MARIA AUGUSTA BAPTISTA DE CARVALHO SAMPAIO DE OLIVEIRA

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

REACÇÕES DE REMOÇÃO DE HALOGÉNIO DE HALOGENETOS DE SULFONILO

Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1 9 8 4

MARIA AUGUSTA BAPTISTA DE CARVALHO SAMPAIO DE OLIVEIRA

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

REACÇÕES DE REMOÇÃO DE HALOGÉNIO DE HALOGENETOS DE SULFONILO

Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1 9 8 4

Ã memória de meus Pais

Ao meu Marido

Ãs minhas Filhas

Este trabalho foi realizado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, no âmbito do Centro de Investigação em Química (linha 2 - Mecanismos de Reacções) sob a supervisão do Professor Doutor Carlos Maria Martins da Silva Corrêa.

À saudosa memória do Amigo Professor Doutor Fernando Serrão, a minha sentida homenagem.

Ao Instituto Nacional de Investigçação Científica, agradeço a concessão de uma bolsa de estudos no país, sem a qual não teria sido possível a concretização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Carlos Corrêa o meu reconhecimento e gratidão por me ter incluído no seu grupo de investigadores, pela valiosa orientação, permanente disponibilidade, apoio e amizade demonstrados durante a realização do trabalho conducente a esta dissertação.

Ao Departamento de Quimida da Faculdade de Ciências do Porto agradeço a dispensa do serviço docente; aos meus Colegas o meu reconhecimento pelo apoio e amizade dispensados. Aos Funcionários do Departamento de Química agradeço toda a colaboração prestada.

Aos colegas e amigos Dr^{a}. Adelina Macedo e Dr. José A. Bettencourt Baptista o meu apreço pela valiosa actuação e boa vontade com que deram apoio técnico ao trabalho realizado.

Ao Sr. António Branco Ameixoeira agradeço a paciência e o cuidado com dactilografou esta dissertação.

Finalmente, a todos aqueles que de uma ou de outra forma possibilitaram a concretização deste trabalho, os meus agradecimentos.

ÍNDICE

Pags.

LISTA DE ABREVIATURAS XVI

INTRODUÇÃO XVIII

PARTE I - REACÇÕES HOMOLÍTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMOS HALOGENETOS DE SULFONILO E RADICAIS SULFONILO

1 - REACÇÕES DE TRANFERÊNCIA DE ÁTOMOS 1

1.1 - Reacções de transferência e reacções de substituição 1

1.1.1 - Processos de transferência em reacções de substituição homolítica bimolecular S_H2, e unimolecular, S_H1 1

1.1.2 - Reacções de substituição síncrona bimolecular e reacções de substituição bimolecular em dois processos elementares 3

1.1.3 - Reacções de transferência de hidrogénio e de halogénio. Substituição homolítica bimolecular no carbono. 7

1.1.3 - Evidência para a remoção de iodo 14

1.1.5 - Reacções de substituição por ataque radicalar no halogénio e no carbono 19

1.1.6 - Reacções de substituição por ataque em átomos ligados por ligações múltiplas 20

1.1.6.1 - Reacções de substituição por ataque radicalar no oxigénio 20

1.1.6.2 - Reacções de substituição por ataque radicalar no enxofre 22

1.1.6.3 - Reacções de substituição por ataque radicalar no azoto 24

1.2 - Cinética das reacções de remoção de átomos por radicais livres 24

1.2.1 - Velocidades e reacções de competição 24

1.2.2 - Métodos competitivos na determinação de velocidades específicas de reacções de remoção de hidrogénio 30

1.2.3 - Reactividades relativas intramoleculares. Selectividade relativa 33

1.2.4 - Velocidades específicas e temperatura 35

1.2.5 - Velocidades relativas de reacções que envolvem halogénios e halogenetos de hidrogénio 36

1.3 - Energia de activação das reacções de remoção de átomos 39

1.3.1 - Introdução 39

1.3.2 - Energia da ligação que se rompe e a equação de Evans-Polanyi 40

1.3.3 - A energia da ligação que se forma 48

1.3.4 - Deslocalização electrónica e sua influência na energia da ligação 50

1.3.5 - Efeitos estereoquímicos e sua influência em reacções de transferência radicalar 54

1.3.5.1 - Compressão estereoquímica 54

1.3.5.2 - Inibição estereoquímica de ressonância 57

1.3.5.3 - Impedimento estereoquímico 61

1.3.6 - Efeitos polares em reacções de transferência radicalar 62

1.3.7 - A equação de Hammett em reacções de transferência radicalar 69

1.3.7.1 - Aspectos gerais 69

1.3.7.2 - Contestação da existência de efeitos polares no estado de transição 72

1.3.7.3 - Defesa da existência de efeitos polares no estado de transição 83

1.3.7.4 - Conclusão 100

2 - HALOGENETOS DE SULFONILO E RADICAIS SULFONILO 101

2.1 - Introdução 101

2.2 - Homólise de halogenetos de sulfonilo na presença de metais 101

2.3 - Dismutação de radicais sulfonilo 105

1 - Radicais detectados directamente 105

2 - Radicais detectados indirectamente na presença de fixadores de radicais livres (spin-trapping) 107

2.4 - Reacções de halogenetos de sulfonilo na presença de sais de Cu(I) e Cu(II) 114

2.5 - Reacções de halogenetos de sulfonilo com radicais livres 117

2.5.1 - Reacções com radicais 1-ciano-1-metiletilo 117

2.5.2 - Reacções com radicais fenilo 118

2.5.3 - Reacções com radicais $Et_3Si^{\cdot}$ 121

2.6 - Radicais sulfonilo e remoção de hidrogénio 127

2.7 - Radicais sulfonilo e sua natureza electrófila 130

PARTE II - REACÇÕES DE REMOÇÃO DE HALOGÉNIO DE HALOGENETOS DE DE SULFONILO POR RADICAIS LIVRES

1 - REACÇÕES DE RADICAIS FENILO COM HALOGENETOS DE ARENOSSULFONILO 137

1.1 - Introdução 137

1.2 - Decomposição do PAT na presença de halogenetos de tosilo 138

1.2.1 - Decomposição do PAT na presença de Tol-SO_2Br Resultados e interpretação 138

1.2.2 - Decomposição do PAT na presença de Tol-SO_2I Resultados e interpretação 141

1.2.3 - Conclusão 144

1.2.4 - Pormenores experimentais 147

1.2.4.1 - Reaccão de decomposição de PAT na presença de Tol-SO_2Br Separação e identificação dos produtos 147

A.1 - Identificação do produto sólido X 148

A.2 - Preparação de *p*-toliltrifenilmetilsulfona 154

A.3 - Hidrólise de Tol-SO_2-CPh_3 157

A.4 - Separação dos produtos presentes na solução de decomposição do PAT na presença de Tol-SO_2Br 159

A.5 - Decomposição de PAT em CCl_4 160

1.2.4.2 - Reacção de decomposição de PAT na presença de Tol-SO_2I Identificação dos produtos 160

1.2.4.3 - Decomposição de PAT na presença de Tol-SO_2Br Análise quantitativa dos produtos formados 161

1.2.4.4 - Decomposição do PAT na presença de iodeto de tosilo
Análise quantitativa dos produtos formados 168

B.1 - Análise quantitativa do produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento 168

B.2 - Análise quantitativa da solução 171

1.3 - Reactividades relativas de remoção de halogênio de halogenetos de sulfonilo 174

1.3.1 - Introdução 174

1.3.2 - Resultados obtidos 177

1.3.3 - Interpretação dos resultados 179

1.3.4 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais fenilo derivados do PAT 181

1.3.4.1 - Introdução 181

1.3.4.2 - Reactividades relativas de remoção de Cl, Br e I de halogenetos de tosilo 181

1.3.4.2.1 - Competições entre iodeto de tosilo e brometo de tosilo na ausência de O_2 sob vácuo 182

1.3.4.2.2 - Competições entre iodeto de tosilo e brometo de tosilo sob atmosfera de azoto 183

1.3.4.2.3 - Competições entre brometo de tosilo e cloreto de tosilo 183

1.3.4.2.4 - Competições entre iodeto de tosilo e cloreto de tosilo 184

1.3.4.2.5 - Em resumo 184

1.3.4.3 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo 186

1.3.4.3.1 - Competições entre brometo de benzenossulfonilo e iodeto de tosilo 186

1.3.4.3.2 - Competições entre brometo de p-clorobenzenossulfonilo e iodeto de tosilo 186

1.3.4.3.3 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo 187

1.3.4.3.4 - Competições entre brometo de tosilo e iodeto de tosilo 187

1.3.4.3.5 - Em resumo 187

1.3.5 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais fenilo derivados de fenilazo-*p*-tolilsulfona 188

1.3.5.1 - Introdução 188

1.3.5.2 - Competições entre brometo de tosilo e iodeto de tosilo 189

1.3.5.3 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo 190

1.3.5.4 - Competições entre brometo de benzenossulfonilo e iodeto de tosilo 190

1.3.5.5 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo e iodeto de tosilo 191

1.3.6 - Outras competições com PAT 191

1.3.6.1 - Introdução 191

1.3.6.2 - Competições entre cloreto de benzenossulfonilo e tetrabrometo de carbono 193

1.3.6.3 - Competições entre cloreto de 2-naftalenossulfonilo e tetrabrometo de carbono 194

1.3.6.4 - Competições entre iodeto de tosilo e tetrabrometo de carbono, a 45°C, em CCl_4. Determinação da velocidade específica de remoção de iodo por radicais fenilo de PAT 194

1.3.7 - Pormenores experimentais e cáculos 195

1.3.7.1 - Reacções de competição 195

1.3.7.2 - Cálculos de reactividades relativas 196

1.3.7.3 - Preparação de reagentes 203

1.3.7.3.1 - Síntese de PAT 203

1.3.7.3.2 - Síntese da N-fenil-N'-tritilidrazina 204

1.3.7.3.3 - Síntese do cloreto de trifenilmetano 205

1.3.7.3.4 - Síntese de $Ph-N_2-SO_2-Tol$ 205

1.3.7.3.5 - Síntese dos brometos de arenossulfonilo 205

1.3.7.3.6 - Síntese dos arenossulfinatos de sódio 206

1.3.7.3.7 - Síntese dos cloretos de arenossulfonilo 210

1.3.7.3.8 1.3.7.3.8 - Síntese do iodeto de tosilo 210

1.3.7.3.9 - Síntese do *p*-toluenotiossulfonato de *p*-tolilo 210

2 - REACÇÕES DE RADICAIS 1-CIANO-1-METILETILO COM HALOGENETOS DE ARENOSSULFONILO 211

2.1 - Introdução 211

2.2 - Decomposição de AIBN na presença de halogenetos de tosilo 212

2.2.1 - Decomposição de AIBN na presença de $Tol-SO_2I$ Resultados e interpretação 213

2.2.2 - Decomposição de AIBN na presença de $Tol-SO_2Br$ Resultados e interpretação 216

2.2.3 - Conclusão 219

2.2.4 - Pormenores experimentais 220

2.2.4.1 - Reacção de decomposição de AIBN na presença de $Tol-SO_2I$ Separação e identificação dos produtos 220

A.1 - Identificação do produto sólido 220

A.2 - Separação e identficação dos produtos presentes na solução de decomposição do AIBN na presença de Tol-SO_2I 221

A.3 - Preparação e identificação da 1-ciano-1-metiletil-*p*-tolilsulfona 224

2.2.4.2 - Reacção de decomposição de AIBN na presença de Tol-SO_2Br
Identificação dos produtos 229

2.2.4.3 - Decomposição de AIBN na presença de Tol-SO_2I
Análise quantitativa dos produtos formados 230

B.1 - Análise quantitativa do produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento 230

B.2 - Análise quantitativa da solução 230

2.2.4.4 - Decomposição do AIBN na presença de brometo de tosilo
Análise quantitativa dos produtos formados 234

C.1 - Análise quantitativa do produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento 234

C.2 - Análise quantitativa da solução 234

2.3 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo por radicais 1-ciano-1-metiletilo 237

2.3.1 - Introdução 237

2.3.2 - Resultados obtidos 238

2.3.3 - Interpretação dos resultados 240

2.3.4 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais 1-ciano-1-metilo 240

2.3.4.1 - Introdução 240

2.3.4.2 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo 242

2.3.4.3 - Competições entre brometo de tosilo e iodeto de tosilo 242

2.3.4.4 - Competições entre brometo de benzenossulfonilo e iodeto de tosilo 243

2.3.4.5 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo e iodeto de tosilo 244

2.3.5 - Pormenores experimentais e cálculos 244

2.3.5.1 - Reacções de competição 244

2.3.5.2 - Cálculos e reactividades relativas 244

2.3.5.3 - Preparação de reagentes 246

2.3.5.3.1 - Síntese de 2-iodo-2-metilpropanonitrilo e de 2-bromo-2-metilpropanonitrilo 246

2.3.5.3.2 - Síntese de TMSN 247

2.3.5.3.3 - Síntese de Tol-SO_3Me 247

2.3.5.3.4 - Síntese do Tol-S-S-Tol 248

2.3.5.3.5 - Síntese do iodeto de isopropilo 248

3 - REACÇÕES DE RADICAIS BENZILO COM HALOGENETOS DE SULFONILO 249

3.1 - Introdução 249

3.2 - Decomposição do fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo 251

3.2.1 - Resultados e interpretação 251

3.2.2 - Conclusão 255

3.2.3 - Pormenores experimentais 260

3.2.3.1 - Separação e identificação dos produtos da reacção de fenilperacetado de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo 260

A - Tentativas de síntese de 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona 264

A.1 - Por reacção de isobutileno com iodeto de tosilo 264

A.2 - Por reacção do isobutileno com iodeto de tosilo na presença de Cu em excesso 268

A.3 - Por desidroalogenação da 2-iodo-2-metilpropil-*p*-tolilsulfona 268

A.4 - Reacção de iodeto de tosilo com cloreto de metalilo 271

A.5 - Reacção de *p*-toluenossulfinato de sódio com cloreto de metalilo 272

3.2.3.2 - Análise quantitativa dos produtos formados 277

3.3 - Reactividades relativas de remoção de halogénio de halogenetos de areno- e alcanossulfonilo por radicais benzilo 279

3.3.1 - Introdução 279

3.3.2 - Resultados obtidos 281

3.3.3 - Interpretação dos resultados 284

3.3.4 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais benzilo 288

3.3.4.1 - Introdução 288

3.3.4.2 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo 289

3.3.4.2.1 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de tritilo 290

3.3.4.2.2 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo e cloreto de tritilo 291

3.3.4.2.3 - Competições entre brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo e cloreto de tritilo 291

3.3.4.3 - Reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de areno- e alcanossulfonilo 292

3.3.4.3.1 - Competições entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e brometo de tosilo 293

3.3.4.3.2 - Competições entre cloreto de tosilo e brometo de tosilo 293

3.3.4.3.3 - Competições entre cloreto de benzenossulfonilo e brometo de tosilo 294

3.3.4.3.4 - Competições entre cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo e brometo de tosilo 294

3.3.4.3.5 - Competições entre cloreto de metanossulfonilo e brometo de tosilo 295

3.3.4.3.6 - Competições entre cloreto de hexadecanossulfonilo e brometo de tosilo 295

3.3.4.3.7 - Competições entre cloreto de 2-naftalenossulfonilo e brometo de tosilo 296

3.3.4.3.8 - Em resumo 296

3.3.5 - Pormenores experimentais e cálculos 297

3.3.5.1 - Reacções de competição 297

3.3.5.2 - Cálculos e reactividades relativas 297

3.3.5.3 - Preparação de reagentes 297

3.3.5.3.1 - Síntese do fenilperacetato de *tert*-butilo 297

3.3.5.3.2 - Síntese do cloreto de fenilacetilo 299

3.3.5.3.3 - Síntese de hidroperóxido de *tert*-butilo 299

3.3.5.3.4 - Síntese de fenilacetato de metilo 300

3.3.5.3.5 - Síntese da benzil-*p*-tolilsulfona 300

4 - REACÇÕES DE RADICAIS TRICLOROMETILO COM HALOGENETOS DE SULFONILO 301

4.1 - Introdução 301

4.2 - Resultados obtidos 303

4.3 - Interpretação dos resultados 304

4.4 - Reacções de competição de cloretos de arenossulfonilo na presença de radicais triclorometilo 306

4.4.1 - Introdução 306

4.4.2 - Reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de arenossulfonilo por radicais $Cl_3C^{\cdot}$. Resultados 308

4.4.2.1 - Competições entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo 309

4.4.2.2 - Competições entre cloreto de *m*-nitrobenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenezenossulfonilo 308

4.4.3 - Pormenores experimentais 310

4.4.3.1 - Estudo das condições experimentais em que deveriam realizar-se as reacções de competição 310

A - Reacções realizadas em benzeno na presença de radiação UV, a temperatura ambiente 311

B - Reacções realizadas na presença de luz visível, a 70°C 311

B_1 - Experiências realizadas em proporções molares de halogenetos|$CBrCl_3$ 1:1 312

B_2 - Experiências realizadas na presença de excesso de $CBrCl_3$ 312

B_3 - Acção do PhCl 312

4.4.3.2 - Reacções de competição 313

4.4.3.3 - Cálculo de reactividades relativas 313

4.5 - Legitimidade da comparação dos resultados obtidos com os anteriores resultados obtidos com os outros radicais 314

4.5.2 - Competições entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo 315

5 - CONCLUSÃO 317

6 - ORIGEM, CARACTERÍSTICAS E PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES 318

7 - NOTAS SOBRE ESPECTROMETRIA, CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E CAMADA FINA E OUTRAS 320

BIBLIOGRAFIA 321

LISTA DE ABREVIATURAS

Ac	Acetilo
AIB	Azoisobutano
AIBN	Azoisobutironitrilo
Ar	Arilo
BEPH	*tert*-Butilperexanoato
BDE	Energia de dissociação de ligação
BPP	*tert*-Butilperoxipivalato
Bu	Butilo
Bu^t	*tert*-Butilo
Bu^tO	*tert*-Butoxi
Bz	Benzoílo
CCF	Cromatografia em camada fina
CFG	Cromatografia em fase gasosa
CIDNP	Polarização nuclear dinâmica quimicamente induzida
chgH	Base conjugada de cicloexanediona dioxima
cps	Ciclos por segundo
D(A-B)	Energia de dissociação da ligação assinalada
dmgH	Base conjugada da dimetilglióxima
Ea	Energia de activação
El	Electrófilo
EP^a	Efeito polar no estado inicial
$EP^{\ddagger}$	Efeito polar no estado de transição
ET	Estado de Transição
Et	Etilo

HFA	Hexafluoroacetona
IBD	Dicloreto de iodobenzeno
IV	Infravermelho
Me	Metilo
mT	Militesla
Nu	Nucleófilo
PAT	Fenilazotrifenilmetano
p.e.	Ponto de ebulição
PI	Padrão interno
p.f.	Ponto de fusão
Ph	Fenilo
p.p.m.	Partes por milhão
Pr	Propilo
Pr^{i}	*iso*-Propilo
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPE	Ressonância paramagnética electrónica
SETS	Efeito polar dos substituintes no estado de transição
S_H1	Substituição homolítica unimolecular
S_H2	Substituição homolítica bimolecular
SR	Selectividade relativa
TMSN	Tetrametilsuccinonitrilo
Tol	Tolilo
Ts	Tosilo
U	1-Undecilo
UCO_2	1-Undecilcarbonilo
UV	Ultravioleta

I N T R O D U C Ã O

O nosso grupo de investigação tem-se dedicado ao estudo das relações entre estrutura e reactividade em reacções de adição de radicais sulfonilo a estirenos e fenilacetilenos.

Os elevados rendimentos em aductos encontrados nessas reacções e a pequena, senão inexistente, tendência para polimerização levaram a pressupor elevadas velocidades dos processos de propagação da cadeia, em que radicais do tipo $R\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HPh$ e $R\text{-}CH\text{=}\dot{C}Ph$ vão remover halogénio do halogeneto de sulfonilo usado como precursor de radicais sulfonilo.

§ A finalidade do presente trabalho consistiu no estudo dessas reacções de remoção de halogénio, em especial sob o ponto de vista de estrutura e reactividade. Seria, efectivamente, interessante saber quais os factores que favoreciam a formação de radicais sulfonilo a partir deste género de precursores.

A dissertação está estruturada em duas partes:

- A primeira consiste numa revisão bibliográfica dos estudos já efectuados (sobre reacções de transferência de átomos, reacções de halogenetos de sulfonilo e propriedades dos radicais sulfonilo) que se consideraram importantes para a interpretação e conclusões a tirar dos resultados experimentais que se obtiveram.

- A segunda parte consiste naquilo a que é vulgar chamar-se "a contribuição pessoal", isto é, a parte experimental, a interpretação dos resultados e as conclusões.

Iniciou-se a investigação estudando reacções de radicais livres ($Ph^{\cdot}$, $Me_2\dot{C}CN$ e $PhCH_2^{\cdot}$) com diversos halogenetos de sulfonilo, identificando e doseando os protudos das reacções e propondo em seguida um mecanismo plausível.

Determinaram-se, em seguida, reactividades relativas de remoção de cloro, bromo e iodo dos correspondentes halogenetos de tosilo, por radicais fenilo provenientes do PAT.

Determinaram-se, também, reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo substituidos no anel, por radicais fenilo (de PAT e de $Ph-N_2-SO_2-Tol$), por radicais 1-ciano-1-metiletilo (de AIBN) e por radicais benzilo (de $Ph-CH_2-CO_3CMe_3$).

Determinou-se a velocidade específica de remoção de iodo de iodeto de tosilo a 45°C, por radicais fenilo (PAT) com base em reacções de competição com CBr_4.

Alargou-se o estudo a reactividades relativas de remoção de cloro de alguns cloretos de areno- e alcanossulfonilo, por radicais fenilo, benzilo e triclorometilo (de $CBrCl_3$).

P A R T E I

REACÇÕES HOMOLÍTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMOS.
HALOGENETOS DE SULFONILO E RADICAIS SULFONILO

1 - REACÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMOS

1.1 - Reacções de transferência e reacções de substituição

1.1.1 - Processos de transferência em reacções de substituição homolítica bimolecular, S_H2, e unimolecular, S_H1

As reacções de substituição homolítica são, genericamente, reacções radicalares em que um átomo ou grupo de átomos de uma dada molécula (substracto) é substituído por outro[1].

Por exemplo, a reacção

$$C_6H_5-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-CH_2Br + HBr \qquad (1)$$

em que um átomo de hidrogénio da molécula do tolueno é substituído por um átomo de bromo, é uma reacção de substituição homolítica.

Como grande parte das reacções homolíticas, a bromação do tolueno (1) é uma reacção em cadeia

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br^{\bullet} \qquad (1a)$$

$$Br^{\bullet} + C_6H_5-CH_3 \longrightarrow HBr + C_6H_5-CH_2^{\bullet} \qquad (1b)$$

$$C_6H_5-CH_2^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2Br + Br^{\bullet} \qquad (1c)$$

$$C_6H_5-CH_2^{\bullet} + Br^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5-CH_2Br \qquad (1d)$$

$$2C_6H_5-CH_2^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5 \qquad (1e)$$

$$2Br^{\bullet} \longrightarrow Br_2 \qquad (1f)$$

em que a transformação de reagentes em produtos ocorre nos processos de propagação (1b) e (1c) que são reacções de transferência. Por esta razão, ao tratar de reacções deste tipo, muitas vezes, apenas se faz referência aos processos de propagação.

No processo elementar (1b), dá-se a transferência de um átomo de hidrogénio da molécula do tolueno para o átomo de bromo, originando uma molécula de brometo de hidrogénio e um radical benzilo; no processo elementar (1c), dá-se a transferência de um átomo de bromo do bromo molecular, para o radical benzilo, originando uma molécula de brometo de benzilo.

Processos elementares deste tipo, em que se dá a transferência de um átomo (ou de um grupo de átomos) de uma dada molécula, para outra molécula ou radical, designam-se por reacções de transferência de átomo (ou de transferência de grupo).

Ainda a propósito da reacção (1), dir-se-á que ela constitui um exemplo duma reacção de substituição homolítica bimolecular, S_H2, uma vez que o passo limitante da velocidade é o processo elementar bimolecular (1b).

Quando o passo limitante da velocidade é um processo elementar unimolecular, as reacções designam-se por reacções de substituição homolítica unimoleculares, S_H1.

Um exemplo típico é o da decomposição térmica de alguns iniciadores de reacções homolíticas, peróxidos e perésteres, em condições experimentais apropriadas.

Refira-se como exemplo a decomposição térmica do peróxido de acetilo em solventes inertes (isto é, sem capacidade de induzirem a decomposição do peróxido). Os produtos principais da decomposição são metano e dióxido de carbono:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{RH} 2CH_4 + 2CO_2 \qquad (2)$$

A reacção inicia-se com a decomposição unimolecular do peróxido (passo limitante da velocidade); posteriormente dá-se a transferência de hidrogénio do solvente, formando-se metano:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{lento}]{\text{mais}} (2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\bullet}) \longrightarrow 2CH_3^{\bullet} + CO_2 \qquad (2a)$$

$$CH_3^{\bullet} + RH \longrightarrow CH_4 + R^{\bullet} \qquad (2b)$$

$$2R^{\bullet} \longrightarrow R_2 \qquad (2c)$$

As reacções S_H2 são muito mais vulgares que as reacções S_H1.

1.1.2 - Reacções de substituição síncrona bimolecular e reacções de substituição bimolecular em dois processos elementares

Considere-se a reacção

$$\underset{(a)}{H^\bullet} + \underset{(b)\ (c)}{H—H} \longrightarrow \underset{(a)\ (b)}{H—H} + \underset{(c)}{H^\bullet} \qquad (3)$$

A energia de activação deste processo elementar é de 7 kcal mol^{-1}, ou seja, apenas 7% da energia requerida para dissociar a molécula de hidrogénio (104 kcal mol^{-1}).

Sendo assim, parece pouco provável que a substituição homolítica descrita pela equação (3) siga um mecanismo S_H1 [equações (3a) e (3b)]

$$\underset{(b)\ (c)}{H—H} \not\longrightarrow \underset{(b)}{H^\bullet} + \underset{(c)}{H^\bullet} \qquad (3a)$$

$$\underset{(a)}{H^\bullet} + \underset{(b)}{H^\bullet} \not\longrightarrow \underset{(a)\ (b)}{H—H} \qquad (3b)$$

Com efeito, admite-se que a reacção (3), assim como todas as reacções de transferência de hidrogénio, se dão num só processo elementar (concerted process) representado pela equação (3c)

$$\underset{(a)}{H^\bullet} + \underset{(b)\ (c)}{H—H} \longrightarrow \underset{(a)\ (b)\ (c)}{\left[H...H...H\right]^{\bullet\ddagger}} \longrightarrow \underset{(a)\ (b)}{H—H} + \underset{(c)}{H^\bullet} \qquad (3c)$$

em que a substituição dos átomos é síncrona, isto é, o átomo que abandona o substracto desliga-se ao mesmo tempo que o grupo atacante forma a nova ligação.

Reacções de substituição homolítica, em que a transferência de átomo ou grupo ocorre segundo um mecanismo semelhante ao acabado de descrever, dizem-se reacções de substituição síncrona bimolecular, S_H2.

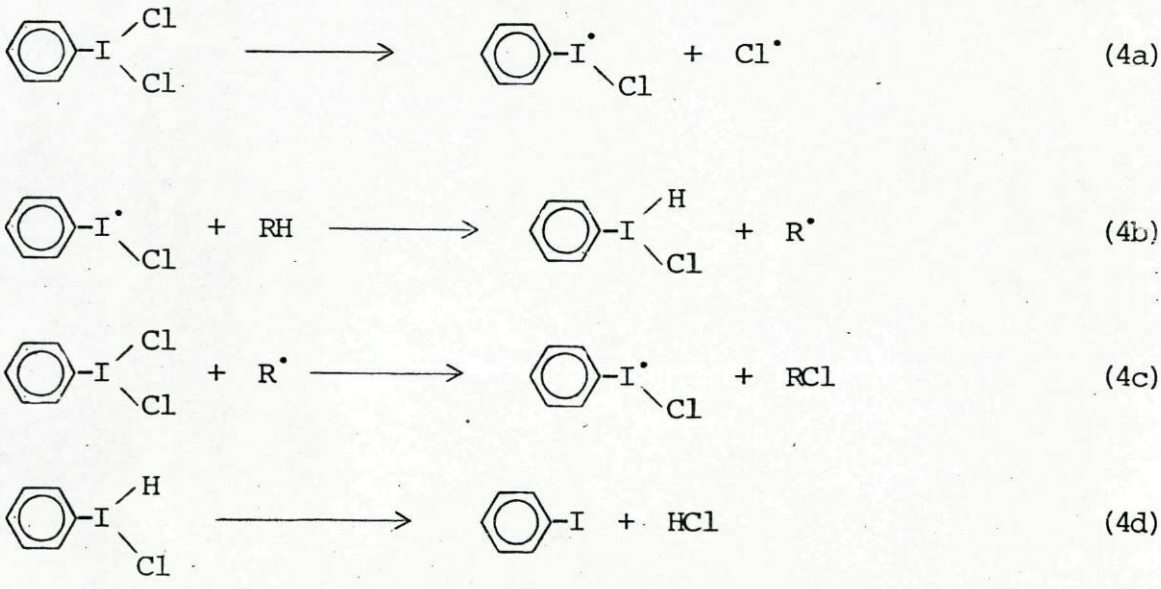
Quando o átomo transferido ou removido é um átomo de halogénio, o mecanismo mais usual da substituição é também uma substituição bimolecular síncrona. Neste caso pode também acontecer que o complexo activado

(R····Ẋ····R') tenha uma vida média suficiente para que possa considerar-se como um intermediário, (R-Ẋ-R'). Se o complexo activado tiver uma vida média superior a 10^{-13} segundos, deve considerar-se que a transferência do halogénio ocorre passo a passo, com a formação de um intermediário, ou seja, em dois processos elementares.[2]

A hipótese de existência de um mecanismo alternativo deste tipo, para as reacções de substituição que envolvem transferência de halogénio, tem sido verificada por vários investigadores. Assim, Russell[3], ao estudar o efeito de solventes na cloração fotoquímica do 2,3-dimetilbutano com cloro molecular, verificou que em reacções em que era usado iodobenzeno como solvente, a "selectividade relativa" de remoção de hidrogénios terciários relativamente a primários era de 31:1 enquanto que em tetracloreto de carbono, era apenas de 5:1.

Verificou, ainda, que os rendimentos em halogenetos de alquilo obtidos eram baixos. Para explicar estes resultados, Russell propôs que as espécies propagadoras da cadeia eram os radicais Ph-Ï-Cl (derivados do solvente e do $Cl^{\bullet}$) e que estes radicais devem ser removedores de hidrogénio extremamente selectivos.

Numa tentativa de gerar radicais Ph-Ï-Cl, Banks, Huyser e Kleinburg[4] fotolizaram dicloreto de iodobenzeno (IBD) em 2,3-dimetilbutano e verificaram que a selectividade do radical formado era de facto muito elevada visto que não encontraram, como produto de halogenação, o halogeneto correspondente à remoção de hidrogénio primário. Consideraram o radical Ph-Ï-Cl como o único agente propagador da cadeia, de acordo com o mecanismo (4a-4d).



(4a)

(4b)

(4c)

(4d)

Um mecanismo alternativo (também compatível com os produtos encontrados mas não com a selectividade encontrada por Huyser) pode descrever-se pela sequência das equações 5, em que os átomos de cloro são os agentes removedores de hidrogênio e o agente propagador da cadeia é o dicloreto de iodobenzeno [equação (5e)] ou o cloro molecular [equação (5d)].

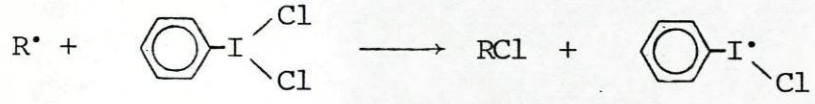


(5a)

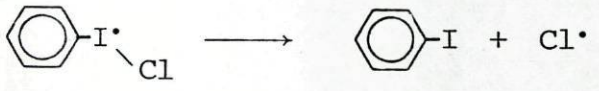
$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet} \qquad (5b)$$

$$Cl^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + HCl \qquad (5c)$$

$$R^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl^{\bullet} \qquad (5d)$$



(5e)



(5f)

Uma combinação dos dois mecanismos está igualmente de acordo com a hipótese de Russell[3].

Posteriormente, Tanner e Bostelen[5] reinvestigaram o mecanismo da cloração com dicloreto de iodobenzeno (IBD). Encontraram, como produto da fotocloração (luz visível) do cicloexano com IBD (40°C em CCl_4), cloreto de cicloexilo (com rendimentos elevados), pequenas quantidades de clorobenzeno e iodeto de cicloexilo, assim como quantidades menores de produtos resultantes da fotólise ou termólise do próprio IBD.

O iodeto de cicloexilo e o clorobenzeno podem ter resultado de uma reacção de substituição por átomos de cloro no iodobenzeno [equação (6a)], tendo este resultado da reacção do IBD com o substracto

$$C_6H_5I + Cl^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5Cl + I^{\bullet} \qquad (6a)$$

$$2I^{\bullet} \longrightarrow I_2 \qquad (6b)$$

$$R^{\bullet} + I_2 \longrightarrow RI + I^{\bullet} \qquad (6c)$$

A fotoalogenação do n-butano e do 2,3-dimetilbutano realizada nas mesmas condições experimentais referidas para cicloexano, confirma os resultados de Huyser, isto é, que o Ph-$\dot{I}$-Cl é um radical removedor de hidrogénio muito selectivo. Na tabela 1, estão representados os valores de selectividade, por átomo de hidrogénio, da halogenação destes dois substractos, bem como os resultados obtidos com outros agentes de halogenação.

Tabela 1 - Comparação de selectividades de vários reagentes de cloração, para hidrogénios primários, secundários e terciários.
(Fotoiniciação; solvente CCl_4; razão substracto: reagente = 10:1)

Agente cloração (temp. em ^0C)	Selectividade		
	$-CH_3$	$\diagdown CH_2$	$-\!\!\diagdown CH$
Cl_2 (27)[5,6]	1	3,9	5,1
$^tC_4H_9OCl$ (40)[5,7]	1	8	44
$PhICl_2$ (40)[5]	1	21	368

No estudo de reactividades relativas na halogenação de hidrocarbonetos com IBD (calculadas a partir do desaparecimento dos reagentes) obtiveram-se resultados diferentes em relação aos resultados obtidos na fotocloração com cloro molecular, em condições semelhantes. Destes resultados Tanner concluiu que as halogenações fotoquímicas que realizou com IBD deverão ocorrer de acordo com o mecanismo descrito pela sequência das equações (4a) a (4d), proposto por Huyser[4], em que o agente removedor de hidrogénio é o radical Ph-$\dot{I}$-Cl, altamente selectivo neste tipo de reacções.

1.1.3 - Reacções de transferência de hidrogénio e de halogénio. Substituição homolítica bimolecular no carbono

Considere-se a reacção do hidrogénio atómico com o metano. O átomo de hidrogénio tanto pode atacar directamente um átomo de hidrogénio [equação (7)], como o átomo de carbono [equação (8)]:

$$\underset{(a)}{H^{\bullet}} + \underset{(a)}{H}\overset{(b)}{\frown}\underset{(b)}{CH_3} \longrightarrow \underset{(a)}{H}\overset{(b)}{\frown}\underset{(b)}{H} + \underset{(b)}{CH_3^{\bullet}} \qquad \Delta H \simeq 0 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (7)$$

$$\underset{(a)}{H^{\bullet}} + \underset{(a)}{CH_3}\overset{(b)}{\frown}\underset{(b)}{H} \longrightarrow \underset{(a)}{H}\overset{(b)}{\frown}\underset{(b)}{CH_3} + \underset{(b)}{H^{\bullet}} \qquad \Delta H \simeq 0 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (8)$$

A velocidade específica do processo (7), a temperaturas compreendidas entre 426-747K determinada a partir da medição da concentração de átomos de hidrogénio por RPE[8], tem o valor

$$k_7 = 6{,}9 \pm 0{,}6 \times 10^{13} \exp\left[(-11800 \pm 200)/(RT)\right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

isto é

$$Ea = 11{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

e

$$\Delta H = -1{,}0 \pm 1{,}5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

considerando

$$D(H\text{-}H) = 104{,}2 \text{ kcal mol}^{-1}; \quad D(CH_3\text{-}H) = 103 \pm 1{,}5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

A reacção (8) só é importante com átomos animados de elevada energia cinética. Na realidade, estudos da reacção de átomos de trítio (T) com metano deuterado[9] (CD_4)

$$T^{\bullet} + CD_4 \longrightarrow DT + CD_3^{\bullet} \qquad (9)$$

$$T^{\bullet} + CD_4 \longrightarrow CD_3T + D^{\bullet} \qquad (10)$$

em que os átomos de trítio resultam da fotólise de brometo de trítio (TBr) a vários comprimentos de onda, revelaram que a quantidade de CD_3T formada segundo (8) era desprezável quando a reacção era realizada a comprimentos de onda superiores a 2288Å (a que correspondem energias cinéticas dos átomos de trítio inferiores a 1,5 e.V = 34,59 kcal mol^{-1}).

À medida que aumenta a energia dos átomos de trítio, aumenta a razão CD_3T/DT, ou seja, a extensão da reacção de ataque no carbono (figura 1).

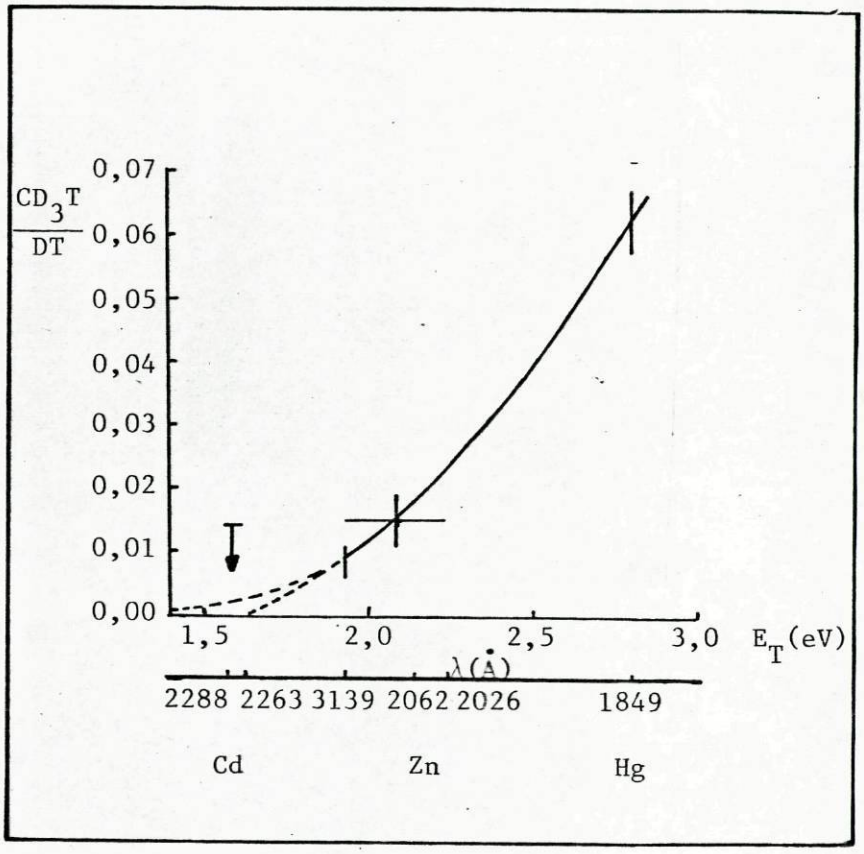
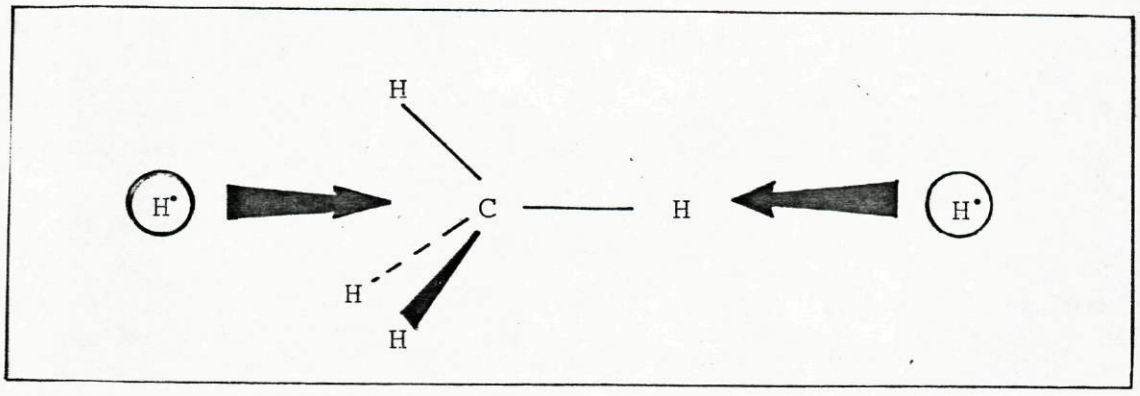


Figura 1 - Energia mínima dos átomos de trítio para a substituição de T por D em CD_4. Fotólise de TBr a vários comprimentos de onda.

As energias referidas estão de acordo com cálculos teóricos[10] das barreiras de energia potencial para ataque no hidrogénio (17 kcal mol^{-1}) e no carbono (42 kcal mol^{-1}), sendo o ataque segundo a direcção da ligação C-H, pelo lado do hidrogénio e pelo lado do carbono, respectivamente.



Os resultados acabados de mencionar, enquadram-se na seguinte regra geral: quando um radical X• ataca um substracto orgânico RCH_2Y, o ataque em Y (hidrogénio, halogénio, enxofre, fósforo ou átomo de um centro insaturado) é favorecido relativamente ao ataque no átomo de carbono[11] [equação (11)]

$$X^{\bullet} + RCH_2Y \longrightarrow RCH_2X + Y^{\bullet} \qquad (11)$$

Assim, na reacção de radicais alquilo com ligações carbono-hidrogénio de hidrocarnetos saturados, o átomo transferido é sempre o átomo de hidrogénio[2] [equação (12)]

$$R'^{\bullet} + H\text{-}R \longrightarrow R'\text{-}H + R^{\bullet} \qquad (12)$$

$$R'^{\bullet} + R\text{-}H \longrightarrow R'\text{-}R + H^{\bullet} \qquad (13)$$

O ataque no átomo de carbono [equação (13)] é geralmente um processo mais endotérmico do que o ataque directo no hidrogénio, como se pode ver na tabela 2.

Tabela 2 - Valores de ΔH^0 (a) em reacções de radicais alquilo com hidrocarbonetos saturados (kcal mol^{-1})

Radical livre R'•	Hidrocarboneto R-H	Ataque no H ΔH^0	Ataque no C ΔH^0
$CH_3^•$	CH_4	0	+16
$CH_3^•$	C_2H_6	-6	+13
$C_2H_5^•$	CH_4	+6	+19
$C_2H_5^•$	C_2H_6	0	+11

(a) Calculados a partir das energias de dissociação das ligações

Mesmo em processos atérmicos, como os referidos nas equações (7) e (8), o ataque no hidrogénio é preferido em relação ao carbono (devido às diferenças nas energias de activação como já foi referido).

Vê-se assim que além da diferença de entalpias dos processos referentes ao ataque de um dado radical nas duas extremidades duma dada ligação C-Y, outros factores deverão influenciar a preferência observada. Genericamente podemos prever que, quando os dois processos alternativos de ataque apresentam variações de entalpia comparáveis, o ataque é mais provável em Y do que no átomo de carbono (protegido por quatro ligações) especialmente se Y for um átomo ligado por uma ligação simples, como o hidrogénio e os halogénios.

Com efeito, verifica-se experimentalmente que, quando um radical livre ataca uma ligação carbono-halogénio, o átomo transferido é o atomo de halogénio [equação (14)] mesmo quando o processo é menos exotérmico que o ataque no átomo de carbono[2] [equação (15)].

$$R'^{•} + X\text{-}R \longrightarrow R'\text{-}X + R^{•} \qquad (14)$$

$$R'^{•} + R\text{-}X \longrightarrow R'\text{-}R + X^{•} \qquad (15)$$

Apresentam-se alguns exemplos na tabela 3.

Tabela 3 - Valores de ΔH^0 (a) em reacções de radicais alquilo com halogenetos de alquilo (kcal mol^{-1})

Radical livre R'•	Halogeneto X-R	Ataque no X ΔH^0	Ataque no C ΔH^0
$CH_3^•$	$Cl-CH_3$	0	-4
$C_2H_5^•$	$Cl-CH_3$	+3	-1
$C_2H_5^•$	$Cl-C_2H_5$	0	-6
$CH_3^•$	$Br-CH_3$	0	-18
$C_2H_5^•$	$Br-CH_3$	+1	-15
$CH_3^•$	$I-CH_3$	0	-31,7
$C_2H_5^•$	$I-CH_3$	+3,3	-28,7

(a) Calculados a partir das energias de dissociação das ligações

Os processos de transferência de átomos ligados por uma ligação simples por ataque radicalar directo, como as reacções (12) e (14), também se costumam designar por reacções de remoção (remoção de hidrogénio e remoção de halogénio, respectivamente).

Também as reacções de substituição radicalar em átomos como enxofre, fósforo, oxigénio e outros, ocorrem de preferência ao ataque do radical no átomo de carbono a que estão ligados. Assim, por exemplo

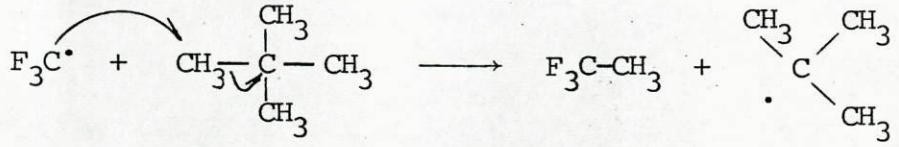
$$Me^• + BEt_3 \longrightarrow MeBEt_2 + Et^• \qquad (16)$$

$$Bu^tO^• + Me_3P \longrightarrow Bu^tOPMe_2 + Me^• \qquad (17)$$

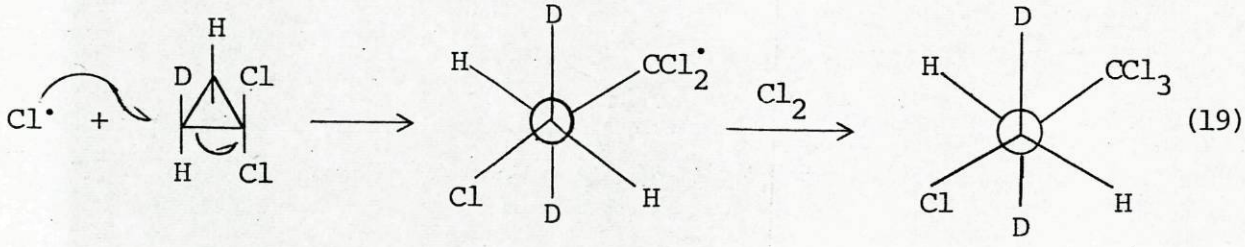
(em 1.1.6 referir-se-ão outros exemplos)

Ingold e Roberts[12] consideram que a preferência observada pode ser atribuída à existência, nesses átomos, de orbitais p ou d vazias disponíveis para coordenarem com o radical atacante, antes de se romper a ligação com o grupo que abandona o substracto.

As reacções S_H2 num átomo de carbono saturado com hibridação sp^3, rodeado por quatro ligações e sem orbitais disponíveis para coordenação com o radical atacante, são de facto muito raras nos sistemas estudados até à data. Os poucos exemplos conhecidos incluem a reacção em fase gasosa do radical trifluorometilo com neopentano[13] [equação (18)] e a reacção em solução de ataque do átomo de cloro no C-2 do 1,1-diclorociclopropano[14] [equação (19)]

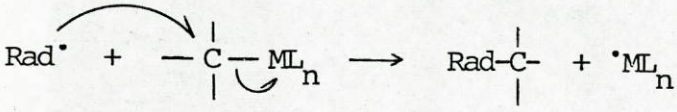


(18)



(19)

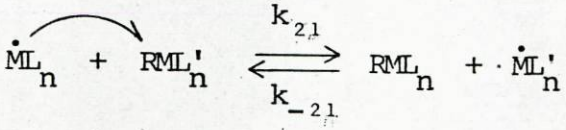
Mais recentemente foram estudados outros casos de ataque radicalar no C_α de ligandos orgânicos, R, de certos complexos organometálicos, RML_n,



(20)

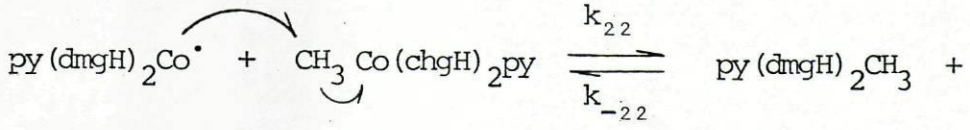
em que a ligação carbono-metal é fraca, conduzindo a processos exotérmicos ou atérmicos para a maioria dos radicais atacantes que atacarão de preferência o carbono devido ao facto do metal estar muito mais protegido.

No entanto, só no caso de deslocamento de radicais metálicos, ML'_n, por outros radicais metálicos, ML_n, é que há evidência para a ocorrência de um mecanismo S_H2 em que o ataque se dá no carbono α[11]:



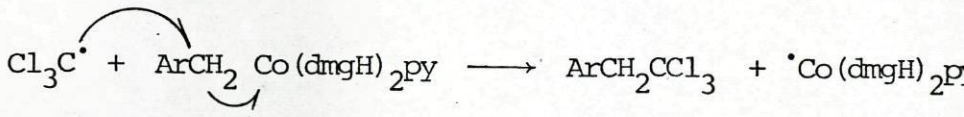
(21)

Reacções deste tipo ocorrem com complexos orgânicos de Co(III) (cobalóximas) e correspondentes radicais metálicos, complexos de Co(II)[15]. Assim por exemplo*:

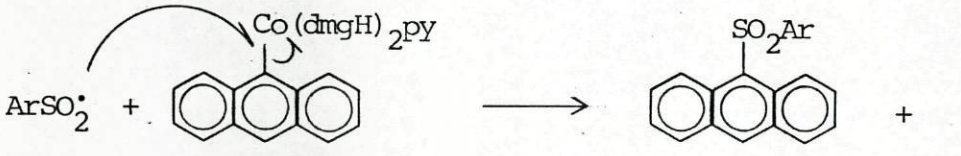


$$py(dmgH)_2Co^{\bullet} + CH_3Co(chgH)_2py \underset{k_{-22}}{\overset{k_{22}}{\rightleftharpoons}} py(dmgH)_2CH_3 + {}^{\bullet}Co(chgH)_2py \qquad (22)$$

Quando o radical que reage com a cobalóxima é um radical orgânico, como por exemplo nas reacções (23)[16] e (24)[11]

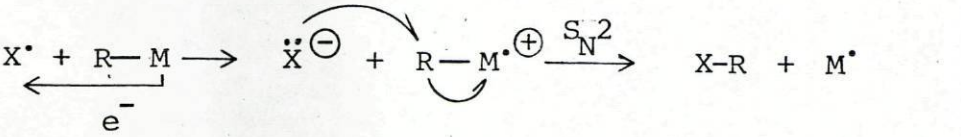


$$Cl_3C^{\bullet} + ArCH_2Co(dmgH)_2py \longrightarrow ArCH_2CCl_3 + {}^{\bullet}Co(dmgH)_2py \qquad (23)$$



$$ArSO_2^{\bullet} + \text{(Co(dmgH)}_2\text{py-naftaleno)} \longrightarrow \text{(SO}_2\text{Ar-naftaleno)} + \dot{C}o(dmgH)_2py \qquad (24)$$

persiste a dúvida entre a ocorrência de um mecanismo S_H2 ou de um mecanismo de transferência electrónica seguida de S_N2, do tipo:



$$X^{\bullet} + R{-}M \underset{e^-}{\rightleftharpoons} \ddot{X}^{\ominus} + R{-}M^{\bullet\oplus} \xrightarrow{S_N2} X{-}R + M^{\bullet} \qquad (25)$$

---

* dmgH = base conjugada de dimetilglióxima

chgH = base conjugada de ciclohexanediona dioxima

1.1.4 - Evidência para a remoção de iodo

Evidência directa para a remoção de iodo de iodetos de alquilo, por radicais alquilo, foi obtida por estudos de CIDNP (polarização nuclear dinâmica quimicamente induzida) realizados por Ward e colaboradores[17], que estudaram a decomposição térmica de peróxidos de acilo na presença de iodetos de alquilo.

Assim, na decomposição de peróxido de benzoílo (0,61M) na presença de iodeto de isopropilo (1,48M) em *o*-diclorobenzeno a 112°C, formou-se iodobenzeno (50%), cumeno (24%) e bifenilo (17%), tendo-se recuperado 51% do iodeto de isopropilo (percentagens relativas a peróxido de benzoílo; doseamentos efectuados por CFG).

Os produtos encontrados são compatíveis com a intervenção de radicais fenilo e isopropilo.

Os radicais fenilo derivados do peróxido certamente removem iodo do iodeto de isopropilo dando iodobenzeno e radicais isopropilo que serão os propagadores da cadeia.

Da combinação e dismutação dos radicais, resultaram o cumeno, o difenilo, o propeno e o propano.

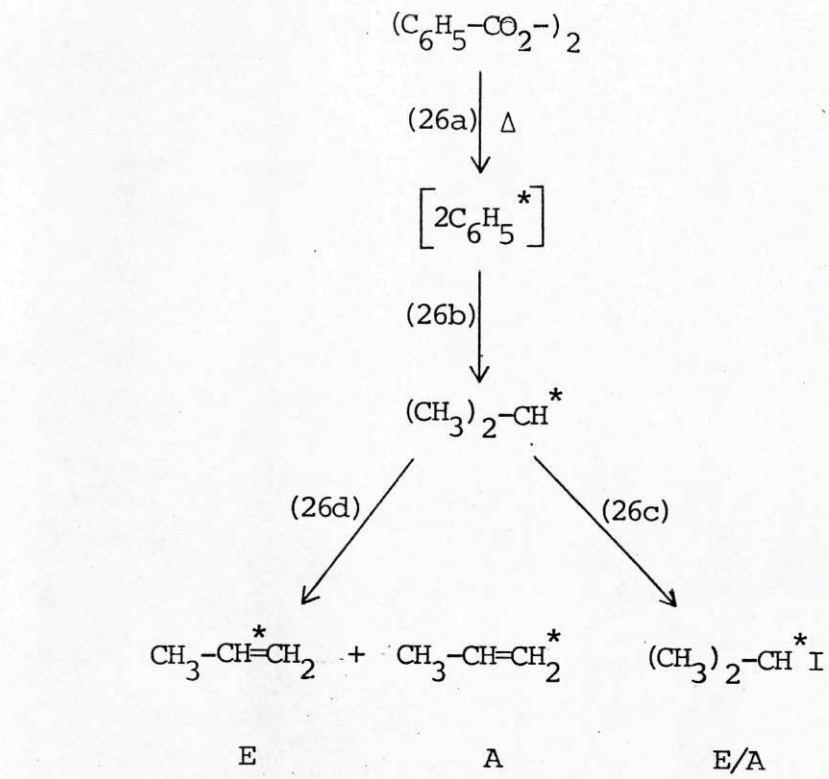
$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{112^0C} 2C_6H_5^{\bullet *} + 2CO_2 \qquad (26a)$$

$$C_6H_5^{\bullet *} + (CH_3)_2-CHI \longrightarrow C_6H_5^{*}I + (CH_3)_2-CH^{\bullet *} \qquad (26b)$$

$$(CH_3)_2-CH^{\bullet *} + (CH_3)_2-CHI \longrightarrow (CH_3)_2-CH^{*}I + (CH_3)_2-CH^{\bullet *} \qquad (26c)$$

$$C_6H_5^{\bullet *} + (CH_3)_2-CH^{\bullet *} \longrightarrow \text{Produtos de combinação e de dismutação} \qquad (26d)$$

(* indica polarização protónica)



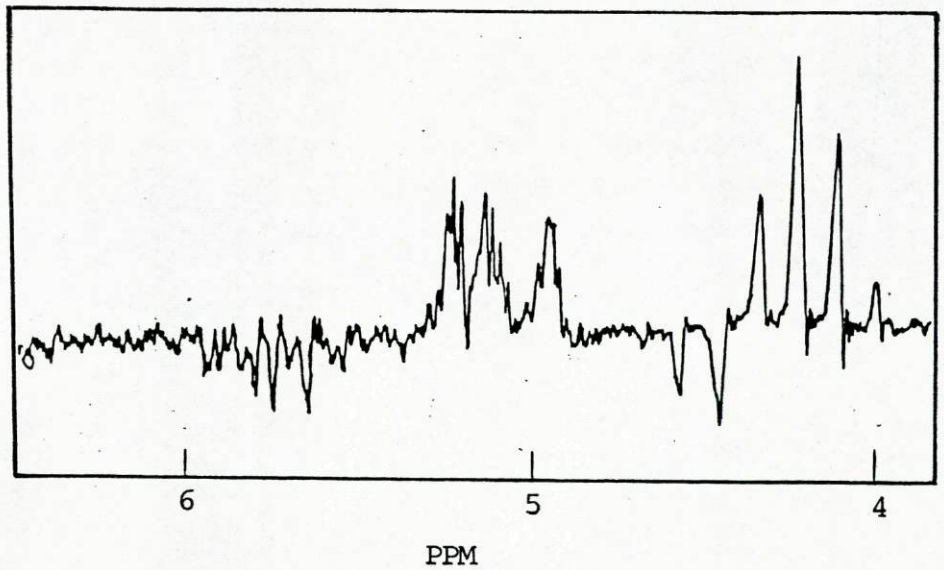


Figura 2 - Espectro de ressonância magnética protônica traçado durante a decomposição de peróxido de benzoílo (112°C) numa solução de iodeto de isopropilo e *o*-diclorobenzeno.

No espectro de ressonância magnética protónica traçado durante a reacção, observou-se polarização protónica do iodeto de isopropilo. O septeto correspondente ao protão de CH do iodeto de isopropilo (δ=4,34) apresenta emissão e aumento de absorção [figura (2)].

Isto constitui uma forte indicação de que ocorre transferência de átomos de iodo segundo um mecanismo homolítico em cadeia.

A decomposição do peróxido de benzoílo dá radicais fenilo em que os protões estão dinamicamente polarizados (26a). Estes radicais removem iodo do iodeto de isopropilo para dar iodobenzeno (que mantém alguma polarização protónica) e radicais isopropilo em que pode ocorrer polarização protónica [equação 26b].

Esta polarização pode regressar aos protões do iodeto de isopropilo via equação (26c). As reacções (26d) dão propano e propeno em que se observa polarização protónica, como era de esperar.

O espectro da figura 2, mostra também o aumento de absorção dos protões metileno-vinílicos do propeno (δ=5,14) e a emissão do protão metino vinílico (δ=6,0).

No espectro de ressonância magnética protónica traçado durante a decomposição de peróxido de lauroílo (0,46M) e iodeto de isopropilo (1,48M) em *o*-diclorobenzeno a 112°C, é igualmente observável o fenómeno de CIDNP nos protões metilénicos terminais do iodeto de *n*-undecilo (δ=3,2), no protão de CH do iodeto de isopropilo (δ=4,34), nos protões metilénicos do grupo vinilo (δ=5,16) e no protão de CH do 1-undeceno (δ=6,0), como pode observar-se na figura 3. Porém, quando se decompõe peróxido de lauroílo na presença de iodobenzeno não se forma iodeto de 1-undecilo nem se verifica polarização dos protões do iodobenzeno ao traçar o espectro de alta resolução no decurso da reacção.

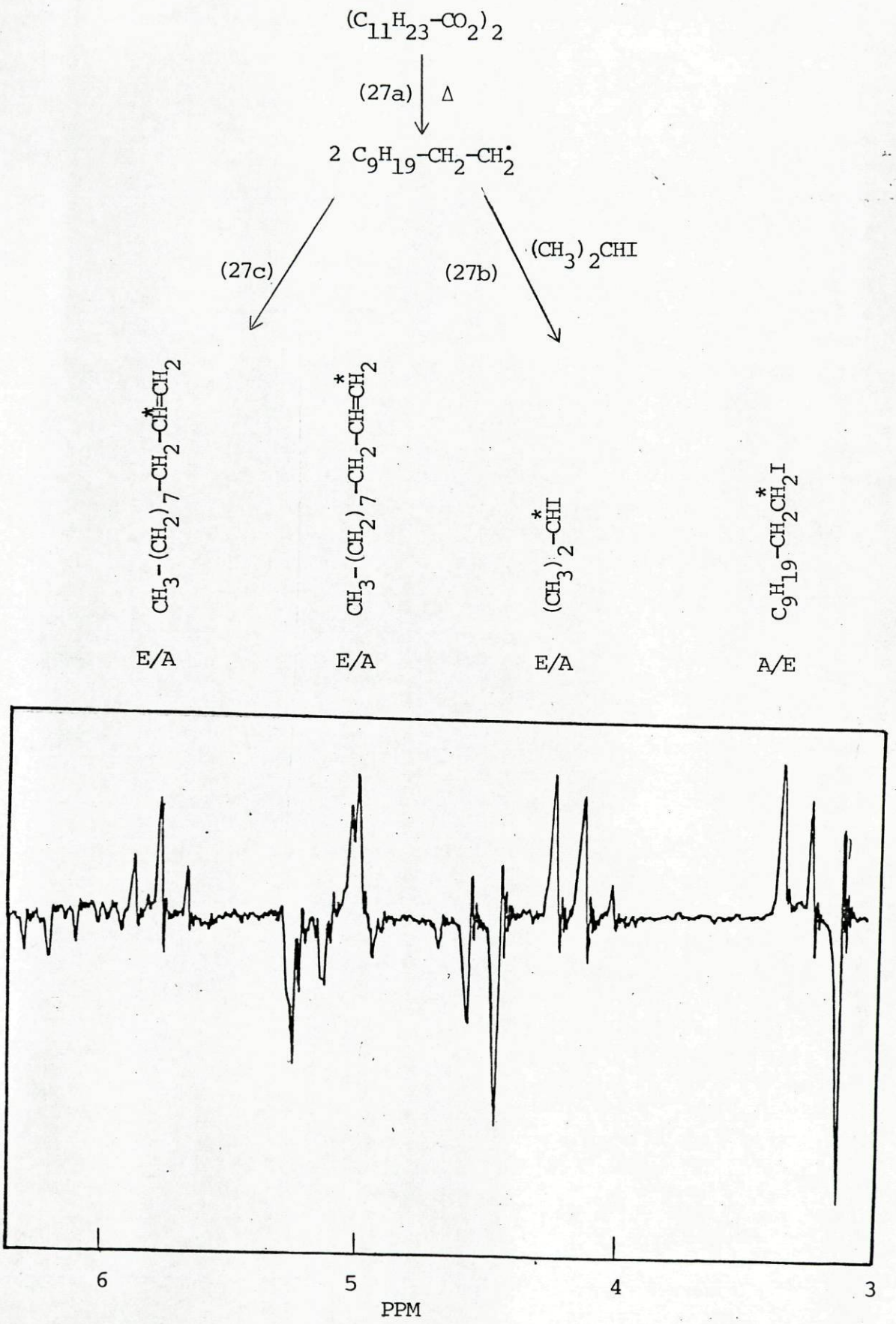
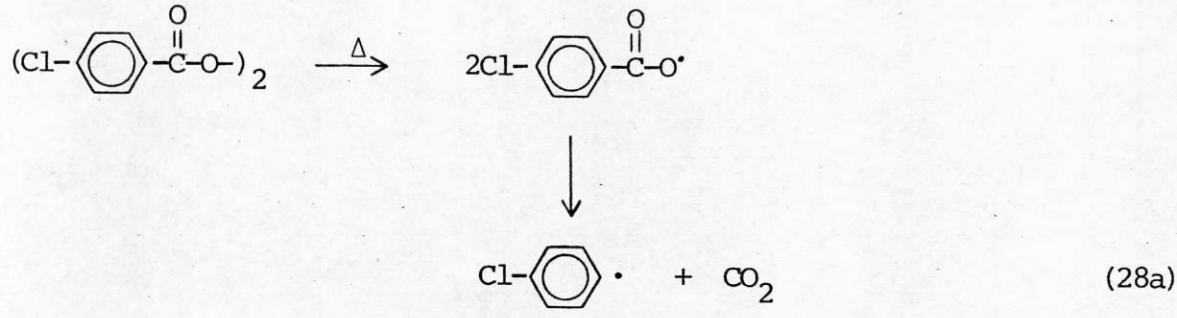


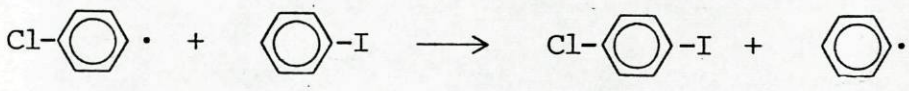
Figura 3 - Espectro de ressonância magnética protónica traçado durante a decomposição de peróxido de lauroilo (112°) numa solução de iodeto de isopropilo e *o*-diclorobenzeno.

Este facto vem confirmar que os radicais isopropilo vão remover iodo do iodeto de isopropilo [equação (26c)] e não ao iodobenzeno, o que aliás era de esperar dada a endotermicidade do respectivo processo (ΔH^0 = = 11 kcal mol^{-1}).

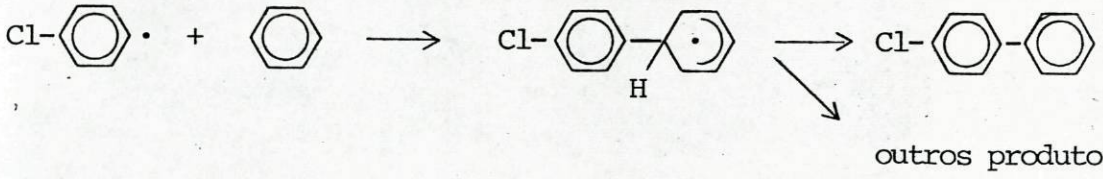
Outros investigadores haviam já encontrado evidência para a remoção de átomos de iodo. Assim, Bunnett e Wamser[18] estudaram a decomposição de peróxido de bis(*p*-clorobenzoílo) numa solução benzénica de iodobenzeno, tendo encontrado como produto principal da decomposição *p*-cloroiodobenzeno



(28a)

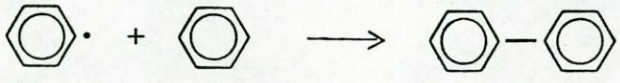


(28b)

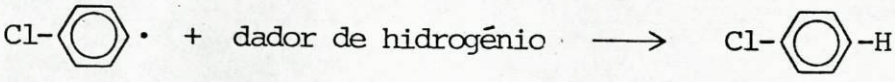


(28c)

outros produtos



(28d)

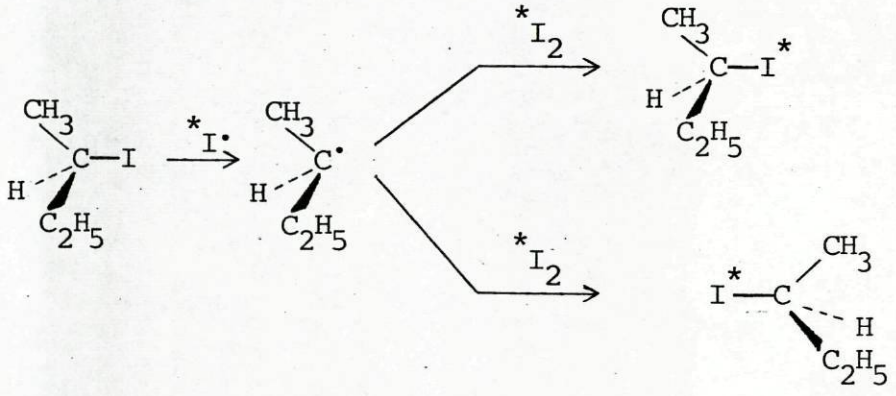


(28e)

A sequência das reacções (28a) a (28e) justifica a formação dos produtos da reacção, sugerindo que a formação do produto principal, *p*-cloro iodobenzeno, resulta do ataque directo do radical *p*-clorofenilo no átomo de iodo do iodobenzeno [equação (28b)].

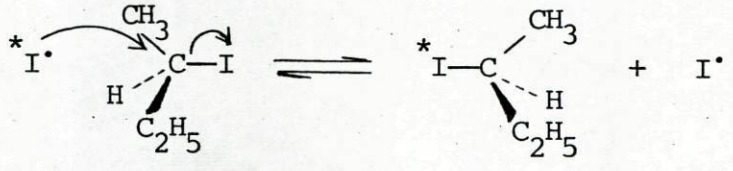
1.1.5 - Reacções de substituição por ataque radicalar no halogénio e no carbono

Como já se referiu em 1.1.3, apesar de na maioria dos casos o halogénio ser removido do halogeneto orgânico por remoção directa, como nos exemplos acabados de referir, poderão existir processos de transferência de halogénio que ocorram via ataque no átomo de carbono vide [equação (15)]. Assim, por exemplo, Herrmann e Noyes[19] observaram uma reacção de remoção de átomos de iodo de 2-iodobutano opticamente activo por parte de átomos de iodo-131, originando um produto racemizado contendo iodeto radioactivo [equação (29a)]



(29a)

No entanto, uma transferência parcial do átomo de iodo do iodeto orgânico via ataque do $^{*}I$ no átomo de carbono (inversão de Walden) também pode originar racemização [equação (29b)].



(29b)

Herrmann e Noyes consideram que a razão entre a velocidade de formação de moléculas racémicas do 2-iodobutano e a velocidade de incorporação do iodo elementar no 2-iodobutano, deveria ser de duas unidades se a substituição ocorresse apenas com inversão de configuração, de acordo com a equação (29b); deveria ser de uma unidade se a substituição o-

corresse apenas segundo o mecanismo descrito pela equação (29a).

A razão encontrada tinha o valor de 1,54±0,06, independentemente da temperatura ou da concentração das espécies, o que levou os autores a pensar na ocorrência simultânea dos dois mecanismos.

1.1.6 - Reacções de substituição por ataque em átomos ligados por ligações múltiplas

Embora as reacções de remoção de hidrogénio e de halogénio sejam os processos de transferência mais estudados, em 1.1.3 e 1.1.5 foi já referida a ocorrência de processos de transferência que envolvem ataque do radical no átomo de carbono.

Apresentar-se-ão, em seguida, mais exemplos de reacções deste tipo, mas em que o ataque se dá em átomos ligados por mais de uma ligação, como o O, S e N.

Estes processos são muitas vezes designados por reacções de permuta (exchange) ou de deslocamento (displacement).

1.1.6.1 - Reacções de substituição por ataque radicalar no oxigénio

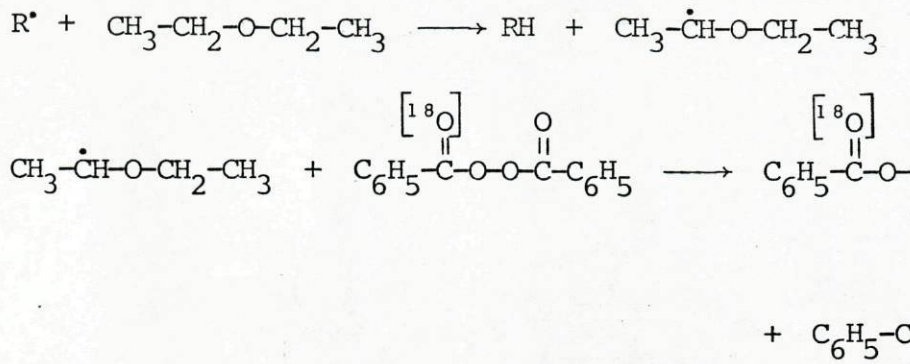
Um exemplo de reacções S_H2 deste tipo é a decomposição induzida de peróxidos

$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}R + R'^{\bullet} \longrightarrow \left[R'\cdots\overset{R}{\overset{|}{O}}\cdots OR\right]^{\ddagger} \longrightarrow R'\text{-}O\text{-}R + RO^{\bullet} \qquad (30)$$

O ataque de radicais alquilo no átomo de O dos peróxidos é um processo altamente favorável sob o ponto de vista termoquímico já que a diferença das energias de dissociação das fracas ligações O-O, em peróxidos do tipo R-O-O-R, e as energias de formação das ligações C-O, em éteres do tipo R'OR, é da ordem das 45 kcal mol^{-1}, o que torna o processo (30) altamente favorável.

Estudos feitos com $[^{18}O]$ permitiram concluir a ocorrência de um mecanismo S_H2 (31b), na decomposição induzida do peróxido de benzoílo em éter etílico, a 40°C. O principal produto desta reacção é o benzoato de 1-etoxi-

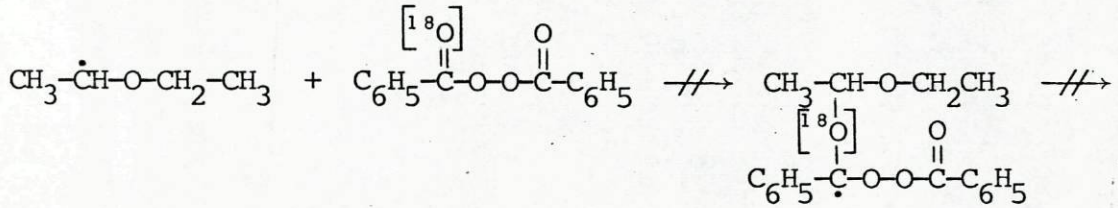
etilo (90% de rendimento):

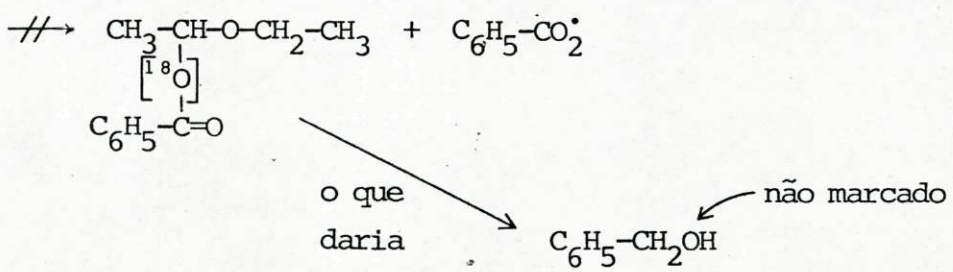


(31a)

(31b)

A redução do éster obtido em (31b) originou álcool benzílico com larga retenção de $[^{18}O]$, pelo que se conclui que a maior parte, senão a totalidade, do benzoato de 1-etoxietilo se formou na reacção (31b), e não a partir de uma sequência em dois processos de adição-eliminação (31c) envolvendo o grupo carbonilo[1,20,21]

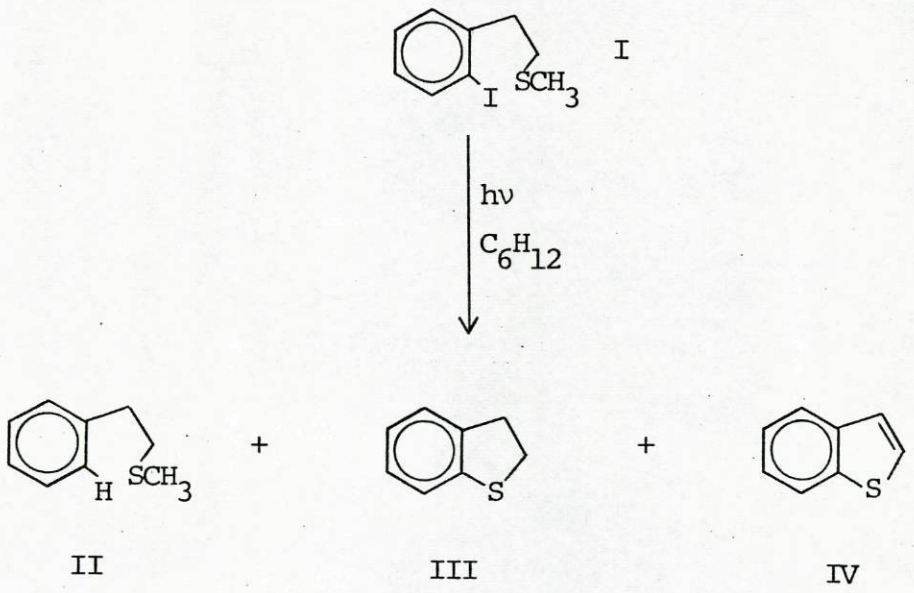




(31c)

1.1.6.2 - Reacções de substituição por ataque radicalar no enxofre

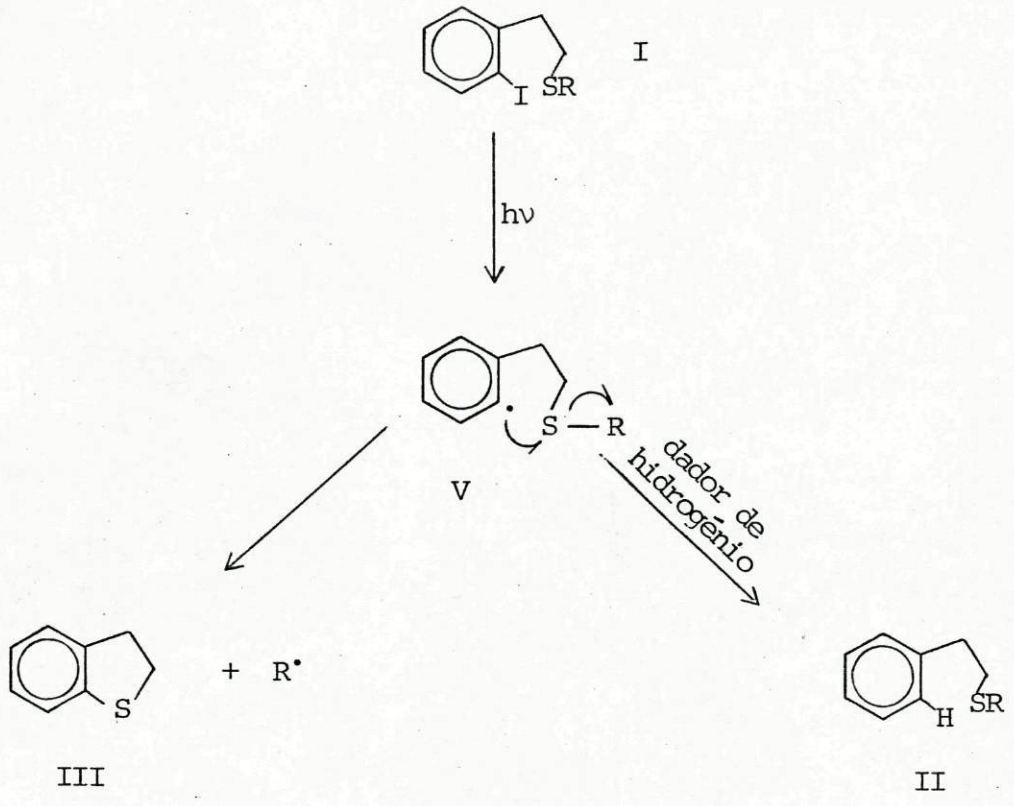
Refira-se, como exemplo, uma reacção de substituição homolítica intramolecular (S_Hi) estudada por Kampmeier e colaboradores[22], que realizaram a fotólise do sulfureto de metil-2-(*o*-iodofenil)etilo(I) em cicloexano, encontrando um produto de redução sulfureto de metil-2-feniletilo(II), e dois produtos de substituição, diidrobenzotiofeno(III) e benzotiofeno(IV) [equação (32)]



(32)

II III IV

O rendimento do produto de substituição (III) é altamente dependente da capacidade dadora de hidrogénio do meio em que se realiza a reacção. À medida que a capacidade dadora de hidrogénio do meio aumenta, aumenta também o rendimento do produto de redução II, o que indica que o produto II deve resultar da remoção de hidrogénio por parte dos radicais arilo(V) sendo estes que originam o produto de substituição no enxofre [equação (33)]



(33)

A investigação do destino de vários grupos R• que abandonam o radical (V), revelou a formação de produtos do tipo RH e RI, que poderiam ter resultado da remoção de hidrogénio e de iodo por parte de radicais R•, o que é compatível com o mecanismo proposto.

A realização de uma experiência de controle de fotólise de uma solução de iodobenzeno e diidrobenzotiofeno(III) em cicloexano mostra ligeira conversão de (III) em benzotiofeno(IV) pelo que se considera que (IV) é um produto secundário.

Uma confirmação do mecanismo descrito pela equação (33) é a observação de que a reacção de iodossulfuretos (I) com radicais tri-*n*-butilestanilo, via $Bu_3SnH/Bu_3Sn^•$, origina os mesmos produtos de redução (II) e de substituição (III) em percentagens dependentes da concentração do dador de hidrogénio (n-Bu_3SnH). A capacidade dos hidretos de trialquilestanho para reduzirem significativamente halogenetos de alquilo e de arilo, está já claramente documentada[1,23,24]

$$AIBN \xrightarrow{\Delta} 2R^{\bullet\prime} + N_2 \qquad (34a)$$

$$R^{\bullet\prime} + Bu_3SnH \longrightarrow R'H + Bu_3Sn^{\bullet} \qquad (34b)$$

$$Bu_3Sn^{\bullet} + I \longrightarrow V + Bu_3SnI \qquad (34c)$$

$$V \longrightarrow III + II \qquad (34d)$$

1.1.6.3 - Reacções de substituição por ataque radicalar no azoto

A primeira reacção de substituição S_H2 no átomo de azoto documentada é a decomposição induzida de certos triazenos por acção do hidreto de trietilestanho[1]:

$$Ar\text{-}N{=}N\text{-}NRR' + Et_3Sn^{\bullet} \longrightarrow Ar^{\bullet} + N_2 + Et_3SnNRR' \qquad (35a)$$

$$Ar^{\bullet} + Et_3SnH \longrightarrow ArH + Et_3Sn^{\bullet} \qquad (35b)$$

1.2 - Cinética das reacções de remoção de átomos por radicais livres

1.2.1 - Velocidades e reacções de competição

Considere-se a bromação fotoquímica de um hidrocarboneto, RH

$$RH + Br_2 \xrightarrow{h\nu} RBr + HBr \qquad (1)$$

O mecanismo da reacção (1), já referido em (1.1.1) é o seguinte:

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br^{\bullet} \qquad (1a)$$

$$Br^{\bullet} + RH \longrightarrow HBr + R^{\bullet} \qquad (1b)$$

$$R^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow RBr + Br^{\bullet} \qquad (1c)$$

$$2Br^{\bullet} \longrightarrow Br_2 \qquad (1d)$$

$$Br^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow RBr \qquad (1e)$$

$$2R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R \qquad (1f)$$

A velocidade da reacção global depende não só dos processos de propagação, mas também da iniciação e da terminação, pelo que a dedução de uma lei cinética de velocidade poderá parecer uma tarefa muito complexa, mas a aplicação da hipótese do estado estacionário simplifica grandemente a resolução do problema.

Sabendo que o processo mais lento é o processo de propagação (1b), a velocidade da bromação pode determinar-se a partir da velocidade desse processo, V_{1b}

$$V_{1b} = -\frac{d|RH|}{dt} = k_{1b}|Br^{\bullet}||RH| \qquad (2)$$

Como o processo (1c) é muito rápido, e admitindo que todo o brometo formado resulta fundamentalmente da reacção (1c), pode escrever-se

$$V_{1b} = \frac{d|RBr|}{dt} \qquad (3)$$

Nas reacções iniciadas fotoquimicamente, como na bromação de hidrocarbonetos, a velocidade de iniciação é proporcional à concentração do composto que sofre fotólise (neste caso o bromo), à sua eficiência em absorver luz e à intensidade da luz incidente[25].

Então:

$$V_i = k_{1a} \cdot I \cdot |Br_2| \qquad (4)$$

Como regra geral, nas reacções de halogenação, o processo de terminação mais importante é o da combinação dos dois átomos de halogênio reacção (1d) ;podem-se assim desprezar os processos (1e) e (1f). Em face disto, atingido o estado estacionário, um balanço de átomos de bromo dá

$$k_{1a} \cdot I \cdot |Br_2| + k_{1c}|R^{\bullet}||Br_2| = k_{1b} \cdot |Br^{\bullet}||RH| + 2k_{1d}|Br^{\bullet}|^2 \qquad (5)$$

Para o radical $R^{\bullet}$ vem

$$k_{1b}|Br^{\bullet}||RH| = k_{1c}|R^{\bullet}||Br_2| \qquad (6)$$

Substituindo na equação (5) o valor de $|R^{\bullet}|$ dado por (6), obtem-se

$$|Br^{\bullet}| = \left(\frac{k_{1a}}{2k_{1d}}\right)^{1/2} \cdot |Br_2|^{1/2} \cdot I^{1/2} \qquad (7)$$

Finalmente, substituindo este valor na equação (2), vem

$$V_{1b} = \frac{d|RBr|}{dt} = k_{1b} \left(\frac{k_{1a} \cdot I \cdot |Br_2|}{2k_{1d}}\right)^{1/2} |RH|$$

ou seja

$$\frac{k_{1b}}{(k_{1d})^{1/2}} = \frac{d|RBr|}{dt} \cdot \left(\frac{2}{V_i}\right)^{1/2} \cdot \frac{I}{|RH|} \qquad (8)$$

Medindo a velocidade da reacção global V_{1b} (a partir da velocidade de formação do brometo RBr) e conhecida a velocidade de iniciação V_i, a equação (8) permite apenas calcular o valor da razão de velocidades específicas $k_{1b}/(k_{1d})^{1/2}$. Mas, determinando,por exemplo,pela técnica do sector rotativo, a vida média da cadeia em crescimento τ, que é por definição o cociente entre a concentração dos radicais e a sua velocidade de destruição

$$\tau_s = \frac{|Br^\bullet|_s}{2k_{1d}|Br^\bullet|_s^2} = \frac{1}{2k_{1d}|Br^\bullet|_s} \qquad (9)$$

e substituindo em (9) o valor de $|Br^\bullet|$ tirado em (2), fica

$$\tau_s = \frac{k_{1b}|RH|}{2k_{1d}V} \qquad (10)$$

(s significa medições no estado estacionário)

Substituindo o valor de $|RH|$ dado pela equação (10) na equação (8) fica

$$\tau = (2k_{1d}V_i)^{-1/2} \qquad (11)$$

Deste modo fica-se a conhecer o valor de k_{1d} e a equação (8) permite então, indirectamente, obter a velocidade específica do processo de propagação k_{1b}.

Regra geral, a medição de velocidades específicas de reacções de remoção de átomos faz-se por esta via indirecta, como no caso da bromação do tolueno[26].

A medição directa de velocidades específicas em reacções de remoção de átomos requer, na maioria dos casos, o uso de técnicas experimentais especiais como a radiólise por impulsos e a fotólise de relâmpago, que são técnicas mais recentes.

Quando se pretendem estudar relações entre a estrutura e a reactividade, interessa mais conhecer velocidades relativas do que velocidades específicas das reacções. Os valores relativos das velocidades determinam-se com bastante facilidade utilizando reacções de competição.

Suponha-se, por exemplo, que se pretende saber de que forma a introdução de um dado substituinte na molécula do hidrocarboneto RH irá afectar a velocidade de remoção de hidrogénio por parte do átomo de bromo.

Realizando a bromação de uma mistura competitiva de RH e R'H (R'H é semelhante a RH mas contem um substituinte), à sequência das reacções (1) há que acrescentar as seguintes:

$$Br^{\bullet} + R'H \longrightarrow HBr + R'^{\bullet} \qquad (1g)$$

$$R'^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow R'Br + Br^{\bullet} \qquad (1h)$$

Donde

$$V_{1b} = \frac{d|RBr|}{dt}$$

$$V_{1g} = \frac{d|R'Br|}{dt}$$

$$\frac{V_{1b}}{V_{1g}} = \frac{d|RBr|}{d|R'Br|} \qquad (12)$$

$$\frac{k_{1b}}{k_{1b}} \quad \frac{|RH|}{|R'H|} = \frac{d|RBr|}{d|R'Br|} \qquad (13)$$

Se a extensão da reacção for muito pequena*, pode considerar-se que a concentração dos reagentes RH e R'H se mantém praticamente constante e igual à concentração inicial; assim, o primeiro membro da equação (13) é uma constante.

Integrando entre o instante inicial e o instante t fica

$$\int_o^t d|RBr| = \frac{k_{1b}}{k_{1g}} \cdot \frac{|RH|_o}{|R'H|_o} \int_o^t d|R'Br| \qquad (14)$$

Como no instante t=o a concentração dos brometos é nula, a razão das velocidades específicas k_{1b}/k_{1g} é dada pela equação (15)

$$\frac{k_{1b}}{k_{1g}} = \frac{|RBr|_t}{|R'Br|_t} \quad \frac{|R'H|_o}{|RH|_o} \qquad (15)$$

* Ou se nas condições experimentais usadas $\frac{|RH|}{|R'H|}$ for constante

No caso da extensão da reacção não ser pequena (as concentrações de RH e R'H variam apreciavelmente) a equação (13) pode ainda ser integrada. Basta reparar que, não havendo reacções laterais,

$$|RBr| = |RH|_0 - |RH| \tag{16}$$

$$|R'Br| = |R'H|_0 - |R'H| \tag{17}$$

A equação (13) toma então a forma

$$\frac{d|RBr|}{d|R'Br|} = \frac{k_{1b}}{k_{1g}} \cdot \frac{|RH|_0 - |RBr|}{|R'H|_0 - |R'Br|} \tag{18}$$

$$\frac{d|RBr|}{|RH|_0 - |RBr|} = \frac{k_{1b}}{k_{1g}} \cdot \frac{d\,|R'Br|}{|R'H|_0 - |R'Br|} \tag{19}$$

Integrando e rearranjando vem

$$\frac{k_{1b}}{k_{1g}} = \frac{\left[\ell n\,(|RH|_0 - |RBr|)\right]_0^t}{\left[\ell n\,(|R'H|_0 - |R'Br|)\right]_0^t} \tag{20}$$

$$\frac{k_{1b}}{k_{1g}} = \frac{\ell n\left(1 - \dfrac{|RBr|}{|RH|_0}\right)}{\ell n\left(1 - \dfrac{|R'Br|}{|R'H|_0}\right)} \tag{21}$$

Assim, a partir das quantidades de reagentes RH e R'H usadas nas reacções e das quantidades de brometos formadas, normalmente de fácil determinação experimental por cromatografia em fase gasosa, a equação (15) ou a equação (21) permitem calcular a velocidade relativa de remoção de hidrogénio dos reagentes RH e R'H.

Se uma das velocidades específicas, k_{1b} ou k_{1g}. for conhecida, a partir do valor de k_{1b}/k_{1g} (facilmente determinado pelo processo acabado de descrever) obtém-se o outro valor de k. Com efeito, o método competitivo tem também tido larga aplicação na determinação de velocidades específicas, como seguidamente se mencionará.

1.2.2 - Métodos competitivos na determinação de velocidades específicas de reacções de remoção de hidrogénio

Os métodos clássicos de determinação de velocidades específicas permitem obter valores de k em reacções de combinação ou de dismutação de radicais. Assim, por exemplo o método do sector rotativo, em que se mede a vida média da cadeia, τ, duma reacção homolítica iniciada fotoquimicamente, permite determinar velocidades específicas de reacções de terminação [vide equação (11)].

A partir destes, muitos outros valores de k, nomeadamente de reacções de remoção de átomos, puderam calcular-se. Destas, as reacções que envolvem radicais $CH_3^{\bullet}$ e $CF_3^{\bullet}$ são de longe as mais estudadas. Seguidamente descreve-se um exemplo da utilização do método competitivo no cálculo de velocidades específicas, com base no conhecimento do valor da velocidade específica de dimerização do radical metilo[1].

---

(1) NOTA:

O valor de k da reacção de combinação de radicais metilo utilizado nos cálculos cinéticos é

$$k(cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})^* = 10^{13,34}\ \exp\{-[(0\pm700\ cal)/RT]\}$$

obtido por Shepp[27,28], pela técnica do sector rotativo, por ele aperfeiçoada. Estudos recentes de fotólise de relâmpago[29] pemitiram medir directamente as concentrações de radicais metilo pela sua absorção a 216,4nm, a 20°C, e assim obter valores de velocidades; foi encontrado para k o valor de

$$10^{13,39\pm0,04}\ (cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$$

bastante concordante com o valor de Shepp, e por isso este valor continua a ser utilizado.

* unidades mais usadas em cinética química[27].

Suponha-se novamente um substracto genérico orgânico, RH, com capacidade dadora de hidrogénio, na presença de radicais metilo.

Com radicais metilo resultantes da fotólise de azometano, a temperaturas compreendidas entre 60°C e 190°C, a reacção correspondente é

$$CH_3-N_2-CH_3 \xrightarrow{h\nu} 2CH_3^{\bullet} + N_2 \qquad (22a)$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3-N_2-CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3-N_2-CH_2^{\bullet} \qquad (22b)$$

$$CH_3^{\bullet} + RH \longrightarrow CH_4 + R^{\bullet} \qquad (22c)$$

$$2CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6 \qquad (22d)$$

Usando uma baixa percentagem de azometano relativamente a RH, será legítimo admitir que o metano formado resulta fundamentalmente do processo (22c). Deste modo, pode escrever-se

$$\frac{d|CH_4|}{dt} = V_{22c} = k_{22c} \cdot |CH_3^{\bullet}||RH| \qquad (23)$$

$$\frac{d|C_2H_6|}{dt} = V_{22d} = k_{22d} \cdot |CH_3^{\bullet}|^2 \qquad (24)$$

e portanto

$$\frac{k_{22c}}{k_{22d}^{1/2}} = \frac{V_{22c}}{V_{22d}^{1/2}} \cdot |RH| \qquad (25)$$

As velocidades V_{22c} e V_{22d} podem medir-se experimentalmente, a partir das velocidades de formação de CH_4 e C_2H_6, respectivamente, medindo as quantidades de metano e etano formadas por cromatografia em fase gasosa. Deste modo a equação (25) permite-nos calcular k_{22c} visto que k_{22d} é conhecido[27,30,31].

De igual modo o conhecimento da velocidade específica de dimerização do radical $CF_3^{\bullet}$ [2] tem permitido determinar velocidades de remoção de átomos por radicais $CF_3^{\bullet}$. Assim, por exemplo, com radicais $CF_3^{\bullet}$ resultantes da fotólise de hexafluoroacetona, na presença dum dador de hidrogénio genérico RH [equações (26a) a (26c)].

$$CF_3\text{-}CO\text{-}CF_3 \xrightarrow{h\nu} 2CF_3^{\bullet} + CO \qquad (26a)$$

$$CF_3^{\bullet} + RH \longrightarrow CF_3H + R^{\bullet} \qquad (26b)$$

$$2CF_3^{\bullet} \longrightarrow C_2F_6 \qquad (26c)$$

Se o trifluorometano se forma apenas na reacção (26b), a equação (27)

$$\frac{V_{26b}}{V_{26c}^{1/2}} = \frac{k_{26b}}{k_{26c}} \cdot |RH| \qquad (27)$$

permite determinar k_{26b}, uma vez medidas V_{26b} e V_{26c} através das velocidades de formação de CF_3H e C_2F_6. Assim, por exemplo, Ayscough, Polanyi e Steacie[34] nos seus estudos de reacções de hexafluoracetona com metano ou etano, para calcularem as velocidades de formação de C_2F_6 e CF_3H mediram as quantidades formadas por espectrometria de IV uma vez que aqueles compostos apresentam bandas muito nítidas e fortes na região dos 1300 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} sem sobreposição. Quando analisaram as mesmas misturas por espectrometria de massa obtiveram uma excelente concordância nos resultados [3]

---

(2) NOTA:

O valor de k para a dimerização de radicais $CF_3^{\bullet}$ normalmente aceite é o valor de Ayscough[32] $\left[k(cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}) = 10^{13,36}\right]$. Estudos recentes de fotólise de relâmpago[27,33] a 25°C deram um valor compreendido entre $10^{12,8}$ e $10^{13,0}$ $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

(3) NOTA:

Alcock e Whitle[35] e Dixon e Szwarc[36] analisaram C_2F_6 e CF_3H presentes nos produtos, por cromatografia em fase gasosa (CFG).

Outros investigadores[37] medem os produtos não condensáveis por uma bureta de gases e depois analisam por CFG.

1.2.3 - Reactividades relativas intramoleculares. Selectividade relativa

Considere-se a cloração do propano. A análise dos produtos da reacção revela a presença de cloreto de *n*-propilo e de cloreto de isopropilo, sugerindo que o átomo de cloro é capaz de remover hidrogénios primários e secundários.

$$Cl^{\bullet} + CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{k_{prim}} HCl + CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \qquad (28a)$$

$$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2Cl + Cl^{\bullet} \qquad (28b)$$

$$Cl^{\bullet} + CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{k_{sec}} HCl + CH_3-\dot{C}H-CH_3 \qquad (28c)$$

$$CH_3-\dot{C}H-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + Cl^{\bullet} \qquad (28d)$$

A razão das velocidades específicas k_{sec}/k_{prim} é uma medida da reactividade de hidrogénios secundários relativamente a hidrogénios primários do propano frente ao ataque de átomos de cloro.

Como [vide (1.2.1)]

$$\frac{d|CH_3-CHCl-CH_3|}{dt} = k_{sec}\,|Cl^{\bullet}||C_3H_8| \qquad (29)$$

$$\frac{d|CH_3-CH_2-CH_2Cl|}{dt} = k_{prim}\,|Cl^{\bullet}||C_3H_8| \qquad (30)$$

dividindo membro a membro as equações (29) e (30) e integrando entre o instante inicial e o instante t virá:

$$\frac{k_{sec}}{k_{prim}} = \frac{(CH_3-CHCl-CH_3)_t}{(CH_3-CH_2-CH_2Cl)_t} \qquad (31)$$

isto é k_{sec}/k_{prim} é igual à razão das quantidades dos produtos formados durante a reacção. Neste caso e sempre que se comparam reactividades intramoleculares, a razão entre as velocidades específicas deverá ser corrigida para o número de hidrogénios disponíveis e à reactividade assim corrigida chama-se Selectividade Relativa (SR).

Assim, no exemplo acabado de referir, a selectividade relativa de remoção de hidrogénios secundários e primários do propano, será

$$SR^{sec}_{prim} = \frac{k_{sec}}{k_{prim}} \times \frac{6}{2}$$

$$= \frac{(CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_3)_t}{(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl)_t} \times 3 \qquad (32)$$

Para a remoção de hidrogénio da metilamina, por exexmplo

$$\overset{(a)\ (b)}{CH_3NH_2}$$

$$SR^{(b)}_{(a)} = \frac{k_b}{k_a} \times \frac{3}{2} \qquad (33)$$

Nas reacções em que o produto resultante da remoção de hidrogénio primário e secundário da mesma molécula, não origina produtos diferentes (como no caso acabado de referir) é usual recorrer a substractos orgânicos isotopicamente substituídos.

Assim, a remoção de hidrogénio da metilamina por radicais $CH_3^{\bullet}$ origina metano por remoção de hidrogénio quer do grupo CH_3 quer do grupo NH_2. Porém, usando metilamina deuterada

$$CD_3\text{-}NH_2 + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_D} CH_3D$$

$$CD_3\text{-}NH_2 + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_H} CH_4$$

A partir das velocidades de formação de CH_4 e CH_3D podem calcular-se k_H e k_D, uma vez que é conhecida a velocidade específica de dimerização de CD_3.

Admitindo que os efeitos isotópicos secundários são nulos, isto é, que a substituição isotópica num local do substracto não envolvido numa dada reacção não afecta a velocidade da mesma[27], o valor de k_H para a remoção de hidrogénio do grupo NH_2 é o mesmo em $CD_3\overleftarrow{NH_2}$ e em $CH_3\overleftarrow{NH_2}$.

1.2.4 - Velocidades específicas e temperatura

A equação mais usada para exprimir a relação entre a velocidade específica e a temperatura é a equação de Arrhenius:

$$k = A\, e^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad (34)$$

em que Ea é a energia de activação de Arrhenius e A o termo pré-exponencial; A está relacionado com a probabilidade de ocorrência de um choque devidamente orientado a uma dada temperatura.

Pela teoria do estado de transição

$$k = \frac{KT}{h}\, e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}} \qquad (35)$$

em que K é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, $\Delta S^{\ddagger}$ a entropia de activação e $\Delta H^{\ddagger}$ a entalpia de activação envolvidas na formação de uma mole de complexo activado (ou estado de transição).

Como

$$\Delta H^{\ddagger} = Ea - RT \qquad (36)$$

resulta

$$A = \frac{KT\, e}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \qquad (37)$$

Referiram-se, nos capítulos anteriores, vários processos experimentais de determinação de velocidades específicas de reacções de remoção de átomos. Fazendo essas determinações numa zona de temperaturas o mais ampla possível, e representando graficamente o log k em função de 1/T, obter-se-á uma recta

$$\log k = \frac{Ea}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \qquad (38)$$

cujos parâmetros permitem o cálculo imediato de Ea e de log A.

A mesma relação tem sido aplicada no estudo de reacções de competição para calcular diferenças de energias de activação, e razões de factores A

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \log \frac{A_1}{A_2} + \frac{E_2 - E_1}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (39)$$

Este processo de determinar diferenças de energias de activação tem também sido aplicado na determinação de energias de dissociação de ligações por métodos cinéticos[38].

1.2.5 - Velocidades relativas de reacções que envolvem halogénios e halogenetos de hidrogénio

Os processos de remoção de hidrogénio de parafinas (por exemplo, por radicais metilo e trifluorometilo) têm geralmente energias de activação compreendidas entre 5 e 10 kcal mol^{-1}. Em (1.2.2) apresentaram-se exemplos em que foi possível, por métodos competitivos, determinar velocidades específicas usando como reacções de referência as reacções de combinação radicalar.

Contudo, existem reacções de transferência mais rápidas (com energias de activação da ordem das 0-2 kcal mol^{-1}), envolvendo geralmente halogénios e halogenetos de hidrogénio. Nestes casos, a reacção de interesse é tão rápida que a concentração estacionária dos radicais é demasiado baixa para que se formem produtos de combinação de radicais em quantidades detectáveis.

Assim, por exemplo, Tucker e Whittle[39], estudaram as reacções de misturas de HBr + I_2, e HBr + Br_2, com radicais trifluorometilo resultantes da fotólise de hexafluoroacetona (HFA) a 3130Å, e não detectaram C_2F_6.

Nestes casos raramente se dispõe duma reacção padrão com valores de $\underline{k}$ conhecidos.

Admitindo, no entanto, que reacções tais como

$$CF_3^{\bullet} + I_2 \longrightarrow CF_3I + I^{\bullet} \qquad (40)$$

$$CH_3^{\bullet} + I_2 \longrightarrow CH_3I + I^{\bullet} \qquad (41)$$

têm energias de activação praticamente nulas foi possível, pelos métodos competitivos referidos em (1.2.4) determinar a energia de activação da reacção de remoção de hidrogénio de brometo de hidrogénio, por radicais $CF_3^{\bullet}$.

Quando a hexafluoroacetona é fotolizada na presença de HBr + I_2, a reacção correspondente é

$$CF_3\text{-}CO\text{-}CF_3 \xrightarrow{h\nu} 2CF_3^{\bullet} + CO \qquad (42a)$$

$$CF_3^{\bullet} + HBr \rightleftharpoons CF_3H + Br^{\bullet} \qquad (42,42b)$$

$$CF_3^{\bullet} + I_2 \longrightarrow CF_3I + I^{\bullet} \qquad (42c)$$

Se CF_3H e CF_3I são produzidos apenas pelas reacções (42b) e (42c) então,

$$\frac{V_{42c}}{V_{42b}} = \frac{d|CF_3I|/dt}{d|CF_3H|/dt} = \frac{k_{42c}\,|I_2|}{k_{42b}\,|HBr|} \qquad (43)$$

Seguindo o método referido em 1.2.4 Tucker e Whittle[39], determinaram valores de k_{42c}/k_{42b} a partir da equação (43), a temperaturas compreendidas entre 85-230°C e obtiveram

$$E_{42b} - E_{42c} = 2,98 \pm 0,12 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A_{42b}/A_{42c} = 0,23 \pm 0,03$$

Admitindo que a reacção (42c) tem provavelmente energia de activação igual a zero, resulta

$$E_{42b} = 3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tratamento análogo para a reacção com HBr + Br_2, deu

$$E_{42b} - E_{42d} = 2,17 \pm 0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A_{42b}/A_{42d} = 0,26 \pm 0,05$$

em que a reacção (42d) é

$$CF_3^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow CF_3Br + Br^{\bullet} \qquad (42d)$$

donde

$$E_{42d} - E_{42c} = 0,8 \pm 0,2$$

$$A_{42d}/A_{42c} = 0,87 \pm 0,2$$

O valor de $E_{42b} = 3,0$ kcal mol^{-1} foi posteriormente utilizado para determinar a energia de dissociação $D(CF_3\text{-}H)$. Os valores de energias de dissociação de ligações obtidos, admitindo que as reacções (40) e (41) têm energia de activação iguais a zero, são concordantes com os valores obtidos por outros processos.

1.3 - Energia de activação das reacções de remoção de átomos

1.3.1 - Introdução

No capítulo anterior, referiram-se alguns dos métodos cinéticos normalmente utilizados na determinação de parâmetros de Arrhenius em reacções de remoção de átomos de hidrogénio e de halogénio.

Verifica-se que, para a grande maioria das reacções de remoção de hidrogénio de ligações C-H por radicais metilo e trifluorometilo em fase gasosa[27], o factor pré-exponencial varia relativamente pouco com a natureza do radical atacante e com a estrutura do substracto.

As maiores diferenças registam-se nas energias de activação.

O mesmo acontece nas reacções de remoção de halogénio[2].

Seguidamente procurar-se-á analisar e interpretar alguns resultados experimentais existentes na literatura, que se nos afiguraram mais representativos na possível determinação dos factores de que dependem as energias de activação dos processos de remoção de átomos e consequentes velocidades relativas em séries de reacções semelhantes.

Tabela 1 - Parâmetros de Arrhenius para a remoção de hidrogénio de alcanos por radicais metilo[40]

Hidrocarboneto	log A (A em $L\ mol^{-1}s^{-1}$)	Ea (kcal mol^{-1})	log k (164°C) (k em $L\ mol^{-1}s^{-1}$)
CH_4	8,76	14,23	1,65
CH_3-CH_3	8,83	11,83	2,96
$CH_3-\overset{\curvearrowleft}{C}H_2-CH_3$	8,82	10,13	3,75
$(CH_3)_3-\overset{\curvearrowleft}{C}H$	8,38	8,03	4,36

Na tabela 1 apresentam-se os valores dos parâmetros de Arrhenius para reacções de remoção de hidrogénio de hidrocarbonetos saturados, diferentemente ramificados, por parte de radicais metilo[40] (em fase gasosa, a 164°C).

Note-se que a remoção de hidrogénio do isobutano é cerca de quinhentas vezes mais rápida do que do metano, embora os factores A apresentem valores próximos. Esta diferença de velocidade é devida à diferença das energias de activação.

Tedder[40,41] e Danen[2] consideram que as energias de activação das reacções de remoção de hidrogénio e de halogénio são fundamentalmente influenciadas e controladas por três factores:

(i) A energia da ligação que se rompe

(ii) A energia da ligação que se forma

(iii) Efeitos polares

A combinação adequada destes factores tem permitido explicar uma grande variedade de resultados experimentais, que em seguida se analisarão.

1.3.2 - Energia da ligação que se rompe e a equação de Evans-Polanyi

Como foi referido em 1.3.1, na remoção de hidrogénio de parafinas (diferentemente ramificadas) por radicais metilo e trifluorometilo, o factor pré-exponencial é praticamente constante nos diferentes casos, e a diferença de velocidades encontradas deve-se às diferenças de energia de activação.

Admite-se, por seu lado, que as diferenças nas energias de activação reflectem, neste caso, as diferenças de energia das ligações que se rompem, já que a ligação que se forma é constante (CH_3-H).

Tabela 2 - Energias de activação e energias da ligação que se rompe, na remoção de hidrogênio de alcanos por radicais metilo (em $kcal\,mol^{-1}$)

Hidrocarboneto	Energia da ligação que se rompe[38]	ΔH^0	Ea[27,40]
CH_3-H	104,0	0	14,23
CH_3CH_2-H	98,0	-6	11,83
$(CH_3)_2CH-H$	94,5	-9,5	10,13
$(CH_3)_3C-H$	91,0	-13	8,03

A representação gráfica da energia de activação, em função da energia da ligação que se rompe, conduz a uma relação linear[40,41] (figura 1).

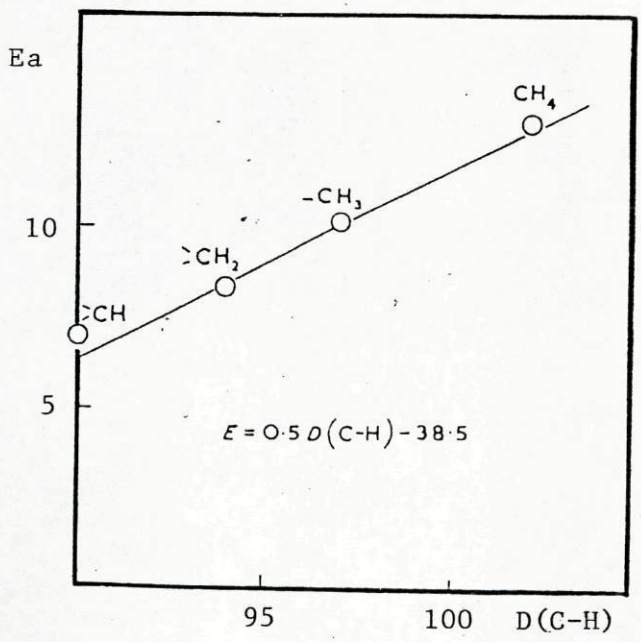


Figura 1 - Energias de activação em função das energias de dissociação das ligações que se rompem, para a remoção de hidrogénio de alcanos por radicais metilo[41].

Como em todas as reacções da série referida na figura 1 a ligação que se forma é sempre a mesma, CH_3-H, a energia da ligação que se rompe é uma medida de ΔH, isto é, a relação linear encontrada confirma a relação de Polanyi.

Com efeito, já anteriormente Evans e Polanyi[42] haviam previsto a existência de relações deste tipo, pois ao considerarem as curvas de energia potencial para a remoção de átomos de sódio com halogenetos de alquilo, haviam deduzido a relação

$$Ea = \alpha\Delta H + \beta \qquad (1)$$

para uma série de reacções semelhantes (em que α e β são constantes; $0 < \alpha < 1$).

$$R_1\text{-}H + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_4 + R_1^{\bullet} \qquad (2)$$

$$R_2\text{-}H + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_4 + R_2^{\bullet} \qquad (3)$$

$$R_3\text{-}H + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_4 + R_3^{\bullet} \qquad (4)$$

$$\Delta H = D(R_i\text{-}H) - D(CH_3\text{-}H) \qquad (5)$$

Deste modo

$$Ea = \alpha\Delta H + \beta$$

$$= \alpha D(R_i\text{-}H) - \alpha \cdot D(CH_3\text{-}H) + \beta \qquad (6)$$

$$Ea = \alpha\left[D(R_i\text{-}H) - \underbrace{D(CH_3\text{-}H) + \frac{\beta}{\alpha}}_{C_1}\right] \qquad (7)$$

$$Ea = \alpha\left[D(R_i\text{-}H) - C_1\right] \qquad (8)$$

Deste modo, a ocorrência de uma relação linear entre Ea e D(R-H) confirma a relação de Polanyi [equação (1)].

Maiores valores de α correspondem geralmente a energias de activação mais elevadas. Por sua vez, reacções com maiores energias de activação envolvem maior ruptura de ligação no estado de transição[43].

Este conceito é muitas vezes referido como Postulado de Hammond, cuja representação gráfica está na figura 2

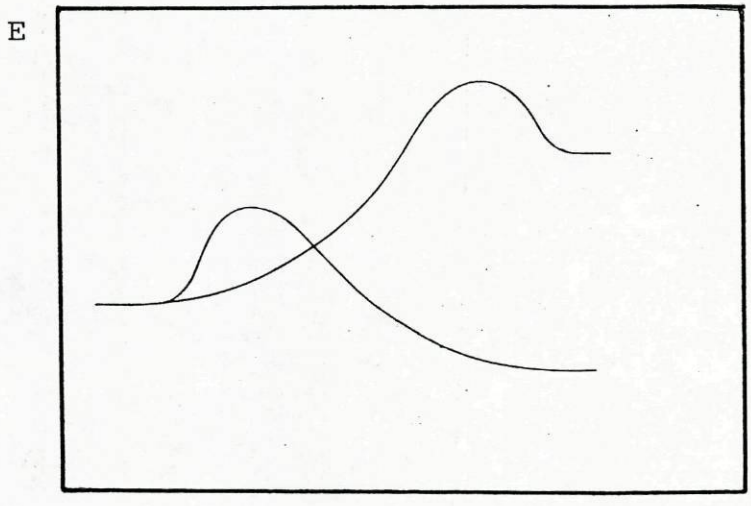


Figura 2 - Diagramas de energia potencial indicando a relação entre extensão de ruptura de ligação, energia de activação e exotermicidade[44].

Relações de Polanyi foram também observadas para reacções de outros radicais com alcanos (figura 3 e tabelas 3 e 4).

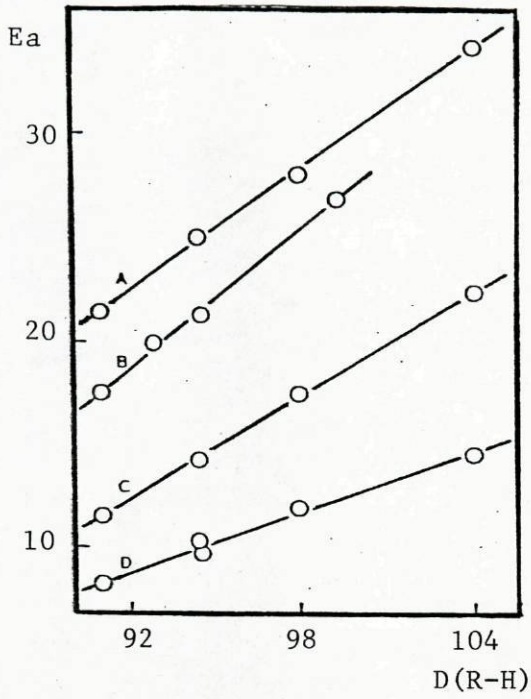


Figura 3 - Energias de activação em função das energias de dissociação das ligações que se rompem, para a remoção de hidrogenio de alcanos por: A, átomos de iodo; B, radicais difluoroamino; C, átomos de bromo (E deslocado por + 4 kcal); D, radicais metilo[38,40].

Tabela 3 - Energias de activação[38] (kcal mol^{-1}) para reacções de remoção de hidrogénio de hidrocarbonetos (R-H) por vários radicais X•

Hidrocarboneto RH	Radical X•				D(R-H) (kcal mol^{-1})
	$I^{\bullet}$	$Br^{\bullet}$	$CH_3^{\bullet}$	$NF_2^{\bullet}$	
CH_4	34,1	18,3	14,5	---	104,0
C_2H_6	27,9	13,4	11,9	---	98,0
i-C_3H_7	25,0	10,2	10,3	---	94,5
sec-C_4H_9	---	10,2	9,7	21,2	94,6
t-C_4H_9	21,4	7,5	8,2	17,5	91,0
neo-C_5H_{11}	---	14,3	---	26,7	99,3
c-C_5H_{11}	---	---	9,1	19,9	92,9

Tabela 4 - Constantes de Polanyi[38,40] para a remoção de hidrogénio de hidrocarbonetos por radicais $X^{\bullet}$

$$Ea = \alpha\left[D(R\text{-}H) - C_1\right] \qquad (8)$$

Radical $X^{\bullet}$	α	C_1 (kcal mol^{-1})	$D(X\text{-}H)$ (kcal mol^{-1})
$CH_3^{\bullet}$	0,49	74	104,0
$CF_3^{\bullet}$	0,53	84	106,0
$Br^{\bullet}$	0,86	83	87,5
$I^{\bullet}$	0,91	69	70,5
$NF_2^{\bullet}$	1,1	76	

De um modo geral quanto mais endotérmica é a reacção maior é o valor de α, ou seja, maior é a selectividade.

Repare-se que, no entanto, com o radical $CF_3^{\bullet}$, o valor de α é superior ao do radical $CH_3^{\bullet}$, apesar das reacções com $CF_3^{\bullet}$ serem mais exotérmicas.

A diferença encontrada tem sido interpretada com base em efeitos polares, que se analisarão adiante. É este um dos exemplos em que o radical mais reactivo é também o mais selectivo, contrariando o princípio da reactividade-selectividade.

As relações de Evans-Polanyi só se verificam quando não há polaridade no estado de transição, ou quando, embora exista, ela é praticamente a mesma ao longo da série, como na remoção de hidrogénio ao longo da série CH_3-H, RCH_2-H, R_2CH-H e R_3C-H, pelo mesmo radical removedor. Aqui, a polaridade no estado de transição é semelhante, devido ao efeito indutivo similar de CH_3, RCH_2, R_2CH e R_3C.

O mesmo sucede na remoção por átomos de iodo

$$\left[\begin{array}{c} \delta+ \qquad \delta- \\ CH_3\cdots H\cdots I \\ \longrightarrow \qquad \longrightarrow \end{array}\right]^{\ddagger} \qquad \text{e} \qquad \left[\begin{array}{c} \delta+ \qquad \delta- \\ R_3C\cdots H\cdots I \\ \longrightarrow \qquad \longrightarrow \end{array}\right]^{\ddagger}$$

Vê-se assim, que as energias de activação dos processos de remoção de hidrogénio em que não há polaridade no estado de transição, ou em que a polarização é constante, dependem das energias das ligações que se rompem[41,45].

Quanto maior for a energia da ligação que se rompe, maior será a energia de activação e menor a velocidade. É por esta razão que é mais fácil remover hidrogénios terciários do que secundários, que por sua vez são mais fáceis de remover do que os primários; estes são mais facilmente removíveis do que os hidrogénios do metano.

Verificaram-se relações do mesmo tipo em reacções de remoção de halogénio de halogenetos de alquilo por radicais triclorossililo[46], por átomos de sódio[47], por radicais metilo[48] e por radicais trifluorometilo[49]. Assim, por exemplo, os gráficos das figuras 4 e 5, representam as diferenças de energia de activação(1) da remoção de halogénio (X) de vários halogenetos de alquilo (R-X) e de Me-X, em função da energia da ligação que se rompe $\left[D(C\text{-}X)\right]$, nas reacções:

$$R\text{-}Cl + Na^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + NaCl \qquad (9)$$

$$R\text{-}Cl + Cl_3Si^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + Cl_4Si \qquad (10)$$

$$R\text{-}Br + Cl_3Si^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + Cl_3SiBr \qquad (11)$$

A linearidade observada está de acordo com a relação de Polanyi.

---

(1) NOTA:

Determinadas a partir das reactividades relativas de remoção de halogénio k_{RX}/k_{MeX} a várias temperaturas.

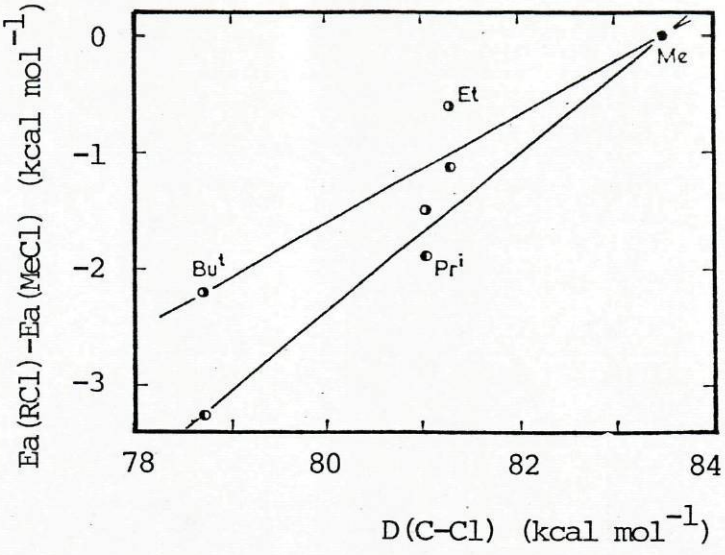


Figura 4 - Diferenças de enegia de activação, Ea(R-Cl) - Ea(Me-Cl), em função da energia da ligação que se rompe para a reacção de cloretos de alquilo com átomos de sódio (●) e radicais triclorossililo (●)

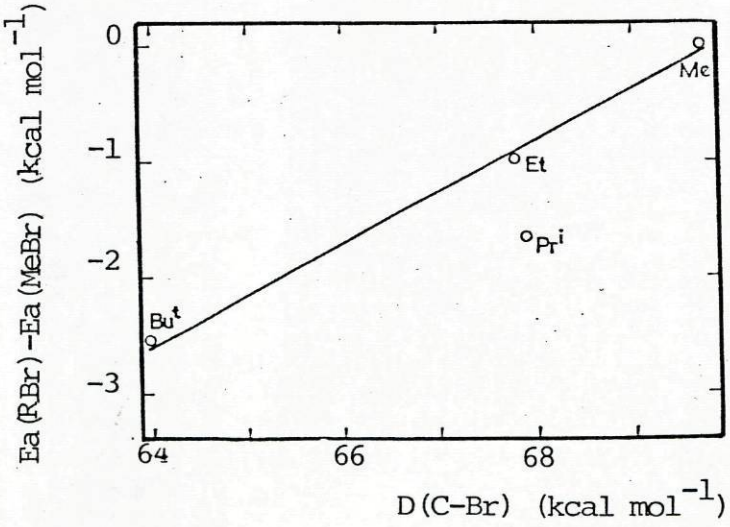


Figura 5 - Diferenças de energia de activação, Ea(R-Br) - Ea(Me-Br), em função da energia de ligação que se rompe, para a reacção de brometos de alquilo com radicais triclorossililo[46]

1.3.3 - A energia da ligação que se forma

Considere-se a reacção do etano, com vários radicais livres, X•

$$CH_3-CH_2-H + X^{\bullet} \longrightarrow X-H + CH_3-CH_2^{\bullet} \qquad (12)$$

Em todas estas reacções, a ligação que se rompe é a mesma, sendo diferente a ligação que se forma. Em contraste com o que se passava com a ligação que se parte, não existe uma relação linear entre a energia de activação do processo e a energia da nova ligação[41,45] (tabela 5).

Tabela 5 - A energia da ligação que se forma e energias de activação para a remoção de hidrogénios do etano por vários radicais[41] (kcal mol^{-1})

Radicais X•	D(X-H)		Ea
	Ref[41]	Ref[50]	
$F^{\bullet}$	136	135,8	0,2
$Cl^{\bullet}$	103	103,0	1,0
$CF_3^{\bullet}$	103	104,0	7,5
$H^{\bullet}$	103	104,2	8,7
$CH_3^{\bullet}$	101	104,0	11,2
$Br^{\bullet}$	87	87,5	13,3

De salientar, no entanto, a diferença significativa entre as energias de activação das reacções dos átomos de halogénio, o que se deve sem dúvida à diferença de cerca de 50 kcal mol^{-1} na energia de dissociação da ligação que se forma (H-F e H-Br).

A energia da ligação que se forma é importante em várias reacções. Assim, por exemplo, atribui-se ao baixo valor da energia de dissociação da ligação H-I formada (70,5 kcal mol^{-1}) o facto de os átomos de iodo não apresentarem qualquer tendência para atacar hidrocarbonetos líquidos às temperaturas normais.

A velocidade de remoção de hidrogénio de hidracarbonetos saturados, por átomos de halogénio diminui ao longo do grupo F > Cl > Br > I.

Como consequência das variações de velocidades, as selectividades relativas de remoção de hidrogénio de vários alcanos, por átomos de halogénio, variam enormemente[45], como se mostra na tabela 6.

Tabela 6 - Selectividades relativas de remoção de hidrogénio de alcanos por átomos de halogénio, em fase gasosa[40,45]

Radical	Selectividade		
	CH_3-CH_3	$CH_3-\overset{\swarrow}{C}H_2-CH_3$	$(CH_3)_3\overset{\swarrow}{C}H$
$F^{\bullet}$ (a)	1	1	2
$Cl^{\bullet}$ (a)	1	4	7
$Br^{\bullet}$ (b)	1	80	2000
$I^{\bullet}$ (b)	1	1000	97000

(a) 25°C; (b) 150°C

Embora a selectividade seja grandemente afectada pela polaridade, como posteriormente se verá, neste caso todos os átomos de halogénio são electronegativos e portanto a polaridade não deverá influenciar tanto que esteja na base de tão dramáticas alterações de velocidade. Estas diferenças têm sido interpretadas como consequência da transição de reacções muito exotérmicas (com o átomo de fluor) para reacções francamente endotérmicas (com o átomo de iodo) sendo a grande diferença das energias de dissociação das ligações que se formam, H-F e H-I, a responsável pela alteração de velocidade (tabela 7).

Tabela 7 - Parâmetros de Arrhenius e ΔH^0 em reacções de remoção de hidrogénio de alcanos por átomos de halogénio[1]

Radical	CH_3-CH_3			$CH_3-\overset{\curvearrowleft}{C}H_2-CH_3$			$(CH_3)_3\overset{\curvearrowleft}{C}H$		
	Ea	log A	ΔH^0	Ea	log A	ΔH^0	Ea	log A	ΔH^0
F	0,3	10,0	-37,8	0	9,8	-41,3	0	9,9	-44,8
Cl	1,0	10,2	-5	0,7	10,6	-8,5	0,1	10,3	-12
Br	13,2	10,1	+10,5	10,0	10,4	+7	7,5	10,3	+3,5
I	--	--	+27	25,0	11,2	+23,5	21,4	10,9	+20

Ea (kcal mol^{-1}); A ($M^{-1}s^{-1}$); ΔH^0 (kcal mol^{-1} e calculado a partir das energias de dissociação das ligações[50])

1.3.4 - Deslocalização electrónica e sua influência na energia da ligação

A deslocalização do electrão desemparelhado (estabilização de ressonância) do radical deverá afectar a energia de dissociação das ligações.

Como já se mencionou, na remoção de hidrogénio de hidrocarbonetos diferentemente ramificados, a velocidade relativa de remoção de hidrogénio ligado a carbonos terciários, secundários, primários e do metano, tem sido atribuída às diferenças de energias de activação encontradas para os respectivos processos. Essas diferenças, por sua vez, têm sido justificadas a partir das diferenças de energia de dissociação das ligações que se rompem.

A indrodução sucessiva de grupos metilo, na molécula do metano, vai baixar a energia de dissociação da ligação C-H de 104 kcal mol^{-1} (no metano) para 91 kcal mol^{-1} no isobutano. A interpretação tradicional desta influência na energia da ligação consistia em admitir que a introdução dos grupos metilo ia apenas estabilizar o radical (por hiperconjugação) sem especificamente estabilizar ou instabilizar o estado inicial [figura 6, (b)].

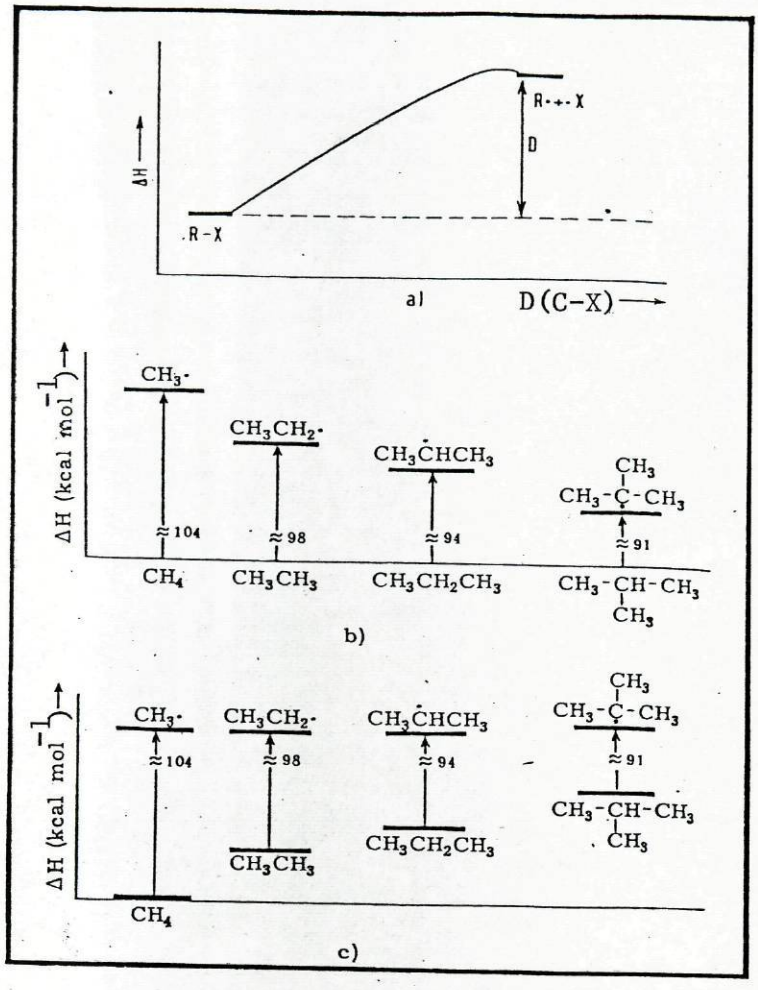
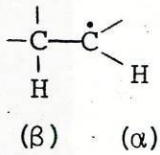


Figura 6 - Energias de dissociação D de ligações C-X. (a) Definição; (b) Interpretação tradicional; (c) interpertação de Rüchardt[51]

Porém, por que não admitir que a energia de dissociação diminui pelo facto da introdução dos grupos alquilo instabilizar o estado inicial? [51] [figura 6, (c)].

Com efeito, foi possível deduzir, a partir das constantes de acoplamento com hidrogénios β de espectros de RPE de radicais alquilo,



que cada grupo metilo reduz apenas em 8% a densidade de spin no átomo de carbono central do radical[51,52], o que é insuficiente para explicar diferenças tão acentuadas nas velocidades de formação dos radicais por efeito hiperconjugativo. Além disso, os processos de propagação correspondentes à formação de radicais em substituições alifáticas são normalmente exotérmicos ou

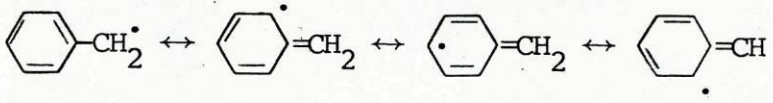
atérmicos pelo que, de acordo com o postulado de Hammond, o estado de transição se assemelha pouco aos produtos, tendo portanto pouco carácter de radical desenvolvido (figura 2).

Com base nestes dois argumentos, Rüchardt[51] conclui que a hiperconjugação deve desempenhar apenas um pequeno efeito na velocidade de formação do radical. Se a estabilização do radical por hiperconjugação fosse o efeito mais importante, seria de esperar que a introdução de substituintes capazes de estabilizarem por ressonância o radical formado aumentassem significativamente a velocidade de formação do radical.

Ora isto não acontece. Na realidade, se se compararem as velocidades relativas de remoção de hidrogénio por radicais metilo (a 164°C) nos seguintes processos:

	$\log k^{40}$ (k em L mol^{-1}s^{-1})	k/k_1
$CH_3-H + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_1} CH_4 + CH_3^{\bullet}$	1,65	1
$(CH_3)_3C-H + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_2} CH_4 + (CH_3)_3-C^{\bullet}$	4,36	501
$C_6H_5-CH_2-H + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_3} CH_4 + C_6H_5-CH_2^{\bullet}$	3,85	158

vê-se que a estabilização do radical benzilo

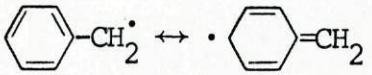
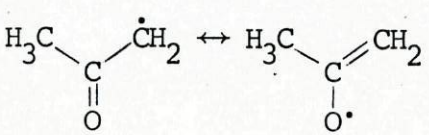


tem menor efeito que a presença de 3 grupos metilo.

Para explicar a variação das energias de dissociação da ligação C-H com o grau de alquilação, Rüchardt admite ser necessário considerar um factor mais importante do que a hiperconjugação e que é provavelmente a compressão estereoquímica. Esta instabiliza o estado inicial em maior extensão do que a hiperconjugação estabiliza o radical formado.

Assim, pode-se dizer que, nas reacções de transferência de átomos, em que as velocidades relativas dependem das energias das ligações que se rompem (isto é, quando os estados de transição apresentam uma polaridade constante ou nula ao longo da série) é necessário atender a que a energia da ligação que se rompe pode ser pouco afectada pela estabilização de ressonância do radical incipiente e, em maior grau, pela extensão da libertação da compressão estereoquímica durante a formação do estado de transição (radical incipiente).

Tabela 8 - Parâmetros de Arrhenius para a remoção de hidrogênio de metanos substiuídos por radicais metilo[45], a 164°C

Metanos substituídos RCH_2-H	Ressonância	log A (A em L $mol^{-1}s^{-1}$)	Ea (kcal mol^{-1})	k (L $mol^{-1}s^{-1}$)	k/k_{Me}
CH_3-CH_2-H	$H-CH_2-\dot{C}H_2 \leftrightarrow H\dot{C}H_2=CH_2$	8,1	10,4	$8,0\times10^2$	(1)
FCH_2-H	$F-\dot{C}H_2 \leftrightarrow \overset{\oplus}{F}\cdot-\dot{\underset{\ominus}{C}}H_2$	8,2	11,8	$2,0\times10^2$	0,25
$CH_3-CH=CH-CH_2-H$	$CH_3-CH=CH-\dot{C}H_2 \leftrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH=CH_2$	8,1	7,6	$2,0\times10^4$	25
$C_6H_5-CH_2-H$		8,6	9,5	$7,1\times10^3$	8,9
$CH_3-CO-CH_2-H$		8,5	9,7	$4,5\times10^3$	5,6
CH_3-O-CH_2-H	$CH_3-\ddot{O}-\dot{C}H_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{\ddot{O}}-\dot{\underset{\ominus}{C}}H_2$	8,6	10,0	$4,0\times10^3$	5,0
$CH_3-\ddot{N}H-CH_2-H$	$CH_3-\ddot{N}H-\dot{C}H_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{\ddot{N}}H-\dot{\underset{\ominus}{C}}H_2$	8,4	8,9	$8,9\times10^3$	11,1

Apresentam-se na tabela 8 outros exemplos que evidenciam o pequeno efeito da "estabilização de ressonância" nas velocidades de remoção de hidrogénio por radicais metilo. O efeito é de facto muito menor do que seria de esperar em relação ao que se passa nos processos heterolíticos[45].

1.3.5 - Efeitos estereoquímicos e sua influência em reacções de transferência radicalar

1.3.5.1 - Compressão estereoquímica

Como já foi referido em 1.3.4, a familiar diminuição da energia de dissociação das ligações carbono-hidrogénio em alcanos, na ordem primários, secundários e terciários, é actualmente atribuída à diminuição de compressão estereoquímica, que parcialmente se liberta, na formação do novo radical. Este efeito verifica-se óbviamente em todas as reacções de remoção.

A sua importância parece evidente nas reacções de remoção de hidrogénio de compostos cíclicos. Na tabela 9 estão representados os parâmetros de Arrhenius para a remoção de hidrogénio do ciclopentano, ciclo-hexano e ciclo-heptano por vários radicais[40].

Tabela 9 - Parâmetros de Arrhenius para a remoção de hidrogénio de cicloalcanos por vários radicais

	$Br^{\bullet}$		$CF_3^{\bullet}$		$C_2F_5^{\bullet}$		$CH_3^{\bullet}$		$Cl_3C^{\bullet}$	
Cicloalcano	log A	Ea	log A	Ea	log A	Ea	log A	Ea	log A	Ea
Ciclopentano	11,6	9,4	9,3	6,2	8,6	5,7	8,9	9,5	9,0	10,7
Ciclo-hexano	12,2	11,5	9,1	6,3	8,6	5,8	9,1	9,9	8,8	10,7
Ciclo-heptano	11,4	8,0	9,4	6,0	9,0	5,7	9,9	9,3	9,1	9,9

A em $L\ mol^{-1}s^{-1}$; Ea em $kcal\ mol^{-1}$

Com todos os radicais a energia de activação é superior para o ciclo-hexano. Dos três cicloalcanos estudados, o ciclo-hexano é o único que pode adquirir uma conformação (em cadeira) com todos os ângulos das ligações tetraédricos e com as seis ligações C-H axiais (conformação alternada) em que é mínima a repulsão entre os átomos não ligados. O ciclo-hexano é essencialmente livre de tensão, o que não acontece com qualquer outro cicloalcano (até doze átomos)[53].

Admite-se, deste modo, que na remoção de hidrogénio do ciclopentano e do ciclo-heptano, há uma libertação parcial da compressão estereoquímica com a formação de novo radical, pelo que a energia de activação diminui e a velocidade da reacção aumenta.

Porém, quando se comparam as velocidades de remoção de hidrogénio do ciclopropano e do ciclobutano relativamente ao ciclo-hexano, verifica-se que este é mais reactivo (tabela 10).

Tabela 10 - Velocidades de remoção de hidrogénio de cicloalcanos (n átmos de carbono) relativamente ao ciclo-hexano, por radicais $R^{\bullet}$ [53]

$R^{\bullet}$	n = 3	4	5	6	7
CF_3	0,048	0,42	1,96	1	2,50
CH_3	0,037	0,42	1,02	1	1,53
Na	0,19	0,65	2,16	1	--

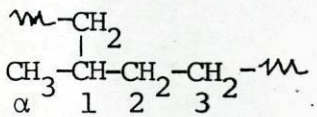
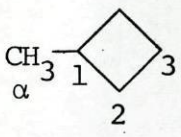
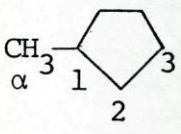
Se a libertação parcial da compressão estereoquímica, com a formação do novo radical, fosse o factor dominante na determinação das velocidades relativas de remoção de hidrogénio referidas, era de esperar que o ciclopropano e o ciclobutano fossem mais reactivos do que o ciclo-hexano, o que não se verifica. Tedder e Walton[53] consideram que, no ciclopropano e no ciclobutano, o efeito da libertação da compressão estereoquímica na formação do radical é menos importante que o efeito da distorsão do ângulo (angle strain) das ligações do C, que actua em sentido contrário. Com efeito, a distorsão dos ângulos de ligação necessária para formar aneis de 3 e 4 lados implica que o carbono adquira uma hibridação a que corresponde uma percentagem de carácter s inferior a 25% nas orbitais envolvidas nas ligações do

anel e consequente percentagem de carácter s superior a 25% nas orbitais que formam as ligações C-H, tornando-as mais fortes[2, 3].

Com a introdução de um grupo metilo na molécula do ciclobutano, o efeito da repulsão entre os átomos não ligados (torsional strain) deverá ser mais importante do que o efeito devido à distorsão dos ângulos (angle strain), o que explicará a maior reactividade de qualquer dos hidrogénios do metilciclobutano relativamente aos hidrogénios do ciclobutano, ou ao dos alcanos metil substituídos em igual posição (tabela 11), em reacções com átomos de cloro.

Tabela 11 - Velocidades relativas de cloração de alcanos e cicloalcanos substituídos

$$R\text{-}H + Cl^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$

R-H	C:	Reactividades relativas ao C-1 do *n*-butano			
		α	1	2	3
		1,0	5,1	4,0	4,0
		1,9	7,3	7,2	9,2
		0,9	6,4	5,6	6,0

(2) NOTA :

Ver 1.3.7.2

(3) NOTA :

D(C-H) kcal mol^{-1} em cicloalcanos com n átomos de C

100,7 (n=3); 96,5 (n=4); 94,2 (n=5); 95,5 (n=6); 92,7 (n=7).

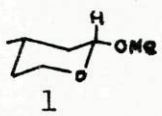
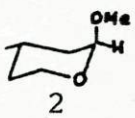
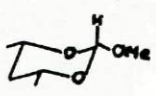
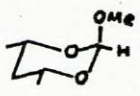
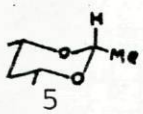
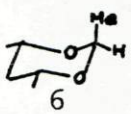
1.3.5.2 - Inibição estereoquímica de ressonância

Embora a compressão estereoquímica seja importante na dissociação das ligações, a deslocalização do electrão desemparelhado no radical incipiente pode ser importante em reacções endotérmicas, em que o estado de transição é tardio[40].

A estabilização de ressonância do electrão desemparelhado, porém, implica que a orbital semi-preenchida tenha uma simetria apropriada à sobreposição com orbitais adjacentes. Tal sobreposição pode ser diminuída por factores estereoquímicos (inibição estereoquímica de ressonância e efeitos estereoelectrónicos).

Verifica-se experimentalmente que a velocidade de remoção de hidrogênio de ligações C-H adjacentes a hereroátomos em que existem dupletos não compartilhados é influenciada pela orientação relativa da ligação carbono-hidrogénio em ruptura e da orbital que contem o dupleto. Um caso particular de reacções deste tipo é a remoção de hidrogénio de éteres cíclicos. Na tabela 12 apresentam-se os valores de reactividades relativas de remoção de hidrogénio de três pares de éteres cíclicos epímeros, por radicais *tert*-butoxilo.

Tabela 12 - Reactividddades relativas de remoção de hidrogénio axial/hidrogénio equatorial de pares de éteres epímeros, por radicais *tert*-butóxilo

Éteres		k_{AH}/k_{EH}		
AH	EH	RPE	CFG	Referências
 1	 2	4	8	54, 55
 3	 4	7,5 9	11	56 54
 5	 6	7	11	56

AH = H_{Axial} ; EH = $H_{Equatorial}$

As velocidades relativas foram determinadas por ressonância paramagnética electrónica (RPE) e seguindo as velocidades relativas de consumo dos substractos por cromatografia em fase gasosa (CFG). O primeiro processo envolve as medições de concentrações estacionárias relativas dos radicais $A^{\bullet}$ e $E^{\bullet}$ atingidas quando uma solução de peróxido de di-*tert*-butilo em presença dos dois éteres AH e EH, é submetida a irradiação UV na cavidade dum espectrómetro de RPE.

$$Bu^{t}\text{-}O\text{-}O\text{-}Bu^{t} \xrightarrow{h\nu} 2\ Bu^{t}O^{\bullet} \qquad (13a)$$

$$Bu^{t}O^{\bullet} + AH \xrightarrow{k_{AH}} Bu^{t}OH + A^{\bullet} \qquad (13b)$$

$$Bu^{t}O^{\bullet} + EH \xrightarrow{k_{EH}} Bu^{t}OH + E^{\bullet} \qquad (13c)$$

As reacções de competição foram realizadas a $-60^{0}C$, porque a esta temperatura se obtinham óptimos espectros de RPE dos radicais. Como os radicais resultantes dos éteres estudados são transientes, de massa molecular relativamente baixa e estereoquimicamente desimpedidos, pode admitir-se que o seu consumo ocorre via reacções radical-radical a velocidades próximas do limite de controle por difusão[54].

Portanto

$$A^{\bullet} + A^{\bullet} \xrightarrow{k_{13d}} \text{produtos não radicais} \qquad (13d)$$

$$A^{\bullet} + E^{\bullet} \xrightarrow{k_{13e}} \text{produtos não radicais} \qquad (13e)$$

$$E^{\bullet} + E^{\bullet} \xrightarrow{k_{13f}} \text{produtos não radicais} \qquad (13f)$$

No estado estacionário

$$k_{AH}\,|Me_3CO^{\bullet}||AH| = 2k_{13d}|A^{\bullet}|^{2} + 2k_{13e}|A^{\bullet}||E^{\bullet}| \qquad (14)$$

$$k_{EH}\,|Me_3CO^{\bullet}||EH| = 2k_{13f}|B^{\bullet}|^{2} + 2k_{13e}|A^{\bullet}||E^{\bullet}| \qquad (15)$$

e admitindo que

$$k_{13d} \simeq k_{13e} \simeq k_{13f} \qquad (16)$$

fica

$$\frac{k_{AH}}{k_{EH}} = \frac{|A^{\bullet}|}{|E^{\bullet}|} \cdot \frac{|EH|}{|AH|} \qquad (17)$$

Assim as velocidades relativas de remoção de hidrogénio de AH e EH podem facilmente obter-se determinando concentrações relativas de $A^{\bullet}$ e $E^{\bullet}$ (por integração dos sinais de RPE).

No segundo processo, as velocidades relativas de remoção de hidrogénio foram calculadas a partir da expressão

$$\frac{k_{AH}}{k_{EH}} = \frac{\ln \dfrac{|AH|_t}{|AH|_0}}{\ln \dfrac{|EH|_t}{|EH|_0}} \qquad (18)$$

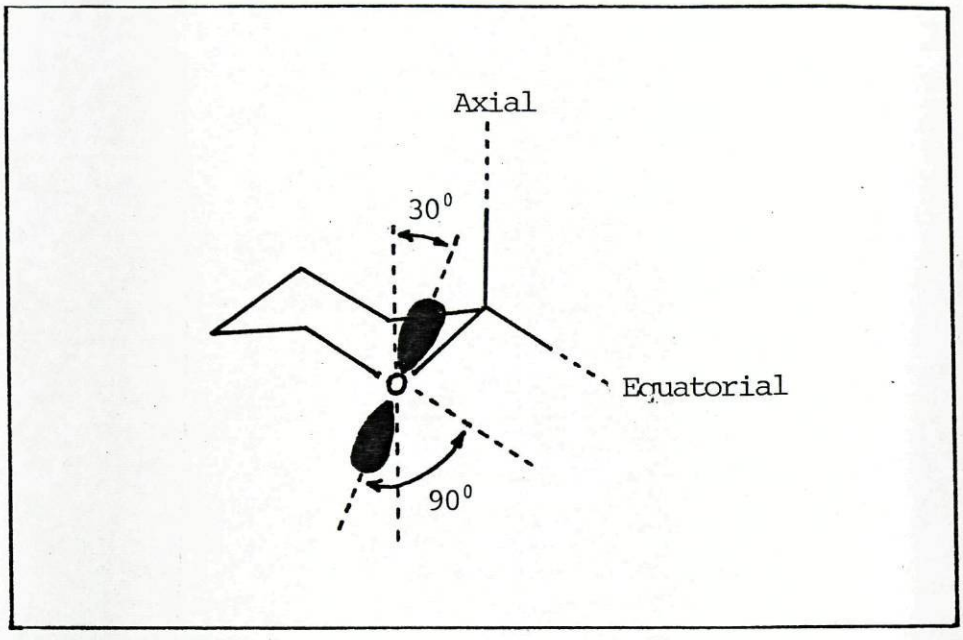
determinando as concentrações dos substractos no instante t por CFG.

A análise dos resultados apresentados na tabela 12 mostra claramente que os isómeros de cada par de epímeros, em que os hidrogénios estão em posição axial (AH), são mais reactivos do que os isómeros EH correspondentes.

Uma explicação plausível para a maior reactividade dos hidrogénios axiais relativamente aos equatoriais[54,56] baseia-se no seguinte: estudos recentes de espectroscopia fotoelectrónica de 1,3-dioxano sugerem que um dos dupletos não compartilhados do oxigénio ocupa uma orbital do tipo p de energia relativamente elevada enquanto o outro se encontra numa orbital tipo s de menor energia.

A orbital semiocupada do radical vai interactuar (por deslocalização electrónica) apenas com o dupleto da orbital tipo p que tem energia semelhante à da orbital semiocupada Por outro lado, a eficiência do efeito conjugativo depende da orientação relativa destas duas orbitais. Terá um valor máximo quando o ângulo diedro θ, entre a ligação C-H e a orbital (ou orbitais) do tipo p no oxigénio (ou oxigénios) for de 0^0 e um mínimo quando esse ângulo for de 90^0.

Usando modelos Dreiding, encontra-se um $\Theta = 30^0$ quando o hidrogénio removido se encontra em posição axial; $\Theta = 90^0$ quando ele se encontra em posição equatorial[54].



Vê-se assim que a estabilização, por deslocalização electrónica do electrão desemparelhado do radical com o dupleto p do oxigénio adjacente, é estereoquimicamente impedida quando a ligação em jogo é uma ligação carbono 2-hidrogénio equatorial; porém, quando o hidrogénio removido é axial, a deslocalização electrónica estabiliza o radical, sendo portanto razoável admitir que nesse caso a energia de dissociação da ligação diminui[56].

Foi sugerido, no entanto, que essa diferença de energias de dissociação pode traduzir simplesmente a diferença de energias do estado inicial, nomeadamente no caso dos éteres com substituintes metoxi no carbono-2[56]. Verifica-se, com efeito, que por exemplo no 4-metil-2-metoxitetraidropirano o isómero em que o H é equatorial (EH) é mais estável do que o isómero AH correspondente, provavelmente devido ao efeito anomérico do substituinte OMe, que consiste na estabilização da conformação axial do grupo CH_3-O- exocícli

co, por interacção das orbitais σ* da ligação exocíclica C-O com o dupleto p do oxigénio do anel.

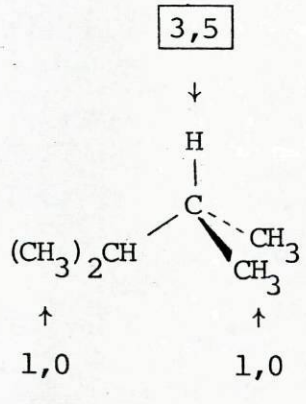
É de salientar, no entanto, que o dioxano 5 (tabela 12) é mais estável do que o dioxano 6 (ausência de substituinte OMe e efeito exoanomérico), mas a razão k_{AH}/k_{EH} apresenta essencialmente o mesmo valor para o par de isómeros 5 e 6, e 3 e 4. Assim, Beckwith[56] conclui, que não se pode associar o aumento de reactividade do hidrogénio axial relativamente ao equatorial, neste tipo de compostos, à energia do estado inicial, mas sim ao controle estereoelectrónico.

1.3.5.3 - Impedimento estereoquímico

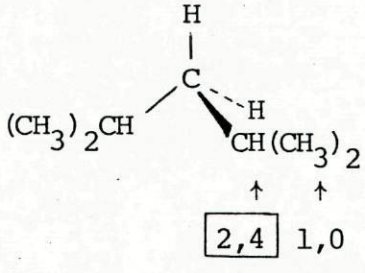
Um outro efeito estereoquímico importante em certas reacções de remoção de átomos é o impedimento estereoquímico (steric hindrance) que dificulta a aproximação do radical atacante ao átomo particular que se pretende remover.

A baixa reactividade dos átomos de hidrogénio terciários de metilpentanos substituídos, relativamente à remoção de hidrogénio por radicais *tert*-butoxilo[57,58], fenilo[59] e átomos de cloro[57], tem sido interpretada em termos de efeitos conformacionais que protegem essencialmente os átomos de hidrogénio terciários.

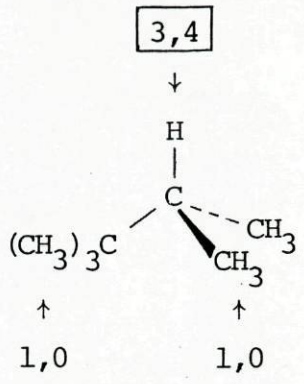
Referem-se como exemplo, as reactividades relativas de remoção de hidrogénios terciários do 2,4-dimetilpentano e do 2,2,4-trimetilpentano, por parte de átomos de cloro (a 40°C).



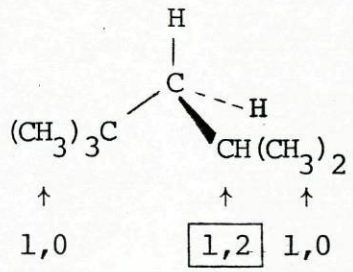
2,3-dimetilbutano



2,4-dimetilpentano



2,2,3-trimetilbutano



2,2,4-trimetilpentano

1.3.6 - Efeitos polares em reacções de transferência radicalar

Designa-se, normalmente, por efeito polar em reacções de radicais livres, a separação parcial de cargas no estado de transição, a qual vai diminuir a energia desse mesmo estado de transição.

Seja a reacção de um radical R• com uma molécula X-Y, para dar R-X e Y•:

$$R^{\bullet} + X\text{-}Y \longrightarrow R\text{-}X + Y^{\bullet} \qquad (19)$$

O estado de transição pode representar-se por:

$$\left[\overset{\delta^{\bullet}}{R}\cdots X\cdots \overset{\delta^{\bullet}}{Y}\right]^{\ddagger}$$

em que se evidencia o carácter parcial de radical em R e em Y. Porém, se um dos átomos ou grupos envolvidos, Y por exemplo, por mais electronegativo do que os outros, esse átomo ou grupo adquirirá um certo carácter aniónico à custa de R e de X

$$R^{\bullet} + X\text{-}Y \longrightarrow \left[\begin{matrix}\delta^{\bullet} & & \delta^{\bullet} \\ R & \cdots X \cdots & Y \\ \delta^{+} & & \delta^{-}\end{matrix}\right] \longrightarrow R\text{-}X + Y^{\bullet} \qquad (20)$$

Um estado de transição deste tipo pode considerar-se como um hibrido de ressonância:

$$\left[R\cdot\dot{X}\cdot Y\right]^{\ddagger} \longleftrightarrow \left[R^{+}\ \dot{X}\ :\ \bar{\dot{Y}}\right]^{\ddagger} \qquad (21)$$

I II

A importância da estrutura contribuinte II depende,obviamente, da natureza de R, de X e de Y, mas em todo o caso a energia do estado de transição (ET) será menor do que a de uma reacção em que não existe separação de cargas no ET [figura (7)].

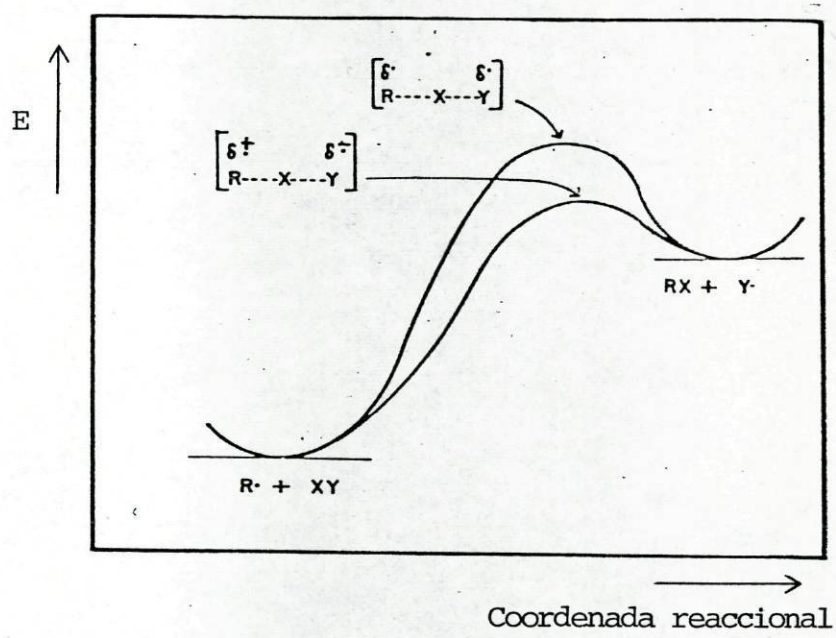


Figura 7 - Diagrama de energia potencial (influência estabilizadora da contribuição polar no ET)

Verifica-se que as reacções de remoção de hidrogénio, quando atérmicas ou envolvendo baixos calores de reacção, têm energias de activação substancialmente mais baixas quando estão envolvidos estados de transição polares.

Seja, por exemplo, a reacção de radicais metilo e trifluorometilo com hidrocarbonetos saturados:

$$\underset{D(R-H)}{RH} + F_3C^{\cdot} \longrightarrow \underset{106}{F_3C-H} + R^{\cdot} \qquad \Delta H^{0}_{CF_3} \qquad (22)$$

$$\underset{D(R-H)}{R-H} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow \underset{104}{CH_3-H} + R^{\bullet} \qquad \Delta H^0_{CH_3} \tag{23}$$

$$\Delta H^0_{CF_3} - \Delta H^0_{CH_3} = -2 \text{ kcal mol}^{-1} \tag{24}$$

Se a diferença das energias de activação das reacções (22) e (23) fosse apenas devida às diferenças de variação de entalpia respectivas, então seria[27]

$$E_{CF_3} - E_{CH_3} = -2 \underset{(164^0C)}{\Longrightarrow} \frac{k_{CF_3}}{k_{CH_3}} \simeq 10 \tag{25}$$

isto é, a reactividade relativa seria da ordem de dez. Porém, como já se referiu, mesmo a relação de Evans-Polanyi evidencia, só por si, que apenas uma fracção, α, da variação de entalpia se reflecte nas energias de activação:

$$E = \alpha \Delta H + \beta \qquad (26) \equiv (1)$$

$$0 < \alpha < 1$$

O valor de α encontrado em reacções deste tipo tem um valor próximo de 0,5, quer para o radical $CH_3^{\bullet}$ quer para o radical $CF_3^{\bullet}$. E assim, se a energia de activação só dependesse da variação de entalpia, de acordo com a relação de Polanyi, seria de prever que

$$\frac{k_{CF_3}}{k_{CH_3}} < 5 \tag{27}$$

a 164°C

Porém, verifica-se experimentalmente que, a 164°C, a remoção de hidrogénio do etano é cerca de trinta vezes mais rápida com o radical $CF_3^{\bullet}$ do que com o radical $CH_3^{\bullet}$[27]. O facto tem sido explicado com base na partici-

pação de efeitos polares no estado de transição.

O radical metilo é nucleófilo, mas o radical trifluorometilo é electrófilo, comparado com $CH_3^{\bullet}$[60,61], e assim na remoção de hidrogénio do etano (ou de outros hidrocarbonetos saturados), o radical $CH_3^{\bullet}$ vai dificultar a formação do estado de transição, enquanto que o radical $CF_3^{\bullet}$ o favorece:

$$CH_3-CH_2-H + CH_3^{\bullet} \longrightarrow \left[CH_3-\overset{\delta^{\bullet}}{CH_2}\cdots H \cdots \overset{\delta^{\bullet}}{CH_3} \right]^{\ddagger} \longrightarrow CH_3-CH_2^{\bullet} + CH_4 \quad (28)$$

$$Ea = 11{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$CH_3-CH_2-H + CF_3^{\bullet} \longrightarrow \left[CH_3\overset{\delta+}{CH_2}\cdots H \cdots \overset{\delta-}{CF_3} \right] \longrightarrow CH_3-CH_2^{\bullet} + CF_3H \quad (29)$$

$$Ea = 6{,}9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Quando a molécula do substracto é acentuadamente polar, a polarização no estado de transição chega, por vezes, a tornar mais lentas reacções mais exotérmicas, como acontece com a remoção de hidrogénio do cloreto de hidrogénio[60]

$$CH_3^{\bullet} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow \left[CH_3\cdots H \cdots \overset{\delta-}{Cl} \right]^{\ddagger} \longrightarrow CH_4 + Cl^{\bullet} \quad (30)$$

$$Ea = 2{,}4;\ \Delta H^0 = -1{,}2 \text{ (kcal mol}^{-1})$$

$$CF_3^{\bullet} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow \left[CF_3\cdots H \cdots \overset{\delta^{\bullet}}{Cl} \right]^{\ddagger} \longrightarrow CF_3H + Cl^{\bullet} \quad (31)$$

$$Ea = 5{,}3;\ \Delta H^0 = -3{,}3 \text{ (kcal mol}^{-1})$$

Inversamente, a remoção de iodo de CF_3I, por parte de radicais metilo[48b] é muito mais rápida que de CH_3I, pelo mesmo motivo:

$$CF_3\text{-}I + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_I} CF_3^{\bullet} + CH_3\text{-}I \qquad (32)$$

57 55 D(C-X)

$$CH_3\text{-}I + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k'_I} CH_3^{\bullet} + CH_3\text{-}I \qquad (33)$$

55 55 D(C-X)

$$\frac{k_I}{k'_I} = \frac{2000}{45} \simeq 444$$

$$\left[\overset{\delta-}{CF_3}\cdots I\cdots\overset{\delta+}{CH_3}\right]^{\ddagger}$$

mais estabilizado

$$\left[\overset{\delta\bullet}{CH_3}\cdots I\cdots\overset{\delta\bullet}{CH_3}\right]^{\ddagger}$$

menos estabilizado

Vê-se assim que as energias de activação de reacções de transferência de átomos, atérmicas ou quase atérmicas, são muito dependentes do grau de polarização no ET.

Na tabela 13, apresentam-se mais alguns exemplos, que mostram claramente, a relação entre a energia de activação, os efeitos polares e a exotermicidade da reacção[60].

Tabela 13 - Dependência da energia de activação da exotermicidade e efeitos polares[60]

Nº	Reacção $X^{\bullet} + H\text{-}R \rightarrow X\text{-}H + R^{\bullet}$	Carácter X	Carácter R	Electronegatividade X	Electronegatividade R	ΔH^0 (kcal mol^{-1})	Ea (kcal mol^{-1})
1	$HO^{\bullet} + H\text{-}CH_3 \rightarrow HOH + CH_3^{\bullet}$	El	Nu	2,83	1,91	-15,0	≥2,4
2	$F_3C^{\bullet} + H\text{-}CH_3 \rightarrow CF_3H + CH_3^{\bullet}$	El	Nu	2,15	1,91	-2,1	10,2
3	$H_3C^{\bullet} + H\text{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3^{\bullet}$	Nu	Nu	1,91	1,91	0,0	14,7
4	$H_3C^{\bullet} + H\text{-}Br \rightarrow CH_4 + Br^{\bullet}$	Nu	El	1,91	2,91	-17,3	≤1,4
5	$H_3C^{\bullet} + H\text{-}Cl \rightarrow CH_4 + Cl^{\bullet}$	Nu	El	1,91	3,18	-1,2	≥1,7
6	$F_3C^{\bullet} + H\text{-}Br \rightarrow CF_3H + Br^{\bullet}$	El	El	2,15	2,91	-19,4	2,9
7	$F_3C^{\bullet} + H\text{-}Cl \rightarrow CF_3H + Cl^{\bullet}$	El	El	2,15	3,18	-3,3	5,3

El = Electrófilo

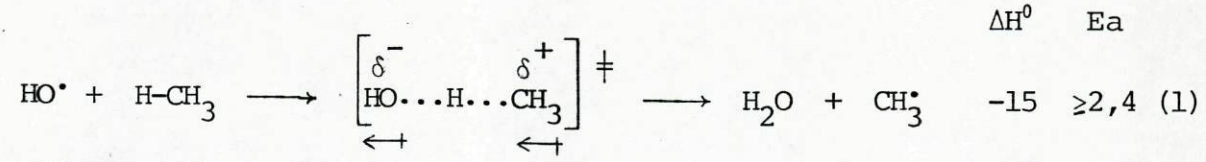
Nu = Nucleófilo

Vale a pena analisar um pouco mais em pormenor os resultados da tabela 13. As reacções nºs. 1, 4, 6 são todas exotérmicas; o efeito polar é semelhante em (1) e (4):

$$\underset{\text{El}}{HO^{\bullet}} + \underset{\text{Nu}}{H\text{-}CH_3} \longrightarrow \left[HO^{\delta -} \cdots H \cdots CH_3^{\delta +} \right]^{\ddagger} \longrightarrow H_2O + CH_3^{\bullet} \qquad \Delta H^0 = -15 \quad Ea \geq 2{,}4 \quad (1)$$

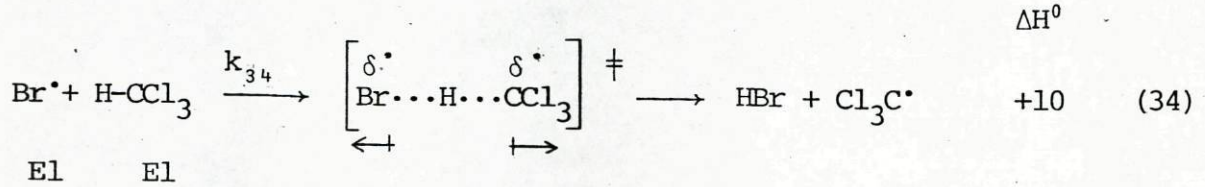
$$\underset{\text{Nu}}{H_3C^{\bullet}} + \underset{\text{El}}{H\text{-}Br} \longrightarrow \left[H_3C^{\delta +} \cdots H \cdots Br^{\delta -} \right]^{\ddagger} \longrightarrow CH_4 + Br^{\bullet} \qquad -17{,}3 \quad < 1{,}4 \quad (4)$$

mas a energia de activação é mais elevada na reacção menos exotérmica, isto é, a exotermicidade é o factor que determina o valor da energia de activação. Quando a polaridade é bastante diferente, como em (1) + (6) e (6) + (4),



então, o efeito polar sobrepõe-se à exotermicidade da reacção.

Quando as reacções são endotérmicas, o estado de transição já se assemelha bastante aos produtos, e embora a polaridade possa ser ainda um factor importante, também a libertação da compressão estereoquímica e a deslocalização do electrão desemparelhado e consequente efeito na energia de dissociação da ligação, podem ser o factor dominante[40,45] como em (34) e (35)



$$\frac{k_{34}}{k_{35}} = 1\,000 \quad (\text{a } 164^{0}\text{C})$$

Isto é, os átomos de bromo removem hidrogénio do clorofórmio muito mais rapidamente que do metano. No entanto, os igualmente electrófilos átomos de cloro removem hidrogénio do metano e do clorofórmio à mesma velocidade (reacções exotérmicas, ET prematuro; nem a libertação da compressão estereoquímica, nem a deslocalização do electrão desemparelhado no radical incipiente são importantes[40 45])

	EP	ΔH^0			ΔH^0	EP	
			Nu				
	Fav.	+ 1	CH_3-H		+ 17	Fav.	
$\frac{k_{Cl_3CH}}{k_{CH_4}} = 1$			+ 104				$\frac{k_{Cl_3CH}}{k_{CH_4}} = 1000$
			$Cl^{\bullet}$	$Br^{\bullet}$			
			El	El			
	Desf.	- 6	Cl_3C-H		+ 10	Desf.	
			+ 95,7				

EP = efeito polar; ΔH (kcal mol^{-1}); Fav=Favorável e Desf=Desfavorável

Convém aqui salientar que, apesar de tudo o que até aqui se tem dito, polaridade e energia de ligação não devem ser encaradas como variáveis independentes, pois estão intimamente relacionadas e não podem ser completamente separadas. Referir-se-ão posteriormente exemplos em que este facto parece evidente.

1.3.7 - A equação de Hammett em reacções de transferência radicalar

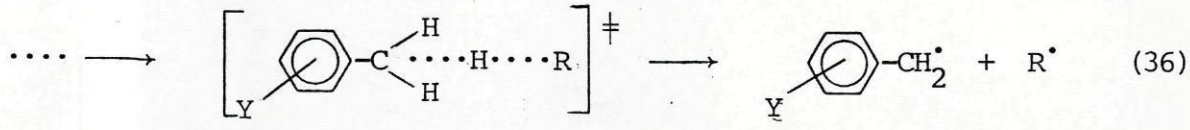
1.3.7.1 - Aspectos gerais

Embora em menor extensão do que no caso das reacções heterolíticas, as velocidades de muitas reacções radicalares são sensíveis à presença de substituintes polares na molécula do substracto e no radical. Considera-se que um dos métodos mais importantes para indagar quantitativamente a importância dos efeitos polares nas reacções radicalares é a aplicação da equação de Hammett; daí a existência de numerosos artigos publicados sobre o assunto.

A equação de Hammett foi primitivamente desenvolvida para estudar processos heterolíticos.

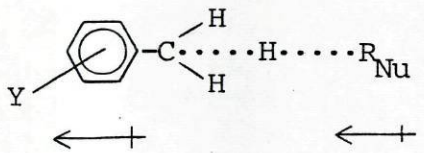
A sua aplicação em processos radicalares foi originalmente justificada pelo facto de se admitir que certos estados de transição de reacções radicalares apresentam separação de cargas, podendo deste modo aplicar-se-lhes, como nas reacções heterolíticas, a equação de Hammett.

Considere-se, a título de exemplo, a reacção de remoção de hidrogénio de toluenos substituidos por acção de um radical R•:

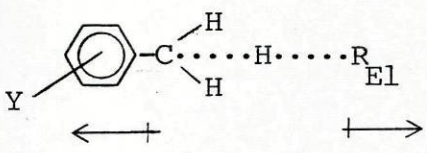


(36)

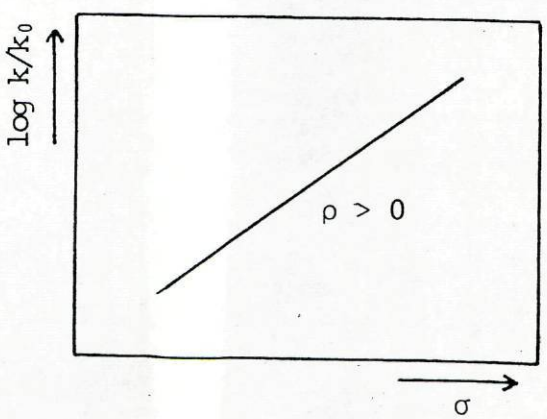
Como se referiu em 1.3.6, devido à polarização do estado de transição é de prever que substituintes atraídores de electrões aumentem as velocidades de remoção por radicais nucleófilos R_{Nu} e, inversamente, diminuam essas velocidades quando o radical é electrófilo, R_{El}. Será assim de prever um valor de ρ positivo no primeiro caso, e um ρ negativo no segundo (uma vez que as constantes σ dos substituintes aumentam com a sua capacidade para atrair electrões)

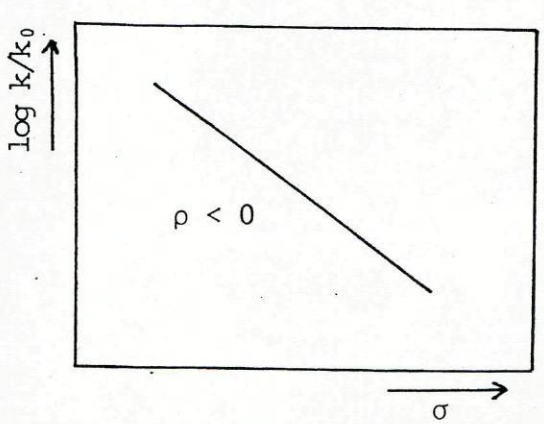


Radicais nucleófilos, R_{Nu}



Radicais electrófilos, R_{El}





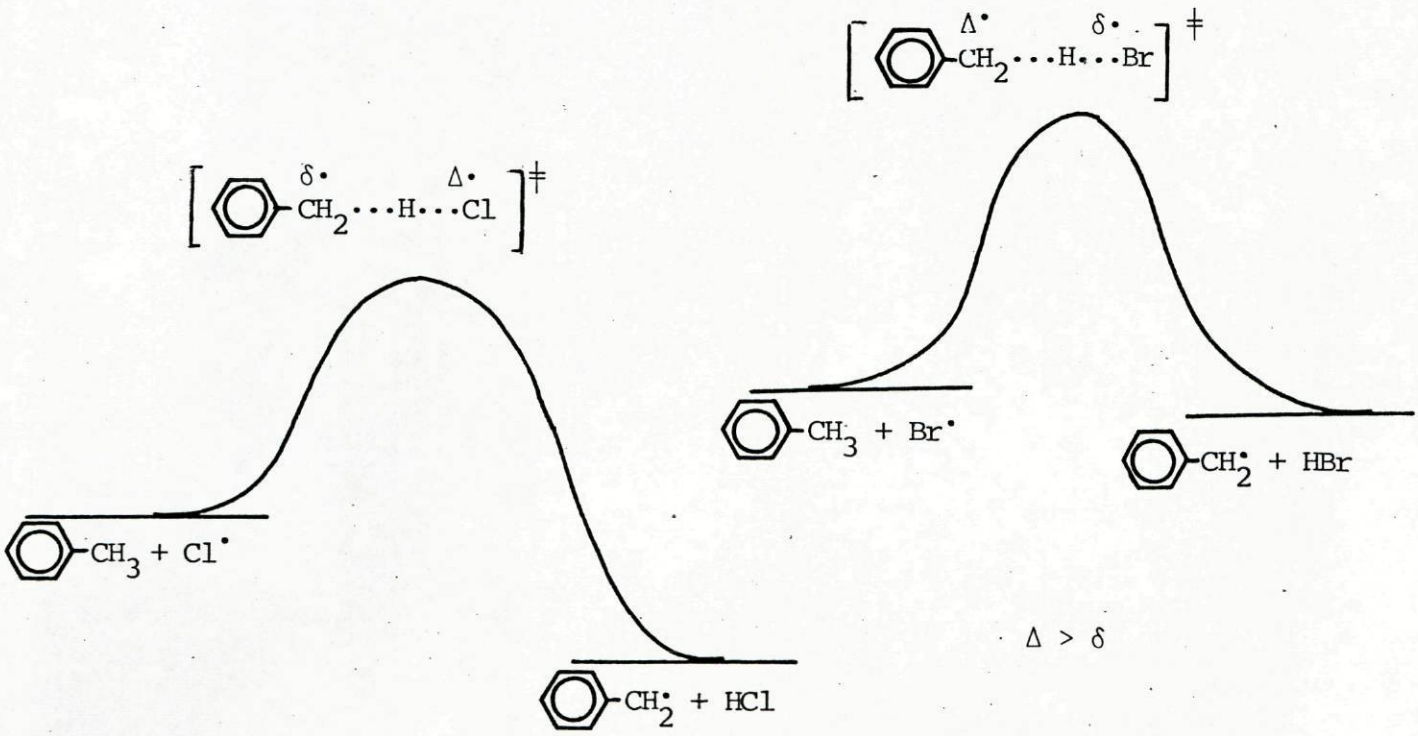
Efectivamente, e como posteriormente se verá, existem várias estudos de remoção de hidrogénio de toluenos substituídos por radicais electrófilos e todos eles apresentam valores de ρ negativos.

Mais tarde, principalmente Russell e colaboradores[62,63] salientaram que a relação de Hammett de reacções radicalares também reflecte a reactividade dos radicais envolvidos. Por exemplo, a reacção de átomos de cloro com toluenos substituídos apresenta um valor de ρ menor (-0,8) do que com átomos de bromo ($\rho = -1,4$).

$$Cl^{\bullet} + H\text{-}CH_2Ar \longrightarrow \left[\overset{\delta^-}{Cl}\cdots H\cdots \overset{\delta^+}{CH_2Ar}\right]^{\ddagger} \longrightarrow HCl + ArCH_2^{\bullet} \qquad (37)$$

$$Br^{\bullet} + H\text{-}CH_2Ar \longrightarrow \left[\overset{\delta^-}{Br}\cdots H\cdots \overset{\delta^+}{CH_2Ar}\right]^{\ddagger} \longrightarrow HBr + ArCH_2^{\bullet} \qquad (38)$$

Se apenas se considerassem os efeitos polares dos substituintes no ET, o valor de ρ para a remoção por cloro, mais electronegativo, deveria ser mais negativo do que para a remoção por bromo. Contudo, Russell argumentou que a reacção com cloro é muito mais exotérmica $D(H\text{-}Cl) = 103$ kcal mol^{-1} do que com o bromo $D(H\text{-}Br) = 87$ kcal mol^{-1}; $D(C_6H_5CH_2\text{-}H) = 85$ kcal mol^{-1} e portanto tem um ET mais semelhante aos reagentes.



Sendo assim, na reacção com o bromo o estado de transição tem maior carácter radicalar (maior extensão de ruptura da ligação benzílica C-H). Segundo a equação de Evans-Polanyi, o efeito dos substituintes no ET para a remoção por cloro deverá ser menor do que na remoção por bromo, daí o valor de ρ observado ser inferior.

1.3.7.2 - Contestação da existência de efeitos polares no estado de transição

Existem vários outros exemplos de reacções de remoção de hidrogénio de toluenos substituidos em que este efeito polar também não segue a ordem das electroafinidades (EA) dos radicais removedores[64]:

EA : $Cl^{\bullet} > Br^{\bullet} > Bu^{t}O^{\bullet} > Cl_3C^{\bullet} > Ph^{\bullet}$ [64,65]

ρ : $Br^{\bullet} > Cl_3C^{\bullet} > Cl^{\bullet} > Bu^{t}O^{\bullet} > Ph^{\bullet}$

A discrepância das duas séries, havia sido justificada a partir da maior ou menor extensão de ruptura de ligação no ET como se acabou de referir no caso das reacções com átomos de $Cl^{\bullet}$ e de $Br^{\bullet}$.

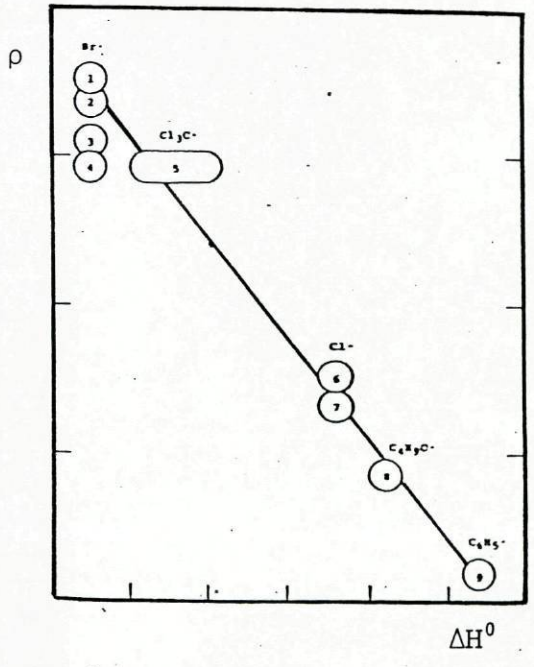


Figura 8 - Valores de ρ (ou ρ^{+}) em função de ΔH^{0} (para a remoção de hidrogénio do tolueno) por vários radicais.

Porém, Zavitsas[64], ao analisar os valores de ρ existentes na literatura, para a remoção de hidrogeñio de toluenos substituidos pelos cinco radicais atrás mencionados

$$C_6H_5-CH_3 + X^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5-CH_2^{\bullet} + HX \qquad (39)$$

encontra uma relação linear entre ρ e os calores de reacção, ΔH^0 (tabela 14; figura 8).

Tabela 14 - Valores de ρ para a reacção de remoção de hidrogénio de toluenos substituidos representados na figura 8

Radical removedor	ρ	Referência	ΔH^0 (kcal mol^{-1})	Pontos na figura 12
$Br^{\bullet}$	-1,76*	66	2,5	①
	-1,68	67		②
	-1,55	64,68		③
	-1,36*	66		④
$Cl_3C^{\bullet}$	-1,46*	69	7,5	⑤
$Cl^{\bullet}$	-0,76	70	17,5	⑥
	-0,66*	63		⑦
$BuO^{\bullet}$	-0,41	64	21,0	⑧
$C_6H_5^{\bullet}$	-0,10	59	27,0	⑨

* Valores com σ^+

ΔH^0 refere-se à remoção de hidrogénio do tolueno (BDEs referência 71; Cl_3C-H referência 71, 72).

Em face da inexistência de dispersão significativa com radicais tão diferentes, como se verifica na figura, Zavitsas conclui:

"Parece que ρ é função apenas da extensão de ruptura da ligação, visto que ela se reflecte por ΔH^0; a electroafinidade do radical removedor não é um factor significativo. Assim, a consideração de estruturas de ressonância para o ET não se justifica nestas reacções de remoção radicalares".

Zavitsas conclui, ainda, que as diferenças de reactividade duma série de toluenos substituidos relativamente a um dado radical são devidas a diferenças nas energias de dissociação das ligações C-H benzílicas em cada um dos substractos e que estes valores dependem das características, dadoras ou atraidoras de electrões, dos substituintes. Como nas reacções mais endotérmicas é maior a extensão de ruptura da ligação no ET, será nesses casos que mais se irão sentir os efeitos das diferenças das energias de dissociação das ligações (BDE), e daí a variação de ρ, o que de facto se verifica.

O argumento do"efeito polar" para a remoção de hidrogénio de toluenos substituídos, expresso em termos de maior ou menor polarização do ET, despreza completamente as possíveis diferenças nas energias de dissociação das ligações C-H benzílicas.

Em contrapartida, Zavitsas e Pinto[64] consideram que as características polares (dadoras ou atraidoras de electrões) dos substituintes vão afectar apenas o estado inicial, admitindo que substituintes atraídores no anel fortalecem a ligação C-H benzílica e substituintes dadores enfraquecem-na. Explicam as diferenças de velocidade de remoção de hidrogénio dos toluenos substituidos, considerando apenas os efeitos polares dos substituintes no estado inicial, e consideram desnecessária ou inexistente, a consideração de efeitos polares do ET.

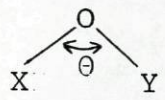
Veja-se como o efeito polar dos substituintes poderá afectar a energia de dissociação da ligação que se rompe[73]:

— Como se sabe, a hibridação de um átomo não envolvido em ligações múltiplas, desvia-se da hibridação tetraédrica perfeita quando existem no átomo um ou mais pares de electrões não compartilhados (caso da molécula do amoníaco e da água). Considerando esses dupletos não compartilhados como semelhantes aos electrões de uma ligação a um átomo de muito baixa (zero) electronegatividade, poder-se-á, por analogia, compreender que a electronegatividade dos grupos afecte a hibridação do átomo a que esses grupos se ligam e, consequentemente, propriedades moleculares (como ângulos de ligações, comprimentos de ligações, constantes de acoplamento protão - ^{13}C) dependen-

tes desssa hibridação.

Os resultados experimentais têm confirmado esta hipótese[73].

Assim, por exemplo, em compostos do tipo AX_2 e AX_3, o ângulo de ligação X-A-X parece estar relacionado com a electronegatividade de X. Na ausência evidente de efeitos estereoquímicos, o ângulo de ligação geralmente diminui à medida que a electronegatividade de X aumenta. Assim, por exemplo, quando A é o átomo de oxigénio:



θ =	111^0	$107-109^0$	105^0	$103,8^0$
X,Y =	CH_3,CH_3	CH_3, H	H, H	F, F

Uma vez que maiores ângulos, entre orbitais ligantes, correspondem a maiores percentagens de carácter s[74]

Orbital sp^{λ^2} <> s + λp λ = coeficiente de mistura

$$1 + \lambda^2 \cos\theta = 0$$

os valores de θ encontrados sugerem que as orbitais dos substituintes X mais electronegativos se combinam com orbitais hibridas do oxigénio com menor percentagem de carácter s.

Suponha-se um composto Y-CH_3, em que Y é um átomo ou grupo com efeito indutivo -I. O efeito atractor de electrões do grupo Y vai traduzir-se numa "re-hibridação" do átomo de carbono, com utilização de uma orbital híbrida com carácter s inferior a 25%, na ligação C-Y, e consequente aumento de carácter s nas restantes ligações de carbono.

As ligações C-H ficam então fortalecidas porque o carácter s da orbital (sp^x) é maior.

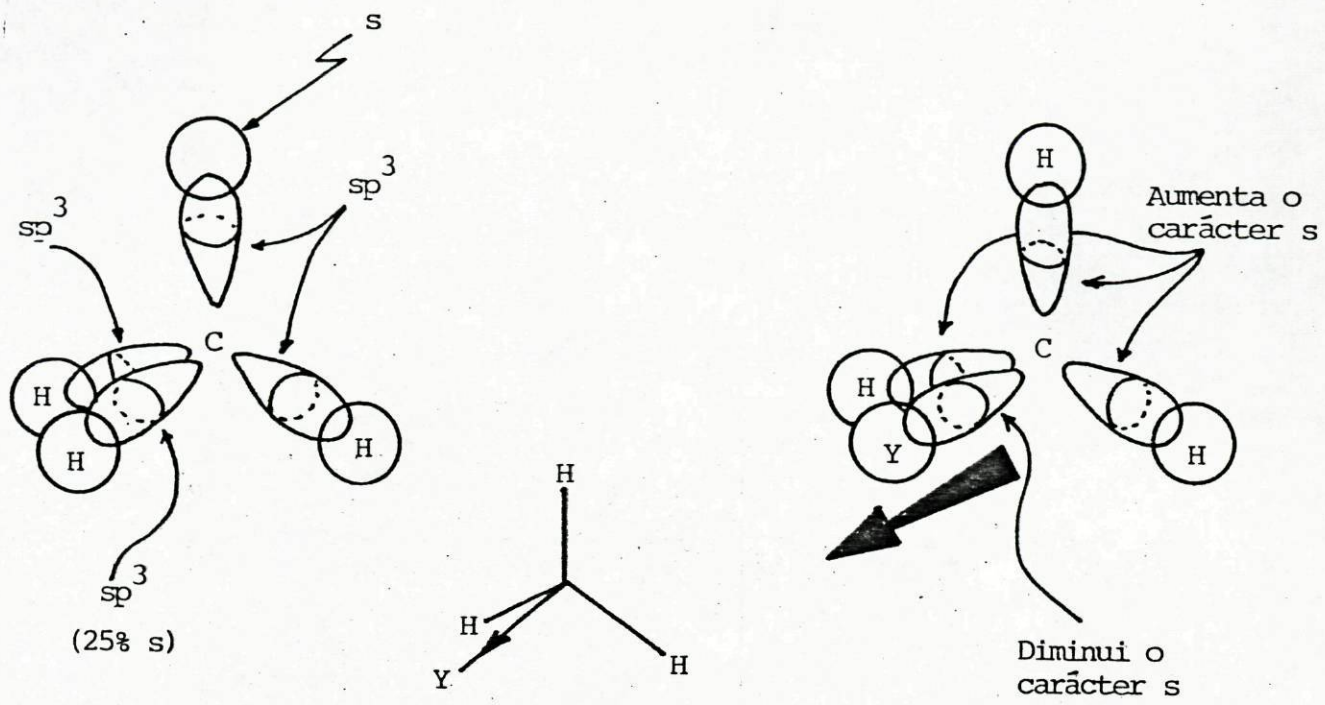


Figura 9 - O aumento do carácter s das orbitais sp^3 que intêrvem nas ligações C-H torna estas ligações mais fortes

Estas previsões estão de acordo com os resultados experimentais (tabela 15).

Tabela 15 - O efeito do carácter s das orbitais nas energias de dissociação das ligações

Molécula	BDE[73] (C-C)	Molécula	BDE[75] (C-H)	Molécula	BDE (C-H)
CH_3-CH_3	83	CH_3-CH_2-H	98	CH_3-H	104[50]
$CH_3-C_2CH_3$	92,5	$CH_2=CH-H$	104	CH_3OCH_2-H	93,3[50]
CH_3-CN	103	$CH\equiv C-H$	121	$HO-CH_2-H$	93,5[50]
$C_2H_3-C_2H_3$	104			F_3C-H	106,7[76]
NC-CN	112				

BDE em kcal mol^{-1}

A variação do carácter s das orbitais do carbono pode avaliar-se por RMN medindo as constantes de acoplamento com ^{13}C.

A grandeza da constante, J_{C-H}, entre um núcleo de ^{13}C e um protão adjacente deverá depender da probabilidade de encontrar os electrões ligantes nos dois núcleos em questão. Visto que um electrão de uma orbital pura p do carbono tem probabilidade zero de se encontrar no núcleo do átomo de carbono, enquanto essa mesma probabilidade tem um valor finito para um electrão de uma orbital s, parece plausível admitir que o acoplamento entre um protão e o núcleo ^{13}C dependa do estado de hibridação do átomo de carbono.

Assim, será de prever que, quanto maior for o carácter s da orbital do átomo de carbono ligado ao hidrogénio, maior será a constante de acoplamento J_{C-H}. Na tabela 16, primeira coluna, apresentam-se exemplos em que isso se verifica[73].

Analogamente, a substituição em X-C-H de X por um átomo ou grupo mais electronegativo do que X, aumentará a constante de acoplamento J_{C-H} da ligação $^{13}C-H$, porque como se referiu, o X mais electronegativo aumentará o carácter s da orbital[73]. Assim se verifica na série CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ (2ª. coluna da tabela 16).

Tabela 16 - Efeito da hibridação do átomo de carbono e dos substituintes na constante de acoplamento J_{C-H}

Molécula	J^{77a}_{C-H} (s^{-1})	Molécula	J^{77b}_{C-H} (s^{-1})	X em CH_3-X	J^{77b}_{C-H} (s^{-1})
Metano	125	CH_4	125	H	125
Benzeno	159	CH_3Cl	150	CHO	127
Propino	248	CH_2Cl_2	178	CO_2H	130
		$CHCl_3$	209	C≡CH	132
				CCl_3	134
				OH	141
				NO_2	147
				F	149

Uma vez que J_{C-H} aumenta com o aumento de carácter s da ligação C-H, a substituição de X em X-C-H por um átomo ou grupo mais electronegativo, faz com que o átomo de carbono adquira uma nova hibridação de modo a aumentar o carácter s da ligação C-H (e a ligação ficará mais forte).

Verifica-se experimentalmente que as constantes de acoplamento J_{C-H} de ligações benzílicas de toluenos substituídos aumentam linearmente com σ[78] (figura 10)

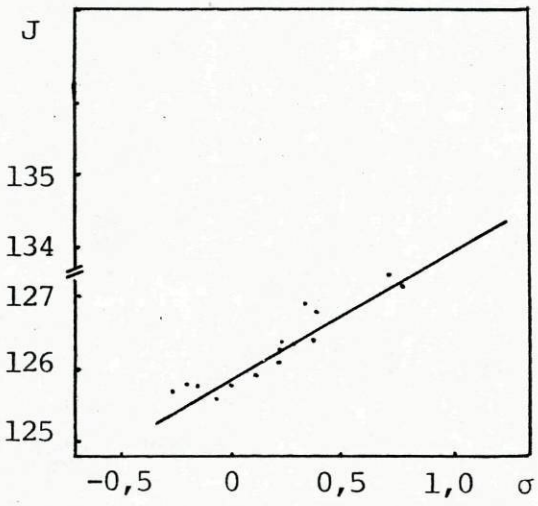


Figura 10 - Constantes de acoplamento $J_{^{13}C-H}$ metilo (em CCl_4; cps) em toluenos substituídos

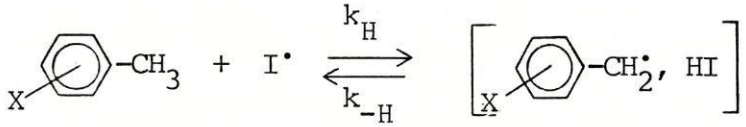
e, de acordo com o que atrás foi dito, parece legítimo concluir que a BDE da ligação C-H benzílica do tolueno aumente com a capacidade atraidora de electrões dos substituintes introduzidos no anel.

Foi na base destes resultados que Zavitsas previu a variação das energias de dissociação de ligações C-H benzílicas de toluenos substituidos.

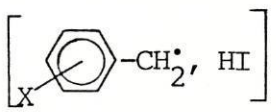
Posteriormente Pryor e colaboradores[79] determinaram, por métodos cinéticos, algumas dessas energias de dissociação e os resultados obtidos confirmaram as previsões de Zavitsas. A reacção escolhida foi a iodação fotolítica de toluenos substituídos. O mecanismo que propuseram para a reacção foi o seguinte:

$$I_2 \rightleftarrows [I^\bullet, I^\bullet] \qquad (40a)$$

$$[I^\bullet, I^\bullet] \longrightarrow 2I^\bullet \qquad (40b)$$



(40c)



(40d)

$$R^\bullet + I_2 \longrightarrow RI + I^\bullet \qquad (40e)$$

$$2I^\bullet \xrightarrow{k_t} I_2 \qquad (40f)$$

(os parêntesis [ ] representam a gaiola do solvente)

Os iodetos de benzilo formados correspondiam a 70-95% dos produtos, pelo que a velocidade da reacção foi seguida a partir da quantidade de iodeto de benzilo formado.

Por aplicação da hipótese do estado estacionário, deduziram a seguinte expressão para a velocidade

$$\frac{d\left|X\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2I\right|}{dt} = k_{observ.}\,|PhCH_3|\,|I_2|^{0,5} \qquad (41)$$

Calcularam valores de k para o tolueno a várias temperaturas e a partir destes determinaram os valores dos parâmetros de Arrhenius da reacção.

A partir dos valores de E_a e ΔH, para a iodação em fase gasosa, do etano, isopropano, isobutano e tolueno, encontrados na literatura, Pryor e colaboradores calcularam os parâmetros de Evans-Polanyi, tendo encontrado uma recta de coeficiente de correlação r = 0,999 e de equação linear:

$$E = 0,94\ \Delta H + 2,48 \qquad (42)$$

Posteriormente, em reacções de competição de pares de toluenos substituidos, determinaram velocidades relativas de remoção de hidrogênio k'_H/k_H (k_H refere-se ao tolueno não substituído).

A partir destes valores e da equação de Arrhenius

$$E'_H - E_H = -2,303\ RT \log\ (k'_H/k_H) \qquad (43)$$

calcularam E'_H.

Substituindo os valores encontrados em (42), determinaram valores de ΔH para os toluenos substituídos, os quais permitiram o cálculo das BDE das respectivas ligações C-H benzílicas, a partir da equação (44)

$$\text{BDE}\left(\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-H}\right) = \text{BDE (H-I)} + \Delta H \qquad (44)$$

As BDE assim calculadas, usando uma BDE (H-I) = 71,4 kcal mol^{-1}, estão representadas na tabela 17.

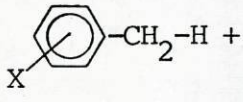
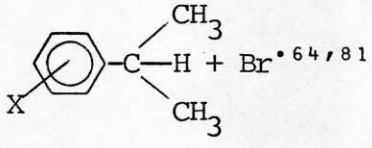
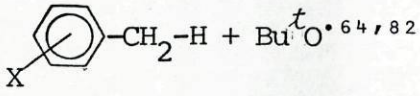
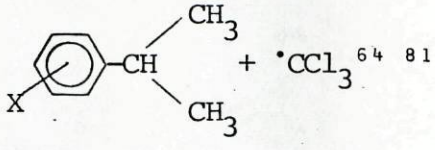
Tabela 17 - Energias de dissociação de ligações C-H benzílicas de toluenos substituídos calculadas a partir das suas reactividades relativas ao átomo de iodo

		Solvente (kcal mol^{-1})			
		Ciclo-hexano		Benzeno	
Substituinte	$\sigma^{79,80}$	E_H	BDE	E_H	BDE
p-Me	- ,17	15,5	85,2	15,3	85,0
p-Bu^t	-0,20	15,7	85,5	15,5	85,5
p-Me	-0,07	16,1	85,9	16,0	85,8
H	0,00	16,1	85,9	16,0	85,8
p-Cl	0,23	16,2	86,0	16,0	85,8
m-Cl	0,37	17,2	87,1	17,0	86,8
m-Br	0,39	17,2	87,1	17,0	86,8

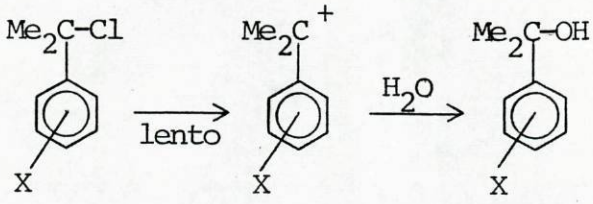
Os valores encontrados mostram que as BDEs dos toluenos substituídos variam cerca de 3 kcal mol^{-1} por unidade de σ, na direcção prevista por Zavitsas, isto é, substituintes atractores de electrões tornam a ligação C-H benzílica mais forte do que a do tolueno enquanto que os dadores de electrões a enfraquecem.

Um outro argumento usado por Zavitsas e Pinto para contestarem a existência do efeito polar no ET, foi o facto de verificarem que os gráficos de Hammett em remoções de hidrogénio benzílico por vários radicais que dão melhores correlacções com σ^+ do que com σ, dão ainda melhores correlacções com σ^-.

Tabela 18 - Relações lineares em tratamentos de Hammett em remoções de hidrogénio benzílico

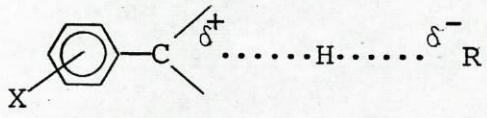
Reacção	Nº de substituintes	log k/k_o	Coeficiente de correlacção
	6	$-1,48\ \sigma^+ + 0,002$	0,990
		$-1,046\sigma^- + 0,099$	0,992
	6	$-0,32\ \sigma^+ + 0,002$	0,944
		$-0,23\ \sigma^- + 0,018$	0,959
	4	$-0,28\ \sigma^+ + 0,020$	0,980
		$-0,21\ \sigma^- + 0,002$	0,985
	5	$-0,66\ \sigma^+ + 0,017$	0,983
		$-0,44\ \sigma^- + 0,006$	0,994

Como os valores de σ^+ foram deduzidos a partir da solvólise de cloretos de cumenilo

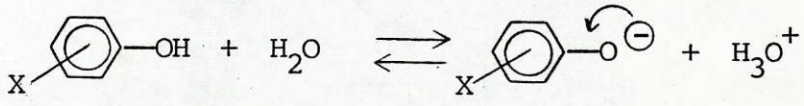


(45)

reacção S_N1 em que o intermediário é um carbocatião, boas correlacções com σ^+, são interpretadas como indicadoras do desenvolvimento de uma deficiência electrónica (carga +) no centro de reacção no ET.



Os valores de σ^-, por seu lado, estão relacionados com a ionização de fenois



(46)

em que se desenvolve uma carga negativa no centro de reacção no ET.

Deste modo, Zavitsas conclui que, se as correlacções com σ^+ e σ^- são ambas boas, então as correlacções com σ^+ não implicam necessariamente carácter carbocatiónico, sendo mais provável que as constantes dos substituintes possam reflectir a possibilidade de conjugação directa entre os substituintes e o local de reacção.

Finalmente Zavitsas diz "na base dos nossos argumentos, valores de ρ positivos serão impossíveis para reacções de remoção de H de toluenos e, na realidade nenhum foi observado".

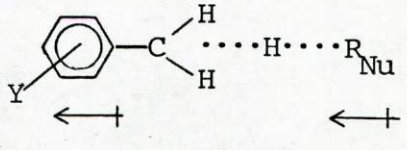
1.3.7.3 - Defesa da existência de efeitos polares no estado de transição

Em face dos trabalhos de Zavitsas, vários investigadores procuraram reacções de remoção de hidrogénio de toluenos com ρ positivos. Nomeadamente, estudaram-se reacções de toluenos com radicais nucleófilos (alquilo) tendo-se encontrado os valores que na tabela 19 se resumem.

Tabela 19 - Valores de ρ positivos em reacções de remoção de hidrogénio de toluenos substituidos por radicais alquilo

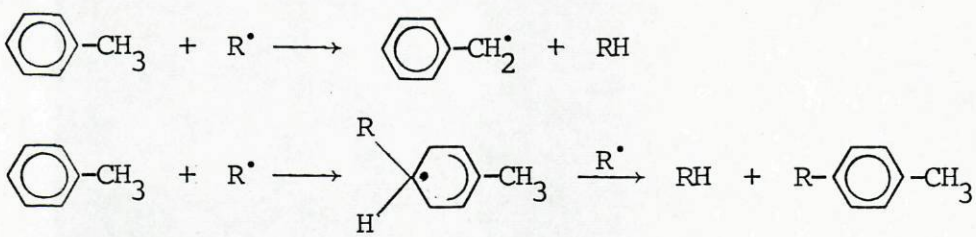
Radical	Fonte de radicais	ρ	t °C	Referência
$Bu^{t}\cdot$	$Bu^{t}\text{-}N{=}N\text{-}Bu^{t}$	0,99 ± 0,04	30	83
$CH_3\text{-}(CH_2)_9\text{-}\dot{C}H_2$	$CH_3\text{-}(CH_2)_9\text{-}CH_2CO\text{-}O_2\text{-}COCH_2\text{-}(CH_2)_9\text{-}CH_3$	0,45 ± 0,04	80	84
		0,50 ± 0,02	81	85
$CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}\dot{C}H_2$	$C_4H_9\text{-}\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}CO_2\text{-}OBu^{t}$	0,70 ± 0,09	80	86
$Pr^{i}\cdot$	$Pr^{i}\text{-}N{=}N\text{-}Pr^{i}$	0,80 ± 0,10	30	87
$Bu^{t}\cdot$	$Bu^{t}\text{-}CO_2\text{-}OBu^{t}$	1,00 ± 0,10	30	87

Estes resultados eram de prever na base dos PETS (polar effects on transition state), isto é uma vez que os radicais alquilo utilizados são nucleófilos;



substituintes Y atraídores de electrões devem facilitar a remoção por R_{Nu} e ρ será positivo.

Após a publicação destes resultados, Zavitsas[88] rebate o facto de aparecerem reacções com ρ positivo na base de maus resultados experimentais (ataque nuclear à mistura com remoção de hidrogénio):



(47a)

(47b)

Zavitsas reanalisa a reacção de radicais R• (1-undecilo, isopropilo e 3-heptilo) com benzenos e toluenos substituídos, procurando obter, por diferença de reactividades, a fracção da reacção que se deve à remoção de hidrogénio benzílico. Verifica que em todos os casos esta diferença aumenta com a capacidade dadora de electrões do substituinte, ou seja ρ é negativo e não positivo...

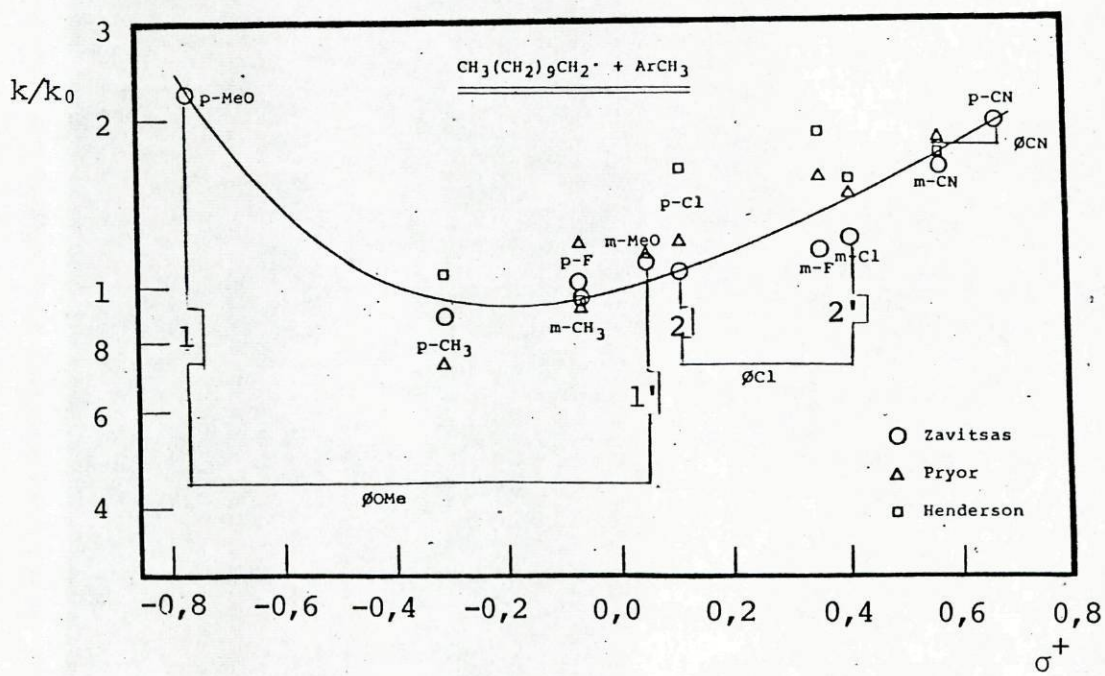


Figura 11 - Reactividades relativas (k/k_0) de toluenos substituidos com radicais 1-undecilo.

A figura 11 apresenta os resultados obtidos por Zavitsas, na reacção de radicais 1-undecilo com toluenos substituídos. As linhas horizontais representam as reactividades dos benzenos substituidos para comparação visual (nota 1).

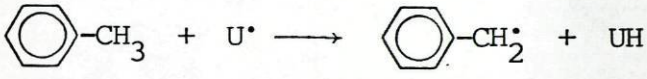
O mesmo se verifica para a reacção com o radical Pr^{i}, e com o radical 3-heptilo.

Zavitsas conclui assim, que o valor de ρ positivo resulta primáriamente da adição ao anel e não da remoção de hidrogénio.

Saliente-se, no entanto, que Pryor ao estudar a reacção de radicais 1-undecilo ($U^{\bullet}$) com toluenos, havia considerado a adição ao anel e a remoção de hidrogénio benzílico por outros radicais (benzílo e undecilcarbonilo $UCO_2^{\bullet}$) como possíveis reacções que pudessem invalidar a sua análise cinética:

$$U\text{-}CO\text{-}O\text{-}O\text{-}CO\text{-}U \xrightarrow{\Delta} 2\ UCO_2^{\bullet} \qquad (48a)$$

$$2\ UCO_2^{\bullet} \longrightarrow 2\ U^{\bullet} + CO_2 \qquad (48b)$$



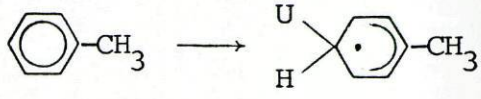
(48c)



(48d)



(48e)



(48f)

---

(1) NOTA:

De salientar que a maior diferença se verifica com o radical p-MeO, de maior capacidade dadora e que este substituinte não foi considerado nas reacções em que obtiveram ρs positivos.



undeciltolueno (48g)

$$(I) + (I) \longrightarrow \text{Produtos de adição} \qquad (48h)$$

tendo concluido que a reacção (48d) não é significativa visto que a quantidade de ácido undecanóico formado na reacção, corresponde apenas à décima parte dos toluenos consumidos e do undecano produzido.

A reacção (48e) não é importante[85,89,90], como já havia sido demonstrado em sistemas semelhantes.

Para justificarem a pequena importância da adição de radicais undecilo ao anel, Pryor e colaboradores basearam-se nos seguintes resultados experimentais:

- Na termólise de 0,6M de peróxido lauroílo e 0,8M de tolueno em 7,8M de benzeno, usado como solvente, detectaram, por CFG, 0,18M de undecano e apenas 0,024M de undecilbenzeno. Como as velocidades especificas da adição de radicais U• a tolueno e a benzeno são aproximadamente iguais[85], concluiram que ainda menos undeciltolueno se deve formar nesta experiência controle.

- Nos espectros de RMN das soluções da reacção, não detectaram qualquer sinal a δ 5-6 ppm. (zona a que absorvem os hidrogénios vinílicos dos cicloexadienilos). Deste modo, concluiram que as reacções (48h), se ocorrem, é em pequena extensão.

Ainda mais polémica, é a reacção de radicais *tert*-butilo com tolueno substituídos.

A reacção foi primitivamente estudada por Pryor e colaboradores[83,87], que usaram um método competitivo para obter selectividades relativas, tendo obtido um valor de $\rho \simeq 1$ (tabela 19). Os radicais *tert*-butilo resultavam da decomposição fotoquímica de 2,2'-azoisobutano (AIB) ou de *tert*-butilperoxipivalato (BPP) numa mistura do tolueno em estudo e deuteriotiofenol usado como solvente. Deste modo, os radicais *tert*-butilo produzidos removiam competitivamente deutério do tiol (k_D) e prótio da ligação C-H benzílica do tolueno (k_H).

$$Me_3C^{\bullet} + ArCH_3 \xrightarrow{k_H} Me_3CH + ArCH_2^{\bullet} \qquad (49a)$$

$$Me_3C^{\bullet} + PhSD \xrightarrow{k_D} Me_3CD + PhS^{\bullet} \qquad (49b)$$

As velocidades relativas de remoção k_H/k_D eram calculadas a partir da razão das quantidades de isobutano (Me_3CH) e isobutano deuterado (Me_3CD) formadas na reacção.

A principal limitação inerente ao uso desta análise cinética é, como se sabe, que a remoção de hidrogénio do tolueno seja a única fonte, cineticamente importante, de formação de Bu^tH. Teoricamente é de admitir a possibilidade da existência de outros agentes de transferência alternativos que poderão reagir com radicais *tert*-butilo para formar isobutano, nomeadamente:

(i) arilação do tolueno

(ii) a decomposição induzida dos iniciadores

(iii) a dismutação de radicais *tert*-butilo

(iv) a remoção de prótio de impurezas eventualmente existentes no tiofenol deuterado.

O estudo do problema levou Pryor a concluir que os processos (i) e (ii) não ocorriam e que os processos (iii) e (iv) ocorriam em proporções que não afectavam o processo analítico utilizado.

Posteriormente, Tanner e colaboradores[91] reinvestigaram esta reacção e analisaram qualitativa e quantitativamente os produtos formados.

Usando soluções 0,1M em AIB e 0,1-3M em PhSD num dado tolueno, verificaram que os produtos orgânicos detectados justificam 87 a 100% da quantidade teórica de radicais $Me_3C^{\bullet}$ produzidos (% de decomposição baseada no azoto recolhido).

Observaram o seguinte:

1 - Cerca de 25% dos radicais *tert*-butilo formados removiam deutério do PhSD

$$AIB \longrightarrow 2Me_3C^{\bullet} + N_2 \qquad (50a)$$

$$Me_3C^{\bullet} + PhSD \xrightarrow{k_D} Me_3CD + PhS^{\bullet} \qquad (50b)$$

2 - A maior parte dos radicais $Me_3C^{\bullet}$ restantes parecia dismutarem para formarem isobutano e isobutileno (que por sua vez adicionava a PhSD).

$$2Me_3C \longrightarrow Me_3CH + Me_2C{=}CH_2 \qquad (50c)$$

$$Me_2C{=}CH_2 + PhSD \longrightarrow Me_2CDCH_2Ph \qquad (50d)$$

Deste modo o número de moles do produto I, mais o número de moles de isobutileno detectado, há-de ser igual ao número de moles de isobutano formado por dismutação. Ora Tanner verificou que o isobutileno mais o seu produto de adição e porção equivalente de isobutano formado por dismutação, correspondiam a 71 a 95% dos radicais *tert*-butilo que não removeram deutério do PhSD. Concluiram deste modo que a formação de isobutano via remoção de hidrogénio benzílico do tolueno:

$$Me_3C^{\bullet} + H{-}CH_2{-}\bigcirc \xrightarrow{k_H} Me_3CH + {}^{\bullet}CH_2{-}\bigcirc \qquad (50e)$$

deve ser um processo secundário e não a reacção principal como suposera Pryor.

3 - Verificaram que a quantidade de isobutileno formada (isobutileno e produto de adição correspondente) permanecia constante, para concentrações de PhSD de 0,1 a 3M, para cada substracto individual, o que leva a concluir que a dismutação ocorre na gaiola do solvente.

4 - Os radicais $Me_3C^{\bullet}$ também dimerizam:

$$2Me_3C^{\bullet} \longrightarrow Me_3CCMe_3 \qquad (50f)$$

5 - Finalmente Tanner e colaboradores concluiram:

Uma vez que todo ou quase todo o isobutano formado na reacção resulta da dismutação (após correcção para a remoção do D do PhSD, que é relativamente constante para concentrações semelhantes de PhSD), e visto que a razão de velocidades específicas k_H/k_D, obtida por determinação da razão de produtos $|C_4H_{10}|/|C_4H_9D|$ varia duma maneira sistemática de substracto para substracto, deve ser qualquer propriedade do substracto, o qual é efectivamente o solvente da reacção, que controla a reacção de dismutação e conse-

quentemente as reactividades relativas dos toluenos relativamente a radicais *tert*-butilo, determinadas por este processo.

Essa propriedade é muito provavelmente a viscosidade. Com efeito, um gráfico do logaritmo da viscosidade de cada substracto relativamente ao tolueno em função da constante σ para cada substituinte, dá uma recta cujo coeficiente angular ($\rho = 0,61 \pm 0,08$ e $r = 0,92$)[91] é praticamente coincidente com o valor obtido para $\log k_H/k_H^0$ em função de σ:

$\rho = + 0,53$; $r = 0,96$ (PhSD 3M)

$\rho = + 0,55$; $r = 0,94$ (PhSD 0,7M)

Em face da importância crítica destes resultados, na interpretação da acentuada polémica desenvolvida sobre a existência de efeitos polares em reacções deste tipo, Pryor e colaboradores[92] determinaram novo valor de ρ para a remoção de hidrogénio de toluenos substituidos por radicais *tert*-butilo, usando outro modo para o cálculo das reactividades relativas e que, inequívocamente, diz respeito sòmente à reacção de remoção de hidrogénio dos toluenos e não envolve qualquer correcção relativa a efeitos de viscosidade.

Realizaram a fotodecomposição (100%) de AIB (0,02 ou 0,10M) em tolueno a temperaturas compreendidas entre 40° a 100°C, e analizaram os produtos por CFG. Verificaram que 100 ± 2% dos radicais *tert*-butilo formados são detectados sob a forma de isobutano, isobutileno, hexametiletano, neopentilbenzeno e 2,2,4,4-tetrametil-1-fenilpentano.

Quando a decomposição do AIB a 80°C se realizava na presença de uma mistura de tolueno/tolueno substituido, verificou-se que 24% (ou 40%) dos radicais *tert*-butilo removiam hidrogénios benzílicos, para concentrações de AIB de 0,1M (ou 0,02M).

Esta remoção de hidrogénio era a única reacção significativa que os radicais *tert*-butilo apresentavam, além das reacções na gaiola e dos processos de terminação em solução.

Facto importante a assinalar é que não se detectaram *tert*-butiltoluenos, estando portanto posta de parte a existência de reacção de adição ao anel aromático competindo com a remoção de hidrogénio benzílico, referida por Zavitsas[88,93] e Tanner[91].

Efectivamente, e como já se referiu, Tanner e colaboradores haviam identificado o *tert*-butiltolueno como um dos produtos principais na decomposição de AIB em toluenos (na ausência de PhSD). Porém, em comunicações

privadas e troca de cromatogramas entre o Dr. Pryor[79] e o Dr Tanner, este investigador acaba por reconhecer que os seus estudantes haviam tomado o neo penttilbenzeno por *tert*-butiltolueno (ambos têm tempos de retenção muito próximos em muitas colunas). Posteriormente, Tanner e Rahim[94] ao reinvestigarem a fotodecomposição de AIB em tolueno, verificam que o *tert*-butilbenzeno detectado, apenas corresponde a 2,7% dos radicais *tert*-butilo formados.

Para deduzir a lei cinética que lhes permitiu determinar a razão k'_H/k_H, Pryor e colaboradores basearam-se na sequência de equações (51) que justificam a formação dos produtos encontrados.

Sendo R$^\bullet$ = radical *tert*-butilo; Q$^\bullet$ = radical benzilo; Q$^{\bullet\prime}$ = radical benzílo substituído, vem:

$$AIB \longrightarrow 2R^\bullet + N_2 \qquad (51a)$$

$$R^\bullet + QH \xrightarrow{k_H} RH + Q^\bullet \qquad (51b)$$

$$R^\bullet + Q'H \xrightarrow{k'_H} RH + Q^{\bullet\prime} \qquad (51c)$$

$$2R^\bullet \longrightarrow H_2C = CMe_2 + RH + RR \qquad (51d)$$

$$2Q^\bullet \longrightarrow QQ \qquad (51e)$$

$$2Q^{\bullet\prime} \longrightarrow Q'Q' \qquad (51f)$$

$$Q^\bullet + Q^{\bullet\prime} \longrightarrow QQ' \qquad (51g)$$

$$Q^\bullet + R^\bullet \qquad (51h)$$

$$\left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\rangle \text{neopentilbenzenos}$$

$$Q^{\bullet\prime} + R^\bullet \qquad (51i)$$

$$R^\bullet + H_2C = CMe_2 \longrightarrow \underset{(RR^\bullet)}{RCH_2\text{-}\dot{C}HMe_2} \qquad (51j)$$

$$RR^{\bullet} + Q^{\bullet} \longrightarrow \underset{(QR_2)}{Me_3C\text{-}CH_2\text{-}CMe_2Q} \qquad (51\ell)$$

$$RR^{\bullet} + Q^{\bullet\prime} \longrightarrow \underset{(Q'R_2)}{Me_3C\text{-}CH_2\text{-}CMe_2Q'} \qquad (51m)$$

(os produtos QR_2 e $Q'R_2$ formam-se em muito pequena quantidade)

A razão k'_H/k_H foi então calculada a partir da razão de rendimentos dos produtos que contêm os dois radicais benzilo $Q^{\bullet}$ e $Q^{\bullet\prime}$. As concentrações dos toluenos são as iniciais, uma vez que são também usados como solventes.

$$\frac{k'_H}{k_H}\,\frac{|Q'H|_0}{|QH|_0} = \frac{2|Q'Q'| + |Q'Q| + |Q'R| + |Q'R_2|}{2|QQ| + |Q'Q| + |QR| + |QR_2|} \qquad (52)$$

A equação (52) deve ainda ser corrigida para a dismutação de radicais benzilo, com $R^{\bullet}$ (que origina toluenos e isobutileno), induzindo, deste modo, erro na determinação da quantidade de remoção de hidrogénio de QH (ou Q'H):

$$Q^{\bullet} \text{ (ou } Q^{\bullet\prime}) + R^{\bullet} \xrightarrow{k_c} QR \text{ (ou } Q'R) \qquad (53a)$$

$$\xrightarrow{k_d} QH(Q'H) + R(-H) \qquad (53b)$$

Pryor e colaboradores determinaram a razão k_d/k_c, pelo método de Fischer[92,95,96], fotodecompondo benzil*tert*-butilcetona (BBK) a 80°C, e obtiveram o valor de 0,23 ± 0,04 em clorobenzeno, e 0,30 ± 0,06 em undecano. Admitiram que o valor obtido também se aplica aos radicais benzilo substituidos, uma vez que as reacções de combinação e dismutação dos radicais devem ser essencialmente processos controlados por difusão, e como tal, pouco influenciados pela introdução de substituintes no anel.

A equação (52), toma então o aspecto:

$$\frac{k'_H}{k_H} \cdot \frac{|Q'H|_0}{|QH|_0} = \frac{2|Q'Q'| + |Q'Q| + (1 + k_d/k'_c)\ |Q'R| + |Q'R_2|}{2|QQ| + |Q'Q| + (1 + k_d/k_c)\ |QR| + |QR_2|} \qquad (54)$$

Deste modo, representando graficamente a razão de rendimentos molares de produtos que contêm $Q^{\cdot}$ e $Q^{\cdot\prime}$ (2º membro da equação 54), em função da razão $|Q'H|_0/|QH|_0$, obtiveram uma recta cujo coeficiente angular é igual k'_H/k_H. Este novo sistema cinético por envolver reacções do radical em solução que contêm os dois substractos em competição directa, não envolve quaisquer correcções relativas a efeitos na gaiola ou a viscosidades.

O valor de ρ obtido ($0,49 \pm 0,04$) a 80°C, é bastante concordante com o valor de ρ posteriormente obtido por Fischer[92,97] ($\rho = 0,59$ a 48°C; é de esperar que ρ seja maior a temperaturas mais baixas).

Fischer determinou o valor de ρ a partir das velocidades específicas (deteminadas usando técnicas de RPE[97]) de remoção de hidrogénio de vários toluenos substituídos, por radicais *tert*-butilo.

O valor positivo de ρ ($0,70 \pm 0,09$; $r = 0,94$) para a remoção de hidrogénio de toluenos substituidos por radicais 1-etilpentilo, publicado por Henderson[86], foi obtido a partir da termólise a 80°C, do *tert*-butil-2-etilperexanoato (BEPH) numa mistura de tolueno (QH) e tetracloreto de carbono.

$$\text{BEPH} \xrightarrow{\Delta} R^{\cdot} + \cdots\cdot \qquad (55a)$$

$$R^{\cdot} + QH \xrightarrow{k_H} RH + Q^{\cdot} \qquad (55b)$$

$$R^{\cdot} + CCl_4 \xrightarrow{k_{Cl}} RCl + Cl_3C^{\cdot} \qquad (55c)$$

Admitindo que RH e RCl só se formam nas reacções (55b) e (55c), utilizaram a equação cinética (56), para determinar k_H/k_{Cl}.

$$\frac{|RH|}{|RCl|} = \frac{k_H}{k_{Cl}} \cdot \frac{|QH|}{|CCl_4|} \qquad (56)$$

Tanner e colaboradores[98] reinvestigaram a reacção e verificaram que o rendimento em heptano formado é inferior a 0,75% para razões de $|QH|/|CCl_4|$ compreendidas entre 2,13 a 16,3. Verificaram ainda por análise dos produtos que parte do heptano pode ter sido formado por dismutação na gaiola. Os resultados obtidos por Tanner, eram de esperar, uma vez que De Tar e Wells[99] ao estudarem as reacções de decomposição de peróxido de etanoílo em misturas de tolueno e tetracloreto de carbono, para razões de $|QH|/|CCl_4|$ compreendidas entre 4,17 e 0,265 encontraram razões de $|RH|/|RCl|$ compreendidas entre 59×10^{-3} e 25×10^{-3}.

Para a razão k_H/k_{Cl}, determinada após subtracção da quantidade de hexano formado por dismutação na gaiola, De Tar e Wells[99] encontraram o valor de 6×10^{-3}. O valor obtido por Tanner, de $3,66 \times 10^{-4} < 6 \times 10^{-3}$ para o radical secundário 1-etilpentilo, menos selectivo do que o 1-hexilo, era de esperar.

Convém aqui salientar que na decomposição de BEPH (0,1M) em *p*-cianotolueno puro, a quantidade de heptano formado (40,8%) foi cerca de 2/3 inferior à quantidade formada na decomposição de BEPH em tolueno (63,2%), o que não abona muito a favor de $\rho > 0$.

Além da existência efectiva de valores de ρ positivos para a remoção de hidrogénio de toluenos substituidos por radicais *tert*-butilo, outras evidências experimentais que parecem contrariar as ideias de Zavitsas são a obtenção de valores de ρ negativos para a remoção de hidrogénio de toluenos mas que não satisfazem à relação linear $\rho(\Delta H)$ proposta por Zavitsas.

Howard e Chenier[100] determinaram velocidades específicas para a remoção de hidrogénio de treze toluenos substituídos por radicais *tert*-butilperoxi:

$$Bu^tOO^{\bullet} + QH \longrightarrow Bu^tOOH + Q^{\bullet} \qquad (57)$$

e encontraram

$$\rho = -0,78 \quad (r = 0,93)$$

$$\rho^+ = -0,56 \quad (r = 0,97)$$

A partir das energias de dissociação das ligações

$D(Bu^{t}O-O-H)^{100,101} = 88$ kcal mol^{-1}

$D(C_6H_5CH_2-H)^{100,102} = 85$ kcal mol^{-1}

$D(Br-H)^{100,103} = 87,5$ kcal mol^{-1}

calcularam

ΔH^0 (57) = -3 kcal mol^{-1}

ΔH^0 (58) = -2,5 kcal mol^{-1}

$$Br^{\bullet} + QH \longrightarrow BrH + Q^{\bullet} \qquad (58)$$

Então,de acordo com o argumento de Zavitsas e Pinto[64], os valores de ρ para as duas reacções (57 e 58) deveriam ter valores muito próximos, o que não se verifica:

$\rho^{+}(Bu^{t}OO^{\bullet}) = -0,56$

$\rho\ (Br^{\bullet})^{64,66,67,68} = -1,4$ a $-1,7$ (tabela 14)

Howard e Chenier[100] concluiram que as velocidades destas remoções de hidrogénio devem ser influenciadas por outro factor, provavelmente por efeitos polares, sendo o valor de ρ para o $Br^{\bullet}$ mais elevado do que para o $Bu^{t}OO^{\bullet}$, por $Br^{\bullet}$ ser mais electrófilo,contrariamente às ideias de Zavitsas que defende que a electroafinidade do radical removedor não é um factor significativo neste tipo de reacções.

Outro exemplo de valor de ρ negativo nestas reacções e que não satisfaz à relação de Zavitsas resulta dos estudos de Tanner e colaboradores[104] sobre fotobromações de toluenos com bromotriclorometano.

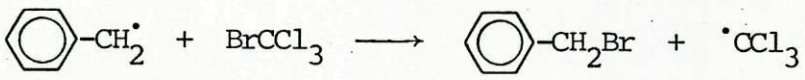
O mecanismo primitivamente proposto para estas reacções, compreendia os seguintes processos de propagação:

$$Cl_3C^{\bullet} + QH \longrightarrow Cl_3CH + Q^{\bullet} \qquad (59a)$$

$$Q^{\bullet} + CCl_3Br \longrightarrow QBr + Cl_3C^{\bullet} \qquad (59b)$$

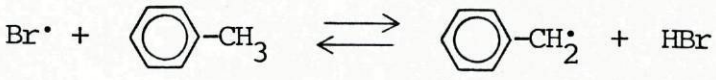
sendo o processo de remoção de hidrogénio pelo radical triclorometilo (59a) o processo limitante da velocidade[69].

Tanner[104], ao reinvestigar o mecanismo destas reacções, verificou que nas condições em que se realizavam as bromações competitivas, misturas de $C_6H_5CH_3$ e $C_6H_5CD_3$, sofriam extensa permuta de prótio e deutério durante as bromações. Concluiu que essa permuta pode atribuir-se à presença de brometo de hidrogénio formado durante a reacção, e admitiu como provável o seguinte mecanismo para a propagação da cadeia:



(60a)

$$Cl_3C^{\bullet} + HBr \longrightarrow Cl_3CH + Br^{\bullet} \qquad (60b)$$



(60c)

que envolve a remoção de hidrogénio por radicais $Cl_3C^{\bullet}$ (60b) e $Br^{\bullet}$ (60c) e sobretudo que é o processo reversível (60c) que domina a cinética da reacção.

Verificou-se que a quantidade de brometo de hidrogénio produzido podia ser totalmente eliminada se se realizassem as bromações na presença de quantidades adequadas de carbonato de potássio ou óxido de etileno em suspensão[104,105].

Tornava-se necessário, portanto, realizar as fotobromações na presença efectiva de fixadores do HBr formado, por exemplo na presença de óxido de etileno a 20%, para garantir que o processo limitante da velocidade de bromação era a remoção de hidrogénio por radicais triclorometilo.

Nestas condições, Tanner[104] encontra um valor de $\rho^+ = -0,69$, que não satisfaz à relação linear $\rho(\Delta H)$ prevista por Zavitsas como se pode observar na figura 12 (de acordo com os valores da tabela 20).

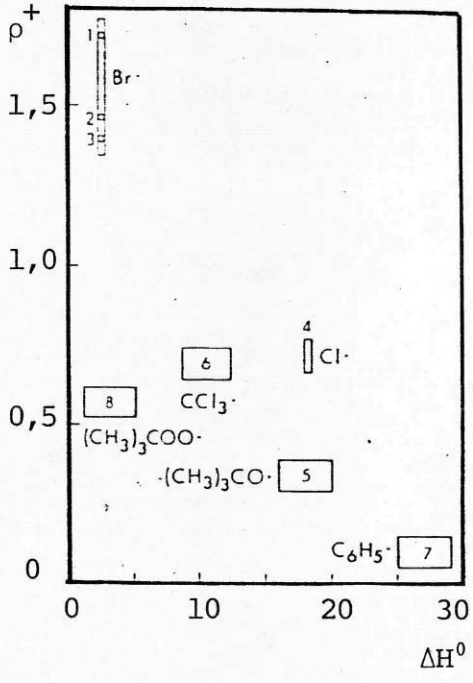


Figura 12 - Valores de ρ^+ em função de ΔH^0 (para a remoção de hidrogénio de tolueno) por vários radicais[104]

Tabela 20 - Valores de ρ^+ para a remoção de hidrogénio de toluenos substituidos, representados na figura 16

Radical Removedor	ρ	Referência	ΔH^0 (kcal mol^{-1})	Pontos na figura 16
$Br^\bullet$	-1,76	66	2,5*	①
	-1,46	69		②
	-1,36	66		③
$Cl^\bullet$	-0,66	63	17,5*	④
$(CH_3)_3CO^\bullet$	-0,35	104,106	18,0**	⑤
$Cl_3C^\bullet$	-0,69	104	10,7**	⑥
$C_6H_5^\bullet$	-0,10	59	27,0*	⑦
$(CH_3)_3COO^\bullet$	-0,56	100	3,0**	⑧

* ΔH^0 (BDEs citadas ref. 64)

** ΔH^0 (BDEs citadas ref. 104)

Há ainda uma outra série de resultados experimentais, que parece confirmar a existência de efeitos polares, e que se refere a reacções de remoção de halogénio.

Na tabela 21, apresenta-se um resumo de alguns dos valores de ρ descritos na literatura, para algumas reacções de remoção de halogénio e hidrogénio por diferentes radicais, que também se consideram relevantes nas conclusões a tirar do estudo deste problema.

Na terceira e na quarta coluna, estão representados os sinais de ρ teoricamente previsíveis para cada reacção, admitindo apenas o efeito dos substituintes nas energias de dissociação das ligações (BDE) que se rompem, de acordo com os argumentos de Zavitsas e Pinto[64], ou admitindo, como era tradicional que esses efeitos são minoritários e que o sinal de ρ é determinado pelo efeito polar dos substituintes no estado de transição (SETS)[87].

Tabela 21 - A influência de SETS e efeitos dos substituintes na BDE no sinal de ρ de reacções de transferência radicalar

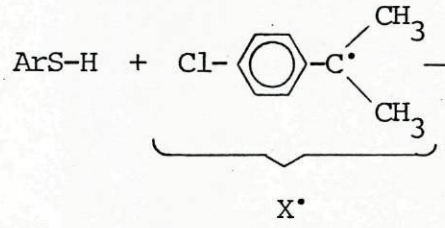
	Radical atacante	Substracto	Sinal de ρ previsto por consideração		ρ observado	Referências
			BDE	SETS		
1	$Bu^{t}\cdot$	$ArCH_3$	-	+	+ 0,49	92
2	$Ph^{\cdot}$	$ArCH_2Br$	-	+	+ 0,13	107
3	O_2N-  $\cdot$	$ArCH_2Br$	-	-	- 0,22	107
4	$Bu^{n}_3Sn^{\cdot}$	$ArCH_2Br$	-	+	+ 0,17	108
5	$Co(CN)^{3-}_5$	$ArCH_2Br$	-	+	+	109
6	$Bu^{n}_3Sn^{\cdot}$	$ArCH_2Cl$	-	+	+ 0,34	108
7	$Bu^{n}_3Sn^{\cdot}$	$ArCH_2Cl$	-	+	+ 0,81	110
8	$Et_3Ge^{\cdot}$	$ArCH_2Cl$	-	+	+ 0,312	111
9	$Et_3Sn^{\cdot}$	$ArCH_2Cl$	-	+	+	111
10	$Ph^{\cdot}$	$X-CH_2-I$	-	+	+ 0,184	112
11	$Bu^{t}\cdot$	Ar-SH	-	+	+	113
12	$CH_3-(CH_2)_9-\dot{C}H_2$	Ar-SH	-	+	-	113
13	Cl-  $-\dot{C}Me_2$	Ar-SH	-	+	- 0,3	113,114
14	 $-S^{\cdot}$	$ArCH_2-CH_3$	-	-	-	115
15	$Ph^{\cdot}$, $Cl_3C^{\cdot}$; $Bu^{t}O^{\cdot}$, $Bu^{t}OO^{\cdot}$, $Br^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$	$ArCH_3$	-	-	-	64,104

Como pode observar-se, estes dois efeitos actuam muitas vezes em sentidos opostos, parecendo portanto razoável admitir que o sinal de ρ encontrado traduz, em cada caso, a predominância de um deles.

Imediata é também a conclusão de que nenhum dos dois efeitos, só por si, explica a totalidade dos resultados experimentais observados.

O efeito polar dos substituintes nas BDE não explica o valor de ρ positivo encontrado nas reacções de remoção de halogénio ou de hidrogénio por radicais considerados nucleófilos, reacções (1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), mas a consideração apenas dos SETS não explica o valor de ρ negativo observado nas reacções 12, 13 e 14. Senão repare-se:

- A remoção de hidrogénio de benzenotiois substituidos (ArSH) por radicais *p*-clorocumenilo (X•)



(61)

apresenta um valor de $\rho < 0$.

A explicação tradicional deste valor de ρ com base em efeitos polares, consistia em admitir a seguinte estrutura para o ET.

$$\left[ArS \cdot \dot{H} \cdot X \longleftrightarrow ArS^{\oplus} \quad \dot{H} : {}^{\ominus}X \right]$$

Contudo em reacções de radicais benzenotiilo com etilbenzenos substituidos

$$ArCH_2-CH_3 + PhS^{\bullet} \longrightarrow PhSH + ArCH_2-CH_2 \qquad (62)$$

foram também obtidos valores de ρ negativos e interpretados com base em efeitos polares admitindo a seguinte estrutura para o ET.

$$\left[ArCH_2CH_2 \cdot \dot{H} \cdot SPh \longleftrightarrow ArCH_2CH_2^{\oplus} \quad \dot{H} : {}^{\ominus}SPh \right]$$

Quer dizer: a consideração de efeitos polares no ET conduz, neste caso, a inconsistência com os resultados experimentais. Obviamente que as duas reacções atrás mencionadas, praticamente inversas uma da outra, não podem ter ET com cargas inversamente colocadas.

Além disso, é evidente que à priori, se devem considerar ambos os efeitos dos substituintes nas BDEs e nos SETS para prever o sinal de ρ. Por SETS, uma vez que o radical tiilo é electrófilo e o radical cumenilo é nucleófilo, é de prever valores de ρ com sinais contrários. Como os dois valores são negativos, os efeitos nas BDE devem ser mais importantes do que os SETS num dos sistemas.

Parece provável que os efeitos electrónicos se transmitam mais facilmente através de um átomo de S do que dum carbono. Com efeito os substituintes têm um maior efeito nos deslocamentos químicos do protão sulfidrilo de benzenotiois substituidos[116] ($\rho^- = -0,268$) do que nos deslocamentos químicos de protões benzílicos em toluenos substituidos[117] ($\rho = -0,200$).

Assim o efeito dos substituintes na BDE será relativamente mais importante na remoção de hidrogénio dos tiois do que na reacção dos radicais tiilo com etilbenzenos, isto é, substituintes dadores de electrões enfraquecem substancialmente a ligação S-H no estado inicial dos tiois e originam um valor de ρ negativo de tal intensidade que mesmo os SETS do tipo que conduziriam a um $\rho > 0$, não são suficientes para provocar um $\rho > 0$ para os radicais X• tais como os cumenilo substituidos que são apenas modestamente nucleófilos. Para se observar um valor de $\rho > 0$ seria necessário um radical fortemente nucleófilo. Com efeito com o radical Bu^{t}• ρ é já positivo[113]. Neste caso são portanto os SETS que determinam o sinal de ρ (reacção 11).

1.3.7.4 - Conclusão

Racionalizando tudo o que até aqui foi dito, parece evidente que os valores de ρ para as reacções de transferência de átomos são inequívocamente influenciados pelas características polares (tendências atraidoras ou dadoras de electrões) dos substituintes introduzidos na molécula do substracto. E se é verdade que essas influências se fazem sentir via energia de dissociação da ligação que se rompe, é também verdade que essa influência, só por si, não explica grande volume de resultados experimentais. Há pelo menos que considerar um outro factor, que pode actuar em sentido oposto e sobrepor-se ao efeito nas BDEs, que é muito provavelmente o efeito polar dos substituintes no estado de transição (SETS).

2 - HALOGENETOS DE SULFONILO E RADICAIS SULFONILO

2.1 - Introdução

A decomposição de halogenetos de sulfonilo, em condições apropriadas, constitui um dos processos de produção de radicais sulfonilo.

As decomposições térmicas a temperaturas mais altas podem provocar a decomposição do próprio radical, libertando-se dióxido de enxofre

$$R\text{-}SO_2X \xrightarrow{\Delta} R\text{-}SO_2^{\bullet} + X^{\bullet} \qquad (1)$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} \rightleftharpoons R^{\bullet} + SO_2 \qquad (2)$$

em virtude do processo reversível (2) ser favorecido no sentido directo pelo aumento de temperatura[118,119].

A necessidade de usar temperaturas elevadas surge principalmente na decomposição de cloretos; os brometos e os iodetos de sulfonilo, com ligações enxofre-halogénio mais fracas que os cloretos, quando em solução, decompõem-se a temperaturas mais baixas, embora o processo seja lento. No entanto a decomposição é acelerada se se remover o halogénio à medida que este se forma, o que se consegue realizando a decomposição na presença de metais (suspensão de "bronze de cobre" ou prata finamente dividida) ou de radicais livres, que fixem o halogénio.

2.2 - Homólise de halogenetos de sulfonilo na presença de metais

Corrêa e Waters[120] estudaram os produtos da decomposição térmica e/ou fotoquímica (luz UV) de halogenetos de tosilo num solvente orgânico seco (benzeno, tetracloreto de carbono), na presença de uma suspensão bem agitada de "bronze de cobre" ou de prata finamente dividida.

Na generalidade das decomposições realizadas, os principais produtos encontrados foram anidrido *p*-toluenossulfónico, $(Tol\text{-}SO_2)_2O$ e *p*-tolueno tiossulfonato de tosilo, $Tol\text{-}SO_2S\text{-}Tol$, resultantes da dismutação dos radicais tosilo[118,120].

Como os solventes usados praticamente não são atacados por radicais sulfonilo[118,121], esperava-se obter o dímero do radical tosilo formado di-*p*-tolildissulfona, Tol-SO_2-SO_2-Tol):

$$Tol\text{-}SO_2X + M \longrightarrow Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + MX \qquad (3)$$

$$2Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol \qquad (4)$$

Porém, em nenhuma das experiências realizadas o rendimento em di-*p*-tolildissulfona foi muito maior que 5%.

Salientem-se alguns aspectos particulares inerentes à formação dos principais produtos encontrados e que, de certo modo, permitiram adquirir informações sobre o mecanismo da decomposição dos halogenetos.

Assim:

1 - O anidrido sulfónico poderia ter resultado da reacção dos radicais sulfonilo com oxigénio atmosférico, por exemplo via

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}O^{\bullet} \qquad (5a)$$

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}O^{\bullet} + Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Tol \qquad (5b)$$

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Tol \longrightarrow 2Tol\text{-}SO_2\text{-}O^{\bullet} \qquad (5c)$$

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}O^{\bullet} + Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \longrightarrow (Tol\text{-}SO_2{=})_2 \qquad (5d)$$

Verificou-se, porém, em experiências realizadas na ausência de oxigénio e com solvente purificado e destilado em atmosfera de azoto, que os produtos obtidos eram os mesmos, e em rendimentos comparáveis, pelo que a transferência de oxigénio ocorre certamente dentro do sistema em reacção[118].

2 - O anidrido sulfónico poderia ter-se formado por uma sequência do tipo

$$Tol\text{-}SO_2I + H_2O \longrightarrow Tol\text{-}SO_3H + HI \qquad (6A)$$

$$Tol\text{-}SO_3H + Tol\text{-}SO_2I \longrightarrow (Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O + HI \qquad (6b)$$

mas a reacção havia sido realizada com cuidadosa exclusão de água. Aliás verificou-se que a adição propositada de algumas gotas de água à mistura da reacção evitava a formação do anidrido.

3 - A dissulfona poderia ter sido reduzida pelo "bronze de cobre", o que explicaria a sua ausência e a presença do tiossulfonato

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol + 2Cu \longrightarrow Tol\text{-}SO_2S\text{-}Tol + 2OCu \qquad (7)$$

No entanto verificou-se que a dissulfona era estável na presença de cobre e sais de cobre, nas condições experimentais usadas na decomposição do halogeneto.

4 - O facto de não se encontrar dissulfona pode ser uma indicação da não ocorrência das reacções heterolíticas[120] (8)

$$2Cu + Tol\text{-}SO_2I \longrightarrow Tol\text{-}SO_2^- Cu^+ \qquad (8a)$$

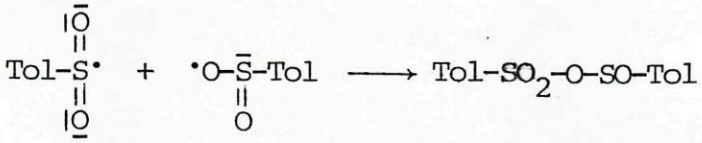
$$Tol\text{-}SO_2^- Cu^+ + Tol\text{-}SO_2I \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol \qquad (8b)$$

que dariam dissulfona e não produtos de dismutação.

Em face destes resultados, Corrêa e Waters[120] admitiram que os radicais sulfonilo, em vez de dimerizarem exclusivamente com formação duma ligação S-S, podiam combinar-se formando uma ligação enxofre-oxigénio, para dar sulfonato de sulfinilo [equação (9b)], isto é



(9a)



(9b)

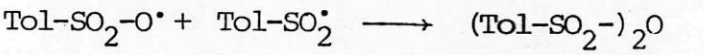
sulfonato de sulfinilo

que se decomporia para dar radicais sulfonilo e oxissulfonilo

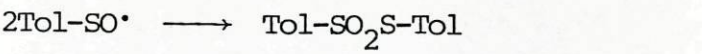
(9c)

radical oxissulfonilo — radical sulfinilo

A formação do anidrido sulfónico e do tiossulfonato, pode então explicar-se com base nestes radicais



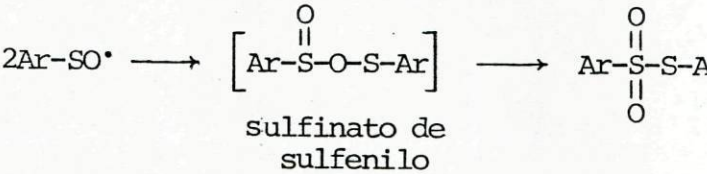
(9d)



(9e)

A intervenção do sulfonato de sulfinilo como intermediário em reacções que envolvem radicais sulfonilo foi também proposta por outros investigadores[122,123], independentemente de Corrêa e Waters.

Também a formação preferencial de ligações enxofre-oxigénio na combinação de radicais de enxofre, como por exemplo



(10)

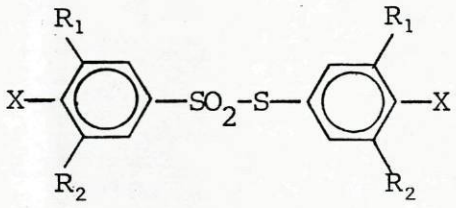
sulfinato de sulfenilo

tem sido documentada por vários investigadores[123 126].

2.3 - Dismutação de radicais sulfonilo

Estudos mais recentes têm mostrado que a hipótese de combinação dos radicais sulfonilo, predominantemente, através de ligações S-O é realmente um facto.

Chatgilialoglu, Gilbert e Gill[127] estudaram por RPE a decomposição térmica e fotoquímica de arenotiossulfonatos de arilo 4,4-dissubstituídos, do tipo I, em tolueno e a temperaturas compreendidas entre 190-250K.



I

Dos resultados obtidos referir-se-ão aqueles que se consideram relevantes na compreensão do mecanismo da dismutação de radicais sulfonilo.

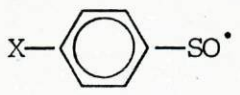
1 - Radicais detectados directamente

Os espectros obtidos na decomposição fotoquímica (e nalguns casos também térmica) de arenotiossulfonatos de arilo, I, em que $R_1 = R_2 = H$ e X=Cl, Br, NO_2, Me, apresentavam dois sinais claramente distintos: um com valor de g entre 2,0090 e 2,010 identificado com o apropriado radical sulfinilo[(1)] *p*-X-C_6H_4-SO•, e o outro com g = 2,0047 e parâmetros característicos de radicais sulfonilo (X-*p*-C_6H_4-$SO_2^•$).

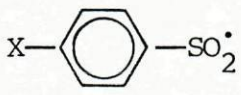
---

(1) NOTA:

Os radicais arenossulfinilo haviam já sido detectados e caracterizados por Gilbert, Kirk e Norman[128] na oxidação de dissulfuretos e tiois com HO• e durante a fotólise de cloretos de sulfinilo. Foram igualmente detectados[127] durante a decomposição térmica e fotoquímica de sulfóxidos de diarilo, Ar-SO-Ar.



g = (2,0090-2,010)



g = 2,0047

a(2,6-H)≃0,24; a(3,5-H)≃0,06; a(2,6-H)≃0,030; a(3,5-H)≃0,10 em mT

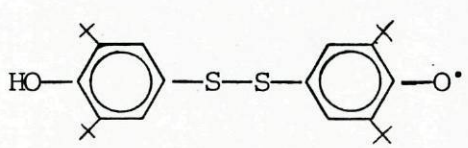
Os radicais arenossulfonilo haviam já sido devidamente caracterizados por RPE, a partir da fotólise de soluções de peróxido de di-*t*-butilo, trietilsilano e cloretos de arenossulfonilo[129].

No trabalho de Chatgilialoglu, Gilbert e Gill[127], o radical sulfonilo era a espécie dominante (cerca de 60% da concentração dos radicais detectados).

Além disso, as intensidades dos sinais dos dois radicais não aumentavam significativamente com o tempo, mas diminuiam imediatamente quando se suprimia a irradiação.

Um caso particular, que interessa salientar, é o da decomposição de arenotiossulfonatos(I) em que $R_1 = R_2 = CMe_3$. Como nos casos anteriores, foram detectados os radicais sulfinilo esperados mas não os radicais sulfonilo.

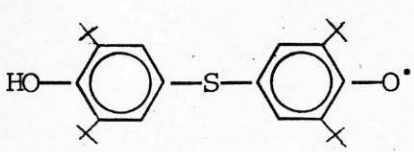
Isto deve-se ao facto da presença de intensos sinais a g = 2,0052 com a(2H) = 0,15mT, e g = 2,055 com a(2H) = 0,125mT, que foram atribuidos aos radicais fenoxi (Y) e (Z).



a(2H) = 0,15mT

g = 2,0052

(Y)

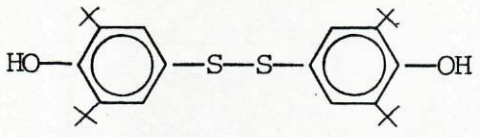


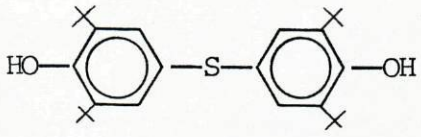
a(2H) = 0,125mT

g = 2,0055

(Z)

A detecção destes radicais sugere a presença em solução dos correspondentes sulfuretos

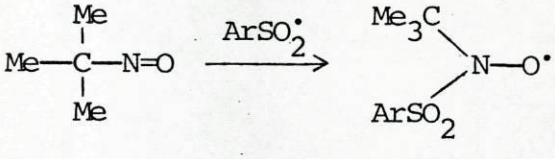




uma vez que Gilbert e Gill[130] também os detectaram durante a fotólise de uma solução destes compostos em tolueno a 250K (isto é, condições semelhantes às usadas na decomposição dos arenotiossulfonatos em estudo).

2 - Radicais detectados indirectamente na presença de fixadores de radicais livres (spin-trapping)

A decomposição térmica e fotoquímica de arenotiossulfonatos de arilo,I, realizada na presença de 2-metil-2-nitrosopropano, A, usada como fixador permitiu, na generalidade dos casos, detectar indirectamente radicais sulfonilo, através dos correspondentes nitróxidos

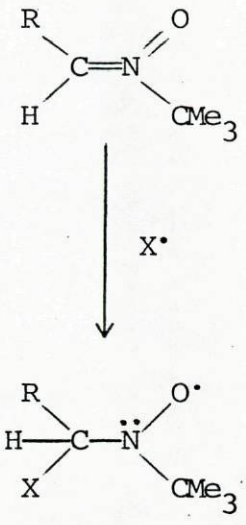


(11)

$$g \simeq 2{,}0060;\ a(N) \simeq 1{,}2mT$$

A identificação destes radicais foi feita com base em literatura anterior[131], e em especial a partir da reacção com cloretos de sulfonilo, em condições semelhantes[127].

Ao realizarem a decomposição dos arenotiossulfonatos de arilo na presença de nitronas novamente conseguiram detectar nitróxidos correspndentes aos radicais ariltiilo e aos radicais arilsulfonilo.



X = $ArS^{\bullet}$ (2)

X = $ArSO_2^{\bullet}$ (3)

R =	Ph	H	Ph = R
	g = 2,0067	2,0064	g = 2,0062
	a(N) ≃ 1,40mT	1,36mT	a(N) = 1,385mT
	a(1H) ≃ 0,14mT	a(2H) = 0,50mT	a(1H) = 0,13mT

O esquema (1) contém um resumo dos resultados acabados de referir.

A detecção de radicais Ar-$SO_2^{\bullet}$ e Ar-$S^{\bullet}$ nestas decomposições sugere que o passo de decomposição primária destes compostos, quer na termólise quer na fotólise, envolve a homólise da ligação enxofre-enxofre originando os referidos radicais. Mas a característica mais saliente destes estudos é sem dúvida a detecção de radicais arenossulfinilo (directamente detectados). Para explicar a sua formação Gilbert e colaboradores[127], consideram dois esquemas alternativos [esquemas (2) e (3)].

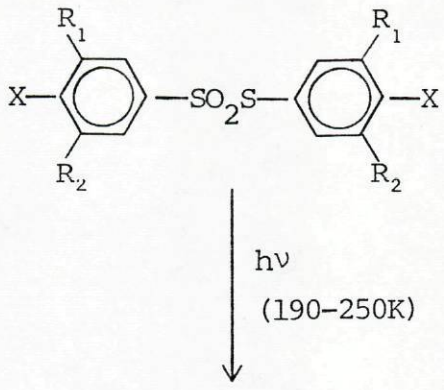
---

(2) NOTA:

Também detectados na fotólise de dissulfuretos

(3) NOTA:

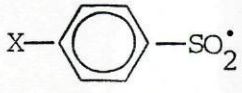
Também detectados na fotólise de cloretos de sulfonilo



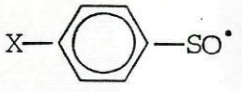
Na ausência de fixador

Na presença de fixador

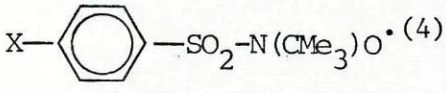
$R_1 = R_2 = H$; X = Cl, Br, NO_2, Me

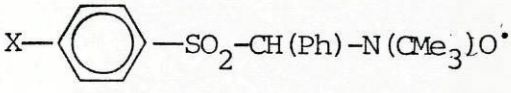


(60%)

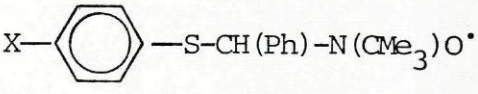


(40%)



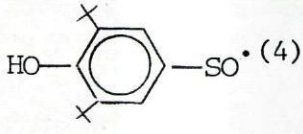


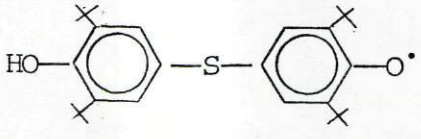
(Não detectado quando X=NO_2, Me)

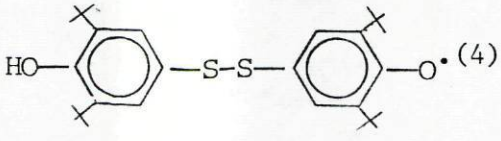


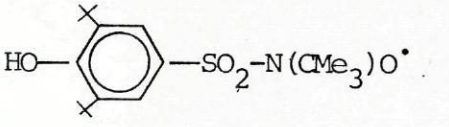
(Não detectado quando X=Cl)

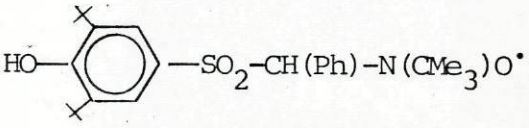
$R_1 = R_2 = CMe_3$; X = OH

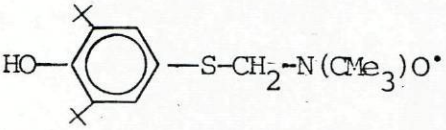












Esquema 1

---

(4) NOTA:

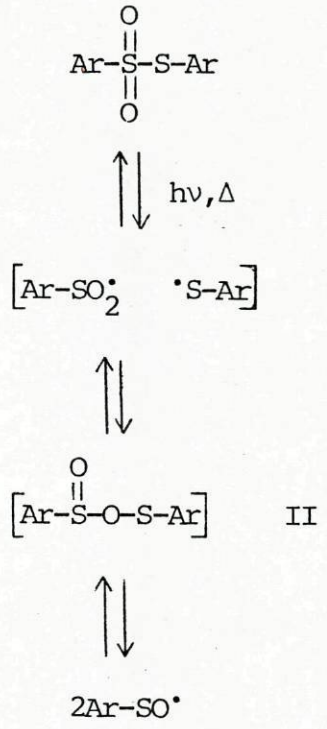
Também detectado na termólise

(5) NOTA:

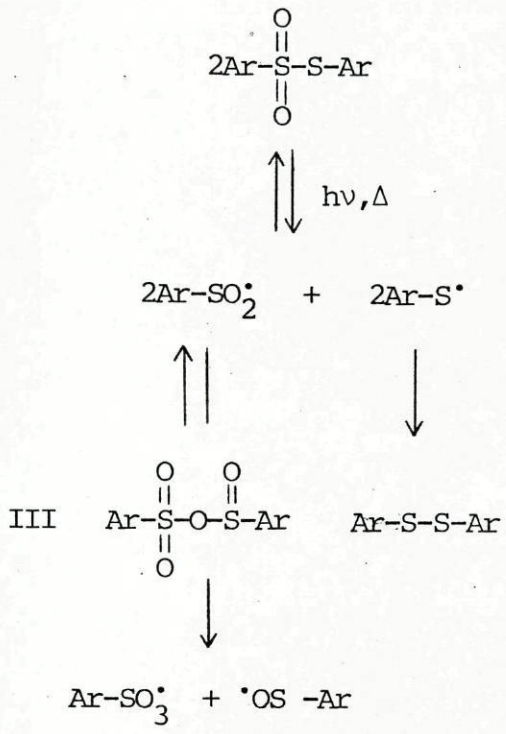
Também detectado na termólise quando X=Br, NO_2

O esquema 2 envolve a formação do intermediário II (sulfinato de sulfenilo) por um processo inverso ao do admitido para a formação de tiossulfonatos a partir de radicais sulfinilo.

O esquema 3, que envolve a formação do intermediário III (sulfonato de sulfinilo), havia já sido proposto por Corrêa e Waters[120] [equação (9)] para explicar a formação dos produtos de decomposição de iodetos de sulfonilo.



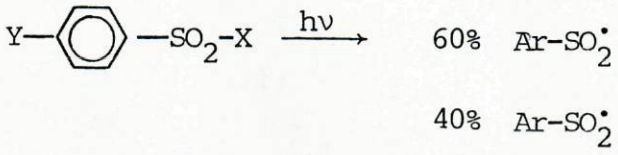
Esquema 2



Esquema 3

Apesar de não terem sido detectados directamente os radicais $Ar\text{-}SO_3^{\bullet}$, Gilbert e colaboradores concluiram que o mecanismo traduzido pelo esquema 3 é o mais importante com base nos seguintes argumentos:

1º - Sempre que os radicais sulfonilo eram gerados em grande concentração, nomeadamente por fotólise directa de cloretos de sulfonilo ou por remoção de cloro de cloretos de sulfonilo (por radicais $Et_3Si^{\bullet}$), detectaram radicais sulfinilo e radicais sulfonilo. Na fotólise dos cloretos puderam verificar que a percentagem de radicais sulfonilo e sulfinilo detectados era semelhante à encontrada na fotólise dos tiossulfonatos, isto é,



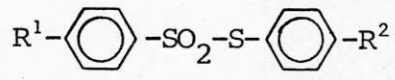
Y = Cl X = Cl

Y = Br X = Cl

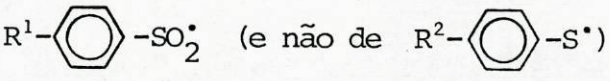
Y = Me X = Cl

Y = Me X = I

2º - Na decomposição de arenotiossulfonatos de arilo mistos,



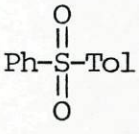
verificaram que mais de 70% dos radicais sulfonilo e sulfinilo detectados vinham de uma só metade, ou seja da parte



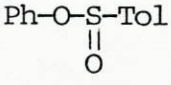
resultado que apoia preferencialmente o esquema 3 (se o esquema 2 fosse o mais importante, os dois radicais Ar-SO• e Ar'-SO• deveriam formar-se em iguais quantidades).

Uma outra evidência para o carácter bidentado dos radicais sulfonilo foi obtida por Kobayashi e colaboradores[132] por estudos de CIDNP ^{13}C.

O espectro de CIDNP ^{13}C traçado durante a decomposição térmica da fenilazo-*p*-tolilsulfona apresenta, entre outros, sinais que foram atribuidos à fenil-*p*-tolilsulfona,



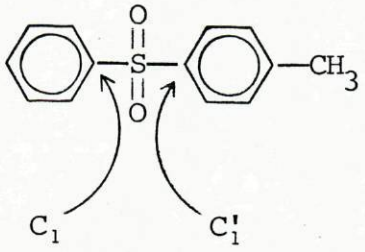
e ao *p*-toluenossulfinato de fenilo,



(por comparação com os deslocamentos químicos de amostras autênticas dos produtos), tabela 1.

Os sinais de polarização observados coincidem com o sinal Γ_{ne} (net polarization) calculados de acordo com a regra de Kaptein, admitindo que estes produtos se formaram na gaiola do solvente.

$\mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a = \Gamma_{ne}$ observado



C_1	−	+	−	+	+	A
C_1'	−	+	+	+	−	E

μ − (o produto resulta de um precursor singleto)

ε + (o produto forma-se na gaiola do solvente)

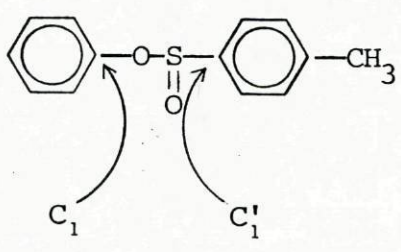
$g(Ph^{\bullet})^{132,133} = 2{,}00234$

$\Longrightarrow \Delta g$ { C_1 2,00234−2,0041 < 0 ; C_1' 2,0041−2,00234 > 0

$g(Tol\text{-}SO_2^{\bullet})^{132,134} = 2{,}0041$

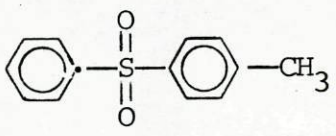
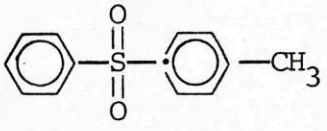
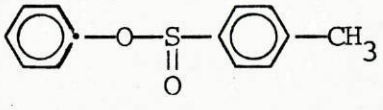
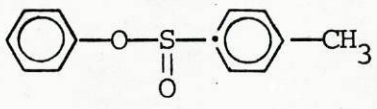
$a +^{132,135}$

$\mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a = \Gamma_{ne}$ observado

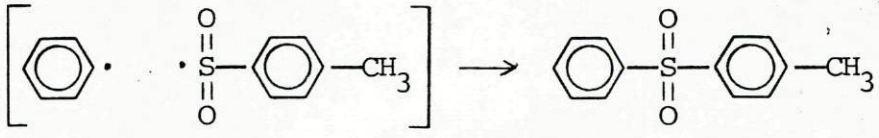


C_1	−	+	−	+	+	A
C_1'	−	+	+	+	−	E

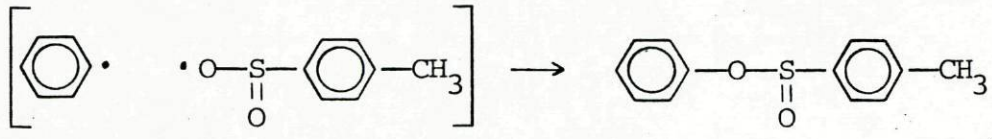
Tabela 1 - Sinais da fenil-*p*-tolilsulfona e do *p*-toluenossulfinato de fenilo, detectados no espectro de CIDNP ^{13}C da decomposição da fenilazo-*p*-tolilsulfona

Deslocamento químico	Polarização	Carbonos polarizáveis
142,3	A	
139,1	E	
153,2	A	
142,6	E	

Estes resultados evidenciam a formação da sulfona e do éster sulfínico na gaiola do solvente, a partir dos radicais fenilo e tosilo



(12)



(13)

o que prova claramente que o radical sulfonilo é bidentado e reage quer como radical centrado no S quer como radical centrado no O.

2.4 - Reacções de halogenetos de sulfonilo na presença de sais de Cu(I) e Cu(II)

A adição homolítica de cloretos de alcano e arenossulfonilo a olefinas na presença de usuais iniciadores de radicais, In$^{\bullet}$

$$In^{\bullet} + R\text{-}SO_2Cl \longrightarrow InCl + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (14a)$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + CH_2 = CHR' \rightleftharpoons R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HR' \qquad (14b)$$

$$R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HR + R\text{-}SO_2Cl \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CHClR' + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (14c)$$

verifica-se apenas com alguns cloretos, facto que tem sido atribuído à baixa reactividade desses halogenetos no processo[136,137] (14c).

A adição de cloretos de sulfonilo a monómeros vinílicos na presença de catalisadores usuais, origina polímeros, mesmo na presença dum grande excesso de cloreto de sulfonilo.

Porém, Ascher e Vofsi[136] verificaram que essas adições, na presença de cloretos de cobre (I) ou (II) como catalisadores, ocorrem rapidamente originando produtos de adição 1:1 em rendimentos elevados (por vezes superiores a 90%) para razões molares de "monómero/cloreto de sulfonilo" de dois ou mesmo superiores.

Para explicar este facto, os autores admitem a ocorrência dum mecanismo de transferência redox em que o processo (14c) é substituido pelos processos de oxidação-redução [(14d) e (14e)] de resultado global idêntico.

$$R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HR' + CuCl^{+} \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}CHClR' + Cu^{+} \qquad (14d)$$

$$Cu^{+} + R\text{-}SO_2Cl \rightleftharpoons CuCl^{+} + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (14e)$$

O facto do processo (14d) ser muito rápido, justifica a não formação de polímeros ou telómeros nestas adições segundo o mecanismo de transferência redox.

A transferência redox ocorrida em (14e) vai activar o átomo de cloro ligado por covalência[138]. A reversibilidade deste processo baseia-se no facto de se formarem cloretos de sulfonilo a partir de cloretos de diazónio e dióxido de enxofre, na presença de cloreto de cobre, de acordo com o seguinte mecanismo:

$$C_6H_5N_2Cl + Cu^+ \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + N_2 + CuCl^+ \qquad (15a)$$

$$C_6H_5^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (15b)$$

$$C_6H_5\text{-}SO_2^{\bullet} + CuCl^+ \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2Cl + Cu^+ \qquad (15c)$$

Orochov, Ascher e Vofsi[139] estudaram a adição de estireno a cloretos de arenossulfonilo substituidos, catalizada por cloreto cúprico, a 110°C e usando acetonitrilo como solvente. Como se acabou de referir, este tipo de adição caracterizada pela ausência virtual de sub-produtos, segue um mecanismo redox de transferência de cadeia:

$$Ph\text{-}CH{=}CH_2 + 2CuCl_2 \longrightarrow Ph\text{-}CHCl\text{-}CH_2Cl + 2CuCl \qquad (16a)$$

$$R\text{-}SO_2Cl + CuCl \rightleftharpoons RSO_2^{\bullet} + CuCl_2 \qquad (16b)$$

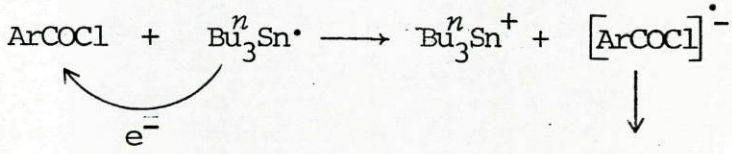
$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH{=}CH_2 \rightleftharpoons RSO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}Ph \qquad (16c)$$

$$R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}Ph + CuCl_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}Ph + CuCl \qquad (16d)$$

O estireno reduz o cloreto cúprico em solventes não aquosos, o que constitui o processo de iniciação (16a). Usando estireno em excesso é em princípio possível manter o catalisador na sua forma reduzida durante a reacção. Nestas condições a velocidade global será determinada pelo passo mais lento [equação (16b)] o único dos processos de propagação [(16b) e (16d)] que não envolve radicais como reagentes.

Estudos cinéticos da reacção para uma grande variedade de halogenetos de sulfonilo, revelaram uma boa relação linear de Hammett com um valor de $\rho = +0{,}565$ a 110°C. Foi este o primeiro exemplo descrito na literatura, em que a equação de Hammett se aplica a remoções de átomos que não se

ja o hidrogénio. Com efeito, um valor de ρ desta ordem de grandeza sugere que o passo limitante da velocidade [equação (16b)] envolve a transferência do cloro e não transferência electrónica, o que não é de estranhar visto que a reacção inversa também envolve transferência de átomo. Além disso, os valores de ρ de reacções que envolvem transferência electrónica são bastante mais elevados. Assim por exemplo para a remoção de Cl por radicais $Bu_3Sn^{\bullet}$ de cloretos de benzoílo substituídos, obtiveram-se para ρ os valores de +2,6, + 2,7 e + 4 em *m*-xileno, *o*-dicloro-benzeno e acetato de metilo como solventes[140], enquanto que na remoção de cloro de cloretos de benzílo substituídos o valor de ρ observado foi apenas de + 0,44[141,142]. O facto foi explicado admitindo no 1º caso uma transferência electrónica inicial, devida ao forte carácter nucleófilo do radical de estanho e à maior electroafinidade dos cloretos de benzoílo quando comparados com os cloretos de benzilo[141].



(17)

2.5 - Reacção de halogenetos de sulfonilo com radicais livres

Com a finalidade de obter mais evidência para a natureza homolítica da decomposição de halogenetos de arenossulfonilo na presença de cobre, Corrêa gerou radicais *p*-toluenossulfonilo a partir da remoção de halogénio dos correspondentes halogenetos por radicais 1-ciano-1-metiletilo e por radicais fenilo, tendo obtido os mesmos produtos de combinação e de dismutação que se formaram na presença de metais.

2.5.1 - Reacções com radicais 1-ciano-1-metiletilo

A capacidade dos radicais 1-ciano-1-metiletilo para se combinarem com o átomo de iodo de iodetos orgânicos foi demonstrada por Ford e Waters[143].

Corrêa[120] estudou os produtos da decomposição térmica de iodeto de tosilo na presença de azoisobutironitrilo (AIBN), $(CH_3)_2C(CN)N_2C(CN)(CH_3)_2$ em benzeno e em tetracloreto de carbono. Na tabela 2 estão representados os rendimentos, em percentagem, dos produtos encontrados.

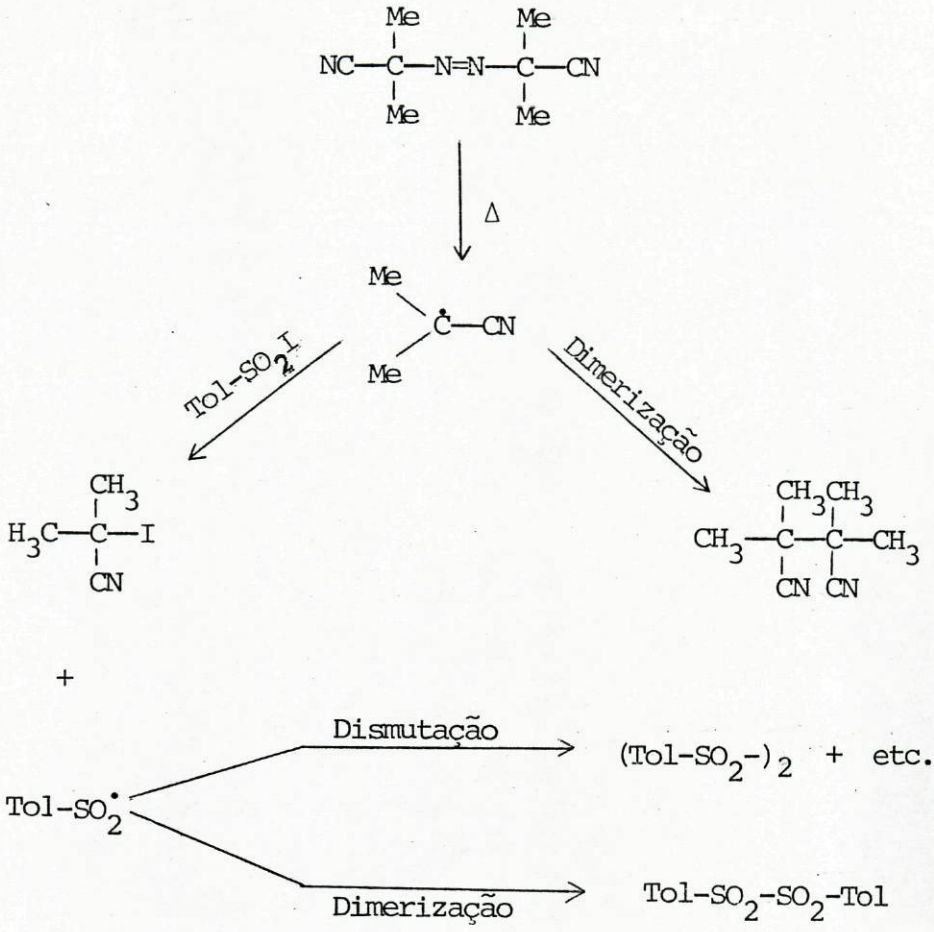
Tabela 2 - Rendimentos em percentagem dos produtos da reacção entre iodeto de tosilo e AIBN

Produto	Solvente: C_6H_6 AIBN : TsI (1:1)*	Solvente: CCl_4 AIBN : TsI (3:2)*
$(CH_3)_2C(CN)I$	35	32
$(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{\vert}}{C}—\underset{\underset{CN}{\vert}}{C}(CH_3)_2$	-	29
Ts_2O	37	27
Ts - Ts	18	3

* Razões molares

De salientar que os radicais 1-ciano-1-metiletilo removem iodo do iodeto de tosilo mas não se combinam facilmente com os radicais tosilo. E tal como havia sucedido na decomposição dos halogenetos de sulfonilo na presença de metais, os radicais sulfonilo resultantes da remoção do iodo preferem dismutar (dando elevados rendimentos de anidrido *p*-toluenossulfonilo) a dimerizar (pequenas quantidades de di-*p*-tolildissulfona).

Um mecanismo compatível com o aparecimento dos produtos encontrados é o seguinte:



2.5.2 - Reacções com radicais fenilo

As azossulfonas aromáticas, Ar-N=N-SO_2Ar', na presença de óxido de magnésio (ou de cálcio) ou de piridina, por fotólise ou aquecimento, decompõem-se homoliticamente, originando azoto e radicais arilo e arenossulfonilo

$$Ar\text{-}N{=}N\text{-}SO_2\text{-}Ar' \xrightarrow[MgO]{h\nu \text{ ou } \Delta} Ar^{\bullet} + N_2 + Ar\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (18)$$

Verifica-se que os produtos da reacção de decomposição das referidas sulfonas em solventes apolares (como benzeno e alquilbenzenos) resultam primariamente do ataque do solvente por radicais arilo; não são citados produtos de reacção característicos da combinação (dimerização e dismutação) de radicais sulfonilo.

Esperando minimizar as complicações devidas à presença de radicais arilo, Corrêa[144] realizou a decomposição de Ph-N=N-SO_2Tol na presença de iodeto de tosilo

$$Ar^{\bullet} + Tol\text{-}SO_2I \longrightarrow ArI + Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (19)$$

porque a remoção dos radicais arilo do sistema por este processo, por aumentar a concentração dos radicais sulfonilo, poderia conduzir a uma maior extensão de combinação de tais radicais.

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3 - Produtos da reacção térmica de $TolSO_2I$ com $Ph\text{-}N{=}N\text{-}SO_2C_6H_4Me$ (razão molar 1:1) em tetracloreto de carbono e benzeno à ebulição[144]

Produtos da reacção	Em CCl_4			Em benzeno
	1ª. exp. (MgO)	2ª. exp. (MgO)	3ª. exp. (piridina)	4ª. exp. (MgO)
	Rendimentos em % baseados em $Ph^{\bullet}$			
Ph-Cl	2	2	2	
Ph-I	55	50	36	78
Ph-Ph	0	0	0	2
	Rendimentos em % baseados em $TolSO_2^{\bullet}$			
$Tol\text{-}SO_2Cl$	4	7	4	
$Tol\text{-}SO_2\text{-}Ph$		1	3	2
$Tol\text{-}SO_3\text{-}Ph$	8	8	10	3
$Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$		10	10	17
$Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol$	4	1		2
$Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Tol$		15	22	17
$Tol\text{-}SO_3^-$	18	6		10

$Tol\text{-}SO_2^-$, $Ph\text{-}N{=}N\text{-}Ph$, $Tol\text{-}S\text{-}S\text{-}Tol$ e TolPh não detectados na mistura da reacção

As características mais salientes dos resultados obtidos são as que seguidamente se transcrevem:

—O principal destino dos radicais fenilo é a remoção de iodo do iodeto de tosilo, como o demonstram as elevadas percentagens de PhI formado, em contraste com a pequena extensão da reacção de radicais fenilo com o solvente (CCl_4 ou C_6H_6), apesar da concentração do solvente ser cerca de mil vezes superior à concentração de $TolSO_2I$. Com efeito, a percentagem de diarilo formado nestas reacções é drasticamente inferior a quantidade de diarilos encontrados na decomposição de azossulfonas em benzeno, em trabalhos anteriores.

Tabela 4 - Formação de diarilos (Ar-Ph) por decomposição de azossulfonas em benzeno

Azossulfona	Condições	% de diarilo	Referência
Cl-  -N=N-SO_2-Tol	20°C; UV; 25,5h	34-38%	145
	70°C; Δ; CaO; 48h	47,6%	145
Ph-N=N-SO_2-Ph	70°C; Δ; CaO; 48h	45-50%	146
Ph-N=N-SO_2-Me	80°C; Δ; CaO	32%	147
	80°C; Δ	26%	147

Ar = *p*-Cl-C_6H_4 ou C_6H_5 ; Δ = calor

O facto de se formarem, em percentagens apreciáveis, os mesmos produtos de combinação de radicais sulfonilo, que foram isolados na decomposição do iodeto de tosilo na presença de metais (já referido em 2.2), vem alicerçar ainda mais a natureza homolítica destas reacções, e ainda revelar, como se esperava, que a reacção da azossulfona com o iodeto de sulfonilo é realmente um modo efectivo de produzir radicais sulfonilo em elevada concentração, em contraste com o que sucede quando a azossulfona é decomposta sózinha.

Outro aspecto que convem salientar é o facto de o rendimento em fenil-*p*-tolilsulfona, Ph-SO_2-Tol, ser praticamente o mesmo, quer a reacção se realise em benzeno quer em tetracloreto de carbono. O facto foi interpretado por Corrêa como uma indicação de que a sulfona resultou da combinação de radicais fenilo e tosilo na gaiola do solvente[144]. Esta interpretação foi posteriormente confirmada por estudos de CIDNP ^{13}C realizados por Kobayashi[132] como já se referiu em 2.3.

2.5.3 - Reacções com radicais $Et_3Si^{\bullet}$

Hudson e Jackson[148] verificaram que os radicais trietilsililo removem halogénio de halogenetos de alquilo, detectando por RPE radicais alquilo durante a fotólise de peróxido de di-*tert*-butilo na presença de trietilsilano e halogenetos de alquilo

$$Bu^tO^{\bullet} + Et_3Si\text{-}H \longrightarrow Et_3Si^{\bullet} + Bu^tOH \qquad (20a)$$

$$Et_3Si^{\bullet} + R\text{-}Br \longrightarrow Et_3Si\text{-}Br + R^{\bullet} \qquad (20b)$$

De igual modo Davies, Roberts e Sanderson[149] verificaram que os radicais $Et_3Si^{\bullet}$ também removem halogénio de cloretos de alcano e arenossulfonilo

$$Et_3Si^{\bullet} + R\text{-}SO_2Cl \longrightarrow Et_3SiCl + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (21a)$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + Et_3SiH \longrightarrow R\text{-}SO_2H + Et_3Si^{\bullet} \qquad (21b)$$

Quando uma mistura de peróxido de *tert*-butilo, trietilsilano e cloreto de sulfonilo (geralmente em solução num hidrocarboneto) é irradiada a -40°C, o espectro de RPE mostra a presença do radical sulfonilo.

Em contrapartida, o radical sililo nunca foi detectado, o que sugere que a reacção (21a) é muito mais rápida do que a reacção (21b).

Cálculos recentes de velocidades específicas, vieram de facto mostrar que a reacção (21a) é um processo essencialmente controlado por difusão[150] no caso de cloretos de alcano e benzenossulfonilo (tabela 5).

Tabela 5 - Velocidades específicas para a remoção de halogénio de halogenetos de sulfonilo por radicais $Et_3Si^{\bullet}$ [a]

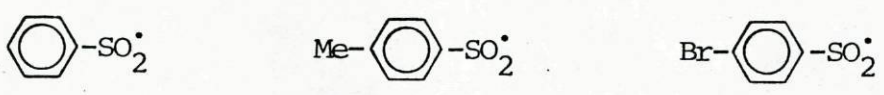
$R-SO_2Cl$	$10^{-9}k_{21a}$	RSO_2F	$10^{-6}k_F$
CH_3-SO_2Cl	3,18 ± 0,01	CH_3-SO_2F	13,0 ± 1,2
$C_6H_5-SO_2Cl$	4,56 ± 0,18	$p-CH_3-C_6H_4-SO_2F$	8,93 ± 1,05
$C_6H_5-CH_2-SO_2Cl$	5,73 ± 0,28		

[a] Solvente $Me_3COOCMe_3/Et_3SiH$ (1:1 V/V); 300K; k em $M^{-1}s^{-1}$

Davies e colaboradores[149] verificaram que as concentrações da maioria dos radicais sulfonilo eram proporcionais à raiz quadrada da intensidade da luz incidente e admitem como provável que o destino dos radicais sulfonilo formados seja a autocombinação.

O estudo, por RPE, das reacções de radicais $Et_3Si^{\bullet}$ com halogenetos de sulfonilo permitiu tirar conclusões importantes sobre a geometria dos radicais sulfonilo. Em 1979, Chatgilialoglu, Gilbert e Norman[129] estudaram por RPE, radicais sulfonilo gerados da mesma maneira usada por Davies[149], isto é, por reacção de radicais $Et_3Si^{\bullet}$ com cloretos de sulfonilo e também por fotólise directa de cloretos de arenossulfonilo em tolueno, a temperaturas compreendidas entre -10 e -90°C na cavidade de um espectrómetro de RPE. Em todos os casos os radicais detectados apresentavam um factor g da ordem dos 2,005 e constantes de acoplamento que permitiram genericamente caracterizá-los como radicais arenossulfonilo.

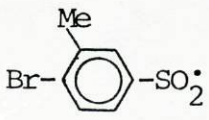
Assim, por exemplo, cada um dos espectros atribuidos aos radicais



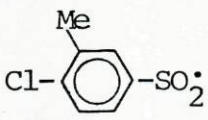
apresentava dois tripletos com acoplamentos de cerca de 0,10 e 0,03mT. Igualmente foi detectada interacção com o H em posição *p*- no radical $PhSO_2^{\bullet}$ e com os protões do grupo metilo em $4-Me-C_6H_4-SO_2^{\bullet}$.

Essencialmente os espectros de RPE destes radicais apresentavam as mesmas características referidas por Davies e Sanderson[149]; no entanto, a existência do tripleto com maiores acoplamentos (0,10mT) que Davies havia atribuido aos protões em posição *orto*, deverá a-

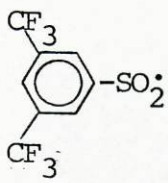
tribuir-se aos protões em posição *meta*, como indicam claramente os espectros obtidos por Chatgiglialoglu, Gilbert e Norman[129] para os radicais



1



2



3

Com efeito, para os radicais 1 e 2 observou-se um tripleto de a = 0,030mT e um dupleto de a = 0,100mT; mas para o radical 3 em que ambas as posições *meta* estão bloqueadas, detectou-se um quarteto com a = 0,055mT, devido aos protões *orto* e *para*.

Na tabela 6 estão representados os parâmetros de RPE de alguns dos radicais arenossulfonilo detectados.

Tabela 6 - Espectro de RPE[129] de radicais arenossulfonilo ($ArSO_2^{\bullet}$)[a] sem substituintes em posição *orto*

$ArSO_2^{\bullet}$ (Ar =)	Constantes de acoplamento (mT)			
	a(*o*-H)	a(*m*-H)	a(*p*-X)	g
C_6H_5	0,033	0,113	0,052	2,0045
4-Me-C_6H_4	0,032	0,118	0,065	2,0045
4-Br-C_6H_4	0,031	0,095		2,0047
4-Bu^t-C_6H_4	0,028	0,103		2,0045
4-Cl-C_6H_4	0,032	0,096		2,0045
	0,032	0,096	0,012 (^{35}Cl) 0,010 (^{37}Cl)[b]	2,0045
4-F-C_6H_4	0,031	0,090	0,175 (^{19}F)	2,0044
3,5-di-CF_3-C_6H_3	0,055		0,055	2,0043
3-Me-4-Br-C_6H_3	0,030	0,100		2,0046
3-Me-4-Cl-C_6H_3	0,030	0,100		2,0046

[a] em tolueno -80°C

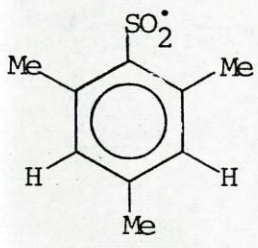
[b] -60°C

A equivalência dos acoplamentos devida aos pares de protões em posição *orto* em todos estes radicais e devida ao par de protões em posição *meta* nos radicais com um só substituinte em posição *para*, parece sugerir uma distribuição simétrica de spin, como se se tratasse dum radical do tipo π.

Com efeito, Benson[151] encontrou um valor de $58,5 \pm 5$ kJ mol^{-1} para a energia de estabilização do radical benzenossulfonilo, que sugere uma deslocalização electrónica do tipo π.

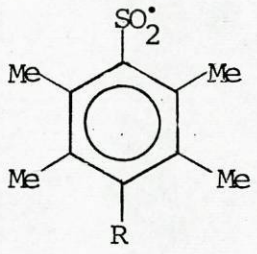
Contudo os espectros de radicais arenossulfonilo *orto*-substituídos traçados numa gama de temperaturas compreendidas entre -30^0 e 80^0C, sugerem uma distribuição assimétrica da densidade de spin, incompatível com uma geometria plana do tipo π dos radicais.

Repare-se, por exemplo, nas características dos espectros de RPE dos radicais



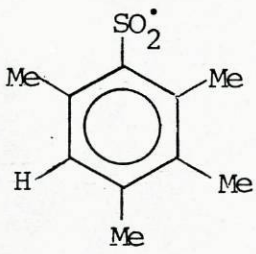
4

g = 2,0049



5

R = H, Me ; g = 2,0049



6

g = 2,0049

-80^0C

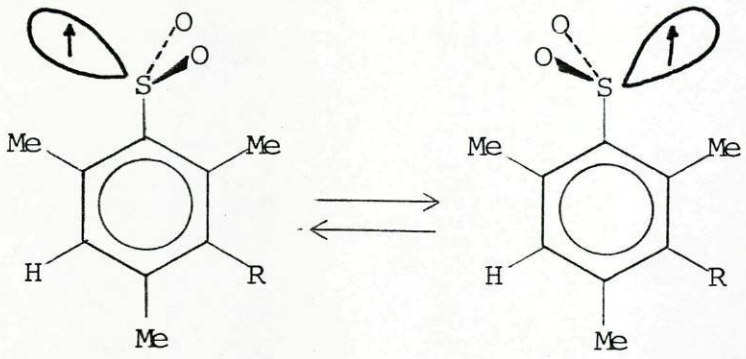
O espectro do radical 4 apresenta um tripleto (a=0,107mT) que pode ser associado com os protões em posição *meta* (à semelhança dos radicais análogos já referidos) e um septeto (a=0,075mT) que se associa aos protões dos grupos metilo em posição *orto*.

Este espectro não apresenta variação apreciável a modificações de temperaturas. O mesmo não acontece com o espectro atribuido ao radical 5, cujas características são dependentes da temperatura.

Com efeito o espectro do radical 5, a temperaturas acima de -30^0C, apresenta interacção com 6H (a=0,06mT), evidentemente atribuído aos 2 grupos metilo em posição *orto*, à semelhança do espectro do radical 4; ao passo que a -80^0C apenas se detecta interacção com 3H (a=0,100mT) (como posteriormente se referirá, atribuido apenas a um dos grupos em posição *orto*).

O espectro do radical 6, também independente da temperatura, apresenta além do septeto (a=0,068 mT) atribuído aos grupos metilo em posição *orto*, um dupleto (a=0,135 mT) devido ao protão em posição *meta*.

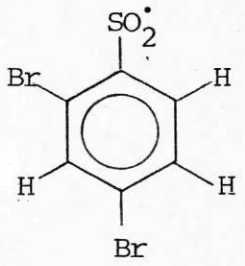
Os resultados são interpretados[129] com base numa distribuição assimétrica da densidade de spin, como sugere o espectro a baixa temperatura do radical 5, e admitindo que em 4 e 6 existe uma rotação rápida em torno da ligação C-S (do tipo I ⇄ II)

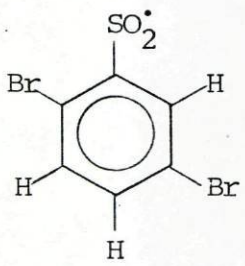


I II

a qualquer temperatura, ao passo que essa mesma rotação é mais lenta para o radical 5 (provavelmente, devido à presença, dos grupos metilo nas posições 3 e 5).

Não admira portanto que em radicais sem substituintes em posição *orto* (já referidos na tabela 6) ocorram permutas rápidas a diferentes temperaturas. Distribuição assimétrica da densidade de spin nas duas posições *meta* torna-se evidente no seguinte exemplo. O espectro do radical 7 apresenta



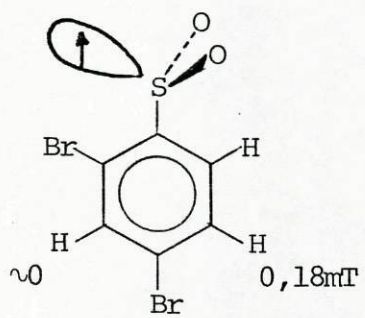


7 8

g = 2,0068 g = 2,0069

um dupleto (a=0,18mT) que não aparece no espectro do radical análogo 8, pelo que poderá ser atribuido ao protão *meta* do carbono 5.

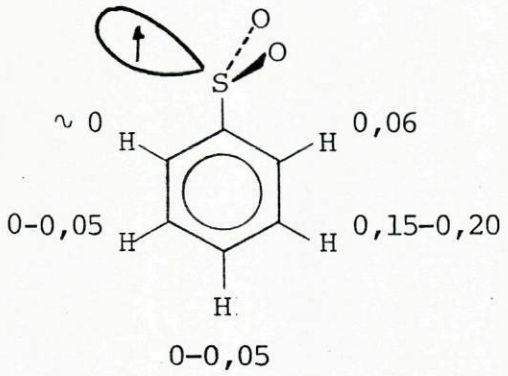
Em virtude do volume do átomo de bromo em posição *orto*, parece provável que estes radicais adquiram preferencialmente conformações com os átomos de oxigénio em posição *anti* relativamente ao bromo, o que obviamente implica que a orbital que contém o electrão desemparelhado fique preferencialmente em posição *anti* relativamente apenas a um dos protões em posição *meta* (daí o valor de a=0,18mT observado ser tão elevado).



(7a)

O facto de $a(m\text{-H})$=0,18mT em 7 ser praticamente duplo do observado para o radical 4 e outros radicais arenossulfonilo sem substituintes em posição *orto* (ver tabela 6), sugere que o radical 7 se encontra na conformação (7a) e que os dois protões em posição *meta* têm os acoplamentos de cerca de 0,18mT e ≃0mT indicados.

A não equivalência de acoplamentos devidos aos pares de protões quer em posição *orto* quer em posição *meta*, tornada evidente no estudo destes e outros radicais arenossulfonilo substituídos, permite excluir a hipótese de se lhes atribuir uma geometria do tipo π. Os espectros observados serão, no entanto, interpretáveis admitindo, para além de variações estruturais possíveis, que todos os radicais arenossulfonilo possuem essencialmente a mesma estrutura do tipo σ (III), com a maior constante de acoplamento associada ao protão *meta anti* em relação à orbital que contém o electrão desemparelhado, e os restantes acoplamentos dentro dos intervalos indicados.



III

Cálculos de orbitais moleculares INDO confirmaram este tipo de geometria[129].

Matsuda[152] determinou, por fotólise de relâmpago de iodetos de arenossulfonilo e de algumas sulfonas aromáticas, as velocidades específicas de combinação de vários radicais arenossulfonilo e verificou que o processo é extremamente rápido, com valores característicos de velocidades controladas por difusão e independente da natureza dos substituintes do anel aromático. Concluiu deste modo que o electrão desemparelhado do radical está principalmente localizado no grupo $SO_2^{\cdot}$, o que é compatível com uma estrutura piramidal do tipo σ, já sugerida por RPE.

A geometria piramidal dos radicais sulfonilo foi também confirmada por estudos recentes de cálculos de orbitais moleculares ab initio, que sugerem que o electrão se encontra significativamente deslocalizado sobre o grupo funcional SO_2, cujos parâmetros geométricos são praticamente independentes dos substituintes[153]:

$$r(S\text{-}O) = 1{,}47 \pm 0{,}01\ \text{Å}\ ;\ \measuredangle OSO = 123 \pm 2^0$$

2.6 - Radicais sulfonilo e remoção de hidrogénio

A remoção de hidrogénio por parte de radicais sulfonilo foi admitida por Huyser e Giddings[154,155] nos seus estudos de reacções de hidrocarbonetos com $Cl_3C\text{-}SO_2Cl$. Eles verificaram que o cloreto de triclorometanossulfonilo actua como agente de cloração de hidrocarbonetos, quando a reacção é homoliticamente iniciada (por acção da luz ou por peróxido de benzoílo)

$$Cl_3C\text{-}SO_2Cl + RH \xrightarrow[\text{ou } Bz_2O_2]{h\nu} RCl + HCCl_3 + SO_2 \qquad (22)$$

O estudo do mecanismo da reacção levou Huyser[154] a admitir os seguintes processos de propagação da cadeia:

$$R^{\bullet} + Cl_3C\text{-}SO_2Cl \longrightarrow RCl + Cl_3C\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (23a)$$

$$Cl_3C\text{-}SO_2^{\bullet} + RH \longrightarrow Cl_3C\text{-}SO_2H + R^{\bullet} \qquad (23b)$$

$$Cl_3C\text{-}SO_2H \longrightarrow HCCl_3 + SO_2 \qquad (23c)$$

em que o passo limitante da velocidade é a remoção de hidrogénio do hidrocarboneto por parte de radicais $Cl_3C\text{-}SO_2^{\bullet}$ (23b). O ácido triclorometanossulfínico resultante, de instabilidade conhecida[154,156], decompor-se-á então em clorofórmio e dióxido de enxofre (21c).

Huyser determinou a razão das velocidades específicas k_c/k_t de remoção de hidrogénio do cicloexano e do tolueno, respectivamente, com vários agentes de halogenação[157] (tabela 7).

Tabela 7 - Reactividades relativas de cicloexano e tolueno com $Cl_3C\text{-}SO_2Br$, $Cl_3C\text{-}SO_2Cl$ e $CBrCl_3$

Agente de halogenação	Temp ^0C	Iniciação	k_c/k_t
$Cl_3C\text{-}SO_2Cl$	80	Bz_2O_2	1,86
$Cl_3C\text{-}SO_2Br$	78	Bz_2O_2	0,36
$Cl_3C\text{-}SO_2Br$	78	hν	0,21
$BrCCl_3$	78	hν	0,20

Os resultados obtidos levaram os seus autores a admitir que a espécie removedora de hidrogénio pode ser a mesma quando os agentes de halogenação são o $CBrCl_3$ e $Cl_3C\text{-}SO_2Br$, mas diferente no caso de halogenação com o cloreto de sulfonilo.

Com efeito Huyser[157] verificou que, em CCl_4 e a 78°C e sob acção da luz, o brometo de triclorometanossulfonilo, Cl_3C-SO_2Br, se decompõe rapidamente dando SO_2 e $CBrCl_3$. Ao abrigo da luz a mesma decomposição é desprezável, embora possa ser induzida por peróxido de benzoílo, mas nas mesmas condições o Cl_3C-SO_2Cl não se decompõe em CCl_4 e SO_2. Além disso, durante as halogenações dos hidrocarbonetos com Cl_3C-SO_2Br, foi possível isolar quantidades consideráveis de $CBrCl_3$, pelo que não repugna admitir que este polialometano tenha participado como intermediário no mecanismo da reacção. No entanto, nunca foi detectado CCl_4 como produto nas reacções de Cl_3C-SO_2Cl com hidrocarbonetos.

Deste modo, um mecanismo para a halogenação de hidrocarbonetos com Cl_3C-SO_2Cl em que o agente de propagação da cadeia seja apenas o radical $Cl_3C^\bullet$ (como nas halogenações com Cl_3C-SO_2Br e $CBrCl_3$)

$$R^\bullet + Cl_3C-SO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2 + Cl_3C^\bullet \qquad (24a)$$

$$Cl_3C^\bullet + RH \longrightarrow HCCl_3 + R^\bullet \qquad (24b)$$

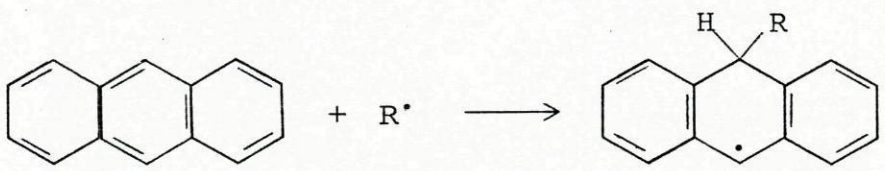
parece altamente improvável.

Então Huyser e Giddings[154] admitiram que a remoção de hidrogénio é feita por radicais $Cl_3C-SO_2^\bullet$ que, dado o seu carácter bidentado, podem remover hidrogénio para formar uma ligação O-H. Assim sendo, não admira que o ciclohexano seja mais reactivo do que o tolueno, pois Walling e Jacknow[7] haviam já verificado que $k_c/k_d \simeq 6$ a 40°C para o radical $^tBuO^\bullet$, reacção que do mesmo modo envolve a formação de uma ligação O-H. O valor mais baixo obtido por Huyser pode ser o resultado do uso de temperaturas mais elevadas, e ainda da possibilidade de alguns $Cl_3C-SO_3^\bullet$ se poderem decompor ocorrendo alguma remoção de hidrogénio por $Cl_3C^\bullet$.

A ocorrência de remoção de hidrogénio por radicais alcanossulfonilo foi também verificada posteriormente, por Horowitz e Rajbenbach[158], nos seus estudos da cinética e mecanismo da decomposição homolítica de cloretos de alcanossulfonilo em cicloexano, induzida por radição γ a 120°C.

2.7 - Radicais sulfonilo e sua natureza electrófila

O estudo da reactividade dum radical livre com hidrocarbonetos do tipo do antraceno pode fornecer informações importantes àcerca da natureza polar desses radical. Os radicais livres reagem com compostos aromáticos por adição ao sistema electrónico π. No caso do antraceno e seus derivados essa adição ocorre essencialmente nas posições meso [equação (25a)].



(25a)

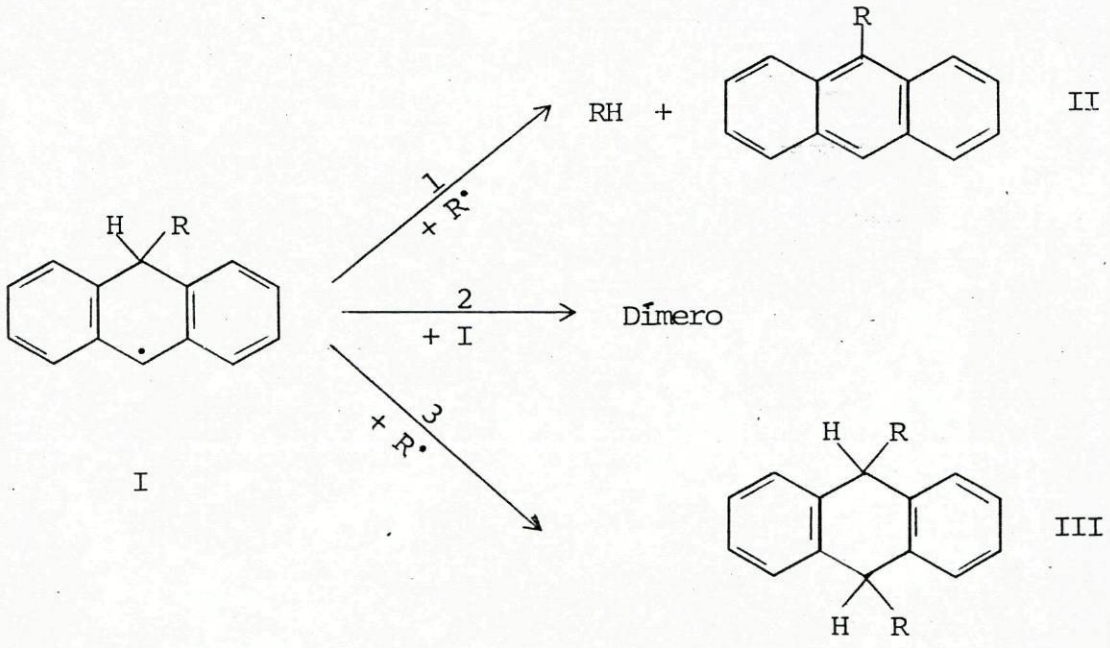
I

Ora o radical I resultante da adição de R• ao antraceno (25a) pode reagir de várias maneiras[118]:

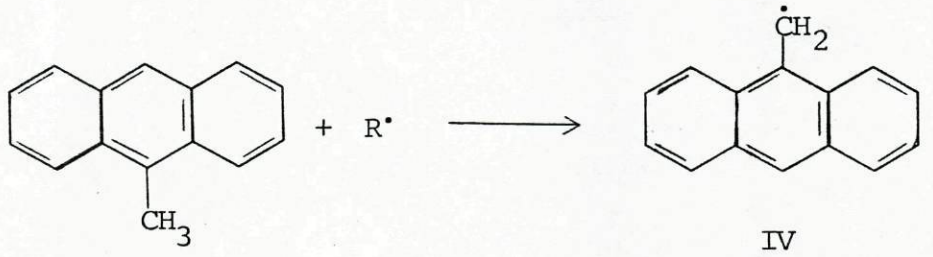
1) - remover hidrogénio em posição 9 de I, dando o produto monossubstituído II

2) - dimerizar

3) - reagir com outro radical R•, originando um produto de adição.

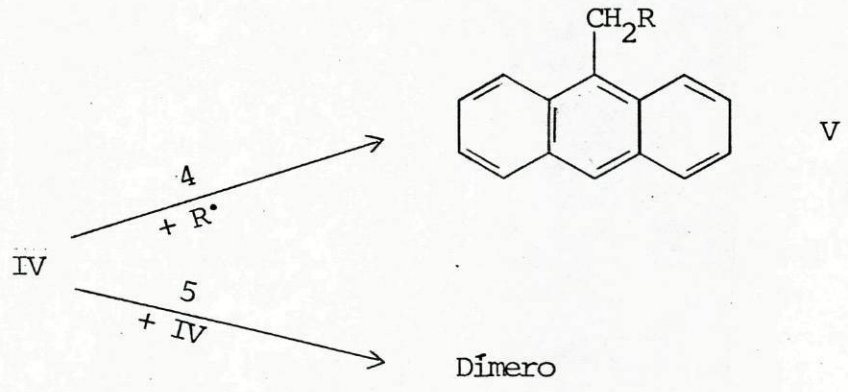


Com 9-metilantraceno, assim como com tolueno, é ainda possível a ocorrência de um processo de remoção de hidrogénio do grupo metilo, para dar radicais do tipo IV, os quais obviamente poderão também originar produtos de substituição (V) ou de dimerização (VI)



(25b)

IV

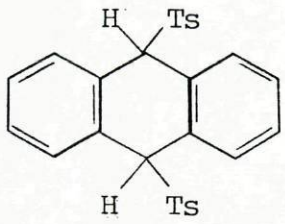


(25c)

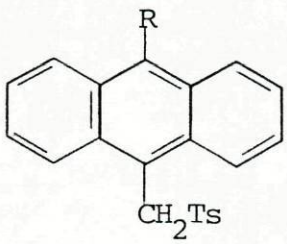
Verifica-se experimentalmente que quando R• é um radical fortemente electrófilo, tal como o radical oxibenzoílo[159,160] (PhCOO•), a reacção com antracenos dá fundamentalmente o produto monossubstituído, isto é, a reacção 1 é favorecida; com radicais menos electrófilos como, tiilo[159,161], 1-ciano-1-metiletilo[159,162] e benzilo[159,163,164] as reacções de adição (2) e (3) são dominantes.

De igual modo, com 9-metilantraceno, a reacção (25b) é favorecida em relação a (25a) quando o radical R• é electrófilo.

Corrêa e Waters[159] estudaram os produtos da reacção de iodeto de tosilo com antraceno na presença de cobre finamente dividido, e encontraram como produto da reacção (rendimento de cerca de 22%) o aducto 9,10-diidro-9,10-di-*p*-tolilsulfonilantraceno (VI) juntamente com uma outra substância (provavelmente um seu estereoisómero).



VI



VII R = Me

VIII R = H

Com 9,10-dimetilantraceno, na presença de Cu, o produto de substituição na cadeia lateral VII formou-se num rendimento de cerca de 49%, segundo reacções do tipo (25b) e (25c) e de modo semelhante o 9-metilantraceno deu o produto VIII.

Compostos do tipo VII e VIII não se formam com radicais benzilo, 1-ciano-1-metiletilo, ou tiilo, pelo que Corrêa e Waters concluiram que os radicais tosilo são melhores removedores de hidrogénio (mais electrófilos) do que estes radicais, mas menos electrófilos do que os radicais PhCOO·.

Posteriormente, Corrêa e Waters[165] encontraram nova evidência para o carácter electrófilo dos radicais tosilo ao determinarem as velocidades relativas de adição de iodeto de tosilo a estireno e a vários estirenos substituídos em solução de benzeno. Previamente[120] haviam verificado que a adição de iodeto de tosilo a estireno iniciada fotoquimicamente [reacções (26)], ocorre praticamente sem polimerização, levando a crer que o processo (26c) é muito rápido.

$$TsI \xrightarrow{h\nu} Ts^{\cdot} + I^{\cdot} \qquad (26a)$$

$$ArCH = CH_2 + Ts^{\cdot} \xrightarrow{k} Ar\dot{C}H\text{-}CH_2Ts \qquad (26b)$$

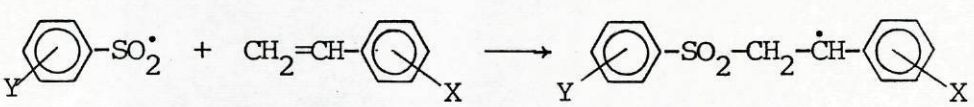
$$Ar\dot{C}H\text{-}CH_2Ts + TsI \longrightarrow ArCHI\text{-}CH_2Ts + Ts^{\cdot} \qquad (26c)$$

Quando dois monómeros (estireno, M, e estireno substituído, M') reagem competitivamente com iodeto de tosilo e na presença de ácido pícrico para inibir qualquer perda de monómeros M e M' por polimerização, as velocidades relativas de adição podem determinar-se a partir da expressão

$$\frac{k'}{k} = \frac{\log \dfrac{|M'|_t}{|M'|_o}}{\log \dfrac{|M|_t}{|M|_o}} \qquad (27)$$

Determinando o consumo de estirenos por CFG, os valores das reactividades relativas, k'/k, assim determinadas, conduziram a valores de $\rho = -0,55$ e $\rho^+ = 0,50$, consistentes com a natureza homolítica do processo e o carácter electrófilo dos radicais sulfonilo.

Determinações posteriores de reactividades relativas de adição de outros radicais arenossulfonilo[166] (gerados por fotólise dos respectivos iodetos) a estirenos substituídos



(28)

conduziram a valores de ρ^+ que são afectados pela natureza do substituinte no anel do radical sulfonilo (ρ^+ varia entre -0,35 e -0,88 quando o substituinte muda de *p*-metoxi para *m*-nitro, como pode observar-se no resumo dos resultados obtidos apresentado na tabela 8).

Tabela 8 - Reactividades relativas de adição de radicais arenossulfonilo a estirenos (benzeno a 40°C, reacção (28)

Y	k_{ME}/k_{BE}	k_{NE}/k_{BE}	ρ^+
p-Cl	2,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	-0,75
m-NO_2	2,3 ± 0,3	0,3 ± 0,1	-0,88
p-MeO	2,8 ± 0,3	0,83 ± 0,06	-0,35
p-CH_3-CONH	3,0 ± 0,5	0,6 ± 0,2	-0,59*

*Solvente: acetato de etilo mais benzeno

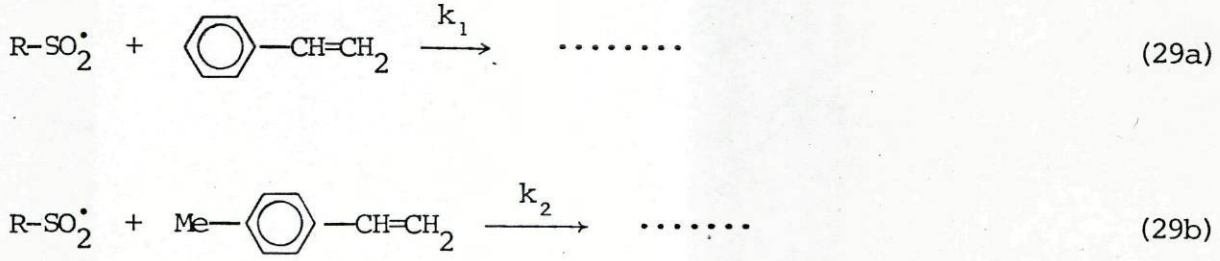
ME : X = *p*-Me; BE : X = *p*-Br; NE : X = *m*-NO_2

Para cada radical arenossulfonilo, os valores de ρ^+ indicam que grupos dadores de electrões aumentam a velocidade da adição. Para os vários radicais benzenossulfonilo substituídos, ρ^+ é uma verdadeira medida das respectivas selectividades cuja ordem é:

$$p\text{-MeO} < p\text{-Cl} < m\text{-NO}_2$$

Posteriormente Matsuda e colaboradores[167] estudaram a adição de iodeto de benzenossulfonilo a *p*-metilestireno e tal como Corrêa[120], verificaram que a adição (26b) é praticamente quantitativa, sugerindo que a polimerização dificilmente ocorre. Na adição competitiva de iodeto de benzenossulfonilo a estireno e *p*-metilestireno, verificaram também a validade da equação (27) na determinação de velocidades específicas relativas. Com efeito, verificaram a irreversibilidade do processo (26b), pois a razão de velocidades específicas de adição do $PhSO_2I$ a estireno e *p*-metilestireno, apresentava um valor praticamente independente da concentração inicial do iodeto ($|PhSO_2I|_0$ compreendidas entre 0,055 e 0,214 mol L^{-1}). Resultados idênticos foram obtidos para outros pares de monómeros.

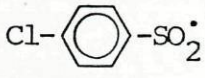
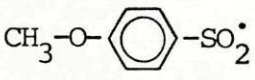
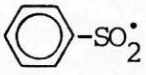
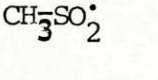
Na tabela 8 estão resumidos os valores obtidos para as velocidades relativas de adição a *p*-metilestireno/estireno de radicais arenossulfonilo *p*-substituídos[167].



(29a)

(29b)

Tabela 8 - Reactividades relativas de adição de radicais metano- e arenossulfonilo a estirenos e *p*-metilestireno em tolueno a 0°C

Radical sulfonilo	k_2/k_1	Nº de determinações
	1,80 ± 0,06	4
	1,63 ± 0,08 (1,53)[a]	6
	1,73 ± 0,08 (1,78)[a]	4
	1,72 ± 0,10	9
	1,79 ± 0,06	3

[a] Resultados obtidos a partir da analise dos produtos por RMN 60MHz

Como se pode ver na tabela, os valores de k_2/k_1 são muito pouco afectados pela natureza do substituinte (em posição *para*) do radical arenossulfonilo substituído e têm praticamente o mesmo valor que no caso do radical metanossulfonilo. Matsuda[167] interpretou este resultado como uma indicação de que o electrão desemparelhado dos radicais arenossulfonilo está principalmente localizado nos grupos sulfonilo sendo muito pequena a conjugação do electrão desemparelhado com a nuvem electrónica π dos aneis aromáticos.

P A R T E II

REACÇÕES DE REMOÇÃO DE HALOGÉNIO DE HALOGENETOS DE SULFONILO POR RADICAIS LIVRES

A polarização do estado de transição das reacções de remoção de átomos de um dado substracto orgânico por radicais livres, depende da electroafinidade do radical removedor.

O estudo da possível intervenção de efeitos polares nas reacções de remoção de halogénio de halogenetos de sulfonilo incluiu a determinação de reactividades relativas de remoção de halogénio dos referidos substractos por radicais nucleófilos (fenilo e benzilo, por exemplo) e por radicais electrófilos (1-ciano-1-metiletilo e benzilo, por exemplo).

Com o fim de obter informações preliminares sobre as reacções de remoção de halogénio, estudaram-se previamente as reacções de decomposição dos precursores dos radicais citados na presença de halogenetos de sulfonilo.

1 - REACÇÕES DE RADICAIS FENILO COM HALOGENETOS DE ARENOSSULFONILO

1.1 - Introdução

Como já se referiu na primeira parte desta dissertação (vide 2.6), as reactividades relativas de adição de iodetos de arenossulfonilo a estirenos substituídos[166] (M) e fenilacetilenos substituídos[168] têm sido determinadas pelo nosso grupo em reacções de competição, admitindo a hipótese de que o processo de remoção de iodo de $ArSO_2I$ [equação (1b)] é muito rápido em relação ao processo de adição [equação (1a)]

$$Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + M \longrightarrow Ar\text{-}SO_2M^{\bullet} \qquad (1a)$$

$$Ar\text{-}SO_2M^{\bullet} + Ar\text{-}SO_2I \longrightarrow Ar\text{-}SO_2MI + Ar\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (1b)$$

Daqui nasceu a ideia de estudar as reacções de remoção homolítica de halogénio de halogenetos de sulfonilo.

Esse estudo consistiu:

1º) - na identificação e determinação de rendimentos dos produtos formados em (2) e (3)

$$Tol\text{-}SO_2Br + PAT \longrightarrow \cdots \qquad (2)$$

$$Tol\text{-}SO_2I + PAT \longrightarrow \cdots \qquad (3)$$

e consequente interpretação da formação dos mesmos;

2º) - na determinação experimental de reactividades relativas em competições do tipo

$$\begin{cases} \text{Tol-SO}_2\text{X} + \text{Ph}^\bullet \longrightarrow \text{Tol-SO}_2^\bullet + \text{PhX} & (4) \\ \text{Tol-SO}_2\text{Y} + \text{Ph}^\bullet \longrightarrow \text{Tol-SO}_2^\bullet + \text{PhY} & (5) \end{cases}$$

analisando a influência da ligação enxofre-halogénio na facilidade de formação dos radicais sulfonilo;

3º) - na realização de competições do tipo

$$\begin{cases} \text{Ar-SO}_2\text{Br} + \text{Ph}^\bullet \longrightarrow \text{Ar-SO}_2^\bullet + \text{PhBr} & (6) \\ \text{Tol-SO}_2\text{I} + \text{Ph}^\bullet \longrightarrow \text{Tol-SO}_2^\bullet + \text{PhI} & (7) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{Ar'-SO}_2\text{Br} + \text{Ph}^\bullet \longrightarrow \text{Ar'-SO}_2^\bullet + \text{PhBr} & (8) \\ \text{Tol-SO}_2\text{I} + \text{Ph}^\bullet \longrightarrow \text{Tol-SO}_2^\bullet + \text{PhI} & (9) \end{cases}$$

com vista a avaliar a influência dos substituintes presentes no anel de $\text{Ar-SO}_2\text{Br}$, quanto à facilidade de remoção de bromo por radicais fenilo.

Os radicais fenilo foram produzidos quer a partir da decomposição térmica do fenilazotrifenilmetano (PAT) quer a partir da decomposição térmica da fenilazo *p*-tolilsulfona.

1.2 - Decomposição do PAT na presença de halogenetos de tosilo

1.2.1 - Decomposição do PAT na presença de $\text{Tol-SO}_2\text{Br}$ Resultados e interpretação

A análise dos produtos da decomposição do PAT na presença de $\text{Tol-SO}_2\text{Br}$, em CCl_4 em refluxo e atmosfera de azoto, utilizando CCF, IV, RMN e CFG permitiu identificar e dosear os principais produtos da reacção.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 1.

Tabela 1 - Produtos da decomposição de PAT na presença de Tol-SO_2Br em CCl_4

Produtos da reacção	Moles de produtos por 100 moles de $Ph^{\bullet}$ usado
PhCl	6,3
PhBr	67,2
Ph-Ph	não detectado
Ph-N=N-Ph	não detectado
	Moles de produto por 100 moles de $Ph_3C^{\bullet}$ usado
Tol-SO_2-CPh_3	56,4
Ph_4C	não doseado
Ph_3C-CCl_3	não detectado
	Moles de produto por 100 moles de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado
Tol-SO_2Cl	< 2
(Tol-SO_2-)$_2O$	não detectado
Tol-SO_2-SO_2-Tol	não detectado
Tol-SO_2-CPh_3	27,8
Tol-SO_2-S-Tol	6,2

Analise-se o destino dos radicais produzidos:

- No início

16,8 mmol PAT < > { 16,8 mmol $Ph^{\bullet}$; 16,8 mmol $PH_3C^{\bullet}$

34,0 mmol Tol-SO_2Br < > 34,0 mmol Tol-$SO_2^{\bullet}$

- O número de mmol de radicais Ph$^{\bullet}$, $Ph_3C^{\bullet}$ e Tol-$SO_2^{\bullet}$ encontrado nos produtos está resumido na tabela 2.

Tabela 2 - Número de mmol de radicais Ph$^{\bullet}$, Tol$^{\bullet}$ e $Ph_3C^{\bullet}$ encontrado nos produtos da reacção de PAT na presença de Tol-SO_2Br

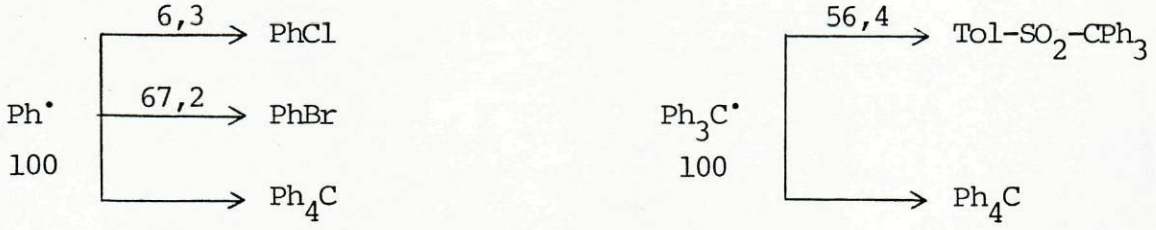
Milimoles de produto		Milimoles de radical R$^{\bullet}$ presente nos produtos		
		R$^{\bullet}$		
		Ph$^{\bullet}$	Tol$^{\bullet}$	$Ph_3C^{\bullet}$
PhCl	1,1	1,1		
PhBr	11,3	11,3		
Tol-SO_2-CPh_3	9,5		9,5	9,5
Tol-SO_2-S-Tol	2,1		4,2	
		11,4	13,7	9,5

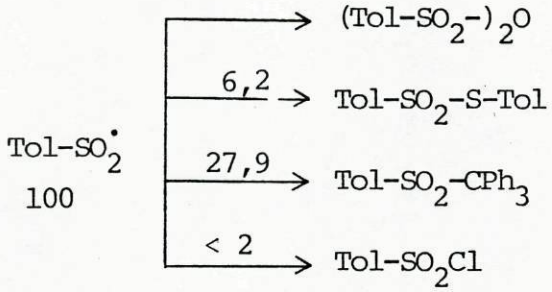
% de Ph$^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{12,4}{16,8} = 73,5\%$

% de $Ph_3C^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{9,5}{16,8} = 56,4\%$

% de Tol$^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{13,7}{34,0} = 40,0\%$

O modo como os diversos radicais (100 mmol) se distribuem pelos produtos da reacção é, em resumo, o seguinte:





A relação entre o número de radicais $Tol-SO_2^{\bullet}$ que se combinam com $Ph_3C^{\bullet}$ para dar $Tol-SO_2-CPh_3$ e o número dos que sofrem dismutação é

$$27,9/6,2 = 4,5$$

A maioria dos radicais tritilo (56,4%) combina-se com $Tol-SO_2^{\bullet}$ para dar $Tol-SO_2-CPh_3$, sendo muito pouca a quantidade de Ph_4C formada.

1.2.2 - Decomposição do PAT na presença de $Tol-SO_2I$ Resultados e interpretação

A análise dos produtos da reacção do PAT na presença de $Tol-SO_2I$ em CCl_4, permitiu, utilizando as técnicas citadas em 1.2.1, obter os resultados que na tabela 3 se resumem.

Tabela 3 - Produtos da decomposição de PAT na presença de Tol-SO_2I em CCl_4

Produtos da reacção	Moles de produto por 100 moles de Ph$^\bullet$ usado
PhCl	1,2
PhI	82,4
Ph-Ph	não detectado
Ph-N=N-Ph	não detectato
	Moles de produto por 100 moles de $Ph_3C^\bullet$ usado
Tol-SO_2-CPh_3	78,8
Ph_4C	não doseado
Ph_3C-CCl_3	não detectado
	Moles de produto por 100 moles de Tol-$SO_2^\bullet$ usado
Tol-SO_2Cl	< 2
(Tol-SO_2-)O	7,9
Tol-SO_2-S-Tol	8,5
Tol-SO_2-SO_2-Tol	não detectado
Tol-SO_2-CPh_3	39,4

Idêntico balanço do destino dos radicais produzidos conduz a:

- No início

$$17 \text{ mmol PAT} \quad <> \quad \begin{cases} 17 \text{ mmol } Ph^\bullet \\ 17 \text{ mmol } Ph_3C^\bullet \end{cases}$$

$$34 \text{ mmol Tol-}SO_2Br \quad <> \quad 34 \text{ mmol Tol-}SO_2^\bullet$$

- O número de mmol destes radicais encontrado nos produtos da reacção está resumido na tabela 4.

Tabela 4 - Número de milimoles de radicais $Ph^{\bullet}$, $Ph_3C^{\bullet}$ e $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ encontrado nos produtos da reacção de PAT na presença de $Tol\text{-}SO_2I$

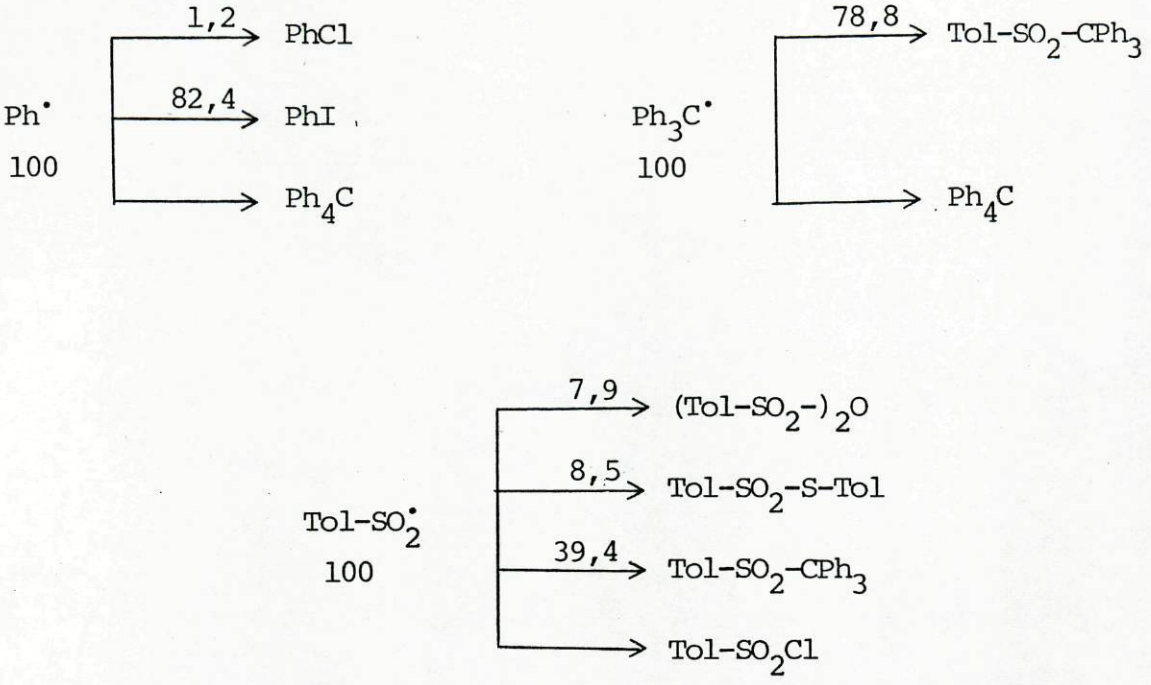
Milimoles de produto		Milimoles de radical $R^{\bullet}$ presentes nos produtos $R^{\bullet}$		
		$Ph^{\bullet}$	$Tol^{\bullet}$	$Ph_3C^{\bullet}$
PhCl	0,2	0,2		
PhI	14,0	14,0		
$Tol\text{-}SO_2CPh_3$	13,4		13,4	13,4
$(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$	2,7		5,4	
$Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$	2,9		5,8	
		14,2	24,6	13,4

% de $Ph^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{14,2}{17,0} = 83,5\%$

% de $Tol^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{24,6}{34,0} = 72,4\%$

% de $Ph_3C^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{13,4}{17,0} = 78,8\%$

O modo como os diversos radicais (100 mmol) se distribuem pelos produtos da reacção é, em resumo, o seguinte:



A relação entre o número de radicais $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ que se combina com $Ph_3C^{\bullet}$ para dar $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$ e o número dos que sofrem dismutação é:

$$39,4/16,4 = 2,4$$

O destino principal dos radicais tritilo ($Ph_3C^{\bullet}$), (80%), é a combinação com os radicais $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$, para dar $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$.

1.2.3 - Conclusão

O principal destino dos radicais fenilo resultantes da decomposição do PAT

$$Ph\text{-}N{=}N\text{-}CPh_3 \xrightarrow{\Delta} Ph^{\bullet} + N_2 + Ph_3C^{\bullet} \qquad (10a)$$

é, como se esperava, a remoção de halogénio

$$Ph^{\bullet} + Ar\text{-}SO_2X \longrightarrow PhX + Ar\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (10b)$$

O principal destino dos radicais $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ é a combinação com radicais $Ph_3C^{\bullet}$ para dar $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph_3C^{\bullet} \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3 \qquad (10c)$$

sendo secundárias as reacções de dismutação dos radicais sulfonilo

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Tol + Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol \qquad (10d)$$

A formação de PhCl e $Tol\text{-}SO_2Cl$ revela a ocorrência de remoção de cloro do solvente por parte de radicais $Ph^{\bullet}$ e $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$

$$Ph^{\bullet} + CCl_4 \longrightarrow PhCl + {}^{\bullet}CCl_3 \qquad (10e)$$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + CCl_4 \longrightarrow Tol\text{-}SO_2Cl + {}^{\bullet}CCl_3 \qquad (10f)$$

Embora os radicais fenilo e tritilo possam ter sido gerados na gaiola do solvente, ou pelo menos numa relativa proximidade, a quantidade de tetrafenilmetano formada

$$Ph_3C^{\bullet} + Ph^{\bullet} \longrightarrow Ph_4C + \cdots \qquad (10g)$$

é pequena quando comparada com a extensão de combinação de radicais $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ e $Ph_3C^{\bullet}$, o que sugere uma maior estabilidade do radical $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ relativamente ao radical $Ph^{\bullet}$.

Não foi possível detectar quaisquer produtos que possam ter resultado da intervenção de radicais $Cl_3C^{\bullet}$, nem produtos de combinação de $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ (ou $Tol\text{-}SO_3^{\bullet}$) com radicais fenilo.

O menor rendimento de produtos formados no caso da reacção de PAT com $Tol\text{-}SO_2Br$, resulta certamente da menor reactividade do brometo de tosilo, em relação ao iodeto de tosilo, o que posteriormente se confirmou em estudos de reacções de competição de PAT com $Tol\text{-}SO_2Br$ e $Tol\text{-}SO_2I$.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos no esquema 1.

$$Ph\text{-}N{=}N\text{-}CPh_3 \xrightarrow{\Delta} Ph^{\bullet} + N_2 + {}^{\bullet}CPh_3$$

$$Ph^{\bullet} + Tol\text{-}SO_2X \longrightarrow PhX + Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph_3C^{\bullet} \longrightarrow \boxed{Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3}$$

a) 27,8% 56,4%*

b) 39,4% 78,8%*

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \longrightarrow \boxed{(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O} + \boxed{Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol}$$

a) -- 6,2%

b) 7,9% 8,5%

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + CCl_4 \longrightarrow \boxed{Tol\text{-}SO_2Cl} + {}^{\bullet}CCl_3$$

a,b) < 2%

$$Ph^{\bullet} + Tol\text{-}SO_2X \longrightarrow \boxed{PhX} + Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$$

a) 67,2%

b) 82,4%

$$Ph^{\bullet} + CCl_4 \longrightarrow \boxed{PhCl} + {}^{\bullet}CCl_3$$

a) 6,3%

b) 1,2%

$$Ph^{\bullet} + Ph_3C^{\bullet} \longrightarrow \boxed{Ph_4C}$$

a,b) < 1%

Esquema 1

---

a) X = Br ; b) X = I ; * %s relativas a radicais $Ph_3C^{\bullet}$

1.2.4 - Pormenores experimentais

1.2.4.1 - Reacção de decomposicão de PAT na presença de Tol-SO_2Br. Separação e identificação dos produtos

O modo de proceder que seguidamente se descreve foi usado na generalidade das reacções de decomposição do PAT.

A um matrás de 150 cm^3, com um adaptador múltiplo de três tubuladuras, adaptaram-se dois condensadores em série, um funil para sólidos e um tubo para entrada de azoto. Na extremidade do condensador superior colocou-se um selo de mercúrio. O aquecimento da mistura em reacção foi realizado por placa com agitação magnética.

As reacções foram realizadas em atmosfera de azoto (tipo R), o qual era introduzido no sistema depois de ter atravessado três frascos lavadores (um de segurança, outro com ácido sulfúrico concentrado e outro com cloreto de cálcio anidro).

O tetracloreto de carbono utilizado foi extraído várias vezes com ácio sulfúrico concentrado, lavado sucessivamente com água, com solução aquosa de hidróxido de sódio e novamente com água[169]. Foi seco (KOH) e finalmente destilado (p.e. 77,8-80°C).

Colocaram-se cerca de 50 cm^3 de CCl_4 no matrás. Lentamente, fez-se passar azoto pelo sistema durante cerca de 15 minutos. Depois, pelo funil de sólidos, introduziu-se o brometo de tosilo (8,02g; 34,0 mmol). Aqueceu-se a solução até à dissolução do brometo (certa de 15 minutos), juntou-se o PAT (5,85g; 16,8 mmol) que rapidamente se dissolveu. Substituiu-se o funil de sólidos por uma rolha de vidro e manteve-se a mistura em refluxo, com a passagem lenta de azoto, durante cerca de 30 horas.

Durante a reacção separou-se um produto sólido, X, que foi recolhido por filtração a quente logo que se terminou o refluxo. Tratava-se de um sólido esbranquiçado (0,8g; p.f. 165-168°C). Da solução filtrada, guardada no frigorífico durante dois dias, separaram-se mais 2,0g do mesmo composto (espectros de IV e RMN coincidentes).

O filtrado foi depois diluido em balão volumétrico a 100,0 cm^3, donde se retiraram 20,0 cm^3 que se guardaram no frigorífico para a análise quantitativa que posteriormente se realizou.

Os restantes 80 cm^3 foram concentrados e analisados por CCF preparativa, como se descreve mais adiante (A.4).

A.1 - Identificação do produto sólido X

O teste de Lassaigne do sólido X revelou a presença de enxofre e a ausência de halogénios. No espectro de IV não se encontrou a banda forte a 1340 cm^{-1} (Tol-SO_2-SO_2-Tol) nem as bandas fortes a 1175, 1195 e 1395 cm^{-1}, correspondentes a (Tol-SO_2-)$_2$O.

Apresentava (fig. 1), no entanto, entre outras, uma banda forte a 1125 cm^{-1} e outras na vizinhança de 1300 cm^{-1}, compatíveis com a possibilidade de X ser uma sulfona(1).

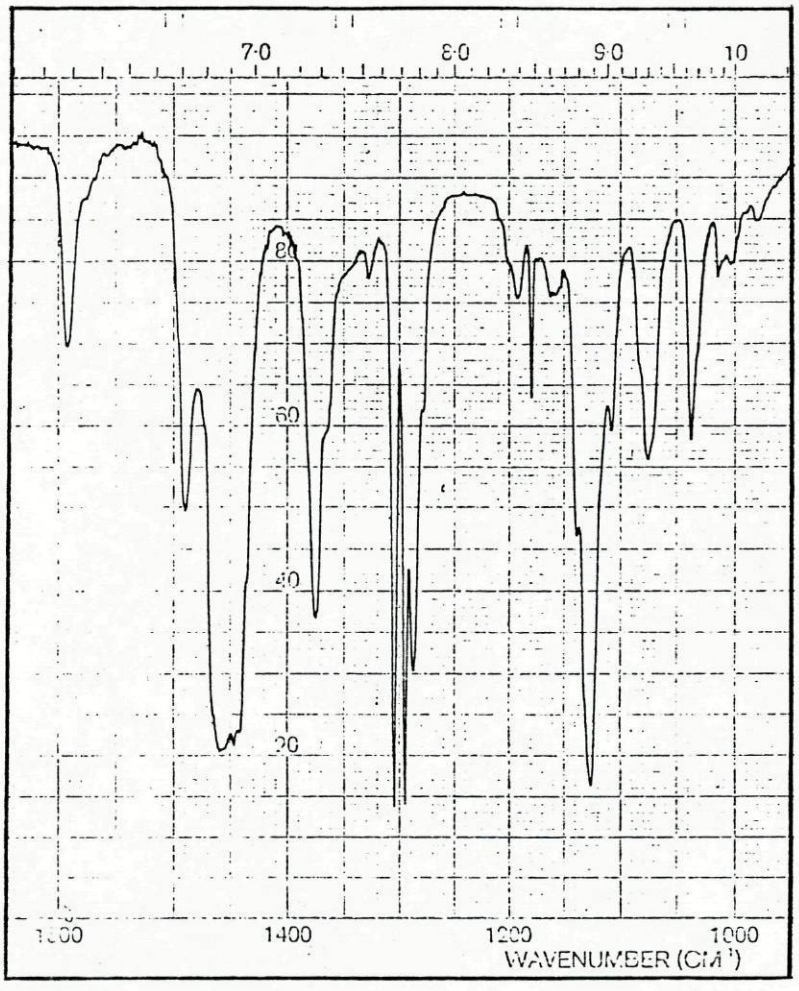


Figura 1 - Parte do espectro de IV do composto sólido X separado na reacção de Tol-SO_2Br com PAT em CCl_4.

(1) NOTA:

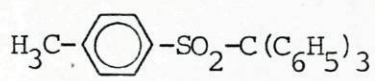
O grupo sulfona -SO_2- apresenta duas bandas características[170], uma entre 1160-1120 cm^{-1} e outra entre 1350-1300 cm^{-1}. Estas bandas são muito fortes, e no estado sólido podem aparecer subdivididas num grupo de bandas de frequências muito próximas.

A CFG e CCF do composto X dissolvido em benzeno, apresentava 3 bandas e 3 manchas nos respectivos cromatogramas, pelo que se pensou que X era uma mistura. Dissolveram-se então 400mg de X na mínima quantidade de clorofórmio. A solução resultante foi cromatografada em placas de gel de sílica (20 × 20) utilizando $CHCl_3$ como eluente. Terminada a cromatografia, e reveladas as placas com iodo, apareceram 3 manchas. Reuniram-se as porções de gel de sílica das diferentes placas, correspondentes à mesma mancha, num mesmo matrás.

Cada um dos componentes foi extraído do gel de sílica com benzeno em refluxo e agitação durante 8-10 horas. Obtiveram-se 125mg de Ph_3COH, identificado por comparação dos respectivos espectros de IV e RMN com os de um espécime autêntico, 60mg dum composto (P_1) e 40 mg de outro (P_2) que não foi possível identificar. Nas figuras 2, 3, 4 e 5 estão representados os respectivos espectros de IV e RMN.

Curiosamente, no entanto, nos espectros de IV ou de RMN de X, não se encontrava qualquer evidência da presença de trifenilcarbinol, de P_1 ou de P_2, nem nos espectros destes últimos aparecia qualquer evidência da presença de X. Isto levou-nos a pensar na possibilidade de X ser um único produto, que na placa, e talvez na própria coluna (CFG), sofresse decomposição.

O espectro de RMN de X dissolvido em $CDCl_3$, era compatível com a seguinte estrutura



A combinação de radicais Tol-$SO_2^{\bullet}$ e $Ph_3C^{\bullet}$ para dar *p*-toliltrifenilmetilsulfona, Tol-SO_2-CPh_3, havia já sido referida por Kobayashi e colaboradores[171] que verificaram que esta sulfona era convertida em trifenilcarbinol e ácido *p*-toluenossulfónico quando cromatografada em coluna de florisil, alumina ou gel de sílica.

Pretendendo-se comparar o comportamento da suposta sulfona com o de um espécime autêntico, sintetizou-se Tol-SO_2-CPh_3 do modo que seguidamente se descreve.

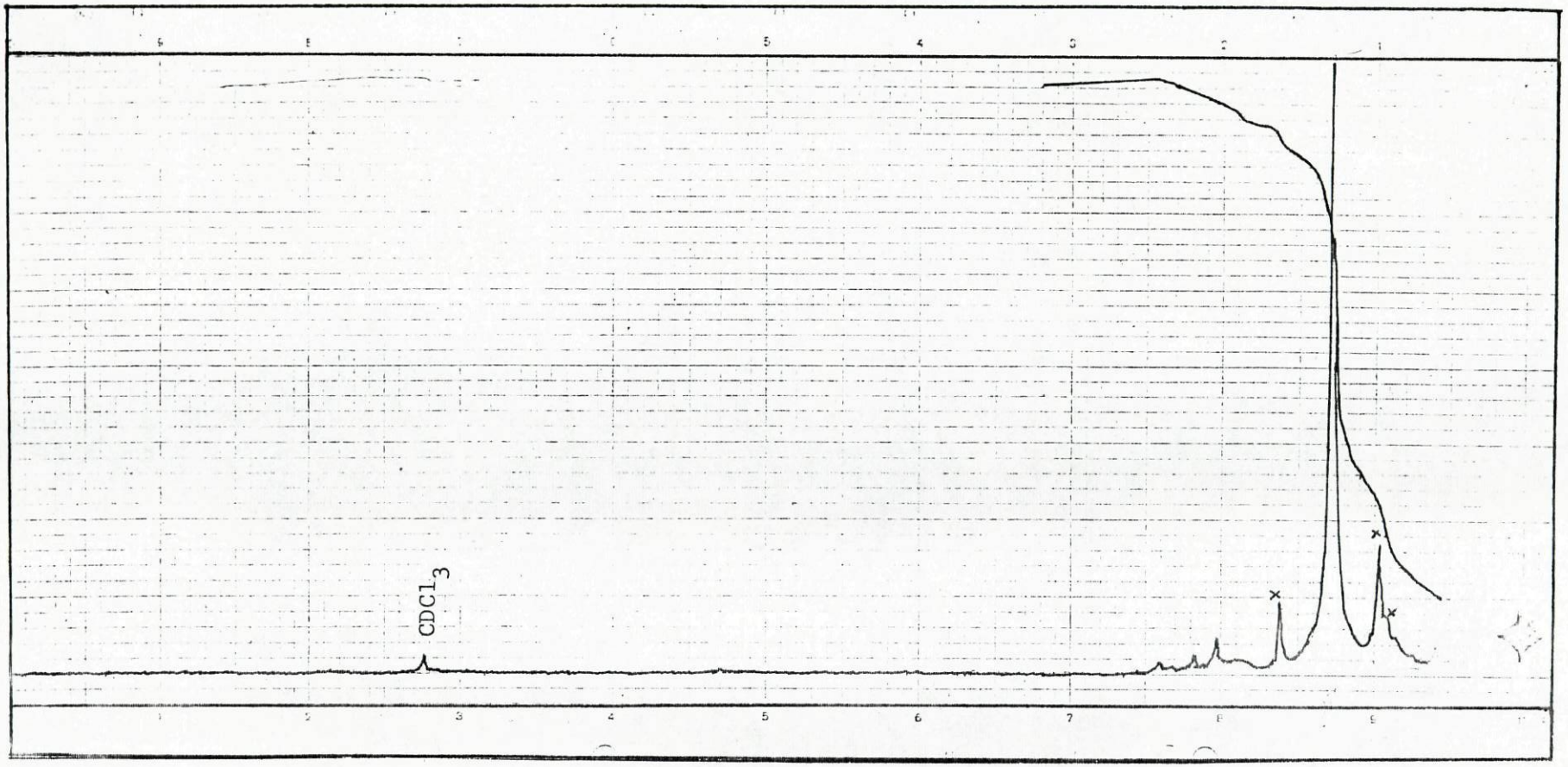


Figura 2 - Espectro de RMN de P_1, produto não identificado, resultante da CCF peparativa de X.

× Side Bands

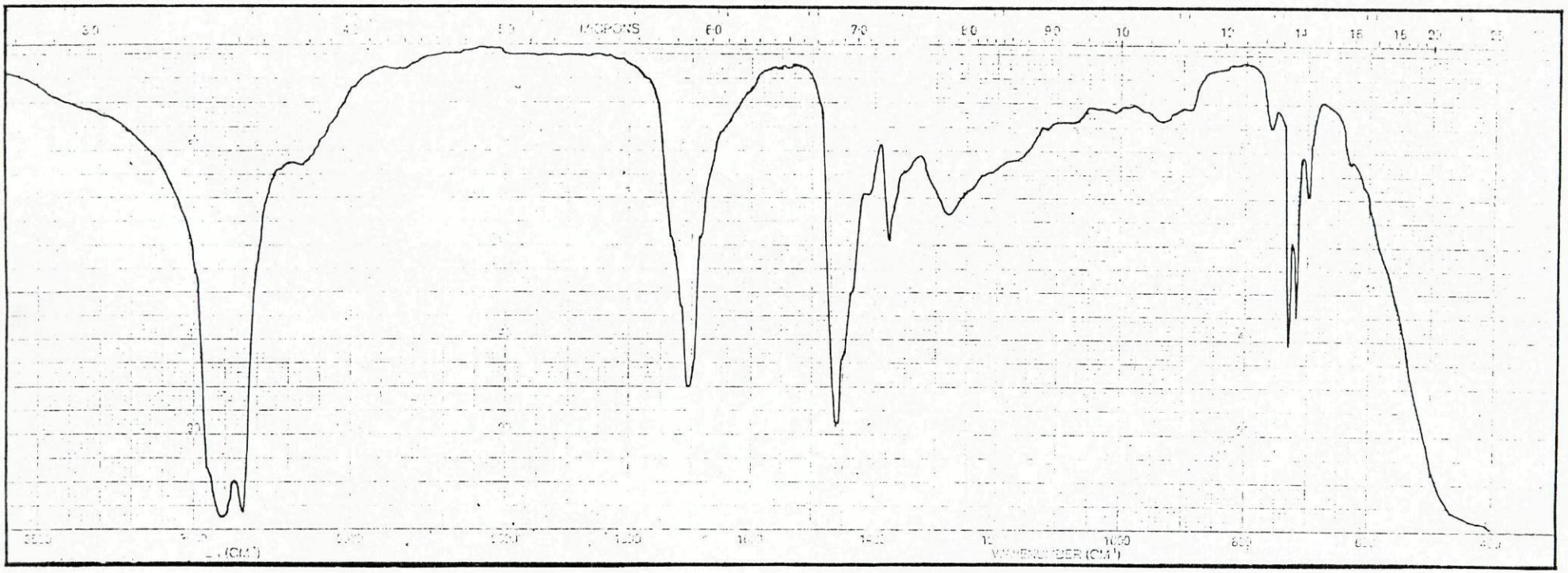


Figura 3 - Espectro de IV de P_1, produto não identificado, resultante da CCF preparativa de X

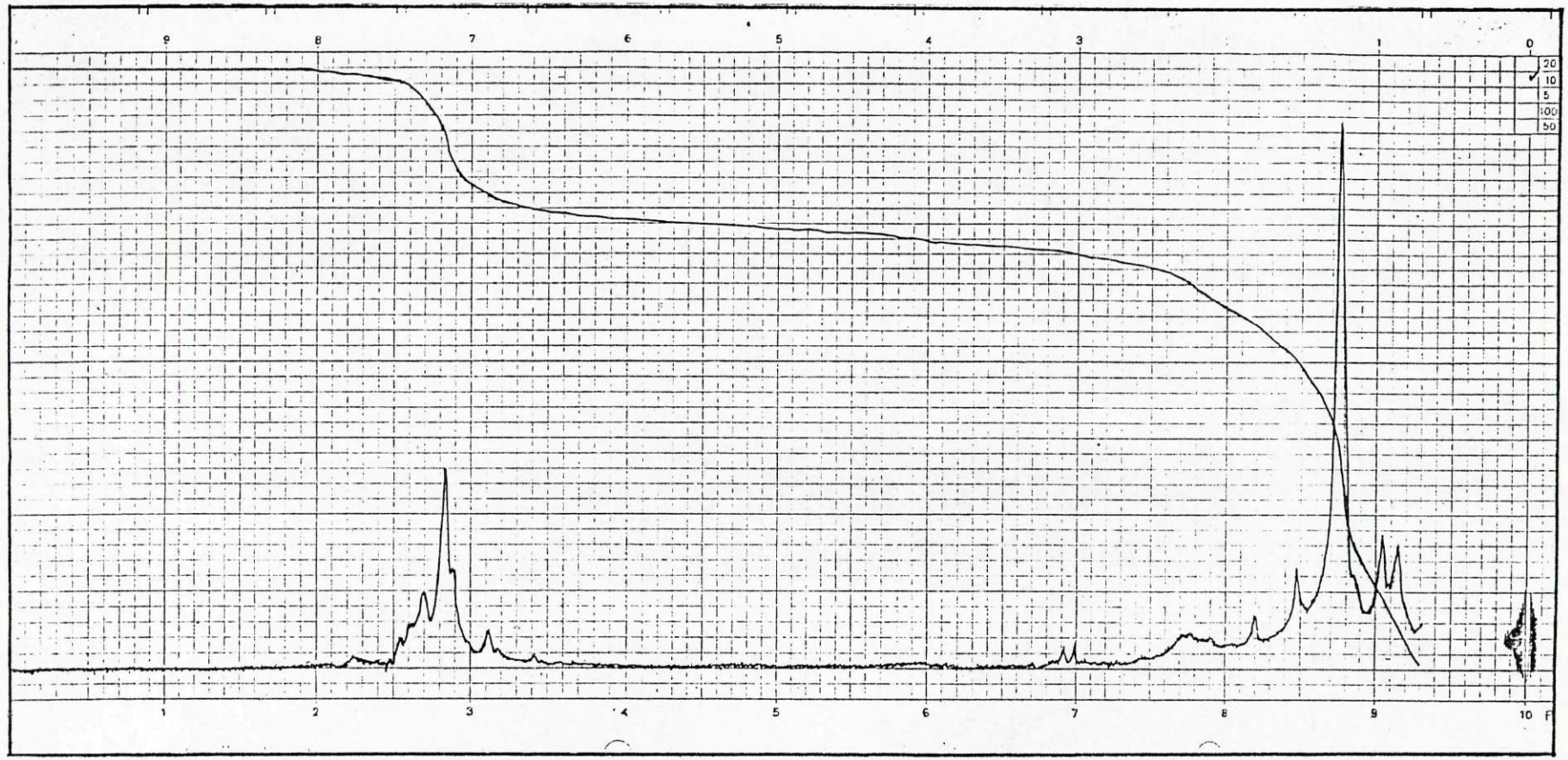


Figura 4 - Espectro de RMN de P_2, produto não identificado, resultante da CCF preparativa de X



Figura 5 - Espectro de IV de P_2, produto não indentificado, resultante da CCF preparativa de X

A.2 - Preparação de *p*-toliltrifenilmetilsulfona

$$Tol\text{-}SO_2I + Ph_3CCl \xrightarrow[CCl_4]{Cu} Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3 + \cdots \quad (11)$$

Uma mistura de iodeto de tosilo (17,1g; 60 mmol), cloreto de trifenilmetilo (16,8g, 60 mmol), bronze de cobre (7,6g; 120 mmol) e tetracloreto de carbono (150 cm^3), foi agitada (agitação magnética) e aquecida em refluxo e atmosfera de azoto, durante 5 horas. A mistura foi filtrada a quente. Do filtrado, após arrefecimento no frigorífico durante 48 horas, separou-se um sólido branco, Y, que se recolheu por filtração (6,43g).

O sólido separado por filtração a quente da mistura da reacção, CuI + Cu + ···, foi extraído com benzeno à ebulição (Soxhlet); a solução benzénica resultante deu mais 6,06g de Y. O composto Y (total 12,47g; 31,2 mmol; 52%) tinha p.f. 170°C (literatura[171] 173°C) após recristalização com benzeno seco/éter seco (1:1) e foi identificado como $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$ por comparação do respectivo espectro de IV (fig. 6) com o de espécime autêntico (fig. 7), sintetizado ($Tol\text{-}SO_2Na + ClCPh_3$) pelo Professor Kobayashi, Tokyo Metropolitan University, a quem muito se agradece o envio do espectro respectivo.

O espectro de IV de $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$, em nujol, mostrou-se coincidente também com o espectro do já referido composto X formado na reacção de $Tol\text{-}SO_2Br$ + PAT, que apresenta, entre outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas:

- Vibração do esqueleto da molécula - 1590 cm^{-1} (m) e 1490 cm^{-1} (m).
- Deformação CH (fora do plano):

  dois hidrogénios adjacentes - 815 cm^{-1} (F);

  cinco hidrogénios adjacentes - 765 a 735 cm^{-1} 3 bandas (m) e 700 cm^{-1} (F)
- Zona 1225-950 cm^{-1}:

  substituição 1,4 - 1180 cm^{-1} (f), 1090 (f)

  monossubstituição (?) - 1075 cm^{-1} (m), 1040 cm^{-1} (m).

Características não aromáticas:

- Vibração linear em SO_2 - 1300 cm^{-1} 3 bandas (F) e 1130 cm^{-1} (F).

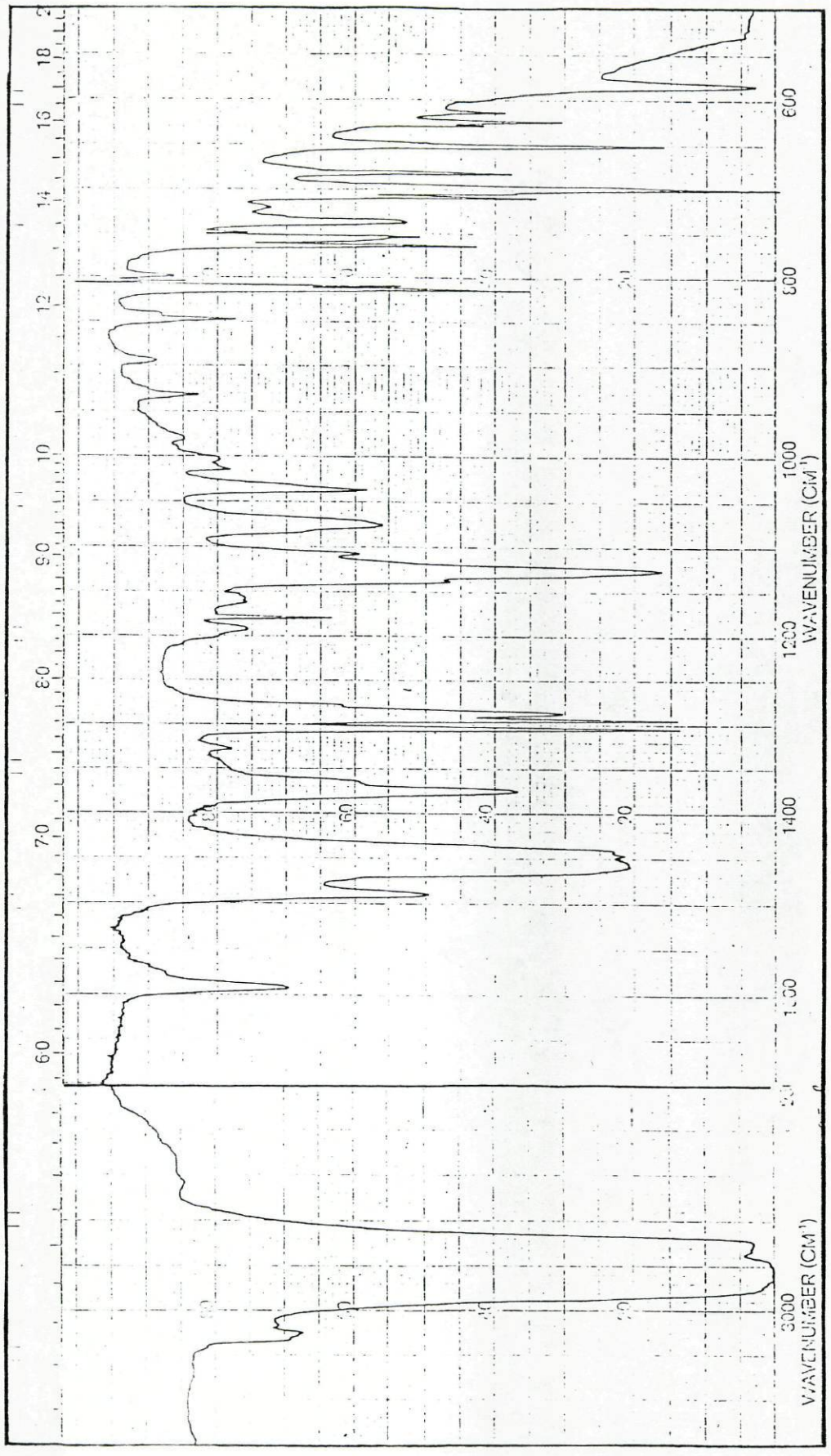


Figura 6 - Espectro de IV de Tol-SO_2-CPh_3 em nujol

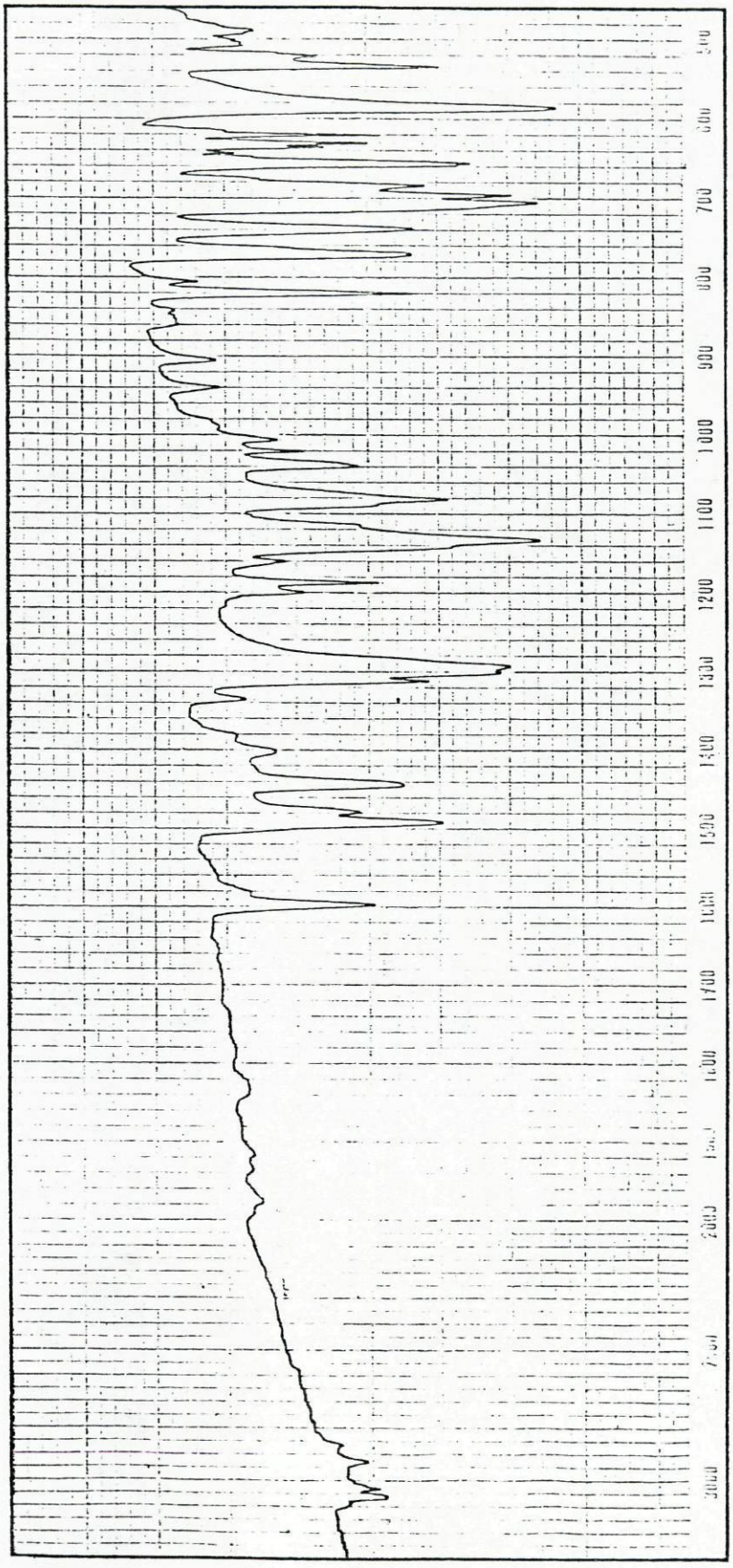
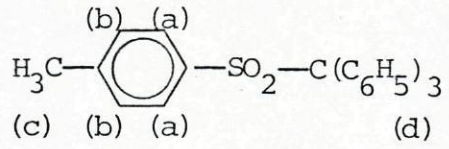


Figura 7 - Espectro de IV de Tol-SO_2-CPh_3 cedido pelo Professor Kobayashi

Os espectros de RMN dos compostos Y e X, em $CDCl_3$, eram idênticos (fig. 8) e compatíveis com a estrutura esperada



Protões	τ (p.p.m)	J(cps)	Intensidade relativa nº de protões	Tipo de banda
a, d	2,42-2,90	--	15	Complexa
b	3,02	7,7	2	Dupla
c	7,70	--	3	Simples

A sulfona Y assim preparada apresentava a mesma decomposição que X, quando era cromatografada (CFG ou CCF).

A.3 - Hidrólise de $Tol-SO_2-CPh_3$

Dada a facilidade demonstrada por $Tol-SO_2-CPh_3$ em se decompor durante a cromatografia em placa, dissolveram-se 200mg do composto em 10 cm^3 de água e aqueceu-se durante 10 minutos, tendo-se verificado que após este tratamento a sulfona não sofreu alteração visível por IV. Tentou-se então uma hidrólise na presença de 2 gotas de HCl concentrado, com refluxo e agitação magnética durante cerca de 3 horas. Filtrou-se o produto insolúvel, 120mg, que se analisou por IV. Era trifenilcarbinol. O filtrado foi extraído com benzeno, para remover Ph_3COH que porventura se tivesse dissolvido. À solução aquosa foi adicionado cerca de 1 cm^3 de solução aquosa de cloreto de benziltiurónio, $PhCH_3C(NH)NH_3^+Cl^-$ (0,5g em 5 cm^3 de água destilada). Arrefecida a solução a 0°C, separou-se um sólido que se recolheu por filtração (10 mg;p.f. 164°C). O seu espectro de IV permitiu, por comparação com o espectro de um espécime autêntico, identificá-lo como *p*-toluenossulfonato de benziltiurónio, $PhCH_2SC(NH)NH_3^+, Tol-SO_3^-$, embora um pouco impuro, o que justifica o p.f. mais baixo (literatura 179°C)[172]. A obtenção deste derivado prova a formação de $Tol-SO_3H$ durante a hidrólise de $Tol-SO_2-CPh_3$ como se esperava[172].

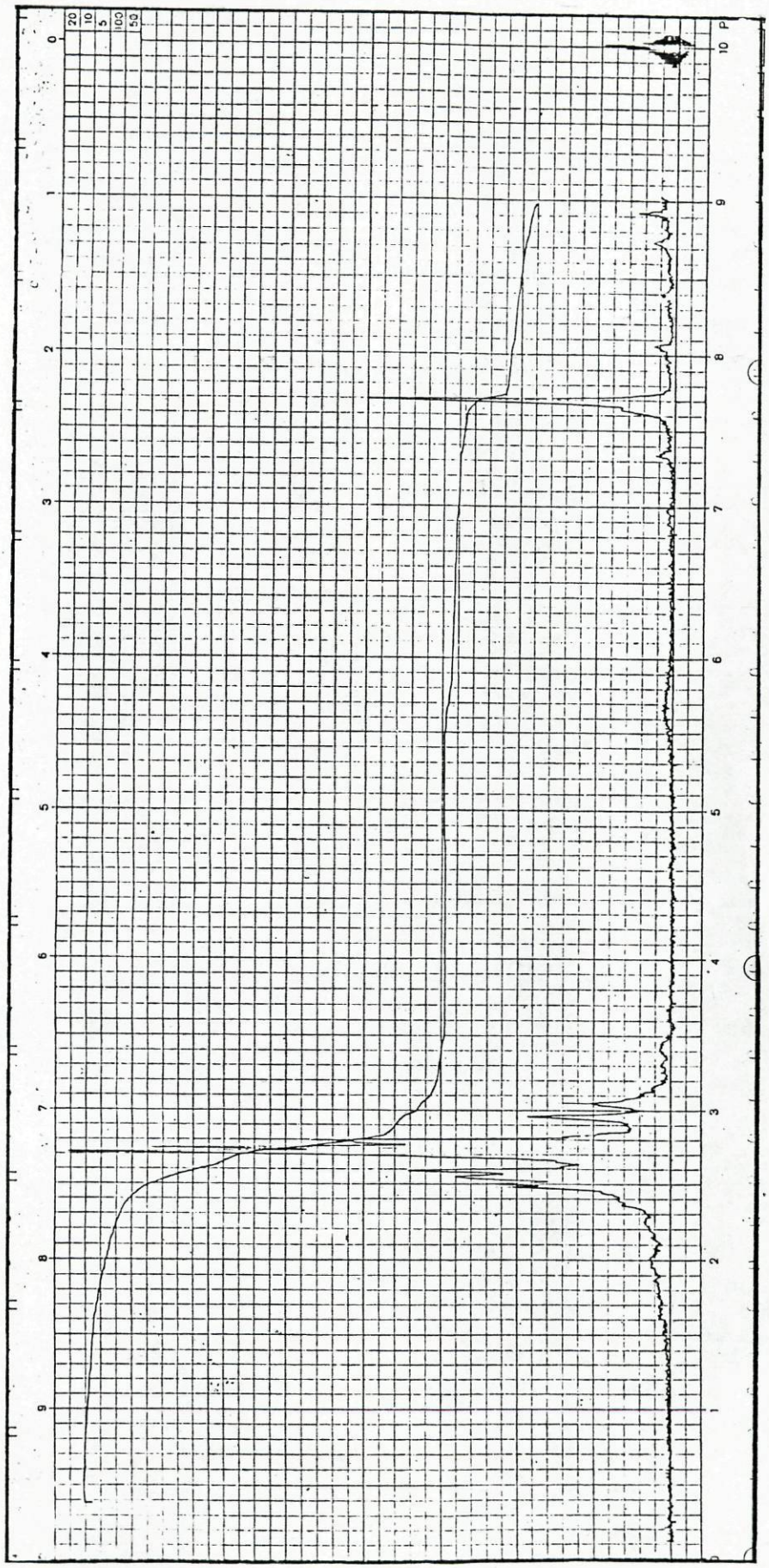


Figura 8 - Espectro de RMN de Tol-SO_2-CPh_3 (em $CDCl_3$)

A.4 - Separação dos produtos presentes na solução de decomposição do PAT na presença de Tol-SO_2Br

Como já se referiu, após filtração da mistura da reacção de decomposição do PAT na presença de Tol-SO_2Br, o filtrado foi diluido a 100,0 cm^3. Cerca de 80 cm^3 desta solução foram concentrados a 10-15 cm^3 e separados em placa de gel de sílica (20 × 20) usando benzeno como eluente.

Foi deste modo possível isolar e identificar os seguintes compostos: Tol-SO_2-S-Tol, Ph_4C, Tol-SO_2Cl + Tol-SO_2Br e ainda Ph_3COH e restantes produtos obtidos na CCF de Tol-SO_2-CPh_3 (já referido em A.1).

Os produtos foram identificados por comparação dos respectivos espectos de IV e RMN com os correspondentes espectros dos mesmos compostos sintetizados por outros processos. O espectro de IV do Ph_4C era idêntico ao espectro de um espécime autêntico[173].

A análise da solução por CFG, confirmou a presença destes produtos e revelou ainda a presença de PhCl, PhBr e de um outro produto que pelo seu tempo de retenção na coluna poderia ser azobenzeno. Efectivamente este produto poderia ter-se formado por ataque do radical Ph$^\bullet$ no PAT; o radical Ph$^\bullet$ adiciona por vezes à ligação azo, para dar origem a um radical $Ph_3C^\bullet$ mais estável[138]:

$$Ph^\bullet + Ph\text{-}N{=}N\text{-}CPh_3 \longrightarrow Ph\text{-}\underset{\bullet}{N}\text{-}\underset{Ph}{N}\text{-}CPh_3 \longrightarrow Ph\text{-}N{=}N\text{-}Ph + Ph_3C^\bullet \quad (12)$$

Se o referido produto fosse de facto azobenzeno, seria removido da solução por redução com zinco em ácido clorídrico em metanol ou com cloreto de estanho(II)[174].

Realizou-se primeiramente uma experiência de controle do modo que seguidamente se descreve:

- Dissolveu-se um pouco de azobenzeno em cerca de 2 cm^3 de CCl_4 e analisou-se por CFG. Juntou-se, pouco a pouco, uma solução de zinco dissolvido em HCl e MeOH, até a solução de azobenzeno ficar incolor. Alcalinizou-se a solução com NaOH aquoso (15%). Precipitou hidróxido de zinco que se separou. Extraiu-se a camada orgânica e lavou-se com água destilada. Depois de seca com $CaCl_2$ anidro, analisou-se por CFG e verificou-se que a banda correspondente ao azobenzeno havia desaparecido. Igual tratamento com $SnCl_2,2H_2O$ em HCl e MeOH, deu idênticos resultados, tendo sido neste último caso possível detectar no cromatograma a banda correspondente à anilina.

$$Ph\text{-}N{=}N\text{-}Ph \xrightarrow{SnCl_2, H^+} 2Ph\text{-}NH_2 \qquad (13)$$

Igual tratamento com cloreto de estanho(II), realizado em 2 cm^3 de solução da reacção, mostrou que a banda correspondente ao suposto azobenzeno se manteve praticamente enalterada, o que prova a sua ausência.

Seria esse produto resultante da reacção do PAT com o solvente (CCl_4) ? Para responder a esta pergunta realizou-se a decomposição do PAT em CCl_4 e analisaram-se os produtos formados.

A.5 - Decomposição de PAT em CCl_4

Hey e Peters[169] estudaram os produtos da reacção de decomposição de PAT em CCl_4, sob atmosfera de azoto à temperatura de refluxo. Encontraram como produtos da reacção, clorobenzeno, 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifeniletano, tetrafenilmetano e trifenilmetano.

Realizada a referida reacção nas condições citadas por aqueles investigadores, foi também possível isolar e identificar os mesmos produtos

$$PAT + CCl_4 \xrightarrow[30h\ \text{sob}\ N_2]{\text{refluxo}} PhCl + Cl_3C\text{-}CPh_3 + Ph_4C + Ph_3CH \qquad (14)$$

Verificou-se por CFG da solução de decomposição do PAT na presença de $Tol\text{-}SO_2Br$, a ausência de $Cl_3C\text{-}CPh_3$; o tempo de retenção de Ph_3CH era, nas condições em que a análise foi efectuada, coincidente com o de um dos produtos resultantes da decomposição de $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$ na coluna.

1.2.4.2 - Reacção de decomposição de PAT na presença de $Tol\text{-}SO_2I$. Identificação dos produtos

O modo de proceder foi idêntico ao já referido para a decomposição de PAT na presença de $Tol\text{-}SO_2Br$ (1.2.4.1).

Usaram-se 5,96g (17 mmol) de PAT e 9,61g (34 mmol) de $Tol\text{-}SO_2I$ em 50 cm^3 de CCl_4. Da mistura da reacção, após arrefecimento no frigorífico durante 20h, separou-se um sólido (5,26g) cuja análise por IV e RMN revelou tratar-se de uma mistura de $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$ e $(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$.

A análise por CFG do filtrado da mistura após separação do sólido, revelou a presença de PhCl, PhI, Tol-SO_2I, Tol-SO_2-S-Tol, Ph_4C, Ph_3COH e restantes produtos da hidrólise de Tol-SO_2-CPh_3, e ainda o mesmo produto não identificado formado na decomposição do PAT na presença de Tol-SO_2Br.

1.2.4.3 - Decomposição de PAT na presença de Tol-SO_2Br. Análise quantitativa dos produtos formados

Como já se referiu, o filtrado da mistura da reacção de Tol-SO_2Br + + PAT, após separação, por filtração, de Tol-SO_2-CPh_3 foi diluido em balão volumétrico de 100,0cm^3. O doseamento dos produtos nesta solução foi efectuado por CFG do modo que se descreve a seguir:

- Analisou-se por CFG a solução da reacção e após comparação do respectivo cromatograma com o de uma solução que continha PhCl, PhBr, Tol-SO_2Br, Tol-SO_2Cl e Tol-SO_2-S-Tol em concentrações conhecidas, foi possível ficar com uma primeira indicação das concentrações destes compostos na solução da reacção.

Para efectuar uma análise mais correcta, procedeu-se do seguinte modo:

a) - Preparou-se uma solução padrão P, de PhCl (0,19859g), PhBr (1,46636g), Tol-SO_2Cl (0,01566g), Tol-SO_2Br (1,80844g) e Tol-SO_2-S-Tol (0,32700g) em 100,0 cm^3 de CCl_4.

b) - Preparou-se outra solução de *p*-nitrotolueno (0,20826g) em CCl_4 (10,0 cm^3). O *p*-nitrotolueno serviu de padrão interno PI nas análises cromatográficas que se seguiram.

c) - Prepararam-se em seguida várias soluções S_i à custa de a), de b) e da solução da reacção cuja concentração é desconhecida, em balões volumétricos de 5,0 cm^3:

Soluções S_i	Solução da reacção (cm^3)	Solução de PI (cm^3)	Solução padrão P (cm^3)	CCl_4 (cm^3)
S_0	1,00	1,00	---	3,00
S_1	1,00	1,00	0,50	2,50
S_2	1,00	1,00	1,00	2,00
S_3	1,00	1,00	2,00	1,00
S_4	1,00	1,00	3,00	---

Na tabela 5 encontram-se os resultados da análise cromatográfica das soluções S_i, realizada nas seguintes condições:

- Coluna: 3% SE 30, Chrom. W, 100/120 mesh, 1,5 m × $\frac{1"}{8}$, aço inox
- Temperatura: 70°C-200°C; 10°C/min
- Caudal de azoto: 30 $cm^3\ min^{-1}$
- Volume injectado: 0,5 µl
- Cromatógrafo: Varian Aerograph, modelo 3 700, equipado com detectores de ionização de chama e acoplado com um integrador Varian Aerograph CDS 111L.

Para cada composto (X) da mistura, construiu-se um gráfico marcando em ordenadas a razão "área da banda cromatográfica correspondente ao composto X (A_X)/área da banda correspondente ao *p*-nitrotolueno PI (A_P)" em função de m_X, isto é, massas de composto X introduzidas nas várias soluções, S_1 a S_4, por meio da solução padrão. Por extrapolação a $A_X/A_P = 0$ determinou-se a massa de composto X presente inicialmente em S_0. Assim, por exemplo, os valores obtidos para o PhBr

S_i	A_{PhBr}/A_P	m_{PhBr}
S_0	0,613	0
S_1	0,899	$7,3\times10^{-3}$
S_2	1,133	$14,7\times10^{-3}$
S_3	1,719	$29,3\times10^{-3}$
S_4	2,274	$43,9\times10^{-3}$

Tabela 5 - Áreas (A) das bandas cromatográficas das soluções S_i

Si	PI A_P	PhCl		PhBr		Tol-SO_2Br		Tol-SO_2-S-Tol		Tol-SO_2Cl*
		A	A/A_P	A	A/A_P	A	A/A_P	A	A/A_P	A/A_P
S_0	18353	1614	0,0879	11121	0,606	13813	0,753	2263	0,123	--
	17909	1587	0,0886	11106	0,620	14043	0,784	2218	0,124	--
			0,0883		0,613		0,777		0,124	
S_1	15861	2523	0,159	14760	0,931	16960	1,069	3012	0,199	--
	15779	2267	0,144	13704	0,868	15984	1,013	2767	0,175	--
			0,151		0,899		1,041		0,183	
S_2	15390	2855	0,186	17588	1,143	19286	1,253	3859	0,251	--
	15167	2812	0,185	17052	1,124	19191	1,265	3646	0,240	--
			0,185		1,133		1,259		0,245	
S_3	13675	3896	0,285	23284	1,703	24937	1,823	4604	0,337	0,0100
	13024	3833	0,294	22608	1,736	22637	1,738	4017	0,308	0,0110
			0,289		1,719		1,730		0,322	0,0105
S_4	12398	4944	0,399	28958	2,336	27929	2,253	5271	0,425	0,0131
	12957	4753	0,367	28651	2,211	27335	2,110	4577	0,353	0,0114
			0,383		2,274		2,181		0,389	0,0122

* Nas condições de análise utilizadas só foi possível integrar a banda correspondente a Tol-SO_2Cl nas soluções S_3 e S_4.

conduziram à seguinte linha recta (fig. 9).

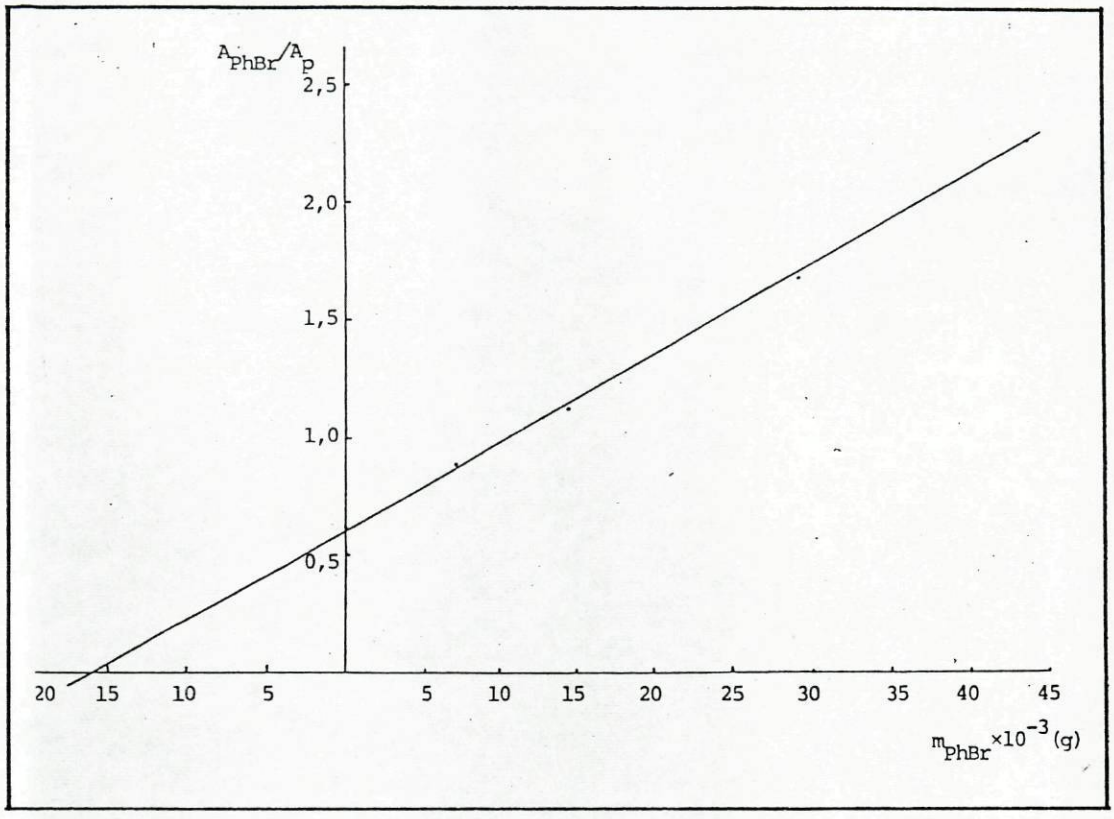


Figura 9 - Representação gráfica da A_{PhBr}/A_P em função de m_{PhBr} introduzida nas soluções Si

Quando

$$A_{PhBr}/A_P = 0 \quad \rightarrow \quad m_{PhBr} = 16 \times 10^{-3} g$$

A massa de PhBr assim obtida é a massa de PhBr existente na solução S_o, que apenas contém $1cm^3$ da solução da reacção e $1cm^3$ de solução de padrão interno. Portanto, nos $100,0cm^3$ da solução da reacção existem aproximadamente 1,6g de PhBr.

Procedendo de modo semelhante para os restantes componentes da mistura da reacção, concluiu-se que nos $100,0cm^3$ da solução da reacção deveriam existir:

0,185g de PhCl; 1,60g de PhBr; 2,95g de Tol-SO_2Br; 0,45g de Tol-SO_2-S-Tol

Para corrigir os valores encontrados para as massas de PhCl, PhBr, Tol-SO_2Br e Tol-SO_2-S-Tol, preparou-se nova solução padrão com a seguinte composição:

a) - 0,18907g de PhCl; 1,61198g de PhBr; 2,95008g de Tol-SO_2Br; 0,45140g de

Tol-SO_2-S-Tol em 100,0cm^3 de CCl_4.

b')- Nova solução de padrão interno PI: 0,1399g de *p*-nitrotolueno em 10,0cm^3 de CCl_4

A partir das soluções referidas em a') e b') e da solução da reacção de PAT + Tol-SO_2Br, prepararam-se duas novas soluções:

Soluções S_i	Solução da reacção (cm^3)	Nova solução PI (cm^3)	Nova solução padrão (cm^3)	CCl_4 (cm^3)
S_5	1,00	1,00	---	3,00
S_6	--	1,00	1,00	3,00

Analisaram-se cromatograficamente as duas soluções S_5 e S_6 tendo-se verificado que os cromatogramas das duas soluções eram muito semelhantes (no que se refere às bandas dos compostos comuns) o que mostrava a semelhança da composição quantitativa das duas soluções nos componentes PhCl, PhBr, Tol-SO_2Br e Tol-SO_2-S-Tol.

A partir das razões de áreas A_X/A_P, em que A_X = área do componente X, A_P = área do padrão interno, obtidas nos cromatogramas da solução da reacção (S_5) e da solução artificial de composição semelhante (S_6), determinaram-se as massas corrigidas de X, na solução da reacção, a partir da expressão

$$F_X = \frac{m_X}{m_P} \cdot \frac{A_P}{A_X} \qquad (15)$$

que aplicada a S_5 e S_6 dá:

$$\left(m_X \right)_{S_5} = \left(m_X \right)_{S_6} \cdot \frac{\left(A_X/A_P \right)_{S_5}}{\left(A_X/A_P \right)_{S_6}} \qquad (15')$$

Assim, por exemplo, para o PhBr:

$(A/A_P)_{S_5} = 1,325$

$(A/A_P)_{S_6} = 1,210$

(médias de duas determinações)

$$m_{PhBr} = 1,61198 \times \frac{1,325}{1,210} = 1,76g$$

Procedendo de igual modo para PhCl, Tol-SO_2Br e Tol-SO_2Cl, encontraram-se os valores:

PhCl = 0,12g (1,1 mmol; 6,3% baseado em PAT)

PhBr = 1,78g (11,3 mmol; 67,2% baseado em PAT)

Tol-SO_2Br = 2,67g (11,4 mmol; 33,5% de Tol-SO_2Br que não reagiu)

Tol-SO_2-S-Tol = 0,59g (2,1 mmol; 6,2% baseado em Tol-SO_2Br)

E ainda:

Tol-SO_2-CPh_3 = 1g

A quantidade de Tol-SO_2-CPh_3 presente na solução da reacção não pôde ser calculada por CFG porque, como já se referiu, a sulfona sofre decomposição na coluna, originando três bandas. Quando se tentou preparar uma solução artificial de sulfona, que analisada por CFG tivesse um comportamento semelhante ao da solução da reacção, não se conseguiu; as bandas na solução artificial eram sempre de menor intensidade do que as da solução da reacção, quando analisadas nas mesmas condições. Como a solução da reacção era uma solução saturada de sulfona, a sulfona presente na solução da reacção foi determinada pela sua solubilidade em CCl_4: dissolveram-se 0,30g em 10cm^3 de CCl_4, arrefeceu-se a solução durante 2 dias no frigorífico, filtrou-se a quantidade de sulfona que precipitou, removeu-se o solvente do filtrado e pesou-se: 0,10g. Nos 100 cm^3 da solução da reacção existiria assim aproximadamente 1g de sulfona. O rendimento total da reacção em sulfona foi portanto

1,0 + 2,8 = 3,8g (9,53 mmol; 56% baseado em PAT; 28% em Tol-SO_2Br)

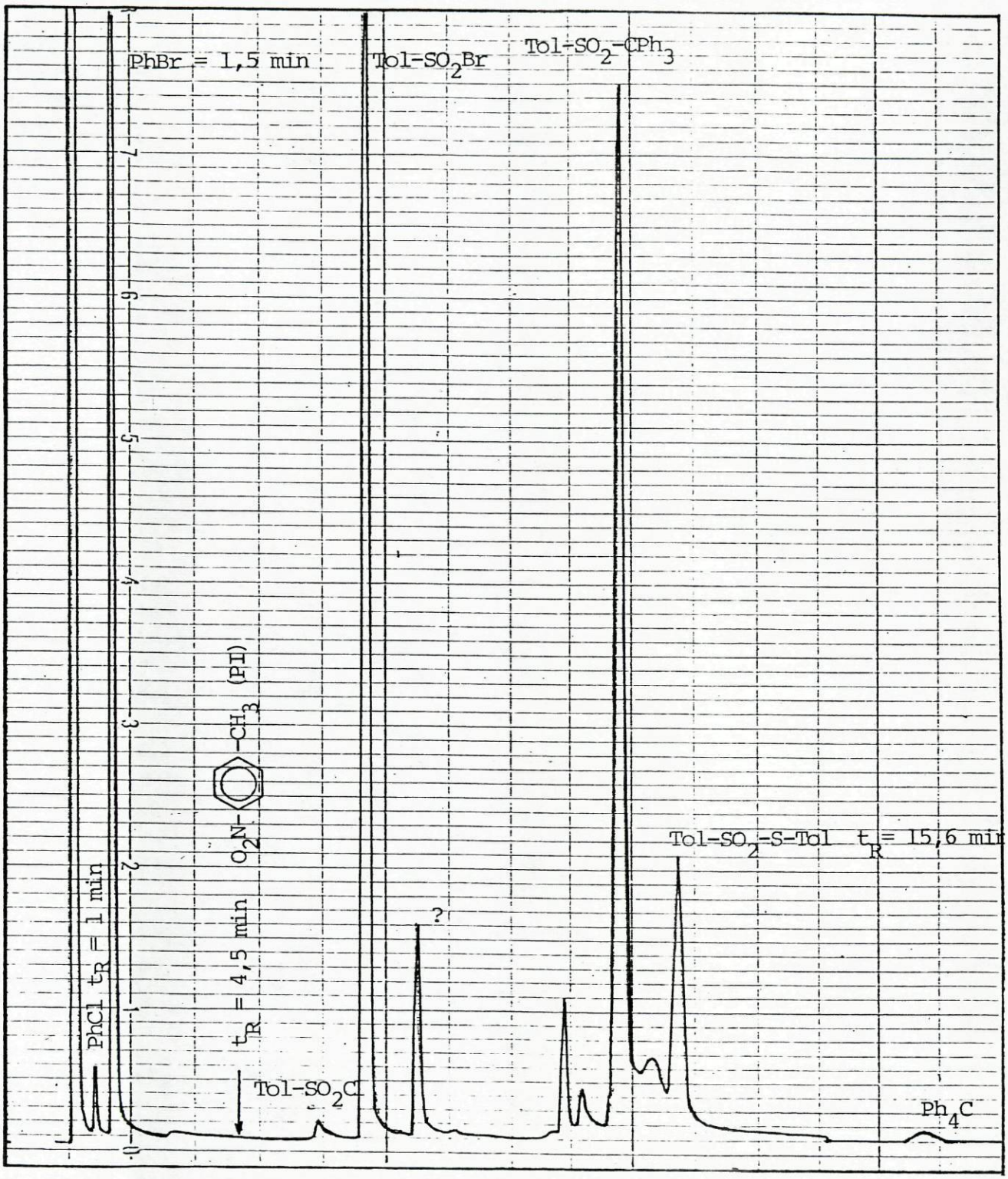


Figura 10 - Cromatograma tipo do estudo da solução da reacção do PAT na presença de Tol-SO_2Br

- Volume injectado: 0,5 µl
- Atenuação: 4×10^{-10}
- Caudal de N_2: 30 cm^3/min
- Coluna: 3% SE 30
- Velocidade do papel: 1 high (15"/hora)
- Temperatura (linearmente programada): 70-200°C (10°C/min)
- Cromatógrafo: Varian Aerograph, modelo 3 700

1.2.4.4 - Decomposição do PAT na presença de iodeto de tosilo. Análise quantitativa dos produtos formados

B.1 - Análise quantitativa do produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento

Como já se referiu, o produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento era uma mistura de anidrido *p*-toluenossulfónico, $(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$ e de *p*-toliltrifenilmetilsulfona, $(Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3)$.

A determinação usual da quantidade de $(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$, presente no sólido, através do derivado fenilamónio[118,175]

$$\begin{matrix} Tol\text{-}SO_2 \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ Tol\text{-}SO_2 \end{matrix} + 2PhNH_2 \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}NHPh + \underbrace{Tol\text{-}SO_3^-NH_3^+Ph}_{I} \qquad (16)$$

não foi possível, por se ter verificado que, nas condições da reacção, também a sulfona $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$ dava origem ao *p*-toluenossulfonato de fenilamónio (I), possivelmente por reacção do $Tol\text{-}SO_3H$, resultante da hidrólise de $Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3$, com a $PhNH_2$:

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}CPh_3 \longrightarrow Tol\text{-}SO_3H + \cdots \qquad (17)$$

$$Tol\text{-}SO_3H + PhNH_2 \longrightarrow Tol\text{-}SO_3^-NH_3^+Ph \qquad (18)$$

As proporções relativas dos produtos presentes na mistura foram então calculadas por RMN protónica, do modo que a seguir se descreve:

- Sejam a e s as percentagens molares de anidrido e de sulfona no sólido em estudo, respectivamente.

Anidrido: $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$

Sulfona: $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}C(C_6H_5)_3$

Por cada molécula de anidrido há seis protões alifáticos, enquanto que por cada molécula de sulfona há apenas três. As intensidades das bandas respectivas são proporcionais a este número relativo de protões, quando afectados das percentagens molares respectivas, isto é, se:

A = intensidade da banda de CH_3 do anidrido

S = intensidade da banda de CH_3 da sulfona

então:

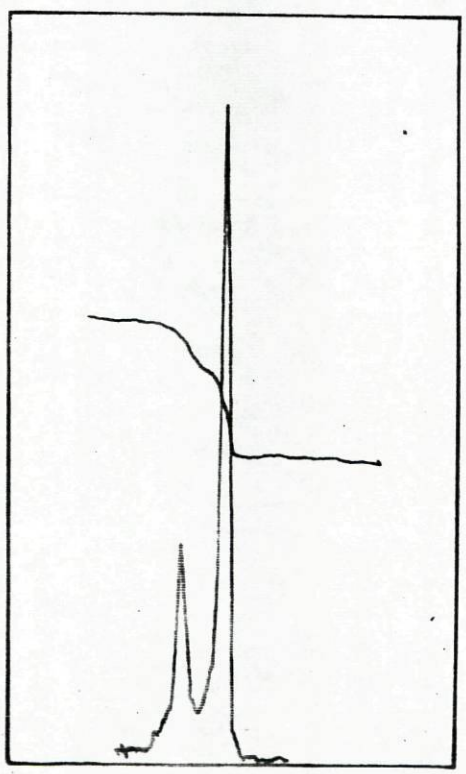
$$\frac{A}{S} = \frac{6a}{3s}$$

Como a + s = 100, a e s podem calcular-se.

Assim, no composto em estudo:

τ 7,55 ppm: banda de CH_3 do anidrido, intensidade = 6mm

τ 7,69 ppm: banda de CH_3 da sulfona, intensidade = 12mm



Então

$$\begin{cases} a + s = 100 \\ \frac{6}{12} = \frac{6a}{3s} \end{cases} \qquad \begin{cases} a = 20 \\ s = 80 \end{cases}$$

Transformando as percentagens molares, a e s, em percentagens em massa, vem:

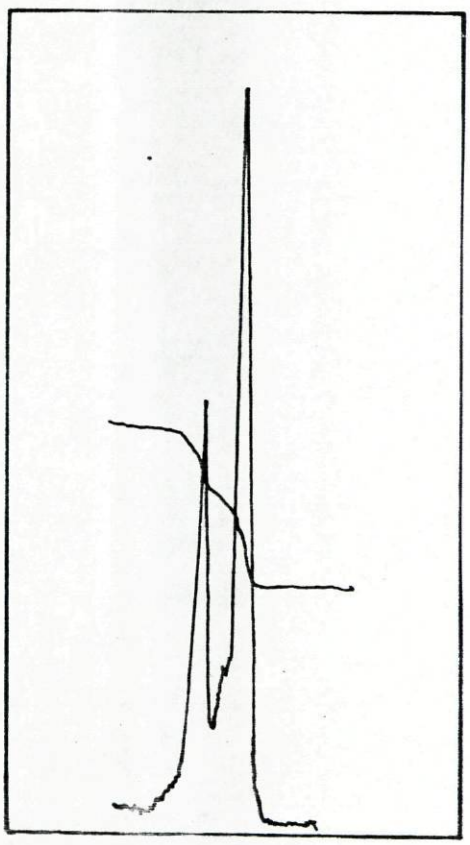
a ⟶ 20 × 326,389 = 6527,78 (17,0%)

s ⟶ 80 × 398,524 = 31881,92 (83,0%)

Deste modo, no produto em estudo:

5,26g ⟶ 83% ⟶ 4,37g sulfona
0,89g anidrido
5,26g

Para verificar o método utilizado, traçou-se o espectro duma mistura artificial de 20,18mg de sulfona (82,6%) e 4,24mg de anidrido.



As intensidades relativas das bandas, foram neste caso:

A = 8mm S = 12,5mm

Portanto:

$$\begin{cases} \frac{6a}{3s} = \frac{8}{12,5} \\ a + s = 100 \end{cases} \qquad \begin{cases} a = 24,24 \\ s = 75,76 \end{cases}$$

A estes valores de %s molares correspondem 20,8% e 79,2% (em massas).

B.2 - Análise quantitativa da solução

A análise quantitativa da solução foi realizada por CFG do modo descrito em 1.2.4.3 para a reacção do PAT + Tol-SO_2Br.

Prepararam-se as seguintes soluções:

a) Solução padrão P: PhCl (0,27146g), PhI (1,93582g), Tol-SO_2-S-Tol (0,16706g) em CCl_4 (100,0cm^3)

b) Solução de padrão interno PI: *p*-nitrotolueno (0,19500g) em CCl_4 (10,0cm^3)

c) Soluções S_i: (de S_o a S_4 preparadas como em 1.2.4.3, à custa de a), b) e da solução da reacção)

Analisaram-se por CFG as soluções S_o a S_4; os resultados obtidos estão resumidos na tabela 6.

Tabela 6 - Áreas (A) das bandas cromatográficas das soluções S_i

S_i	PI A_P	PhCl A	PhCl A/A_P	PhI A	PhI A/A_P	Tol-SO_2-S-Tol A	Tol-SO_2-S-Tol A/A_P
S_o	19817	752	0,0379	19259	0,972	6580	0,332
	21294	796	0,0374	19709	0,925	6872	0,323
			0,0376		0,949		0,328
S_1	21247	3359	0,156	26840	1,246	6861	0,318
	21672	3173	0,146	26762	1,235	7346	0,339
			0,151		1,241		0,329
S_2	18134	6123	0,338	29778	1,642	6523	0,359
	20336	4762	0,234	32204	1,584	7967	0,392
			0,286		1,613		0,376
S_3	21903	8488	0,387	46103	2,105	9104	0,416
	21326	6973	0,327	44555	2,089	10004	0,469
			0,357		2,097		0,443
S_4	19901	11124	0,559	53823	2,705	11677	0,587
	19707	19901	0,551	52197	2,648	11074	0,562
			0,555		2,677		0,575

E de modo análogo ao referido em 1.2.4.3, encontrou-se a seguinte composição para a solução da reacção:

PhCl (0,11g); PhI (3,2g); Tol-SO_2-S-Tol (0,6g) em CCl_4 (100,0cm^3)

Uma mistura artificial, preparada com uma composição semelhante à acabada de referir, revelou que a quantidade de PhCl presente na solução da reacção era menor. Preparou-se então nova solução artificial, com a seguinte composição:

PhCl (0,02406g), PhI (3,2535g), Tol-SO_2-S-Tol (0,68416g) em CCl_4 (100,0 cm^3)

Analisaram-se 10,0 cm^3 desta solução e 10,0 cm^3 da solução da reacção, usando em ambas a mesma quantidade de padrão interno (0,07778g).

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 7.

Tabela 7 - Áreas das bandas cromatográficas da solução da reacção e da solução artificial

Solução	PI	PhCl		PhI		Tol-SO_2-S-Tol	
	A_p	A	A/A_p	A	A/A_p	A	A/A_p
Artificial	176959	17451	0,0986	198310	1,121	122832	0,694
	176298	16965	0,0962	204792	1,116	119588	0,678
			0,0974		1,141		0,688
Da reacção	174337	15799	0,0906	174771	1,002	143290	0,822
	167621	14325	0,0855	169076	1,009	174337	0,831
			0,0881		1,006		0,827

A correcção de massas efectuada com base nos resultados referidos na tabela 7, a partir da equação (15), permitiu obter a seguinte composição para a solução da reacção:

PhCl = 0,022g (0,2 mmol; 1,2% baseado em PAT)

PhI = 2,86g (14,0 mmol; 82,4% baseado em PAT)

Tol-SO_2-S-Tol = 0,82g (2,9 mmol; 8,5% baseado em Tol-SO_2I)

e ainda

Tol-SO_2CPh_3 = 1g (pela solubilidade de Tol-SO_2-CPh_3 como em 1.2.4.3)

O rendimento total da reacção em Tol-SO_2-CPh_3 foi por 5,37g = = 13,47 mmol (78% baseado em PAT; 39% baseado em Tol-SO_2Br).

1.3 - Reactividades relativas de remoção de halogénio de halogenetos de sulfonilo

1.3.1 - Introdução

Adição de radicais arenossulfonilo a estirenos[165,166] [equação (19b)]

$$Ar\text{-}SO_2I \xrightarrow{h\nu} Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (19a)$$

$$Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + \underset{X}{\overset{H}{\overset{|}{\text{-C=CH}_2}}} \longrightarrow Ar\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{H}{\overset{|}{\dot{C}}}\text{-} \qquad (19b)$$

$$Ar\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{H}{\overset{|}{\dot{C}}}\text{-} + Ar\text{-}SO_2I \longrightarrow Ar\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{I}{\overset{|}{CH}}\text{-} \qquad (19c)$$

A_1

e a fenilacetilenos[176] equação (20b)

$$Ar\text{-}SO_2I \xrightarrow{h\nu} Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (20a)$$

$$Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + \underset{X}{\text{-C}\equiv\text{CH}} \longrightarrow Ar\text{-}SO_2\text{-}CH=\dot{C}\text{-} \qquad (20b)$$

$$Ar\text{-}SO_2\text{-}CH=\dot{C}\text{-} + Ar\text{-}SO_2I \longrightarrow Ar\text{-}SO_2\text{-}\underset{I}{\overset{|}{CH}}\text{=C-} \qquad (20C)$$

A_2

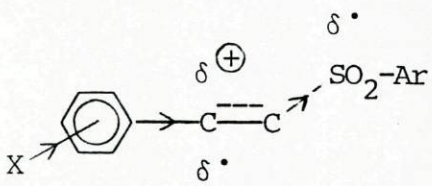
tem sido estudada por elementos no nosso grupo.

Os elevados rendimentos em aductos A_1 e A_2 encontrados nestas reacções e a pequena, senão inexistente, tendência para polimerização são compatíveis com elevadas velocidades dos processos (19c) e (20c) em que radicais do tipo $R-CH_2-\dot{C}HPh$ (em 19c) e $R-CH=\dot{C}Ph$ (em 20c) vão remover halogénio do halogeneto de sulfonilo usado como precursor de radicais sulfonilo.

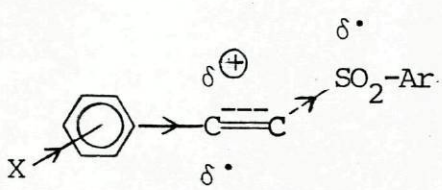
Efeitos polares relativamente importantes, atendendo à natureza homolítica destas reacções, foram encontrados nas velocidades das reacções de adição (19b) e (20b).

Com efeito, verificou-se que a presença de substituintes dadores de electrões no anel aromático da molécula do substracto (estireno ou acetileno) aumenta a velocidade da adição enquanto que substituintes atraídores de electrões têm um efeito oposto, isto é, os valores de ρ^+ encontrados foram sempre negativos com todos os radicais arenossulfonilo estudados.

O facto, que evidencia o carácter electrófilo dos radicais sulfonilo, foi interpretado com base na participação de estados de transição polarizados do tipo I e II



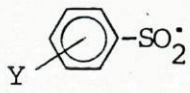
I



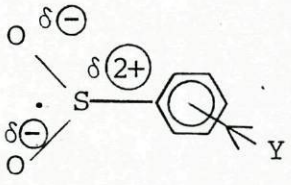
II

Grupos X capazes de cederem electrões estabilizarão o ET por conduzirem a uma maior dispersão da carga positiva δ^+ desenvolvida devido ao carácter electrófilo dos radicais sulfonilo.

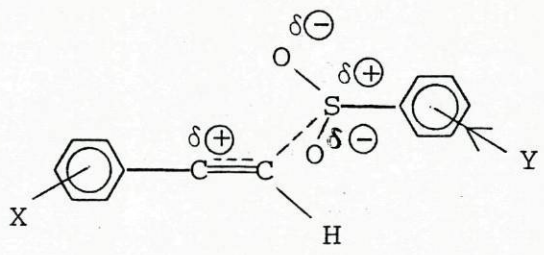
A velocidade da adição varia também em valor absoluto quando se compara o mesmo grupo de substractos insaturados relativamente ao mesmo radical arenossulfonilo. Verifica-se que, destes radicais, os que têm grupos Y dadores de electrões são os menos selectivos.

	Y = *p*-MeO	*p*-CH_3	H	*p*-Cl	*m*-NO_2
estirenos[166]	ρ^+ = -0,35	-0,50	-	-0,75	-0,88
acetilenos[176]	ρ^+ = -0,53	-	-0,58	-0,64	-0,93

Se atendermos ao efeito polar dos substituintes nos estados iniciais e de transição verifica-se que estes resultados contrariam o princípio da reactividade-selectividade, uma vez que é de esperar que grupos Y dadores de electrões estabilizem mais o estado inicial (III) do que o de transição (IV), tornando o radical menos reactivo[176]

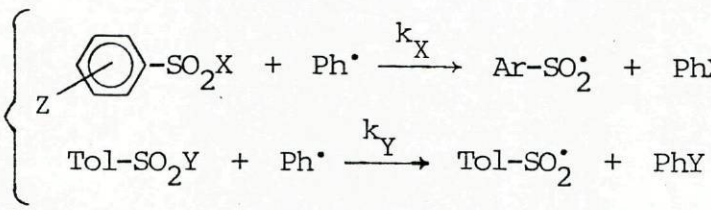


III



IV

E o que se passará com os processos (19c) e (20c)? Em que medida a introdução de substituintes de diferentes características polares, no anel dos halogenetos de arenossulfonilo irá afectar a velocidade de remoção do respectivo halogénio por parte de radicais livres? Serão os processos (19c) e (20c) independentes de Y? Qual será a ordem de grandeza de k nestas reacções de remoção de halogénio? Procurando dar resposta a estas perguntas, determinaram-se reactividades relativas, em reacções de competição do tipo:

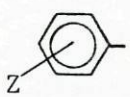


(21)

$$Tol\text{-}SO_2Y + Ph^{\bullet} \xrightarrow{k_Y} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + PhY \qquad (22)$$

usando a seguinte expressão.

$$\frac{k_X}{k_Y} = \frac{\ell n\left(1 - \frac{|PhX|}{|Ar\text{-}SO_2X|_0}\right)}{\ell n\left(1 - \frac{|PhY|}{|Tol\text{-}SO_2Y|_0}\right)} \qquad (23)$$

Ar = 

A equação cinética (23) é idêntica à equação (21) deduzida em 1.2.1, pag. 29, e foi deduzida de modo semelhante, admitindo que, dada a rapidez da remoção de halogénio por parte de radicais fenilo, a quantidade de halogeneto de sulfonilo que sofre decomposição homolítica é equivalente à quantidade de halobenzeno formado (*)

1.3.2 - Resultados obtidos

Determinaram-se velocidades relativas de remoção de halogénio de halogenetos de arenossulfonilo por radicais Ph$^{\bullet}$ resultantes da decomposição térmica (60°C) de PAT e de fenilazo-*p*-tolilsulfona, $PhN_2\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4Me$ (60°C), em reacções de competição do tipo (24) e (25), (26) e (27) e usando a equação cinética (23).

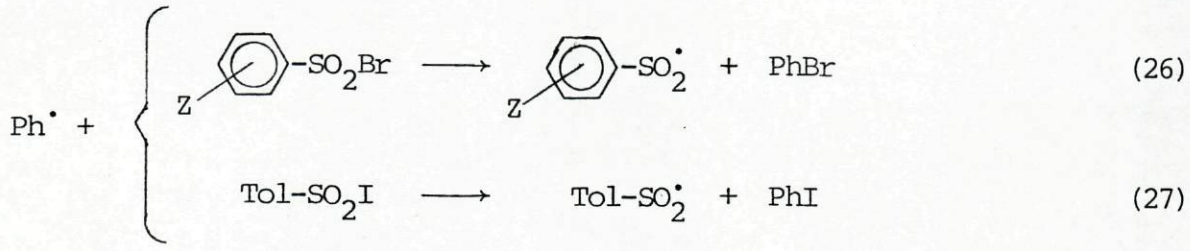
Compararam-se as velocidades de formação do mesmo radical $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ variando o halogénio

$$Ph^{\bullet} + \begin{cases} Tol\text{-}SO_2X \longrightarrow Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + PhX & (24) \\ Tol\text{-}SO_2Y \longrightarrow Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + PhY & (25) \end{cases}$$

(*) NOTA:

Implicitamente se admite também que a remoção de halogénio do halogeneto de sulfonilo é a única fonte cineticamente importante de formação de halobenzeno.

e as velocidades relativas de remoção de bromo de vários brometos de arenos sulfonilo substituídos no anel, relativamente à remoção de iodo de Tol-SO_2I



Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 8.

Tabela 8 - Reactividades relativas k/k' de remoção de halogénio de halogenetos de arenossulfonilo por radicais Ph•

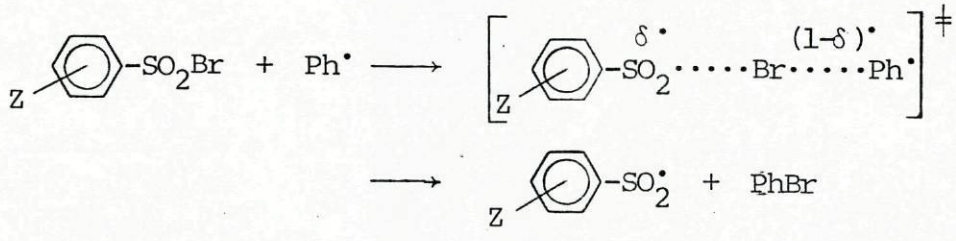
	Ph• de PAT			Ph• de Ph-N_2-SO_2-C_6H_4-Me		
Z-C_6H_4-SO_2X	k/k'	Desvio padrão	Nº de ensaios	k/k'	Desvio padrão	Nº de ensaios
X=I Z=*p*-Me	1			1		
X=Br Z=*p*-Me	0,35	0,02(6%)	9	0,32	0,02(6%)	8
X=Br Z=H	0,35	0,01(3%)	9	0,32	0,02(6%)	8
X=Br Z=*p*-Cl	0,36	0,009(3%)	9	0,33	0,01(3%)	8
X=Br Z=*p*-MeO	0,33	0,007(3%)	9	0,30	0,01(3%)	8
X=Cl Z=*p*-Me	1					
X=Br Z=*p*-Me	192	27(14%)	5	-	-	-
X=I Z=*p*-Me	602	130(22%)	6	-	-	-

1.3.3 - Interpretação dos resultados

Verifica-se que os iodetos de sulfonilo são cerca de três vezes mais reactivos do que os correspondentes brometos e estes por sua vez são cerca de 200 vezes mais reactivos do que os correspondentes cloretos (3 últimas linhas da tabela 8). Estes resultados eram de esperar e reflectem certamente as forças relativas das ligações enxofre-halogénio postas em jogo.

Porém, as reactividades relativas são muito semelhantes quando o átomo de halogénio removido é o mesmo, independentemente da natureza do substituinte presente no anel aromático do halogeneto de arenossulfonilo (ver tabela 8, valores obtidos para a remoção de bromo).

A baixa selectividade ($\rho^+ = 0{,}01$) demonstrada pelos radicais fenilo nestas reacções pode resultar da rapidez do processo de remoção [equação (26)]

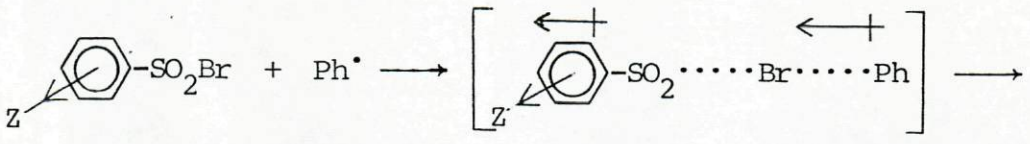


(26)

cujo ET "precoce" tem carácter radicalar muito pouco desenvolvido. A natureza σ dos radicais arenossulfonilo [129,134] pode também contribuir para a ausência de interacção entre o substituinte Z e o electrão desemparelhado que está a associar-se ao enxofre no ET. Nestas circunstâncias a força da ligação S-Br não é afectada pela estabilização de ressonância do radical incipiente.

Admitindo que, tal como acontece nas ligações C-H benzílicas de toluenos substituídos, a energia de ligação S-Br dos brometos de arenossulfonilo é aumentada pela introdução no anel aromático de substituintes atraídores de electrões, era de esperar que a velocidade da reacção (26) fosse retardada por esses substituintes. Porém, este efeito parece ser anulado pelo efeito polar dos substituintes no estado de transição segundo o qual a reacção (26) será acelerada pelos mesmos substituintes.





$\longrightarrow$ Produtos (28)

Todos estes factos são compatíveis com uma reacção de transferência muito rápida.

E, com efeito, foi possível determinar, a 45°C, a partir de uma reacção de competição e com base nos resultados de Lorand[177] para a reacção de remoção de bromo de CBr_4 por radicais fenilo ($k_{Br} = 5,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$) o valor da velocidade especifica k_I:

$$k_I = 3 \times 10^9 \ M^{-1} \ s^{-1}$$

$$\text{Ph}^{\bullet} + \text{(PAT)} \begin{cases} \text{Tol-SO}_2\text{I} \xrightarrow{k_I} \text{PhI} + \text{Tol-SO}_2^{\bullet} & (29) \\ \text{CBr}_4 \xrightarrow{k_{Br}} \text{PhBr} + \text{Tol-SO}_2^{\bullet} & (30) \end{cases}$$

Interessa aqui salientar que embora se tenha verificado que os radicais fenilo são pouco sensíveis a efeitos polares nas reacções de remoção de hidrogénio de toluenos substituindos[59] ($\rho = -0,1$), efeitos polares importantes foram encontrados por Danen e seus colaboradores em reacções de remoção de iodo de iodobenzenos substituídos[178] ($\rho = +0,57$), de iodetos alifáticos[112], de iodetos de compostos policíclicos em ponte[179] (bridgehead iodides) e de iodetos heterocíclicos[180].

1.3.4 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais fenilo derivados do PAT

1.3.4.1 - Introdução

As reacções de competição do primeiro par de halogenetos estudados (Tol-SO_2I e Tol-SO_2Br) foram realizadas na ausência de oxigénio (ver pormenores experimentais em 1.3.7).

Em seguida determinaram-se as reactividades relativas de remoção de halogénio do mesmo par de halogenetos de sulfonilo, realizando as reacções de competição sob atmosfera de azoto. Como os resultados obtidos não foram significativamente diferentes, num e no outro caso, resolveu-se realizar todas as restantes reacções de competição sob atmosfera de azoto, por ser de realização experimental mais fácil e cómoda.

Também, na generalidade das reacções de competição realizadas, foram utilizadas proporções estequiométricas de halogenetos variáveis entre 1/2 mmol a 1 mmol de halogeneto para 0,38 mmol do precursor de radicais utilizado (num volume de solução de 5,0 cm^3).

A decomposição térmica do PAT segue uma lei cinética de primeira ordem[181]. A sua velocidade de decomposição é pouco sensível à natureza do solvente[182,183] e o período de semi-transformação ($T_{1/2}$) é de 23 minutos, a 60°C.

As reacções de competição com PAT foram realizadas durante 3,5h (cerca de 10 $T_{1/2}$).

O desaparecimento do PAT foi confirmado por CCF.

1.3.4.2 - Reactividades relativas de remoção de Cl, Br e I de halogenetos de tosilo

As reactividades relativas de remoção de diferentes hologénios de halogenetos de arenossulfonilo foram determinadas em reacções de competição do tipo

$$\left\{\begin{array}{l} \text{Tol-}SO_2X + Ph^{\bullet} \longrightarrow \text{Tol-}SO_2^{\bullet} + PhX \qquad (31) \\ \text{Tol-}SO_2X' + Ph^{\bullet} \longrightarrow \text{Tol-}SO_2^{\bullet} + PhX' \qquad (32) \end{array}\right.$$

em que se manteve o radical tosilo do halogeneto. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 9.

Tabela 9 - Reactividades relativas de remoção de Cl, Br e I de halogenetos de tosilo por radicais Ph•(PAT), 60°C

$r^{Tol-SO_2X}_{Tol-SO_2X'}$		k/k'	Desvio padrão	Nº ensaios	Observação
X=I	X'=Br	2,68	0,37(14%)	11	Na ausência de O_2 (sob vácuo)
		2,87	0,20(7%)	9	Sob azoto
X=Br	X'=Cl	191,6	27,0(14%)	5	Sob azoto
X=I	X'=Cl	602	130(22%)	6	Sob azoto

1.3.4.2.1 - Competições entre iodeto de tosilo e brometo de tosilo na ausência de O_2, sob vácuo

Nº	$Tol-SO_2I$		$Tol-SO_2Br$		r^I_{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	141,00	0,50	115,48	0,49	2,70
2	285,47	1,01	116,95	0,50	2,38
3	144,18	0,51	238,74	1,01	2,68
4	427,72	1,52	117,52	0,50	2,07
5	145,28	0,51	357,32	1,52	2,55
6	213,56	0,76	110,24	0,47	2,66
7	192,54	0,68	221,84	0,94	3,31
8	139,32	0,49	169,28	0,72	2,28
9	189,92	0,67	219,93	0,93	2,99
10	282,38	1,00	112,86	0,48	3,17
11	144,04	0,51	176,26	0,75	2,73

$$r^I_{Br} = r^{Tol-SO_2I}_{Tol-SO_2Br} = 2,68 \pm 0,37 \ (14\%)$$

Estes resultados referem-se a reacções de competição realizadas em tubos de vidro, selados após se fazer o vácuo (ver pormenores experimentais).

1.3.4.2.2 - Competições entre iodeto de tosilo e brometo de tosilo, sob atmosfera de azoto

Nº	Tol-SO_2I		Tol-SO_2Br		r^{I}_{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	138,72	0,49	112,40	0,48	2,82
2	145,92	0,52	170,88	0,73	2,69
3	214,82	0,76	107,80	0,46	2,74
4	141,66	0,50	170,16	0,72	3,32
5	287,20	1,02	116,06	0,49	2,83
6	142,78	0,51	218,60	0,93	3,05
7	194,94	0,69	221,16	0,94	2,75
8	142,61	0,50	223,87	0,95	2,87
9	286,44	1,01	110,12	0,47	2,76

$$r^{I}_{Br} = r^{Tol\text{-}SO_2I}_{Tol\text{-}SO_2Br} = 2,87 \pm 0,20 \ (7\%)$$

1.3.4.2.3 - Competições entre brometo de tosilo e cloreto de tosilo

Nº	Tol-SO_2Br		Tol-SO_2Cl		r^{Br}_{I}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	117,32	0,50	102,54	0,54	222,5
2	118,40	0,50	191,24	1,00	149,3
3	118,85	0,50	101,51	0,53	197,5
4	114,18	0,48	196,24	1,03	202,3
5	171,92	0,73	149,44	0,78	186,2

$$r^{Br}_{I} = r^{Tol\text{-}SO_2Br}_{Tol\text{-}SO_2I} = 191,6 \pm 27,0 \ (14\%)$$

1.3.4.2.4 - Competições entre iodeto de tosilo e cloreto de tosilo

Nº	Tol-SO_2I		Tol-SO_2Cl		r^I_{Cl}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	150,44	0,53	407,74	2,14	766
2	143,94	0,51	424,20	2,22	591
3	148,84	0,53	422,80	2,22	734
4	164,31	0,58	499,40	2,62	565
5	143,82	0,51	528,22	2,77	547
6	84,08	0,30	897,68	4,71	412

$$r^I_{Cl} = r^{Tol\text{-}SO_2I}_{Tol\text{-}SO_2Cl} = 602 \pm 130 \ (22\%)$$

1.3.4.2.5 - Em resumo

$$Ph^{\bullet}\ (PAT) + \left\{ \begin{array}{ll} Tol\text{-}SO_2X \xrightarrow{k_X} \cdots\cdots & (33) \\ Tol\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k_{Cl}} \cdots\cdots & (34) \end{array} \right.$$

(C_6H_6, 60°C, 3,5h)

X (em Tol-SO_2X)	k_X/k_{Cl}	Nº de ensaios
Cl	(1)	
Br	192 ± 27 (14%)	5
I	602 ± 130 (22%)	6

Verifica-se que a remoção de iodo é cerca de três vezes mais rápida que a remoção de bromo e esta cerca de duzentas vezes mais rápida do que a de cloro.

1.3.4.3 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo

As reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo substituidos no anel foram realizadas com o fim de avaliar possíveis interacções entre o electrão desemparelhado (do grupo SO_2) e o anel aromático (em $Ar-SO_2^{\bullet}$) e avaliar possíveis influências da natureza polar dos substituintes na velocidade de remoção do halogénio.

Os halogenetos escolhidos foram os brometos, que dada a sua relativa estabilidade, são de mais fácil preparação do que os iodetos e bastante mais reactivos do que os cloretos, reagindo com o radical fenilo com significativa remoção de bromo (como já se havia verificado). As reactividades foram determinadas relativamente à remoção de iodo de $Tol-SO_2I$ em reacções de competição do tipo

$$\begin{cases} Ar-SO_2Br + Ph^{\bullet} \longrightarrow Ar-SO_2^{\bullet} + PhBr & k_{Br} \quad (35) \\ Tol-SO_2I + Ph^{\bullet} \longrightarrow Tol-SO_2^{\bullet} + PhI & k_I \quad (36) \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ar'-SO_2Br + Ph^{\bullet} \longrightarrow Ar'SO_2^{\bullet} + PhBr & k'_{Br} \quad (37) \\ Tol-SO_2I + Ph^{\bullet} \longrightarrow Tol-SO_2^{\bullet} + PhI & k_I \quad (38) \end{cases}$$

$$\frac{\frac{k_{Br}}{k_I}}{\frac{k'_{Br}}{k_I}} = \frac{k_{Br}}{k'_{Br}} \quad (39)$$

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos nas referidas reacções de competição.

1.3.4.3.1 - Competições entre brometo de benzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	$Ph-SO_2Br$		$Tol-SO_2I$		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	125,50	0,57	142,28	0,50	0,33
2	221,88	1,00	144,27	0,51	0,36
3	100,00	0,45	283,60	1,00	0,34
4	154,00	0,70	146,15	0,52	0,35
5	114,32	0,52	214,38	0,76	0,35
6	220,96	1,00	140,80	0,50	0,34
7	110,36	0,50	284,64	1,01	0,35
8	178,60	0,81	144,90	0,51	0,35
9	192,57	0,87	215,59	0,76	0,34

$$r_I^{Br} = r_{Tol-SO_2I}^{Ph-SO_2Br} = 0,35 \pm 0,01 \ (3\%)$$

1.3.4.3.2 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	$p-Cl-C_6H_4SO_2Br$		$Tol-SO_2I$		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	131,14	0,51	143,54	0,51	0,36
2	138,14	0,54	143,86	0,51	0,36
3	136,06	0,53	277,72	0,98	0,36
4	137,96	0,54	216,04	0,76	0,37
5	264,00	1,03	141,15	0,50	0,36
6	264,02	1,03	142,58	0,50	0,34
7	195,34	0,76	145,48	0,52	0,36
8	194,16	0,76	138,74	0,49	0,37
9	134,86	0,53	289,10	1,02	0,36

$$r_I^{Br} = r_{Tol-SO_2I}^{p-Cl-C_6H_4SO_2Br} = 0,36 \pm 0,01 \ (3\%)$$

1.3.4.3.3 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	*p*-Meo-C_6H_4-SO_2Br		Tol-SO_2I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	108,24	0,43	141,68	0,50	0,33
2	162,22	0,65	277,10	0,98	0,32
3	167,40	0,67	139,88	0,50	0,34
4	278,16	1,11	142,25	0,50	0,32
5	191,43	0,76	146,95	0,52	0,32
6	152,70	0,61	285,16	1,01	0,32
7	123,42	0,49	145,68	0,52	0,33
8	201,86	0,80	176,17	0,62	0,33
9	141,50	0,56	143,32	0,51	0,33

$$r_I^{Br} = r_{Tol\text{-}SO_2I}^{p\text{-}Meo\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Br} = 0,33 \pm 0,01 \ (3\%)$$

1.3.4.3.4 - Competições entre brometo de tosilo e iodeto de tosilo

$$r_{Tol\text{-}SO_2I}^{Tol\text{-}SO_2Br} = 0,35 \pm 0,02 \ (6\%)$$ 9 ensaios (ver 1.3.4.2.2).

1.3.4.3.5 - Em resumo

Y-C_6H_4-SO_2X	Reactividade relativa ($Ph^{\bullet}$ de PAT)
X=I Y=*p*-Me	1
X=Br Y=*p*-Me	0,35 ± 0,02 (6%)
X=Br Y=H	0,35 ± 0,01 (3%)
X=Br Y=*p*-Cl	0,36 ± 0,009 (3%)
X=Br Y=*p*-MeO	0,33 ± 0,007 (3%)

Os radicais fenilo (de PAT) mostraram-se não selectivos na reacção ($k_{Br} \simeq k'_{Br}$).

1.3.5 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais fenilo derivados de fenilazo-*p*-tolilsulfona

1.3.5.1 - Introdução

Havia todo o interesse em confirmar os resultados obtidos com o PAT usando radicais fenilo obtidos de outra fonte.

Optou-se pela fenilazo-*p*-tolilsulfona, por ser relativamente fácil de preparar, por ser relativamente estável e ter sido já utilizada por um dos elementos do nosso grupo[144] na remoção de iodo de halogenetos de sulfonilo, como já foi referido na primeira parte desta dissertação.

As azossulfonas aromáticas, $Ar-N=N-SO_2R$, tanto podem sofrer decomposição heterolítica como homolítica. Overberger e Rosenthal[184] estudaram a decomposição térmica de fenilazofenilsulfona em benzeno e alquilbenzenos (tolueno, *p*-xileno, etilbenzeno e difenilmetano). Verificaram que a decomposição térmica, a 60°-80°C, é homolítica e de primeira ordem (desde que realizada na presença de uma suspensão de CaO). Na ausência de CaO, a reacção é autocatalizada por um produto acídico que poderá ser RSO_3H. A adição de $Ph-SO_3H$ à solução acelera grandemente a decomposição, bem como o oxigénio.

Kobayashi e colaboradores[185] estudaram o mecanismo da decomposição de $Ph-N_2-SO_2Tol$ e verificaram, igualmente, que ao realizar a decomposição na presença de CaO ou MgO em suspensão, a heterólise autocatalítica era suprimida em alguma extensão, sendo necessário 20-40% (peso/volume) de CaO ou MgO para suprimir completamente o processo heterolítico, que poderia também ser suprimido na presença de quantidades adequadas de piridina ou quinolina.

A decomposição homolítica da $Ph-N_2-SO_2-Tol$ segue uma lei cinética de primeira ordem, verificando-se que a velocidade de decomposição depende muito pouco da constante dieléctrica do meio (como é usual em reacções homolíticas). O período de semitransformação ($T_{1/2}$) da fenilazo-*p*-tolilsulfona, a 60°C é de cerca de 20h em etilbenzeno[145]. Porém, Overberger e Rosenthal verificaram que o $T_{1/2}$ podia variar na presença de aceitadores de radicais; assim, enquanto o $T_{1/2}$ da $Ph-SO_2Ph$ era de 8,7 horas em benzeno (a 70°C), na presença de es-

tireno (0,83M) passa a ser de 2,4 horas e, na presença de I_2 (0,016M), de 0,78 minutos.

As reacções de competição realizadas com $Ph-N_2-SO_2Tol$ (precursor dos radicais fenilo) foram realizadas sob atmosfera de azoto na presença de uma suspensão bem agitada de MgO a 22% (peso/volume). O tempo de reacção (seguida por CCF) foi de 30 horas.

Embora fosse experimentalmente mais fácil realizar as reacções de competição na presença de piridina (em vez de MgO) não se utilizou a piridina pois verificou-se que, imediatamente após a sua adição, a solução da reacção mudou de amarelo para violeta (iodo).

Realizaram-se reacções de competição do tipo das equações (35-36) e (37-38) com os mesmos brometos de arenossulfonilo, tendo-se encontrado novamente reactividades relativas muito semelhantes às encontradas nas reacções com radicais fenilo produzidos a partir do PAT.

1.3.5.2 - Competições entre brometo de tosilo e iodeto de tosilo

Nº	$Tol-SO_2Br$		$Tol-SO_2I$		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	120,86	0,51	145,14	0,51	0,33
2	175,41	0,74	144,38	0,51	0,36
3	121,67	0,52	145,13	0,51	0,30
4	233,86	0,99	144,98	0,51	0,32
5	117,92	0,50	287,35	1,02	0,31
6	233,52	0,99	146,50	0,52	0,34
7	116,86	0,50	147,90	0,52	0,31
8	239,24	1,01	142,32	0,50	0,33
9	117,06	0,50	284,42	1,01	0,32
10	118,62	0,50	288,26	1,02	0,32
11	234,82	1,00	146,24	0,52	0,32
12	176,25	0,75	145,49	0,51	0,34

$$r_I^{Br} = r_{Tol-SO_2I}^{Tol-SO_2Br} = 0,33 \pm 0,02 \ (6\%)$$

Nos ensaios números 1,3 e 5 o tempo de reacção foi de 40h; no número 2 56h e no número 4 de 24h.

1.3.5.3 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	p-MeO-C_6H_4-SO_2Br		Tol-SO_2I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	181,59	0,72	144,03	0,51	0,30
2	270,85	1,08	143,05	0,51	0,29
3	134,46	0,54	146,46	0,52	0,29
4	129,24	0,51	287,20	1,02	0,31
5	244,74	0,97	144,24	0,51	0,29

$$r_I^{Br} = r_{Tol\text{-}SO_2I}^{p\text{-}MeO\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Br} = 0,30 \pm 0,01 \quad (3\%)$$

1.3.5.4 - Competições entre brometo de benzenossulfonilo e iodeto tosilo

Nº	Ph-SO_2Br		Tol-SO_2I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	105,69	0,48	283,27	1,00	0,30
2	228,00	1,03	144,24	0,51	0,33
3	217,18	1,00	149,72	0,53	0,33
4	94,26	0,43	214,58	0,76	0,31
5	192,06	0,87	214,38	0,76	0,33
6	184,51	0,83	145,75	0,52	0,36
7	110,46	0,50	282,00	1,00	0,32
8	121,28	0,55	143,62	0,51	0,32

$$r_I^{Br} = r_{Tol\text{-}SO_2I}^{Ph\text{-}SO_2Br} = 0,32 \pm 0,02 \quad (6\%)$$

1.3.5.5 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	p-Cl-C_6H_4-SO_2Br		Tol-SO_2I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	139,22	0,54	147,54	0,52	0,33
2	136,30	0,53	143,82	0,51	0,33
3	134,55	0,52	142,64	0,50	0,32
4	135,72	0,53	287,98	1,02	0,34
5	263,45	1,02	140,09	0,50	0,35
6	264,62	1,03	111,62	0,50	0,32
7	193,06	0,75	144,14	0,51	0,35
8	131,89	0,51	209,45	0,74	0,34

$$r_I^{Br} = r_{Tol\text{-}SO_2I}^{p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Br} = 0,33 \pm 0,01 \ (3\%)$$

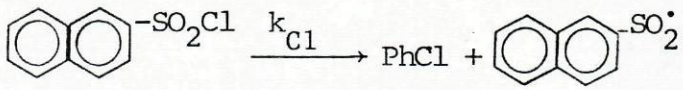
1.3.6 - Outras competições com PAT

1.3.6.1 - Introdução

Com o fim de avaliar mais directamente o efeito da deslocalização electrónica na velocidade de remoção de halogénio, pensou-se comparar as reactividades dos cloretos de benzenossulfonilo e naftalenossulfonilo. Por outro lado, o uso de cloretos deveria conduzir a reacções mais endotérmicas em que o efeito da deslocalização electrónica fosse evidenciado devido ao maior carácter radicalar no estado de transição.

Realizaram-se as seguintes reacções de competição

$$Ph^{\cdot} + (PAT, 60^0C) \begin{cases} CBr_4 \xrightarrow{k_{Br}} PhBr + {}^{\cdot}CBr_3 & (40) \\ Ph\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k_{Cl}} PhCl + Ph\text{-}SO_2^{\cdot} & (41) \end{cases}$$

$$Ph^{\bullet} + \begin{cases} CBr_4 \xrightarrow{k_{Br}} PhBr + {}^{\bullet}CBr_3 & (42) \\ \text{  } \xrightarrow{k_{Cl}} PhCl + \text{} & (43) \end{cases}$$

$$\frac{k_{Cl}}{k_{Br}} = 2{,}1 \times 10^{-3} \; ; \quad \frac{k'_{Cl}}{k_{Br}} = 2{,}3 \times 10^{-3} \Rightarrow \frac{k'_{Cl}}{k_{Cl}} = 1{,}1$$

Conclui-se, assim, que mesmo em reacções mais endotérmicas (ou menos exotérmicas...) o efeito da deslocalização electrónica não se faz sentir o que é compatível com a insignificante deslocalização electrónica sobre o anel dos radicais arenossulfonilo (radicais σ).

Saliente-se no entanto, que mesmo nos processos de transferência de átomos conducentes a radicais do tipo π, como por exemplo os radicais benzilo e naftilo, o efeito da deslocalização electrónica na velocidade de remoção de átomos de hidrogénio dos correspondentes arilmetanos só se faz sentir com radicais removedores que implicam processos de transferência endotérmicos, em que o ET "tardio" tem já o radical quase formado. Assim por exemplo, Unruh e Gleicher[186] verificaram que a velocidade de remoção de hidrogénio do 1-metilnaftaleno é cerca de seis vezes superior à velocidade de remoção de hidrogénio do tolueno, se o radical removedor for o $Cl_3C^{\bullet}$ (reacção endotérmica[69]), mas apenas de 1,6 quando o radical removedor é o $Bu^{t}O^{\bullet}$ (reacção exotérmica[186]).

Obviamente, portanto, o resultado

$$\frac{k'_{Cl}}{k_{Cl}} = 1{,}1$$

pode apenas traduzir a exotermicidade (ou pequena endotermicidade...) da reacção de radicais fenilo com os cloretos de sulfonilo e consequente rapidez destas reacções.

Lorand e colaboradores[177] determinaram a velocidade específica da reacção de remoção de bromo de CBr_4 por radicais fenilo (PAT, a 45°C, em CCl_4) obtendo $k_{Br} = 5 \times 10^9 \; M^{-1}s^{-1}$. A partir deste valor, determinámos a velocidade específica, k_I, de remoção de iodo do iodeto de tosilo, no sistema em competição

$$\text{Ph}^{\bullet} + \text{(PAT, } CCl_4\text{, } 45^0C\text{, 16h)} \begin{cases} \text{Tol-}SO_2I \xrightarrow{k_I} \text{PhI} + \text{Tol-}SO_2^{\bullet} & (44) \\ CBr_4 \xrightarrow{k_{Br}} \text{PhBr} + {}^{\bullet}CBr_3 & (45) \end{cases}$$

tendo-se obtido

$$k_I = 3{,}3 \times 10^9 \ M^{-1}s^{-1}$$

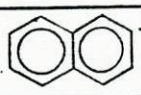
o que mostra que a remoção de iodo por radicais fenilo é extremamente rápida.

1.3.6.2 - Competições entre cloreto de benzenossulfonilo e tetrabrometo de carbono

Nº	$Ph\text{-}SO_2Cl$		CBr_4		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	781,70	4,43	9,844	0,030	2,7
2	802,75	4,54	9,844	0,030	2,2
3	871,31	4,93	9,844	0,030	1,9
4	780,08	4,42	9,844	0,030	2,3
5	738,70	4,18	9,844	0,030	1,9
6	837,88	4,74	9,844	0,030	1,5
7	847,00	4,79	9,844	0,030	1,9

$$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 2{,}1 \pm 0{,}4 \ (19\%)$$

1.3.6.3 - Competições entre cloreto de 2-naftalenossulfonilo e tetrabrometo de carbono

Nº			CBr_4		$r_{Br}^{Cl'} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	696,58	3,07	8,855	0,027	2,2
2	609,00	2,69	4,244	0,013	2,5
3	645,00	2,85	4,244	0,013	2,6
4	616,00	2,72	4,244	0,013	1,9
5	708,06	3,12	4,244	0,013	2,2
6	708,00	3,12	4,244	0,013	1,9
7	615,17	2,71	4,244	0,013	2,5
8	554,17	2,44	4,244	0,013	2,3
9	556,52	2,46	4,244	0,013	2,8

$r_{Br}^{Cl'} \times 10^3 = 2,3 \pm 0,3$ (13%)

$r_{Cl}^{Cl'} = 1,1$

1.3.6.4 - Competições entre iodeto de tosilo e tetrabrometo de carbono, a 45 °C, em CCl_4. Determinação da velocidade específica de remoção de iodo por radicais fenilo de PAT

Nº	$Tol\text{-}SO_2I$		CBr_4		r_{Br}^{I}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	139,88	0,50	165,12	0,50	0,63
2	106,14	0,38	132,00	0,40	0,61
3	108,95	0,39	131,95	0,40	0,62
4	112,02	0,40	86,50	0,26	0,52
5	104,50	0,37	83,05	0,25	0,64
6	73,36	0,26	124,24	0,37	0,78
7	73,68	0,26	125,11	0,38	0,77
8	158,50	0,56	192,64	0,58	0,65

$r_{Br}^{I} = r_{CBr_4}^{Tol\text{-}SO_2I} = 0,65 \pm 0,09$ (14%)

$$\frac{k_I}{k_{Br}} = 0,65$$

$$k_I = k_{Br} \times 0,65 = 5,0 \times 0,65 \times 10^9 = 3,3 \times 10^9 \ M^{-1}s^{-1}$$

1.3.7 - Pormenores experimentais e cálculos

1.3.7.1 - Reacções de competição

O processo experimental que seguidamente se descreve foi usado na generalidade das reacções de competição.

- Num balão volumétrico de 5,0cm^3 pesavam-se rigorosamente os dois halogenetos de sulfonilo a estudar. Adicionava-se em seguida 0,38 mmol de PAT (ou azossulfona) e completava-se o volume com benzeno seco sobre sódio.

A solução assim preparada era transferida por meio de uma seringa para os tubos em que se realizaram as reacções de competição.

Na primeira reacção de competição usou-se um tubo de ensaio pyrex com cerca de 18cm de comprimento e afilado na extremidade aberta. Uma vez transferida para o tubo,a solução era congelada, fazia-se então o vácuo no tubo. Uma vez feito o vácuo, a borracha de ligação à bomba de vácuo era fechada por uma pinça de Mohr e esperava-se que a solução ficasse à temperatura ambiente; congelava-se de novo, fazia-se novamente o vácuo e fechava-se ao maçarico a extremidade afilada do tubo.

As competições realizadas em atmosfera de azoto foram feitas em tubos de vidro pyrex, com cerca de 18cm de comprimento. Depois de transferida a solução da reacção para o tubo, passava-se a solução com azoto, substituia-se o ar contido na tubo por azoto e, finalmente, rolhava-se o tubo.

Uma vez preparados, os tubos eram envolvidos em folhas de alumínio e colocados num banho-termóstato a 60°C, durante 3,5 horas (nas reacções com PAT) ou durante 30 horas (nas reacções com Ph-N_2-SO_2-Tol).

Neste último caso, os tubos de reacção, depois de cheios com azoto, eram selados ao maçarico, amarrados em grupos de quatro e mergulhados no banho-termóstato por meio de uma garra que, ligada a um agitador mecânico, os fazia rodar num plano a 45° com a vertical a uma velocidade de cerca de 22 voltas/minuto (para manter o MgO em suspensão).

No final da reacção(*) abriam-se os tubos e adicionava-se-lhes 5,0cm^3 de solução benzénica de padrão interno (*p*-nitrotolueno, 4 mg/cm^3).

Nas competições realizadas na presença de MgO, as soluções de reacção eram centrifugadas antes de serem analisadas por CFG.

1.3.7.2 - Cálculos de reactividades relativas

As concentrações de PhBr, PhI ou PhCl presentes nas soluções no final das reacções de competição, foram determinadas por CFG, pelo método do padrão interno, a partir das áreas das bandas cromatográficas correspondentes ao padrão (A_P) e aos halobenzenos (A_{PhCl}, A_{PhBr} e A_{PhI}), depois de calculados os factores de correcção (F_{PhCl}, F_{PhBr} e F_{PhI}) correspondentes[187].

Estes foram deduzidos de soluções padrões de composição tanto quanto possível próxima da solução problema, utilizando a expressão

$$F_X = \frac{m_X}{m_P} \cdot \frac{A_P}{A_X} \qquad (46)$$

donde

$$m_X = F_X \cdot m_P \cdot \frac{A_X}{A_P} \qquad (47)$$

em que X = PhBr, PhI ou PhCl, e P = padrão interno.

As análises das soluções e dos padrões efectuaram-se nas mesmas condições e no mesmo dia.

Apresenta-se, em seguida, um exemplo típico, relatando em pormenor todos os resultados numéricos que permitiram o cálculo das composições das misturas de competição entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo com radicais fenilo, de PAT (tabela 10).

(*) NOTA:

Quando não podiam ser analisados no próprio dia, arrefeciam-se os tubos até à temperatura ambiente e guardavam-se na arca congeladora até serem analisados.

Tabela 10 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	*p*-MeO-C_6H_4-SO_2Br		Tol-SO_2I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	108,24	0,43	141,68	0,50	0,33
2	162,22	0,65	277,10	0,98	0,32
3	167,40	0,67	139,88	0,50	0,34
4	278,16	1,11	142,25	0,50	0,32
5	191,43	0,76	146,95	0,52	0,32
6	152,70	0,61	285,16	1,01	0,32
7	123,42	0,49	145,68	0,52	0,33
8	201,86	0,80	176,17	0,62	0,33
9	141,50	0,56	143,32	0,51	0,33

$$r^{p\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SO_2Br}_{Tol\text{-}SO_2I} = 0,33 \pm 0,01 \ (3\%)$$

As soluções iniciais eram soluções do par de halogenetos em estudo, nas proporções estequiométricas indicadas (tabela 10) e de 0,38 mmol de PAT em 5,0cm^3. O solvente usado foi benzeno seco sobre sódio.

No final da reacção adicionaram-se 5,0cm^3 de solução benzénica de padrão interno PI (406,50 mg de *p*-nitrotolueno em 100,0 cm^3). As soluções foram então analisadas por CFG.

Após a referida análise ficaram-se a conhecer os valores de A_X/A_P na solução problema e a partir da expressão (44), usando como factores de correcção aproximados para o PhBr 1,15 e para o PhI 1,50, e como $m_p = 20,325$ mg, determinaram-se as massas aproximadas de PhBr e PhI presentes nos 10,0 cm^3 (5,0 cm^3 da solução da reacção + 5,0 cm^3 da solução de PI). De acordo com os valores das massas aproximadas de PhBr e de PhI encontradas, prepararam-se soluções padrões de composição tão próxima quanto possível da solução problema (tabela 11).

Tabela 11 - Composição das soluções padrões, preparadas com base na composição aproximada das soluções problemas (massas em mg)

Nº	Solução problema (10 cm^3)			Solução padrão (25 cm^3)		
	m_{PI}	$m_{PhBr}^{(a)}$	$m_{PhI}^{(a)}$	$m_{PI}^{(b)}$	$m_{PhBr}^{(b)}$	$m_{PhI}^{(b)}$
1	20,325	15,9	57,8	54,14	38,06	153,36
2	20,325	10,8	60,4	53,56	24,19	152,13
3	20,325	19,3	45,9	52,23	43,89	99,00
4	20,325	26,6	39,9	52,16	61,24	90,16
5	20,325	19,4	45,3	52,23	43,89	99,00
6	20,325	9,8	60,6	53,56	24,19	152,13
7	20,325	15,5	51,6	53,74	31,80	110,38
8	20,325	18,7	48,1	53,74	31,80	110,38
9	20,325	16,2	46,9	53,74	31,80	110,38

(a) Obtidas por cálculo usando $F_{PhBr} = 1,15$ e $F_{PhI} = 1,50$

(b) Pesagem

Tabela 12 - Áreas das bandas cromatográficas de PhBr, PhI e *p*-nitrotolueno, nas soluções de reacção de competição e nas soluções padrões de composição aproximada, analisadas no mesmo dia e nas mesmas condições

	Solução da reacção			Solução artificial		
Tubo Nº	A_{PhBr}	A_{PhI}	A_{PI}	A_{PhBr}	A_{PhI}	A_{PI}
1	3728	10317	5518	3692	11737	5977
	3847	10783	5620	3989	12304	6193
2	2682	11598	5926	2402	11930	6322
	2882	12208	6080	2429	11893	6307
3	5209	9500	6342	4238	7440	5773
	5211	9488	6269	4265	7410	5486
4	6665	7829	5900	6194	6702	6085
	6430	7265	5617	6021	6611	5865
5	4991	8782	6023	4182	7350	5754
	5118	9305	6136	4160	7172	5700
6	2460	11529	5815	2305	11441	6106
	2458	11889	5957	2415	11911	6314
7	2570	6566	3899	1934	5239	3945
	2602	6654	3913	1950	5098	3923
8	3258	6453	4111	2061	5451	4118
	3338	6566	4150	2034	5341	4010
9	2781	6135	4035	2061	5451	4118
	2906	6334	4173	2034	5341	4010

A partir dos valores das áreas das bandas cromatográficas e da massa dos componentes respectivos, da solução padrão de composição aproximada à da solução problema, cujos valores estão representados nas três últimas colunas das tabela 11 e 12, e a partir da expressão (46), calcularam-se factores de correcção mais correctos, que permitiram a partir das áreas das bandas A_{PI}, A_{PhBr} e A_{PhI} (tabela 12) e da massa de padrão interno, calcular as massas corrigidas de PhBr e PhI presentes na solução problema. Na tabela 13 encontram-se os valores das massas corrigidas de PhBr e PhI assim calculadas bem como os factores de correcção utilizados.

Tabela 13 - Massas de PhBr e PhI e factores de correcção usados na sua determinação

Tubo Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m_{PhBr}	15,3	11,1	18,6	26,6	19,4	10,1	16,1	18,9	16,5
F_{PhBr}	1,11	1,18	1,11	1,15	1,15	1,19	1,20	1,17	1,17
m_{PhI}	55,1	60,8	44,1	41,3	45,3	61,1	53,7	49,6	48,5
F_{PhI}	1,43	1,51	1,44	1,55	1,50	1,51	1,56	1,55	1,55

A partir dos valores destas massas de PhBr e PhI, das massas de Ph-SO_2Br e Tol-SO_2I e correspondentes massas moleculares calcularam-se as reactividades relativas usando a expressão

$$r^{p\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SO_2Br}_{Tol\text{-}SO_2I} = \frac{\log\left(1 - \frac{|PhBr|}{|p\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SO_2Br|_0}\right)}{\log\left(1 - \frac{|PhI|}{|Tol\text{-}SO_2I|_0}\right)} \quad (48)$$

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 10.

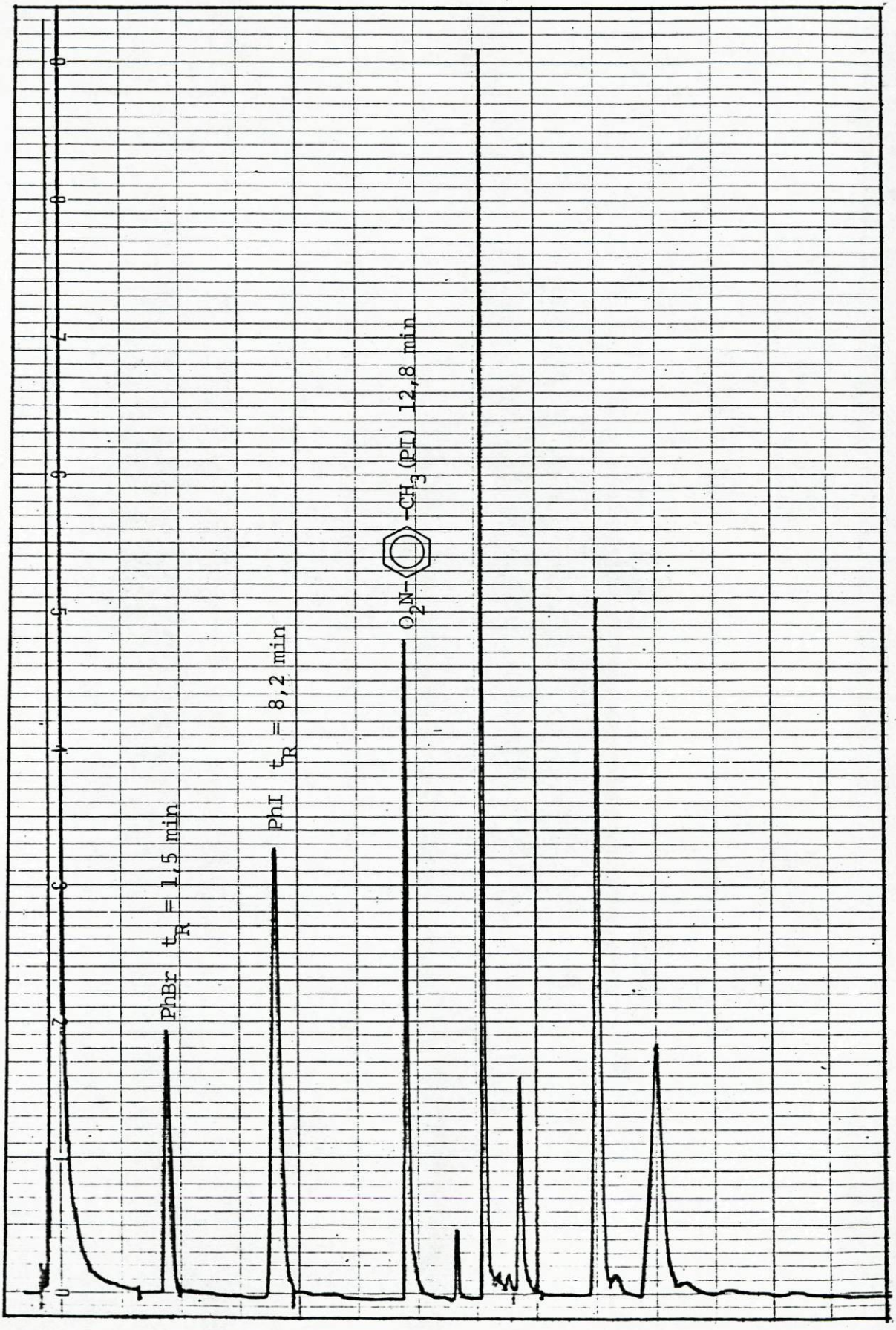


Figura 11 - Cromatograma tipo das soluções das reacções de competição com PAT

Como se compreende, não se apresentam os resultados das outras análises com todo este pormenor.

Na figura 11, está representado um cromatograma tipo das reacções de competição acabadas de mencionar. As condições de análise cromatográfica, que seguidamente se mencionam, foram as mesmas em todas as reacções de competição de brometos de sulfonilo com iodeto de tosilo, quer com PAT quer com $Ph-N_2-SO_2-Tol$

Condições de análise cromatográfica

- Volume injectado: 0,5µl
- Atenuação: 8×10^{-10}
- Caudal de N_2: 17 cm^3/min
- Coluna: 3% SE 30, Chrom. W, 100/120 mesh, 1,5 m × $\frac{1"}{8}$ aço inox
- Velocidade do papel: 0,5 cm/min
- Temperatura: 40°C (10 min); 200°C (20°C/min
- Cromatógrafo: Varian-Aerograph, modelo 1740, série 1700, munido de detector de ionização de chama de hidrogénio
- Registador: Varian Aerograph modelo 20
- Integrador electrónico: Varian Aerograph, modelo 477, acoplado a um impressor Victor-digit-matic.

Nas reacções de competição entre $Tol-SO_2I$ e $Tol-SO_2Cl$, o padrão interno utilizado foi o PhBr, as condições de análise foram idênticas a estas, para determinar a quantidade de PhI formada, mas dada a grande diferença entre a quantidade de PhI e PhCl presentes na solução (r^I_{Br} = 602), as mesmas soluções foram também analisadas noutras condições (de temperatura e atenuação) para dosear o PhCl:

- Volume injectado: 1 µl
- Atenuação: 4×10^{-11}
- Temperatura: 30°C (10°min); 200°C (20°C/min)
- Tempos de retenção: t_R(PhCl) = 9 min; t_R(PhBr) = 13 min

Nas competições referidas em 1.3.6.2 e 1.3.6.3, as condições de análise cromatográfica foram as seguintes:

- Volume injectado: 1 µl
- Atenuação: 8×10^{-10}
- Caudal de azoto: 17 cm^3/min
- Coluna: 5% OV 101 100/120 mesh Chrom GHP $\frac{1"}{8} \times 50$ cm, aço inox
- Velocidade do papel: 0,5 cm/min
- Temperatura: 38°C (5 min); 200°C (10°C/min)
- Cromatógrafo: Varian modelo 3700
- Registador: Varian modelo 9176
- Integrador electrónico: Perkin-Elmer M-2
- Padrão interno: dureno
- Tempos de retenção: PhCl (4,6 min), PhBr (7 min), Dureno (9,3 min).

1.3.7.3 - Preparação de reagentes

1.3.7.3.1 - Síntese do PAT

$$Ph\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CPh_3 + H_2O_2 \xrightarrow[HCO_3^-]{} Ph\text{-}N{=}N\text{-}CPh_3 + 2H_2O \qquad (49)$$

O método primeiramente utilizado foi o de Cohen e Wang[188] que consiste na oxidação da correspondente hidrazina, em éter, com solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio e peróxido de hidrogénio a 30% (em excesso de 50%), mas verificou-se que o PAT obtido vinha contaminado com a hidrazina, que não desaparecia após a recristalização com etanol.

Como a hidrazina não era totalmente solubilizada em éter, a frio, experimentou-se realizar a reacção dissolvendo 12g (34 mmol) de N-fenil-N'--tritilidrazina em 90 cm^3 de benzeno e juntando 60 cm^3 de solução aquosa saturada de hidrogenocarbonato de sódio e 20 cm^3 de H_2O_2 a 30%. Deixou-se a mistura com agitação magnética durante 24 horas, à temperatura ambiente. Extraiu-se a camada orgânica que se lavou com água, secou-se com $CaCl_2$, removeu-se parte do solvente no evaporador rotativo (temperatura inferior a 30-

35°C), arrefeceu-se e juntou-se etanol. Os cristais separados, após secagem em excicador, tinham p.f. 109-111°C (decomposição) (literatura[188] 110-112°C). O rendimento foi de 6,56g (56%).

O espectro de RMN do PAT assim obtido não apresentava qualquer sinal a τ 5,6 e 6,0 ppm zona a que aparecem os sinais dos protões N-H da hidrazina.

No espectro de IV detectaram-se, entre outras, uma banda aromática de fraca intensidade a 1595 cm^{-1}, e três bandas (uma forte e duas médias) na zona dos 750-770 cm^{-1} e outra banda forte a 700 cm^{-1}, características da deformação CH (fora do plano) de cinco hidrogénios aromáticos adjacentes. A banda correspondente ao grupo -N=N- é uma banda muito fraca (a 1575 cm^{-1}) ou não detectável no IV[189] (detectada por vezes em espectros Raman), e de facto no espectro de IV do PAT não se observa qualquer banda a 1575 cm^{-1}.

1.3.7.3.2 - Síntese da N-fenil-N'-tritilidrazina

A hidrazina utilizada na preparação anterior foi sintetizada pelo método descrito por Cohen e Wang[188]

$$Ph\text{-}NH\text{-}NH_2 + (C_6H_5)_3\text{-}CCl \xrightarrow[seco]{éter} Ph\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CPh_3 + HCl \qquad (50)$$

O produto obtido foi recristalizado por dissolução a frio na mínima quantidade de benzeno e precipitado com éter de petróleo 60-80°C.

A N-fenil-N'-tritilidrazina depois de recristalizada, tinha p.f. de 128°-132°C (literatura[188] 134°-135°C). O rendimento foi de 57% (19,0g de TrCl, 13,6g de hidrazina).

A sua estrutura foi confirmada por RMN e IV. No espectro de IV detectaram-se, entre outras, duas bandas a 3300 cm^{-1} (f) e 3240 cm^{-1} (m) correspondentes às vibrações lineares em N-H, uma banda muito forte a 1595 cm^{-1} resultante da sobreposição de duas bandas: uma respeitante à deformação em $\diagdown$N-H e outra respeitante ao anel aromático. De salientar a presença de duas bandas fortes, uma a 750 cm^{-1} e a outra a 695 cm^{-1} características da deformação CH (fora do plano) de cinco hidrogénios aromáticos adjacentes.

O espectro de RMN apresentava duas bandas a τ 5,6 e 6,0 ppm de intensidades correspondentes a um protão cada, referentes aos protões N-H e uma banda complexa entre 2,5 e 3,5 ppm, de intensidade equivalente a 20 protões, referente aos protões aromáticos.

1.3.7.3.3 - Síntese do cloreto de trifenilmetano

O cloreto de tritilo utilizado na preparação anterior foi sintetizado a partir do trifenilcarbinol[190]

$$(C_6H_5)_3\text{-COH} + CH_3COCl \xrightarrow{\text{Benzeno}} (C_6H_5)_3CCl + CH_3COOH \qquad (51)$$

Resultados obtidos:

p.f. 107-109°C (literatura[190] 108-110°C

rendimento: 63%

1.3.7.3.4 - Síntese de Ph-N_2-SO_2-Tol

Foi preparado de acordo com a referência 191.

Resultados obtidos:

p.f. 92-94°C (literatura[191] 95°C; 91-92°C)

rendimento: 60%

1.3.7.3.5 - Síntese dos brometos de arenossulfonilo

O brometo de *p*-toluenossulfonilo foi sintetizado pelo método de Whitmore e Thurman[192], a partir de *p*-toluenossulfinato de sódio em água e bromo (em etanol); os restantes brometos de arenossulfonilo (*p*-Cl, H, *p*-MeO) por adição de bromo a uma suspensão bem agitada do correspondente arenossulfinato de sódio em benzeno[193].

Na tabela 13 apresentam-se os rendimentos, as referências bibliográficas e os p.f. ou p.e. dos vários brometos preparados.

Tabela 13 - Rendimentos, p.f. (ou p.e.) dos vários brometos de arenossulfonilo $X-C_6H_4-SO_2Br$

X	p.f. (°C)	p.e. (°C)	R(%)	Literatura
p-CH_3	92-93 (93-94)[194]	--------	68%	192,194
H	------	100/1mm (76-78/0,17mm)[193]	70%	193
p-Cl	52-54 (56)[195]	--------	45%	193,195
p-MeO	------	140/0,9mm		193

O espectro IV do brometo de *p*-toluenossulfonilo foi comparado com um espectro do mesmo produto existente no laboratório. O dos restantes brometros encontram-se nas figuras 12, 13 e 14.

1.3.7.3.6 - Síntese dos arenossulfinatos de sódio

Os arenossulfinatos de sódio utilizados nas preparações dos brometos de arenossulfonilo foram preparados por reacção dos correspondentes cloretos de arenossulfonilo com zinco, seguida de reacção com carbonato de sódio[196]. O *p*-metoxibenzenossulfinato de sódio foi preparado segundo o método de Krima e Sing[197].

$$X-C_6H_4-SO_2Cl \xrightarrow[NaOH]{Zn} X-C_6H_4-SO_2Na \qquad (52)$$

$$X-C_6H_4-SO_2Cl \xrightarrow{Na_2SO_3} p\text{-}Me\text{-}O\text{-}C_6H_4-SO_2H \xrightarrow{Na_2CO_3} p\text{-}Me\text{-}O\text{-}C_6H_4-SO_2Na \qquad (53)$$

O espectro de IV de $Ph-SO_2Na$ era idêntico ao espectro de um espécime autêntico[198a].

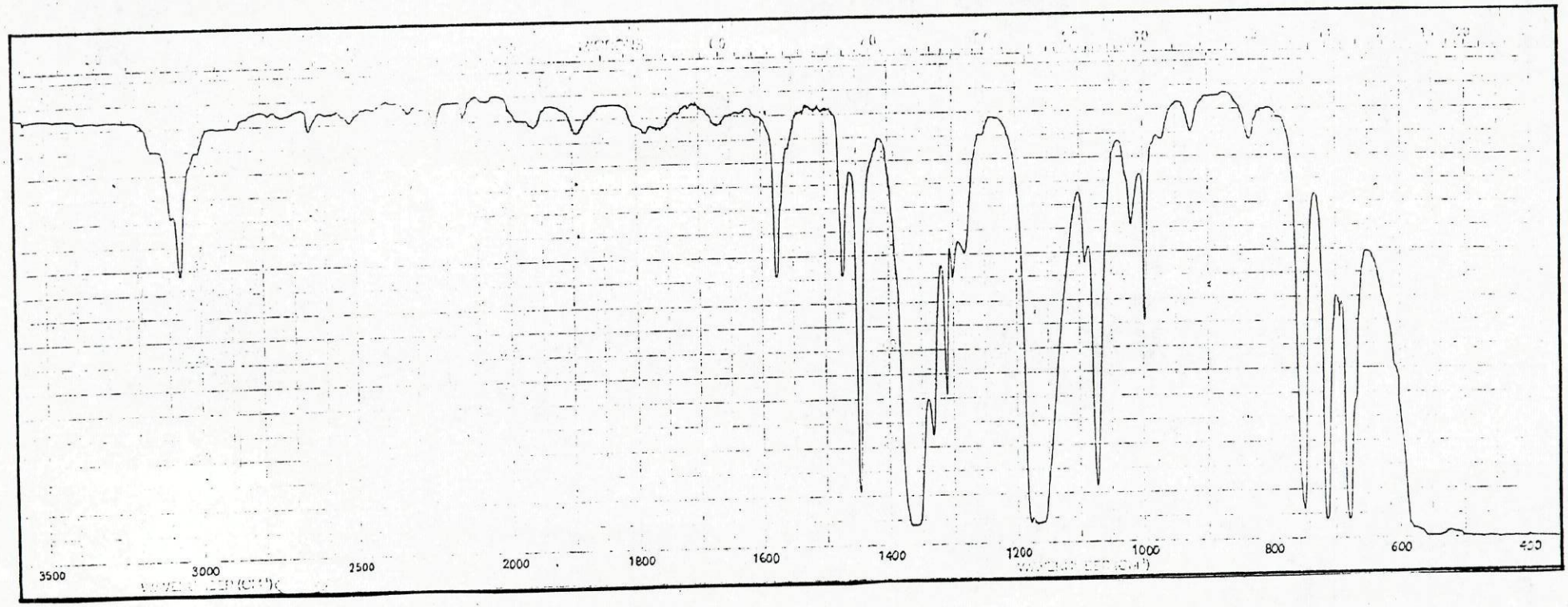


Figura 12 - Espectro de IV de brometo de benzenossulfonilo (filme líquido em célula de brometo de potássio)

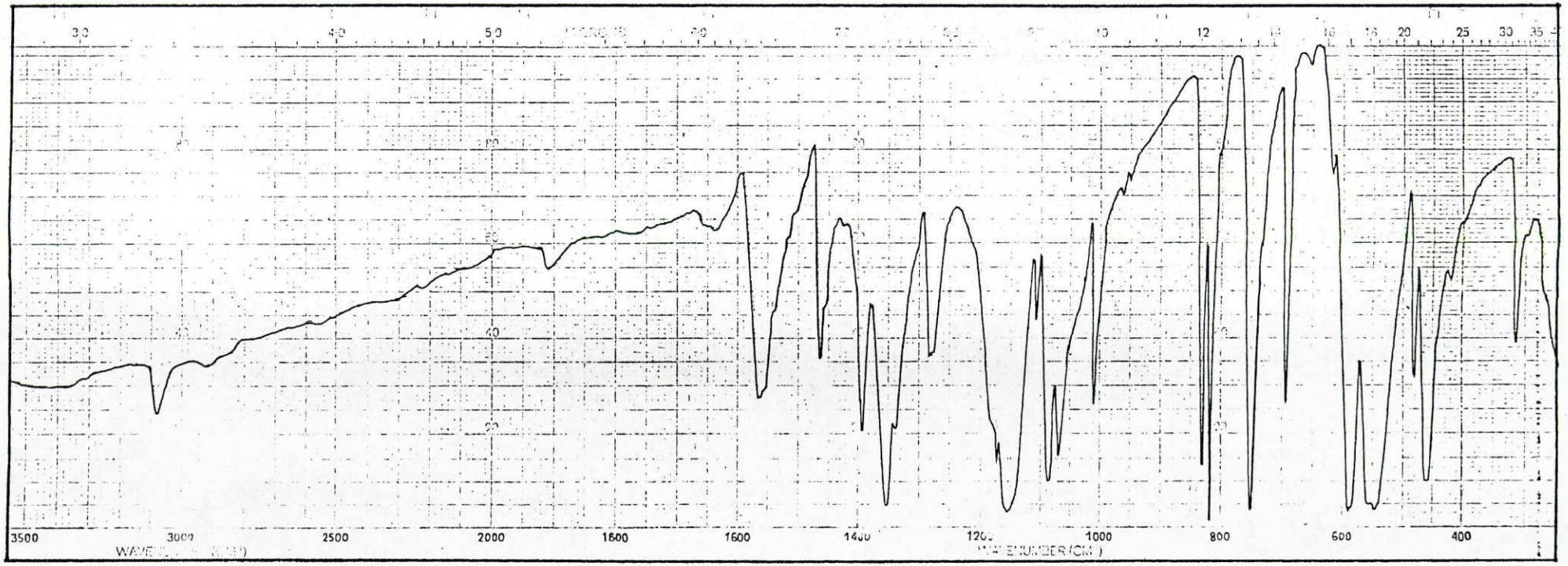


Figura 13 - Espectro de IV de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo (pastilha de brometo de potássio)

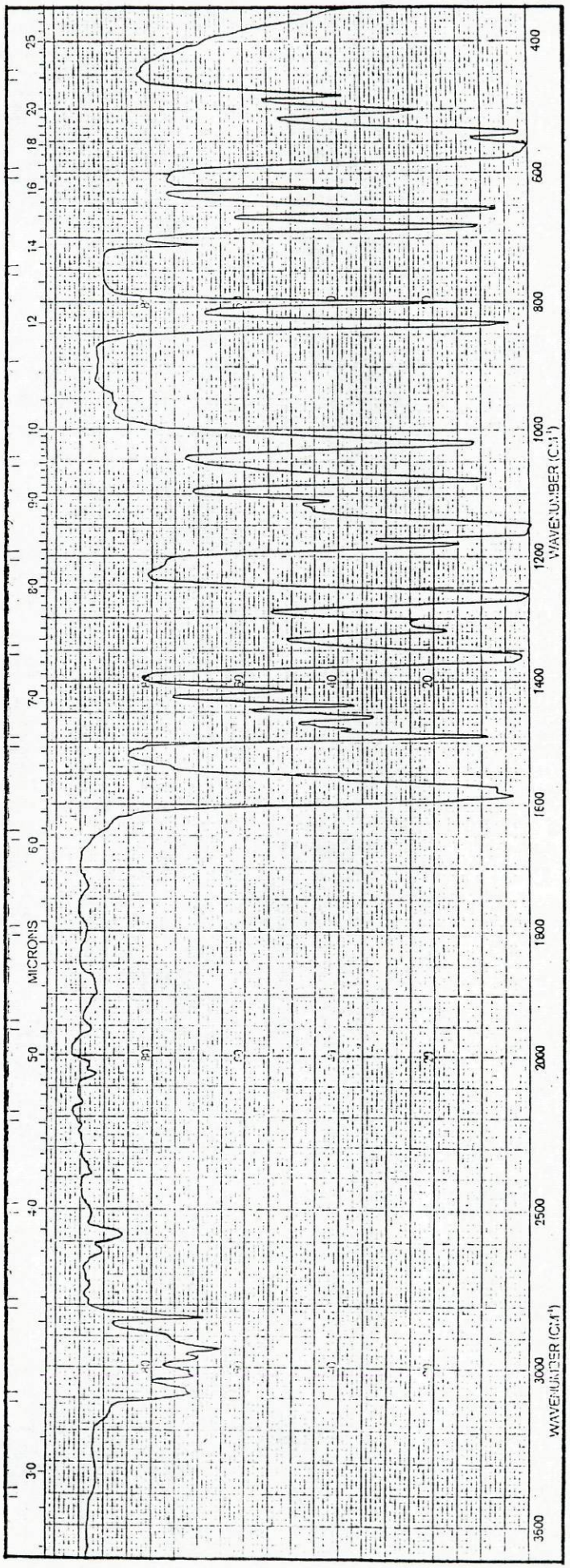


Figura 14 - Espectro de IV de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo (pastilha de brometo de potássio)

1.3.7.3.7 - Síntese dos cloretos de arenossulfonilo

Os cloretos de benzenossulfonilo e *p*-metoxibenzenossulfonilo foram também por nós sintetizados, por reacção do ácido clorossulfónico com anisole [199] e benzeno[200], respectivamente.

$$Cl\text{-}SO_3H + CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_5 \longrightarrow p\text{-}CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl \quad (54)$$

$$Cl\text{-}SO_3H + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2Cl \quad (55)$$

O espectro de IV de $Ph\text{-}SO_2Cl$ era idêntico ao espectro dum espécime autêntico[198b]

1.3.7.3.8 - Síntese do iodeto de tosilo

Foi preparado pelo mesmo método usado para o brometo correspondente[192].

O composto, depois de recristalizado em tetracloreto de carbono e seco, tinha p.f. de 87-88°C (decomposição) (literatura[192] p.f. 84-85°C). O rendimento foi de 58% (literatura 90%)

1.3.7.3.9 - Síntese de *p*-toluenotiossulfonato de *p*-tolilo

Este tioéster foi preparado pela reacção de cloreto de tosilo com cobre em piridina[201] e apresentava p.f. 76°C (literatura 76°C). O rendimento foi de 29%.

2 - REACÇÕES DE RADICAIS 1-CIANO-1-METILETILO COM HALOGENETOS DE ARENOSSULFONILO

2.1 - Introdução

Como se referiu no capítulo anterior, verificou-se que as reacções de remoção de halogénio de halogenetos de arenossulfonilo por radicais fenilo são muito rápidas, certamente com um estado de transição em que o carácter de radical está pouco desenvolvido, o que poderá ser uma das causas da verificada insensibilidade destas reacções ao efeito polar dos substituintes presentes no anel do substracto.

Sendo assim, seria de esperar que,na remoção de halogénio, radicais mais estáveis (menos reactivos) conduzissem a reacções menos exotérmicas (ou mais endotérmicas) e o efeito polar dos substituintes já se fizesse notar.

O radical escolhido para estas novas reacções foi o 1-ciano-1-metiletilo, de reactividade química moderada[202] e cuja capacidade para remover iodo de iodetos orgânicos[143] e nomeadamente de iodeto de tosilo[120] era já conhecida.

Começou-se por estudar as reacções (1) e (2)

$$Tol\text{-}SO_2Br + AIBN \longrightarrow \cdots\cdot \qquad (1)$$

$$Tol\text{-}SO_2I + AIBN \longrightarrow \cdots\cdot \qquad (2)$$

no que se refere à identificação e determinação de rendimentos dos produtos e consequente interpretação da formação dos mesmos. Utilizou-se o AIBN

como precursor dos radicais 1-ciano-1-metiletilo.

Usando os mesmos brometos de arenossulfonilo, utilizados nas competições com o radical fenilo, determinaram-se experimentalmente reactividades relativas de remoção de bromo em reacções de competição do tipo:

$$\begin{cases} Ar\text{-}SO_2Br + (CH_3)_2\dot{C}(CN) \xrightarrow{k_{Br}} Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + (CH_3)_2C(CN)Br & (3) \\ Tol\text{-}SO_2I + (CH_3)_2\dot{C}(CN) \xrightarrow{k_I} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + (CH_3)_2C(CN)I & (4) \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ar'\text{-}SO_2Br + (CH_3)_2\dot{C}(CN) \xrightarrow{k'_{Br}} Ar'\text{-}SO_2^{\bullet} + (CH_3)_2C(CN)Br & (5) \\ Tol\text{-}SO_2I + (CH_3)_2\dot{C}(CN) \xrightarrow{k_I} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + (CH_3)_2C(CN)I & (6) \end{cases}$$

$$\frac{k_{Br}}{k_I} = \frac{\log\left(1 - \dfrac{|Me_2C(CN)Br|}{|Ar\text{-}SO_2Br|_0}\right)}{\log\left(1 - \dfrac{|Me_2C(CN)I|}{|Tol\text{-}SO_2I|_0}\right)} \qquad (7)$$

expressão análoga à equação (21) pag. 29.

2.2 - Decomposição de AIBN na presença de halogenetos de tosilo

O estudo dos produtos da reacção de decomposição do AIBN na presença de iodeto de tosilo havia já sido realizado por um dos elementos do nosso grupo[120]. Os resultados obtidos foram já referidos na parte I desta dissertação (vide 2.5.1).

No sentido de procurar identificar mais algum dos produtos eventualmente formados, analisaram-se os produtos da decomposição do AIBN na presença de halogenetos de tosilo (brometo e iodeto), tendo-se obtido os resultados que seguidamente se referem e interpretam.

2.2.1 - Decomposição do AIBN na presença de Tol-SO_2I Resultados e interpretação

A decomposição do AIBN em CCl_4 à ebulição e sob atmosfera de azoto, na presença de quantidades aproximadamente equimoleculares de iodeto de tosilo, produziu uma complexa mistura de compostos que foi possível separar (filtração, CCF e CFG preparativas), identificar (comparação com amostras sintetizadas por outros processos) e dosear (pesagem e CFG). Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 1.

Tabela 1 - Produtos da decomposição do AIBN na presença de Tol-SO_2I em CCl_4

Produtos da reacção	Moles de produto por 100 moles de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado
$Me_2C(CN)I$	46,8
$\left[Me_2C(CN)\right]_2$	10,5
Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$	1,6
	Moles de produto por 100 moles de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado
Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$	3,0
Tol-SO_2Cl	5,2
Tol-S-S-Tol	7,7
Tol-SO_2-S-Tol	8,6
Tol-SO_2-SO_2-Tol	9,1
$(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$	9,7
Tol-SO_2I	não doseado

Analise-se o destino dos radicais produzidos:

- No início

61 mmol de AIBN < > 122 mmol $Me_2\dot{C}(CN)$

64 mmol de $Tol-SO_2I$ < > 64 mmol $Tol-SO_2^{\bullet}$

- O número de mmol de radicais $Me_2\dot{C}(CN)$ e $Tol-SO_2^{\bullet}$ encontrado nos produtos está resumido na tabela 2.

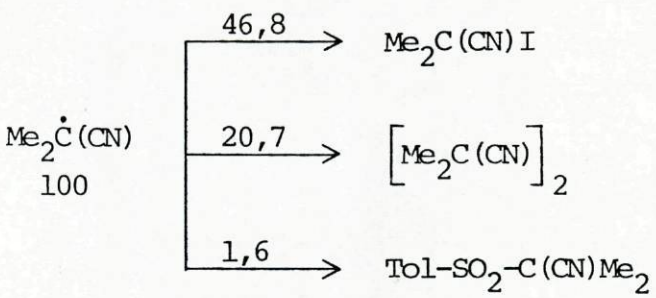
Tabela 2 - Número de mmol de radicais $Me_2\dot{C}(CN)$ e $Tol_2^{\bullet}$ encontrado nos produtos da reacção de AIBN + $Tol-SO_2I$

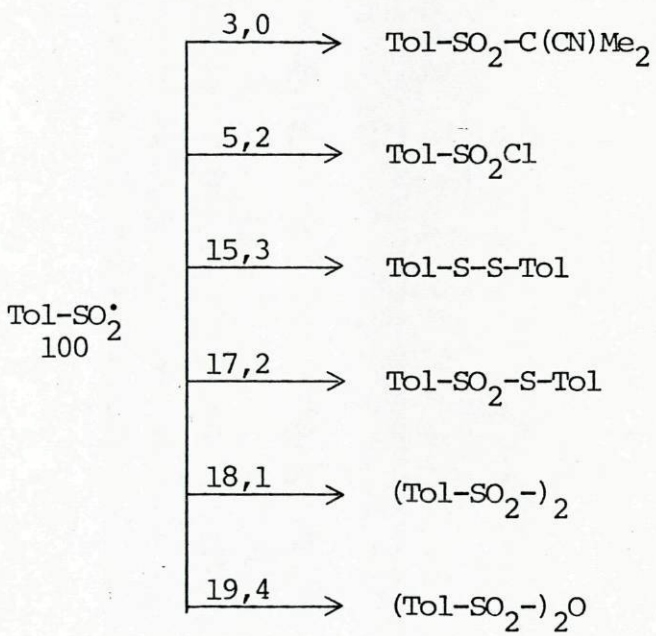
Milimoles de produto		Milimoles de radical $R^{\bullet}$ presentes nos produtos	
		$Me_2\dot{C}(CN)$	$Tol^{\bullet}$
$Me_2C(CN)I$	57,1	57,1	
$[Me_2C(CN)]_2$	12,8	25,6	
$Tol-SO_2-C(CN)Me_2$	1,9	1,9	1,9
$Tol-SO_2Cl$	3,3		3,3
Tol-S-S-Tol	4,9		9,8
$Tol-SO_2-S-Tol$	5,5		11,0
$(Tol-SO_2-)_2$	5,8		11,6
$(TOL-SO_2-)_2O$	6,2		12,4
		84,2	50,0

% de $Me_2\dot{C}(CN)$ presente nos produtos $\frac{84,2}{122,0} = 69,0\%$

% de $Tol^{\bullet}$ presente nos produtos $\frac{50,0}{64,0} = 78,1\%$

O modo como estes radicais (100 mmol) se distribuem pelos produtos da reacção é, em resumo, o seguinte:





A relação entre o número de radicais Tol-$SO_2^{\bullet}$ que dismutam relativamente aos que dimerizam é:

$$(15,3 + 17,2 + 19,4) / 18,1 = 2,87$$

Também o número de radicais 1-ciano-1-metiletilo que removem iodo de iodeto de tosilo é bastante superior aos radicais que dimerizam.

2.2.2 - Decomposição de AIBN na presença de Tol-SO_2Br
Resultados e interpretação

De modo análogo ao referido em 2.2.1, a análise dos produtos da reacção do AIBN na presença de Tol-SO_2Br em CCl_4, permitiu obter os resultados que na tabela 3 se resumem.

Tabela 3 - Produtos da decomposição de AIBN na presença de Tol-SO_2Br em CCl_4

Produtos da reacção	Moles de produtos por 100 moles de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado
$Me_2C(CN)Br$	31,8
$[Me_2C(CN)]_2$	10,0
Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$	6,0
	Moles de produto por 100 moles de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado
Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$	12,0
Tol-SO_2Cl	2,2
Tol-SO_2-S-Tol	9,0
Tol-S-S-Tol	0,3
Tol-SO_2-SO_2-Tol	2,2
$(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$	1,0
Tol-SO_2Br*	35,6

* Que não reagiu

Idêntico balanço do destino dos radicais produzidos conduz a:

- No início

64 mmol de AIBN < > 128 mmol $Me_2\dot{C}(CN)$

64 mmol de Tol-SO_2I < > 64 mmol de Tol-$SO_2^{\bullet}$

- O número de milimoles de radicais $Me_2\dot{C}(CN)$ e Tol-$SO_2^{\bullet}$ encontrado nos produtos está resumido na tabela 4.

Tabela 4 - Número de mmol de radicais $Me_2\dot{C}(CN)$ e $Tol^{\bullet}$ presente nos protos da reacção AIBN + Tol-SO_2Br

Milimoles de produto		Milimoles de radical R$^{\bullet}$ presente nos produtos	
		$Me_2\dot{C}(CN)$	$Tol^{\bullet}$
$Me_2C(CN)Br$	40,7	40,7	
$[Me_2C(CN)]_2$	12,8	25,6	
Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$	7,7	7,7	7,7
Tol-SO_2Cl	1,4		1,4
Tol-SO_2-S-Tol	5,8		11,6
Tol-S-S-Tol	0,2		0,4
Tol-SO_2-SO_2-Tol	1,4		2,8
$(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$	0,6		1,2
Tol-SO_2Br*	22,8		22,8
		74,0	47,9

* Que não reagiu

% de $Me_2\dot{C}(CN)$ presente nos produtos $\frac{74,0}{128,0} = 57,8\%$

% de $Tol^{\bullet}$ presente nos produtos(*) $\frac{47,9}{64,0} = 74,8\%$

O modo como estes radicais (100 mmol) se distribuem pelos produtos da reacção é, em resumo, o seguinte:

$Me_2\dot{C}(CN)$ (100)

- 31,8 → $Me_2C(CN)Br$
- 20,0 → $[Me_2C(CN)]_2$
- 6,0 → $Tol\text{-}SO_2\text{-}C(CN)Me_2$

$Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ (100)

- 12,0 → $Tol\text{-}SO_2\text{-}C(CN)Me_2$
- 2,2 → $Tol\text{-}SO_2Cl$
- 18,0 → $Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$
- 0,6 → $Tol\text{-}S\text{-}S\text{-}Tol$
- 4,4 → $Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol$
- 2,0 → $(Tol\text{-}SO_2\text{-})_2O$
- 35,6 → $Tol\text{-}SO_2Br$

A relação entre o número de radicais $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ que dismutam relativamente aos que dimerizam é

(*) NOTA:

Incluindo $Tol\text{-}SO_2Br$ que não reagiu.

$(9,0 + 0,3 + 1,0) / 2,2 = 4,7$

grosseiramente da mesma ordem de grandeza obtida atrás (2,9)

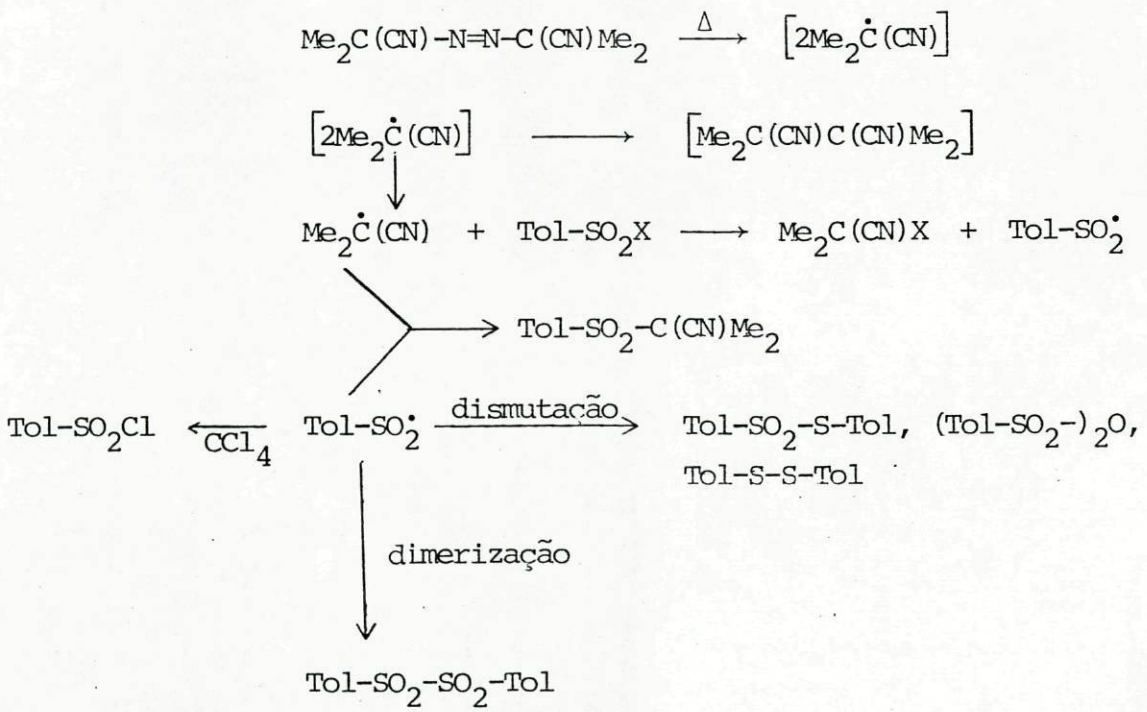
O número de radicais 1-ciano-1-metiletilo que reage com Tol-SO_2Br é também superior ao número de radicais que dimerizam.

2.2.3 - Conclusão

Os produtos da reacção são compatíveis com a intervenção de radicais 1-ciano-1-metiletilo, $Me_2\dot{C}(CN)$, e *p*-toluenossulfonilo, Tol-$SO_2^{\bullet}$, revelando novamente a tendência dos radicais sulfonilo a dismutar. A razão dos radicais que dismutam relativamente aos que dimerizam é da ordem dos 3-4.

Os radicais $Me_2\dot{C}(CN)$, apesar de gerados aos pares a partir de AIBN, mostram maior tendência para reagir com Tol-SO_2X (X=I, Br) removendo halogénio, do que para dimerizar. Aparentemente só dimerizam os radicais $Me_2\dot{C}(CN)$ que não conseguem escapar da gaiola de solvente[203], isto é, cerca de 20%.

O esquema seguinte evidencia o modo de formação dos produtos da reacção:



[ ] Gaiola de solvente

2.2.4 - Pormenores experimentais

2.2.4.1 - Reacção de decomposição de AIBN na presença de $Tol-SO_2I$. Separação e identificação dos produtos

A generalidade das reacções de decomposição do AIBN foi realizada sob atmosfera de azoto, tendo-se utilizado um esquema de montagem semelhante ao já descrito em 1.2.4.1 para as reacções de decomposição do PAT.

Colocaram-se cerca de 200 cm^3 de CCl_4 no balão de 500 cm^3 em que se realizou a reacção. Lentamente, fez-se passar azoto pelo sistema durante cerca de 15 minutos. Depois, pelo funil de sólidos, introduziu-se iodeto de tosilo (18,05g;64,0 mmol) no balão. Aqueceu-se (manta eléctrica) a solução até à dissolução do iodeto (cerca de 10 minutos) e juntou-se o AIBN (10,02g;61,0 mmol). Substituiu-se o funil de sólidos por uma rolha de vidro e manteve-se a mistura em refluxo, com a passagem lenta de azoto, durante cerca de 9 horas.

A solução,depois de arrefecida à temperatura ambiente, foi guardada no frigorífico durante a noite, tendo-se separado 3,84g de produto cristalino que foi recolhido por filtração. O filtrado foi diluido em balão volumétrico a 250,0 cm^3, donde se retiraram 100,0 cm^3 que se guardaram no frigorífico para análise quantitativa que posteriormente se realizou. Os restantes 150 cm^3 foram concentrados e analisados do modo que mais adiante se descreve.

A.1 - Identificação do produto sólido

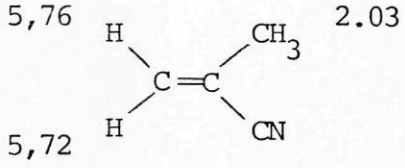
O produto sólido (3,84g), separado da solução da reacção após arrefecimento, foi analisado por IV e CCF, que revelaram tratar-se de uma mistura de anidrido *p*-toluenossulfónico e de di-*p*-tolidissulfona. Não se observou qualquer banda de absorção do grupo -CN. O cromatograma indicava também que a mistura era constituida pelos dois compostos acima citados.

A.2 - Separação e identificação dos produtos presentes na solução de decomposição do AIBN na presença de Tol-SO_2I

Como já se referiu, o filtrado da solução da reacção foi diluído a 250,0 cm^3. Destes, 150,0 cm^3 foram concentrados a cerca de 50 cm^3, que se guardaram no frigorífico durante 24h, tendo-se separado uma pequena quantidade de sólido cristalino agarrada às paredes do matrás. Decantou-se a mistura, separando a solução, a que vamos chamar S_1. Os cristais foram analisados por IV tendo-se verificado que se tratava da mistura de anidrido *p*-toluenossulfónico e de di-*p*-tolildissulfona.

Cerca de 10 cm^3 da solução S_1 foram tratados com Et_3N, numa tentativa de desidroalogenar o derivado iodado $Me_2C(CN)I$, e tornar mais fácil o tratamento posterior da solução.

Verificou-se, no entanto, que o processo não resultou. A solução resultante da adição da Et_3N, após lavagem com HCl 5%, H_2O e secagem, foi analisada por RMN, tendo-se verificado a presença do derivado iodado e a ausência do esperado[204]



Transferiram-se cerca de 25 cm^3 da solução S_1 para um balão de fundo redondo e removeu-se o solvente (evaporador rotativo, à temperatura de 40-45°C para não remover conjuntamente o 2-iodo-2-metilpropanonitrilo, cujo p.e., a 15 mmHg é de 62°C)[120]. Ao resíduo, R_o, adicionaram-se 35 cm^3 de éter de petróleo (40-60°C). Triturou-se e arrefeceu-se a mistura. Obteve-se uma pasta viscosa; decantou-se, separando a solução etérea do resíduo viscoso (R_1). O produto obtido como resíduo após remoção do éter de petróleo desta solução, foi analisado por RMN (solvente CCl_4). Apresentava duas bandas: uma, de maior intensidade, a τ 7,80 ppm (correspondente aos protões de 2-iodo-2-metilpropanonitrilo) e outra, de menor intensidade, a τ 8,50 ppm (correspondente aos protões de tetrametilsuccinonitrilo (TMSN, $Me_2C(CN)C(CN)Me_2$). A presença dos referidos compostos foi confirmada por CCF e ainda por CFG que revelou que o produto iodado era de facto o produto principal, estando o TMSN presente em pequena quantidade.

O resíduo R_1 foi extraído com éter de petróleo. O cromatograma (CFG) desta solução de éter de petróleo revelou a presença de quantidade a-

preciável de 2-iodo-2-metilpropanonitrilo, de tetrametilsuccinonitrilo (em menor quantidade) e vestígios dos restantes componentes da solução da reacção quando analisada nas mesmas condições.

A análise por CFG do resíduo sólido R_2 dissolvido em CCl_4, revelou, como se esperava, que à excepção do 2-iodo-2-metilpropanonitrilo (que estava práticamente ausente) existiam os restantes componentes da solução da reacção.

O resíduo sólido, R_2, (1,4g) foi dissolvido em tetracloreto de carbono/ /metanol (1:1) e os seus componentes foram separados em placas de gel de sílica de 20 × 20 usando benzeno como eluente (modo de proceder análogo ao já descrito em A_1 de 1.2.4.1).

Foi deste modo possível isolar e identificar os seguintes produtos:

Tol-S-S-Tol, Tol-SO_2-S-Tol, TMSN, Tol-SO_3-Me

e ainda um outro produto que posteriormente foi identificado como a sulfona resultante da combinação de radicais Tol-$SO_2^{\bullet}$ com radicais $Me_2\dot{C}(CN)$, isto é, Tol-SO_2-$C(Me_2)(CN)$ (ver A.3).

Estes produtos foram identificados por comparação dos respectivos espectros de IV e RMN de outras amostras dos mesmos produtos por nós sintetizados em reacções que mais adiante se referirão.

Ao identificar cada uma das bandas do cromatograma (CFG) da solução da reacção com os produtos obtidos na CCF de R_2, verificou-se que nessa solução o Tol-SO_3-Me estava ausente, o que nos levou a pensar que o Tol-SO_3-Me poderia ter resultado da reacção de restos de Tol-SO_2I com MeOH usado na dissolução de R_2.

Tentando isolar mais algum dos produtos presentes na solução da reacção, realizou-se uma CFG preparativa dos restantes 15 cm^3 da solução concentrada da reacção S_1, depois de nova concentração a cerca de 5 cm^3, reproduzindo as condições de análise cromatográfica utilizadas na cromatografia qualitativa (ver figura 1).

Além dos produtos já isolados na CCF, só foi possível isolar e idenficar mais o cloreto de tosilo. Não se detectou em nenhuma das fracções recolhidas, quer no espectro de IV quer no de RMN, qualquer evidência para a presença de Tol-SO_3-Me.

A colheita das diversas fracções foi feita ligando o terminal de saída do cromatógrafo por um tubo de polietileno a um outro de vidro de ponta afilada que mergulhava em tubos de vidro com CCl_4 arrefecido.

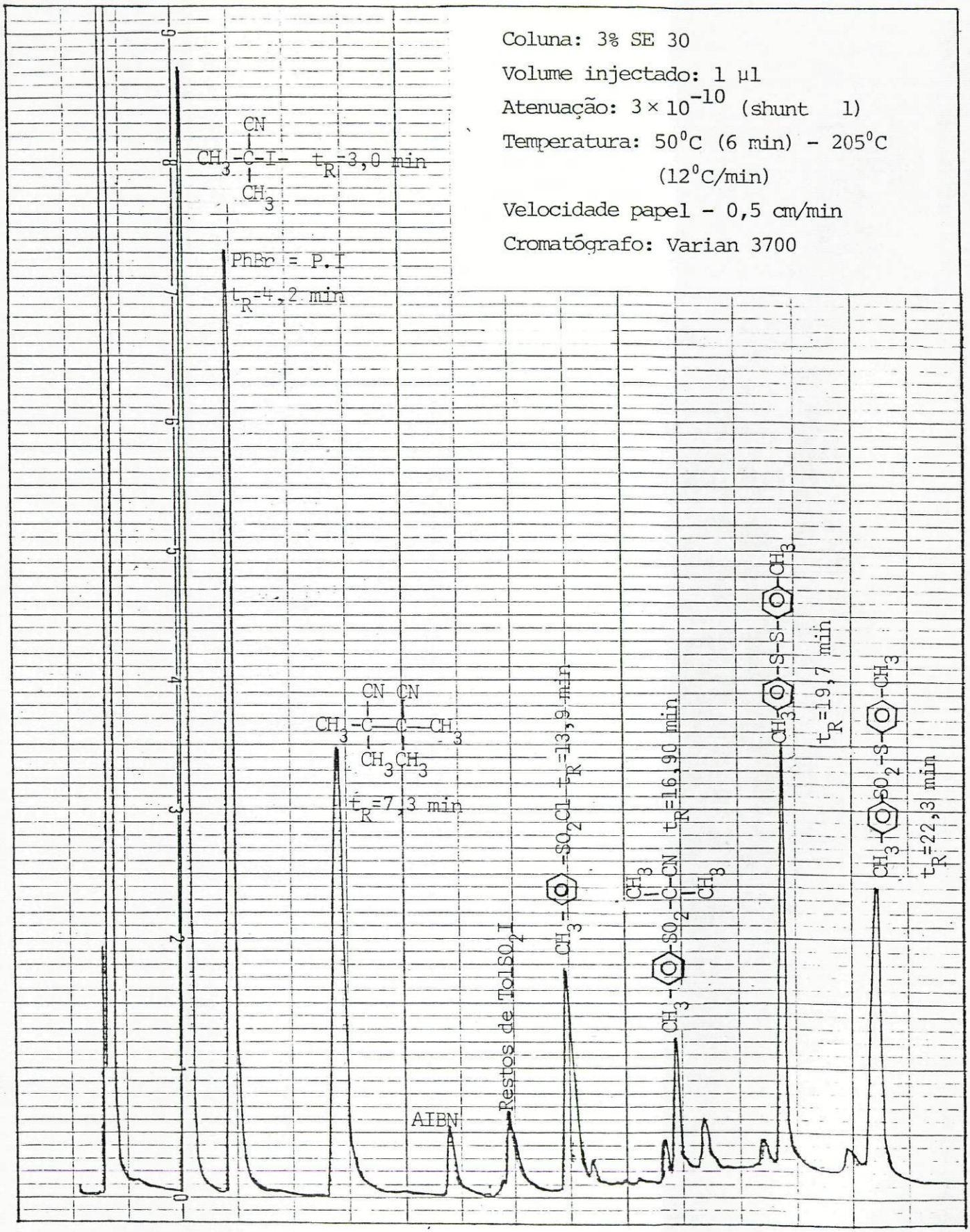


Figura 1 - Cromatograma da solução da reacção de iodeto de tosilo e azoisobutinonitrilo em tetracloreto de carbono à ebulição, com bromobenzeno usado como padrão interno na análise quantitativa da mesma solução

Depois de recolhidas as diferentes fracções, injectava-se nova quantidade (100 µl) da solução da reacção, e seguindo o traçado do cromatograma, recolhia-se cada uma das frações no tubo de vidro correspondente. No final (10 colheitas) as soluções foram analisadas por espectrometria de RMN e IV.

Como os dois primeiros produtos ($Me_2C(CN)I$ e TMSN) já haviam sido isolados e identificados, não foram recolhidos de novo nesta análise.

Foi por este processo possível isolar e identificar os produtos: $Tol-SO_2Cl$, $Tol-SO_2-C(CN)Me_2$, Tol-S-S-Tol e $Tol-SO_2-S-Tol$.

Como já se referiu, a identificação destes compostos foi feita com base nos espectros de IV e RMN e por comparação dos respectivos espectros com amostras dos produtos sintetizados por outros processos já descritos na literatura.

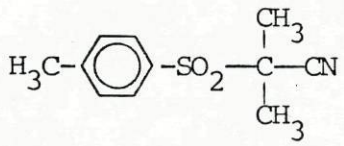
Salienta-se, no entanto, a preparação da sulfona $Tol-SO_2-C(CN)Me_2$ em que surgiram algumas dificuldades.

A.3 - Preparação e identificação da 1-ciano-1-metiletil-*p*-tolil-sulfona

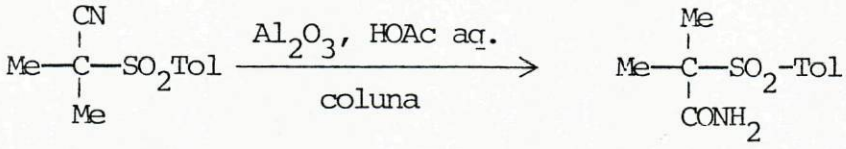
O espectro de IV de um dos produtos, que vamos designar por X, da reacção de $Tol-SO_2I$ e AIBN isolados por CCF e CFG preparativas apresentava bandas de absorção intensas a 1150 cm^{-1} e 1305 cm^{-1} indicativas da presença do grupo $-SO_2-$.

Apresentava, também, uma banda a 2240 cm^{-1}, correspondente ao grupo -CN.

O facto levou-nos a suspeitar que poderia tratar-se da sulfona resultante da combinação de radicais $Tol-SO_2^{\bullet}$ e $(CN)\dot{C}Me_2$ e, com efeito, o espectro de RMN do referido composto (dissolvido em CCl_4 + $CDCl_3$) era compatível com a estrutura



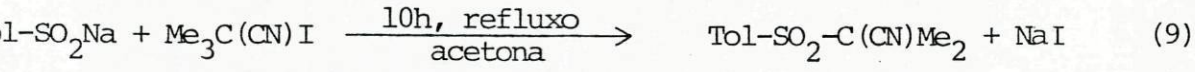
A formação deste composto, havia já sido referida por Corrêa[120], que no estudo dos produtos da reacção de $Tol-SO_2I$ com AIBN isolou, por cromatografia em coluna de alumina, o correspondente derivado amido, que considerou ter-se formado por hidrólise durante o processo de análise na coluna cromatográfica:



(8)

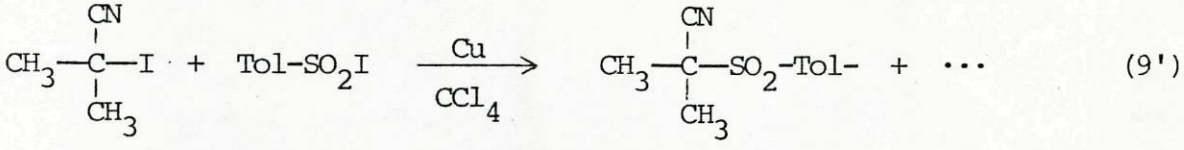
Tornava-se, portanto, indispensável a síntese de X por outro processo para confirmar a estrutura proposta.

Em primeiro lugar, tentou-se sintetizar X pelo método de Shriner e colaboradores[205], através da reacção



(9)

Não resultou. Obteve-se o produto inicial. Realizou-se, então, a reacção:



(9')

Uma mistura de iodeto de tosilo (19,7g, 70 mmol), 1-iodo-1-metil-propanonitrilo (13,6g, 70 mmol), bronze de cobre (8,9g, 140 mmol) e tetracloreto de carbono (150 cm^3), foi agitada (agitação magnética) e aquecida em refluxo e atmosfera de azoto, durante 6 horas. A mistura foi filtrada a quente. Do filtrado, após arrefecimento no frigorífico durante dois dias, separou-se um sólido, que se recolheu por filtração (3,68g) e analisou por IV. Era uma mistura de anidrido *p*-toluenossulfónico e de di-*p*-tolildissulfona, estando ausente a banda correspondente ao grupo -CN (2240 cm^{-1}).

A análise por CCF e CFG do filtrado desta última filtração revelou que um dos principais produtos da reacção tinha o mesmo tempo de retenção que X. Além de X, os produtos presentes na solução em quantidade significativa poderiam ser (pelos seus tempos de retenção) $Me_2C(CN)I$, $Tol\text{-}SO_2Cl$ e $Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$.

Concentrou-se a solução a cerca de 40 cm^3, e realizou-se uma cromatografia em coluna de gel de sílica.

Recolheram-se fracções de cerca de 50 cm^3 (20 fracções) e usaram-se como eluentes sucessivamente, os seguintes solventes: éter de petróleo (60°-80°C) - 400 cm^3; éter de petróleo (60°-80°C)/benzeno (1:1) - 450 cm^3; benzeno - 350 cm^3.

A colheita das diversas fracções foi acompanhada por CFG, tendo sido possível separar $Tol\text{-}SO_2Cl$, $Me_2C(CN)I$, $Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$ e finalmente o pro-

duto com o mesmo tempo de retenção de X.

Reunidas todas as fracções que analisadas por CFG continham apenas esse produto, removeu-se o solvente,benzeno, recristalizou-se o produto dissolvendo-o na mínima quantidade de $CHCl_3$ e precipitando-o com éter de petróleo (40^0-60^0C) (m = 1,1g; 5,0 mmol 7,1%). Convém, no entanto, salientar que não se realizou uma análise mais precisa do rendimento desta reacção em qualquer dos produtos (por CFG), pelo que o referido rendimento de 7,1% diz respeito apenas ao produto recolhido por cromatografia em coluna, nas condições já citadas .

Os espectros de IV e RMN deste produto recristalizado mostraram-se coincidentes com os respectivos espectros do composto X obtido na reacção de Tol-SO_2I + AIBN.

O espectro de IV, em nujol, (fig. 2) apresenta entre outras as seguintes bandas:

Características aromáticas:

- Vibração do esqueleto da molécula - 1590 cm^{-1} (m) e 1490 cm^{-1} (f).
- Deformação CH (fora do plano):

  dois hidrogénios adjacentes - 815 cm^{-1} (F)
- Zona dos 1225-950 cm^{-1}:

  substituição 1,4 - 1185 cm^{-1} (f), 1080 cm^{-1} (m) e 1015 cm^{-1} (f).

Características não aromáticas:

- Vibração linear em CN - 2240 cm^{-1} (f)
- Vibração linear em SO_2 - 1305 cm^{-1} 3 bandas (F) e 1150 cm^{-1} 2 bandas (F).

O espectro de RMN em CCl_4 + $CDCl_3$, figura 3, é compatível com a estrutura esperada:

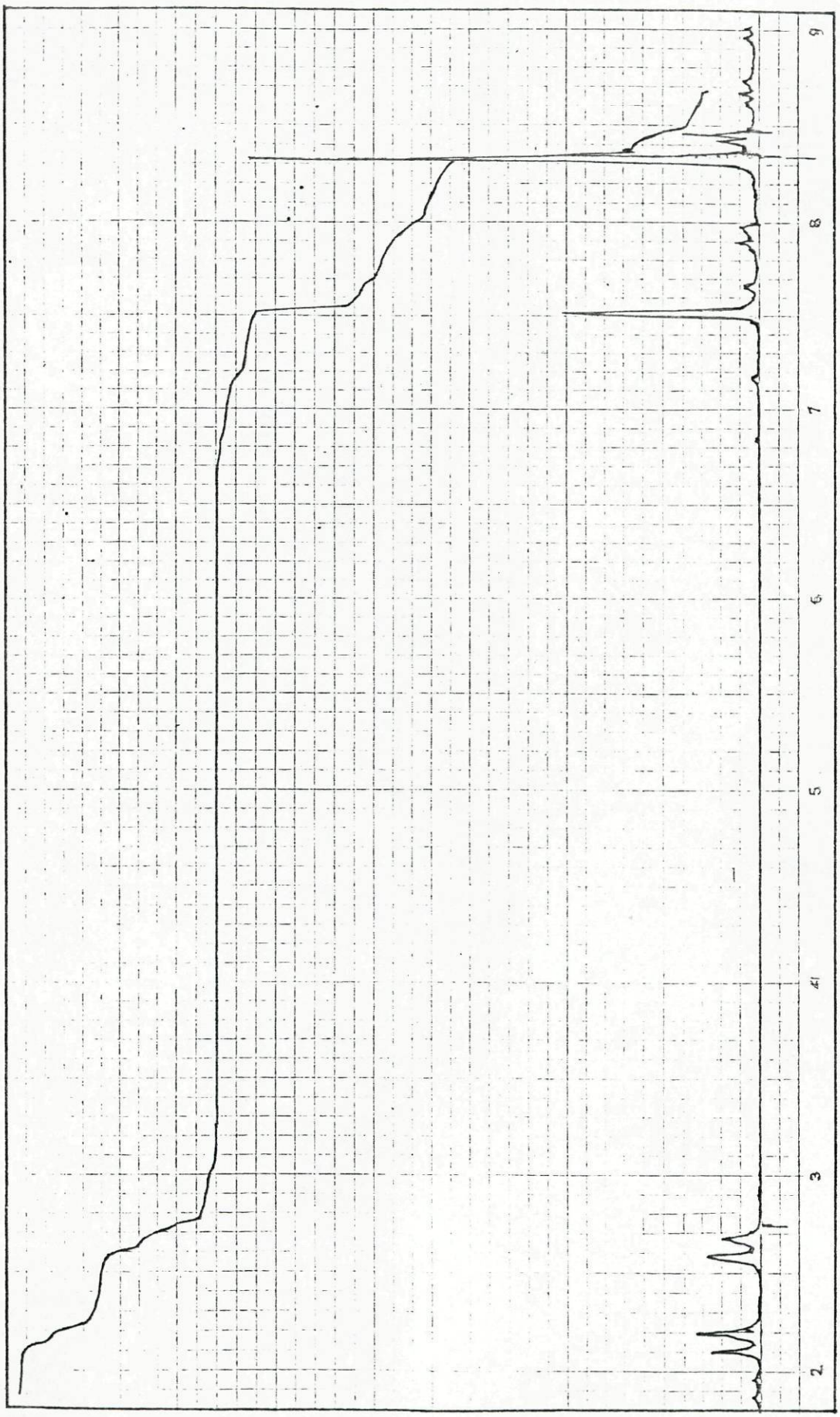


Figura 3 - Espectro de RMN de 1-ciano-1-metiletil - *p*-tolilsulfona em CCl_4 + $CDCl_3$

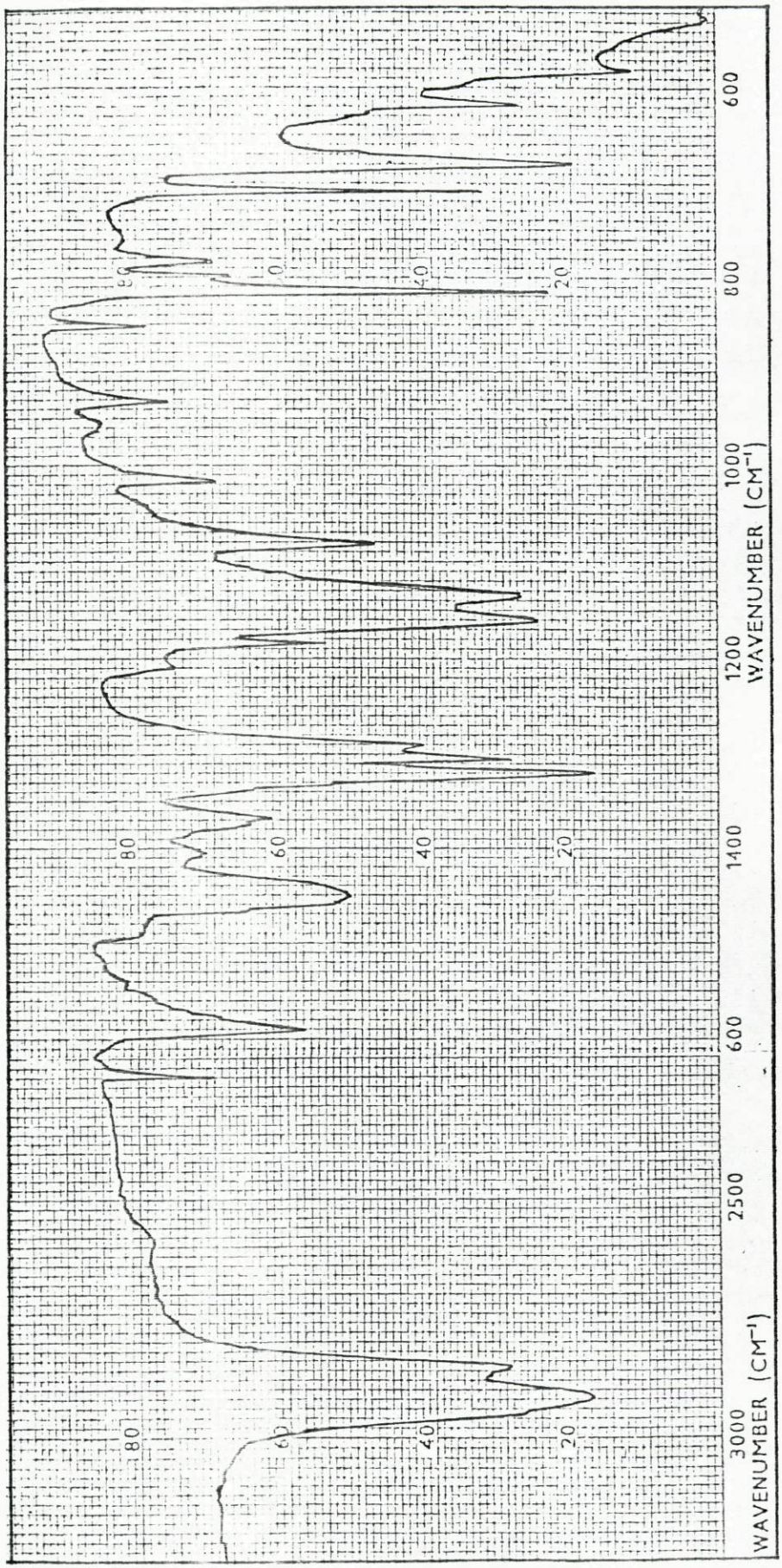
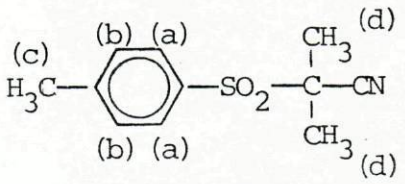


Figura 2 - Espectro de IV de 1-ciano-1-metiletil - *p*-tolilsulfona em nujol



Protões	τ (ppm)	J (cps)	Intensidade relativa nº de protões	tipo de banda
a	2,14	9,0	2	Dupla
b	2,62	9,0	2	Dupla
c	7,51	--	3	Simples
d	8,32	--	6	Simples

2.2.4.2 - Reacção de decomposição de AIBN na presença de $Tol-SO_2Br$. Identificação dos produtos

O modo de proceder foi idêntico ao já referido em 2.2.4.1, para a decomposição de AIBN na presença de $Tol-SO_2I$.

Usaram-se 10,50g (64 mmol) de AIBN e 15,05g (64 mmol) de $Tol-SO_2Br$ em 200 cm^3 de CCl_4.

Da mistura da reacção, após arrefecimento no frigorífico durante dois dias, separou-se um sólido (0,64g) cuja análise por IV e CCF revelou tratar-se de uma mistura de anidrido *p*-toluenossulfónico e de di-*p*-tolildissulfona.

A análise por CFG do filtrado da mistura donde se separou o sólido, mostrou a presença de $Me_2C(CN)Br$, TMSN, $Tol-SO_2Cl$, $Tol-SO_2-C(CN)Me_2$, Tol-S-S-Tol, $Tol-SO_2-S-Tol$ e ainda $Tol-SO_2Br$ que não reagiu.

2.2.4.3 - Decomposição de AIBN na presença de Tol-SO_2I. Análise quantitativa dos produtos formados

B.1 - Análise quantitativa do produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento

Como já se referiu, o produto sólido (3,84g) separado da mistura da reacção após arrefecimento era uma mistura de anidrido *p*-tolulenossulfónico e de di-*p*-tolildissulfona.

A quantidade do referido anidrido sulfónico, presente no sólido, foi avaliada do modo usual[118,175], isto é, por transformação no derivado fenilamónio correspondente, por reacção com anilina em benzeno:

$$\text{Tol-SO}_2\text{-O-SO}_2\text{-Tol} + 2\text{PhNH}_2 \longrightarrow \text{Tol-SO}_2\text{NHPh} + \text{Tol-SO}_3^{-}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{Ph} \qquad (10)$$

Do tratamento de 1,0g do sólido em estudo (em 80 cm^3 de benzeno) com anilina (2 cm^3), resultaram 0,43g (1,62 mmol) de *p*-toluenossulfonato de fenilamónio, identificado por comparação do respectivo espectro de IV com o de igual produto sintetizado a partir de anilina e ácido *p*-toluenossulfónico. Esta massa de derivado fenilamónio corresponde a 2,03g; 6,2 mmol de anidrido *p*-toluenossulfónico, na totalidade (3,84g) da mistura sólida obtida; os restantes 1,81g correspondem a di-*p*-tolildissulfona (5,8 mmol).

B.2 - Análise quantitativa da solução

A análise quantitativa da solução foi realizada por CFG, pelo método do padrão interno, já referido em 1.3.7.2.

Após comparação dos cromatogramas da solução da reacção e de soluções que continham $Me_2C(CN)I$, TMSN, Tol-SO_2Cl, Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$, Tol-S-S-Tol e Tol-SO_2-S-Tol em concentrações conhecidas, obteve-se uma primeira indicação das concentrações destes compostos na solução da reacção. Com base nestas concentrações, preparou-se uma solução padrão de $Me_2C(CN)I$ (113,28mg), PhBr (69,22mg usado como PI), TMSN (44,88mg), Tol-SO_2Cl (15,76mg),

$Tol-SO_2-C(CN)Me_2$ (14,74mg), Tol-S-S-Tol (17,26mg), $Tol-SO_2-S-Tol$ (25,29mg) em 5,0 cm^3 de CCl_4. Esta solução foi analisada por CFG. A partir das áreas das bandas cromatográficas correspondentes ao PhBr (usado como padrão interno) e a cada um dos diferentes componentes X da mistura, calcularam-se os respectivos factores de correcção aproximados, F_X, com base na equação (11)

$$F_X = \frac{m_X}{m_P} \cdot \frac{A_P}{A_X} \qquad (11)$$

tendo-se obtido os seguintes valores para F_X:

X =	$Me_2C(CN)I$	TMSN	$Tol-SO_2Cl$	$Tol-SO_2C(CN)Me_2$	Tol-S-S-Tol	$Tol-SO_2-S-Tol$
F_X =	2,48	0,79	1,16	0,80	1,02	1,02

Seguidamente analisaram-se 5,0 cm^3 da solução problema (aos quais se adicionaram 75,68mg de PhBr). A partir dos valores A_X/A_P obtidos para esta solução, e dos factores de correcção aproximados atrás mencionados, determinámos [pela equação (11)] as massas aproximadas de cada componente X presente nos 5,0 cm^3 da solução da reacção. Com estes valores, preparou-se nova solução padrão de composição conhecida:

$Me_2C(CN)I$ (433,44mg); PhBr (152,92mg); TMSN (75,44mg); $Tol-SO_2Cl$ (22,00mg); $Tol-SO_2C(CN)Me_2$ (23,52mg); Tol-S-S-Tol (50,44mg); $Tol-SO_2-S-Tol$ (53,16mg); solvente - CCl_4; volume da solução - 10,0 cm^3.

Analisou-se cromatograficamente esta solução e compararam-se os resultados com os da análise de 10,0 cm^3 da solução da reacção (aos quais se adicionaram 151,36mg de PhBr). A tabela 5 resume os resultados obtidos.

Os cromatogramas das duas soluções eram muito semelhantes (no que se refere às bandas dos compostos comuns) o que mostra a semelhança da composição quantitativa dos diversos componentes, nestas duas soluções. Por este facto, foi a partir desta última solução padrão que se determinaram novos factores de correcção, a partir dos quais se determinaram as massas corrigidas dos diferentes componentes na solução da reacção. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 6.

Tabela 5 - Áreas das bandas cromatográficas da solução padrão e da solução da reacção

Solução	PI A_P	$Me_2C(CN)I$		TMSN		$Tol-SO_2Cl$		$Tol-SO_2C(CN)Me_2$		Tol-S-S-Tol		$Tol-SO_2-S-Tol$	
		A	A/A_P	A	A/A_P	A	A/A_P	A	A/A_P	A	A/A_P	A	A/A_P
	18008	19400	1,077	12192	0,677	1940	0,108	3566	0,198	5582	0,310	5076	0,282
Padrão	17096	20020	1,171	11787	0,689	2009	0,118	3008	0,176	5879	0,344	5579	0,326
			1,124		0,683		0,113		0,187		0,327		0,304
	18230	21090	1,157	13109	0,719	2481	0,136	2430	0,133	5702	0,313	6508	0,357
Da reacção	16586	19383	1,167	8920	0,538	2003	0,121	2207	0,133	5283	0,319	5636	0,340
			1,162		0,629		0,129		0,133		0,315		0,348

Tabela 6 - Massas (em mg) dos componentes X em 10,0 cm^3 da solução da reacção de AIBN + Tol-SO_2I e factores de correcção usados na sua determinação

X	M_X	F_X
$Me_2C(CN)I$	445,6	2,53
TMSN	68,7	0,72
Tol-SO_2Cl	24,9	1,28
Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$	16,6	0,83
Tol-S-S-Tol	48,4	1,01
Tol-SO_2-S-Tol	60,7	1,15

A composição da solução da reacção (250,0 cm^3) é, em resumo, a seguinte:

$Me_2C(CN)I$ 57,1 mmol (46,8% de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado)

TMSN 12,6 mmol (10,3% de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado)

Tol-SO_2-$C(CN)Me_2$ 1,9 mmol (1,6% de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado; 3,0% de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado)

Tol-SO_2Cl 3,3 mmol (5,2% de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado)

Tol-S-S-Tol 4,9 mmol (7,7% de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado)

Tol-SO_2-S-Tol 5,5 mmol (8,6% de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado)

As condições em que foram realizadas as análises cromatográficas, acabadas de referir, foram as seguintes:

- Coluna: 3% SE 30, Chrom. W, 100/120 mesh, 1,5m × $\frac{1"}{8}$, aço inox
- Volume injectado: 1 µl
- Atenuação: 3×10^{-10} (shunt 1)

- Temperatura: 50° (6 min) → 205°C (12°C/min)
- Velocidade do papel: 0,5 cm/min
- Cromatógrafo: Varian Aerograph modelo 3700
- Integrador electrónico: Perkin-Elmer M-2
- Registador: Varian Modelo 9176

O cromatograma foi já apresentado na pág. 223, figura 1.

2.2.4.4 - Decomposição do AIBN na presença de brometo de tosilo. Análise quantitativa dos produtos formados

C.1 - Análise quantitativa do produto sólido separado da mistura da reacção após arrefecimento

Como já se referiu, este produto (m = 0,64g) era uma mistura de anidrido *p*-toluenossulfónico e de di-*p*-tolildissulfona. As quantidades destes componentes presentes no referido composto foram determinadas do modo já descrito em 2.2.4.3, tendo-se encontrado os seguintes valores:

0,21g (0,64 mmol; 1% de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado) de anidrido

0,43g (1,38 mmol; 2,2% de Tol-$SO_2^{\bullet}$ usado) de dímero

C.2 - Análise quantitativa da solução

A análise quantitativa desta solução foi realizada por CFG por comparação com soluções padrões de composição cada vez mais próxima da solução problema, do modo já descrito em B.2, tendo-se obtido os seguintes resultados:

$Me_2C(CN)Br$	40,7 mmol (31,8% de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado)
TMSN	12,8 mmol (10% de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado)
$Tol\text{-}SO_2C(CN)Me_2$	7,7 mmol (6% de $Me_2\dot{C}(CN)$ usado; 12% de $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ usado)
$Tol\text{-}SO_2Cl$	1,4 mmol (2,2% de $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ usado)
$Tol\text{-}SO_2Br$	22,8 mmol (35,6% de $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ usado)
Tol-S-S-Tol	0,2 mmol (0,3% de $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ usado)
$Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$	5,8 mmol (9,1% de $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ usado)

As condições em que se realizaram estas análises cromatográficas, foram as seguintes:

- Coluna: 5% OV 101 100/120 mesh chrom GHP $\frac{1"}{8}$ × 50 cm, aço inox
- Volume injectado: 0,5 µl
- Atenuação: 16×10^{-10}
- Temperatura: 36°C (3min) - 36-200°C (12°C/min)
- Cromatógrafo - Varian-Aerograph modelo 3700
- Registador - Varian modelo 9176
- Integrador: electrónico Perkin Elmer M-2

Os tempos de retenção bem como os factores de correcção, calculados a partir da solução padrão de composição aproximada da solução problema, analisados no mesmo dia e nas mesmas condições, e que permitiram determinar as concentrações da solução da reacção nos respectivos componentes, apresentam-se em seguida:

$Me_2C(CN)Br$	t_R = 2,1 min	F_C = 1,78
$PhBr^{(*)}$	t_R = 5,7 min	---
TMSN	t_R = 6,9 min	F_C = 0,57
$Tol\text{-}SO_2Cl$	t_R = 12,0 min	F_C = 0,91
$Tol\text{-}SO_2Br$	t_R = 13,2 min	F_C = 1,48
$Tol\text{-}SO_2C(CN)Me_2$	t_R = 15,1 min	F_C = 0,90
Tol-S-S-Tol	t_R = 18,5 min	F_C = 0,94
$Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$	t_R = 22,1 min	F_C = 0,88

(*) NOTA:

Usado como padrão interno (solução 6,133 mg/cm^3).

2.3 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo por radicais 1-ciano-1-metiletilo

2.3.1 - Introdução

Verificou-se que a velocidade de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo por radicais fenilo era independente da natureza do substituinte presente no anel aromático do halogeneto. Como já se referiu, a elevada velocidade das referidas reacções, só por si, poderá justificar a ausência de selectividade observada.

A rapidez destas reacções foi confirmada em estudos muito recentes de espectroscopia de RPE, realizados por C. Chatgilialoglu[206], que conduziram ao seguinte valor de velocidades específicas $k_{Cl} = 2 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$, para a reacção:

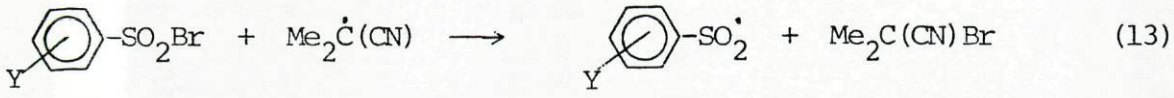
$$Ph\text{-}CH_2\text{-}SO_2Cl + Ph^{\bullet} \longrightarrow Ph\text{-}CH_2\text{-}SO_2^{\bullet} + PhCl \qquad (12)$$

Mas qual será o comportamento dos mesmos brometos de arenossulfonilo estudados com o radical fenilo, em reacções com radicais menos reactivos?

O radical terciário 1-ciano-1-metiletilo, estabilizado por deslocalização, deverá ser um radical muito menos reactivo do que o radical fenilo.

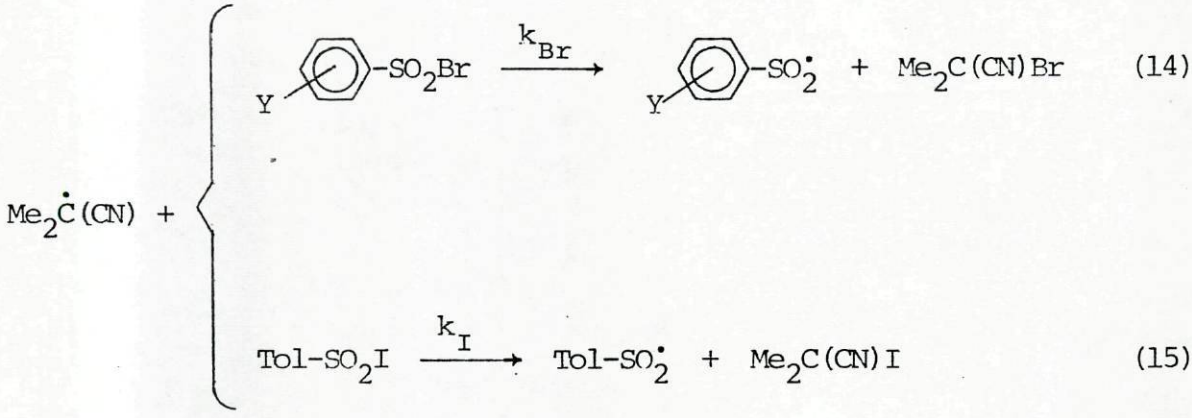
No que se refere a reacções de remoção de halogénio, verifica-se por exemplo, que os radicais 1-ciano-1-metiletilo não reagem com iodeto de isopropilo[143] enquanto que os radicais fenilo removem rapidamente iodo do referido substracto[177] ($k = 1{,}1 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$, a 45°C).

Será que a velocidade de formação dos radicais arenossulfonilo, em reacções de remoção de bromo dos correspondentes brometos de arenossulfonilo (equação 13), permanece independente das características dadoras ou atraídoras de electrões dos substituintes presentes no anel, como se verificou nas reacções com radicais fenilo?



(13)

Determinaram-se, então, reactividades relativas em reacções de competição do tipo:



(14)

(15)

usando a seguinte expressão

$$\frac{k_{Br}}{k_I} = \frac{\log\left(1 - \frac{|Me_2C(CN)Br|}{|Ar\text{-}SO_2Br|_0}\right)}{\log\left(1 - \frac{|Me_2C(CN)I|}{|Tol\text{-}SO_2I|_0}\right)} \qquad (16)$$

2.3.2 - Resultados obtidos

Os resultados obtidos nas reacções de competição do tipo (14) e (15) e usando a equação cinética (16), de radicais 1-ciano-1-metiletilo resultantes da decomposição térmica (70°C) de azoisobutironitrilo (AIBN), encontram-se resumidos na tabela 7.

Tabela 7 - Reactividades relativas k_{Br}/k_{I} de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo por radicais $Me_2\dot{C}(CN)$ em benzeno a 70°C

Y em Y-C_6H_4-SO_2Br	k_{Br}/k_{I}	desvio padrão	nº de ensaios
p-MeO	0,13	0,03(22%)	10
p-Me	0,15	0,01(7%)	7
H	0,08	0,01(12%)	6
p-Cl	0,11	0,02(18%)	12

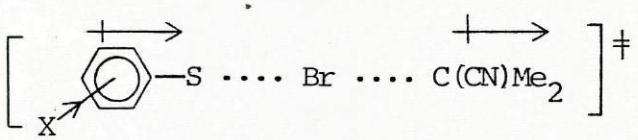
Analisem-se os resultados obtidos, em função das constantes σ e σ^+ dos substituintes.

X	k_{Br}/k_{I}	log r	σ^+	σ	
p-MeO	0,13	-0,886	-0,76	-0,27	
					$\rho^+ = -0,17$
p-Me	0,15	-0,824	-0,31	-0,17	$r = 0,58$
H	0,08	-1,097	0	0	$\rho = -0,27$
					$r = 0,51$
p-Cl	0,11	-0,959	+0,11	+0,23	

2.3.3 - Interpretação dos resultados

Embora o efeito polar dos substituintes se manifeste de uma forma irregular, é de salientar que, como se esperava, o radical 1-ciano-1-metil etilo ($\rho^+ = -0,17$) se mostra mais selectivo do que o radical fenilo ($\rho^+ = 0,01$). De salientar também a tendência manifestada para um sinal negativo de ρ, certamente resultante da sobreposição dos efeitos polares dos substituintes no estado de transição e no estado inicial.

Com efeito, de acordo com o carácter electrófilo dos radicais 1--ciano-1-metiletilo, era de prever que a velocidade da reacção aumentasse com a introdução de substituintes dadores de electrões no anel do halogeneto (estado de transição polarizado)



conduzindo assim a um valor negativo de ρ.

E se a introdução desses substituintes (dadores de electrões) vai enfraquecer a energia de dissociação da ligação S-Br dos brometos de arenos sulfonilo, à semelhança do que se passa nas ligações C-H benzílica, será de esperar que a velocidade de remoção de bromo aumentasse com a introdução desses substituintes. Quer dizer, a consideração do efeito polar dos substituintes no estado inicial levava igualmente a prever um valor negativo para ρ.

2.3.4 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais 1-ciano-1-metiletilo

2.3.4.1 - Introdução

Na generalidade das reacções de competição realizadas, foram utilizadas proporções estequiométricas de halogenetos, variáveis entre 1 e 2 mmol de brometo de arenossulfonilo e 0,25 mmol de Tol-SO_2I para 0,20 mmol de AIBN (num volume de solução de 5,0 cm^3). A necessidade de usar uma quantidade de brometo de sulfonilo pelo menos 6 vezes superior à quantidade de iodeto de sulfonilo utilizado surgiu do facto de se ter verificado, ao usar proporções estequiométricas aproximadas dos dois halogenetos, que as quantidades de $Me_2C(CN)I$ e $Me_2C(CN)Br$ formados eram bastante diferentes.

Pensou-se utilizar na reacção de referência (15) um outro derivado iodado que fosse menos reactivo que Tol-SO_2I nestas reacções. Experimentou-se iodobenzeno e iodeto de isopropilo, tendo-se verificado que nas condições experimentais utilizadas (0,5 mmol de produto iodado, 0,5 mmol de brometo de arenossulfonilo, 0,38 mmol de AIBN) os radicais 1-ciano-1-metiletilo não removem iodo nem do iodobenzeno nem do iodeto de isopropilo. A simultânea facilidade com que os referidos radicais removem iodo do iodeto de tosilo, prova quão fraca é a ligação S-I, quando comparada com a ligação C-I.

Pensou-se na possibilidade de comparar as reactividades de vários iodetos de arenossulfonilo relativamente à remoção de bromo de $CBrCl_3$. Verificou-se no entanto (por CFG) que a quantidade de $Me_2C(CN)Br$ formada era insignificante. A não ocorrência destas remoções havia já sido observada por Ford e Waters[143] em 1952. Estes investigadores referem que não encontraram reacção significativa entre os radicais 1-ciano-1-metiletilo e brometo de *n*-butilo, iodeto de isopropilo, iodeto de benzilo ou iodobenzeno.

A decomposição térmica do AIBN segue uma lei cinética de primeira ordem[207]. A velocidade de decomposição é praticamente independente da natureza do solvente. O período de semi-transformação ($T_{1/2}$) é de 4,8 horas a 70°C[208].

As reacções de competição foram realizadas durante 30 horas (cerca de $6T_{1/2}$) por se ter verificado, por CCF e CFG, ser tempo suficiente para desaparecimento do AIBN. Apresentam-se em seguida os resultados obtidos nas referidas reacções de competição.

2.3.4.2 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

Nº	Me-O-C$_6$H$_4$-SO$_2$Br		Tol-SO$_2$I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	334,34	1,33	72,56	0,26	0,089
2	477,34	1,90	73,90	0,26	0,15
3	500,77	1,99	72,24	0,26	0,14
4	568,67	2,26	71,54	0,25	0,083
5	390,05	1,55	72,96	0,26	0,15
6	465,44	1,85	73,13	0,26	0,15
7	379,92	1,51	70,42	0,25	0,085
8	395,56	1,57	74,38	0,26	0,10
9	510,84	2,03	73,78	0,26	0,15
10	532,96	2,12	75,25	0,27	0,17

$$r_I^{Br} = r_{Tol\text{-}SO_2I}^{p\text{-}MePC_6H_4SO_2Br} = 0,13 \pm 0,03 \ (23\%)$$

2.3.4.3 - Competições entre brometo de tosilo e iodeto de tosilo

Nº	Tol-SO$_2$Br		Tol-SO$_2$I		r_I^{Br}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	438,28	1,86	74,00	0,26	0,15
2	430,26	1,83	73,54	0,26	0,15
3	428,05	1,82	73,25	0,26	0,14
4	428,88	1,82	71,00	0,25	0,15
5	366,00	1,56	72,72	0,26	0,14
6	371,58	1,58	76,36	0,27	0,16
7	493,82	2,10	72,32	0,26	0,18

$$r_I^{Br} = r_{Tol\text{-}SO_2I}^{Tol\text{-}SO_2Br} = 0,15 \pm 0,01 \ (7\%)$$

2.3.4.4 - Competições entre brometo de benzenossulfonilo e iodeto de tosilo

	$Ph-SO_2Br$		$Tol-SO_2I$		r_I^{Br}
Nº	mg	mmol	mg	mmol	
1	323,55	1,46	73,25	0,26	0,077
2	293,26	1,32	73,58	0,26	0,070
3	401,18	1,81	73,04	0,26	0,089
4	431,11	1,94	72,52	0,26	0,090
5	418,52	1,89	72,52	0,26	0,085
6	385,34	1,74	73,06	0,26	0,071

$r_I^{Br} = r_{Tol-SO_2I}^{Ph-SO_2Br} = 0,08 \pm 0,01$ (13%)

2.3.4.5 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo e iodeto de tosilo

	$p-Cl-C_6H_4SO_2Br$		$Tol-SO_2I$		r_I^{Br}
Nº	mg	mmol	mg	mmol	
1	379,72	1,48	74,92	0,26	0,14
2	407,85	1,59	74,27	0,26	0,15
3	389,56	1,52	75,12	0,27	0,13
4	385,18	1,50	70,62	0,25	0,13
5	514,69	2,01	74,84	0,26	0,075*
6	519,94	2,03	73,58	0,26	0,12
7	470,78	1,84	74,46	0,26	0,10
8	442,67	1,73	76,09	0,27	0,073*
9	396,04	1,55	77,84	0,28	0,079
10	397,90	1,55	75,72	0,27	0,11
11	374,29	1,46	70,76	0,25	0,090
12	516,70	2,02	71,97	0,25	0,079

$r_I^{Br} = r_{Tol-SO_2I}^{p-Cl-C_6H_4SO_2Br} = 0,11 \pm 0,03$ (27%)

$= 0,11 \pm 0,02$ (18%) se se desprezarem os dois resultados assinalados com asterisco que mais se afastam da média.

2.3.5 - Pormenores experimentais e cálculos

2.3.5.1 - Reacções de competição

O modo como as reacções de competição foram realizadas foi idêntico ao já descrito em 1.3.7.1 para as reacções de competição com o radical fenilo realizadas sob atmosfera de azoto.

Os tubos de reacção foram colocados em banho-termóstato a 70°C durante 30 horas.

No final da reacção, os tubos eram arrefecidos até a temperatura ambiente e guardados na arca congeladora até serem analisados.

Adicionava-se-lhes, então, 5,0 cm^3 de solução benzénica de padrão interno (clorobenzeno 2,6 mg/cm^3).

2.3.5.2 - Cálculos e reactividades relativas

As concentrações de $Me_2C(CN)Br$ e $Me_2C(CN)I$ presentes nas soluções no final das reacções de competição, foram determinadas por CFG, pelo método do padrão interno, a partir das áreas das bandas cromatográficas correspondentes aos referidos compostos e ao padrão interno, depois de calculados os apropriados factores de correcção (modo de proceder já pormenorizado em 1.3.7.2 referente às competições com radicais fenilo).

Os factores de correcção encontrados foram em média 2,89 ± 0,36 para o derivado bromado e 3,41 ± 0,13 para o derivado iodado.

Todas as análises cromatográficas das soluções foram realizadas no mesmo dia e nas mesmas condições que as soluções padrões de composição aproximada que permitiram calcular os factores de correcção utilizados na determinação das concentrações de $Me_2C(CN)Br$ e $Me_2C(CN)I$ presentes nas soluções problemas.

Na figura 4, está representado um cromatograma tipo destas reacções de competição.

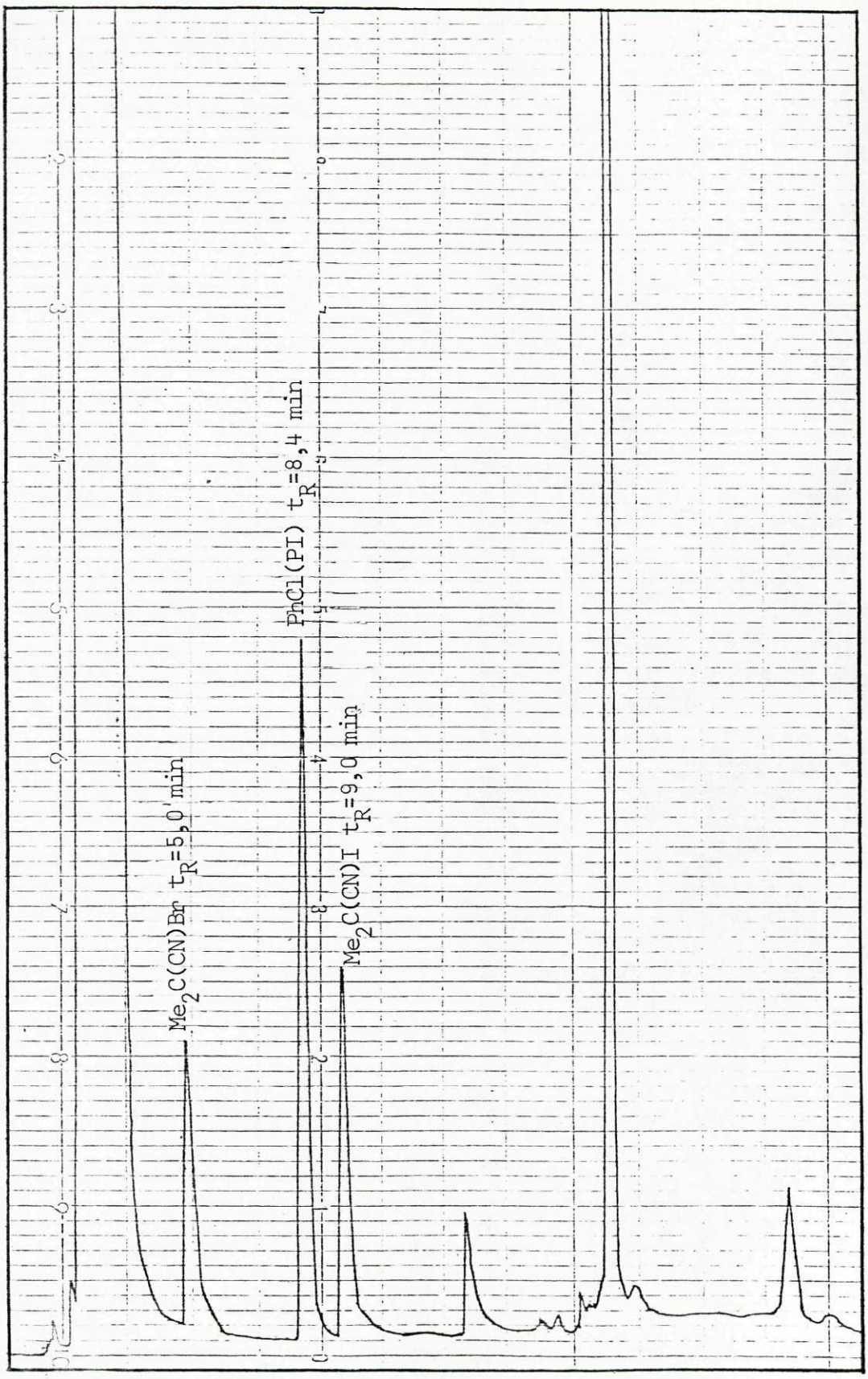


Figura 4 - Cromatograma tipo das soluções das reacções de competição com AIBN

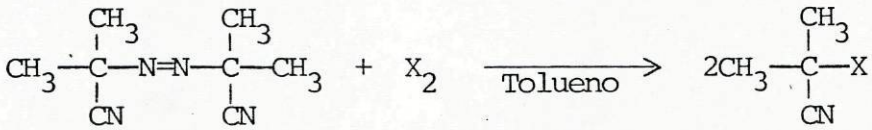
Condições de análise cromatográfica

- Volume injectado: 1 µl
- Atenuação: 8×10^{-10}
- Caudal de N_2: 17 ml/min
- Coluna: 3% SE 30, chrom. W 100/120 mesh, 1,5m × $\frac{1"}{8}$, aço inox
- Velocidade do papel: 0,5 cm/min
- Temperatura: 20°C (6 min); 20-220°C (8°C/min)
- Cromatógrafo: Varian Aerograph, modelo 1740 série 1700, com programação linear de temperatura e detectores de ionização de chama
- Integrador electrónico: Varian Aerograph, modelo 477, acoplado a um impressor Victor-digit. matic
- Registador: Varian Aerograph modelo 20

2.3.5.3 - Preparação de reagentes

2.3.5.3.1 - Síntese de 2-iodo-2-metilpropanonitrilo e de 2-bromo-2-metilpropanonitrilo

Estes compostos foram preparados, segundo indicam Ford e Waters[193], por decomposição do AIBN em tolueno na presença de iodo ou de bromo (X_2)



(17)

São compostos líquidos, de pontos de ebulição

$Me_2C(CN)I$ p.e. 58-60°C (15 mmHg) (literatura 62,5°/16 mmHg)

$Me_2C(CN)Br$ p.e. 38-40°C (15 mmHg) (literatura 29°/10 mmHg)

Os espectros de IV destes compostos, que eram muito semelhantes, apresentavam a banda característica do grupo CN na zona dos 2220-2230 cm^{-1}.

2.3.5.3.2 - Síntese de TMSN



(18)

AIBN TMSN

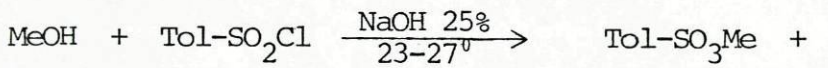
O método encontra-se descrito no "Organic Synthesis"[209].

Resultados obtidos:

- p.f. 168-170°C (literatura[209] 170,5-171,5°C e[210] 163-164°C)
- rendimento após recristalização: 60% (literatura 75-80%)

O espectro de IV foi comparado com o de uma amostra autêntica deste composto.

2.3.5.3.3 - Síntese de Tol-SO_3Me



(19)

Foi preparado segundo Vogel[211a]

Resultados obtidos:

- Rendimento 75% (literatura 89%)
- p.e. 100 C 0,04mmHg (literatura 161°C/10 mmHg)

As características dos espectros de IV e RMN do composto assim preparado eram coincidentes com as referidas na literatura[212a].

2.3.5.3.4 - Síntese do Tol-S-S-Tol

Uma mistura de 6g de Na_2SO_3 anidro, 16 cm^3 de HBr em AcOH (45%) e 5,8 g de Tol-SO_2Cl foi deixada em refluxo com agitação magnética durante 1 hora.

Vazou-se então a mistura em cerca de 20 cm^3 de água e guardou-se no frigorífico durante uma noite. Formou-se um sólido que após filtração em Buchner foi seco e recristalizado em MeOH. Obtiveram-se 0,60g (8%) de dissulfureto, p.f. = 46-47°C (literatura[211b] 48°C).

Os espectros de IV e RMN deste composto foram comparados com os espectros do mesmo, anteriormente sintetizado por um elemento do nosso grupo segundo Vogel[211b]. As bandas do espectro de IV eram também coincidentes com as bandas referidas na literatura[212b].

2.3.5.3.5 - Síntese do iodeto de isopropilo

Este composto foi sintetisado segundo Vogel[211c]. As bandas do espectro de IV do composto coincidiam com as referidas na literatura[212c].

3 - REACÇÕES DE RADICAIS BENZILO COM HALOGENETOS DE SULFONILO

3.1 - Introdução

O estudo da intervenção de efeitos polares nas reacções de remoção de halogénio de halogenetos de sulfonilo por parte de radicais livres prosseguiu com o radical benzilo.

O radical benzilo, mais estável do que qualquer dos radicais já estudados (fenilo e 1-ciano-1-metiletilo), poderia mostrar-se mais selectivo (Princípio da Reactividade Selectividade). Com efeito, em reacções de competição do tipo

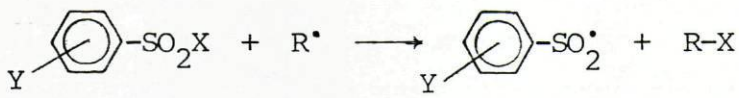
$$BrCCl_3 + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{Br}} {}^{\bullet}CCl_3 + R\text{-}Br \qquad (1)$$

$$CCl_4 + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{Cl}} {}^{\bullet}CCl_3 + R\text{-}Cl \qquad (2)$$

tinham sido obtidos[51] elevados valores para a reactividade relativa k_{Br}/k_{Cl}.

$R^{\bullet}$	k_{Br}/k_{Cl}	T(°C)
$Ph^{\bullet}$	144	130
	184	104
	257	80
$2\text{-}n\text{-}C_8H_{17}^{\bullet}$	520	130
$Ph\text{-}CH_2^{\bullet}$	1700	80

Os processos de remoção de halogénio



(3)

por parte de radicais (R•) benzilo serão mais endotérmicos (ou menos exotérmicos...) do que por radicais R• = Ph• ou R• = $Me_2\dot{C}(CN)$, porque é menor a energia libertada na formação da ligação $PhCH_2$-X :

	D(C-Cl) kcal mol^{-1}	D(C-Br) kcal mol^{-1}
PhX[75]	88	71
$Me_2C(CN)X$	--	--
Me_3CX[38,75]	79,75	63,61
$Ph-CH_2X$[75]	68	51

Se a substituição dum grupo metilo pelo grupo ciano (atraídor de electrões) em Me_3C-X faz aumentar o carácter s da ligação C-X, então a ligação C-X será mais forte em $Me_2C(CN)X$ do que em Me_3CX.

Se os processos de remoção de halogénio (3) são mais endotérmicos com o radical benzilo do que com os radicais fenilo e 1-ciano-metiletilo, será de esperar um efeito polar dos substituintes mais pronunciado do que nas reacções de remoção de halogénio já estudadas.

Tal como nos capítulos anteriores, estudou-se a reacção de decomposição do precursor de radicais benzilo utilizado (fenilperacetato de *tert*-butilo) na presença de um dos halogenetos de sulfonilo.

Identificaram-se e determinaram-se os rendimentos dos produtos formados na reacção

$$Ph-CH_2-CO_2OBu^t + Tol-SO_2Br \longrightarrow \ldots \qquad (4)$$

e interpretaram-se os resultados obtidos.

Determinaram-se experimentalmente reactividades relativas de remoção de bromo em reacções de competição do tipo

$$\begin{cases} Ar\text{-}SO_2Br + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{Br}} Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Br & (5) \\ Ph_3CCl + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{Cl}} Ph_3C^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Cl & (6) \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ar'\text{-}SO_2Br + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k'_{Br}} Ar'\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Br & (7) \\ Ph_3CCl + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{Cl}} Ph_3C^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Cl & (8) \end{cases}$$

Dos valores de k_{Br}/k_{Cl} e k'_{Br}/k_{Cl} determinaram-se k_{Br}/k'_{Br}, como habitualmente.

De igual modo se determinaram reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de areno- e alcanossulfonilo em reacções de competição do tipo

$$\begin{cases} R\text{-}SO_2Cl + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{Cl}} R\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Cl & (9) \\ Tol\text{-}SO_2Br + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{Br}} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Br & (10) \end{cases}$$

$$\begin{cases} R'\text{-}SO_2Cl + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k'_{Cl}} R'\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Cl & (11) \\ Tol\text{-}SO_2Br + Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{Br}} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Ph\text{-}CH_2Br & (12) \end{cases}$$

3.2 - Decomposição do fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo

3.2.1 - Resultados e interpretação

A análise dos produtos da decomposição de fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo, em benzeno, sob atmosfera de azoto, a 70°C, utilizando CFG, IV e RMN permitiu identificar e dosear os prin-

cipais produtos da reacção. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 1.

Tabela 1 - Produtos da decomposição de fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de Tol-SO_2Br, em C_6H_6

Produtos da reacção	Moles de produto por 100 moles de $Ph-CH_2-CO_2^{\bullet}$ usado
$Ph-CH_2Br$	22,8
$Ph-CH_2-COOMe$	9,4
$Ph-CH_2-COOH$	31,1
$Ph-CH_2-CH_2-Ph$	não doseado
	Moles de produto por 100 moles de $Tol-SO_2^{\bullet}$ usado
$Tol-SO_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH_2$	32,8
$Tol-SO_3H$	22,6
$Tol-SO_2-SO_2-Tol$	5,6
$(Tol-SO_2-)_2O$	não detectado
$Tol-SO_2-S-Tol$	1,5
Tol-S-S-Tol	0,5
	Moles de produto por 100 moles de $Me_3CO^{\bullet}$ usado
$Tol-SO_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH_2$	32,8
Me_3COH	7,8
Me_2CO	1,9
$Ph-CH_2-COOMe$	9,4

Analise-se o destino dos radicais produzidos:

- No início

$$3{,}6 \text{ mmol de } Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2OCMe_3 \quad <> \quad \begin{cases} 3{,}6 \text{ mmol de } Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2^{\bullet} \\ 3{,}6 \text{ mmol de } Me_3CO^{\bullet} \end{cases}$$

$$3{,}6 \text{ mmol de } Tol\text{-}SO_2Br \quad <> \quad 3{,}6 \text{ mmol de } Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$$

- O número de mmol de radicais $Ph\text{-}CH_2^{\bullet}$, $Me_3COO^{\bullet}$ e $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ encontrado nos produtos está resumido na tabela 2.

Tabela 2 - Número de mmol de radicais $Ph\text{-}CH_2^{\bullet}$, $Tol^{\bullet}$ e $Me_3COO^{\bullet}$ encontrado nos produtos da decomposição de fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de $Tol\text{-}SO_2Br$

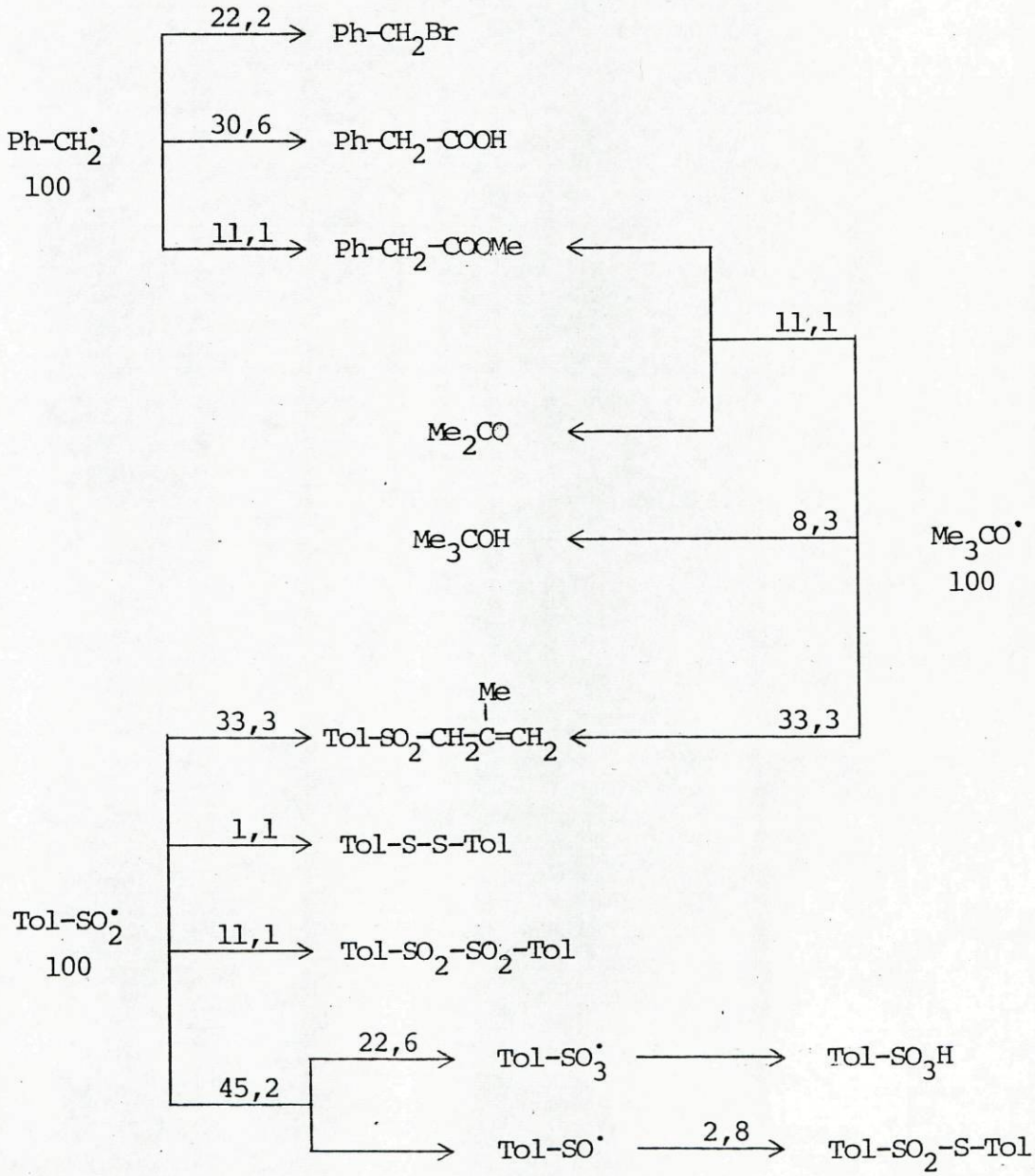
Milimoles de produto		Milimoles de radical R• presente nos produtos		
		$Ph\text{-}CH_2^{\bullet}$	$Tol^{\bullet}$	$Me_3COO^{\bullet}$
$Ph\text{-}CH_2Br$	0,8	0,8		
$Ph\text{-}CH_2\text{-}COOMe$	0,4	0,4		
$Ph\text{-}CH_2\text{-}COOH$	1,1	1,1		
$Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$	1,2		1,2	1,2
$Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol$	0,2		0,4	
$Tol\text{-}SO_3H$	0,8		0,8	
$Tol\text{-}S\text{-}S\text{-}Tol$	0,02		0,04	
$Tol\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Tol$	0,05		0,1	
Me_2CO	0,07			
Me_3COH	0,3			0,3
		2,3	2,5	1,5

% de $Ph-CH_2^{\bullet}$ presente nos produtos = $\frac{2,3}{3,6}$ = 64%

% de $Tol^{\bullet}$ presente nos produtos = $\frac{2,5}{3,6}$ = 69%

% de $Me_3CO^{\bullet}$ presente nos produtos = $\frac{1,5}{3,6}$ = 42%

O modo como os diversos radicais (100 moles) se distribuem pelos produtos da reacção é, em resumo, o seguinte:

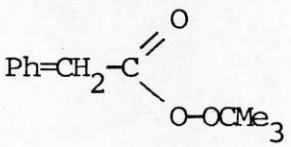


A relação entre o número de radicais $Tol-SO_2^{\bullet}$ que dismutam e o número dos que dimerizam é da ordem de 4.

Os radicais benzilo não apresentam tendência a dimerizar, tendo sido muito pequena (apenas vestígios) a quantidade de dibenzilo formada.

3.2.2 - Conclusão

A decomposição do fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo, em benzeno, conduz a produtos compatíveis com a intervenção de radicais benzilo, fenilacetoxi e tosilo.



$$\xrightarrow{\Delta} Ph-CH_2-CO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OCMe_3 \qquad (13a)$$

$$Ph-CH_2-CO_2^{\bullet} \longrightarrow Ph-CH_2^{\bullet} + CO_2 \qquad (13b)$$

Os radicais benzilo assim formados vão remover bromo de brometo de tosilo para dar brometo de benzilo e radicais tosilo

$$Ph-CH_2^{\bullet} + Tol-SO_2Br \longrightarrow Ph-CH_2Br + Tol-SO_2^{\bullet} \qquad (13c)$$

Os radicais $Tol-SO_2^{\bullet}$ dimerizam,

$$2Tol-SO_2^{\bullet} \longrightarrow Tol-SO_2-SO_2Tol \qquad (13d)$$

dismutam para dar ácido *p*-toluenossulfônico, *p*-toluenotiossulfonato de tosilo e dissulfureto de di-*p*-tolilo

$$Tol-SO_2^{\bullet} \xrightarrow{\text{dismutação}} Tol-SO_3H,\ Tol-SO_2-S-Tol,\ Tol-S-S-Tol \qquad (13e)$$

ou reagem com isobutileno (proveniente do peroxoester) originando 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona (13f)

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + CH_2{=}CMe_2 \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{\bullet}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{R^{\bullet}}$$

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + R\text{-}H \qquad (13f)$$

em que o radical R• remove o átomo de hidrogênio do modo estereoquimicamente mais favorável.

Admite-se, por seu lado, que o isobutileno se formou pela seguinte sequência de reacções:

$$Bu^{t}O^{\bullet} \xrightarrow{\text{dador de hidrogénio}} Bu^{t}OH \qquad (13g)$$

$$Bu^{t}OH \xrightarrow{\text{ácido}} CH_2{=}CMe_2 \qquad (13h)$$

Os restantes produtos encontrados são facilmente racionalizados em termos das seguintes reacções homolíticas:

$$Bu^{t}O^{\bullet} \longrightarrow Me_2CO + Me^{\bullet} \qquad (13i)$$

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2^{\bullet} + Me^{\bullet} \longrightarrow Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2Me \qquad (13j)$$

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2^{\bullet} \xrightarrow{\text{dador de hidrogênio}} Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2H \qquad (13\ell)$$

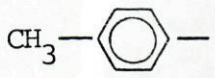
$$2Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \longrightarrow Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Ph \qquad (13m)$$

A formação da 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona (13f), foi deduzida a partir da interpretação dos espectros de RMN e IV, de um dos principais produtos obtidos por CFG preparativa da solução da reacção de decomposição do peroxoester na presença do brometo de tosilo, do seguinte modo:

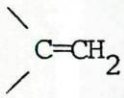
- O espectro de RMN do referido composto apresentava as seguintes bandas:

τ (p.p.m.)	2,35	2,80	5,10	5,45	6,42	7,60	8,15
	dupla	dupla	simples	simples	simples	simples	simples
Intensidade relativa (nº de protões)	2	2	1	1	2	3	3

- Os dois dupletos a 2,35 e 2,80 p.p.m., característicos de um anel aromático *p*-dissubstituido, sugeriam a presença de um grupo tolilo, que justificaria a banda a 7,60 p.p.m.



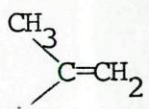
- As duas bandas de intensidade 1 a τ 5,10 e 5,45 p.p.m. eram compatíveis com a presença de um grupo



não conjugado

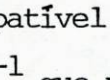
cujos protões aparecem[213] no intervalo τ 5,0-5,4 p.p.m..

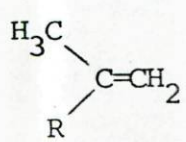
- A banda a 8,15 p.p.m. poderia corresponder a um grupo CH_3 ligado a uma ligação dupla[213] possivelmente



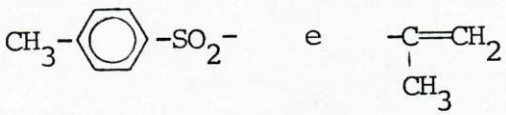
Por outro lado, o espectro de IV do composto apresentava bandas fortes na zona dos 1300 e 1140 cm^{-1} compatíveis com a presença do grupo $-SO_2-$, provavelmente um grupo tosilo, pois o espectro apresentava também uma banda forte a 810 cm^{-1}, de deformação C-H (fora do plano) de dois hidrogénios adjacentes, que sempre aparece nos nossos compostos com grupos $Tol-SO_2$ ou $Tol-SO_3$.

O espectro de IV, no qual pudemos constatar entre outras, a ocorrência de:

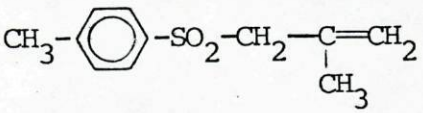
- bandas a 3070 e 1630 cm^{-1}, compatíveis com a existência de uma ligação C=C;
- uma banda a 1400 cm^{-1}, compatível com  ;
- uma banda forte a 890 cm^{-1}, que poderia corresponder a uma deformação CH (fora do plano) em $CH_2=CRR'$, parecia confirmar a hipótese, já sugerida por RMN, da existência do grupo



Se de facto a fracção recolhida por CFG correspondesse a um só produto, em que existissem os grupos

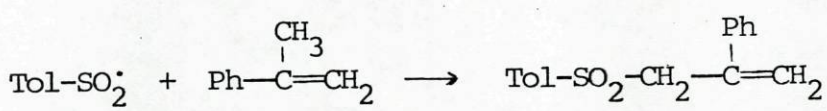


poderia tratar-se de uma estrutura do tipo



que era compatível com o espectro de RMN obtido. A estrutura deste composto foi posteriormente confirmada do modo usual, isto é, sintetizando-o por outros processos, e por comparação e interpretação dos respectivos espectros de RMN e IV, como mais adiante se refere.

Admitiu-se a formação da 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona, por reacção de radicais tosilo com isobutileno (13f) por analogia com o que se passa na adição de radicais $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ a α-metilestireno[118]

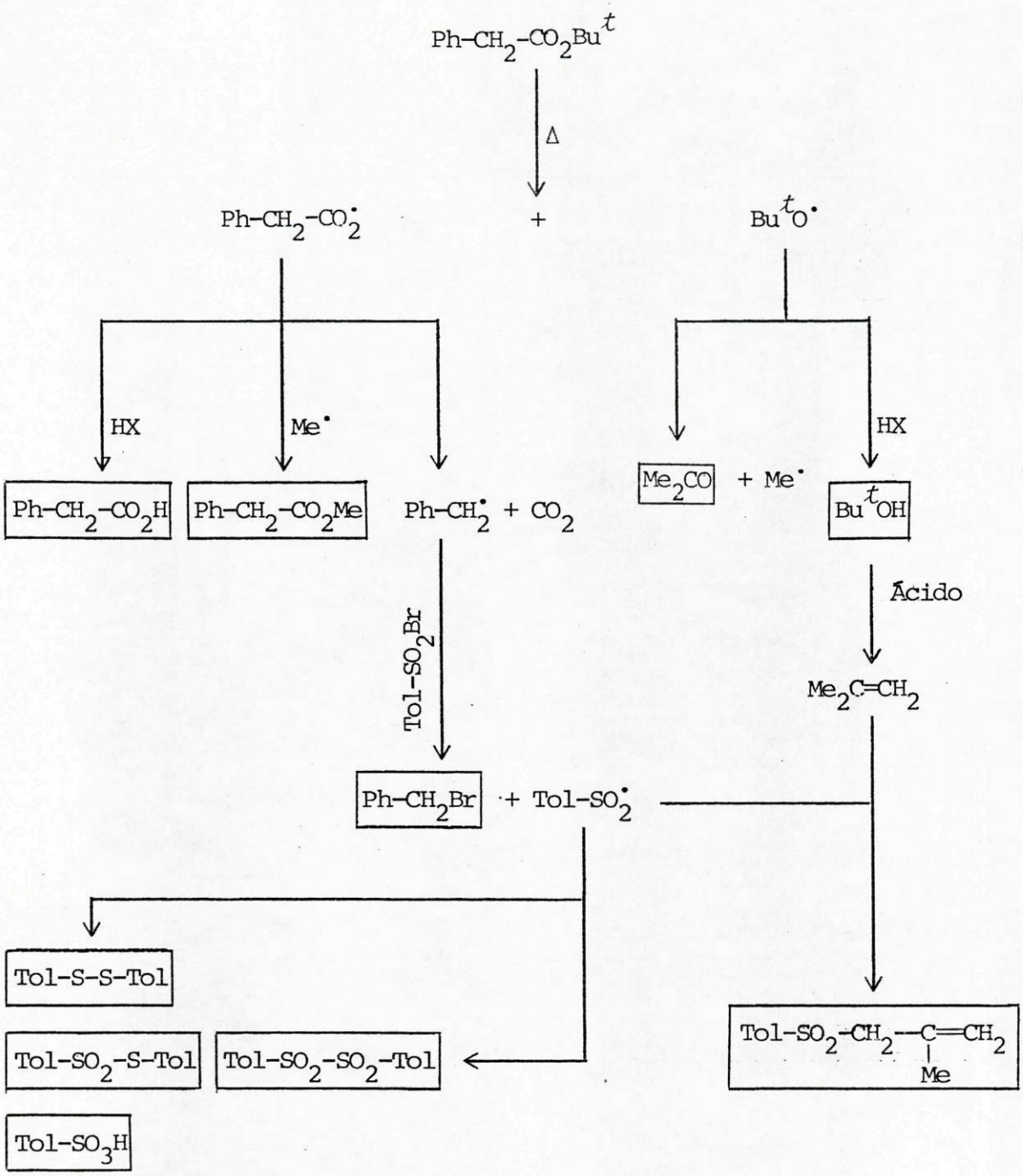


(14)

42%

A hipótese admitida, de que o isobutileno se formou por desidratação do *tert*-butanol em meio ácido (13h), foi confirmada pela realização de uma decomposição do fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo, na ausência de ácido (experiência realizada com óxido de magnésio em suspensão). Verificou-se (CFG) que, nestas condições, a sulfona estava praticamente ausente na solução da reacção.

O esquema seguinte evidencia o modo de formação dos produtos da reacção:



HX = Dador de hidrogênio

3.2.3 - Pormenores experimentais

3.2.3.1 - Separação e identificação dos produtos da reacção de fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo

O estudo dos produtos da reacção do peroxoéster na presença de brometo de tosilo iniciou-se pela realização de três experiências preliminares.

Preparou-se uma solução de 1,12g (6,0 mmol) de fenilperacetato de *tert*-butilo e 1,41g (6,0 mmol) de brometo de tosilo em 15,0 cm^3 de benzeno seco. Transferiu-se a solução em partes iguais para 3 tubos de vidro pyrex de 20 cm^3 de capacidade (normalmente usados nas reacções de competição). Passaram-se as soluções com azoto, substituiu-se o ar dos tubos por azoto, rolharam-se, envolveram-se em folha de alumínio e colocaram-se num banho-termóstato a 70°C.

A análise, por CFG, da solução ao fim de 40 ou de 60 horas revelou idênticos resultados.

Ao retirar os tubos do banho verificou-se que a solução da reacção era amarela e límpida. Porém, depois de atingida a temperatura ambiente, separaram-se bonitos cristais brancos que, recolhidos por filtração, secos e analisados por IV, foram identificados como ácido *p*-toluenossulfónico (comparação com espectro de produto autêntico existente no laboratório).

No decorrer da filtração do ácido *p*-toluenossulfónico manifestou-se a presença de um produto lacrimogénio (certamente brometo de benzilo). A solução filtrada, a que vamos chamar S_1, foi guardada no frigorifico durante 48 horas, não se tendo observado a separação de qualquer sólido.

A solução S_1 foi analisada por CFG nas seguintes condições:

- Coluna: 15% Apiezon L 100/120 mesh Gas-Chrom P, aço inox
- Volume injectado: 1 µl
- Atenuação: 16×10^{-10}
- Temperatura: 55°C (5 min) → 200°C (10°C/min)
- Caudal de N_2: 30 ml/min
- Velocidade do papel: 0,5 cm/min
- Cromatógrafo: Varian Aerograph modelo 3700.

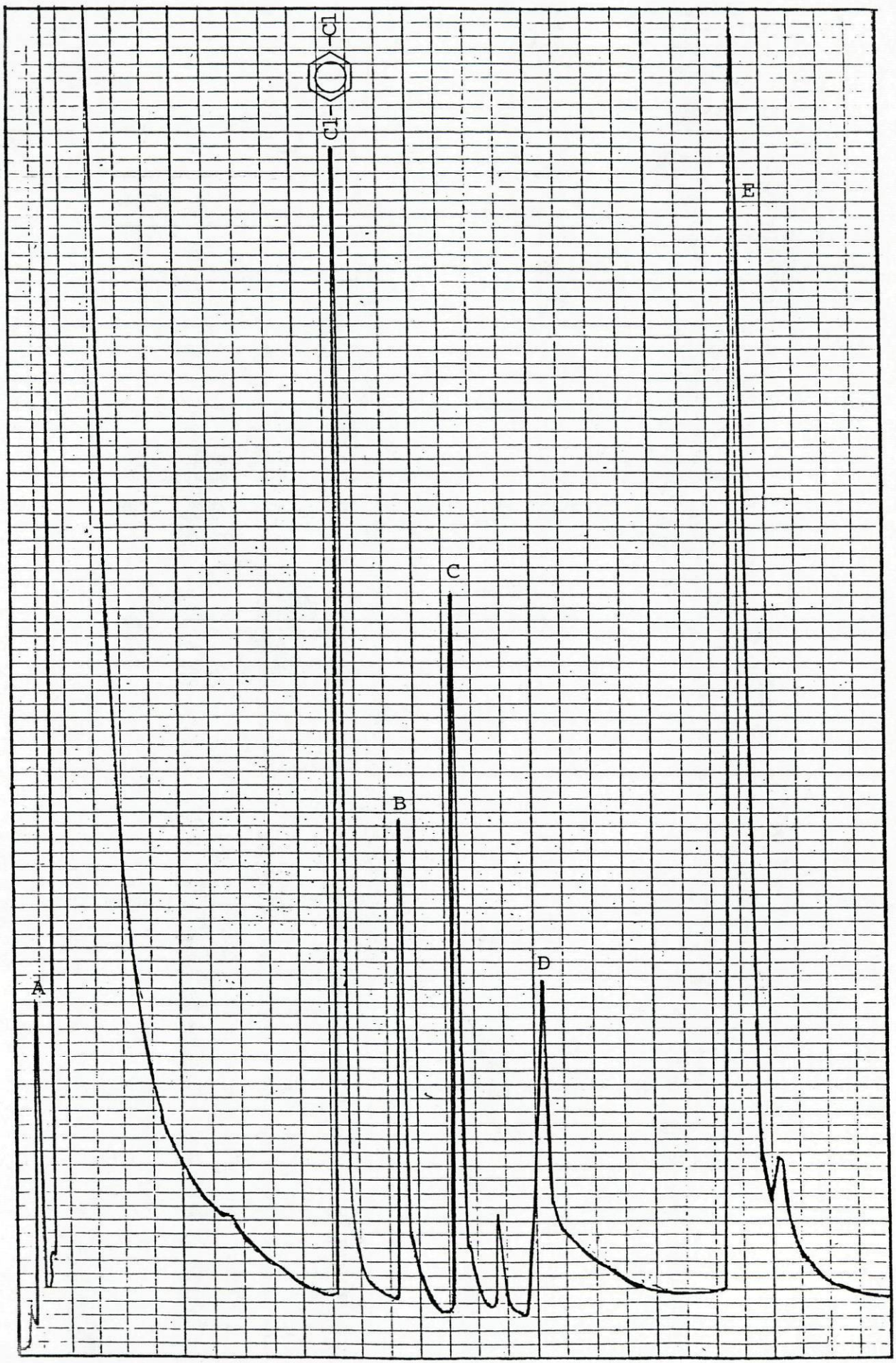


Figura 1 - Cromatograma da solução de decomposição de fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo

Observação: Cl-⬡-Cl usado como padrão interno

O cromatograma obtido encontra-se na figura 1. Analisadas, nas mesmas condições, soluções de amostras autênticas existentes no laboratório e que teoricamente se poderiam ter formado na reacção, apenas se conseguiu concluir da possível presença de:

- *tert*-butanol e acetona (na figura 1 banda A; a temperatura inicial mais baixa (30°C) foi possível separar as bandas correspondentes);
- brometo de benzilo (banda B);
- ácido fenilacético (banda D);
- produtos correspondentes a C e E - não identificados

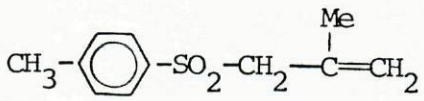
Seguidamente procurou-se saber se algum dos produtos não identificados era coincidente com os produtos da decomposição do peroxoéster em benzeno. Não tendo encontrado na literatura referência a esta decomposição, realizou-se a decomposição de 0,50g (2,4 mmol) de peroxoéster em 5,0 cm^3 de benzeno seco, nas mesmas condições em que se havia realizado a sua decomposição na presença de brometo de tosilo. A análise da solução por CFG permitiu concluir a possível presença de *tert*-butanol, tolueno, ácido fenilacético, trans-estilbeno e grandes quantidades de dibenzilo e de dois outros produtos, que não se isolaram (para tentar identificar) por se ter verificado que tais produtos não se haviam formado na reacção de decomposição do peréster na presença do halogeneto de tosilo.

Realizou-se, em seguida, uma CFG preparativa da solução S_1, reproduzindo as condições de análise cromatográfica já referidas (coluna 5% SE 30, 60/80 Chrom W A/W com 3m de comprimento e 0,94 cm de diâmetro).

Recolheram-se quatro fracções, correspondentes aos produtos que no cromatograma da figura 1 apresentam as bandas B, C, D e E. Após uma série de colheitas, conseguiu-se a quantidade necessária para realizar análises de IV e RMN dos produtos recolhidos. Por análise dos respectivos espectros foi possível confirmar a presença do brometo de benzilo (banda B) e do ácido fenilacético (banda D).

As características dos espectros de IV e RMN do composto correspondente à banda C coincidiam com os valores descritos na literatura[212d] para o fenilacetato de metilo. Além disso, os mesmos espectros mostraram-se coincidentes com o espectro do mesmo composto, por nós sintetizado por outro processo (como mais adiante se referirá).

A interpretação dos espectros de IV e RMN do composto correspondente à banda E da figura 1, já referida em 3.2.2, conduziu à provável estrutura seguinte:



Como então se referiu, admitiu-se que este composto resultou da reacção de radicais tosilo com isobutileno proveniente do peroxoéster (reacções 13f e 13h).

Com o fim de confirmar esta hipótese, procedeu-se do seguinte modo: preparou-se uma solução de 0,94g (4,0 mmol) de Tol-SO_2Br e 0,83g (4,0 mmol) de fenilperacetato de *tert*-butilo em 10,0 cm^3 de benzeno seco. A solução foi transferida em partes iguais para dois tubos de reacção. A um dos tubos adicionou-se 1,1g de MgO. Prepararam-se os tubos do modo habitual, e deixaram-se reagir no banho-termóstato durante 40 horas a 70°C. O tubo que continha o MgO foi selado e mergulhado no banho por meio de uma garra que, ligada a um agitador mecânico o fazia rodar a uma velocidade de 22 voltas/minuto (para manter o MgO em suspensão; ver pormenores em 1.3.7.1).

No final da reacção verificou-se que no tubo com MgO em suspensão, não se formou ácido *p*-toluenossulfónico. Analisadas por CFG as duas soluções pudemos constatar que na reacção realizada na presença de MgO a sulfona estava praticamente ausente e que a quantidade de ácido fenilacético formada era bastante inferior. Em contrapartida havia-se formado maior quantidade de brometo de benzilo, bem como de *tert*-butanol e acetona.

Estes resultados sugeriam que devíamos ter realizado as reacções de competição na presença de MgO em suspensão. Porém os estudos realizados com radicais benzilo não estão aqui apresentados por ordem cronológica da sua realização. Efectivamente a maior parte das reacções de competição realizadas com radicais benzilo foram anteriores ao estudo dos produtos da reacção do peroxoéster na presença do halogeneto de tosilo.

Para confirmar a estrutura proposta para o composto E, tornava-se indispensável a sua síntese por outros processos. Esta preparação levantou algumas dificuldades, que sucintamente se descrevem em seguida.

A - Tentativas de síntese de 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona

A.1 - Por reacção de isobutileno com iodeto de tosilo

A primeira tentativa de sintetizar esta sulfona, foi por reacção de iodeto de tosilo com isobutileno. Esperava-se que os radicais tosilo resultantes da decomposição fotoquímica do iodeto de tosilo reagissem com o isobutileno para dar a esperada sulfona

$$Tol\text{-}SO_2I \xrightarrow{h\nu} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (15a)$$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Me\text{—}\overset{Me}{\overset{|}{C}}\text{=}CH_2 \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{—}\overset{Me}{\overset{|}{C}}\text{=}CH_2 \qquad (15b)$$

Porém, o que se obteve foi o produto de adição de $Tol\text{-}SO_2I$ ao isobutileno:

$$Tol\text{-}SO_2I + CH_2\text{=}CMe_2 \xrightarrow[C_6H_6,\ T_{ambiente}]{h\nu} Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{—}\overset{Me}{\overset{|}{\underset{I}{\underset{|}{C}}}}\text{—}Me \qquad (16)$$

I

A desidroalogenação do produto de adição (I) obtido, com Et_3N em acetato de etilo conduziu a 2-metil-1-propenil-*p*-tolilsulfona, correspondente à eliminação do átomo de hidrogénio ligado ao carbono secundário (produto Saytzeff)

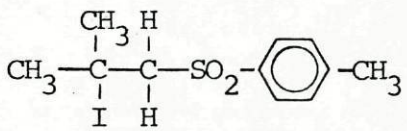
$$Tol\text{-}SO_2\text{-}\underset{\boxed{H}}{CH}\text{—}\overset{Me}{\overset{|}{\underset{\boxed{I}}{C}}}\text{—}Me \xrightarrow[AcOEt]{Et_3N} Tol\text{-}SO_2\text{-}CH\text{=}CMe_2 \qquad (17)$$

2-Metil-1-propenil-*p*-tolilsulfona

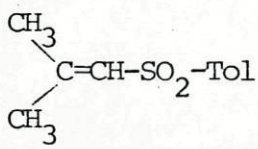
Num balão de três tubuladuras, com um condensador em posição de refluxo munido de tubo de secagem com cloreto de cálcio, fez-se borbulhar isobutileno numa solução de 2,8g (10 mmol) de iodeto de tosilo em 25 cm^3 de benzeno seco (sobre sódio). O isobutileno foi produzido por reacção do *tert*-butanol (contido num balão de duas tubuladuras mergulhado num banho-maria a

85-90°C) com H_2SO_4 a 20% que era adicionado ao *tert*-butanol por um funil de carga adaptado a uma das tubuladuras do balão que continha o *tert*-butanol. Na outra tubuladura deste balão colocou-se um condensador para a saída do isobutileno produzido, o qual atravessava um frasco lavador com cloreto de cálcio, antes de mergulhar na solução de iodeto de tosilo. A decomposição do iodeto foi provocada fotoquimicamente e o balão da reacção era arrefecido num banho de água à temperatura ambiente (para evitar perdas do isobutileno).

Ao fim de 1 hora de reacção havia-se gasto cerca de 100 cm^3 de H_2SO_4 e a solução, que inicialmente era amarela, estava violeta. Interrompeu-se a reacção. Lavou-se a solução benzénica com uma solução de tiossulfato a 10%, água e secou-se. Removeu-se o solvente e analisou-se o produto obtido por RMN, verificando-se que o produto obtido era provavelmente o produto da adição à ligação dupla, isto é



Para confirmar a estrutura, dissolveu-se o composto em acetato de etilo, juntou-se trietilamina e agitou-se. Passados poucos minutos apareceu um precipitado branco que se recolheu por filtração (era solúvel em água). Lavou-se o filtrado com HCl a 5%, com água e secou-se. Removido o solvente fez-se um espectro de RMN e de IV que se revelaram compatíveis com a estrutura



2-Metil-1-propenil-*p*-tolilsulfona

Recristalizou-se este produto em benzeno-éter de petróleo 40-60°C (1:5). O composto era bege, tinha p.f. 64-66° e analisado por CFG apresentava uma só banda. O espectro de IV (figura 2) do composto, em brometo de potássio, apresenta, entre outras, as seguintes bandas:

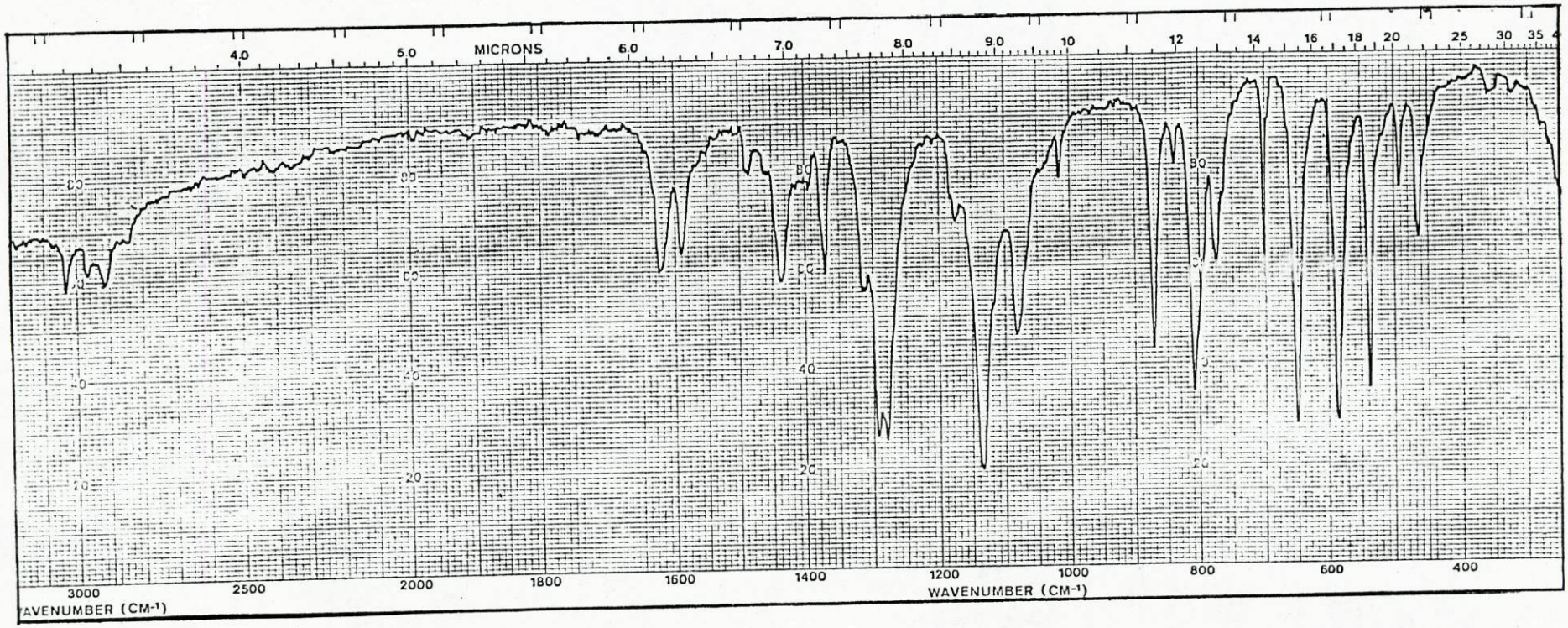


Figura 2 - Espectro de IV de 2-metil-1-propenil-*p*-tolilsulfona (pastilha de brometo de potássio)

Características aromáticas

- Vibração do esqueleto da molécula - 1590 cm^{-1} (m) e 1485 cm^{-1} (f)

- Deformação CH (fora do plano):
  dois hidrogénios adjacentes - 810 cm^{-1} (F)

- Zona 1225-950 cm^{-1}:
  substituição 1,4 - 1175 cm^{-1}(f), 1015 cm^{-1} (f)

Características não aromáticas

Sistema olefínico:

- Vibração linear C=C - 1625 cm^{-1} (m)

- Vibração linear CH em $-CH=CR_2$ - 3030 cm^{-1} (f)

- Deformação CH (fora do plano) em $-CH=CR_2$ - 870 cm^{-1} (F)

Grupos metilo e metileno:

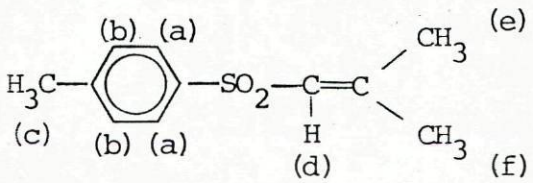
- Vibração linear CH - 2965 cm^{-1} (f), 2920 cm^{-1}(f), 2860 cm^{-1} (f) e 2840 cm^{-1} (f)

- Deformação CH - 1435 cm^{-1} (m) e 1370 cm^{-1}(m)

Grupo SO_2

- Vibração linear - 1290-1280 cm^{-1} (F) subdividida e 1130 cm^{-1} (F)

O espectro de RMN (figura 3) era compatível com o estrutura



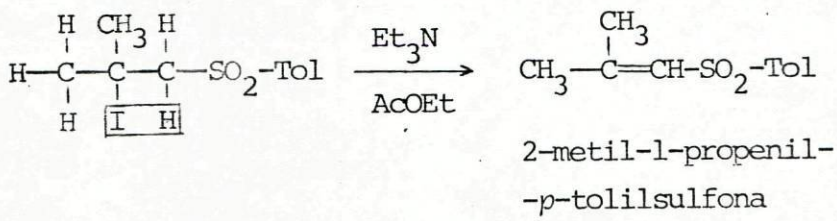
Protões	τ (p.p.m.)	J(c.p.s.)	Intensidade relativa nº de protões	Tipo de banda
a	2,35	9	2	Dupla
b	2,80	9	2	Dupla
c	7,60	-	3	Simples
d	4,00	-	1	Complexa
e (ou f)	7,90	-	3	Simples
f (ou e)	8,18	-	3	Simples

A.2 - Por reacção de isobutileno com iodeto de tosilo na presença de Cu em excesso

Realizou-se uma reacção idêntica à referida em A.1, mas na presença de bronze de cobre em grande excesso. Pensava-se deste modo evitar ou reduzir a adição de iodo ao isobutileno, uma vez que iria ser "caçado" pelo cobre. Nesta experiência a reacção foi realizada com agitação (agitador magnético) e usou-se uma solução mais diluída (100 cm^3 de benzeno em vez de 25 cm^3). Porém, os resultados foram idênticos aos já referidos em A.1, para a reacção na ausência de cobre.

A.3 - Por desidroalogenação da 2-iodo-2-metilpropil-*p*-tolilsulfona

Como já se referiu em A.1, a desidroalogenação da 2-iodo-2-metilpropil-*p*-tolilsulfona por Et_3N em acetato de etilo conduziu a 2-metil-1-propenil-*p*-tolilsulfona



(18)

2-metil-1-propenil-
-*p*-tolilsulfona

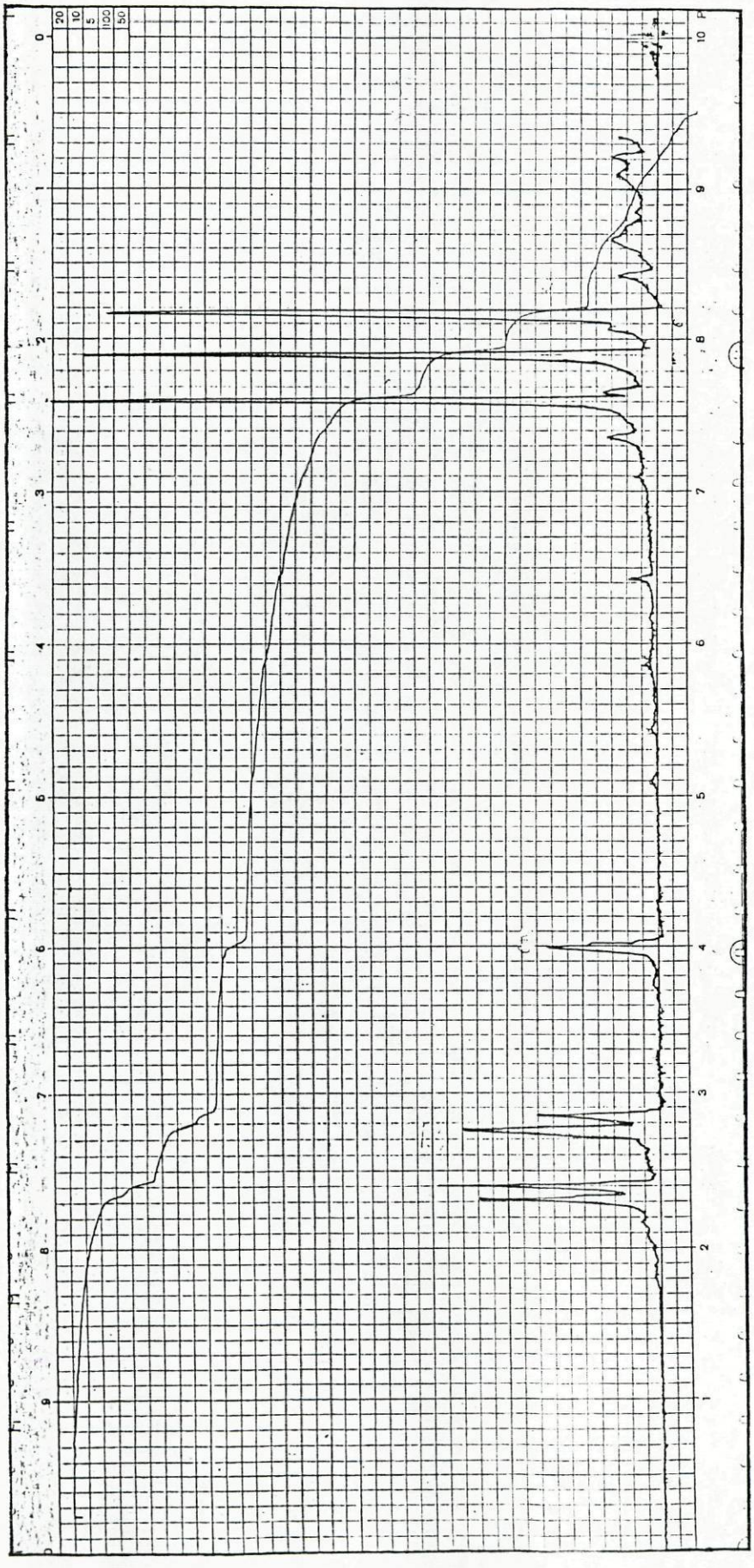
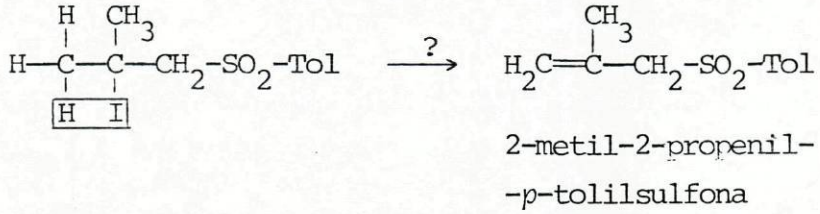


Figura 3 - Espectro de RMN de 2-metil-1-propenil-*p*-tolilsulfona (em CCl_4)

Se a desidroalogenação fosse realizada em condições experimentais que conduzissem à eliminação do hidrogénio ligado ao carbono primário, de preferência a remover o hidrogénio ligado ao carbono secundário, obter-se-ia a desejada sulfona



(19)

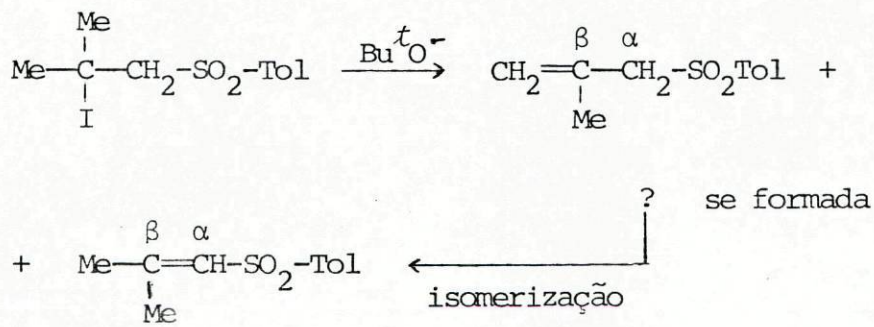
2-metil-2-propenil-
-*p*-tolilsulfona

Experimentou-se a desidroalogenação com $(n\text{-Bu})_3N$ em acetato de etilo[214], que conduziu a resultados idênticos aos já obtidos com a Et_3N (referidos em A.1).

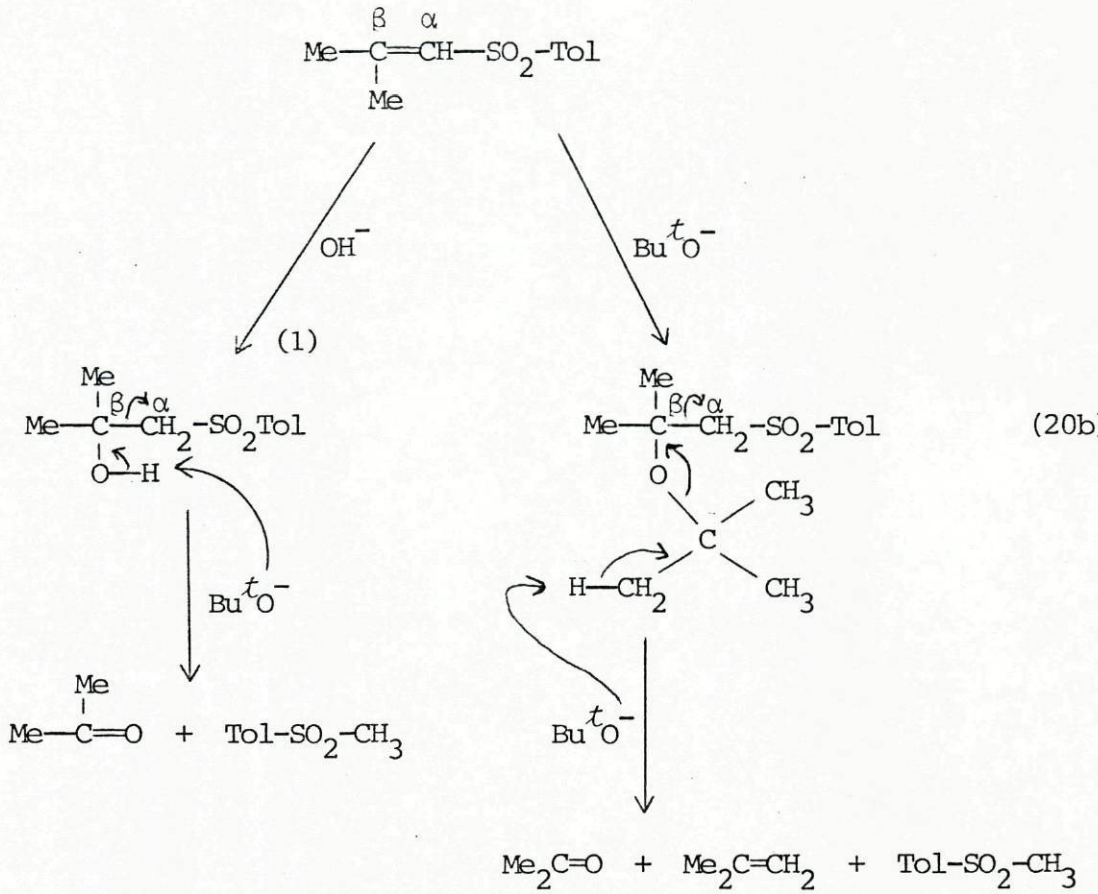
Tentou-se, seguidamente, a desidroalogenação com $Bu^tO^-K^+|Bu^tOH$[215]. Porém, o produto obtido foi a metil-*p*-tolilsulfona num rendimento de 50%. A formação desta sulfona deixou-nos intrigados e a pesquisa bibliográfica efectuada no sentido de tentar explicar a sua formação levou-nos às seguintes conclusões.

De Joung[216] provou que as sulfonas β-olefinicas quando submetidas à acção de um aceitador de protões (ião hidróxilo ou amina terciária) podem isomerizar em sulfonas α-olefínicas. Estas por sua vez, em solução alcalina podem fixar água ou outros reagentes nucleófilos para dar origem a sulfonas substituídas unicamente em posição β.

No nosso caso, possivelmente



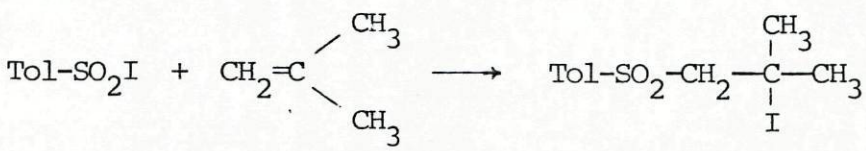
(20a)



(20b)

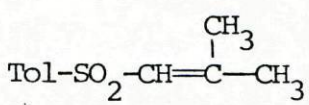
A.4 - Reacção de iodeto de tosilo com cloreto de metalilo

Como já se referiu, a reacção do iodeto de tosilo com isobutileno origina uma sulfona



(21)

que por desidroalogenação conduz sempre à sulfona α- insaturada



Mas, se em vez de isobutileno, se usasse cloreto de metalilo, então o produto de adição a iodeto de tosilo seria

---

(1) NOTA:
De H_2O eventualmente existente no Bu^tOH

$$Tol\text{-}SO_2I + CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2Cl \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)(I)\text{-}CH_2Cl \quad (22)$$

3-cloro-2-iodo-2-metilpropil-*p*-tolilsulfona

que, por desalogenação conduziria, por certo, a desejada sulfona β- insaturada

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)(I)\text{-}CH_2Cl \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3){=}CH_2 \quad (23)$$

2-Metil-2-propenil-
-*p*-tolilsulfona

Usaram-se 18 mmol de iodeto de tosilo e 25 mmol de cloreto de metalilo em 30 cm^3 de benzeno, que se deixaram em refluxo durante 2 horas. Obtiveram-se 5,86g de um produto cujo espectro de RMN era compatível com a estrutura da 3-cloro-2-iodo-2-metilpropil-*p*-tolilsulfona. Por desalogenação com zinco em etanol[217] deu 11,7 mmol, η 65%,de 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona. O produto recristalizado em éter de petróleo 40-60°C tinha p.f. 66-68°C, e correspondia a 7 mmol, η 39%. A identificação desta sulfona foi feita com base na interpretação dos respectivos espectros de IV e RMN, vide A.5, que eram coincidentes com os da suposta sulfona obtida na reacção de decomposição do fenilperacetato de *tert*-butilo na presença de brometo de tosilo.

A.5 - Reacção de *p*-toluenossulfinato de sódio com cloreto de metalilo

Simultaneamente com a tentativa de sintetizar a sulfona descrita em A.4, tentou-se também sintetizá-la pelo método descrito por Shriner[205], a partir de *p*-toluenossulfinato de sódio e cloreto de metalilo

$$\underset{60\ mmol}{Tol\text{-}SO_2Na} + \underset{60\ mmol}{Cl\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3){=}CH_2} \xrightarrow[30\ cm^3\ EtOH]{7,5\ horas} Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3){=}CH_2 + \underset{refluxo}{} + Na^+Cl^- \quad (24)$$

41 mmol (69%)

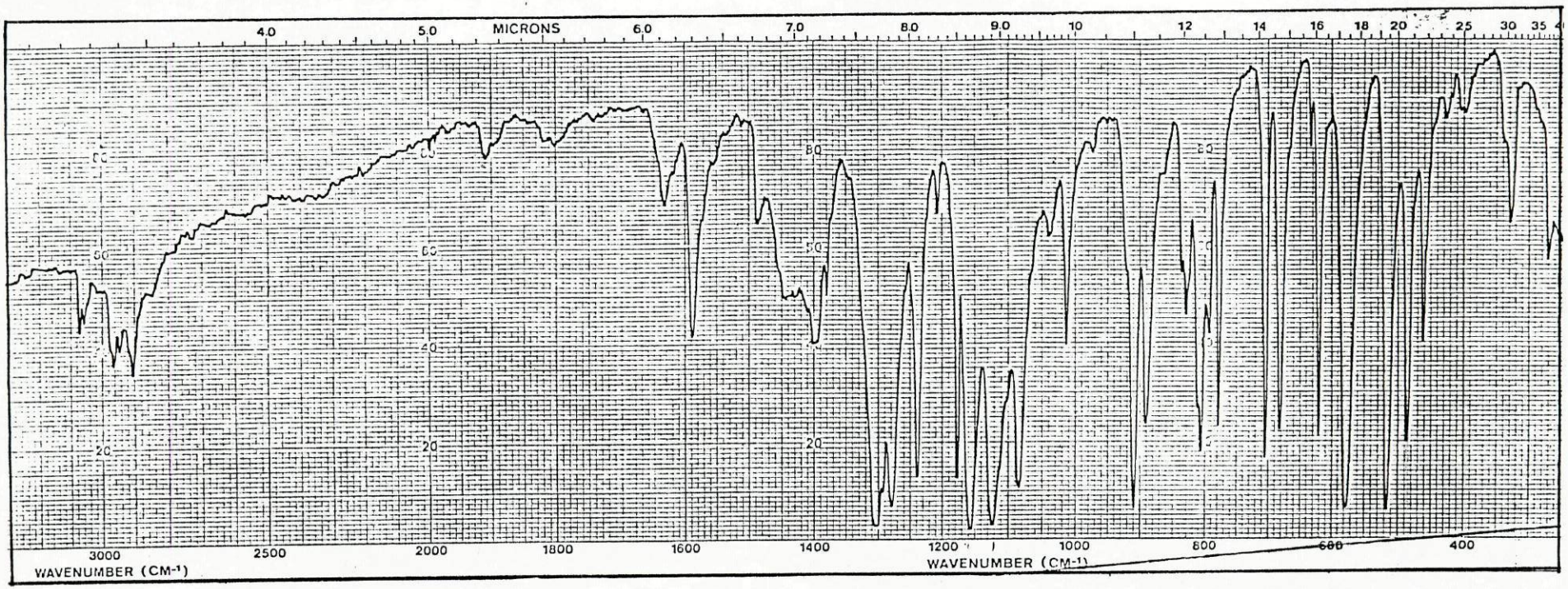


Figura 4 - Espectro de IV de 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona (pastilha de brometo de potássio)

O produto foi recristalizado em éter de petróleo 40-60°C, tendo-se obtido 27,3 mmol (46%), p.f. 67-68°C.

Os espectros de IV e RMN eram coincidentes com os do produto obtido em A.4 e compatíveis com a estrutura esperada.

O espectro de IV (figura 4) apresentava, entre outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas

- Vibração do esqueleto da molécula - 1590 cm^{-1} (m) e 1490 cm^{-1} (f)

- Deformação CH (fora do plano):
  dois hidrogênios adjacentes - 810 cm^{-1} (F)

- Zona 1225-950 cm^{-1}
  Substituição 1,4 - 1040 cm^{-1} (f) e 1015 cm^{-1} (f)

Características não aromáticas

Sistema olefínico:

- Vibração linear C=C - 1630 cm^{-1} (f)

- Vibração linear CH em CH_2=CRR' - 3070 cm^{-1} (f)

- Deformação CH (no plano) em CH_2=CRR' - 1400 cm^{-1} (m)

- Deformação CH (fora do plano) em CH_2=CRR' - 890 cm^{-1} (F) ou 900 cm^{-1} (F) (subdividida) ?

Grupos metilo e metileno:

- Vibração linear CH - 2960 cm^{-1} (f), 2940 cm^{-1} (f), 2900 cm^{-1} (f) e 2850 cm^{-1} (f)

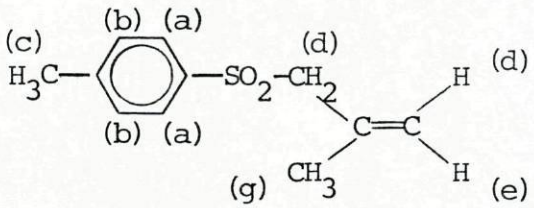
- Deformação CH - 1450 cm^{-1} (f) e 1380 cm^{-1} (f)

Grupo SO_2:

- Vibração linear - 1310 cm^{-1} - 1280 cm^{-1} (F) subdividida e 1160 cm^{-1} - 1120 cm^{-1} (F) (subdividida)

O espectro de RMN, figura 5, era coincidente também com o do produto obtido na reacção de decomposição do peroxoester na presença do brometo de tosilo.

No entanto, as bandas dos protões d, e e g eram complexas e a banda dos protões f era dupla



o que aliás confirma a estrutura esperada.

O uso da dupla ressonância sobre os protões g, permitiu não só identificar no espectro os protões d e e, mas também calcular o correspondente acoplamento J(d,e).

O espectro foi então interpretado do seguinte modo

Protões	τ (p.p.m.)	J(c.p.s.)	Intensidade relativa nº de protões	Tipo de banda
a	2,37	8,0	2	Dupla
b	2,80	8,0	2	Dupla
c	7,60	-	3	Simples
d	5,12	(d,e)* 1,33	1	Complexa
e	5,45	-	1	Complexa
f	6,41	(f,e) 0,7	2	Dupla
g	8,16	-	3	Complexa

* Determinado por dupla ressonância sobre os protões g

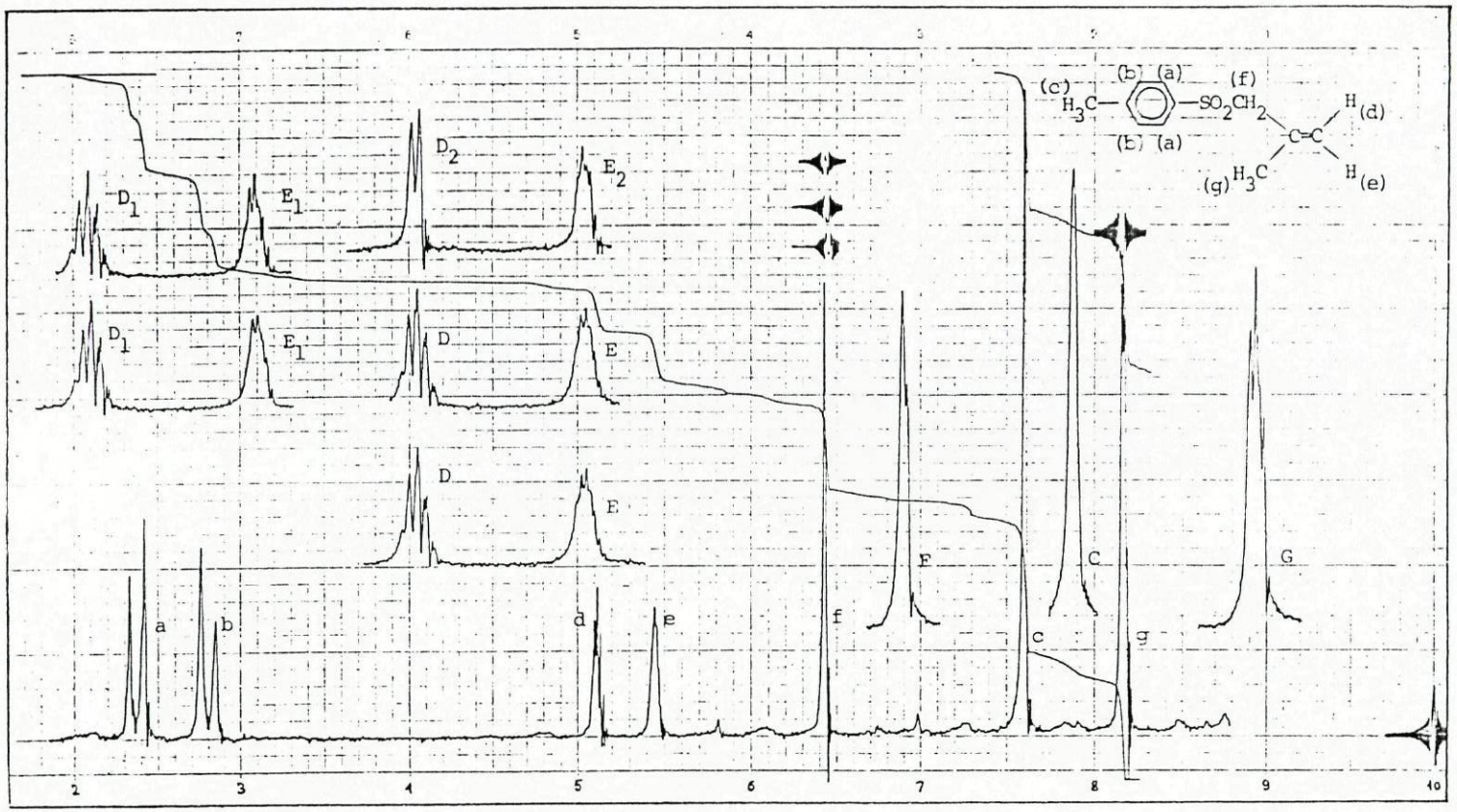


Figura 5 - Espectro de RMN da 2-metil-2-propenil-*p*-tolilsulfona em CCl_4

a, b, c, d, e, f, g - espectro traçado a 60 MHz

A, B, C, D, E, F, G - ampliação 5X

D_1, E_1 - bandas dos respectivos protões, sob dupla ressonância sobre os protões f

D_2, E_2 - bandas dos respectivos protões, sob dupla ressonância sobre os protões g

3.2.3.2 - Análise quantitativa dos produtos formados

Nas condições já referidas em 3.2.3.1, realizou-se uma nova reacção de 751,65 mg (3,6 mmol) de peroxoéster e 846,74 mg (3,6 mmol) de brometo de tosilo em 8,0 cm^3 de benzeno.

Depois de arrefecida a mistura à temperatura ambiente, recolheu-se por filtração o ácido *p*-toluenossulfónico separado (140 mg; 0,8 mmol). A solução filtrada foi diluida a 25,0 cm^3. Pipetaram-se 5,0 cm^3 desta solução que se adicionaram a 21,67 mg de *p*-diclorobenzeno, usado como padrão interno nas análises cromatográficas que posteriormente se realizaram. Dos restantes 20,0 cm^3 de solução, retiraram-se 5,0 cm^3 que, tratados com anilina, deram resultado negativo quanto á presença de anidrido. Retiraram-se 10,0 cm^3 da restante solução removeu-se o solvente no evaporador rotativo, adicionaram-se ao resíduo 5 cm^3 de CCl_4 e aqueceu-se. Por arrefecimento cristalizou $Tol-SO_2-SO_2-Tol$ (25 mg correspondentes a 62,5 mg; 0,2 mmol no total).

O doseamento dos componentes da solução da reacção foi feito do modo usual, a partir de soluções padrões cuja composição se assemelhava à solução da reacção. A partir da solução padrão de composição próxima da solução da reacção determinaram-se os factores de correcção que permitiram determinar as massas corrigidas dos diferentes componentes. As massas (em mg) dos diversos componentes, X, presentes em 5,0 cm^3 da solução da reacção e os factores de correcção usados na sua determinação, encontram-se resumidos na tabela 3.

As massas obtidas correspondiam à seguinte composição da solução da reacção (25,0 cm^3):

Me_2CO - 0,07 mmol; Bu^tOH - 0,28 mmol; $Ph-CH_2Br$ - 0,82 mmol;

$Ph-CH_2-COOMe$ - 0,35 mmol; $Ph-CH_2-COOH$ - 1,12 mmol;

$Tol-SO_2-CH_2-\underset{\underset{Me}{|}}{C}=CH_2$ - 1,18 mmol; Tol-S-S-Tol - 0,02 mmol;

$Tol-SO_2-S-Tol$ - 0,05 mmol.

Tabela 3 - Massas (mg) dos componentes X em 5,0 cm^3 da solução da reacção de brometo de tosilo na presença de peroxoéster. Factores de correcção usados na sua determinação

X	A_X/A_P	F_X	m_X
Me_2CO	0,0428	0,85	0,79
Bu^tOH	0,119	1,59	4,10
$Ph-CH_2Br$	0,914	1,41	27,93
$Ph-CH_2-COOMe$	0,535	0,89	10,32
$Ph-CH_2-COOH$	0,679	2,08	30,60
$Tol-SO_2-CH_2-C(Me)=CH_2$	2,526	0,91	49,81
Tol-S-S-Tol	0,0310	1,29	0,867
$Tol-SO_2-S-Tol$	0,125	1,10	2,979

As condições em que foram realizadas as análises cromatográficas que permitiram dosear o brometo de benzilo, o fenilacetato de metilo, o ácido acético e a sulfona foram idênticas às já referidas em 3.2.3.1. O dissulfureto de di-*p*-tolilo e o *p*-toluenossulfonato de *p*-tolilo foram doseados noutras análises realizadas com maior sensibilidade (atenuação 2×10^{-10}). O *tert*-butanol e a acetona foram também analisados noutras condições: maior sensibilidade (2×10^{-10}) e a temperaturas mais baixas: 30°C (2 min) → 205°C 8°C/min).

3.3 - Reactividades relativas de remoção de halogénio de halogenetos de de areno- e alcanossulfonilo por radicais benzilo

3.3.1 - Introdução

Viu-se que a remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo por radicais fenilo (muito reactivos e de natureza fracamente nucleófila) era independente dos substituintes presentes no anel aromático ($\rho^+ = +0,01$). Porém, na remoção de bromo dos mesmos brometos de arenossulfonilo por radicais 1-ciano-1-metiletilo (menos reactivos do que os radicais fenilo e com características electrófilas) manifesta-se uma tendência para maior velocidade de remoção de bromo quando o substituinte presente no anel do halogeneto é dador de electrões ($\rho^+ = -0,17$). Este resultado era de esperar atendendo ao efeito polar dos substituintes, quer no estado de transição quer no estado inicial.

Qual seria o comportamento dos halogenetos de sulfonilo em reacções com radicais benzilo (ainda menos reactivos do que os radicais 1-ciano-1-metiletilo e comportamento nucleófilo)?

Com efeito, os radicais benzilo são estabilizados por deslocalização[218] (energia de deslocalização de 11 kcal mol^{-1}) e apresentam um carácter nucleófilo mais forte do que os radicais metilo, *tert*-butilo e fenilo em reacções de substituição homolítica aromática[219]. Com efeito, Minisci e colaboradores[219] verificaram que as velocidades relativas de substituição homolítica em posição α de piridinas *p*-substituidas (tabela 4)

Tabela 4 - Velocidades relativas de S_H de piridinas substituidas

p-Substituinte	$Ph-CH_2^{\bullet}$	$CH_3^{\bullet}$	$Bu^{t\bullet}$	$Ph^{\bullet}$
Cl	1,00	1,00	1,00	1,00
$COCH_3$	11,50	1,60	12,80	--
$COOC_2H_5$	28,00	--	--	--
CN	215,00	5,30	172,00	1,15

eram influenciadas pela natureza polar do substituinte presente na molécula do substracto (maior velocidade com substituintes atraidores de electrões) e interpretaram a maior selectividade observada com o radical benzilo como resultante da sua maior nucleofilicidade.

Como já se referiu em 3.1, os processos de remoção de halogénio

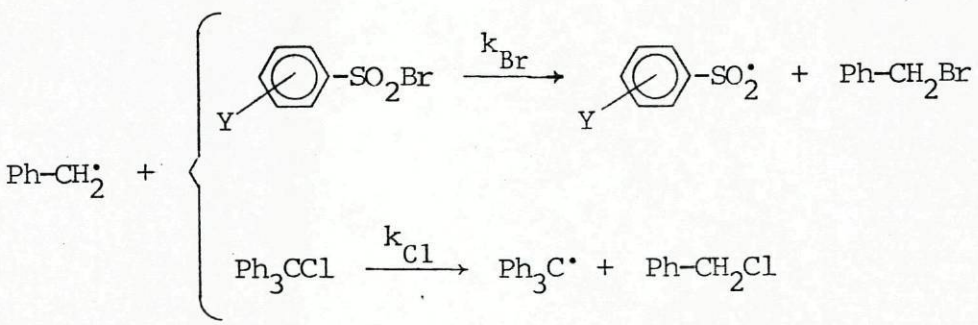


(25)

por parte de radicais ($R^{\bullet}$) benzilo serão mais endotérmicos do que por parte dos radicais já estudados ($R^{\bullet}$ = $Ph^{\bullet}$ ou $Me_2\dot{C}CN$) porque é menor a energia libertada na formação da ligação $PhCH_2$-X. Serão também mais endotérmicos os processos de remoção de cloro do que os de remoção de bromo, porque serão maiores as energias necessárias para romper as ligações enxofre-cloro do que as correspondentes ligações enxofre-bromo. Dentro deste contexto, alargou-se o estudo de determinação de reactividades relativas de remoção de halogenetos de sulfonilo por radicais benzilo a cloretos de areno- e alcanossulfonilo.

Os processos de remoção de cloro, com estados de transição mais parecidos com os produtos, deverão apresentar efeitos dos substituintes mais pronunciados.

Como nas reacções já estudadas, determinaram-se reactividades relativas de remoção de bromo em reacções de competição do tipo



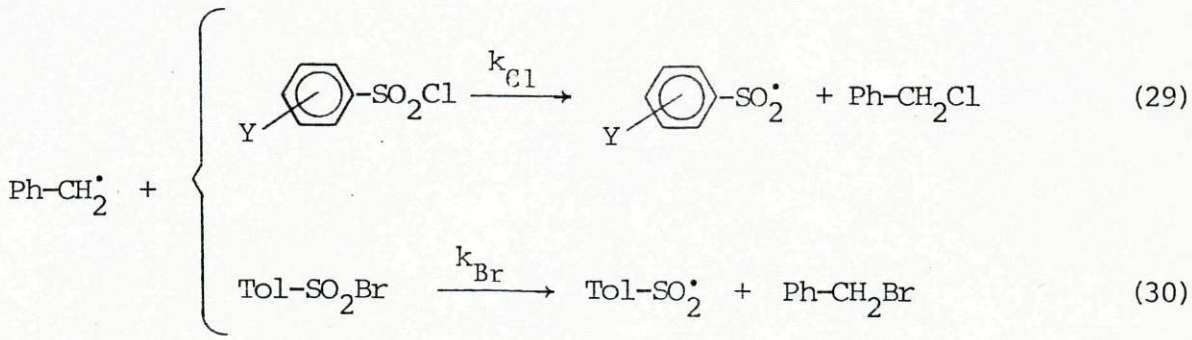
(26)

(27)

usando a seguinte expressão

$$\frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{\ell n\left(1 - \frac{|Ph\text{-}CH_2Br|}{|Ar\text{-}SO_2Br|_0}\right)}{\ell n\left(1 - \frac{|Ph\text{-}CH_2Cl|}{|Ph_3CCl|_0}\right)} \qquad (28)$$

Seguidamente determinaram-se reactividades relativas de remoção de cloro em

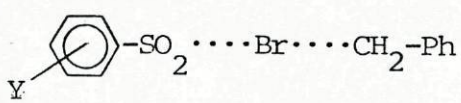


Usaram-se cloretos de arenossulfonilo em que Y = *p*-MeO, *p*-Me, H, *p*-Cl e alargou-se o estudo a cloretos de alcanossulfonilo.

3.3.2 - Resultados obtidos

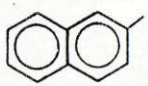
Os resultados obtidos nas reacções de competição do tipo (26) e (27), (29) e (30), usando a equação cinética (28), com radicais benzilo resultantes da decomposição térmica (70°C) de fenilperacetato de *tert*-butilo, encontram-se resumidos na tabela 5.

Os resultados obtidos para as reactividades relativas de remoção de halogénio dos halogenetos de arenossulfonilo em função das constantes σ e σ^+ dos substituintes conduzem a uma relação linear (figuras 6 e 7)



Y	r	log r	σ^+	σ	
p-MeO	1,47	0,167	-0,78	-0,27	$\rho^+ = -0,12$
					r = -0,999
p-Cl	1,16	0,064	+0,11	+0,23	
					$\rho = -0,17$
m-NO_2	(1)	0	+0,67	+0,71	r = -0,993

Tabela 5 - Reactividades relativas k/k' de remoção de halogênio de halogenetos de sulfonilo, por radicais benzilo, em benzeno a 70°C

	X = Cl			X = Br		
Y em $Y-C_6H_4-SO_2X$	k_{Cl}/k_{Br} (a)	Desvio padrão	nº de ensaios	k_{Br}/k_{Cl} (b)	Desvio padrão	nº de ensaios
p-MeO-	0,0067	0,0012 (18%)	10	29,2	5,3 (18%)	9
p-CH_3-	0,0087	0,0018 (21%)	7	--	--	--
H-	0,0120	0,0010 (8%)	8	--	--	--
p-Cl-	0,0122	0,0014 (11%)	8	23,0	4,1 (18%)	7
m-NO_2-	--	--	--	19,8	3,5 (18%)	9
R em $R-SO_2X$						
CH_3-	0,0062	0,0006 (10%)	8			
$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2$-	0,0074	0,0015 (20%)	6			
	0,012	0,001 (8%)	8			
	0,012	0,001 (8%)	8			

(a) - $R-SO_2Cl$ e $Tol-SO_2Br$ em competição; (b) - $Ar-SO_2Br$ e Ph_2-CCl em competição

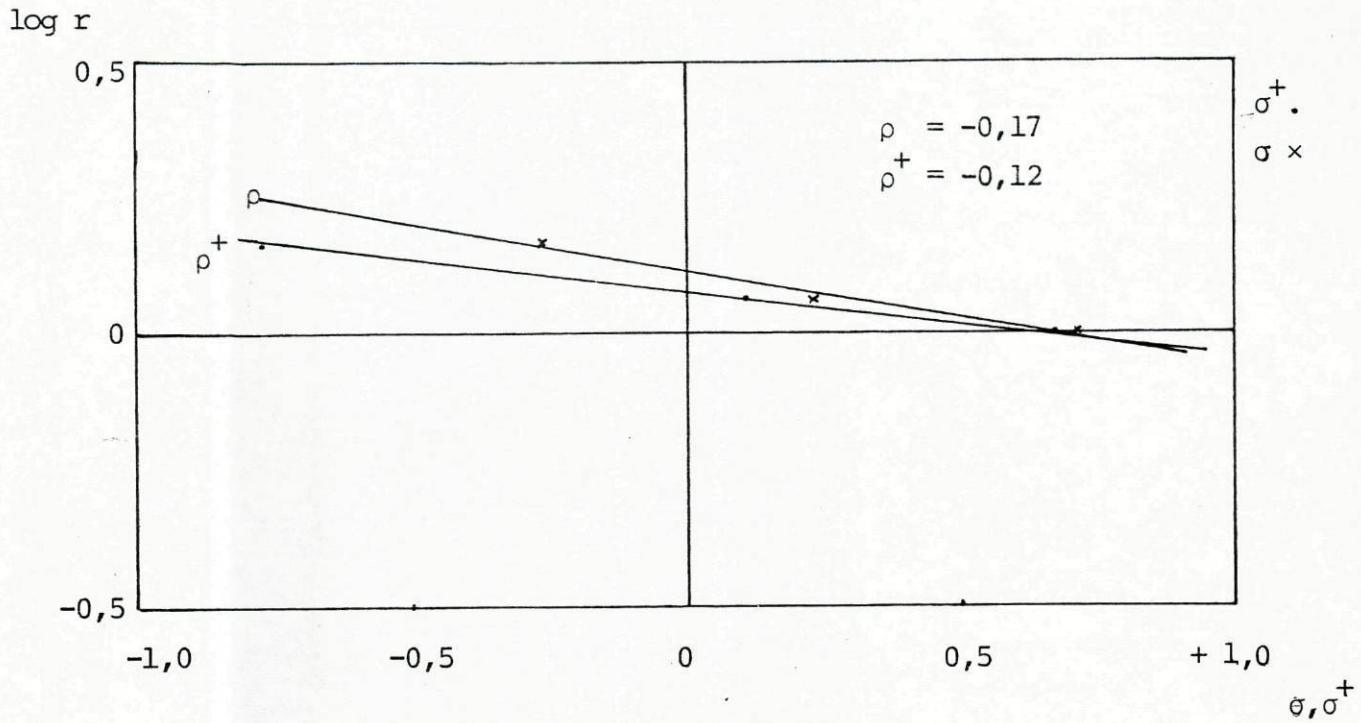
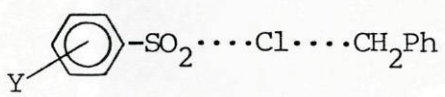


Figura 6 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenos sulfonilo por radicais benzilo em função das constantes σ e σ^+



Y	r	log r	σ^+	σ	
p-MeO	0,56	-0,252	-0,78	-0,27	
					$\rho^+ = 0,31$
p-Me	0,72	-0,143	-0,31	-0,17	r = 0,987
H	(1)	0	0	0	$\rho = 0,52$
					r = 0,904
p-Cl	1,02	0,0086	+0,11	+0,23	

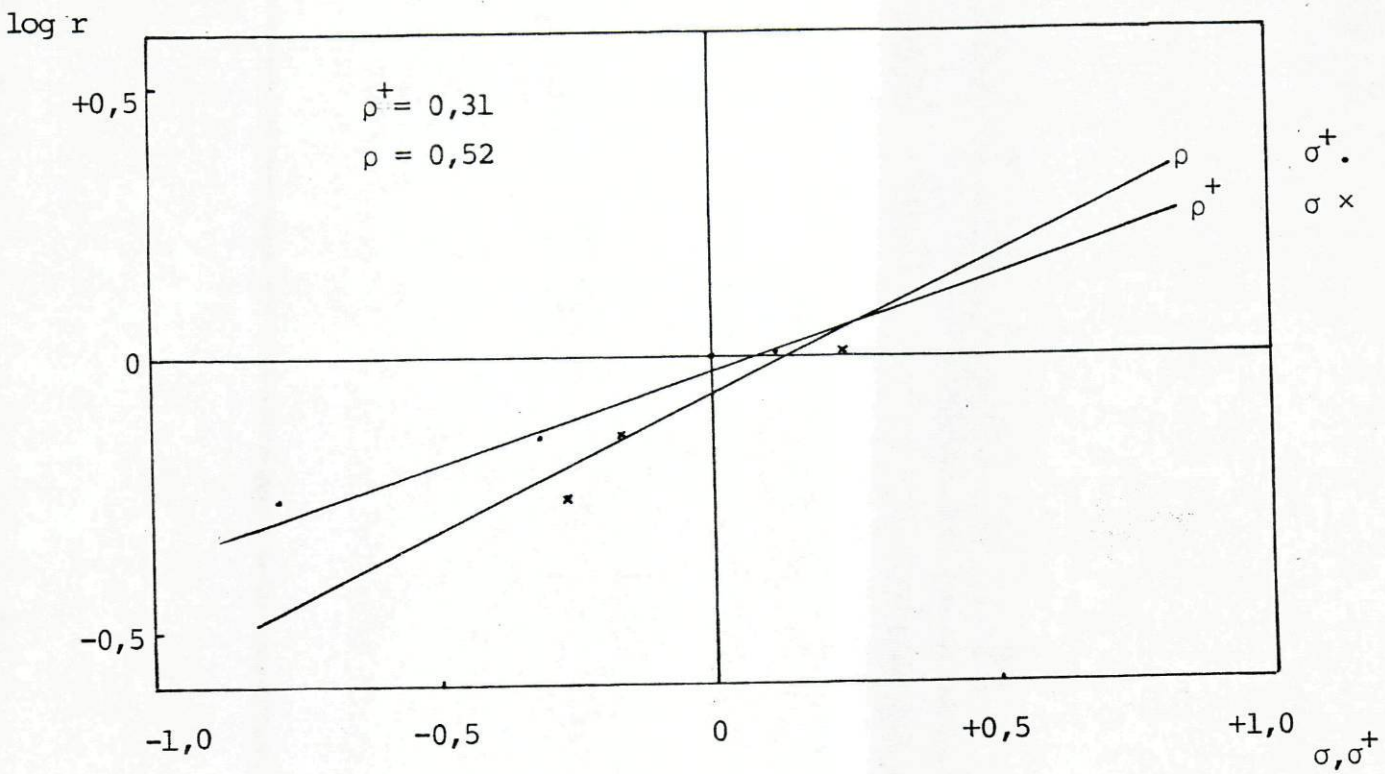
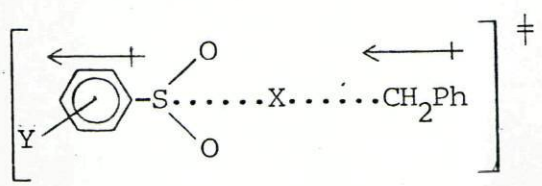


Figura 7 - Reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de arenos sulfonilo por radicais benzilo em função das constantes σ e σ^+

3.3.3 - Interpretação dos resultados

A característica mais saliente destes resultados é, sem dúvida, a verificação da maior selectividade dos cloretos de sulfonilo ($\rho^+ = +0,31$) relativamente aos brometos ($\rho^+ = -0,12$) e principalmente o facto de os sinais e as amplitudes obtidas para as constantes ρ^+ sugerirem a intervenção de efeitos polares nos estados inicial e de transição.

Com efeito, a consideração de efeitos polares dos substituintes no estado de transição, $EP^{\ddagger}$



só por si, levar-nos-ia a prever que a reacção fosse facilitada por substituintes atraídores de electrões, conduzindo deste modo a um valor de ρ positivo, o que não explicaria o valor de $\rho^{+} = -0,12$.

Porém, se os substituintes Y, atraídores de electrões, aumentam a energia de dissociação da ligação S-X (como se verifica para a energia de dissociação de ligações benzílicas C-H), então a consideração do efeito polar dos substituintes no estado inicial, EP^0, levar-nos-ia a prever um valor de ρ negativo.

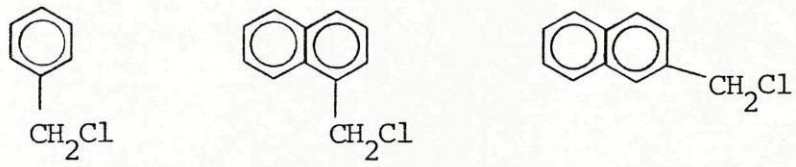
A obtenção de um valor de ρ negativo para uma remoção de bromo e de um ρ positivo para a remoção de cloro, parece sugerir que os dois efeitos ($EP^{\pm}$ e EP^0) são importantes, e os resultados obtidos são interpretáveis considerando a predominância de um deles em cada caso.

Na remoção de bromo, são os EP^0 que determinam o sinal de ρ. Mas na remoção de cloro, em que a ligação partida é mais forte e conduz a processos mais endotérmicos (com estados de transição menos precoces), são maiores as diferenças entre o ET e o EI, e os efeitos polares dos substituintes no estado de transição tornam-se dominantes.

A extensão do estudo a cloretos de alcanossulfonilo e 2-naftalenossulfonilo, permitiu tirar conclusões interessantes. Com o fim de avaliar mais directamente o efeito da deslocalização electrónica na velocidade da remoção de halogénio, compararam-se as velocidades de formação dos radicais benzeno- e naftalenossulfonilo, em reacções de radicais fenilo com os correspondentes cloretos de sulfonilo, tendo-se verificado que $k_{Cl}/k'_{Cl} \simeq 1$. Este resultado foi interpretado (vide 1.3.6.1) como podendo resultar da exotermicidade (ou pequena endotermicidade...) da reacção de radicais fenilo com halogenetos de sulfonilo, sendo também compatíveis com o pequeno efeito da deslocalização electrónica sobre o anel dos radicais arenossulfonilo (radicais σ).

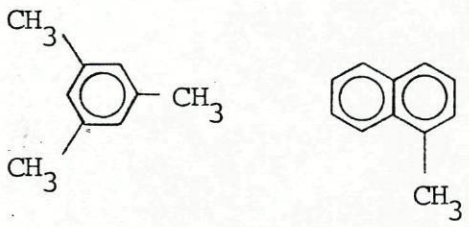
O facto de se terem obtido idênticos resultados, isto é, $k_{Cl}/k'_{Cl} = 1$, para a remoção de cloro dos cloretos de benzeno- e 2-naftalenossulfonilo, em reacções com radicais benzilo, vem reforçar a pequena importância da deslocalização electrónica nestas reacções, o que aliás era de esperar porque o radical formado não é π.

Estes resultados contrastam com os referidos na literatura para as seguintes remoções de cloro por radicais $Ph_3Sn^{\bullet}$[220], em que se obtem radicais π:



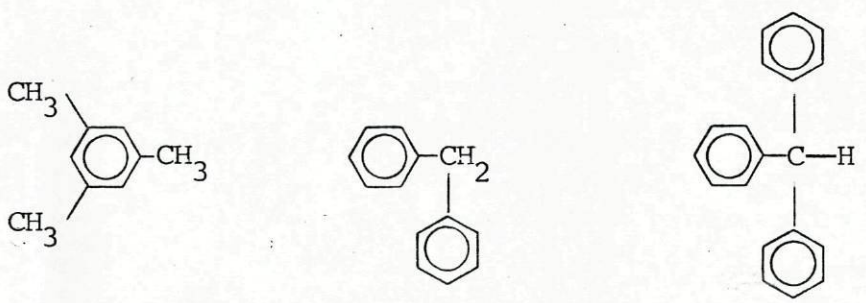
(1,00) (1) (3,29) (2) (1,88)

Resultados análogos foram obtidos para a remoção de hidrogênio por radicais benzilo[221]



(1,0) (3,8)

em que se verificam acentuados efeitos da estabilidade do radical. Outros exemplos de remoção de hidrogênio por radicais benzilo[221]



(1) (21) (91)

e por radicais poliestirilo[221,222]

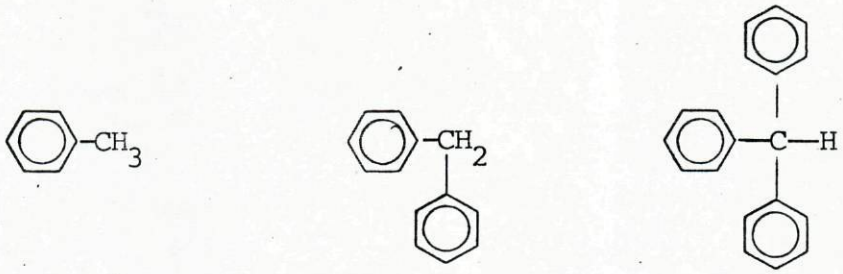
---

(1) NOTA:

Os valores entre parêntesis indicam velocidades relativas por átomo de cloro ou de hidrogênio.

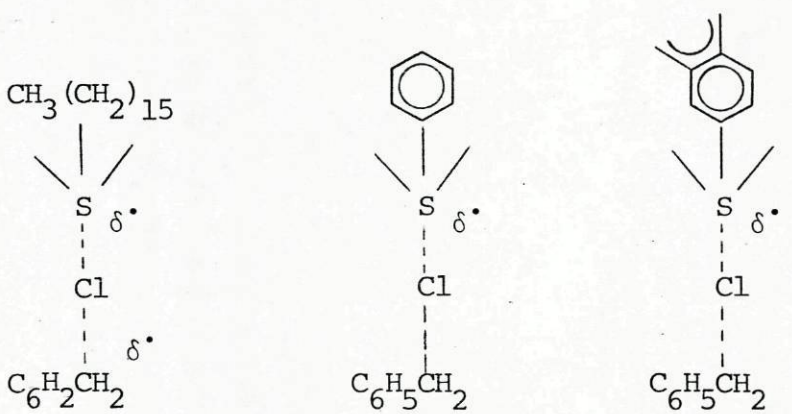
(2) NOTA:

A energia de deslocalização para o radical 1-naftilo é de 13,9 kcal mol^{-1} (2,9 kcal mol^{-1} mais estável que o radical benzilo)



(1) (2,8) (84)

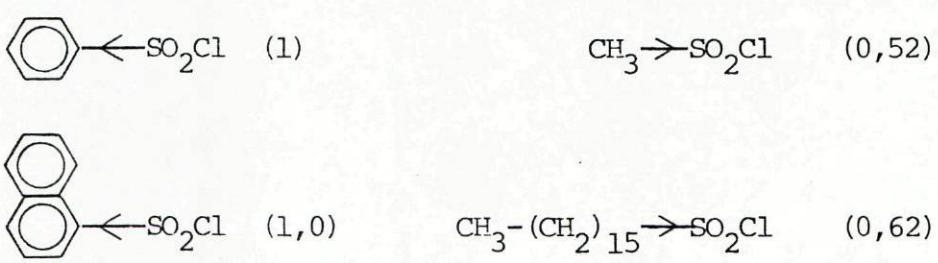
Este resultados, com radicais π, são bem diferentes dos nossos resultados:



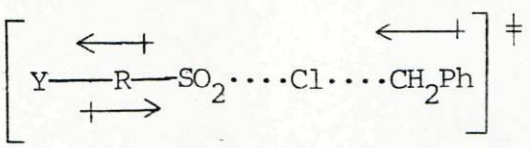
(0,62) (1) (1,0)

evidenciando a pequena importância da deslocalizacão electrónica nas nossas reacções.

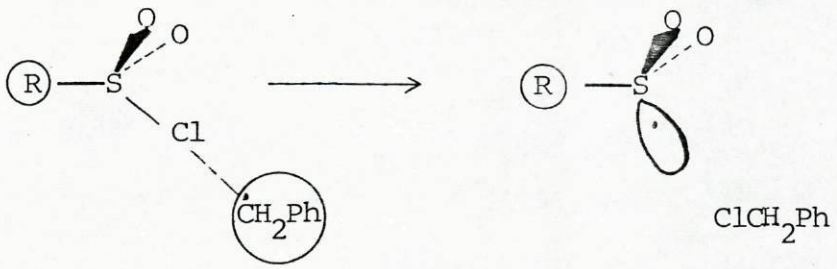
As diferenças de reactividades encontradas entre cloretos de alcano- e cloretos de arenossulfonilo



são facilmente interpretáveis com base em efeitos polares no estado de transição



Finalmente, os resultados obtidos permitem-nos constatar a pequena importância dos efeitos estereoquímicos, o que aliás era de esperar uma vez que o radical formado é um radical σ não havendo qualquer diminuição de tensão na formação do radical:

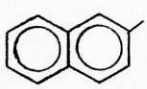


Reactividades relativas:

R = CH_3 0,52

R = $CH_3(CH_2)_{15}$ 0,62

R =  (1)

R =  1,0

3.3.4 - Reacções de competição de halogenetos de sulfonilo na presença de radicais benzilo

3.3.4.1 - Introdução

As reacções de competição com radicais benzilo foram realizadas em benzeno, sob atmosfera de azoto e ao abrigo da luz, à semelhança das reacções de competição efectuadas com os outros radicais já estudados.

O precursor de radicais benzilo utilizado foi o fenilperacetato de *tert*-butilo. Bartlett e Simons[223] verificaram que a decomposição térmica deste peroxoéster segue uma lei cinética de primeira ordem, com período de semi transformação de 2,75h, a 77°C.

As reacções de competição foram realizadas a 70°C e durante 40h (o desaparecimento do peroxoéster foi confirmado por CCF).

A equação utilizada no cálculo das reactividades relativas é semelhante à já utilizada nas reacções de competição realizada com os outros radicais,

$$r_Y^X = \frac{\ell n \left(1 - \frac{|Ph\text{-}CH_2X|}{|R\text{-}SO_2X|_0} \right)}{\ell n \left(1 - \frac{|Ph\text{-}CH_2Y|}{|R'\text{-}Y|_0} \right)} \qquad (31)$$

As concentrações em $Ph\text{-}CH_2X$ e $Ph\text{-}CH_2Y$ foram igualmente determinadas por CFG.

3.3.4.2 - Reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo

As reactividades relativas de remoção de bromo de brometos de arenossulfonilo, por parte de radicais benzilo, foram determinadas em reacções de competição, usando como reacção de referência a remoção de cloro de cloreto de tritilo

$$Ph\text{-}CH_2^{\bullet} \begin{cases} Ar\text{-}SO_2Br \xrightarrow{k_{Br}} Ph\text{-}CH_2Br + Ar\text{-}SO_2^{\bullet} & (32) \\ Ph_3CCl \xrightarrow{k_{Cl}} Ph\text{-}CH_2Cl + Ph_3C^{\bullet} & (33) \end{cases}$$

O iodeto de tosilo não pôde, como no caso das reacções com radicais fenilo e 1-ciano-1-metiletilo, ser usado como halogeneto de comparação, por se ter verificado que, na presença do peroxoéster, rapidamente se formava iodo após a mistura dos reagentes. Experimentaram-se vários halogenetos que pudessem ser usados na reacção de referência. Dos halogenetos ensaiados (cloreto de tosilo, tetracloreto de carbono, iodeto de isopropilo e cloreto de tritilo) este último foi o que nos pareceu ser mais satisfatório. Com os restantes halogenetos a quantidade de cloreto de benzilo formada era muito diferente da quantidade de brometo de benzilo, para propor-

ções estequiométricas dos halogenetos em competição similares. Mesmo com o cloreto de tritilo foi necessário utilizar proporções estequiométricas pelo menos cinco vezes superiores às do brometo, para que as quantidades de cloreto e brometo de benzilo formados não fossem muito diferentes (o que acarretaria erros de análise cromatográfica).

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos nestas reacções de competição.

3.3.4.2.1 - Competições entre brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de tritilo

Nº	*p*-MeO-C_6H_4-SO_2Br		Ph_3CCl		r^{Br}_{Cl}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	80,00	0,32	717,21	2,57	27,12
2	86,80	0,35	708,00	2,54	29,92
3	68,20	0,27	711,90	2,55	28,22
4	116,51	0,46	735,25	2,64	*16,17
5	111,69	0,44	747,24	2,68	22,08
6	124,60	0,50	758,80	2,72	28,53
7	85,04	0,34	591,42	2,12	29,00
8	84,52	0,34	634,70	2,28	*43,75
9	78,12	0,31	621,00	2,23	39,60

$$r^{Br}_{Cl} = r^{p\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SO_2Br}_{Ph_3CCl} = 29,38 \pm 8,26 \ (28\%)$$

Desprezando os resultados com asterisco, os que mais se afastam da média

$$r^{Br}_{Cl} = 29,21 \pm 5,25 \ (18\%)$$

3.3.4.2.2 - Competições entre brometo de *p*-clorobenzenossùlfonilo e cloreto de tritilo

Nº	p-Cl-C_6H_4-SO_2Br		Ph_3CCl		r^{Br}_{Cl}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	144,77	0,57	749,87	2,69	20,38
2	133,66	0,52	774,86	2,78	19,25
3	149,86	0,59	772,46	2,77	21,85
4	117,35	0,46	572,85	2,05	28,54
5	151,56	0,59	552,20	1,98	23,19
6	131,54	0,51	569,32	2,04	19,03
7	83,84	0,33	710,36	2,55	28,46

$$r^{Br}_{Cl} = r^{p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Br}_{Ph_3CCl} = 22,96 \pm 4,05 \ (18\%)$$

3.3.4.2.3 - Competições entre brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo e cloreto de tritilo

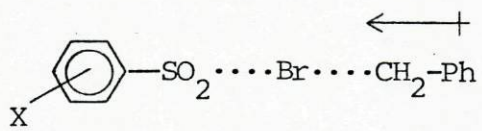
Nº	m-NO_2-C_6H_4-SO_2Br		Ph_3CCl		r^{Br}_{Cl}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	108,08	0,41	605,96	2,17	23,45
2	102,74	0,39	599,72	2,15	20,04
3	108,92	0,41	607,04	2,18	23,56
4	130,82	0,49	490,72	1,76	*14,54
5	120,62	0,45	528,24	1,89	17,10
6	112,50	0,42	511,00	1,83	16,24
7	83,84	0,32	564,06	2,02	*27,28
8	139,88	0,53	618,06	2,22	15,84
9	87,28	0,33	609,21	2,19	22,68

$$r^{Br}_{Cl} = r^{m\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Br}_{Ph_3CCl} = 20,08 \pm 4,39 \ (22\%)$$

Desprezando os dois resultados com asterisco

$r_{Cl}^{Br} = 19,84 \pm 3,45$ (17%)

3.3.4.2.4 - Em resumo



X	r	log r
p-MeO	1,47	0,167
p-Cl	1,16	0,064
m-NO_2	(1)	o

$\rho^+ = -0,12$

$r = -0,999$

3.3.4.3 - Reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de areno- e alcanossulfonilo

As reactividades de remoção de cloro foram determinadas relativamente à remoção de bromo de brometo de tosilo em reacções de competição do tipo

$$Ph\text{-}CH_2^{\bullet} + \begin{cases} R\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k_{Cl}} Ph\text{-}CH_2Cl + R\text{-}SO_2^{\bullet} & (34) \\ Tol\text{-}SO_2Br \xrightarrow{k_{Br}} Ph\text{-}CH_2Br + Tol\text{-}SO_2^{\bullet} & (35) \end{cases}$$

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos nestas reacções de competição.

3.3.4.3.1 - Competições entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e brometo de tosilo

Nº	*p*-MeO-C_6H_4-SO_2Cl		Tol-SO_2Br		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	192,30	0,93	7,00	0,030	6,3
2	212,64	1,03	23,41	0,010	8,0
3	159,00	0,77	12,23	0,052	9,2
4	304,52	1,47	12,23	0,052	5,3
5	430,80	2,08	7,37	0,031	5,7
6	361,69	1,75	7,37	0,031	5,9
7	390,93	1,89	7,37	0,031	6,0
8	491,80	2,38	7,23	0,031	7,4
9	406,36	1,97	7,23	0,031	6,6
10	310,17	1,50	7,23	0,031	6,4

$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 6,7 \pm 1,2$ (18%)

3.3.4.3.2 - Competições entre cloreto de tosilo e brometo de tosilo

Nº	Tol-SO_2Cl		Tol-SO_2Br		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	298,45	1,57	6,87	0,029	5,6
2	307,93	1,62	6,87	0,029	10,7
3	383,54	2,01	6,87	0,029	8,9
4	375,58	1,97	6,87	0,029	7,9
5	465,51	2,44	6,87	0,029	7,6
6	432,33	2,27	6,87	0,029	10,8
7	413,80	2,17	6,87	0,029	9,2

$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 8,7 \pm 1,8$ (21%)

3.3.4.3.3 - Competições entre cloreto de benzenossulfonilo e brometo de tosilo

Nº	$Ph-SO_2Cl$		$Tol-SO_2Br$		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	361,28	2,05	25,88	0,11	11,5
2	291,50	1,65	21,12	0,090	13,3
3	294,21	1,67	18,10	0,077	12,0
4	359,48	2,04	18,08	0,077	11,1
5	385,93	2,19	26,80	0,11	12,0
6	333,40	1,89	18,07	0,077	11,0
7	310,77	1,76	20,10	0,086	13,2
8	313,97	1,78	26,30	0,11	11,8

$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 12,0 \pm 0,9$ (8%)

3.3.4.3.4 - Competições entre cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo e brometo de tosilo

Nº	$p-Cl-C_6H_4-SO_2Cl$		$Tol-SO_2Br$		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	207,80	0,98	10,70	0,046	12,8
2	204,21	0,97	12,23	0,052	12,8
3	197,86	0,94	12,23	0,052	12,6
4	257,38	1,22	12,23	0,052	14,0
5	251,15	1,19	12,23	0,052	12,3
6	249,00	1,18	7,368	0,031	12,7
7	301,21	1,43	7,368	0,031	11,1
8	363,44	1,72	7,368	0,031	9,5

$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 12,2 \pm 1,4$ (11%)

3.3.4.3.5 - Competições entre cloreto de metanossulfonilo e brometo de tosilo.

Nº	CH_3-SO_2Cl		$Tol-SO_2Br$		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	166,10	1,45	6,5556*	0,028	6,3
2	167,31	1,46	6,5556	0,028	6,7
3	272,06	2,38	6,5556	0,028	6,9
4	256,38	2,24	6,5556	0,028	5,7
5	307,36	2,68	6,5556	0,028	5,5
6	324,00	2,83	6,5556	0,028	5,6
7	264,23	2,31	6,5556	0,028	6,1
8	331,00	2,89	6,5556	0,028	6,8

$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 6,2 \pm 0,6$ (10%)

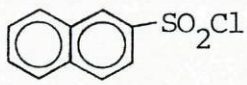
3.3.4.3.6 - Competições entre cloreto de hexadecanossulfonilo e brometo de tosilo

Nº	$CH_3-(CH_2)_{15}-SO_2Cl$		$Tol-SO_2Br$		$r_{Br}^{Cl} \times 10^3$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	511,26	1,57	4,0656*	0,0173	9,7
2	443,63	1,37	4,0656	0,0173	6,4
3	401,52	1,24	4,0656	0,0173	7,7
4	397,39	1,22	4,0656	0,0173	5,4
5	456,87	1,41	4,0656	0,0173	8,4
6	573,34	1,76	4,0656	0,0173	7,0

$r_{Br}^{Cl} \times 10^3 = 7,4 \pm 1,5$ (20%)

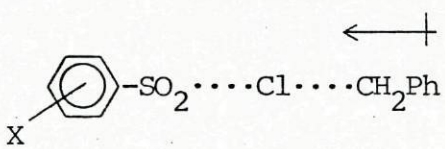
* Por pepitagem (3,0 cm^3) de solução benzénica de composição conhecida.

3.3.4.3.7 - Competições entre cloreto de 2-naftalenossulfonilo e brometo de tosilo

Nº	 mg	mmol	Tol-SO_2Br mg	mmol	r^{Cl}_{Br}
1	372,06	1,64	17,13	0,073	11,2
2	378,54	1,67	21,51	0,092	12,2
3	404,18	1,78	21,18	0,090	10,0
4	408,78	1,80	24,25	0,10	11,1
5	344,02	1,52	17,56	0,075	12,8
6	344,34	1,52	14,57	0,062	11,4
7	298,96	1,32	12,66	0,054	12,7
8	295,40	1,30	12,93	0,055	14,5

$r^{Cl}_{Br} \times 10^3 = 12,0 \pm 1,4$ (12%)

3.3.4.3.8 - Em resumo



X	r	log r
p-MeO	0,56	-0,252
p-Me	0,72	-0,143
H	(1)	0
p-Cl	1,02	0,0086

$\rho^+ = +0,31$

$r = 0,987$

3.3.5 - Pormenores experimentais e cálculos

3.3.5.1 - Reacções de competição

O modo como as reacções de competição foram realizadas foi idêntico ao já descrito nos capítulos anteriores para as reacções de competição com radicais fenilo e 1-ciano-1-metiletilo.

3.3.5.2 - Cálculos e reactividades relativas

As concentrações de $Ph-CH_2Cl$ e $Ph-CH_2Br$ presentes nas soluções no final das reacções de competição foram determinadas por CFG, de modo semelhante ao já descrito em 1.3.7.2 para as competições com radicais fenilo.

Na tabela 6 apresentam-se as condições de análise cromatográfica utilizadas nas diferentes competições realizadas com radicais benzilo.

3.3.5.3 - Preparação de reagentes

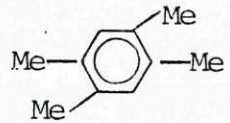
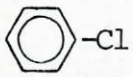
3.3.5.3.1 - Síntese do fenilperacetato de *tert*-butilo

$$Ph-CH_2-COCl + HOOBu^t \xrightarrow[\text{piridina}]{\text{éter}} Ph-CH_2C(=O)-O-O-Bu^t + HCl \qquad (36)$$

O peroxoéster foi sintetizado pelo método descrito por Bartlett e Hiatt[224] com as modificações introduzidas por Neuman[225]. Verificou-se no entanto que se obtinham melhores rendimentos quando se adicionava o cloreto de fenilacetilo gota a gota, à solução de piridina (seca) e hidroperóxido de *tert*-butilo em éter seco.

O rendimento da reacção em peroxoéster foi de 71% (64% após purificação). O fenilperacetato de *tert*-butilo que é um óleo amarelo claro à temperatura ambiente, foi purificado por cromatografia em coluna [coluna de 20 × 2(cm × cm)] cheia com 35g de Florisil, 100-200 mesh) usando pentano como eluente.

Tabela 6 - Condições de análise cromatográfica, padrão interno e factores de correcção

	$Ar-SO_2Br$ r Ph_3CCl	Ar^*-SO_2Cl r $Tol-SO_2Br$	R^*-SO_2Cl r $Tol-SO_2Br$
Coluna	15% Apiezon L	OV 1	OV 101
Caudal de azoto	17 ml/min	20 ml/min	25 ml/min
Temperatura	90 → 250 °C (6°C/min)	80°C (8 min) → 200°C (10°C/min)	36°C (35 min) → 200°C (2°C/min)
Cromatógrafo	Varian modelo 1740	Tracor 565	Varian modelo 3700
Padrão interno (PI)		PhBr	
Tempos de retenção (min)	$Ph-CH_2Cl$ 10,0	PhBr 5,1	$Ph-CH_2Cl$ 20,8
	 11,0	$Ph-CH_2Cl$ 8,0	$Ph-CH_2Br$ 39,5
	$Ph-CH_2Br$ 13,0	$Ph-CH_2Br$ 11,4	PI 46,4
Média dos factores de correcção			
F_{Ph-CH_2Cl}	0,84 ± 0,06	0,71 ± 0,03	1,74 ± 0,13
F_{Ph-CH_2Br}	1,44 ± 0,14	1,01 ± 0,02	2,25 ± 0,20
Observações		A_r^* = p-Me-O-C_6H_4; p-Cl-C_6H_4	R* - restantes cloretos de sulfonilo

O espectro de IV do fenilperacetato de *tert*-butilo obtido apresenta, entre outras, uma banda forte a 1775 cm^{-1} correspondente ao grupo C=O (literatura[224] 1780 cm^{-1}) e 3 bandas a 2930, 1385 e 1365 cm^{-1} associadas ao grupo *tert*-butilo. O espectro de RMN apresenta 3 bandas simples a τ 2,82, 6,49 e 8,82 p.p.m. com intensidades realativas 5:2:9, compatível com a estrutura esperada.

3.3.5.3.2 - Síntese do cloreto de fenilacetilo

$$3C_6H_5-CH_2-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3C_6H_5-CH_2-COCl + H_3PO_3 \quad (37)$$

O cloreto de fenilacetilo foi sintetizado a partir do ácido fenilacético e PCl_3[226] e tinha p.e. 99-101°C (15 mmHg) (literatura[225] 94-96°C (12 mmHg)). Outras características:

IV - 1780 cm^{-1} (C=O) (literatura[225] 1785 cm^{-1})

RMN - banda complexa entre 2,70-3,00 p.p.m. (5 protões);
e banda simples a 6,10 p.p.m. (2 protões).

3.3.5.3.3 - Síntese de hidroperóxido de *tert*-butilo

O hidroperóxido de *tert*-butilo (utilizado na síntese do peroxoéster) foi preparado pelo método descrito por Milas e Surgenor[227]

$$Bu^tOH + \underset{70\%}{H_2SO_4} \longrightarrow Bu^tHSO_4 + H_2O \quad (38)$$

$$Bu^tHSO_4 + \underset{27\%}{H_2O_2} \longrightarrow Bu^tOOH + H_2SO_4 \quad (39)$$

O produto foi purificado por destilação fraccionada, tendo p.e. 36-37°C (15 mmHg).

As características dos espectros de RMN e IV do composto obtido eram coincidentes com as referidas na literatura[212e].

3.3.5.3.4 - Síntese do fenilacetato de metilo[217]

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}COOH + MeOH \xrightarrow[H_2SO_4]{} Ph\text{-}CH_2\text{-}COOMe + H_2O \qquad (40)$$

O produto tinha p.e. = 215°-216°C (760 mmHg)

O rendimento foi de 15%

As características dos espectros de RMN e IV do composto obtido eram coincidentes com as referidas na literatura[212d].

3.3.5.3.5 - Síntese da benzil-*p*-tolilsulfona

Um dos produtos que teoricamente se poderia formar na reacção de decomposição do peroxoéster na presença de brometo de tosilo, era a benzil--*p*-tolilsulfona. Para verificar se ela estava ou não presente na solução dos produtos da reacção, procedemos à sua síntese, pelo método de Shriner, Struck e Jorison[205]

$$Tol\text{-}SO_2Na + Ph\text{-}CH_2Cl \xrightarrow[\text{Refluxo 7,5 h}]{EtOH\ (30\ cm^3)} Tol\text{-}SO_2\text{-}CH_2Ph + NaCl \qquad (41)$$

O produto recristalizado em etanol tinha p.f. = 139°C e correspondia a um rendimento de 42%.

As características dos espectros de IV e RMN eram compatíveis com a estrutura esperada.

4 - REACÇÕES DE RADICAIS TRICLOROMETILO COM HALOGENETOS DE SULFONILO

4.1 - Introdução

Viu-se que a velocidade de remoção de bromo de brometos de arenos sulfonilo por radicais fenilo era praticamente independente da natureza dos substituintes presentes no anel aromático do halogeneto.O facto levou-nos a averiguar o que se passaria com radicais menos reactivos, como 1-ciano-1-metiletilo e benzilo.

Os resultados obtidos (cap. 3, pag. 284) foram interpretados em termos de um balanço entre os efeitos polares dos substituintes no estado inicial e no estado de transição.

A maior selectividade encontrada verifica-se nos processos mais endotérmicos (remoções de cloro) e com radicais menos reactivos (radicais benzilo); o resultado obtido sugere a predominância do efeito polar dos substituintes no estado de transição sobre o mesmo efeito no estado inical.

Sendo assim, era de esperar a ocorrência de efeitos polares ainda mais importantes (maior valor para ρ) nas remoções de cloro de cloretos de arenossulfonilo por radicais reconhecidamente selectivos e electrófilos,que conduziriam a efeitos polares no estado de transição e no estado inicial,reforçando-se mutuamente.

Os radicais escolhidos foram os radicais triclorometilo pelos seguintes motivos:

- os radicais $Cl_3C^{\bullet}$ são muito menos reactivos do que por exemplo os radicais fenilo, como o demonstram os valores das velocidades específicas dos correspondentes processos de remoção de hidrogénio benzílico:

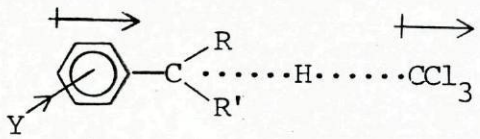
$$k_H\ (Ph^{\bullet})^{177} = 1 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1}\ (45^0C)$$

$$k_H\ (Cl_3C^{\bullet})^{228} = 0,5\ M^{-1}\ s^{-1}\ (40^0C)$$

- A selectividade dos radicais triclorometilo em processos de remoção de átomos está patente em várias reacções, nomeadamente na remoção de átomo de hidrogénio:

	Tolueno	Etilbenzeno	Cumeno	
$Ph^{\bullet}$ [59]	0,22	1	2,1	40°C
$Cl_3C^{\bullet}$ [229]	0,02	1	5,2	60°C

- O comportamento electrófilo destes radicais na remoção de hidrogénio de toluenos substituídos. Assim, por exemplo:



	ρ^+	T(°C)	Ref.
R = R' = H	-1,46	50	69
R = H; R' = Cl	-1,02	70	230

As reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de arenossulfonilo foram determinadas em reacções de competição com radicais triclorometilo

$$Cl_3C^{\bullet} + \begin{cases} Ar\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k_{Cl}} Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + CCl_4 & (1) \\ Ar'\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k'_{Cl}} Ar'\text{-}SO_2^{\bullet} + CCl_4 & (2) \end{cases}$$

usando a expressão

$$\frac{k_{Cl}}{k'_{Cl}} = \frac{\log \dfrac{|Ar\text{-}SO_2Cl|_0}{|Ar\text{-}SO_2Cl|_f}}{\log \dfrac{|Ar'\text{-}SO_2Cl|_0}{|Ar'\text{-}SO_2Cl|_f}}$$

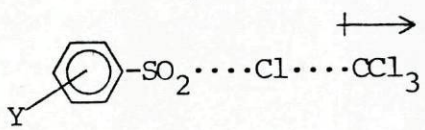
4.2 - Resultados obtidos

Os resultados obtidos nas reacções de competição (1) e (2), usando radicais $Cl_3C^{\cdot}$ resultantes da fotólise de $CBrCl_3$ a 70°C, encontram-se resumidos na tabela 1.

Tabela 1 - Reactividades relativas (k_{Cl}/k'_{Cl}) de remoção de cloro de cloretos de arenossulfonilo por radicais $Cl_3C^{\cdot}$ (fotólise de $CBrCl_3$, luz visível, 70°C)

Y	$r \begin{matrix} Y\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl \\ p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl \end{matrix}$	desvio padrão	nº de ensaios
p-MeO	8,38	1,68 (20%)	7
m-NO_2	0,19	0,02 (11%)	6

A correlação existente entre as reactividades relativas e as constantes, σ e σ^+, dos substituintes está representada graficamente na fig. 1.



Y	r	log r	σ^+	σ	
p-MeO	8,38	0,923	-0,78	-0,27	$\rho^+ = 1,12$
					r = 0,998
p-Cl	(1)	0	0,11	0,23	
					$\rho = -1,68$
m-NO_2	0,190	-0,721	0,67	0,71	r = 0,998

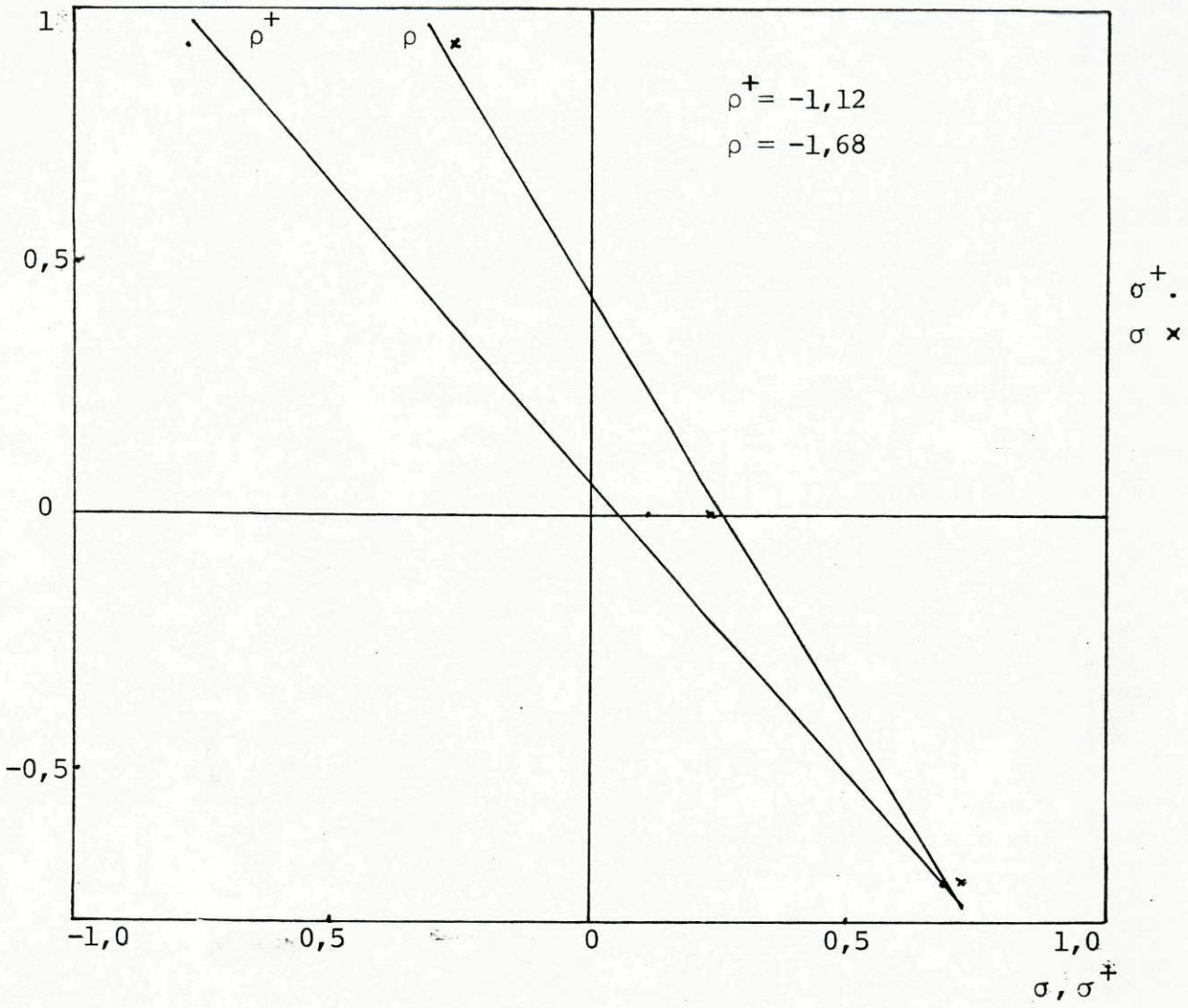
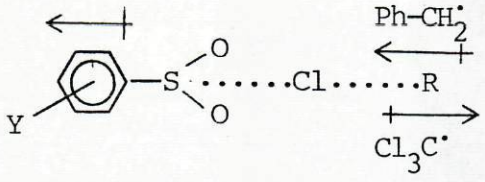


Figura 1 - Reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de arenossulfonilo por radicais triclometilo em função das constantes σ e σ^+.

4.3 - Interpretação dos resultados

Uma das características mais salientes destes resultados é a obtenção de um valor de ρ negativo na remoção de cloro dos mesmos cloretos de arenossulfonilo que haviam conduzido a um valor de ρ positivo em reacções com radicais benzilo



O facto de ambos os processos terem endotermicidades comparáveis (as ligações que se rompem são as mesmas e as que se formam têm aproximadamente o mesmo valor[75]), parece evidenciar ainda mais a diferença encontrada, que pode explicar-se considerando a intervenção dos efeitos polares dos substituintes no estado inicial e no estado de transição.

A consideração de cada um destes efeitos isoladamente (EP^0 e $EP^{\ddagger}$) faria prever os seguintes sinais para ρ:

R•	Sinal esperado para ρ com base em		ρ^+ observado	Efeito global
	EP^0	$EP^{\ddagger}$		
$Ph-CH_2^{\bullet}$	-	+	+0,31	$PE^{\ddagger}$
$Cl_3C^{\bullet}$	-	-	-1,1	PE^0 e $PE^{\ddagger}$

A consideração simultânea dos dois efeitos justifica a maior selectividade observada (maior valor absoluto de ρ) com os radicais triclorometilo.

Em face destes e dos anteriores resultados obtidos, parece-nos legítimo afirmar que as velocidades relativas de remoção de halogénio de halogenetos de sulfonilo, independentemente de outros factores que as possam determinar, podem racionalizar-se em termos de um balanço entre efeitos polares dos substituintes no estado inicial e no estado de transição.

4.4 - Reacções de competição de cloretos de arenossulfonilo na presença de radicais triclorometilo

4.4.1 - Introdução

A determinação de reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de arenossulfonilo por radicais triclorometilo, usando como reacção de referência a remoção de bromo de derivado bromado adequado ($Tol-SO_2Br$, CBr_4 ou outros), à semelhança do que se fez com os restantes radicais já estudados, implicaria o doseamento dos CCl_4 e $CBrCl_3$ formados

$$Cl_3C^{\cdot} + \begin{cases} Ar\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k_{Cl}} Ar\text{-}SO_2^{\cdot} + CCl_4 & (4) \\ Tol\text{-}SO_2Br \xrightarrow{k_{Br}} Tol\text{-}SO_2^{\cdot} + CBrCl_3 & (5) \end{cases}$$

Porém, verificou-se com a generalidade das colunas cromatográficas de que dispunhamos que eram necessárias condições de análise cromatográfica extremas (muito baixa temperatura, baixo caudal de azoto, etc.) para se conseguir uma separação (mesmo assim deficiente) entre o CCl_4 formado e o solvente (o que implicaria erros de análise cromatográfica importantes).

Pensou-se, então, na possibilidade de determinar as reactividades relativas por um processo diferente do até então utilizado, isto é, usar dois cloretos em competição directa

$$Cl_3C^{\cdot} + \begin{cases} Ar\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k_{Cl}} CCl_4 + Ar\text{-}SO_2^{\cdot} & (6) \\ Ar'\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{k'_{Cl}} CCl_4 + Ar'\text{-}SO_2^{\cdot} & (7) \end{cases}$$

e determinar as velocidades relativas k_{Cl}/k'_{Cl} a partir das quantidades de cloretos de arenossulfonilo presentes no final da reacção:

$$\frac{k_{Cl}}{k'_{Cl}} = \frac{\log \dfrac{|Ar\text{-}SO_2Cl|_0}{|Ar\text{-}SO_2Cl|_f}}{\log \dfrac{|Ar'\text{-}SO_2Cl|_0}{|Ar'\text{-}SO_2Cl|_f}}$$

Esta equação foi deduzida admitindo a não reversibilidade dos processos de remoção de cloro.

$$Ar\text{-}SO_2Cl + Cl_3C^{\cdot} \longrightarrow Ar\text{-}SO_2^{\cdot} + CCl_4 \qquad (9)$$

Com efeito, na reacção de radicais fenilo (de PAT) com halogenetos de tosilo, a remoção de cloro de CCl_4, mesmo presente em grande excesso como solvente, foi inferior a 2%.

A determinação das reactividades relativas de remoção de bromo por este processo permitia-nos usar o habitual precursor de radicais triclorometilo ($CBrCl_3$). Tal não seria possível se procedessemos do modo usual, isto é, usando reacções de competição do tipo (4) e (5) e usando a equação cinética

$$\frac{k_{Cl}}{k_{Br}} = \frac{\log \left(1 - \dfrac{|CCl_4|}{|Ar\text{-}SO_2Cl|_0} \right)}{\log \left(1 - \dfrac{|CBrCl_3|}{|Tol\text{-}SO_2Br|_0} \right)} \qquad (10)$$

que implicaria o doseamento do $CBrCl_3$ formado.

O estudo das condições em que deveriam realizar-se as reacções de competição (que mais adiante se desenvolve) levou-nos a usar $CBrCl_3$ em excesso relativamente aos cloretos de sulfonilo utilizados. Nestas condições, parece mais provável que os radicais $Ar\text{-}SO_2^{\cdot}$ uma vez formados, vão remover bromo no processo

$$Ar\text{-}SO_2^{\cdot} + CBrCl_3 \longrightarrow Ar\text{-}SO_2Br + Cl_3C^{\cdot} \qquad (11)$$

do que remover cloro no processo (-12)

$$Ar\text{-}SO_2Cl + Cl_3C^{\cdot} \longrightarrow Ar\text{-}SO_2^{\cdot} + CCl_4 \qquad (12, -12)$$

mais endotérmico em cerca de 19 kcal mol^{-1} (diferença entre as energias de dissociação das ligações Cl_3C-Cl e Cl_3C-Br)[38,75].

A fotólise de $CBrCl_3$ foi feita por radiação visível por se ter verificado que sob radiação UV os cloretos de arenossulfonilo reagiam mesmo na ausência de $CBrCl_3$, facto que invalidaria o uso da equação cinética (8) que pressupõe que o consumo dos halogenetos de sulfonilo ocorre por remoção de cloro por parte dos radicais $Cl_3C^{\cdot}$.

As reacções de competição foram realizadas igualmente a 70°C

4.4.2 - Reactividades relativas de remoção de cloro de cloretos de arenossulfonilo por radicais $Cl_3C^{\cdot}$. Resultados

Um processo prático de avaliar a importância da possível reversibilidade dos processos (6) e (7), que invalidasse o uso da equação cinética (8), é verificar se as velocidades relativas k_{Cl}/k'_{Cl} determinadas a partir de (8) dependem da concentração de $CBrCl_3$.

Em experiências em que a quantidade relativa de $CBrCl_3$ variou de 1:2:4 os valores das reactividades relativas mantiveram-se dentro dos intervalos habituais (vide 4.4.2.1).

4.4.2.1 - Competições entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo

Nº	*p*-MeO-C_6H_4-SO_2Cl		*p*-Cl-C_6H_4-SO_2Cl		$r^{p\text{-MeO}}_{p\text{-Cl}}$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	29,22	0,14	25,50	0,12	7,01
2	34,47	0,17	13,57	0,064	10,46
3	35,48	0,17	22,92	0,11	5,92
4	30,00	0,15	13,28	0,063	9,74(*)
5	25,00	0,12	22,34	0,11	9,80
6	41,39	0,20	24,00	0,11	7,42
7	44,46	0,22	19,11	0,091	8,32

$r^{p\text{-MeO}}_{p\text{-Cl}} = 8,38 \pm 1,68$ (20%)

4.4.2.2 - Competições entre cloreto de *m*-nitrobenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo

Nº	*m*-NO_2-C_6H_4-SO_2Cl		*p*-Cl-C_6H_4-SO_2Cl		$r^{m\text{-NO}_2}_{p\text{-Cl}}$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	37,24	0,17	28,26	0,13	0,21
2	16,69	0,075	26,05	0,12	0,16
3	20,54	0,093	30,00	0,14	0,20
4	13,92	0,063	21,23	0,10	0,18
5	33,54	0,15	26,14	0,12	0,22
6	16,56	0,075	18,42	0,087	0,18

$r^{m\text{-NO}_2}_{p\text{-Cl}} = 0,19 \pm 0,02$ (11%)

(*) NOTA:

Na presença de 1 mmol de $CBrCl_3$ (restantes 0,5 mmol)

4.4.3 - Pormenores experimentais

4.4.3.1 - Estudo das condições experimentais em que deveriam realizar-se as reacções de competição

A generalidade das experiências efectuadas no sentido de estabelecer as condições em que deveriam realizar-se as reacções de competição, foi realizada do seguinte modo:

- Em balões volumétricos de 10,0 cm^3, pesavam-se as quantidades desejadas dos componentes a ensaiar (por exemplo, 200 mg; 1 mmol, de $CBrCl_3$, 100 mg de PhCl, usado como padrão interno nas análises cromatográficas posteriores(*) e/ou 220 mg; 1 mmol de cloreto de *m*-nitrobenezenossulfonilo e 210 mg (1 mmol) de cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo.

Completava-se o volume do balão com o solvente (benzeno ou tetracloreto de carbono).

Da solução assim preparada retiravam-se 5,0 cm^3 para os tubos de reacção que depois de cheios com azoto, do modo habitual, foram colocados num reactor fotoquímico[231], em que os tubos de reacção mergulhavam num banho-termóstato (Laud Thermostat, tipo NB/S8/12) a 70°C, em posição lateral relativamente a um goblé de vidro (pyrex) que continha a fonte de irradiação (lâmpada Philips, tipo HP/T-250w). Noutros casos, os tubos de reacção usados, foram tubos de quartzo, que se colocaram à temperatura ambiente sob incidência de radiçação UV.

A restante solução era mantida ao abrigo da luz até ser analisada por CFG.

As conclusões tiradas das diversas experiências realizadas, e que seguidamente se transcrevem, basearam-se em cálculos efectuados sobre cada componente X ($CBrCl_3$ ou cloreto de sulfonilo) pressupondo a seguinte proporcionalidade, entre razões de áreas de bandas cromatográficas (A) e massas (m)

$$\frac{A_X/A_P}{A_{X_0}/A_{P_0}} \alpha \frac{m_X}{m_{X_0}}$$

(*) NOTA:

O PhCl não reage com $CBrCl_3$[69]

após a irradiação (A_X, A_P e m_X) e antes da irradiação (A_{X_0}, A_{P_0} e m_{X_0}). P refere-se ao padrão (PhCl).

A - Reacções realizadas em benzeno na presença de radiação UV, à temperatura ambiente

Irradiou-se uma solução benzénica 0,1M em $CBrCl_3$ à temperatura ambiente com luz, UV, tendo-se verificado que ao fim de 6 horas 71% do $CBrCl_3$ havia sido consumido. Depois de irradiação em igual período de tempo, duma solução benzénica 0,1M em cada um dos cloretos de arenossulfonilo na ausência de $CBrCl_3$, verificou-se que a quantidade de cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo, diminuiu em cerca de 22%. Este facto parece sugerir que a radiação UV só por si é suficiente para provocar a decomposição dos cloretos de sulfonilo.

Uma vez que a equação cinética que nos propunhamos utilizar nas determinações de reactividades relativas se baseia na quantidade de halogeneto consumido, era de todo impossível realizar as competições na presença de luz UV.

B - Reacções realizadas na presença de luz visível, a 70°C

A primeira experiência realizada nestas condições destinou-se a averiguar o comportamento dos cloretos de sulfonilo na ausência do $CBrCl_3$, tendo-se verificado que ao fim de 120 horas de irradiação a sua concentração se mantinha praticamente inalterada.

	$A_{p\text{-MeO}}/A_{PhCl}$	$A_{m\text{-NO}_2}/A_{PhCl}$
t = 0	1,13	0,92
t = 120 horas	1,08	0,90

B_1 - Experiências realizadas em proporções molares de halogenetos|$CBrCl_3$ 1:1

Durante o mesmo tempo de irradiação na ausência dos cloretos, o $CBrCl_3$ reage numa extensão de cerca de 81%. Porém, na presença destes, o consumo de cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo não excedeu os 13%, enquanto que o cloreto de *m*-nitrobenzenossulfonilo não reage.

Seria que os radicais $Cl_3C^{\cdot}$ preferiam adicionar ao benzeno a remover cloro dos cloretos de sulfonilo? Realizou-se a reacção num solvente diferente (CCl_4) mas os resultados obtidos foram os mesmos. Ao fim de 90 horas de irradiação de uma solução que continha cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e $CBrCl_3$ em proporção molar 1:1:1, verificou-se que o consumo do cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo não excedeu os 13%.

B_2 - Experiências realizadas na presença de excesso de $CBrCl_3$

Seguidamente realizaram-se outras experiências em que se reduziram a 50 e a 20% as quantidades de halogeneto de sulfonilo, mantendo a quantidade de $CBrCl_3$. Verificou-se que com proporções molares de cloretos de sulfonilo e de $CBrCl_3$ de 1:1:5, 40 horas de irradiação eram suficientes para um consumo de cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo superior a 60%.

B_3 - Acção do PhCl

Finalmente, resolveu-se verificar se o PhCl usado como padrão poderia ter alguma influência nos resultados observados. Com efeito verificou-se que 40 horas de irradiação de uma solução que continha 200 mg (1 mmol) de $CBrCl_3$ e 100 mg de PhCl em 10,0 cm^3 de benzeno eram suficientes para decompor cerca de 85% do $CBrCl_3$, ao passo que noutra solução em que se usou o dobro da quantidade de PhCl (200 mg) a decomposição do $CBrCl_3$ não excedeu os 16%.

Em face destes resultados, decidiu-se realizar as reacções de competição na ausência de PhCl, o qual seria adicionado às soluções de reacção apenas após a irradiação. As quantidades iniciais dos cloretos de sulfonilo eram determinadas por pesagem rigorosa; as quantidades finais eram determinadas do modo usual a partir dos factores de correcção relativamente ao clorobenzeno.

4.4.3.2 - Reacções de competição

Para tubos de vidro pesavam-se rigorosamente os dois cloretos de sulfonilo a estudar (0,05 a 0,2 mmol). Adicionava-se-lhes em seguida 0,5 mmol de $CBrCl_3$ (purificado por lavagem sucessiva com uma solução concentrada de hidróxido de sódio e água; seco e destilado[232]).

Adicionava-se o solvente (C_6H_6; 5,0 cm^3) homogeneizava-se a solução, enchiam-se os tubos com azoto e colocavam-se no reactor fotoquímico, a 70°C, durante 40 horas.

No final da reacção abriam-se os tubos e adicionava-se-lhes 2,0 cm^3 de solução benzénica de padrão interno (262,22 mg de PhCl em 50,0 cm^3).

4.4.3.3 - Cálculo de reactividades relativas

As massas dos halogenetos de sulfonilo presentes nas soluções no final das reacções de competição foram determinadas por CFG, do modo habitual (vide 1.3.7.2).

A partir dos valores das massas de cloretos de sulfonilo assim determinadas e das massas dos mesmos (no início da reacção) calcularam-se as reactividades relativas usando a expressão (8).

As condições de análise cromatográfica foram as seguintes:

- Volume injectado: 1 µl
- Atenuação: 2×10^{-11}
- Caudal de azoto: 20 cm^3/min
- Coluna: 3% OV-1 80/100 mesh 6'× 4 mm (diâmetro interno); coluna de vidro
- Temperatura: 60°C (5 min); 150°C (20°C/min)
- Cromatógrafo: Tracor 565, com detectores de ionização de chama
- Registador-integrador electrónico: Hewlett Packard 3390A
- Padrão interno: PhCl
- Tempos de retenção: PhCl (5,10 min); *p*-Cl-C_6H_4-SO_2Cl (15,20 min); *p*-MeO-C_6H_4-SO_2Cl (21,25 min) e *m*-$NO_2C_6H_4$-SO_2Cl (22,30 min).

- Factores de correção: $F_{p\text{-}Cl} = 1,96 \quad 0,04$; $F_{p\text{-}MeO} = 2,00 \quad 0,07$;

$F_{m\text{-}NO_2} = 2,61 \quad 0,11$.

4.5 - Legitimidade da comparação dos resultados obtidos com os anteriores resultados obtidos com os outros radicais

Poder-se-á perguntar até que ponto é legítimo comparar as reactividades relativas assim determinadas com as outras reactividades determinadas com os radicais benzilo, fenilo e 1-ciano-1-metiletilo calculadas de modo tão diverso, não só no que respeita ao modo de gerar os radicais mas também com base numa equação cinética diferente da até aqui utilizada.

Resolveu-se, portanto, realizar uma reacção de competição entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo, com radicais benzilo provenientes de fenilperacetato de *tert*-butilo, mas realizando a competição nas mesmas condições em que foram realizadas as competições com radicais $Cl_3C^{\bullet}$ (0,25 mmol de peroxoéster, 20 horas de irradiação, foram suficientes para um consumo de cloretos superior a 60%), calculando as reactividades relativas com base no consumo de halogenetos de sulfonilo em competição directa com os radicais. Os resultados obtidos apresentam-se em seguida.

4.5.2 - Competições entre cloreto de *p*-metoxibenzenossulfonilo e cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo

Nº	*p*-MeO-C_6H_4-SO_2Cl		*p*-Cl-C_6H_4-SO_2Cl		$r^{p\text{-MeO}}_{p\text{-Cl}}$
	mg	mmol	mg	mmol	
1	29,76	0,14	17,00	0,081	0,73
2	19,00	0,092	37,18	0,18	0,74
3	21,48	0,10	33,38	0,16	0,70
4	29,63	0,14	24,30	0,12	0,67
5	15,36	0,074	20,50	0,097	0,76
6	21,30	0,10	14,80	0,070	0,72

$$r^{p\text{-MeO}}_{p\text{-cloro}} = 0,72 \pm 0,03 \ (4\%)$$

O resultado obtido é bastante próximo do obtido usando a remoção de bromo de brometos de tosilo como reacção de referência. Com efeito (vide 3.3.4.3.1 e 3.3.4.3.4), tem-se:

$$r^{p\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl}_{Tol\text{-}SO_2Br} \times 10^3 = 6,7 \pm 1,2 \ (18\%)$$

$$r^{p\text{-Cl-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl}_{Tol\text{-}SO_2Br} \times 10^3 = 12,2 \pm 1,4 \ (11\%)$$

e,portanto

$$r^{p\text{-MeO}}_{p\text{-Cl}} = \frac{6,7}{12,2} = 0,55$$

Deste modo, parece-nos legítimo comparar os resultados obtidos com os radicais triclorometilo com os valores anteriormente obtidos com os outros radicais.

As condições em que foram realizadas as análises cromatográficas, respeitantes às competições referidas em 4.5.2 foram semelhantes as já referidas em 4.4.3.3, excepto:

- Temperatura: 73°C (7 min); 135°C (40 C/min)

- Padrão interno: PhBr

- Tempos de retenção: PhBr (6,0 min); *p*-Cl-C_6H_4-SO_2Cl (18,8 min) e *p*-MeO-C_6H_4-SO_2Cl (30,4 min)

Factores de correcção: $F_{p\text{-Cl}} = 1,40 \pm 0,03$; $F_{p\text{-MeO}} = 1,44 \pm 0,03$.

5 - CONCLUSÃO

Como se referiu na primeira parte desta dissertação (vide 1.3.1, pag. 39), para a grande maioria das reacções de remoção de hidrogénio[40] e de halogénio[2], o factor pré-exponencial de Arrhenius varia relativamente pouco com a natureza do radical atacante e com a estrutura do substracto. As maiorés diferenças registam-se nas energias de activação pelo que é usual interpretar as velocidades relativas encontradas em séries de reacções semelhantes em função dos possíveis factores que determinam essas mesmas energias de activação.

Foi dentro deste contexto que se realizaram as reacções que constituem este trabalho e é nesse contexto também que elas são interpretadas.

Independentemente de outros factores que eventualmente possam influenciar as reactividades relativas de remoção de halogénio de halogenetos de sulfonilo, os resultados obtidos parecem evidenciar a importância dos efeitos polares no estado de transição em contraste com a pouca importância dos efeitos de deslocalização electrónica e estereoquímicos.

A ausência destes efeitos é por certo resultante do carácter σ dos radicais sulfonilo e da pequena endotermicidade da reacção (estado de transição precoce). Embora a reactividade relativa dependa também do efeito polar dos substituintes no estado inicial, os efeitos polares no estado de transição passam a ser dominantes quando as reacções se tornam menos exotérmicas (ou mais endotérmicas) sobretudo com radicais mais electrófilos.

6 - ORIGEM, CARACTERÍSTICAS E PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES

Reagente (nome comercial)	Origem	Características	Obs.
Ácido clorossulfónico	Merck	Puro	USP
Ácido fenilacético	KL	PA	USP
Ácido *p*-toluenossulfónico	BDH	p.f. 90-92°C	USP
Anilina	MB	p.e. 182-185°C	USP
Anisol	BDH	p.e. 152-156°C	D
Azoisobutironitrilo	BDH	p.f. 103-104°C	R
Azoto	AL		
Benzeno	BDH	PA	S
Brometo de hidrogénio em ácido acético glacial (45%)	BDH		USP
Brometo de benzilo	BDH	98%	USP
Bromo	Merck	PA	USP
Bromobenzeno	BDH	p.e. 154-158°C	USP
Bronze de cobre	KL		SP
Carbonato de sódio	CE	Puro	USP
Cloreto de acetilo	BDH	puro	USP
Cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo	A	p.f. 50-52°C	USP
Cloreto de hexadecanossulfonilo	ICN	p.f. 56-58°C	R(EtOH)
Cloreto de metalilo	Merck	97%	USP
Cloreto de metanossulfonilo	BDH	98-102%	USP
Cloreto de 2-naftalenossulfonilo	AE	p.f. 78°C	R

Reagente (nome comercial)	Origem	Características	Obs.
Clorobenzeno	BDH	p.e. 130-133°C	USP
p-Diclorobenzeno	KL	p.f. 53-54°C	USP
Fenilidrazina	BDH	p.f. 18-19°C	USP
Florisil 100-200 mesh	BDH	Cromatografia	USP
Hidróxido de sódio	BDH	Puro	USP
Iodo	Merck	Ressublimado PA	USP
Nitrobenzeno	Merck	Puro	USP
Piridina	CE	Puro	USP
Potássio metálico	BDH		
Sulfato de magnésio	BDH	Anidro	USP
Tetrabrometo de carbono	BDH	p.f. 88°C	R
Tetracloreto de carbono	BDH	PA, puro	SD
Tolúeno	MB	p.e. 110-111°C	USP
Tri-*n*-butilamina	BDH	Puro	USP
Trietilamina	BDH	puro	USP
Trifenilcarbinol	BDH	p.f. 162-164°C	USP
Zinco	CE	pó	USP

NOTAS

A - Aldrich Chem. Company
Al - Ar líquido
BDH - British Drug House
D - Destilado
KL - Koch Light Lab.
MB - May & Baker Ltd
R - Recristalizado
SD - Seco e destilado
USP - Usado sem purificação

7 - NOTAS SOBRE ESPECTROMETRIA, CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E CAMADA FINA E OUTRAS

Os espectros de infravermelho foram obtidos à temperatura ambiente, num espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 457, e foram registados pela Dr.ª Adelina Macedo, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

A análise por espectrometria de ressonância magnética nuclear foi realizada a 33°C, num espectrómetro Perkin-Elmer R 32, 90 MHz. Os espectros foram obtidos pelo Dr. J.A. Bettencourt Baptista e pela Dr.ª Adelina Macedo, igualmente no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

As lâminas usadas na cromatografia em camada fina de gel de sílica (G, tipo 60, Merck) foram preparadas no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto. A revelação dos cromatogramas foi normalmente feita com vapores de iodo.

Os pontos de fusão foram determinados num aparelho Gallenkamp (MF-370), pelo método do capilar e não foram corrigidos.

B I B L I O G R A F I A

1 - M.L. Poutsma, "Free Radicals", ed. J.K. Kochi, J. Wiley & Sons, New York, 1973, vol.II, pag. 113.

2 - W.C. Danen em "Methods in Free-Radical Chemistry", ed. E.S. Huyser, M. Dekker inc., New York, 1974, vol. 5, pag. 1.

3 - G. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 4987.

4 - D.F. Banks, E.S.Huyses e J. Kleinburg, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 3692.

5 - D.D. Tanner e P.B. Van Bostelen, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 1517.

6 - P.S. Anson, P.S. Fredericks e J.M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1959, 918.

7 - C. Walling e B.B. Jacknow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960,82, 6108.

8 - M.J. Kurillo e R.B. Timmons, *J Chem. Phys.*, 1969, 50, 5076.

9 - C.C. Chou e F.S. Rowland, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 2763.

10 - K. Morukuma e R.E. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 1060.

11 - M.D. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 343.

12 - K.U. Ingold e B.P. Roberts, "Free-Radical Substitution Reaction" ed. Wiley-Interscience, New York, 1971, pag. 72.

13 - R.A. Jackson e M. Towson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, 1452.

14 - J.H. Incremona e C.J. Upton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 301.

15 - D. Dodd, M.D. Johnson e B.L.L. Lockman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3664.

16 - Bougeard, B.D. Gupta e M.D. Johanson, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 206, 211.

17 - H.R. Ward, R.G. Lawler e R.A. Cooper, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 527.

18 - Bunnett e C. Wanser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5534.

19 - R.A. Herrmann e R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5764.

20 - E.H. Drew e J.C. Martin, *Chem. Ind. London*, 1959, 925.

21 - D.B. Denney e G. Feig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 5322.

22 - J.A. Kampmeir, R.B. Jordan, M.S. Liu, H. Yamanaka e D.J. Bishop, "Organic Free Radicals" ed. W.A. Pryor, A.C.S. Symposium Series 69, American Chemical Society, Washington D.C., 1978, pag. 275.

23 - D.J. Carlson, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 7047.

24 - Kuivila, *Adv. Organamet. Chem.*, 1964, 47, 1.

25 - E.S. Huyser "Free Radical Chain Reactions",ed. John Wiley & Sons,Inc. New York, 1970, pag. 39.

26 - K.U. Ingold, "Free Radicals", ed. J.K. Kochi, J. Wiley & Sons, New York, 1973, Vol. I, pags. 37-102.

27 - P. Gray, A.A. Herold e A. Jones, *Chem. Rev.*, 1971, 71, 257.

28 - A. Shepp, *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 939.

29 - H.E. Von der Berg, A.B. Callear e R.J. Norton, *Chem. Phys. Lett.*,1969, 4, 101.

30 - F.O. Rice e T.A. Vanderslice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 291.

31 - Fettis e Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3037.

32 - P.B. Ayscough, *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 994.

33 - T. Ogawa, G.A. Carlson e C.C. Pimentel, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74,2090.

34 - P.B. Ayscough, J.C. Polanyi e E.W. Steacil, *Can. J. Chem.*, 1955, 33, 743.

35 - W.G. Alcock e E. Whittle, *Trans Faraday Soc.*, 1965, 62, 134.

36 - P.S. Dixon e M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, 59, 112.

37 - N.L. Arthur e T.N. Bell, *Can. J. Chem.*, 1966, 44, 1445.

38 - J.A. Kerr, *Chem. Rev.*, 1966, 66, 465.

39 - B.G. Tucker e E. Whittle, *Trans Faraday Soc.*, 1965, 61, 866.

40 - J.M. Tedder, *Tetrahedron*, 1982, 38, 313.

41 - J.M. Tedder, *Quart. Rev.* 1960, 14, 336.

42 - M.G. Evans e M. Polanyi, *Trans Faraday Soc.*, 1938, 34, 11.

43 - G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 334.

44 - G.A. Russel em "Free Radicals", ed. J.K. Kochi, J. Wiley & Sons, New York, 1973, Vol. I, pag. 286.

45 - J.M. Tedder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 401.

46 - J.A. Kerr, B.J. Smith, A.F. Trotman-Dickenson e J.C. Young, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 510.

47 - H. Von Hartel, N. Meer, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.[Leipzig]*, 1932, 19B, 139.

48 - F.W. Evans e M. Szwarcs, *Trans Faraday Soc.*, 1961, 57, a) 1905;b) 1915.

49 - E. Whittle e W.C. Alcock, *Trans Faraday Soc.*, 1965, 61, 244.

50 - A.A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 2779.

51 - C. Rüchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1970, 9, 830.

52 - R.O.C. Norman e B.C. Gilbert, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1967, 5, 98.

53 - J.M. Tedder e J.C. Walton "Advances in Free-Radical Chemistry" Vol. 6, Ed. G.H. Williams, Heyden & Sons, 1980, London, pag. 155.

54 - V. Malatesta e K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 609.

55 - K. Hayday e R.D. Mckelvey, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 2222.

56 - A.L.J. Beckwith e J.C. Easton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 615.

57 - G.A. Russel e P.G. Haffley, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 1869.

58 - J.H.T. Brook, *Trans Faraday Soc.*, 1957, 53, 327.

59 - R.F. Bridger e G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3754.

60 - G. Leroy, "Computational Theoretical Organic Chemistry", ed. I.G. Csizmadia e R. Daudel, Reidel, 1981, pags. 253-334.

61 - J.M. Tedder e J.C. Walton, *Prog. React. Kinet.*, 1967, 4, 39.

62 - G.A. Russell, *J. Org. Chem.*, 1958, 23, 1407.

63 - G.A. Russel e R.C. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2357.

64 - A.A. Zavitsas, J.A. Pinto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 7390.

65 - H.O. Pritchard, *Chem. Rev.*, 1952, 52, 529.

66 - R.E. Pearson e J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3142.

67 - C. Walling, A.L. Rieger e D.D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.*,1963, 85,3129.

68 - E.C. Kooyman, R. Van Helden e A.F. Bickel, *Proc., K. Ned. Akad. Wet., Ser. B*, 1953, 56, 75.

69 - E.S. Huyser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 394.

70 - C. Walling e B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4181.

71 - S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, 1968.

72 - B. Darwent, *Nat. Bur. Stand.*, 1970, 31, 21.

73 - H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 1961, 61, 275.

74 - C.A. Coulson, "Valence Oxford University Press", 2ª. edição, 1963,pag. 204.

75 - N.N. Semenov, "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity",Vol. I, edição inglesa traduzida por J.E.S. Bradley, Pergamon Press, 1958, pag. 1.

76 - G. Leroy e D. Peters, *J. Mol. Struct.*, 1981, 85, 133.

77 - N. Muller e D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, a) 768; b) 1471.

78 - C.H. Joder, R.H. Tuck e R.E. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 539.

79 - M.A. Pryor, D.F. Church, F.Y. Tang e R.H. Tang, "Frontiers of Free Radical Chemistry", ed. A. Pryor, Academic Press, New York, 1980, pag. 355.

80 - J.E. Leffler e E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", J. Wiley & Sons, New York, 1963, pag. 204.

81 - G.J. Gleicher, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 332.

82 - H. Sakurai e A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 458.

83 - W.A. Pryor, W.H. Davies Jr., J.P. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4754.

84 - R.W. Henderson, R.D. Ward Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7556.

85 - W.A. Pryor, W.H. Davies Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7557.

86 - R.W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 213.

87 - W.H. Davies Jr., W.A. Pryor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6365.

88 - A.A. Zavitsas, G. Hanna, A. Arafat, J. Ogunwole e L.R. Zavitsas, "Radicaux Libres Organiques", 2nd International Symposium on Organic Free Radicals, Aix-en-Provence, 1977, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1978, pag. 479.

89 - E.L. Eliel, P.H. Wilken, F.T. Tang e S.H. Wilen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3303.

90 - K.M. Johnston e G.H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1446.

91 - D.D. Tanner, P.W. Samual, C.S. Ruo Tomoki e R. Henriquez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1168.

92 - W.A. Pryor, F.A. Tang, R.H. Tang e D.F. Church, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2885.

93 - A.A. Zavitsas e G.H. Hanna, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 3782.

94 - D.D. Tanner e Rahimi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 225.

95 - B. Blanck, A. Henne e H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 1974, 57, 920.

96 - T. Kaiser, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 1979, 62, 1475.

97 - H.R. Duetsh, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1982

98 - D.D. Tanner, R. Henriquez e W.R. Darwin, *Can. J. Chem.*, 1979, 57, 2578.

99 - D.F. de Tar e D.V. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5839.

100 - J.A. Howard, J.H.B. Chenier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3054.

101 - L.R. Mahoney e M.A. DaRooge, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4063.

102 - D.M. Golden e S.W. Benson, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 125.

103 - A.G. Gaydon, "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules", 3ª. edição, Chapman e Hall, London, 1968.

104 - D.D. Tanner, R.J. Arhart, E.V. Blackburn, N.C. Das e N. Wada, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 829.

105 - D.D. Tanner, E.V. Blackburn, D.W. Reed e B.P. Stiloane, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 5183.

106 - C. Walling e J.A. Mcguiness, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2053.

107 - T. Migita, T. Nagai, J. Abe, *Chemistry Letters*, 1975, 543.

108 - E.V. Blackburn e D.D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 692.

109 - P.B. Chok e J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 582.

110 - G.L. Grady, T.J. Danyliw e P. Rabideux, *J. Organomet. Chem.*, 1977, 142, 67.

111 - H. Sakurai e K. Mochida, *J. Organomet. Chem.*, 1972, 42, 339.

112 - W. Danen e R.L. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 716.

113 - W.H. Davies Jr., J.H. Gleaton e W.A. Pryor, *J. Org. Chem.*,1977, 42,7.

114 - D.F. Church, G.J. Gleicher, Abstracts Northwest Regional Meeting of American Chemical Society, Washington, 1973.

115 - W.A. Pryor, G. Gojon e J.P. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973,95,945.

116 - S.H. Marcus e S.I. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 331.

117 - S.H. Marcus, W.F. Reynolds e S.I. Miller, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 1872.

118 - C.M.M.S. Corrêa, "Reacções de Radicais Sulfonilo", Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências do Porto, Porto 1967.

119 - M.S. Kharasch, Chao e Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 2393.

120 - C.M.M.S. Corrêa e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. C*, 1968, 1874.

121 - J.M. Squire e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2068.

122 - J.L. Kice e N.A. Favstritsky, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 114.

123 - S. Oae e K. Ikura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, 39, 1306; 1967, 40, 1420.

124 - R.M. Topping e N. Kharasch, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 4353.

125 - D. Barnard, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4673; D. Barnard e E.J. Percy, *Chem. Ind. (London)*, 1960, 1332.

126 - J.L. Kice e N. Pawlowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 4898.

127 - C. Chatgilialoglu, B.C. Gilbert e B. Gill, *J. Chem Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 1141.

128 - B.C. Gilbert, C.M. Kirk, R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1977, 497.

129 - C. Chatgilialoglu, B.C. Gilbert e R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1979, 770.

130 - B.C. Gilbert e B. Gill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1979, 776.

131 -M. Kobayashi, E. Akiyama, H. Minato e N. Kito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47, 1504; M. Kobayashi, M. Gotoh e H. Minato, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 140.

132 -M. Yoshida, N. Furuta e M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 2356.

133 -P.H. Kasai, P.A. Clark e E.B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2640.

134 - M. McMillan e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. B*, 1966, 422.

135 - J.A. Pople, D.L. Beveridge e P.A. Dolsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4201.

136 - M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem Soc.*, 1964, 4962.

137 - Goldwhite e Harris, *Chem. Ind. (London)*, 1962, 172.

138 - M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1887.

139 - A. Orochov, M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem Soc. B*, 1969, 255.

140 - H.G. Kuivila e E.J. Walsch, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 571.

141 - F. Minisci e A. Citterio, Referência 53. pag. 65.

142 - T. Migita, T. Machida e Y. Nagai, Abstracts 21th Annual Meeting of the Chemical Society of Jpn., Tokyo III, 1968, 1955.

143 - M.C. Ford e W.A. Waters, *J. Chem Soc.*, 1952, 2240.

144 - C.M.M.S. Corrêa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1979, 1519.

145 - M. Kobayashi, S. Fujii, H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 2039.

146 - A.J. Rosenthal e C.G. Overberger, *J. Am. Chem Soc.*, 1960, 82, 117.

147 - J.L. Kice e R.S. Gabrielsen, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 1004.

148 - A. Hudson e R.A. Jackson, *Chem Comm.*, 1969, 1323.

149 - A.G. Davies, B. Roberts e B.R. Sanderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1973, 629.

150 - C. Chatgilialoglu, L. Lunazzi e K.U. Ingold, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3588.

151 -S.W. Benson, *CHem. Rev.*, 1978, 78, 23.

152 - H.H. Thoi, O. Ito, M. Iino, M.Matsuda, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 314.

153 - R. Boyd, A. Gupta, R. Laugler, S.P. Lowrie, J. Pincock, *Can. J. Chem.*, 1980, 58, 332.

154 - E.S. Huyser e B. Giddings, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 3391.

155 - E.S. Huyser, H.Schimke e R.L. Burnham, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 2141.

156 - M. Battegay e W. Kern, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,1927, 41, 38.

157 - R.P. Pinnell, E.S. Huyser e J. Kleinburg, *J. Org. Chem.*, 1965, 30,38.

158 - A.Horowitz e L.A. Rajbenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 10.

159 - C.M.M.S. Corrêa e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. C*, , 1968, 1880.

160 - I.M. Roitt e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2695.

161 - A.J.L. Beckwith e B.S. Low, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1304; 1964, 2571; *Aust. J. Chem.*, 1963, 16, 845; 1964, 17, 109.

162 - A.F. Bickel e E.C. Kooyman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, 71,1137.

163 - J.L. Beckwith e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1001.

164 - R.O.C. Norman e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1957, 950.

165 - C.M.M.S Corrêa e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*,1972,1575.

166 - C.M.M.S. Corrêa, M.A.B.C.S. Oliveira, M.D.C.M. Fleming, *Rev. Port. Quim.*, 1973, 15, 100.

167 - Y. Takahara, M. Iino e M. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, 49, 2268.

168 - C.M.M.S Corrêa, M.D.C.M. Fleming, 4th EUCHEM Conference on Organic Free Radicals, Cirencester, 1979; 3rd International Symposium on Organic Free Radicals, Freiburg, 1981.

169 - D.H. Hey e J. Peters, *J. Chem. Soc.*, 1960, 79.

170 - L.J. Bellamy, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co., London, 4ª. edição, 1964.

171 - M. Kojima, N. Kamigata, H. Minato e M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc.Jpn.*, 1973, 46, 2051.

172 - Referência 118, pag. 85.

173 - Coblentz Spectra Collection (Sadtler Res. Lab.) nº 19104.

174 - R. Morrison e R. Boyd, "Química Orgânica", edição portuguesa traduzida por M.A. da Silva, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 6ª. edição, pag. 897.

175 - Oxley e Short, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1524.

176 - M.D.C.M. Fleming, "Adição de Halogenetos de Sulfonilo a Fenilacetilenos Substituídos", Dissertação para doutoramento em Química na Faculdade de Ciências do Porto, Porto 1983.

177 - J.P. Lorand, R.G. Kryger e N.R. Herron, referência 88, pág. 463.

178 - W.C. Danen e D.G. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5924.

179 - W.C. Danen, T.J. Tripton e D.G. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5186.

180 - W.C. Danen, D.G. Saunders e K.A. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 1612; 1974, 96, 4558.

181 - M. Alder e J.E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 1425.

182 - W.A. Pryor e P.K. Platt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1496.

183 - S. Solomon, C.H. Wang e S.G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4104.

184 - A.J. Rosenthal e C.G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 108

185 - M. Kobayashi, H. Minato, M. Kojima e N. Kamigata, *Bull. Chem.Soc.Jpn.*, 1971, 44, 2501.

186 - J.D. Unruh e G.J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2008.

187 - C.M.M.S. Corrêa, "Fenómenos Polares em Reacções Homolíticas - Radicais Sulfonilo", Porto 1971.

188 - S.G. Cohen e C.H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 5504.

189 - Williams e Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", McGraw-Hill Publishing Company Limited, London, 1966, pag. 65.

190 - W.E. Bachmann, *Org. Synth.*, 1962, Coll. Vol. 3, 841.

191 - R. Kreher e R. Halpaap, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1977, 32, 1325.

192 - F.C. Whitmore e N. Thurman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 1068.

193 - M. Fieser e L. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Wiley, New York, 1972, vol. 3, pag. 18.

194 - A.C. Pohkus, J.E. Herweth e F.A. Magnota, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 2766.

195 - L.M. Litvinenko, V.A. Dadali, V.A. Savelova e T.I. Krichutsova, *J.Gen. Chem. U.S.S.R.*,1964, 34, 3780.

196 - F.C. Whitmore e F.W. Hamilton, *Org. Synth.*, 1962, Coll. vol. 1, 492.

197 - S. Krina e H. Sing., *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 794.

198 - Referência 173, nº 415 e 416.

199 - M.S. Morgan e L.H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 375.

200 - A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., New York, 1956, 3ª. edição, pág. 822.

201 - P. Karrer, W. Wehrli, F. Biedermann e M. Vedova, *Helv.Chim.Acta*, 1928, 11, 233.

202 - A.F. Bickel e W.A. Waters, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, 69, 1490.

203 - G.S. Hammond, J.N. Sen, C.F. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77,3244.

204 - L.M. Jackman e S. Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", ed. D.H.R. Barton e W. Doering Pergamon Press, Oxford, 2ª. edição, 1969, vol. 5, pag. 171.

205 - Shriner, Struck e W.J. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2061.

206 - C. Chatgilialoglu, Fourth International Symposium on Organic Free Radicals, St. Andrews, 1984.

207 - F.M. Lewis e M.S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 747.

208 - M. Talât-Erbeu e S. Bywater, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3712

209 - Thiele e Heuser, *Org. Synth.*, 1962, Coll. vol. 4, 273.

210 - F.J. Aparício e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4666.

211 - Referência 200; a) pag. 825; b) pag. 1099; c) pag. 285

212 - J.G. Grasselli, "Atlas of Spectral Data and Physical Constants of Organic Compounds", CRC Press, The Chemical Rubber Co., Cleveland,1973; a) pag. B-971; b) pag. B-486; c) pag. B-795; d) pag. B-121; e) pag. B-609.

213 - J.R. Dyer, "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", ed. Edgar Blücher Lda, São Paulo, 1969.

214 - A.F. Cockerill, "Comprehensive Chemical Kinetics", ed. C.H. Bamford e C.F.H. Tipper, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam,1973, vol. 9. pag. 257.

215 - H.C. Brown, I. Moritani e Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956,78,2193,

216 - H.J. Backer, J. Strating e J. Drenter, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1951, 70, 365.

217 - R.N. Haszeldine, K. Leedham e B.R. Steele, "Preparative Organic Chemistry", ed. G. Hilgetag e A. Martini, John Wiley & Son, New York, 1972, 4ª. ed., pag. 822.

218 - D.F.McMillen, P.L. Trevor, D.M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7400.

219 - A. Clerici, F. Minisci e O. Porta, *Tetrahedron*, 1973, 29, 2775.

220 - H. Soppe-Mhang e G.J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4100.

221 - Br. Brockrath, E. Bihner e J. McGrew, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 135.

222 - R.A. Gregg e F.R. Mayo, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1947, 2, 328.

223 - P.D. Bartlett e D.M. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1753.

224 - P.D. Bartlett e R.R. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1398.

225 - R.C. Newman Jr. e J.V. Bellar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6024.

226 - C.F.H. Allen e W.E. Barker, *Org. Synth.*, 1962, Coll. Vol. 2, 156.

227 - N.A. Milas e D.M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 205.

228 - K. Schwetlick e S. Helm, *Tetrahedron*, 1963, 22, 793.

229 - G.A. Russell e C.D. Boer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3136.

230 - G.J. Gleicher, *Tetrahedron*, 1974, 30, 935.

231 - Referência 176, pag. 272.

232 - F.W. Baker, H.D. Holtz e L.M. Stock, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 514.