

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

SOLVÓLISE DE TOSILATOS DE 1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE
FEDERAL DE SANTA CATARINA PA-
RA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MES-
TRE EM CIÊNCIAS.

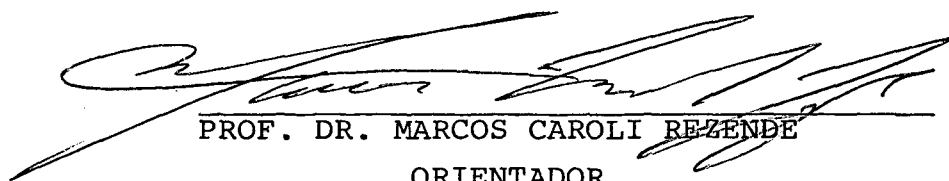
CARMEN DE LIMA

Florianópolis, dezembro de 1988.

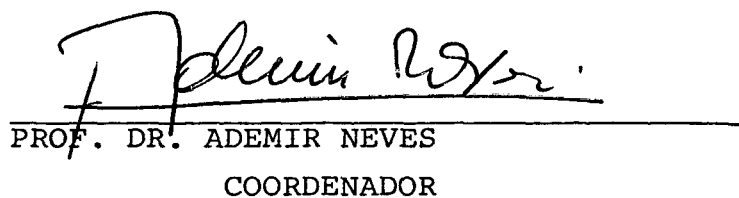
SOLVÓLISE DE TOSILATOS DE 1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA

CARMEN DE LIMA

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTA
DOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

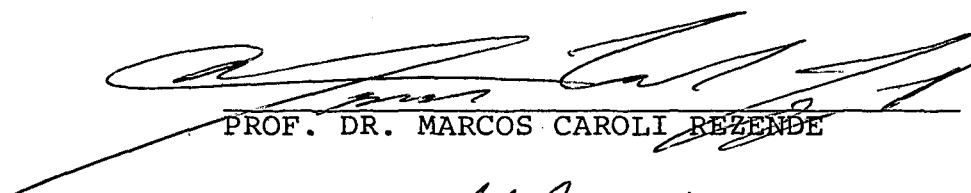


PROF. DR. MARCOS CAROLI REZENDE
ORIENTADOR



PROF. DR. ADEMIR NEVES
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. MARCOS CAROLI REZENDE



PROF. DR. MARCOS ANTONIO PINTO MARTINS



PROF. DR. ROSENDO AUGUSTO YUNES

Aos que sonham.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Marcos Caroli Rezende pela eficiência, compreensão e amizade que demonstrou durante o desenvolvimento do presente trabalho.
- Ao Prof. Dr. Faruk Nome pelo auxílio prestado em diversas ocasiões.
- Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria nas pessoas do Prof. Dr. Marcos A. Pinto Martins e dos alunos Miguel B. Caro e Hélio G. Bonacorso por fornecerem os espectros de RMN ^1H e ^{13}C necessários na execução do presente trabalho.
- Aos professores e alunos do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química pelo estímulo e apoio.
- Às minhas colegas de apartamento pelo carinho e compreensão demonstrados nos momentos difíceis.
- À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

INDICE GERAL

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos e justificativa	1
1.2. Substituições Nucleofílicas Alifáticas	2
1.3. Escalas de poder ionizante de solventes	10
1.4. Equação de Hammett	13
1.5. Revisão da literatura: geração e detecção de carbocátions deficientes	14
1.5.1. Estudos realizados com o grupo ciano	14
1.5.2. Estudos realizados com o grupo trifluorometila	19
1.5.3. Estudos realizados com outros grupos (COR, SO ₂ R)	24
2 - PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1. Material e instrumental empregado	27
2.2. Preparação dos substratos	28
2.2.1. 1-ânil-2,2,2-tricloroetanóis	28
2.2.2. Preparação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol ...	29
2.2.3. Preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila	30
2.2.4. Preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila	31
2.2.5. Preparação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila	32
2.2.6. Preparação do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila	33

2.3. Reações de caracterização	33
2.3.1. Reação do ácido p-toluenossulfônico com 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol	33
2.3.2. Reação do ácido p-toluenossulfônico com 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol	34
2.3.3. Reação de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol com anidrido acético	34
2.3.4. Reação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol com anidrido acético	35
2.3.5. Reação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol com ácido acético	35
2.3.6. Reação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila com ácido acético	36
2.4. Métodos empregados na determinação das constantes de velocidade e cálculo dos parâmetros de ativação das reações de solvólise	36
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1. Determinação das constantes de velocidade, parâmetros de ativação e produtos obtidos na solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoetila	41
3.2. Discussão dos dados cinéticos obtidos nas reações de solvólise dos tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoetila ..	54
CONCLUSÕES	60
APÊNDICE	61
BIBLIOGRAFIA	69

INDICE DAS FIGURAS

- FIGURA 1 - Representação esquemática da porção superior das superfícies de energia potencial para a mistura de mecanismos de substituição 7
- FIGURA 2 - Gráfico das constantes de velocidade a 25°C das reações de solvólise versus os valores de ρ_{OTs} para os seguintes substratos: tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila; tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila e tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila 52
- FIGURA 3 - Gráfico das constantes de velocidade das reações de solvólise a 25°C dos tosilatos de 1-aryl-2,2,2-tricloroetila versus os valores de ρ^+ de Hammett para: 2,2,2-trifluoroetanol, etanol-água 60% e etanol-água 80% 53

INDICE DAS TABELAS

TABELA 1 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila	45
TABELA 2 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila	47
TABELA 3 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila	48
TABELA 4 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila	49
TABELA 5 - Constantes de velocidade a 25°C para as reações de solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoetila	51

INDICE DAS TABELAS

TABELA 1 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila	45
TABELA 2 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila	47
TABELA 3 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila	48
TABELA 4 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila	49
TABELA 5 - Constantes de velocidade a 25°C para as reações de solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila	51

RESUMO

O estudo cinético das reações de solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-tricloroetila e tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila foi realizado em diversos solventes, tais como: etanol 100%; misturas etanol-água 90%, 80% e 60% (v/v), metanol 100%, misturas etanol-água 90% e 80% (v/v), trifluoroetanol 100%, misturas trifluoroetanol-água 70% e 50% (v/v), ácido fórmico 100% e ácido acético 100%, variando-se a temperatura.

Os valores obtidos para ρ^+ da equação de Hammett-Brown e m_{OTs} da equação modificada de Grunwald-Winstein sugerem a formação de intermediários carbocatiônicos altamente desestabilizados pela presença de substituintes elétron-retiradores, bem como a assistência pelo solvente e/ou anquimérica.

As velocidades de solvólise dos compostos triclorados são menores do que seria esperado em relação àquelas dos análogos trifluorados, o que pode ser racionalizado levando-se em conta o efeito estérico provocado pelos átomos de cloro. Por outro lado, o efeito elétron-retirador do substituinte tribromometila é bem menor, conduzindo à reações solvolíticas mais rápidas.

ABSTRACT

The kinetics of the solvolysis of 1-aryl-2,2,2-trichloroethyl and 1-(p-methoxyphenyl)-2,2,2-tribromoethyl tosylates was studied in various solvents such as: ethanol, ethanol-water 90%, 80% and 60% (v/v), methanol, methanol-water 90% and 80% (v/v), trifluoroethanol, trifluoroethanol-water 70% and 50% (v/v) formic and acetic acid.

The values obtained for the Hammett-Brown ρ^+ and the Grunwald-Winstein m_{OTs} parameter suggest the formation of highly destabilized carbocationic intermediates, and the probable solvent and/or anchimeric assistances.

The rate constants for the solvolysis of the trichloroethyl derivatives were smaller than those reported previously for the trifluoro analogs. This was rationalized in terms of the steric hindrance caused by the larger Cl atoms. On the other hand, the solvolytic reactions of the tribromoethyl tosylate were found to be faster than those of the analogous trichloro and trifluoro analogs an observation which was rationalized by the smaller electron-withdrawing effect of the $-CBr_3$ group.

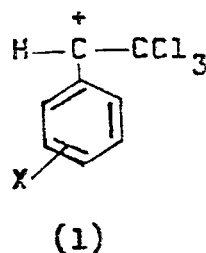
1 - INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Durante quase uma década, o estudo de centros carbocatiônicos ligados a grupos fortemente elétron-retiradores tem despertado a atenção de diversas equipes de pesquisadores. Entre os grupos mais intensamente estudados destacam-se: ciano (CN), trifluorometila (CF₃) e carbonila (COR).

O grande número de trabalhos publicados nesta área, atesta o profundo interesse devotado à elucidação do comportamento químico de carbocátions elétron-deficientes, comportamento no qual ainda subsistem pontos obscuros e, por vezes, intrigantes.

Através da análise dos produtos obtidos quando feniltricloroetanóis são submetidos à ação de ácido sulfúrico concentrado, em 1973 Jensen e Cousell¹ postularam a existência da seguinte estrutura carbocatiônica intermediária:



A despeito de ter sido postulada há muito car

bocâtions apresentando esta estrutura ainda não foram estudados ou detectados diretamente.

No nosso laboratório de pesquisa, foram realizados anteriormente estudos sobre as cinéticas de decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis e seus análogos tribromados em meio básico², cujos resultados estão em concordância com os fornecidos por Stewart e Van der Linden³.

No presente trabalho, estudar-se-ão as reações de solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-tricloroetila e análogos tribromados, nas quais acredita-se que a existência de um carbocâtion intermediário do tipo da estrutura I está envolvida. Serão determinados os valores das constantes de velocidade e se estudará o comportamento dos diversos substratos em relação ao efeito da natureza dos grupos substituintes no anel, dos átomos de halogênio e da polaridade dos diferentes solventes utilizados.

1.2. SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS ALIFÁTICAS

Sob esta denominação⁴ agrupam-se as reações orgânicas nas quais o reagente, ou nucleófilo, é o portador do par eletrônico que será utilizado na formação da nova ligação; enquanto que o grupo de saída, ou nucleófilo, leva consigo o par de elétrons. Genericamente, esta classe de reações pode ser representada pela Equação (1):



O reagente Y pode ser neutro ou estar negativamente carregado, enquanto RX pode ser neutro ou estar positivamente carregado. Porém, em todas as combinações possíveis de carga, Y deve possuir um par de elétrons não compartilhado, o que significa que todos os nucleófilos são bases de Lewis. Quando Y é o próprio solvente, a reação é chamada solvólise.

Clássicamente, há dois mecanismos principais através dos quais as reações de substituição nucleofílica alifática ocorrem em um átomo de carbono saturado: substituição nucleofílica unimolecular S_N1 e substituição nucleofílica bimolecular S_N2 .

No primeiro caso a reação ocorre em duas etapas, com a formação de um intermediário carbocatiônico na etapa lenta, e portanto, determinante da velocidade da reação. Em geral, esta classe de reações obedece a leis de velocidade de primeira ordem, mas este não é sempre o caso. Um critério menos ambíguo que permite uma distinção mais nítida do que simples evidências cinéticas é fornecido pelos efeitos salinos e do íon comum. Contudo, as observações obtidas através dos mesmos nem sempre são conclusivas.

Nas reações que seguem o mecanismo S_N2 não há formação de intermediário, a reação ocorre em uma única etapa: a ligação C — Y forma-se na medida em que a ligação C — X é destruída. Em geral, as reações de S_N2 se desenvolvem através de cinéticas de segunda ordem. No entanto, a evidência cinética não é uma condição suficiente uma vez que existem reações de S_N2 que seguem equações cinéticas de pseudo-primeira ordem. Quando as reações de substituição nucleofílica alifática bimolecular ocorrem em um carbono quiral, observa-se inversão de configuração, a cha

mada inversão de Walden, a qual fornece um critério mecanístico mais acurado e confiável.

Observou-se que em certos substratos as velocidades das reações de substituição são mais rápidas do que se esperaria⁴ e, quando a substituição ocorre em um carbono quiral, não há inversão ou racemização de configuração, mas retenção. A principal característica destes substratos é que eles possuem um grupo com um par de elétrons não compartilhados em posição β , ou por vezes ainda mais afastada, ao grupo de saída. O mecanismo através do qual a reação ocorre é chamado mecanismo do grupo vizinho, denominando-se assistência anquimérica ao processo pelo qual ele acelera a velocidade. O mecanismo consiste de duas substituições S_N2 : na primeira etapa, o grupo vizinho age como um nucleófilo, empurrando o grupo de saída mas permanecendo ligado à molécula. Na segunda, o grupo de saída é deslocado pelo nucleófilo externo, voltando o grupo vizinho à sua posição original ou, em alguns casos, ligando-se ao átomo de carbono adjacente àquele ocupado primeiramente, e neste caso pode haver rearranjo. A aceleração da velocidade é o resultado da maior disponibilidade do grupo vizinho, de forma que ele age como um nucleófilo intramolecular. Os halogênios podem agir como grupos vizinhos, e sua eficiência diminui na seguinte ordem: $I > Br > Cl$. O Cl age como grupo vizinho somente em casos especiais, quando não há participação do solvente, ou seja, quando ele é realmente necessário devido à demanda eletrônica muito alta.

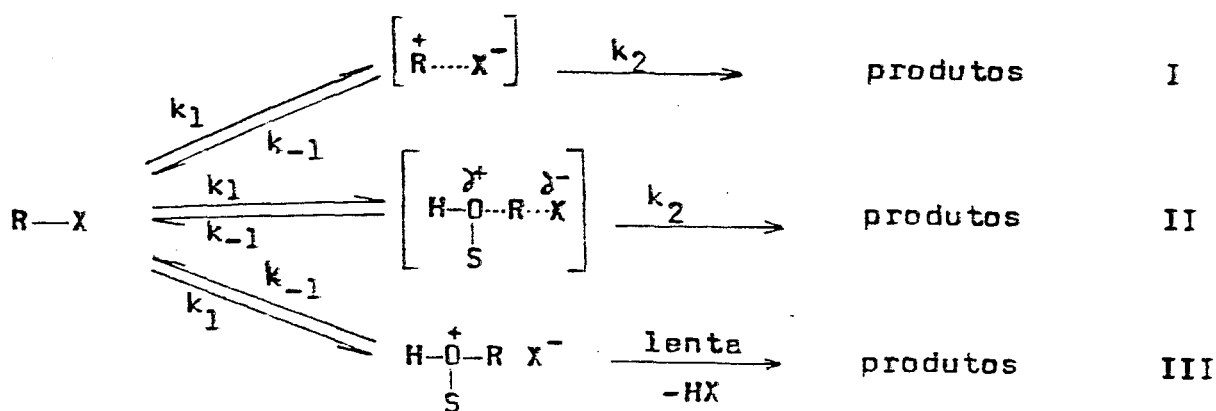
Nas reações solvolíticas estudadas, há três processos principais pelos quais elas podem ocorrer: o processo k_c no qual não há participação pelo solvente nucleofílico nem do grupo vizinho, k_Δ onde a participação do grupo vizinho é signifi

cativa e k_s no qual o solvente nucleofílico desempenha um papel importante ao empurrar o grupo de saída. Quando o grupo de saída está ligado a um carbono primário ou secundário estas rotas agem independentemente. Porém, em certos casos, pode haver uma ação simultânea de ambas. Dois fatores determinam a predominância de uma sobre a outra: o solvente e a natureza do grupo vizinho. Para solventes que são nucleófilos pobres, a razão k_{Δ}/k_s é grande, porque estes competem pouco com o grupo vizinho. Nos solventes mais comuns a razão k_{Δ}/k_s aumenta da seguinte ordem: EtOH < CH₃COOH < HCOOH < CF₃COOH.

Nem sempre é fácil atribuir um mecanismo a uma determinada reação: em alguns casos pareceria existir uma região mecanística intermediária cujas fronteiras não podem ser delimitadas com precisão. Procurou-se explicar este fenômeno através de duas teorias bastante amplas: segundo a primeira delas, algumas reações ocorrem seguindo um mecanismo que não é nem S_N1 nem S_N2 puros, mas um novo mecanismo intermediário entre ambos. De acordo com a segunda teoria, tal mecanismo intermediário não existiria: tanto o mecanismo S_N1 como o S_N2 agem simultaneamente, ou seja, que algumas moléculas estariam reagindo através do primeiro enquanto outras o fariam pelo segundo.

Schleyer e Bentley, através do estudo de reações de solvólise em substratos primários e secundários simples⁵ em um amplo intervalo de solventes, propuseram um mecanismo do tipo intermediário. Assumiram como estrutura modelo para a realização de suas pesquisas a do tosilato de 2-adamantila, o qual reconhecidamente reage via um mecanismo S_N1, isto é, com formação de um intermediário carbocatiônico e sem assistência do solvente nucleofílico. Foram levados em conta principalmente dois critéri

os mecanísticos: os valores de m_{OTs} da equação modificada de Grunwald-Winstein e as razões de velocidade $|k_{EW}/k_{AcOH}|_Y$ e $|k_{EW}/k_{HCO_2H}|_Y$, onde EW corresponde a misturas de etanol-água. Observou-se que os valores de m_{OTs} diminuíam na medida em que as razões de velocidade aumentavam. Os valores extremos de ambos os critérios ocorriam para o tosilato de 2-adamantila e o tosilato de metila, os quais representavam, portanto, substratos reagindo exclusivamente por S_N1 ou S_N2 , respectivamente. Os valores intermediários corresponderiam aos substratos que reagem segundo o mecanismo que Schleyer e Bentley propuseram denominar " S_N2 intermediário". Neste mecanismo ocorria a formação de um par iônico intermediário nucleofílicamente assistido pelo solvente ou por outro nucleófilo exterior. O esquema seguinte ilustra a posição ocupada pelo mecanismo " S_N2 intermediário" em relação aos mecanismos S_N1 e S_N2 clássicos⁶:



Esquema 1

- A - S_N1: estado de transição conduzindo a um par iônico íntimo intermediário não solvatado nucleofilicamente.
- B - S_N2 intermediário: estado de transição nucleofilicamente solvatado conduzindo a um par iônico intermediário nucleofilicamente solvatado.
- C - S_N2: sem intermediário.

A Figura abaixo, por outro lado, ilustra a posição ocupada pelo mecanismo S_N2 intermediário em termos energéticos:

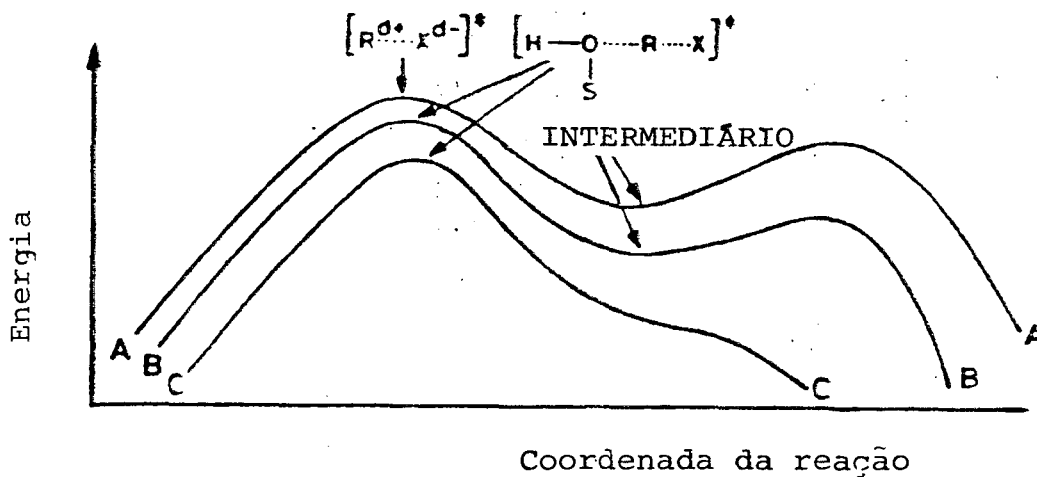


FIGURA 1 - Representação esquemática da porção superior das superfícies de energia potencial para a mistura de mecanismos de substituição.

Analisando a Figura 1, percebe-se que a energia de ativação para a heterólise nos mecanismos A — C, bem como as estabilidades relativas dos intermediários formados, diminuem na medida em que a assistência nucleofílica aumenta. Quando

esta assistência atinge sua maior extensão, o processo ocorre em uma única etapa: curva C.

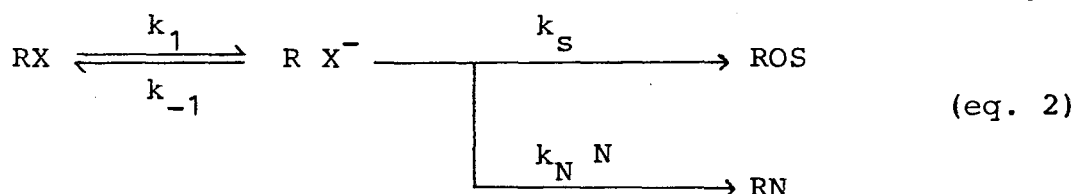
Nos processos solvolíticos k_s , a assistência fornecida pelo solvente nucleofílico aumenta na seguinte ordem: álcool hexafluoroisopropila (HFIP) < ácido trifluoroacético (TFA) < trifluoroetanol (TFE) < ácido fórmico < água < ácido acético < metanol < etanol. Um aumento da solvatação nucleofílica no centro carbocatiônico diminui a demanda eletrônica e, conseqüentemente, os efeitos estruturais dos substratos estudados⁷. Finalmente, nas reações de solvólise investigadas, a possibilidade da existência de retorno interno do par iônico foi considerada pouco provável.

Um segundo mecanismo do tipo intermediário foi proposto por Sneath e colaboradores como resultado de suas investigações em diversas reações de solvólise: reação do brosilato de 2-octila em 75% de dioxano aquoso em presença de azida de sódio⁸; reação do mesilato de 2-octila em presença de íon azida em 25 e 30% de dioxano aquoso⁹; reações do cloreto de p-metoxibenzila em 70% de acetona aquosa com azida de sódio e de o-nitroanilina com cloreto de benzoila em 50% de acetona aquosa¹⁰ e reações dos cloretos de α e σ metilalila e α , σ dimetilalila com íon fenóxido em 60, 40 e 25% de dioxano aquoso^{11,12}. Os resultados obtidos através desta série de reações solvolíticas permitiriam afirmar que elas ocorrem via formação de pares iônicos intermediários, os quais seriam intermediários comuns tanto em reações S_N1 como S_N2 : sua formação seria determinante da velocidade no primeiro caso, e sua distribuição no segundo. O comportamento de fronteira surgiria quando as velocidades de formação e destruição do intermediário são competitivas, isto é, possuem magnitu-

des muito semelhantes. Observar-se-ia, portanto, um espectro contínuo de mecanismos: desde S_N1 , passando pelo mecanismo de fronteira até S_N2 , o qual seria resultado, não de mudanças mecanísticas básicas, e sim de alterações graduais nas alturas das barreiras energéticas. Uma característica importante desses pares iônicos intermediários é sua relativa instabilidade, o que faz deles intermediários pouco seletivos em reações de solvólise, explicando assim a diversidade de produtos muitas vezes observada nesta classe de reações. Eles estariam, por outro lado, sujeito a sofrer rearranjos, principalmente no caso em que houvessem grupos vizinhos na molécula do substrato covalente.

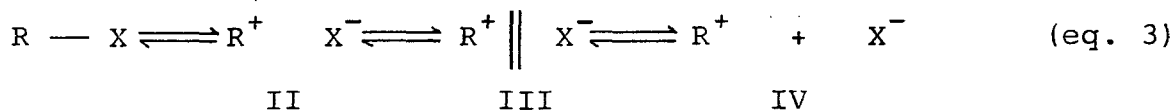
Dada a natureza da estabilização eletrostática, em um par iônico a carga positiva na molécula alquila resistiria à dispersão por qualquer mecanismo através de íon contrário ou negativo. Por esta razão, os mecanismos usuais de dispersão de carga, tais como polarização e ressonância, que desempenham um papel importante na estabilização de íons carbônio, são de menor transcendência quando intervêm estruturas do tipo par iônico. Se este for o caso, os pares iônicos mostrar-se-iam bem menos sensíveis ao efeito provocado pelos substituintes do que os correspondentes íons carbônio dissociados. Desta forma, é possível que mesmo em sistemas primários e metilâs reações de substituição ocorram via a formação de pares iônicos intermediários.

O mecanismo do par iônico, na sua forma mais simples, pode ser esquematizado através da Equação 2:



onde OS representa o solvente e N o nucleófilo adicionado.

Uma vez formado o par iônico íntimo, ele pode evoluir para outras estruturas de acordo com a Equação 3:



O estágio III representa o par iônico separado pelo solvente e IV corresponde aos íons dissociados, cada um dos quais está rodeado por moléculas do solvente. Em III e IV, X^- é conhecido como o íon contrário. Quando o par iônico combina-se novamente para formar o substrato original, a reação é denominada retorno interno. O nucleófilo pode atacar o substrato em qualquer um destes estágios. Se ele ocorre na etapa II, na qual ainda há alguma ligação apreciável entre R^+ e X^- , o nucleófilo atacará pelo lado oposto àquele ao qual X^- está ligado e haverá inversão de configuração.

1.3. ESCALAS DE PODER IONIZANTE DE SOLVENTES

Em geral, reações $\text{S}_{\text{N}}1$ são afetadas fortemente pela polaridade do solvente. No entanto, devem distinguir-se dois casos: em substratos neutros, um aumento da polaridade do solvente conduz a um aumento na velocidade de reação; em substratos positivamente carregados, a reação torna-se mais lenta com um aumento da polaridade.

O efeito do solvente pode ser tratado quantitativamente através de uma relação de energia livre linear, co-

nhecida como equação de Grunwald-Winstein^{5,6} (Equação 4):

$$\log \frac{k}{k_0} = mY \quad (\text{eq. 4})$$

onde m é um valor característico do substrato, definido como 1,00 para o cloreto de terc-butila e, em geral, próximo à unidade, Y é característico do solvente sendo uma medida do seu poder ionizante; k_0 é a constante de velocidade em um solvente padrão: 80% de etanol aquoso a 25°C.

Baseadas em dados espectrais, outras escalas tem sido propostas, como a escala π^* e a escala Z^4 .

Schleyer e Bentley, à partir de 1976, realizaram uma série de pesquisas^{5,6,7} com a finalidade de estudar as reações de solvólise de tosilatos secundários, bem como determinar uma escala de valores para Y que fosse a mais abrangente possível, ou seja, de -4 a 5, aproximadamente.

Como substrato modelo escolheram o tosilato de 2-adamantila, cuja estrutura rígida, em "gaiola", permite a realização de estudos cinéticos mais profundos e detalhados desde o ponto de vista dos efeitos provocados pela estrutura do substrato e pelo solvente. O tosilato de 2-adamantila sofre reações de solvólise sem assistência do solvente nucleofílico, via um processo k_c no qual haveria a formação de um intermediário carbocatiônico, uma vez que o ataque do nucleófilo pela retaguarda, que pode ser o próprio solvente, está impedido estericamente.

É possível, portanto, definir uma escala de poder ionizante do solvente para tosilatos de acordo com a Equação 5:

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_{\text{ROT}_S} = m Y_{\text{OT}_S} \quad (\text{eq. 5})$$

onde k/k_0 representa a razão das constantes de velocidade em qualquer solvente (k) e em mistura etanol-água 80% (v/v) (k_0) a 25°C e, para $m = 1$, ROTs refere-se ao tosilato de 2-adamantila.

A nucleofilicidade do solvente também desempenha um papel importante nas velocidades de solvólise. Peterson e Waller¹³ propuseram diversas formas de avaliar as constantes de nucleofilicidade do solvente, N . O meio mais direto envolve a medida das velocidades de deslocamento de íons halônio tetrametileno em SO_2 líquido, porém apresenta o inconveniente de ser aplicável somente para ácidos carboxílicos.

Schleyer e Bentley propuseram uma nova escala utilizando o tosilato de metila como substrato padrão para fornecer dados apropriados de k/k_0 ⁶, como está representado pela Equação 6:

$$N = [\log (k/k_0) - mY] / \rho_1 \quad (\text{eq. 6})$$

ρ_1 foi definido como sendo igual a 1,00 para as solvólises dos tosilatos de metila devido a que eles são os mais sensíveis frente às mudanças na nucleofilicidade do solvente. Os estudos de Peterson e Waller mostraram que os ácidos fórmico e acético são quase igualmente nucleofílicos, por esta razão o m_{AF} , o m aparente de Winstein, igual a 0,30 para o tosilato de metila é uma estimativa razoavelmente boa de m para ser substituído na equação anterior, obtendo-se finalmente a Equação 7:

$$N = \log(k/k_0)_{\text{CH}_3\text{OTs}} - 0,3 Y \quad (\text{eq. 7})$$

a qual permite calcular as constantes de nucleofilicidade de diversos solventes.

1.4. EQUAÇÃO DE HAMMETT

Através do estudo de uma série de reações de derivados de benzeno para- e meta-substituídos, Hammett¹⁴ observou que o gráfico dos logaritmos das constantes de velocidade (k) ou de equilíbrio (K) de uma dada reação versus o logaritmo de k ou K para outra reação fornecia linhas retas. A reação escolhida como padrão foi a da ionização de ácidos benzóicos em solução aquosa a 25°C, obtendo-se assim a Equação 8:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (\text{eq. 8})$$

onde σ , a constante do substituinte é uma medida da capacidade e_létron-doadora ou e_létron-retiradora do substituinte e ρ , a constante da reação, é uma medida da sensibilidade da constante de e_quilíbrio frente às mudanças no valor de σ do substituinte. Por definição, ρ é igual à unidade na ionização dos ácidos benzóicos.

Observaram-se desvios do comportamento linear da equação de Hammett para aqueles casos nos quais há um substituinte e_létron-retirador em posição para, enquanto um grupo fortemente e_létron-doador está presente no centro de reação; o mesmo acontece quando o substituinte é e_létron-doador enquanto que

o centro de reação possui forte capacidade elétron-retiradora.

Para ambos casos desenvolveram-se duas séries de constantes de substituintes: a série σ^+ inclui valores para substituintes elétron-doadores e a série σ^- , valores para substituintes elétron-retiradores. Os valores de ρ correspondentes para cada uma delas, refletem a maior ou menor intensidade com que a carga no centro de reação é deslocalizada pelos efeitos de ressonância dos substituintes.

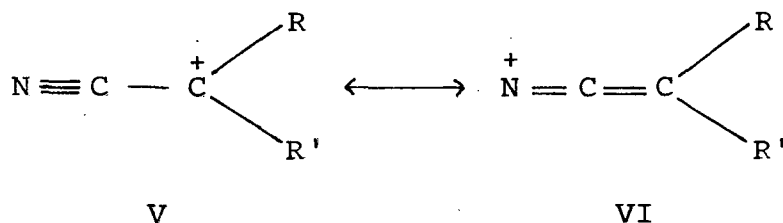
1.5. REVISÃO DA LITERATURA: GERAÇÃO E DETECÇÃO DE CARBOCÁTIONS DEFICIENTES.

O estudo dos efeitos produzidos por grupos altamente elétron-retiradores, quando ligados a centros carbocatiônicos incipientes, começou a desenvolver-se no início da presente década e, desde então, o interesse de que estas estruturas são objeto não cessou de aumentar. A seguir, far-se-á uma breve explanação dos principais resultados obtidos através do estudo de alguns destes grupos.

1.5.1. Estudos realizados com o grupo ciano

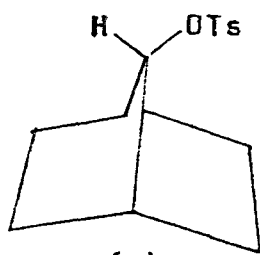
Em 1979, Gassman e Talley¹⁵ determinaram as constantes de velocidade para as reações de solvólise dos sulfonatos de 2-propila e sulfonato de 2-ciano-2-propila em 100% de trifluoroetanol tamponado com 2,6-lutidina, e a partir dos dados obtidos, a razão de velocidades H/ α -CN que resultou ser de apenas $3,5 \times 10^3$. Este valor era muito menor do que o esperado se se le

vassem em conta os valores das constantes para substituintes polares de Taft, e indicava um efeito retardador da velocidade pelo grupo α -CN bem menor do que aquele sugerido pela natureza fortemente elétron-retiradora deste grupo. Concluiu-se, eliminando outros fatores que poderiam explicar este efeito, que o grupo CN quando ligado na posição α a um centro carbocatiônico incipiente, possuía um comportamento ambivalente, ou seja, seu efeito indutivo desestabilizador pode ser contrabalançado por um efeito mesomérico estabilizador, envolvendo as estruturas V e VI:

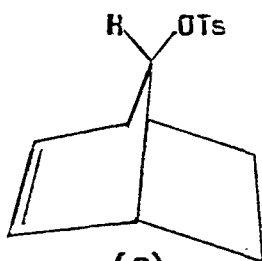


A estrutura VI é um íon nitrênio, bem mais estável do que um carbocátion análogo, e a extensão de sua contribuição para a estrutura catiônica intermediária dependerá fortemente dos substituintes R e R'.

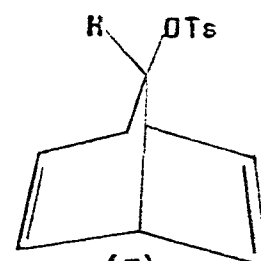
Estudos realizados sobre estruturas que envolvessem a participação de grupos vizinhos, auxiliaram a compreender mais profundamente o comportamento ambivalente deste substituinte¹⁶. Entre os exemplos mais extensamente utilizados de participação de grupo vizinho, encontram-se aqueles que envolvem as ligações duplas de 7-antinorbornenil-p-toluenosulfonato (2) e 7-norbornadienil-p-toluenosulfonato (3). Comparando as velocidades de 2,2,2-trifluoroetanólise para as reações de compostos (1-6) abaixo:



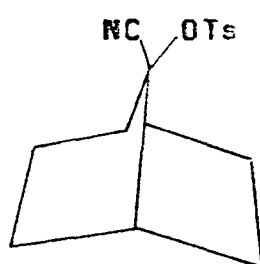
(1)

 $k_{rel}(25^{\circ}C) \quad 1$ 

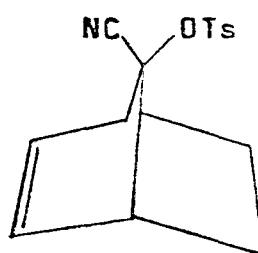
(2)

 10^{11} 

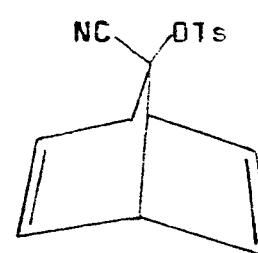
(3)

 10^{14} 

(4)

 $k_{rel}(25^{\circ}C) \quad 10^{-2}$ 

(5)

 10^6 

(6)

 10^8

o efeito retardador da velocidade pelo grupo CN variou desde 100 até atingir uma razão de 1.000.000, ao compararem-se as velocidades de solvólise dos compostos 3 e 6. Com base nestes dados experimentais pode-se afirmar que a participação de um grupo vizinho reduz, porém não elimina completamente o efeito mesomérico estabilizador do grupo CN, enquanto seu efeito indutivo permanece aproximadamente constante. O grau do efeito retardador pareceria ser, portanto, função da estabilidade do íon formado: os maiores retardos de velocidade ocorreriam para os íons mais estáveis.

A suposição de que um grupo CN ligado na posição α a um centro carbocatiônico, estabiliza-o em maior proporção do que o mesmo substituinte na posição β , teve confirmação experimental¹⁷ ao medirem-se as velocidades de 2,2,2-trifluoroetanólise para substratos possuindo estrutura do tipo adamantil.

As razões $H/\alpha\text{-CN}$ e $H/\beta\text{-CN}$ foram iguais a $2,1 \times 10^3$ e $1,3 \times 10^5$ respectivamente, e evidenciam que um substituinte $\beta\text{-CN}$ é aproximadamente 10^2 vezes mais retardador da velocidade do que um grupo $\alpha\text{-CN}$, a despeito da maior proximidade deste último.

Com a finalidade de verificar que o grupo $\beta\text{-CN}$ não teria qualquer interação polar através do espaço com os centros carbocatiônicos incipientes, o mesmo estudo comparativo foi realizado para sistemas não rígidos¹⁸: o valor encontrado para o efeito retardador da velocidade da função $\beta\text{-CN}$ foi de $7,9 \times 10^7$, e a razão de velocidades encontrada $\alpha\text{-CN}/\beta\text{-CN}$ foi de $1,53 \times 10^4$. Todos estes dados indicam, mais uma vez, que uma função CN em posição α a um centro catiônico é capaz de estabilizar mesoméricamente o íon formado.

Em sistemas onde há participação de grupo vizinho, tais como o anel ciclopropila¹⁹, verificou-se que o efeito do grupo $\alpha\text{-CN}$ achava-se atenuado. A relação entre os efeitos indutivo e mesomérico desta molécula parece ser uma função do grau de deslocalização de carga no estado de transição para ionização. Desta forma, quando a deslocalização de carga é pequena, um efeito conjugativo grande do grupo $\alpha\text{-CN}$ torna-se evidente; na medida em que a deslocalização da carga positiva em desenvolvimento aumenta, o efeito mesomérico do grupo $\alpha\text{-CN}$ parece declinar mais rapidamente do que o efeito indutivo. Finalmente, para sistemas altamente deslocalizados, como é o caso de um grupo vizinho ciclopropila, ambos efeitos diminuem de forma significativa.

Por outro lado, o efeito produzido pela participação de grupos vizinhos²⁰, é aumentado consideravelmente pela presença de um grupo fortemente elétron-retirador adjacente ao centro catiônico incipiente.

Reações solvolíticas utilizando 2,2,2-trifluoroetanol anidro para substratos que conduziram à formação de um cátion α -cianobenzila como intermediário²¹, forneceram um valor para ρ^+ de -6,70 o qual é muito próximo ao obtido por Liu para compostos análogos, nos quais o substituinte elétron-retirador era o grupo CF_3 . Isto implicaria em uma estabilização pelo substituinte α -CN muito pequena; porém, os valores das constantes de velocidade indicaram que o sistema ciano-substituído era aproximadamente 2×10^3 vezes mais rápido do que o trifluorometil-substituído, o que é incompatível com a ausência completa de deslocalização de carga sobre o grupo ciano. Estes resultados vêm a corroborar a afirmação feita anteriormente de que em sistemas onde a carga positiva está muito deslocalizada, ambos efeitos do grupo ciano, indutivo e mesomérico, diminuem consideravelmente.

As suposições baseadas nos resultados experimentais a respeito da existência de uma estrutura de ressonância para o grupo α -CN, na qual haveria a formação de um íon nitrênio, receberam confirmação teórica através de cálculos PRDDO e "ab initio"²². Todos os cálculos foram feitos assumindo uma configuração planar para o centro carbocatiônico. Tomando-se como base a estrutura da acetonitrila, verificou-se que para CH_2CN^+ o comprimento da ligação $\text{C}_\alpha - \text{C}_\text{N}$ era consideravelmente menor do que o comprimento da mesma ligação para a acetonitrila, e muito próximo ao valor padrão para uma ligação dupla: 1,366 vs. 1,34 Å. Como era de se esperar, o comprimento da ligação $\text{C} \equiv \text{N}$ mostrou ser significativamente maior. Tais variações também se refletiram sobre as ordens de ligação $\text{C}_\alpha - \text{C}_\text{N}$ da forma CH_2CN^+ em relação à acetonitrila e uma diminuição de ~40% para a ordem de ligação $\text{C} - \text{N}$. Por outro lado, a presença de um substituinte metila teve como

resultado, um aumento no comprimento da ligação C — C e um encurtamento da ligação C \equiv N em relação aos valores para a estrutura $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$. Contudo, os valores encontrados para os íons da forma $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{CN}$ mostraram ser diferentes àqueles da acetonitrila. A geração de um centro catiônico em posição β ao grupo CN apresentou pequeno efeito sobre os parâmetros das ligações C — C e C \equiv N, porém, as energias envolvidas nas diversas estruturas indicaram que a substituição α -CN é levemente mais favorável em termos energéticos do que a substituição β . Todos estes dados estão em concordância com os resultados obtidos experimentalmente e com as implicações por eles sugeridas.

Medidas das constantes de acoplamento J_{CC} através de espectroscopia de RMN ^{13}C realizadas para cátions α -cianodiarilmetila²³, revelaram que há um decréscimo na contribuição da estrutura do íon nitrênio com o aumento da capacidade elétron-doadora do substituinte sobre o anel. Os valores de $J_{\text{C}^+ - \text{CN}}$ são, por outro lado, muito pouco afetados pela natureza do substituinte; o mesmo não ocorre com os valores de $J_{\text{C}_i - \text{C}^+}$ que aumentam na medida em que a capacidade elétron-doadora do substituinte no anel aumenta, refletindo assim a mudança na ordem de ligação entre C_{ipso} e C_α .

1.5.2. Estudos realizados com o grupo trifluorometila

As investigações com o grupo CF_3 começaram a partir de estudos realizados sobre as velocidades de protonação de alquenos²⁴. Observou-se que a reatividade de estirenos α - CF_3 substituídos podia ser predita utilizando os valores σ_p do grupo CF_3 e do substituinte arila. A razão de velocidade para a proto-

nação $\text{PhCH} = \text{CH}_2 / \text{PhCCF}_3 = \text{CH}_2$ foi de 10^7 e o valor de ρ^+ encontrado foi de -4 . Quando os substituintes no anel eram grupos tais como H, p-Cl e m-Cl, a reatividade dos estirenos mostrou ser mesmo menor do que a do etileno. Estes resultados atestam o forte efeito desestabilizador exercido pela função $\alpha\text{-CF}_3$ sobre intermediários carbocatiônicos, o qual veio a ser estudado com mais detalhe numa série de trabalhos posteriores.

Medidas das velocidades para diversos sulfonatos de α -trifluormetilcarbinois em reações de solvólise²⁵, forneceram razões de velocidade H/ CF_3 que variaram desde $1,1 \times 10^5$ a $2,6 \times 10^6$. O valor para m_{OTs} de 1,11 obtido através da correlação linear das velocidades de $\text{CF}_3\text{CMePhOTs}$ vs. 2-AdOTs, indica que a reação de solvólise ocorre por um processo K_c , ou seja, com formação de um carbocâtion, e que há uma alta demanda para a solvatação induzida pelo efeito elétron-retirador do grupo CF_3 .

As constantes de velocidade obtidas para a solvólise de uma série de tosilatos de 1-aril-1-(trifluormetil)etila²⁶, mostraram que o tosilato de 1-fenil-1-(trifluormetil)etila era aproximadamente dez vezes menos reativo do que o tosilato de benzila, a despeito deste último ser um tosilato primário. O gráfico de Hammett-Brown para os dados de velocidade, forneceu um valor de ρ^+ de $-8,82$, o que indica claramente que o carbocâtion intermediário apresenta uma demanda eletrônica muito alta.

Tidwell e colaboradores investigaram a solvólise do tosilato de 1-fenil-1-(trifluormetil)etila²⁷, e as alterações provocadas pelo efeito salino, efeito isotrópico $k(\text{CH}_3)/k(\text{CD}_3)$ e variações na polaridade do solvente. A correlação linear das velocidades de solvólise de $\text{CF}_3\text{CPhMeOTs}$ vs. 2-AdOTs forneceu um valor para m_{OTs} de 1,01. Os efeitos provocados pela adi-

ção de diversos sais foram muito pequenos, aumentando a velocidade de solvólise com a concentração do sal entre 13 e 25%, independentemente de suas basicidades ou nucleofilicidades. O efeito isotrópico $k(\text{CH}_3)/k(\text{CD}_3)$ mostrou-se dependente da polaridade do solvente, sem, no entanto atingir um valor alto. Estes resultados estão em concordância com os obtidos para a solvólise do tosilato de 2-adamantila, o qual é um processo k_c . Portanto, o substrato estudado reagiria através da formação de um carbocátion intermediário desestabilizado pelo grupo CF_3 , como atesta o valor da razão de velocidade H/CF_3 igual a 2×10^5 .

Quase que simultaneamente, Liu e colaboradores realizaram investigações análogas às mencionadas acima, porém para um intervalo maior de substituintes no anel aromático²⁸, verificando que a natureza destes últimos influi fortemente sobre as velocidades de solvólise. Os dados de velocidade receberam o tratamento de Hammett-Brown, fornecendo um valor de ρ^+ de -7,46, o qual novamente revela a alta demanda eletrônica induzida pelo grupo CF_3 . Ao correlacionarem-se os dados de velocidade dos tosilatos de 1-fenil-1-etila com os valores de Y_{OTs} , foi obtido um valor para m igual a 1,09 que afasta a possibilidade de qualquer assistência significativa pelo solvente.

Em sistemas secundários²⁹ análogos aos sistemas terciários anteriores investigados, foram observadas algumas alterações no comportamento químico dos primeiros. A dependência das velocidades de solvólise com a natureza dos substituintes no anel é maior para estes sistemas do que para seus análogos terciários. Argui-se que isto pode ser devido à formação de um carbocátion intermediário mais fortemente desestabilizado pelo grupo CF_3 . Os valores encontrados para ρ são maiores nos solventes mais

nucleofílicos, o que está em concordância com a existência de um intermediário carbocatiônico na etapa limitante da velocidade, para o qual, em solventes menos polares haveria um aumento da demanda eletrônica sobre os substituintes no anel. Estes resultados sugerem que as reações de solvólise para este tipo de substratos ocorrem via um processo k_c .

Os valores determinados experimentalmente para as velocidades de reação de 1-ciano-1-etóxi-eteno e 1-(trifluorometil)-1-etoxipenteno em ácido sulfúrico aquoso³⁰, concordam razoavelmente bem com aqueles preditos pela correlação $\log k_{H^+} = -10,5 \Sigma \sigma_p^+ - 8,92$ para a hidratação de alquenos. No entanto, enquanto a razão de velocidades CN/CF₃ predita teoricamente é 0,30 o valor determinado experimentalmente é 10. Uma explicação para estes desvios entre o comportamento esperado e o observado pode ser dada através da utilização do tratamento γ^+ ^{31,32,33}, em lugar do clássico σ^+ . As medidas de γ^+ para o substituinte CN sugere que o seu efeito eletrônico é variável e depende da estabilidade do carbocâtion formado. O grupo CF₃, por outro lado, parece possuir um efeito eletrônico constante.

Em um estudo recente³⁴, foram medidas as constantes de velocidades para a solvólise de tosilato de 1-(1-naftil)-2,2,2 trifluoroetila e do mesilato de 1-(9-antril)-2,2,2 trifluoroetila, propondo-se que a heterólise de ambos substratos ocorre através da formação inicial de um par iônico intimamente associado podendo ainda evoluir em etapas posteriores para um par iônico separado pelo solvente, ou mesmo a íons livres. A possibilidade de ataque pelos solventes mais nucleofílicos foi afastada devido a fatores tais como o volume considerável dos grupamentos arila, pela resistência dos derivados 2,2,2-trifluoroetila a deslo

camentos S_N2 e pelo caráter fortemente elétron-doador dos grupos naftil e antril.

A investigação de sistemas possuindo, além de um grupo CF_3 , um segundo substituinte fortemente elétron-retirador³⁵ tal como CF_3 ou CN , não apresentou o alto grau de desaceleração das velocidades de solvólise que poderia ser esperado se houvesse atividade nos efeitos desestabilizadores destes grupos. Contrariamente, quando o segundo substituinte era o grupo CN observaram-se razões de velocidade $k(CN)/k(H)$ maiores que a unidade. A correlação dos dados de velocidade com os valores correspondentes forneceram valores de ρ^+ situados entre -10 e -12, e que induzem a considerar a existência de um valor limite de ρ^+ para cátions benzílicos.

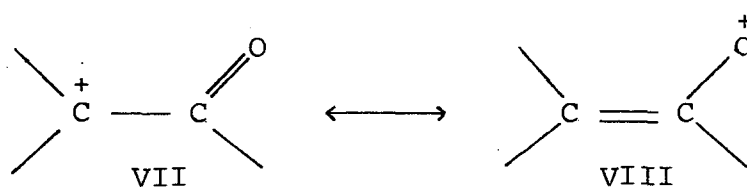
Efeitos isotrópicos cinéticos (KIE) de β -deutério muito altos foram observados para a solvólise de tosilatos de 2-aril-1,1,1-trifluor-2-propila e de p-nitrobenzoatos de 2-aril-2-propila³⁶. O aumento observado de β -D KIE com a mudança dos substituintes arila indica que a contribuição do grupo α -metila para a estabilização do intermediário carbocatiônico varia com a demanda eletrônica, sendo maior para os menos estáveis.

Cálculos PRDDO³⁷, permitiram afirmar que o efeito doador de $-\pi$ de substituintes CN e COR somente se manifesta quando estes grupos estão ligados à cátions muito instáveis. Por esta razão, o efeito doador de $-\pi$ destes grupos não é facilmente detectado em sistemas clássicos planejados para testar efeitos dos substituintes. Por exemplo, as constantes σ_p e σ_p^+ para CN , CO_2Et e CF_3 são bastante próximas, a despeito dos efeitos diferentes que estes substituintes produzem em certos sistemas. O grupo CF_3 é encarado como sendo puramente elétron-retirador, e é

intermediário entre CN e CHO em capacidade σ -retiradora porém não fornece estabilização por ressonância quando α a um centro catiônico.

1.5.3. Estudos realizados com outros grupos (COR, SO₂R)

Xavier Creary³⁸ e colaboradores iniciaram em 1977 uma série de estudos sobre o efeito retardador da velocidade em reações de solvólise exercido pela presença de um substituinte α -carbonila. Para este grupo foi proposta a existência de uma estrutura estabilizadora por efeito mesomérico, análoga à proposta anteriormente para o substituinte α -CN:



O sistema escolhido para a realização dos estudos com o grupo carbonila foi o norbonila, devido aos seus padrões conhecidos de rearranjo. Os cátions terciários adjacentes a uma carbonila e/ou α -ceto benzílicos gerados em reações solvolíticas mostraram-se altamente instáveis como ficou evidenciado através de suas velocidades de geração, dos altos valores de ρ^+ , dos efeitos isotrópicos α -metil- d_3 e de sua propensão para sofrer rearranjo. Por outro lado, não foi possível gerar cátions secundários adjacentes a uma carbonila.

O tratamento de Hammett para as reações de solvólise de mesilatos α -ceto substituídos forneceu um gráfico não linear³⁹.

Para explicar tal comportamento sugeriu-se

que, quando substituintes elétron-retiradores se encontram no anel, o efeito estabilizador provocado por estruturas análogas a VIII assume magnitudes importantes, aumentando assim a estabilidade do intermediário catiônico.

A análise dos produtos e dos efeitos dos solventes sobre uma ampla série de substratos análogos aos mencionados anteriormente⁴⁰, indicou a geração de cátions α -ceto benzílicos secundários e terciários em reações solvolíticas via um processo k_c .

Razões de velocidade exo/endo inesperadamente altas em triflatos de 3-ceto-2-norbonila⁴¹ sugeriram uma maior participação vizinha σ no isômero exo provocada por uma alta demanda eletrônica devido ao efeito desestabilizador do substituinte α -carbonila.

Efeitos do solvente e isotrópicos de β -deutério sobre as velocidades de solvólise de mesilatos terciários e triflatos secundários α -ceto substituídos⁴² evidenciaram que ambas séries de compostos reagem por mecanismos diferentes, indo desde um processo k_s para os primeiros, passando pelo chamado mecanismo de fronteira, até tornar-se um processo nitidamente k_c nos substratos do segundo tipo.

A solvólise de α -mesilóxisulfonas⁴³ forneceu produtos e dados de velocidade compatíveis com a formação de intermediários catiônicos α -sulfonila, os quais foram bem menos reativos do que os seus análogos α -H substituídos. Suas velocidades de geração, bem como os altos valores de ρ^+ , indicam uma forte demanda eletrônica para a estabilização pelos grupos arila e põe em evidência que o grupo sulfonila é até mesmo mais desestabilizador do que o substituinte CF_3 . Cátions α -sulfonila, a des-

peito de sua capacidade intrínseca para a estabilização, apresentaram velocidades de solvólise menores às dos seus análogos α -H substituídos. A ordem de reatividade relativa para grupos elétron-retiradores quando ligados a intermediários carbocatiônicos seria, portanto: $\text{COPh} > \text{PO(OEt)}_2 > \text{CN} > \text{SOPh} > \text{CF}_3 > \text{SO}_2\text{Ph}$.

O conjunto de estudos anteriormente exposto, e as conclusões alcançadas através dos mesmos, receberam confirmação teórica a partir de cálculos de Orbital Molecular realizados no nível STO-3G⁴⁴. No cátion CH_3^+ as energias 4-31G são muito menores para os substituintes CN e COH do que para o grupo CF_3 , o que significa que em sistemas de demanda eletrônica alta os primeiros substituintes agem como doadores π . Quando um átomo de hidrogênio no cátion CH_3^+ foi substituído por um grupo fortemente elétron-doador como OH, o efeito desestabilizador do CF_3 manteve-se aproximadamente constante. O grupo CN, no entanto apresenta um aumento de 11 kcal/mol na sua capacidade desestabilizadora frente ao cátion mais estável HOCHCN^+ . O substituinte CHO apresenta um comportamento análogo ao do ciano, sugerindo que ele também age como doador π em situações de alta demanda eletrônica.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAL E INSTRUMENTAL EMPREGADO

Na determinação dos espectros de infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo 781 empregando-se pastilhas de KBr.

A determinação dos espectros de ultravioleta foi realizada em etanol utilizando-se um espectrofotômetro SHIMADZU modelo 210 A, com registrador U-135.

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho de chapa quente tipo KOFFLER e não foram corrigidos.

Os espectros de RMN ^1H foram determinados utilizando-se um espectrômetro BRUKER AC-80, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, com o tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência; o mesmo aparelho também foi empregado na obtenção dos espectros de RMN ^{13}C , sendo as frequências utilizadas de 80,13 MHz e 20,15 MHz, respectivamente. As amostras foram diluídas em clorofórmio deuterado.

O acompanhamento das corridas cinéticas foi realizado no espectrofotômetro de ultravioleta anteriormente descrito e acoplado diretamente a um computador TK 3000 IIe através de um conversor analógico-digital de 8 bits. As celas de quartzo foram termostatizadas em um banho de fluxo contínuo modelo HAAKE.

As corridas cinéticas que exigiram temperaturas superiores a 80°C foram termostatizadas empregando-se um banho-maria da Microquímica modelo BT-101 e, acima de 100°C um banho modelo PEMEM, onde o meio de condução térmica usado foi óleo

vegetal.

Os solventes utilizados eram de pureza analítica; de procedência Merck.

Todos os substratos empregados nos estudos cinéticos das reações de solvólise foram preparados no laboratório segundo os procedimentos que serão descritos a seguir.

2.2. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

2.2.1. 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis⁴⁵

Os 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis foram preparados através de uma reação de Friedel-Crafts, empregando-se o tricloroacetaldeído (cloral) como agente alquilante em presença de AlCl_3 , conforme o procedimento descrito a seguir⁴⁵.

Em erlenmeyer de 250 ml, em banho de gelo e sal e sob vigorosa agitação magnética, reagiram-se 10 ml de cloral anidro (15,5 g; 0,103 moles) com o composto aromático em excesso. Em seguida, adicionou-se AlCl_3 (2,66 g; 0,020 moles) em pequenas porções, durante um tempo aproximado de 15 minutos. A solução resultante, de coloração vermelho-escura, foi mantida em "freezer" por um dia. Após esse período, foi lavada com uma solução de ácido clorídrico 6 N, a fase orgânica separada e neutralizada com 100 ml de bicarbonato de sódio 5% e, finalmente, lavada várias vezes com água. O excesso de composto aromático foi extraído por destilação com arraste de vapor, a fase orgânica sendo separada com éter etílico e concentrada por evaporação em rotavapor. O óleo residual foi lavado com éter de petróleo, precipitan

do um sólido esbranquiçado, o qual foi cristalizado em éter de petróleo.

Da maneira descrita preparam-se os seguintes compostos cujas estruturas foram confirmadas por espectroscopia de infravermelho: 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol com 80% de rendimento; 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol com rendimento de 83% e 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol com 75% de rendimento.

2.2.2. Preparação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol

Em um bequer de 250 ml, resfriado em banho de gelo, foram adicionadas com agitação a uma solução de 6 ml de p-metoxibenzaldeído (6,7 g; 0,054 moles) e 12 ml de bromofórmio (13,5 g; 0,0534 moles) em 60 ml de éter etílico, 4 g de hidróxido de potássio moído (0,071 moles). Após meia hora de reação, a mistura resultante foi neutralizada com uma solução de ácido clorídrico, a fase etérea foi separada e o excesso de solvente eliminado em rotavapor. O resíduo oleoso, lavado repetidas vezes com éter de petróleo, forneceu um sólido branco com um rendimento de 40%, o qual foi novamente cristalizado em éter de petróleo. P.F.: 72,0°C; P.F. lit⁴⁶: 72,5-73,0°C. Infravermelho (KBr): 3440 (deformação axial de OH), 1610 (deformação axial C=C do anel), 1520, 1180 (deformação axial de C-O), 1075 (deformação axial de C-O-C), 825 e 750 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,79 (3H, s), 5,09 (1H, s), 6,81-6,96 (2H, m), 7,5-7,65 (2H, m). RMN ¹³C (CDCl₃) δ: 55,20 (s), 85,31 (s), 112,94 (s), 127,43 (s), 130,75 (s) e 160,17 (s). Ver apêndice.

2.2.3. Preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila.

Em um balão de 50 ml, provido de agitador magnético e em banho de gelo, dissolveram-se 2,5 g (9,3 mmoles) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol em aproximadamente 30 ml de clorofórmio. Após a dissolução do álcool, adicionaram-se 2,18 g de piridina (27,6 mmoles) e, em pequenas porções, 2,63 g de cloreto de p-toluenossulfonila (13,8 mmoles). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após cerca de 4 horas, a mancha correspondente ao álcool havia desaparecido quase que completamente. A solução resultante foi lavada diversas vezes com uma solução de ácido clorídrico, com uma solução de bicarbonato de sódio e, finalmente, com água. A fase orgânica foi separada e secada com sulfato de magnésio anidro. O filtrado foi evaporado em rotavapor e o resíduo, após lavagens sucessivas com n-hexano, forneceu um sólido esbranquiçado com um rendimento de 63%. O produto foi recristalizado em clorofórmio-éter de petróleo. P.F. : 89-91°C. Infravermelho (KBr)⁻ : 1610, 1505 (deformação axial C-C do anel), 1375 (deformação axial assimétrica do grupo S(=O)₂), 1250 (deformação axial assimétrica C-O-C), 1170 (deformação axial simétrica do grupo S(=O)₂), 1020 (deformação axial simétrica C-O-C), 970, 860 e 800 (deformações axiais do sistema S-O-C), 760 e 720 cm⁻¹ (ver apêndice). Ultravioleta (etanol): máx: 228 nm (ε : 13400); : 280 nm (ε : 240), RMN ¹H (CDCl₃) : 2,37 (3H, s); 3,78 (3H, s); 5,83 (1H, s); 6,69-7,66 (8H, m) (ver apêndice).

O produto cristalizado era estável por várias semanas quando guardado em "freezer", porém, apresentava sinais de decomposição ao fim de 2-3 semanas mesmo quando mantido fe

táve

chado em dessecador a temperatura ambiente. Por esta razão não foi possível obter-se uma boa análise elementar do produto.

2.2.4. Preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila.

Em um balão de 50 ml, provido de agitador magnético e em banho de gelo, 1 g (2,57 mmoles) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol foi dissolvida em 30 ml de tetra-hidrofurano anidro (THF). Em seguida, adicionaram-se 0,185 g (7,71 mmoles) de hidreto de sódio, continuando a agitação por mais 15 minutos, e logo 0,73 g (3,85 mmoles) de cloreto de p-toluenossulfonila em pequenas porções. Após quase meia hora de agitação observou-se a formação de um precipitado. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Uma hora e meia após o início da reação, a mancha correspondente ao álcool tinha desaparecido na sua quase totalidade. A solução resultante foi então filtrada, o precipitado lavado com clorofórmio e o filtrado evaporado em rotavapor. O resíduo, de coloração laranja-escura, foi triturado com éter etílico, fornecendo um precipitado levemente róseo com um rendimento de 56%. O produto foi recristalizado em clorofórmio-éter de petróleo. P.F.: 98,3°C. Infravermelho (KBr) ν^- : 1610, 1510 (deformação axial C—C do anel), 1370 (deformação axial assimétrica do grupo S(=O)₂), 1250 (deformação axial assimétrica C—O—C), 1175 (deformação axial simétrica do grupo S(=O)₂), 1035 (deformação axial simétrica C—O—C), 960, 855 e 815 (deformações axiais do sistema S—O—C), 715 e 660 cm⁻¹ (ver apêndice). Ultravioleta (etanol): $\lambda_{\text{máx}}$: 227 nm (ϵ : 9550); λ : 263 nm (ϵ : 2170). RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,32 (3H, s); 3,85 (3H, s); 5,89 (1H, s);

6,69–7,66 (8H, m). (ver apêndice). Análise elementar: calculado para $C_{16}H_{15}O_4Br_3S_1$: C: 35,25%; H: 2,75%. Encontrado: C: 35,39% ; H: 2,78%.

Antes de realizar com sucesso a reação de preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila, foram tentados outros métodos como se expõe a continuação.

Primeiramente seguiu-se o método convencional utilizado para a preparação dos compostos da série triclorata. Nas diversas tentativas realizadas o álcool não reagiu.

Uma segunda via foi tentada então, face aos resultados negativos, empregando-se em lugar de piridina, p-N,N-dimetilaminopiridina. Foi possível isolar um sólido amarelo-claro o qual, em princípio, acreditou-se ser o composto esperado. No entanto, quando caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN 1H (ver apêndice) o produto obtido provou ser um tosilato, porém não o que se desejava. A identidade deste composto será discutida na parte 3.

2.2.5. Preparação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila.

Foi utilizado o mesmo procedimento empregado na preparação de 2.2.3. partindo-se do 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol. O rendimento da reação foi de 28%. P.F.: 128–129°C; P.F. lit⁴⁶: 133–135°C. Infravermelho (KBr) $\bar{\nu}$: 1595 (deformação axial C=C do anel), 1370 (deformação axial assimétrica do grupo S(=O)₂), 1115, 1040, 975, 860 e 810 (deformações axiais do sistema S—O—C), 760 e 710 cm^{-1} . Ultravioleta (etanol): λ máx: 225 nm (ϵ : 25000); λ : 275 nm (ϵ : 960).

2.2.6. Preparação do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila

Obtido através do mesmo método anterior utilizando 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol. O rendimento da reação foi de 33%. P.F.: 123,3°C; P.F. lit⁴⁶: 92-94°C. Infravermelho (KBr) $\bar{\nu}$: 1600, 1450 (deformação axial C=C do anel), 1360 (deformação axial assimétrica do grupo S(=O)₂), 1170 (deformação axial simétrica do grupo S(=O)₂), 1090, 980, 865 e 765 (deformações axiais do sistema S—O—C), 765 e 690 cm⁻¹. Ultravioleta (etanol) λ : máx: 222 nm (ϵ : 15200); λ : 263 nm (ϵ : 960).

2.3. REAÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1. Reação do ácido p-toluenossulfônico com 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol

Em um balão de 100 ml, provido de um sistema Dean-Stark, foram adicionadas 1,5 g (8,12 mmoles) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol e 0,5 g (2,9 mmoles) de ácido p-toluenossulfônico a 60 ml de benzeno. A mistura reacional deixou-se refluxar durante 8 horas, ao cabo das quais a solução resultante foi lavada com uma solução de bicarbonato de sódio e água e a fase orgânica separada e secada com sulfato de magnésio anidro. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação em rotavapor, obtendo-se um resíduo oleoso, o qual, sob tratamento com n-hexano forneceu 1,2 g de um sólido amarelo-claro. O espectro de infravermelho deste composto revelou tratar-se do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila.

2.3.2. Reação do ácido p-toluenossulfônico com 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol

Em um balão de 100 ml, provido de um sistema Dean-Stark, foram misturadas 60 ml de benzeno, 1,5 g (3,86 mmoles) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol e 0,3 g (1,74 mmoles) de ácido p-toluenossulfônico. Deixou-se em refluxo durante 6 horas, e logo após empregou-se o mesmo procedimento de separação seguido no caso anterior. Os dados obtidos através da análise espectroscópica de infravermelho mostraram que o composto isolado (0,8 g) era o mesmo produzido na reação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol com p-N,N-dimetilaminopiridina (ver item 2.2.4. acima). Os espectros de infravermelho e RMN ^1H do produto obtido são reproduzidos no apêndice.

2.3.3. Reação de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol com anidrido acético

Em um balão de 50 ml, munido de condensador de refluxo, aqueceu-se à ebulição 1 g (4,17 mmoles) de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol em aproximadamente 30 ml de anidrido acético durante 6 horas. O excesso de anidrido acético foi evaporado por destilação e a solução resultante foi derramada sobre água e gelo, precipitando 0,85 g (82% de rendimento) de um sólido amarelo. O acetato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila foi recristalizado em metanol. P.F.: 105-110°C; P.F. lit⁴⁶: 106-108°C. Infravermelho (KBr) $\bar{\nu}$: 1750 (deformação axial de C=O), 1615 (deformação axial da ligação C=C do anel), 1510 (deformação assimétrica CH₃), 1370 (deformação simétrica CH₃), 1220 (deformação axi

al de $\text{CC}(=\text{O})-\text{O}$), 1180 (deformação axial assimétrica de $\text{O}=\text{C}=\text{C}$), 1040, 930, 875, 795, 740, 717 e 665 cm^{-1} .

2.3.4. Reação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol com anidrido acético

Em um balão de 50 ml, provido de condensador de refluxo, manteve-se em ebulição durante 3 horas, 1 g (2,57 mmoles) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol em 30 ml de anidrido acético. O resíduo resultante da evaporação do anidrido acético foi derramado sobre água e gelo, obtendo-se 0,79 g (71% de rendimento) do acetato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila, o qual foi recristalizado em metanol. P.F.: $134-136^{\circ}\text{C}$. Infravermelho (KBr) $\bar{\nu}$: 1745 (deformação axial de $\text{C}=\text{O}$), 1610 (deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel), 1515 (deformação assimétrica CH_3), 1370 (deformação simétrica CH_3), 1300, 1225 (deformação axial de $\text{CC}(=\text{O})-\text{O}$), 1170 (deformação axial assimétrica de $\text{O}=\text{C}=\text{C}$), 1070, 925, 863, 830, 783, 720 e 680 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 2,20 (3H, s); 3,82 (3H, s); 6,34 (1H, s); 6,83-6,94 (2H, d) e 7,57-7,66 (2H, d).

2.3.5. Reação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol com ácido acético

Em um balão de 50 ml, munido de um sistema Dean-Stark, misturaram-se a 15 ml de ácido acético e aproximadamente 20 ml de benzeno, 0,6 g (1,54 mmoles) de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol e uma quantidade catalítica (0,1 g) de ácido p-toluenossulfônico. A reação foi acompanhada por cromatogra-

fia em camada delgada e, após 4 horas de refluxo, a solução resultante foi derramada sobre água e gelo, precipitando um sólido branco. Uma vez isolado, o espectro de infravermelho deste composto mostrou tratar-se do mesmo produto obtido na reação anterior, ou seja, o acetato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila.

2.3.6. Reação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila com ácido acético

Foram mantidas em refluxo durante 12 horas, 0,1 g (0,254 mmoles) de tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila em aproximadamente 50 ml de ácido acético. A solução resultante foi concentrada por destilação e o resíduo deixou-se repousar em um bequer até o aparecimento de cristais, os quais foram lavados com n-hexano. O espectro de infravermelho confirmou a obtenção do acetato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila. P.F.: 107-110°C; P.F. lit⁴⁵: 106.108°C.

2.4. MÉTODOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE E CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO DAS REAÇÕES DE SOLVÓLISE

As constantes de velocidade das reações de solvólise dos tosilatos de 1-*aril*-2,2,2-trialogenoetila foram determinadas medindo-se a variação máxima da absorbância de uma solução de concentração conhecida do substrato em estudo, variando-se a temperatura e os solventes utilizados.

As corridas cinéticas do tosilato de 1-(p-me

toxifenil)-2,2,2-tricloroetila foram realizadas injetando-se 10 ml de uma solução etanólica de concentração igual a $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ em 3 ml do solvente em uma cela de quartzo termostatzada com caminho ótico de 1 cm. As reações solvolíticas foram monitoradas observando-se a mudança na absorção ultravioleta no comprimento de onda de 235 nm para os seguintes solventes: etanol 100%, misturas de etanol-água 80% e 60% (v/v), 2,2,2-trifluoroetanol 100% e misturas de trifluoroetanol-água 70% e 50% (v/v). As corridas cinéticas realizadas com ácido acético 100% e ácido fórmico 100% foram acompanhadas em 275 nm.

No acompanhamento das corridas cinéticas do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila utilizou-se uma solução etanólica de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, injetando-se na cela de quartzo 10 L. As reações de solvólise foram monitoradas em 230 nm para os seguintes solventes: etanol 100%, misturas etanol-água 90% e 80% (v/v), metanol 100% e misturas metanol-água 90% e 80% (v/v).

As constantes de velocidade foram obtidas através da determinação da inclinação dos gráficos de $\ln(A_t - A)$ versus tempo, onde A_t é a absorbância no tempo t e A é a absorbância no tempo infinito. O tempo de aquisição total foi sempre superior ou quase igual a três meias-vidas. O espectrofotômetro era interfaceado com um microcomputador TK 3000 IIe através de um conversor A/D de 8 bits. O conversor era operado por um programa de aquisição de dados da Microquímica que gerencia três programas escritos na linguagem "Assembly": TEMPO, CONV e FETCH. TEMPO gera um relógio de software, CONV opera o conversor e FETCH sincroniza a ação de TEMPO e CONV. Uma vez adquiridos, os dados eram armazenados em um disco e tratados por um programa para o

cálculo da constante de velocidade através de um método iterativo de ajuste de dados. Cada corrida cinética foi realizada pelo menos duas vezes, de forma que o erro na determinação da constante de velocidade fosse sempre inferior a 5%.

As reações solvolíticas dos tosilatos de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila e 1-fenil-2,2,2-tricloroetila, sendo mais lentas do que as anteriores, foram realizadas a temperaturas superiores a 80°C, utilizando-se em ambos casos banhos termostatzados. Uma solução etanólica padrão de concentração igual a $1 \times 10^{-2} M$ do substrato em estudo, foi diluída no solvente adequado e foram preparadas amostras em ampolas seladas contendo 3 ml da solução resultante, de forma a obter-se uma mesma concentração inicial em cada ampola, aproximadamente igual a $10^{-5} M$. No acompanhamento de cada corrida cinética empregaram-se 20 ampolas, extraíndo-se as 10 primeiras a intervalos constantes de tempo, de maneira que a duração total fosse aproximadamente igual a uma meia-vida. Em seguida, deixou-se transcorrer um intervalo de tempo de outra meia-vida, durante o qual nenhuma amostra foi retirada. Uma vez transcorrido o mesmo, o processo anterior foi repetido até extraírem-se todas as ampolas. Imediatamente após a retirada de cada ampola do banho, ela era mergulhada em um banho de gelo de forma a paralizar a reação. As amostras eram numeradas e mantidas em "freezer" até o momento de se lerem as absorbâncias.

As constantes de velocidade correspondentes foram determinadas através do método de Guggenheim⁴⁷, medindo-se a inclinação do gráfico de $\ln(A_t - A'_{t+\Delta t})$ versus o tempo t , onde A_t é o valor da absorbância no tempo t , $A'_{t+\Delta t}$ é o valor da absorbância no tempo t mais um incremento constante de tempo igual àquele período durante o qual não se extraiu nenhuma amos-

tra. Os coeficientes de correlação dos gráficos assim determinados foram sempre superiores a 0,98.

As absorvâncias das reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila foram lidas em 235 nm para os seguintes solventes: 2,2,2-trifluoroetanol 100% e misturas etanol-água 80% e 60% (v/v).

O mesmo comprimento de onda foi empregado na leitura das absorvâncias das reações de solvólise do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila em 2,2,2-trifluoroetanol 100%.

O cálculo dos parâmetros de ativação foi realizado a partir das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem determinadas nas diferentes temperaturas. O coeficiente angular da reta resultante do gráfico de $\ln k_{obs}$ versus o recíproco da temperatura absoluta fornece o valor de $-E_a/R$.

A entalpia de ativação foi determinada a partir da Equação 9:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (\text{eq. 9})$$

A entropia de ativação foi obtida através da Equação 10:

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} = \log k_{25} - \log \frac{ek'}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (\text{eq. 10})$$

onde:

k_{25} = constante observada a 25°C

k' = constante de Boltzman igual a $1,38 \times 10^{-6}$ erg/grau

h = constante de Planck igual a $6,625 \times 10^{-27}$ erg/seg.

$$R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

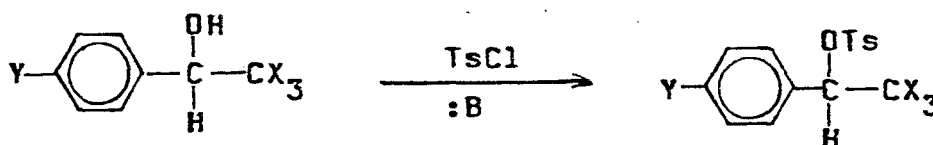
A energia livre de ativação foi calculada a partir da Equação 11:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (\text{eq. 11})$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE, PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO E PRODUTOS OBTIDOS NA SOLVÓLISE DE TOSILATOS DE 1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA.

Foram estudadas as cinéticas das reações de solvólise dos tosilatos de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila, 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila, 1-fenil-2,2,2-tricloroetila e 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila os quais foram preparados por tratamento dos alcôois correspondentes com cloreto de p-toluenosulfonila, conforme a descrição feita no capítulo 2. As reações de tosilação podem ser esquematizadas de acordo com a Equação 12:



X = Cl, Br

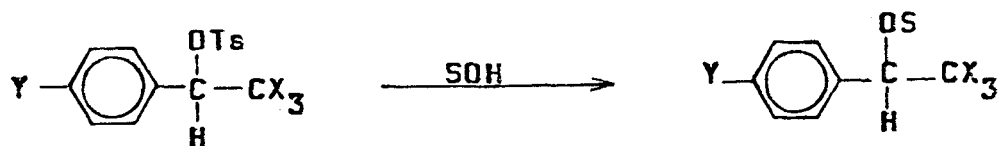
Y = CH₃O, CH₃, H

(Eq. 12)

Os tosilatos assim obtidos foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho e RMN ¹H, pontos de fusão e análise elementar, este último nos casos que assim o requereram.

As reações de solvólise dos tosilatos de 1-

aril-2,2,2-trialogenoetila foram acompanhadas em diversos solventes polares e, em linhas gerais, seguem a Equação 13:



X = Cl, Br

Y = CH₃, CH₃, H

(Eq.13)

Com a finalidade de estudar os produtos de reação formados nas reações de solvólise, realizaram-se diversas reações de acetólise para os seguintes compostos: 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol, 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol e tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila. O padrão de comparação apropriado foi fornecido pelas reações de alcôois tri-alogenados com o anidrido acético, as quais conduziram à formação dos acetatos correspondentes. As reações de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol e do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila com ácido acético forneceram como principal produto, e aparentemente único, conforme verificou-se por cromatografia em camada delgada, o acetato correspondente. Em ambos casos, os dados obtidos através de espectroscopia de infravermelho e pontos de fusão para os compostos isolados nas reações com o ácido acético concordaram bem com aqueles obtidos para os padrões de comparação. Nas reações estudadas não foi detectada a formação de produtos de eliminação.

Foi constatada a ocorrência de resultados a-

nômalos na reação de tosilção de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol com p-N,N-dimetilaminopiridina (DMAP), conforme já foi mencionado na seção 2.2.4. do capítulo 2. Os espectros de infravermelho e RMN ^1H (ver apêndice) mostram que o produto obtido é um tosilato, e a análise elementar, na qual obtiveram-se os seguintes valores: C: 35,55%, H: 3,55% e S: 5,94%, concorda bem com os valores esperados para a fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}_3\text{S}_1$ onde C: 35,25%, H: 2,75% e S: 5,90%, exceto para o hidrogênio, o que leva a crer que o produto da reação é um isômero estrutural do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila. No espectro de RMN ^1H o sinal correspondente ao próton metino deslocou-se para campo baixo e aparece em 6,52 ppm, o que sugere uma forte desblindagem induzida por um átomo eletronegativo. Uma possível explicação para os dados espectrais obtidos seria a ocorrência de um rearranjo de forma que o substituinte p-metoxi do anel ocupasse posições mais próximas ao próton metino, como seria o caso do isômero estrutural tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila. No entanto, para elucidar por completo a estrutura deste composto, bem como o mecanismo plausível para explicar a sua formação são necessários estudos mais profundos sobre o seu comportamento químico, os quais já estão sendo realizados no nosso laboratório de pesquisa.

A determinação das constantes de velocidade das reações de solvólise para a série de substratos estudados foi realizada conforme a metodologia descrita no capítulo 2. O valor encontrado para cada constante de velocidade era a média de, pelo menos, dois valores experimentais, procurando-se que o erro na determinação da constante de velocidade fosse sempre igual ou inferior a 5%. Os parâmetros de ativação foram calculados utilizando

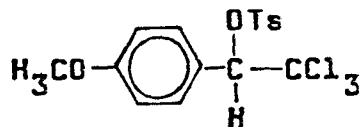
do-se as equações 9, 10 e 11 com o auxílio de um programa de tratamento de dados apropriados. Os valores determinados para as constantes de velocidade bem como para os parâmetros de ativação, estão apresentados nas tabelas 1, 2, 3 e 4.

As reações de solvólise com o tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila não foram realizadas em outros solventes além de 2,2,2-trifluoroetanol 100%, pois mesmo em um solvente tão polar quanto etanol-aquoso 60%, a 145°C, uma vida média teria uma duração aproximada de 180 horas.

Foram feitas algumas tentativas para acompanhar reações de solvólise do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila com os ácidos fórmico e acético porém, quando estes solventes eram utilizados as variações na absorbância eram muito pequenas, o que impedia a obtenção de cinéticas confiáveis. Por outro lado, estes ácidos carboxílicos formam ligações de hidrogênio com o oxigênio do substituinte p-metoxi²⁹, de forma que os pontos correspondentes aos ácidos fórmico e acético para o tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila afastam-se notavelmente da regra determinada pelos demais solventes.

Os valores determinados para as constantes de velocidade a 25°C foram utilizados para calcular os valores dos coeficientes m_{OTs} e ρ^+ , os quais são dados pelas inclinações dos gráficos de $\log k_{obs}$ versus Y_{OTs} e de $\log k_{obs}$ versus os valores de σ^+ da equação de Hammett, respectivamente. Os gráficos assim obtidos encontram-se nas figuras 2 e 3, respectivamente.

TABELA 1 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do substrato $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})\text{CCl}_3$.



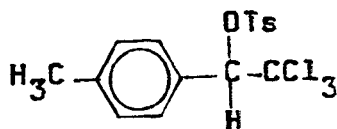
SOLVENTE	T (°C)	k (s ⁻¹) ^a	$\Delta H^{b\neq}$	$\Delta S^{c\neq}$	$\Delta G^{b\neq}$
EtOH 100%	59,0	$1,47 \times 10^{-3}$	$19,1 \pm 2,0$	$-14,2 \pm 8,0$	23,30
	52,0	$7,95 \times 10^{-4}$			
	42,5	$3,10 \times 10^{-4}$			
	25,0 ^d	$4,90 \times 10^{-5}$			
EtOH 80%	61,0	$2,43 \times 10^{-2}$	$18,2 \pm 3,0$	$-11,6 \pm 9,0$	21,67
	52,0	$1,07 \times 10^{-2}$			
	42,0	$4,39 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$7,82 \times 10^{-4}$			
EtOH 60%	58,0	$2,26 \times 10^{-2}$	$15,6 \pm 11,0$	$-18,8 \pm 37,0$	21,30
	52,0	$1,62 \times 10^{-2}$			
	43,0	$7,13 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$1,54 \times 10^{-3}$			
TFE 100%	30,0	$2,59 \times 10^{-2}$	$12,6 \pm 6$	$-24,3 \pm 19,0$	19,86
	25,0	$1,64 \times 10^{-2}$			
	20,0	$1,14 \times 10^{-2}$			

TABELA 1 (Cont.)

SOLVENTE	T (°C)	k (s ⁻¹) ^a	$\Delta H^{b\neq}$	$\Delta S^{c\neq}$	$\Delta G^{b\neq}$
TFE 84,5%	29,5	1,78x10 ⁻²	11,7 ± 5,0	-7,9 ± 17,0	20,00
	26,0	1,35x10 ⁻²			
	25,0	1,29x10 ⁻²			
	20,0	9,14x10 ⁻³			
TFE 70%	30,5	1,89x10 ⁻²	14,4 ± 0,2	-19,0 ± 0,8	20,05
	25,0	1,20x10 ⁻²			
	21,0	8,48x10 ⁻³			
TFE 50%	30,0	1,91x10 ⁻²	12,3 ± 1,6	-25,7 ± 5,5	19,99
	25,0	1,33x10 ⁻²			
	20,0	9,23x10 ⁻³			
HCOOH	35,0	6,15x10 ⁻²	15,35 ± 2,3	-14,25 ± 7,6	19,60
	30,0	4,07x10 ⁻²			
	25,0	2,58x10 ⁻²			
HOAc	62,0	2,59x10 ⁻³	20,00 ± 3,6	-10,9 ± 12,3	23,24
	52,0	9,60x10 ⁻⁴			
	44,0	4,49x10 ⁻⁴			
	25,0 ^d	5,50x10 ⁻⁵			

a- cada constante é a média de, pelo menos, dois valores experimentais; b- em kcal. mol⁻¹; c- em u.e.; d- valores extrapolados à partir de dados obtidos em outras temperaturas. Limite de confiança: 90%.

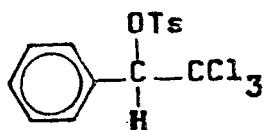
TABELA 2 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do substrato $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})\text{CCl}_3$.



SOLVENTE	T (°C)	k (s ⁻¹) ^a	$\Delta H^{b\ddagger}$	$\Delta S^{c\ddagger}$	$\Delta G^{b\ddagger}$
TFE 100%	78,0	$6,54 \times 10^{-4}$	$22,34 \pm 14,8$	$-9,7 \pm 49,6$	25,27
	70,0	$2,64 \times 10^{-4}$			
	72,0	$1,35 \times 10^{-4}$			
	25,0 ^d	$1,79 \times 10^{-6}$			
EtOH 60%	95,5	$5,58 \times 10^{-4}$	$24,57 \pm 6,3$	$-7,1 \pm 21,1$	26,70
	85,4	$1,98 \times 10^{-4}$			
	75,5	$7,80 \times 10^{-5}$			
	25,0 ^d	$1,61 \times 10^{-7}$			
	113,5	$6,62 \times 10^{-4}$			
EtOH 80%	95,5	$8,83 \times 10^{-5}$	$24,53 \pm 29,3$	$-10,3 \pm 98,0$	27,60
	83,5	$4,42 \times 10^{-5}$			
	25,0 ^d	$3,53 \times 10^{-8}$			

a- cada constante é a média de, pelo menos, dois valores experimentais; b- em kcal. mol⁻¹; c- em u.e.; d- valores extrapolados a partir de dados obtidos em outras temperaturas. Limite de confiança: 90%.

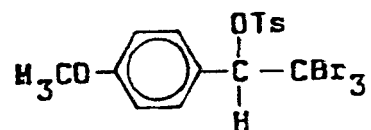
TABELA 3 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do substrato $C_6H_5CH(OTs)CCl_3$



SOLVENTE	T (°C)	k (s ⁻¹)	$\Delta H^{a\ddagger}$	$\Delta S^{b\ddagger}$	$\Delta G^{a\ddagger}$
	143,5	$2,69 \times 10^{-4}$			
TFE 100%	134,5	$1,23 \times 10^{-4}$	$17,37 \pm 37,3$	$-33,9 \pm 125$	27,47
	124,5	$9,39 \times 10^{-5}$			
	25,0 ^c	$4,32 \times 10^{-8}$			

a- em kcal. mol⁻¹; b- em u.e.; c- valores extrapolados à partir de dados obtidos em outras temperaturas. Limite de confiança: 90%.

TABELA 4 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para as reações de solvólise do substrato $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})\text{CBr}_3$.



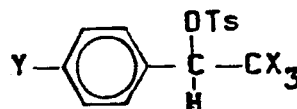
SOLVENTE	T (°C)	k (s ⁻¹) ^a	$\Delta H^{b\neq}$	$\Delta S^{c\neq}$	$\Delta G^{b\neq}$
EtOH 100%	65,0	$1,25 \times 10^{-2}$	$19,37 \pm 7,95$	$-10,05 \pm 26,7$	22,36
	56,0	$6,21 \times 10^{-3}$			
	44,5	$1,86 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$2,42 \times 10^{-4}$			
EtOH 90%	45,5	$7,16 \times 10^{-3}$	$19,12 \pm 1,26$	$-8,4 \pm 4,21$	21,62
	36,0	$2,79 \times 10^{-3}$			
	27,0	$1,05 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$8,45 \times 10^{-4}$			
EtOH 80%	44,5	$1,53 \times 10^{-2}$	$21,28 \pm 2,78$	$-0,14 \pm 9,33$	21,24
	35,0	$5,45 \times 10^{-3}$			
	26,0	$1,79 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$1,60 \times 10^{-3}$			
MeOH 100%	55,0	$1,14 \times 10^{-2}$	$14,77 \pm 8,25$	$-22,6 \pm 27,7$	21,51
	43,5	$4,31 \times 10^{-3}$			
	34,0	$2,28 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$1,02 \times 10^{-3}$			

TABELA 4 (Cont.)

SOLVENTE	T (°C)	k (s ⁻¹) ^a	$\Delta H^{b\neq}$	$\Delta S^{c\neq}$	$\Delta G^{b\neq}$
	44,5	$2,04 \times 10^{-2}$			
MeOH 90%	34,0	$6,26 \times 10^{-3}$	$18,92 \pm 8,9$	$-6,83 \pm 29,9$	20,96
	25,0	$2,59 \times 10^{-3}$			
	45,0	$3,25 \times 10^{-2}$			
MeOH 80%	36,0	$2,00 \times 10^{-2}$	$8,80 \pm 3,45$	$-37,8 \pm 11,57$	20,06
	25,0	$1,18 \times 10^{-2}$			

a- cada constante é a média de, pelo menos, dois valores experimentais; b- em kcal. mol⁻¹; c- em u.e.; d- valores extrapolados à partir de dados obtidos em outras temperaturas. Limite de confiança: 90%.

TABELA 5 - Constantes de velocidade^a a 25°C para as reações de solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoetila $YC_6H_4CH(OTs)CX_3$.



SOLVENTE	Y		X	
	p-MeO	F	Cl	Br
EtOH 100%		$7,22 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$	$2,42 \times 10^{-4}$
EtOH 80%		$1,19 \times 10^{-3}$	$0,78 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$
EtOH 60%		$4,50 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	
TFE 70%		$6,18 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	
TFE 50%		$7,24 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	
HCOOH		$9,34 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-2}$	
HOAc		$4,18 \times 10^{-5}$	$5,50 \times 10^{-5}$	
	p-Me			
EtOH 80%		$2,18 \times 10^{-8}$	$3,53 \times 10^{-8}$	
EtOH 60%		$1,20 \times 10^{-7}$	$1,61 \times 10^{-7}$	

a- k em s^{-1}

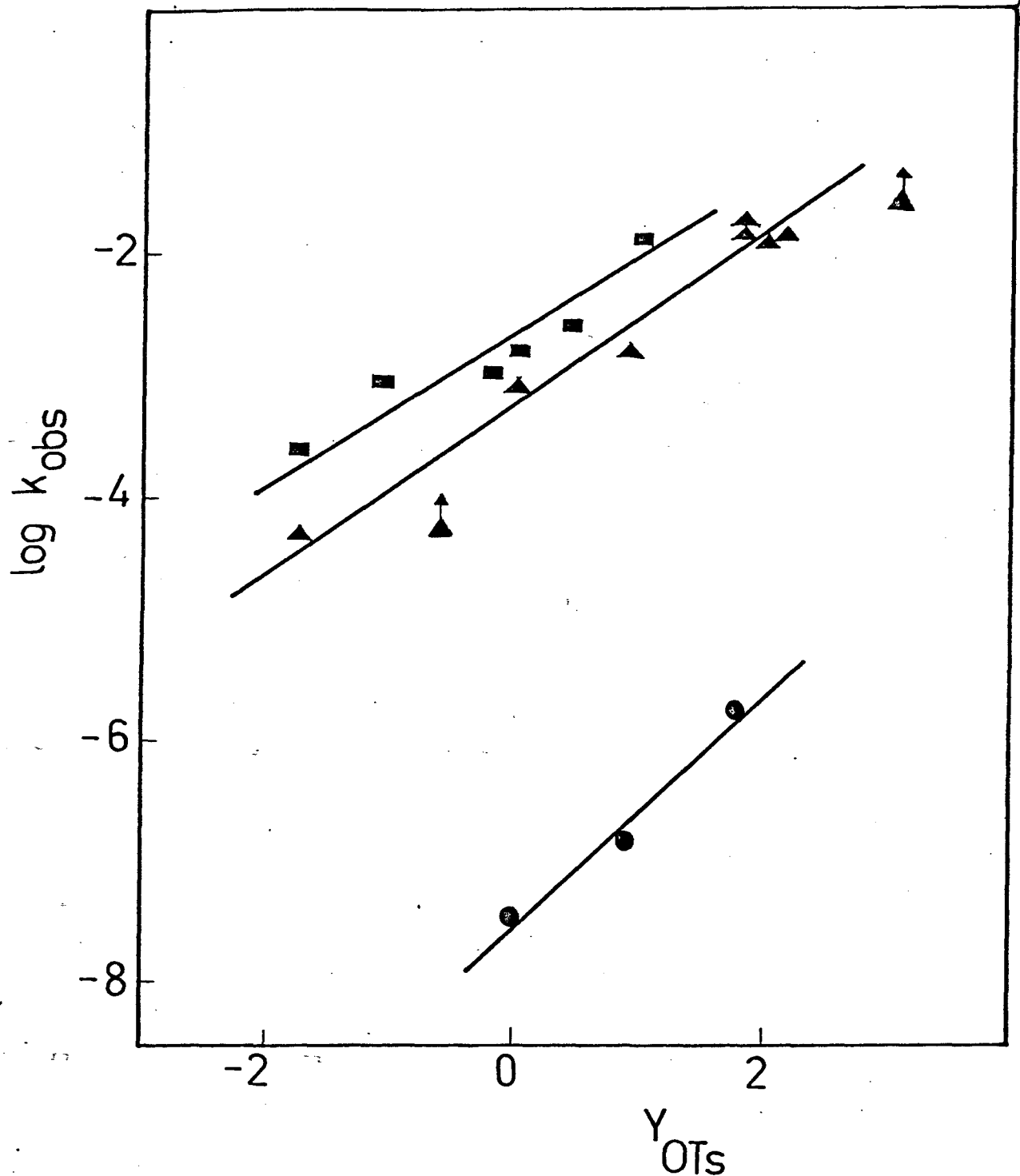


FIGURA 2

Gráfico das constantes de velocidade a 25°C das reações de solvólise versus os valores de Y_{OTs} para os seguintes substratos: tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila (■); tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila (▲) e tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila (●).

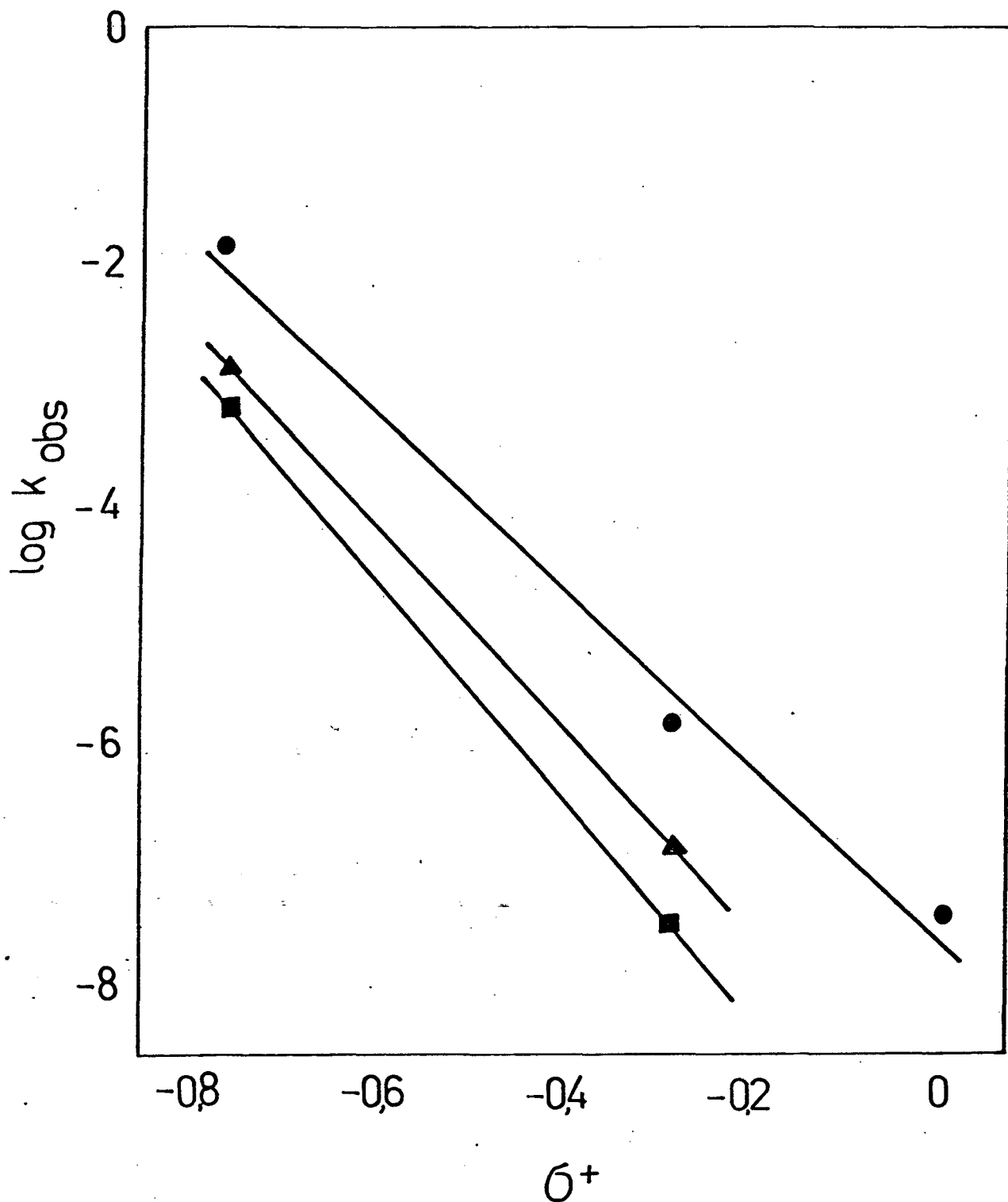


FIGURA 3

Gráfico das constantes de velocidade das reações de solvólise a 25°C dos tosilatos de 1-aryl-2,2,2-tricloroetila versus os valores de ρ^+ de Hammett para: 2,2,2-trifluoroetanol (●), etanol-água 60% (▲) e etanol-água 80% (■).

3.2. DISCUSSÃO DOS DADOS CINÉTICOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE SOLVÓLISE DOS TOSILATOS DE 1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA.

Em 1983 T.T. Tidwell e colaboradores²⁹ realizaram um estudo da cinética das reações de solvólise de sulfonatos de 1-aryl-2,2,2-trifluoroetila, de forma que é possível comparar os resultados obtidos por estes pesquisadores com os do presente trabalho, conforme os dados apresentados na Tabela 5.

Observando os dados cinéticos das Tabelas 1, 2, 3 e 4, é possível constatar que os valores determinados para ΔS^\ddagger são sempre negativos. Esta diminuição na entropia de ativação pode ser explicada por um aumento na ordem do sistema quando se passa, de moléculas neutras do substrato e moléculas do solvente aleatoriamente distribuídas, a uma estrutura onde as moléculas carregadas do intermediário carbocationico são envolvidas por moléculas do solvente, dando origem a um conjunto mais organizado.

Os valores dos parâmetros de ativação são dados úteis para a compreensão do comportamento dos substratos e das estruturas que intervêm no estado de transição. Através da análise dos valores obtidos para ΔH^\ddagger e ΔG^\ddagger observa-se que a variação dos mesmos para um dado substrato é bastante pequena para uma série de solventes. Em geral, porém, há uma ligeira diminuição do valor de ΔH^\ddagger com o aumento da polaridade do solvente, o que pode ser interpretado como indicio de que o solvente estaria solvatando o grupo de saída, fenômeno conhecido como catalise eletrofílica, acelerando desta forma a reação em meios mais polares.

Outros dados de grande utilidade na elucidação

do mecanismo seguido por uma reação de solvólise são os valores de m_{OTs} e ρ^+ , os quais serão discutidos a seguir antes de passar a uma análise mais detalhada dos valores obtidos para as constantes de velocidade das reações estudadas.

A inclinação do gráfico de $\log k_{obs}$ versus Y_{OTs} fornece o valor de m_{OTs} de acordo com a Equação 5, o qual é uma medida do grau de sensibilidade do substrato frente ao poder ionizante do solvente.

Conforme foi mencionado na introdução do presente trabalho, o valor de m_{OTs} poderia ser usado como um critério mecanístico abrangendo desde aqueles casos cujo mecanismo é nitidamente S_N1 ou k_c , como o é o das reações de solvólise do tosilato de 2-adamantila, passando pelo mecanismo " S_N2 intermediário", no qual haveria a formação de um par iônico intermediário nucleofilicamente solvatado, chegando finalmente ao S_N2 puro representado pelas reações de solvólise do tosilato de metila. Um valor para m_{OTs} próximo da unidade pode ser interpretado como uma evidência favorável à formação de um carbocátion intermediário sem assistência do solvente nucleofílico ou anquimérica.

Para os tosilatos de 1-(p-metóxifenil)-2,2,2-tricloroetila, 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila e 1-(p-metófenil)-2,2,2-tribromoetila os valores determinados para m_{OTs} nas reações de solvólise foram: 0,65 ($r=0,988$), 0,945 ($r=0,989$) e 0,57 ($r=0,96$), respectivamente. Por sua vez, T.T. Tidwell²⁹ encontrou os seguintes valores de m_{OTs} para as solvólises dos tosilatos de 1-(p-metóxifenil)-2,2,2-trifluoroetila e 1-(p-metilfenil)-2,2,2-trifluoroetila: 0,76 ($r=0,993$) e 0,94 ($r=0,984$), respectivamente.

Os valores determinados para os substratos que possuem um substituinte metila no anel, tanto o triclorado como seu análogo trifluorado, são surpreendentemente próximos a unidade, o que está em desacordo com o fato de serem estes substratos os que dão origem aos intermediários carbocatiônicos mais desestabilizados, sendo desta forma mais suscetíveis a receberem assistência pelo solvente nucleofílico. Uma explicação para estes resultados experimentais seria que o número de pontos que determinam a reta correspondente é muito pequeno, a despeito da correlação razoavelmente boa, como pode ser visto na Figura 2. A principal dificuldade reside, no entanto, em que as reações de solvólise são muito lentas, o que além de restringir os solventes adequados aqueles mais polares, torna obrigatório trabalhar a temperaturas altas, originando assim erros adicionais ao extrapolar-se a constante de velocidade a 25°C.

Schleyer⁷ afirma que: "solvólises de substratos com m_{OTs} 0,9 não são bons modelos para processos k_C , elas são k_S , k_A ou uma combinação de ambos".

No entanto, Tidwell aceita que valores de m_{OTs} situados entre 0,9 e 0,6 "podem ocorrer em reações que envolvam intermediários carbocatiônicos". Salienta, por outro lado, que o valor de m_{OTs} por si só não constitui um critério mecanístico suficientemente preciso, sendo necessário utilizar outros meios para determinar o mecanismo pelo qual uma reação está acontecendo.

Os valores obtidos no presente trabalho para m_{OTs} dos substratos triclorados parecem indicar a existência de intermediários carbocatiônicos sem afastar, contudo, a possibilidade de assistência pelo solvente nucleofílico, ou seja:

as reações de solvólise poderiam estar acontecendo via um processo k_S . No caso do composto tribromado, o valor determinado para m_{OTs} é consideravelmente baixo, de forma que é razoável afirmar que poderia estar havendo assistência anquimérica pelos átomos de bromo, ou seja: as solvólises aconteceriam por um processo k_A .

Através do gráfico de Hammett-Brown, o valor determinado para o parametro ρ^+ foi igual a -7,26 (r 0,992) em trifluoroetanol, -8,47 em etanol-água 60% e -9,24 em etanol-água 80% para as reações de solvólise dos tosilatos de 1-aryl-2,2,2-tricloroetila. A magnitude de ρ^+ é compátivel com a alta demanda eletrônica no carbono carbocatiônico induzida pela presença de um grupo fortemente elétron-retirador. Os valores por T.T. Tidwell e colaboradores para os tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trifluoroetila³⁰ foram iguais a -9,8 em trifluoroetanol, -9,7 em etanol-água 80% e mostram uma maior dependência das velocidades de solvólise com os substituintes no anel aromático. A comparação das duas séries de valores permite verificar que um substituinte trifluorometila é mais fortemente desestabilizador do que um substituinte triclorometila. Por outro lado, o fato de que a magnitude de ρ^+ é maior nos solventes mais nucleofílicos poderia indicar uma participação pequena por parte do solvente, favorecendo assim uma interpretação das reações de solvólise como ocorrendo via um processo k_C , segundo afirmação já feita por Tidwell.

Como pode ser visto analisando a Figura 3, as retas correspondentes as misturas etanol-água 60% e 80% foram determinadas empregando-se apenas dois pontos em cada uma. Obviamente, valores ρ^+ assim obtidos devem ser considerados com cautela; porém, se encarados como sendo de natureza qualitativa

eles podem fornecer informações sobre a tendência apresentada no comportamento cinético dos substratos estudados. Em outras palavras: os gráficos permitem afirmar que os valores de ρ^+ são negativos e maiores em magnitude do que o obtido para o trifluoroetanol. No entanto, é inegável que a obtenção de um terceiro ponto em cada uma das retas tornaria os valores de ρ^+ mais confiáveis; porém, encontram-se as mesmas dificuldades já mencionadas anteriormente para o caso das solvólises do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila.

Dois fatores agem preponderantemente nas reações solvolíticas dos substratos estudados: o efeito indutivo, determinado pela eletronegatividade, e o efeito estérico, que depende do tamanho dos átomos de halogênio.

O fluor é o elemento mais eletronegativo da série e, portanto, o mais fortemente elétron-retirador de forma que ao posicionar-se adjacente a um centro carbocatiônico gera uma desestabilização acentuada do mesmo. Este efeito reflete-se nos baixos valores das constantes de velocidade, indicando reações solvolíticas lentas. Ao substituírem-se os átomos de fluor por átomos de cloro, a diminuição na eletronegatividade e, concomitantemente, na capacidade elétron-retiradora, teria como resultado um aumento nas velocidades das reações de solvólise. Porém, ao observarem-se os valores da Tabela V, percebe-se que as constantes de velocidade do composto triclorado são quase iguais ou levemente menores em relação aquelas correspondentes ao análogo trifluorado. Estes resultados podem ser racionalizados se se leva em conta o efeito estérico produzindo pelo maior tamanho do átomo de cloro, o qual tornaria, no estágio do par iônico, mais difícil uma solvatação pelo solvente.

O substituinte $\text{CB}_{\text{r}3}$, no caso do tosilato de 1- (p-metóxiifenil)-2,2,2-tribromoetila, sendo o bromo o halogênio menos eletronegativo da série, desestabilizaria em menor extensão o intermediário carbocatiônico formado com intensidade suficiente para sobrepujar o efeito estérico e, portanto, a dificuldade é muito provável que o átomo de bromo esteja prestando assistência anquimérica, como já foi mencionado em parágrafos anteriores.

Em resumo: o papel desempenhado pela solvatação predomina no caso dos compostos trifluorados, uma vez que o pequeno tamanho dos átomos de flúor favorece uma maior aproximação por parte do solvente e compensa, em parte, a forte desestabilização sofrida pelo intermediário carbocatiônico. O substituinte triclorometila, por sua vez, apesar de dar origem a intermediários mais estáveis, apresenta um grau maior de dificuldade na solvatação, o que se reflete nas velocidades de solvólise menores. Finalmente, o substituinte tribromado gera os intermediários mais estáveis, sem que a alta barreira energética a ser vencida para a solvatação constitua um empecilho para reações solvolíticas rápidas, fato para o qual também contribuiria a assistência anquimérica prestada pelo átomo de bromo.

CONCLUSÕES

As entropias de ativação das reações de solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila são sempre negativas, o que pode ser interpretado como uma evidência favorável à formação de intermediários carregados solvatados por moléculas do solvente.

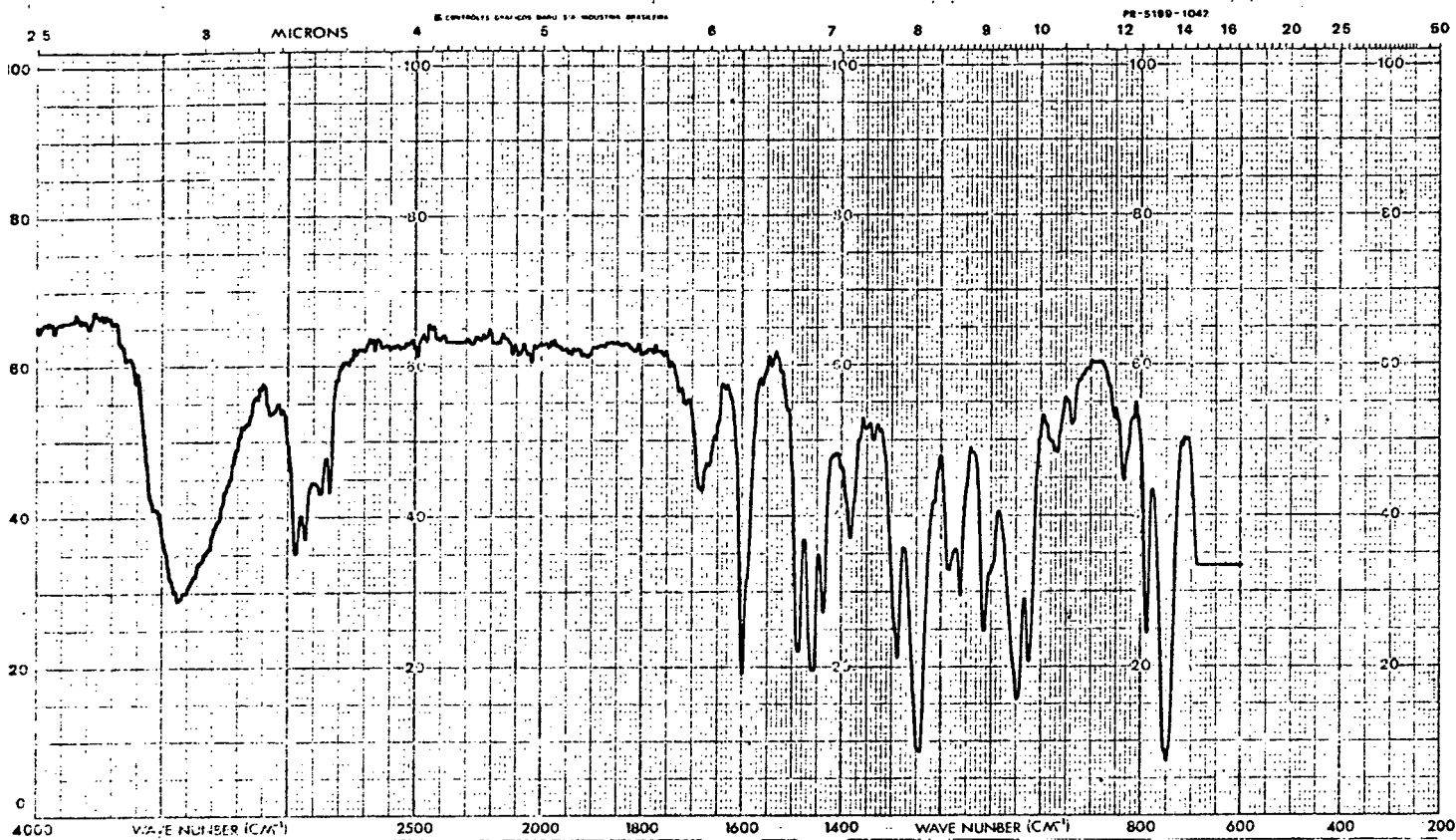
A polaridade do solvente influe fortemente sobre as velocidades de solvólise dos substratos estudados, indicando novamente o desenvolvimento de carga nos estágios intermediários da reação.

As constantes de velocidade para o tosilato de 1-(p-metóxifenil)-2,2,2-tribromoetila são maiores do que as correspondentes aos seus análogos trifluorados e triclorados, evidenciando a maior estabilidade do carbocátion gerado à partir do substituinte tribromado a uma provável assistência anquimérica prestada pelo átomo de bromo.

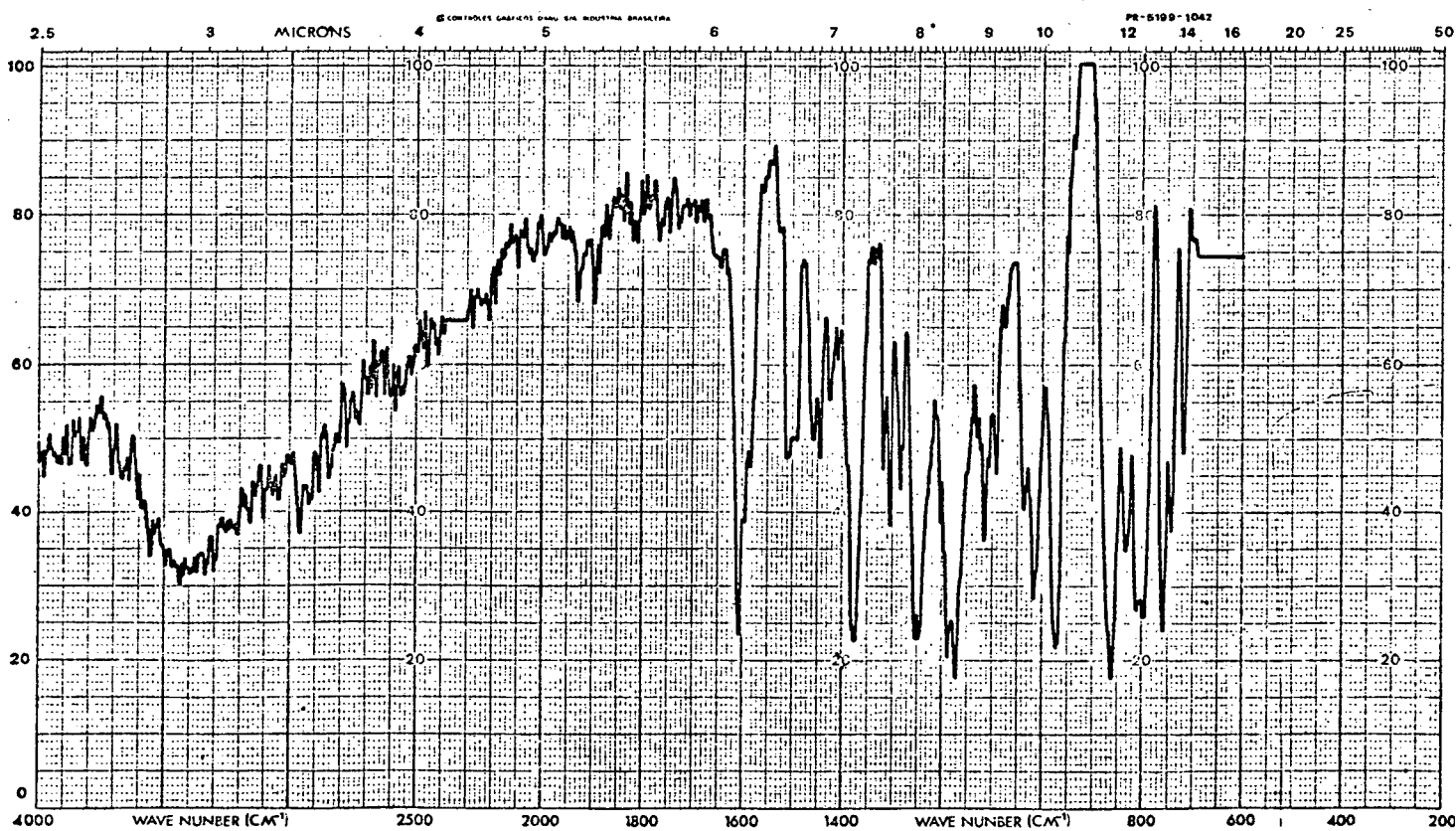
Como fica refletido através dos valores ρ^+ do gráfico de Hammett-Brown, um substituinte trifluorometila é mais fortemente desestabilizador do que um substituinte triclorometila, o que está de acordo com as capacidades elétron-retiradoras destes átomos de halogênio.

As reações de solvólise dos tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila ocorrem via a formação de intermediários carbocatiônicos fortemente desestabilizados por substituintes elétron-retiradores. Contudo, não pode ser afastada a possibilidade de assistência pelo solvente nucleofílico e/ou anquimérica, a qual é sustentada por valores de $m_{OTs} < 0,7$.

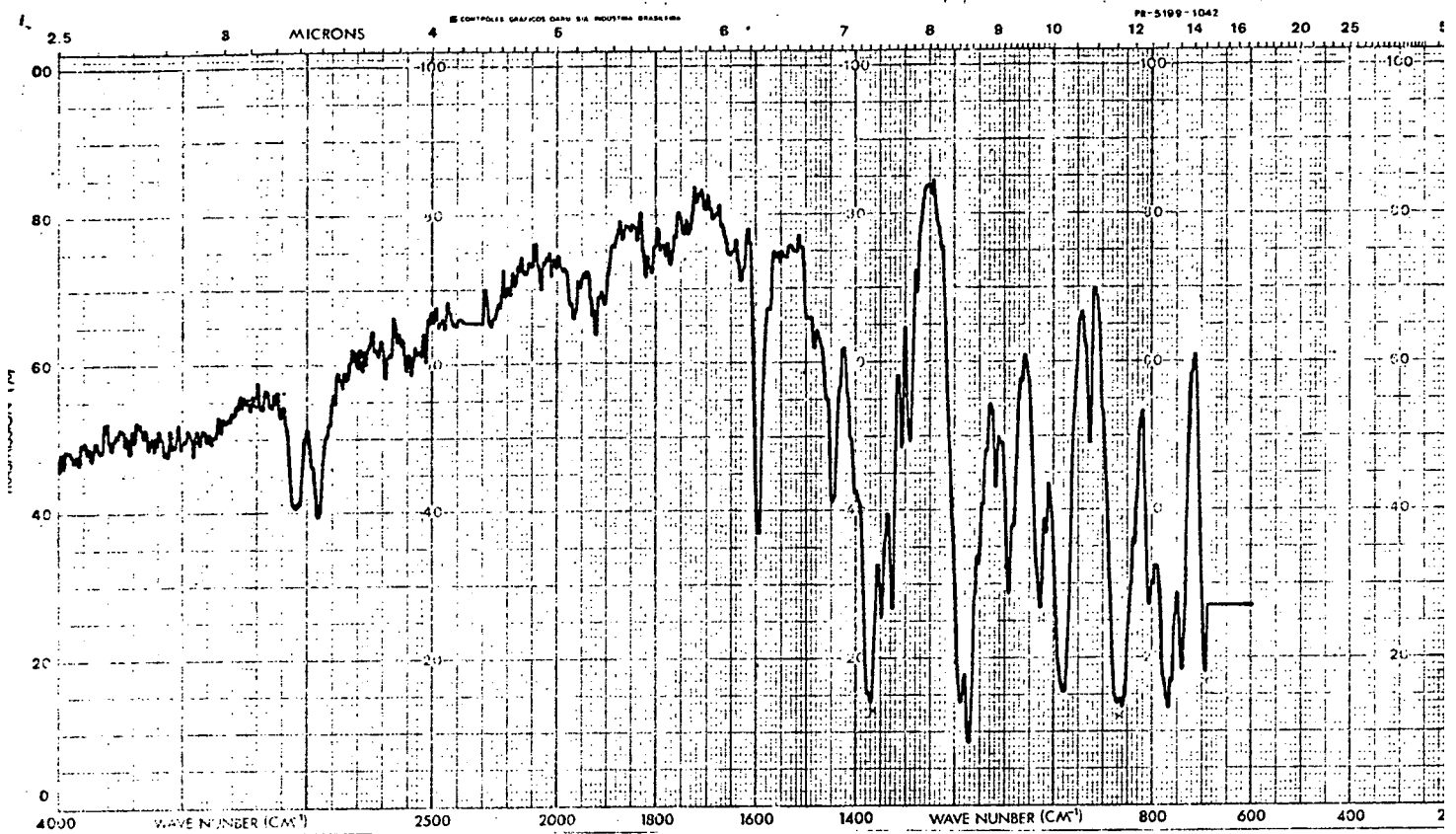
APÊNDICE**ESPECTROS DE INFRAVERMELHO E RMN ^1H E ^{13}C**



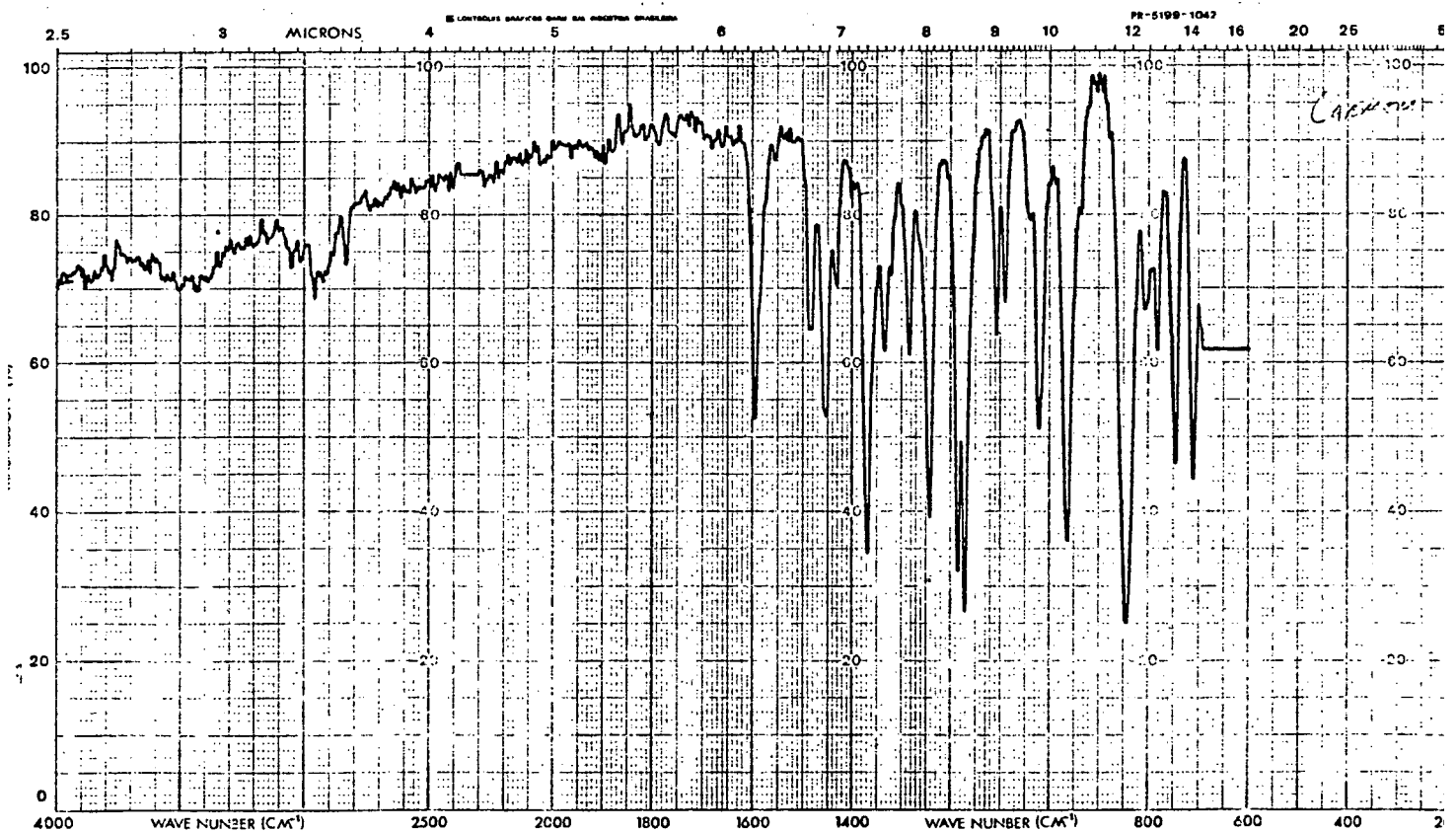
Espectro de infravermelho de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoeta
nol. (2.2.2.)



Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-
triclouroetila. (2.2.3.)

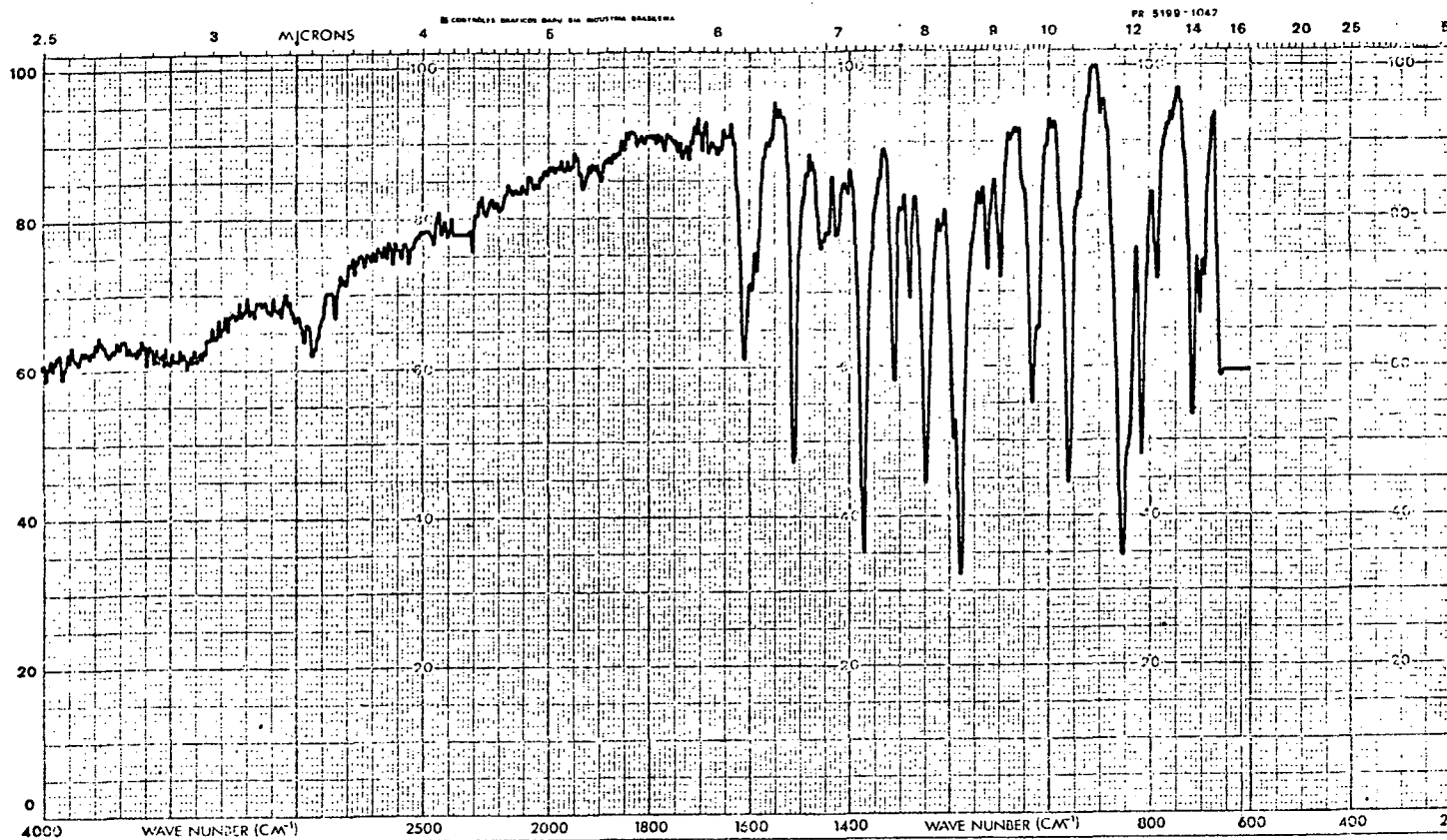


Espectro de infravermelho do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetil. (2.2.6.)

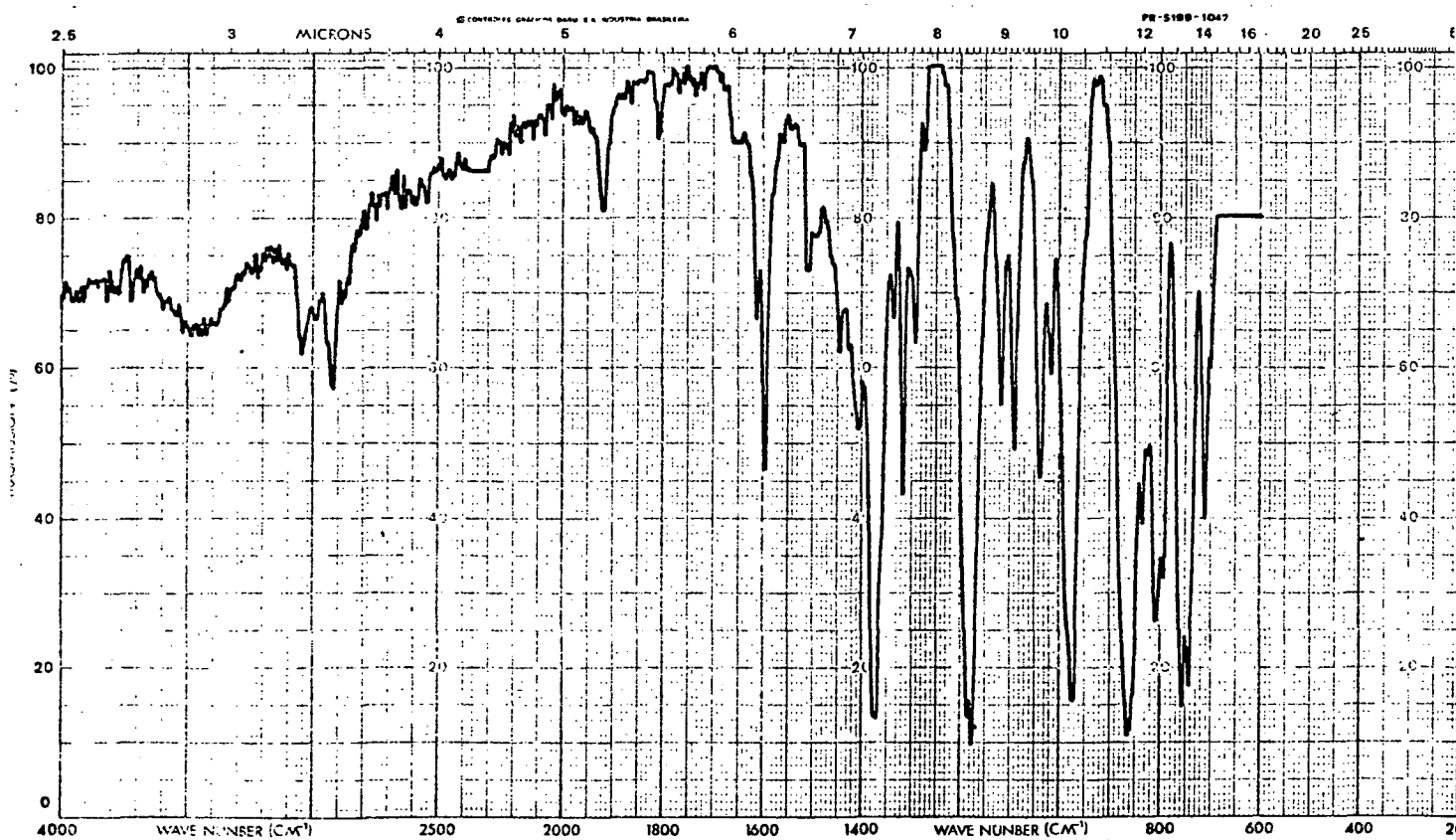


Espectro de infravermelho do produto obtido na reação do item 2.3.2.

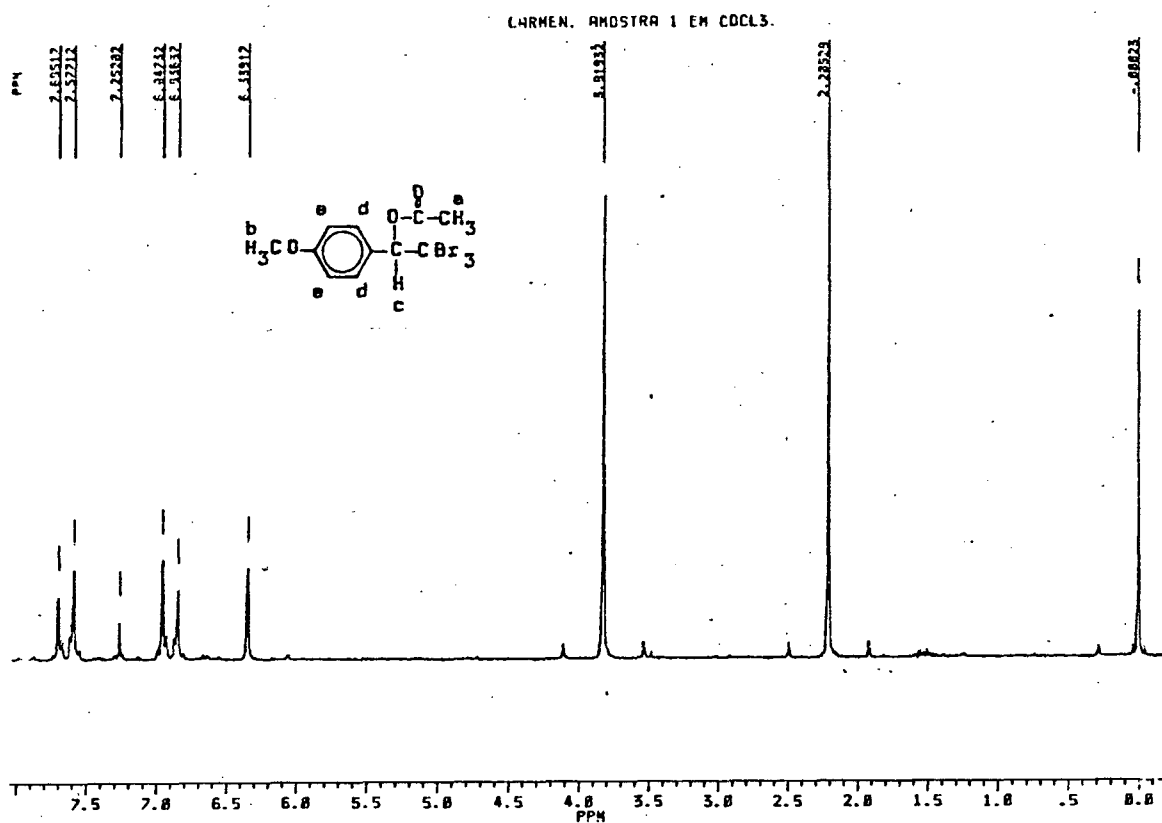
trichloroetil



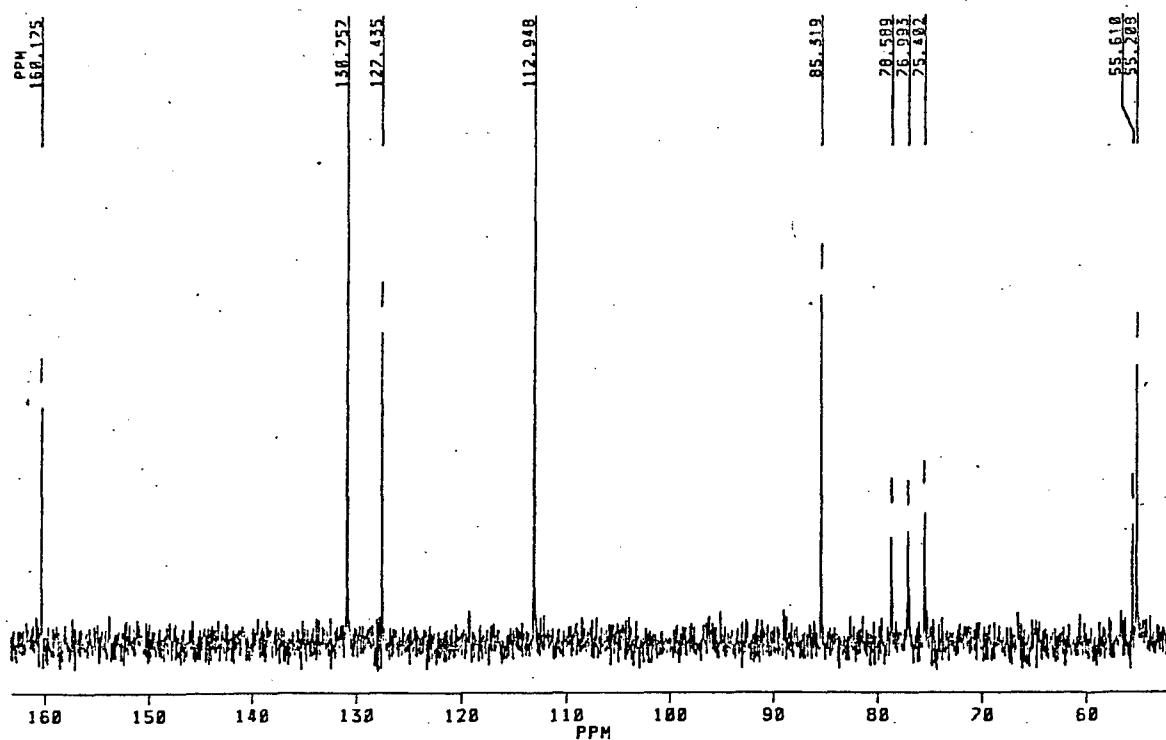
Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila. (2.2.4.)



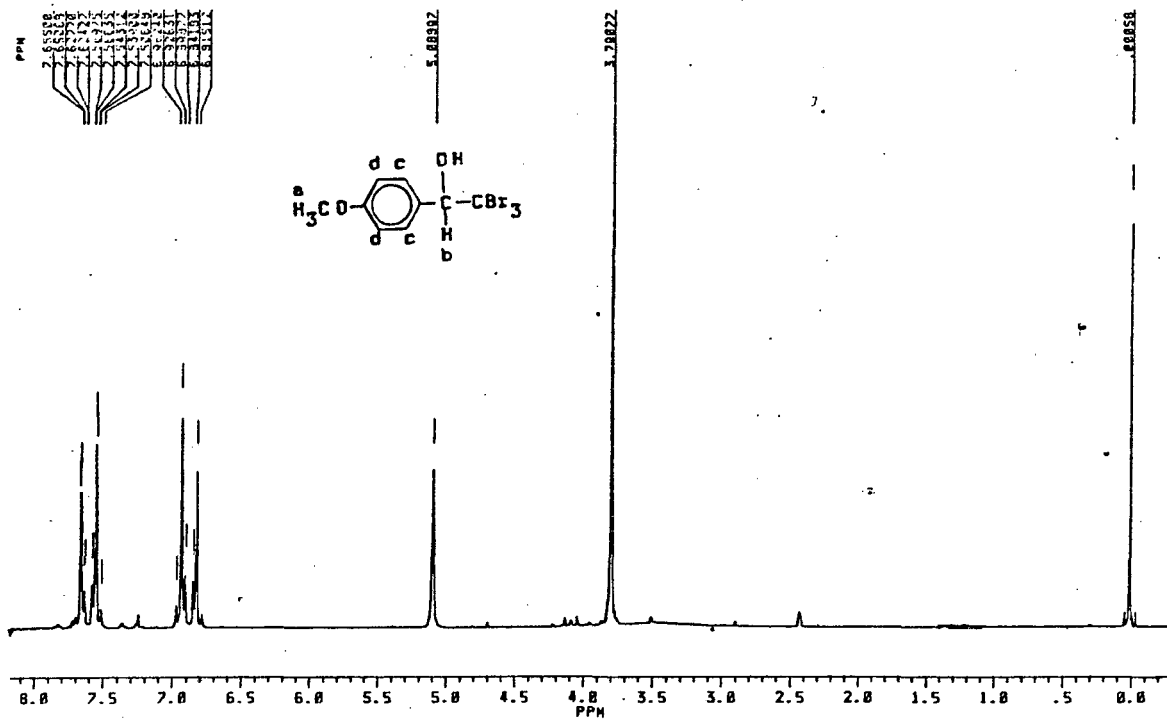
Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila., (2.2.5.)



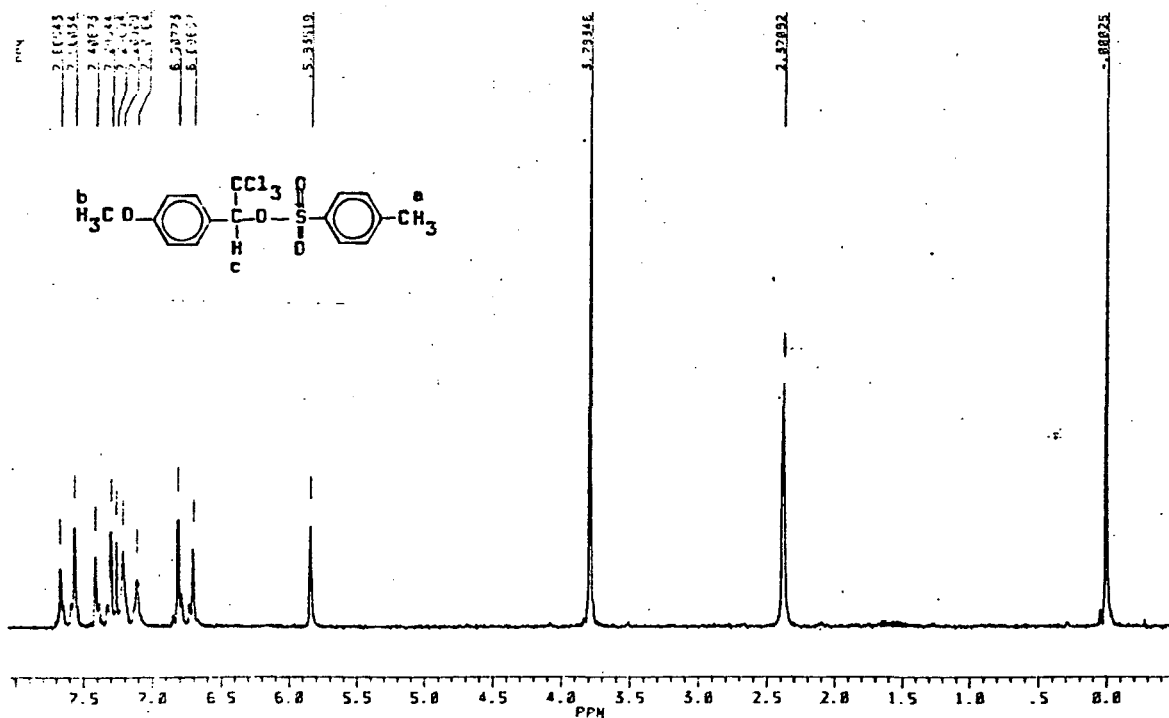
Espectro de RMN ^1H do acetato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila. (2.3.4.)



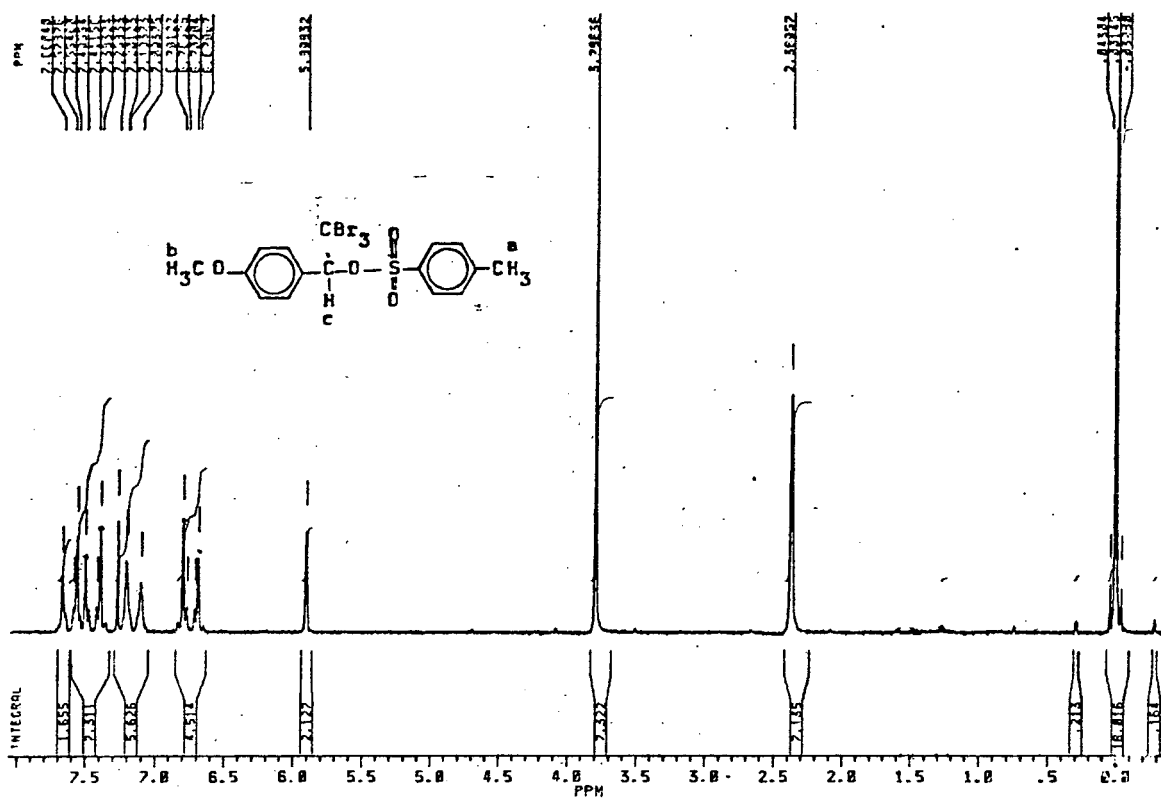
Espectro de RMN ^{13}C de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribrometanol (2.2)



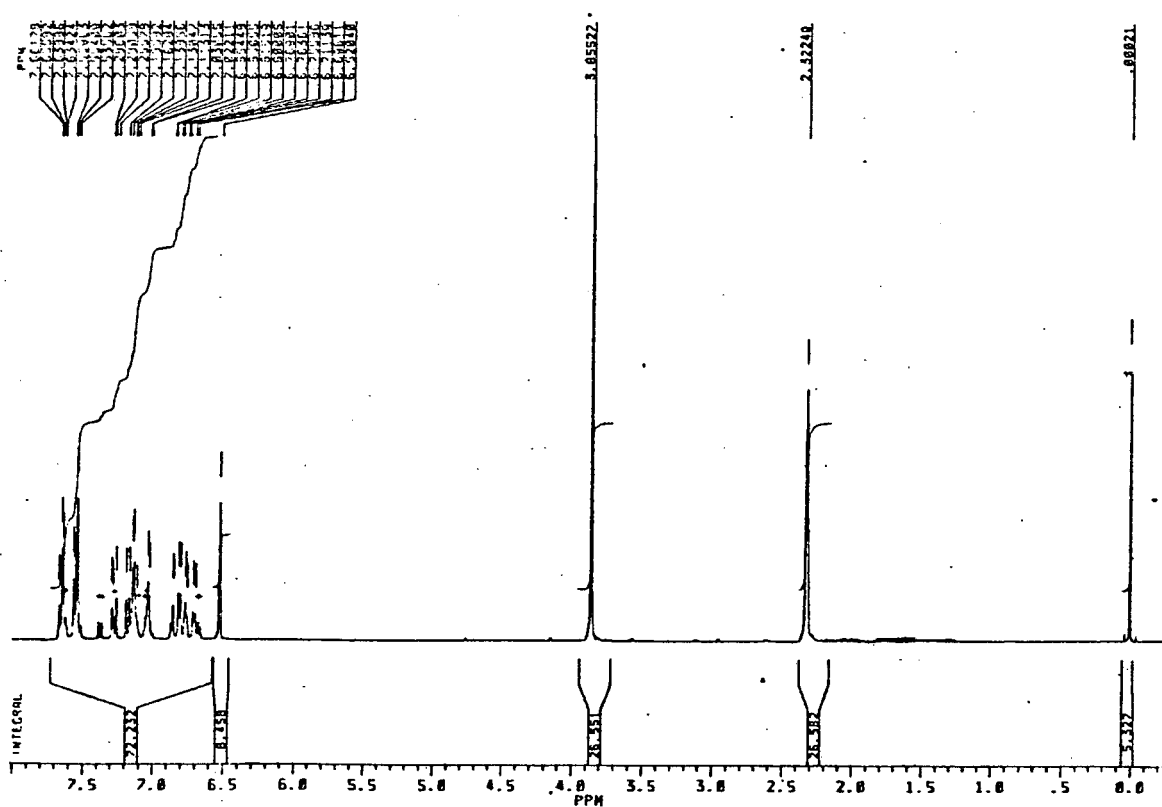
Espectro de RMN ^1H de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol.
(2.2.2.)



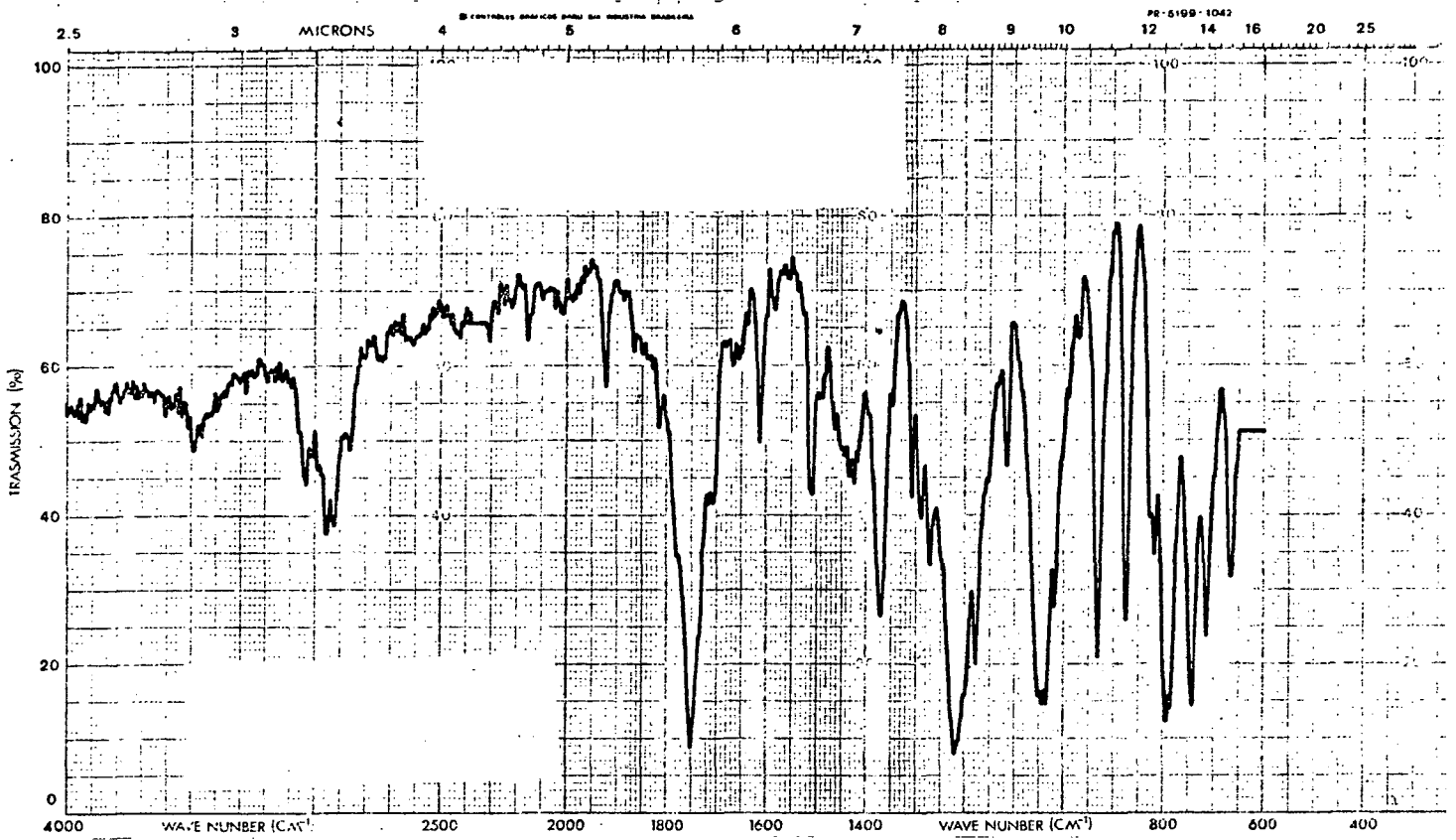
Espectro de RMN ^1H do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila.
(2.2.3.)



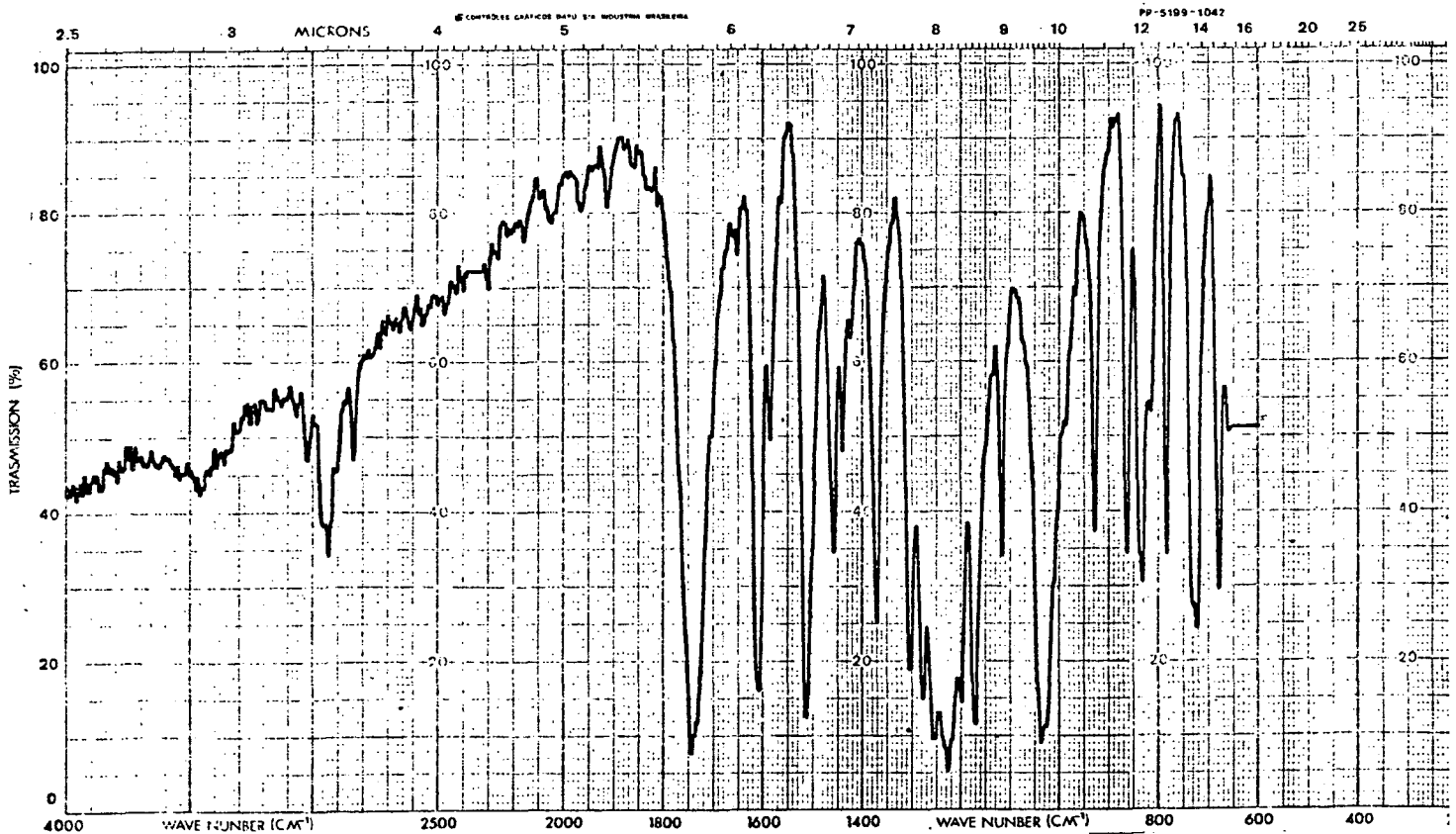
Espectro de RMN ^1H do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila. (2.2.4.)



Espectro de RMN ^1H do produto obtido na reação do item 2.3.2.



Espectro de infravermelho do acetato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila. (2.3.3.)



Espectro de infravermelho do acetato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila. (2.3.4.)

BIBLIOGRAFIA

1. JENSEN, L.B. & COUNSELL, R.F. Acid hydrolysis products of DDT and DDD precursors. J. Org. Chem., 38: 835-38, 1973.
2. SILVA E LINS, H., NOME F., REZENDE, M.C. & SOUZA, I. Kinetics of the decomposition of 1-Aryl-2,2,2-trihalogenoethanols in aqueous base. J. Chem. Soc. Perkin Trans., II: 1521-26, 1984.
3. STEWART, R. & VAN DER LINDEN, R. The acidity of some aromatic fluoro alcohols and ketones. Can. J. Chem., 38: 399-406, 1960.
4. MARCH, J. Aliphatic nucleophilic substitution. In: Advanced Organic Chemistry, 3 rd., New York, John Wiley & Sons. 1985. Cap. 10.
5. BENTLEY, T.W. & SCHLEYER, P.R. The S_N2-S_N1 spectrum. 1. Role of nucleophilic solvent assistance and nucleophilically solvated ion pair intermediates in solvolysis of primary and secondary arenesulfonates. J. Amer. Chem. Soc., 98: 7658-67, 1976.
6. SCHADT, F.L., BENTLEY, T.W. & SCHLEYER, P.R. The S_N2-S_N1 spectrum. 2. Quantitative treatments of nucleophilic solvent assistance. A scale of solvent nucleophilicities. J. Amer. Chem. Soc., 98: 7667-74, 1976.

7. BENTLEY, T.W., BOWEN, C.T., MORTEN, D.H. & SCHLEYER, P.R. The S_N2-S_N1 spectrum. 3. Solvolysis of secondary and tertiary alkyl sulfonates in fluorinated alcohols. Further evidence for the S_N2 (intermediate) mechanism. J. Amer. Chem. Soc., 103: 5466-75, 1981.
8. WEINER, H. & SNEEN, R.A. Substitution at a saturated carbon atom. V. A clarification of the mechanism of solvolyses of 2-octyl sulfonates. Kinetics considerations. J. Amer. Chem. Soc., 87: 292-6, 1965-
9. SNEEN, R.A. & LARSEN, J.W. Substitution at a saturated carbon atom. X. The unification of mechanism S_N1 and S_N2 . J. Amer. Chem. Soc., 91: 362-6, 1969.
10. SNEEN, R.A. & LARSEN, J.W. Substitution at a saturated carbon atom. XII. The generality of the ion-pair mechanisms of nucleophilic substitution. J. Amer. Chem. Soc., 91: 6031-35, 1969.
11. SNEEN, R.A. & BRADLEY, W.A. Substitution at a saturated carbon atom. XIV. The case for discrete, distinctly allylically related ion pairs. J. Amer. Chem. Soc., 94: 6975-82, 1972.
12. SNEEN, R.A. & CARTER, J.V. Substitution at a saturated carbon atom. XVI. Supporting evidence for discrete, distinctly allylically related ion pairs. J. Amer. Chem. Soc., 94: 6990-97, 1972.

13. PETERSON, P.E. & WALLER, F.J. Solvents of low nucleophilicity. XIV. A nucleophilicity scale based on rates of reaction of tetramethylenchloronium ions with carboxylic acids and its use in Swain-Scott type correlations. J. Amer. Chem. Soc., 94: 991-2, 1972.
14. HINE, J. Quantitative correlations of reaction rates and equilibria. In: Physical Organic Chemistry, 2 rd., Tokyo, McGraw-Hill Book Company, Inc. 1962. Cap. 4.
15. GASSMAN, P.G. & TALLEY, J.J. The α -cyano group as a substituent in solvolysis reactions. An evaluation of inductive destabilization vs. mesomeric stabilization of cations by the cyano moiety. J. Amer. Chem. Soc., 102: 1214-26, 1980.
16. GASSMAN, P.G. & TALLEY, J.J. Effect of α -cyano groups on neighboring group participation in carbonium ion reactions. J. Amer. Chem. Soc., 102: 4138-43, 1980.
17. GASSMAN, P.G., SAITO, K. & TALLEY, J.J. Solvolysis of adamantanone cyanohydrin sulfonates. An evaluation of H/ α -CN vs. H/ β -CN rate ratios. J. Amer. Chem. Soc., 102: 7613-15, 1980.
18. GASSMAN, P.G. & SAITO, K. H/ α -CN vs. H/ β -CN rate ratios in the solvolysis of sulfonate esters in unconstrained systems. Additional evidence for conjugative stabilization of attached carbocations by the cyano moiety. Tet. Lett.

- ters, 22: 1311-14, 1981.
19. GASSMAN, P.G. & TALLEY, J.J. The effect of the α -cyano moiety on neighboring participation by the cyclopropyl group. Tet. Letters, 22: 5253-56, 1981.
 20. GASSMAN, P.G. & DOHERTY, M.M. Magnification of neighboring-group participation in the solvolytic generation of carbocations through the placement of an electron-withdrawing substituent on the incipient cationic center. J. Amer. Chem. Soc., 104: 3742-44, 1982-
 21. GASSMAN, P.G. & GUGGENHEIN, T.L. Influence of an α -cyano function on charge deslocalization in the benzyl cation. Relationship between inductive destabilization and conjugative stabilization by the cyano group. J. Org. Chem., 47: 3023-26, 1982.
 22. DIXON, D.A., CHARLIER, P.A. & GASSMAN, P.G. Mesomeric stabilization of carbonium ions by α -cyano groups. A theoretical evaluation of inductive vs. resonance effects of the cyano moiety. J. Amer. Chem. Soc., 102: 3957-58, 1980.
 23. KRISHNAMURTHY, V.V., SURYA PRAKASH, G.K., IYER, P.S. & OLAH, G.A. Study of ^{13}C - ^{13}C NMR coupling constants in α -cyano diarylmethyl and 1,1-diaryl-2-butynyl cations. J. Amer. Chem. Soc., 108: 1575-79, 1986.

24. KOSHY, K.M., ROY, D. & TIDWELL, T.T. Substituent effects of the trifluoromethyl group on electrophilic additions to alkenes less basic than ethylene, ρ^+ values of deactivated styrenes, and reactivity-selectivity effects. J. Amer. Chem. Soc., 101: 357-63, 1979.
25. STORK, G. & LOGUSCH, E.W. Solvolytic reactivity of α -trifluoromethylcarbonyl sulfonates. Correlation of rate retardation by electron-withdrawing substituents and solvent participation in tertiary substrates. J. Amer. Chem. Soc., 102: 1216-18, 1980.
26. LIU, K.T. & SHEU, C.F. Solvolysis of 1-aryl-1-(trifluoromethyl)ethyl tosylates. Evidence for an extremely high electron demand carbenium ion intermediate due to the presence of α -trifluoromethyl substituent. Tet. Letters, 21: 4091-94, 1980.
27. ALLEN, A.D., JANSEN, M.P., KOSHY, K.M., MANGRU, N.N. & TIDWELL, T.T. Solvolytic reactivity of 1-trifluoromethyl-1-phenylethyl tosylate. Formation of a highly destabilized carbonium ion. J. Amer. Chem. Soc., 104: 207-11, 1982.
28. LIU, K.T., KUO, M.Y. & SHU, C.F. Solvolytic studies of the highly deactivated 1-aryl-1-(trifluoromethyl)ethyl tosylates. J. Amer. Chem. Soc., 104: 211-15, 1982.
29. ALLEN, A.D., AMBIDGE, I.C., CHE, C., MICHEAL, H., MUIR, R. J. & TIDWELL, T.T. Solvolysis of 1-aryl-2,2,2-trifluoro-

- ethyl sulfonates. Kinetic and stereochemical effects in the generation of highly electron-deficient carbocations. J. Amer. Chem. Soc., 105: 2343-50, 1983.
30. ALLEN, A.D., SHAHIDI, F. & TIDWELL, T.T. Acid-catalyzed hydration of α -cyano and α -trifluoromethyl vinyl ethers. Additivity of strongly activating and strongly deactivating substituent effects. J. Amer. Chem. Soc., 104: 2417-23, 1982.
31. PETERS, E.N. Correlaion of rates of solvolysis for tertiary methyl with tertiary benzylic derivatives. J. Org. Chem., 42: 1419-22, 1977.
32. McMANUS, S.P. & HARRIS, M. A method for the evaluation of steric contributions to ρ^+ based on aryl/methyl rate ratios. Application to the Gassman-Brown tool of increasing electron demand. J. Org. Chem., 42: 1422-27, 1977.
33. PETERS, E.N. Correlation of rates of solvolysis of secondary tosylates with tertiary benzylic derivatives. J. Amer. Chem. Soc., 98: 3627-32, 1976.
34. ALLEN, A.D., GIRDHAR, R., JANSEN, M.P., MAYO, J.D. & TIDWELL, T.T. Solvolysis of 1-(1-naphtyl)- and 1-(9-anthryl)-2,2,2-trifluoroethyl sulfonates. J. Amer. Chem. Soc., 51: 1324-29, 1986.

35. ALLEN, A.D., KANAGASABAPATHY, V.M. & TIDWELL, T.T. Doubly destabilized carbocations. Strong aryl deslocalization and the attenuation of rate decelerating effects of CF_3 and CN groups. J. Amer. Chem. Soc., 108: 3470-74, 1986.
36. LIU, K.T. & WU, Y.W. β -deuterium kinetic isotope effects in the solvolysis of 2-aryl-1,1,1-trifluoro-2-propyl tosylates and of 2-aryl-2-propyl p-nitrobenzoates. Evidence for a variation of the contribution of α -methyl substituent in stabilizing cationic reaction centers with different electron demand. Tet. Letters, 27: 3623-26, 1986.
37. PADDON-ROW, M.N., SANTIAGO, C. & HOUK, K.N. The possibility of π -electron donation by the electron-withdrawing substituent CN, CHO, CF_3 and NH_3^+ . J. Amer. Chem. Soc., 102: 6563-65, 1980.
38. CREARY, X. Generation of α -keto cations. Quantitative aspects. J. Org. Chem., 44: 3938-45, 1979.
39. CREARY, X. Stabilization of α -keto cations by carbonyl conjugation. J. Amer. Chem. Soc., 103: 2463-65, 1981.
40. CREARY, X. & GEIGER, C.G. Properties of α -keto cations. Facile generation under solvolytic conditions. J. Amer. Chem. Soc., 104: 4151-2, 1982.
41. CREARY, X. & GEIGER, C.G. Solvolysis of α -keto norbonyl trifluoroacetates and triflates. Discrete of α -keto cations

- vs. σ -assisted (k_{Δ}) processes. J. Amer. Chem. Soc., 105: 7123-29, 1983.
42. CREARY, X. Competing, borderline, k_s and carbonyl addition processes in solvolyses of α -keto mesylates and triflates. α -keto cations. J. Amer. Chem. Soc., 106: 5568-77, 1984.
43. CREARY, X., MEHRSHEIKH-MOHAMMADI, M.E. & EGGERS, M.D. Solvolytic generation of α -sulfonyl and α -sulfinyl carbocations. J. Amer. Chem. Soc., 109: 2435-42, 1987.
44. PADDON-ROW, M.N., HOUK, K.N. & TIDWELL, T.T. The magnitude of destabilization of stabilized cations by cyano and trifluoromethyl groups. Tet. Letters, 23: 383-6, 1982.
45. MENEGHELI, P. Formilação e carboxilação de arenos via 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1984.
46. SOUZA, I. Decomposição de 1-aril-2,2,2-tribromoetanóis em meio básico. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1983.
47. MOORE, J.W. & PEARSON, R.G. Kinetics and mechanism. 3. rd. New York, J. Wiley & Sons, 1981. Cap. 3.