 10^6$	3.1×10^{10} 1.6×10^7
$OH^- + C_5H_{12}N^+ \rightleftharpoons C_5H_{11}N + H_2O$	$K_f 1.3 \times 10^{10}$ $K_r 1.7 \times 10^7$	2.2×10^{10} 3.0×10^7
$H^+ + o\text{-NO}_2C_6H_4O^- \rightleftharpoons o\text{-NO}_2C_6H_4OH$	$K_f 2.1 \times 10^{10}$ $K_r 1.4 \times 10^3$	1.7×10^{10} 1.0×10^3
$H^+ + m\text{-NO}_2C_6H_4O^- \rightleftharpoons m\text{-NO}_2C_6H_4OH$	$K_f 3.2 \times 10^{10}$ $K_r 1.7 \times 10^2$	4.2×10^{10} 1.9×10^2
$H^+ + p\text{-NO}_2C_6H_4O^- \rightleftharpoons p\text{-NO}_2C_6H_4OH$	$K_f 2.6 \times 10^{10}$ $K_r 1.9 \times 10^3$	3.6×10^{10} 2.6×10^3

Analisando os resultados na Tab. I podemos concluir que as constantes de velocidade calculadas pelo nosso modelo e seus valores experimentais estão em boa concordância. Neste ponto acreditamos que uma análise qualitativa do modelo seja de grande interesse para estudos posteriores.

Com esta finalidade, voltemos nossa atenção para as constantes de velocidade dos isômeros *orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenóis. Em princípio, podemos ver que as constantes de velocidade calculadas refletem de modo preciso o comportamento químico destes isômeros. Como realmente deveríamos esperar, a velocidade de recombinação dos íons para o isômero *meta*- é aquela que exibe o maior valor. Isto é uma consequência de uma maior localização de carga sobre o oxigênio fenólico⁶, uma vez que neste isômero não há efeito mesomérico de retirada de elétrons, como no caso do grupo nitro nas posições *orto*- e *para*-.

Como também deveríamos esperar, a velocidade de dissociação do próton no isômero *orto*- é mais lenta do que no *para*-. Isto é uma consequência da forte ligação de hidrogênio intramolecular que ocorre no *orto* quando comparada com aquele intermolecular existente no *para*-. Esta última é relativamente mais fraca e portanto, mais fácil será a solvatação do próton pelas moléculas do solvente. O modelo ainda prevê para a água, a maior constante de velocidade de recombinação de íons dentre todas as reações bimoleculares estudadas. Este resultado é também confirmado experimentalmente.

Em nossos estudos posteriores pretendemos estender a aplicação deste modelo para reações químicas em solventes não-aquosos. Como é do nosso conhecimento, para a

maioria das reações envolvendo íons, como as que estão sendo estudadas, determinadas propriedades específicas do solvente (constante dielétrica, força de solvatação,...) são importantes na determinação, não só da velocidade, mas também da posição de equilíbrio⁷. A influência da viscosidade do meio nas constantes de velocidade será também analisada, uma vez que o tempo de reação nestes processos de interação eletrostática é limitado pela difusão entre os íons para colidirem.

* Endereço para correspondência: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, S.P., Brasil.

¹ M. N. Ramos, Indian J. Chem., aceito para publicação.

² M. N. Ramos, Indian J. Chem., submetido a publicação.

³ M. Eigen, Disc. Faraday Soc., 17, 194 (1954).

⁴ M. Eigen e L. De Maeyer, Technique of Organic Chemistry, Vol. 8, Editado por A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, 1032 (1963).

⁵ J. A. Stratton, Electromagnetic Theory, McGraw-Hill, New York, 14 (1941).

⁶ M. Eigen e K. Kustin, J. Am. Chem. Soc., 71, 3110 (1960).

⁷ A. A. Frost e R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, John Wiley, New York, 131 (1961).

NOVIDADE CIENTÍFICA

SÍNTESE DE α -METILENO- γ -BUTIROLACTONAS MONOTERPÊNICAS

Timothy J. Brocksom e J. Tercio B. Ferreira

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos,
Rodovia Washington Luiz, Km 235 - Caixa Postal 676,
13.560 - São Carlos - S.P. - Brasil

(Recebido em 16/10/81)

Na última década foi isolado^{1,2} de fontes naturais um grande número de sesquiterpenos contendo a função α -metileno- γ -butirolactona (1). Inúmeros membros deste grupo de produtos naturais possuem atividades biológicas³⁻⁵ que incluem propriedades citotóxicas, antibióticas, fungistáticas, virostáticas e antelmínticas. O isolamento destes compostos, com reconhecimento de suas atividades biológicas e portanto potencial aplicação farmacêutica, gerou grande interesse dos químicos orgânicos sintéticos em pesquisar a sua síntese total ou parcial⁶⁻⁸. Esta pesquisa está sendo executada em dois níveis distintos devido aos problemas encontrados com a complexidade estrutural de alguns exemplos mais destacados, por exemplo vernolepina (2)⁹.

Além dos problemas sintéticos de montar o esqueleto carbônico com as substituições apropriadas na estereoquímica correta, acrescenta-se a instabilidade química da função α -metileno- γ -butirolactona. Conseqüentemente iniciou-

se as pesquisas procurando métodos novos de síntese desta função que podiam ser aplicados numa segunda fase de síntese total de lactonas sesquiterpênicas específicas.

Dentro da realidade de se fazer síntese orgânica no Brasil, a nossa pesquisa foi baseada num ponto fundamentalmente diferente das demais pesquisas realizadas fora do país: usar produtos naturais brasileiros abundantes como matéria prima. Obviamente escolhemos os óleos essenciais brasileiros que representam uma fonte rica em monoterpênicos simples do tipo *p*-mentano (3). Planejou-se então estudar a viabilidade de transformar o grupo isopropenílico dos *p*-mentenos-8 (4) na desejada função α -metileno- γ -lactona monoterpênica (5).

Este plano permite, numa segunda fase, utilizar o composto (5) como matéria prima em síntese de algumas lactonas sesquiterpênicas (6).

Dihidrocarvona (7) foi transformada em *p*-menteno-8 (4)