

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**EFEITOS SALINOS NA SOLVÓLISE DE TOSILATOS DE
1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA**

Isaias dos Santos

Santa Catarina - Brasil

1991

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

TÍTULO: EFEITOS SALINOS NA SOLVÓLISE DE TOSILATOS DE
1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA

Tese submetida à Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção de GRAU DE MESTRE
em "CIÊNCIAS" com especialização em Química
Orgânica.

ISAIAS DOS SANTOS

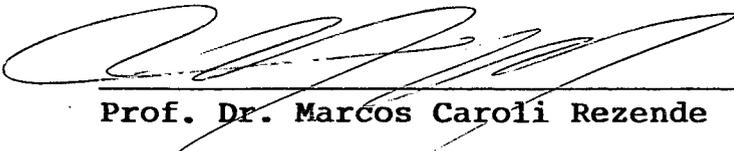
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil
Setembro de 1991

EFEITOS SALINOS NA SOLVÓLISE DE TOSILATOS DE
1-ARIL-2,2,2-TRIALOGENOETILA

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final
pelo Orientador e Membros da banca examinadora



Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes (Coordenador)



Prof. Dr. Marcos Caroli Rezende (Orientador)

BANCA

EXAMINADORA:



Prof. Dr. Eduardo Stadler



Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento

AGRADECIMENTOS

São tantas as pessoas que colaboram comigo nesta jornada que se iniciou há cerca de 23 anos em uma pequena escola do interior do estado, mais precisamente na Escola Básica Roberto Machado em Rio do Sul, que ao mencionar alguns nomes poderia incorrer no risco de esquecer alguns. No entanto, registro nesta página um profundo agradecimento a todos que ao longo desta jornada dirigiram a mim alguma energia positiva e desta forma, ajudaram-se a superar os mais difíceis obstáculos.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

- À Mestranda Carmem de Lima por ter iniciado este trabalho fornecendo dados importantes a sua conclusão.

- Ao Aluno, do programa de Iniciação Científica, Sérgio Mauro Córdova da Rosa por ter colaborado na síntese de alguns compostos.

- Aos membros da Banca Examinadora, Prof. Dr. Eduardo Stadler e Profª Maria da Graça Nascimento pela dedicação e empenho na correção e avaliação bem como, pelas valorosas críticas que permitiram tornar este trabalho mais didático e dinâmico.

- Ao Profº Dr. Rosendo Augusto Yunes por ter me devolvido a esperança, reconduzindo-me ao caminho desejado.

- A todos os membros do Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Química no período de 1991 pela oportunidade a mim concedida.

- Aos Professores Dr. Faruk J.N. Aguilera, Dr. Dino Zannetti e Dr. César Zucco por toda a colaboração e atenção dispensada principalmente na parte de material e equipamentos necessários à realização deste trabalho.

- Ao Profº Dr. Marcos Caroli Rezende pela Compreensão,

dedicação e empenho. Por ter me induzido a busca constante da
reflexão e do conhecimento e fornecido dados e informações sem
os quais, a conclusão deste trabalho ficaria completamente com-
prometida.

- À CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro.

AGRADECIMENTOS À FAMÍLIA

- À minha esposa, Lídia, pela compreensão, pelo carinho, pelo amor e por todo apoio espiritual que foram fundamentais na superação dos momentos mais difíceis.

- Aos meus filhos, Anderson Rodrigo e Tiago Henrique que fizeram-me enxergar no infortúnio a luz para o futuro.

- Aos meus irmãos Jair, Neia e Rose por todo carinho e compreensão a mim dispensado.

- À minha Mãe, Albertina (em Memória) por ter sido uma energia maravilhosa a dignificar e engrandecer este papel divino de dar a luz, de ser Mãe.

Foi uma "Luz" que na penumbra da noite incorporou todo o sofrimento da maioria das Mães proletárias deste País e do mundo, no entanto, manteve a simplicidade, o conhecimento e a serenidade de um Monge. A você minha mãe, que foi e será sempre uma luz maravilhosa a me iluminar, que a paz do Universo seja sua casa eterna.

"Nós devemos usar as belezas da terra como degraus que transpomos em busca da outra Beleza, passando de uma a duas, de duas a todas as formas belas, e das belas formas para as belas ações, e das belas ações para as belas noções, até que das belas noções chegamos à noção da Beleza absoluta e, por fim, conhecemos o que é a essência da Beleza".

Platão

(JAMES, William. As Variedades da Experiência Religiosa. Um estudo sobre a Natureza Humana. Ed. Cultrix, 1992, p. 46)

"O Método de autoridade quando se trata, todavia, da autoridade humana, se é sábio levar em conta as opiniões daqueles a quem o seu gênio, seus trabalhos, sua vida, recomendam ao respeito de todos, não bastará que nos contentemos em adotar estas opiniões sem crítica nem reflexão (como faziam os discípulos de Pitágoras, que se limitavam a dizer, para provar suas doutrinas: "O Mestre disse"). Esse método conduziria, de uma parte, à estagnação da ciência, e, de outra, levaria a conferir às autoridades humanas uma infalibilidade que não lhes pertence. O recurso à autoridade humana não pode, pois, intervir a não ser para guiar a pesquisa ou para confirmar as asserções demonstradas por outros, segundo as exigências científicas".

(JOLIVET, R. Curso de Filosofia. Ed. Agir, 1979, p. 72)

FÓTON

Oh! pai sol

Oh! mãe luz

Onde poderei encontrar felicidade?

Serã no oriente?

Ou serã no ocidente?

Meu foton querido,

Ela está bem perto de ti

Mas tu não percebes.

Terás que percorrer

Muitas trevas

E

Quando retornares

Perceberás a diferença.

ISAÍAS DOS SANTOS - dezembro de 1991

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long vertical stroke extending downwards.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

I. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	26
II. INTRODUÇÃO.....	27
1. Solvólise de sistemas desestabilizados pelo grupo CF_3	27
1.1 - Efeito desestabilizante do grupo CF_3	27
1.2 - Efeito de solventes e parâmetro m_{OTs}	28
1.3 - Efeito do substituinte e parâmetro $\rho+$	30
1.4 - Influência de um segundo grupo CF_3 sobre um cen- tro catiônico.....	31
1.5 - Reações de substituição nucleofílica competitiva entre dois centros eletrofílicos, C-4 e C-alfa....	32
2. Estudos realizados com outros centros catiônicos deses- tabilizantes.....	34
3. Efeitos salinos.....	36
3.1 - Introdução.....	36
3.2 - Tratamento empírico dos dados.....	37
3.3 - Medida da polaridade do meio.....	40
3.4 - Polaridade e efeito salino.....	42

III - PARTE EXPERIMENTAL.....	45
1 - Material e instrumental empregado.....	45
2 - Preparação do substratos.....	46
2.1 - Preparação de 1-aryl-2,2,2-tricloetanóis.....	46
2.2 - Preparação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribroeta- nol.....	47
2.3 - Preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2, 2-tricloetila.....	48
2.4 - Preparação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2- triclouroetila.....	49
2.5 - Preparação do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloro etila.....	50
2.6 - Preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2, 2-tribromoetila.....	50
2.7 - Preparação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2, 2-tribromoetila.....	52
2.8 - Preparação de tosilato de 1-fenil-2,2,2-tribromo etila.....	52
2.9 - Caracterização dos produtos.....	53
3 - Preparação dos sais.....	54
3.1 - Preparação do perclorato de lítio.....	54
3.2 - Preparação dos percloratos de sódio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário.....	54
4 - Métodos empregados na determinação das constantes de velocidade e cálculo dos parâmetros de ativação das reações de solvólise.....	54

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
1 - Resultados.....	58
2 - Discussão.....	59
V - CONCLUSÕES.....	81
1 - Solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoetila.	81
2 - Efeitos salinos.....	83
VI - BIBLIOGRAFIA.....	84
VII - APÊNDICES.	

ÍNDICE DAS TABELAS

- TABELA 1 - Constantes de velocidade das reações de solvólise para os tosilatos (1) e (2) em diferentes temperaturas e em vários solventes 61
- TABELA 2 - Constantes de velocidade à 25º C e parâmetros de ativação das reações de solvólise para os tosilatos (1) e (2) em vários solventes 66
- TABELA 3 - Constantes de velocidade a 25º C para as reações de solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialo genoetila $YC_6H_4CH(OTs)CX_3$ 67
- TABELA 4 - Constantes de velocidade extrapoladas a 25º C para a metanólise dos tosilatos (1a) e (2a) na presença de percloratos $M^{+n} (ClO_4)_n$ 76
- TABELA 5 - Valores dos parâmetros A, K_A e o produto $A.K_A$, obtidos pelo ajustamento da equação (12) com os dados da metanólise de (1a) e (2a) na presença do cátion M^{+n} 78
- TABELA 6 - Constantes de velocidade extrapoladas a 25º C e parâmetros de ativação para a metanólise dos tosilatos

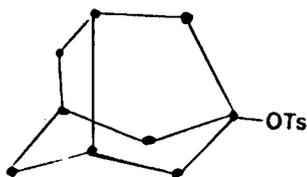
tos (1a) e (2a) na presença de 1,0 molar de per-
cloratos $M^{+n}(ClO_4)_n$ 79

GLOSÁRIO

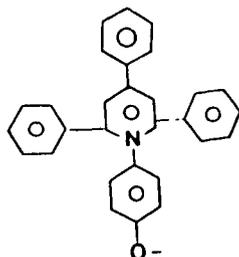
- TFE : Trifluoretanol
- HFIP: Hexafluorisopropanol
- Triflato: $-\text{CSO}_2\text{CF}_3$ (OT_f)
- Mesilato: $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (OM_s)
- Tosilato: $-\text{OSO}_2\text{PhCH}_3$ (OT_s)
- Equação de Hammett-Brown: $\log k/k_0 = \rho \cdot \sigma$
- Equação de Grunwald-Winstein: $\log k/k_0 = mY$
- k : Constante de velocidade.
- k_0 : Constante de velocidade de um padrão (ou do solvente puro)
- m : Este parâmetro permite avaliar o grau de participação do solvente ou anquimérica.
- Y : representa a magnitude do poder dissociante do solvente.
- É possível definir uma escala de poder ionizante do solvente para tosilatos de acordo com a equação: $\log (k/k_0) = m \cdot Y_{\text{OT}_s}$
- ρ : Parâmetro que mede a intensidade do deslocamento da carga do sítio reativo para o anel aromático e vice-versa.
- M^{n+} : Um metal eletropositivo.

- K_A : Constante de Equilíbrio resultante da associação entre o Metal e o Substrato.
- Coeficiente de correlação: É um número que indica a melhor reta que passa por três ou mais pontos.
- Assistência Anquimérica: Participação do grupo vizinho na formação do intermediário.
- Demanda Eletrônica: Deslocamento de elétrons.
- σ : É um parâmetro que permite avaliar o grau de influência eletrônica do substituinte ligado ao anel aromático.
- Mecanismo k_c puro: É um processo SN_1 (substituição nucleofílica unimolecular) sem participação do solvente ou anquimérica.
- Cristalografia de raio-X: Raio-X de cristais.
- Etanólise: Substituição nucleofílica em que o nucleófilo é o etanol.
- Solvólise: Substituição nucleofílica em que o substituinte é um solvente nucleofílico.
- Ortoformato de etila: $HC(OCH_2CH_3)_3$

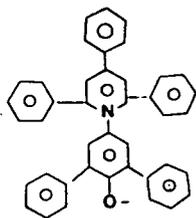
- 2-AdOTs:



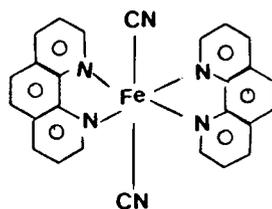
- N-(4-oxifenil)-2,4,6-trifenil-piridínio:



- N-(3,5-difenil-oxifenil)-2,4,6-trifenil-piridínio:



- Diciano-bis-(1,10-fenantrolina)-ferro II:



RESUMO

O estudo cinético das reações de solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-tricloetila e tosilatos de 1-(metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila foi acompanhado nos seguintes solventes e misturas de solventes: Metanol 100%, Metanol-água 90%, 80%, 60%; Etanol 100%, Etanol-água 90%, 80%; Trifluoretanol 100% e Hexafluoroisopropanol 100%.

Também foi estudado o comportamento cinético das reações de solvólise dos tosilatos de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloetila e 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila em soluções metanólicas de sais de perclorato alcalinos e alcalinos-terrosos em concentrações crescentes entre 0,1 e 2,0 molar.

Os valores obtidos para ρ da equação de Hammett-Brown e m_{OTs} da equação modificada de Grunwald-Winstein, além do comportamento cinético desses substratos em soluções salinas, sugerem a formação de intermediários carbocatiônicos altamente desestabilizados pela presença de substituintes elétrons-retiradores, bem como a assistência pelo solvente e/ou anquimérica.

As velocidades de solvólise dos compostos tribromados e triclorados em soluções salinas aumentam com o tamanho do cátion e com o Nox desse cátion. Os resultados obtidos se ajustam

adequadamente à equação abaixo:

$$\log k = \log k_0 + A \ln (K_A \cdot [M^{n+}] + 1)$$

Nesta situação, o sal é considerado como o componente mais polar de uma mistura binária e o efeito catalítico específico do cátion M^{n+} é medido pela constante de associação K_A entre o cátion e o substrato.

ABSTRACT

The Kinetics of the solvolysis of 1-aryl-2,2,2-trichloroethyl and of 1-methoxyphenyl-2,2,2-tribromoethyl tosylates was studied in the following solvents and solvent mixtures: Methanol 100%, methanol-water 90%, 80%, 60%; trifluoroethanol 100% and Hexafluoro propanol 100%.

The methanolysis of the 1-(p-methoxyphenyl)-2,2,2-trichloroethyl and of 1-(p-methoxyphenyl)-2,2,2-tribromoethyl tosylates was also studied in the presence of increasing concentrations of alkaline earth chlorates.

The obtained Hammett-Brown values and the m_{OTs} values of the Grunwald-Winstein modified equation, suggest the formation of highly destabilized carbocationic intermediates by the presence of electron-withdrawing substituents, as well as a solvent and/or anchimeric.

The rates of solvolysis of the trichloro and the tribromo compounds in the presence of the salts increase with the size of the cation being larger with the divalent species. The obtained results fit the following equation:

$$\log K = \log K_0 + A \ln (K_a \cdot [M^{n+}] + 1)$$

The salt is considered the more polar component of a binary mixture and the specific catalytic effect of the cation M^{n+} is measured by the association constant K_a between the cation and the substrate.

I - OBJETIVOS DO TRABALHO

A presente tese dá continuidade aos estudos sobre carbocátions desestabilizados por grupos adjacentes elétron-retirados iniciados com a Mestranda Carmem de Lima⁽¹⁾.

Os estudos da solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila com bromo e cloro como substituintes halogenados foram retomados neste trabalho com o intuito de complementar dados cinéticos e esclarecer alguns pontos obscuros em relação ao mecanismo proposto inicialmente bem como aumentar a confiabilidade dos parâmetros obtidos.

Além desse estudo complementar, nós realizamos estudos cinéticos sobre a metanólise dos tosilatos de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila e tribromo etila em concentrações crescentes de sais de percloratos alcalinos e alcalinos-terrosos, com o objetivo de testar um tratamento empírico desenvolvido previamente.

II - INTRODUÇÃO

1 - Solvólise de sistemas desestabilizados pelo grupo - CF₃.

1.1 - Efeito desestabilizante do grupo CF₃.

A literatura registra, na década próxima passada, um grande número de trabalhos que visam fundamentalmente medir e racionalizar os efeitos de grupos alfa-substituintes altamente elétron-retiradores tais como a carbonila, ciano e trifluormetila sobre o mecanismo de reações de substituição nucleofílica a carbonos saturados e sobre a constante de velocidade e de equilíbrio pela formação de carbocátions intermediários. Diminuições nas velocidades da ordem de 10^7 para alfa-carbonila relativo a alfa-metileno, e de 10^2 a 10^6 para alfa-trifluormetila relativo a alfa-hidrogênio foram observados, respectivamente. (2)

A influência elétron-retiradora do grupo trifluormetila sobre o intermediário catiônico através do anel aromático já é conhecida. O efeito desativante deste grupo em reações de solvólise tem também sido notado quando este grupo está em posições C-1 e C-3 em sulfonatos alquílicos. (2)

Tidwell e colaboradores estudaram a solvólise de alfa-

trifluormetilas sulfonatos. A partir do comportamento dessas reações em relação a solventes, sal, estudos do efeito isotópico de beta-deutérios, eles concluíram que a solvólise de triflato de 2-trifluormetil-2-propila procede através de um mecanismo limitado pela ionização do substrato. (2)

Para a reação de 4-XArCH(R)Y ($Y=CH_3$ ou CF_3 e $R = CH_3$ ArSO₃) a substituição de um grupo alfa-CH₃ por um grupo alfa-CF₃ causa uma diminuição de cerca de 10^5 - 10^9 vezes na constante de velocidade para reações de solvólise pela formação na etapa determinante de um intermediário carbocatiônico. Apesar da diminuição considerável na estabilidade de carbocâtion relativo ao precursor neutro, pouca ou nenhuma mudança foi observada na reatividade quando medida pela constante de velocidade para captura pelo solvente ou ânion acetato. Estes resultados são interessantes, porque a reatividade do carbocâtion geralmente mostra uma notável sensibilidade a mudanças na estabilidade termodinâmica. (3)

1.2 - Efeito de solventes e parâmetro m_{OTs}

O efeito do solvente sobre a velocidade de reação de um substrato tem provado ser um critério extremamente útil no estudo do mecanismo da reação. Este efeito pode ser medido pela comparação do comportamento cinético do substrato estudado em vários solventes com o comportamento de um substrato padrão, o qual solvolisa por um processo k_c (solvólise S_N1 pura, sem assistência anquimérica ou do solvente).

Assim, por exemplo, na fig. 1, $\log k$ para o tosilato de

1-fenil-1-metil-2,2,2-trifluoroetila) $\text{PhMe}(\text{CF}_3)\text{OTs}$ em vários solventes é comparado com $\log k$ para o tosilato de 2-adamantila (2-AdOTs) nos mesmos solventes. Uma correlação linear razoável é obtida com um coeficiente angular $m_{\text{OTs}} = 1,01$ e coeficiente de relação igual a 0,986. (4) A magnitude de m_{OTs} indica uma grande demanda eletrônica durante a solvatação induzida pelo grupo CF_3 , elétron-retirador.

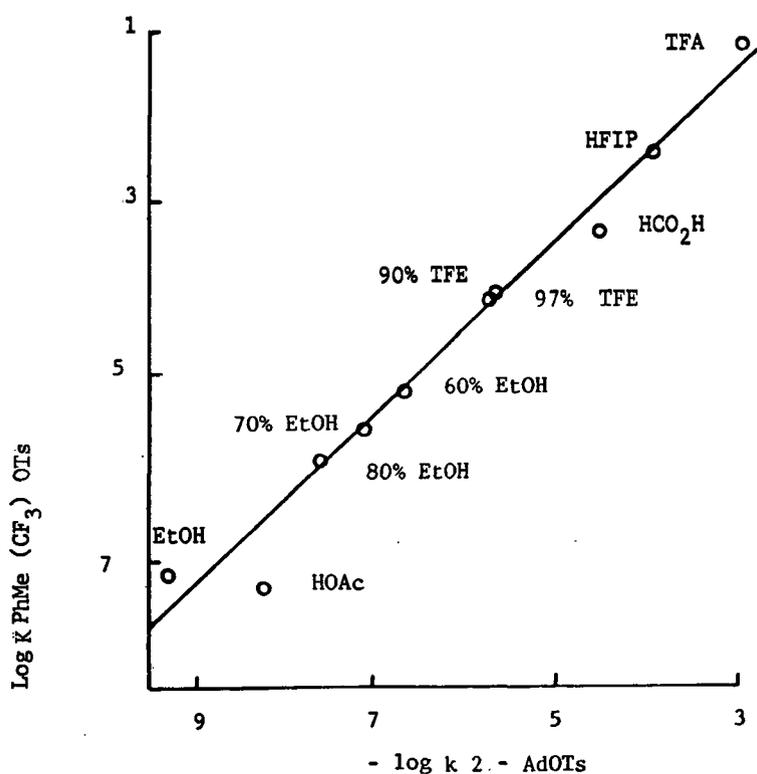


Figura 1.

Comparação da variação do efeito do solvente sobre a reatividade dos tosilatos de 1-fenil-1-metil-2,2,2-trifluoroetila e 2-adomantila a 25°C.

O parâmetro Y_{OTs} , constituído a partir dos logaritmos das constantes solvolíticas para o substrato padrão 2-AdOTs em diversos solventes, é utilizado nestes estudos com uma medida do poder ionizante do meio. Coeficientes angulares m_{OTs} próximos a 1, em gráficos como o da figura 1, indicam normalmente que o substrato em estudo solvolisa por um mecanismo k_c puro. Isto, entretanto, tem sido posto em discussão. Assim por exemplo, n

dependência da velocidade das reações dos tosilatos $p\text{-MeOPhCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$, $p\text{-MePhCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$ e $\text{PhCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$ a 25°C com o parâmetro do poder ionizante do solvente ρ_{OTs} fornece valores de m_{OTs} iguais a 0,76, 0,94 e 0,69 respectivamente. (5)

Creary e Geiger argüiram que, a despeito dos valores baixos para alguns valores de m_{OTs} , a solvólise seguiria sempre um mecanismo k_c , em razão de que os intermediários catiônicos envolvidos com estes substratos sofrem pouca influência nucleofílica do solvente. (5)

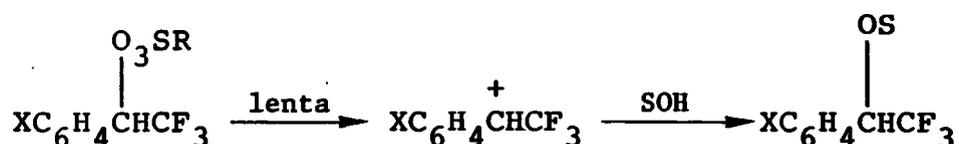
Um fator que pode afetar a dependência da velocidade com o solvente é a deslocalização da carga positiva sobre um sistema adjacente tal como os grupos aril em $p\text{-MeOPhCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$, $p\text{-MePhCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$ e $\text{PhCH}(\text{CF}_3)\text{-OTs}$. (5) Desta maneira a exposição mecanística para reações envolvendo espécies carbocatiônicas não pode confiar somente nos valores de m_{OTs} .

1.3 - Efeito do substituinte e parâmetro $\rho +$

A solvólise dos tosilatos de 1-aril-2,2,2-trifluoretila foram estudados por Tidwell e colaboradores (5) em vários solventes. As correlações de Hammett-Brown correspondentes forneceram valores altos de $\rho +$, indicativos de extensa demanda eletrônica por parte do carbocátion incipiente no estado de transição. Os valores de $\rho +$ obtidos foram os seguintes: -6,7 (TFA), -9,1 (HFIP 97%), -10,1 (HOAc), -9,7 (EtOH 60%), -10,1 (EtOH 80%), -11,9 (EtOH 100%) e -9,8 (TFE). Para a solvólise dos triflatos de 1-aril-2,2,2-trifluoretila em TFA, um valor de $\rho + = -7,4$ foi obtido. Estes valores de $\rho +$ mostram uma forte dependência da

velocidade com os substituintes. (5)

Evidentemente para os tosilatos (X = p-MeO, Me e H) e o correspondente triflato em TFA, os carbocâtions são formados na etapa determinante (conforme ilustração abaixo) e a velocidade mostra uma dependência muito forte da habilidade elétron-doadora do substituinte X porque o cátion incipiente fora fortemente desestabilizado pela deficiência eletrônica provocada pelo grupo CF_3 . (5)



O fato de que ρ^+ é de grande magnitude no solvente mais nucleofílico, é oposto ao que se deveria esperar se a participação nucleofílica do solvente fosse significativa, mas é o comportamento esperado para a formação do carbocâtion na etapa determinante. Em solventes menos ionizantes haverá um aumento da demanda eletrônica sobre o substituinte X.

1.4 - Influência de um segundo grupo CF_3 sobre o centro catiônico.

A influência de um segundo grupo CF_3 adjacente ao centro catiônico sobre a estabilidade de um carbocâtion intermediário foi investigado por Tidwell e colaboradores (6) ao comparar as velocidades de solvólise dos compostos $\text{PhC}(\text{CF}_3)_2\text{OTs}$, $\text{PhC}(\text{CF}_3)(\text{CN})\text{OTs}$ com $\text{PhCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$.

É surpreendente que, na presença de um segundo grupo CF_3

fortemente elétron-retirador como substituinte, seja observada uma pequena desaceleração ($k_H/k_{CF_3} = 54$ e $k_H/k_{CN} = 1.1$ para o composto $PhCR(CF_3)OTs$, $R = CF_3$, CN ou H). Este efeito não aditivo é contrário à tendência observada na protonação de alcenos, em que o efeito do substituinte foi demonstrado ser cumulativo. ⁽⁶⁾

Três possíveis causas para a atenuação do efeito desestabilizante destes substituintes em $PhCR(CF_3)OTs$ foram considerados: (1º) A forte doação eletrônica pelo grupo R ; (2º) a tensão do estado fundamental do composto $PhCR(CF_3)OTs$ que é atenuada em consequência da solvólise; e (3º) a forte deslocalização da carga para o interior do grupo aril. ⁽⁶⁾

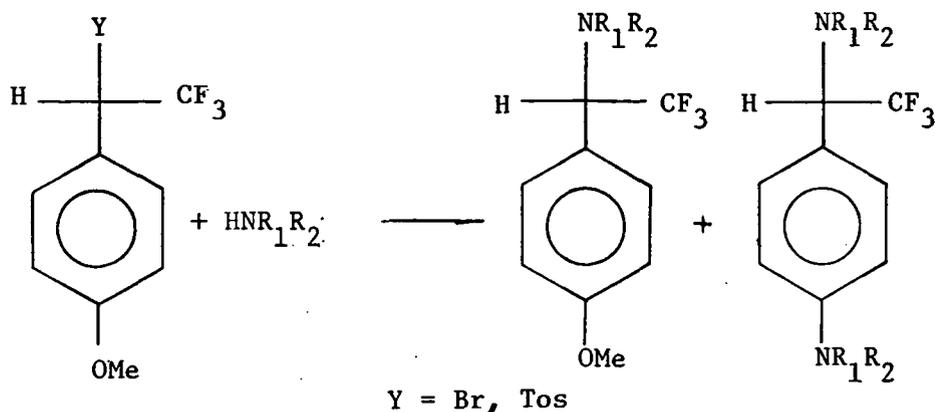
Subsequentemente, uma análise da estrutura molecular dos compostos $PhCHROTs$, $PhCCH_3ROTs$ e $PhCR(CF_3)OTs$ ($R=CF_3$) e $PhCR(CF_3)OTs$ ($R=CN$), obtida por cristalografia de raio-X, leva a conclusão de que, embora estas estruturas estejam significativamente distorcidas da geometria tetraédrica em relação ao centro carbonílico, não há evidências para um papel decisivo da tensão no estado fundamental na determinação das reatividades relativas. ⁽⁶⁾ A possibilidade de que o grupo CF_3 possa tornar-se elétron-doador em relação ao carbocátion, o qual não apresenta nenhum grupo doador; foi examinado recentemente por cálculos da geometria e da energia do íon $CF_3CH_2^+$. Nenhum efeito doador do grupo CF_3 que possa explicar estes resultados foi obtido. ⁽⁶⁾ Assim, o resultado observado permanece inexplicado.

1.5 - Reações de substituição nucleofílica competitiva entre dois centros eletrofílicos, C-4 e C-alfa.

Reações de substituição nucleofílica aromática na posição C-4 do anel tornam-se importantes quando mais grupos alfa- CF_3 são adicionados a $4\text{-OCH}_3\text{ArCHR}_1\text{R}_2^+$. Solventes adicionam-se exclusivamente a C-alfa do $4\text{-OCH}_3\text{ArCH}(\text{CF}_3)^+$. A reação de adição no anel é ainda mais pronunciada na etanólise de $4\text{-OCH}_3\text{Ar}(\text{CF}_3)_2\text{OTs}$, o qual dá uma razão 50:50 de $4\text{-OCH}_3\text{Ar}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ e $4\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OArC}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.⁽⁷⁾ O aumento progressivo na reatividade eletrofílica de C-4 com o aumento de grupos alfa- CF_3 substituintes é uma evidência direta de que estes substituintes atuam movendo a carga positiva de C-alfa para o interior do anel aromático. Há boas evidências de que um grupo 4-SCH_3 estabiliza, por ressonância, a carga positiva em C-alfa mais efetivamente que um grupo OCH_3 .⁽⁷⁾

Richard⁽²⁾ descreve um efeito adicional não usual referente a deslocalização extensiva do elétron a partir do anel aromático sobre a reatividade de $\text{MeOArCH}(\text{CF}_3)^+$.

A reação do $4\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)\text{Br}$ na presença de dimetilamina (Me_2NH) dá o produto de substituição esperado $4\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)\text{NR}_1\text{R}_2$ e também produto de substituição aromática $\text{R}_1\text{R}_2\text{NArCH}(\text{CF}_3)\text{NR}_1\text{R}_2$ conforme pode ser visualizado na ilustração abaixo.

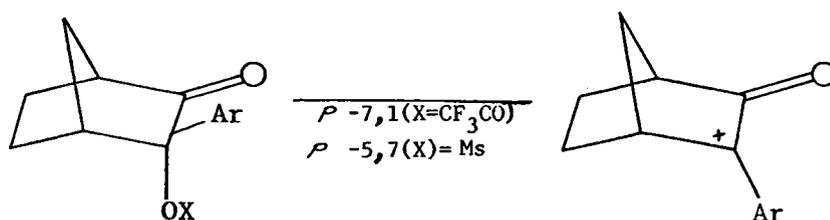


A adição da amina à posição C-4 do anel de $4\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)^+$ é um passo no mecanismo que leva à formação do produto de substituição aromática. Aparentemente, a deslocalização eletrônica em $4\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)^+$ é tão extensa que C-alfa e a posição C-4 do anel aromático exibem reatividades comparáveis diante do nucleófilo amina. (2)

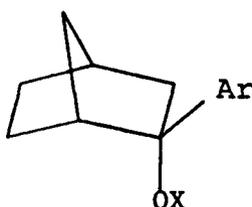
Estas reações são excepcionais porque formalmente elas correspondem à substituição de um pior grupo de saída, como é o caso do alcóxido em um substrato altamente elétron deficiente. A ionização de $4\text{-MeOArC}(\text{CF}_3)_2\text{OTs}$ ou de $4\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)\text{X}$ a carbocátions, revela que os substituintes $(\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ou $\text{CH}(\text{CF}_3)^+$ são altamente elétrons-retiradores em posições adjacentes à posição para ao grupo 4-metoxi. Estes substituintes ativam tão fortemente o carbono C-4 do anel que sua reatividade química com reagentes nucleofílicos aproxima-se da reatividade de C-alfa. (2)

2 - Estudos realizados com outros centros catiônicos desestabilizados.

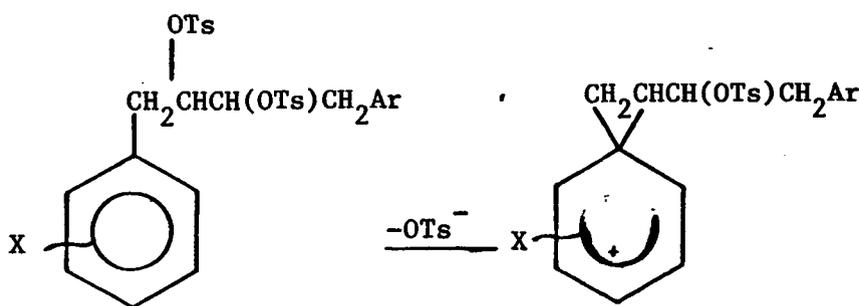
Creary estudou os sistemas ilustrados abaixo, e sugeriu o intermediário carbocatiônico mostrado, possivelmente com alguma carga positiva se deslocando para o átomo de oxigênio. (5)



A grande magnitude de ρ^+ notada é uma evidência para a alta demanda eletrônica na estabilização por doação de elétrons pelo substituinte do anel aromático nestes sistemas. (5) Esta demanda é creditada ao forte caráter elétron-retirador do grupo carbonila, como evidenciado pela razão de 6×10^5 entre as velocidades de solvólise do composto abaixo e o seu análogo carbonilado mostrado no esquema anterior.



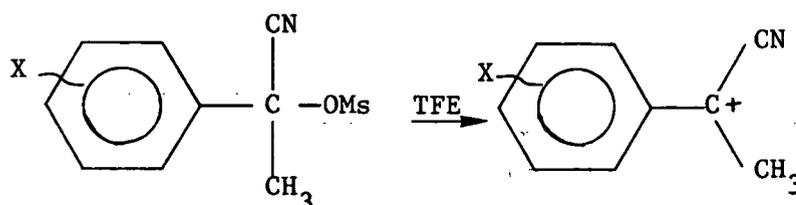
Lambert e colaboradores estudaram a reação mostrada abaixo, em que o efeito do substituinte é manifestado pela participação no processo ilustrado.



Foi determinado que a presença de um grupo não reagente CHOTs realça significativamente a extensão participativa em comparação a um sistema modelo que não apresenta este grupo. Assim, a presença de um segundo grupo CHOTs desestabiliza o desenvolvimento da carga positiva em posição adjacente e favorece a migração do grupo arila a fim de deslocalizar a carga positiva para o interior do anel (5).

No sistema alfa-ciano benzílico do XPhCMe(CN) um valor

de ρ^+ de -6,70 para a reação de solvólise em TFE 100% foi observado por Gassman e Guggenheim, ⁽⁵⁾ conforme ilustração abaixo.



É interessante notar que as magnitudes de ρ^+ para os sistemas benzílicos terciários eletronicamente desestabilizados estudados por Tidwell e colaboradores (tosilato de 1(p-metil-fenil)-2,2,2-trifluoretila), por Creary (mesilato de 1-aryl-ciclo-heptanona-2) e por Gassman e Guggenheim (mesilato de 1-aryl-1-cianoetila) são comparáveis (-7,5, -7,1 e -6,7 respectivamente), embora a influência desestabilizante dos grupos CF_3 , CN e carbonila sejam notavelmente diferentes. ⁽⁵⁾ Assim, para o sistema $\text{PhCR}(\text{OY})\text{CH}_3$ a razão das constantes de velocidade $k(\text{H})/k(\text{CF}_3)$ é 2×10^5 em EtOH 100%, ao passo que para o mesmo substrato a razão $k(\text{H})/k(\text{CN})$ é 2×10^3 em TFE 100%. ⁽⁵⁾

3 - Efeitos salinos

3.1 - Introdução

Há muito tempo se tem conhecimento de que a adição de eletrólitos a um meio pode alterar significativamente a velocidade de um processo químico. Experimentos com o objetivo de relacionar a velocidade da reação com a quantidade de eletrólito

adicionado têm sido realizados com sucesso limitado. A equação de Debye-Hueckel, ⁽⁸⁾ por exemplo, que relaciona a velocidade da reação com a força iônica do meio, aplica-se somente a soluções diluídas. Ocasionalmente, expressões simples tem sido obtidas e adaptadas aos dados observados experimentalmente para reações particulares. Este é o caso da dependência linear da velocidade de solvólise de alguns ésteres com a concentração de perclorato de sódio adicionado. Estas observações, descritas por Winstein, como efeito "normal" do sal, infelizmente não são universais. Para baixas concentrações do eletrólito, as velocidades de muitas reações se desviam significativamente deste comportamento "normal" levando a um segundo efeito "especial" do sal a ser invocado. ⁽⁹⁾

3.2 - Tratamento empírico dos dados

Um tratamento empírico alternativo foi desenvolvido neste departamento, partindo-se de uma equação empírica proposta por Langhals ⁽¹⁰⁾, com o intuito de expressar a polaridade de misturas binárias de líquidos como função da concentração do componente mais polar. Assumindo-se que uma solução eletrolítica se comporta como uma mistura binária onde o eletrólito é o "cossolvente" mais polar, pode-se escrever a equação (1), em que P_G e P_G^0 são os valores da polaridade para a mistura e para o componente puro menos polar, respectivamente, C_p é a concentração molar do sal, e E_D e C^* são constantes ajustáveis.

$$P_G = P_G^0 + E_D \ln \left(\frac{C_p}{C^*} + 1 \right) \quad (1)$$

Se uma dependência linear entre a energia livre de ativação de um processo químico e a polaridade do meio é assumida, como, por exemplo, na relação bem conhecida de Grunwald-Winstein⁽¹¹⁾, a equação (2) pode ser escrita para um processo de constante de velocidade k .

$$\ln k = \ln k_0 + A \ln (C/C^* + 1) \quad (2)$$

A constante A é uma medida de susceptibilidade da reação com a adição de um sal particular ao meio, C é a concentração do sal adicionado, C^* é um valor limite que divide a curva $\ln k$ versus $\ln C$ em uma parte linear e outra logaritmica, e k_0 é a velocidade observada na ausência do sal.⁽¹⁰⁾

A equação (2) foi testada para uma variedade de processos químicos a partir da literatura e parece ser de aplicabilidade geral. Três casos particulares de (2) são importantes. Primeiro, quando a concentração C está bem acima do valor limite C^* , (2) se reduz a equação (3) e uma excelente linearidade é obtida quando $\ln k$ é graficado versus $\ln C$.⁽¹²⁾

$$\ln k = \ln k_0 + A \ln C/C^* \quad (3)$$

Segundo, quando C^* é muito maior que a concentração do sal empregado, a equação (2) pode ser expandida como uma série de Mac Laurin, resultando assim, na (4).

$$\ln k = \ln k_0 + A \cdot C/C^* \quad (4)$$

Finalmente, quando $A=1$, a equação (5) é obtida, e uma dependência entre a velocidade e a concentração do eletrólito

adicionado é observada. Isto é o efeito "normal" do sal descrito por Winstein e colaboradores. (9)

$$k = k_0 + \frac{C}{C^*} \quad (5)$$

A equação (2), embora empírica, tem o mérito de ser simples e de unificar um grande número de dados de forma coerente, descrevendo o efeito salino "especial" ou "específico" como caso particular de um comportamento geral. (13) A aplicabilidade de equação (2) é melhor visualizada com um exemplo gráfico tomado a partir da literatura. Um gráfico de $\ln k$ versus $\ln C$ para a hidrólise de ortoformiato de etila em água/dioxano a 25°C na presença de LiClO_4 é mostrado na fig. 2. (14) Para altas concentrações do sal um gráfico linear é obtido, mas um desvio significativo da linearidade é observado para soluções mais diluídas. A fig. 3. é um gráfico dos mesmos dados com a equação (2), com $C^* = 0,22\text{M}$. Uma excelente linearidade com uma coeficiente de correlação de 0,99 é obtido.

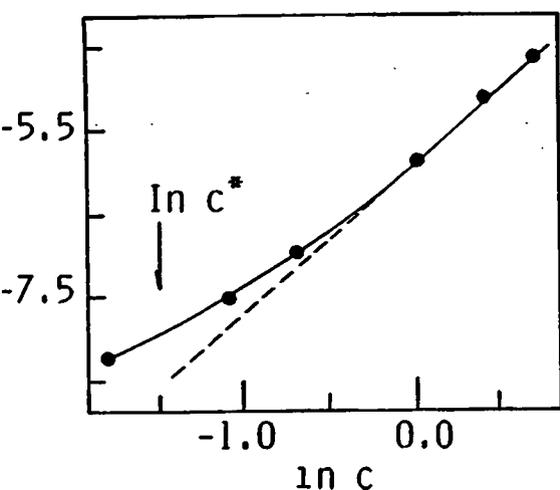


Figura 2. Hidrólise de ortoformiato de etila em água/dioxano na presença de LiClO_4 . Variação do logaritmo da constante de velocidade k com o logaritmo da concentração do sal adicionado,

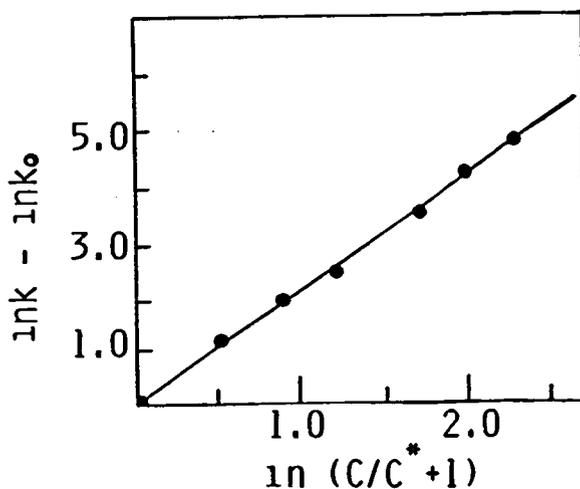


Figura 3. Dados da figura 2, representação em gráfico de acordo com a equação 2.

3.3 - Medida da polaridade do meio

Conforme descrito inicialmente, a equação (1), obtida a partir da equação empírica proposta por Langhals⁽¹⁰⁾, expressa a polaridade de misturas binárias de líquidos como função da concentração do componente mais polar. Pela aplicação da equação proposta a soluções eletrostáticas e tratando o sal adicionado como o "cosolvente" mais polar, a equação (6) pode ser escrita, a qual relaciona os valores da polaridade $E_T(1)$ de uma solução salina com a concentração molar do sal adicionado.

$$E_T(1) = E_T^O(1) + A \ln (C/C^* + 1) \quad (6)$$

$E_T^O(1)$ é a polaridade do solvente puro, A e C^* são parâmetros ajustáveis. A constante A , na equação (6), mede a susceptibilidade de um certo meio a mudanças na polaridade pela adição de um sal particular.⁽¹³⁾ Para soluções eletrolíticas diluídas, a polaridade é linearmente dependente da concentração do sal, mas quando mais sal é adicionado, a polaridade deve eventualmente tornar-se uma função do logaritmo da concentração do eletrólito.⁽¹⁵⁾ A constante C^* é um valor limite da concentração que separa estas duas regiões (linear e logaritmica). Em muitos casos esta transição não é observada nos limites de concentração investigada. Isto pode ser facilmente explicado pela aplicação das condições limites à equação (6). Quando $C^* \gg C$, a equação (6) pode ser expandida como uma série de MacLaurin⁽¹⁶⁾, resultando assim, na equação (7).

$$E_T(1) = E_T^O(1) + A \cdot C/C^* \quad (7)$$

Uma segunda dedução da equação (6) resulta quando $C \ll C^*$.

$$E_T(1) = E_T^{\circ}(1) + A \ln C/C^* \quad (8)$$

A diferença entre as várias escalas de medida de polaridade encontra-se basicamente no indicador solvatocrômico utilizado como referência. As deduções matemáticas, no entanto, apresentam validade geral. Para a escala $E_T(1)$, o indicador de referência utilizado é o N-(4-oxifenil)-2,4,6-trifenil-peridí-
nio ⁽¹⁴⁾ e para a escala $E_T(30)$ o indicador solvatocrômico de referência é o N-(3,5-difenil-1-oxifenil)-2,4,6-trifenil-peridí-
nio. Estas escalas de polaridade de solventes baseiam-se na medida do deslocamento solvatocrômico em função das energias de excitação do máximo de absorção dos indicadores. ⁽¹⁷⁾

A adição de um sal inorgânico a um álcool aumenta a polaridade do meio. Um gráfico de $E_T(30) - E_T^{\circ}(30)$ versus $\ln (C/C^* + 1)$, depois de ajustar devidamente os valores, fornece uma excelente linearidade com uma correlação de coeficientes muito boa (fig 4) (b)). Este comportamento foi observado para várias soluções estudadas e confirmam a validade da equação(9).

$$E_T(30) = E_T^{\circ}(30) + A \ln (C/C^* + 1) \quad (9)$$

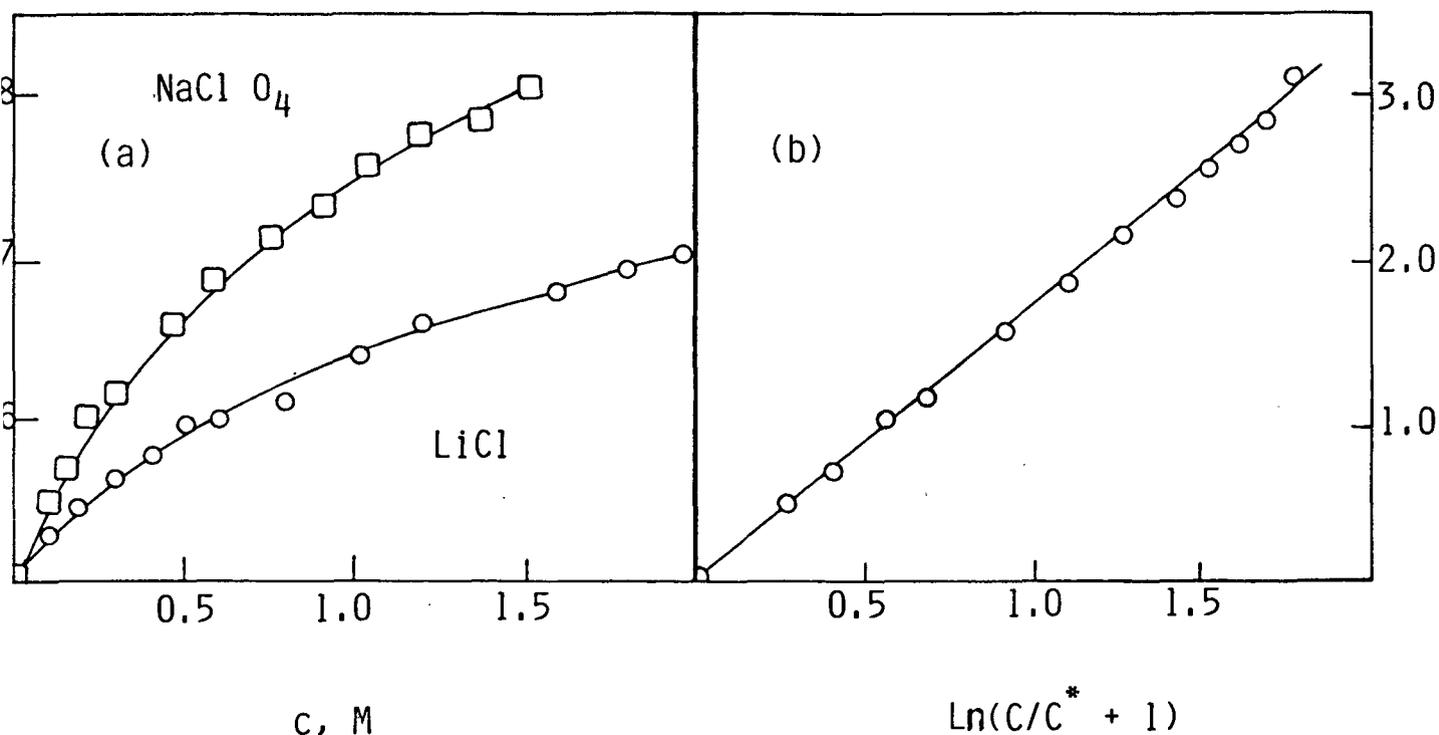


Figura 4. Variações dos valores $E_T(30)$ de polaridade de soluções salinas com a concentração do eletrólito. (a) NaClO_4 e LiCl em metanol; b) NaClO_4 em metanol, $C = 1,8$ a $0,3$ $E_T^0(30) = 55,5$ Kcal/mol.

A variação da polaridade com a concentração C é dada pela equação diferencial $d_E(30)/dC = A/(C+C^*)$.⁽¹⁸⁾ Para soluções diluídas esta se reduz à razão A/C^* . Esta razão é então uma medida direta da susceptibilidade de um solvente particular com mudanças da polaridade pela adição de um sal específico.

Em ambas as equações (2), (6) e (9), C^* representa uma região limite que separa a curva em uma região linear e outra logarítmica. Verificou-se experimentalmente que ambos, C^* e A/C^* , variam consideravelmente com a natureza do sal e do solvente em estudo.⁽¹⁸⁾

3.4 - Polaridade e efeito salino

Estudos recentes de efeito salino sobre a polaridade do meio foram realizados através da técnica de voltametria cíclica em diferentes solventes⁽¹⁹⁾. O indicador solvatocrômico utilizado nestes experimentos foi o diciano-bis-(1,10-fenantrolina)-ferro II e os sais utilizados foram os percloratos alcalinos e alcalinos -terrosos. Os dados se adaptam muito bem a equação (10) desenvolvida por Peover⁽²⁰⁾,

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} + RT/(nF) \ln (1 + K_{\text{ass}} [M^+]^p) \quad (10)$$

onde $E_{1/2}$ e $E_{1/2}^{\circ}$ são potenciais de meia-onda $E_{1/2}$ e a energia de transferência de carga E_{TC} do indicador, dependência essa confirmada experimentalmente tal como demonstra a figura 5. Assim, pode-se escrever:

$$E_{\text{TC}} = E_{\text{TC}}^{\circ} + A' \ln (1 + K_{\text{ass}} [M^+]) \quad (11)$$

Esta equação é equivalente à equação empírica (9), fazendo-se E_{TC} proporcional a E_{T} (30), $[M^+] = C$ e $K_{\text{ass}} = 1/C^*$. Esta equivalência é importante sob diversos aspectos. Em primeiro lugar, o tratamento empírico original ganha assim um suporte teórico. Em segundo lugar, a constante empírica C^* em (9) e em (2) ganha agora um significado físico-químico; ela está relacionada com a constante de associação entre cátion e um indicador ou substrato.

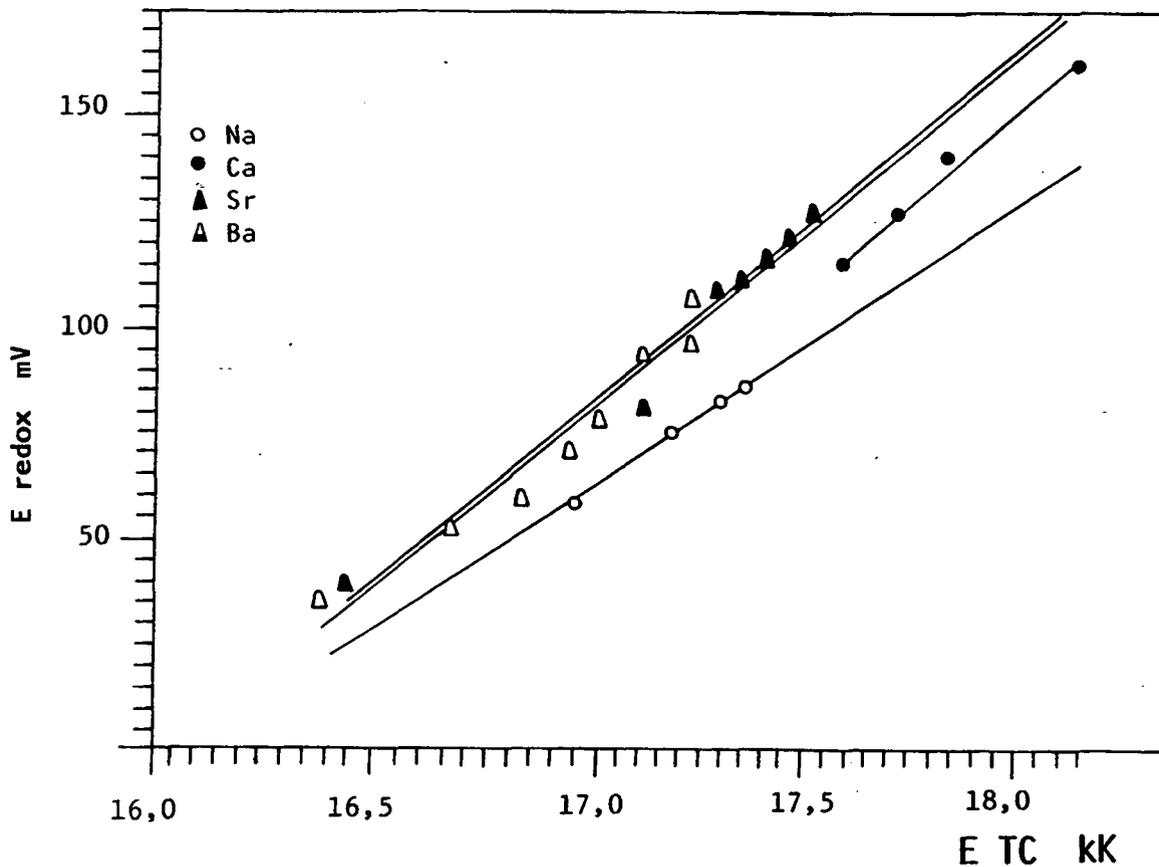


Figura 5. Potenciais de meia onda em função da energia de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{Phen}$ para os sais NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ em DMF.

A equação (12) pode assim ser escrita, a partir da equação (2)

$$\log k = \log k_0 + A \ln (K_A \cdot [M^+] + 1) \quad (12)$$

Desta forma, a aceleração produzida em uma dada reação, por exemplo, uma solvólise, por adição de um cátion M^+ , pode ser escrita em termos da equação (12), onde o efeito catalítico específico do cátion M^+ é medido pela constante de associação K_A entre o cátion e o substrato.

Utilizaremos na interpretação dos efeitos salinos deste trabalho o tratamento e as superposições acima descritas.

III - PARTE EXPERIMENTAL

1. Material e Instrumental Empregado

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

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

O acompanhamento cinético das corridas cinéticas foi realizado no espectrômetro de ultravioleta anteriormente descrito e acoplado diretamente a um computador TK 3000 II e através

de um conversor analógico-digital de 8 bits. As celas de quartzo foram termostatizadas em um banho de fluxo contínuo modelo HAAKE.

Os solventes utilizados eram de pureza analítica, de procedência MERCK.

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

2 - Preparação dos substratos

2.1 - Preparação de 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis⁽²¹⁾

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 procedimento descrito a seguir.

Em um erlenmeyer de 250 ml, em banho de gelo e sal e sob agitação magnética, reagiram-se 10 ml de cloral anidro (15,5 g; 0,103 moles) com o composto aromático em excesso (100 ml). 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 um "freezer" por um dia. Após esse período, a solução resultante 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 um rotavapor. O óleo residual foi lavado com éter de petróleo e purificado por cromatografia rápida (sílica 60 H, éter de petróleo como eluente).

Da mesma maneira descrita acima preparam-se os seguintes compostos cujas estruturas foram confirmadas por espectroscopia de infravermelho: 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol ⁽²¹⁾ com 80% de rendimento; 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol ⁽²¹⁾ com 83% e 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol ⁽²¹⁾ com 75% de rendimento.

2.2 - Preparação de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol ⁽²²⁾

Em um bequer de 250ml, resfriado em banho de gelo, foram adicionadas sob 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 6N, a fase etérea foi separada e o excesso de solvente eliminado em um 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.: 72,5-73,0°C. Infravermelho (KBr) ν 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} . ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm 3,79 (3H,s), 5,09(1H,s), 6,81-6,96(2H,m), 7,5-7,65 (2H,m). RMN ^{13}C δ ppm (CDCl_3) 55,20, 85,31, 112,94, 127,43, 130,75 e 160,17. Ver apêndice.

De maneira semelhante à descrita acima, prepararam-se os compostos cujas estruturas foram confirmadas por espectroscopia de infravermelho, ^1H RMN E ^{13}C RMN 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribrometanol⁽²³⁾, P.F. 61°C e 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol⁽²³⁾, P.F. 140.142°C a 10 mmHg.

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

Em um balão de 100 ml, provido de agitador magnético e banho de gelo, dissolveram-se 3.7g (15 mmoles) de 1-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetano em aproximadamente 50 ml de clorofórmio.

Após a dissolução do álcool, adicionaram-se 1,16g (3 mmol) de hidreto de sódio (3 mmoles e, em pequenas porções, 1,92g (12 mmol) de cloreto de p-tolueno-sulfonila (12 mmoles). A reação pode ser acompanhada visualmente pela formação de uma solução pastosa esbranquiçada em função do cloreto de sódio formado. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após cerca de 2 horas, a mancha corresponde ao cloreto de tosilato havia desaparecido quase que completamente, (sílica gel HF₂₅₄, CHCl_3 como eluente). A solução resultante foi acrescido cerca

de 30 ml de clorofórmio. A solução contendo cloreto de sódio foi filtrada e o filtrado foi lavado com uma solução de HCL 10%, em seguida com água destilada e secado com $MgSO_4$ anidro. A solução de clorofórmio foi evaporada sob pressão reduzida em um rotavapor e o resíduo, de caráter oleoso, foi facilmente precipitado em éter de petróleo, fornecendo um sólido esbranquiçado com rendimento de 56% (2,3 g). O produto foi recristalizado em éter etílico P.F. 89.91°C. Infravermelho (KBr) \checkmark , cm^{-1} : 1610, 1505 (deformação axial C—C do anel), 1375 (deformação axial assimétrica do grupo S (=O)₂), 1250 (deformação axial assimétrica do grupo S (=O)₂), 1020 (deformação axial simétrica C-O-C), 970, 860 e 800 (deformação axiais do sistema S-O-C), 760 e 720 cm^{-1} . Ultravioleta (etanol): λ máx: 228nm (ϵ 13400); λ máx: 280nm (ϵ : 240), ¹H RMN (CDCl₃) δ 2,37 (3H,s), 3,78 (3H,s), 5,83 (1H,s), 6,69-7,66 (H,m).

O produto recristalizado era estável por várias semanas quando guardado em um "freezer" porém apresentava sinais de decomposição ao fim de 2-3 semanas mesmo quando mantido fechado em dessecador sob pressão reduzida à temperatura ambiente. Por esta razão não foi possível obter uma boa análise elementar deste composto.

2-4 - Preparação do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila

Foi utilizado o mesmo procedimento empregado na preparação do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila, partin-

do-se do 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol.⁽²¹⁾ O rendimento da reação foi de 52%. P.f. 133-135°C (recristalizado em uma mistura CHCl_3 -éter de petróleo) (análise em: C, 48,5; H, 3,9% $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}$ requer C, 49,8; H, 3,8%); Infravermelho (KBr): cm^{-1} 1595 (deformação axial C=C do anel), 1370 (deformação axial assimétricas do grupo $\text{S}(=\text{O})_2$), 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 máx: 275 nm (ϵ : 960).

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

Obtido através do mesmo método descrito anteriormente, utilizando-se 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol⁽²¹⁾. O rendimento da reação foi de 48%. P.F. 126-127°C. Infravermelho (KBr) $\bar{\nu}$: cm^{-1} 1600, 1450 (deformação axial C=C do anel), 1360 (deformação axial assimétrica do grupo $\text{S}(=\text{O})_2$), 1170 (deformação axial simétrica do grupo $\text{S}(=\text{O})_2$), 1090, 980, 865 e 765 (deformação axiais do sistema S-O-C), 765 e 690 cm^{-1} . Ultravioleta (etanol): λ máx: 222nm (ϵ : 15200); λ : 263nm (ϵ : 960).

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

Um balão de 50ml, provido de agitador magnético e mantido a uma temperatura de 0°C, dissolveram-se 2,7 g (7 mmol) de

1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol⁽²²⁾ em 40 cm³ de tetra-
hidrofurano (THF) seco. Após a completa dissolução do álcool,
adicionaram-se 0,5 g (15,5 mmol) de hidreto de sódio. A mistu-
ra resultante foi mantida a 0°C e sob vigorosa agitação por
um período de 15 minutos. À solução resultante, adicionaram-se
em pequenas porções, 1,9 g (10 mmol) de cloreto de p-toluenos-
sulfonila e reação foi acompanhada por cromatografia em camada
delgada por um período de 4 horas a 0°C. A suspensão foi en-
tão filtrada, o filtrado foi evaporado sob pressão reduzida
e o resíduo extraído com clorofórmio (50 cm³). o extrato de
clorofórmio foi levado com uma solução aquosa de HCl 10%, em
seguida com água destilada e finalmente foi secado com MaSO₄ a-
nidro. A evaporação do solvente resulta em um resíduo esverdea-
do, o qual foi recristalizado em uma mistura de clorofórmio-
exano dando 0,76 g (20%) do tosilato de 1-(p-metoxi-fenil)-2,2,
2-tribromoetila. P.F. 99-100 °C (análise: C, 35,25; H, 2,8%
C₁₆H₁₅Br₃O₄S, requer C, 35,35; H, 2.8%). Infravermelho (KBr)
cm⁻¹: 1610, 1510, 1370, 1250, 1170, 960 e 850; RMN¹H cm⁻¹
(CDCl₃) 2,3 (3H,s,ArMe), 3,8 (3H,s,ArOMe), 5,9 (1H,s, (CBr₃)
OTs, 6,8 (2H, d, J_{AB} 7_{Hz}), 7,2 (2H,d,J_{AB} 8_{Hz}), 7,5 (2H,d, J_{AB}
7_{Hz}) e 7,7 (2H,d, J_{AB} 8_{Hz}).

2-7-Preparação do tosilato de 1-(p-metilfenil)2,2,2-tribromoetila.

Este tosilato foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila a partir do 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetanol⁽²³⁾. O rendimento da reação foi de 25%. P.F. 171-173 °C. Recristalizado em uma mistura de clorofórmio-éter de petróleo. Análise: C, 36,7; H, 2,8% $C_{16}H_{15}Br_3O_3S$ requer C, 35,1; H, 2,85%. Infravermelho: $\bar{\nu}$, cm⁻¹ 1370, 1170, 960, 850 e 800 cm⁻¹ (KBr). RMN¹H ((CD₃)₂CO) 2,2(3H, s, ArMe), 2,3(3H, s, ArMe), 5,9 (1H, s, CH (CBr₃) OTs) e 6,9-7,5 (8H, m ArH).

2.8 - Preparação do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tribromoetila

Este foi preparado como descrito anteriormente para o tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila a partir do 1-fenil-2,2,2-tribromoetanol⁽²³⁾. O rendimento da reação foi de 75%, P.F. 134-136°C. Recristalizado em uma mistura de clorofórmio-éter de petróleo. Análise: C, 34,7; H, 2,5%; $C_{15}H_{13}Br_3O_3S$ requer C, 35,1; H, 2,5%; Infravermelho(KBr) $\bar{\nu}$, cm⁻¹ 1370, 1170, 960 e 850 cm⁻¹; RMN¹H ((CD₃)₂CO) δ 2,3 (3H, s, ArMe), 6,0 (1H, s, CH(CBr₃)₃OTs), 7,0-7,3 (5H, m, ArH) e 7,4-7,7 (4H, m, ArH).

2.9 - Caracterização dos produtos⁽¹⁾

A caracterização dos produtos de solvólise foi realizada para a acetólise dos tosilatos de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila e 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila. Em ambos os casos, refluxando cada um desses tosilatos (ca. 0.1 g) em ácido acético até o término da reação de acetólise (como mostrado pela tlc) obtemos os correspondentes acetatos de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila e 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila, respectivamente, como únicos produtos de solvólise. A identificação desses produtos foi estabelecida pela comparação espectral dos acetatos isolados com exemplos autênticos preparados pela ação de anidrido acético sobre o correspondente trihalogenoetanol. (24)

3 - Preparação dos sais

3.1 - Preparação do perclorato de lítio

Em um bequer de 250 ml colocam-se 6,8 g (0.047 moles) de carbonato de lítio e, com auxílio de uma pipeta, adiciona-se pouco a pouco 18,8 g (11,2 ml; 0,047 moles) de ácido perclórico 78%, O perclorato assim obtido foi filtrado e recristalizado em água. O produto cristalizado foi secado por aquecimento entre 150-180 °C sob pressão reduzida (1 mmHg) durante um período de 2-3 horas.

3.2 - Os percloratos de sódio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário, foram obtidos e secados pelo mesmo procedimento acima descrito.

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-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila foram realizadas injetando-se 10 micro-litros de uma solução etanólica de concentração igual a $1 \times 10^{-2} M$ em 3 ml de solvente em uma cela de quartzo termostaticada 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: metanol

100%, hexafluorisopropanol 100% e em soluções metanólicas de metais alcalinos e alcalinos-terrosos em diferentes concentrações.

No acompanhamento das corridas cinéticas do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila utilizou-se o mesmo método descrito anteriormente exceto no que se refere ao comprimento de onda, que no caso dos tosilatos tribromados, é 230 nm. As reações de solvólise para o respectivo tosilato foram realizadas com os seguintes solventes: Metanol 100%, misturas de metanol-água 90%, 80% e 60% (v/v), Etanol 100%, misturas de etanol-água 90% e 80% (v/v), trifluoretanol 100%, etanol seco e soluções metanólicas de metais alcalinos e alcalinos terrosos em diferentes concentrações.

A reação solvolítica do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetila foi monitorada em 235 nm para o solvente hexafluorisopropanol 100%.

As reações solvolíticas do tosilato de 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tribromoetila foram monitorados em 230 nm para os seguintes solventes: trifluoretanol 100% e hexafluorisopropanol 100%.

A constante de velocidade da reação de solvólise do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tribromoetila em hexafluorisopropanol foi determinada através do método de Guggenheim⁽²⁵⁾, 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 , $A'_{t+\Delta t}$ o valor da absorbância no tempo t mais um incremento de tempo igual

àquele período durante o qual não se extraiu nenhuma amostra.

As constantes de velocidade para as demais reações solvolíticas foram obtidas através da determinação da inclinação dos gráficos $\ln (A_t - A_\infty)$ versus tempo, onde 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 interligado 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 em 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 dos 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%.

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 (13).

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (13)$$

A entropia de ativação foi obtida através da equação (14)

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303R} = \log k_{25} - \log \frac{ek'}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (14)$$

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 cal/mol. K

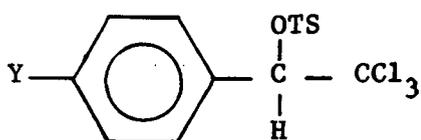
A energia livre de ativação foi calculada a partir da equação (15).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (15)$$

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

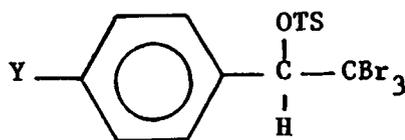
1 - Resultados

As solvólises dos tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoeti-
la (1) e (2) foram estudadas em diferentes temperaturas e em
vários solventes.



1a: Y=OMe

1b: Y=Me



2a : Y=OMe

2b : Y=Me

2c : Y=H

As reações fornecem em todos os casos os correspondentes
produtos de substituição. Assim, para a acetólise de (1a) e
(2a) em refluxo com ácido acético, o correspondente acetato
foi isolado como único produto de reação. (1)

As constantes solvolíticas são dadas na tabela 1. As cons-
tantes de velocidade estimadas à 25°C foram obtidas pela
extrapolação a partir do gráfico de Arrhenius das constantes de
velocidade em temperaturas mais altas, uma vez que algumas rea-
ções eram muito lentas para serem monitoradas diretamente em

temperatura padrão. Por outro lado, esta metodologia permitiu-nos obter os parâmetros através de um programa previamente desenvolvido e adaptado a um computador TK3000. Todos os resultados obtidos encontram-se nos apêndices I a VIII.

O efeito salino foi investigado para a metanólise de (1a) e (2a) na presença de concentrações crescentes de percloratos alcalinos e alcalinos-terrosos. A tabela 2. lista as constantes de velocidade a 25°C para todos os sais e respectivas concentrações.

2 - Discussão

Observando os dados cinéticos do apêndice V, é possível constatar que os valores determinados para ΔS^\ddagger são sempre negativos e diminuem com o aumento da polaridade do meio. Esta diminuição na entropia de ativação pode ser explicada por 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 carbocatiônico 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 para as solvólises dos substratos (1) e (2), observa-se que a variação dos mesmos para um dado substrato é pequena para uma série de solventes. Em geral, porém, há uma ligeira diminuição dos valores de ΔH^\ddagger

e ΔG^\ddagger com o aumento da polaridade do solvente, o que pode ser interpretado como indício de que o solvente estaria solvatando o grupo de saída, fenômeno conhecido como catálise eletrofílica, acelerando desta forma, a reação em meios mais polares.

A comparação das constantes de velocidade obtidas na solvólise dos compostos 1a e 2a com aquelas fornecidas por Tidwell e colaboradores⁽⁵⁾ para os análogos fluorados sugere um comportamento similar para esses substratos. Conforme esperado, o tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila (2a), solvolisa mais rapidamente que os análogos trifluorados e triclorados. Por exemplo, a constante de velocidade de solvólise a 25°C em etanol 80% obtida para o tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-trifluoretil⁽⁵⁾ foi de $1,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, similar ao valor estimado por nós para o composto 1a sob as mesmas condições ($7,82 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), e aproximadamente três vezes menor que a constante obtida para o análogo tribromado 2a no mesmo solvente.

O gráfico de $\log k$ versus os valores de ρ_{OTS} ⁽²⁶⁾ para os substratos 1a e 2a fornece excelente linearidade com bons coeficientes de correlação (fig 6). A tangente dessas retas nos fornece valores de m_{OTS} de 0,69 ($r=0,994$) e 0,70 ($r=0,990$) para os compostos 1a e 2a, respectivamente. A exemplo dos análogos fluorados,⁽⁵⁾ o ponto correspondente a constante de velocidade para a acetólise de tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetil(1a) foi omitido da correlação por causa do desvio negativo deste ponto a partir da linearidade, surgido em função da protonação do substituinte p-OMe - neste solvente ácido.

TABELA 1

Constantes de velocidade das reações de solvólise para os tosilatos (1) e (2) em diferentes temperaturas e em vários solventes.

Composto	Solvente	t/°C	k^a/s^{-1}
(1a)	EtOH, 100%	59,0	$1,47 \times 10^{-3}$
		52,0	$7,95 \times 10^{-4}$
		42,5	$3,10 \times 10^{-4}$
		25,0 ^b	$4,94 \times 10^{-5}$
	EtOH, 80%	61,0	$2,43 \times 10^{-2}$
		52,0	$1,07 \times 10^{-2}$
		42,0	$4,39 \times 10^{-3}$
		25,0 ^b	$7,82 \times 10^{-4}$
	EtOH, 60%	58,0	$2,26 \times 10^{-2}$
		52,0	$1,62 \times 10^{-2}$
		43,0	$7,13 \times 10^{-3}$
		25,0 ^b	$1,54 \times 10^{-3}$

Continua...

Composto	Solvente	t/°C	k ^a /s ⁻¹
<u>(1b)</u>	MeOH, 100%	59,0	4,37 x 10 ⁻³
		48,0	1,48 x 10 ⁻³
		41,5	0,76 x 10 ⁻³
		25,0 ^b	1,21 x 10 ⁻⁴
	TFE	25,0	1,64 x 10 ⁻²
	HFIP	25,0	2,53 x 10 ⁻¹
	HOAc	62,0	2,59 x 10 ⁻³
		52,0	9,60 x 10 ⁻⁴
		44,0	4,49 x 10 ⁻⁴
		25,0 ^b	5,51 x 10 ⁻⁵
	EtOH, 80%	113,5 ^c	6,62 x 10 ⁻⁴
		95,5 ^c	8,83 x 10 ⁻⁵
		83,5 ^c	4,42 x 10 ⁻⁵
		25,0 ^b	3,52 x 10 ⁻⁸
	EtOH, 60%	95,5 ^c	5,58 x 10 ⁻⁴
		85,4 ^c	1,98 x 10 ⁻⁴
		75,5 ^c	7,80 x 10 ⁻⁵
		25,0 ^b	1,64 x 10 ⁻⁷

Continua...

Composto	Solvente	t/C \varnothing	k ^a /s ⁻¹
(2a)	TFE	78,0	6,54 x 10 ⁻⁴
		70,0	2,64 x 10 ⁻⁴
		62,0	1,35 x 10 ⁻⁴
		25. ^b	1,77 x 10 ⁻⁶
	HFIP	59,0	1,82 x 10 ⁻³
		50,0	1,32 x 10 ⁻³
		40,7	8,85 x 10 ⁻⁴
		25,0 ^b	4,48 x 10 ⁻⁴
	EtOH, 100%	49,5	2,22 x 10 ⁻³
		39,5	7,93 x 10 ⁻⁴
		30,5	3,01 x 10 ⁻⁴
		25.0 ^b	1,61 x 10 ⁻⁴
	EtOH, 90%	49,7	1,62 x 10 ⁻²
		39,7	6,95 x 10 ⁻³
		30,0	3,17 x 10 ⁻³
		25.0 ^b	2,00 x 10 ⁻³
	EtOH, 80%	40,0	1,05 x 10 ⁻²
		29,7	4,17 x 10 ⁻³
		25,0 ^b	2,81 x 10 ⁻³
		22.0	2,17 x 10 ⁻³

Continua...

Composto	Solvente	t/C \varnothing	k ^a /s ⁻¹
(2b)	MeOH, 100%	47,5	6,85 x 10 ⁻³
		39,5	3,22 x 10 ⁻³
		30,5	1,31 x 10 ⁻³
		25,0 ^b	7,37 x 10 ⁻⁴
	MeOH, 90%	38,5	7,68 x 10 ⁻³
		31,5	3,88 x 10 ⁻³
		25,0 ^b	1,87 x 10 ⁻³
		21,5	1,26 x 10 ⁻³
	MeOH, 80%	40,5	1,86 x 10 ⁻²
		32,0	8,26 x 10 ⁻³
		25,0 ^b	4,55 x 10 ⁻³
		21,3	3,26 x 10 ⁻³
	MeOH, 60%	25,0	3,15 x 10 ⁻²
	TFE	25,0	7,00 x 10 ⁻²
	TFE	59,5	8,93 x 10 ⁻⁴
	TFE	49,0	3,16 x 10 ⁻⁴
TFE	40,3	1,23 x 10 ⁻⁴	
TFE	25,0 ^b	2,12 x 10 ⁻⁵	

Continua...

Composto	Solvente	t/Cº	k ^a /s ⁻¹
(2c)	HFIP	25,0	2,55 x 10 ⁻³
	HFIP ^d	60,0	7,78 x 10 ⁻⁵
		50,0	4,39 x 10 ⁻⁵
		40,0	2,33 x 10 ⁻⁵
		25,0 ^b	8,53 x 10 ⁻⁶

Observações:

a) Constantes de velocidade obtidas por meio de duplas corridas, exceto nos casos em que isto não foi possível; b) Valores obtidos pela extrapolação ou interpolação através do gráfico de Arrhenius com constantes de velocidade em outras temperaturas; c) Constantes de velocidade obtidas pela leitura da absorbância de alíquotas seladas imersas em um banho à temperatura constante; d) Constantes de velocidade obtidas através de uma única corrida.

TABELA 2

Constantes de velocidade à 25º C e parâmetros de ativação das reações de solvólise para os tosilatos (1) e (2) em vários solventes.

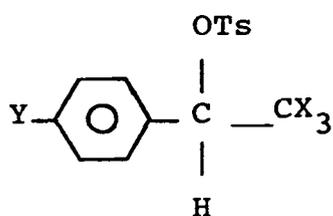
Composto	Solvente	$\Delta K^a/s^{-1}$	$\Delta H^{b\neq}$	$\Delta S^{c\neq}$	$\Delta G^{b\neq}$
(1a)	EtOH, 100%	$4,94 \times 10^{-5}$	$19,1 \pm 2,0$	$-14,2 \pm 8,0$	23,30
	EtOH, 80%	$7,82 \times 10^{-4}$	$18,2 \pm 3,0$	$-11,6 \pm 9,0$	21,67
	EtOH, 60%	$1,54 \times 10^{-3}$	$15,6 \pm 11,0$	$-18,8 \pm 37,0$	21,30
	MeOH, 100%	$1,21 \times 10^{-4}$	$20,2 \pm 0,46$	$-8,6 \pm 1,5$	22,78
	TFE, 100%	$1,64 \times 10^{-2}$	$12,6 \pm 6,0$	$-24,3 \pm 19,0$	19,86
	HFIP, 100%	$2,53 \times 10^{-1}$	-	-	-
	HOAc	$5,51 \times 10^{-5}$	$20,0 \pm 3,6$	$-10,9 \pm 12,3$	23,24
(1b)	EtOH, 80%	$3,52 \times 10^{-8}$	$24,5 \pm 2,9$	$-10,3 \pm 9,8$	27,60
	EtOH, 60%	$1,64 \times 10^{-7}$	$24,6 \pm 6,3$	$-7,1 \pm 2,1$	26,70
	TFE, 100%	$1,77 \times 10^{-6}$	$22,3 \pm 2,2$	$-9,7 \pm 4,9$	25,27
	HFIP, 100%	$4,48 \times 10^{-4}$	$7,6 \pm 0,7$	$-48,3 \pm 2,2$	22,00
(2a)	EtOH, 100%	$1,61 \times 10^{-4}$	$19,8 \pm 0,5$	$-9,3 \pm 1,8$	22,61
	EtOH, 90%	$2,00 \times 10^{-3}$	$15,4 \pm 0,6$	$-19,0 \pm 1,9$	21,11
	EtOH, 80%	$2,81 \times 10^{-3}$	$16,1 \pm 0,7$	$-15,1 \pm 2,4$	20,64
	MeOH, 100%	$7,37 \times 10^{-4}$	$18,2 \pm 0,5$	$-11,8 \pm 1,8$	21,71
	MeOH, 90%	$1,87 \times 10^{-3}$	$18,5 \pm 0,7$	$-8,9 \pm 2,4$	21,14
	MeOH, 80%	$4,55 \times 10^{-3}$	$16,1 \pm 0,7$	$-15,1 \pm 2,4$	20,64
	MeOH, 60%	$3,15 \times 10^{-2}$	$13,1 \pm 0,7$	$-21,5 \pm 2,4$	19,48
	TFE, 100%	$7,00 \times 10^{-2}$	$12,5 \pm 0,4$	$-21,7 \pm 1,5$	19,00
(2b)	TFE, 100%	$2,12 \times 10^{-5}$	$20,9 \pm 0,9$	$-9,6 \pm 3,1$	23,82
	HFIP, 100%	$2,55 \times 10^{-3}$	-	-	-
(2c)	HFIP, 100%	$8,53 \times 10^{-6}$	$11,9 \pm 0,9$	$-41,8 \pm 2,9$	24,35

a - cada constante é a média de, pelo menos, dois valores experimentais;

b - em Kcal . mol⁻¹; C - em u.e.

TABELA 3

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



Solvente	Y			
	p-MeO	F	Cl	Br
EtOH, 100%		$7,22 \times 10^{-5}$	$4,94 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-4}$
EtOH, 90%				$2,00 \times 10^{-3}$
EtOH, 80%		$1,19 \times 10^{-3}$	$7,82 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-3}$
EtOH, 60%		$4,50 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	
MeOH, 100%			$1,21 \times 10^{-4}$	$7,37 \times 10^{-4}$
MeOH, 90%				$1,87 \times 10^{-3}$
MeOH, 80%				$4,55 \times 10^{-3}$
MeOH, 60%				$3,15 \times 10^{-2}$
TFE, 100%			$1,64 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$
TFE, 70%		$6,18 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	
TFE, 50%		$7,24 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	
HFIP, 100%			$2,53 \times 10^{-1}$	
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%		$2,18 \times 10^{-8}$	$3,52 \times 10^{-8}$	
EtOH, 60%		$1,20 \times 10^{-7}$	$1,61 \times 10^{-7}$	
TFE, 100%			$1,77 \times 10^{-6}$	$2,12 \times 10^{-5}$
HFIP, 100%			$4,48 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-3}$

a - k em s^{-1}

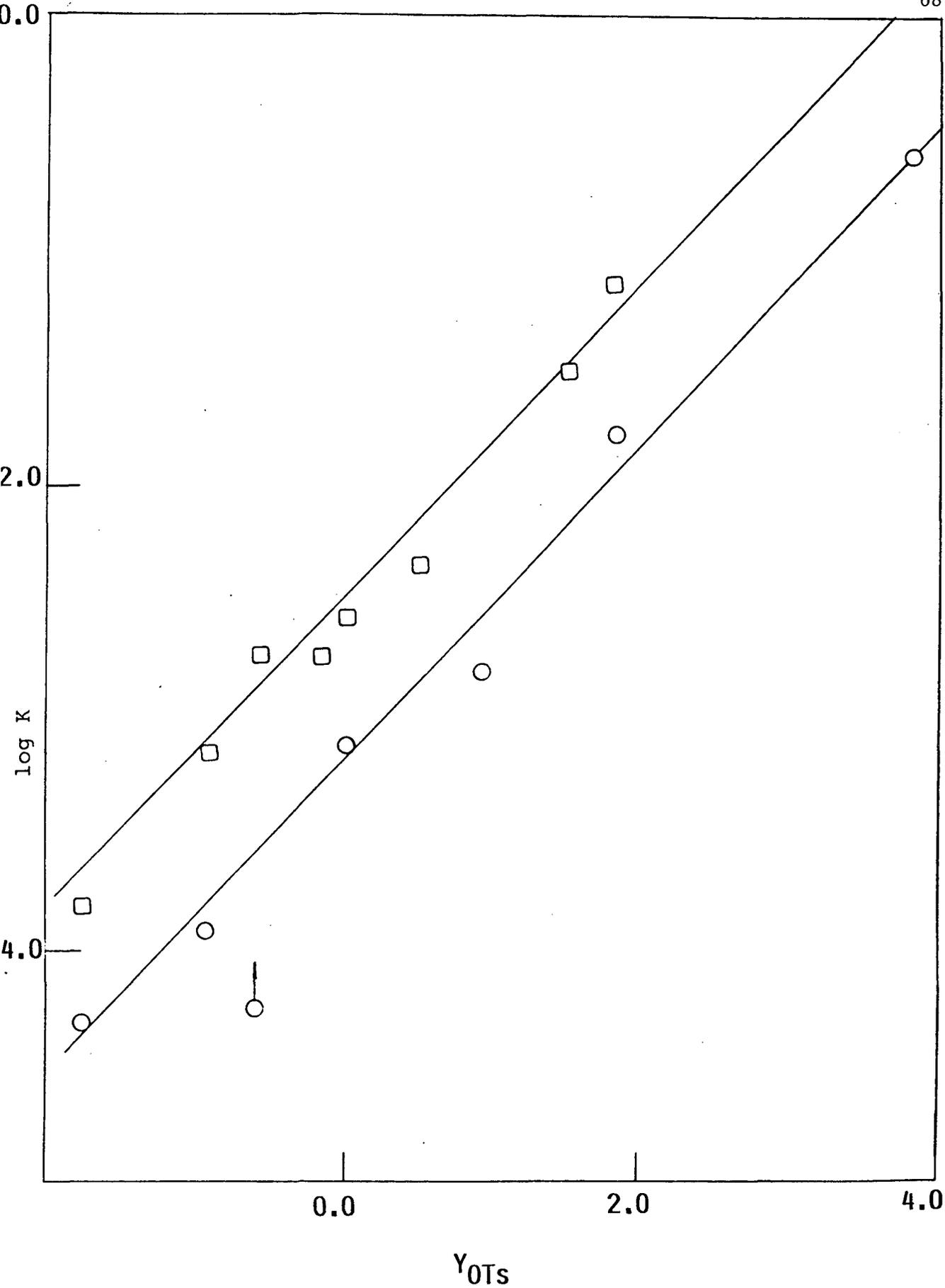


Figura 6 - Gráfico de $\log k$ versus Y_{OTs} para a solvólise dos compostos (1a) (O) e (2a) (□) em vários solventes à 25°C.

O valor de m_{OTs} mencionado para a solvólise do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-trifluoretila é 0,76⁽⁵⁾, um pouco maior que os valores por nós obtidos. Isto deve implicar que a solvólise dos compostos fluorados está mais próxima a um processo k_c puro que a solvólise de seus análogos clorados e bromados. Tidwell e colaboradores afirmaram na verdade que, apesar do baixo valor de 0,76, este é de fato um processo k_c puro.⁽⁵⁾ Em nosso caso, o desvio de um processo de solvólise k_c puro deve surgir em função da participação do solvente ou assistência anquimérica na formação do carbocátion na etapa determinante da velocidade. É difícil aceitar que o ataque do solvente por traz ocorra na solvólise dos tosilatos (1a) e (2a) e não na formação do carbocátion trifluormetila mais elétron-deficiente e menos estericamente blindado. A assistência anquimérica pelos átomos de Cl e Br mais polarizáveis, parece ser uma melhor racionalização em relação aos pequenos valores de m_{OTs} . O fato de que nenhum produto resultante de rearranjo foi detectado na acetólise dos substratos (1a) e (2a) não exclui a participação dos átomos de cloro e bromo vizinhos ao sítio reativo na formação do intermediário carbocatiônico. Um deslocamento 1,2 pode significar um rearranjo de um carbocátion $(ArCH(CX_3))^+$ benzil secundário desestabilizado a uma espécie primária $(ArCHX-CX_2^+)$ menos estável. Assim, a ausência de produtos de rearranjo não deve ser surpresa.

O gráfico de Hammett de $\log k$ versus σ^+ para os substratos (1) e (2) em vários solventes fornece grandes valores negativos para ρ^+ . Assim, para o tosilato tricloroetila os

valores de ρ^+ obtidos são: -9,45 (EtOH 80%), -9,33 (EtOH 60%), -8,30 (TFE 100%), e -5,76 (HFIP 100%). Para o tosilato tribromoetila os valores de ρ^+ obtidos são: -7,85 (TFE 100%) e -7,00 (HFIP 100%) respectivamente. Tidwell⁽⁵⁾ obteve os seguintes valores para os análogos tosilatos trifluorados: -9,10 (HFIP 97%), -9,80 (TFE 97%), -10,10 (EtOH 80%), -9,70 (EtOH 60%) e -11,90 (EtOH 100%). Estes dados devem ser tomados com alguma cautela, em razão da escassez dos pontos avaliados. Todavia, duas tendências emergem da comparação desses valores com aqueles obtidos sob condições similares para a solvólise dos tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trifluoretila⁽⁵⁾. Para as três séries de derivados trihalogenados, a magnitude dos valores de ρ^+ diminui com o poder ionizante do solvente. Isto reflete a expectativa pela aplicação do postulado de Hammond para a formação de carbocátions. Em um solvente fracamente ionizante como etanol, este passo deve ser mais endotérmico que em um poderoso meio dissociante como HFIP. O estado de transição no primeiro solvente deve portanto ocorrer mais tarde, com um maior desenvolvimento de carga que em HFIP. Considerando que a magnitude de ρ^+ representa o grau de interação entre o grupo aril e o centro catiônico, concluímos que em solventes como HFIP com alto poder dissociante a intensidade do deslocamento da carga positiva para o interior do anel diminui. Isto pode ser atribuído às interações dessas espécies de solventes com os substituintes ligados a C-alfa. Já em solventes nucleofílicos as interações destes com os substituintes ligados a C-alfa diminuem e, conseqüentemente, uma maior demanda eletrônica é observada.

A segunda tendência emerge da comparação dos valores de ρ^+ para a solvólise dos três derivados trihalogenados em TFE. Os valores absolutos diminuem a partir do análogo fluorado (-9,80) ⁽⁵⁾ para o clorado (-8,30) e o bromado (-7,50), mostrando que, nesta família de carbocátions, o efeito desestabilizante do grupo CX_3 sobre a carga positiva vizinha, aumenta com a eletronegatividade do halegênio X. Estes resultados confirmam a diminuição do estado de transição em função da diminuição do deslocamento da carga para o interior do anel nos tosilatos bromados e clorados. No entanto, esta diminuição é compensada pela assistência anquimérica. Isto explica a maior velocidade das reações de solvólise dos tosilatos bromados em todos os casos estudados.

Efeito Salino - Observando os dados cinéticos dos apêndices II e VI, é possível constatar que os valores determinados para ΔS^\ddagger são majoritariamente negativos. A variação da entropia em relação ao aumento da concentração do sal é muito pequena e aleatória, dificultando qualquer prognóstico a respeito deste comportamento. Porém, o fato destas entropias serem sempre negativas, significa um aumento na ordem do sistema quando se passa de moléculas neutras do substrato, moléculas do solvente e íons aleatoriamente distribuídas, a uma estrutura onde as moléculas carregadas do intermediário carbocátionico são envolvidas por moléculas do solvente e íons, dando origem a um conjunto mais organizado.

Através da análise dos valores obtidos para ΔH^\ddagger e ΔG^\ddagger , observa-se que a variação dos mesmos para um dado substrato

é pequena para uma série de cátions alcalinos e alcalinos-terrosos em concentrações crescentes. Em geral, ocorre uma ligeira diminuição nos valores de ΔH^\ddagger com o aumento da concentração do sal e com o aumento do tamanho do cátion. No entanto, estas alterações no ΔH^\ddagger não são muito precisas, variando muito em alguns casos. Porém, a diminuição em ΔG^\ddagger é observada, embora pequena, em todos os casos com o aumento da concentração do sal. No entanto, quando comparamos diferentes cátions mono ou divalentes em uma mesma concentração, os valores de ΔG^\ddagger são praticamente idênticos.

Esta pequena variação nos valores de ΔG^\ddagger com o aumento da concentração do sal, pode ser interpretado como indício de que o cátion estaria facilitando a saída do grupo tosilato, fenômeno conhecido como catálise eletrofílica, acelerando desta forma a reação.

A tabela 2 mostra o efeito de vários percloratos alcalinos e alcalinos-terrosos sobre as velocidades de metanólise dos tosilatos (1a) e (2a). Como pode ser visto a partir dos dados, a constante de velocidade solvolítica aumenta em todos os casos com a concentração do sal adicionado. Para um processo em que as espécies carregadas são geradas a partir de um substrato neutro na etapa determinante, esta tendência é interpretada como surgindo a partir de um aumento da polaridade do meio, originada relativamente pela adição de um eletrólito. Trataremos entretanto, com o tratamento esboçado na seção 3.4, de analisar mais detalhadamente estes efeitos salinos.

Seguindo a explanação clássica de Winstein de efeitos

salinos sobre a solvólise de arenosulfonatos⁽²⁷⁾, nós podemos considerar a aceleração da velocidade causada pela adição de percloratos metálicos como devido ao equilíbrio representado abaixo.



A adição do perclorato $M^+ClO_4^-$ desloca o equilíbrio para a direita, aumentando a concentração de $R^+ \parallel ClO_4^-$ e sequestrando o carbocâtion formado.

Está claro que o equilíbrio representado acima, depende não somente da habilidade de expulsão do ânion perclorato⁽²⁷⁾ mas também da constante de ligação do par de íons M^+OTs^- . De acordo com a natureza do M^+ , deve-se esperar uma aceleração diferente na velocidade da reação.

Na seção 3.2, nós apresentamos a equação 2 deduzida a partir de um tratamento empírico. Quando a concentração C do eletrólito está bem acima do valor limite C^* , a equação 2 se reduz a equação 3 reproduzida abaixo.

$$\ln k = \ln k_0 + A \ln C/C^*$$

Como podemos verificar, esta equação relaciona constantes de velocidade com a concentração de um eletrólito. A constante A é uma medida de susceptibilidade da reação com a adição de um sal particular ao meio e C^* é um valor limite que divide a curva $\ln k$ versus $\ln C$ em uma parte linear e outra logarítmica.

Na seção 3.4, nos apresentamos a equação (10) deduzida a

partir de um tratamento teórico desenvolvido por Peover⁽²⁰⁾. Esta equação relaciona potenciais de meia-onda com a concentração do sal.

Comparando a equação (3) com a equação (10) nós sugerimos, por analogia, a equação 12 reproduzida abaixo.

$$\log k = \log k_0 + A \ln (K_A \cdot [M^+] + 1) \quad (12)$$

A constante A na equação acima, mede a susceptibilidade de um certo meio a mudanças na polaridade pela adição de um sal particular.

De acordo com a explanação clássica de Winstein de efeitos salinos sobre a solvólise de arenosulfonatos⁽²⁸⁾, a adição de sal afasta os pares de íons separados pelo solvente, como por exemplo $R^+ \parallel OTs^-$, conduzindo a uma nova espécie, e desta forma impedindo o retorno a pares de íons. Nós sugerimos que este equilíbrio pode ser avaliado através da constante K_A , obtida a partir de (12), e que esta por sua vez, reflete a eficiência de um dado cátion M^{+n} em ligar-se ao grupo de saída tosilato e desta maneira catalizar a reação de solvólise.

A figura 7 mostra o gráfico de $\log k$ versus a concentração para a metanólise de (1a) e (2a) na presença de percloratos de lítio e cálcio. As curvas teóricas obedecem à equação (12), e se ajustam bem aos dados experimentais. Nós obtemos a partir desse ajuste os valores de A, K_A e o produto $K_A \times A$. Estes valores, que seguem uma comparação quantitativa entre os vários cátions são dados na tabela 3. O Li^+ liga-se muito fracamente

com o grupo de saída tosilato (baixos valores de K_A) para ambos substratos. Neste caso, a equação (12) reduz-se a:

$$\log k = \log k_0 + A \times K_A \times [M^+]$$

e a dependência linear de $\log k$ com a concentração $[M^+]$ do sal é observada.

O aumento da ligação catiônica segue a ordem $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$, como mostrado pelo aumento dos valores de K_A , ou pelo aumento do produto $A.K_A$. O grande cátion divalente Sr^{2+} atua mais efetivamente como um catalizador eletrofílico na metanólise dos tosilatos. Esta ordem de efeito, ou de ligação do cátion com o grupo de saída, era esperada. Sulfonatos, bem como sulfatos, ligam-se em solução com os cátions alcalinos-terrosos divalentes mais fortemente que com os cátions alcalinos monovalentes. Além disso, para um contraíon fraco como $ArSO_3^-$, em que a carga está bem deslocalizada, a associação com cátions alcalinos e alcalinos-terrosos diminui na ordem $K^+ > Na^+ > Li^+$ e $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, (29) em concordância com os dados da tabela 3.

TABELA 4

Constantes de velocidade extrapoladas a 25°C para a metanólise dos tosilatos (1a) e (2a) na presença de percloratos $M^{+n} (ClO_4^-)_n$.

Cátion M^{+n}	Concentração do sal/ M	$10^3 \times k/s^{-1}$	
		Composto (1a)	Composto (2a)
-	0,0	0,12	0,74
Li ⁺	0,1	-	0,91
	0,2	0,15	-
	0,3	-	1,08
	0,5	0,22	1,41
	1,0	0,40	2,57
	1,5	0,80	4,02
	2,0	1,63	7,74
Na ⁺	0,1	-	0,92
	0,2	0,25	-
	0,3	-	1,17
	0,5	0,33	1,66
	1,0	0,65	2,75
	1,5	0,83	4,22
	2,0	2,02	8,13

Continua...

$10^3 \times k/s^{-1}$

Cátion M^{+n}	Concentração do sal/ M	$10^3 \times k/s^{-1}$	
		Composto (1a)	Composto (2a)
Mg^{+2}	0,1	-	0,91
	0,2	0,27	-
	0,3	-	1,60
	0,5	0,45	2,09
	1,0	1,10	5,08
	1,5	2,64	12,20
Ca^{+2}	0,1	-	1,11
	0,3	0,37	2,20
	0,5	0,57	3,63
	1,0	1,38	8,44
	1,5	3,72	17,40
Sr^{+2}	0,1	-	1,37
	0,2	0,39	-
	0,3	-	2,28
	0,5	0,92	3,93
	1,0	1,89	9,22
	1,5	6,05	21,00

TABELA 5

Valores dos parâmetros A , K_A e $A \cdot K_A$, obtidos pelo ajustamento da equação (12) com os dados da metanólise de (1a) e (2a) na presença do cátion M^{+n}

	A		K_A		$A \cdot K_A$	
	(1a)	(2a)	(1a)	(2a)	(1a)	(2a)
Li^+	-	-	-	-	0,56 ^a	0,50 ^a
Na^+	1,17	2,24	0,71	0,28	0,84	0,62
Mg^{2+}	1,58	2,96	0,91	0,33	1,44	0,99
Ca^{2+}	1,37	0,98	1,25	2,00	1,71	1,96
Sr^{2+}	0,89	1,01	1,12	2,00	2,23	2,02

Observação: a) Valores obtidos pelo ajustamento da equação (16) (um caso particular da equação (12)) com os dados experimentais. (ver figura 2).

TABELA 6

Constantes de velocidade extrapoladas a 25 °C e parâmetros de ativação para a metanólise dos tosilatos (1a) e (2a) na presença de 1,0 molar de percloratos $M^{+n} (ClO_4)_n$.

Composto	$[M^{+n}] = 1,0 \text{ M}$	$10^3 \times k^a / s^{-1}$	$\Delta H^b \neq$	$\Delta S^c \neq$	$\Delta G^{b\#}$
(1a)	MeOH, 100%	0,12	$20,2 \pm 0,5$	$-8,6 \pm 1,5$	22,78
	Li ⁺	0,40	$20,9 \pm 0,6$	$-4,0 \pm 2,0$	22,06
	Na ⁺	0,65	$17,7 \pm 0,6$	$-13,7 \pm 2,2$	21,78
	Mg ⁺²	1,10	$17,2 \pm 1,0$	$-14,2 \pm 3,2$	21,47
	Ca ⁺²	1,38	$19,5 \pm 0,7$	$-6,25 \pm 2,3$	21,33
	Sr ⁺²	1,89	$17,7 \pm 0,9$	$-11,6 \pm 3,1$	21,15
	Ba ⁺²	1,80	$18,3 \pm 0,5$	$-9,73 \pm 1,6$	21,17
(2a)	MeOH, 100%	0,74	$18,2 \pm 0,7$	$-11,8 \pm 1,8$	21,71
	Li ⁺	2,57	$18,0 \pm 0,6$	$-10,0 \pm$	20,96
	Na ⁺	2,75	$18,8 \pm 0,8$	$-7,16 \pm 2,6$	20,92
	Mg ⁺²	5,08	$19,1 \pm 0,6$	$-4,81 \pm 1,9$	20,56
	Ca ⁺²	8,44	$17,4 \pm 0,9$	$-9,54 \pm 0,9$	20,26
	Sr ⁺²	9,22	$18,2 \pm 0,6$	$-6,70 \pm 1,9$	20,21
	Ba ⁺²	8,37	$19,2 \pm 0,6$	$-3,57 \pm 2,0$	20,26

a-cada constante \bar{k} a média de extrapolada de seis valores experimentais;

b- em Kcal. mol⁻¹;

c- em u.e.

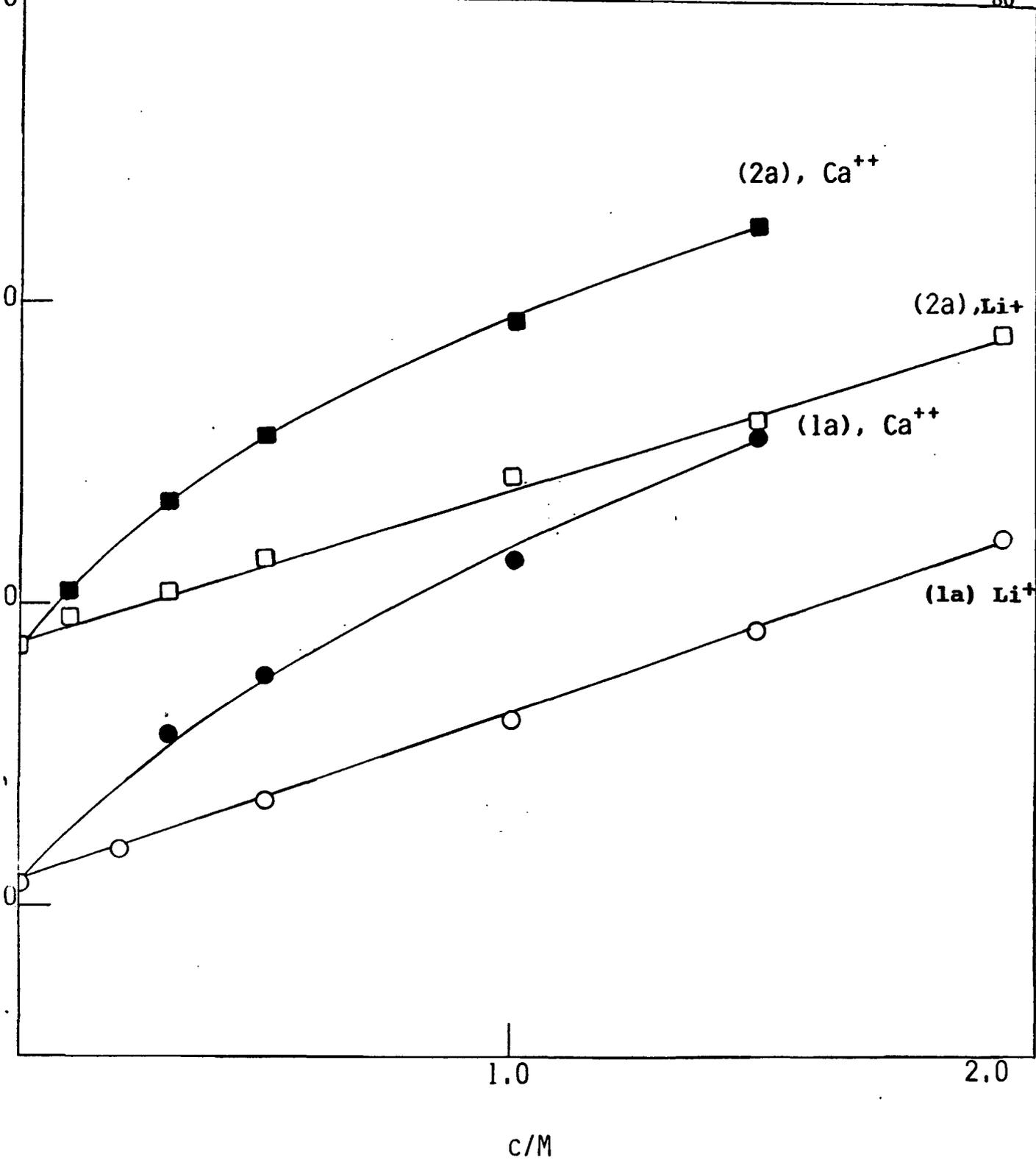


Figura 7 - Variação das constantes de velocidade para a metanólise dos compostos (1a) e (2a) a 25°C na presença de percloratos de concentração molar C . As curvas são traçadas pelo ajustamento da equação (12) (ou em seus casos particulares, com a equação (16) com os dados da tabela 2.

V - CONCLUSÕES

1 - Solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila

As entropias de ativação das reações de solvólise de tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila são sempre negativas e em geral diminuem com o aumento da polaridade do meio. Estes dados experimentais são evidências favoráveis à formação de intermediários carregados solvatados por moléculas do solvente.

A polaridade do solvente influi diretamente sobre as velocidades de solvólise dos substratos estudados, indicando o desenvolvimento de carga nos estágios intermediários.

Para as três séries de derivados trialogenados, a magnitude dos valores de ρ^+ diminuem com o aumento do poder ionizante do solvente. Como ρ^+ representa o grau de interação entre o grupo aril e o centro carbocatiônico, concluímos que em solventes como HFIP com alto poder dissociante, a intensidade do deslocamento da carga positiva para o interior do anel diminui. Esta é mais uma evidência de intermediários carregados no estado de transição destas reações.

Nossos resultados mostram que a solvólise dos tosilatos de 1-aril-2,2,2-trialogenoetila 1 e 2 procedem via formação de

carbocátions altamente elétron-deficientes, um processo muito semelhante ao descrito para a solvólise de seus análogos trifluorados⁽⁵⁾.

As constantes de velocidade obtidas experimentalmente para os compostos triclorados (1) são próximas aos valores observados para os respectivos compostos fluorados. O tosilato de 1-aryl-2,2,2-tribromoetila (2) solvolisa mais rapidamente em comparação com os demais tosilatos trihalogenados. Isto provavelmente reflete a diminuição do efeito desestabilizante do grupo CBr_3 sobre a carga positiva adjacente do intermediário carbocatiônico, quando comparado com os grupos CCl_3 e CF_3 . Os tosilatos 1 e 2 são também mais suscetíveis a assistência anquimérica na formação de seus correspondentes carbocátions. Esta conclusão está baseada nos valores de m_{OTs} obtidos para estes substratos, os quais são menores que o respectivo valor de m_{OTs} fornecido para o análogo fluorado. A assistência anquimérica, mais que participação nucleofílica do solvente, parece ser a responsável por desvios, implícitos nestes pequenos valores de m_{OTs} , a partir de um processo de dissociação k_c puro. Além disso, o gráfico da figura 6 apresenta retas paralelas cuja diferença entre os coeficientes lineares se mantém ao longo do gráfico. Este fato é importante, pois é um indicativo de que a diferença nas velocidades de solvólise dos compostos (1a) e (2a) é devido somente as diferentes propriedades dos halógenos, sem qualquer participação do solvente.

2 - Efeitos salinos

As entropias de ativação das reações de metanólise dos tosilatos (1a) e (1b) em concentrações crescentes de metais alcalinos e alcalinos-terrosos são majoritariamente negativas e diminuem com o aumento da concentração do sal. Isto pode ser interpretado como uma evidência favorável à formação de intermediários carregados envolvidos por moléculas do solvente e íons, dando origem a um conjunto mais organizado.

Relacionando a equação (3) (empírica) com a equação (10) (teórica) chegamos a equação (12), onde o efeito catalítico específico do metal M^+ pode ser interpretado como uma associação entre o cátion e o substrato sendo medido pela constante K_A . O aumento da associação cátion-substrato segue a ordem $Li^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$, como mostrado pelo aumento dos valores de K_A , ou pelo aumento do produto $K_A \times A$. Isto é uma evidência direta de que o poder catalítico eletrofílico na metanólise dos substratos (1a) e (2a) aumenta com o tamanho e com o NOx dos cátions.

O aumento da velocidade de metanólise dos substratos (1a) e (2a) com a adição de sais ao meio pode ser racionalizado através de uma ação catalítica do cátion em solução, no que se poderia considerar uma catálise eletrofílica.

VI BIBLIOGRAFIA

1. LIMA, C. Solvólise de tosilatos de 1-aryl-2,2,2-trialogenoetil. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1988.
2. LIU, K.T., KUO, M.Y., SHU, C.F. Solvolytic studies of the deactivated 1-aryl-1-(trifluoromethyl) ethyl tosylates. J. Amer. Chem. Soc., 104: 211-215, 1982.
3. RICHARD, P.J. Aromatic substitution of amines with ring-substituted 1-phenyl-2,2,2-trifluoroethyl carbocations. J. Amer. Chem. Soc., 111: 6735-6744, 1989.
4. ALLEN, A.D., JANSEN, M.P., KOSHY, K.M., MANGRU, N.N. & TIDWELL, T.T. Solvolytic reactivity of 1-trifluoromethyl-1-phenylethyl tosylate. J. Amer. Chem. Soc., 104: 207-211, 1982.
5. ALLEN, A.D., AMBIDGE, I.C., CHE, C., MICHEAL, H. MUIR, R.J., & TIDWELL, T.T. Solvolysis of 1-aryl-2,2,2-trifluoroethyl sulfonates. Kinetic and stereochemical effects in the generation of highly electron-deficient carbocations. J. Amer. Chem. Soc., 105: 2343-2350, 1983.
6. ALLEN, A.D., KANAGASABAPATHY, V.M., & TIDWELL, T.T. Doubly destabilized carbocations. Strong aryl delocalization and the attenuation of rate decelerating of CF_3 and CN groups. J. Amer. Chem., 108: 3470-3474, 1986.
7. RICHARD, J.P. The extraordinarily long lifetimes and other properties of highly destabilized ring-substituted 1-phenyl-2,2,2-trifluoroethyl carbocations. J. Amer. Chem. Soc. 111: 1455-1465, 1989.
8. JONES, R.A.Y. Physical and Mechanistic Organic Chemistry. Cambridge University Press. Cambridge, 1979, p. 95.
9. (a) FAINBERG, A.H. & WINSTEIN, S. J. Amer. Chem. Soc., 78: 2763, 1956; (b) Idem, Ibid., 78: 2780, 1956; (c) WINSTEIN, S. & CLIPPINGER, E., Ibid., 78: 2784, 1956; (d) FAINBERG, A.H., ROBISON, G.C. & WINSTEIN, S., Ibid., 78: 2777, 1956.
10. LANGHALS, H. Polarity of binary liquid mixtures. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21: 742, 1982.
11. GRUNWALD, E. & WINSTEIN, S. The correlation of solvolysis rates. J. Amer. Chem. Soc., 70: 846, 1948.

12. BRONSTED, J.N. & TEETER, C.E. Kinetic salt effect. J. Phys. Chem., 28: 579, 1924; CHLEBEK, R.W. & LISTER, M.W. Ion pair effects in the reaction between potassium ferrocyanide and potassium persulfate. Can. J. Chem., 44: 437, 1966; EATON, W.A., GEORGE, P. & HANANIA, G.I. Ion association. J. Phys. Chem., 71: 2016, 1967.
13. REZENDE, M.C., ZANETTE, D., ZUCCO, C. A general empirical equation for salt effects. Tet. Letters, 25: 3423-3424, 1984.
14. REZENDE, M.C., ZUCCO, C. & ZANETTE, D. Polarity and salt effects: A general empirical relationship. Tetrahedron 41: 87-92, 1985.
15. REZENDE, M.C. & SASSO, L. I.D. Polarity of salt solutions: A general empirical equation. Revue Roumaine de Chimie., 31: 323-326, 1986.
16. ENGBERSEN, J. F. J. & ENGBERTS, J.B.F.N. Neutral Hydrolysis of p-nitrophenyldichoroacetate in highly aqueous tert-butyl alcohol. Effects due to solvent structural integrity. J. Amer. Chem. Soc., 97: 1963. 1975; COX, B. G. & MASKILL, H. Catalysis by iodine in the solvolysis of tertiary alkyl halides. J. Chem. Soc. Perkin 2, 1901, 1983; KALATZIS, E. & MASTROKALOS, C. Kinetics of the diazotisation of 1-methyl and 1-methoxy-4-aminopyridinium perchlorate in aqueous perchloric acid. Ibid., 53, 1983.
17. KOPPEL, I.A. & KOPPEL, J.B. E_T -parameters of aqueous solution of some strong electrolytes. Org. Reactivity., 21: 98-123, 1984.
18. REZENDE, M.C. The polarity of alcoholic electrolyte solutions. A systematic study. Tetrahedron. 44: 3513-3518,
19. RODRIGUES, C.A. Estudos da interação do complexo dicianobis (1-10, fenantrolina)ferro II com sais inorgânicos em solventes não aquosos. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, Florianópolis, 1990.
20. PEOVER, M.E., DAVIES, J.D. The influence of ion-association on the polarography of quinones in dimethylformamide. J. Electroanal. Chem., 06: 46-49, 1963.
21. MENEGHELI, P. Formilação e carboxilação de arenos via 1-aril-2,2,2-tricloroetanois. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1983.
22. SOUZA, I. Decomposição de 1-aril-2,2,2-tribromoetanois em meio básico. Tese (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1983.
23. LINS, H. S., 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., 1521-1525, 1984.

24. HOWARD, J.W. Some esters of tribromomethyl phenylcarbonil. J. Amer. Chem. Soc., 52: 5059-5062, 1930.
25. MOORE, J. W. & PEARSON, R.G. Kinetics and Mechanism. 3.rd. New York, J. Wiley & Sons, 1981. Cap. 3.
26. BENTLEY, T.W. & CARTER, G.E. Relatively fast solvolytic reaction of 1-adamantyl mesylate. Further development of the Y_{OTs} scale of solvent ionizing power and the N_{OTs} scale of solvent nucleophilicity. J. Org. Chem., 48: 579-584, 1983.
27. WINSTEIN, S., KLINEDINST, P.E. Jr. & ROBINSON, G.C. Salt effects and pairs in solvolysis and related reactions. Induced common ion rate depression and the mechanism of the special salt effect. J. Amer. Chem. Soc., 83: 885-895, 1961.
28. WINSTEIN, S., KLINEDINST, P.E.Jr. & CLIPPINGER, E. Salt effects and ion pairs in solvolysis and related reactions. Acetolysis, bromide exchange and the special salt effect. J. Amer. Chem. Soc., 83: 4986-4989, 1961.
29. GORDON, J.E. "The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions", John Wiley, New York, p. 397, 1975.

APÊNDICES

Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação

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%.

APENDICE I

Constante de velocidade e parâmetros de ativação para reações de solvólise do substrato $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})\text{CCl}_3$

Solvente	T(°C)	$k^a (\text{s}^{-1})$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
	59,0	$4,37 \times 10^{-3}$			
	59,0	$4,36 \times 10^{-3}$			
	48,0	$1,48 \times 10^{-3}$			
MeOH 100%			$20,22 \pm 0,46$	$-8,59 \pm 1,54$	22,78
	48,0	$1,49 \times 10^{-3}$			
	42,0	$0,82 \times 10^{-3}$			
	41,0	$0,70 \times 10^{-3}$			
	* 25,0	$0,12 \times 10^{-3}$			
HFIP 100%	* 25,0	$2,53 \times 10^{-3}$	-	-	-

Continua...

Solvente	T(°C)	k^a (s ⁻¹)	ΔH^b #	ΔS^c #	ΔG^b #
EtOH 100%	59,0	$1,47 \times 10^{-3}$			
	52,0	$7,95 \times 10^{-4}$	$19,1 \pm 2,0$	$-14,2 \pm 8,0$	23,30
	42,5	$3,10 \times 10^{-4}$			
	25,0 ^d	$4,90 \times 10^{-5}$			
61,0	$2,43 \times 10^{-2}$				
EtOH 80%	52,0	$1,07 \times 10^{-2}$	$15,6 \pm 11,0$	$-18,8 \pm 37,0$	21,30
	42,0	$4,39 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$7,82 \times 10^{-4}$			
	58,0	$2,26 \times 10^{-2}$			
EtOH 60%	52,0	$1,62 \times 10^{-2}$	$15,6 \pm 11,0$	$-18,8 \pm 37,0$	21,30
	43,0	$7,13 \times 10^{-3}$			
	25,0 ^d	$1,54 \times 10^{-3}$			
	30,0	$2,59 \times 10^{-2}$			
TFE 100%	25,0	$1,64 \times 10^{-2}$	$12,6 \pm 6$	$-24,3 \pm 19,0$	19,86
	20,0	$1,14 \times 10^{-2}$			
	29,5	$1,78 \times 10^{-2}$			
TFE 84,5%	26,0	$1,35 \times 10^{-2}$	$11,7 \pm 5,0$	$-7,9 \pm 17,0$	20,00
	25,0	$1,29 \times 10^{-2}$			
	20,0	$9,14 \times 10^{-3}$			
	30,5	$1,89 \times 10^{-2}$			
TFE 70%	25,0	$1,20 \times 10^{-2}$	$14,4 \pm 0,2$	$-19,0 \pm 0,8$	20,05
	21,0	$8,48 \times 10^{-3}$			
	30,0	$1,91 \times 10^{-2}$			
TFE 50%	25,0	$1,33 \times 10^{-2}$	$12,3 \pm 1,6$	$-25,7 \pm 5,5$	19,99
	20,0	$9,23 \times 10^{-3}$			

Continua...

Solvente	T(°C)	k^a (s ⁻¹)	ΔH^b #	ΔS^c #	$\Delta G^{b\#}$
HCOOH	35,0	$6,15 \times 10^{-2}$			
	30,0	$4,07 \times 10^{-2}$	$15,35 \pm 2,3$	$-14,25 \pm 7,6$	19,60
	25,0	$2,58 \times 10^{-2}$			
HOA _c	62,0	$2,59 \times 10^{-3}$			
	52,0	$9,60 \times 10^{-4}$			
	44,0	$4,49 \times 10^{-4}$	$20,00 \pm 3,6$	$-10,9 \pm 12,3$	23,24
	25,0 ^d	$5,50 \times 10^{-5}$			

APENDICE II

Constante de velocidade e parametros de ativação para reações de solvólise em soluções salinas do substrato $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})\text{CCl}_3$

Solvente: Metanol

Sais : Percloratos

Concentração Molar: Li^+	T(°C)	$k \cdot 10^{-4}$ ^a	ΔH^\ddagger ^b	ΔS^\ddagger ^c	ΔG^\ddagger ^b
	40,0	8,93			
	40,0	8,39			
0,2	49,5	24,60	$21,08 \pm 0,20$	$-5,22 \pm 0,67$	22,63
	50,0	25,80			
	57,0	53,70			
	59,0	65,50			
*	25,0	1,54			
	40,0	13,00			
	40,0	12,90			
	49,5	36,30			
	50,0	37,50			
0,5	59,0	95,30	$21,09 \pm 0,20$	$-4,43 \pm 0,69$	22,41
*	25,0	2,23			

	41,5	26,80			
	41,5	27,70			
	49,0	58,20			
	49,0	59,50			
1,0	59,0	164,00	$20,86^{\pm 0,58}$	$-4,04^{\pm 1,96}$	22,06
	59,0	168,00			
	* 25,0	4,03			
	59,0	272,00			
	59,0	284,00			
	49,0	104,00			
1,5	49,0	105,00	$19,91^{\pm 0,44}$	$-5,85^{\pm 1,48}$	21,66
	41,5	49,50			
	41,5	49,20			
	* 25,0	7,98			
	59,0	455,00			
	59,0	481,00			
	49,0	181,00			
2,0	49,0	192,00	$18,85^{\pm 0,75}$	$-8,02^{\pm 2,50}$	21,24
	41,0	85,20			
	41,0	87,60			
	* 25,0	16,20			

Concentração
Molar: Na⁺

T(°C)

^a
k/10⁻³ (s⁻¹) ΔH^{\neq} ^b

ΔS^{\neq} ^c

ΔG^{\neq} ^b

57,0

5,20

	57,0	5,20			
	56,0	4,90			
	49,0	2,74			
0,2	48,5	2,48	$18,09^{\pm 1,23}$	$-14,27^{\pm 4,13}$	22,34
	42,0	1,47			
	37,0	0,81			
	* 25,0	0,25			
	58,0	10,30			
	58,0	10,20			
	46,5	3,33			
0,5	46,5	3,23	$17,72^{\pm 0,64}$	$-13,65^{\pm 2,15}$	21,78
	40,0	1,75			
	40,0	1,72			
	* 25,0	0,33			
	59,0	15,40			
	58,0	13,70			
	49,0	6,57			
1,0	47,0	5,60	$17,72^{\pm 0,64}$	$-13,65^{\pm 2,15}$	21,78
	40,5	2,97			
	40,0	2,77			
	* 25,0	0,65			
	58,0	31,60			
	57,0	29,20			
	47,5	11,00			
1,5	46,5	9,60	$21,21^{\pm 0,54}$	$-1,87^{\pm 1,80}$	21,63
	41,0	5,22			

	39,0	4,39			
	* 25,0	0,83			
	58,0	30,80			
	57,0	28,40			
	48,0	14,10			
2,0	47,0	13,30	$15.59 \pm 0,72$	$- 18,53 \pm 2,40$	21,11
	42,0	9,14			
	41,0	7,84			
	* 25,0	2,02			

Concentração

Molar: Mg ⁺²	T (°C)	^a k/10 ⁻³ (s ⁻¹)	^b ΔH^\ddagger	^c ΔS^\ddagger	^b ΔG^\ddagger
	59,0	7,51			
	59,0	7,57			
	50,0	3,67			
0,2	49,0	3,46	$20,50 \pm 0,92$	$-6,45 \pm 3,08$	22,42
	41,0	1,41			
	41,0	1,40			
	* 25,0	0,27			
	59,0	12,70			
	59,0	12,60			
	50,0	6,16			
0,5	50,0	5,80	$18,75 \pm 0,63$	$-10,88 \pm 2,11$	21,99
	41,0	2,37			
	41,0	2,35			
	* 25,0	0,45			

	59,0	21,10			
	59,0	22,30			
	50,0	11,50			
1,0	50,0	11,70	$17,23^{\pm 0,96}$	$-14,21^{\pm 3,22}$	21,47
	41,5	5,37			
	41,0	4,90			
*	25,0	1,10			
	56,0	49,20			
	54,0	41,15			
	49,5	29,20			
1,5	48,5	26,00	$17,86^{\pm 0,64}$	$-10,35^{\pm 2,14}$	20,95
	41,5	13,50			
	41,0	12,80			
*	25,0	2,64			

Concentração

Molar: Ca^{+2}	T(°C)	$k/10^{-3} (\text{s}^{-1})$	ΔH^{\neq}	ΔS^{\neq}	ΔG^{\neq}
	51,0	6,25			
	51,0	6,17			
	40,0	2,04			
0,3	40,0	1,94	$20,13^{\pm 0,43}$	$-6,63^{\pm 1,46}$	22,11
	31,0	0,74			
	31,0	0,76			
*	25,0	0,37			
	50,0	10,00			
	50,0	10,20			
	40,0	3,44			

0,5	40,0	3,32	$21,40 \pm 0,54$	$-1,52 \pm 1,80$	21,86
	33,0	1,54			
	33,0	1,47			
	* 25,0	0,57			
1,0	40,0	6,75	$19,47 \pm 0,68$	$-6,25 \pm 2,27$	21,33
	40,0	7,10			
	33,0	3,44			
	33,0	3,38			
	* 25,0	1,38			
	20,0	0,80			
	19,0	0,66			
	26,5	4,70			
1,5	26,0	4,35	$27,25 \pm 0,97$	$21,82 \pm 3,25$	20,75
	* 25,0	3,72			
	23,0	2,67			
	21,0	2,00			
	19,5	1,38			
	19,5	1,56			

Concentração					
Molar: Sr ⁺²	T(°C)	K/10 ⁻³	$\Delta H^{\#}$	$\Delta S^{\#}$	$\Delta G^{\#}$
0,2	57,0	7,31	$17,26 \pm 0,79$	$-16,17 \pm 2,67$	22,07
	57,0	7,11			
	51,0	4,56			
	51,0	4,56			
	42,0	2,00			
	42,0	1,97			
	* 25,0	0,39			

	56,0	14,80			
	55,5	13,90			
	50,5	9,77			
0,5	50,0	9,13	$16,93^{+0,66}$	$-15,58^{+2,22}$	21,68
	40,5	3,84			
	40,5	3,93			
	* 25,0	0,92			
	56,0	34,90			
	56,0	34,90			
	50,0	21,00			
1,0	50,0	19,50	$17,68^{+0,91}$	$-11,63^{+3,07}$	21,15
	41,5	9,68			
	41,5	9,50			
	* 25,0	1,89			
	56,0	73,30			
	55,5	71,20			
	50,0	48,20			
1,5	49,5	44,60	$15,12^{+0,44}$	$-17,92^{+1,46}$	20,46
	41,5	24,40			
	41,0	23,30			
	* 25,0	6,05			

Concentração

Molar: Ba ⁺²	T(°C)	$k/10^{-3} (s^{-1})$ ^a	ΔH^{\ddagger} ^b	ΔS^{\ddagger} ^c	ΔG^{\ddagger} ^b
	56,0	7,44			
	56,0	7,43			
	50,5	4,57			

0,2	50,0	4,44	$19,98^{\pm 0,68}$	$-7,67^{\pm 2,27}$	22,27
	42,0	1,86			
	42,0	1,83			
	* 25,0	0,29			
0,5	56,0	14,50			
	56,0	14,40			
	50,5	9,50			
	50,0	9,00	$17,60^{\pm 0,77}$	$-13,58^{\pm 2,57}$	21,64
1,0	41,0	3,84			
	41,0	3,87			
	* 25,0	0,82			
	55,5	35,50			
1,5	55,0	33,10			
	50,0	21,00			
	50,0	21,00	$18,27^{\pm 0,47}$	$-9,73^{\pm 1,57}$	21,17
	41,5	9,27			
1,5	41,5	9,57			
	* 25,0	1,80			
	56,0	75,50			
	55,5	73,00			
1,5	50,5	47,30			
	50,0	46,20	$16,41^{\pm 0,44}$	$-13,95^{\pm 1,49}$	20,57
	41,5	22,50			
	41,5	23,00			
	* 25,0	5,02			

APENDICE III

Constante de velocidade e parâmetros de ativação para a
reação de solvólise do substrato $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})\text{CCl}_3$

Solvente	T(°C)	k^a (s^{-1})	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
	59,0	$18,30 \times 10^{-4}$			
	59,0	$18,10 \times 10^{-4}$			
	50,0	$13,00 \times 10^{-4}$			
HFIP 100%	50,0	$13,50 \times 10^{-4}$	$7,61 \pm 0,65$	$-48,28 \pm 2,17$	22,00
	41,0	$9,14 \times 10^{-4}$			
	40,5	$8,55 \times 10^{-4}$			
	* 25,0	$4,48 \times 10^{-4}$			
	78,0	$6,54 \times 10^{-4}$			
TFE 100%	70,0	$2,64 \times 10^{-4}$	$22,34 \pm 14,8$	$-9,7 \pm 49,6$	25,27
	72,0	$1,35 \times 10^{-4}$			
	25,0 ^d	$1,77 \times 10^{-6}$			
	95,5	$5,58 \times 10^{-4}$			
EtOH 60%	85,4	$1,98 \times 10^{-4}$	$24,57 \pm 6,3$	$-7,1 \pm 21,1$	26,70
	75,5	$7,80 \times 10^{-5}$			
	25,0 ^d	$1,64 \times 10^{-7}$			
	113,3	$6,62 \times 10^{-4}$			
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	$3,52 \times 10^{-8}$			

APENDICE IV

Constante de velocidade e parâmetro de ativação para a
reação de solvólise do substrato $C_6H_5CH(OTs)CCl_3$

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

APENDICE V

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

Solvente	T(°C)	$k/10^{-4} (\text{s}^{-1})$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
	49,0	79,40			
	46,0	57,90			
	40,0	34,30			
MeOH 100%	39,0	30,10	$18,20 \pm 0,54$	$-11,77 \pm 1,81$	21,71
	30,0	12,20			
	* 25,0	7,35			
	39,0	78,80			
	38,0	74,80			
	32,0	40,50			
MeOH 90%	31,0	37,10	$18,49 \pm 0,73$	$-8,89 \pm 2,45$	21,14
	* 25,0	19,20			
	22,0	14,20			
	21,0	11,90			
	41,0	194,00			
	40,0	177,00			
	33,0	90,00			
MeOH 80%	31,0	75,20	$16,14 \pm 0,72$	$-15,09 \pm 2,42$	20,64
	* 25,0	44,80			
	21,5	34,00			

	21,0	31,20			
	30,0	474,00			
	29,0	427,00			
	* 25,0	317,00			
MeOH 60%	22,0	250,00	$13,08 \pm 0,72$	$-21,47 \pm 2,39$	19,48
	21,0	225,00			
	15,5	154,00			
	15,0	140,00			
	50,0	24,00			
	49,0	20,30			
	40,0	8,30			
EtOH 100%	39,0	7,56	$19,85 \pm 0,54$	$-9,26 \pm 1,81$	22,61
	31,0	3,17			
	30,0	2,84			
	* 25,0	1,60			
	50,0	166,00			
	49,5	157,00			
	40,0	71,70			
EtOH 90%	39,5	67,30	$15,44 \pm 0,58$	$-19,04 \pm 1,95$	21,11
	30,0	31,40			
	30,0	31,90			
	* 25,0	19,90			
	40,0	103,00			
	40,0	106,00			
	30,0	41,80			
EtOH 80%	29,5	40,50	$15,49 \pm 0,78$	$-18,19 \pm 2,60$	20,91

	* 25,0	27,90			
	22,0	21,80			
	22,0	21,50			
	58,0	62,70			
	57,0	53,00			
	50,0	29,10			
EtOH Seco	49,0	22,70	21,21 [±] 1,39	-4,76 [±] 4,67	22,62
	40,0	9,14			
	39,5	8,52			
	* 25,0	1,56			
	* 25,0	710,00			
	21,5	550,00			
	21,0	520,00			
TFE 100%	17,5	397,00	12,52 [±] 0,44	-21,74 [±] 1,47	19,00
	17,0	389,00			
	14,0	306,00			
	12,0	257,00			

APENDICE VI

Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para reações de solvólise em soluções salinas do substrato $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OTs})\text{CBr}_3$

Solvente: Metanol

Sais : Percloratos

Concentração					
Molar: Li^+	T(°C)	$k/10^{-3} (\text{s}^{-1})$ ^a	ΔH^\ddagger ^b	ΔS^\ddagger ^c	ΔG^\ddagger ^b
	50,0	13,20			
	47,0	9,28			
	39,0	4,14			
0,1	38,5	3,97	$19,60 \pm 0,52$	$-6,63 \pm 1,74$	21,58
	30,0	1,61			
	30,0	1,62			
	* 25,0	0,91			
	50,5	17,70			
	46,5	10,90			
	40,0	5,44			
0,3	40,5	5,86	$19,98 \pm 0,99$	$-5,04 \pm 3,34$	21,48
	30,0	1,98			
	30,0	1,93			
	* 25,0	1,08			
	51,0	22,90			
	48,0	17,00			
	40,0	7,13			

0,5	39,5	6,96	$19,88^{+0,51}$	$-4,84^{+1,72}$	21,32
	30,0	2,56			
	30,0	2,49			
	* 25,0	1,41			
	40,5	12,40			
	40,0	11,50			
	30,0	4,27			
	30,0	4,22	$17,98^{+0,58}$	$-10,01^{+1,95}$	20,96
1,0	* 25,0	2,57			
	20,5	1,66			
	20,0	1,47			
	40,5	21,00			
	40,0	20,00			
	31,0	7,47	$19,11^{+0,48}$	$-5,34^{+1,60}$	20,70
	30,0	7,05			
	* 25,0	4,02			
1,5	21,5	2,68			
	20,0	2,33			
	41,0	40,40			
	40,0	37,80			
	30,0	13,70			
	29,0	11,30	$18,75^{+0,70}$	$-5,25^{+2,35}$	20,31
	* 25,0	7,74			
	22,0	5,52			
2,0	21,0	5,02			

Concentração

Molar: Na ⁺	T(°C)	a k/ 10 ⁻³ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger ^b	ΔS^\ddagger ^c	ΔG^\ddagger ^b
	48,0	8,76			
	48,0	8,33			
	40,0	3,98			
0,1	40,0	3,97	17,70 [±] 0,58	-12,98 [±] 1,95	21,57
	30,0	1,54			
	30,0	1,56			
	* 25,0	0,92			
	48,0	14,00			
	47,5	12,40			
	40,0	6,02			
	40,0	5,98			
0,3	30,5	2,19	19,60 [±] 0,61	-6,13 [±] 2,04	21,43
	30,0	2,05			
	* 25,0	1,17			
	48,0	17,30			
	48,0	17,00			
	41,5	8,74			
0,5	40,0	7,55	18,53 [±] 0,69	-9,02 [±] 2,32	21,22
	30,5	3,03			
	30,0	2,86			
	* 25,0	1,66			
	40,0	13,20			
	40,0	13,10			

	30,0	4,64			
1,0	30,0	4,94	$18,79^{\pm 0,77}$	$-7,16^{\pm 2,58}$	20,92
	* 25,0	2,75			
	21,0	1,68			
	20,0	1,63			
	40,0	19,20			
	40,0	18,40			
	30,0	6,90			
1,5	30,5	7,07	$17,68^{\pm 0,68}$	$-10,03^{\pm 2,29}$	20,67
	* 25,0	4,22			
	22,0	3,11			
	21,5	2,99			
	40,0	29,40			
	40,0	27,70			
	31,0	14,10			
2,0	30,5	13,00	$14,78^{\pm 0,42}$	$-18,40^{\pm 1,40}$	20,28
	* 25,0	8,13			
	20,0	5,18			
	20,0	5,17			

Concentração

Molar: Mg^{+2}	T(°C)	$\frac{a}{k/ 10^{-3} (s^{-1})}$	ΔH^{\neq}	ΔS^{\neq}	ΔG^{\neq}
	40,0	4,66			
	40,0	4,52			
	31,5	1,93			
0,1	31,0	1,74	$19,40^{\pm 0,43}$	$-7,32^{\pm 1,46}$	21,58
	* 25,0	0,91			

	22,0	0,64			
	20,0	0,52			
	40,0	7,38			
	40,0	7,39			
	31,5	3,12			
0,3	31,0	3,05	$18,32^{\pm 0,28}$	$-9,83^{\pm 0,94}$	21,25
	* 25,0	1,60			
	21,0	1,02			
	20,0	0,94			
	40,5	11,80			
	40,0	10,70			
	31,0	4,26			
0,5	31,0	4,19	$20,02^{\pm 0,62}$	$-3,59^{\pm 2,08}$	21,09
	* 25,0	2,09			
	21,0	1,33			
	20,0	1,11			
	40,0	25,10			
	37,0	19,00			
	30,5	8,94			
1,0	30,0	8,69	$19,13^{\pm 0,57}$	$-4,81^{\pm 1,90}$	20,56
	* 25,0	5,08			
	20,5	3,11			
	20,0	2,88			
	40,5	56,30			

	40,0	53,10			
	30,5	21,40			
1,5	30,0	19,30	$17,57 \pm 0,58$	$-8,31 \pm 1,80$	20,04
	* 25,0	12,20			
	21,0	7,97			
	20,0	7,39			

Concentração

Molar: Ca ⁺²	T(°C)	$k^a / 10^{-3} (s^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger b}$	$\Delta S^{\ddagger c}$	$\Delta G^{\ddagger b}$
	41,5	6,13			
	41,0	5,96			
	32,5	2,64			
0,1	32,0	2,46	$19,01 \pm 0,75$	$-8,21 \pm 2,53$	21,46
	* 25,0	1,11			
	22,5	0,77			
	22,0	0,75			
	41,0	11,50			
	41,0	11,00			
	33,0	5,11			
0,3	33,0	5,01	$18,20 \pm 0,51$	$-9,59 \pm 1,70$	21,06
	* 25,0	2,20			
	20,0	1,30			
	20,0	1,28			
	41,0	16,80			
	41,0	16,40			
	32,0	7,55			

0,5	32,0	7,85	$17,91 \pm 0,62$	$-11,56 \pm 2,09$	20,76
	* 25,0	3,63			
	20,0	2,29			
	20,0	2,10			
	41,5	40,70			
	41,0	39,20			
	32,5	19,40			
1,0	32,0	16,60	$17,42 \pm 0,90$	$-9,54 \pm 0,90$	20,26
	* 25,0	8,44			
	22,0	6,15			
	20,0	4,94			
	36,0	67,50			
	35,0	50,10			
	28,0	26,30			
1,5	27,5	23,70	$22,30 \pm 0,91$	$-8,30 \pm 3,05$	19,83
	* 25,0	17,40			
	21,0	10,70			
	20,0	8,60			

Concentração

Molar: Sr^{+2}	T(°C)	$k^a / 10^{-3} (\text{s}^{-1})$	$\Delta H^{\neq b}$	$\Delta S^{\neq c}$	$\Delta G^{\neq d}$
	35,0	3,72			
	34,5	3,67			
	28,0	1,87			
0,1	27,5	1,79	$17,94 \pm 0,54$	$-11,38 \pm 1,81$	21,34
	* 25,0	1,37			

	22,0	1,02			
	20,0	0,79			
	37,0	6,77			
	35,0	5,96			
	30,0	3,80			
0,3	29,0	3,35	$16,55^{\pm 0,63}$	$-15,05^{\pm 2,11}$	21,03
	* 25,0	2,28			
	20,0	1,30			
	20,0	1,37			
	35,0	11,60			
	34,5	10,60			
	28,0	5,88			
0,5	28,0	5,62	$18,97^{\pm 0,75}$	$-5,86^{\pm 2,52}$	20,71
	* 25,0	3,93			
	20,0	2,25			
	20,0	2,18			
	37,0	31,00			
	35,0	25,60			
	28,5	13,70			
1,0	28,0	13,00	$18,21^{\pm 0,58}$	$-6,70^{\pm 1,94}$	20,21
	* 25,0	9,22			
	20,5	5,94			
	20,0	5,27			
	36,0	42,10			

	35,0	38,60			
	28,5	26,80			
1,5	28,0	25,70	$10,97^{\pm 0,56}$	$-29,36^{\pm 1,88}$	19,72
	* 25,0	21,00			
	22,5	17,80			
	22,0	16,80			

Concentração

Molar: Ba ⁺²	T(°C)	$\frac{a}{k/} 10^{-3} (s^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger b}$	$\Delta S^{\ddagger c}$	$\Delta G^{\ddagger b}$
	35,0	3,65			
	35,0	3,63			
	28,5	1,97			
0,1	28,0	1,85	$18,89^{\pm 0,29}$	$-8,38^{\pm 0,96}$	21,39
	* 25,0	1,26			
	21,0	0,81			
	20,0	0,71			
	35,5	7,11			
	35,0	7,07			
	28,5	3,38			
0,3	28,0	3,10	$20,21^{\pm 0,67}$	$-2,80^{\pm 2,24}$	21,04
	* 25,0	2,25			
	20,5	1,36			
	20,0	1,21			
	35,5	11,20			
	35,0	10,70			
	29,5	5,96			
0,5	28,5	5,46	$18,59^{\pm 0,65}$	$-7,23^{\pm 2,19}$	20,75

	* 25,0	3,72			
	21,0	2,62			
	20,0	2,07			
	35,5	26,80			
	35,0	24,30			
	30,0	14,20			
1,0	29,0	13,80	$19,20^{+0,60}$	$-3,57^{+2,01}$	20,26
	* 25,0	8,37			
	21,0	5,44			
	20,0	4,65			
	37,0	78,50			
	36,5	76,30			
	27,0	25,80			
1,5	26,5	25,0	$20,18^{+0,84}$	$+1,49^{+2,84}$	19,73
	* 25,0	20,50			
	22,0	14,90			
	21,5	12,90			

APENDICE VII

Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para reações de solvólise do substrato $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OTs})$ CBr_3

Solvente	T(°C)	$k^a / 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
	60,0	92,70			
	59,0	85,80			
	49,0	31,90			
TFE 100%	49,0	31,20	$20,97 \pm 0,93$	$-9,56 \pm 3,12$	23,82
	41,5	14,60			
	39,0	9,97			
	* 25,0	2,06			
HFIP 100%	* 25,0	255,00			

APENDICE VIII

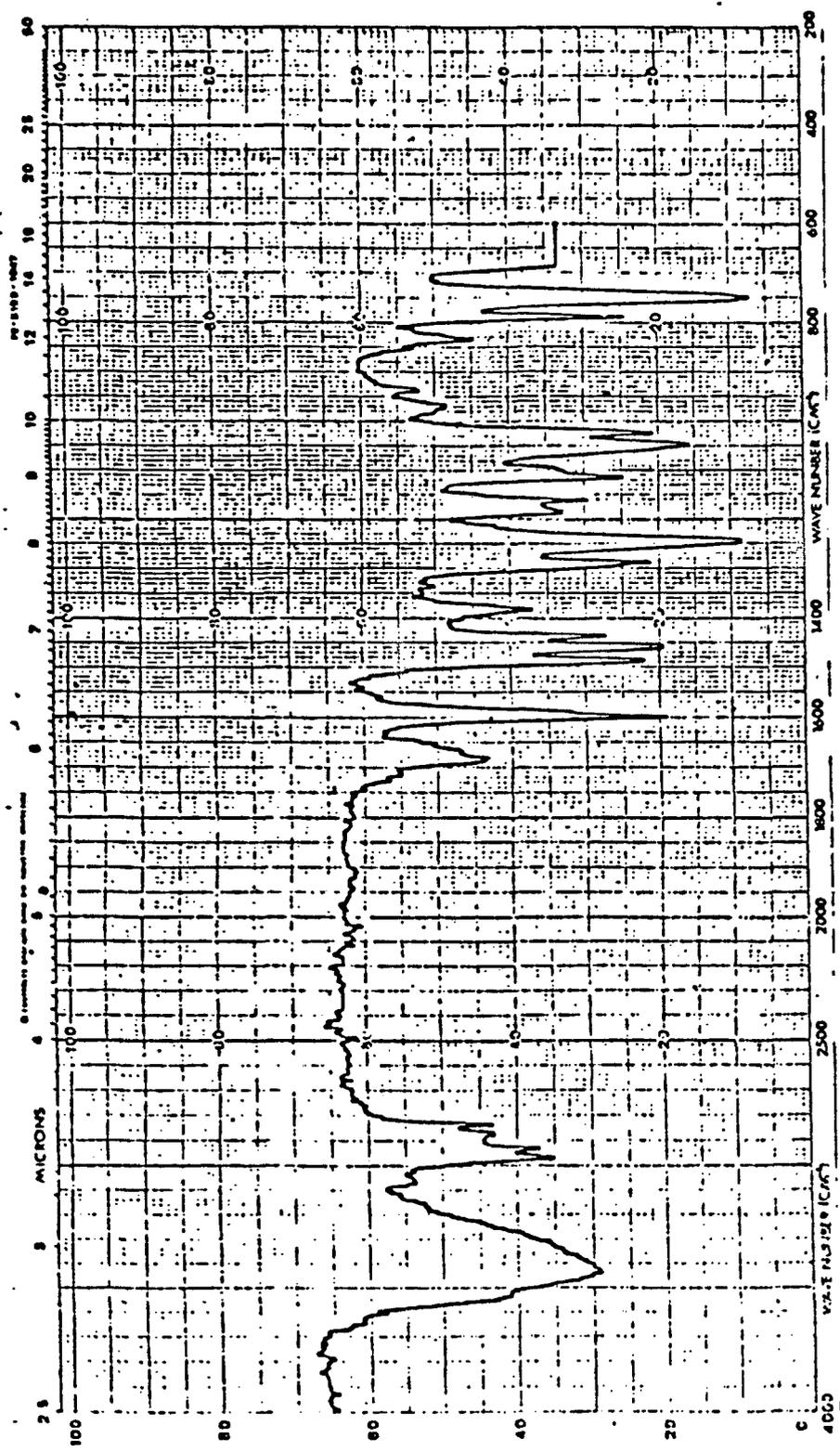
Constante de velocidade e parâmetros de ativação para a reação de solvólise do substrato $C_6H_4CH(OTs)CBr_3$

Solvente	T(°C)	$\frac{a}{k} / 10^{-6} \cdot (s^{-1})$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
	60,0	77,80			
HFIP 100%	50,0	43,88	$11,90 \pm 0,86$	$-41,78 \pm 2,89$	24,35
	40,0	23,33			
	* 25,0	8,51			

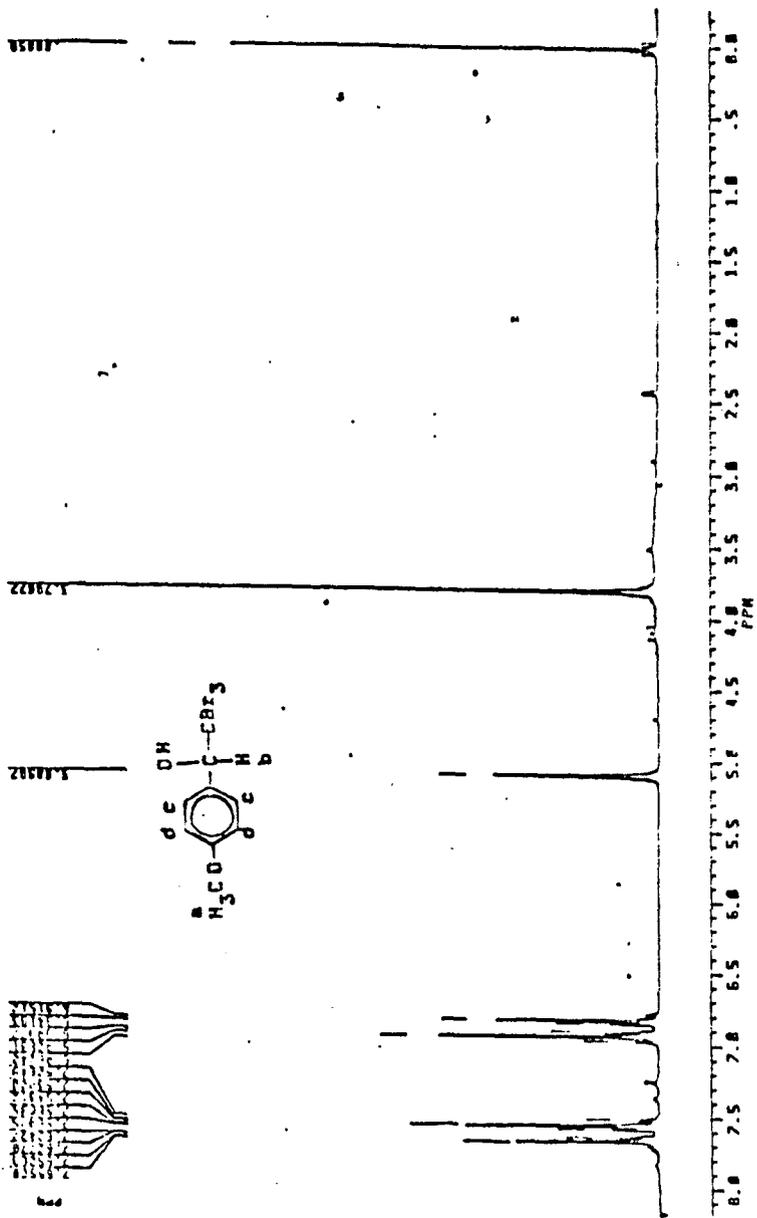
Obs.: Esse resultado foi obtido com auxílio do método Guggenheim.

APÊNDICE IX

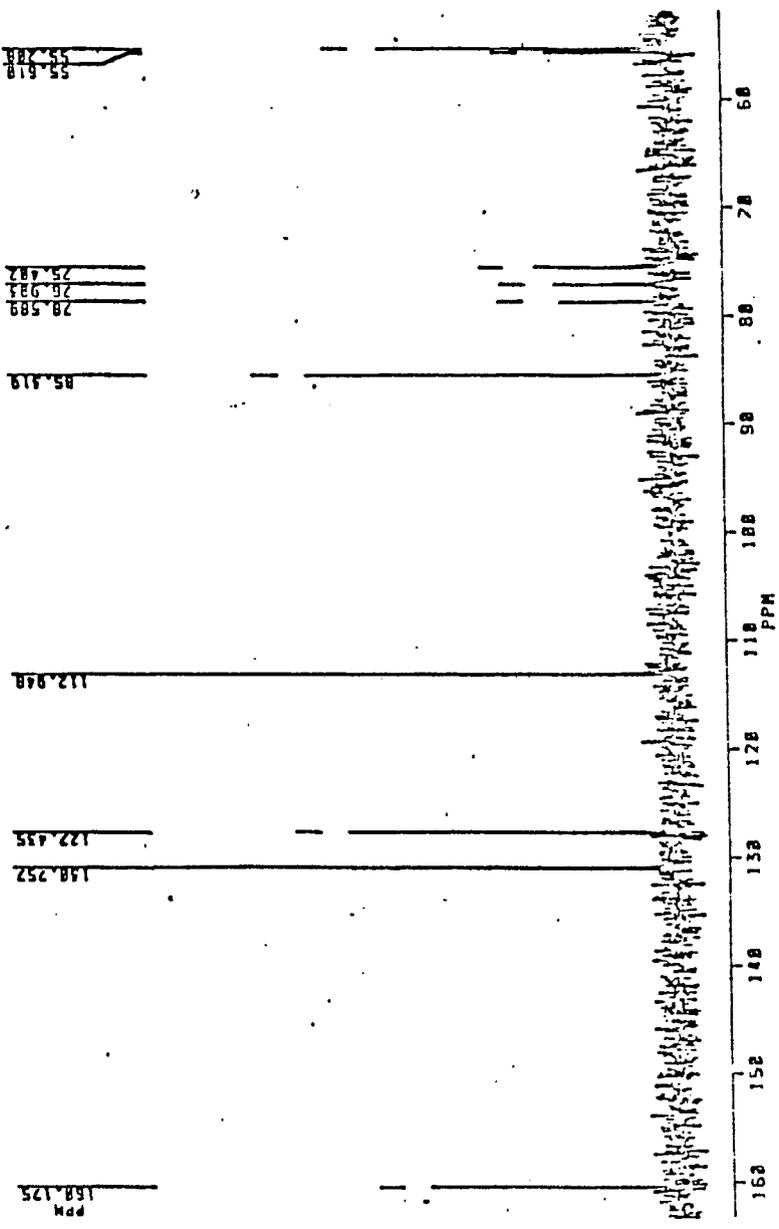
Espectros de Infravermelho e RMN¹H e ¹³C



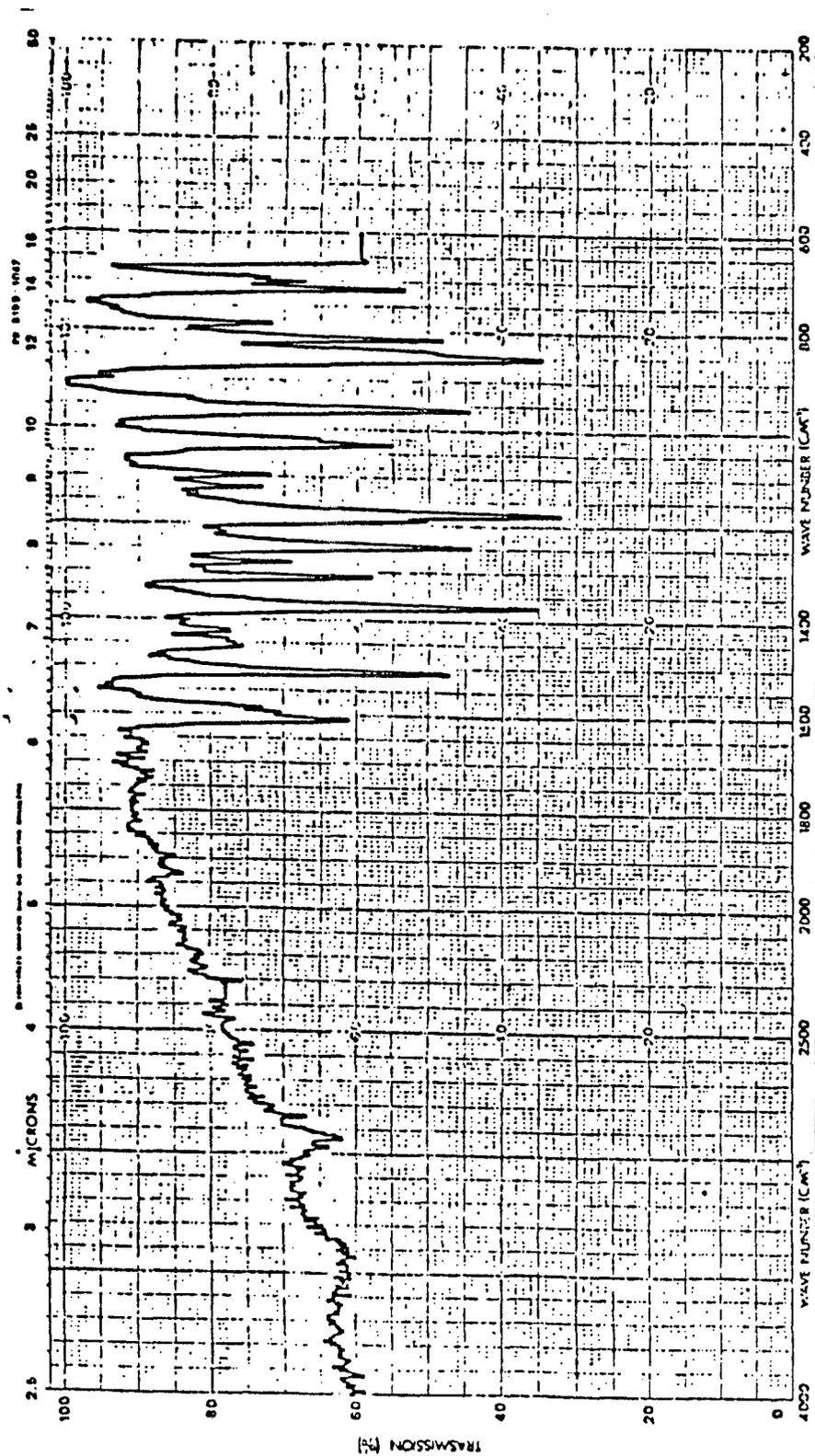
1 - Espectro de infravermelho de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol



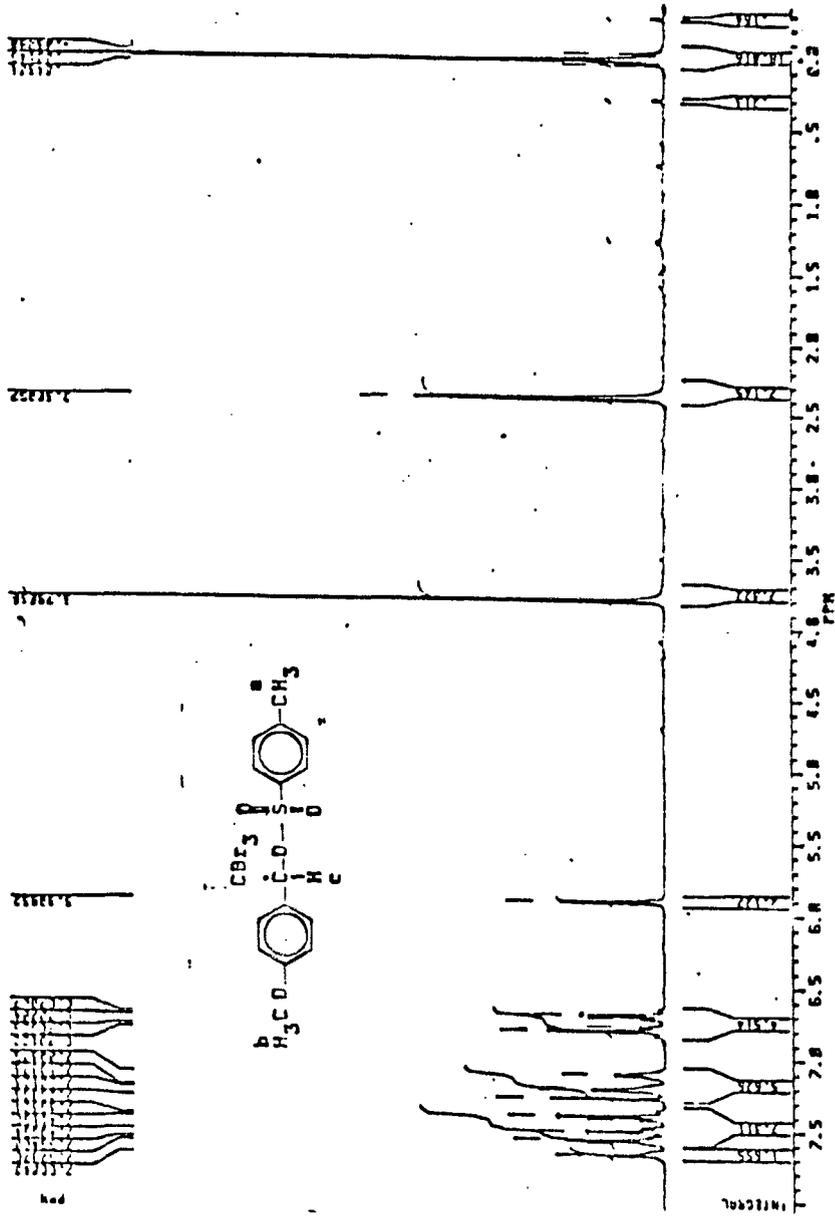
2 - Espectro de RMN ^1H de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol



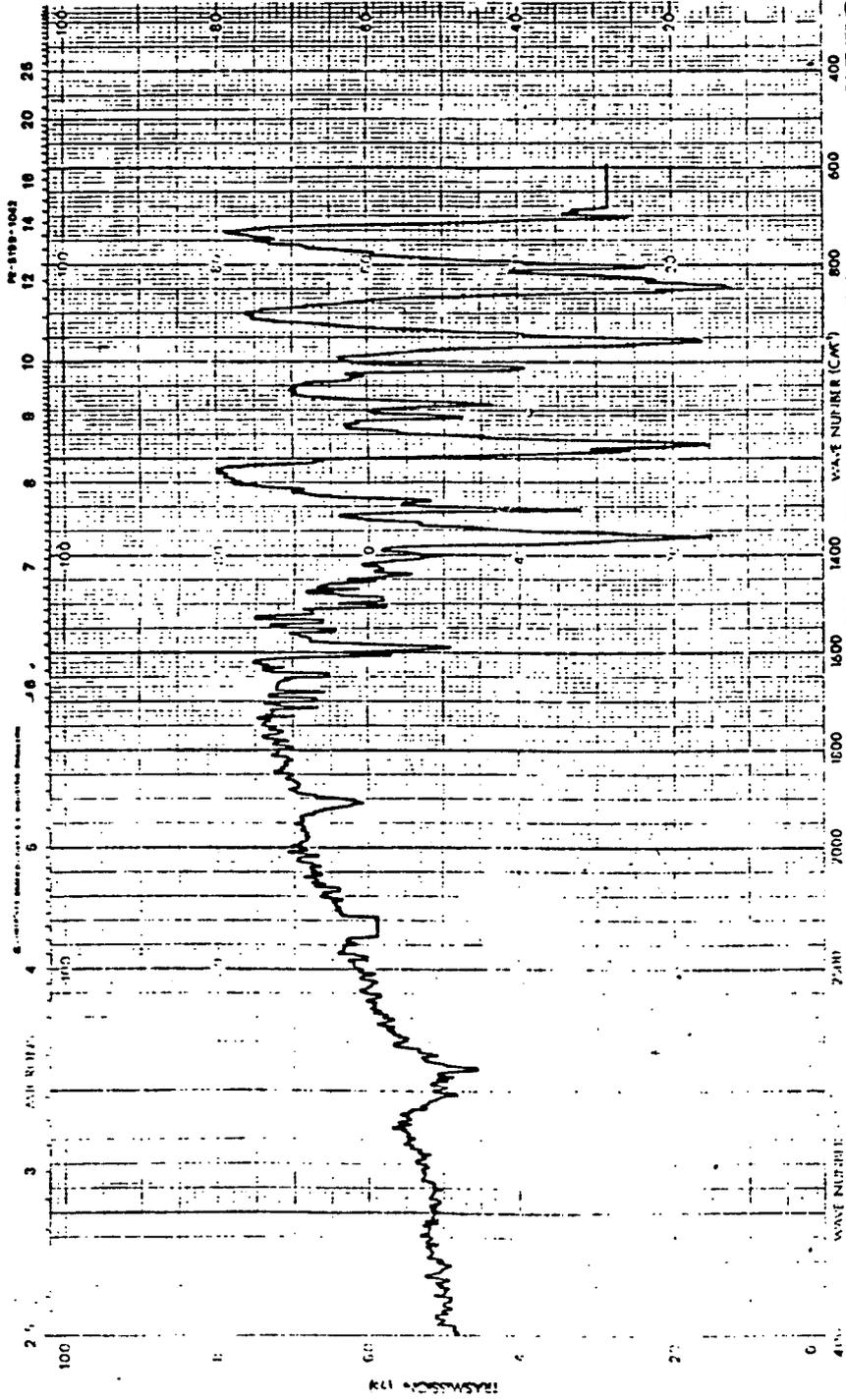
3 - Espectro de RMN ¹³C de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetanol



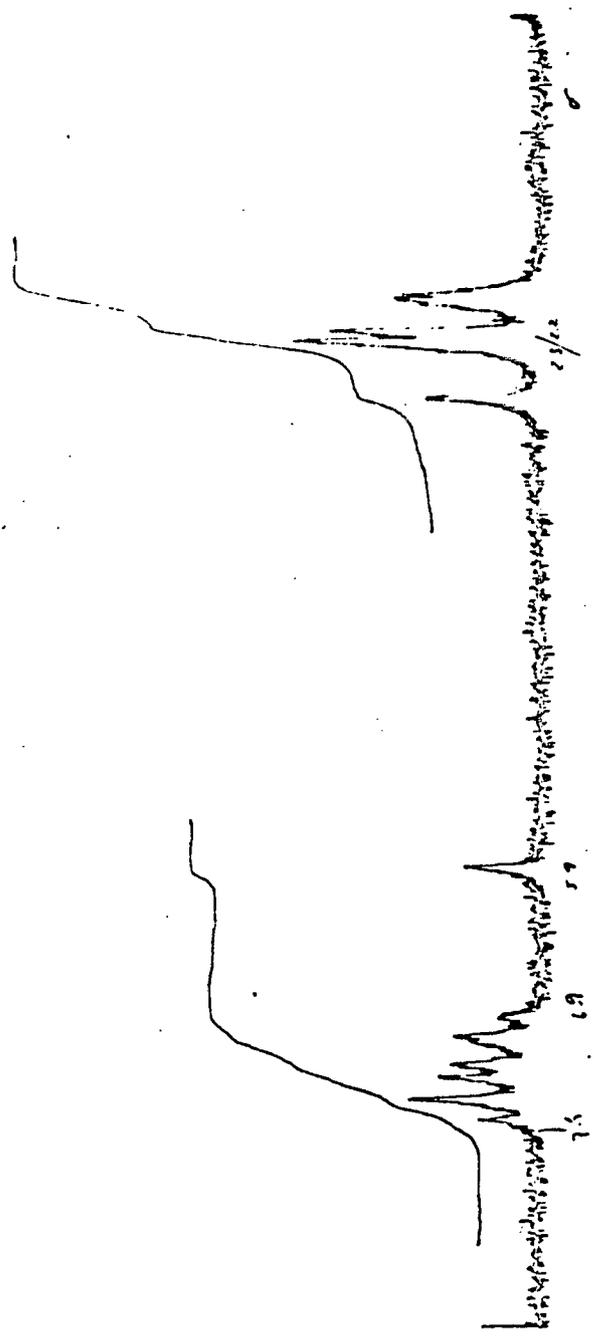
4 - Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila.



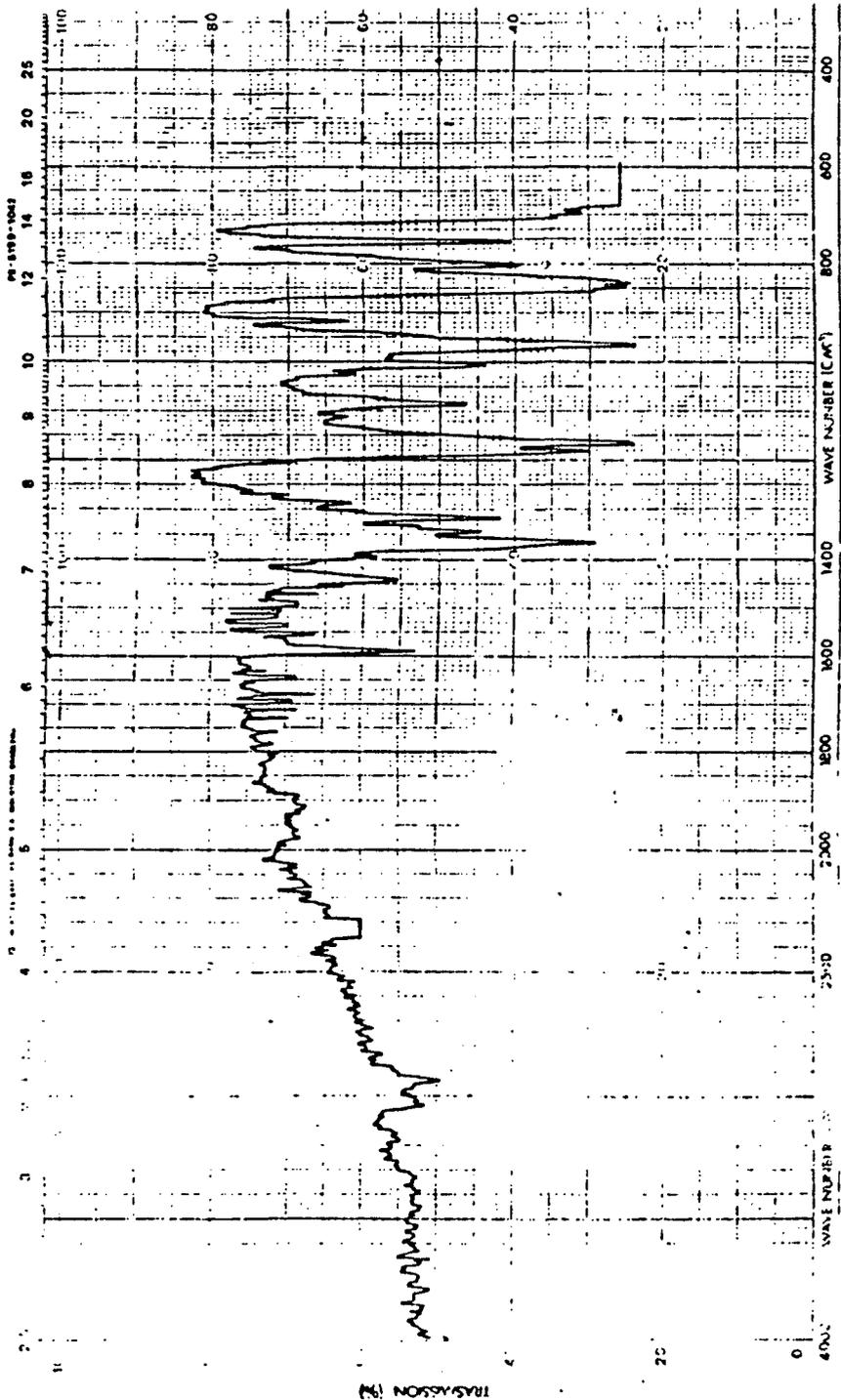
5 - Espectro de RMN ^1H do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetila



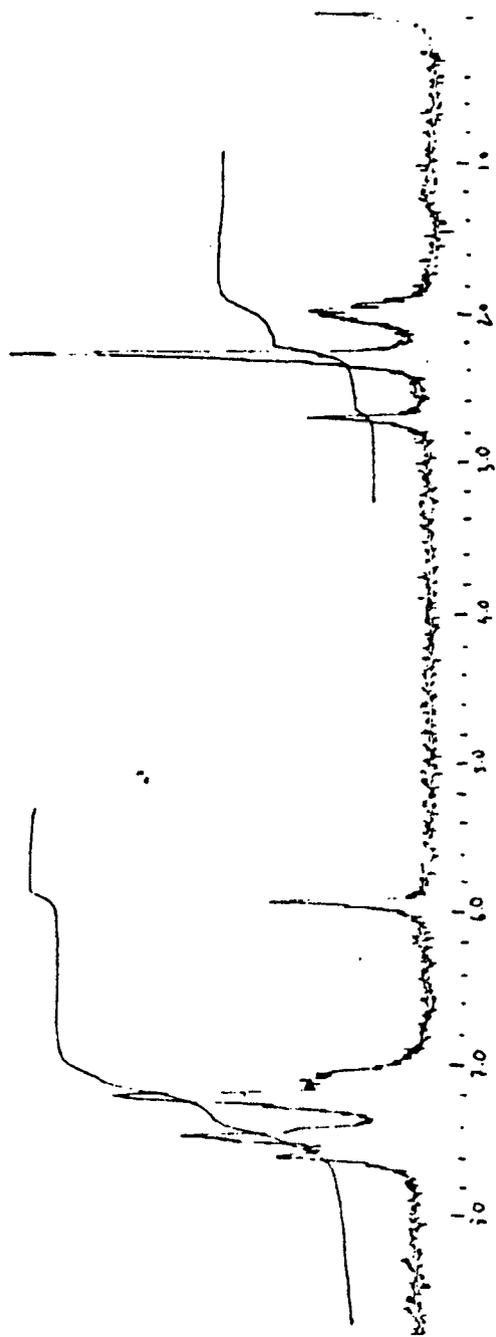
6 - Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(metilfenil)-2.2.2-trobromoetila



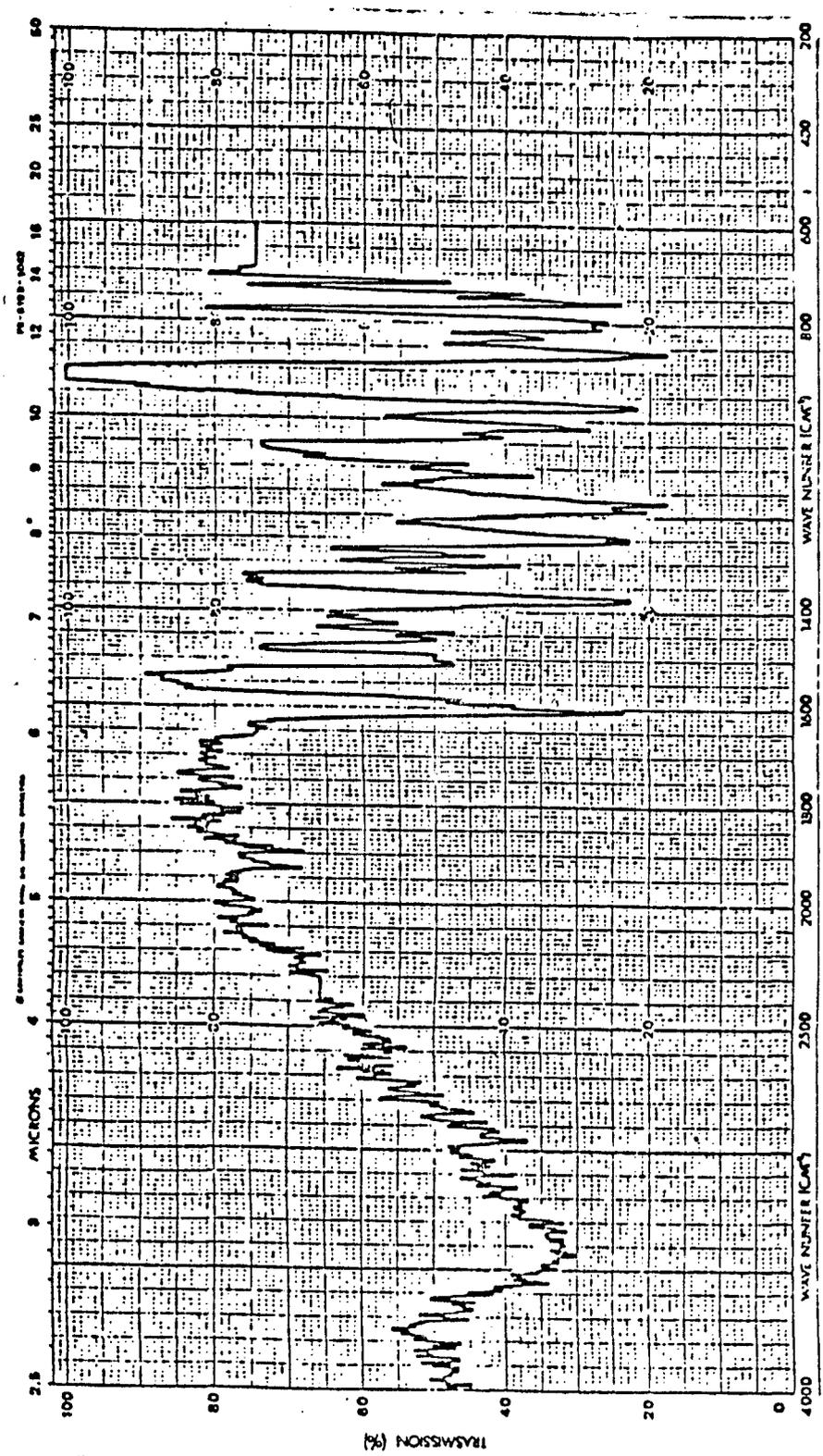
7 - Espectro de RMN ^1H do tosilato de 1-(metilfenil)-2,2,2-tribromoetila



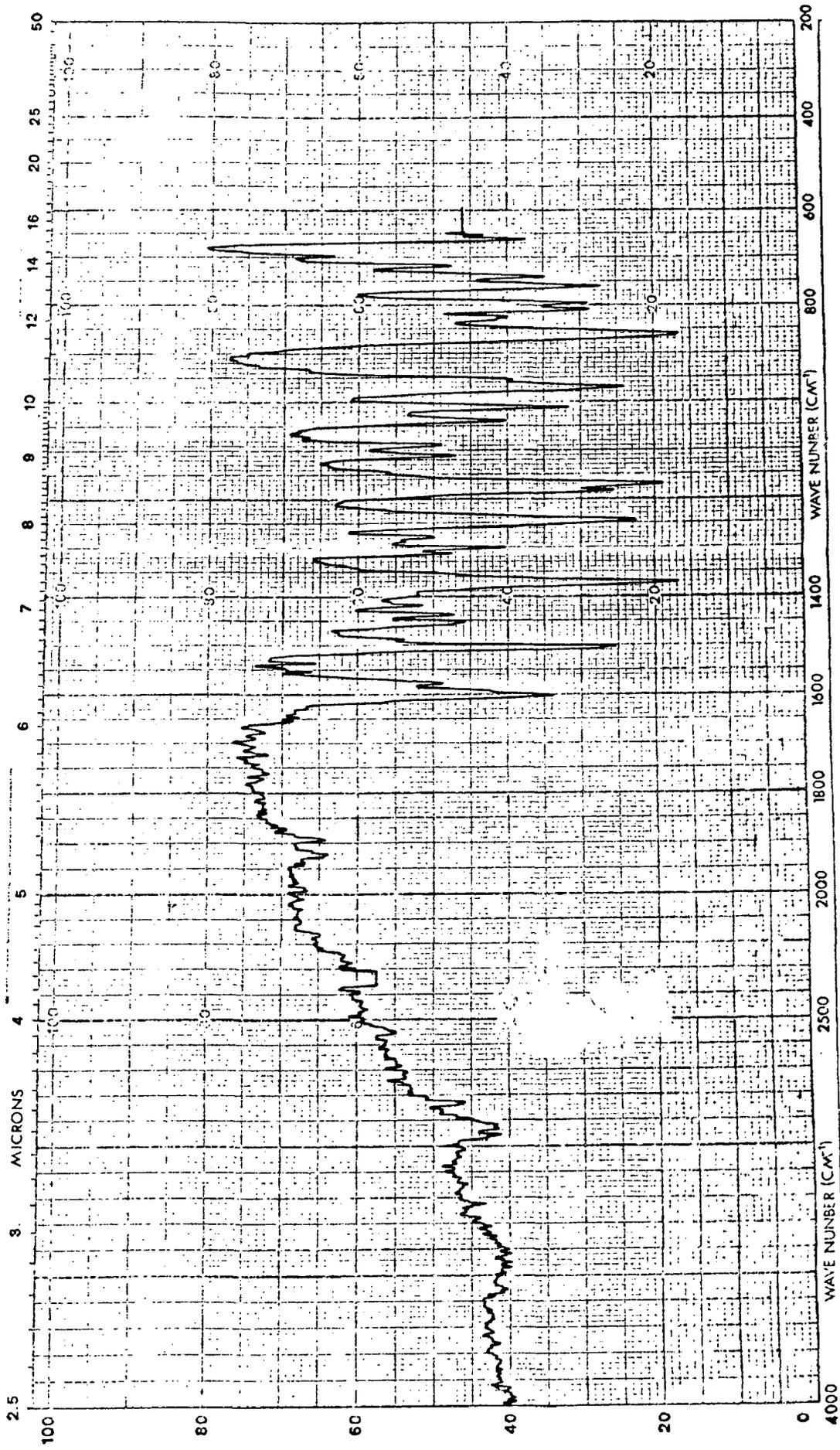
8. Espectro de infravermelho do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tribromoetila



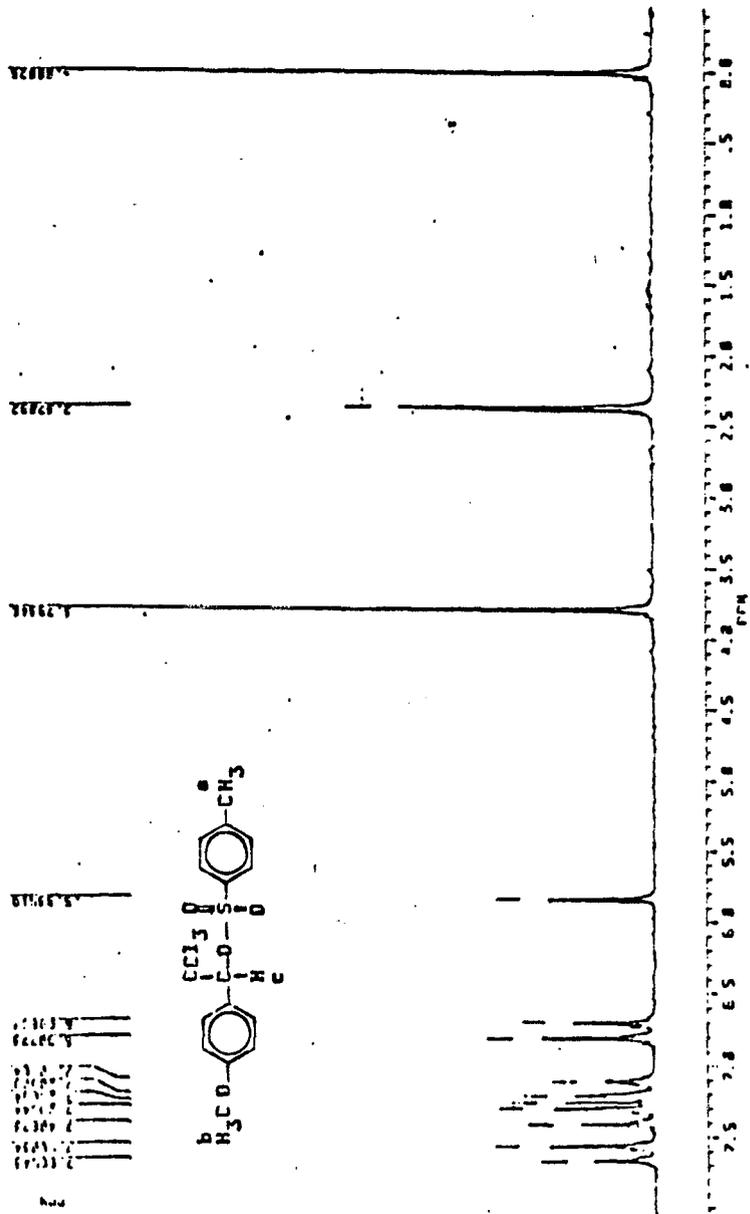
9. Espectro de RMN ^1H do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tribromoetila



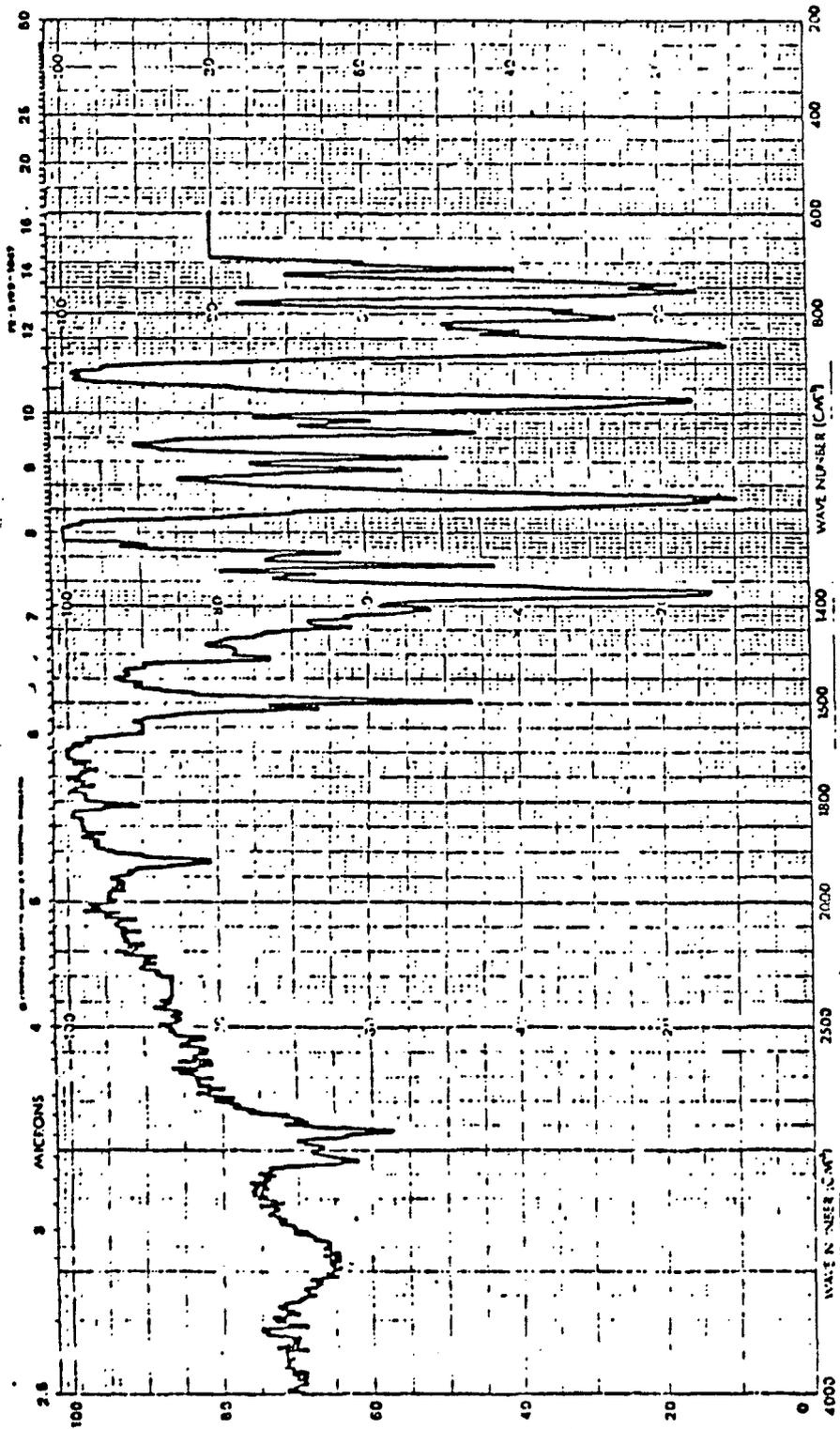
10 - Espectro de infravermelho de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tribromoetano



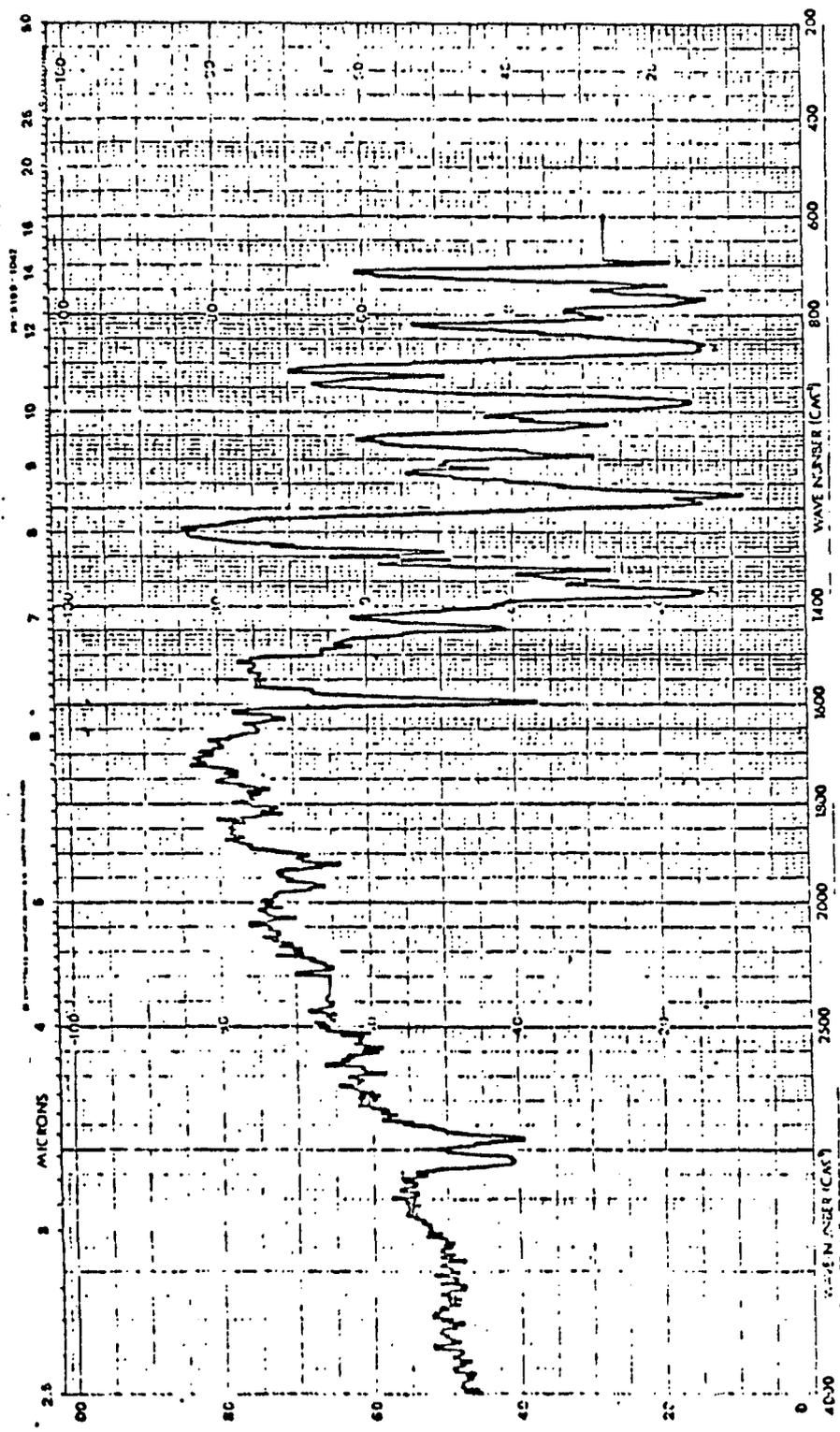
11 - Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila



12 - Espectro de RMN ¹H do tosilato de 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetila



13 - Espectro de infravermelho do tosilato de 1-(metilfenil)-2,2,2-tricloroetila



14 - Espectro de infravermelho do tosilato de 1-fenil-2,2,2-tricloroetila

Solvolysis of 1-Aryl-2,2,2-trihalogenoethyl Toluene-*p*-sulphonates. Generation of Carbocations Destabilized by Trichloro- or Tribromo-methyl Groups

Carmem de Lima, Isaias dos Santos, Sérgio Mauro Córdova da Rosa and Marcos Caroli Rezende*

Departamento de Química, Universidade Federal de S. Catarina, Florianópolis, SC 88049, Brasil

The kinetics of solvolysis of the title compounds, leading to the formation of carbocations destabilized by a CCl_3 or a CBr_3 group, have been studied in various solvents. Destabilization by the CX_3 group increases with the electronegativity of the halogen X. Plots of $\log k$ vs. Y_{OTs} for the 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-trihalogenoethyl *p*-toluenesulphonates yield m_{OTs} values which are indicative of some deviation from a pure k_c process, probably due to anchimeric assistance by the halogen substituents.

Considerable effort has been devoted in the past decade to the study of destabilized carbocations of general structure $\text{R}^1\text{R}^2\text{ZC}^+$, where Z is an electron-withdrawing group. Substituents Z include CN ,¹ COR ,² PS(OEt)_2 ,³ PO(OEt)_2 ,⁴ SOR ,⁵ SO_2R ⁵ and CF_3 ⁶⁻⁸ groups.

The destabilizing effect of the trifluoromethyl group has been particularly well investigated. Kinetic studies have revealed intriguing behaviour even by these species. For the solvolysis of *p*-XArCHRY, substitution of $\alpha\text{-CF}_3$ for $\alpha\text{-Me}$ causes a large decrease in the rate constant, pointing to a large destabilizing effect of the $\alpha\text{-CF}_3$ group upon the incipient adjacent positive charge.^{6a} On the other hand, measured rate constants for the capture of these intermediates by the solvent or acetate anion suggest little or no change in the carbocation reactivity when $\alpha\text{-Me}$ is substituted by an $\alpha\text{-CF}_3$ group.⁷ In addition to this unexpected kinetic stability, a further unusual behaviour of these species as regards certain nucleophiles was also observed.⁸ In the presence of amines, nucleophilic addition to the C-4 ring position of $p\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)^+$ was detected, an observation which reinforced a previous report of nucleophilic aromatic substitution in the ethanolysis of $p\text{-MeOArCH}(\text{CF}_3)\text{OTs}$.^{6a}

By comparison with the amount of work devoted to carbocations destabilized by the CF_3 group, it is surprising that this interest has not yet been extended to other analogous trihalogenomethyl species. In fact, the formation of the aryltrichloromethyl carbocations $\text{ArCH}(\text{CCl}_3)^+$ as intermediates in such a classical reaction as the preparation of DDT and its analogues from arenes and chloral was postulated nearly fifteen years ago.⁹ Nevertheless, in spite of their suggested intermediacy in such long established processes, these species have not yet been investigated in detail and no attempt has been made to compare the destabilizing effects of the CCl_3 and CBr_3 groups with that of the well studied trifluoromethyl group.

We have been interested for some time in the influence of a trihalogenomethyl group upon the reactivity of a neighbouring electrophilic centre.¹⁰⁻¹² As a natural extension of this work, we decided to study the solvolysis of 1-aryl-2,2,2-trihalogenoethyl *p*-toluenesulphonates.

The results presented in this paper, besides providing kinetic evidence for the formation of carbocations destabilized by an adjacent trichloro- or tribromomethyl group, allow the direct comparison of these groups with the CF_3 substituent in these intermediates.

Experimental

M.p.s were obtained with a Kofler hot-stage apparatus and are

uncorrected. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 781 model. NMR spectra were taken with a Bruker AC-80 instrument, using tetramethylsilane as internal standard. All coupling constant values (J) are given in Hz. Light petroleum refers to the fraction boiling point 30–60 °C.

Materials.—2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) and 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (HFP) were purchased from Aldrich. Absolute ethanol and methanol were dried following standard procedures.¹³ Aqueous binary mixtures were prepared with twice-distilled water.

1-(*p*-Methoxyphenyl)-2,2,2-trichloroethyl *p*-Toluenesulphonate 1a.—To a cooled (0–5 °C) solution of 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-trichloroethanol¹⁴ (3.7 g, 14.5 mmol) in chloroform (50 cm^3) were added, with stirring, a 70% suspension in oil of sodium hydride (1.1 g, 32 mmol) and then, in portions, *p*-toluenesulphonyl chloride (1.9 g, 10 mmol). The resulting cooled suspension was stirred for 2 h, until almost all of the sulphonyl chloride had been consumed, as shown by TLC (silica gel HF₂₅₄, CHCl_3 eluant) of the mixture. The precipitated sodium chloride was filtered off and the filtrate was washed with 10% aqueous HCl, then water and dried (anhydrous MgSO_4). The chloroform solution was evaporated under reduced pressure to yield an oily residue, which solidified to a white powder after being triturated with light petroleum. The *p*-toluenesulphonate after being filtered, was washed with light-petroleum, dried, weighed (2.3 g, 56%) and recrystallized from diethyl ether, m.p. 89–91 °C (Found: C, 46.6; H, 3.7. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{S}$ requires C, 46.9; H, 3.7%); $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1600, 1375, 1250, 1190, 1170, 970, 860 and 800; $\delta(\text{CDCl}_3)$ 2.3 (3 H, s, ArMe), 3.8 (3 H, s, ArOMe), 5.8 [1 H, s, $\text{CH}(\text{CCl}_3)\text{OTs}$], 6.95 (2 H, d, J_{AB} 7), 7.15 (2 H, d, J_{AB} 8), 7.4 (2 H, d, J_{AB} 7) and 7.6 (2 H, d, J_{AB} 8).

1-(*p*-Methylphenyl)-2,2,2-trichloroethyl *p*-Toluenesulphonate 1b.—This was prepared as described above for compound 1a (52%); m.p. 133–135 °C (from CHCl_3 -light petroleum) (Found: C, 48.5; H, 3.9. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{S}$ requires C, 49.8; H, 3.8%); $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1600, 1370, 1180, 980, 860, 810 and 760.

1-(*p*-Methoxyphenyl)-2,2,2-tribromoethyl *p*-Toluenesulphonate 2a.—To a cooled (0 °C), stirred suspension of sodium hydride (0.5 g of a 70% suspension in oil, 14.5 mmol) in dry THF (10 cm^3) was added dropwise a solution of 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-tribromoethanol¹⁴ (2.7 g, 7 mmol) in dry tetrahydrofuran (THF) (20 cm^3). The resulting mixture was stirred at 0 °C for a

further 15 min. A solution of *p*-toluenesulphonyl chloride (1.9 g, 10 mmol) in THF (10 cm³) was then added and the reaction was allowed to proceed for 4 h at 0 °C. The suspension was then filtered, the filtrate was evaporated under reduced pressure and the residue extracted with chloroform (50 cm³). The chloroform extract was washed with 10% aqueous HCl, then water and was finally dried (anhydrous MgSO₄). Evaporation of solvent left the crude product, which was recrystallized from hexane-chloroform to give 0.76 g (20%) of the *p*-toluenesulphonate **2a** m.p. 99–100 °C (Found: C, 35.25; H, 2.8. C₁₆H₁₅Br₃O₃S requires C, 35.35; H, 2.8%; $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1610, 1510, 1370, 1250, 1170, 960 and 850; $\delta(\text{CDCl}_3)$ 2.3 (3 H, s, ArMe), 3.8 (3 H, s, ArOMe), 5.9 [1 H, s, CH(CBr₃)OTs], 6.8 (2 H, d, J_{AB} 7), 7.2 (2 H, d, J_{AB} 8), 7.5 (2 H, d, J_{AB} 7) and 7.7 (2 H, d, J_{AB} 8).

1-(*p*-Methylphenyl)-2,2,2-tribromoethyl *p*-Toluenesulphonate 2b. This was prepared as described above for compound **2a**, yield 25%, m.p. 171–173 °C (CHCl₃–light petroleum) (Found: C, 36.7; H, 2.8. C₁₆H₁₅Br₃O₃S requires C, 35.1; H, 2.85%; $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1370, 1170, 960, 850 and 800; $\delta[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ 2.2 (3 H, s, ArMe), 2.3 (3 H, s, ArMe), 5.9 [1 H, s, CH(CBr₃)OTs] and 6.9–7.5 (8 H, m, ArH).

1-Phenyl-2,2,2-tribromoethyl *p*-Toluenesulphonate 2c. This was prepared as described above for compound **2a**, yield 75%, m.p. 134–136 °C (CHCl₃–light petroleum) (Found: C, 34.7; H, 2.5. C₁₅H₁₃Br₃O₃S requires C, 35.1; H, 2.5%; $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 1370, 1170, 960 and 850; $\delta_{\text{H}}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ 2.3 (3 H, s, ArMe), 6.0 [1 H, s, CH(CBr₃)OTs], 7.0–7.3 (5 H, m, ArH) and 7.4–7.7 (4 H, m, ArH).

Product Characterization.—The characterization of the solvolysis products was carried out for the acetolysis of 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-tribromo- and 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-trichloroethyl *p*-toluenesulphonates. In both cases, refluxing each of these tosylates (ca. 0.1 g) in acetic acid (5 cm³) until completion of the acetolysis (as shown by TLC) yielded the corresponding 1-(*p*-methylphenyl)-2,2,2-tribromo- and 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-trichloro-ethyl acetates, respectively, as sole products of solvolysis. The identity of these products was established by spectral comparison of the isolated acetates with authentic samples prepared by the action of acetic anhydride on the corresponding trihalogenoethanol.¹⁵

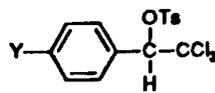
Kinetic Measurements.—Kinetic runs were followed spectroscopically with a Shimadzu 210-A UV-vis. spectrophotometer.

In a typical run, ca. 10 mm³ of a freshly prepared ethanolic solution (ca. 10⁻² mol dm⁻³) of the *p*-toluenesulphonate was added to a thermostatted (± 0.1 °C) water-jacketed cell containing the solvent. After thermal equilibrium was attained, the absorbance variations were recorded at 235 nm for compounds **1** and **2** in ethanol, methanol, TFE, HFP or in aqueous solutions of these alcohols, and at 275 nm for *p*-toluenesulphonate **1a** in acetic acid. A total of 250 absorbance readings, spanning over at least three half-lives, were automatically acquired and processed by means of an iterative kinetic data program (Microquimica) which yielded rate constants with errors < 1%.

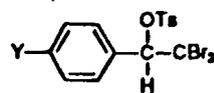
Alternatively, for slower reactions, the rate constants were obtained by applying the Guggenheim method¹⁶ to the absorbance readings of 3 cm³ aliquots of the substrate in the appropriate solvent, sealed in ampoules and withdrawn periodically from a constant temperature bath. Every ampoule withdrawn was immediately frozen and stored until at least twenty absorbance readings had been made over a period of 3–4 half-lives.

Results and Discussion

The solvolysis of the 1-aryl-2,2,2-trihalogenoethyl *p*-toluenesulphonates **1** and **2** was studied at different temperatures in various solvents.



1a Y = OMe
1b Y = Me



2a Y = OMe
2b Y = Me
2c Y = H

In all cases the reactions yielded the corresponding substitution products. Thus, from the acetolysis of **1a** and **2a** in refluxing acetic acid, the corresponding acetates were isolated as sole reaction products.

The solvolytic rate constants are given in Table 1. Estimated rate constants at 25 °C were obtained by extrapolation from the Arrhenius plots of the rate constants at higher temperatures, whenever the reactions were too slow to be followed directly at that standard temperature.

Comparison of the rate constants obtained for the solvolyses of compounds **1a** and **2a** with those reported by Tidwell and co-workers^{6e} for the fluorinated analogue suggests a similar behaviour for these substrates. As expected, the tribromoethyl *p*-toluenesulphonate **2a** solvolyses more readily than the trifluoro- and trichloro- analogues. As an example, the solvolytic rate constant at 25 °C in 80% ethanol reported for the 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-trifluoroethyl *p*-toluenesulphonate^{6e} was $1.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, similar to the value estimated by us for compound **1a** under the same conditions ($7.82 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), and ca. three times smaller than the rate constant obtained for the tribromo analogue **2a** in the same solvent.

Plots of $\log k$ vs. Y_{OTs} values¹⁷ for substrates **1a** and **2a** yield straight lines with good correlation coefficients (Fig. 1). The slopes of these lines yield m_{OTs} values of 0.69 ($r = 0.994$) and 0.70 ($r = 0.990$) for compounds **1a** and **2a**, respectively. As for its fluorinated analogue,^{6e} the point corresponding to the rate constant for acetolysis of the trichloroethyl *p*-toluenesulphonate **1a** was omitted from the correlation, because of the negative

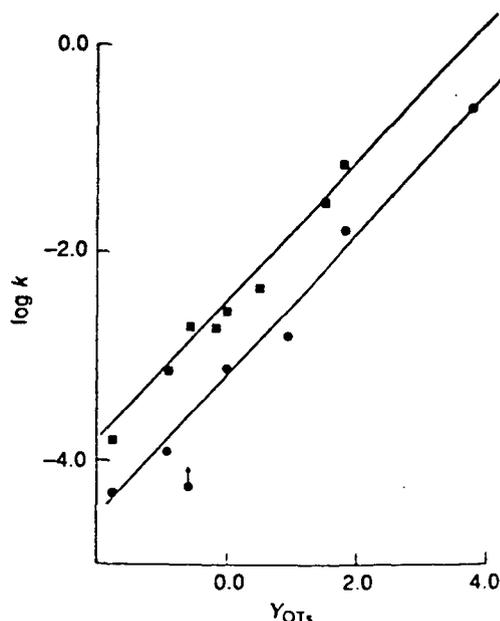


Fig. 1 Plots of $\log k$ vs. Y_{OTs} for the solvolysis of compounds **1** (●) and **2** (■) in various solvents at 25 °C

deviation of this point from the line, arising from protonation of the *p*-OMe substituent in this acidic solvent.

The m_{OTe} value reported for the solvolysis of the 1-(*p*-methoxyphenyl)-2,2,2-trifluoroethyl *p*-toluenesulphonate was 0.76,^{6c} somewhat larger than our values. This would imply that the solvolysis of the fluorinated compound is closer to a pure k_c process than the solvolysis of its chlorinated or brominated analogues. Tidwell and co-workers have indeed contended that, in spite of the rather low value of 0.76, theirs was in fact a pure k_c process.^{6c} In our case, deviation from a pure k_c solvolysis may arise from either solvent participation or anchimeric assistance in the rate-determining carbocation formation. It is difficult to see why backside attack from the solvent would be required in the solvolysis of *p*-toluenesulphonates 1a and 2a and not in the formation of the more electron-demanding, less sterically hindered trifluoromethyl carbocation. Anchimeric assistance by the more polarizable Cl and Br atoms seems to be a better rationalization of the smaller m_{OTe} values. The fact that no rearranged products were detected in the acetolysis of substrates 1a and 2a does not preclude the neighbouring participation of Cl and Br in the formation of the intermediate carbocations. An actual 1,2-halogen shift would mean rearrangement of a destabilized secondary benzyl carbocation $ArCH(CX_3)^+$ to an even less stable primary species $ArCHX-CX_2^+$. The absence of rearranged products arising from such an unfavoured process should not be a surprise.

Hammett plots of $\log k$ vs. σ^+ for substrates 1 and 2 in various solvents (graphs not shown) yield large negative ρ^+ values.

Table 1. Solvolytic rate constants for *p*-toluenesulphonates 1 and 2 at different temperatures and in various solvents

Compound	Solvent	<i>T</i> /°C	<i>k</i> ^a /s ⁻¹
1a	EtOH, 100%	59.0	1.47×10^{-3}
		52.0	7.95×10^{-4}
		42.5	3.10×10^{-4}
		25.0 ^b	4.94×10^{-5}
	EtOH, 80%	61.0	2.43×10^{-2}
		52.0	1.07×10^{-2}
		42.0	4.39×10^{-3}
		25.0 ^b	7.82×10^{-4}
	EtOH, 60%	58.0	2.26×10^{-2}
		52.0	1.62×10^{-2}
		43.0	7.13×10^{-3}
		25.0 ^b	1.54×10^{-3}
	MeOH, 100%	59.0	4.37×10^{-3}
		48.0	1.48×10^{-3}
		41.5	0.76×10^{-3}
		25.0 ^b	1.21×10^{-4}
	TFE	25.0	1.64×10^{-2}
		HFP	25.0
	HOAc	62.0	2.59×10^{-3}
		52.0	9.60×10^{-4}
1b	EtOH, 80%	44.0	4.49×10^{-4}
		25.0 ^b	5.51×10^{-5}
		113.5 ^c	6.62×10^{-4}
		95.5 ^c	8.83×10^{-5}
	EtOH, 60%	83.5 ^c	4.42×10^{-5}
		25.0 ^b	3.52×10^{-6}
		95.5 ^c	5.58×10^{-4}
		85.4 ^c	1.98×10^{-4}
	TFE	75.5 ^c	7.80×10^{-5}
		25.0 ^b	1.64×10^{-7}
		78.0	6.54×10^{-4}
		70.0	2.64×10^{-4}
	HFP	62.0	1.35×10^{-4}
		25.0 ^b	1.77×10^{-6}
		59.0	1.82×10^{-3}
		50.0	1.32×10^{-3}
		40.7	8.85×10^{-4}
		25.0 ^b	4.48×10^{-4}

Table 1. (continued)

Compound	Solvent	<i>T</i> /°C	<i>k</i> ^a /s ⁻¹	
2a	EtOH, 100%	49.5	2.22×10^{-3}	
		39.5	7.93×10^{-4}	
		30.5	3.01×10^{-4}	
		25.0 ^b	1.61×10^{-4}	
	EtOH, 90%	49.7	1.62×10^{-2}	
		39.7	6.95×10^{-3}	
		30.0	3.17×10^{-3}	
		25.0 ^b	2.00×10^{-3}	
		EtOH, 80%	40.0	1.05×10^{-2}
			29.7	4.17×10^{-3}
25.0 ^b	2.81×10^{-3}			
22.0	2.17×10^{-3}			
MeOH, 100%	47.5		6.85×10^{-3}	
	39.5		3.22×10^{-3}	
	30.5	1.31×10^{-3}		
	25.0 ^b	7.37×10^{-4}		
	MeOH, 90%	38.5	7.68×10^{-3}	
		31.5	3.88×10^{-3}	
25.0 ^b		1.87×10^{-3}		
21.5		1.26×10^{-3}		
MeOH, 80%		40.5	1.86×10^{-3}	
		32.0	8.26×10^{-3}	
	25.0 ^b	4.55×10^{-3}		
	21.3	3.26×10^{-3}		
	MeOH, 60%	25.0	3.15×10^{-2}	
		TFE	25.0	7.00×10^{-2}
2b		TFE	59.5	8.93×10^{-4}
		49.0	3.16×10^{-4}	
		40.3	1.23×10^{-4}	
		25.0 ^b	2.12×10^{-5}	
	2c	HFP	25.0	2.55×10^{-3}
		HFP ^d	60.0	7.78×10^{-5}
50.0		4.39×10^{-5}		
40.0		2.33×10^{-5}		
25.0 ^b		8.53×10^{-6}		

^a Rate constants obtained from duplicate runs, unless noted. ^b Values obtained by extrapolation or interpolation from Arrhenius plots of rate constants at other temperatures. The probable uncertainty in the extrapolated values of $\log k_{25}$ from these plots does not exceed 6% in most cases. This result is compatible with the average uncertainty calculated from data reported for analogous studies.^{6c} ^c Rate constants obtained from absorbance readings of sealed aliquots immersed in a constant temperature bath. ^d Rate constants from single runs.

Thus, for the trichloroethyl *p*-toluenesulphonates, ρ^+ values in EtOH, 80% and TFE were -9.2 and -8.5 , respectively. For the solvolysis of the tribromoethyl *p*-toluenesulphonates 2 in TFE and HFP these values were -7.5 and -6.6 , respectively. These figures should be treated with some caution, because of the scarcity of the available points. In fact, these are estimated ρ^+ values, being obtained from only two points each, very much like those reported for the solvolysis of the 1-aryl-2,2,2-trifluoroethyl *p*-toluenesulphonates.^{6c} Nevertheless, two trends emerge from the comparison of our estimated ρ^+ values with those reported under similar conditions by Tidwell and co-workers.^{6c}

For the three series of trihalogeno derivatives, the magnitude of the ρ^+ values decreases with the solvent ionizing power. This is what one would expect from the application of the Hammond postulate to the carbocation formation. In a poorly ionizing solvent like ethanol, this step should be more endergonic than in a powerfully dissociating medium such as HFP. The transition state in the first solvent should therefore occur later, with greater charge development than in HFP.

A second trend emerges from the comparison of the ρ^+ values for the solvolysis of the three trihalogeno derivatives in TFE. The

absolute values of ρ^* decrease from the fluorinated analogue (-9.8)^{6a} to the trichloro- (-8.5) and tribromo-derivative (-7.5), showing that, in this family of carbocations, the destabilizing effect of the CX_3 group upon the neighbouring positive charge increases with the electronegativity of the halogen X.

In conclusion, our results show that the solvolysis of the trihalogeno *p*-toluenesulphonates 1 and 2 takes place via formation of highly electron-demanding carbocations, a process which is very similar to that described for the solvolysis of their trifluoro analogues.^{6a}

Solvolytic rate constants for compounds 1 are close to the values reported for the related fluorinated compounds. The tribromo *p*-toluenesulphonates 2 solvolyse faster. This probably reflects the decreased destabilizing effect of the CBr_3 group upon the adjacent positive charge of the carbocationic intermediate, as compared to the CCl_3 and CF_3 groups. *p*-Toluenesulphonates 1 and 2 are also more prone to anchimeric assistance in the formation of their corresponding carbocations. This conclusion is based upon the m_{OTs} values obtained for these substrates, which are smaller than that reported for the fluorinated analogue. Anchimeric assistance, rather than nucleophilic solvent participation, seems to be responsible for the deviations, implied by these smaller m_{OTs} values, from a pure k_c dissociation process.

Acknowledgements

We are grateful to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for supporting this work.

References

- (a) P. G. Gassman and J. J. Talley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1214; (b) P. G. Gassman, D. A. Dixon and P. A. Charlier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3957; (c) P. G. Gassman, K. Saito and J. J. Talley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7613; (d) P. G. Gassman and K. Saito, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 1311; (e) P. G. Gassman and M. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 3742; (f) P. G. Gassman and T. L. Guggenheim, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 3023; (g) V. V. Krishnamurty, G. K. S. Prakash, P. S. Tyer and G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1575.
- (a) M. N. Paddon-Row, C. Santiago and K. N. Houk *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6563; (b) X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2463; (c) X. Creary and C. C. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4151; (d) X. Creary and C. C. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7123; (e) X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5568; (f) L. H. Dao, M. Maleki, A. C. Hopkinson and E. Lee-Ruff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5237.
- X. Creary and M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 7.
- (a) X. Creary, C. C. Geiger and K. J. Hilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2851; (b) X. Creary and T. L. Underiner, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 2165.
- X. Creary, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi and M. D. Eggers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2435.
- (a) G. Stork and E. W. Lagusch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1216; (b) K. T. Liu and C. F. Sheu, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 4091; (c) A. D. Allen, M. P. Jansen, K. M. Koshy, N. N. Mangru and T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 207; (d) K. T. Liu, M. Y. Kuo and C. F. Shu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 211; (e) A. D. Allen, I. C. Ambidge, C. Che, H. Micheal, R. J. Muir and T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2343; (f) A. D. Allen, R. Girdhar, M. P. Jansen, J. D. Mayo and T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 1324; (g) A. D. Allen, V. M. Kanagasabapathy and T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3470; (h) K. T. Liu and Y. W. Wu, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 3623; (i) J. P. Richard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, **23**, 1768.
- J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1455.
- J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 6735.
- B. L. Jensen and R. E. Counsell, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 835.
- M. Uieara, C. Zucco, D. Zanette, F. Nome and M. C. Rezende, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, 175.
- C. Zucco, C. F. Lima, M. C. Rezende, J. F. Vianna and F. Nome, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 5356.
- J. Druzian, C. Zucco, M. C. Rezende and F. Nome, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 4767.
- A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longman, London, 4th edn., 1978, pp. 268–269.
- H. I. Lins, F. Nome, I. Souza and M. C. Rezende, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1984, 1251.
- J. W. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5059.
- J. W. Moore and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley, New York, 3rd edn., 1981.
- T. W. Bentley and G. E. Carter, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 579.

Paper 0/01382J

Received 30th March 1990

Accepted 22nd August 1990