MARIA DANIELA COSTA MARTINS FLEMING

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

ADIÇÃO DE HALOGENETOS DE SULFONILO A FENILACETILENOS SUBSTITUÍDOS

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 3

MARIA DANIELA COSTA MARTINS FLEMING

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

ADIÇÃO DE HALOGENETOS DE SULFONILO A FENILACETILENOS SUBSTITUÍDOS

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 3

AOS MEUS PAIS

AO MEU MARIDO

AOS MEUS FILHOS

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 M.M.S. Corrêa.

À memória do Professor Doutor Fernando Serrão, Professor exemplar, a quem o nosso Departamento de Química muito ficou a dever, a nossa sentida homenagem.

Ao INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA, agradeço a concessão de uma bolsa de estudos no país, a qual possibilitou a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor CARLOS CORRÊA agradeço a valiosa orientação, o apoio e disponibilidade constante e a amizade manifestada durante a realização deste trabalho.

Ao DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO agradeço a dispensa do serviço docente; aos meus COLEGAS, o meu reconhecimento pelo apoio e amizade que sempre me dispensaram. Aos FUNCIONÁRIOS deste Departamento agradeço toda a colaboração prestada.

Ao Dr. J.A. BETTENCOURT BAPTISTA e à Dr^{a}. ADELINA MACEDO o meu agradecimento pela boa vontade com que deram o apoio técnico durante a realização deste trabalho.

Ao Sr. ANTÓNIO BRANCO AMEIXOEIRA agradeço o cuidado e paciência que pôs na dactilografia desta dissertação.

À SUSANA MARTINS OLIVEIRA agradeço a execução dos desenhos.

Finalmente, quero expressar o meu agradecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuiram para a concretização desta dissertação.

ÍNDICE

Pág.

LISTA DE ABREVIATURAS XV

INTRODUÇÃO XVII

PARTE I - ADIÇÃO HOMOLÍTICA A LIGAÇÕES MÚLTIPLAS. RADICAIS SULFONILO

1 - ADIÇÃO DE RADICAIS A LIGAÇÕES MÚLTIPLAS 1

1.1 - Aspectos gerais 1

1.2 - Orientação da adição 4

1.2.1 - Generalidades 4

1.2.2 - A pouca importância da deslocalização electrónica 7

1.2.3 - Participação de efeitos polares 12

1.2.4 - O efeito estereoquímico é decisivo 12

1.2.5 - Orbitais fronteira 19

1.2.6 - Caso dos acetilenos 22

1.3 - Reactividade 24

1.3.1 - Aspectos gerais 24

1.3.1.1 - Velocidades relativas de adição 24

A - Comparação directa de duas velocidades de adição 24

B - Comparação da velocidade de adição com as velocidades de outras reacções 27

B_1 - Remoção de hidrogénio 27

B_2 - Combinação de radicais 27

1.3.1.2 - Velocidades específicas de adição 28

1.3.2 - Factores que afectam as velocidades das reacções de adição 31

1.3.2.1 - A existência de efeitos de ressonância, estereoquímicos e polares 31

1.3.2.2 - Importância relativa dos efeitos polares, estereoquímicos e de ressonância na reactividade 35

1.3.2.2.1 - Predominância do efeito estereoquímico 35

1.3.2.2.2 - Predominância do efeito polar 36

1.3.2.2.3 - Predominância do efeito de ressonância 40

1.3.3 - Correlação de Hammett 45

1.3.3.1 - Aspectos gerais 45

1.3.3.2 - Alguns trabalhos importantes 46

1.3.3.3 - Interpretação da relação de Hammett à luz da teoria das orbitais fronteira 51

A - Relações entre valores de σ e a energia da HOMO e LUMO 53

B - Grandeza de ρ 55

1.3.4 - Princípio da reactividade-selectividade (RSP) 55

1.3.4.1 - O que é e quando se verifica 55

1.3.4.2 - Variação da selectividade com a temperatura 64

1.3.5 - Reactividades relativas de olefinas e acetilenos em reacções de adição 68

1.3.5.1 - Alguns trabalhos importantes 68

1.3.5.2 - Interpretação das reactividades e ligações duplas e triplas segundo a teoria das orbitais fronteira 75

1.4 - Estereoquímica da adição 79

1.4.1 - Adição *cis* e adição *trans* 79

1.4.2 - Características dos radicais vinilo 80

1.4.3 - Estereoquímica da adição a acetilenos 81

1.4.3.1 - Aspectos gerais 81

1.4.3.2 - Alguns trabalhos importantes 82

1.5 - Breve revisão das adições homolíticas a acetilenos 102

1.5.1 - Adição com formação de ligações carbono-carbono 102

1.5.1.1 - Adição de polialometanos 102

1.5.1.2 - Adição de outras moléculas 103

1.5.2 - Adição com formação de ligações carbono-enxofre 105

1.5.2.1 - Adição de tiois 105

1.5.2.2 - Adição de outros compostos de enxofre 105

1.5.3 - Outras adições 107

1.5.3.1 - Adição de brometo de hidrogénio 107

1.5.3.2 - Adição de halogéneos 107

1.5.3.3 - Adição de compostos de azoto 108

1.5.3.4 - Adição de compostos de silício 108

1.5.3.5 - Adição de radicais hidróxilo 109

1.5.3.6 - Adição de compostos de fósforo e estanho 110

2 - RADICAIS SULFONILO 111

2.1 - Introdução 111

2.2 - Geometria dos radicais sulfonilo 113

2.2.1 - Aspectos gerais 113

2.2.2 - Características dos radicais sulfonilo 118

2.3 - Produção de radicais sulfonilo - breve referência 123

a) - Reacção de radical alquilo e arilo com dióxido de enxofre 123

b) - Homólise de halogenetos de sulfonilo 124

c) - Oxidação de ácidos sulfínicos 124

d) - Decomposição térmica de arilsulfinilsulfonas e de fenilazoalquil ou arilsulfonas. 125

2.4 - Reacções de radicais sulfonilo 126

2.4.1 - Combinação de radicais sulfonilo 126

2.4.2 - Reacções de radicais sulfonilo com compostos aromáticos 139

2.4.3 - Reacções de adição de radicais sulfonilo a compostos insaturados 149

2.4.3.1 - Adições a olefinas 149

2.4.3.2 - Adições a acetilenos 162

PARTE II - ADIÇÃO FOTOQUÍMICA DE HALOGENETOS DE SULFONILO A ACETILENOS

1 - ADIÇÃO DE IODETO DE TOSILO A FENILACETILENOS E ESTIRENOS SUBSTITUÍDOS 168

1.1 - Introdução 168

1.2 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metil-, *p*-metoxi-, *p*-nitro-, *p*-cloro-e *m*-nitrofenilacetileno 168

1.3 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metil-, *m*-nitro- e *p*-cloroestireno 171

1.4 - Isomerização de (*Z*)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona a (*E*)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona 172

1.5 - Pormenores experimentais 173

1.5.1 - Adição de iodeto de tosilo a fenilacetilenos substituidos 173

1.5.1.1 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metoxifenilacetileno 173

1.5.1.2 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metilfenilacetileno 177

1.5.1.2.1 - Na presença de ar 177

1.5.1.2.2 - Em atmosfera de azoto 181

1.5.1.3 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-clorofenilacetileno 181

1.5.1.3.1 - Na presença de ar 181

1.5.1.3.2 - Em atmosfera de azoto 185

1.5.1.4 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-nitrofenil acetileno 187

1.5.1.5 - Adição de iodeto de tosilo a *m*-nitrofenil acetileno 191

1.5.2 - Redução dos aductos de iodeto de tosilo a fenilacetilenos substituídos 193

1.5.2.1 - Redução do aducto 2-iodo-2-*p*-metoxifenil-etenil-*p*-tolilsulfona 196

1.5.2.2 - Redução do aducto 2-iodo-2-*p*-metilfenil-etenil-*p*-tolilsulfona 198

1.5.2.3 - Redução do aducto 2-*p*-clorofenil-2-iodo-etenil-*p*-tolilsulfona 203

1.5.2.4 - Redução do aducto 2-iodo-2-*m*-nitrofenil-etenil-*p*-tolilsulfona 207

1.5.3 - Adição de iodeto de tosilo a estirenos substituídos 207

1.5.3.1 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metilestireno 207

1.5.3.2 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-cloroestireno 211

1.5.3.3 - Adição de iodeto de tosilo a *m*-nitroestireno 217

1.5.4 - Desidroíodação dos aductos de iodeto de tosilo aos estirenos substituídos 221

1.5.4.1 - Desidroíodação do 2-iodo-2-*p*-metilfenil-etenil-*p*-tolilsulfona 224

1.5.4.2 - Desidroíodação do 2-*p*-clorofenil-2-iodo-etil-*p*-tolilsulfona 226

1.5.4.3 - Desidroíodação do 2-iodo-2-*m*-nitrofenil-etenil-*p*-tolilsulfona 231

1.5.5 - Isomerização de (*Z*)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona a (*E*)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona 235

2 - NATUREZA HOMOLÍTICA DA ADIÇÃO FOTOQUÍMICA DE IODETO DE TOSILO AO FENILACETILENO 236

2.1 - Introdução 236

2.2 - Resultados obtidos 236

2.3 - Pormenores experimentais 239

2.3.1 - Preparação das soluções e condições de reacção 239

2.3.2 - Análise cromatográfica 240

3 - ESTEREOQUÍMICA DA ADIÇÃO 243

3.1 - Introdução 243

3.2 - Estabelcimento da estereoquímica dos aductos 245

3.3 - Conclusão 253

3.4 - Pormenores experimentais 256

3.4.1 - Adição de iodeto de tosilo a: 256

a) - Fenilacetileno 256

b) - Fenilacetileno deuterado 260

3.4.1.1 - Redução do aducto 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona 263

3.4.1.2 - Isomerização de 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona 265

3.4.2 - Adição de brometo de tosilo a fenilacetileno 267

3.4.2.1 - Isomerização de (*E*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona a (*Z*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona 272

3.4.2.2 - Redução da mistura de isómeros (*E*), (*Z*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona 275

4 - EFEITO DOS SUBSTITUINTES NA VELOCIDADE RELATIVA DA ADIÇÃO DE HALOGENETOS DE ARENOSSULFONILO A ARILACETILENOS 281

4.1 - Introdução 281

4.2 - Determinação das reactividades relativas 284

4.3 - Reactividades relativas de fenilacetilenos substituídos na adição de iodetos de arenossulfonilo 286

4.3.1 - Adição de iodeto de tosilo 288

4.3.2 - Adição de iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo 289

4.3.3 - Adição de iodeto de benzenossulfonilo 290

4.3.4 - Adição de iodeto de *p*-clorobenzenossulfonilo 291

4.3.5 - Adição de iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo 292

4.3.6 - Resumo dos resultados. Conclusões 293

4.4 - Reactividades relativas de fenilacetilenos substituídos na adição de brometos de arenossulfonilo 299

4.4.1 - Adição de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo 300

4.4.2 - Adição de brometo de tosilo 301

4.4.3 - Adição de brometo de benzenossulfonilo 302

4.4.4 - Adição de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo 303

4.4.5 - Adição de brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo 304

4.4.6 - Resumo dos resultados. Conclusões 305

4.5 - Comparação dos resultados de reactividades relativas na adição de iodetos e brometos de arenossulfonilo 307

4.6 - Pormenores experimentais 308

4.6.1 - Reacções de competição 308

4.6.2 - Análise cromatográfica 309

4.6.3 - Reactividades relativas 309

4.6.4 - Influência da concentração do iodeto de tosilo na reactividade relativa de *p*-metoxifenilacetileno (MtA)/fenilacetileno (A) 309

4.6.5 - Adição de iodeto de tosilo 310

4.6.5.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 310

4.6.5.2 - Competição entre *p*-metilfenilacetileno (MA) e fenilacetileno (A) 315

4.6.5.3 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 315

4.6.5.4 - Competição entre *p*-nitrofenilacetileno (*p*NA) e fenilacetileno (A) 316

4.6.5.5 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 317

4.6.6 - Adição de iodeto de *p*-clorobenzenossulfonilo 317

4.6.6.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 318

4.6.6.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 318

4.6.6.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 319

4.6.7 - Adição de iodeto de benzenossulfonilo 319

4.6.7.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 319

4.6.7.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 320

4.6.7.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 320

4.6.8 - Adição de iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo 321

4.6.8.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 321

4.6.8.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 322

4.6.8.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 322

4.6.9 - Adição de iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo 323

4.6.9.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 323

4.6.9.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 324

4.6.9.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 324

4.6.10 - Adição de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo 325

4.6.10.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 325

4.6.10.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 326

4.6.10.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 326

4.6.11 - Adição de brometo de tosilo 327

4.6.11.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 327

4.6.11.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 328

4.6.11.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 328

4.6.12 - Adição de brometo de benzenossulfonilo 329

4.6.12.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 329

4.6.12.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 330

4.6.12.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 330

4.6.13 - Adição de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo 331

4.6.13.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 331

4.6.13.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 332

4.6.13.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 332

4.6.14 - Adição de brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo 333

4.6.14.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 333

4.6.14.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 334

4.6.14.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 334

4.6.15 - Condições de análise cromatográfica 335

5 - EFEITO DO SOLVENTE NA VELOCIDADE RELATIVA DE ADIÇÃO DE IODETO DE TOSILO A FENILACETILENOS SUBSTITUÍDOS 338

5.1 - Introdução 338

5.2 - Resumo dos resultados. Conclusões 340

5.3 - Pormenores experimentais 344

5.3.1 - Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas 344

5.3.2 - Adição de iodeto de tosilo em benzeno 345

5.3.2.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A) 345

5.3.2.2 - Competição entre *p*-metilfenilacetileno (MA) e fenilacetileno (A) 346

5.3.2.3 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A) 347

5.3.2.4 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A) 348

5.3.2.5 - Reactividades relativas k_X/k_{Me} 348

5.3.3 - Adição de iodeto de tosilo em anisol 349

5.3.3.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 349

5.3.3.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 349

5.3.3.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 350

5.3.4 - Adição de iodeto de tosilo em acetonitrilo 350

5.3.4.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 350

5.3.4.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 351

5.3.4.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 351

5.3.5 - Adição de iodeto de tosilo em nitrometano 352

5.3.5.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 352

5.3.5.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 352

5.3.5.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 353

5.3.6 - Reactividades relativas k_X/k_{Me} na adição de iodeto de tosilo em tetracloreto de carbono 353

5.3.7 - Condições de análise cromatográfica 354

6 - EFEITO DA TEMPERATURA NA ADIÇÃO DE IODETO DE TOSILO A FENILACETILENOS 358

6.1 - Introdução 358

6.2 - Resumo dos resultados. Conclusões 360

6.3 - Pormenores experimentais 364

6.3.1 - Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas 364

6.3.2 - Adição de iodeto de tosilo, a -26°C 366

6.3.3 - Adição de iodeto de tosilo, a 0°C 367

6.3.4 - Adição de iodeto de tosilo, a 25°C 367

6.3.5 - Adição de iodeto de tosilo, a 50°C 368

6.3.6 - Adição de iodeto de tosilo, a 70°C 369

6.3.7 - Condições de análise cromatográfica 369

7 - REACTIVIDADES RELATIVAS DE ESTIRENOS E FENILACETILENOS SUBSTITUÍDOS 371

7.1 - Introdução 371

7.2 - Resumo dos resultados. Conclusões 372

7.3 - Pormenores experimentais 374

7.3.1 - Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas 374

7.3.2 - Adição de iodeto de tosilo 374

7.3.2.1 - Competição entre estireno (E) e fenilacetileno (A) 374

7.3.2.2 - Competição entre *p*-metilestireno (ME) e *p*-metilfenilacetileno (MA) 375

7.3.2.3 - Competição entre *p*-cloroestireno (CE) e *p*-clorofenilacetileno (CA) 376

7.3.2.4 - Competição entre *m*-nitroestireno (*m*NE) e *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) 376

7.3.3 - Condições de análise cromatográfica 377

8 - PREPARAÇÃO DE REAGENTES 379

8.1 - Fenilacetilenos substituídos 379

8.1.1 - Fenilacetileno, *p*-metoxifenilacetileno, *p*-clorofenilacetileno e *m*-nitrofenilacetileno 379

8.1.2 - *p*-Metilfenilacetileno 381

8.1.3 - *p*-Nitrofenilacetileno 381

8.2 - Estirenos substituídos 382

8.2.1 - *p*-Cloroestireno 382

8.2.2 - *m*-Nitroestireno 382

8.3 - Iodetos e brometos de benzenossulfonilo substituídos 382

9 - ORIGEM, CARACTERÍSTICAS E PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES 384

10 - NOTAS SOBRE ESPECTROMETRIA, CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E CAMADA FINA E OUTRAS 386

BIBLIOGRAFIA 387

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Fenilacetileno
Ac	Acetilo
AIBN	Azoisobutironítrilo
BB	Bromobenzeno
BCB	*p*-Bromoclorobenzeno
Bu	Butilo
Bu^n	*n*-Butilo
Bu^t	*tert*-Butilo
CA	*p*-Clorofenilacetileno
CB	Clorobenzeno
CE	*p*-Cloroestireno
CFG	Cromatografia em fase gososa
CIDNP ^{13}C	Polarização nuclear dinâmica quimicamente induzida de ^{13}C
D(A-B)	Energia de dissociação da ligação assinalada
DCB	*p*-Diclorobenzeno
DMF	N,N-Dimetilformamida
dpm	Desintegrações por minuto
E	Estireno
EA	Afinidade electrónica
E_H	Energia da HOMO
EI	Estado inicial
E_L	Energia da LUMO
EL	Electrófilo
ET	Estado de transição
Et	Etilo
FC	Fenilcicloexano
H	1-Hexino
C-Hex	Cicloexano
n-Hex	*n*-Hexilo
HMPT	Hexametilfosforamida

HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia
HQ	Hidroquinona
In	Iniciador
IP	Potencial de ionização
IV	Infravermelho
LUMO	Orbital molecular não ocupada de menor energia
MA	*p*-Metilfenilacetileno
Me	Metilo
ME	*p*-Metilestireno
MNB	*p*-Metilnitrobenzeno
MtA	*p*-Metoxifenilacetileno
*m*NA	*m*-Nitrofenilacetileno
*p*NA	*p*-Nitrofenilacetileno
*m*NE	*m*-Nitroestireno
NU	Nucleófilo
O.F.	Orbitais fronteira
O.M.	Orbitais moleculares
PDTB	Peróxido de di-*tert*-butilo
PDTTB	Peróxido de di-*tert*-tiobutilo
Pe	Pentilo
p.e.	Ponto de ebulição
p.f.	Ponto de fusão
Ph	Fenilo
ppm	Partes por milhão
Pr	Propilo
Pr^{i}	*iso*-Propilo
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPE	Ressonância paramagnética electrónica
RSP	Princípio da reactividade-selectividade
SH	Solvente dador de hidrogénio
SOMO	Orbital molecular semi-preenchida
TA	Ácido tioacético
T_{is}	Temperatura iso-selectiva
Tol	Tolilo
TMH	Tetrametilureia
Ts	Tosilo (*p*-toluenossulfonilo)
UV	Ultravioleta

I N T R O D U Ç Ã O

As adições homolíticas a olefinas têm sido largamente estudadas, enquanto que adições semelhantes a acetilenos não têm sido objecto de um estudo tão intenso.

A finalidade principal deste trabalho consistiu no estudo de adições homolíticas a ligações triplas, tentando estabelecer as relações existentes entre a estrutura e a reactividade de fenilacetilenos em relação ao ataque de radicais arenossulfonilo.

A dissertação está estruturada em duas partes:

- A primeira consiste numa revisão bibliográfica das reacções de adição homolítica a compostos insaturados, das características dos radicais sulfonilo e das suas reacções mais típicas.

- A segunda parte relata aquilo a que é vulgar chamar-se "a contribuição pessoal", isto é, a parte experimental, a interpretação dos resultados e as conclusões do estudo da adição de radicais arenossulfonilo a fenilacetilenos substituídos no anel.

O estudo das adições de radicais sulfonilo (gerados fotoquimicamente a partir dos halogenetos correspondentes) a vários fenilacetilenos foi iniciado pelo estabelecimento da estrutura dos aductos e respectivos rendimentos, da natureza homolítica e da estereoquímica dos adições. Averiguou-se, em seguida, o efeito da natureza dos reagentes na velocidade da adição, determinando-se reactividades relativas de fenilacetilenos substituídos na adição de vários radicais sulfonilo. Estudou-se, também, o efeito da temperatura e do solvente neste tipo de reacções. A terminar, comparou-se a reactividade de acetilenos e estirenos em relação à adição de radicais arenossulfonilo.

As conclusões mais importantes do estudo aqui apresentado podem resumir-se no seguinte:

- As adições são de natureza homolítica, ocorrendo facilmente e com bons rendimentos;

- As adições são altamente estereoespecíficas e realizam-se *trans* (ou *anti*);

- A reacção é sujeita a efeitos polares, sendo as ligações triplas mais ricas em electrões as mais rapidamente atacadas pelos radicais sulfonilo (electrófilos);

- Os radicais sulfonilo mais reactivos parecem ser os mais selectivos;

- As reactividades relativas de pares de fenilacetilenos são praticamente independentes da natureza do solvente;

- Os estirenos são mais reactivos do que os acetilenos análogos.

P A R T E I

ADIÇÃO HOMOLÍTICA A LIGAÇÕES MÚLTIPLAS.

RADICAIS SULFONILO

1 - ADIÇÃO DE RADICAIS A LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

1.1 - Aspectos gerais

A adição de radicais a ligações múltiplas carbono-carbono é um processo com grande importância laboratorial e industrial pois, além do seu interesse teórico, é a base da produção de numerosos aductos e polímeros.

O mecanismo típico das reacções de adição de compostos do tipo AB a olefinas e a acetilenos, tanto em fase gasosa como em solução, ocorre de acordo com o seguinte esquema geral (em cadeia):

$$AB \xrightarrow{\Delta, h\nu} A^{\bullet} + B^{\bullet} \qquad (1)$$

$$AB + In^{\bullet} \longrightarrow A^{\bullet} + InB \qquad (2)$$

$$A^{\bullet} + \diagup C{=}C \diagdown \underset{-3}{\overset{3}{\rightleftharpoons}} \diagup CA{-}\dot{C} \diagdown \quad (I) \qquad (3)$$

$$A^{\bullet} + -C{\equiv}C- \underset{-3'}{\overset{3'}{\rightleftharpoons}} -CA{=}\dot{C}- \quad (I') \qquad (3')$$

$$\diagup CA{-}\dot{C} \diagdown + AB \xrightarrow{k_{tr}} \diagup CA{-}CB \diagdown \quad (II) + A^{\bullet} \qquad (4)$$

$$-CA{=}\dot{C}- + AB \xrightarrow{k'_{tr}} -CA{=}CB- \quad (II') + A^{\bullet} \qquad (4')$$

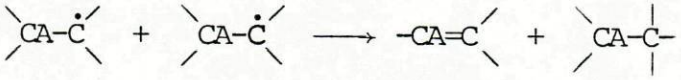
$$A^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow 2A \qquad (5)$$

$$A^{\bullet} + \diagup CA{=}\dot{C} \diagdown \longrightarrow \diagup CA{-}CA \diagdown \qquad (6)$$

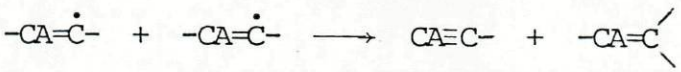
$$A^{\bullet} + -CA{=}\dot{C}- \longrightarrow -CA{=}CA- \qquad (6')$$

$$\diagup CA{-}\dot{C} \diagdown + \diagup CA{-}\dot{C} \diagdown \longrightarrow \diagup CA{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}CA \diagdown \qquad (7)$$

$$-CA{=}\dot{C}- + -CA{=}\dot{C}- \longrightarrow -CA{=}\overset{|}{C}{-}\underset{|}{C}{=}CA- \qquad (7')$$



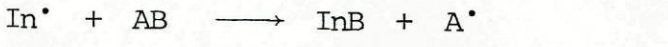
(8)



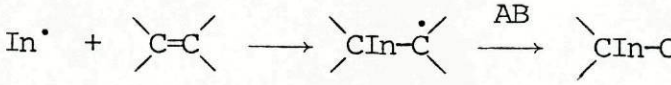
(8')

As reacções (1) e (2), em que se produz o radical A•, são reacções de iniciação.

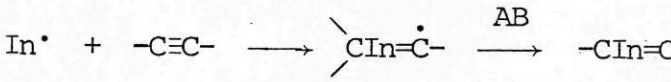
Nas adições homolíticas iniciadas por compostos capazes de gerar radicais o processo de iniciação pode resultar da remoção de B da molécula AB, ou da adição à ligação múltipla



(9)



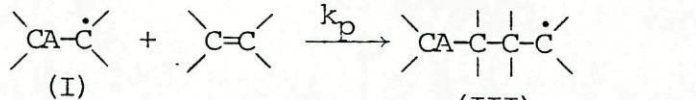
(10)



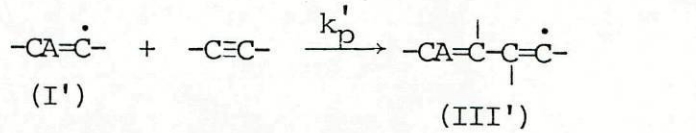
(10')

As reacções (3,3') e (4,4') são reacções de propagação e para que os aductos (II) e (II') se formem com bons rendimentos é necessário que os passos (3,3') e (4,4') sejam rápidos comparados com os passos de terminação [(5,5'), (6,6'), (7,7') e (8,8')] e de decomposição do radical aducto (-3,-3'). O radical aducto (I') resultante da adição à ligação tripla é um radical vinilo muito reactivo (o electrão desemparelhado ocupa uma orbital que não deslocaliza com o sistema π da ligação dupla residual) e, consequentemente, a transferência da cadeia, (4'), é habitualmente muito rápida.

Os radicais aductos (I) e (I') podem adicionar a uma segunda molécula insaturada



(11)



(11')

originando novos radicais aductos (III) e (III'). Estas reacções, (11) e (11'), competem com as reacções (4) e (4') de transferência de cadeia. Os

radicais (III) e (III') estão perante a mesma escolha: ou remover B de AB ou adicionar a outra molécula insaturada. Se a adição a outras moléculas insaturadas se repetir, obtêm-se telómeros ou polímeros (telómeros se o número de unidades de monómero incorporado no aducto for pequeno; polímero se esse número for elevado).

A razão k_{tr}/k_p (constante de transferência de cadeia) é uma medida da reactividade relativa do reagente AB e do composto insaturado relativamente ao radical aducto, (I) e (I'). Se $k_{tr}/k_p > 10$, obtem-se bons rendimentos de produtos de adição (1:1); se nas mesmas condições $k_{tr}/k_p < 1$, obtem-se telómeros. A grandeza relativa de k_{tr} e k_p é determinada sobretudo pela energia da ligação A-B e pela reactividade do radical aducto (I) e (I'). Para se avaliar da importância da energia da ligação A-B no rendimento da adição, comparem-se as adições de tetracloreto de carbono e tetrabrometo de carbono a estireno[1]

$$Ph\text{-}CH{=}CH_2 + CCl_4 \left(\begin{matrix}\text{excesso molar} \\ \text{50 x maior}\end{matrix}\right) \longrightarrow \begin{matrix}\text{Telómero} \\ \text{exclusivamente}\end{matrix} \qquad (12)$$

$$Ph\text{-}CH{=}CH_2 + CBr_4 \left(\begin{matrix}\text{excesso molar} \\ \text{6 x maior}\end{matrix}\right) \longrightarrow \begin{matrix}\text{Aducto (1:1)} \\ \text{(96\%)}\end{matrix} \qquad (13)$$

$D(Cl_3\text{-}Cl) = 68$ kcal

$D(CBr_3\text{-}Br) = 50$ kcal

No caso do tetrabrometo de carbono, em que a ligação C-Br é mais fraca do que a ligação C-Cl, a reacção do tipo (4) (que conduz à formação do aducto (1:1)) é muito mais rápida do que a reacção do tipo (11) (que conduz à formação de telómeros).

Em muitas reacções de adição, o radical aducto decompõe-se, i.e., a reacção de adição é reversível.

$$\text{CA-}\dot{\text{C}} \longrightarrow A^{\bullet} + \text{C=C} \qquad (-3)$$

$$-\text{CA=}\dot{\text{C}}- \longrightarrow A^{\bullet} + -\text{C}{\equiv}\text{C}- \qquad (-3')$$

Sob o ponto de vista de síntese, este facto pode ter pouca importância pois pode ser possível estabelecer as condições experimentais, aumentando a concentração de AB e diminuindo à temperatura, que permitam obter rendimentos razoáveis do aducto. No entanto, sob o ponto de vista cinético, a decomposição do radical aducto torna muito difícil o estudo do passo de adição. A extensão da reversibilidade depende da natureza do radical aducto (I) e (I'). Verifica-se que compostos de enxofre adicionam rapidamente a acetilenos e em muitos casos o rendimento em aductos (1:1) é maior do que para as olefinas correspondentes, porque o passo da adição a acetilenos e menos reversível[2].

A cadeia termina geralmente pela combinação de radicais:

- Dimerização, reacções (5,5'), (6,6') e (7,7'), em que se forma uma nova ligação covalente entre os dois radicais e dismutação, reacção (8,8'), em que há a transferência de um átomo, geralmente hidrogénio, entre os radicais conduzindo ao seu aniquilamento.

1.2 - Orientação da adição

1.2.1 - Generalidades

Kharasch e Mayo[3] em 1933 verificaram que a adição de brometo de hidrogénio a olefinas não simétricas (IV) podia ocorrer de modo contrário à regra de Markovnikov, originando também o aducto (VI):

$$R\text{-}CH{=}CH_2 \ (IV) + HBr \rightarrow R\text{-}CHBr\text{-}CH_3 \ (V) \quad (14)$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br \ (VI) \quad (15)$$

Na ausência de luz e com reagentes puros obtinham o composto (V) em que o átomo de bromo se liga ao átomo de carbono mais substituído. Este tipo de adição, chamado normal ou de Markovnikov, realiza-se via carbocatiões sendo a orientação determinada pelo estabilidade relativa dos dois possíveis carbocatiões

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow R\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 \quad (16)$$

$$R\text{-}\overset{+}{C}HCH_3 + Br^- \longrightarrow R\text{-}CHBr\text{-}CH_3 \quad (17)$$

na presença de peróxidos, ou luz UV ou com olefinas velhas, obtinham o composto (VI) em que a orientação da adição é contrária, com o átomo de bromo ligado ao átomo de carbono menos substituído. Esta orientação (anti-Markovnikov) foi explicada independentemente por Hey e Waters[4] e por Kharasch, Mayo e Engelmann[5] que propuzeram o seguinte mecanismo em cadeia:

$$HBr \xrightarrow{h\nu,\text{perox.}} Br^{\bullet} \quad (18)$$

$$\overset{\alpha\ \beta}{R\text{-}CH{=}CH_2} + Br^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2Br \quad (19)$$

$$R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2Br + HBr \longrightarrow \underset{\text{(VII)}}{R\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br} + Br^{\bullet} \quad (20)$$

O facto do átomo de bromo se ligar ao carbono β e não ao α foi explicado por Mayo e Walling em 1940[6] com base na estabilidade relativa dos dois possíveis radicais aductos (VIII) e (IX):

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH\text{-}R' \longrightarrow \underset{\text{(VIII)}}{R\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R'} \quad (21)$$

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH\text{-}R' \longrightarrow \underset{\text{(IX)}}{\dot{C}H_2\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\text{-}R'} \quad (22)$$

isto é, o radical adiciona ao carbono que origina o radical aducto mais estável. A estabilidade do radical aducto é usualmente medida pela extensão da deslocalização do electrão desemparelhado.

Na década de 50, estudos realizados por Haszeldine[7] mostraram que os efeitos polares não podiam ser usados para explicar a orientação da adição em olefinas não simétricas e apoiaram a hipótese de Mayo e Walling, acrescentando que a estabilidade do radical aducto diminuía com o aumento do

número de átomos de hidrogénio ligados ao carbono onde se situava o electrão desemparelhado[7b]. A explicação de Mayo e Walling foi confirmada também por Cadogan e Hey[8] em 1954 e até 1964 foi aceite sem reservas.

Estudos realizados por Tedder, Walton e seus colaboradores, desde meados da década de 60[9], relativos à adição de radicais alquilo e haloalquilo a olefinas, têm apontado para a importância de outros factores na orientação. Assim, a velocidade da adição depende mais dos substituintes ligados ao átomo de carbono que sofre o ataque radicalar, do que dos substituintes do átomo de carbono onde se vai localizar o electrão desemparelhado. Esta hipótese foi baseada nos parâmetros de Arrhenius correspondentes ao ataque de radicais triclorometilo em cada um dos átomos de carbono, C=C, de diferentes olefinas. Os resultados estão resumidos na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Adição de $\dot{C}Cl_3$

Olefina	log A	E	Olefina	log A	E
$CH_2=CH_2$	5,6	3,2	$CH_2=CH_2$	5,6	3,2
$CH_2=CHF$	5,5	3,3	$CHF=CH_2$	5,4	5,4
$CH_2=CF_2$	5,7	4,6	$CF_2=CH_2$	5,5	8,3
$CFH=CF_2$	6,3	6,1	$CF_2=CHF$	6,4	7,1

A = Factor de Arrhenius ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)

E = Energia de activação ($kcal\ mol^{-1}$)

Repare-se que a reactividade é semelhante para:

$CH_2=CH_2$
$CH_2=CHF$ } adição ao $=CH_2$
$CH_2=CF_2$

e é muito diferente para:

$\dot{C}H_2=CH_2$
$\dot{C}HF=CH_2$ } adição ao carbono substituído
$\dot{C}F_2=CH_2$

Compare-se, ainda

$\dot{C}H_2=CHF$ com $\dot{C}F_2=CHF$

A reactividade depende do substituinte no carbono que sofre o ataque e não do substituinte no carbono onde se localiza o electrão desemparelhado.

1.2.2 - A pouca importância da deslocalização electrónica

Os trabalhos de Tedder e colaboradores[10-17] vieram mostrar que, nos casos por eles estudados, a velocidade e a orientação da adição de radicais a olefinas assimétricas é governada, respectivamente, e sobretudo pela polaridade e efeitos estereoquímicos, sendo a estabilização do radical aducto um factor secundário, e só de considerar quando existe a possibilidade de deslocalização envolvendo orbitais π do grupo R ligado ao carbono onde se situa o electrões desemparelhado (caso dos grupos fenilo, vinilo e similares).

De facto, a estabilidade do radical aducto deve ter pouca importância tanto na reactividade, como na orientação, uma vez que os vários passos da cadeia das reacções de adição são exotérmicos com estados de transição que ocorrem cedo na coordenada reaccional (semelhante à olefina inicial, de acordo com o postulado de Hammond). Cálculos ab initio[18] para a adição de radicais $\dot{C}H_3$ e átomos F ao etileno confirmaram que, efectivamente, o estado de transição é "precoce" (early). Igualmente, na adição do átomo de hidrogénio ao acetileno, cálculos ab initio[19] apontam para estados de transição precoces e com estereoquímicas trans.

A tabela 1.2[14] mostra que a estabilização do radical aducto por ressonância contribui muito pouco para a velocidade de adição dos radicais trifluorometilo.

Tabela 1.2 - $CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}X \longrightarrow CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}X$

	Estruturas contribuintes	k/k_e (164 °C)	log(A) (L $mol^{-1}s^{-1}$)	E_A (kcal mol^{-1})
$CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow$	$CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$	(1)	8,0	2,9
$CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}F \longrightarrow$	$CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}F \leftrightarrow CF_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}{-}F$	0,48	7,9	3,3
$CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}Cl \longrightarrow$	$CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}Cl \leftrightarrow CF_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}Cl$	1,3	7,8	2,3
$CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}Br \longrightarrow$	$CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}Br \leftrightarrow CF_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}Br$	1,2	7,8	2,2
$CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N \longrightarrow$	$CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}C{\equiv}N \leftrightarrow CF_3{-}CH_2{-}CH{=}C{=}N^{\bullet}$	0,72	7,4	2,1
$CF_3^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}C(=O){-}CH_3 \longrightarrow$	$CF_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}C(=O){-}CH_3 \leftrightarrow CF_3{-}CH_2{-}CH{=}C(O^{\bullet}){-}CH_3$	2,1	7,9	1,8

Repare-se que a velocidade de adição aos carbonos não substituídos varia muito pouco (apesar das diferenças de capacidade de deslocalização electrónica dos diversos grupos substituintes) e só a adição ao cloreto e brometo de vinilo e à 3-buteno-2-ona é um pouco mais rápida do que a adição ao etileno. Note-se, ainda, que o termo pré-exponencial é praticamente constante e que as diferenças se verificam unicamente na energia de activação.

Tedder[16] comparou as reactividades relativas e razões de orientação na adição de radicais metilo, trifluorometilo e triclorometilo, a derivados monossubstituídos do eteno ($CH_2{=}CH{-}X$). Os resultados estão resumidos na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Velocidades relativas ($2k_\alpha/k_e$) e razões de orientação α:β na adição de radicais $CH_3^\bullet$, $CF_3^\bullet$ e $CCl_3^\bullet$ a etenos monossubstituídos $(\overset{\alpha}{CH_2}=\overset{\beta}{CH}-X)$

X	$CH_3^\bullet$		$CF_3^\bullet$		$CCl_3^\bullet$	
	$2k_\alpha/k_e$	α:β	$2k_\alpha/k_e$	α:β	$2k_\alpha/k_e$	α:β
H	1	1:1	1	1:1	1	1:1
CH_3	0,7	1:0,15	2,3	1:0,1	4	1:0,07
F	0,9	1:0,20	0,48	1:0,09	0,7	1:0,08
Cl	4,2	1:0,01	1,3	1:>0,01	2,5	1:>0,01
CF_3	0,9	1:0,33	0,40	1:>0,02	0,9	1:>0,01
CH_2=CH-	8,1	1:0,01	20,0	1:>0,01	---	---

k_e = velocidade de adição ao etileno

k_α = velocidade de adição ao carbono α

Em todas as reacções indicadas se verifica que os radicais adicionam preferencialmente ao carbono α, não substituído, não porque este carbono seja activado, mas sim porque o carbono β é desactivado.

Na adição

$$CH_3^\bullet + \quad \diagdown\!=\!\diagup^{X}_{\diagup\!\diagdown}$$

se

$X = CH_3$

$2k_\alpha/k_e = 0,7$

α:β = 1:0,15

se

$X = CF_3$

$2k_\alpha/k_e = 0,9$

α:β = 1:0,33

os grupos CH_3 e CF_3 baixam a reactividade da olefina relativamente ao etileno especialmente no carbono β, onde se liga o substituinte. Esta posição foi desactivada.

Quando

$$X = Cl$$

$$2K_\alpha/K_e = 4,2$$

$$\alpha:\beta = 1:0,02$$

a olefina é mais reativa mas o carbono β continua a ser desactivado.

Na adição

$$CF_3^\bullet + \quad \diagdown\!\!=\!\!\diagup^{X}$$

verifica-se o mesmo.

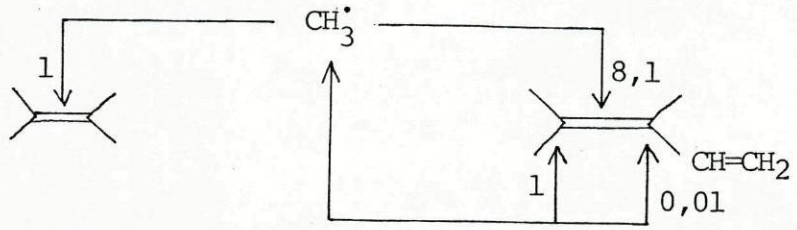
$X = CH_3$	$X = CF_3$	$X = Cl_3$
$2K_\alpha/K_e = 2,3$	$2K_\alpha/K_e = 0,40$	$2K_\alpha/K_e = 1,3$
$\alpha:\beta = 1:0,1$	$\alpha:\beta = 1:>0,02$	$\alpha:\beta = 1:>0,01$

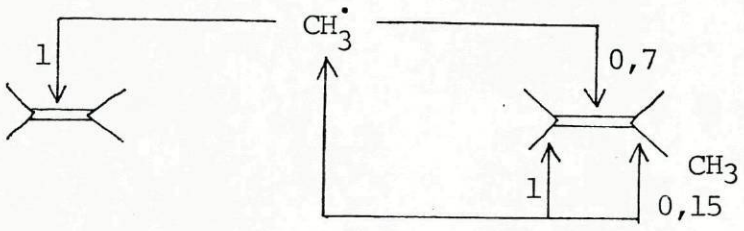
A posição β continua a ser desactivada quer a olefina seja ou não mais reactiva do que o etileno. Uma vez que o efeito predominante dos substituintes é desactivar o local onde estão ligados, então a estabilização por ressonância do radical aducto não é responsável pela orientação da adição. O único substituinte da Tabela 1.3 que determina que a deslocalização no radical aducto seja importante é o vinilo.

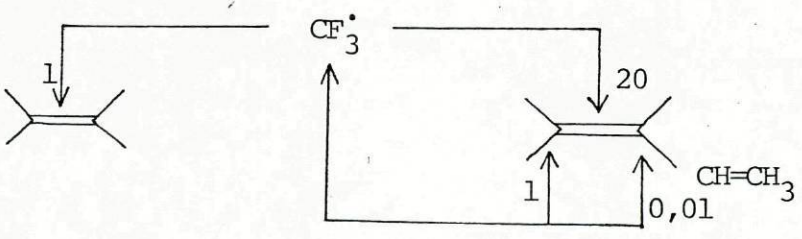
$$R^\bullet + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 \\ \updownarrow \\ R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 \end{matrix} \qquad (23)$$

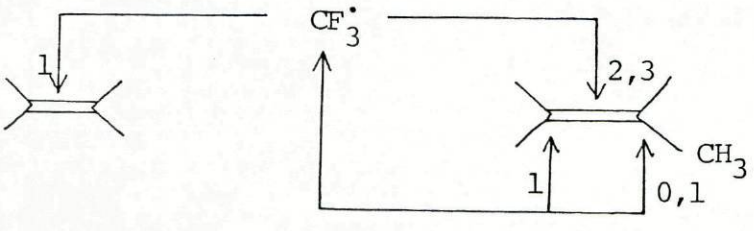
A Tabela 1.3 mostra que as velocidades relativas de adição ao butadieno, tanto para o radical metilo (8,1), como para o radical trifluorome

tilo (20,0) são grandes devido à estabilização por ressonância. Contudo, a razão da orientação não é maior do que a encontrada para os outros substituintes,





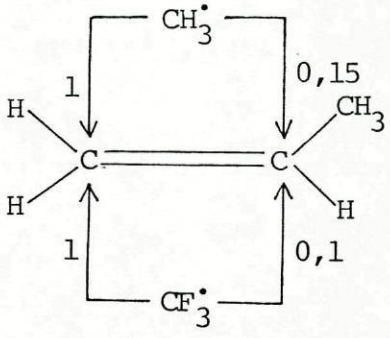




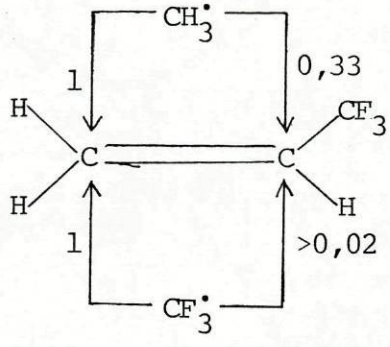
o que significa que a orientação é determinada pelo facto do ataque no carbono β ser desactivado e não pelo facto do carbono α ser activado.

1.2.3 - Participação de efeitos polares

Repare-se que tanto o radical metilo, nucleófilo, como o radical trifluorometilo, electrófilo, preferem adicionar ao carbono α do propeno (X) e do 1,1,1-trifluoropropeno (XI)



(X)



(XI)

o que mostra que a orientação da adição não é governada por efeitos polares. No entanto a polaridade pode afectar, embora secundariamente, a orientação; note-se que o ataque dos carbonos β por radicais metilo é mais extenso no 1,1,1-trifluoropropeno (1:0,33) do que no propeno (1:0,15).

1.2.4 - O efeito estereoquímico é decisivo

Tedder mostrou que os efeitos estereoquímicos são os principais responsáveis pela orientação. Apresentam-se a seguir os resultados mais significativos.

Na adição de radicais trifluorometilo a etileno, propeno e 2-metilpropeno, obtiveram-se os seguintes valores (Tabela 1.4) para as velocidades relativas e razões de orientação.

Tabela 1.4[16] - Adição de $CF_3^{\bullet}$

Olefina	α:β	$2k_\alpha/k_e$
$CH=CH_2$	1:1	1
$CH_2=CH-CH_3$	1:0,1	2,3
$CH_2=C-(CH_3)_2$	1:0,08	6,0

Repare-se que um segundo grupo metilo no 2-metilpropeno, que se esperaria vir a aumentar o ataque no carbono β devido a efeitos polares (quando comparado com o ataque no carbono β do propeno) pelo contrário diminui - o (0,1 → 0,08). No entando, como era de prever, a velocidade relativa aumenta (2,3 → 6,0). Estes resultados evidenciam que a polaridade influencia a velocidade de adição mas é o efeito estereoquímico que determina a orientação.

Na Tabela 1.5 encontram-se os resultados das velocidades relativas e razões da orientação[16] da adição de radicais triclorometilo a propeno, fluoroeteno, 1,1-difluoroeteno e 1-cloro-2,2-difluoroeteno.

Tabela 1.5 - Adição de $CCl_3^{\bullet}$

Olefina	α:β	$2k_\alpha/k_e$
$CH_2=CH-CH_3$	1:0,07	9
$CH_2=CHF$	1:0,08	0,7
$CH_2=CF_2$	1:0,29	0,18
$CHCl=CF_2$	1:25	0,13

A orientação da adição de radicais triclorometilo a propeno e fluoroetileno é aproximadamente a mesma (0,07 - 0,08); no entanto, a velocidade da adição é cerca de dez vezes maior para o propeno (9 - 0,7). Por efeito polar o substituinte metilo, dador, acelera a reacção e o fluor, atractor,

retarda-a. Nos dois últimos exemplos, o efeito polar do substituinte F e Cl é muito semelhante, mas o seu"tamanho" é muito diferente. Repare-se que a velocidade da adição é praticamente a mesma (0,18 - 0,13), mas a orientação é marcadamente diferente (1:0,29) e (1:25).

Se o aumento da compressão estereoquímica num dos carbonos da olefina dirige o ataque do radical para o outro carbono, então também o "tamanho" do radical terá influência na orientação da adição. Os resultados seseguintes[16] (Tabela 1.6) mostram que assim é.

Tabela 1.6 - Adição a $\overset{\alpha}{CH_2}=\overset{\beta}{CHF}$

Radical	α:β	$2k_\alpha/k_e$
$CF_3^\bullet$	1:0,1	0,5
$CF_3\bar{C}F_2^\bullet$	1:0,06	0,6
$(CF_3)_2\bar{C}F^\bullet$	1:0,02	0,5
$(CF_3)_3\bar{C}^\bullet$	1:0,005	0,5

A semelhança dos valores $2k_\alpha/k_e$ confirma que a grande variação nas razões da orientação (α:β) é devido ao empedimento estereoquímico do ataque ao carbono β.

Embora o efeito estereoquímico seja o grande responsável pela orientação da adição, os efeitos polares podem alterar a razão da orientação, ou mesmo inverter a orientação quando os efeitos estereoquímicos são opostos (Tabela 1.7).

Tabela 1.17[17] - adição a $\overset{\alpha}{CHF}=\overset{\beta}{CF_2}$

Radical	k/k_e	α:β
$CH_3^{\bullet}$	5,8	1:2,1
$CHF_2^{\bullet}$	0,3	1:0,9
$CF_3^{\bullet}$	0,05	1.0,5

O empedimento estereoquímico associado ao grupo CF_2 não é o dobro do CHF, mas o efeito polar é. De facto o efeito polar predomina, pois a razão da orientação para o radical metilo é de (1:2,1).

Os efeitos estereoquímicos na orientação da adição a olefinas foram também estudados recentemente por Minisci, Citterio e Vismara[20]. Os resultados encontrados estão de acordo com os trabalhos de Tedder.

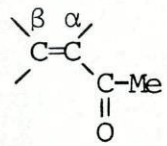
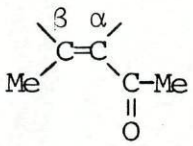
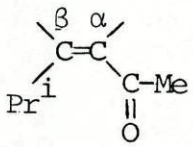
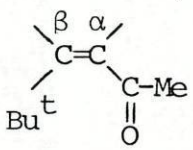
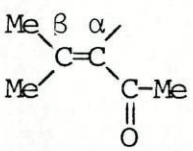
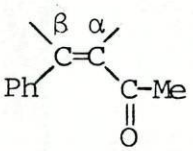
Aqueles investigadores realizaram a adição de radicais *p*-clorofenilo, gerados por redução de sais de diazónio com Ti^{3+}

$$ArN^{+}=N + Ti^{3+} \longrightarrow ArN=N^{\bullet} + Ti^{4+} \qquad (24)$$

$$Ar-N=N^{\bullet} \longrightarrow Ar^{\bullet} + N_2 \qquad (25)$$

a várias cetonas insaturadas. Os resultados estão resumidos na Tabela 1.8, e mostram que a orientação da adição é governada essencialmente por efeitos estereoquímicos.

Tabela 1.8 - Adição de *p*-Cl-Ph$^{\bullet}$ a cetonas insaturadas

Olefina	Veloc. específicas k_β ($M^{-1}s^{-1}$)	Veloc. específicas k_α ($M^{-1}s^{-1}$)	Veloc. relativas β	Veloc. relativas α	β/α(%)
	$2,3\cdot10^8$	10^7	1	-	24
	$5,06\cdot10^7$	$1,77\cdot10^7$	0,25	1	3,5
	$2,53\cdot10^7$	$2,3\cdot10^7$	0,11	1,3	1,1
	$6,94\cdot10^6$	$2,77\cdot10^7$	0,03	1,56	0,25
	$5,63\cdot10^6$	$2,76\cdot10^7$	0,024	1,50	0,19
	$4,0\cdot10^7$	$1,33\cdot10^8$	0,174	9,04	0,32

(XII)

Com excepção da 4-fenil-3-buteno-2-ona (XII), a reactividade da posição α do grupo carbonilo é só secundariamente afectada pelo substituinte na posição β, enquanto que a reactividade na posição β é significativamente afectada, apesar de se formar com todas as olefinas o mesmo radical estabilizado por ressonância (α-cetoalquilo). O único efeito do substituinte é, assim, desactivar o carbono a que está ligado. Na cetona (XII) o grupo fenilo em posição β tem efeito na reactividade do carbono α (9,04) porque no radical aducto o electrão desemparelhado deslocaliza sobre o grupo fenilo.

A importância dos efeitos estereoquímicos na regiosselectividade é evidenciada pela relação linear que existe entre o logaritmo das velocidades específicas de adição do carbono β e os parâmetros estereoquímicos, Es (figura 1.1)

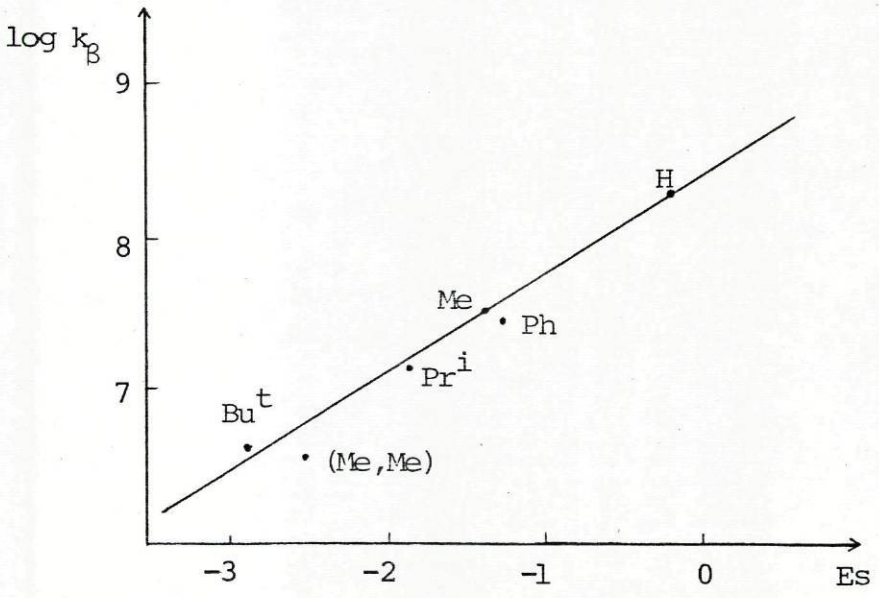
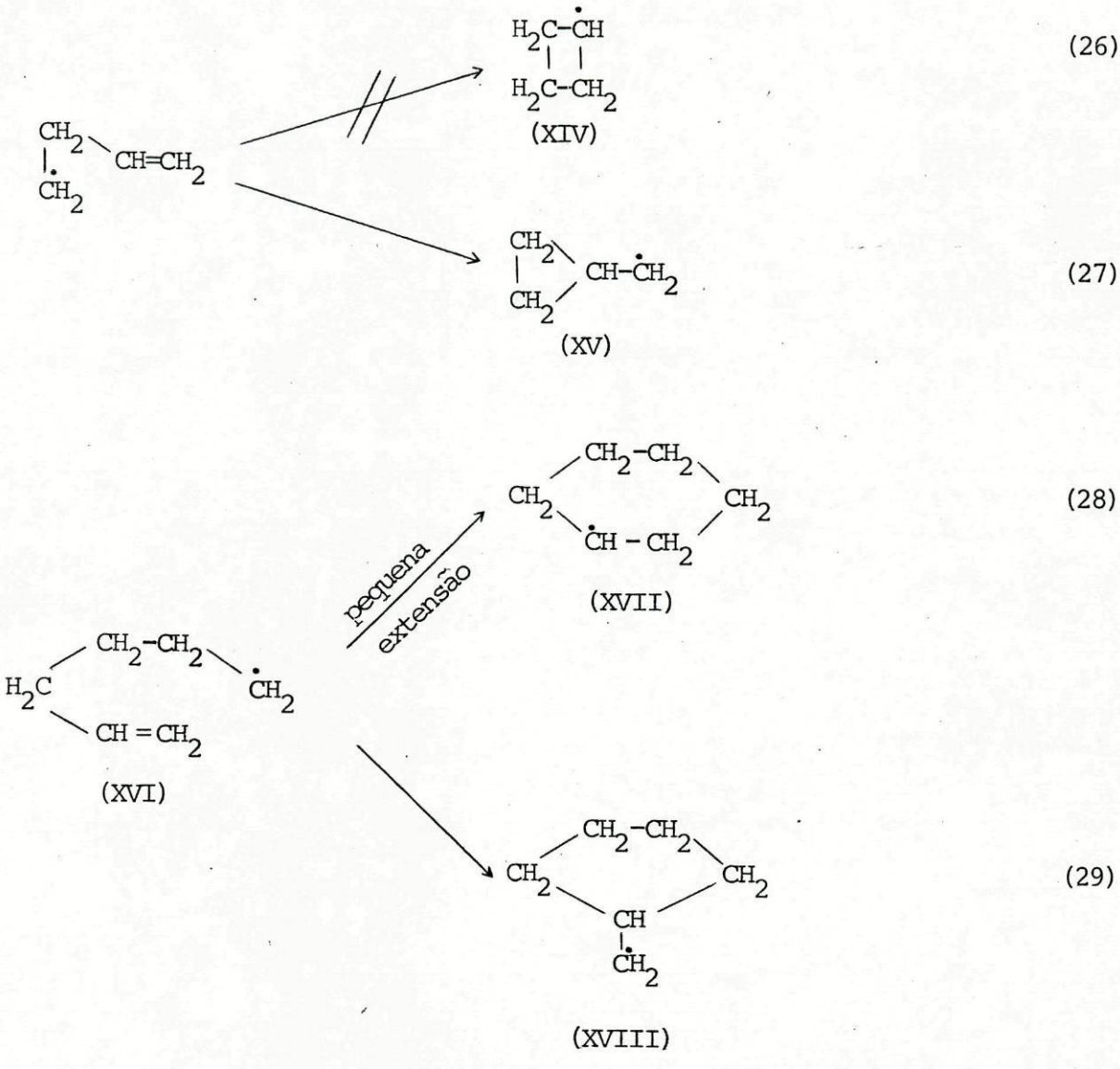


Figura 1.1 - Gráfico de log k_β em função dos parâmetros estereoquímicos, Es, para 3-buteno-2-onas substituídas.

Rüchardt[21] estudou também a influência dos efeitos estereoquímicos no local da adição a ligações duplas. Baseado nos resultados obtidos para adições intramoleculares do tipo:



em que os radicais 3-butenilo (XIII) e 5-hexenilo (XVI) ciclizam exclusivamente, ou quase, originando radicais primários (XIV) e (XVIII), respectivamente, e não os radicais (XIV) e (XVII) secundários, propôs que o ataque ocorre preferencialmente no ponto da ligação dupla mais favorável a uma aproximação quase perpendicular ao plano da ligação dupla, e não no ponto que origina o radical mais estável (figura 1.2).

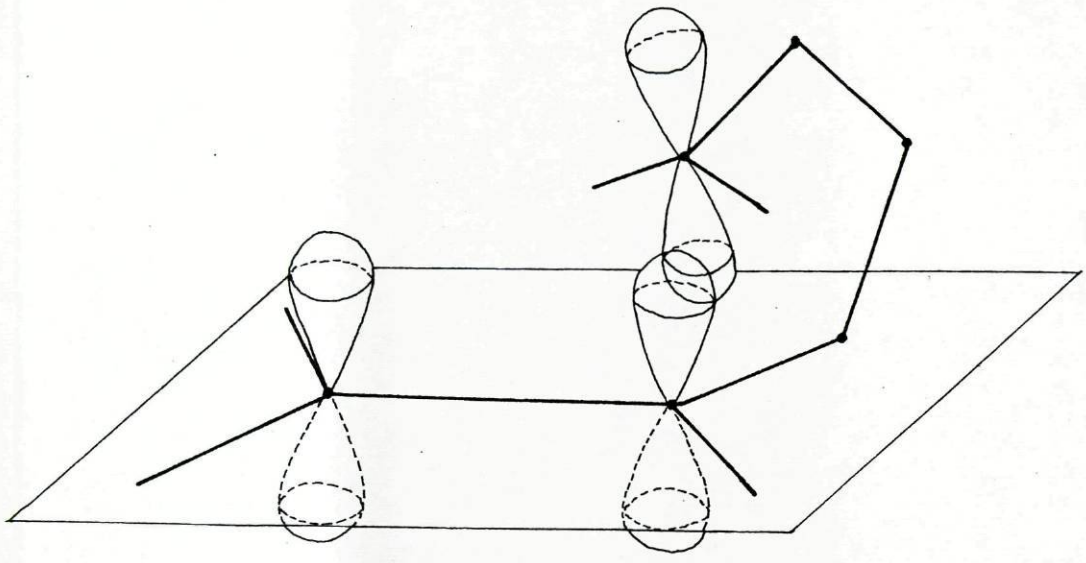


Figura 1.2 - Geometria de ciclização do radical 5-hexenilo

1.2.5 - Orbitais fronteira

O orientação da adição foi também explicada por Tedder[15] à luz da teoria das orbitais fronteira, com base nos valores encontrados para os parâmetros de Arrhenius na adição de vários radicais metilo substituídos a fluoreto de vinilo ($\overset{\alpha}{CH_2}=\overset{\beta}{CHF}$). Na Tabela 1.9 estão resumidos os resultados.

Tabela 1.9 - Parâmetros de Arrhenius na adição a fluoreto de vinilo ($\overset{\alpha}{CH_2}=\overset{\beta}{CHF}$)

Radical	$k_{2\alpha}/k_{2e}$ (164°C)	$\log(A_{2\alpha}/A_{2e})$	$E_{2\alpha}-E_{2e}$ (kJ mol^{-1})	$k_{2\beta}/k_{2e}$ (164°C)	$\log A_{2\beta}/A_{2e}$	$E_{2\beta}-E_{2e}$ (kJ mol^{-1})
$CH_3^{\bullet}$	0,57	0,2	1,7	0,11	-0,7	1,3
$CH_2F^{\bullet}$	0,56	-0,34	0,7	0,17	---	---
$CH_2Cl^{\bullet}$	0,33	-0,06	3,8	0,07	0,14	10,9
$CF_3^{\bullet}$	0,48	-0,07	2,1	0,056	-0,29	8,0
$CCl_3^{\bullet}$	0,56	-0,2	0,4	0,06	-0,2	8,8

Estes valores não podem ser interpretados com base na deslocalização do electrão desemparelhado no radical aducto, porque isto levaria a uma maior velocidade de adição ao carbono terminal do fluoreto de vinilo, do que ao etileno e a uma velocidade aproximadamente igual na adição a CHF, o que não se verifica.

À luz da teoria das orbitais fronteira, a interacção entre as orbitais fronteira é tanto maior quanto menor for a diferença de energia entre elas (ΔE) e maior os coeficientes nos átomos que interactuam. Os radicais electrófilos têm orbitais SOMOs de baixa energia e os radicais nucleófilos têm orbitais SOMOs de alta energia. A interacção mais importante para os radicais electrófilos será com as HOMOs das olefinas ($<\Delta E$) e para os radicais nucleófilos será com as LUMOs ($<\Delta E$).

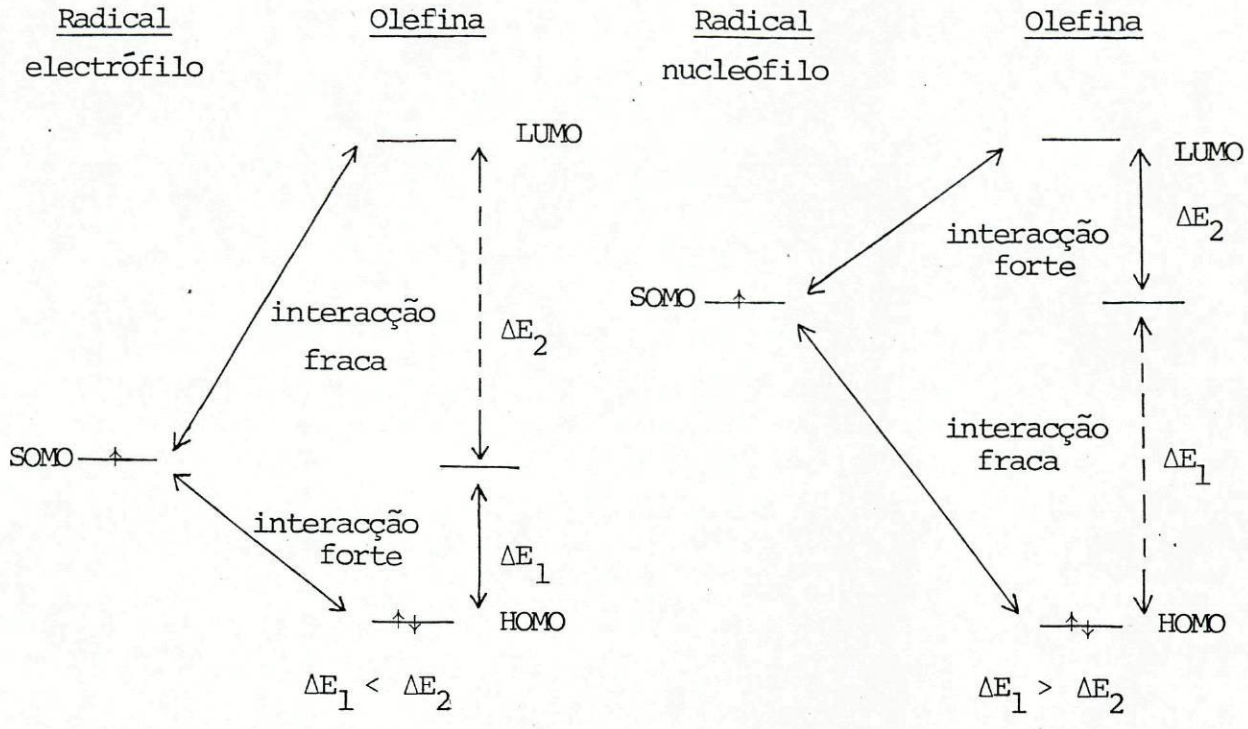


Figura 1.3 - Interacção das HOMOs e LUMOs da olefina com as SOMOs dos radicais.

Na adição a ligações duplas, o carbono que sofre o ataque apresenta geralmente o maior coeficiente na orbital fronteira apropriada. A HOMO do fluoreto de vinilo apresenta maior coeficiente no CH_2 sendo, portanto, favorecida a adição de radicais electrófilos a este carbono.

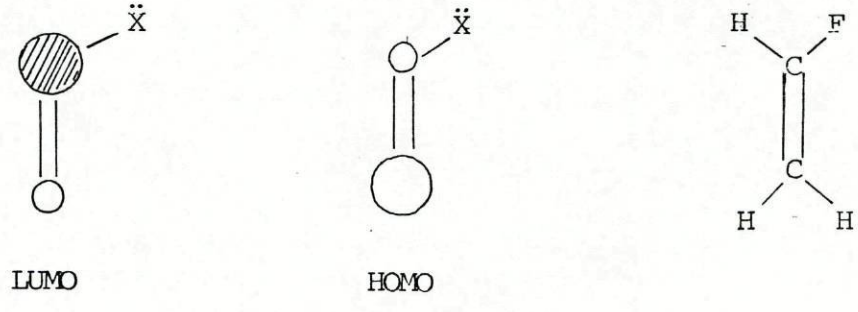


Figura 1.4 - Orbitais fronteira para olefinas com substituinte do tipo Ẍ

O maior coeficiente da LUMO é o do CHF e a adição de radicais nucleófilos será favorecida neste carbono. Contudo, estão também presentes efeitos estereoquímicos, que retardam a adição ao carbono β. Nestas condições, é de

esperar uma maior diferença na energia de radicais electrófilos aos carbonos α e β do que com radicais nucleófilos no caso do fluoreto de vinilo. Isto, está de acordo com os valores encontrados para as energias de activação resumidos na Tabela 1.9

1.2.6 - Caso dos acetilenos

A orientação da adição a acetilenos tem sido menos estudada. Podem, no entanto, citar-se os trabalhos de Getty, Kerr e Trotman-Dickenson[22] e de Tedder e Walton[16]. Os primeiros verificaram que a adição de radicais alquilo a propino, $CH_3\overset{\beta}{-}C\overset{\alpha}{\equiv}CH$, se dava essencialmente no carbono α. Encontraram para o radical metilo 90% de adição neste carbono, e para os radicais isopropilo e *tert*-butilo cerca de 100%. Tedder e Walton compararam a orientação da adição de radicais trifluorometilo a olefinas, $H_2\overset{\alpha}{C}=\overset{\beta}{C}HX$, e a acetilenos, $H\overset{\alpha'}{C}\equiv\overset{\beta'}{C}X$.

Os resultados da Tabela 1.10 mostram que a adição ao carbono

Tabela 1.10 - Adição de $CF_3^{\bullet}$

Olefina	α:β	Acetileno	α':β'
$CH_2=CH-CH_3$	1:0,09	$CH\equiv C-CH_3$	1:02
$CH_2=CH-CF_3$	1:0,02	$CH\equiv C-CF_3$	1:0,07

β e β', respectivamente para as olefinas e para os acetilenos, é menor do que nos carbonos α e α'. Contudo, a razão da orientação é um pouco maior no caso das olefinas do que no caso dos acetilenos. Isto pode ser interpretado não como um empedimento à aproximação do radical, mas como uma maior compressão nas olefinas do que nos acetilenos, no estado de transição.

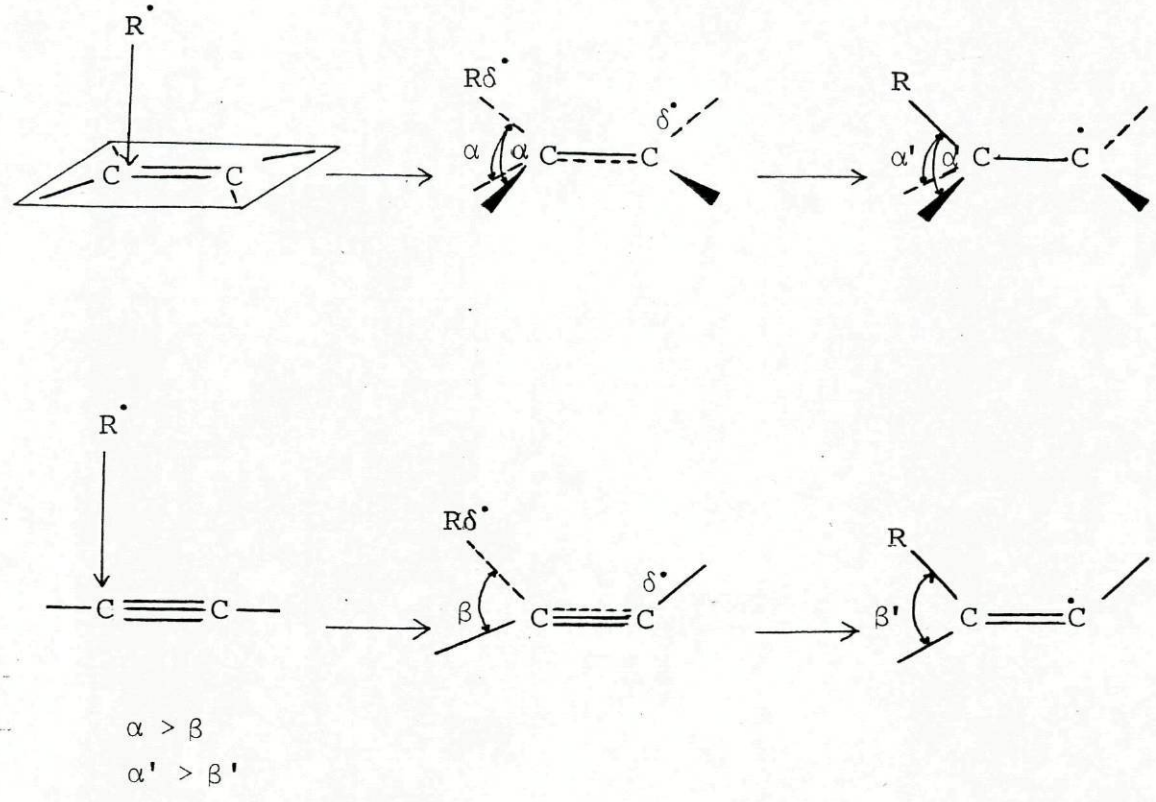


Figura 1.5 - Geometria dos estados inicial, de transição e final da adição de radicais a olefinas e acetilenos.

Embora não tenha até agora sido realizado com os acetilenos um estudo comparável ao que se tem feito com olefinas, parece que os factores determinantes da orientação são também os estereoquímicos.

1.3 - Reactividade

1.3.1 - Aspectos gerais

A determinação de velocidades específicas em reacções homolíticas de adição a ligações múltiplas carbono-carbono é difícil e requer técnicas sofisticadas, só acessíveis a algumas equipas de investigação.

Quando se pretendem estudar relações entre estrutura e reatividade basta determinar reactividades relativas, isto é, razões de velocidades específicas. O método mais usado consiste em produzir um dado radical na presença de dois ou mais reagentes insaturados em competição e tentar relacionar as suas reactividades relativas com as propriedades do radical e dos compostos insaturados por ele atacados.

As técnicas competitivas, muito mais simples, estão perfeitamente adequadas a este tipo de estudo e têm sido usadas frequentemente.

1.3.1.1 - Velocidades relativas de adição

As reactividades relativas, ou seja, razões de velocidades específicas podem ser obtidas usando métodos de competição, dos quais se citam dois.

A - Comparação directa de duas velocidades de adição

Um caso muito vulgar é o da adição do radical B$^\bullet$ (gerado por decomposição do composto AB) a dois compostos insaturados X e Y

$$B^\bullet + X \xrightarrow{k_X} BX^\bullet \qquad (30)$$

$$B^\bullet + Y \xrightarrow{k_Y} BY^\bullet \qquad (30')$$

$$BX^\bullet + AB \xrightarrow{k_{Xp}} BXA + B^\bullet \qquad (31)$$

$$BY^\bullet + AB \xrightarrow{k_{Yp}} BYA + B^\bullet \qquad (31')$$

$$\frac{dX}{dY} = \frac{k_X}{k_Y} \cdot \frac{|X|}{|Y|} \tag{32}$$

$$k_X/k_Y = \frac{dX/|X|}{dY/|Y|} \tag{33}$$

obtem-se

$$k_Y/k_X = \frac{\log \dfrac{|X|_0}{|X|}}{\log \dfrac{|Y|_0}{|Y|}} \tag{34}$$

em que $|X|$ e $|X|_0$ são, respectivamente, as concentrações final e inicial do composto X; o mesmo para Y. Para que esta expressão seja válida não devem ocorrer reacções laterais.

Se a adição ocorrer reversivelmente

$$B^{\bullet} + X \underset{k_{-X}}{\overset{k_X}{\rightleftharpoons}} BX^{\bullet} \tag{35}$$

$$B^{\bullet} + Y \underset{k_{-Y}}{\overset{k_Y}{\rightleftharpoons}} BY^{\bullet} \tag{36}$$

a razão das velocidades específicas será:

$$\frac{k_X}{k_Y} = \frac{\log \dfrac{|X|_0}{|X|}}{\log \dfrac{|Y|_0}{|Y|}} \cdot \frac{1 + \dfrac{k_{-X}}{k_{Xp}|AB|}}{1 + \dfrac{k_{-Y}}{k_{Yp}|AB|}} \tag{37}$$

Esta expressão foi deduzida supondo que a concentração de AB é constante e aplicando a hipótese do estado estacionário. Reduz-se à expressão (34) quando os processos de propagação são muito mais rápidos que os de cisão β, isto é:

$$k_{Xp} |AB| >> k_{-X} \quad (38)$$

$$k_{Yp} |AB| >> k_{-Y} \quad (39)$$

ou quando

$$k_{-X}/k_{Xp} = k_{-Y}/k_{Yp} \quad (40)$$

A quantidade de composto insaturado que não reagiu pode ser determinada directamente, ou pela quantidade de produto de adição formado. Neste último caso o passo de adição tem que ser o determinante da velocidade e não podem ocorrer reacções laterais que levem ao consumo do radical aducto.

Se o passo de adição é rápido comparado com os outros, a acumulação das radicais BX• e BY• aumenta a extensão da dimerização, e a análise dos produtos dará um resultado incorrecto. Para que se minimizem os erros, devem analisar-se directamente os compostos insaturados, e a reacção deve dar-se numa extensão ⩾60%[2 3], uma vez que a equação cinética é uma função logarítmica e a percentagem total de erro na razão das velocidades específicas aumenta com a diminuição do consumo dos compostos insaturados, para uma percentagem de erro na determinação experimental das respectivas quantidades iniciais e finais.

Para se certificar que o composto insaturado se gasta unicamente na reacção de adição devem ser determinadas simultâneamente as quantidades de aductos que se formam.

Quando a análise se baseia no cálculo da quantidade de aductos, a reacção deve ocorrer em pequena extensão (<5%) para que a expressão (34) se possa reduzir a (41)

$$k_X/K_Y = \frac{|BXA|}{|BYA|} \cdot \frac{|Y|}{|X|} \qquad (41)$$

Tedder et al[13] usaram habitualmente esta expressão na adição de radicais alquilo a compostos insaturados.

B - Comparação da velocidade de adição com as velocidades de outras reacções

B_1- Remoção de hidrogénio

Este processo foi usado por Szwarc e Binks[24] na adição de radicais metilo a várias olefinas, acetilenos e compostos aromáticos. Os radicais metilo gerados numa mistura de isooctano, SH, e composto insaturado X, em competição

$$CH_3^{\bullet} + SH \xrightarrow{k_S} CH_4 + S^{\bullet} \qquad (42)$$

$$CH_3^{\bullet} + X \xrightarrow{k_X} CH_3X^{\bullet} \qquad (43)$$

A razão k_X/k_S é calculada pela diminuiação da quantidade de metano produzida quando o composto insaturado X está presente, $|CH_4|$, comparado com a quantidade quando X esta ausente, $|CH_4|_0$.

A razão $|CH_4|/|CH_4|_0$ será tanto menor quanto maior for k_X.

B_2- Combinação de radicais

Este método foi usado na adição de radicais bromodifluorometilo, $CF_2Br^{\bullet}$, gerados fotoquímicamente, a olefinas X[25]

$$CF_2Br_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \qquad (44)$$

$$CF_2Br^{\bullet} + X \xrightarrow{k_X} CF_2BrX^{\bullet} \qquad (45)$$

$$CF_2BrX^{\bullet} + CF_2Br_2 \xrightarrow{k_p} CF_2BrXBr + CF_2Br^{\bullet} \quad (46)$$

$$CF_2Br^{\bullet} + CF_2Br^{\bullet} \xrightarrow{k_t} \underbrace{CF_2Br - CF_2Br}_{\text{dímero}} \quad (47)$$

$$R_{ad} = \text{velocidade de adição} = k_X|CF_2Br^{\bullet}| \cdot |X| \quad (48)$$

$$R_{dim} = \text{velocidade de formação do dímero} = k_t|CF_2Br^{\bullet}|^2 \quad (49)$$

$$\frac{R_{ad}}{(R_{dim})^{1/2}} = \frac{k_X|X|}{k_t^{1/2}} \; ; \; \frac{k_X}{k_t^{1/2}} = \frac{R_{ad}}{(R_{dim})^{1/2}} \cdot \frac{1}{|X|} \quad (50)$$

Esta experssão permite calcular as velocidades específicas, k_X, para várias olefinas uma vez que R_{ad} e R_{dim} se podem calcular experimentalmente, pois que

$$\frac{R_{ad}}{(R_{dim})^{1/2}} \simeq \frac{|\text{Aducto}|}{|\text{Dímero}|} \quad (51)$$

o k_t é sempre o mesmo para o mesmo radical.

Se se conhecerem as velocidades absolutas da reacção de transferência, isto é, das reacções de remoção de hidrogénio ou de combinação de radicais, podem ser deduzidos os valores das velocidades absolutas da adição.

1.3.1.2 - Velocidades específicas de adição

Os métodos experimentais mais usados para determinar velocidades específicas (velocidades absolutas) em reacções de adição em cadeia têm sido o do sector rotativo e de fotólise de relâmpago (flash photolysis). Em ambos os métodos as reacções são iniciadas fotoquímicamente e o que se mede é o tempo de vida média das cadeias, τ.

$$\tau = (2k_t R_i)^{-1/2} \qquad (52)$$

k_t = velocidade específica de terminação

R_i = velocidade de iniciação

De acordo com o método usado determina-se k_t e R_i que permitem depois calcular a velocidade específica de adição.

As velocidades relativas de adição de diferentes radicais ao mesmo composto insaturado não podem ser obtidas usando métodos competitivos; estas reactividades relativas exigem o conhecimento das velocidades específicas.

Na Tabela 1.11 apresentam-se valores para velocidades específicas de adição de vários radicais alquilo, $R_3C^{\bullet}$, ao etileno (em fase gasosa)[25]

$$R_3C^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R_3C{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \qquad (53)$$

Tabela 1.11 - Velocidades específicas de adição de radicais alquilo ao etileno (fase gososa)

Radical	log k (164 °C) ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)	log(A) ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)	E_a ($kJ\ mol^{-1}$)
$CF_3^{\bullet}$	7,2	8,4	10,1
$CCl_3^{\bullet}$	5,3	8,3	24,6
$CH_2F^{\bullet}$	5,4	7,6	18,1
$CH_3^{\bullet}$	4,6	8,1	29,4
$C_2H_5^{\bullet}$	4,4	8,2	31,9
n-$C_3H_7^{\bullet}$	4,8	7,4	21,4
i-$C_3H_3^{\bullet}$	4,7	8,2	29,0
n-$C_4H_9^{\bullet}$	4,0	7,3	28,1
3-Me-Bu$^{\bullet}$	4,3	7,5	26,9

Repare-se que a velocidade de adição varia muito pouco de radical para radical; contudo, a velocidade de adição para os radicais electrófilos $CF_3^{\bullet}$, $CCl_3^{\bullet}$ e $CH_2F^{\bullet}$ é ligeiramente maior. Note-se, também, que as radicais maiores (como $CCl_3^{\bullet}$ e $n\text{-}C_4H_9^{\bullet}$) apresentam menores valores para o log A, o que indica o aumento de empedimento estereoquímico na interacção com a olefina.

Na adição de radicais alquilo a olefinas há rotura de uma ligação dupla C=C e formação de uma ligação simples C-C, sendo portanto de esperar que o passo de adição seja exotérmico. Na realidade as energias de activação (menores que 40 kJ mol^{-1}) e os valores dos log A (altos) são uma forte indicação de que as reacções de adição são exotérmicas.

Nas Tabelas 1.12 e 1.13 estão os valores das entalpias de algumas reacções de adição e de polimerização.

Tabela 1.12[14] - Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para reacções de adição em fase gasosa

Reacção	log (A) ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)	E ($kcal\ mol^{-1}$)	ΔS^0 ($cal\ mol^{-1}K^{-1}$)	ΔH^0 ($kcal\ mol^{-1}$)
$CH_3^{\bullet}/CH_2{=}CH_2$	8,22	7,7	-30,1	-25,5
$CH_3^{\bullet}/CF_2{=}CF_2$	8,28	5,9	-31,5	-35,6
$C_2H_5^{\bullet}/CH_2{=}CH_2$	7,90	7,5	-33,9	-22,7
$(CH_3)_3C^{\bullet}/CH_2{=}CH_2$	7,15	7,1	-36,8	-18,1
$CF_3^{\bullet}/CH_2{=}CH_2$	8,00	2,9	-34,5	-27,5
$CCl_3^{\bullet}/CH_2{=}CH_2$	7,8	6,3	-34,4	-17,4

Tabela 1.13[26] - Calores de polimerização de monómeros vinílicos ($kcal\ mol^{-1}$)

Monómero	ΔHp
Metacrilato de metilo	-13,0
Estireno	-16,4
Acetato de vinilo	-21,3
Cloreto de vinilo	-26,0
Tetrafluoroetileno	-33,0

Estes valores indicam que os passos de adição e propagação da cadeia são exotérmicos. A exotermicidade das reacções de adição é compatível (Postulado de Hammond) com o resultado de cálculos ab initio[19] realizados para a adição de radicais a etileno e acetileno que mostram que o estado de transição é precoce.

1.3.2 - Factores que afectam as velocidades das reacções de adição

1.3.2.1 - A existência de efeitos de ressonância, estereoquímicos e polares

A reactividade de uma olefina em relação a um radical depende de vários factores:

(i) - Estabilidade do radical formado (efeito de ressonância)

(ii) - Efeitos estereoquímicos

(iii) - Efeitos polares

Citam-se em seguida alguns trabalhos que mostram a influência destes factores nas velocidades de adição.

A importância destes efeitos foi evidenciada em 1966 por Cadogan e Sadler[23] que determinaram as velocidades relativas de adição de radicais triclorometilo e tíilo a várias olefinas, usando técnicas competitivas do tipo mencionado em 1.3.1.1 A. Os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas 1.14 e 1.15.

Na tabela 1.14 ambos os radicais tíilo e triclorometilo são electrófilos e o seu comportamento é semelhante nestas reacções. A ordem de reactividade dos estilbenos substituídos em posição *para* aumenta de acordo com Br<H<Me<MeO o que se explica por efeito polar. A maior reactividade do β-(2-naftil)estireno (2,3) relativamente ao estilbeno evidência uma maior estabilização por ressonância do radical aducto.

Tabela 1.14 - Reactividades relativas de adição a *trans*-estilbenos (105 °C)

Olefinas	$HCO_2CH_2S^{\bullet}$	$CCl_3^{\bullet}$
3,4 Dimetóxiestilbeno	5,2	---
β-(2-Naftil)estireno	2,3	---
4-Metoxiestilbeno	2,0	3,4
4-Metilestilbeno	1,3	1,7
3,5-Dimetilestilbeno	1,3	1,2
Estilbeno	(1)	(1)
4-Bromoestilbeno	0,8	---

Tabela 1.15 - Reactividades relativas de estirenos substituídos (105 °C)

Olefinas	$MeCO_2CH_2S^{\bullet}$	$CCl_3^{\bullet}$
4-Metoxi-α-metilestireno	13,3	14,6
4-Metil-α-metilestireno	9,7	8,0
α-Metilestireno	7,0	4,6
4-Bromo-α-metilestireno	5,5	3,3
Indeno	3,3	2,6
trans-β-Metilestireno	(1,0)	(1,0)
α,β-Dimetilestireno	0,27	---
trans-Estilbeno	0,07	0,5

Na Tabela 1.15 são bem evidentes os efeitos polares (MeO>Me>H>Br) e os efeitos estereoquímicos (α-metilestireno>indeno>*trans*-β-metilestireno>α,β-dimetilestireno). Os aductos obtidos na adição de radicais tíilo a estes estirenos resultam do ataque ao carbono β relativamente ao grupo fenilo, o que mostra a importância da estabilização por ressonância do radical aducto.

Como já se referiu, Szwarc e Binks[24] usaram técnicas competitivas do tipo mencionado em 1.3.1.1 B_1 na determinação de reactividades relativas de adição de radicais metilo a compostos insaturados, X.

$$CH_3^{\bullet} + SH \xrightarrow{k_S} CH_4 + S^{\bullet} \qquad (54)$$

$$CH_3^{\bullet} + X \xrightarrow{k_X} CH_3X^{\bullet} \qquad (55)$$

Na Tabela 1.16 estão resumidos os resultados que mostram a influência da estabilização por ressonância do radical aducto (resultados 1, 8, 9, 12, 13) e a influência dos efeitos estereoquímicos. Comparem-se, por exemplo, os resultados 8 e 9 com 10 e 11 e 13 com 14 e 15 e 15 com 16.

Tabela 1.16 - Velocidades relativas de adição e de remoção de hidrogénio do solvente

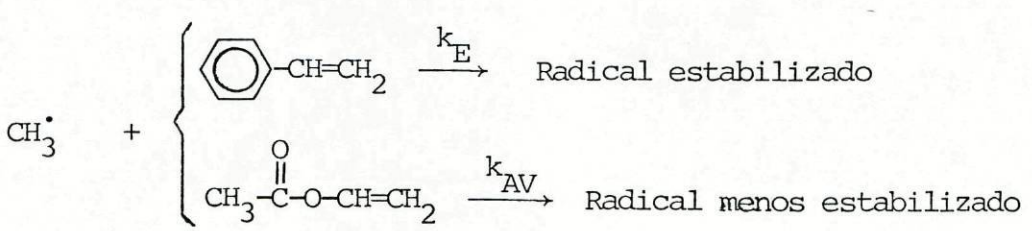
Exp	Olefinas	k_X/k_S	Exp	Olefinas	k_X/k_S
1	$CH_2=CH_2$	26	12	$Ph-CH=CH_2$	796
2	$CH_3O-CH=CH_2$	6	13	$(Ph)_2CH=CH_2$	1500
3	$CH_3-CH=CH_2$	22			
4	$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	36	14	$PhCH=CHPh$ (cis)	29
5	$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$	6	15	$PhCH=CHPh$ (trans)	104
6	$(CH_3)_2C=CH_2$	3	16	$Ph_2C=CH_2$	48
7	$CH_3CH=CH_2$	7	18	$Ph_2C=CPh_2$	8
8	$CH_2=CH-CH=CH_2$	2025			
9	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	2200	18	$Ph-CH=CH-CH=CH-Ph$	380
10	$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	180			
11	$CH_3-C(CH_3)=CH-CH=C(CH_3)-CH_3$	20	19	$(Ph)_2C=CH-CH=C(Ph)_2$	60

Substituintes que estabilizam por deslocalização electrónica o radical aducto também estabilizam a olefina; no entanto a energia de estabilização do radical é maior do que a da olefina (vide Tabela 1.17). Nessa Tabela comparam-se as energias de estabilização de monómeros vinílicos e dos respectivos radicais aductos em reacções de polimerização[26].

Tabela 1.17 - Energias de estabilização de radicais e de olefinas

Monómeros	Substituintes	Valores relativos de k_p (60°C)	Ernergia de Estabilização (kcal/mol)	
			lig.dupla	radical
Acetato de vinilo	$-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	23,0	1,7	4
Metacrilato de metilo	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$	7,05	4,2	≃23
Estireno		1,45	4,2	24,5
1,3-Butadieno	$-CH=CH_2$	1	6,0	25

O efeito da estabilização do radical formado pode avaliar-se melhor partindo da reacção em que se usa o mesmo radical a adicionar. Os radicais metilo reagem cerca de 25 vezes mais depressa com o estireno do que com o acetato de vinilo (a 60°C).



(56)

$$k_E = 25\ k_{AV} \qquad (57)$$

1.3.2.2 - Importância relativa dos efeitos polares, estereoquímicos e de ressonância na reactividade

Como já foi focado no capítulo da orientação da adição, até a década de 60 era geralmente aceite que as olefinas mais reactivas eram aquelas que originavem os radicais mais estabilizados por ressonância. Os trabalhos de Tedder e Walton[14-17] vieram mostrar a importância dos efeitos polares e estereoquímicos na reactividade de olefinas.

1.3.2.2.1 - Predominância do efeito estereoquímico

Na Tabela 1.18[14] estão os resultados da adição de radicais metilo a várias olefinas.

Tabela 1.18 - Velocidades relativas de adição de radicais metilo a olefinas (453 K)

Olefina	
$CH_2=CH_2$	1,0
$CH_3-CH=CH_2$	0,7
$CH_3-CH=CH-CH_3$	0,2
$(CH_3)_2-C=CH_2$	1,1
$(CH_3)_2-C=CH-CH_3$	0,3
$(CH_3)_2-C=C-(CH_3)_2$	0,2

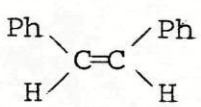
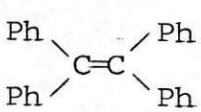
Repare-se que o efeito da introdução de grupos metilo adjacentes à ligação dupla é muito pequeno. Do mesmo modo (Tabela 1.19) a introdução de grupos metilo no radical afecta pouco a reactividade.

Tabela 1.19 - Velocidades relativas de adição de radicais ao etileno (437 K)

Radical	
$CH_3^{\bullet}$	1,0
$CH_3CH_2^{\bullet}$	0,8
$(CH_3)_2CH^{\bullet}$	0,5
$(CH_3)_3CH^{\bullet}$	0,2

A introdução de grupos metilo tanto no radical como na olefina reduzem a velocidade de adição.

Alguns resultados da Tabela 1.16 (pág. 33) evidenciam bem os efeitos estereoquímicos

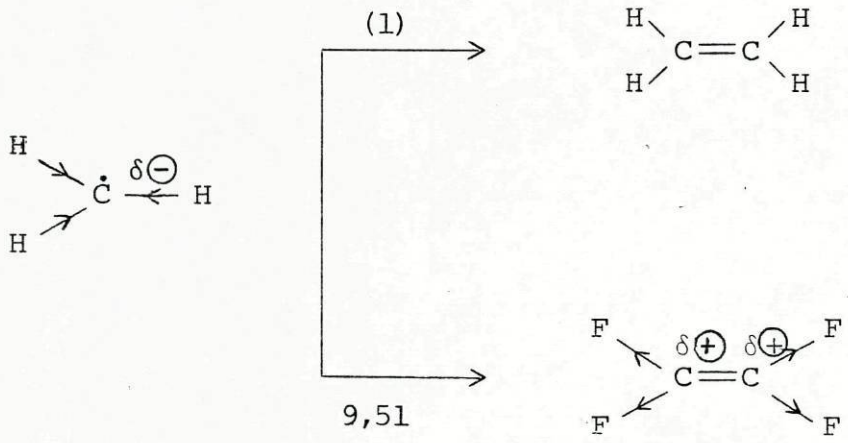
Olefina	k_X/k_S
$Ph-CH=CH_2$	796
	29
	8

1.3.2.2.2 - Predominância do efeito polar

A importância dos efeitos polares nas velocidades de adição estão bem patentes nos resultados das Tabelas 1.20[14] e 1.21[14].

Tabela 1.20 - Velocidaes relativas de adição de radicais metilo a fluoro olefinas (437 K).

Olefinas	
$CH_2=CH_2$	1,00
$CHF=CH_2$	0,54
$CHF=CF_2$	2,91
$CF_2=CF_2$	9,51

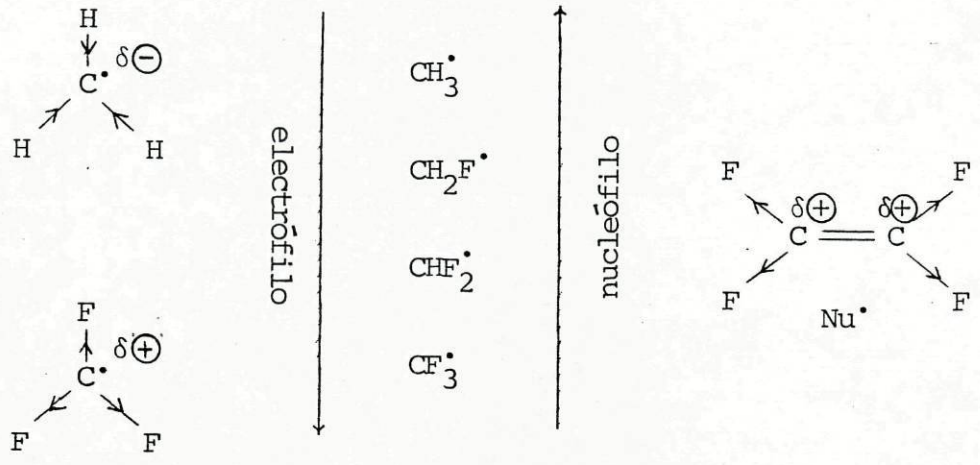


Quanto menor a densidade electrónica da ligação dupla mais rápida é a adição de radicais metilo.

Tabela 1.21 - Razão de velocidades específicas da adição de radicais fluorometilo a etileno e tetrafluoroetileno (437 K)

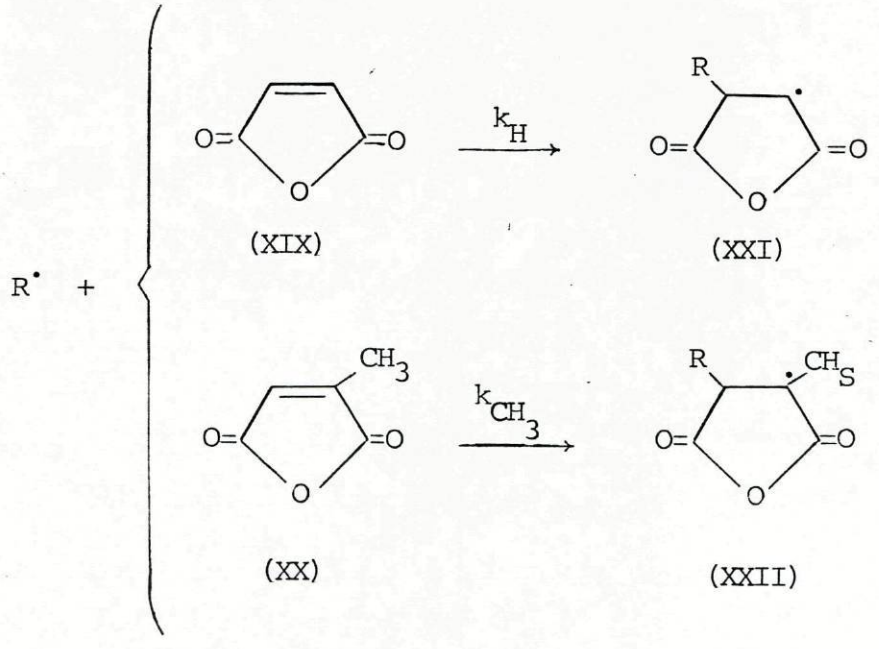
Radical	$k_{CF_2=CF_2}/k_{CH_2=CH_2}$
$CH_3^{\bullet}$	9,5
$CH_2F^{\bullet}$	3,4
$CHF_3^{\bullet}$	1,1
$CF_3^{\bullet}$	0,12

Os radicais metilo adicionam mais rapidamente ao tetrafluoroetileno e os radicais trifluorometilo ao etileno.

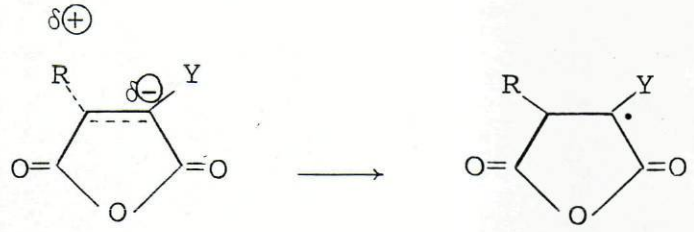


A velocidade é tanto maior quanto mais nucleófilo é o radical.

Giese e Zwick[27] estudaram a adição de radicais alquilo (gerados na reacção de sais de compostos orgânicos de mercúrio, RHgX com $NaBH_4$) ao anidrido maleíco (XIX) e ao anidrido metilmaleíco (XX).



(58)



estado de transição radical aducto

Grupos dadores de electrões (Y=CH_3) desestabilizam o estado de transição e o radical aducto.

Os valores encontrados para as reactividades relativas estão na Tabela 1.22 que mostram que o anidrido maleico é mais reactivo do que o anidrido metil maleico, isto é, a formação de um radical secundário, como (XXI) ,é preferida à formação de um radical terciário como (XXII), apesar da maior estabilidade termodinâmica deste.

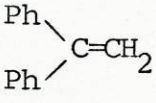
Tabela 1.22 - Reactividades relativas de adição de radicais a anidrido maleico (k_H) e metilmaleico (k_{CH_3})

Radical	k_H/k_{CH_3}
$(CH_3)_3C^{\bullet}$	13,6
$C\text{-}C_6H_{11}^{\bullet}$	9,8
$n\text{-}C_5H_{11}CH_2^{\bullet}$	6,5

Estes resultados evidenciam que o efeito estabilizador do grupo metilo na velocidade da adição é muito pequeno e que os efeitos polares predominam.

1.3.2.2.3 - Predominância do efeito de ressonância

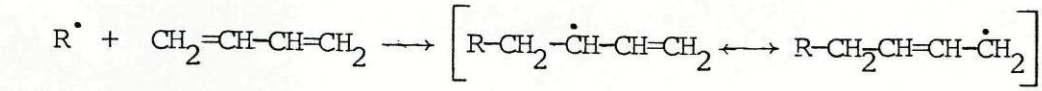
Alguns resultados já referidos na Tabela 1.16 (pág. 33), mostram claramente a intervenção do efeito conjugativo dos grupos fenilo na velocidade de adição

Olefina	k_X/k_S
$CH_2=CH_2$	26
$Ph-CH=CH_2$	796
	1500

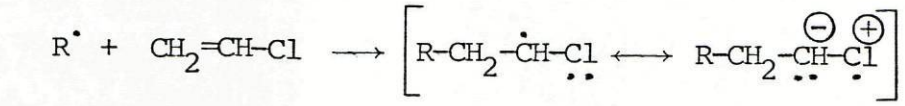
Na adição de radicais metilo e trifluorometilo a butadieno e cloreto de vinilo, tomando como padrão o etileno, Tedder[17] encontrou os seguintes valores (Tabela 1.23) para as reactividades relativas.

Tabela 1.23 - Reactividades relativas de adição de radicais a butadieno e cloreto de vinilo

Radical	$k_{(C_4H_6)}/k_{(C_2H_4)}$	$k_{(C_2H_3Cl)}/k_{(C_2H_4)}$
$CH_3^{\bullet}$	8,1	4,2
$CF_3^{\bullet}$	20	1,3



(59)

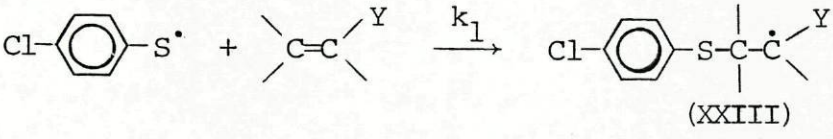


(60)

Estes resultados, e outros similares, foram condensados por Tedder[16] na seguinte regra:

"Radicais vinilo ligados a substituintes com orbitais π (CH_2=CH-, C_6H_5-, etc.), que podem deslocalizar o electrão desemparelhado, aumentam a velocidade da adição ao carbono terminal da ligação dupla; radicais vinilo ligados a grupos ou átomos com pares de electrões não ligantes (F-, Cl-, CH_3O-, etc.) não tem apreciável efeito de ressonância. A maior parte das adições radicalares são exotérmicas e têm estados de transição precoces, o que significa que a deslocalização do electrão desemparelhado no radical aducto é pouco importante".

Contràriamente, Ito e Matsudo[28] verificaram que o aumento da estabilidade do radical aducto (XXIII) é o responsável pelo aumento da velocidade (k_1) da reacção de adição de radicais *p*-clorobenzenotíilo a vários monómeros vinílicos.



(61)

(XXIII)

Estas adições foram estudadas usando técnicas de fotólise de relâmpago. A velocidade de desaparecimento dos radicais RS· foi determinada tanto na presença como na ausência do monómero, com e sem oxigénio.

De acordo com as observações feitas propuseram o seguinte mecanismo para a reacção

$$RSSR \xrightarrow{h\nu} 2RS^{\cdot} \qquad (62)$$

$$RS^{\cdot} + CH_2{=}CHX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RSCH_2\text{-}\dot{C}HX \qquad (63)$$

$$RSCH_2\text{-}\dot{C}HX \xrightarrow[k_2]{O_2} \text{radical peróxido} \qquad (64)$$

Seguindo no tempo o decaímento da absorção dos radicais RS· (a 510nm) determinaram velocidades de adição aparente, k_{ap}, e a partir destas obtiveram k_1 e $\frac{k_{-1}}{k_1 \cdot k_2}$ através da seguinte expressão:

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 |O_2|} \qquad (65)$$

em que

$$k_2^{29} \simeq 10^9 \ M^{-1}s^{-1}$$

(velocidade específica da reacção de radicais com o electrão desemparelhado no carbono, com o oxigénio) e

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K \text{ (constante de equilíbrio)}$$

Os resultados estão apresentados na Tabela 1.24.

Tabela 1.24 - Dados cinéticos para a adição de radicais *p*-ClPhS$^{\bullet}$ a olefinas

Monómeros	$k_1 M^{-1}s^{-1}$	$k^{-1}s^{-1}$	$k^{-1}/k_2 M^{-1}$	KM^{-1}
Estireno	$5{,}1 \cdot 10^7$	$< 1 \cdot 10^5$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	> 500
Metacrilato de metilo	$5{,}4 \cdot 10^6$	$4{,}9 \cdot 10^5$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	"
Acrilato de metilo	$4{,}3 \cdot 10^5$	$1{,}3 \cdot 10^6$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,34
Metacrilonitrilo	$2{,}3 \cdot 10^6$	$3{,}0 \cdot 10^5$	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	7,5
Acrilonitrilo	$4{,}6 \cdot 10^5$	$1{,}0 \cdot 10^6$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,45
isoButilviniléter	$1{,}8 \cdot 10^5$	$2{,}3 \cdot 10^6$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,08
Acetato de isopropenilo	$3{,}5 \cdot 10^4$	$4{,}0 \cdot 10^6$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,009
Acetato de vinilo	$4{,}6 \cdot 10^4$	$6{,}3 \cdot 10^6$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,008

Estes resultados mostram que os monómeros que têm possibilidade de deslocalizar o electrão desemparelhado apresentam maiores valores para k_1. Log K mede a estabilidade do radical aducto; $RSCH_2-\dot{C}HY$, log k_1 e log k_{-1} são proporcionais às correspondentes energias de activação. Gráficos de log k_{-1} e log k_1 em função de log K (figura 1.6) dão boas relações lineares, com coeficientes angulares de sinal oposto, o que indica que um aumento da estabi-

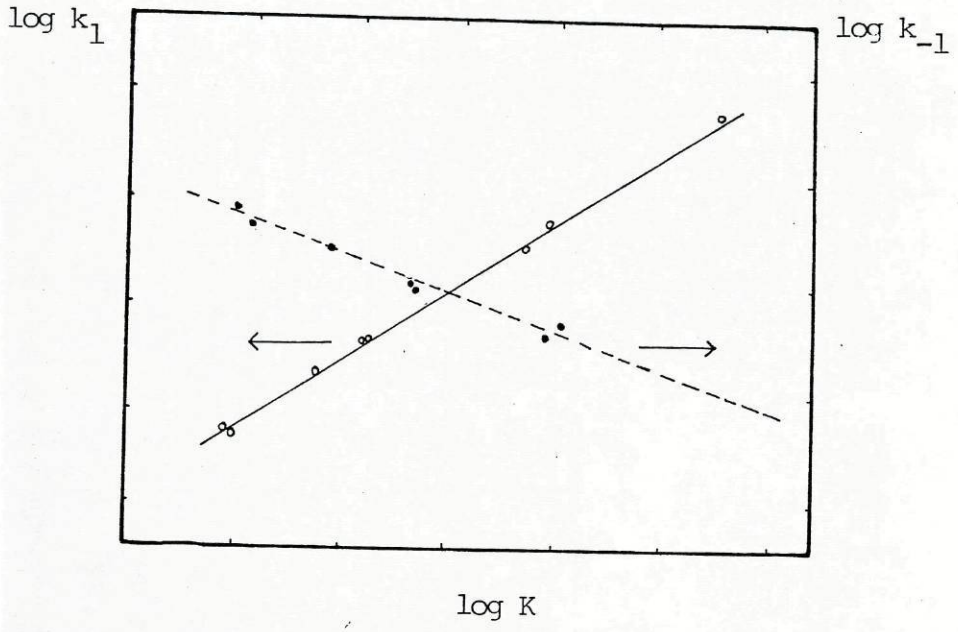
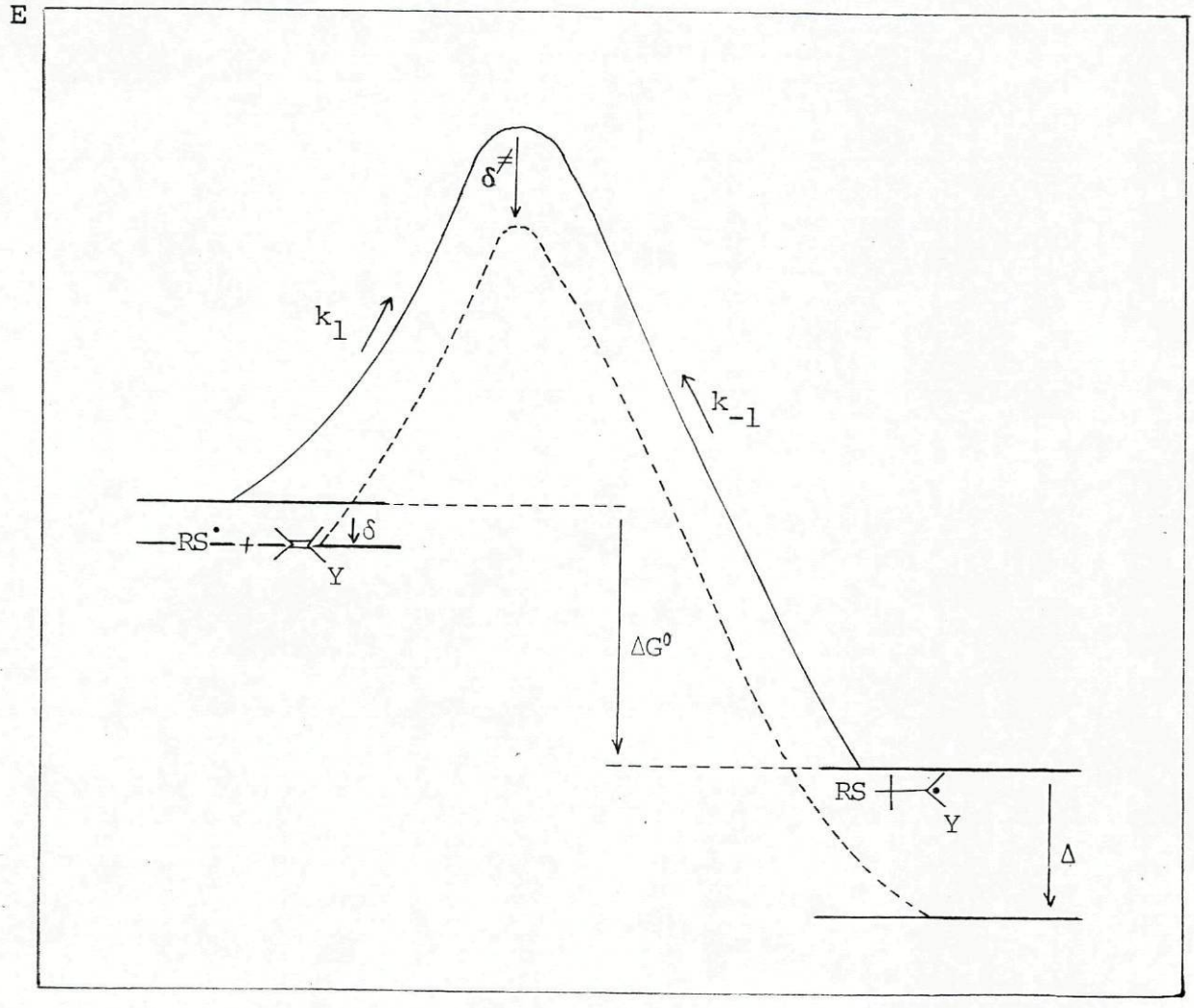


Figura 1.6 - Log K em função de log k_1 e log k_{-1}

lidade do radical aducto determina uma diminuição da energia de activação da reacção directa, ($>k_1$), e um aumento da energia de activação da reacção inversa, ($<k_{-1}$), o que sugere a não existência de efeitos polares no estado de transição.

Estes resultados são uma verificação qualitativa da relação de Evans Polanyi's e mostram que a velocidade da adição é determinada pela estabilidade do radical aducto.



δ - estabilização da $\rangle C=C\langle$ Y

$\delta^{\neq}$ - estabilização do ET

Δ - estabilização do radical $\rangle C-C\langle^{\bullet}$ Y

Figura 1.7 - Representação esquemática do perfil energético da reacção

RS$^{\bullet}$ + $\rangle C=C\langle$ Y

1.3.3 - Correlação de Hammett

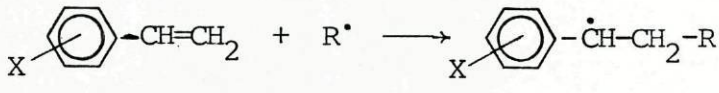
1.3.3.1 - Aspectos gerais

Os efeitos polares em reacções de adição radicalares têm sido largamente estudados desde que Walling e Mayo[30] verificaram a aplicação da equação de Hammett

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \qquad (66)$$

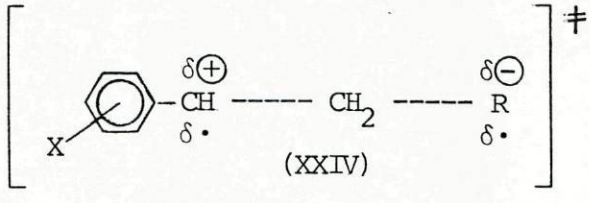
às reacções de copolimerização homolítica.

Para uma série de reacções semelhantes, a grandeza relativa de ρ tem sido interpretado como uma medida de carga desenvolvido no estado de transição. A equação de Hammett quando aplicada criteriosamente tem fornecido valiosas informações sobre as características do estado de transição. Por exemplo, na adição de certos radicais, $\underline{R}^{\bullet}$, a estirenos substituidos



(67)

verificou-se que grupos dadores de electrões, X, aceleram a reacção ($\rho<0$). Este facto foi interpretado com base num estado de transição polarizado e electronicamente deficiente no carbono vizinho do anel (XXIV)



(XXIV)

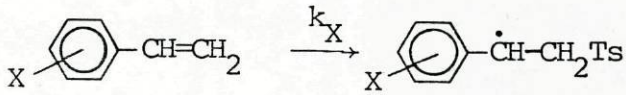
A não intervenção de fenómenos polares implicaria a estabilização do estado de transição quer por grupos dadores quer por grupos atraídores como se verifica, por exemplo, em reacções de substituição homolítica e na formação de radicais benzilo a partir de $(PhCH_2)_2Hg$[31].

A aplicação da equação de Hammett a outras reacções de adição tem permitido verificar o carácter nucleófilo ou electrófilo de vários tipos de radicais

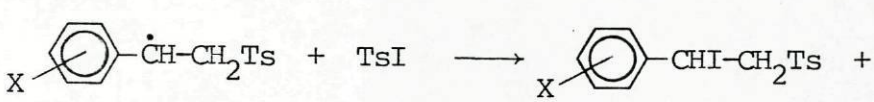
1.3.3.2 - Alguns trabalhos importantes

As reactividades relativas de adição (k_X/k_H) de radicais *p*-toluenossulfonilo (Ts•), gerados por fotólise do respectivo iodeto (TsI), a vários estirenos substituídos foram determinadas por Corrêa e Waters[32], que usaram métodos competitivos, baseados no mecanismo (68) - (70). (A análise do consumo de estireno foi realizada por CFG).

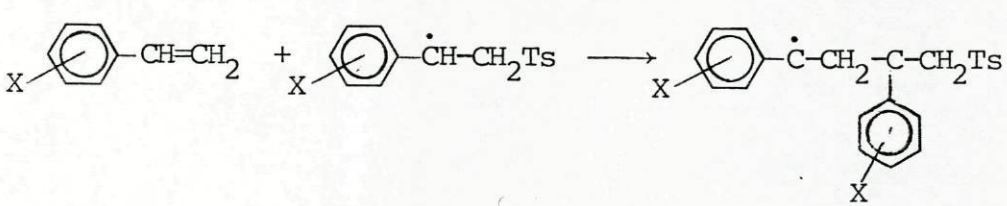
$$TsI \xrightarrow{h\nu} Ts^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (68)$$



(69)



(70)



(71)

Sendo o passo (69) o determinante da velocidade e o processo de propagação (70) muito rápido, pode aplicar-se a expressão (72) quer os processos (68) e (69) sejam ou não reversíveis

$$\frac{k_X}{k_H} = \frac{\log \dfrac{|E_X|}{|E_X|_0}}{\log \dfrac{|E|}{|E|_0}} \qquad (72)$$

em que $|E_X|_0$, $|E|$ e $|E_X|$, $|E|$ são as concentrações iniciais e finais dos estirenos em competição e k_X e k_H as respectivas velocidades específicas da adição.

Para evitar possíveis reacções de polimerização (71), as reacções foram realizadas na presença de um pouco de ácido pícrico (como inibidor).

Os resultados são os seguintes:

Tabela 1.25 - Reactividades relativas (k_X/k_H) de adição de radicais tosilo a estirenos (em benzeno, a 43°C)

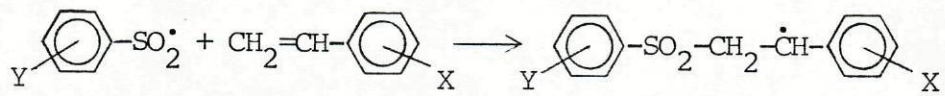
Estirenos	k_X/k_H
p-Metilestireno	1,57±0,15
Estireno	(1,00)
p-Bromoestireno	0,92±0,08
p-Cloroestireno	1,00±0,07
m-Nitroestireno	0,51±0,07

Os valores de ρ^+=-0,50 e ρ=-0,55 foram obtidos gràficamente a partir de log k_X/k_H e de σ^+ (Brown) e σ (Hammett), respectivamente.

Os resultados mostram que substituintes, no estireno, atractores de electrões diminuem a velocidade de adição dos radicais tosilo o que confirma o seu carácter electrófilo.

A continuação deste estudo foi realizada por C. Corrêa, M.A. Oliveira, M.D. Fleming e M.P. Gonçalves[33], que determinaram reactividades relativas de adição de vários radicais benzenossulfonilo substituídos (gerados por fotólise dos respectivos iodetos) a estirenos substituídos. Os resultados obtidos, juntamente com os valores dos respectivos ρ^+, estão resumidos na Tabela 1.26.

Tabela 1.26 - Reactividades relativas de adição de radicais arenossulfonilo a estirenos (benzeno, a 40°c)



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	1,8±0,3	0,83±0,06	-0,35
p-CH_3CONH_2	3,0±0,5	0,6±0,2	-59*

* Solvente: acetato de etilo mais benzeno

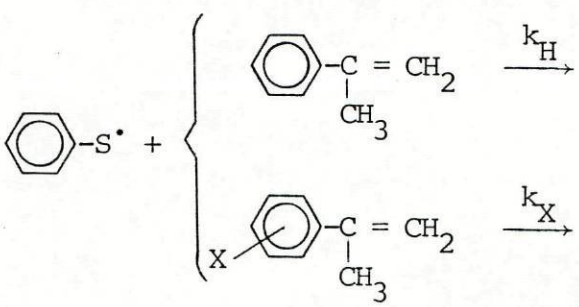
ME: X = *p*-Me; BE: X = *p*-Br; NE: X = *m*-NO_2

Para cada radical arenossulfonilo, os valores negativos 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 a seguinte:

$$p\text{-MeO} < p\text{-Cl} < m\text{-}NO_2$$

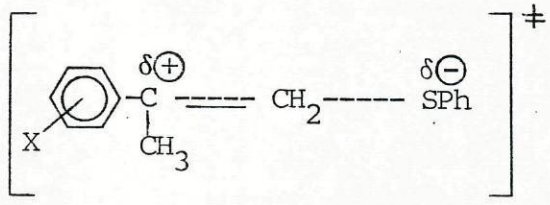
A validade deste método de determinação de reactividades relativas de reacções de adição em que o processo de propagação é muito rápido foi mais tarde demonstrado por Matsuda e colaboradores[34], sobre trabalhos de Church e Gleicher[35].

Church e Gleicher[35] determinaram as reactividades relativas de adição de radicais benzenotíilo a α-metilestireno substituídos no anel



k_X/k_H (73)

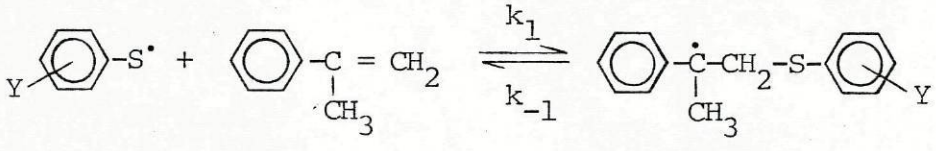
X = *p*-MeO, *p*-Me, *m*-Me, *m*-MeO, *p*-Cl, *m*-Cl, *m*-CF_3, *p*-NO_2 eocontrando ρ^+=-0,38. Este resultado foi interpretado com base na intervenção de um estado de transição polarizado (XXV).



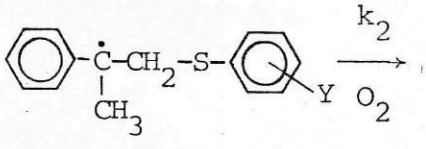
(XXV)

O valor de ρ^+ foi confirmado mais tarde por Ito e Matsuda[34] que determinaram velocidades específicas de adição, (k_X), por fotólise de relâmpago, verificando que essas velocidades satisfaziam à equação de Hammett, com ρ^+=-0,30. A semelhança encontrada para valores de ρ^+, usando métodos competitivos e métodos de determinação de velocidades específicas, mostrou a validade da determinação directa de reactividades relativas em reacções competitivas de adição cujos processos de propagação sejam muito rápidos.

O efeito da introdução de substituintes, Y, no radical benzenotíilo, na adição a α-metilestireno, foi também analisado nestes trabalhos[36].



(74)



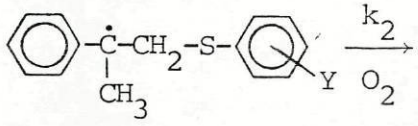
radical peróxido (75)

O método de determinação de k_1 e k_{-1} e $\frac{1}{Kk_2}$ já foi referido na (pág 65) (K é a constante de equilíbrio, (k_1/k_{-1})). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 1.27.

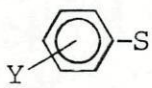
Tabela 1.27 - Velocidades específicas (k_1) e constantes de equilíbrio (K)·(k_2) nas reacções de adição de radicais p-$YC_6H_4S^{\bullet}$ com α-metilestireno (cicloexano a 23°C)

Y	$k_1(M^{-1}s^{-1})$	$Kk_2(M^{-1}s^{-1})$
Br	$1,5\cdot10^8$	$4\cdot10^9$
Cl	$1,4\cdot10^8$	$4\cdot10^9$
H	$7,1\cdot10^7$	$2\cdot10^9$
t-C_4H_9	$1,6\cdot10^7$	$5\cdot10^8$
CH_3	$1,6\cdot10^7$	$5\cdot10^8$
CH_3O	$3,3\cdot10^6$	$1,0\cdot10^8$
NH_2	$4,8\cdot10^5$	$4,4\cdot10^6$

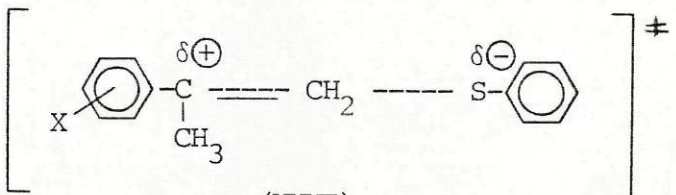
Tanto k_1 como Kk_2 satisfazem à equação de Hammett dando $\rho^+(k_1)=1,7$, $\rho^+(Kk_2)=1,4$, k_2 é independente do substituinte Y pois



radical peróxido (75)

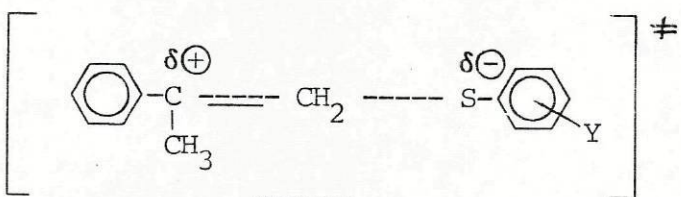
o centro da reacção está muito afastado de Y. Então, log Kk_2 é proporcional à diferença de estabilidade termodinâmica de reagentes e produtos. Também a estabilidade do radical aducto, p-$YC_6H_4SCH_2\dot{C}(CH_3)$-Ph (produto), não depende do substituinte Y. Este só pode influenciar a força da ligação entre o enxofre e o carbono do grupo CH_2, que depende principalmente da energia de repulsão entre o dupleto de electrões do enxofre e o átomo de carbono do grupo CH_2. Uma vez que esta energia de repulsão é pequena, a estabilidade do radical aducto não é pràticamente afectada pelo substituinte Y. Consequentemente, o declive da recta $\log Kk_2 = f(\sigma^+)$ só depende da estabilidade dos radicais  (reagente). O facto de se obterem relações lineares en-

tre log Kk_2 e σ^+ é uma indicação que a estabilidade dos radicais tíilo tem um papel importante na reactividade da reacção de adição. Quanto menor o valor de log Kk_2, mais estável será o radical tíilo e menor será a velocidade de adição, k_1. Uma vez que $\rho^+(Kk_2)=1,4$ grupos dadores de electrões diminuem a velocidade de adição, por estabilização dos radicais tíilo. O facto de se ter obtido $\rho^+(k_1)=-0,30$ na adição de radicais benzenotíilo a vários α-metilestirenos substituídos, foi interpretado supondo um estado de transição do tipo



(XXVI)

Assim, na adição de radicais benzenotíilo substituídos ao α-metilestireno, será de esperar um estado de transição igualmente polarizado



(XXVII)

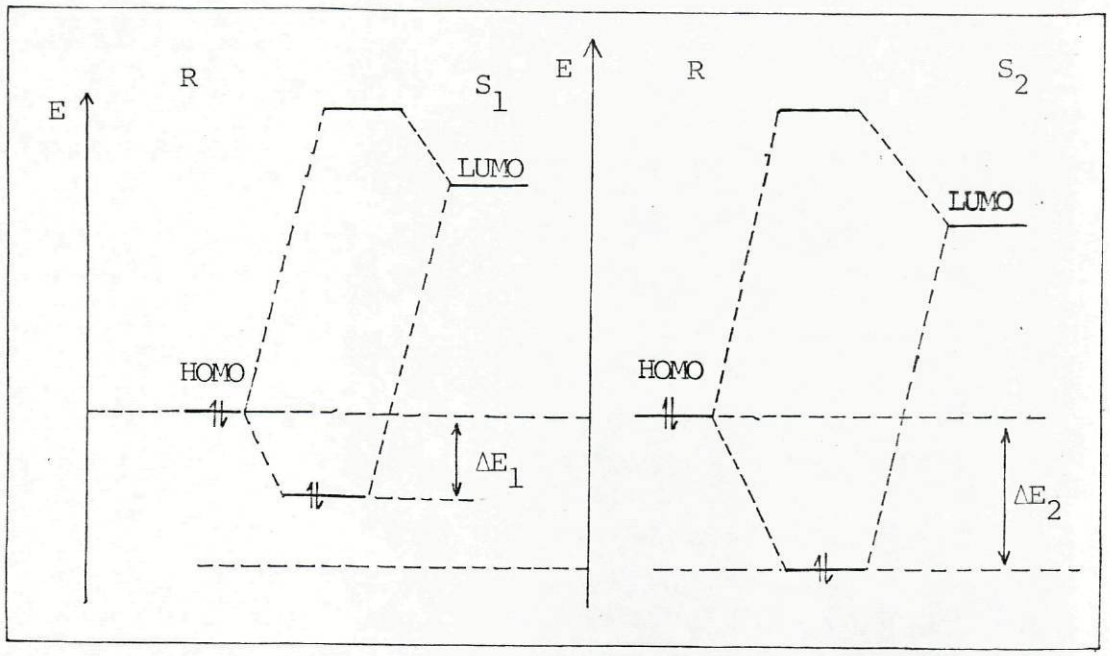
o que é efectivamente sugerido pelo valor de $\rho^+(k_1)=-1,72$, em que grupos dadores de electrões retardam a adição.

A interpretação dos resultados sugere que o efeito polar do substituinte Y se manifesta, quer na estabilidade dos radicais, quer na estabilidade do estado de transição.

1.3.3.3 - Interpretação da relação de Hammett à luz da teoria das orbitais fronteira

Segundo esta teoria, e como já foi dito na capítulo 1.2.5, quanto mais próxima for a energia das O.F. dos reagentes, maior será a energia de estabilização, ΔE, e maior será a velocidade da reacção.

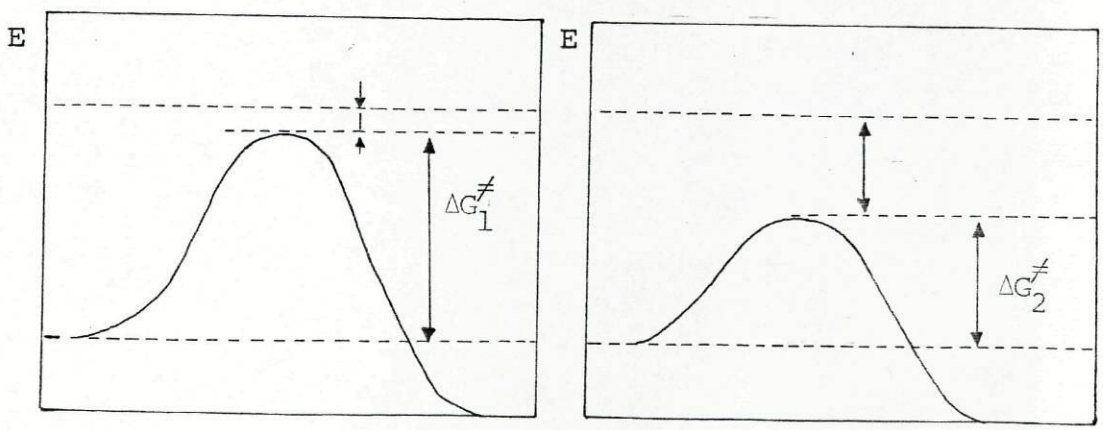
Considerem-se dois electrófilos S_1 e S_2 a reagirem com o nucleófilo R (fig. 1.8).



$$(E_{LU_1} - E_{HO}) > (E_{LU_2} - E_{HO})$$

$$\Delta E_1 < \Delta E_2$$

Figura 1.8 - Interacções das orbitais fronteira de $\underline{S}_1$ e $\underline{S}_2$ com $\underline{R}$



$$\Delta G_1^{\neq} > \Delta G_2^{\neq}$$

$$k_1 < k_2$$

Figura 1.9 - Representação esquemática das energias de activação para a reacção de $\underline{S}_1$ e $\underline{S}_2$ com $\underline{R}$.

As diferenças de energia de estabilização (ΔE) reflectem a diferença das energias de activação ($\Delta G^{\neq}$) e quanto maior a energia de estabilização (ΔE) menor a energia de activação (fig. 1.9).

A - Relações entre valores de σ e a energia da HOMO e da LUMO[37]

A introdução de substituintes X num dado substrato S reflecte-se numa alteração da energia das suas orbitais fronteira. Quando S reage com um dado reagente R, a alteração de energia das orbitais fronteira, introduzida pelos substituintes, provoca uma modificação na diferença de energia entre as HOMO e LUMO do reagente e do substrato, ou seja, uma alteração na energia de estabilização, ΔE (e consequentemente na velocidade da reacção).

Cálculos de orbitais moleculares mostram que substituintes atractores de electrões baixam a energia das HOMOs e das LUMOs,

$$E_{HOMO} = -IP \text{ (primeiro potencial de ionização)} \qquad (76)$$

$$E_{LUMO} = -EA \text{ (afinidade electrónica)} \qquad (77)$$

enquanto que substituintes dadores de electrões elevam a energia dos HOMOs e LUMOs. Sob o ponto de vista de valores das constantes σ de Hammett isto traduz-se por:

Substituintes - Dadores $\xrightarrow{\sigma_j}$ Atractores

$E(HOMO, LUMO)$

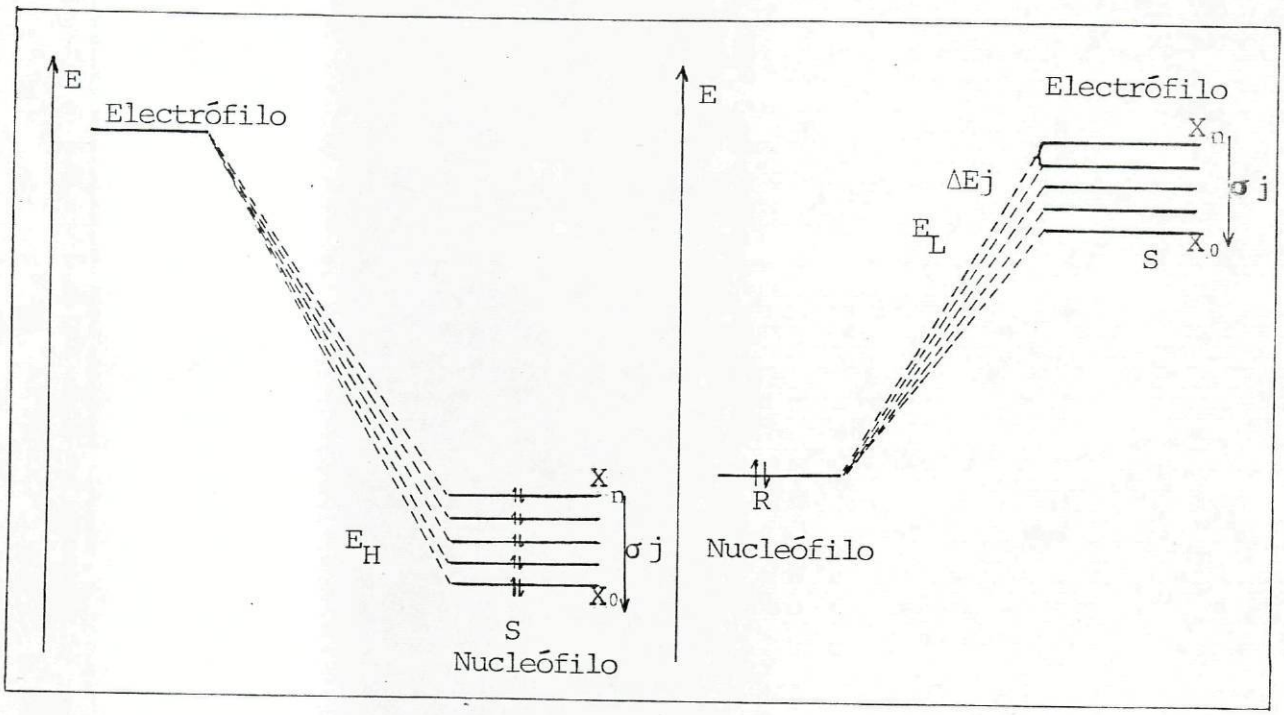
Estes factos estão de acordo com a ideia intuítiva de que grupos dadores de electrões facilitam a ionização, ou seja, baixam o IP da molécula (elevam a energia da O.M.).

Para R electrófilo e
S nucleófilo

Para R nucleófilo e
S electrófilo

X_0 - Atractor

X_n - Dador



$(E_L - E_{HX_0}) > (E_L - E_{HX_n})$

$k_{X_n} > k_{X_0}$

Substituintes dadores favorecem a reacção

$\rho < 0$

$(E_{LX_0} - E_H) < (E_{LX_n} - E_H)$

$k_{X_n} < k_{X_0}$

Substituintes atractores favorecem a reacção

$\rho > 0$

Figura 1.10 - Interacção das orbitais fronteira de R e S substituídos.

O sinal de ρ resulta assim da posição relativa da HOMO e da LUMO, ou seja, do facto do reagente de ataque ser electrófilo ou nucleófilo.

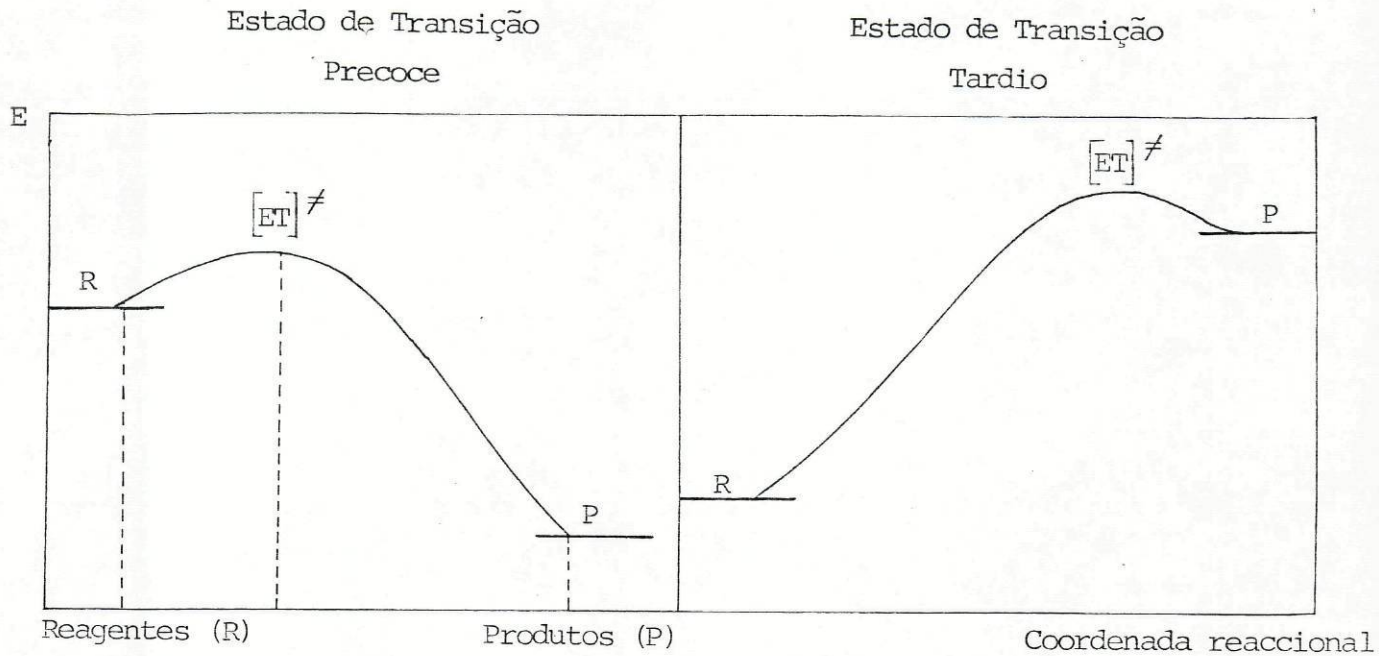
B - Grandeza de ρ

Quando a diferença de energia das HOMO e LUMO do reagente e substracto, $(E_L - E_H)$, é grande comparada com a diferença de energia ΔE_j introduzida pelos substituintes, a energia de estabilização, ΔE, variará pouco com σ_j (pequena influência dos substituintes) e ρ será pequeno. Se a diferença de energia, $(E_L - E_H)$, for pequena comparada com ΔE_j então ΔE variará muito com σ_j, isto é, haverá grande influência dos substituintes e ρ será grande. Desta análise de variação da grandeza de ρ com os substituintes de S conclui-se que "quanto mais reactivo (menor ΔE) mais selectivo" isto é, maior a influência dos substituintes (maior ρ), o que contraria o princípio da reactividade - selectividade (RSP).

1.3.4 - Princípio da reactividade-selectividade (RSP)

1.3.4.1 - O que é e quando se verifica

O princípio da reactividade-selectividade surge como um corolário do postulado de Hammond: Reacções lentas têm estados de transição "tardios" e reacções rápidas têm estados de transição "precoces" ao longo da coordenada reacional.



É de esperar que a redistribuição electrónica e a localização dos átomos esteja mais avançada num estado de transição tardio do tipo (XXVIII) to que num estado de transição precoce do tipo (XXVII)

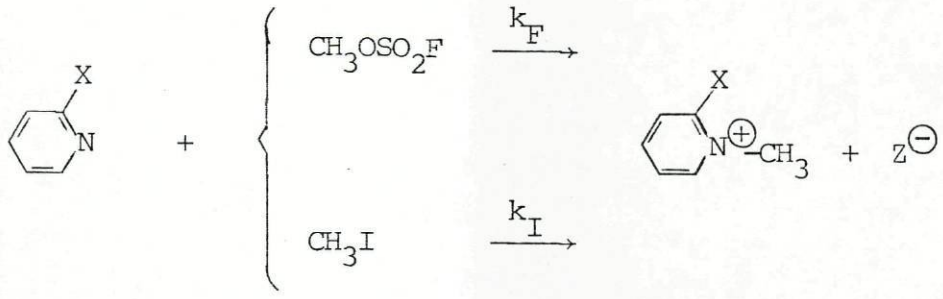
$$N: + R\text{-}Z \longrightarrow N^{\oplus}\text{-}R + Z^{\ominus} \qquad (78)$$

$$\left[N^{\delta\delta\oplus} \text{------} R \text{ -- } Z^{\delta\delta\ominus} \right]^{\neq} \qquad \left[N^{\delta\oplus} \text{ -- } R \text{ ------} Z^{\delta\ominus} \right]^{\neq}$$

(XXVII) (XXVIII)

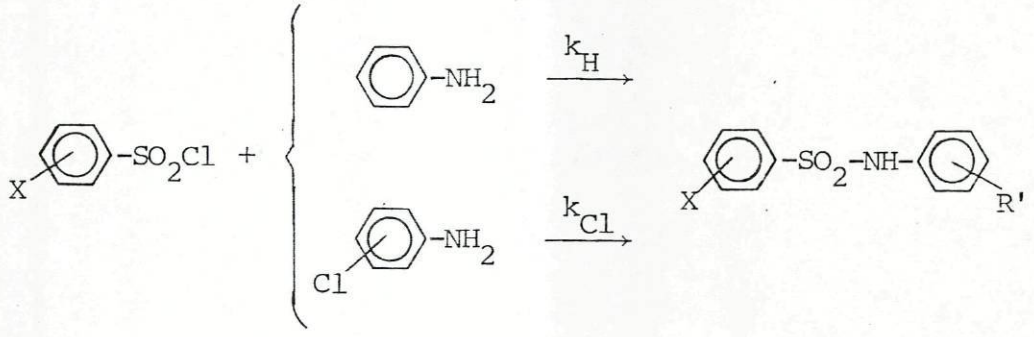
Em reacções em que o estado de transição é do tipo (XXVIII), (mais lentas, em que a separação de cargas é mais pronunciada) o efeito polar dos substituintes na estabilização do estado de transição é maior, ou seja, "menor reactividade, maior selectividade" que é afinal o RSP.

Giese[38] cita várias reacções que obedecem a este princípio e outros que o contrariam. Por exemplo, a metilação de pirídinas substituídas em posição α é um exemplo duma reacção que está de acordo com RSP.



(79)

A selectividade das reacções de competição com fluorossulfonato de metilo/ /iodeto de metilo (em nitrobenzeno) diminui com o aumento da reactividade da pirídina provocada pela mudança dos substituintes, X. Contràriamente, a reacção de competição de vários cloretos de arenossulfonilo com anilina/ /3-cloroanilina (em metanol)



(80)

não obedece ao RSP. O cloreto de *p*-nitrobenzenossulfonilo é o mais reactivo e também o mais selectivo neste sistema em competição.

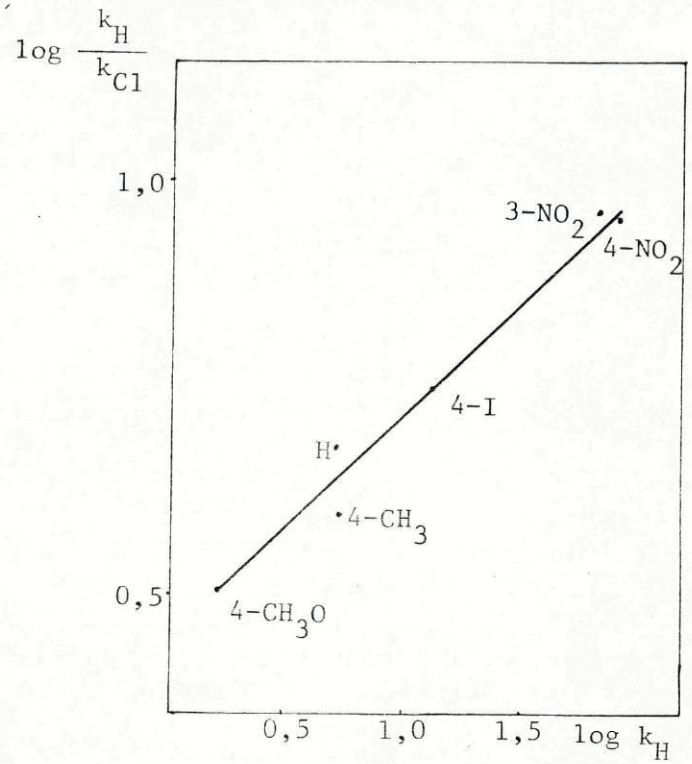


Figura 1 .11 - O RSP não se verifica para a reacção de vários cloretos de benzenossulfonilo substituídos para a reacção da anilina e 3-cloroanilina (em metanol a 25°C)

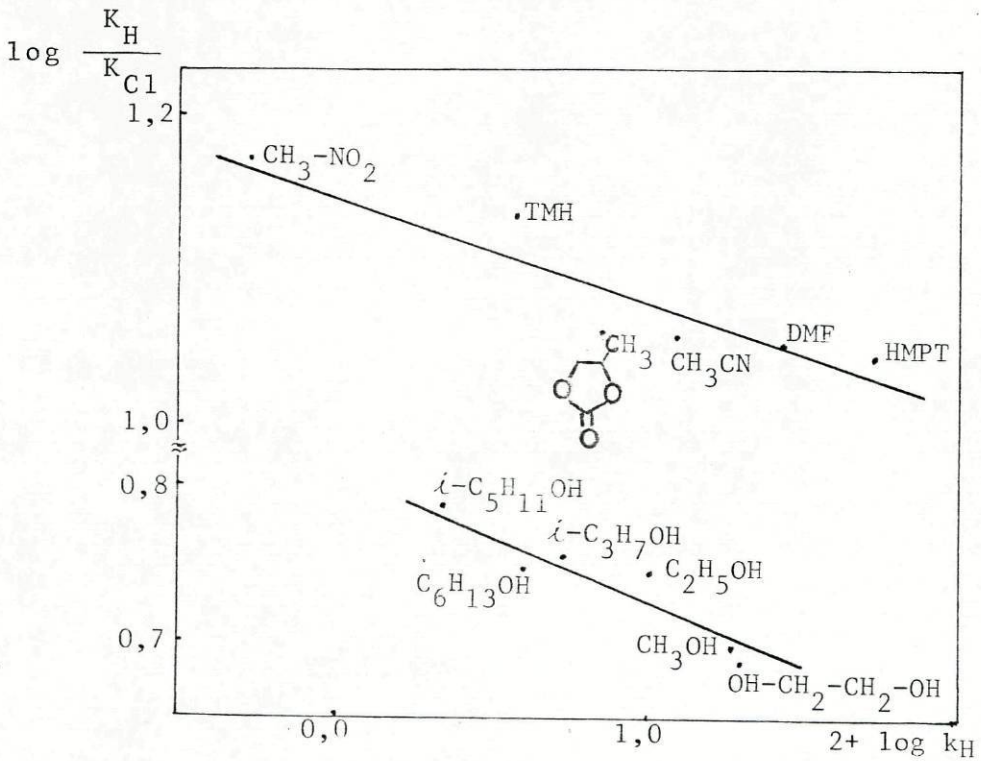
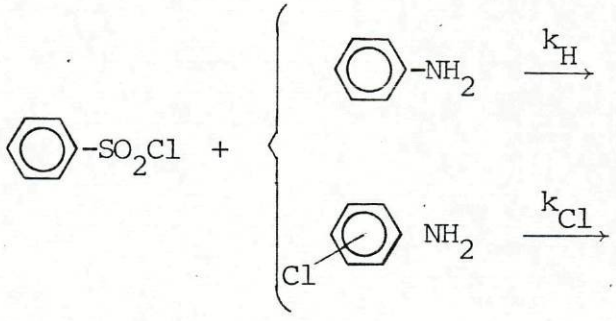


Figura 1.12 - O RSP verifica-se para a reacção de cloreto de benzenossulfonilo com anilina e 3-cloroanilina em vários solventes a 45°C

Contudo, para este sistema o princípio verifica-se quando se variam os solventes e se mantém os reagentes.



(81)

Giese propôs a seguinte explicação:

- Para a reacção:

$$A + BC \longrightarrow [A \text{ --- } B \text{ --- } C]^{\neq} \longrightarrow A\text{-}B + C \qquad (82)$$

a energia livre de activação pode considerar-se como a soma de duas energias: energia de activação da formação da ligação, ($\Delta G^{\neq}_{AB}$) e energia de activação da quebra da ligação ($\Delta G^{\neq}_{BC}$).

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}_{AB} + \Delta G^{\neq}_{BC} \qquad (83)$$

Quando o substituinte R varia, $\Delta G^{\neq}_{AB}$ e $\Delta G^{\neq}_{BC}$ têm de variar proporcionalmente a $\Delta G^{\neq}$.

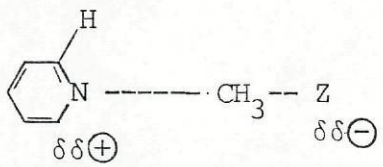
$$\Delta G^{\neq}_{R} \propto \Delta G^{\neq}_{AB,R} \propto \Delta G^{\neq}_{BC,R} \qquad (84)$$

Para dois substitutintes (1 e 2) vem

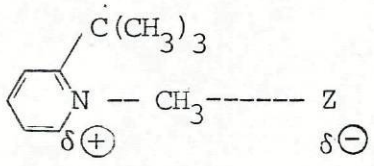
$$\frac{\Delta G^{\neq}_{1}}{\Delta G^{\neq}_{2}} = \frac{\Delta G^{\neq}_{AB,1}}{\Delta G^{\neq}_{AB,2}} = \frac{\Delta G^{\neq}_{BC,1}}{\Delta G^{\neq}_{BC,2}} \qquad (85)$$

$$\frac{\Delta G^{\neq}_{AB,1}}{\Delta G^{\neq}_{BC,1}} = \frac{\Delta G^{\neq}_{AB,2}}{\Delta G^{\neq}_{BC,2}} \qquad (86)$$

Esta expressão mostra que uma variação proporcional de $\Delta G^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}_{AB}$ e $\Delta G^{\neq}_{BC}$ só é possível se a razão da formação e quebra da ligação no estado de transição for independente do substituinte R. Esta condição verifica-se na reacção de metilação de piridinas.



(XXIX)

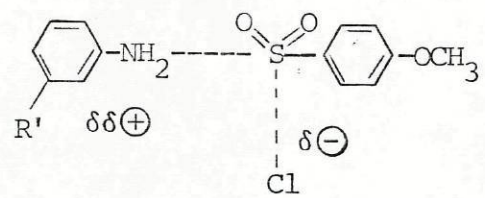


(XXX)

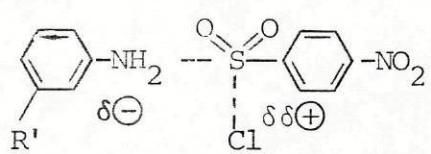
Pequena extensão de formação da ligação	Pequena extensão de quebra da ligação	Grande extensão de quebra da da ligação	Grande extensão de quebra da ligação

$$\frac{\text{Extensão de formação de ligação}}{\text{Extensão de quebra de ligação}} = \text{constante}$$

mas não se verifica no sistema em reacção de cloretos de arenossulfonilo com anilina/3-cloroanilina



(XXXI)



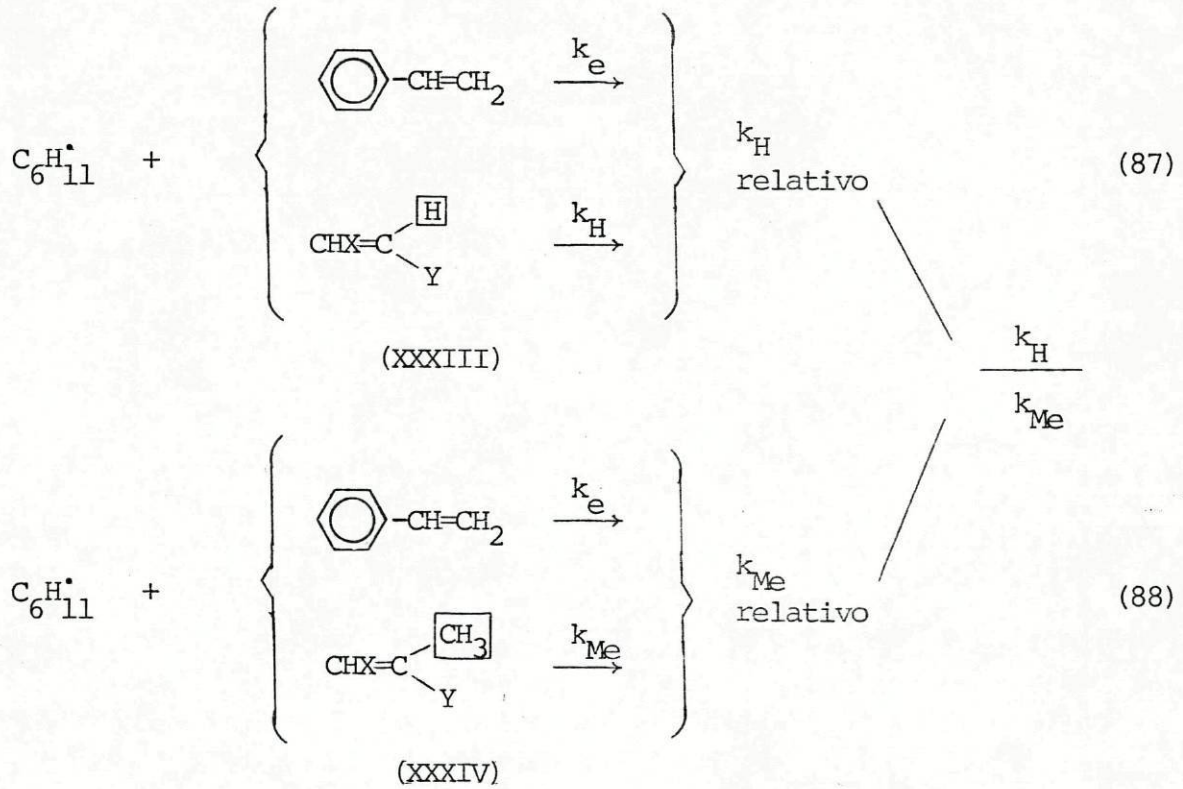
Pequena extensão de formação de ligação	Grande extensão de quebra de ligação	Grande extensão de formação de ligação	Pequena extensão de quebra de ligação

$$\frac{\text{Extensão de formação de ligação}}{\text{Extensão de quebra de ligação}} = \text{Variável}$$

De acordo com esta interpretação, Giese propôs que o postulado de Hammond se verifica para estas reacções (a reacção mais rápida tem um estado de transição mais precoce), mas o princípio da reactividade-selectividade (RSP) não se aplica (a partícula mais reactiva é também a mais selectiva).

Na adição de radicais cicloexilo ($C_6H_{11}^{\bullet}$) a olefinas substituídas, o RSP também não é válido[39].

Os radicais cicloexilo foram gerados a partir de compostos organomercúricos, como acetato de cicloexilmercúrio, $C_6H_{11}HgOAc$, com tetraídretoborato de sódio, $NaBH_4$, na presença de pares de olefinas (XXXIII) e (XXXIV):



As velocidades específicas e reactividades relativas (selectividades) encontram-se na Tabela 1.28. Repare-se que, ao longo da série de olefinas, a reactividade (k_H e k_{CH_3}) e a selectividade (k_H/k_{CH_3}) aumentam. A selectividade é maior (5,0) para o par mais reactivo, anidrido maleico (k_H=750)/anidrido metilmaleico (k_{Me}=145) e menor (k_H/k_{CH_3}=1,1) para o par menos reactivo, estireno (k_H=1)/α-metilestireno (K_{Me}=0,92).

Tabela 1.28 - Reactividade e selectividade na adição de radicais cicloexilo a olefinas

Olefina	k_H (a)	k_{CH_3}	k_H/k_{CH_3}
$CH_2=CHPh$	(1)		
$CH_2=CPh(Me)$		0,92	1,1
$CH_2=CH(CO_2Me)$	6,7		
$CH_2=C(CO_2Me)(Me)$		5,0	1,3
$CH_2=CH(CN)$	24		
$CH_2=C(CN)(Me)$		13	1,8
$CH(CN)=C(CN)_2$	310		
$CH(CN)=C(CN)(Me)$		70	4,4
$O=C_3H_2=O$	730		
$O=C_3H(Me)=O$		145	5,0

Aumento de reactividade

Aumento de selectividade

(a) k_H são velocidades específicas por átomos de C vinílico. Assim, a reactividade do CN-CH=CH-CN e $O=C_3H_2=O$ é corrigida dividindo por 2 porque a adição tanto se dá em α como em β.

Estes resultados foram interpretados de acordo com a teoria das orbitais fronteira. A interacção dominante das orbitais fronteira é entre a SOMO do radical e a LUMO da olefina, pois o radical é nucleófilo.

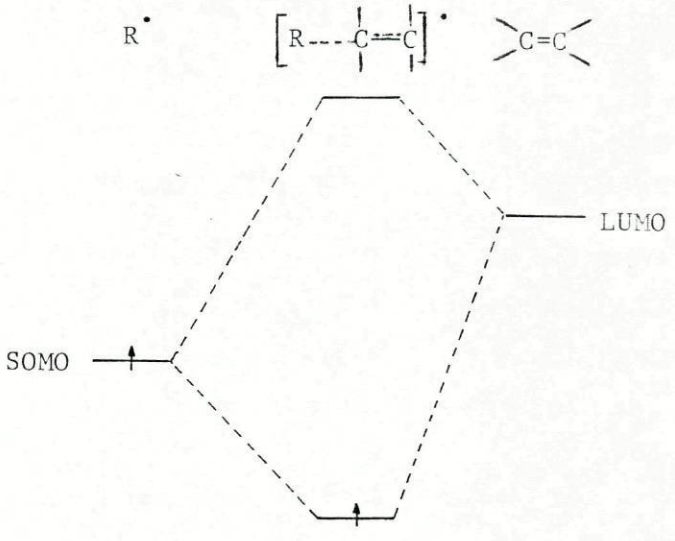


Figura 1.13 - Interacção SOMO-LUMO na adição de radicais nucleófilos a olefinas.

Substituintes metilo, dadores de electrões, aumentam a energia da LUMO (e da HOMO) da olefina e consequentemente, as olefinas substituídas com o grupo metilo são menos reactivas do que as correnpondentes olefinas não substituídas. (Notar na Tabela 1.28 os pares (1):0,92; 6,7:5.0; etc...).

O aumento da energia da LUMO por introdução dum grupo metilo, não tem pràticamente efeito no caso do par menos reactivo, estireno/α-metilestireno (k_H/k_{CH_3}=1,1). Em contraste, a velocidade específica correspondente à olefina mais reactiva, anidrido maleico, é diminuída de um factor de 5 por introdução dum grupo metilo. Assim, quanto mais reactivas são as olefinas, maior é a influência dos substituintes, o que contraria o RSP.

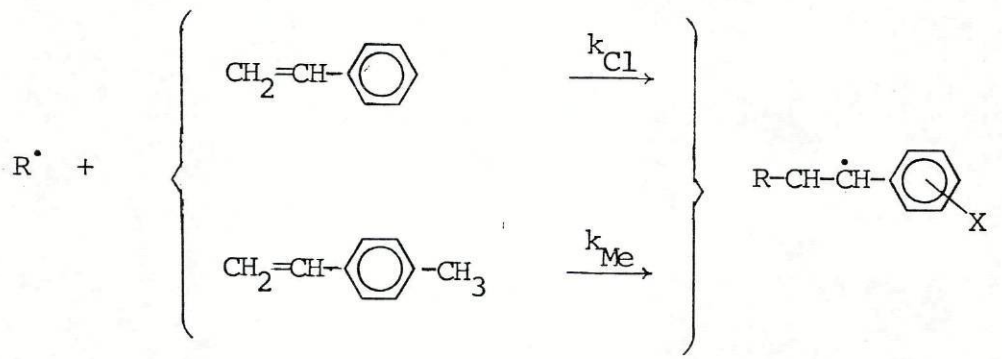
1.3.4.2 - Variação da selectividade com a temperatura

Sendo a selectividade definida a partir de uma razão de velocidades específicas, e dependendo estas da temperatura, é natural que a selectividade também dependa.

$$\text{Selectividade} = \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H_2^{\neq} - \Delta H_1^{\neq}}{2{,}3\ RT} = \frac{\Delta S_2^{\neq} - \Delta S_1^{\neq}}{2{,}3\ R} \qquad (89)$$

A selectividade só não dependerá da temperatura no caso de $\Delta H_2^{\neq} - \Delta H_1^{\neq} = 0$, ou seja, se as entalpias de activação foram iguais.

Quando se analisam as relações das selectividades de uma série de radicais em relação a um mesmo par de olefinas, verifica-se a existência de uma zona estreita de temperaturas (cujo ponto médio de denomina temperatura iso-selectiva) na qual os valores das selectividades são iguais. Por exemplo, para a competição[38] (90)



(90)

e para os radicais (R•) isobutilo, cicloexilo e cicloexilmetilo, a temperatura iso-selectiva é $T_{is} \simeq 55^0C$ (Fig. 1.14). As selectividades para os três tipos de radicais são muito diferentes a -20^0C mas a $+40^0C$ os valores das selectividades são pràticamente iguais. Note-se que, acima e abaixo da temperatura iso-selectiva, a reactividade relativa é invertida.

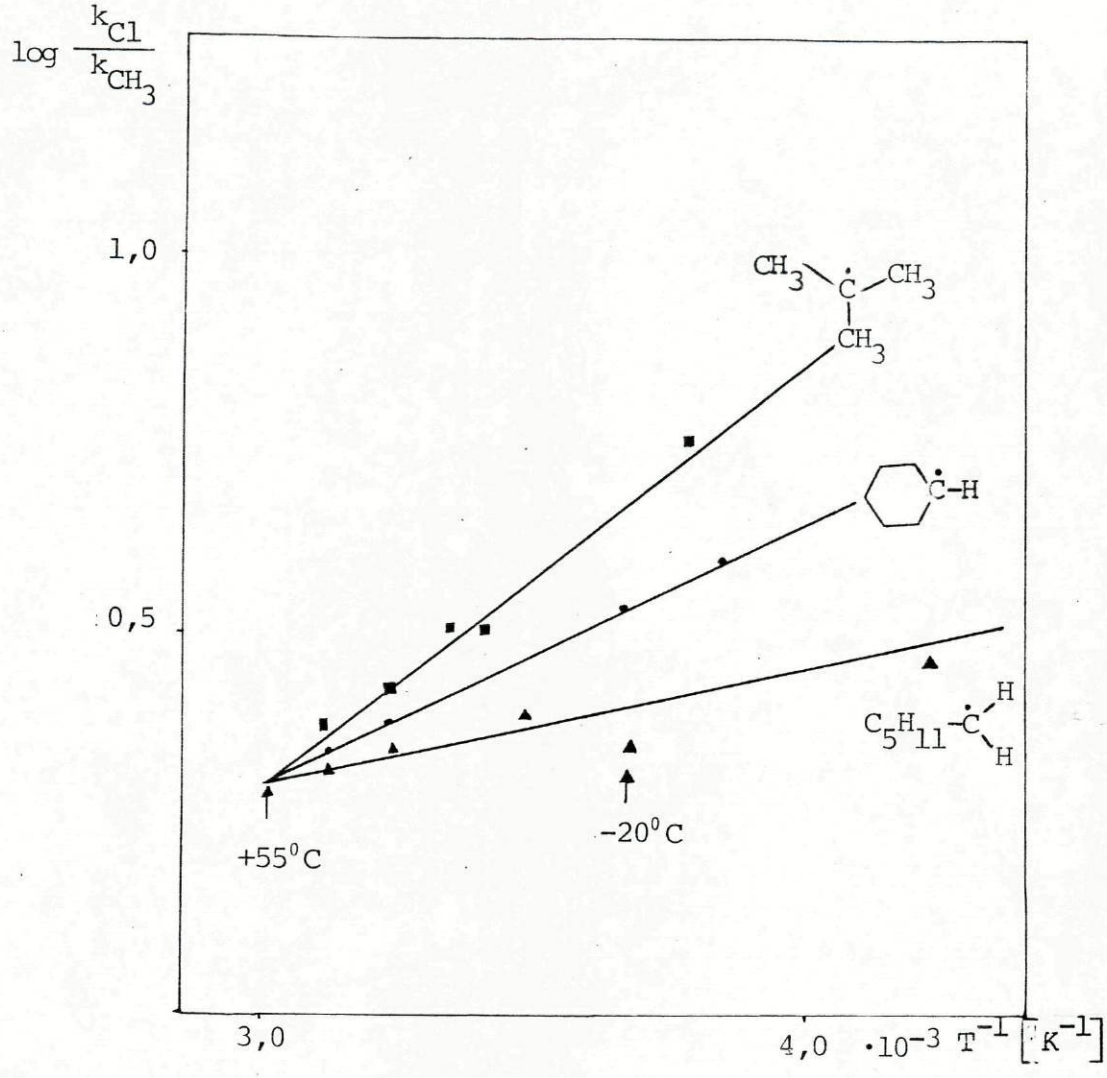


Figura 1.14 - Determinação gráfica da temperatura iso-selectiva para uma série de radicais alquilo

Na vizinhança de T_{is} vem:

$$\delta \log \frac{k_1}{k_2} = 0 \qquad (91)$$

ou seja

$$\delta \frac{\Delta H_2^{\neq} - \Delta H_1^{\neq}}{2{,}3\ RT_{is}} - \delta \frac{\Delta S_2^{\neq} - \Delta S_1^{\neq}}{2{,}3\ R} = 0 \qquad (92)$$

$$\boxed{\delta\ (\Delta H_2^{\neq} - \Delta H_1^{\neq}) = T_{is}\ \delta\ (\Delta S_2^{\neq} - \Delta S_1^{\neq})} \qquad (93)$$

Relação iso-selectiva

ou seja, a diferença entre as entalpias de activação são proporcionais às diferenças das entropias de activação e a constante de proporcionalidade é a temperatura iso-selectiva. A esta temperatura as reacções 1 e 2 de uma dada série processam-se à mesma velocidade, isto é, a velocidade é a mesma qualquer que seja o substituinte X ($k_1=k_2$).

Também nas reacções de remoção de hologénio por radicais alquilo se verifica a ocorrência de uma zona estreita de temperatura em que as selectividades dos vários radicais são iguais[38] (figura 1.15).

$$R^{\cdot} + \begin{cases} BrCCl_3 \xrightarrow{k_{Br}} RBr \\ CCl_4 \xrightarrow{k_{Cl}} RCl \end{cases}$$

Repare-se que o radical metilo é o mais selectivo a 130°C e o menos selectivo a 0°C. Entre 40° e 80°C a ordem de selectividade mantem-se, mas acima de 80°C a ordem é invertida.

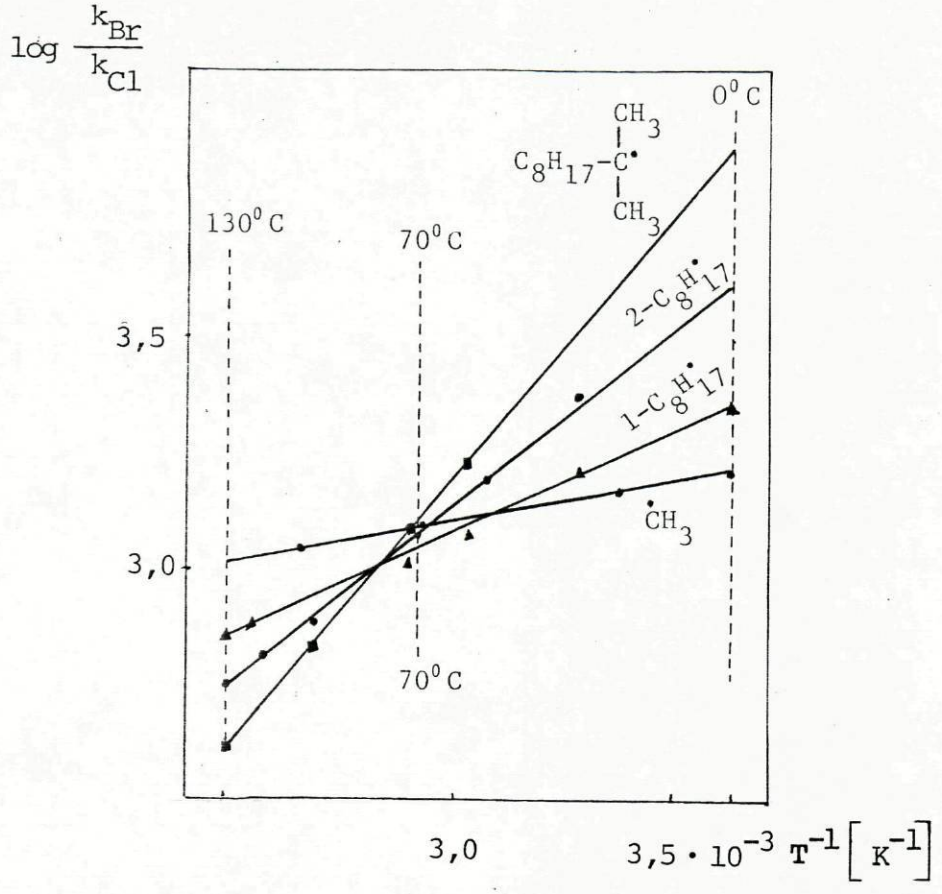


Figura 1.15 - Reacções de radicais alquilo (radicais π) no sistema em competição $BrCCl_3/CCl_4$ entre 0 e 130°C.

Estes exemplos mostram como a dependência da selectividade com a temperatura pode falsear a interpretação dos resultados de reacções de competição se eles são medidos acima ou abaixo da temperatura iso-selectiva.

O uso da relação iso-selectiva permite distinguir intermediários com características electrónicas diferentes, como radiacis π e σ.

Nas reacções de remoção de halogéneos[40] por radicais alquilo e arilo (94) obtêm-se dois conjuntos de rectas correspondentes aos radicais π e σ, respectivamente, em que as selectividades das radicais π coincidem numa região de 60 ± 20°C e a dos radicais σ de 50 ± 10°C. Os radicais π e σ apresentam, assim, duas relações iso-selectivas diferentes e, para um dado radical, a determinação das reactividades relativas de remoção de halogénio para o sistema $BrCCl_3/CCl_4$ permite distinguir o tipo de radical.

1.3.5 - Reactividades relativas de olefinas e acetilenos em reacções de adição

1.3.5.1 - Alguns trabalhos importantes

A comparação de reactividades de ligações duplas e triplas na adição de radicais tem sido objecto de estudo desde há vários anos. Embora o número de estudos comparativos até hoje seja relativamente limitado, é possível concluir que as reacções triplas carbono-carbono são menos reactivas do que as correspondentes ligações duplas em reacções homolíticas de adição[41-42]. Vão-se citar apenas alguns trabalhos que parecem mais significativos.

Um dos primeiros trabalhos que refere determinações de reactividades de ligações duplas e triplas data de 1950 e foi realizado por Kharasch, Jerome e Urry[43] que, baseando-se nos rendimentos globais dos aductos, concluíram que, dum modo geral, as olefinas são mais reactivas do que os acetilenos correspondentes.

Doak[44] em estudos de copolimerização de acrilonitrilo e acrilato de metilo com fenilacetileno, difenilacetileno, 1-hexeno, 1-hexino e estireno verificou também maiores reactividades para os alcenos em relação aos alcinos (Tabela 1.29)

Tabela 1.29 - Reactividades relativamente ao radical M_2

M_2	Acrilonitrilo	Acrilato de metilo
Fenilacetileno	1,00	1,00
Difenilacetileno	0,019	0,11
1-Hexino	0,048	0,055
1-Hexeno	0,021	0,073
Estireno	3,2	3,5

Vê-se que o estireno é cerca de três vezes mais reactivo do que o fenilacetileno, tanto com radicais derivados do acrilonitrilo como com do acrilato de metilo; a reactividade do 1-hexeno e 1-hexino é semelhante.

Na adição radicalar de dissulfuretos de alquilo a vários acetilenos e olefinas análogas, Heiba e Dessau[2] obtiveram maiores rendimentos em monoaductos acetilénicos. Determinaram a reactividade relativa de adição de metanotiilo ao par propeno/propino. Tomando como hipótese o mecanismo:

$$RS^{\cdot} + C{=}C{-}C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RS{-}C{-}\dot{C}{-}C \quad (94)$$

(XXXV)

$$RS{-}C{-}\dot{C}{-}C + RS{-}SR \xrightarrow{kd_1} M_1 + RS^{\cdot} \quad (95)$$

$$RS^{\cdot} + C{\equiv}C{-}C \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} RS{-}C{=}\dot{C}{-}C \quad (94')$$

(XXXVI)

$$RS{-}C{=}\dot{C}{-}C + RS{-}SR \xrightarrow{kd_2} M_2 + RS^{\cdot} \quad (95')$$

e para as mesmas concentrações molares de propeno e propino, aplicando a hipótese do estado estacionário derivaram a seguinte expressão cinética:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{k_1 kd_1 \ (k_{-2}+kd_2|RSSR|)}{k_2 kd_2 \ (k_{-1}+kd_1|RSSR|)} \quad (96)$$

a) Para altas concentrações de $|RSSR|$, $k_{-1} << kd_1|RSSR|$ e $k_{-2} << kd_2|RSSR|$ a expressão (96) reduz-se a

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (97)$$

usando quantidades equimoleculares dos compostos insaturados. Após 5-10% de conversão (baseado no desaparecimento do dissulfureto) determinaram as razões M_1/M_2 correspondentes às respectivas percentagens molares dos aductos (1:1) da olefina e do acetileno. Os resultados estão representados gràficamente na figura 1.16.

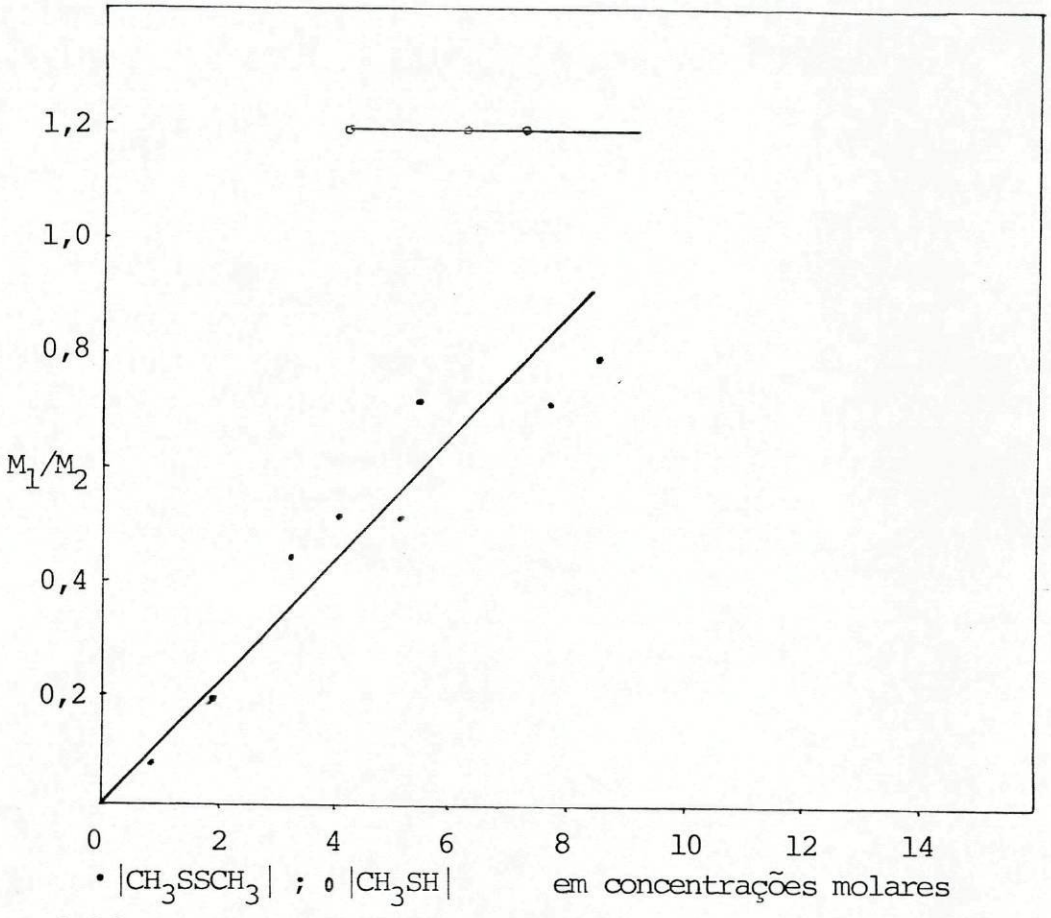


Figura 1.16 - Reactividade relativa de propeno e propino. Relação de M_1/M_2 com as concentrações do dissulfureto e do tiol.

Esta condição de irreversibilidade é conseguida na adição de metanotiol de acordo com o gráfico da Figura 1.16, ($k_1/k_2 = 1,2$), que indica maior velocidade de adição ao propeno do que ao propino.

b) Para baixas concentrações de dissulfureto

$$k_{-1} >> kd_1 |RSSR| \qquad e \qquad k_2 >> kd_2 |RSSR|$$

Se $k_{-1} \cong k_{-2}$ a expressão (96) reduz-se a (98)

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{k_1 k_{-2} kd_1}{k_2 k_{-1} kd_2} \qquad (98)$$

Esta condição não está de acordo com os resultados do gráfico.

Se $k_{-2} = 0$ e k_{-1} finito, obtem-se da expressão (96) a relação (99)

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{k_1 kd_1}{k_2 k_1} \; |RSSR| \qquad (99)$$

em que M_1/M_2 é uma função linear de $|RSSR|$ o que está de acordo com os resultados experimentais. Não é de esperar que $k_{-2} = 0$, mas sim que $k_{-1} > k_2$ e que $kd_2 > kd_1$ pois que o radical vinílico (XXXVI) é mais reactivo do que o radical secundário (XXXV). De acordo com esta interpretação concluiram que os maiores rendimentos obtidos para o aducto do propino são devidos não à maior reactividade do acetileno, mas à irreversibilidade do primeiro processo elementar (94') e à grande reactividade do radical vinilo intermediário.

Com vista à melhor compreensão das causas que determinaram a maior reactividade das ligações duplas em relação às triplas, Szwarc e colaboradores determinaram os parâmetros de Arrhenius na adição de radicais metilo[45] e trifluorometilo[46] a olefinas e acetilenos análogos. Encontraram valores mais altos tanto para os factores pré-exponenciais, A, como para as energias de activação, E, isto é, a adição a ligações triplas é favorecida pelos factores pré-exponenciais, A, e desfavorecida pelas energias de activação, E.

Na adição de radicais trifluorometilo a vários pares de acetilenos e olefinas, encontraram as seguintes relações de factores pré-exponenciais (Tabela 1.30).

Tabela 1.30 - Razões de factores pré-exponenciais de olefinas e acetilenos

Par	A_{ac}/A_{ol}
Acetileno/etileno	3,4
Propino/propeno	5,0
2-Butino/2-buteno	7,0
Fenilacetileno/estireno	1,6

De acordo com a teoria das colisões, a adição de radicais $CF_3^{\bullet}$ a olefinas é restrita ás colisões que se dão segundo certos ângulos entre a direcção de aproximação de $CF_3^{\bullet}$ e o plano da molécula (Figura 1.17).

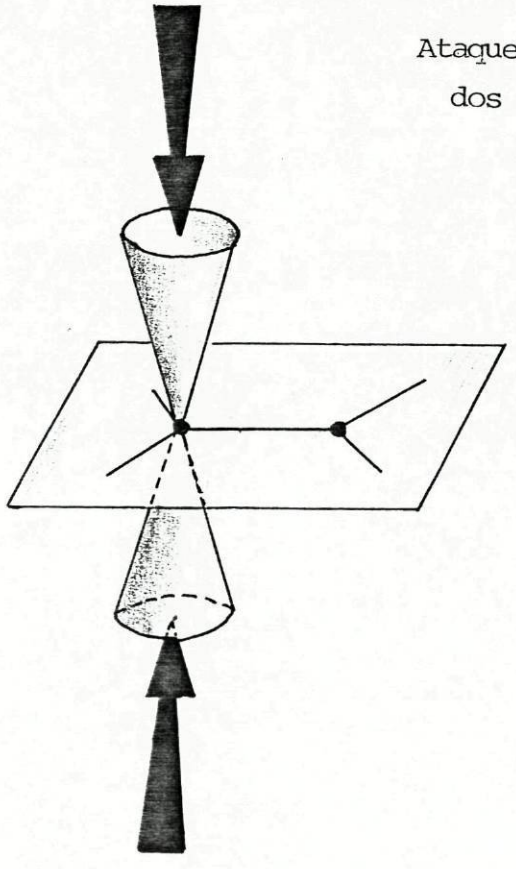


Figura 1.17 - Ataque das ligações duplas por radicais livres.

Na adição a acetilenos, de simetria cilindrica,seriam permitidos os ângulos de ataque indicados na Figura 1.18

Ataque fora dos cones, a
toda a volta do eixo da molécula

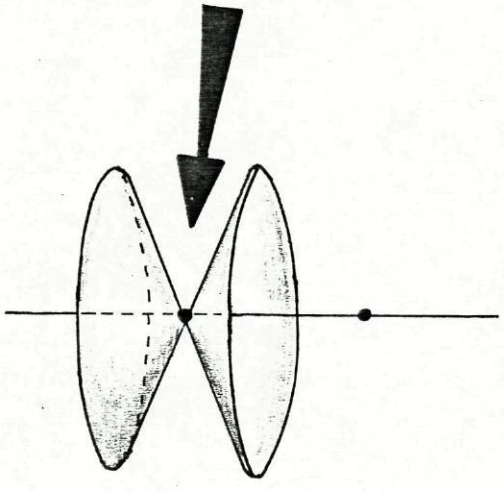


Figura 1.18 - Ataque das ligações triplas por radicais livres

o que explica os maiores valores de A para os acetilenos.

No caso do fenilacetileno, a situação é diferente, uma vez que a colisão só é efectiva, se se der numa direcção sensivelmente perpendicular ao plano do anel aromático, originando um radical aducto em que o electrão desemparelhado ocupa uma orbital p capaz de se combinar com as orbitais p do anel, conduzindo a um sistema mais deslocalizado (Figura 1.19). Neste caso as restrições são maiores do que nos alcinos não conjugados, embora não sejam tão grandes como no correspondente alceno (estireno), pois também se poderá iniciar o ataque segundo um ângulo diferente se houver uma simultânea rotação da ligação do grupo etino relativamente ao anel.

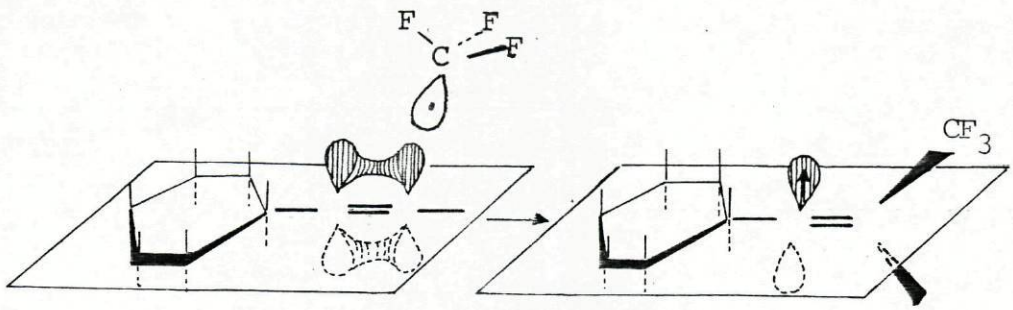


Figura 1.19 - Ataque do fenilacetileno pelo radical $CF_3^{\bullet}$

Mais recentemente na adição de radicais $CF_3^{\bullet}$ a olefinas e acetilenos, Tedder[47] encontrou igualmente maiores valores para ambos os parâmetros de Arrhenius na adição de radicais a acetilenos. Os resultados estão na Tabela 1.31.

Tabela 1.31 - Dados cinéticos para a adição de radicais $CF_3^{\bullet}$ a olefinas e acetilenos

Y	X	k_Y/k_X	$\log \frac{A_Y}{A_X}$	E_X-E_Y
$CH_2=CH_2$	CH≡CH	2,4	-0,70	2,15
Me-CH=CH_2	Me-C≡CH	1,3	-0,71	1,47
CF_3-CH=CH_2	CF_3-C≡CH	2,1	-0,68	2,00
CH_2=CH-CF_3	CH≡C-CF_3	1,0	-0,39	0,85

Repare-se que, excepto no último caso ($k_Y/k_X = 1$), os menores valores das energias de activação das olefinas compensam os maiores valores dos factores pré-exponenciais dos acetilenos.

Estudos ab initio[48] demonstram também que as ligações duplas são efectivamente mais reactivas do que as triplas nas adições radicalares.

1.3.5.2 - Interpretação das reactividades de ligações duplas e triplas segundo a teoria das orbitais fronteira[49,50]

A teoria das orbitais fronteira permite compreender a maior reactividade das olefinas relativamente a acetilenos análogos na adição de electrófilos, (EL). Como se mostra na figura 1.20 a HOMO do etileno (IP=10,5eV) tem energia mais alta do que a HOMO do acetileno (IP=11,4eV),

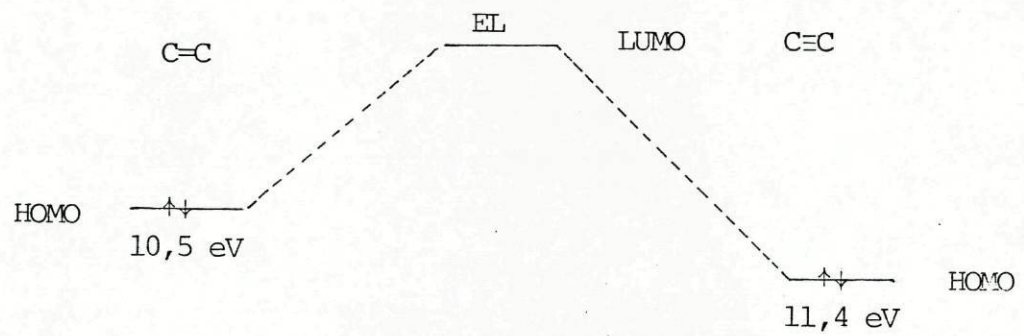


Figura 1.20 - Interacção das HOMOs do acetileno e do etileno com a LUMO dum electrófilo

e, consequentemente, a energia de estabilização é maior para a adição a etilenos; estes são mais reactivos do que os acetilenos.

A LUMO do acetileno (EA=-2,6 eV) tem energia mais alta do que a LUMO do etileno (EA=-1,5 eV) e, por isso, o acetileno é menos capaz de estabilização por transferência de carga com a HOMO dum necleófilo (Nu) do que o etileno, (Figura 1.21). No entanto sabe-se que os acetilenos são mais reactivos do que os etilenos em adições nucleofílicas, o que está em desacordo com esta análise simplista.

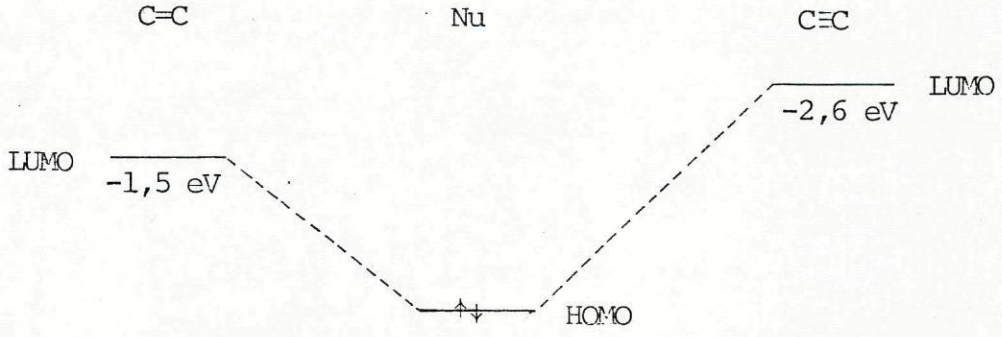


Figura 1.21 - Interacção das LUMOs do acetileno e do etileno com a HOMO dum nucleófilo.

A explicação para esta maior reactividade reside na mais fácil deformação da molécula de alcino no estado de transição, durante a adição de nucleófilos.

Na Figura 1.22 representam-se os estados de transição das adições de $\underline{H}^-$ ao acetileno e ao etileno obtidos de cálculo ab initio.

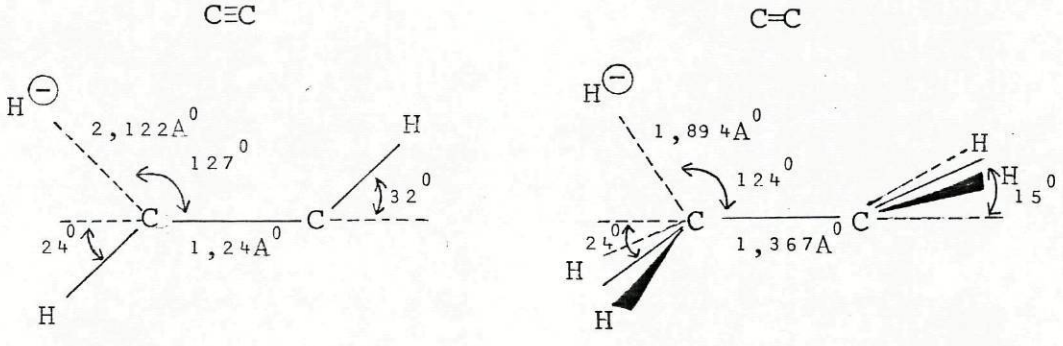


Figura 1.22 - Estado de transição para o ataque do hidreto ao acetileno e ao etileno.

O facto de as deformações serem *trans* explica a estereoquímica da adição. As energias das orbitais moleculares são afectadas pela deformação molecular. O comportamento das LUMOs de ambos os compostos insaturados na deformação é diferente. Embora a LUMO do acetileno tenha uma energia mais alta do que a do etileno, a deformação baixa a energia de ambas as LUMOs sensivelmente para a mesma energia e como a energia da LUMO do aceti

leno baixa mais do que a do etileno, (cerca de 2 a 3 vezes), o aumento da transferência de carga compensa a energia da distorção, tornando o acetileno mais reactivo (Figura 1.23). A energia das HOMOs dos etilenos e dos acetilenos não varia significativamente com a deformação e por isso os etilenos são mais reactivos do que os acetilenos na adição de electrófilos.

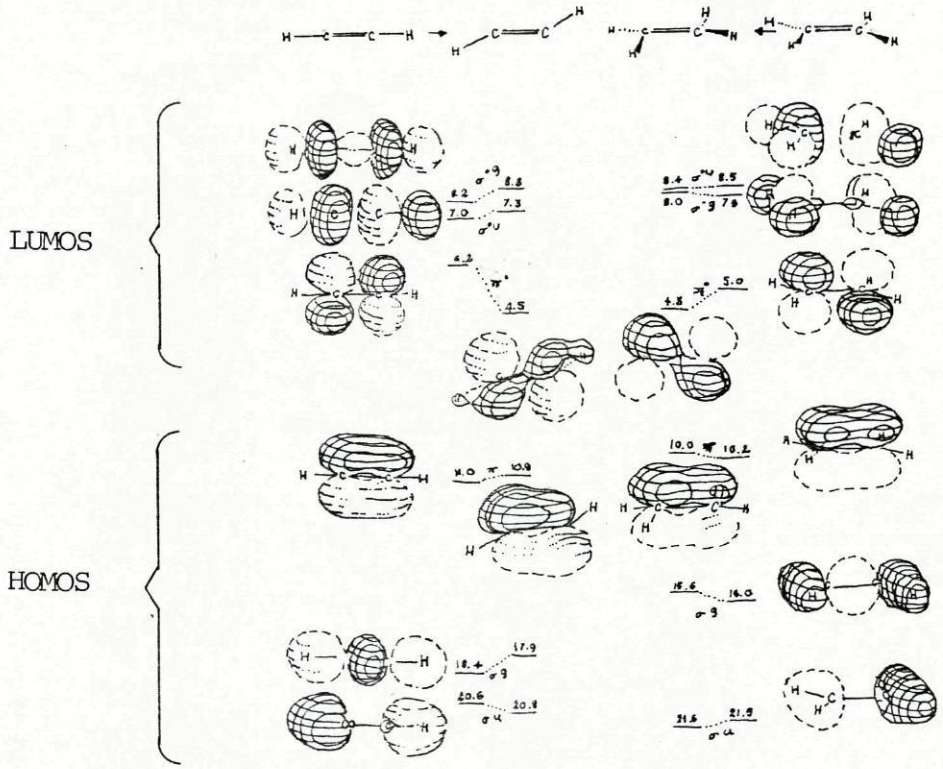
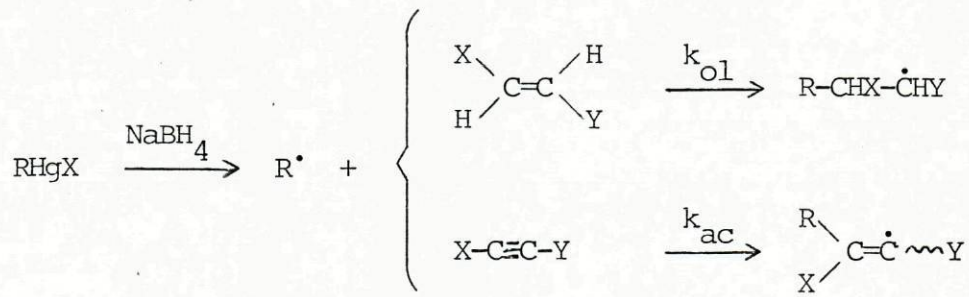
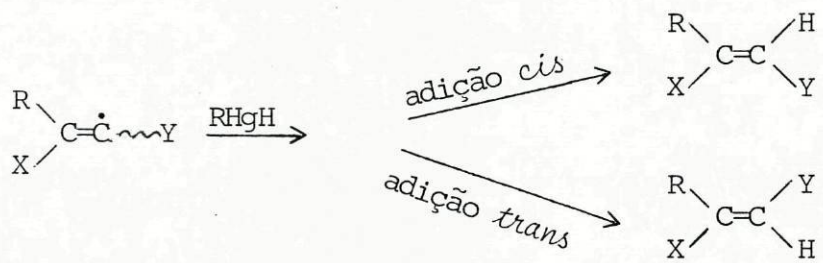


Figura 1.23[49] - Energias e formas das orbitais para o acetileno e etileno no estado fundamental e no estado de transição.

Hook[50] propõe que, na adição de radicais electrófilos, os compostos insaturados não sofrem deformação ao formar-se o estado de transição. Contudo, na adição de radicais nucleófilos, experimentam deformações apreciáveis. Se a deformação fôr realmente apreciável é de prever que os acetilenos sejam mais reactivos que os etilenos na adição deste tipo de radicais. Porém, Giese[51] verificou que os acetilenos reagem 3,0-5,2 vezes mais lentamente na adição de radicais alquilo, nucleófilos, de que os alcenos análogos.



(100)



(101)

O resumo de resultados está na Tabela 1.32.

Tabela 1.32 - Reactividades relativas de olefinas e acetilenos, percentagem de isómeros e rendimento

R	X	Y	k_{ol}/k_{ac}	*cis*/*trans*	R% da adição
c-C_6H_{11}	H	C_6H_5	3,5	30:70	8
t-C_4H_9	H	C_6H_5	---	7:93	10
n-C_6H_{13}	H	CO_2CH_3	---	69:31	10
c-C_6H_{11}	H	CO_2CH_3	3,0	56:44	35
t-C_4H_9	H	CO_2CH_3	---	28:72	41
c-C_6H_{11}	CO_2CH_3	CO_2CH_3	---	64:36	21
t-C_4H_9	CO_2CH_3	CO_2CH_3	5,2	42:58	54

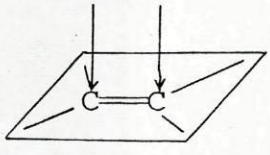
Repare-se que a adição *trans* só predomina quando R é um grupo volumoso o que se deve certamente a fenómenos estereoquímicos.

A interacção importante ao formar-se o estado de transição da adição de $R^{\bullet}$ + C=C ou C≡C é SOMO-LUMO. Como nestas adições o estado de transição é precoce, a deformação molecular é ainda pouco pronunciada. Por esta razão, a energia da LUMO do acetileno é ainda demasiado elevada para que a interacção com a SOMO do radical seja importante; em consequência disto, o etileno é mais reactivo (energia da LUMO mais baixa).

1.4 - Estereoquímica da adição

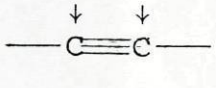
1.4.1 - Adição *cis* e adição *trans*

Nas reacções de adição de reagentes XY a olefinas ou acetilenos, os dois grupos (ou átomos), X e Y, podem adicionar do mesmo lado da molécula insaturada (adição *cis*) ou por lados opostos (adição *trans*).



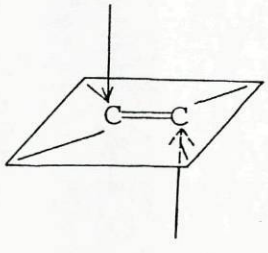
(102)

adição *cis*



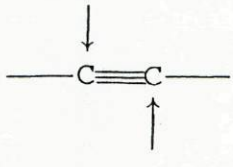
(103)

adição *cis*



(104)

adição *trans*



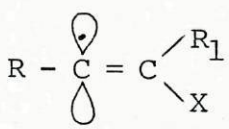
(105)

adição *trans*

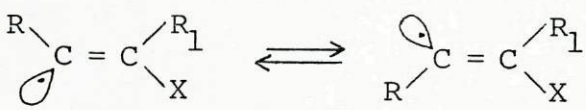
A estereoquímica da adição homolítica está estreitamente relacionada com a geometria dos radicais vínilo produzidos na adição, como se verá seguidamente.

1.4.2 - Características dos radicais vínilo[52]

Os radicais vínilo podem apresentar uma configuração linear (XXXVII) e não linear (XXXVIII)



(XXXVII)



(XXXVIII)

No primeiro tipo, o carbono apresenta hibridização próxima de sp e o electrão desemparelhado ocupa uma orbital tipo p. Um radical deste tipo também se designa por "radical π".

Os radicais vínilo substituídos por fenilo em posição α são radicais deste tipo; o electrão desemparelhado está deslocalizado sobre toda a molécula, baixando a energia do sistema. Dados cinéticos[53], de RPE[54,55] e cálculos teóricos[56] confirmam a estrutura linear destes radicais.

No segundo tipo de radicais vínilo o carbono apresenta hibridização próxima de sp^2, ocupando o electrão desemparelhado uma orbital tipo sp^2. Um radical deste tipo também se designa por "radical σ".

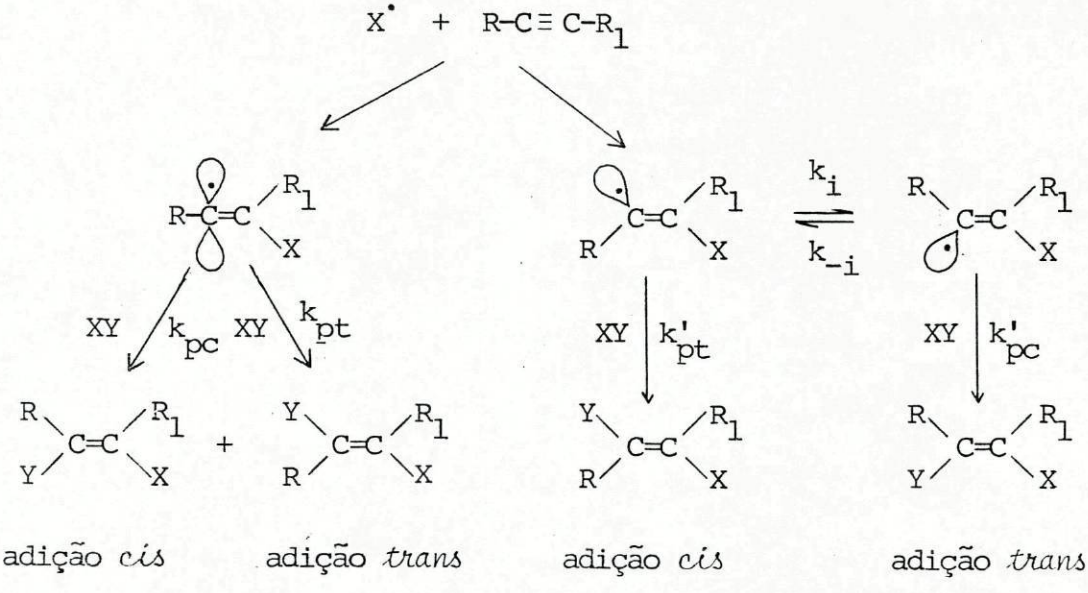
A estrutura não linear do radical vínilo ($H_2C=\dot{C}H$) e metilvinilo ($H_2C=\dot{C}-CH_3$) foi estabelecido por RPE[57]. A barreira de inversão do radical vínilo é da ordem de 2kcal/mol; para o radical metilvinilo é ligeiramente superior[57].

Cálculos teóricos[58] para uma série de radicais vínilo do tipo $CHX=\dot{C}H$ apontaram no sentido de uma estrutura não linear para todos os radicais em que X é mais electronegativo do que o carbono.

1.4.3 - Estereoquímica da adição a acetilenos

1.4.3.1 - Aspectos gerais

Quando se estudam reacções de adição a acetilenos, os produtos olefínicos derivados dos radicais vinilo produzidos na adição dão informações sobre a estereoquímica da reacção. No caso mais geral pode-se ter:



Podem considerar-se três casos:

CASO A - Se se forma um radical linear tanto pode ocorrer adição *cis* como adição *trans*; a razão *cis/trans* é determinada pela velocidade relativa de propagação (k_{pc} e k_{pt}).

CASO B - Se se formam radicais não lineares e a inversão é rápida relativamente à remoção

$$k_i, k_{-1} >> k'_{pc}, k'_{pt}$$

a razão *cis/trans* é determinada parcialmente pela população relativa das duas formas não lineares e principalmente pela velocidade relativa dos passos de propagação.

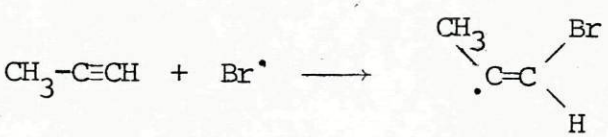
CASO C - Se estão envolvidos radicais não lineares mas a inversão é lenta relativamente à propagação

$$k_i, k_{-i} \simeq \text{ou} < k'_{pc}, k'_{pt}$$

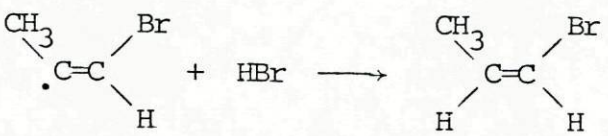
a razão *cis/trans* é determinada principalmente pela abundância relativa dos dois radicais isômeros e pelas velocidades relativas de propagação.

1.4.3.2 - Alguns trabalhos importantes

Na adição homolítica de brometo de hidrogênio a propino, à temperatura de -78°C em fase líquida, Skell e Allen[59] obtiveram unicamente (Z)-1-bromo-1-propeno. Concluíram que a adição era estereoespecífica *trans*.



(106)



(107)

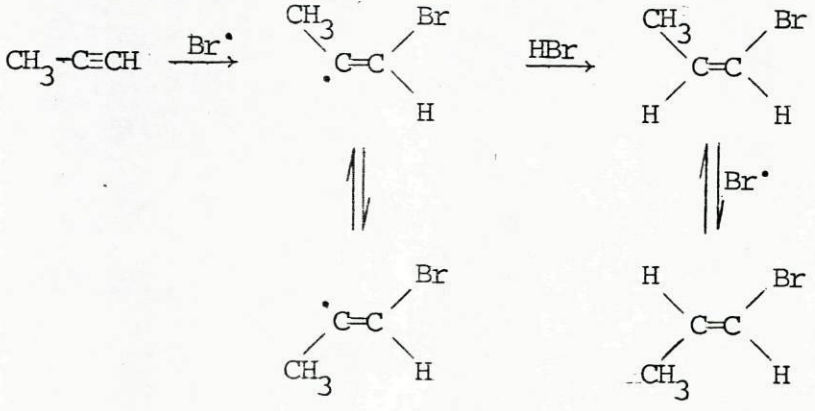
(Z)

No entanto à temperatura ambiente[60] verificaram que a razão (Z)/(E) do 1-bromo-1-propeno formado dependia do grau de conversão, (Tabela 1.33).

Tabela 1.33 - Percentagem de conversão e razão de isómeros na adição de HBr a propino

Conversão (%)	(Z)/(E)
11,0	5,68
9,0	9,85
5,5	12,1
4,0	15,1
0,25	44,0
0,18	53,0
0,18	95,0
0,15	108,0
0,15	120,0

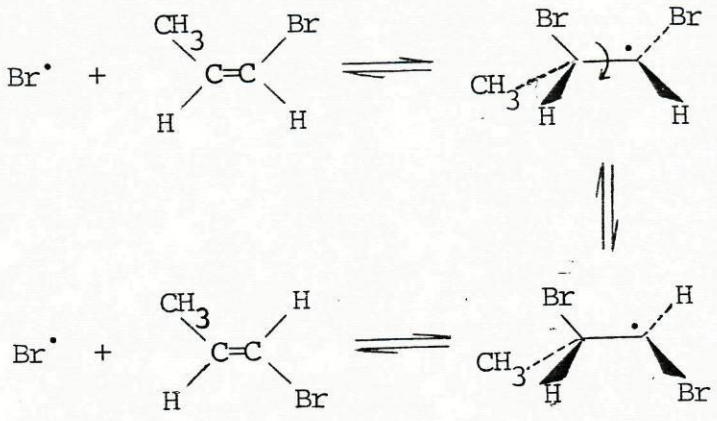
Estes resultados foram interpretados supondo a formação de um único tipo de radical vinilo, produzindo um único isómero bromado, (Z). A isomerização era efectuada pelo bromo.



(108)

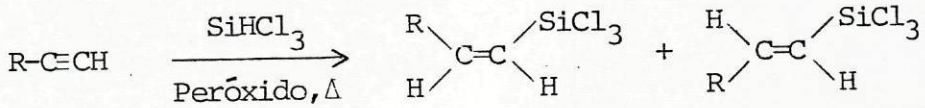
(109)

Na realidade, uma vez que a razão (Z)/(E) aumenta com a diminuição da percentagem de conversão, é de pensar que não existe inversão dos radicais vinilo e que a adição é estereoespecífica *trans*. A formação da olefina (E) deve-se assim a uma posterior isomerização da olefina (Z) (110) por adição de bromo:



(110)

A estereoespecificidade da adição homolítica de triclorossilano a vários alquilacetilenos iniciada por peróxido de benzoílo foi estabelecida por Benkeser, Burrous, Nelson e Swisher[61] (Tabela 1.34).



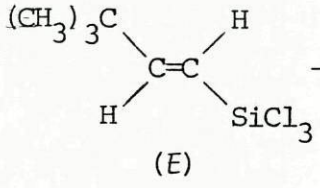
(111)

Tabela 1.34 - Extensão da reacção e percentagem de isómeros na adição de $SiHCl_3$ a vários acetilenos

Acetilenos	Extensão (%)	(Z) (%)	(E) (%)
CH≡C-Pr	35	79	21
CH≡C-Bu	36	77	23
CH≡C-Pe	43	75	25
CH≡C-CH(Me)-Me	37	72	28
CH≡C-C(Me)$_2$-Me	39	—	≃ 100

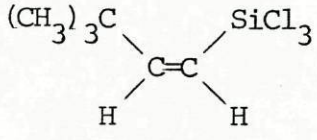
Estes valores mostram que, excepto para o *t*-butilacetileno, a adição é preferencialmente *trans*.

Na adição ao *t*-butilacetileno obtiveram o diaducto como produto secundário, mas verificaram que não havia qualquer reacção quando uma amostra (*E*)-triclorossilil-3,3-dimetilbuteno era tratado com triclorossilano e peróxido de benzoílo (112). Contudo, uma amostra de (*Z*)-1-triclorossilil--3,3-dimetilbuteno tratada nas mesmas condições originava, além do diaducto, a olefina (*E*) (113).



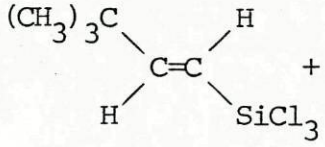
(*E*)

$\xrightarrow[\text{peróxido}]{SiHCl_3, \Delta}$ não há reacção (112)



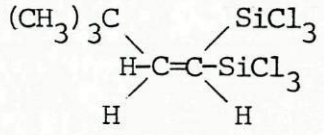
(*Z*)

$\xrightarrow[\text{peróxido}]{SiHCl_3, \Delta}$

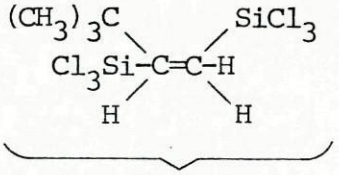


(*E*)

+



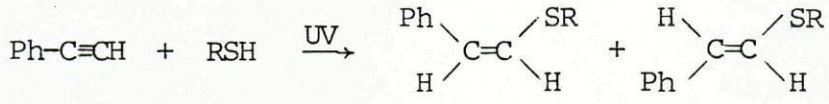
ou (113)



diaducto

Esta diferença de comportamento foi explicada com base na compressão estereoquímica em torno da ligação dupla.

A adição de vários tiois ao fenilacetileno, iniciada por radiação de UV, a 0 °C foi realizada por Oswald, Grisbaum, Hudson e Bregman[62]



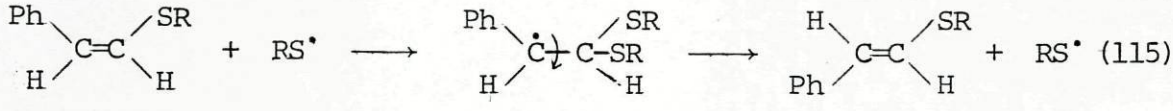
(114)

que obtiveram predominância de aducto (Z), (Tabela 1.35).

Tabela 1.35 - Adição de tiois a fenilacetileno (1:1, em heptano)

Tiois	Tempo de reacção (h)	Conversão (%)	Z (%)
Benzenotiol	2	99	54
p-Toluenotiol	1	97	73
Metanotiol	3	14	81
Etanotiol	5	28	80
n-Butanotiol	8	66	75

Para todos os radicais o rendimento em aducto (Z) (adição *trans*) é maior do que 50%, apesar de terem verificado que estes aductos (Z) isomerizavam facilmente a aductos (*E*), na presença de radicais tiilo.

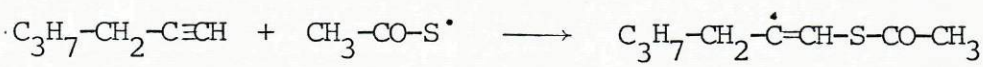


(115)

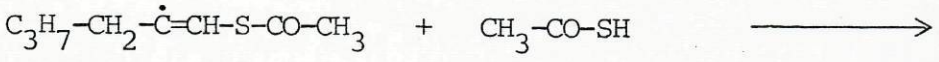
Verificaram também, quando usavem excesso de fenilacetileno (10 vezes em relação ao tiol), que o rendimento em aducto (Z) era cerca de 85%, ou seja, a isomerização era assim praticamente evitada (por aumentar a velocidade do processo de propagação em relação à inversão do radical). O facto da adição *trans* ser estereoquìmicamente menos empedida explicaria o maior rendimento em aductos (Z).

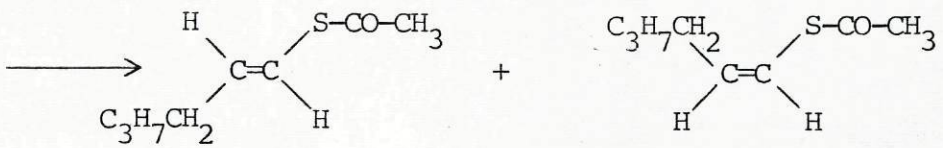
A estereoquìmica da adição de radicais a acetilenos foi objecto de uma série de trabalhos realizados por Kampmeier[57,64,65,67] e colaboradores, há poucos anos. Vão-se apresentar alguns desses trabalhos (os que parecem mais significativos).

No estudo da adição homolítica de ácido tioacético (TA) a 1-hexino[63] (H), na ausência de iniciador adicionado, a 0°C,



(116)





(117)

(E) (Z)

seguindo a adição por CFG e RMN, foi possível verificar que a razão (Z)/(E), a partir de um certo valor da razão acetileno/ácido tioacético, era independente desta razão (Tabela 1.36).

Para razões hexino/ácido tioacético > 6, a composição da mistura da reacção é independente da sua extensão. A constância da razão (Z)/(E) tanto pode significar que não há isomerização nas condições da reacção, como que a mistura em equilíbrio tem uma composição constante (82/18). Esta última hipótese é de excluir, pois Kampmeier verificou que a mistura em equilíbrio tem uma composição de 50/50 (e não 82/18).

Tabela 1.36 - Percentagem de isómero (Z) e rendimento em monoacduto (%) na adição de ácido tioacético (TA) a 1-hexino (H)

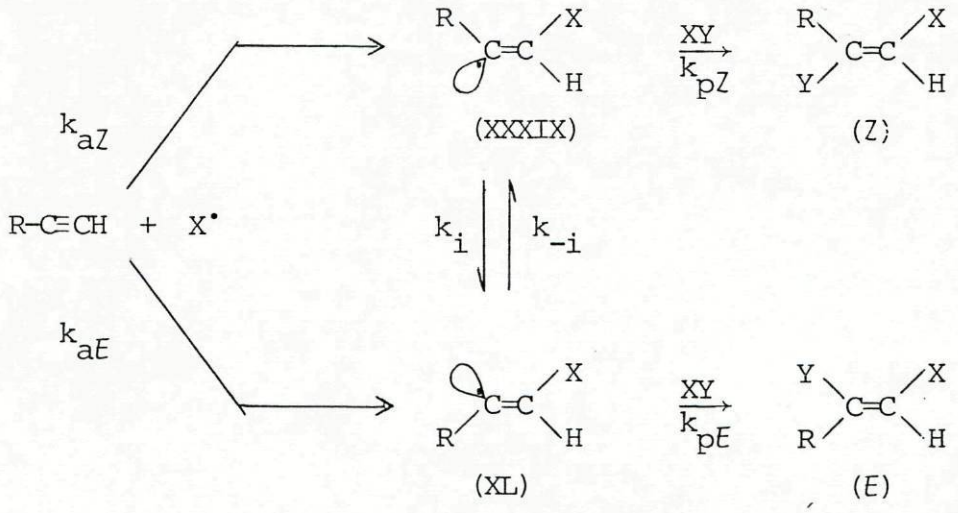
Razão molar de H / TA / FC	Tempo da reacção (min) 0,5	1	5	30	120	∞
1,01/1,00/0,37	(a) 78 (35) (b)	76 (45)	76 (45)	74 (46)	74 (45)	73 (45)
1,71/1,00/0,34	81 (33)	80 (46)	79 (52)	79 (55)	79 (53)	---
2,01/1,00/0,45	82 (23)	81 (38)	81 (5)	80 (57)	80 (58)	79 (59)
5,45/1,00/0,61	---	83 (33)	81 (54)	82 (63)	82 (66)	81 (65)
14,7/1,00/0,27	---	83 (37)	82 (57)	82 (72)	83 (75)	82 (72)
63,3/1,00/0,40	---	83 (28)	82 (48)	83 (59)	83 (64)	82 (60)
131 /1,00/0,65	---	83 (19)	83 (30)	83 (40)	83 (64)	82 (45)
530 /1,00/0,18	---	---	84 (5)	82 (12)	84 (17)	83 (17)

(a) (%) de isómero (Z) = $\frac{(Z)}{(Z)+(E)} \cdot 100$

(b) rendimento (%)

FC = fenilcicloexano (padrão)

Para explicar os resultados Kampmeier propôs o seguinte mecanismo:



(118)

No caso mais geral, a composição da mistura de produtos dependerá da estereoquímica do radical aducto formado (XXXIX ou XL) e das velocidades relativas de inversão (k_i e k_{-i}) e de propagação (k_{pZ} e k_{pE}) dos radicais intermediários. Há três casos a considerar:

- Caso (i): $k_{pZ}\,|XY| >> k_i$ e $k_{pE}\,|XY| >> k_{-i}$

A composição do produto é determinada pela estereoquímica do radical aducto formado, ou seja, pela percentagem relativa dos radicais (XXXIX) e (XL) (que depende da razão k_{aZ}/k_{aE}).

- Caso (ii): $k_i >> k_{pZ}\,|XY|$ e $k_{-i} >> k_{pE}\,|XY|$

A composição do produto é determinada pela diferença das energias livres dos estados de transição (nota 1) na conversão de (XXXIX) e (XL) em produtos, sendo a velocidade relativa de formação de (XXXIV), (k_{aZ}), e de (XL), (k_{aE}), irrelevante, na medida em que o equilíbrio entre eles é muito rápido.

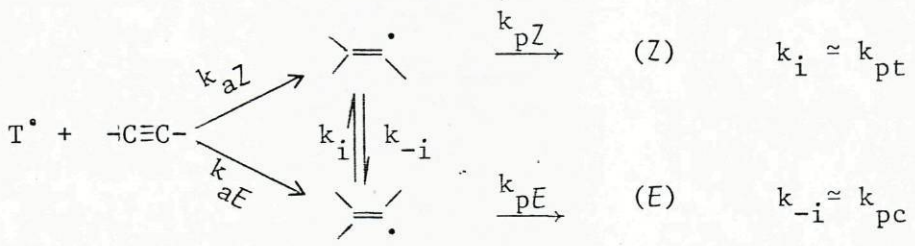
- Caso (iii): Se $k_i \simeq k_{pZ}$ e $k_{-i} \simeq k_{pE}$

então a composição dos produtos deveria depender da concentração do ácido tioacético o que não se verifica (Nota 2, página 90).

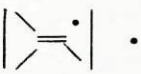
Os resultados obtidos só seriam descritos pelo caso (i), se o ataque inicial originasse uma mistura de (XXXIX) e (XL) de 82/18, que reagiria ràpidamente antes de equilibrar.

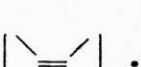
NOTA 1 - Sendo a interconversão entre os dois radicais um processo muito rápido, as energias de activação a que correspondem k_i e k_{-i} são pequenas (a barreira de interconversão é baixa). Nestas condições (energias dos radicais próximos) as energias de activação de conversão de (XXXIX) e (XL) em aductos dependem principalmente das energias livres dos estados de transição correspondentes.

NOTA 2 -

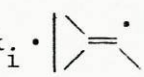
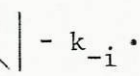


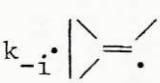
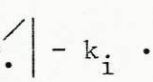
Não há equilíbrio entre  e  . As velocidades de formação dos aductos serão

$$v_Z = k_{pZ} \left| \text{  } \right| \cdot |TA|$$

$$v_E = k_{pE} \left| \text{  } \right| \cdot |TA|$$

Pela hipótese do estado estacionário

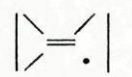
$$k_{aZ} |T^\bullet| \cdot |C\equiv C| = k_i \cdot \left| \text{  } \right| - k_{-i} \cdot \left| \text{  } \right| + k_p \left| \text{} \right| \cdot |TA|$$

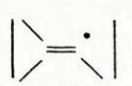
$$k_{aE} |T^\bullet| \cdot |C\equiv C| = k_{-i} \cdot \left| \text{  } \right| - k_i \cdot \left| \text{  } \right| + k_{pE} \left| \text{} \right| \cdot |TA|$$

sendo

$|T^\bullet| = f(v_I)$ em que v_I = velocidade de iniciação

então

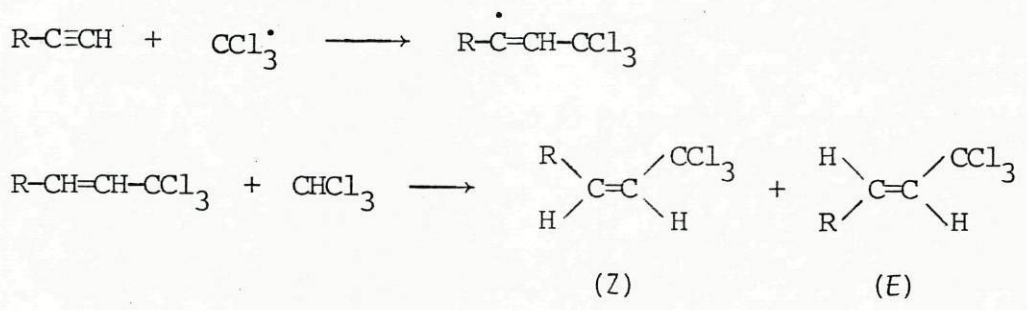
$$\left| \text{  } \right| = f_1(|C\equiv C|, v_I, |TA|)$$

$$\left| \text{  } \right| = f_2(|C\equiv C|, v_I, |TA|)$$

$$\left(\text{Razão de isómeros}\right) = \frac{k_{pZ}}{k_{pE}} \cdot \frac{\left| \text{  } \right|}{\left| \text{  } \right|} = \frac{k_{pZ}}{k_{pE}} \; f(|C\equiv C|, v_I, |TA|)$$

O caso (ii) parece descrever mais correctamente os resultados. Então a razão de aductos (Z)/(E), 82/18, depende também da diferença de energias livres dos estados de transição que originam os aductos (Z) e (E).

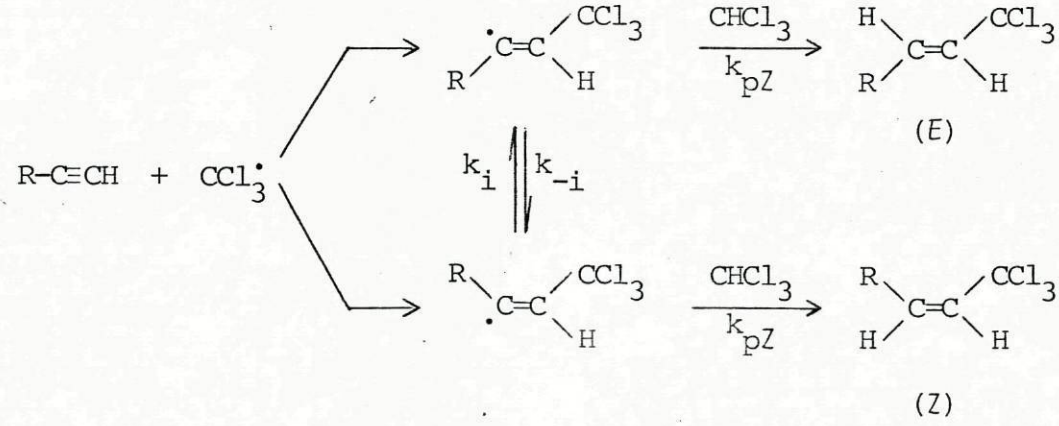
Na adição homolítica de clorofórmio (mau agente de transferência) a 1-hexino e 1-octino (iniciada por peróxido de benzoílo) Kopchik e Kampmeier[56] obtiveram a mesma razão de olefinas (Z)/(E) = 82/18.



(119)

(120)

A identificação e análise quantitativa das misturas foi realizada por RMN. Propuseram um mecanismo da reacção idêntico ao da adição do ácido tioacético.



(121)

em que $k_i, k_{-i} >> k_{pZ}, k_{pE}$

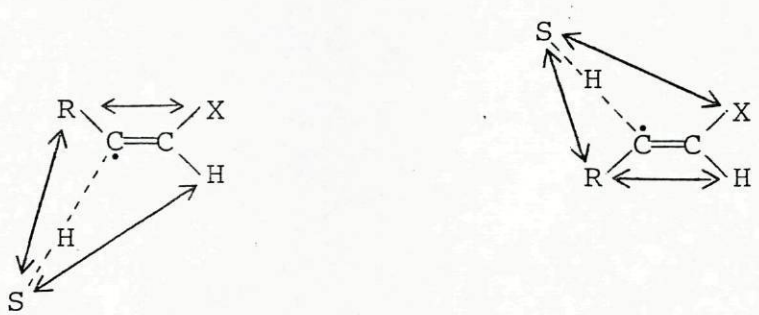
A composição da mistura reflecte a diferença de energia livre dos estados de transição que originam os produtos. Esta explicação é contrária à de alguns investigadores[62,64,65] que atribuem o maior rendimento em aducto (Z) a fenómenos estereoquímicos no passo de transferência de cadeia, em que é

mais fácil a entrada de H pelo lado oposto ao da adição inicial do radical (XLI) (conduzindo ao maior rendimento em olefina (Z))



(E) (XLI) (Z)

Estudando uma série de adições na presença de variados dadores de hidrogénio (SH), Kampmeier propôs que o empedimento estereoquímico é um factor secundário na estereosselectividade com base na seguinte explicação:



(XLII) (XLIII)

(Z) (E)

No radical (XLII) (Z) a interacção R-X aumenta a energia do estado de transição enquanto que no radical (XLIII) (E) essa energia aumenta por interacção S-X. Em ambos os estados de transição há a considerar as interacções S-R que devem ser aproximadamente iguais e as repulsões S-H e R-H que são pequenas, quando comparadas com as interacções R-X e S-X. Então, a diferença de energia dos dois estados de transição

$$\Delta\Delta G^{\neq} = [G(S\text{-}X) - G(R\text{-}X)] \qquad (122)$$

foi calculada aproximadamente a partir da razão de produtos (E)/(Z) controlada cineticamente; o valor G(R-X) não é mais do que a diferença de energia dos produtos, que se pode obter a partir da constante de equilíbrio (razões de aductos em equilíbrio termodinâmico)

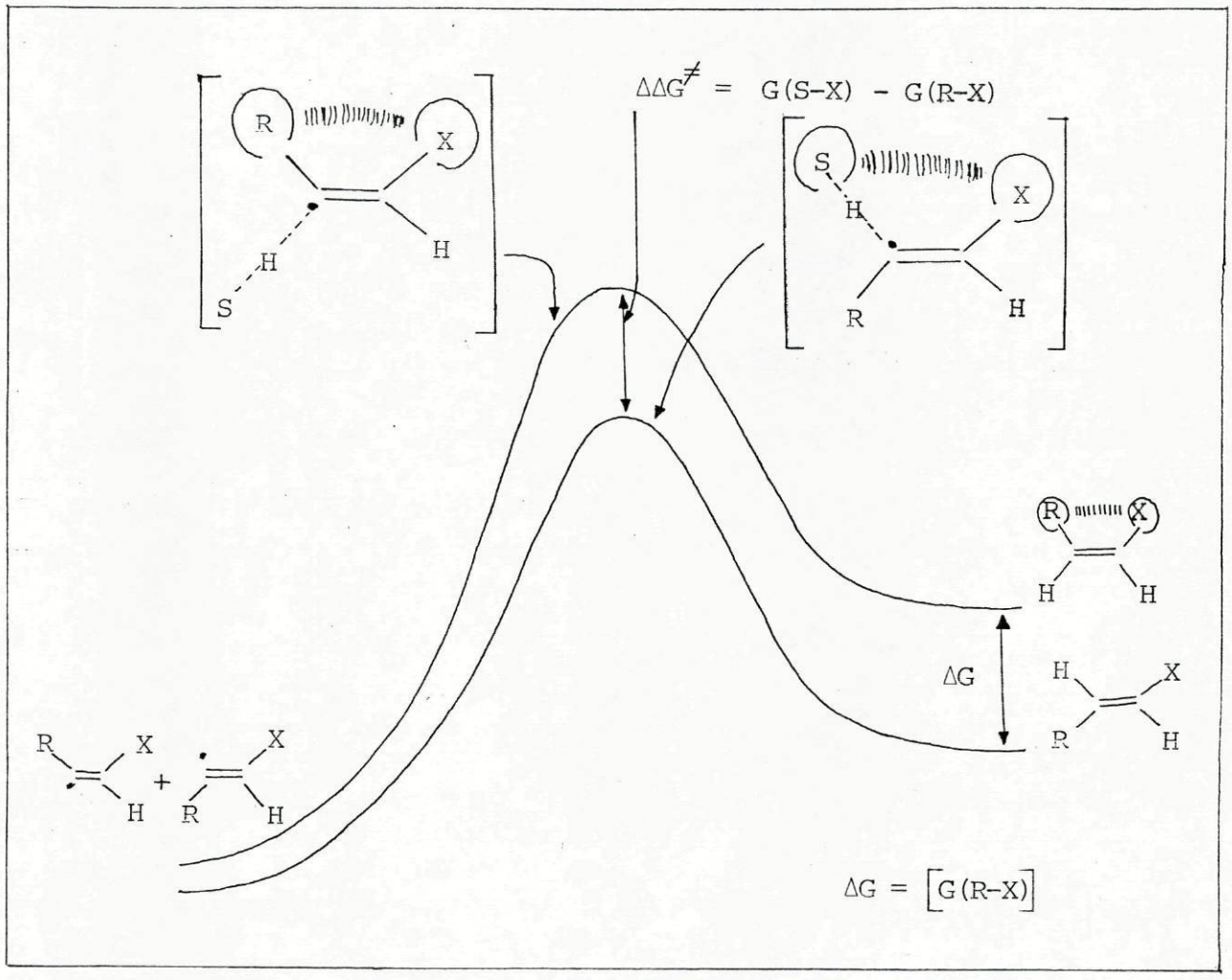


Figura 1.24 - Diagrama da formação dos isômeros (Z) e (E) nos processos elementares de propagação (remoção de H do tiol)

Com base nesta análise obteve os resultados que se apresentam na Tabela 1.37.

Tabela 1.37 - Energias de interacção (k_{cal}) no estado de transição para a adição de radicais $\dot{C}Cl_3$ a acetilenos na presença de dadores de hidrogénio (SH)

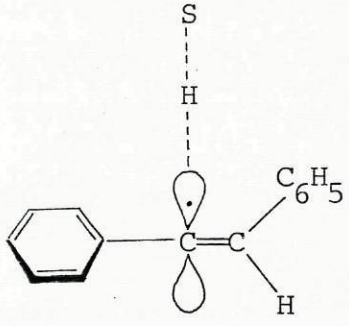
Nº	R	X	SH	$\Delta\Delta G^{\neq}$ (kcal mol^{-1})	G(R-X) (kcal mol^{-1})	G(S-X) (kcal mol^{-1})
(1)	CH_3	C_6H_5	Cumeno	0,32	0,78	1,1
(2)	CH_3	C_6H_5	Cicloexeno	-0,13	0,78	0,65
(3)	CH_3	C_6H_5	Tolueno	-0,21	0,78	0,57
(4)	C_6H_5	C_6H_5	Cumeno	1,1	3,0	4,5
(5)	C_6H_5	C_6H_5	Cicloexeno	1,0	3,0	4,0
(6)	Bu^n	CCl_3	Clorofórnio	1,0	4	5
(7)	Bu^n	CH_3COS	Ácido tioacético	0,82	0	0,82

Nos três primeiros resultados da Tabela 1.37 em que estão envolvidos radicais do tipo



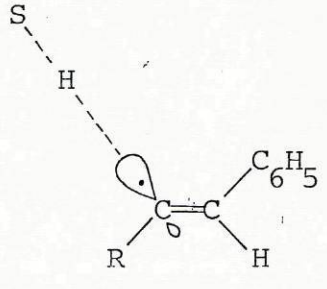
a interacção R-X é idêntica, e a interacção S-X aumenta com o aumento de velocidade do dador de hidrogénio. Com o cumeno, a interacção S-X é maior do que a interacção R-X, originando olefina (Z) com maior rendimento. Com dadores menos volumosos, como cicloexeno e tolueno, a interacção R-X é maior do que a interacção S-X e é favorecida a formação da olefina (E).

No resultado (4) a interacção S-X deveria ser idêntica à do resultado (1); contudo ela é cerca de 4 vezes maior. Os resultados (2) e (5) mostram a mesma incompatibilidade. Para a sua resolução, Kampmeier propõe uma estrutura linear (XLIV) para o radical 1.2-difenilvinilo.



(XLIV)

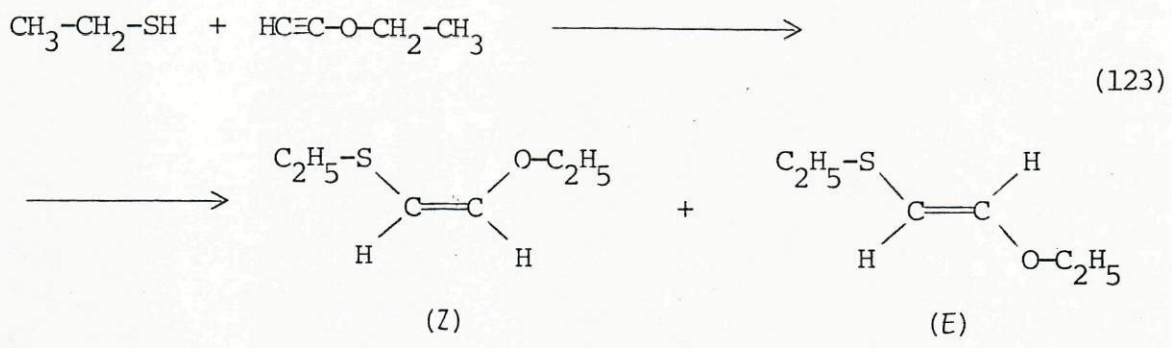
Neste radical a interacção S-X é maior do que no radical não linear (XLV)



(XLV)

De acordo com esta explicação, é de esperar diferenças maiores nas velocidades relativas de propagação quando estão envolvidos radicais vínilo lineares.

Kampmeier, Wedegaertner e Kopchik[66], usando técnicas experimentais semelhantes às das experiências anteriores, estudaram a adição de etanotiol ao etoxiacetileno, em pentano, obtendo percentagens de aducto (Z) (adição *trans*) muito elevadas (Tabela 1.38).



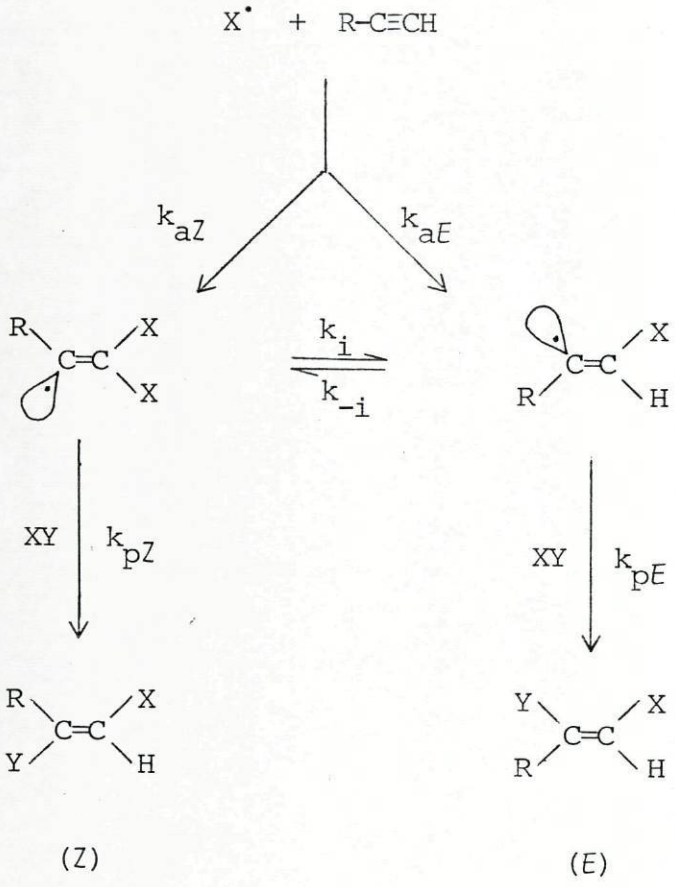
(123)

Tabela 1.38 - Adição de etanotiol ao etoxiacetileno (a 0 °C)

Exp.	Etanotiol M	Etoxiacetileno M	(%) Reacção	(%) (E)	(%) (Z)	(Z)/(E)
A	1,01	10,77	7,28	0,76	99,24	130,6
			9,66	0,78	99,22	127,2
			13,68	1,03	98,97	95,4
			23,55	1,31	98,69	75,3
			31,97	1,51	98,49	65,2
			36,95	1,57	98,43	62,7
			44,58	1,77	98,23	55,5
			78,01	2,30	97,70	42,5
B	0,2724	0,8628	1,18	0,67	99,33	148,3
			6,29	1,84	98,16	55,3
			46,34	6,22	93,78	15,1
			96,99	12,14	87,86	7,2
C	$8,981 \cdot 10^{-2}$	0,9278	0,69	$\leq$0,3	$\geq$99,7	$\geq$332,3
			2,02	0,3	99,7	332,3
			5,11	0,8	99,2	124,0
			10,26	1,1	98,9	89,9
			37,33	2,3	97,7	42,5
			46,77	3,2	96,8	30,3
D	$8,37 \cdot 10^{-2}$	0,7118	24,52	0,3	99,7	332,3
			32,91	0,4	99,6	249,0
E	$8,096 \cdot 10^{-4}$	1,052	3,84	$\leq$0,52	$\geq$99,48	$\geq$191,3
			3,97	$\leq$0,87	$\geq$99,13	$\geq$113,9

Os resultados mostram que a adição é estereoespecífica *trans*. A razão (Z)/(E) diminui gradualmente com o aumento do rendimento da reacção, o que se explica pela isomerização das olefinas, provocada pelos radicais tiilo.

Os resultados estão de acordo com o mecanismo proposto anteriormente:



(124)

em que k_i, k_{-i} << $k_{pZ}|XY|$, $k_{pE}|XY|$ (caso (i)), isto é, a transferência da cadeia é muito mais rápida do que a isomerização dos radicais vínilo; consequentemente, a composição dos produtos é dada pela razão das velocidades específicas do passo da adição.

$$(Z)/(E) = k_{aZ}/k_{aE} > 100 \qquad (125)$$

o que significa que a adição apresenta elevada estereoespecificidade, isto é, forma-se predominantemente o radical que conduz directamente à olefina (Z).

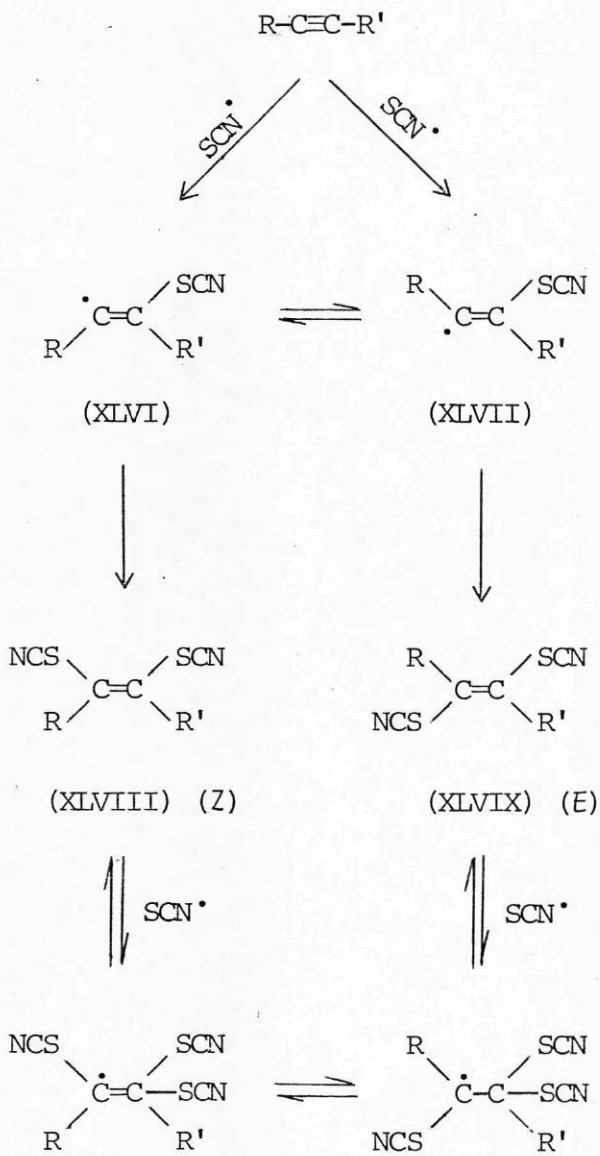
De acordo com os resultados destes trabalhos, Kampmeier e colaboradores concluíram que, se na adição resultam radicais vínilo do tipo 1-alquilvinilo, não lineares, com velocidades de inversão elevadas, só há retenção de configuração quando o agente de transferência é poderoso, como o HBr[59,60] - adição estereoespecífica *trans* (caso C 1.4.3.1). Com agentes de transferência menos activos, como ácido tioacético[63] ou clorofórmio[56], a transferência da cadeia não é suficientemente rápida para evitar a isomerização dos radicais (caso B 1.4.3.1) originando-se, assim, misturas de olefinas (Z) e (E).

No caso da adição a etoxi-[66] ou metoxiacetilenos[67] a adição é estereoespecífica *trans*, formando-se inicialmente o radical *trans* alcoxivínilo, que se transforma rápidamente em olefina sem que haja tempo para se dar a isomerização (Caso C 1.4.3.1).

Verificou-se, nestes trabalhos, que a velocidade de isomerização dos radicais vinilo (k_i) depende do substituinte no carbono que contem o electrão desemparelhado; neste caso

$$k_i \text{ (1-metilvínilo)} >> k_i \text{ (1-alcoxivínilo)}$$

A adição de radicais tiocianogénio, SCN$^{\bullet}$, (gerados fotoquímicamente a partir de $(SCN)_2$ a 20°C) a acetilenos[68], controlada cinéticamente, é preferencialmente *trans*; o aducto sofre, em seguida, isomerização:



(126)

Os resultados apresentam-se na Tabela 1.39.

Tabela 1.39 - Adição fotoquímica de tiocianogéneo em atmosfera de azoto (Benzeno, 20-25 °C)

Nº	Acetileno R	Acetileno R'	Razão Molar	Tempo h	Produto (%) reacção	(E) e (Z) (E):(Z)
(1)	H	H	1:1	1	90	90:5
			1:2	24	91	80:20
(2)	Bu^n	H	1:1	0,4	93	95:5
			1:2	24	95	76:24
(3)	Bu^t	H	1:1	1,25	87	60:40
			1:2	24	94	10:90
(4)	Ph	H	1:1	0,05	98	94:6
			1:2	24	98	35:65
(5)	Ph	Me	1:1	0,1	90	89:11
			1:2	24	92	70:30
(6)	Et	Et	1:1	1,5	97	90 10
			1:2	24	98	90:10
(7)	Ph	Ph	1:1	1.5	90	94:6
			1:2	24	94	95:5

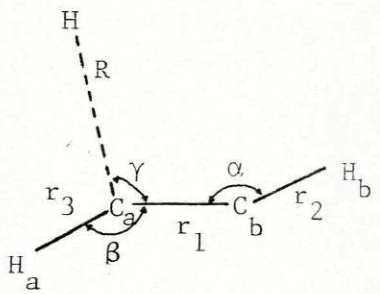
As velocidades das adições e as razões (E)/(Z) estão relacionadas com os efeitos estereoquímicos dos grupos R e R' na reactividade dos radicais vinilo, (XLVI) e (XLVII), no passo de transferência de cadeia. Assim, os acetilenos menos empedidos estereoquímicamente, (1), (2), (4) e (5), adicionam mais rapidamente, e consequentemente, não há praticamente isomerização da mistura de produtos, cuja formação é controlada cinéticamente. Para os acetilenos mais empedidos estereoquímicamente, (3), (6) e (7), a adição é mais lenta e os produtos isomerizam completa, (6) e (7), ou parcialmente, (3), durante a reacção. A composição das olefinas (E) e (Z) está também relacionada com o efeito estereoquímico dos grupos R e R'. Para a série em que R'=H

a razão de (E)/(Z) está assim ordenada R=H>Bu^{n}>Ph>Bu^{t} pois, à medida que o volume do grupo R aumenta, aumenta a sua tendência de adoptar a configuração (Z), (XLVIII), em que R está *cis* relativamente a H.

Para as séries em que R=Ph, a razão de (E)/(Z) está ordenada de acordo com R'=Ph>Me>H; na série em que R=R'=R,Et, Ph a razão de (E)/(Z) é a seguinte:Ph>Et>H, ou seja, à medida que os grupos R e R' diminuem de volume, diminui a sua tendência de adoptarem a configuração *trans*, isto é, a configuração (E).

Todos estes trabalhos que se acabaram de citar permitem concluir que a adição homolítica a acetilenos é preferencialmente *trans*, sendo estereoespecífica nos casos em que a transferência de cadeia é muito mais rápida do que a inversão dos radicais vinilo, quer porque o agente de transferência é poderoso, quer porque a velocidade de inversão dos radicais é pequena.

Cálculos ab initio realizados por Nagase e Kern[19] para a reacção de hidrogénio atómico com acetileno mostram que a adição é *trans*, envolvendo um estado de transição do tipo (L)



em que

R	1,930A^{0}
r_1	1,224A^{0}
r_2	1,053A^{0}
r_3	1,054A^{0}
α	117,7^{0}
β	160,5^{0}
γ	109,7^{0}

Estes investigadores sugerem que este tipo de adição é mais favorável, em todas as adições em que não haja empedimentos estereoquímicos sensíveis.

1.5 - Breve revisão das adições homolíticas a acetilenos[42]

1.5.1 - Adição com formação de ligações carbono-carbono

1.5.1.1 - Adição de polialometanos

No grupo das adições que conduzem à formação de ligações C-C, as adições de polialometanos têm sido as mais estudadas, originando muitas vezes aductos (1:1) com bons rendimentos.

A adição fotoquímica de tetraclorometano e bromotriclorometano a acetilenos origina aductos (1:1) ou (1:2) conforme o acetileno

$$R\text{-}C{\equiv}CH + CBrCl_3 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}CBr{=}CH\text{-}CCl_3 \quad e/ou \qquad (127)$$

$$R\text{-}CBr{=}CH\text{-}CR{=}CH\text{-}CCl_3$$

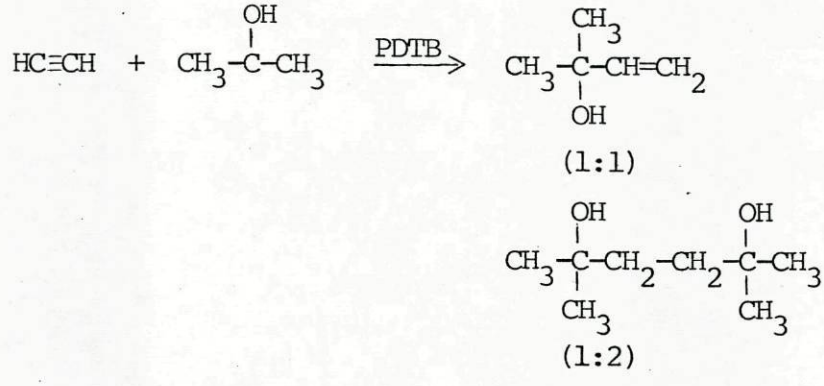
Estas adições foram estudadas pela primeira vez por Kharasch, Jerome e Urry[43]. Também Haszeldine refere a adição fotoquímica de trifluoroiodometano[69,70] e de tricloroiodometano[71] a vários acetilenos (128).

$$HC{\equiv}CH + CF_3I \xrightarrow{H\nu} CF_3\text{-}CH{=}CH\text{-}I \qquad (128)$$

Nos capítulos anteriores já foram citados vários estudos de adições de radicais triclorometilo[9,16,56,65], trifluorometilo[14,16,17,47] e metilo[16,17,45] a diferentes acetilenos.

1.5.1.2 - Adição de outras moléculas

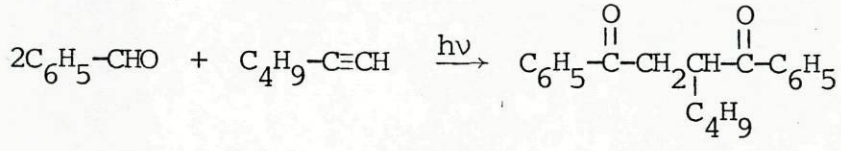
A adição de isopropanol a acetilenos[72] iniciada por peróxido de di-*-tert*-butilo, (PDTB), origina, com bom rendimento, 2-metil-3-buteno-2-ol ou 2,5-dimetilexano-2,5-diol, (129) conforme as condições da reacção



(129)

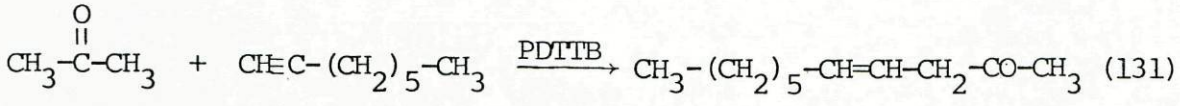
Vários aldeídos adicionam a acetilenos. A adição de butanol a acetileno[73], iniciada por PDTB, conduz à formação de 1-penteno.

A adição de benzaldeído a 1-hexino[74], iniciada por radiação UV, origina como produto principal o aducto (1:2), 2-butil-1,4-difenil-1,4-butanodiona (130)



(130)

Na presença de peróxido de di-*tert*-tiobutilo (PDTTB) a acetona adiciona a 1-octino[75] originando como produto principal o aducto (1:1) 4-undeceno-2-ona (131)



(131)

O ácido adípico pode ser sintetisado por adição de ácido acético a acetileno, na proporção (2:1), na presença de PDTB (132)

$$2CH_3\text{-}COOH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{PDTB} COOH\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH \qquad (132)$$

A adição fotoquímica de metanamida a acetilenos terminais[76] (133), na presença de acetona ou benzofenona, origina o aducto (2:2) (LI), como produto principal, enquanto que com acetilenos não terminais (134) o aducto principal é (1:2) (LII).

$$2\text{-}R\text{-}C{\equiv}CH + 2HCONH_2 \xrightarrow[\text{acetona ou benzofenona}]{h\nu} \underset{(LI)}{CONH_2\text{-}CHR\text{-}CH(CONH_2)\text{-}CH{=}CH\text{-}R} \qquad (133)$$

$$Me\text{-}(CH_2)_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}(CH_2)_2\text{-}Me + 2HCONH_2$$

$$\downarrow h\nu \text{ (acetona ou benzofenona)} \qquad (134)$$

$$\underset{(LII)}{Me\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(CONH_2)\text{-}CH(CONH_2)\text{-}(CH_2)_2\text{-}Me}$$

A adição a acetilenos pode conduzir a polímeros e a telómeros. Encontram-se na literatura vários exemplos de formação de poliacetilenos[42].

1.5.2 - Adição com formação de ligações carbono-enxofre

Neste tipo de adições as mais estudadas têm sido, sem dúvida as adições de tiois.

1.5.2.1 - Adições de tiois

Os tiois adicionam homoliticamente a vários tipos de compostos com ligações triplas[77-80]. Algumas destas adições já foram referidas em capítulos anteriores[62,63,66]. A adição é rápida, dando mono (1:1) ou diadductos (1:2) (conforme as condições experimentais).

$$RSH \xrightarrow{UV,\text{peróxidos}} RS^{\bullet} \qquad (135)$$

$$RS^{\bullet} + HC{\equiv}C\text{-}R' \longrightarrow RS\text{-}CH{=}\dot{C}\text{-}R' \qquad (136)$$

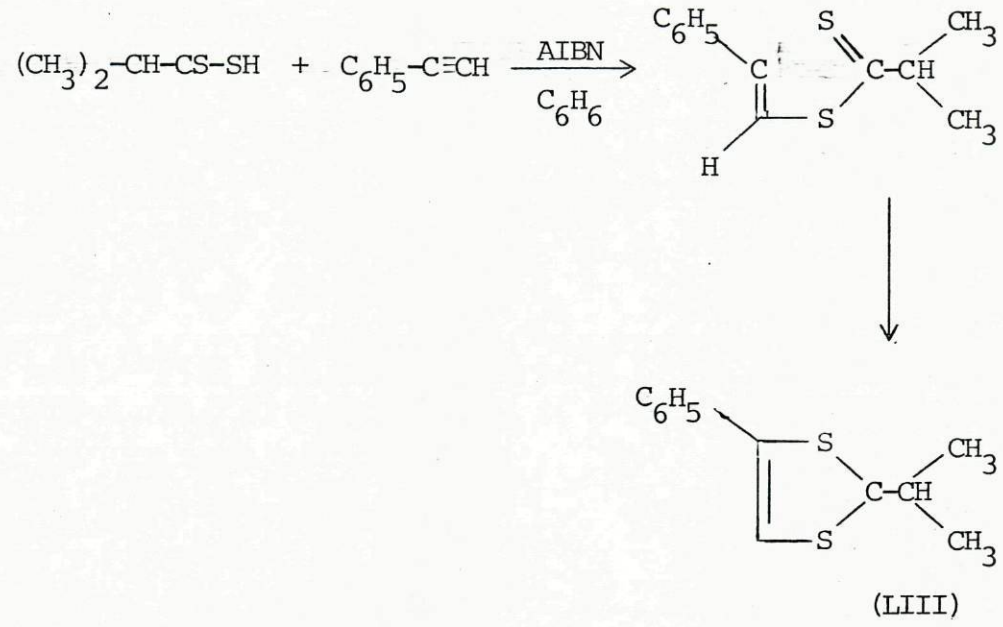
$$RS\text{-}CH{=}\dot{C}\text{-}R' + RSH \longrightarrow RS\text{-}CH{=}CH\text{-}R' + RS^{\bullet} \qquad (137)$$

(1:1)

$$RS\text{-}CH{=}CH\text{-}R' + RSH \longrightarrow (RS)_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}R' + RS\text{-}CH_2\text{-}CH(SR)R' \qquad (138)$$

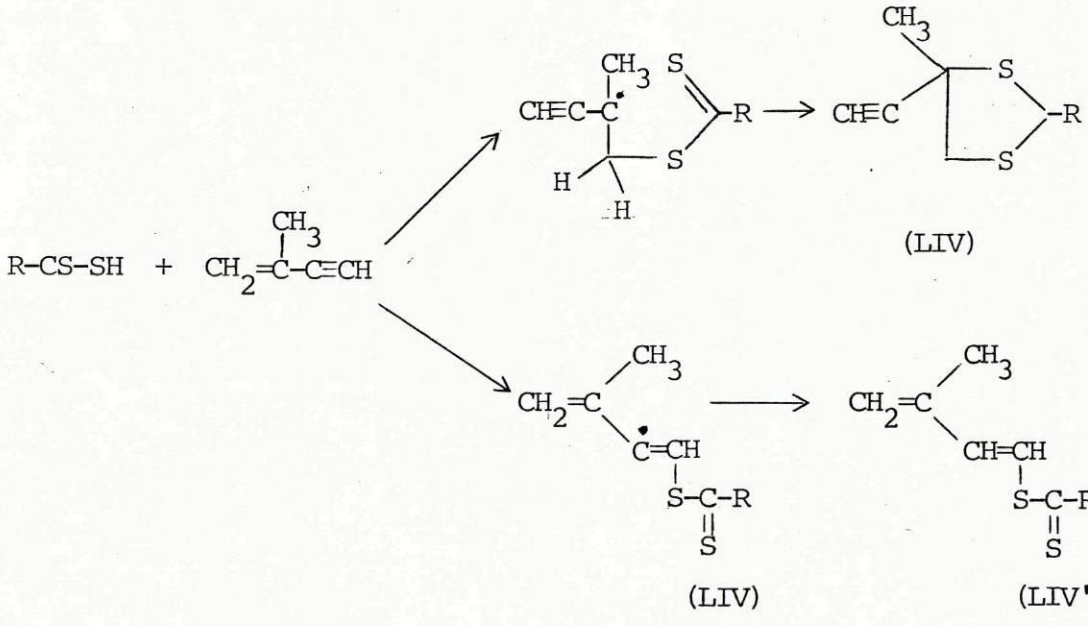
1.5.2.2 - Adição de outros compostos de enxofre

A adição de ácido ditioisobutírico a fenilacetileno[81] (139) e a 2-metilbuteno (140) iniciada por azoisobutironitrolo (AIBN), é curiosa pois, conduz à formação de produtos cíclicos, (LIII) e (LIV).



(139)

(LIII)



(140)

Já se referiu que ditiocianogénio[68], NCSSCN, adiciona a alcinos originando aductos (1:1).

É também possível adicionar sulfureto de hidrogénio[82] (fotoquímicamente) a propino.

A adição fotoquímica de dissulfuretos orgânicos[2] a acetilenos já foi referida.

Também os cloretos, brometos e os iodetos de areno e alcanossulfonilo adicionam homoliticamente a acetilenos. Estas adições serão referidas em pormenor no capítulo 2.4.3.

1.5.3 - Outras adições

1.5.3.1 - Adição de brometo de hidrogénio

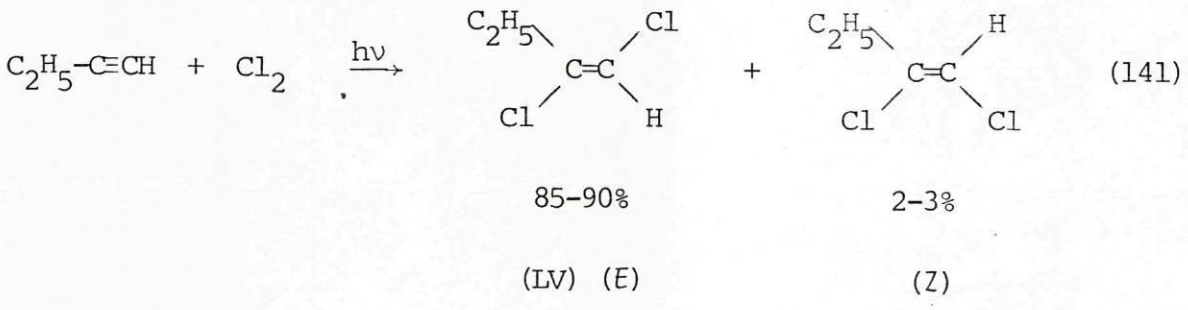
O primeiro estudo de adições a acetilenos de que se tem notícia, refere a adição de brometo de hidrogénio a propino. Foi realizada por Kharasch e colaboradores[83] em meados dos anos trinta. Nessa altura foi também estudada a adição de brometo de hidrogénio ao ácido undecinóico[84] e a 1-hexino[85].

Stacey e Harris[86] referem outros exemplos de adições de brometo de hidrogénio a acetilenos. Já se referiu o estudo da esteroquímica da adição de brometo de hidrogénio a propino[59,60].

1.5.3.2 - Adição de halogénios

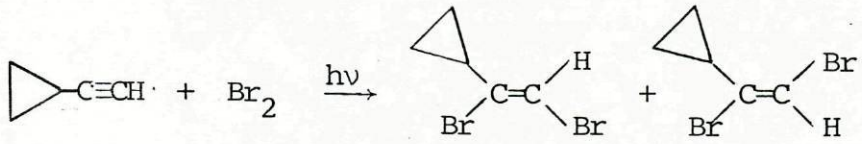
Tanto o cloro como o bromo e o iodo têm sido adicionados homoliticamente a acetilenos.

Poutsma e Kartch[87] referem a adição fotoquímica de cloro a 1-butino, originando como produto principal (*E*)-1,2-dicloro-1-buteno (LV) (141)



(141)

Shellhamer e Oakes[88] estudaram a adição fotoquímica de bromo ao ciclopropilacetileno (142)



(142)

Heasley e colaboradores propuseram um mecanismo radicalar para a adição de iodo, em metanol, a vários acetilenos[89].

1.5.3.3 - Adição de compostos de azoto

O tetróxido de azoto[90], N_2O_4, adiciona a acetilenos não terminais originando dinitroolefinas (Z) e (E) além de outros produtos (143)

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R \xrightarrow{N_2O_4} \underset{(Z)\ +\ (E)}{RC(NO_2){=}C(NO_2)\text{-}R} \qquad (143)$$

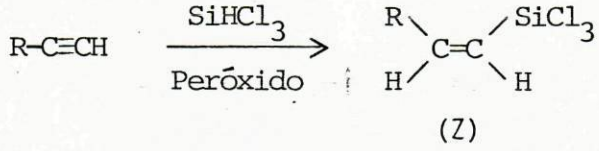
O monóxido de azoto[91], NO, reage com radicais vínilo (gerados de acetilenos por adição de outro radical).

A adição de tetrafluoroidrazina[92] a acetilenos origina aductos (1:1), (Z) e (E) (144)

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R \xrightarrow{N_2F_4} \underset{(Z)\ +\ (E)}{R\text{-}C(NF_2){=}C(NF_2)\text{-}R} \qquad (144)$$

1.5.3.4 - Adição de compostos de silício

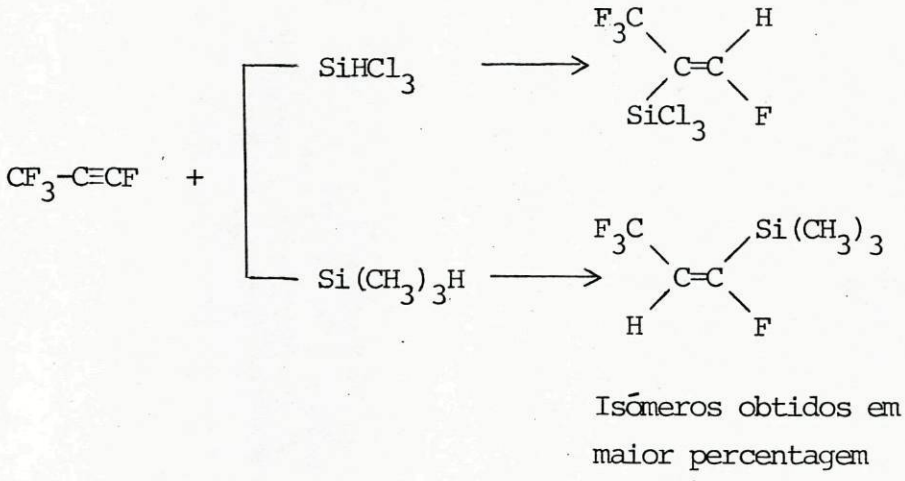
A adição de triclorossilano[61,93] a compostos acetilénicos origina essencialmente, olefinas (Z) (145).



(145)

(Z)

A preferência de "adição *trans*" foi igualmente verificada na adição fotoquímica de triclorossilano e trimetilsilano a tetrafluoropropino[94] (146)

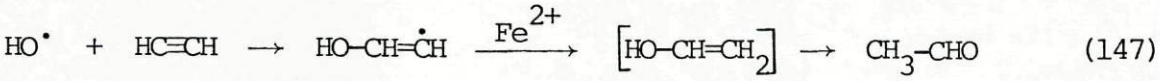


(146)

Isómeros obtidos em maior percentagem

1.5.3.5 - Adição de radicais hidróxilo

Os radicais hidróxilo[95], $HO^{\bullet}$, gerados na reacção de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) adicionam rápidamente a acetileno, originando radicais β-hidroxivínilo, que são reduzidos por Fe^{2+} a etanal (147) (possívelmente "via" alcool vinílico).



(147)

1.5.3.6 - Adição de compostos de fósforo e estanho

Compostos de fósforo, como bis(2-etilfosfina)[96] adicionam homolíticamente a 1-heptino e a 1-octino na presença de AIBN (148).

$$(NC-CH_2-CH_2)_2PH + HC\equiv C-(CH_2)_n-CH_3 \xrightarrow{AIBN} \longrightarrow (NC-CH_2-CH_2)_2P-CH=CH-(CH_2)_n-CH_3 \quad (148)$$

n = 4 e 5

Compostos orgânicos de estanho como, $HSnR_3$[97], adicionam ao fenil acetileno "via" processos homolíticos em cadeia (149).

$$Ph-C\equiv CH + HSnR_3 \rightarrow Ph-CH=CH-SnR_3 \quad (149)$$

2 - RADICAIS SULFONILO

2.1 - Introdução

Os radicais sulfonilo, $R\text{-}SO_2^{\bullet}$, são intermediários importantes em muitas reacções químicas. Intervêm nas copolimerizações homolíticas de dióxidos de enxofre com vários monómeros vinílicos, formando polissulfonas[98,99], na decomposição fotoquímica e térmica de halogenetos de sulfonilo[100,101] de arilsulfonas[102], de diarildissulfonas[103] e azossulfonas[104] e nos mecanismos de remoção de dióxido de enxofre de atmosferas poluídas[105].

A hipótese de participação de radicais sulfonilo como intermediários em várias reacções, foi apresentada com base na natureza dos produtos e condições das reacções; contudo a prova da sua existência foi dada por estudos de RPE.

Foram obtidos espectros de RPE de muitos radicais areno e alcanossulfonilo gerados por variados processos:

a) - Reacções de halogenetos de sulfonilo com radicais $Et_3Si^{\bullet}$[106]:

$$Bu^tO^{\bullet} + Et_3SiH \xrightarrow{h\nu} Et_3Si^{\bullet} + Bu^tOH \qquad (1)$$

$$Et_3Si^{\bullet} + R\text{-}SO_2Cl \longrightarrow Et_3SiCl + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (2)$$

b) - Fotólise do peróxido de di*tert*-butilo na presença de ácidos alcanossulfínicos[106]:

$$Bu^tO^{\bullet} + R\text{-}S(O)OH \longrightarrow Bu^tOH + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (3)$$

c) - Reacção de dimetilsulfóxido com radicais hidróxilo[107]:

$$Ti^{(III)} + H_2O_2 \rightarrow Ti^{(IV)} + HO^{\bullet} + HO^{-} \quad (4)$$

$$HO^{\bullet} + Me_2\text{-}SO \rightarrow Me_2\text{-}S(O^{\bullet})OH \quad (5)$$

$$Me_2\text{-}S(O^{\bullet})OH \rightarrow Me^{\bullet} + Me\text{-}SO_2H \quad (6)$$

$$Me\text{-}SO_2H + HO^{\bullet} \rightarrow Me\text{-}SO_2^{\bullet} + H_2O \quad (7)$$

d) - Irradiação de sulfonas e polissulfonas[108] com raios γ.

e) - Acção de dióxido de enxofre sobre radicais derivados de polímeros hidrocarbonados (gerados por iradiação γ[109]):

$$RH \xrightarrow{\gamma} R^{\bullet} + H^{\bullet} \quad (8)$$

$$R^{\bullet} + SO_2 \rightarrow R\text{-}SO_2^{\bullet} \quad (9)$$

Além de radicais alcanossulfonilo também radicais arenossulfonilo foram detectados por RPE. McMillan e Waters[110] geraram estes radicais por oxidação de ácidos sulfínicos com sulfato de cério(IV) em solução aquosa. Davies e Roberts[106] detectaram radicais análogos por reacção de halogenetos de arenossulfonilo com radicais trietilsililo, $Et_3Si^{\bullet}$.

A espectroscopia de RPE, além de provar a existência de radicais sulfonilo fornece dados concludentes sobre a sua geometria.

2.2 - Geometria dos radicais sulfonilo

2.2.1 - Aspectos gerais

Os radicais livres tanto podem apresentar uma geometria plana como piramidal. No caso de radicais carbonados planos o átomo de carbono apresenta hibridização sp^2 e o electrão desemparelhado ocupa uma orbital p, cujo eixo é perpendicular ao plano definido pelos eixos das orbitais σ que partem do carbono (figura 2.1). Um radical deste tipo denomina-se radical Π.

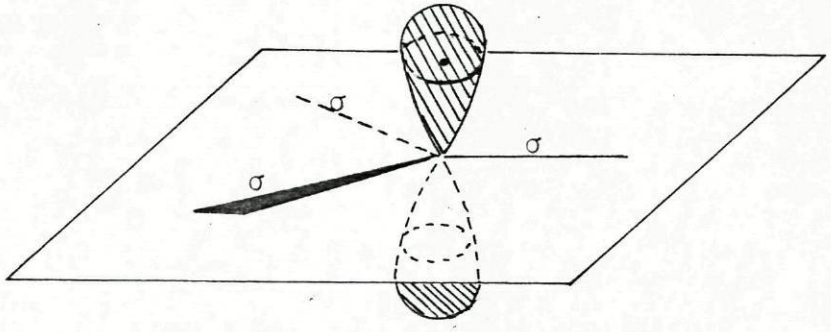


Figura 2.1 - Geometria de um radical Π

Diz-se que o radical é piramidal quando os eixos das três orbitais σ não são coplanares; neste caso, o carbono que contém o electrão desemparelhado apresenta hibridização sp^x ($x>2$, geralmente 3) (figura 2.2). Um radical deste tipo denomina-se radical σ.

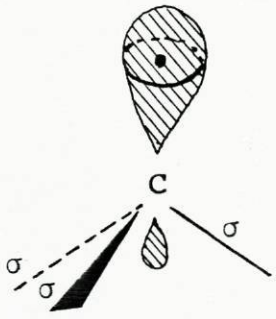


Figura 2.2 - Geometria de um radical σ

Neste caso pode haver uma inversão rápida das duas configurações do radical

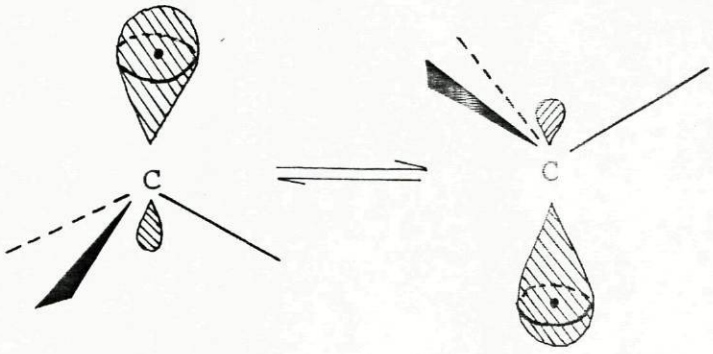


Figura 2.3 - Inversão da configuração

O estudo da geometria de um radical pode ser realizado empregando métodos físicos ou químicos. Os métodos físicos, principalmente a RPE, são mais satisfatórios de que os métodos químicos. Estes envolvem geralmente um processo em que se gera um radical em que o electrão desemparelhado está localizado num carbono assimétrico, e análise da ocorrência ou não de racemização. Retenção (ou inversão) da configuração estão de acordo com a geometria piramidal do radical. A racemização tanto pode interpretar-se com base num radical plano como piramidal, existindo neste caso uma inversão mais rápida do que a reacção.

O estudo da geometria dos radicais por métodos químicos não permitiu que se avançasse muito neste aspecto, o que já não sucede com os espectros de RPE que dão informações valiosas sobre a geometria dos radicais[25]. As constantes hiperfinas de acoplamento de ^{13}C são particularmente sensíveis à não planaridade dos radicais alquilo, aumentando com o carácter s da orbital onde se localiza o electrão desemparelhado. Na Tabela 2.1[111] mostram-se os valores das constantes hiperfinas de acoplamento para os radicais metilo e metilo fluorados.

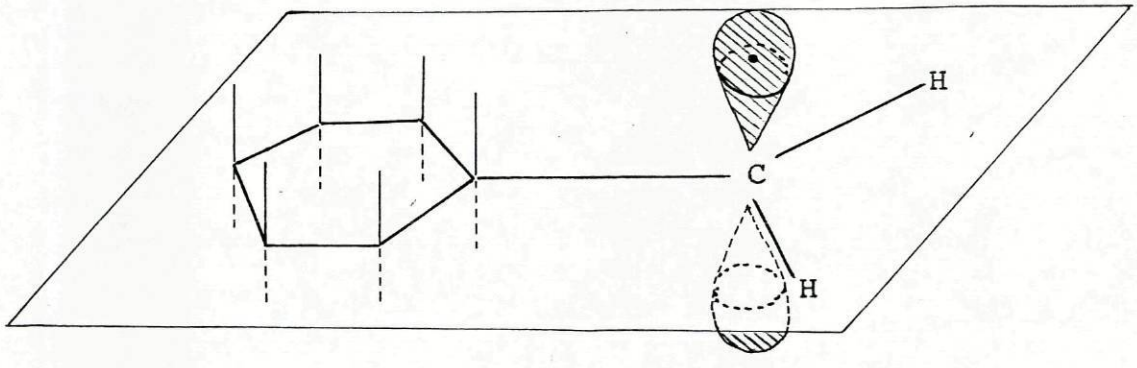
Tabela 2.1 - Constantes de acoplamento de radicais (mT)

Radical	a(H)	$a(^{13}C)$	a(F)
$CH_3^{\bullet}$	2,30	3,85	----
$CH_2F^{\bullet}$	2,11	5,48	6,43
$CHF_2^{\bullet}$	2,22	14,88	8,42
$CF_3^{\bullet}$	----	27,16	14,24

Para o radical trifluorometilo o valor de $a(^{13}C)$ é aproximadamente um quarto do valor calculado para um electrão numa orbital 2s pura, portanto compatível com a localização do electrão desemparelhado numa orbital

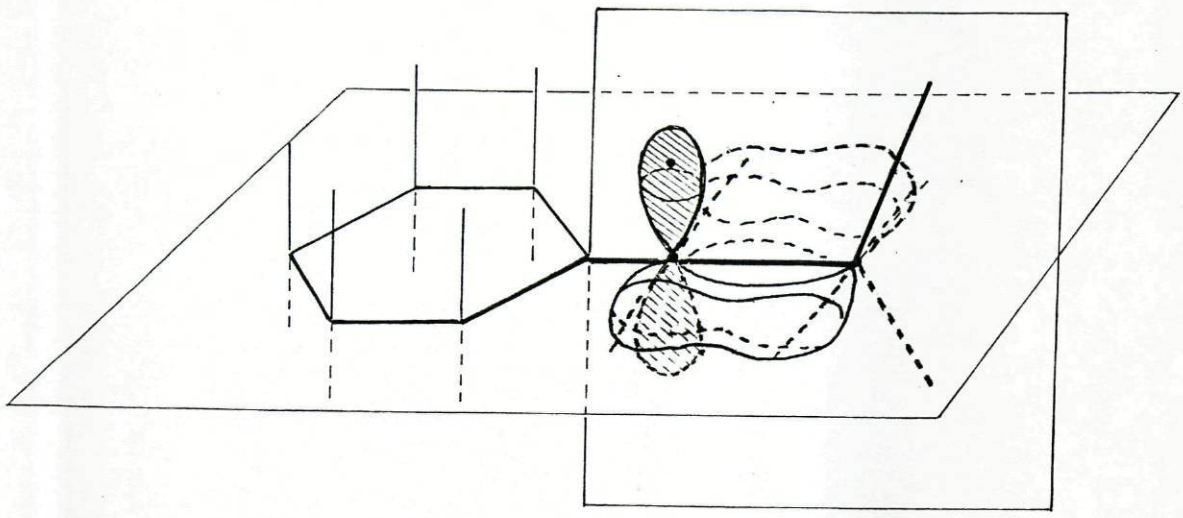
sp^3 ou seja com uma geometria piramidal. O valor de $a(^{13}C)$ para o radical metilo é muito menor; isto pode atribuir-se ao facto do electrão desemparelhado estar numa orbital com muito pouco carácter s, ou seja, com geometria quase plana. De acordo com isto, o valor de $a(H)$ para o radical metilo (2,3 mT) é cerca de seis vezes o valor de $a(H)$ do radical-anião do benzeno (o,375 mT) no qual o electrão desemparelhado pertence a uma orbital Π e interactua igualmente com cada um dos seis protões aromáticos. O radical-anião do benzeno é plano e $a(H)$ para o radical metilo é consistente com a de um radical Π, plano.

A geometria dos radicais benzilo[112] e 1-fenilvinilo[54,56,113] é, respectivamente plana (figura 2.4) e linear (figura 2.5).



Radical π

figura 2.4 - Geometria do radical benzilo



Radical π

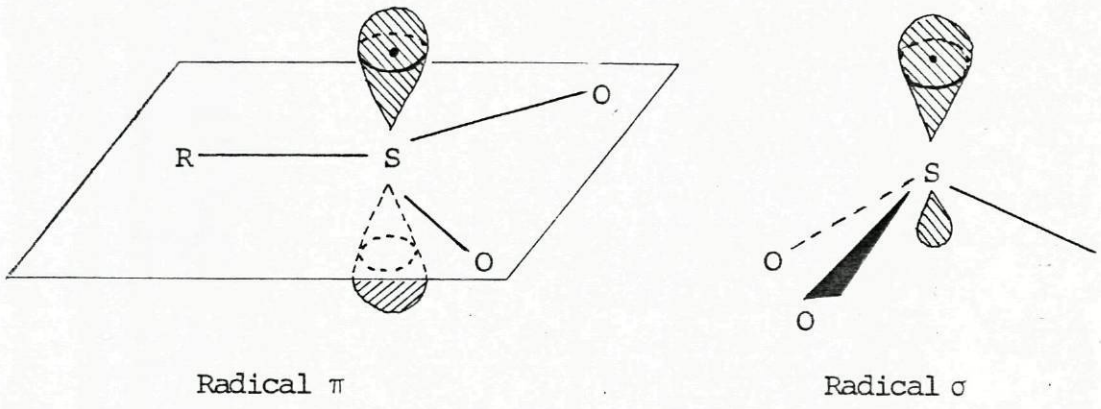
Figura 2.5 - Geometria do radical 1-fenilvinilo

Neste radicais há possibilidade de sobreposição da orbital p onde se encontra o electrão desemparelhado, com as orbitais p envolvidas nas O.M. do núcleo aromático. A deslocalização conduz ao aparecimento de spin no anel, em especial nos carbonos *para* e *orto*. Em consequência disto nos espectros de RPE verifica-se um aumento das constantes hiperfinas de acoplamento dos protões *para* e *orto*.

$$a_H(p) > a_H(o) > a_H(m)$$

2.2.2 - Características dos radicais sufonilo

Do mesmo modo que para os radicais alquilo, os radicais sulfonilo poderiam ter uma geometria plana (Π) ou piramidal (σ).



Radical π Radical σ

Figura 2.6 - Geometria plana e piramidal.

Estudos de espectroscopia de RPE, e de UV e de orbitais moleculares ab initio permitem concluir que estes radicais têm uma geometria piramidal.

McMillan e Waters[110] verificaram que os espectros de RPE de vários radicais arenossulfonilo apresentavam constantes de acoplamento pequenas, mas maiores para os protões *orto* do que para os protões *para*, e *meta* $a_H(o) > a_H(p) > a_H(m)$. Por comparação com os espectros dos radicais benzilo e fenóxilo, para os quais $a_H(p) > a_H(o) > a_H(m)$, (radicais em que há deslocalização do electrão desemparelhado sobre o anel aromático) e do

radical fenilo [em que $aH(o) > aH(p) = 0$, por não haver deslocalização], concluíram que os radicais arenossulfonilo [nos quais $aH(o) > aH(p)$], têm características de radicais σ, sendo a deslocalização no anel pouco importante.

Davies e Roberts[106] estudaram vários radicais alcano e arenossulfonilo, usando espectroscopia de RPE. Obtiveram para os radicais arenossulfonilo, $aH(o) > aH(p)$ e verificaram que a densidade electrónica total no núcleo aromático não era afectada pela presença no anel de substituintes variados.

Propuseram para os radicais sulfonilo uma estrutura piramidal, centrada no átomo de enxofre, onde o electrão livre estaria principalmente localizado.

Estudos mais recentes sobre a estrutura de radicais arenossulfonilo foram realizados por Chatgilialoglu, Gilbert e Norman[114], que utilizaram métodos de cálculos de orbitais moleculares e espectroscopia de RPE. Obtiveram espectros de RPE para vários radicais arenossulfonilo gerados fotoquímicamente a diferentes temperaturas. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.2.

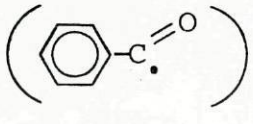
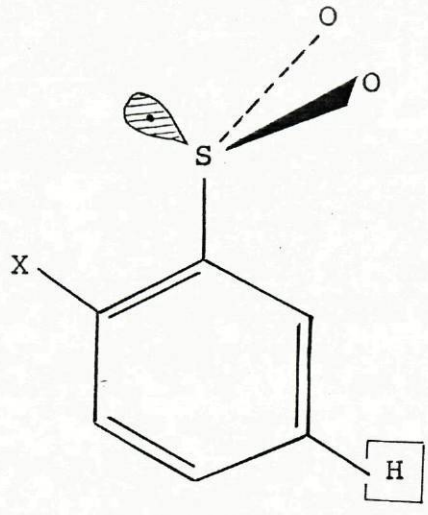
O facto das constantes de acoplamento para os protões *meta* serem maiores do que o dos protões *orto*, $a(m) > a(o)$, aponta para uma estrutura em que a orbital semi-preenchida está no (ou muito próxima do) plano do anel benzénico e que a distribuição de spin nestes radicais é semelhante à do radical benzoílo do tipo σ  que apresenta maiores constantes hiperfinas de acoplamento para os protões *meta*.

Tabela 2.2 - Características de espectros de RPE de radicais arenossulfonilo

Radical (Ar)	Constantes hiperfinas de acoplamento (mΓ) $a_H(o)$	$a_H(m)$	$a_H(p)$	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)	2,0045
			0,010 (^{37}Cl)	
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

Baseados na equivalência das constantes de acoplamento para os protões *orto* e *meta* (de radicais sem substituintes *orto*) propõem que os radicais sem substituintes em posição *orto* podem rodar livremente em torno da ligação C-S. No entanto, os radicais monossubstituídos em posição *orto* adoptam uma conformação que apresenta maiores valores de constantes de acoplamento para os protões *meta* anti em relação à orbital de enxofre que contem o electrão desemparelhado.



. Figura 2.7 - Radical arenossulfonilo substituído em posição *orto*

Baseados nos resultados obtidos consideraram que, embora possam existir variações estruturais nos radicais arenossulfonilos, todos possuem essencialmente a mesma estrutura σ com as constantes de acoplamento compreendidas entre os intervalos indicados na figura 2.8.

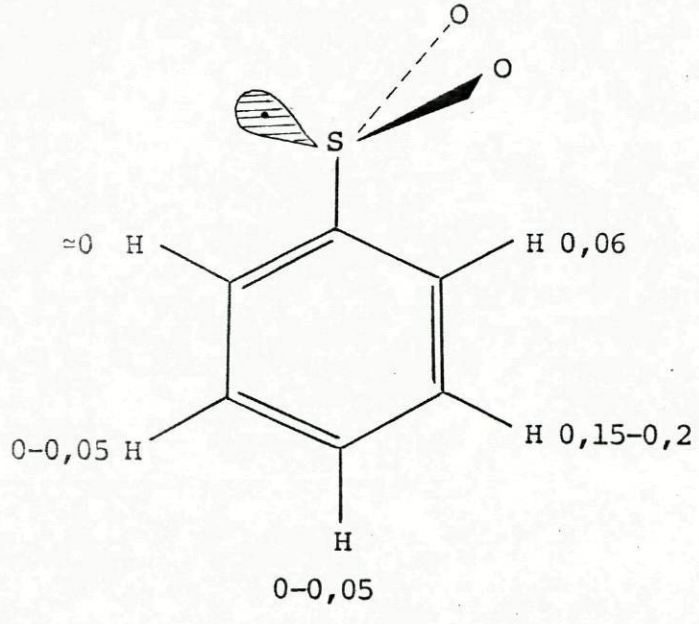
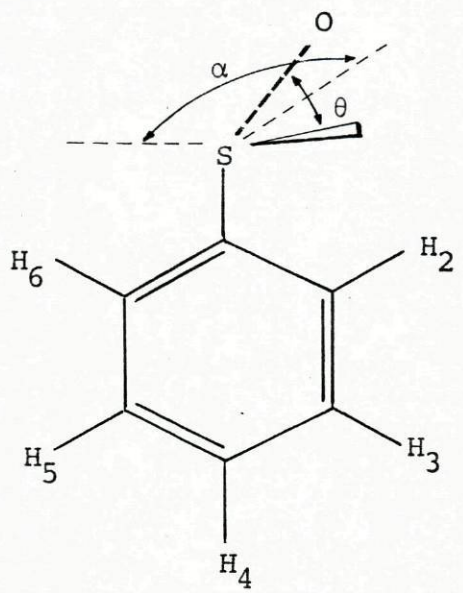


Figura 2.8 - Constantes de acoplamento para os protões do radical benzenossulfonilo

Os resultados de cálculos de orbitais moleculares sobre a geometria do radical benzenossulfonilo são consistentes com os dados de RPE (Figura 2.9).



$\alpha = 100\text{-}130^0$

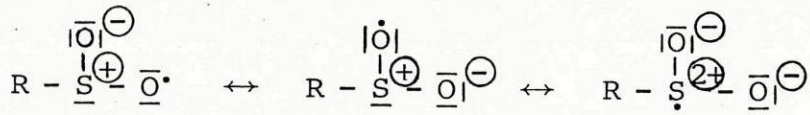
$\theta = 105\text{-}130^0$

Figura 2.9 - Geometria do radical benzenossulfonilo proposto por cálculos de orbitais moleculares.

Por exemplo (Figura 2.9) para α (100-130°) e θ (105-130°) as maiores constantes de acoplamento são as que correspondem ao hidrogénio *meta* H_3 (anti à orbital do enxofre que contem o electrão desemparelhado)

Outras indicações de estrutura piramidal dos radicais sulfonilo foram obtidas por estudos de fotólise de relâmpago de iodetos de arenossulfonilo[115]. Os radicais arenossulfonilo apresentam elevadas velocidades específicas de combinação ($k_t = 5 \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1}$) práticamente independentes da natureza dos substituintes no anel aromático. Estes resultados estão de acordo com a não existência de deslocalização do electrão desemparelhado sobre o anel, isto é, com o carácter σ dos radicais e localização da orbital semipreenchida no plano do anel (Figura 2.7).

Cálculos ab initio[116] de orbitais moleculares para os radicais sulfonilo mostram que a geometria do grupo SO_2 é piramidal e independente da natureza de R, sendo r(S-O)=1,47±0,01A^0 e $\measuredangle$ OSO=1,25±2^0.Evidenciam,ainda, que o electrão livre está deslocalizado sobre todo o grupo SO_2.É,assim, possível representar os radicais sulfonilo pelas seguintes estruturas contribuintes:



O facto de duas destas estruturas apresentarem um dupleto de electrões não compartilhados no átomo de enxofre é compatível com a geometria piramidal destes radicais.

Os únicos argumentos que contrariam a estrutura piramidal dos radicais sulfonilo são de índole termodinâmica. Benson[117] obteve o valor de 58,5±5 kJmol^{-1} para a energia de estabilização do radical $C_6H_5-SO_2^{\bullet}$, o que implicaria uma deslocalização de tipo π, o que não é de esperar para radicais de geometria piramidal.

2.3 - Produção de radicais sulfonilo - breve referência

Os métodos principais de produção de radicais sulfonilo são os seguintes:

a) - Reacção de radicais alquilo e arilo com dióxido de enxofre[118]

$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (10)$$

Pode citar-se como exemplo a formação de radicais benzenossulfonilo realizada por Squire e Waters[119], que decompuseram térmicamente peróxido de benzoílo em bezeno ou tolueno,na presença de dióxido de enxofre gasoso de acordo com a sequência de reacções:

$$Ph\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CO\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}Ph \longrightarrow Ph\text{-}CO_2^{\bullet} \longrightarrow Ph^{\bullet} + CO_2 \qquad (11)$$

$$Ph^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow Ph\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (12)$$

b) - Homólise de halogenetos de sulfonilo

$$R\text{-}SO_2X \longrightarrow R\text{-}SO_2^{\bullet} + X^{\bullet} \qquad (13)$$

Este processo de produção de radicais sulfonilo tem sido principalmente usado na adição de radicais sulfonilo a olefinas[100,101,120-122]:

$$R\text{-}SO_2X \xrightarrow{\Delta,In,h\nu} R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (14)$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + \diagdown C{=}C \diagup \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\bullet} \qquad (15)$$

$$R\text{-}SO_2\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\bullet} + R\text{-}SO_2X \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}X + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (16)$$

e acetilenos (capítulo 2.4.3.2).

c) - Oxidação de ácidos sulfínicos.

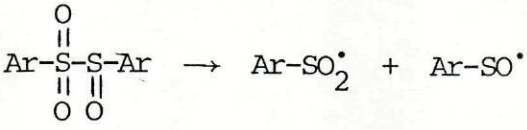
Este método foi usado por McMillan e Waters[110] na detecção de radicais sulfonilo por RPE.

$$R\text{-}SO_2H + Ce(IV) \longrightarrow R\text{-}SO_2^{\bullet} + Ce(III) + H^{+} \qquad (17)$$

A sua aplicação é restrita a reacções em solução aquosa, o que é um tanto inconveniente em Química Orgânica.

d) - Decomposição térmica de arilsulfinilsulfonas e de fenilazoalquil ou arilsulfonas.

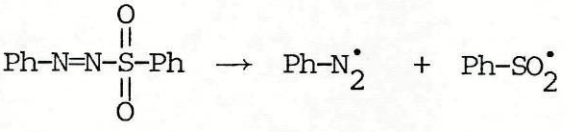
Kice e Pawlowsky[123] mostraram que as sulfinilsulfonas aromáticas se decompõem a 50°C originando radicais sulfonilo e sulfinilo



(18)

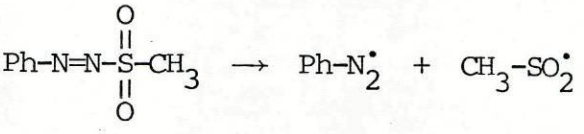
A velocidade de decomposição é práticamente independente do solvente e da natureza do grupo arilo.

Overberger e Rosenthal[124] realizaram a decomposição térmica de fenilazofenilsulfona em benzeno. O primeiro passo de decomposição origina radicais benzenossulfonilo e azofenilo.



(19)

De modo semelhante, a decomposição de fenilazometilsulfona[125] produz radicais azofenilo e metanossulfonilo.

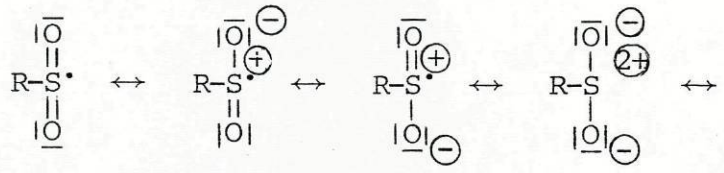


(20)

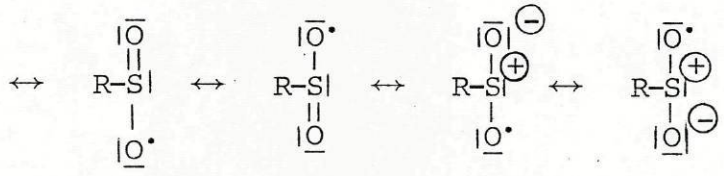
2.4 - Reacções de radicais sulfonilo

2.4.1 - Combinação de radicais sulfonilo

Nos radicais sulfonilo o electrão desemparelhado está deslocalizado sobre todo o grupo sulfonilo, ou seja associado ao átomo de oxigénio e ao átomo de enxofre.

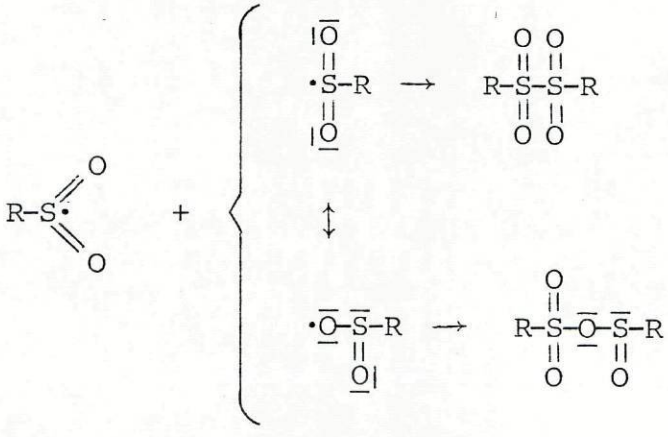


(A)



(B)

É, assim, de prever que os radicais sulfonilo se possam combinar formando ligações S-S (21) e S-O (22).



(21)

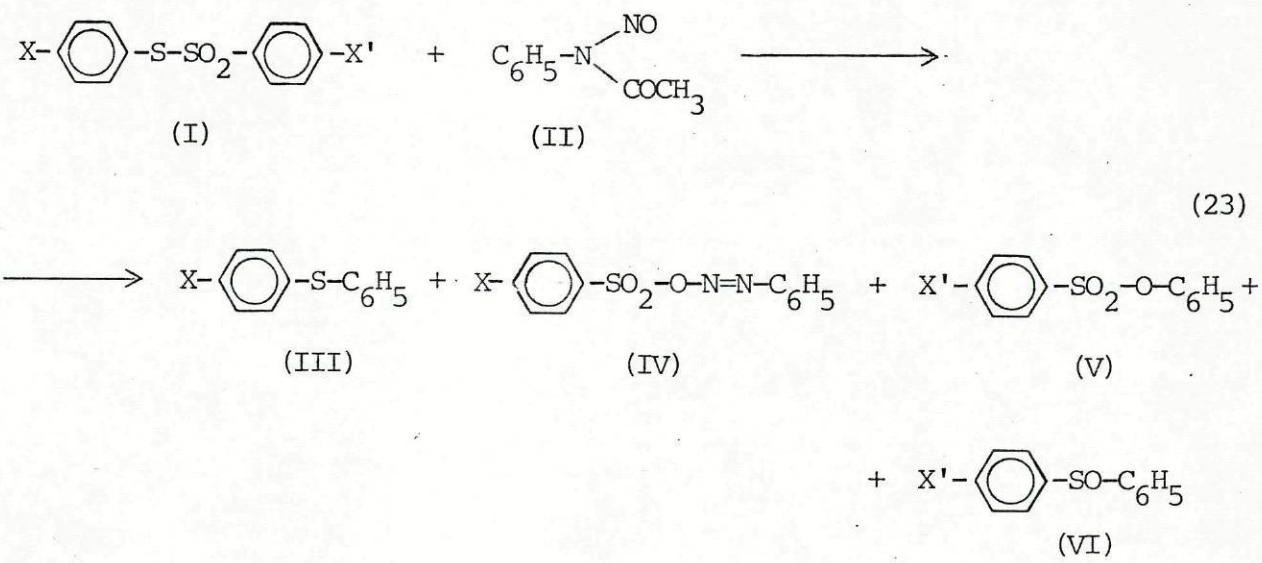
(22)

NOTA - Por uma questão de simplicidade, vão adoptar-se habitualmente as estruturas A e B acima indicadas.

Os primeiros trabalhos que propõem as duas possibilidades de combinação dos radicais sulfonilo basearam-se na análise dos produtos da reacção e foram realizados por Degani, Ghersetti e Tundo[126] em 1961 e por Corrêa e Waters[100] em 1968.

Recentemente estudos de radicais sulfonilo, por RPE[127] e CIDNP[128], mostram claramente que estes radicais são realmente bidentados.

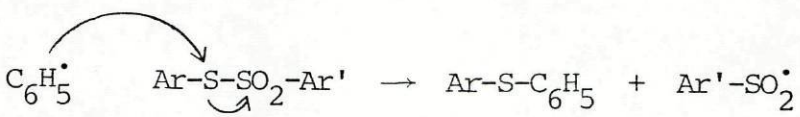
Degani, Ghersetti e Tundo[126], ao estudarem a reacção de benzenotiossulfonatos de fenilo *p*- substituídos (I) com radicais fenilo [resultantes da decomposição da N-nitrosoacetanilida (II)] em acetato de etilo, obtiveram os produtos (III), (IV), (V) e (VI) (os dois primeiros são os produtos principais):



(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)

(23)

A formação destes produtos foi interpretada a partir da formação de radicais sulfonilo, por ataque do enxofre divalente por radicais fenilo:



(24)

Os radicais arenossulfonilo combinam-se por dismutação (25) originando os radicais arenossulfonilo e arenoóxissulfonilo.

$$2Ar'\text{-}SO_2^{\bullet} \rightarrow Ar'\text{-}SO_3^{\bullet} + Ar'\text{-}SO^{\bullet} \quad (25)$$

estes, reagindo com os radicais fenilo, dão os produtos (V) e (VI)

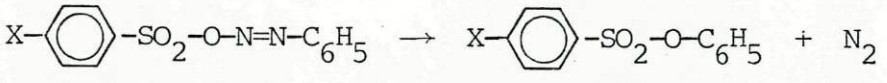
$$Ar'\text{-}SO_3^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \rightarrow Ar'\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}C_6H_5 \quad (26)$$

(V)

$$Ar'\text{-}SO^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \rightarrow Ar'\text{-}SO\text{-}C_6H_5 \quad (27)$$

(VI)

Como o arenossulfonato de fenilo (V) poderia resultar da decomposição de (IV) (28)



(28)

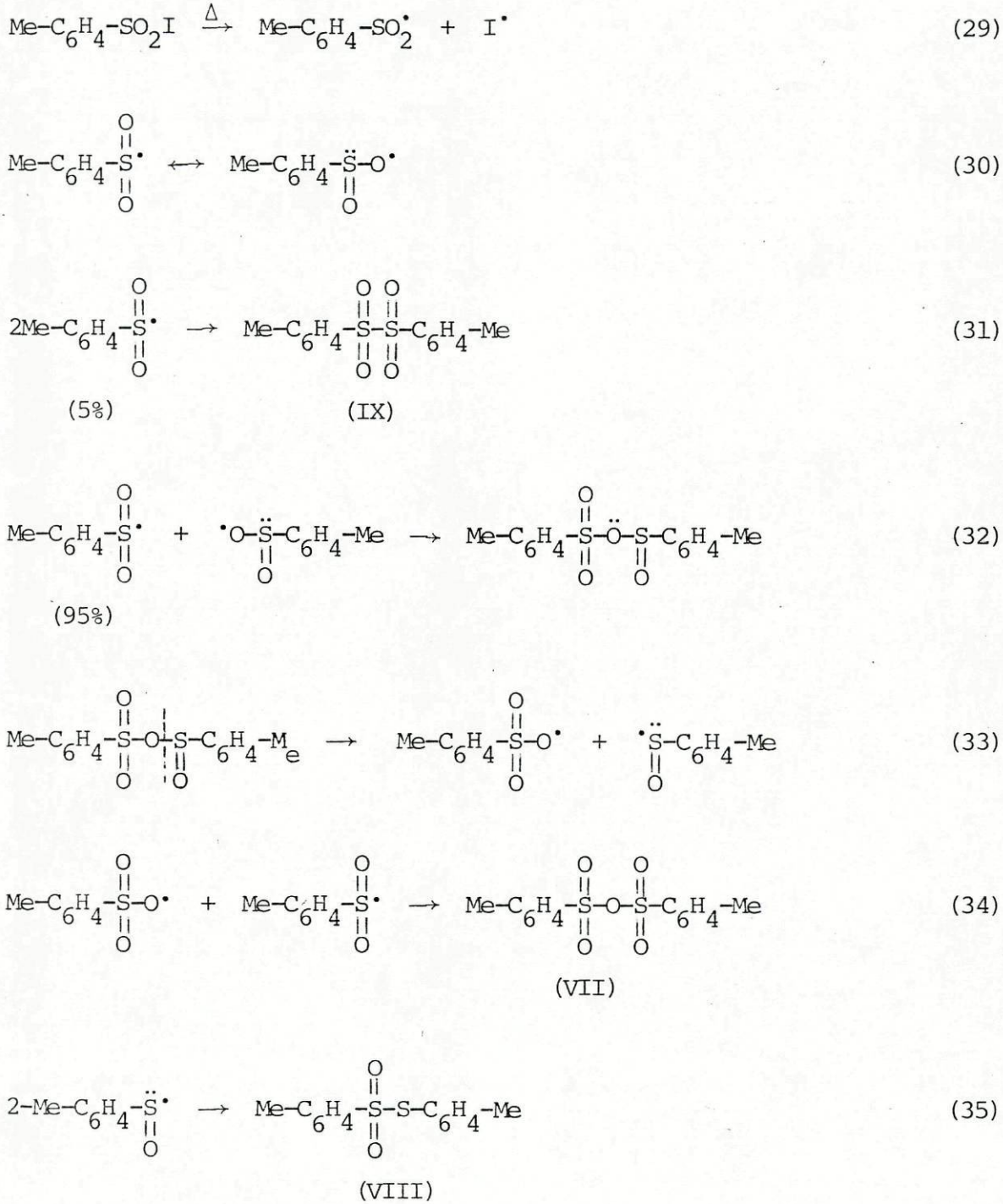
(IV) (V)

a decomposição de (IV) foi realizada em acetato de etilo, verificando-se que a quantidade do ester resultante era desprezável, donde se concluiu que o processo (26) deve ser o responsável pela sua formação.

A dissulfona, $Ar'\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Ar'$, que resultaria da dimerização dos radicais sulfonilo, não foi encontrada.

O processo de dismutação dos radicais sulfonilo seguido por estes investigadores foi claramente explicado por Corrêa e Waters[100] em 1968, quando estudaram a decomposição térmica de iodeto de *p*-toluenossulfonilo, em benzeno, na presença de cobre metálico, em atmosfera de azoto. Verificaram que os radicais sulfonilo gerados na decomposição preferem dismutar (32) [originando anidrido *p*-toluenossulfónico (VII) e *p*-toluenotiossulfanato de *p*-tolilo (VIII)] do que dimerizar (31) [dando di-*p*-tolildissulfona (IX)].

Propuseram para a reacção um mecanismo que evidência o carácter bidentado dos radicais sulfonilo.



(29)

(30)

(31)

(5%) (IX)

(32)

(95%)

(33)

(34)

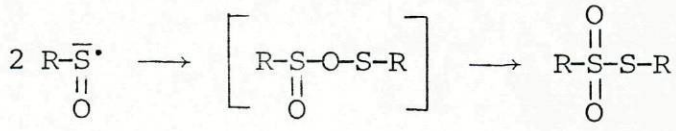
(VII)

(35)

(VIII)

O facto do anidrido (VII) ser obtido quer em atmosfera de azoto, quer na presença do ar, mostra que os radicais sulfonilo transferem entre si oxigénio em vez de serem oxidados pelo oxigénio do ar.

A propósito convem salientar que Topping e Kharasch[129], em 1962, sugeriram igualmente a dismutação dos radicais sulfinilo (36) como explicação para a formação de tiossulfonatos,

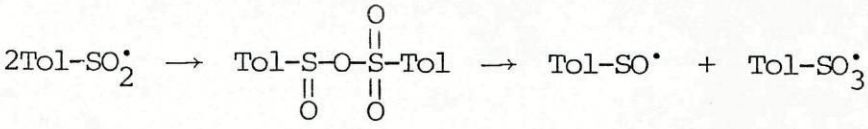


(36)

avançando com a hipótese de que os radicais sulfinilo se poderiam ligar tanto pelo átomo de oxigénio, como pelo átomo de enxofre. A dismutação destes radicais foi confirmada recentemente por cálculos de orbitais moleculares ab initio[130].

O processo de dismutação de radicais sulfonilo (38) sugerido por Corrêa e Waters[100] foi também proposto por Kice e Favstritsky[131] em 1970 no estudo da decomposição térmica (145-165°C) da di-*p*-tolildissulfona, Tol-SO_2-SO_2-Tol, em bromobenzeno. Obtiveram como produtos da decomposição dióxido de enxofre, ácido *p*-toluenossulfónico, Tol-SO_3H, sulfureto de di-*p*-tolilo, Tol_2S, dissulfureto de di-*p*-tolilo, Tol-S-S-Tol, e fenil-*p*-tolilsulfona, Ph-SO_2-Tol, explicando os resultados a partir da homólise da ligação S-S da dissulfona com a correspondente formação de radicais sulfonilo

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2Tol \longrightarrow 2Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \tag{37}$$



(38)

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Tol\text{-}SO_3^{\bullet} \longrightarrow Tol\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Tol \longrightarrow 2Tol\text{-}SO_3H \tag{39}$$

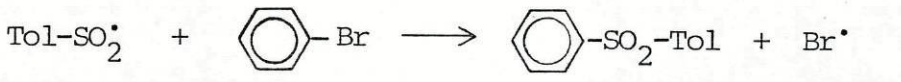
$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + Tol\text{-}SO^{\bullet} \longrightarrow Tol\text{-}SO\text{-}SO_2\text{-}Tol \tag{40}$$

$$Tol\text{-}S\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Tol \longrightarrow Tol\text{-}S\text{-}S\text{-}Tol + Tol\text{-}SO_3H \tag{41}$$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \longrightarrow SO_2 + Tol^{\bullet} \xrightarrow{Tol\text{-}S\text{-}S\text{-}Tol} Tol_2\text{-}S \tag{42}$$

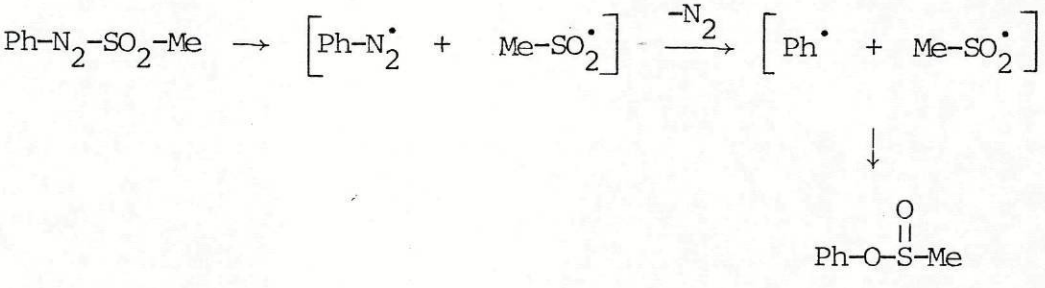
O ácido sulfónico resultaria do anidrido sulfónico respectivo por hidrólise durante o tratamento da mistura em reacção (39).

A formação do sulfonato de sulfenilo ($R-SO-SO_2-R$) por combinação de radicais sulfinilo e sulfonilo (40) tinha já sido proposta por Kice e Pawlowski num trabalho anterior[123]. Os radicais *p*-toluenossulfonilo reagiriam com bromobenzeno segundo uma S_H aromática, originando a fenil-*p*-tolil sulfona



(43)

Outra indicação para o carácter bidentado dos radicais sulfonilo foi obtida por Kice e Gabrielsen[125], que encontraram como um dos produtos da decomposição da fenilazometilsulfona, $Ph-N_2-SO_2Me$, em benzeno, o éster metanossulfinato de fenilo, $Me-S(O)-O-Ph$. O facto foi explicado admitindo a combinação na gaiola do solvente, de acordo com a equação:



(44)

A formação dos produtos de dismutação e dimerização de radicais sulfonilo foi obtida novamente por Corrêa[132] ao efectuar a decomposição da fenilazo-*p*-tolilsulfona, $Ph-N_2SO_2-Tol$, na presença de iodeto de *p*-toluenossulfonilo. Este processo tem a vantagem de aumentar a concentração dos radicais sulfonilo sem as complicações provenientes da presença de outros radicais pois que os radicais fenilo produzidos estão essencialmente envolvidos na remoção de iodo dos iodetos de *p*-toluenossulfonilo.

$$Ph\text{-}N_2\text{-}SO_2\text{-}Tol \xrightarrow{\Delta} Ph^{\bullet} + N_2 + Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \quad (45)$$

$$Tol\text{-}SO_2I$$

A produção de radicais sulfonilo por este processo leva a um aumento do rendimento dos produtos de dismutação (32) e dimerização (31).

O carácter bidentado dos radicais sulfonilo e sulfinilo foi recentemente evidenciado por Chatgilialoglu, Gilbert e Gill[127] ao estudarem por RPE a decomposição térmica e fotoquímica de sulfóxidos e tiossulfonatos.

Na decomposição fotoquímica de tiossulfonatos, $Ar\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Ar$, detectaram directamente radicais sulfonilo e sulfinilo (g, respectivamente 2,0047 e 2,0090-2,0010) sendo os radicais sulfonilo a espécie dominante [(60%) da concentração total dos radicais detectáveis].

Na presença de compostos nitrosos, $Bu^t\text{-}NO$ (X), e nitronas, $RCH{=}N^{+}(O^{-})Bu^t$ (XI) R=Ph, H obtiveram os sinais características dos radicais aductos correspondentes aos radicais sulfonilo e tíilo indicados na Tabela 2.3.

Na decomposição fotoquímica observaram directamente os radicais sulfonilo e sulfinilo e, indirectamente (spin-traping), tanto os sulfonilo como os tíilo, enquanto que na decomposição térmica detectaram os radicais sulfonilo indirectamente e os radicais sulfinilo directamente.

$$Ar\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Ar \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} ArSO^{\bullet} \text{ - Detectados directamente} \\ ArSO_2^{\bullet} \text{ - " directa e indirectamente} \\ ArS^{\bullet} \text{ - " indirectamente} \end{cases}$$

$$Ar\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Ar \xrightarrow{\Delta} \begin{cases} Ar\text{-}SO^{\bullet} \text{ - Detectados directamente} \\ Ar\text{-}SO_2^{\bullet} \text{ - " indirectamente} \end{cases}$$

Tabela 2.3 - Radicais caracterizados durante a fotólise e termólise de arenotiossulfonatos

Substracto ($ArSO_2SAr$)	Na ausência de compostos de azoto: Método	Na ausência de compostos de azoto: Radical	Na presença de compostos de azoto: Compostos de azoto	Método	Constantes de acoplamento hiperfinas (mT)			Radical adicionado
Ar=4-ClC_6H_4	hν	4-$ClC_6H_4SO^{\cdot}$	(X)	hν	1.22		2.0061	$ArSO_2^{\cdot}$
				Δ	1.285		2.0061	
		4-$ClC_6H_4SO_2^{\cdot}$	(XI) R=Ph	hν	1,32	0,15(1 H)	2,0061	$ArSO_2^{\cdot}$
Ar=4-BrC_6H_4	hν,Δ	4-$BrC_6H_4SO^{\cdot}$	(X)	hν	1,23		2,0061	$ArSO_2^{\cdot}$
				Δ	1,285		2,0061	
	hν	4-$BrC_6H_4SO_2^{\cdot}$	(XI) R=Ph	hν	1,40	0,15 (1 H)	2,0067	$ArS^{\cdot}$
Ar=4-$NO_2C_6H_4$	hν,Δ	4-$NO_2C_6H_4SO^{\cdot}$	(X)	hν	1,20		2,0059	$ArSO_2^{\cdot}$
				Δ	1,27		2,0060	
	hν	4-$NO_2C_6H_4SO_2^{\cdot}$	(XI) R=Ph	hν	1,40	0,20 (1 H)	2,0067	$ArS^{\cdot}$
Ar=4-MeC_6H_4	hν	4-$MeC_6H_4SO^{\cdot}$	(X)	hν	1,725		2,0068	$ArS^{\cdot}$
					1,21		2,0061	$ArSO_2^{\cdot}$
				Δ	1,31		2,0061	
		4-$MeC_6H_4SO_2^{\cdot}$	(XI) R=Ph	hν	1,41	0,14 (1 H)	2,0068	$ArS^{\cdot}$
					1,335	0,14 (1 H)	2,0062	$ArSO_2^{\cdot}$
Ar=4-OH-3,5-$Bu^t_2C_6H_2$	hν,Δ	4-OH-3,5-$Bu^t_2C_6H_2SO^{\cdot}$	(X)	hν				$ArSO_2^{\cdot}$
					1,30		2,0061	
	hν	ArS-2,6-$Bu^t_2C_6H_2$-O$^{\cdot}$	(XI) R=Ph	hν	1,34	0,14 (1 H)	2,0062	$ArSO_2^{\cdot}$
						0,04 (2 H)		
	hν,Δ	ArS-2,6-$Bu^t_2C_6H_2O^{\cdot}$	(XI) R=H	hν	1,27	0,625 (2 H)	2,0064	$ArSO_2^{\cdot}$
$PhCH_2SO_2SCH_2Ph$	hν	$PhCH_2SO^{\cdot}$	(X)	hν	1,26		2,0061	$ArCH_2SO_2^{\cdot}$
					1,49	0,86 (2 H)	2,0061	$PhCH_2^{\cdot}$
		$HOSO^{\cdot}$		hν	1,435	0,23 (1 H)	2,0067	$PhCH_2S^{\cdot}$
			(XI) R=Ph			0,05 (1 H)		
				Δ	1,49	0,28 (1 H)	2,0061	$PhCH_2^{\cdot}$
			(XI) R=H	hν	1,375	0,55 (2 H)	2,0064	$PhCH_2S^{\cdot}$
						0,125 (2 H)		

Para explicar a presença dos radicais sulfinilo (que não resultam primàriamente da decomposição do tiossulfonato)

$$Ar\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Ar \xrightarrow{h\nu,\Delta} Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + Ar\text{-}S^{\bullet} \qquad (46)$$

apresentam dois possíveis mecanismos

(i) $Ar\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}Ar \overset{h\nu,\Delta}{\rightleftharpoons} \left[Ar\text{-}SO_2^{\bullet}\ {}^{\bullet}S\text{-}Ar\right] \rightleftharpoons Ar\text{-}S(=O)\text{-}O\text{-}S\text{-}Ar$ (47)

Produtos ; $2Ar\text{-}SO^{\bullet}$

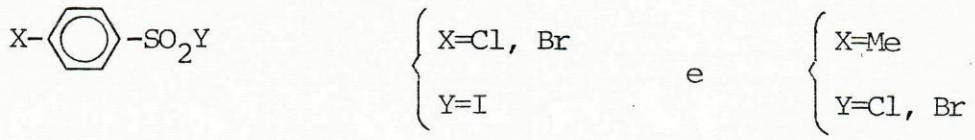
(ii) $2Ar\text{-}S(=O)_2\text{-}S\text{-}Ar \overset{h\nu,\Delta}{\rightleftharpoons} 2Ar\text{-}SO_2^{\bullet} + 2Ar\text{-}S^{\bullet}$ (48)

$Ar\text{-}S(=O)\text{-}O\text{-}S(=O)\text{-}Ar$; $Ar\text{-}S\text{-}S\text{-}Ar$

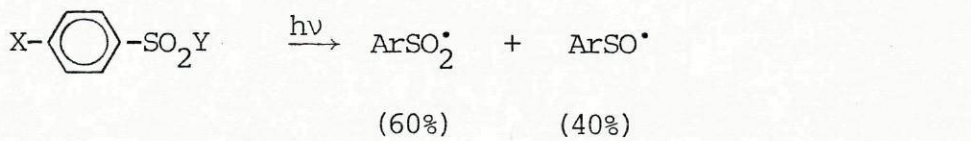
$Ar\text{-}SO^{\bullet} + Ar\text{-}SO_3^{\bullet}$

Este mecanismo (ii) é o proposto por Corrêa e Waters[100].

Se o mecanismo (ii) for o mais importante para a formação de radicais sulfinilo a partir dos tiossulfonatos, então qualquer método que gere radicais sulfonilo deve gerar também radicais sulfinilo. Com base nesta hipótese realizaram a fotólise de vários cloretos e iodetos de arenossulfonilo substituídos



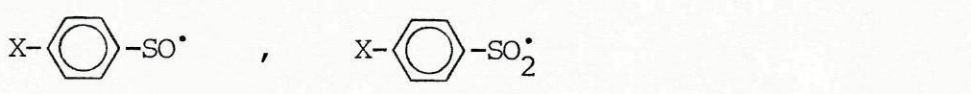
$$X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Y \qquad \begin{cases} X=Cl,\ Br \\ Y=I \end{cases} \quad e \quad \begin{cases} X=Me \\ Y=Cl,\ Br \end{cases}$$



$$X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Y \xrightarrow{h\nu} ArSO_2^{\bullet} + ArSO^{\bullet} \qquad (49)$$

$$(60\%) \qquad (40\%)$$

e encontraram, para as diferentes decomposições, os sinais correspondentes aos vários radicais sulfonilo e sulfinilo

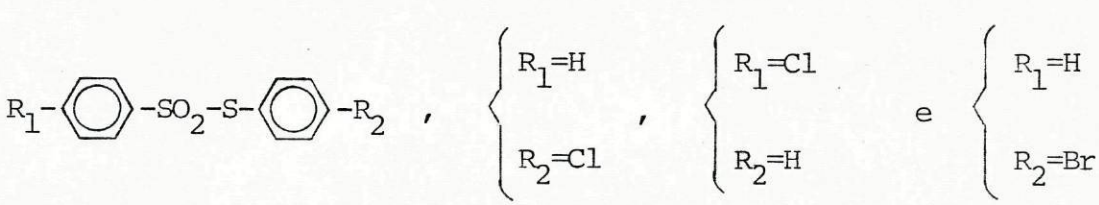


$$X\text{-}C_6H_4\text{-}SO^{\bullet} \quad , \quad X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2^{\bullet}$$

X = Cl, Br, Me

numa percentagem semelhante à obtida para a decomposição dos tiossulfonatos, o que favore a hipótese (ii).

Para verificarem a contribuição do mecanismo (i) na produção de radicais sulfinilo, efectuaram a decomposição de tiossulfonatos mistos, do tipo



$$R_1\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}R_2 \quad , \quad \begin{cases} R_1=H \\ R_2=Cl \end{cases} \quad , \quad \begin{cases} R_1=Cl \\ R_2=H \end{cases} \quad e \quad \begin{cases} R_1=H \\ R_2=Br \end{cases}$$

Se o mecanismo (i) se verificar os radicais sulfinilo produzidos devem ser do tipo $R_1\text{-}C_6H_4\text{-}SO^{\bullet}$ e $R_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO^{\bullet}$ obtendo-se sinais de RPE correspondentes aos dois tipos de radicais. Encontraram, na fotólise de cada um destes tiossulfonatos, fundamentalmente os sinais correspondentes aos radicais $R_1\text{-}C_6H_4\text{-}SO^{\bullet}$ $\left[C_6H_5\text{-}SO^{\bullet}\ (g=2,0091),\ Cl\text{-}C_6H_4\text{-}SO^{\bullet}\ (g=2,0095) \right]$, ou seja, da parte de $R_1\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}$ do tiossulfonato, o que apoia o mecanismo (ii).

De acordo com estes resultados, concluiram que a esquema (ii), que propõe a dismutação dos radicais sulfonilo, representa o modo predominante da reacção o que implica que os radicais sulfonilo se podem ligar tanto pelo átomo de oxigénio como pelo átomo de enxofre.

Estudos recentes de CIDNP ^{13}C realizados por Yoshida, Furuta e Kobayashi[128] relativos à decomposição de fenilazo-*p*-tolilsulfona, $Ph-N_2-SO_2-Tol$, mostram igualmente que os radicais sulfonilo são bidentados.

Registaram o espectro da azossulfona em decomposição na presença de piridina a 100°C, durante algum tempo (Figura 2.10).

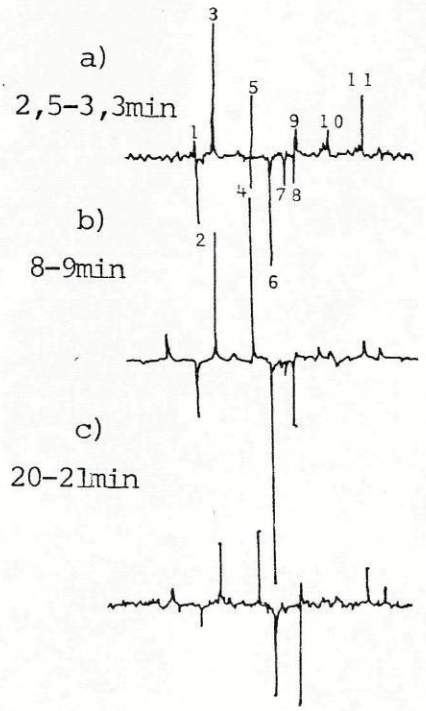
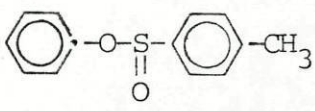
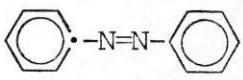
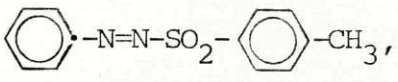
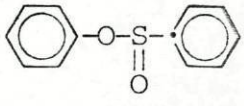
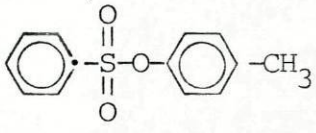
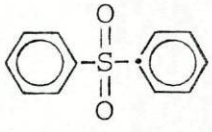
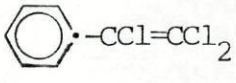
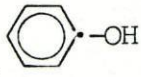


Figura 2.10 - Espectro de CIDNP ^{13}C da decomposição térmica da fenilazo-*p*-tolilsulfona em presença de piridina em tetracloroetileno

A partir dos espectros de RMN ^{13}C dos produtos esperados na decomposição identificaram as bandas respectivas (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Resultados de CIDNP ^{13}C para a decomposição térmica da fenilazo-*p*-tolilsulfona

Nº do sinal	Deslocamento químico	Polarização	Carbonos polarizáveis
1	153,2	A	
2	152,3	E	
3	149,2	A	 Piridina
4	142,6	E	
5	142,3	A	
6	139,1	E	
7	136,7	E	Não assinalada
8	135,0	E	
9	134,6		Piridina
10	122,5		Piridina
11	119,7		Piridina
12	157,7	A	

Determinaram com base nas regras de Kaptein, e com a hipótese de os dois radicais se combinarem na gaiola do solvente, o sinal de Γ_{ne} (net polarization) e verificaram a sua concordância com as características das bandas do espectro de ^{13}C. Concluíram:

a) - A decomposição da azossulfona dá-se por rotura duma só ligação

$$Ph\text{-}N_2 \div SO_2\text{-}Tol \rightleftharpoons Ph\text{-}N_2^{\bullet} + Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (50)$$

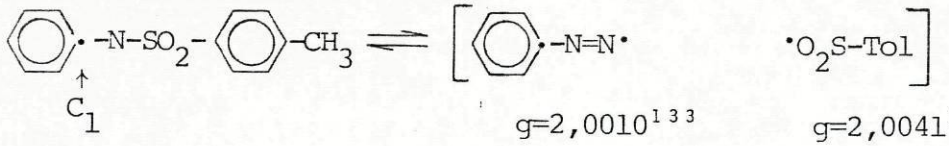
$$\downarrow$$

$$Ph^{\bullet} \quad Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$$

e não por rotura de duas ligações

$$Ph\text{-}N_2\text{-}SO_2\text{-}Tol \longrightarrow Ph^{\bullet} \; Tol\text{-}SO_2^{\bullet} \; N_2 \qquad (51)$$

uma vez que os radicais $Ph\text{-}N_2^{\bullet}$ e $Tol\text{-}SO_2^{\bullet}$ se recombinam na gaiola do solvente para originar $Ph\text{-}N_2\text{-}SO_2\text{-}Tol$ com sinal A correspondente a C_1 e sinal E correspondente a C_2



C_1

g=2,0010[133] g=2,0041[110] (52)

	μ	ε	Δg	a =	Γ_{ne} observado
C_1	-	+	-	+ =	+ A

μ - (o produto resulta dum precursor singleto)

ε + (o produto forma-se na gaiola do solvente)

Δg - (2,0010-2,0041)

a + [134]

O sinal positivo para Γ_{ne} confirma o sinal de absorção A para C_1.

b) - Os radicais Ph$^{\bullet}$ e Tol-$SO_2^{\bullet}$ combinam-se na gaiola, originando Ph-SO_2-Tol, uma vez que as bandas 5 e 6 são respectivamente A e E e estão de acordo com a previsão pela regra de Kaptein.

c) - Forma-se *p*-toluenossulfinato de fenilo, Tol-$\overset{\overset{O}{\|}}{S}$-O-Ph, cujas bandas 1 e 4 são respectivamente A e E sendo estes resultados confirmados novamente pela regra de Kaptein.

Este estudo de CIDNP ^{13}C mostra que, além da sulfona Ph-SO_2-Tol, também o éster sulfínico Ph-O-SO-Tol, é o resultado da combinação de radicais fenilo e sulfonilo na gaiola do solvente

$$Ph^{\bullet} \quad \cdot\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\text{-Tol} \longrightarrow Ph\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\text{-Tol} \tag{53}$$

$$Ph^{\bullet} \quad \cdot O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}\text{-Tol} \longrightarrow Ph\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}\text{-Tol} \tag{54}$$

o que confirma claramente que o radical sulfonilo é bidentado.

2.4.2 - Reacções de radicais sulfonilo com compostos aromáticos

A possibilidade dos radicais sulfonilo participarem em substituições homolíticas aromáticas originando sulfonas:

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + ArH \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}Ar + [H^{\bullet}] \tag{55}$$

foi defendida por vários investigadores e contrariada por outros, que pensam que o ataque a núcleos aromáticos não se dá ou é um processo secundário.

Overberger e Rosenthal[124], baseados nos produtos obtidos na decomposição térmica de fenilazofenilsulfona ($Ph-N_2-SO_2-Ph$) em benzeno e *p*-xileno, sugeriram que a difenilsulfona, $Ph-SO_2-Ph$, tanto se formava por ataque de radicais benzenossulfonilo ao núcleo benzénico (57)

$$Ph-N_2-SO_2-Ph \xrightarrow{C_6H_6} Ph-N_2^{\bullet} + Ph-SO_2^{\bullet} \rightarrow Ph^{\bullet} + N_2 + PhSO_2^{\bullet} \quad (56)$$

$$Ph-SO_2^{\bullet} + C_6H_6 \rightarrow Ph-SO_2-Ph + [H^{\bullet}] \quad (57)$$

como da combinação de radicais fenilo e benzenossulfonilo na gaiola do solvente (58)

$$Ph-N_2-SO_2-Ph \xrightarrow{CH_3-C_6H_4-CH_3} \left[Ph^{\bullet} \quad PhSO_2^{\bullet}\right] + N_2 \quad (58)$$

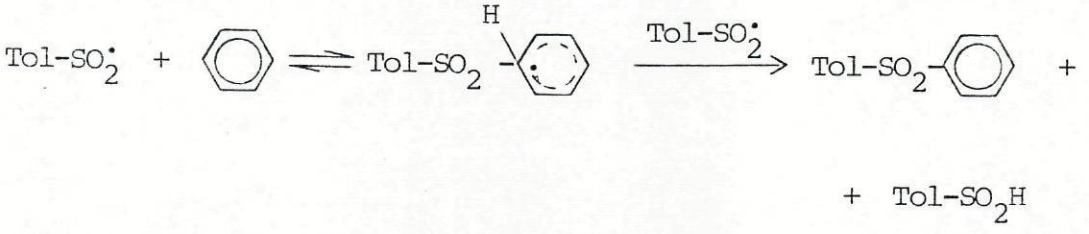
$$\downarrow$$

$$Ph-SO_2-Ph$$

No entanto, os rendimentos da difenilsulfona em benzeno e *p*-xileno são muito próximos (0,05 e 0,03 mol/L e $Ph-N_2-SO_2-Ph$ respectivamente) o que não parece que possa constituir qualquer indicação para a formação da difenilsulfona por ataque do benzeno (solvente).

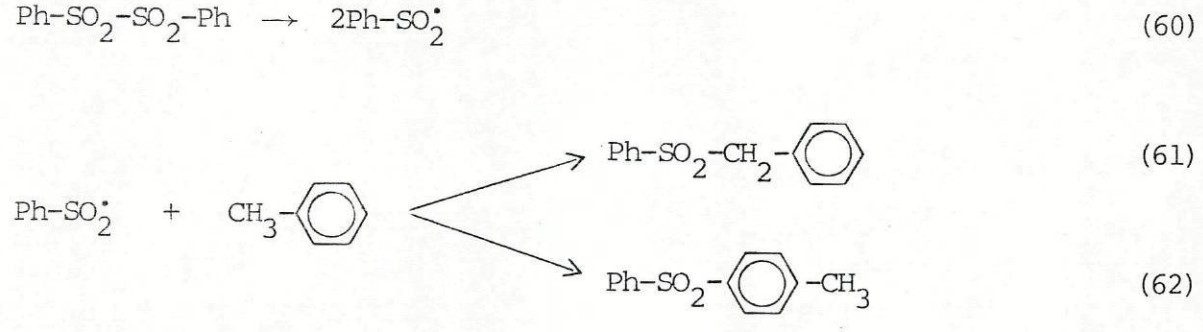
Corrêa, Lindsay e Waters[135] não conseguiram isolar quaisquer sulfonas resultantes do ataque de radicais sulfonilo no núcleo de solventes aromáticos quando geraram radicais sulfonilo a partir de peróxido de benzoílo e dióxido de enxofre em difenilmetano, *p*-xileno, acetofenona, cumeno, decalina e cicloexano. Só isolaram sulfonas derivadas da combinação de radicais sulfonilo com radicais alquilo provenientes do solvente por remoção de hidrogénio ($Ph_2-CH-SO_2-Ph$, $Tol-CH_2-SO_2-Ph$, $Ph-CO-CH_2-SO_2-Ph$). Análogamente, no estudo da decomposição térmica e fotoquímica do iodeto de *p*-toluenossulfonilo, em benzeno, Corrêa e Waters[100] não detectaram fenil-*p*-tolilsulfona, $Ph-SO_2-Tol$, que deveria resultar do ataque de radicais *p*-toluenossulfonilo no núcleo benzénico.

Contràriamente, Kobayshi, Fujii e Minato[104] referem a obtenção de fenil-*p*-tolilsulfona, Ph-SO_2-Tol, com um rendimento < 1%, na decomposição térmica e fotoquímica da *p*-clorofenilazo-*p*-tolilsulfona, *p*-Cl-C_6H_4-N_2-SO_2-Tol, em benzeno, que consideraram ter resultado da reacção dos radicais *p*-toluenossulfonilo com o solvente:



(59)

Análogamente, Kobayshi, Minato e Tanaka[103], além de obterem benzilfenilsulfona, Ph-SO_2-CH_2-Ph (61) na decomposição da difenildissulfona, Ph-SO_2-SO_2-Ph em tolueno, conguiram isolar fenil-*p*-tolilsulfona Ph-SO_2-Tol (62)

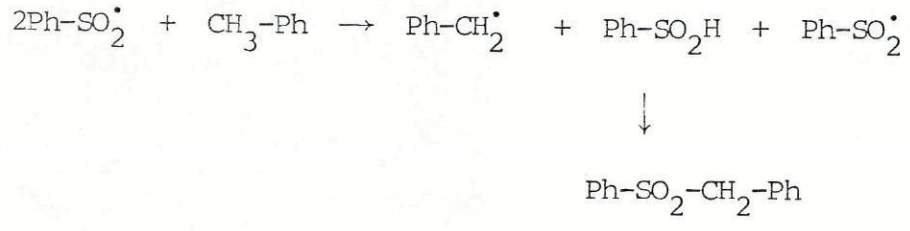


(60)

(61)

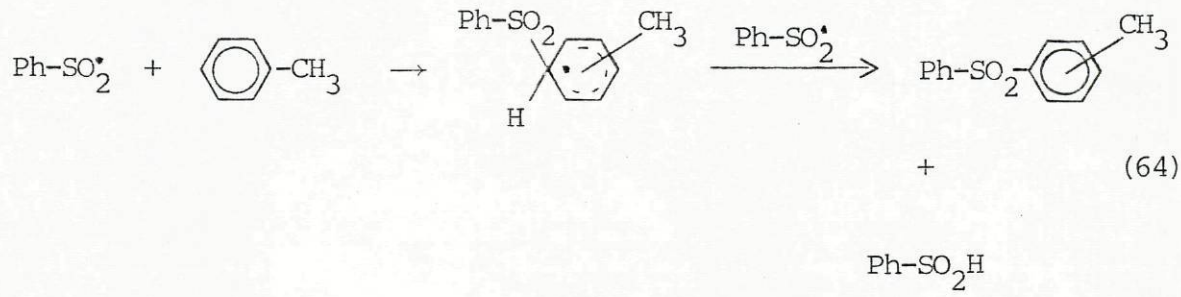
(62)

Apesar disto, o rendimento em benzilfenilsulfona (63) (resultante da combinação de radicais benzenossulfonilo e benzilo)



(63)

foi cerca de três vezes maior do que o rendimento em fenil-*p*-tolilsulfona (64)



(64)

o que significa que a remoção de hidrogênio do tolueno por radicais sulfonilo é mais fácil do que a sua substituição no anel aromático.

Para provarem a natureza homolítica da substituição estes investigadores determinaram a distribuição de isómeros de arilfenilsulfonas em tolueno, anisol e clorobenzeno. A distribuição de isómeros na benzenossulfonação de aromáticos por fotólise da difenildissulfona, $Ph-SO_2-SO_2-Ph$, é do mesmo tipo da obtida na fenilação, e muito diferente do que seria de esperar num processo heterolítico (Tabela 2.5).

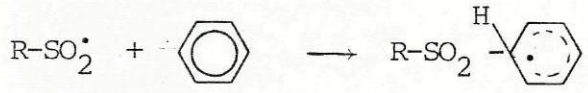
Tabela 2.5 - Distribuição de isómeros de bifenilos substituídos e fenilarilsulfonas produzidas na fotólise de difenilsulfona em arenos

Areno	Distribuição de isómeros (%)					
	$Ph-C_6H_4-X$			$Ph-SO_2-C_6H_4-X$		
	o	*m*	*p*	*o*	*m*	*p*
Ph-Me	32,7	40,0	27,3	31,6	35,8	32,6
PhO-Me	46,6	19,9	33,5	85,3		14,7
Ph-Cl	33,4	35,1	31,5	----	----	----

Os rendimentos são, no entanto, bastante pequenos. Por exemplo, no caso da fotólise da dissulfona, em anisol, o rendimento em produtos de substituição aromática (sulfona *o*, *m* e *p*) foi de 3,2%.

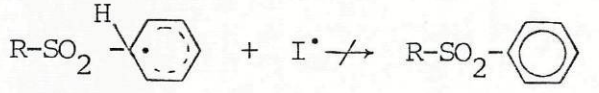
Com base neste trabalho concluíram que os radicais sulfonilo, gerados em solventes aromáticos, são suficientemente reactivos para originarem sulfonas por substituição aromática e sugeriram que a não obtenção de sulfonas na fotólise de iodetos de sulfonilo e na termólise e fotólise de azossulfona se deve, respectivamente, à incapacidade do iodo em remover hidrogénio do radical sulfonilcicloexadienilo (XII)

$$R\text{-}SO_2I \longrightarrow R\text{-}SO_2^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (65)$$



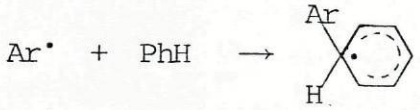
(66)

(XII)



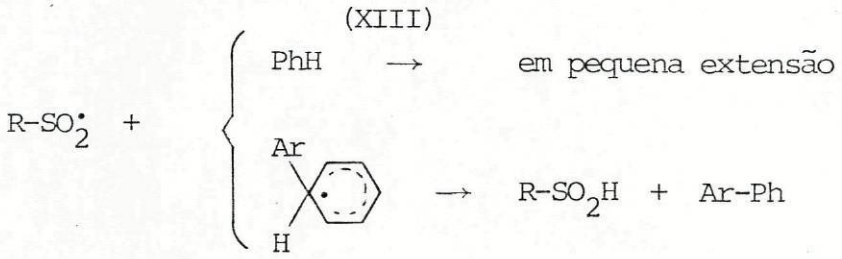
(67)

e ao facto de os radicais sulfonilo reagirem principalmente removendo hidrogénio de radicais arilcicloexadienilo (XIII) formados por ataque de radicais arilo no areno



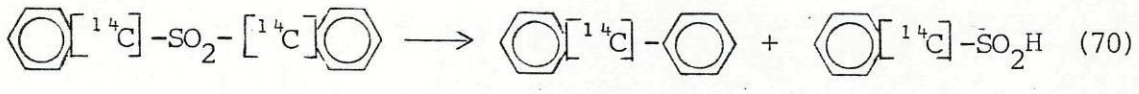
(68)

(XIII)



(69)

Nakai, Furukava e Oae[102] ao realizarem a decomposição fotoquímica de di[1-^{14}C]fenilsulfona (XIV) em benzeno mostraram que os radicais sulfonilo removem mais rápidamente hidrogénio de radicais arilcicloexadienilo do que atacam núcleos aromáticos. Obtiveram como produtos 1-[^{14}C] fenilbenzeno (XV) e ácido 1-[^{14}C] benzenossulfínico (XVI) (70).



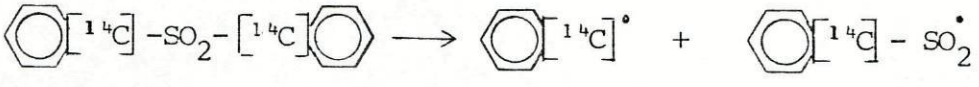
(XIV) (XV) (XVI) (70)

Os resultados estão na Tabela 2.6.

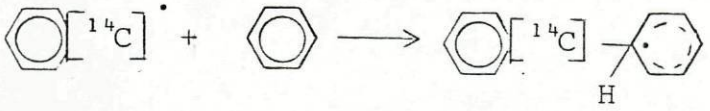
Tabela 2.6 - Actividade dos reagentes e produtos da decomposição fotoquímica da di 1-[^{14}C]-fenilsulfona.

	Difenilsulfona Inicial	Difenilsulfona Recuperada	Bifenilo	Ácido benzenossulfínico
Actividade dpm/mmol	$8,26 \cdot 10^5$	$8,31 \cdot 10^5$ (100,6%)	$3,88 \cdot 10^5$ (47%)	$1,02 \cdot 10^4$
Rendimento	58,7% conversão	41,3%	71%	6,8%

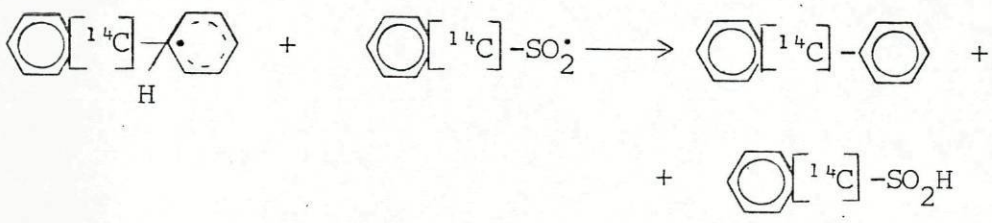
Com base na percentagem da actividade dos produtos e da difenilsulfona recuperada concluiram que os radicais sulfonilo não atacam o núcleo aromático do solvente pois que a sulfona obtida por este processo deveria apresentar uma actividade reduzida o que não se verificou.



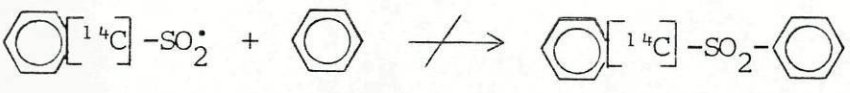
(71)



(72)

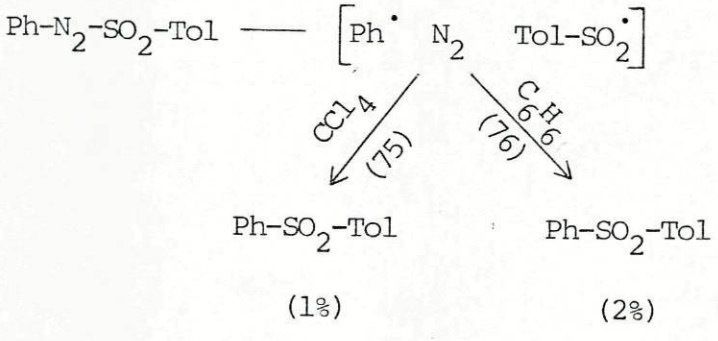


(73)



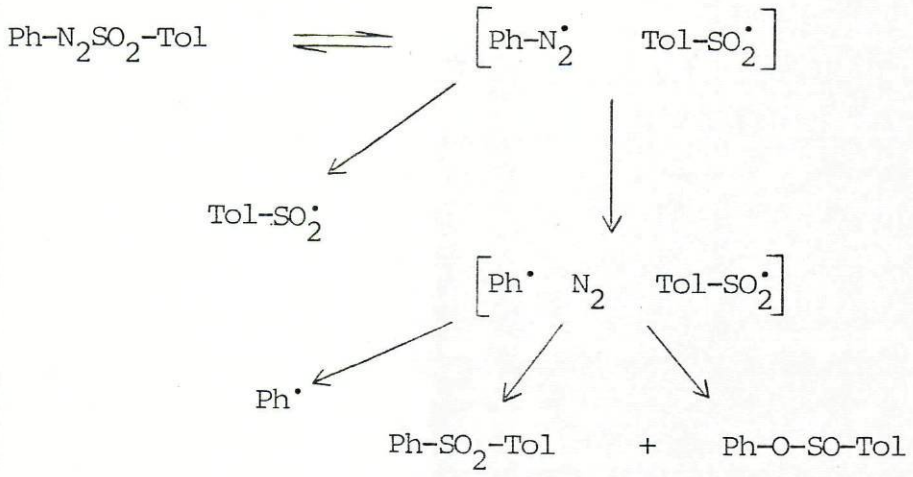
(74)

Outra indicação que evidência a pequena extensão da reacção de substituição homolítica aromática dos radicais *p*-toluenossulfonilo é o facto do rendimento de fenil-*p*-tolilsulfona, $Ph-SO_2-Tol$, obtida na decomposição da fenilazo-*p*-tolilsulfona, $Ph-N_2-SO_2-Tol$, na presença de iodeto de *p*-toluenossulfonilo, $Tol-SO_2I$, ser praticamente independente do solvente (C_6H_6 ou CCl_4)[132]



Isto, no entanto, não exclui a hipótese de se formar uma pequena percentagem de fenil-*p*-tolilsulfona por substituição de radicais sulfonilo no núcleo aromático do solvente (benzeno)

Também o estudo de CIDNP - ^{13}C já referido em 2.4.1 apoia o mecanismo proposto por Corrêa[132] para a decomposição da fenilazo-*p*-tolilsulfona

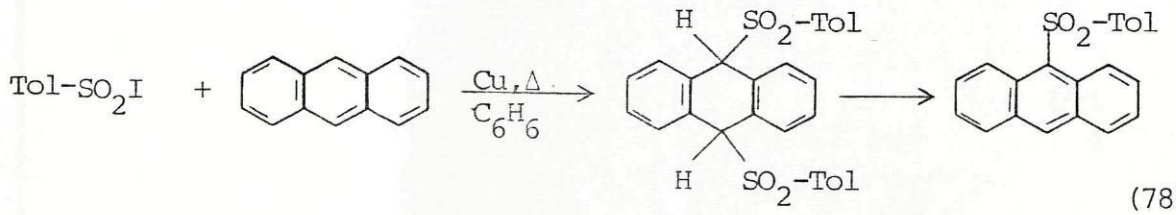


(77)

que mostra que a sulfona resulta essencialmente da combinação de radicais fenilo e *p*-tosilo na gaiola do solvente.

Embora a substituição do benzeno e alquilbenzeno seja uma reacção pouco extensa, o mesmo não sucede com hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (com três ou mais aneis) e halobenzenos. Citam-se os trabalhos de Corrêa e Waters[136] sobre as reacções de radicais sulfonilo com compostos aromáticos polinucleares e de Benati, Canaggi e Zanardi[137] sobre as reacções de arisulfonação de halobenzenos.

Corrêa e Waters[136] verificaram que a reacção de iodeto de tosilo com antraceno, em benzeno e na presença de bronze de cobre, originava o produto de ataque nuclear 9,10-diidro-9,10-di-*p*-toluenossulfonilantraceno (XVII) que seria depois convertido em 9-*p*-toluenossulfonilantraceno (XVIII) possivelmente por acção da análise cromatográfica em coluna de alumina.



(78)

(XVII) (XVIII)

Na ausência de bronze de cobre o rendimento em (XVII) foi menor e obteve-se também o composto (XVIII). Nestas condições sugeriram que o átomo de iodo era o responsável pela remoção de hidrogénio do radical (XIX) pois não conseguiram detectar Tol-SO_2H na mistura de produtos de reacção, mas sim HI (82).

$$Tol\text{-}SO_2I \longrightarrow Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (79)$$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + \text{anthracene} \longrightarrow \underset{\text{(XIX)}}{\text{H, } SO_2\text{-Tol adduct}} \qquad (80)$$

$$Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + \text{H, } SO_2\text{-Tol adduct} \longrightarrow \text{H, } SO_2\text{-Tol, H, } SO_2\text{-Tol adduct} \qquad (81)$$

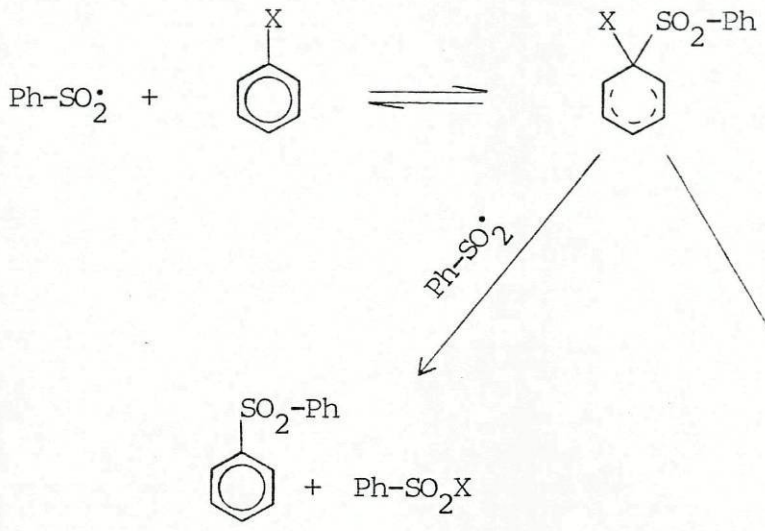
$$I^{\bullet} + \text{H, } SO_2\text{-Tol adduct} \longrightarrow HI + SO_2\text{-Tol anthracene} \qquad (82)$$

No entanto com 9,10-dimetilantraceno e 9-metilantraceno, na persença de bronze de cobre, obtiveram unicamente os produtos de substituição de hidrogénio na cadeia lateral, respectivamente 10-metil-9-antril-*p*-toluenossulfonilmetano e 9-antril-*p*-toluenossulfonilmetano.

Com outros compostos, como naftaceno, benz[*a*]antraceno e fenantreno, só obtiveram produtos de ataque nuclear com um rendimento de 60% para o primeiro.

Benati, Camaggi e Zanardi[137] decompuseram (térmica e fotoquimicamente) iodeto de benzenossulfonilo em benzeno e tolueno nas condições esrimentais semelhantes às usadas por Corrêa e Waters[100]. Para a decomposição em benzeno encontraram cerca de 1% de difenilsulfona, $Ph\text{-}SO_2\text{-}Ph$, e em tolueno ainda cerca de 1% de *o*- *m*- e *p*-ditolilsulfona, $Tol\text{-}SO_2\text{-}Tol$. No entanto, quando os radicais sulfonilo foram gerados a temperaturas mais altas (150-190°C) em cloro-, bromo- e iodobenzeno encontraram apreciáveis quantidades de sulfona, $Ph\text{-}SO_2\text{-}Ph$. Verificaram que a formação de fenilsulfona em clrobenzeno não ocorria à temperatura ambiente e que o seu rendimento, a 150°C, era cerca de 10% o que indica que a reacção que origina os produtos de substituição tem uma energia de activação elevada.

Propuseram dois modos de substituição de halogéneo.



(83)

(84)

Não conseguiram, por análise dos produtos, verificar qual o predominante pois que o $Ph\text{-}SO_2X$ a estas temperaturas é instável.

Determinaram reactividades relativas (k_1/k_2) de cloro-, bromo- e iodobenzeno em reacções de substituição por radicais. Geraram os radicais tosilo por decomposição térmica de di-*p*-tolildissulfona, $Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol$, a 190 °C numa mistura equimolecular de $[^2H_5]$bromobenzeno e cloro- ou iodobenzeno, determinando as quantidades relativas de $[^2H_5]$fenil-*p*-tolilsulfona (XX) e fenil-*p*-tolilsulfona (XXI) formadas.

$$Tol\text{-}SO_2\text{-}SO_2\text{-}Tol \xrightarrow[190\,^{\circ}C]{\Delta} Tol\text{-}SO_2^{\bullet} + \begin{cases} C_6H_5X \xrightarrow{k_1} Tol\text{-}SO_2\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\qquad (XXI) \\ C_6[^2H_5]Br \xrightarrow{k_2} Tol\text{-}SO_2C_6[^2H_5] \\ \qquad\qquad (XX) \end{cases} \qquad (85)$$

X = Cl, I

em que:

$$k_1/k_2 = \frac{\text{Tol-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5}{\text{Tol-SO}_2\text{-C}_6\left[^2\text{H}_5\right]} \qquad (86)$$

obtendo a seguinte ordem de reactividades:

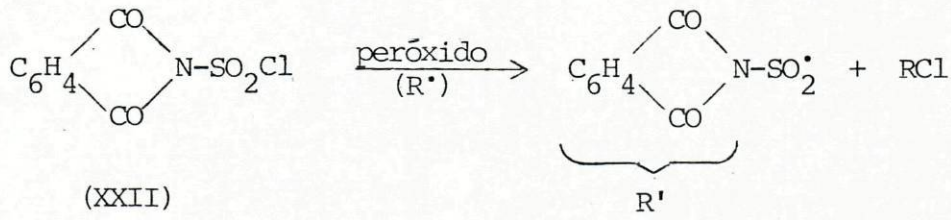
iodobenzeno > bromobenzeno > clorobenzeno
(18,6) (5,9) (1)

Análogamente, por métodos competitivos, determinaram reactividades relativas de bromobenzeno e bromobenzenos substituídos, verificando que a reacção de substituição de bromo era facilitada por substituintes dadores de electrões.

2.4.3 - Reacções de adição de radicais sulfonilo a compostos insaturados

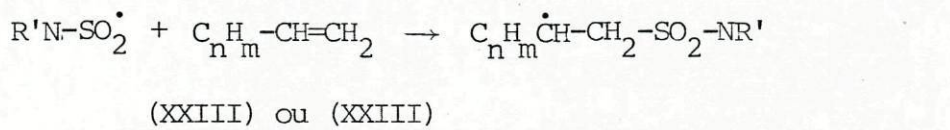
2.4.3.1 - Adições a olefinas

As adições homolíticas de radicais sulfonilo, gerados a partir dos respectivos halogenetos, a olefinas têm sido largamente estudadas. Os primeiros trabalhos que referem a participação de radicais sulfonilo em adições foram realizados por Kharasch e colaboradores[101,138], que estudaram a reacção de N-clorossulfonilftalimida (XXII) com 1-octeno (XXIII) e 1-deceno (XXIII), na presença de peróxido de benzoílo. Obtiveram como produtos principais os aductos (1:1) (XXIV) tendo sido proposto o seguinte mecanismo:



(87)

(XXII)

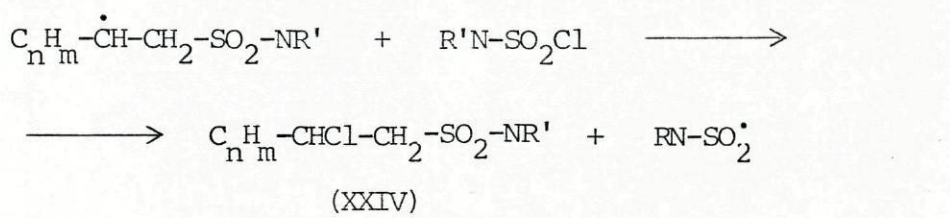


(88)

(XXIII) ou (XXIII)

n = 6,8

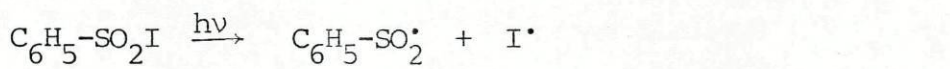
m = 13,17



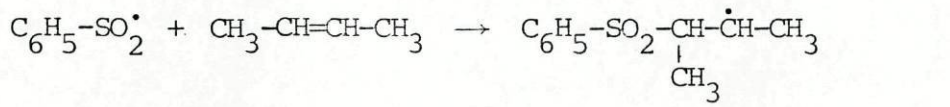
(89)

(XXIV)

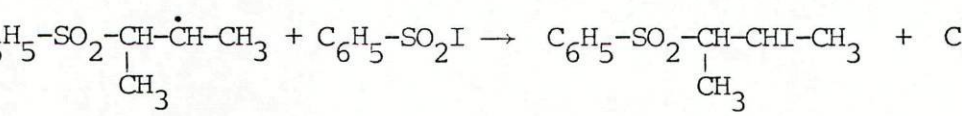
Em 1957 Skell et al[120,139] estudaram a adição fotoquímica de iodeto de benzenossulfonilo a 0°C a (Z)- e (E)-2-buteno e obtiveram o aducto (1:1), 2-benzenossulfonil-3-iodobutano, cuja composição nos dois diastereoisómeros era idêntica quer partissem do (Z)- ou (E)-2-buteno. Propuseram a seguinte sequência de reacções em cadeia:



(90)

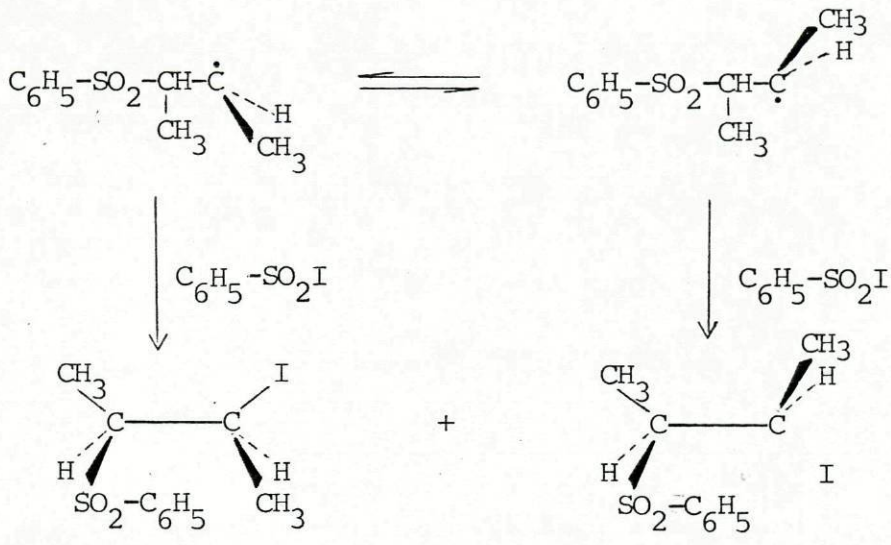


(91)



(92)

em que a isomerização (Z) dos radicais (93) seria mais rápida do que a propagação da cadeia (94)



(93)

(94)

Não detectaram isomerização (*E*)-(*Z*) da olefina inicial, o que significa que a reacção não é reversível.

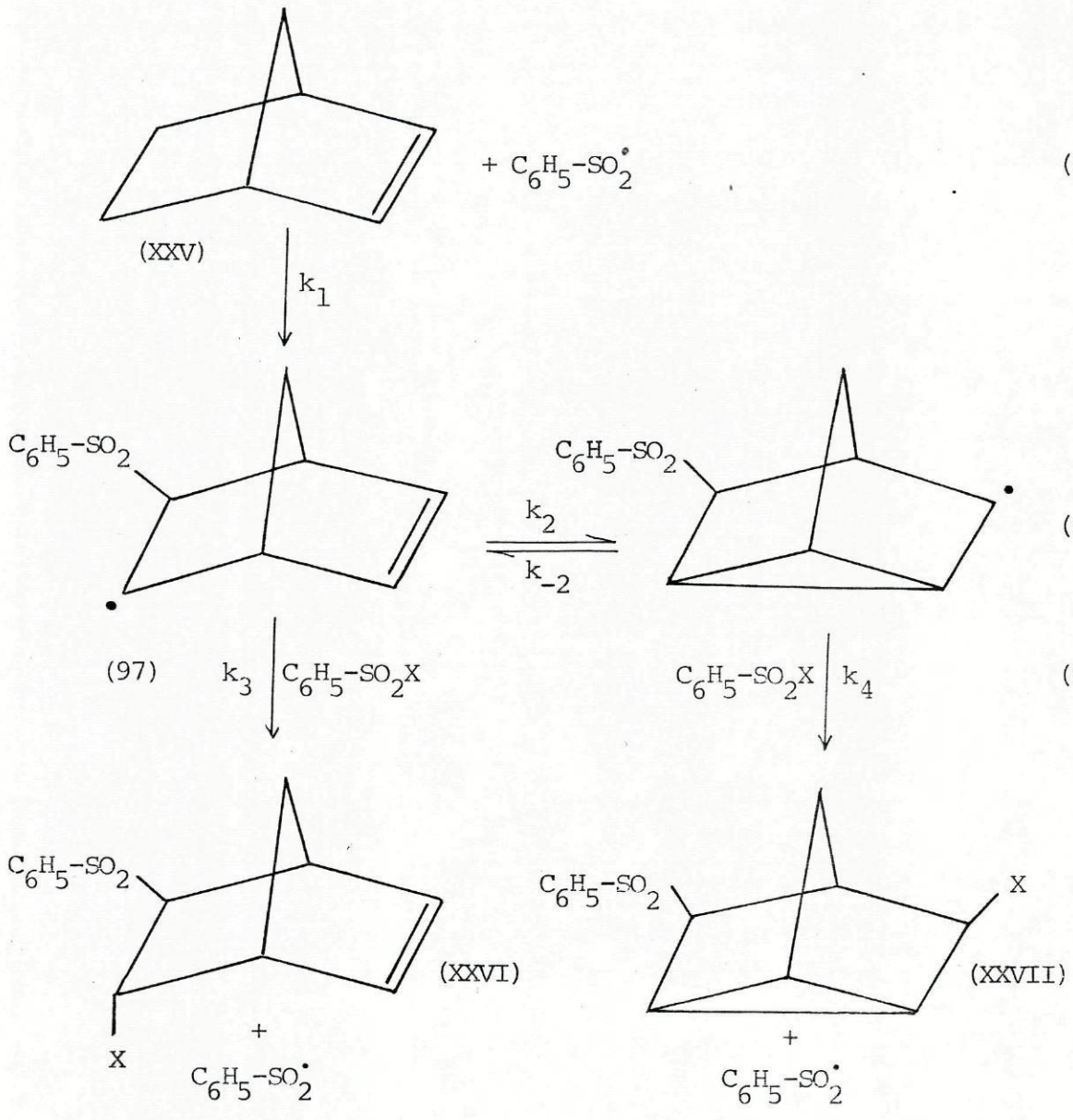
A adição fotoquímica de cloreto, brometo e iodeto de benzenossulfonilo a norbornadieno (XXV) foi estudada por Cristol e Davies[121], que obtiveram misturas de endo-3-halo-exo-5-norborneno-2-il-fenilsulfona (XXVI) e 5-halo-3-nortricililfenilsulfona (XXVII), em que a razão de (XXVI)/(XXVII) dependia de halogento usado. Verificaram que a reacção com o iodeto era mais rápida e com o cloreto ocorria com dificuldade.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Proporções de (XXVI) e (XXVII) na reacção de halogeneto de benzenossulfonilo com norbornadieno

Tipo de aducto	Tempo (h)	Rendimento (%)	(XXVI) (%)	(XXVII) (%)	(XXVI)/(XXVII)
Norbornadieno + Ph-SO_2Cl	56	7,3	5	0,5	0,05
Norbornadieno + Ph-SO_2Br	27	90	33	67	0,5
Norbornadieno + Ph-SO_2I	0	68	83	17	5

Estes resultados foram interpretados com base no seguinte mecanismo:



X = Cl, Br, I

A razão de (XXVI)/(XXVII) aumenta segundo a ordem Cl < Br < I o que significa que a velocidade da reacção de transferência (k_3), aumenta do mesmo modo $k_{3_{Cl}} < k_{3_{Br}} < k_{3_I}$.

Asscher e Vofsi[122] verificaram que a adição de cloretos de sulfonilo aromáticos e alifáticos a olefinas, na presença de cobre (I ou II), ocorria regularmente e com bons rendimentos dando aductos (1:1), tendo proposto o seguinte mecanismo:

$$In^{\cdot} + R\text{-}SO_2Cl \rightarrow InCl + R\text{-}SO_2^{\bullet} \quad (99)$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + CH_2{=}CH\text{-}R' \rightleftharpoons R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R' \quad (100)$$

$$R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\dot{C}H\text{-}R' + CuCl^{+} \rightarrow R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}R' + Cu^{+} \quad (101)$$

$$Cu^{+} + R\text{-}SO_2Cl \rightleftharpoons CuCl^{+} + R\text{-}SO_2^{\bullet} \quad (102)$$

O passo (101) substitui o passo (103)

$$R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R' + R\text{-}SO_2Cl \rightarrow R\text{-}SO_2\text{-}CH_2CHCl\text{-}R' + R\text{-}SO_2^{\bullet} \quad (103)$$

que ocorre na ausência de Cu (I ou II).

O facto dos cloretos de sulfonilo alifáticos não adicionarem a olefinas na presença dos iniciadores habituais pode ser atribuido à sua baixa reactividade no passo (103), pois que na presença de Cu (I ou II) adicionaram rápidamente.

Propuseram que a reacção (102) fosse reversível uma vez que os cloretos de sulfonilo podem ser obtidos de cloretos de diazónio e dióxido de enxofre na presença de cloreto de cobre.

$$C_6H_5\text{-}N_2\text{-}Cl + Cu^{+} \rightarrow C_6H_5^{\bullet} + N_2 + CuCl^{+} \quad (104)$$

$$C_6H_5^{\bullet} + SO_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}SO_2^{\bullet} \quad (105)$$

$$C_6H_5\text{-}SO_2^{\bullet} + CuCl^{+} \rightarrow C_6H_5\text{-}SO_2Cl + Cu^{+} \quad (106)$$

A reversibilidade do passo (100), proposta por estes investigadores, tinha já sido considerada por Walling[140] em estudos de copolimerização de olefinas com dióxido de enxofre.

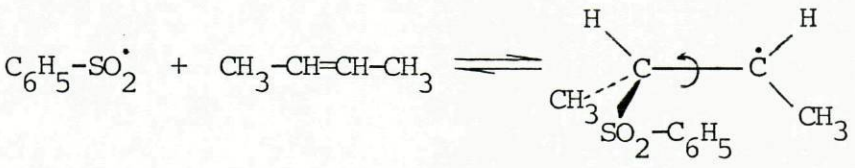
$$\sim\sim CH_2\text{-}CHR\text{-}SO_2^{\bullet} + CH_2{=}CHR \rightleftharpoons \sim\sim CH_2\text{-}\dot{C}HR \qquad (107)$$

Asscher e Vofsi confirmaram a reversibilidade do passo (100) estudando a reacção do 2-buteno com cloreto de benzenossulfonilo. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.8.

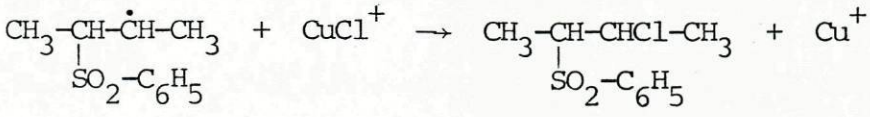
Tabela 2.8 - Reacção entre 2-buteno (0,05 mol) e cloreto de benzenossulfonilo (0,025 mol) a 100°C com cloreto de cobre(II)

Nº	2-Buteno	$CuCl_2$ (% mol)	h	Conversão em aducto (%)	(*E*)-2-buteno depois da reacção (%)
(1)	Z	1	24	14	68
(2)	E	1	24	12	67
(3)	Z	5	24	51	66
(4)	Z	1	8	vestígios	56
(5)	Z	5	8	22	44
(6)	Z	10	8	30	38
(7)	Z	--	24	--	48 1 mol(% estireno)
(8)	Z	--	24	--	36 10 " " "
(9)	Z	--	24	--	18 100 " " "

A isomerização (Z)-(*E*) da olefina via equilibrio (108) parece ser muito mais rápida do que a formação do aducto (109).



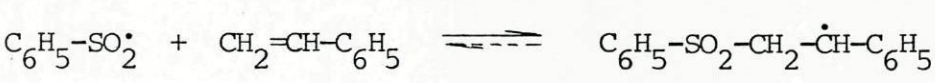
(108)



(109)

Na presença de cloreto de cobre(II) (1% mol), ao fim de 24 horas, os isómeros (Z)- e (E)-2-buteno estão em equilibrio e só 12% dos butenos se convertem em aductos. Um aumento da concentração inicial do cloreto de cobre(II) produz um aumento na velocidade de formação dos aductos e uma diminuição na velocidade de isomerização (Z)-(E) [Tabela 2.8 - (4), (5) e (6)]. Este resultado é uma consequência de um aumento da velocidade da reacção (109) que desloca o equilibrio (108) para a direita.

Os resultados nº (7), (8) e (9), Tabela 2.8, foram obtidos na presença de estireno (em concentrações diferentes). O estireno deve competir com o 2-buteno na adição de radicais benzenossulfonilo,



(110)

originando um radical estabilizado por deslocalização, que deve empedir, em certa extensão, a reversibilidade da reacção (110). Contudo mesmo um grande excesso de estireno (100 mol %) não impede a isomerização (Z)-(E) do 2-buteno.

Truce e Goralski[141] prepararam uma série de (E)-1-ariletenil-2-arilsulfonas (XXIX), com bons rendimentos, por adição de cloreto de arenossulfonilo a estirenos substituídos na presença de cloreto de cobre(II), (111) seguida de desidroalogenação dos aductos 1-aril-1-cloroetil-2-arilsulfona (XXVIII) com trietilamina (112).

$$Ar\text{-}CH{=}CH_2 + Ar'\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{CuCl_2} Ar\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Ar' \qquad (111)$$

(XXVIII)

$$Ar\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Ar' \xrightarrow{Et_3N} \begin{matrix} Ar & & H \\ & C{=}C & \\ H & & SO_2\text{-}Ar' \end{matrix} \qquad (112)$$

(XXIX)

Verificaram, ainda, que a adição de α-toluenossulfonilo (XXX) a estireno originava principalmente cloreto de benzilo e dióxido de enxofre e só 6% de aducto [1-cloro-1-feniletil-2-α-tolilsulfona (XXXI)], o que se deve ao facto de o radical α-toluenossulfonilo se decompor rápidamente, libertando dióxido de enxofre; o radical benzilo é assim formado a uma velocidade (k_1) maior, do que aquela a que adiciona ao estireno (k_e).

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}SO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_1} C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{CuCl_2} C_6H_5\text{-}CH_2Cl \qquad (113)$$

(XXX)

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}SO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_e} C_6H_5\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{CuCl_2}$$

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

(XXXI)

Orochov, Asscher e Vofsi[142,143] estudaram cinéticamente a adição de cloreto de benzenossulfonilo a estirenos substituidos, em que a concentração de Cu(I) foi mantida constante durante a reacção.

$$Ar\text{-}CH{=}CH_2 + 2CuCl_2 \rightarrow Ar\text{-}CHCl\text{-}CH_2Cl + 2CuCl \qquad (114)$$

$$Ph\text{-}SO_2Cl + CuCl \underset{}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Ph\text{-}SO_2^{\bullet} + CuCl_2 \qquad (115)$$

$$Ph\text{-}SO_2^{\bullet} + Ar\text{-}CH{=}CH_2 \underset{}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Ph\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}Ar \qquad (116)$$

$$Ph\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}Ar + CuCl_2 \xrightarrow{k_4} Ph\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}Ar + CuCl \qquad (117)$$

O estireno reduz o cloreto de cobre(II) em solventes não aquosos[144]. A adição em presença de excesso de estireno faz com que durante a reacção o cobre se mantenha no estado de oxidação (I). Nestas condições, o passo determinante da velocidade da sequência das reacções em cadeia é o passo (115), o único que não envolve radical como reagente.

Assim, verificaram de facto que os substituintes não afectavam praticamente a velocidade da adição e não existia qualquer relação com os valores σ de Hammett (Tabela 2.9).

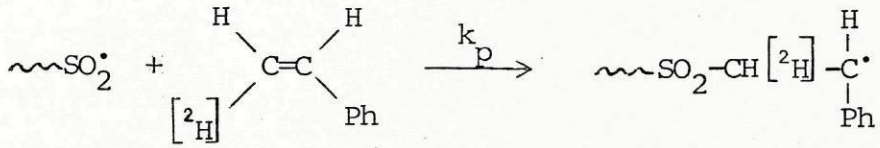
Tabela 2.9 - Velocidades específicas para a adição de cloreto de benzenossulfonilo a estirenos substituídos (acetonitrilo, 110°C)

R	$10^{-2}k/min^{-1}$	σ (Hammett)
p-Me	1,25	-0,17
H	1,15	0
p-Cl	1,20	0,23
m-Cl	1,25	0,37
m-NO_2	1,00	0,71

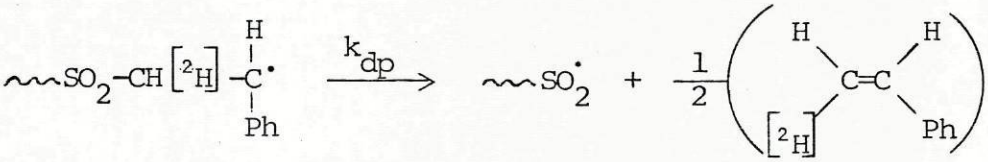
$\left|\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2\right| = 1\underline{M}$; $\left|\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{Cl}\right| = 0{,}5\underline{M}$; $\left|CuCl_2\right| = 2\cdot10^{-3}\underline{M}$

No entanto, o β-metilestireno apresenta uma velocidade de adição muito baixa comparado com a do estireno, o que indica que nestas condições o passo (115) não é o determinante da velocidade.

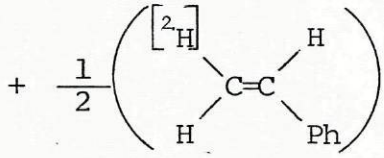
A reversibilidade da adição de radicais sulfonilo a ligações duplos foi evidenciada mais tarde por Iino, Thoi, Shioya e Matsuda[145] no estudo da copolimerização de estireno e dióxido de enxofre. Realizaram a polimerização de (Z)-β-deuterioestireno (XXXII) com dióxido de enxofre num tubo de RMN usando como iniciador azoisobutironitrilo (AIBN).



(Z)-β-Deutério-estireno (XXXII) (XXXIII) (118)



(XXXII) (Z) (119)



(XXXIV) (E)

Se ocorrer a reacção (119) de despropagação do radical estirilo em crescimento (XXXIII) [que se forma por adição dum radical sulfonilo a (Z)-β-deuterioestireno reacção (118)], então a isomerização (E)-(Z) do (Z)-β-deuterioestireno (XXXII) deve ter lugar. Os espectros de RMN obtidos mostraram que, de facto, a despropagação ocorre. Antes da polimerização só obtiveram os si

nais correspondentes ao protão β do isómero (Z) e aos protões do AIBN. A formação do (E)-β-deuterioestireno (XXXIV), durante a copolimerização, foi confirmada pelo aparecimento do sinal correspondente ao protão β do isómero (E). A hipótese de isomerização (Z)-(E) sem envolver o intermediário $SO_2-CH_2-\dot{C}H-Ph$ foi excluída, uma vez que o isómero (E) não se formou durante a reacção do composto (XXXII) com SO_2 a 50°C, sem iniciador de polimerização.

Verificaram ainda que tanto a velocidade de isomerização (R_{iso}) como a de polimerização (R_p) aumentavam com a temperatura, mas a primeira aumentava mais do que a segunda, verificando que

$$(R_{iso}/R_p)_{65^0C} / (R_{iso}/R_p)_{50^0C} \simeq 2 \qquad (120)$$

Isto significa que a despropagação tem uma energia de activação mais alta e, por isso, a baixas temperaturas a despropagação pode ser desprezada.

Contràriamente, Takahara, Iino e Matsuda[146] consideraram que a reacção de adição de radicais sulfonilo (122), (gerados fotoquìmicamente dos respectivos iodetos) a vários monómeros vínilicos era irreversível e ocorria de acordo com a seguinte sequência de reacções em cadeia:

$$R-SO_2I \xrightarrow{h\nu} RSO_2^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad (121)$$

$$R-SO_2^{\bullet} + CH_2=CR'R'' \xrightarrow{k_1} R-SO_2-CH_2-\dot{C}(R')R'' \qquad (122)$$

$$R-SO_2-CH_2-\dot{C}(R')\,R'' + RSO_2I \xrightarrow{k_p} R-SO_2-CH_2-C(R')R''I + RSO_2^{\bullet} \qquad (123)$$

Determinaram reactividades relativas (k_2/k_1) de adição de iodeto de benzenossulfonilo à vários pares de monómeros vínilicos, M_1 e M_2, em que M_1 = estireno, usando a seguinte expressão:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\log (M_{2,0}/M_2)}{\log (M_{1,0}/M_1)} \qquad (124)$$

Os resultados da competição entre estireno e *p*-metilestireno estão nas Tabelas 2.10 e 2.11.

Com base nestes resultados concluiram que a reacção (122) era irreversível, uma vez que k_2/k_1 (Tabelas 2.10 e 2.11) se mantem constante para cada par de monómeros e para diferentes concentrações de Ph-SO_2I. Se a reacção (122) fosse reversível em grande extensão, os valores de k_2/k_1 deviam depender da concentração do iodeto.

Tabela 2.10 - Reactividades relativas (k_2/k_1) de adição de iodeto de benzenossulfonilo a estireno M_1 e *p*-metilestireno M_2, (tolueno, 0 °C)

$\lvert M_1 \rvert_0$ (mol/L)	$\lvert M_2 \rvert_0$ (mol/L)	$\frac{\lvert M_2 \rvert_0}{\lvert M_1 \rvert_0}$	$\lvert Ph\text{-}SO_2I \rvert_0$ (mol/L)	k_2/k_1
0,084	0,265	3,15	0,214	1,60
0,127	0,128	1,01	0,214	1,70
0,322	0,094	0,29	0,214	1,73
0,143	0,106	0,74	0,171	1,78
0,153	0,135	0,88	0,144	1,81
0,127	0,128	1,01	0,105	1,63
0,124	0,121	0,98	0,104	1,66
0,124	0,121	0,98	0,104	1,69
0,137	0,113	0,82	0,078	1,89
0,122	0,104	0,85	0,056	1,63
0,181	0,113	0,62	0,055	1,86

Tabela 2.11 - Reactividades relativas (k_2/k_1) de adição de iodeto de benzenossulfonilo a vários monómeros M_1 e M_2 (tolueno, a 0 °C)

M_1	M_2	Nº de experiências (a)	$k_2/k_1 \pm d$ (b)
Estireno	α-Metilestireno	3	3,21±0,29
	p-Metilestireno	9	1,72±0,10
	Metacrilato de *t*-butilo	3	0,14±0,02
	Metacrilato de isopropilo	4	0,10±0,01
Metacrilato de metilo	Metacrilato de *t*-butilo	2	2,01±0,05
	Metacrilato de isopropilo	3	1,20±0,10
Acetato de vinilo	Metacrilato de metilo	3	9,83±0,37
	Acrilato de metilo	3	1,57±0,08
	Acrilonitrilo	2	0,73±0,08
	1-Hexeno	3	2,49±0,17

a) $|Ph\text{-}SO_2I|_0$ varia de 0,046 a 0,302 mol/L

b) Desvio padrão

Como já se referiu, também Skell e McNamara[139], na adição de iodeto de benzenossulfonilo a 2-buteno, não encontraram isomerização da olefina inicial durante a reacção.

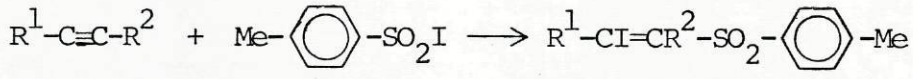
O estudo das reactividades relativas da adição de iodetos de arenossulfonilo a estirenos substituídos foi realizado por Corrêa e Waters[32] e por Corrêa, Fleming, Oliveira e Gonçalves[33] no princípio dos anos setenta, (já citado no capítulo 1.3.3.2).

Os iodetos de sulfonilo adicionam homoliticamente a alenos[147-149]. O mecanismo proposto para estas adições é idêntico ao das adições a outras olefinas.

A adição fotoquímica dos iodetos de sulfonilo a alenos ocorre rápidamente, originando um só tipo de aducto (1:1), resultante do ataque central (C=C=C) do radical sulfonilo, excepto no caso do 1,2-propadieno em que se obtêm dois tipos de aductos, resultantes do ataque dos radicais sulfonilo em ambas as posições (central e terminal do aleno).

2.4.3.2 - Adições a acetilenos

As adições de halogenetos de sulfonilo a acetilenos têm sido muito menos estudadas do que as adições a olefinas. O primeiro trabalho que refere este tipo de adições foi realizado por Amiel[150] em 1966. Truce e Wolf[147] em 1969 citam a adição fotoquímica do iodeto de *p*-toluenossulfonilo a vários acetilenos, obtendo aductos (1:1) (XXXV) com bons rendimentos.



(125)

(XXXV)

Os resultados estão apresentados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 - Rendimento dos aductos resultantes da adição de iodeto de *p*-toluenossulfonilo a acetilenos (125)

R^1	R^2	Rendimento (%)
Ph	H	87
Bu^t	H	84
C-Hex	H	64
Ph-CO	H	83
Et	Et	84
Ph	Cl	79
Ph	Ph	35

Verificaram que os aductos (XXXV) apresentavam a configuração (*E*) excepto para o *t*-butilacetileno em que ambos os isómeros (*Z*) e (*E*) foram obtidos.

Em 1971 estes investigadores[151] alargaram o estudo das adições fotoquímicas de iodetos de sulfonilo a acetilenos, utilizando iodetos de sulfonilo e acetilenos aromáticos e alifáticos. Os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas 2.13 e 2.14 e mostram que os acetilenos com substituintes atraídores de electrões parece tenderem a dar menores rendimentos de aducto.

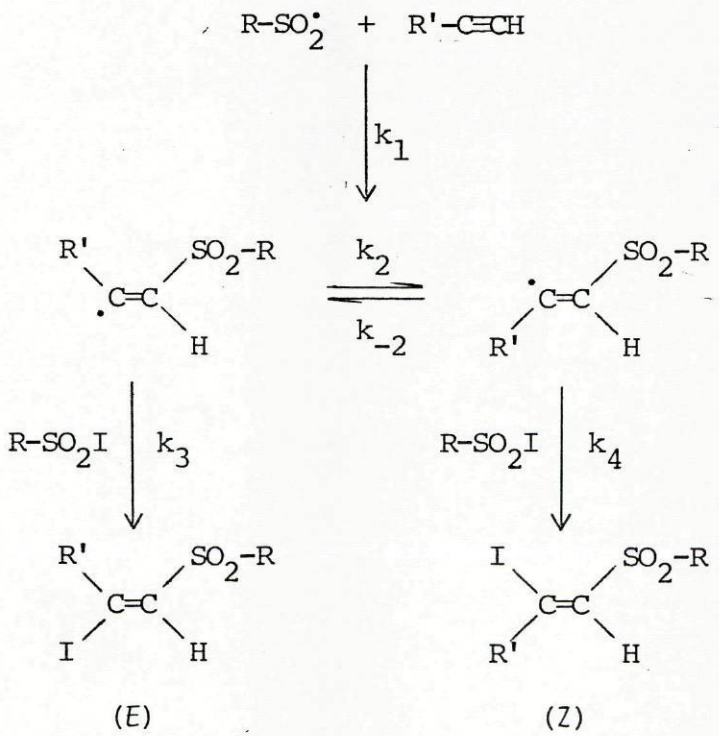
Tabela 2.13 - Rendimentos dos aductos do iodeto de *p*-toluenossulfonilo a acetilenos (em éter ou benzeno)

Acetileno	Rendimento (%)
Ph-C≡CH	87
c-Hex-C≡CH	74
Ph-CO-C≡CH	83
C_2H_5-O-CO≡CH	32
NC-C≡CH	16
p-NO_2-C_6H_4-C≡CH	68
Bu^n-C≡CH	82
p-CH_3-C_6H_4-S-C≡CH	80
i-Pr-C≡CH	69
n-Hex-C≡CH	74
Bu^t-C≡CH	86
Ph-C≡C-Ph	35
Ph-C≡C-Cl	79
Et-C≡C-Et	84

Tabela 2.14 - Rendimento dos aductos de iodetos de alcanossulfonilo a acetilenos (em éter ou benzeno)

Acetileno	Iodeto	rendimento (%)
Ph-C≡CH	Me-SO_2I	73
Et-C≡C-Et	Me-SO_2I	24
Ph-C≡CH	Et-SO_2I	80
Bu-C≡CH	Et-SO_2I	44
Ph-C≡CH	Pr^i-SO_2I	53
Ph-C≡CH	Bu^t-SO_2I	15

Todos os aductos foram obtidos na configuração (*E*) excepto o aduc to do *t*-butilacetileno com o iodeto de *p*-toluenossulfonilo, que apresentava os dois isómeros (*E*) e (*Z*). Interpretaram estes resultados de acordo com o seguinte mecanismo:



em que a transferência de cadeia pelo iodeto de sulfonilo (k_3) é muito mais rápida do que a isomerização do radical vinilo intermediário (k_2). Por espectroscopia de RMN identificaram os aductos (o aducto 2-fenil-2-iodoetenil-metilsulfona foi analisado por difracção de rais X) e os produtos resultantes da sua redução com zinco e ácido acético, (Z)-etenilsulfonas ($R'-CH=CH-SO_2R$), concluindo que a adição era *trans*, originando aductos (*E*).

A adição de cloreto de benzenossulfonilo ao fenilacetileno[152], catalisada por cobre (na presença de $Et_3N^+HCl^-$), origina aductos (1:1) (XXXVI)

$$C_6H_5-CH\equiv CH + C_6H_5-SO_2Cl \xrightarrow{CuCl_2} \underset{(XXXVI)}{C_6H_5-ClC=CH-SO_2-C_6H_5} \qquad (128)$$

A adição de cloretos de sulfonilo a acetilenos, catalisada por cobre, foi posteriormente estudada por Amiel[153], que utilizou acetileno e cloretos de sulfonilo alifáticos e aromáticos obtendo aductos (1:1) [β-cloroetenilsulfonas (XXXVII)] com bons rendimentos. O mecanismo proposto para a adição, em que o cobre actua como agente de transferência de átomos de cloro, foi o seguinte:

$$R-SO_2Cl \rightarrow R-SO_2^{\bullet} \qquad (129)$$

$$R-SO_2^{\bullet} + HC\equiv C-R' \rightarrow R-SO_2-CH=\dot{C}-R' \qquad (130)$$

$$R-SO_2-CH=\dot{C}-R' + CuCl \rightarrow \underset{(XXXVII)}{R-SO_2-CH=CCl-R'} + CuCl \qquad (131)$$

$$CuCl + R-SO_2Cl \rightleftharpoons CuCl_2 + R-SO_2^{\bullet} \qquad (132)$$

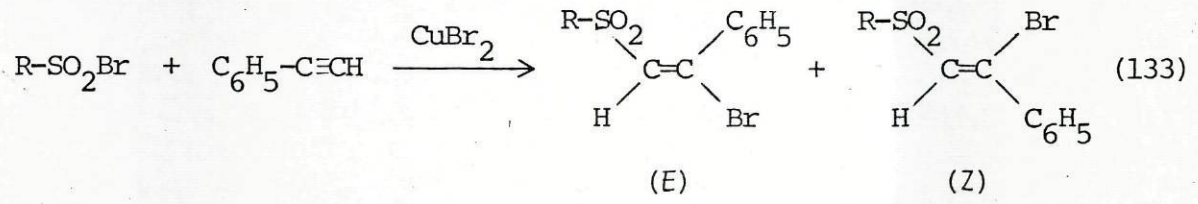
Estudou também a estereoquímica da adição, em acetonitrilo, na presença de $CuCl_2$ e cloreto de trietilamónio, analisando os aductos por espectroscopia de UV e RMN. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.15[153a)]

Tabela 2.15 - Isómeros (*E*) e (*Z*) dos aductos resultantes da adição de cloretos de sulfonilo a acetilenos

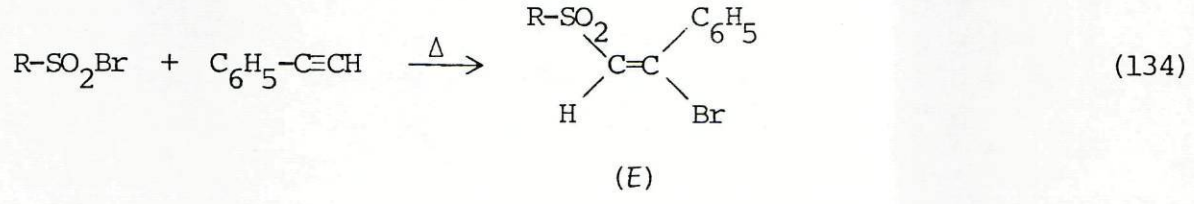
Acetileno	Cloreto	(%)	(%)	Conversão (%)
Ph-C≡CH	Ph-SO_2Cl	72	12	--
Ph-C≡CH	Me-SO_2Cl	65	10	--
Ph-C≡C-Ph	*p*-Me-C_6H_4-SO_2Cl	53	47	80

Verificou, ainda, que na adição de diferentes cloretos de sulfonilo ao fenilacetileno[153b)], o rendimento nos isómeros (*E*) e (*Z*) dos aductos dependia do solvente usado na reacção de adição. Assim, em solventes polares, predomina a adição *trans* conduzindo a aductos (*E*) e em solventes de baixa polaridade a adição *cis* é preferida, originando aductos (*Z*).

Mais tarde, Amiel[154] estudou a adição, catalizada por cobre (133), de brometos de sulfonilo (metano, benzeno e *p*-tolueno) ao fenilacetileno e encontrou misturas (*E*) e (*Z*) de aductos (1:1). Contudo, estas mesmas adições inicidadas tèrmicamente (134) conduziram exclusivamente a aductos (*E*). Os aductos foram identificados por RMN.



(*E*) (*Z*) (133)



(*E*) (134)

R = CH_3, C_6H_5, *p*-CH_3-C_6H_4

As adições de brometos de sulfonilo, catalisadas por cobre, foram realizadas nas mesmas condições das adições dos cloretos; verificou que as reacções com brometos eram mais rápidas do que as dos cloretos. Mas, a adição iniciada têrmicamente ocorria mais lentamente.

Verificou também que a disidrobromação dos aductos (1:1) com trietilamina originava sulfonas acetilénicas ($R-SO_2-C\equiv C-C_6H_5$), quer fosse feita a partir dos aductos (*Z*) quer a partir dos aductos (*E*), sendo, no entanto, mais difícil com estes últimos (em que H e Br se encontram em posição *cis*). Contràriamente, os aductos (*E*) resultantes da adição de cloretos de sulfonilo a acetilenos não sofrem desidrocloração por acção da trietilamina.

Na síntese de sulfonas insaturadas a partir de halogenetos de sulfonilo e acetilenos, há vantagem em usar os brometos de sulfonilo, porque são mais estáveis do que os iodetos análogos, e simultâneamente, mais reactivos do que os correspondentes cloretos.

P A R T E II

ADIÇÃO FOTOQUÍMICA DE HALOGENETOS DE SULFONILO A ACETILENOS

1 - ADIÇÃO DE IODETO DE TOSILO A FENILACETILENOS E ESTIRENOS SUBSTITUÍDOS

1.1 - Introdução

Os iodetos de sulfonilo adicionam ràpidamente a acetilenos, em condições suaves, originando produtos de adição 1:1 com bons redimentos.

Para estudar as relações existentes entre a estrutura dos fenilacetilenos e a respectiva reactividade em relação aos radicais sulfonilo, é necessário, antes de comparar as velocidades de adição, estudar cada uma das reacções em separado.

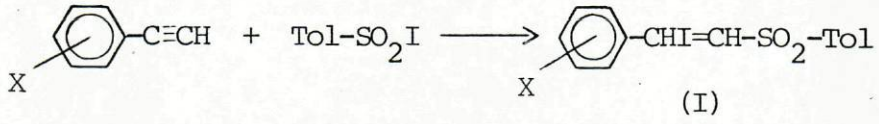
Há que caracterizar os produtos de adição e mostrar que a adição é homolítica.

Como se referiu, já Truce e Wolf[151] estudaram algumas adições deste tipo, embora não tenham efectuado quaisquer estudos de reactividades relativas.

Apresentam-se seguidamente várias adições de iodetos de tosilo a diferentes fenilacetilenos e estirenos substituídos.

1.2 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metil-, *p*-metoxi-, *p*-nitro-, *p*-cloro e *m*-nitrofenilacetileno

As adições de iodeto de tosilo aos vários fenilacetilenos substituídos foram realizadas em benzeno ou éter etílico, à temperatura ambiente, na presença de uma fonte de luz visível durante 15-20 minutos. Usaram-se quantidades equimoleculares do acetileno e do iodeto e obtiveram-se os aductos (1:1) (I) com bons rendimentos.



(I) (1)

O efeito da presença de oxigénio foi avaliado na adição a *p*-cloro e a *p*-metilfenilacetileno, tendo-se verificado que o rendimento da reacção não se alterava significativamente (Tabela 1.1). Por esta razão, as restantes adições foram realizadas sem quaisquer precauções de exclusão de oxigénio da mistura em reacção.

Na Tabela 1.1 apresentam-se os rendimentos da adição de iodeto de tosilo a vários fenilacetilenos, X-C_6H_4-C≡CH (X = *p*-MeO, *p*-Me, *p*-Cl, *p*-NO_2 e *m*-NO_2). O solvente usado foi benzeno, excepto para a adição a *p*-metoxifenilacetileno, em que se usou éter etílico.

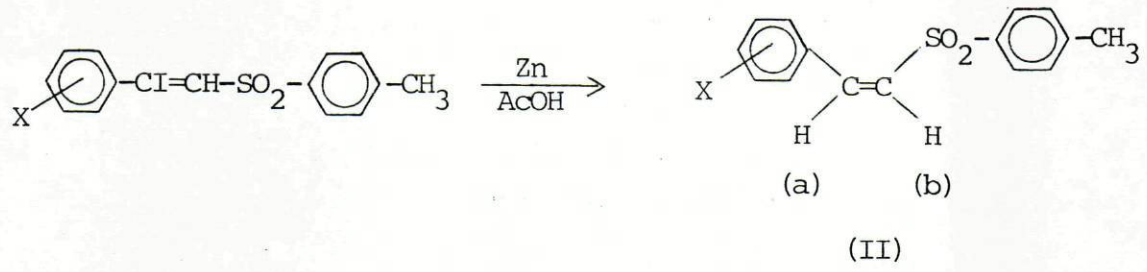
Tabela 1.1 - Rendimento e ponto de fusão dos aductos do iodeto de tosilo a fenilacetilenos substituídos, X-C_6H_4-C≡CH

X	Sob ar	p.f. (°C)	Sob atmosfera de N_2
p-Me	92%	102-103	90%
p-Cl	89%	139-140	90%
p-MeO	89%	109-110	---
m-NO_2	89%	157-158	---
p-NO_2	80%	194-195 (decomp.)	---

Verificou-se que, por este processo, as 2-aril-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfonas (I) se obtêm fàcilmente e com bons rendimentos.

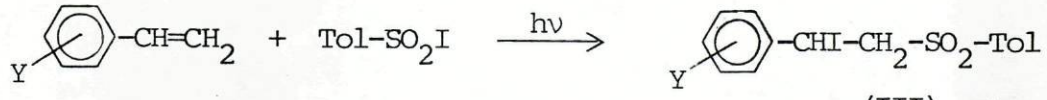
A caracterização estrutural dos aductos foi feita directamente e por transformação em derivados, por IV e RMN.

Os aductos, reduzidos com zinco e ácido acético glacial (2), deram os derivados desalogenados (II) (Z)-2-ariletenil-*p*-tolilsulfonas.



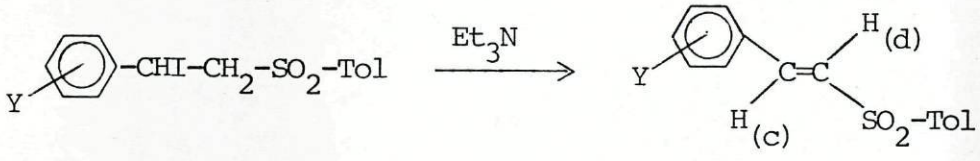
(II)

A estrutura destes compostos foi estabelecida por IV e RMN e por comparação com os isômeros (*E*), (IV), obtidos por desidroíodação dos produtos da adição (1:1), (III), do iodeto de tosilo aos correspondentes estirenos substituídos.



(3)

(III)



(4)

(*E*) (IV)

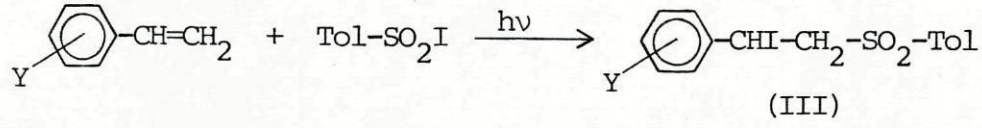
Na Tabela 1.2 apresentam-se os rendimentos obtidos na redução dos vários aductos e a comparação dos valores J_{ab} e J_{cd}.

Tabela 1.2 - Rendimentos da redução dos aductos (I), p.f. e constantes de acoplamento [(J_{ab}) para oa protões (a) e (b) em (II) e (J_{cd}) para os protões (c) e (d) em (IV)]

Composto II				
X	Rendimento (%)	p.f. (°C)	J_{ab} (Hz)	J_{cd} (Hz)
p-MeO	76	61-62	12	--
p-Me	56	99-101	12	16
p-Cl	74	53-54	12	16
m-NO_2	óleo impuro	---	12	16
p-NO_2	---	---	--	--

1.3 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metil-, *m*-nitro- e *p*-cloroestireno

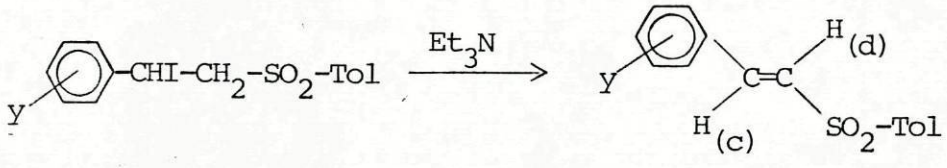
A adição fotoquímica de iodeto de tosilo a estirenos ocorre rapidamente e conduz a bons rendimentos em aductos (1:1), 2-aril-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona (III). Os aductos de *p*-cloro, *p*-metil e *m*-nitroestireno foram obtidos à temperatura ambiente, sob a acção da luz visível, durante 10-15 minutos.



(III) (3)

Estes aductos foram caracterizados por IV e RMN, como se descreve em pormenor na parte experimental.

Os aductos (III) foram desidroiodados com trietilamina, obtendo-se os isómeros (*E*) -2-ariletil-*p*-tolilsulfona (IV) cuja estrutura foi confirmada por IV e RMN.



(*E*) (IV)

J_{cd} = 16 Hz

J_{cd} (*Z*) deveria ser de 12 Hz[155]

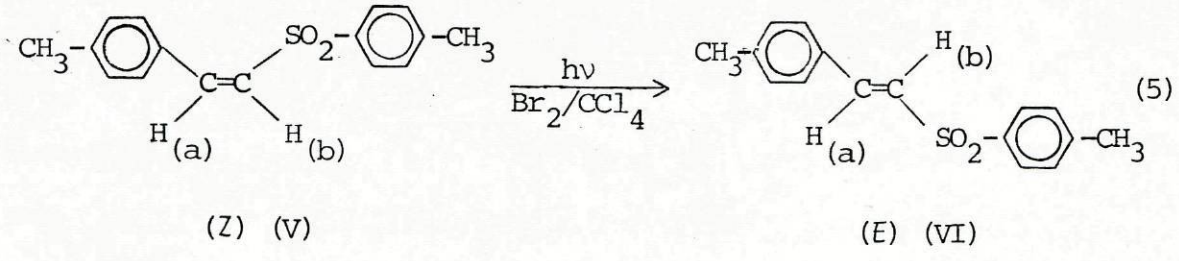
Na Tabela 1.3 estão os rendimentos nos compostos (III) e (IV), os respectivos p.f. e as constantes de acoplamento, J_{ad}, para os protões (e) e (d).

Tabela 1.3 - Rendimentos para os aductos (III) e para os compostos (IV) e respectivos p.f.. Constantes de acoplamento J_{cd} para os protões (c) e (d) dos compostos (IV)

	Aductos (III)		Compostos (IV)		
Y	Rend. (%)	p.f. (°C)	Rend. (%)	p.f. (%)	J_{cd} (Hz)
p-Me	82	99-100	78	148-149	16
p-Cl	93	104-105	64	147-148	16
m-NO_2	93	133-134	68	137-138	16

1.4 - Isomerização de (Z)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona a (E)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona

A isomerização foi conseguida por tratamento do isómero (Z), (V), em tetracloreto de carbono, com uma solução a 5% de bromo no mesmo solvente sob a acção da luz visível, durante 1 hora. A isomerização foi confirmada pela alteração das constantes de acoplamento, J_{ab}, em RMN.



(5)

(Z) (V) (E) (VI)

Esta isomerização vem confirmar a estereoquímica dos aductos com fenilacetilenos.

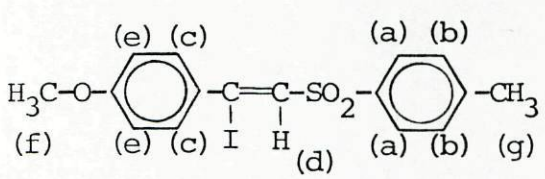
1.5 - Pormenores experimentais

1.5.1 - Adição de iodeto de tosilo a fenilacetilenos substituídos

1.5.1.1 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metoxifenilacetileno

Num matrás de 250mL dissolveu-se *p*-metoxifenilacetileno (2,40g; 18,2 mmol) em éter etílico seco (100mL). À solução obtida adicionou-se iodeto de tosilo (5,13g; 18,1 mmol). Rolhou-se o matrás, introduziu-se num goblé de vidro de 1L (vazio) e irradiou-se lateralmente (lâmpada de mercúrio de alta pressão, Philips tipo HP/T-250W) durante 20 minutos. Durante este período depositou-se um sólido claro; a solução, que apresentava incialmente uma côr amarela, passou depois a vinosa (iodo). Por cromatografia de camada fina verificou-se que o iodeto de tosilo e o fenilacetileno reagiram totalmente. Concentrou-se a mistura a cerca de 50mL, obtendo-se maior quantidade de sólido branco cristalino (A), que foi recolhido, lavado com éter etílico, seco ao abrigo da luz e analisado por IV e RMN (6,29g; p.f.= 108-109°C). O filtrado foi concentrado, dando mais 0,38g de sólido (B) (p.f.= 107-108°C) cujo espectro de IV era idêntico ao do sólido (A). Os dois sólidos foram combinados (total 6,67g). Os espectros de IV e RMN mostraram que se tratava do aducto esperado. O rendimento da adição foi de 89%. O aducto, depois de cristalizado de etanol, apresentava p.f.= 109-110°C.

A análise do composto por RMN[155-157] em clorofórmio deuterado confirmou a estrutura seguinte:



O espectro está representado na Figura 1.1; as suas características resumem-se na Tabela 1.4. A posição dos dupletos, em que a intensidade

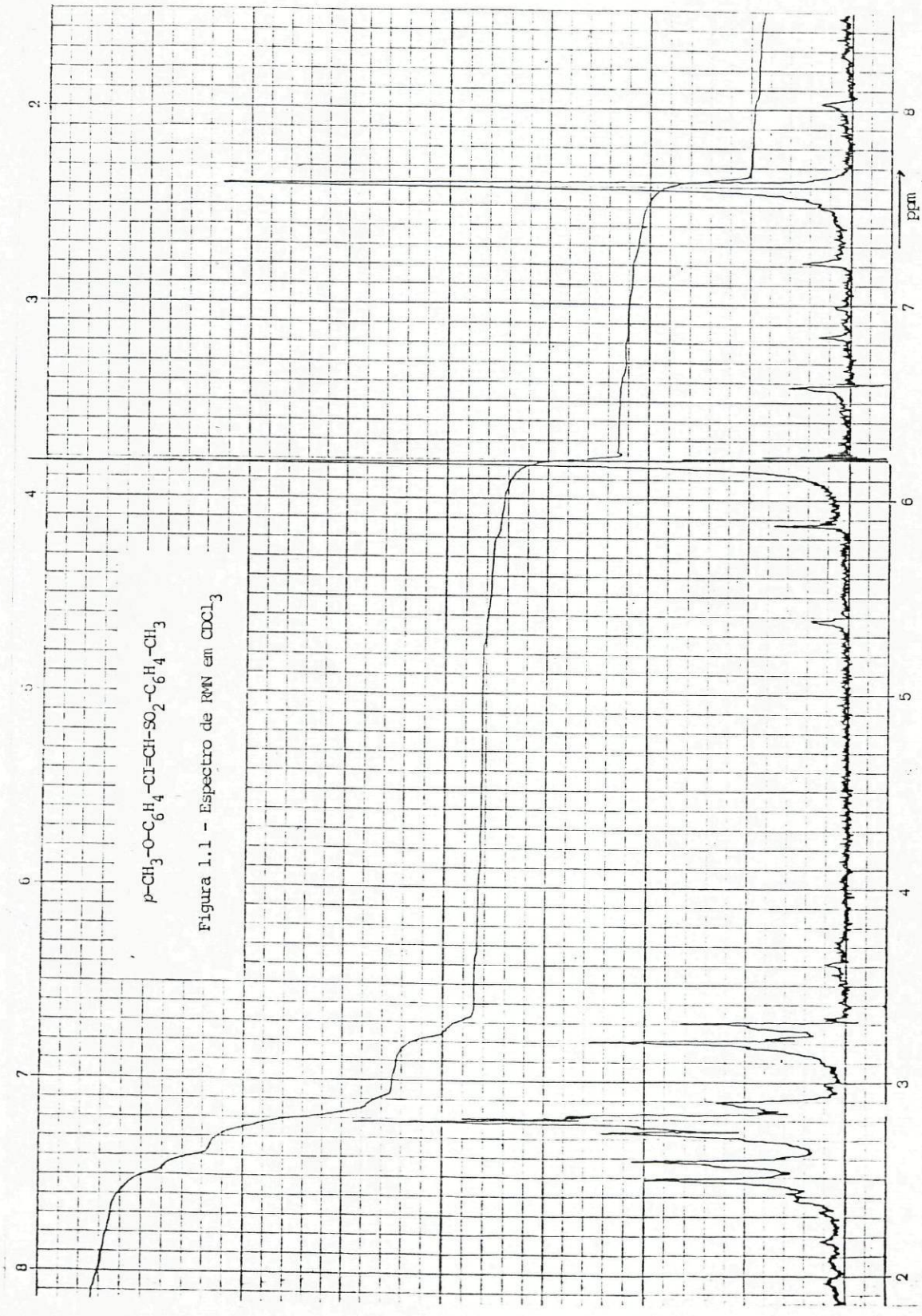


Figura 1.1 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

das duas bandas não é muito desigual, é indicado pela média das suas posições.

Tabela 1.4 - Características do espectro de RMN do 2-iodo-2-*p*-metoxifeniletenil-*p*-tolilsulfona, p-CH_3-O-C_6H_4-CI=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,53	J_{ab}=8	2	Dupleto
(b)+(c)	[2,70-2,83]	J_{ba}=8	b+c+d = 5	Dois dupletos sobrepostos
(c)+(b)	[2,70-2,83]	J_{ce}=8	c+b+d = 5	
(d) (vide cap. 3.4.1)	2,79	---	d+b+c = 5	singleto
(e)	3,25	J_{ec}=8	2	Dupleto
(f)	6,18	---	3	Singleto
(g)	7,61	---	3	Singleto

O espectro de IV[155-158] deste composto (2-iodo-2-*p*-metoxifeniletenil-*p*-tolilsulfona), em nujol apresenta, entre outras, as seguintes bandas (Figura 1.2):

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1600 (F) e 1500 (m) cm^{-1}.

Deformação CH (fora do plano) - dois hidrogénios adjacentes - 830 (F) e 810 (F) cm^{-1}.

Zona 1225 - 950 cm^{-1}.

Substituição 1,4 - 1180 (F), 1110 (f) e 1080 (m) cm^{-1}.

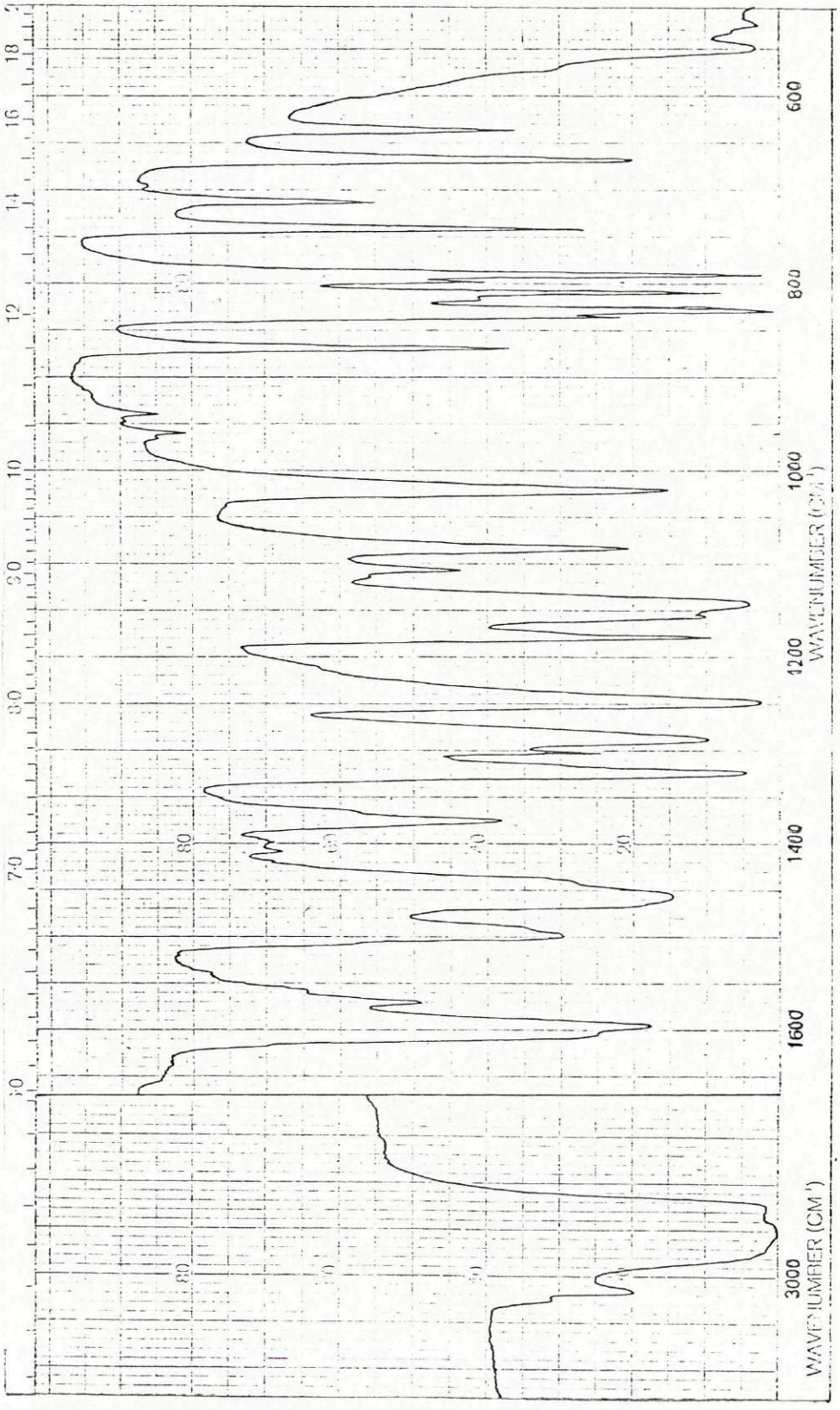


Figura 1.2 - Espectro de IV do 2-iodo-2-*p*-metoxifeniletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1610 (m) cm^{-1}

Vibração Linear CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fóra do plano) C=C-H - 870 (m) e 790 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1320 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear em CH_3-O-Ar - 1250 (F) e 1020 (m) cm^{-1}

1.5.1.2 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metilfenilacetileno

1.5.1.2.1 - Na presença de ar

Num matrás de 50mL dissolveu-se *p*-metilfenilacetileno (0,50g; 4,31 mmol) em benzeno seco (10,0mL). À solução obtida adicionou-se o iodeto de tosilo (1,23g; 4,33 mmol). Irradiou-se (condições usadas em 1.5.1.1) durante 20 minutos. A solução apresentava no início uma côr amarela que passou a vinosa. Por cromatografia em camada fina verificou-se que a mistura não apresentava os reagentes iniciais. Não se formou qualquer sólido após arrefecimento (gelo/água). Adicionou-se um pouco de benzeno (cerca de 5mL) e lavou-se com solução de metabissulfito de sódio a 10%, para extrair o iodo dissolvido. A camada orgânica resultante foi lavada com água e seca ($CaCl_2$). Removeu-se o solvente no evaporador rotativo e obteve-se 1,59g de um óleo amarelo claro que se analisou por IV e RMN. Verificou-se que se tratava do aducto esperado, 2-iodo-2-*p*-toliletenil-*p*-tolilsulfona (92%). O óleo foi dissolvido a quente em metanol; arrefecido, deu cristais de p.f.= 102-103°C.

Na Figura 1.3 está representado o espectro de RMN do aducto (2-iodo-2-*p*-toliletenil-*p*-tolilsulfona) em tetracloreto de carbono.

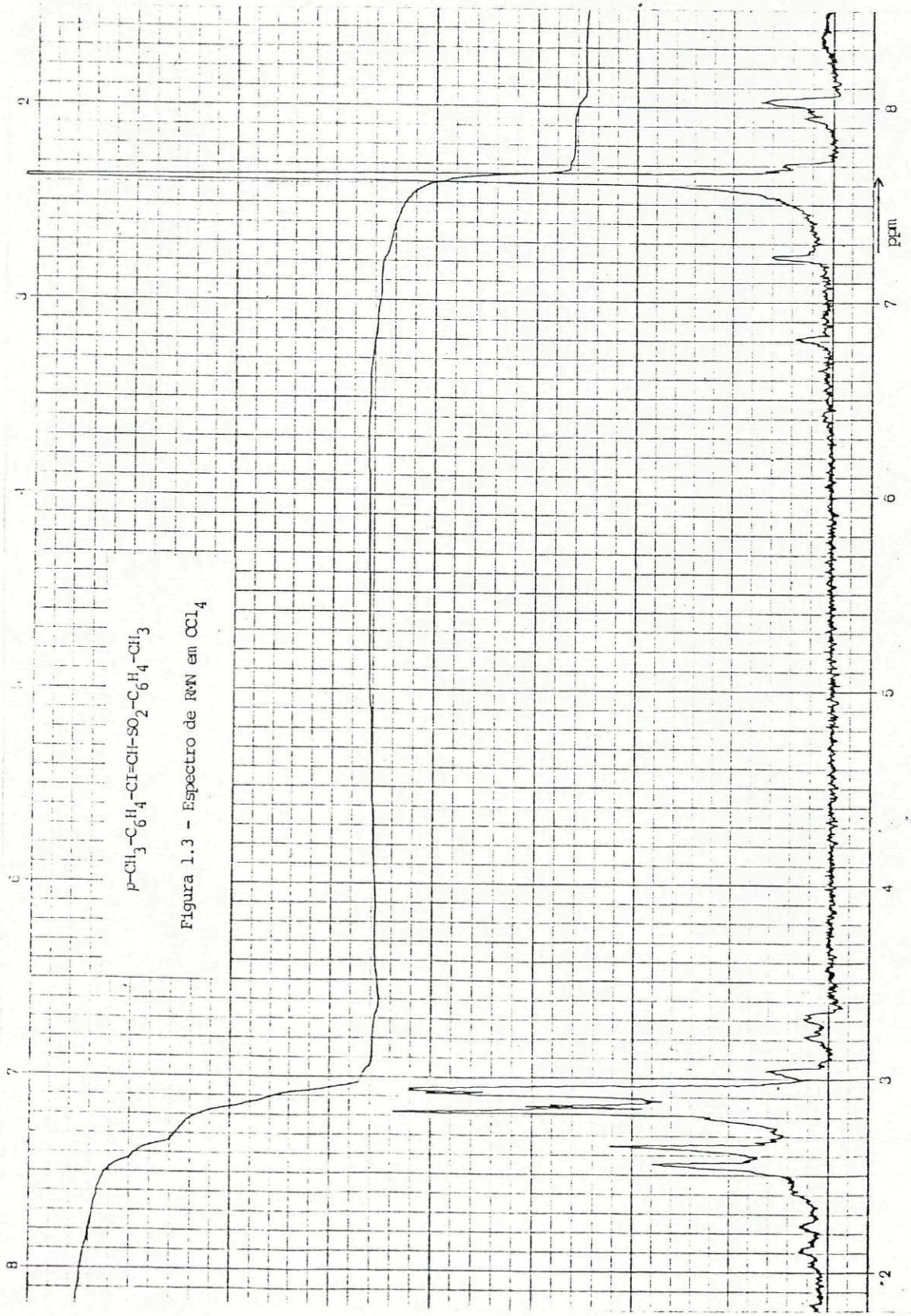


Figura 1.3 - Espectro de RMN em CCl_4

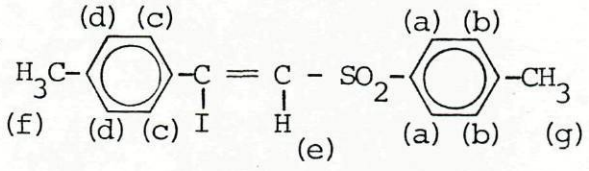


Tabela 1.5 - Características do espectro de RMN do 2-iodo-2-*p*-metilfenileteno-*p*-tolilsulfona, p-CH_3-C_6H_4-CI=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,60	J_{ab}=8	2	Dupleto
(b) ou (c) ou (d)	[2,80-2,94]	---	b+c+d+e = 7	Três dupletos sobrepostos
(c) ou (b) ou (d)		---	c+b+d+e = 7	
(d) ou (b) ou (c)		---	d+e+c+b = 7	
(e)	2,82	---	e+d+c+b = 7	singleto
(f)	7,63	---	f+g = 6	Singleto
(g)	7,63	---	g+f = 6	Singleto

Quando examinado por espectrofotometria de IV (nujol) o espectro (Figura 1.4) mostra, entre outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) e 1450 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogênios adjacentes - 840 (F), e 810 (m) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1180 (f), 1080 (m), 1040 (f) e 1010 (f) cm^{-1}

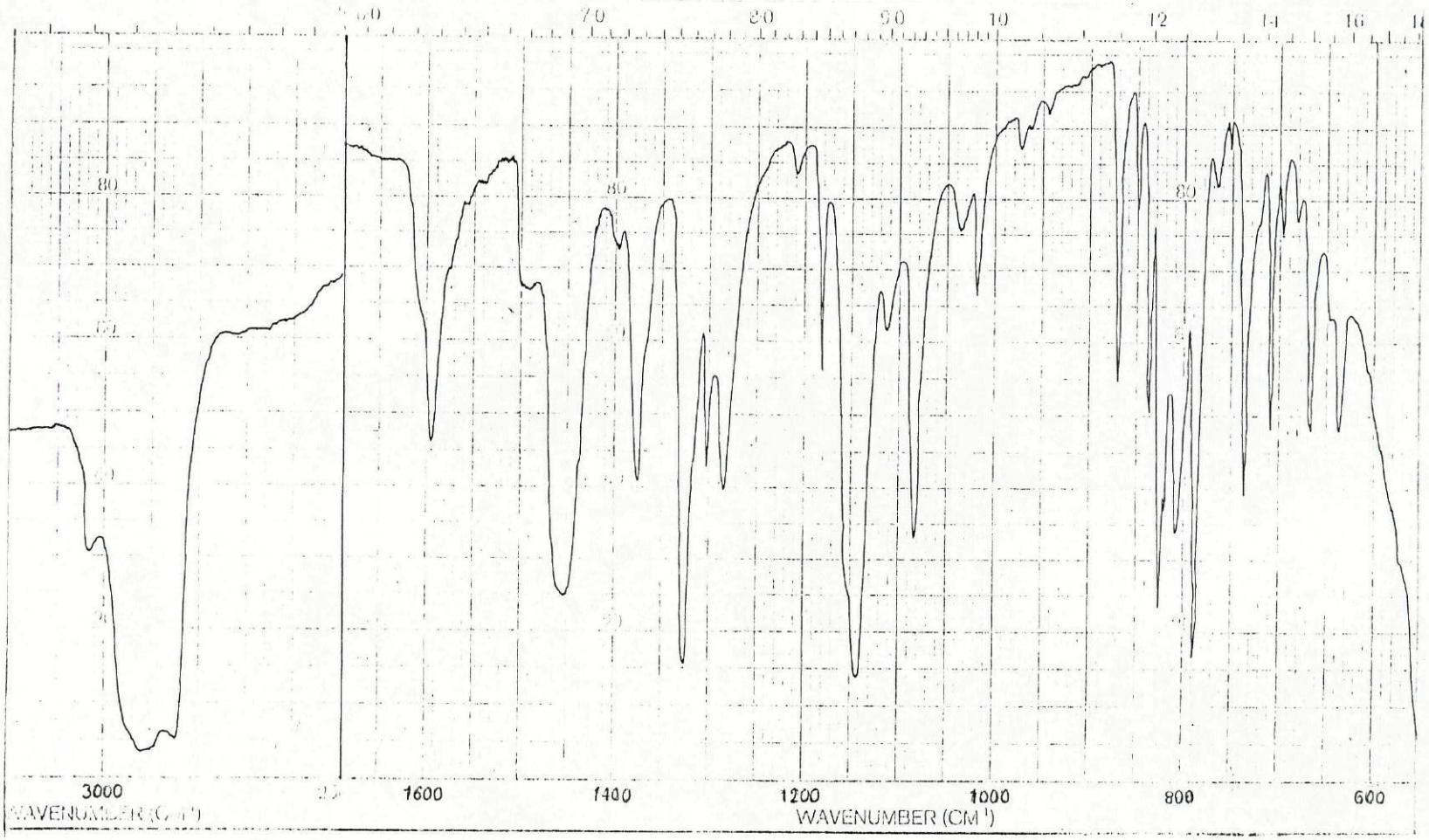


Figura 1.4 - Espectro de IV do 2-iodo-2-*p*-toliletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1610 (f) cm^{-1}

Vibração linear do CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em C=C-H - 870 (m) e 790 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1330 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

1.5.1.2.2 - Em atmosfera de azoto

A reacção foi efectuada de modo idêntico ao descrito em 1.5.1.2.1 excepto no que se refere a precauções para excluir o oxigénio do sistema. Após a adição do iodeto de tosilo, fez-se passar uma corrente de azoto na solução durante 10 minutos tendo o cuidado de envolver o matrás com folha de alúminio durante a passagem do azoto. O matrás foi descoberto e posto a irradiar. Usou-se 0,51g (4,40 mmol) de *p*-tolilfenilacetileno e 1,25g (4,40 mmol) de iodeto de tosilo. Após remoção do benzeno obtiveram-se 1,58g (90%) de um óleo amarelo cujo espectro de IV era idêntico ao espectro de IV do 2-iodo-2-*p*-toliletenil-*p*-tolilsulfona.

1.5.1.3 - Adição do iodeto de tosilo a *p*-clorofenilacetileno

1.5.1.3.1 - Na presença de ar

O procedimento experimental foi idêntico ao descrito em 1.5.1.2.1. Usaram-se 0,50g (3,68 mmol) de *p*-clorofenilacetileno e 1,04g (3,66 mmol) de iodeto de tosilo em 10,0mL de benzeno seco. O tempo de irradiação foi de 15 minutos. Verificou-se, por cromatografia de camada fina, que a suspensão não

apresentava os reagentes iniciais.Durante a irradiação formou-se um sólido branco (A) e a solução passou de côr amarela a vinosa. A suspensão foi arrefecida (gelo/água) e o sólido (0,73g) foi recolhido por filtração e seco ao abrigo da luz. O composto (A) foi analisado por espectroscopia de IV e RMN.

O filtrado foi diluído com cerca de 5mL de benzeno e o iodo extraído com uma solução de metabissulfito de sódio a 10%; a camada orgânica foi lavada com água e seca ($CaCl_2$). Removeu-se o benzeno no evaporador rotativo e obtiveram-se 0,64g de um resíduo branco (B) que,por espectrofotometria de IV, se verificou ser idêntico a (A). O resultado dos sólidos,(A) e (B) combinados (1,37g; 89%). Depois de cristalizado de benzeno, apresentava p.f.= 139-140°C.

A análise do composto por RMN (clorofórmio deuterado) confirmou a estrutura seguinte, (Figuras 1.5 e 1.6).

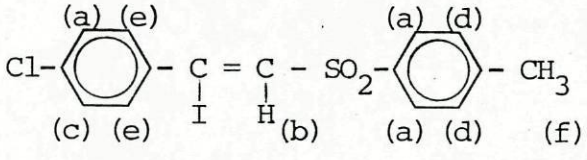
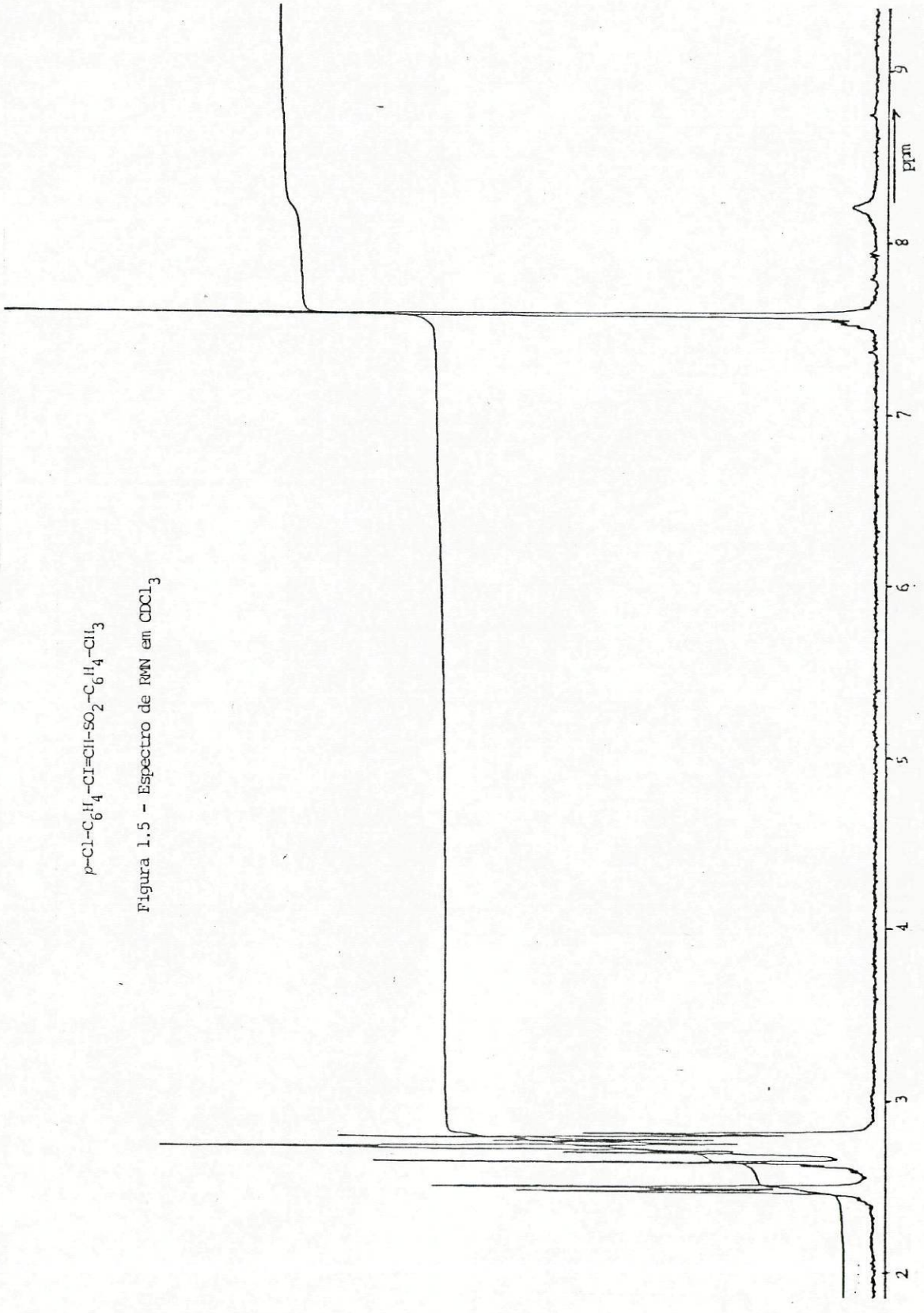


Tabela 1.6 - Características do espectro de RMN de 2-*p*-clorofenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona, *p*-C_6H_4-CI=CH-SO_2-Tol

Protão	τ(ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,50	J_{ad}=8	2	Dupleto
(b)	2,66	---	1	Singleto
(c)	2,73	J_{ce}=11	c+d+e = 6	Dois dupletos sobrepostos e banda do CDd_3
(d)	2,76	J_{da}=11	d+c+e = 6	
(e)	2,81	J_{ec}=11	e+c+d = 6	Dupleto
(f)	7,59	---	3	Singleto



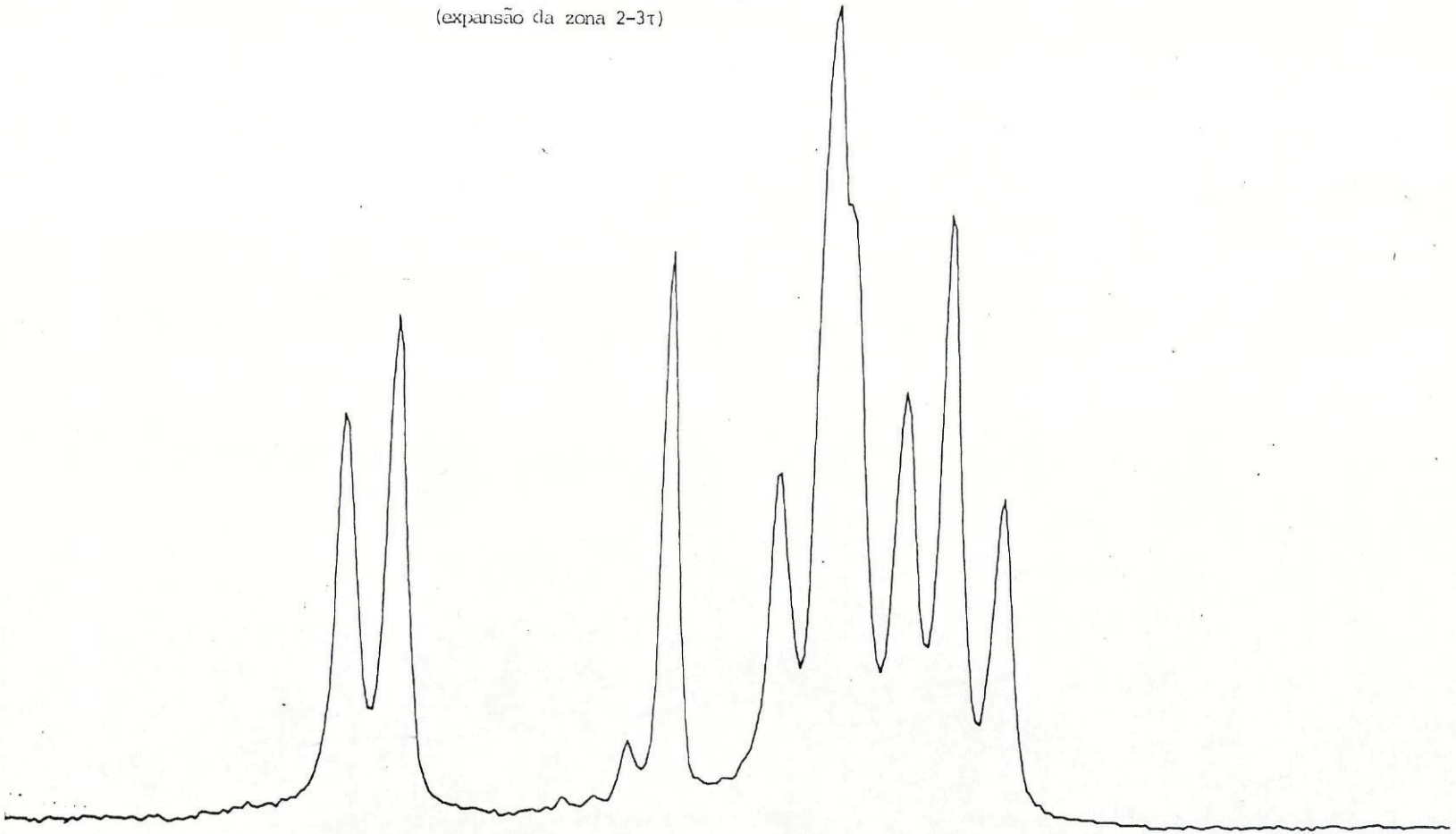
p-Cl-C_6H_4-CH=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.5 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

p-Cl-C_6H_4-CI=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.6 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

(expansão da zona 2-3τ)



O espectro de IV do composto 2-*p*-clorofenil-2-iodoetenil-*p*-tolil-sulfona (nujol, Figura 1.7) apresenta, entre outras as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m); 1580 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 840 (F), e 810 (F)

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1040 (f), 1010 (m) e 1180 (m), 1080 (F) cm^{-1}

Características não aromáticos:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugada com o anel aromático) - 1610 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH fora do plano em C=C-H - 870 (m) e 820 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1320 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear em CCl - 760 (F) cm^{-1}

1.5.1.3.2 - Em atmosfera de azoto

Obteve-se o mesmo aducto (1,41g; 3,37 mmol; 90%) usando 0,51g (3,75 mmol) de *p*-clorofenilacetileno e 1,06g (3,73 mmol) de iodeto de tosilo em 10,0mL de benzeno seco e de acordo com o procedimento experimental descrito em 1.5.1.3.1 (com excepção das precauções referidas em 1.5.1.2.2 relativas à exclusão de oxigénio do sistema). O espectro de IV deste composto era idêntico ao do aducto obtido em 1.5.1.3.1, correspondente ao 1-*p*-clorofenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona.

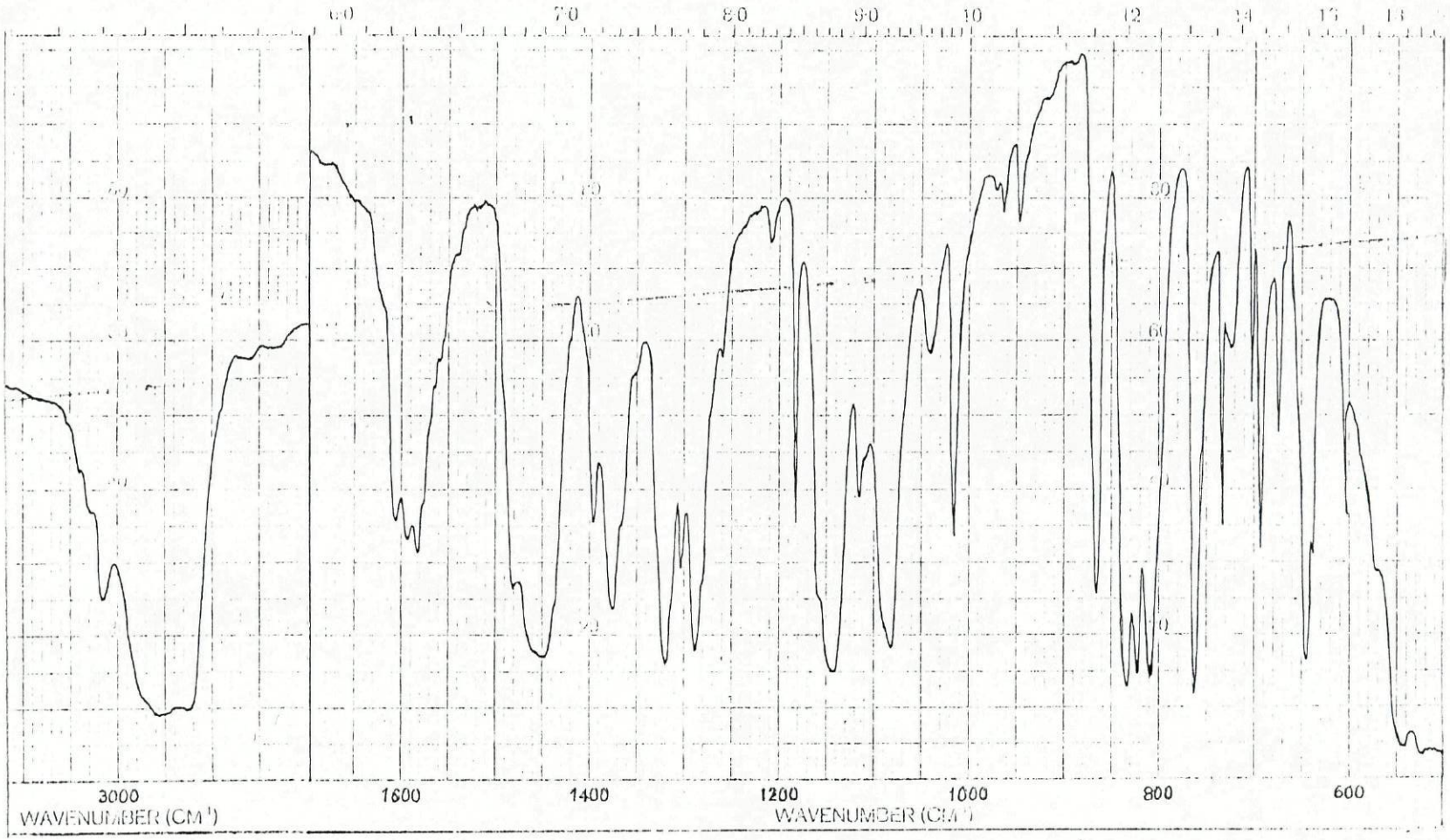


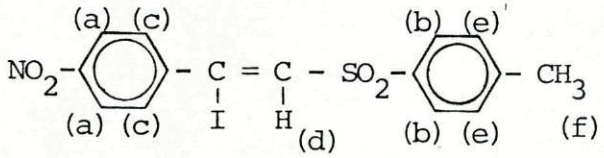
Figura 1.7 - Espectro de IV do 2-p-clorofenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

186

1.5.1.4 - Adição do iodeto de tosilo a *p*-nitrofenilacetileno

Na obtenção do aducto do iodeto de tosilo e *p*-nitrofenilacetileno procedeu-se como na adição do iodeto de tosilo a *p*-metilfenilacetileno. Usaram-se 1,00g (6,80 mmol) de *p*-nitrofenilacetileno e 1,93g (6,80 mmol) de iodeto de tosilo em 20,0mL de benzeno seco. Verificou-se, por cromatografia de camada fina, que após 15 minutos de irradiação já não existiam os reagentes iniciais. Durante a irradiação formou-se um sólido branco. A suspensão, que tinha de início uma côr amarela, passou a vinosa. A suspensão foi arrefecida (gelo/água) e filtrada, dando 2,35g de um sólido branco (A) que se secou ao abrigo da luz. O composto foi analisado por IV e RMN, verificando tratar-se de 2-iodo-2-*p*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona (80%). O filtrado foi lavado com solução de metabissulfito de sódio a 10% para remover o iodo e a camada orgânica lavada com água e seca ($CaCl_2$). A análise do resíduo por IV mostrou que se tratava de um composto diferente do anterior (A). O sólido (A), recristalizado de benzeno, tinha p.f.= 194-195°C (com certa decomposição a partir de 180°C).

A análise do espectro de RMN (clorofórmio deuterado) (Figura 1.8) do aducto 2-iodo-2-*p*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona, encontra-se na Tabela 1.7.



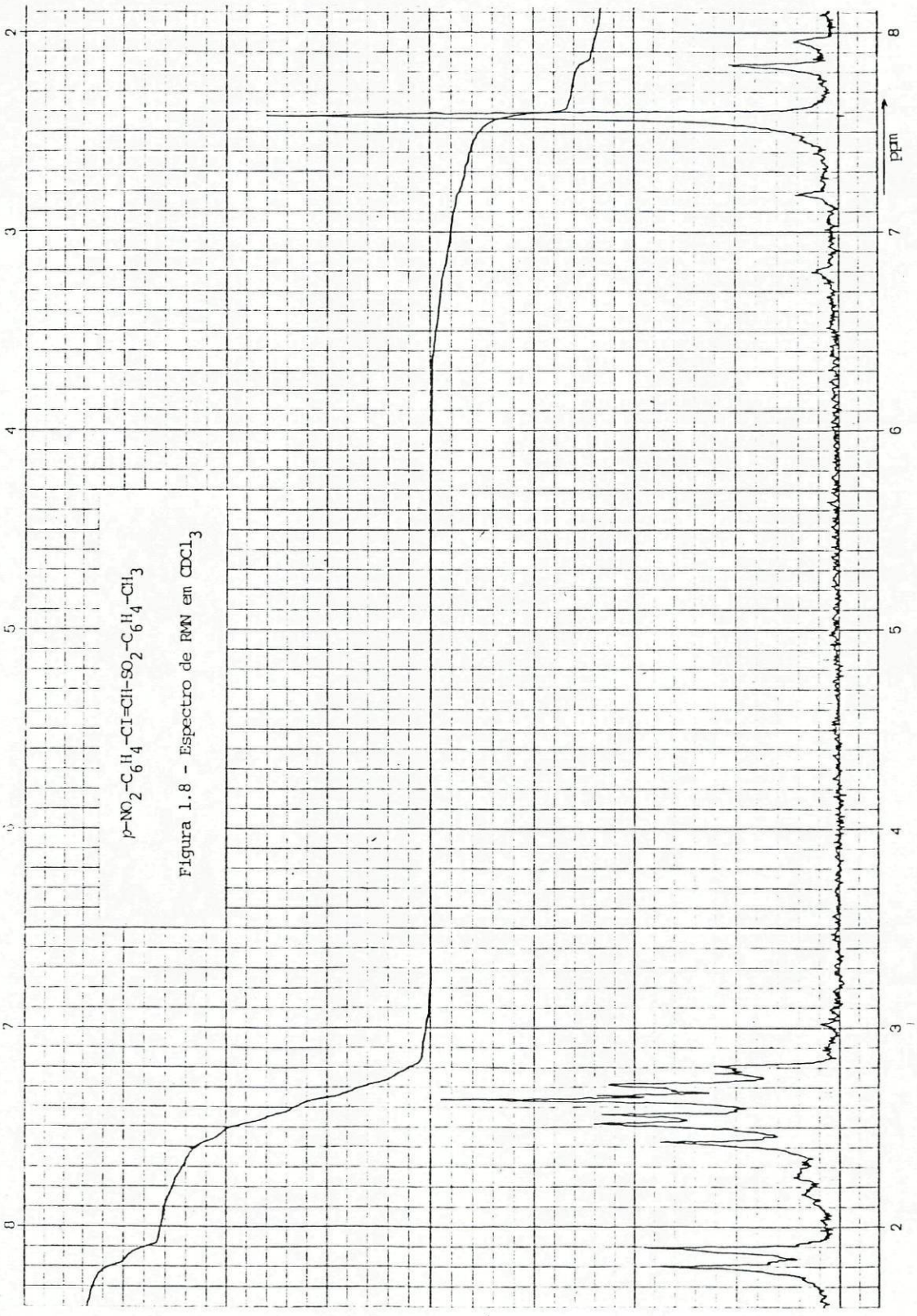


Figura 1.8 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

Tabela 1.7 - Características do espectro de RMN do 2-iodo-2-*p*-nitrofenile-tenil-*p*-tolilsulfona, $p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CI{=}CH\text{-}SO_2\text{-}Tol$

Protão	τ(ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	1,85	J_{ac}=9	2	Dupla
(b)	2,46	J_{bc}=8	b+c+d+e = 7	Dupla
(c)	2,62	J_{ca}=9	c+b+d+e = 7	Dupla
(d)	2,64	---	d+b+c+e = 7	Singleto e dupleto sobrepostos
(e)	2,68	J_{eb}=8	e+b+c+d = 7	
(f)	7,58	---	3	Singleto

O espectro de IV (nujol ; Figura 1.9) do composto apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Característacas aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) e 1580 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 860 (m), 850 (F) e 830 (m) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1040 2 1010 (f), 1180 (f) e 1080 (F) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração C=C (conjugado com o anel aromático) - 1600 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em C=C-H - 3020 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em C=C-H - 860 (m) e 820 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1320 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear em NO_2 - 1510 (F) e 1340 (F) cm^{-1}

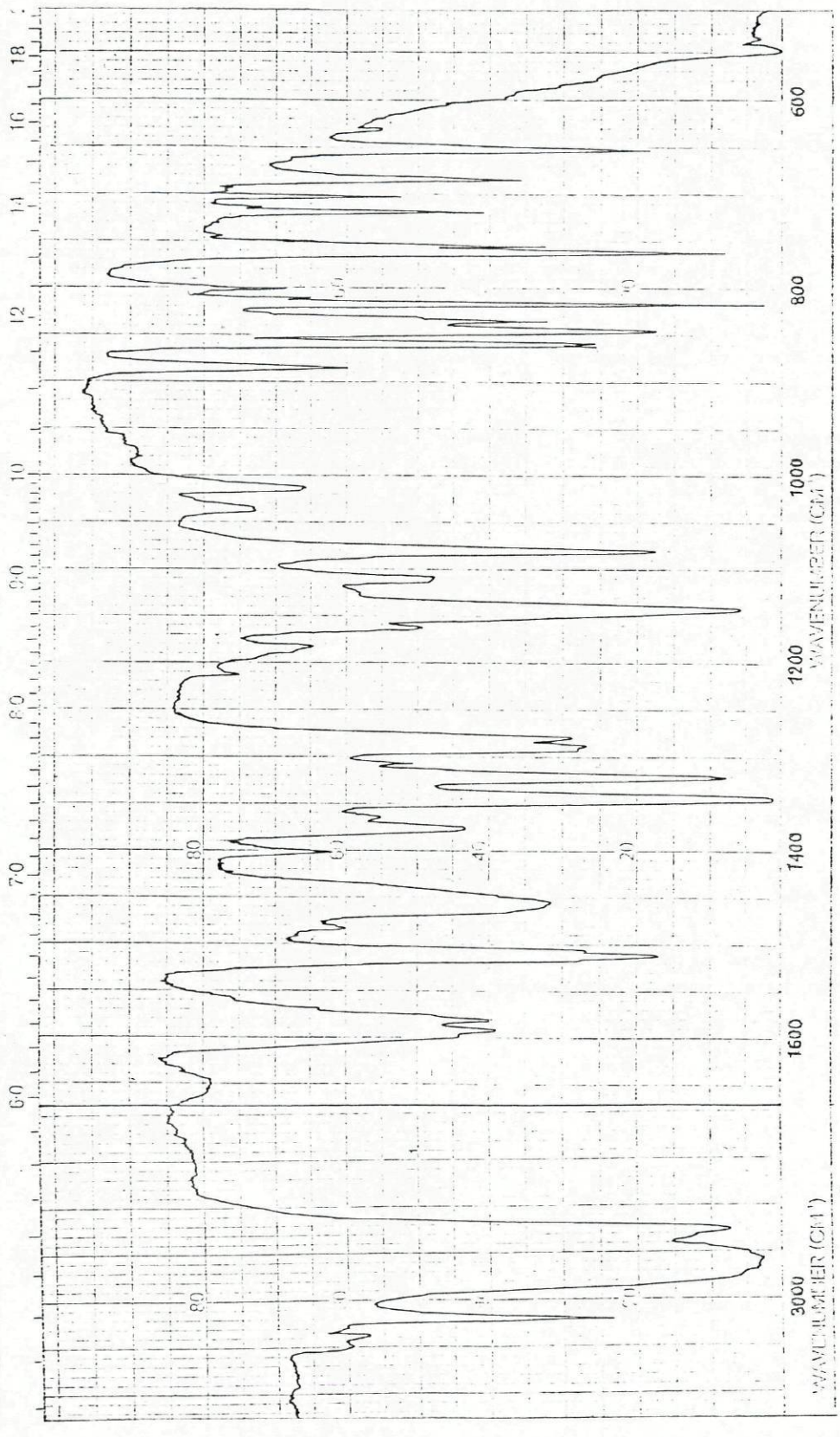


Figura 1.9 - Espectro de IV do 2-iodo-2-*p*-nitrofenileteni1-*p*-tolilsulfona (em nujol)

1.5.1.5 - Adição do iodeto de tosilo a *m*-nitrofenilacetileno

O procedimento experimental usado na adição do iodeto de tosilo ao *m*-nitrofenilacetileno foi idêntico ao da preparação do aducto do *p*-nitrofenilacetileno. Usaram-se 0,50g (3,40 mmol) de *m*-nitrofenilacetileno e 0,97g (3,42 mmol) de iodeto de tosilo em 10,0mL de benzeno seco. Recolheu-se por filtração, após arrefecimento (gelo/água), 1,31g de um sólido acinzentado que, depois de seco ao abrigo da luz, foi analisado por IV e RMN, verificando tratar-se do aducto 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona (89%).

O espectro de RMN^{159} em clorofórmio deuterado (Figura 1.10) confirmou a estrutura do composto.

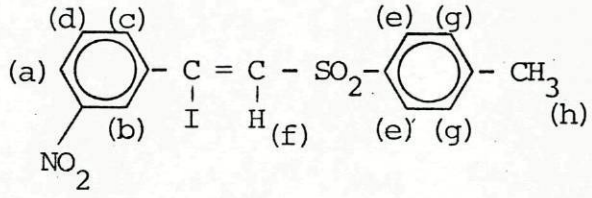
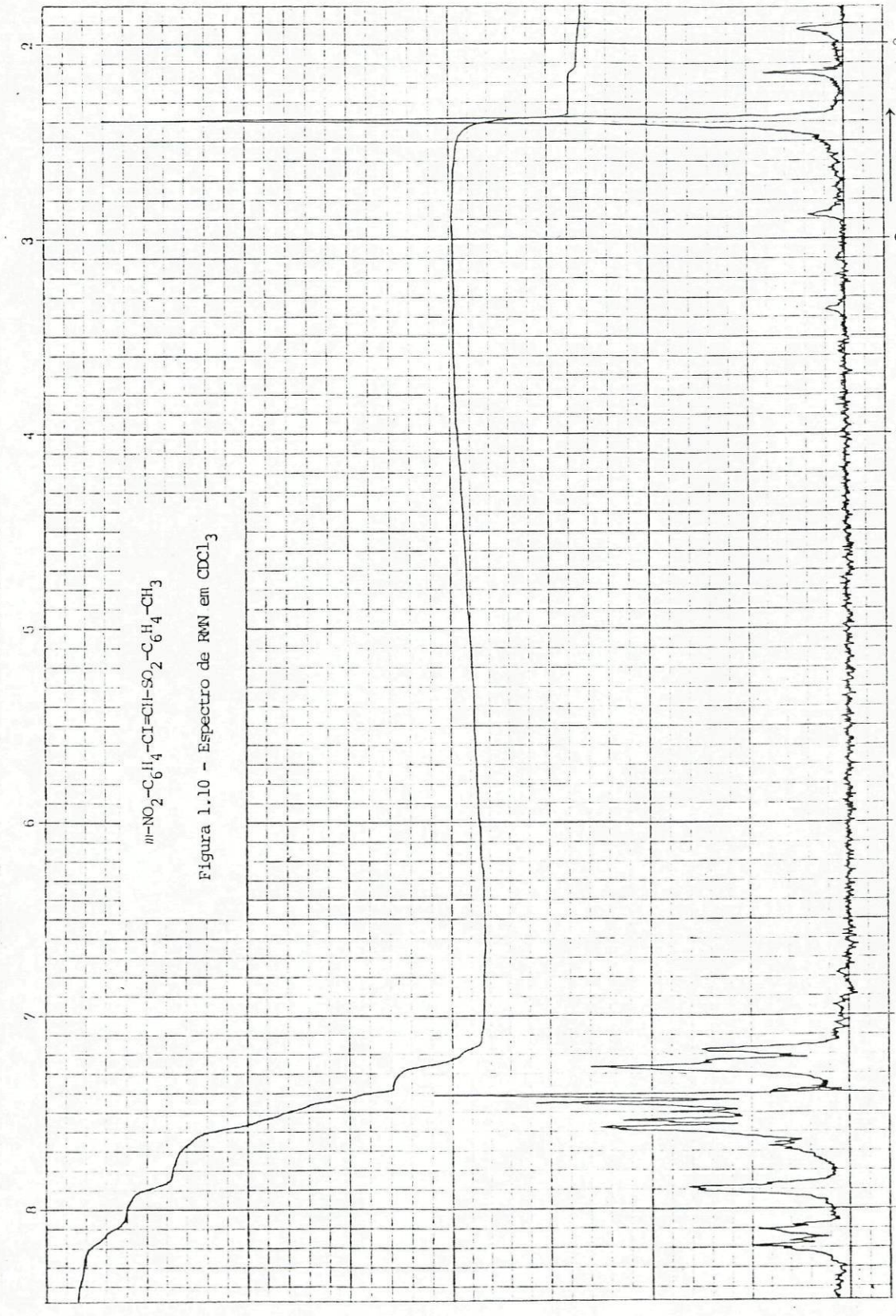


Tabela 1.8 - Características do espectro de RMN do 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona, *m*-NO_2-C_6H_4-CI=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	1,86	J_{ad}=8	1	Complexa
(b)	2,11	---	1	"
(c)+(d)+(e)	[2,38-2,55]	---	c+d+e+f = 5	"
(f)	2,58	---	f+c+d+e = 5	Singleto
(g)	2,78	J_{ge}=8	2	Dupleto
(h)	7,61	---	3	Singleto



m-NO_2-C_6H_4-CI=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.10 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

O espectro de IV (nujol) do composto (Figura 1.11) apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): três hidrogénios adjacentes - 810, 770 e 750 (F) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,3 - 1160 (f) e 1080 (m) cm^{-1}

Caracterísiticas não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração C=C conjugada do anel aromático - 1610 (f) cm^{-1}

Vibração linear CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em C=C-H - 840 (m), 830 (m) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1320 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear em NO_2 - 1520 (m) e 1350 (F) cm^{-1}

1.5.2 - Redução dos aductos de iodeto de tosilo a fenilacetilenos substituídos

A redução dos aductos (2-aril-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona) correspondentes aos vários fenilacetilenos foi realizada do modo seguinte:

- Dissolveram-se os aductos, ao abrigo da luz, na mínima quantidade de ácido acético glacial (cerca de 50°C) e adicionou-se água, numa quantidade tal que não causasse a precipitação dos aductos. Adicionou-se, em seguida, zinco em pó e refluxou-se a mistura várias horas, numa placa de agitação magnética.

Verificou-se (cromatografia em camada fina) o desaparecimento dos reagentes iniciais ao fim de X horas. Diluiu-se com água (v_1 mL) e a camada or-

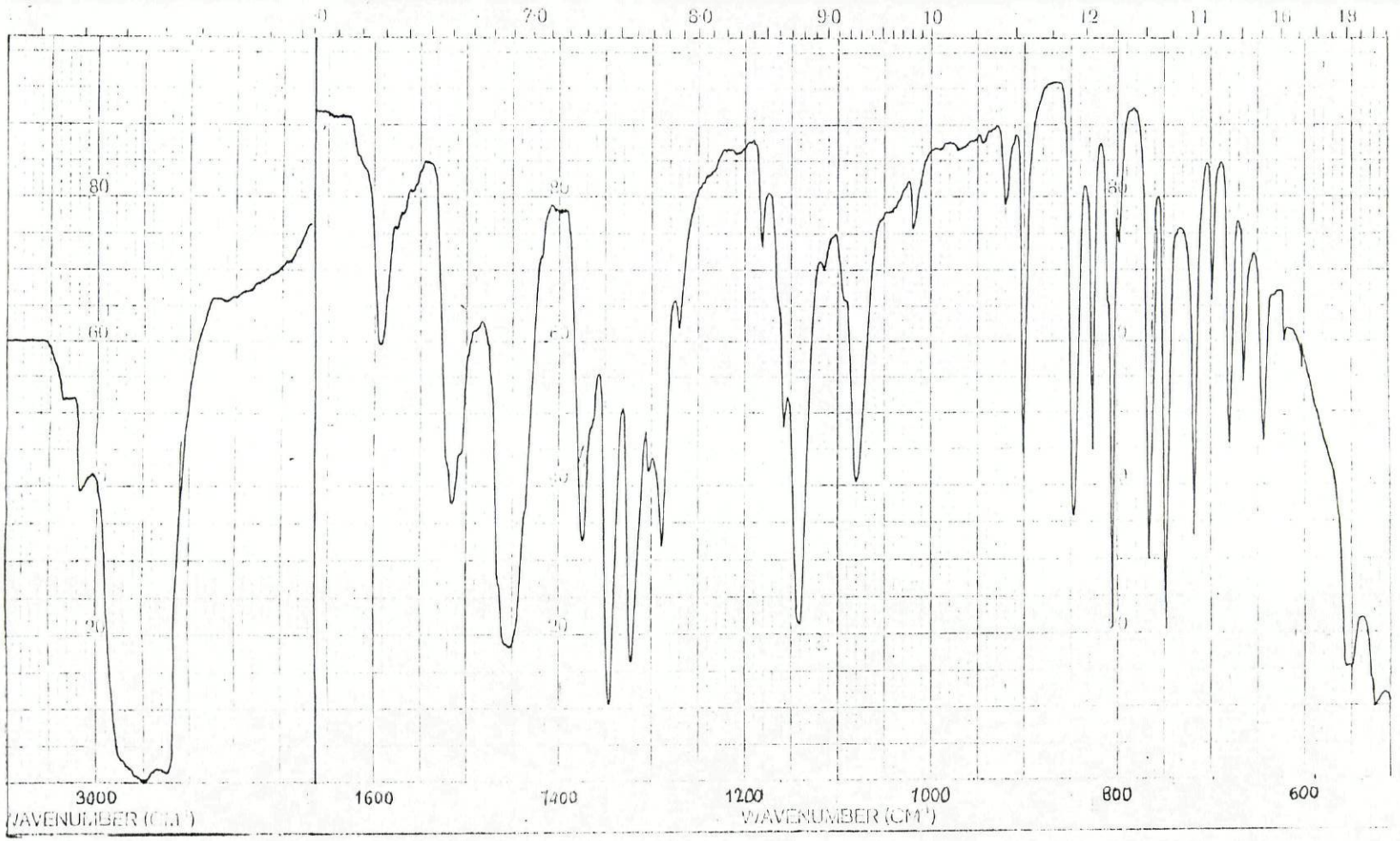


Figura 1.11 - Espectro de IV do 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Tabela 1.9 - Resumo das condições das reacções de redução dos aductos

Reacção	Aducto (g;mmol)	CH_3COOH (mL)	Zn (g;mmol)	H_2O (mL)	Tempo (h)	H_2O adicionada (mL)	Extracção com $CHCl_3$ (mL)	Resíduo (g)	Rendimento (%)
1.5.2.1	3,00;7,25	7,0	0,55;8,4	7	2,5	100	2 x 20	1,50	76
1.5.2.2	2,07;5,20	5,0	0,41;6,2	5	2	50	2 x 15	0,79	56
1.5.2.3	1,60;3,81	6,0	0,30;4,6	1	2	50	2 x 15	0,83	74
1.5.2.4	0,86;2,00	15,0	0,44;6,7	-	9	100	2 x 20	--	--

1.5.2.1 - Redução do 2-iodo-2-*p*-metoxifeniletenil-*p*-tolilsufona

1.5.2.2 - Redução do 2-iodo-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona

1.5.3.3 - Redução do 2-clorofenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona

1.5.3.4 - Redução do 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona

gânica foi extraída com clorofórmio (2 x $\frac{v_2}{2}$mL) e seca ($CaCl_2$). Na camada aquosa verificou-se a existência de anião iodeto, por precipitação com nitrato de prata. Removeu-se o clorofórmio no evaporador rotativo e o resíduo oleoso foi analisado por IV e RMN. O tempo de reacção, as quantidades de ácido acético e água usados diferiram de aducto para aducto. A redução do 2-iodo-2-*p*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona não foi conseguida. A Tabela 1.9 resume as condições usadas nas reacções.

1.5.2.1 - Redução do aducto 2-iodo-2-*p*-metoxifeniletenil-*p*-tolilsulfona

As condições experimentais estão na Tabela 1.9. O composto obtido foi analisado por IV e RMN. Depois de cristalizado de etanol, o composto branco apresentava um p.f.=61-62 °C.

A análise do composto (clorofórmio deuterado) por RMN (Figura 1.12) confirmou a estrutura seguinte:

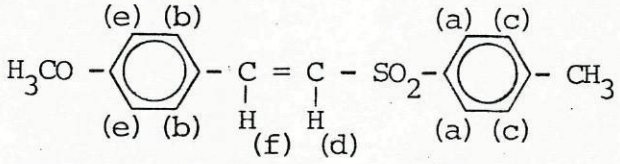
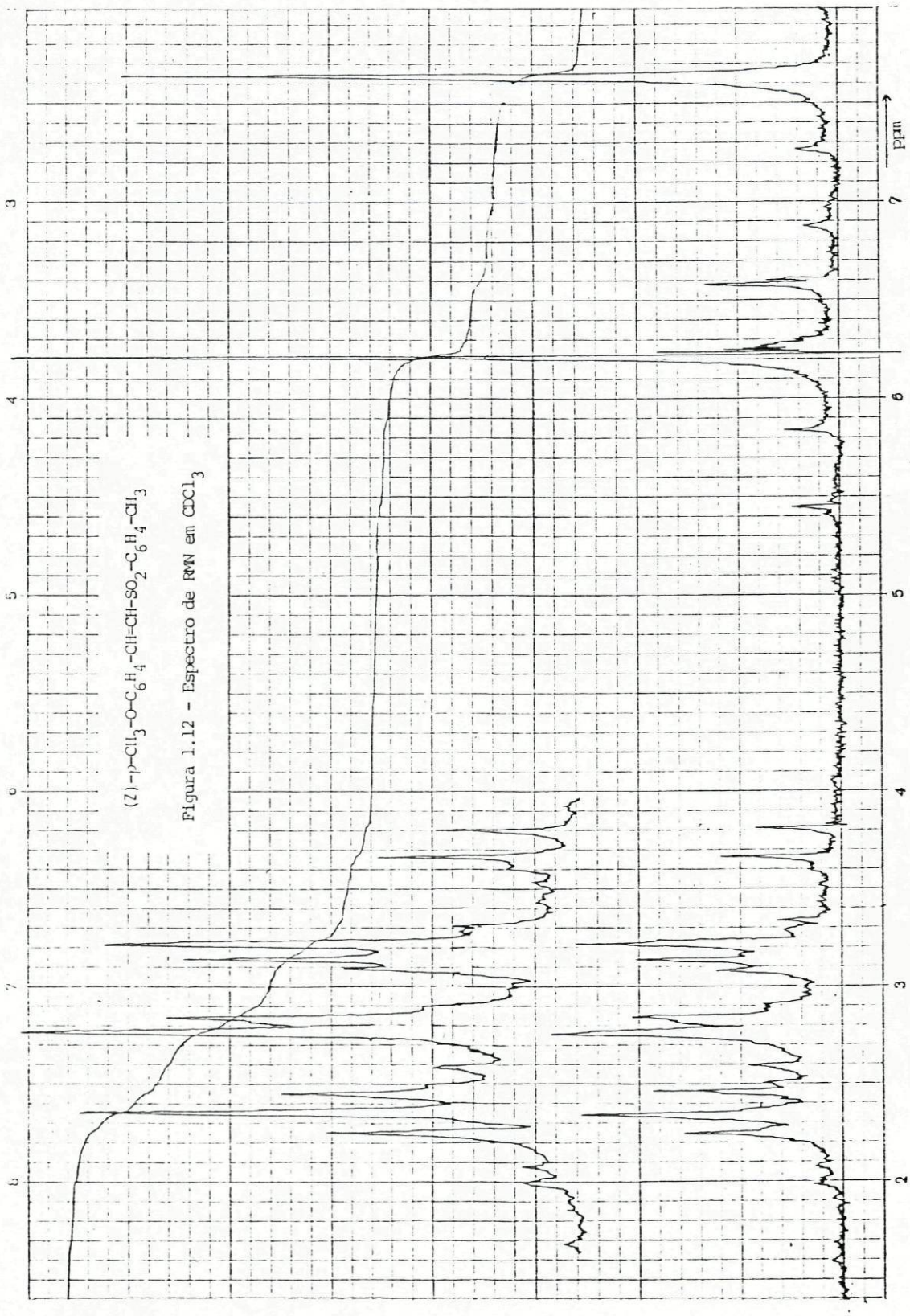


Tabela 1.10 - Características do espectro de RMN de (Z)-2-*p*-metoxifenil-etenil-*p*-tolilsulfona, (Z)-*p*-CH_3O-C_6H_4-CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,28	J_{ac}=8	a+b =4	Dois dupletos sobrepostos
(b)	2,40	J_{be}=8	b+a =4	
(c)	2,80	J_{ca}=8	2	Dupleto
(d)	3,26	J_{df}=12	d+e = 3	Dois dupletos sobrepostos
(e)	3,27	J_{eb}=8	e+d = 3	
(f)	3,74	J_{fd}=12	1	Dupleto
(g)	6,21	---	3	Singleto
(h)	7,64	---	3	Singleto



(Z)-*p*-CH_3-O-C_6H_4-CH=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.12 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

O valor da constante de acoplamento dos protões (e) e (f) indica que a posição relativa destes dois átomos é *cis*

O espectro de IV deste composto, (Z)-2-*p*-metoxifeniletenil-*p*-tolilsulfona (Figura 1.13) em filme líquido tem, entre outras as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (F) e 1500 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 830 (m) e 810 (m) cm^{-1}

Zona - 1225 - 950 cm^{-1}

Substiuição 1,4 - 1180 (m) 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear em C=C (conjugado com o anel aromático) - 1600 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em -CH=CH- (*cis*) - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH- (*cis*) - 715 (m) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1310 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear em CH_3-OAr - 1260 (F) e 1030 (m) cm^{-1}

1.5.2.2 - Redução do aducto 2-iodo-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona

As condições experimentais estão resumidas na Tabela 1.9. O composto resultante da redução foi analisado por IV e RMN. Cristalizado de etanol apresentava p.f.= 99-101°C.

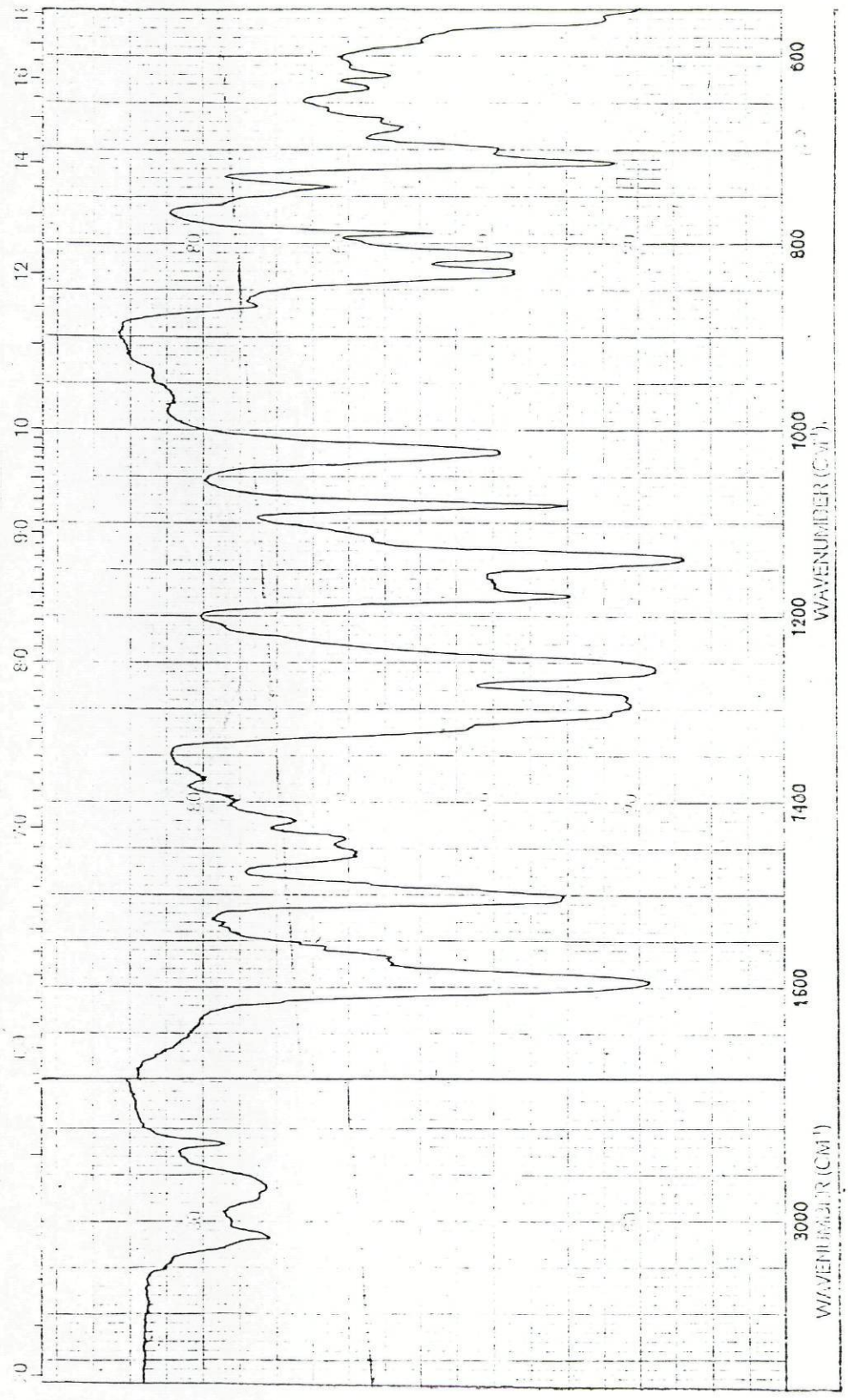


Figura 1.13 - Espectro de IV do (Z)-2-*p*-metoxifenileteníl-*p*-tolilsulfona (em filme líquido)

A análise do espectro de RMN do composto (clorofórmio deuterado; Figura 1.14) confirmou a estrutura seguinte:

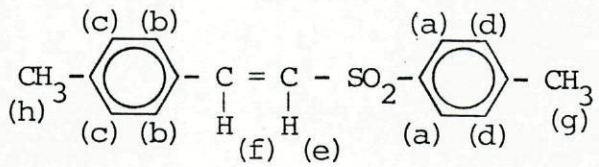


Tabela 1.11 - Características do espectro de RMN de (Z)-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona, (Z)-*p*-CH_3-C_6H_4CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de Banda
(a)	2,33	J_{ad}=8	2	Dupleto
(b)	2,53	J_{bc}=8	2	Dupleto
(c)+(d)	[2,76-2,85]	J_{cb}=8 J_{da}=8	c+d = 4	Dois dupletos sobrepostos
(e)	3,07	J_{ef}=12	1	Dupleto
(f)	3,64	J_{fc}=12	1	Dupleto
(g)+(h)	7,67	---	6	Singleto

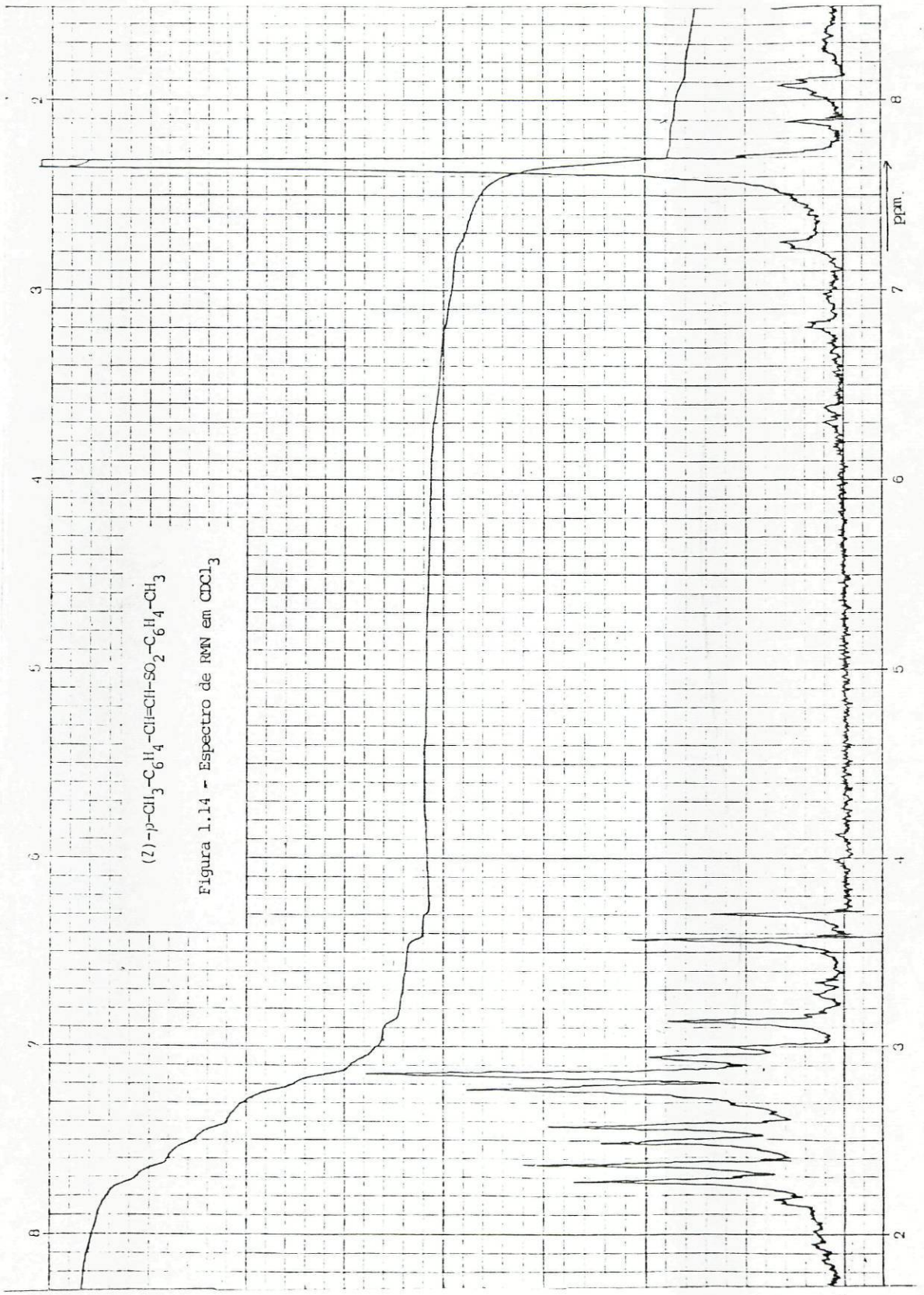
O valor das constantes de acoplamento J_{ef} mostrou que os protões (e) e (f) se encontram em posição *cis*

O espectro de IV do (Z)-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona (nujol; Figura 1.15) apresenta, entre outras, as seguintes bandas

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 850 (f), 840 (f) e 820 (m) cm^{-1}



(Z)-p-CH_3-C_6H_4-CH=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.14 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

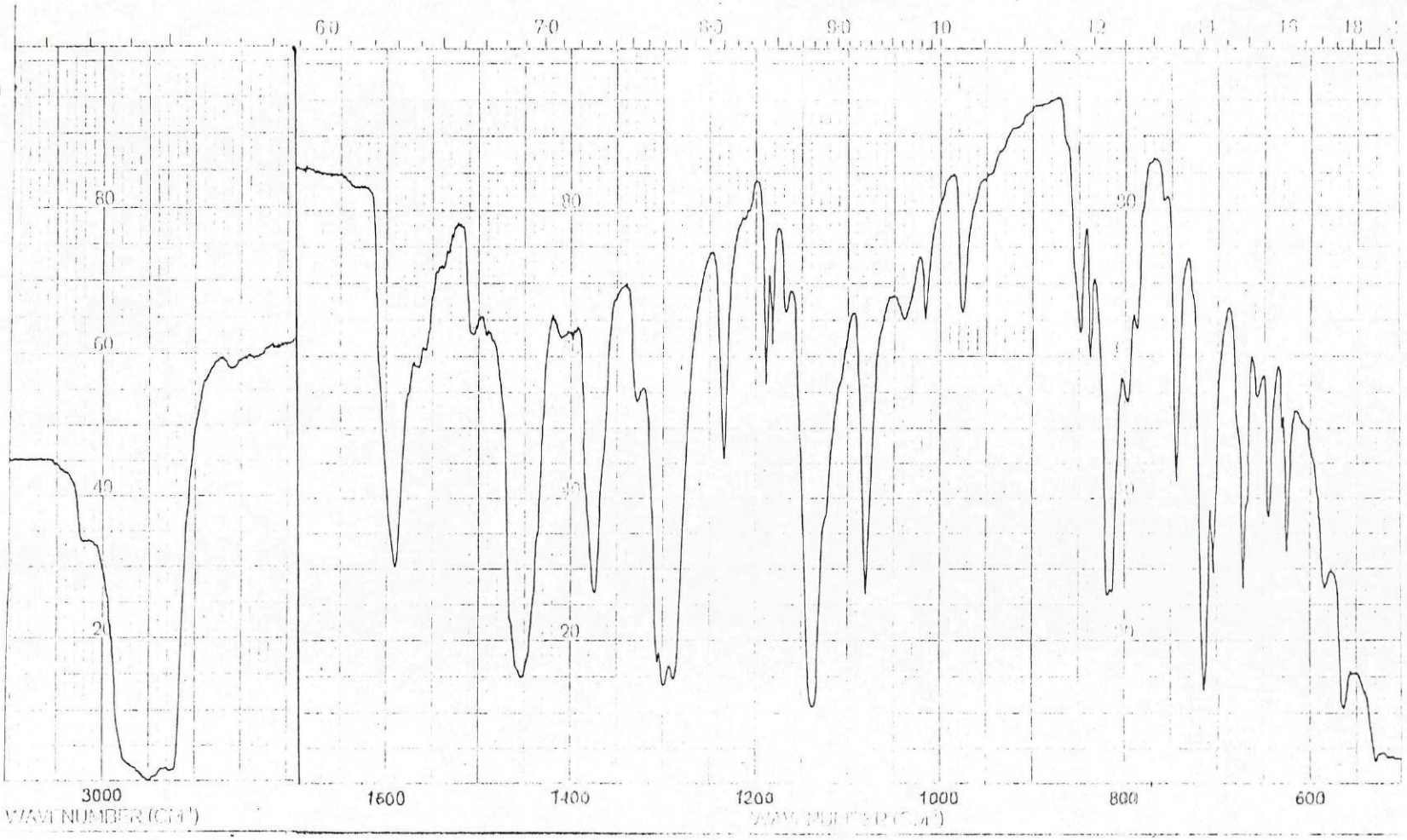


Figura 1.15 - Espectro de IV do (Z)-2-*p*-metilfenileteníl-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1180 (f), 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1600 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em -CH=CH-(*cis*) - 3020 (f) cm^{-1}

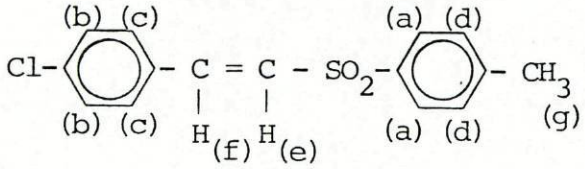
Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH-(*cis*) - 715 (F) cm^{-1}

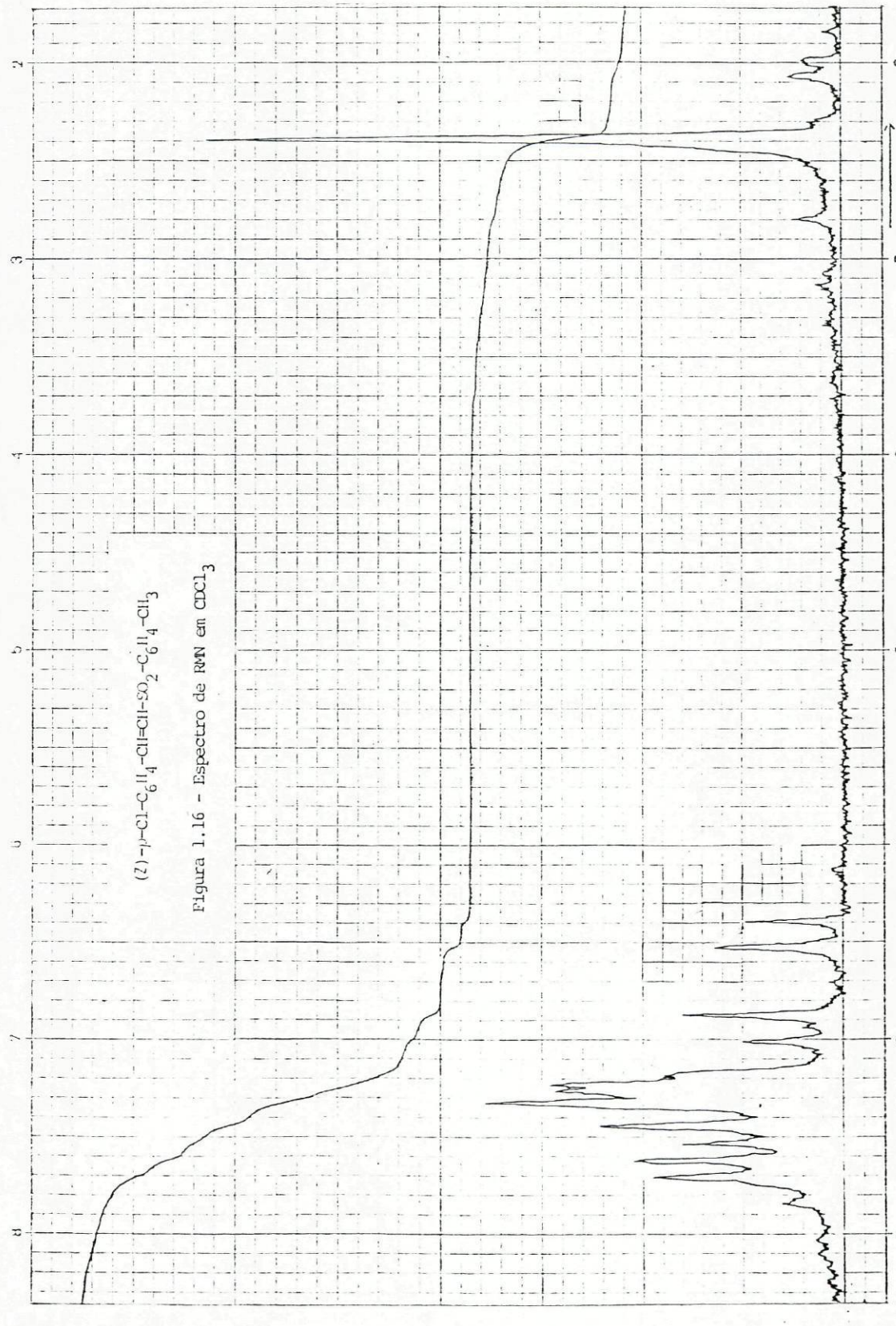
Vibração linear em SO_2 - 1310 (F) e 1140(F) cm^{-1}

1.5.2.3 - Redução do aducto 2-*p*-clorofenil-2-iodoetenil--*p*-tolilsulfona

Na Tabela 1.9 estão resumidas as condições experimentais usadas na redução deste aducto. O composto obtido da redução foi analisado por IV e RMN e, após cristalização de etanol, apresentava p.f. 53-54 °C.

O espectro de RMN (Figura 1.16) do composto em clorofórmio deuterado mostrou tratar-se do produto esperado [(Z)-2-*p*-clorofeniletenil-*p*--tolilsulfona].





(Z)-*p*-Cl-C_6H_4-CH=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.16 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

Tabela 1.12 - Características do espectro de RMN do (Z)-2-*p*-clorofenileteni-*p*-tolilsulfona, (Z)-*p*-Cl-C_6H_4-CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,33	J_{ad}=8	2	Dupleto
(b)	2,51	J_{bc}=8	2	Dupleto
(c)	2,72	J_{cb}=8	c+d = 4	Dois dupletos sobrepostos
(d)	2,77	J_{da}=8	d+c = 4	
(e)	3,17	J_{ef}=8	1	Dupleto
(f)	3,54	J_{fe}=8	1	Dupleto
(g)	7,61	---	3	Singleto

O valor da constante de acoplamento J_{ef} mostrou que os protões (e) e (f) se apresentam em posição *cis*.

O espectro de IV deste composto em filme líquido (Figura 1.17) apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 840 (m), 820 (F) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1230 (m), 1180 (f), 1080 (F) e 1020 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1610 (m) cm^{-1}

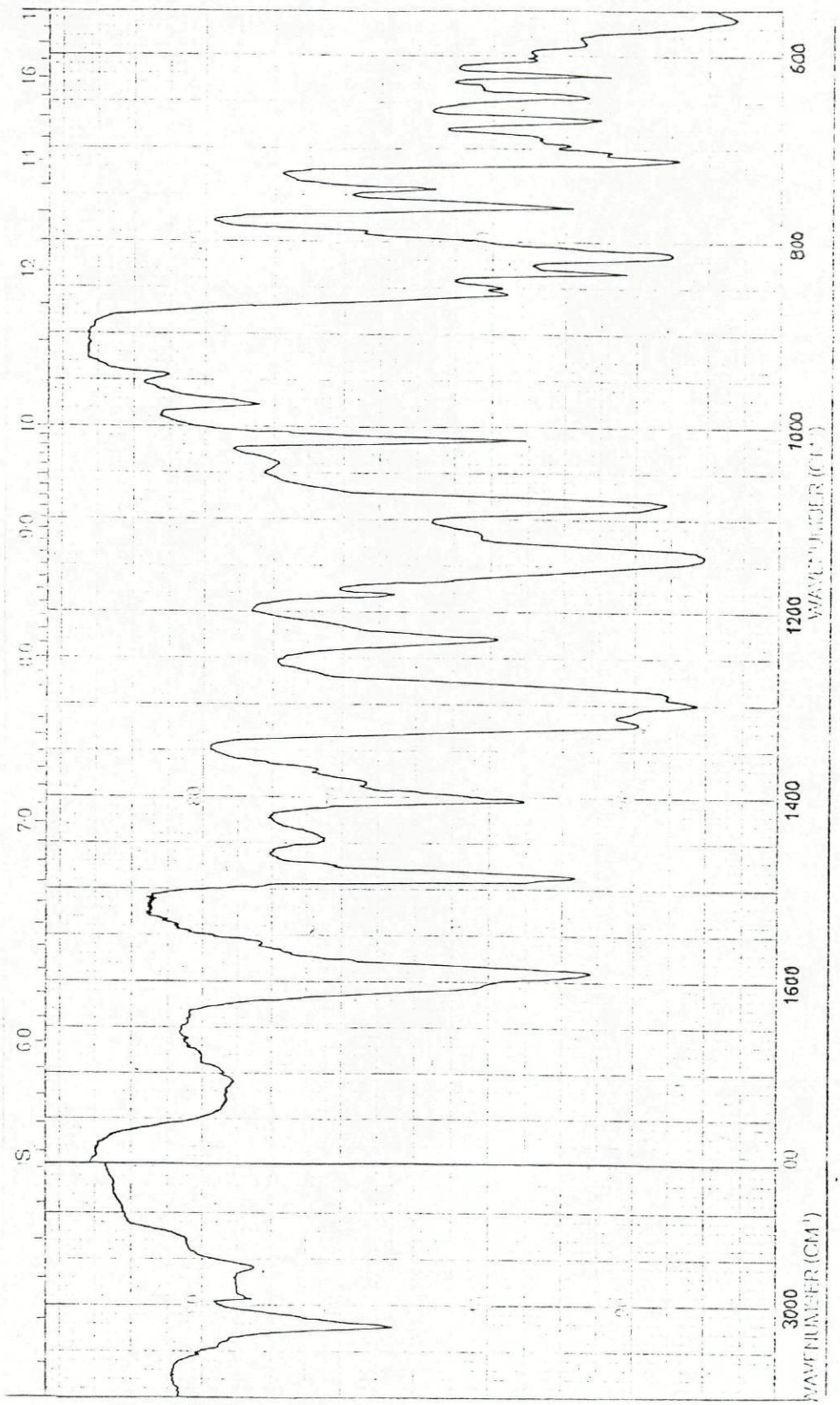


Figura 1.17 - Espectro de IV do (Z)-2-*p*-clorofenileteníl-*p*-tolilsulfona (em filme líquido)

Vibração linear CH em -CH=CH-(*cis*) - 3020 (f) cm^{-1}

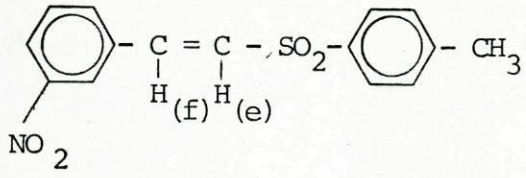
Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH-(*cis*) - 715 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1320 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear CCl - 760 (m) cm^{-1}

1.5.2.4 - Redução do aducto 2-iodo-2-*m*-nitrofenileteníl--*p*-tolilsulfona

As condições experimentais usadas na redução deste aducto estão resumidas na Tabela 1.9. O óleo obtido foi analisado por RMN cujo espectro mostrou tratar-se de uma mistura de compostos. Na zona 7,70 a 7,80 (ppm) apresentava a banda correspondente aos protões $-CH_3$ do grupo *p*-tosilo, além de mais duas bandas que não se conseguiram identificar. Na região de 3,00 a 3,70 τ (ppm) apresentava os dois dupletos característicos dos protões *cis* (e) e (f) (em que $J_{ef} = J_{fe} = 12$ Hz) do composto esperado, (Z)-2--*m*-nitrofenileteníl-*p*-tolilsulfona.



1.5.3 - Adição de iodeto de tosilo a estirenos substituídos

1.5.3.1 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-metilestireno

Num matrás de 50mL, dissolveu-se *p*-metilestireno (1,00g; 8,47 mmol) em benzeno (20,0mL). À solução obtida adicionou-se iodeto de tosilo (2,40g; 8,45 mmo). Rolhou-se o matrás, introduziu-se num goblé de 1L(vazio)e irradiou-se lateralmente (lâmpada Philips HP/T-250W) durante 10 minutos. A solução adquiriu uma côr vinosa. Por cromatografia em camada fina, verificou-se que a mistura não apresentava os reagentes iniciais. Após ar-

refecimento (gelo/água) não se separou qualquer sólido. Adicionou-se um pouco de benzeno (cerca de 5mL) e extraiu-se o iodo com uma solução de metabissulfito de sódio a 10%. A camada orgânica foi lavada com água e seca ($CaCl_2$). Removeu-se o solvente e obtiveram-se 2,80g de um composto amarelo, que se analisou por IV e RMN. O composto, cristalizado de metanol, apresentava p.f. = = 99-100°C.

O espectro de RMN do composto (em clorofórmio deuterado ; Figura 1.18) mostrou tratar-se do produto esperado, isto é, 2-iodo-2-*p*-metilfenil etil-*p*-tolilsulfona (rendimento 82%).

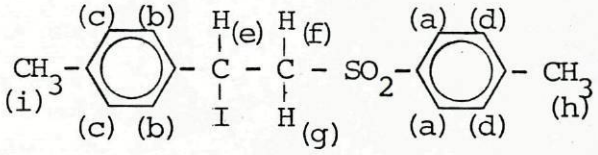
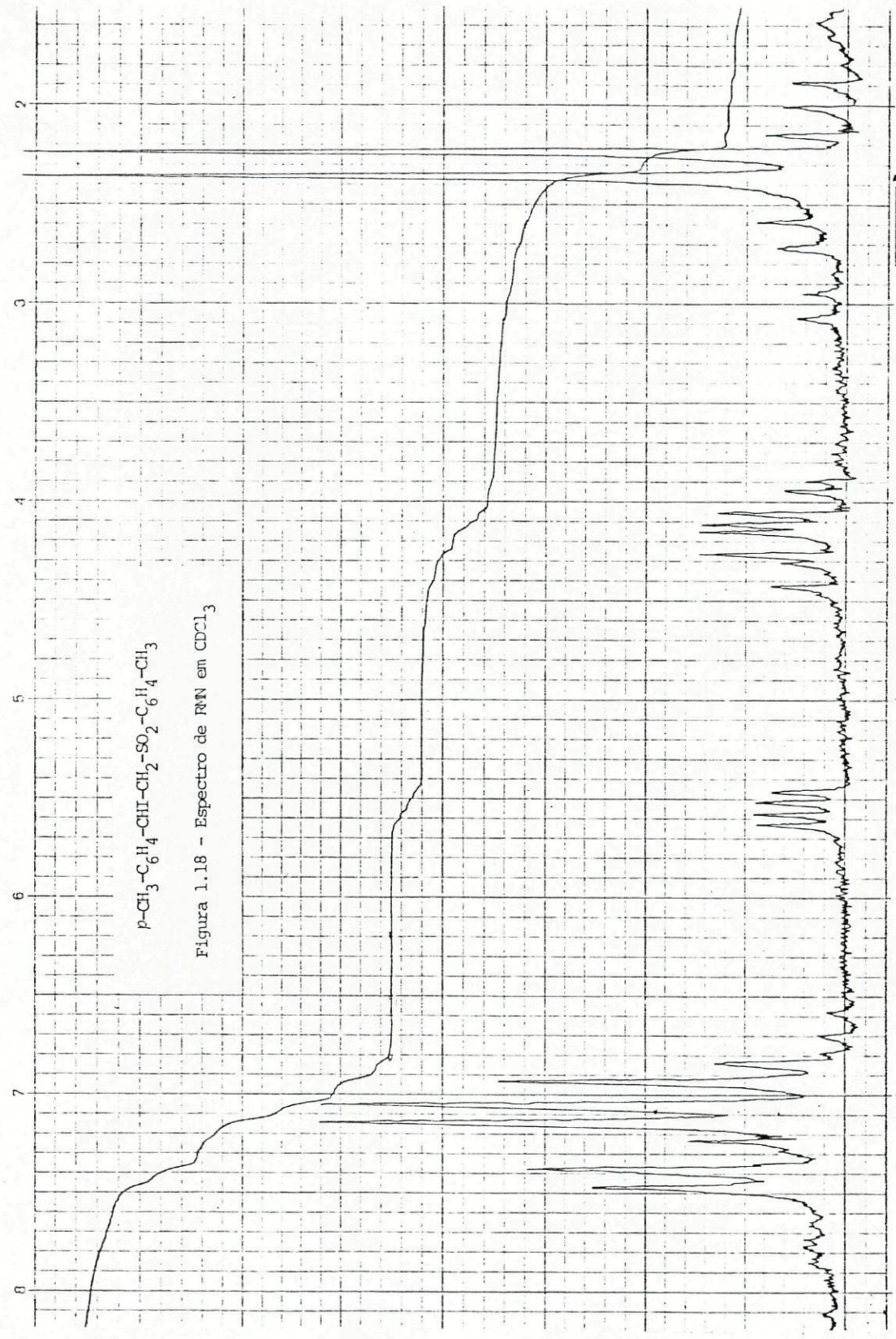


Tabela 1.13 - Características do espectro de RMN do 2-iodo-2-*p*-metilfenil-etil-*p*-tolilsulfona, *p*-CH_3-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade Relativa		Tipo de banda
(a)	2,57	J_{ad}=8	2		Dupleto
(b)+(c)	[2,86-2,94]	J_{bc}=J_{cb}=8	4		Dois dupletos sobrepostos
(d)	3,12	J_{da}=8	2		
(e)	4,44	J_{ef}=11; J_{eg}=5	1	Sistema AMX	Dois dupletos
(f)	5,70	J_{fe}=11; J_{fg}=15	1		Dois dupletos
(g)	5,98	J_{ge}=5; J_{gf}=15	1		Dois Dupletos
(h)	7,64	----	3		Singleto
(i)	7,77	----	3		Singleto



$p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CHI\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$

Figura 1.18 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

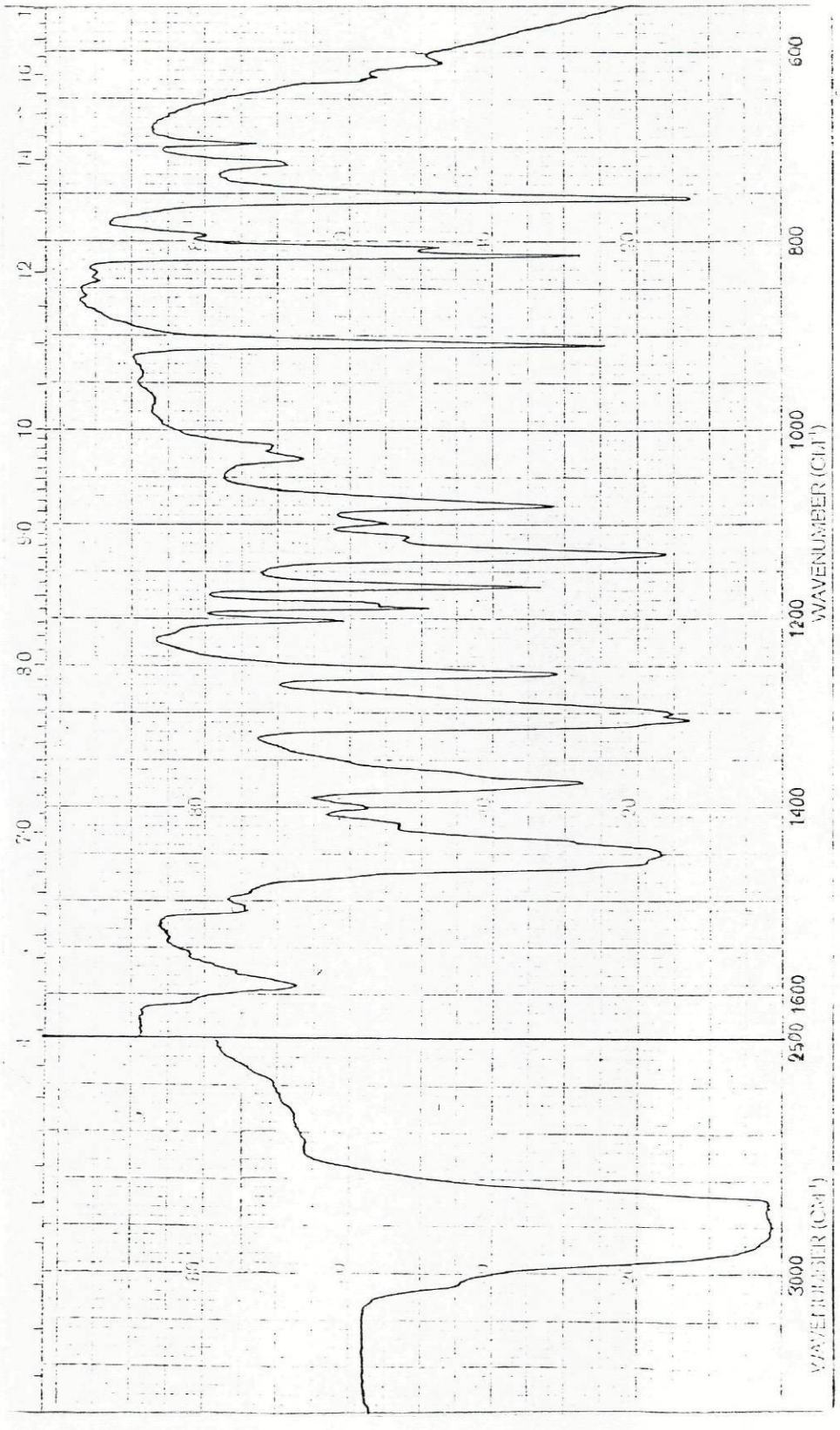


Figura 1.19 - Espectro de IV do 2-iodo-2-*p*-metilfeniletil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

O espectro de IV do composto em nujol (Figura 1.19) apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogênios adjacentes - 820 (F) e 810 (m) cm^{-1}

Zona de 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1180 (m) e 1080 (m) cm^{-1}

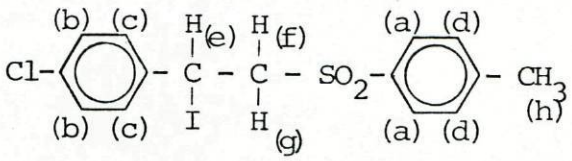
Características não aromáticas:

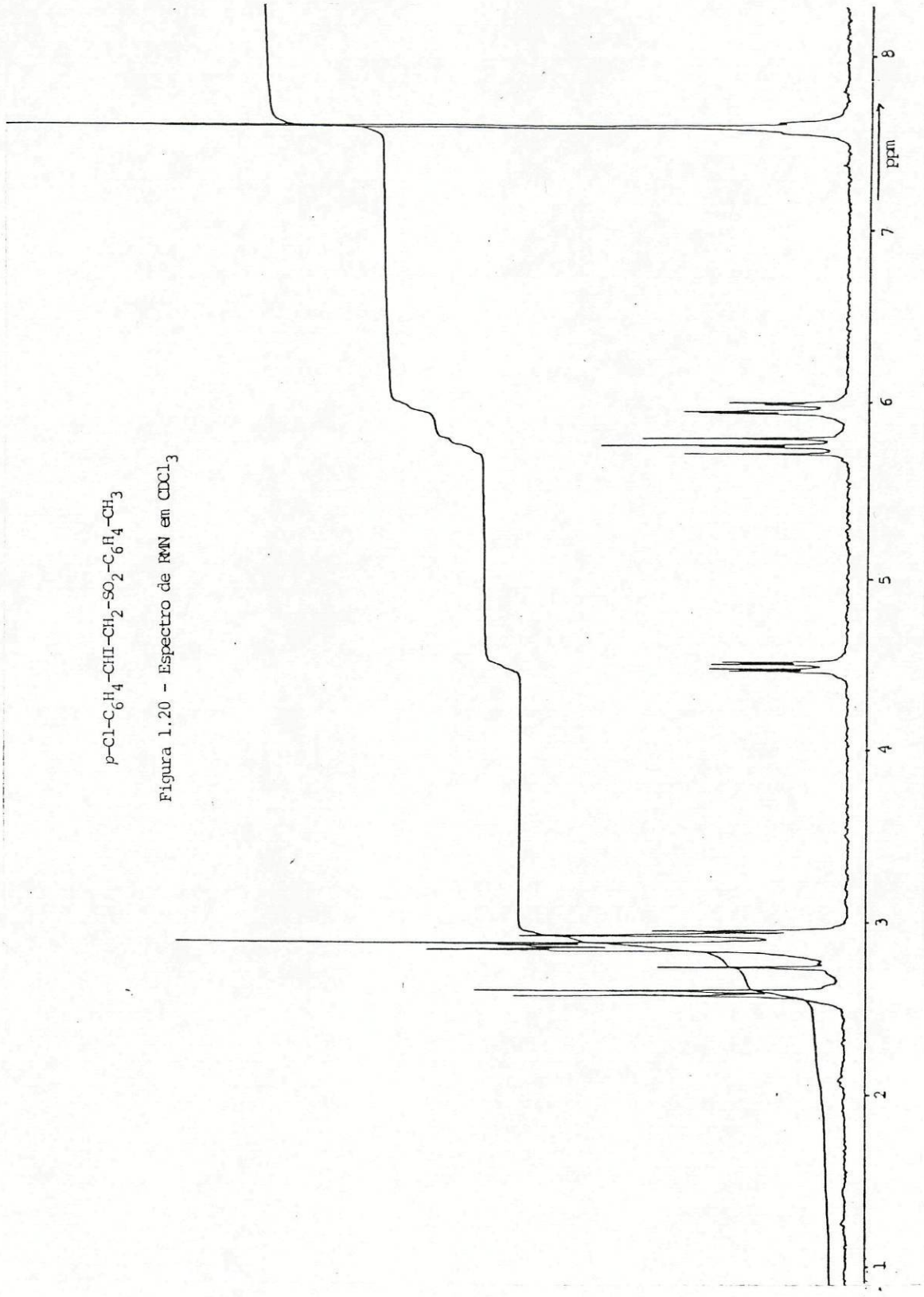
Vibração linear em SO_2 - 1310 (F) e 1130 (F) cm^{-1}

1.5.3.2 - Adição de iodeto de tosilo a *p*-cloroestireno

Nesta adição o procedimento experimental foi idêntico ao utilizado na preparação do 2-iodo-2-*p*-metilfeniletil-*p*-tolilsulfona (capítulo 1.5.3.1). Usou-se 1.00g (7,22 mmol) de *p*-cloroestireno, 2,05g (7,22 mmol) de iodeto de tosilo e 20,0mL de benzeno. Esta solução foi irradiada 15 minutos. Durante a irradiação formaram-se 2,83g de um abundante sólido branco, que se separou por filtração, após arrefecimento da suspensão (gelo/água). Este composto foi analisado por IV e RMN, que mostraram tartar-se do aducto esperado, 2-*p*-clorofenil-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona. O rendimento da adição foi de 93%. O aducto, cristalizado de benzeno, apresentava p.f.= 104-105°C.

O espectro de RMN do composto, em clorofórmio deuterado, (Figuras 1.20, 1.21 e 1.22) confirmou a estrutura seguinte:





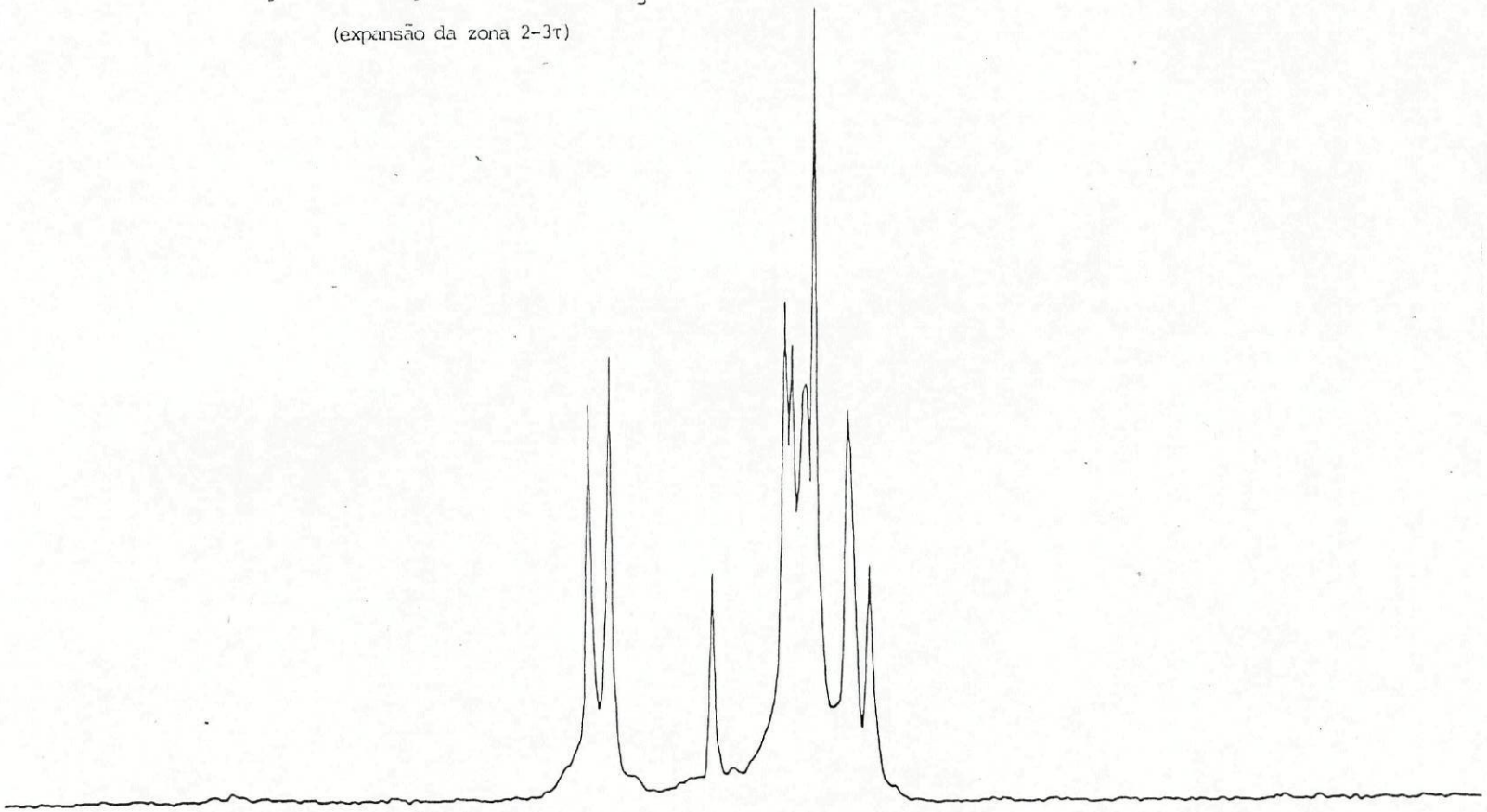
p-Cl-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.20 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

$p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CHI\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$

Figura 1.21 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

(expansão da zona 2-3τ)



$p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CHI\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$

Figura 1.22 - Espectro de RMN em $CDCl_3$
(expansão da zona 4-6,5τ)



Tabela 1.14 - Características do espectro de RMN do 2-*p*-clorofenil-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona, *p*-Cl-C_6H_4-CHI-CH_2SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa		Tipo de banda
(a)	2,59	J_{ad}=9	2		Dupleto
(b)+(c)	[2,84-2,88]	J_{bc}=J_{cb}=9	4		Dois dupletos sobrepostos
(d)	2,94	J_{da}=9	2		Dupleto
(e)	4,49	J_{ef}=12; J_{eg}=3	1	Sistema AMX	Dois dupletos
(f)	5,75	J_{fe}=12; J_{fg}=15	1		Dois dupletos
(g)	5,98	J_{ge}=3; J_{af}=15	1		Dois dupletos
(h)	7,59	-----	3		Singleto

O espectro de IV deste composto em nujol (figura 1.23) apresenta, entre outras, se seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) e 1490 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 830 (F), 810 (m) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1170 (F), 1080 (F) e 1010 (m) cm^{-1}

Carrcterísticas não aromáticas:

Vibração linear em SO_2 - 1320 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração linear em CCl - 750 (F) cm^{-1}

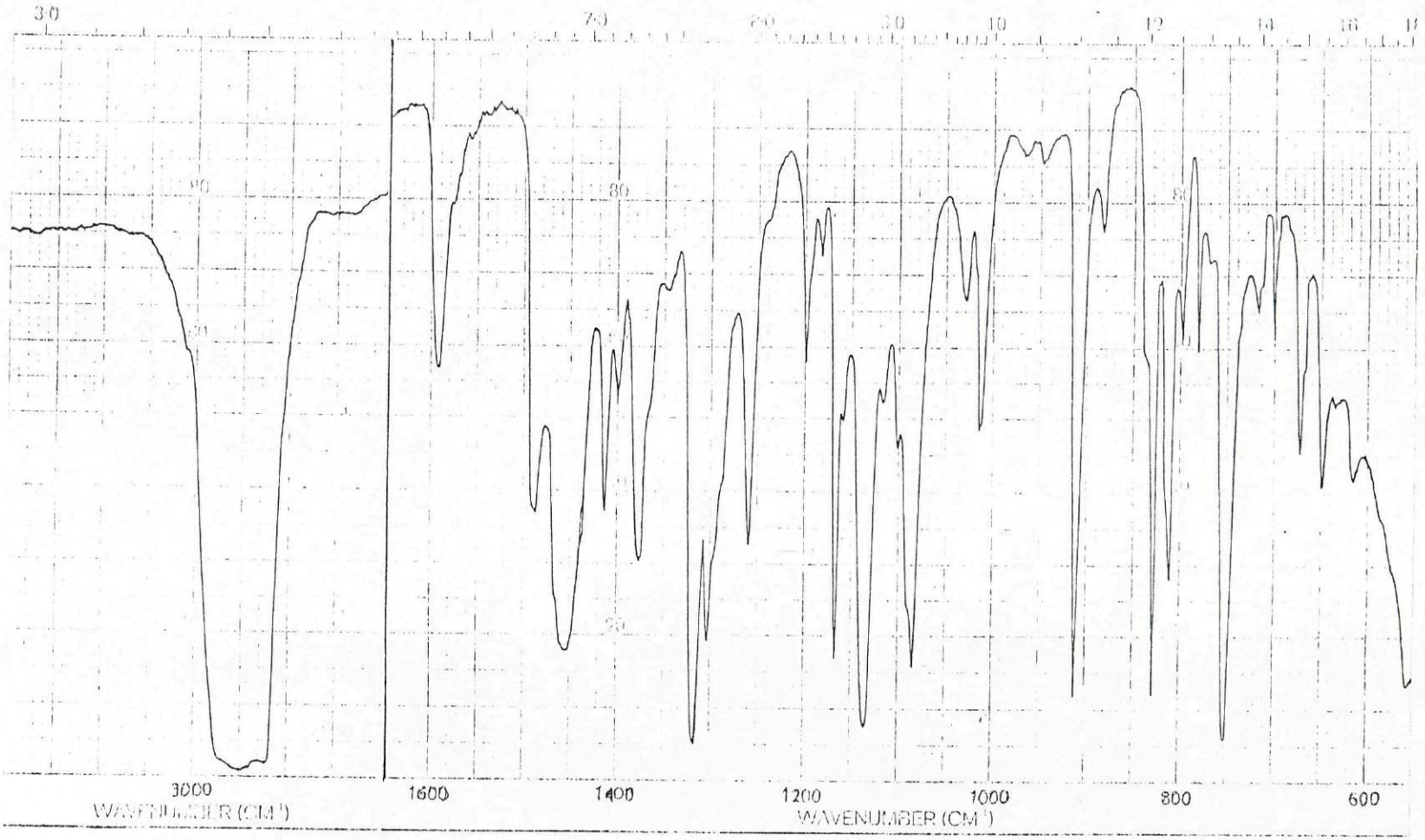


Figura 1.23 - Espectro de IV do 2-*p*-clorofenil-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

1.5.3.3 - Adição de iodeto de tosilo a *m*-nitroestireno

A adição foi efectuada nas mesmas condições que em 1.5.3.1. Usou-se 1,00g (6,71 mmol) de *m*-nitroestireno, 1,91g (6,73 mmol) de iodeto de tosilo e 20,0mL de benzeno. A solução foi irradiada durante 15 minutos, formando-se um composto branco. Arrefeceu-se a suspensão (gelo/água) e separou-se o sólido por filtração (2,70g). Depois de cristalizado de benzeno apresentava p.f.= 133-134 °C. Este composto foi analisado por IV e RMN.

O espectro de RMN em clorofórmio deuterado (Figuras 1.24, 1.25 e 1.26) mostrou tratar-se do produto esperado, 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletil-*p*-tolilsulfona (rendimento 93%).

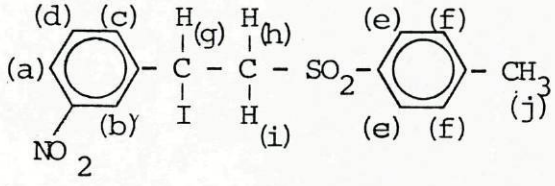
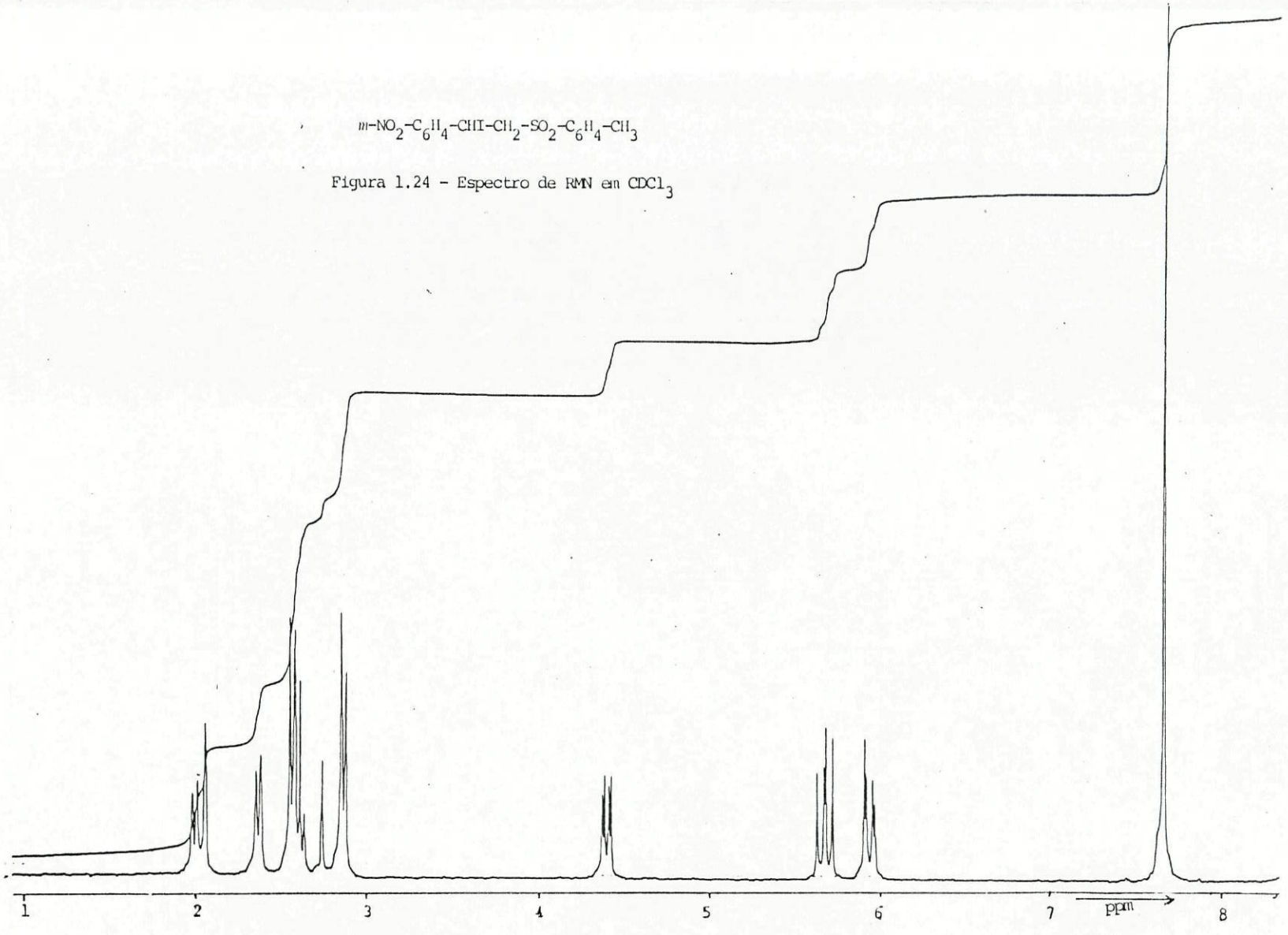


Tabela 1.15 - Características do espectro de RMN do 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletil-*p*-tolilsulfona, $m\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHI\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Tol$

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa		Tipo de banda
(a)	2,00	J_{ad}=9	1		Dupleto
(b)	2,05	---	1		Singleto
(c)	2,38	J_{cd}=9	1		Dupleto
(d)+(e)	[2,55-2,61]	J_{dc}=9;J_{da}=9;J_{ef}=9	3		Três bandas
(f)	2,87	J_{fe}=9	2		
(g)	4,42	J_{gh}=12;J_{gi}=3	1	Sistema AMX	Dois dupletos
(h)	5,68	J_{hg}=12;J_{hi}=15	1		Dois dupletos
(i)	5,94	J_{ig}=3;J_{ih}=15	1		Dois dupletos
(j)	7,66	---	3		Singleto

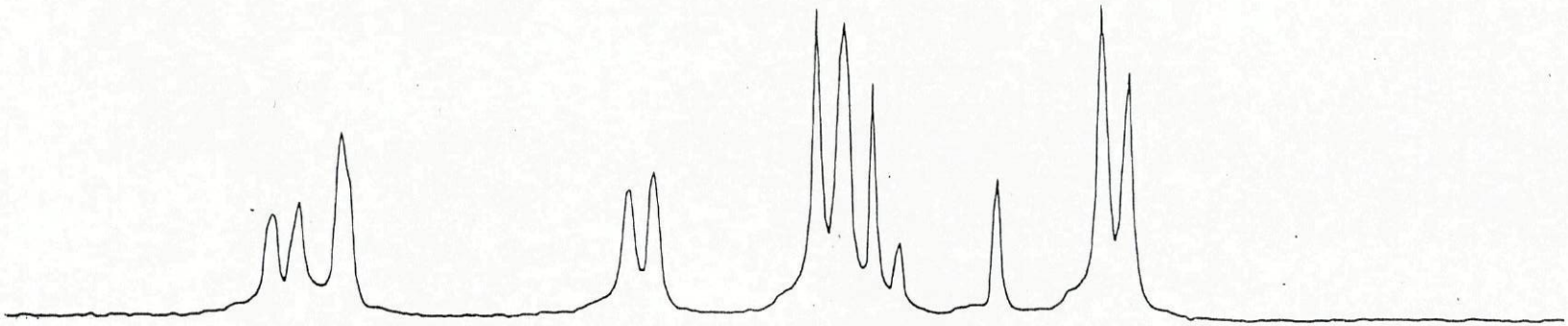
m-NO_2-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.24 - Espectro de RMN em $CDCl_3$



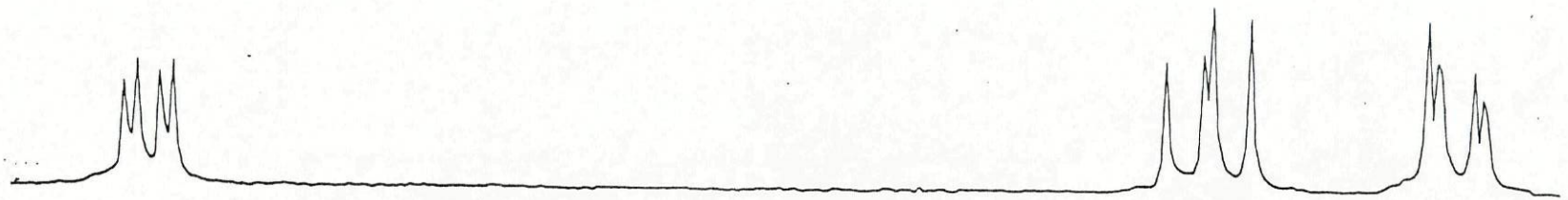
m-NO_2-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.25 - Espectro de RMN em $CDCl_3$
(expansão da zona 1,5-3,5τ)



m-NO_2-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.26 - Espectro de RMN em $CDCl_3$
(expansão da zona 4-6,5τ)



O espectro de IV do composto em nujol (Figura 1.27) apresenta, entre outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 3030 (f) e 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): três hidrogénios adjacentes - 860 (m), 810 (F) e 790 (F) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,3 - 1130 (m) e 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Vibração linear em SO_2 - 1310 (F) e 1030 (F) cm^{-1}

Vibração linear em NO_2 - 1520 (F) e 1350 (F) cm^{-1}

1.5.4 - Desidroiodação dos aductos do iodeto de tosilo aos estirenos substituídos

A desidroiodação dos aductos 2-aril-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona, obtidos por adição do iodeto de tosilo aos três estirenos substituídos, foi efectuada do modo seguinte:

- Os aductos foram dissolvidos, a quente, ao abrigo da luz, em benzeno ou acetato de etilo. A esta solução adicionou-se trietilamina e a mistura foi aquecida em banho-maria durante meia hora. Adicionou-se benzeno, arrefeceu-se a solução e separou-se o iodeto de trimetilamónio. O filtrado lavou-se duas vezes com cloreto de hidrogénio a 5% e água. A camada orgânica foi seca ($CaCl_2$), o benzeno foi removido e o resíduo obtido cristalizado e analisado por IV e RMN.

As condições utilizadas em cada caso estão resumidas na Tabela 1.16.

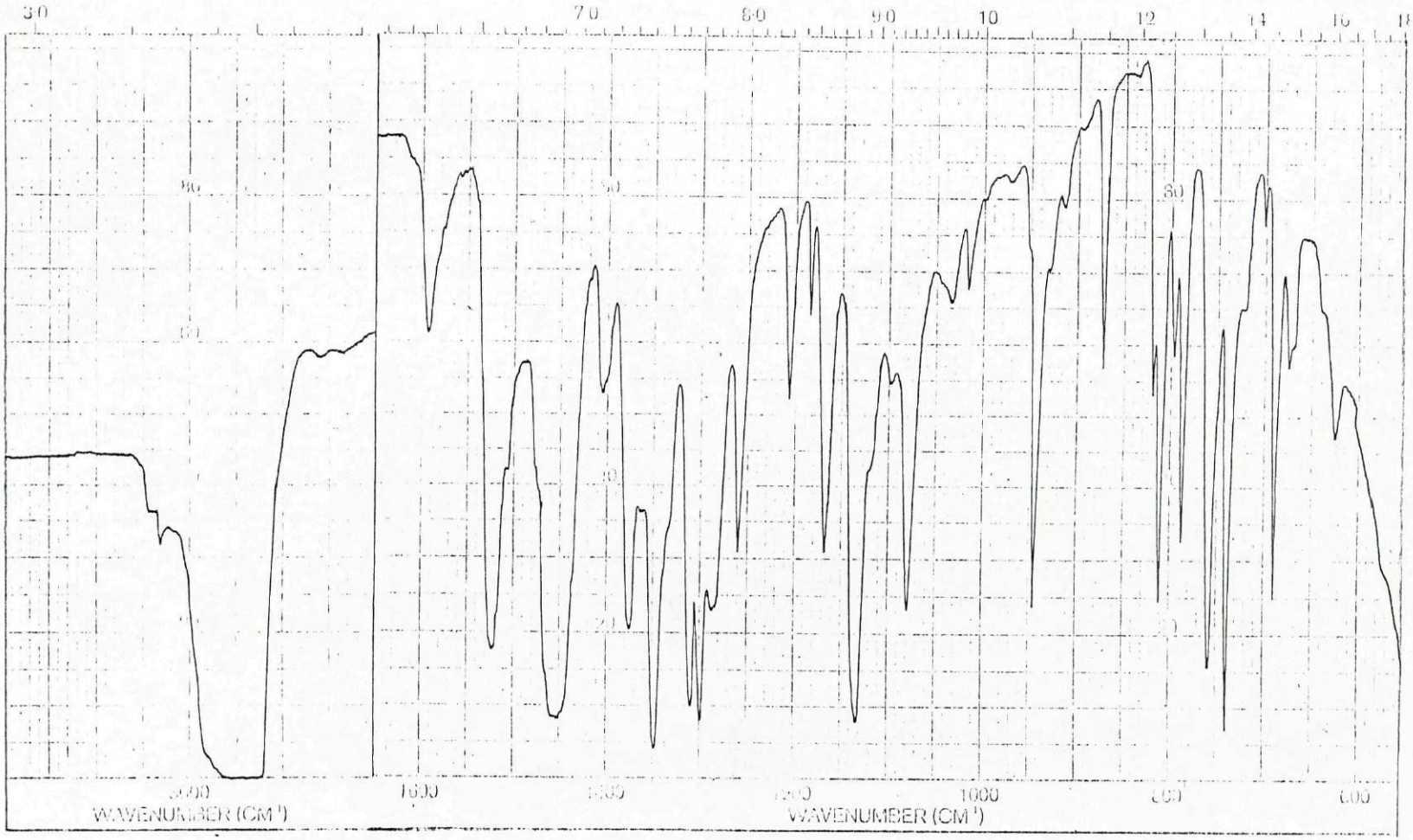


Figura 1.27 - Espectro de IV do 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Tabela 1.16 - Resumo das condições das reacções de desidroiodação dos aductos

Reacção	Aducto (g; mmol)	C_6H_6 (mL)	AcOEt (mL)	$Et_3\ddot{N}$ (mL)	C_6H_6 junto (mL)	Lavagem com HCl (mL)	Resíduo (g)	Rendimento (%)
1.5.4.1	1,94;4,85	15	--	2,5	30	2 x 50	1,04	78
1.5.4.2	2,34;5,56	--	20	3	--	2 x 50	1,03	64
1.5.4.3	2,46;5,71	25	--	3	40	2 x 50	1,18	68

1.5.4.1 - Desidroíodação do 2-iodo-2-*p*-metilfeniletil-*p*-tolilsulfona

1.5.4.2 - Desidroíodação do 2-*p*-cloofenil-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona

1.5.4.3 - Desidroíodação do -2-*m*-nitrofeniletil-*p*-tolilsulfona

1.5.4.1 - Desidroíodação do 2-iodo-2-*p*-metilfeniletil-*p*-tolilsulfona

As condições experimentais estão resumidas no Tabela 1.16. O resíduo obtido foi analisado por IV e RMN, que mostrou tratar-se do produto esperado, (*E*)-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona (rendimento 78%). O composto, cristalizado de etanol, apresentava p.f.= 148-149 °C.

O espectro de RMN, em clorofórmio deuterado (Figura 1.28), confirmou a estrutura do composto.

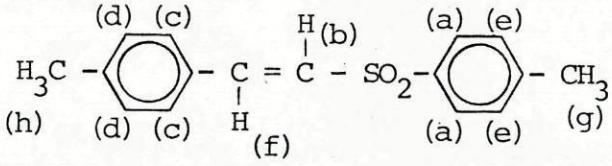
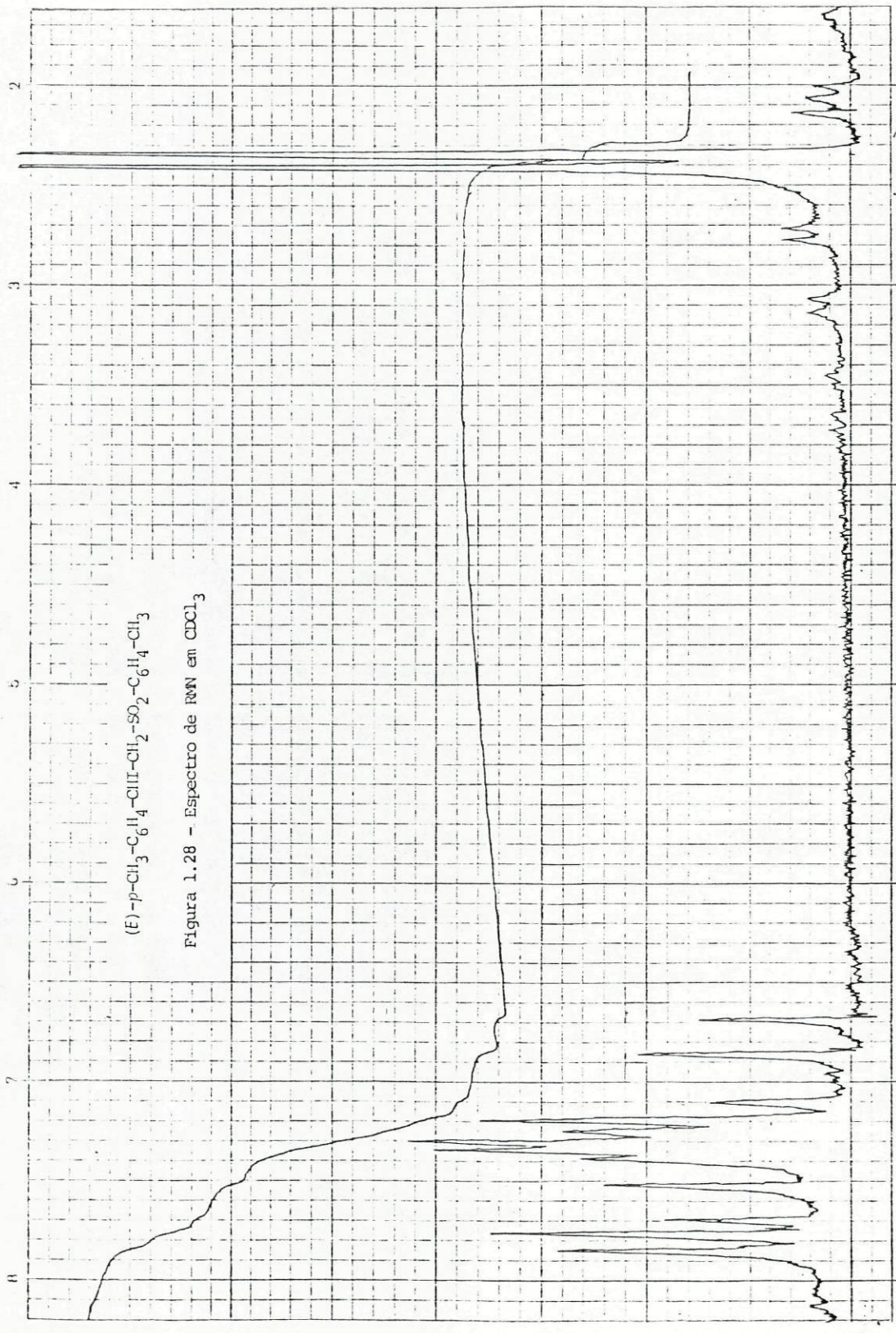


Tabela 1.17 - Características do espectro de RMN do (*E*)-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona, (*E*)-*p*-CH_3-C_6H_4-CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,19	J_{ae}=8	2	Dupleto
(b)	2,39	J_{bf}=16	1	Dupleto
(c)	2,65	J_{cd}=8	c+d+e = 6	Três dupletos sobrepostos
(d)	2,70	J_{dc}=8	d+c+e = 6	
(e)	2,84	J_{ea}=8	e+c+d = 6	
(f)	3,22	J_{fb}=16	1	Dupleto
(g)	7,59	---	3	Singleto
(h)	7,65	---	3	Singleto



(E)-*p*-CH_3-C_6H_4-CH=CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.28 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

O valor da constante de acoplamento dos protões (b) e (f) indica que a posição relativa destes dois átomos é *trans*.

O espectro de IV do composto em nujol (Figura 1.29) apresenta, entre outras as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 860 (m), 830 (F) e 800 (F) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1180 (f), 1080 (m) e 1020 (f) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1610 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em CH=CH- (*trans*) - 3020 (f) cm^{-1}

Vibração do CH (no plano) em -CH=CH- (*trans*) - 1300 (F) cm^{-1}?

Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH- (*trans*) - 970 (m) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1310 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

1.5.4.2 - Desidroíodação do 2-*p*-clorofenil-2-iodoetil-*p*-tolilsulfona

As condições experimentais estão resumidas na Tabela 1.16. O resíduo branco foi analisado por IV e RMN, que mostrou tratar-se de (*E*)-2-*p*-clorofeniletenil-*p*-tolilsulfona (rendimento 64%). O composto, depois de cristalizado de tetracloreto de carbono, apresentava p.f.= 147-148°C.

A análise do espectro de RMN do composto em clorofórmio deuterado (Figura 1.30) permitiu atribuir ao composto a estrutura seguinte:

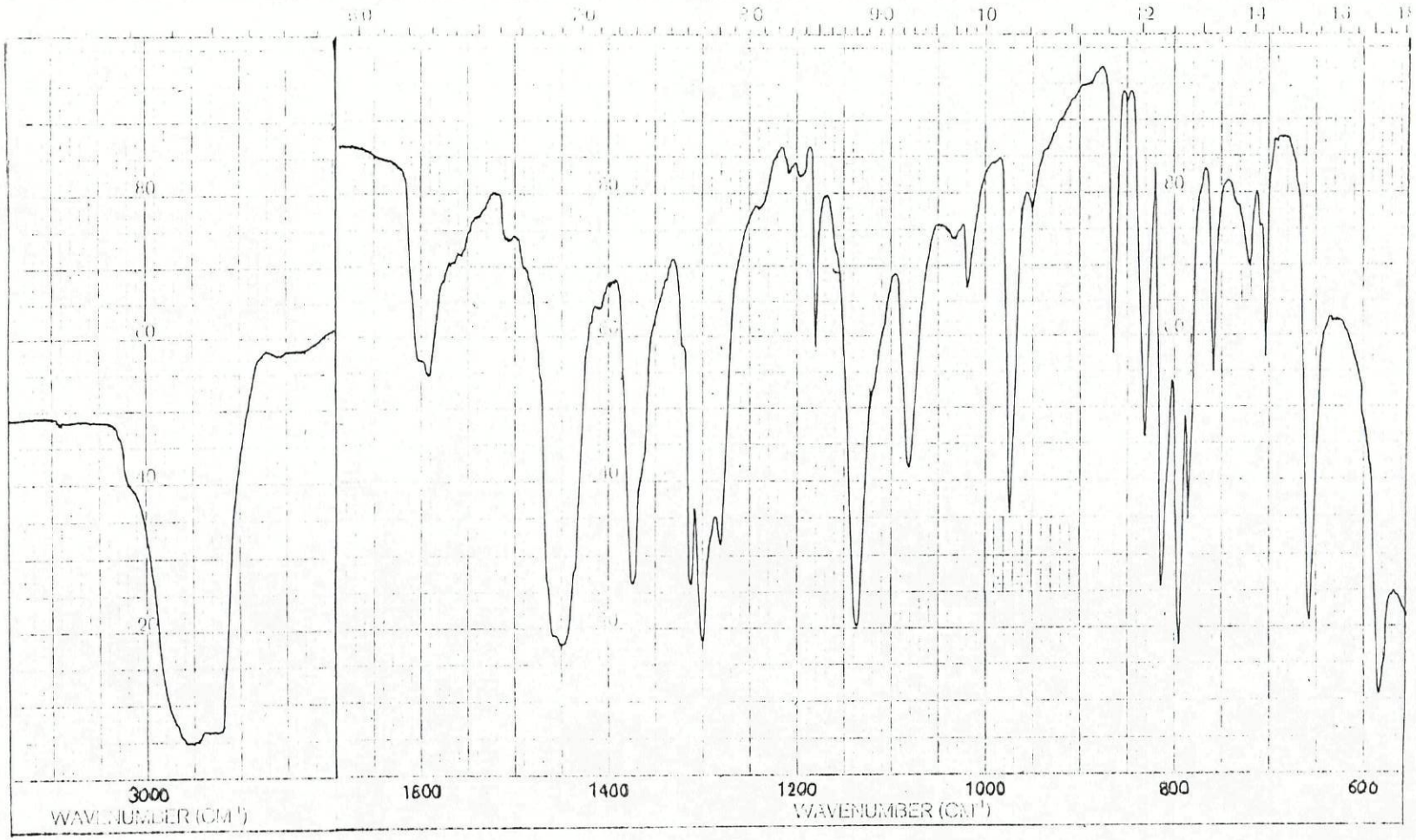


Figura 1.29 - Espectro de IV do (*E*)-2-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

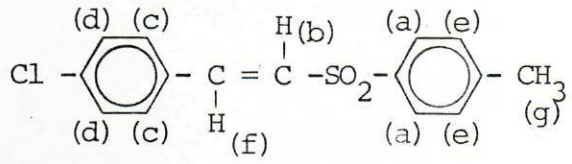


Tabela 1.18 - Características do espectro de RMN do (*E*)-2-*p*-clorofenileteni-*p*-tolilsulfona, (*E*)-*p*-Cl-C_6H_4-CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,19	J_{ac}=8	2	Dupleto
(b)	2,40	J_{bf}=16	1	Dupleto
(c)+(d)+(e)	[2,60-2,74]	---	c+d+e = 6	Três dupletos sobrepostos
(f)	3,18	J_{fb}=16	1	Dupleto
(g)	7,57	---	3	Singleto

O valor da constante de acoplamento J_{bf} mostra que os protões (b) e (f) estão em posição *trans*.

O espectro de IV deste composto em nujol (Figura 1.31) mostra, entre outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) e 1490 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): dois hidrogénios adjacentes - 860 (F) e 790 (F) cm^{-1}

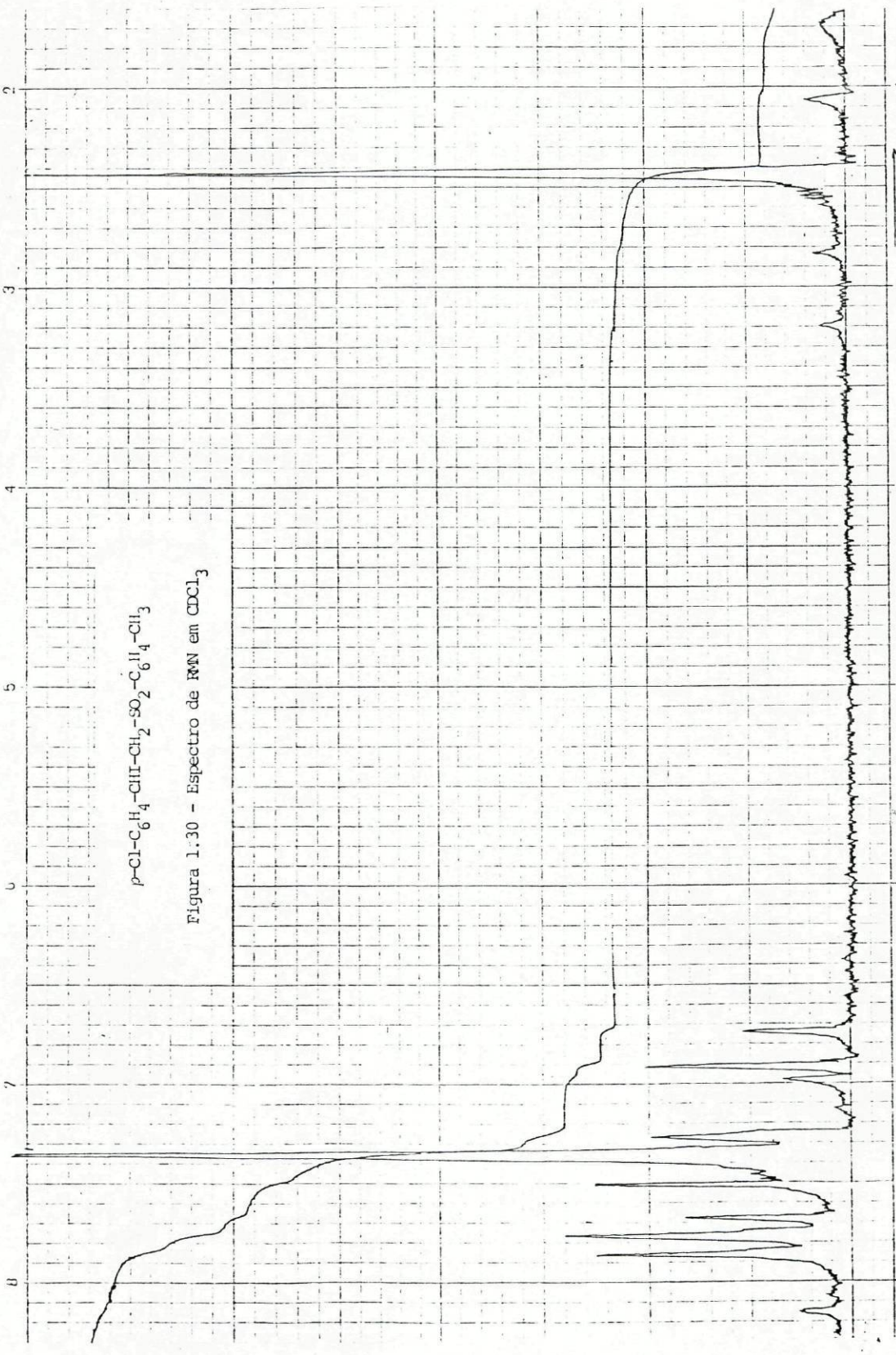
Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1190 (m), 1180 (m), 1080 (F) e 1010 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1610 (m) cm^{-1}



p-Cl-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.30 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

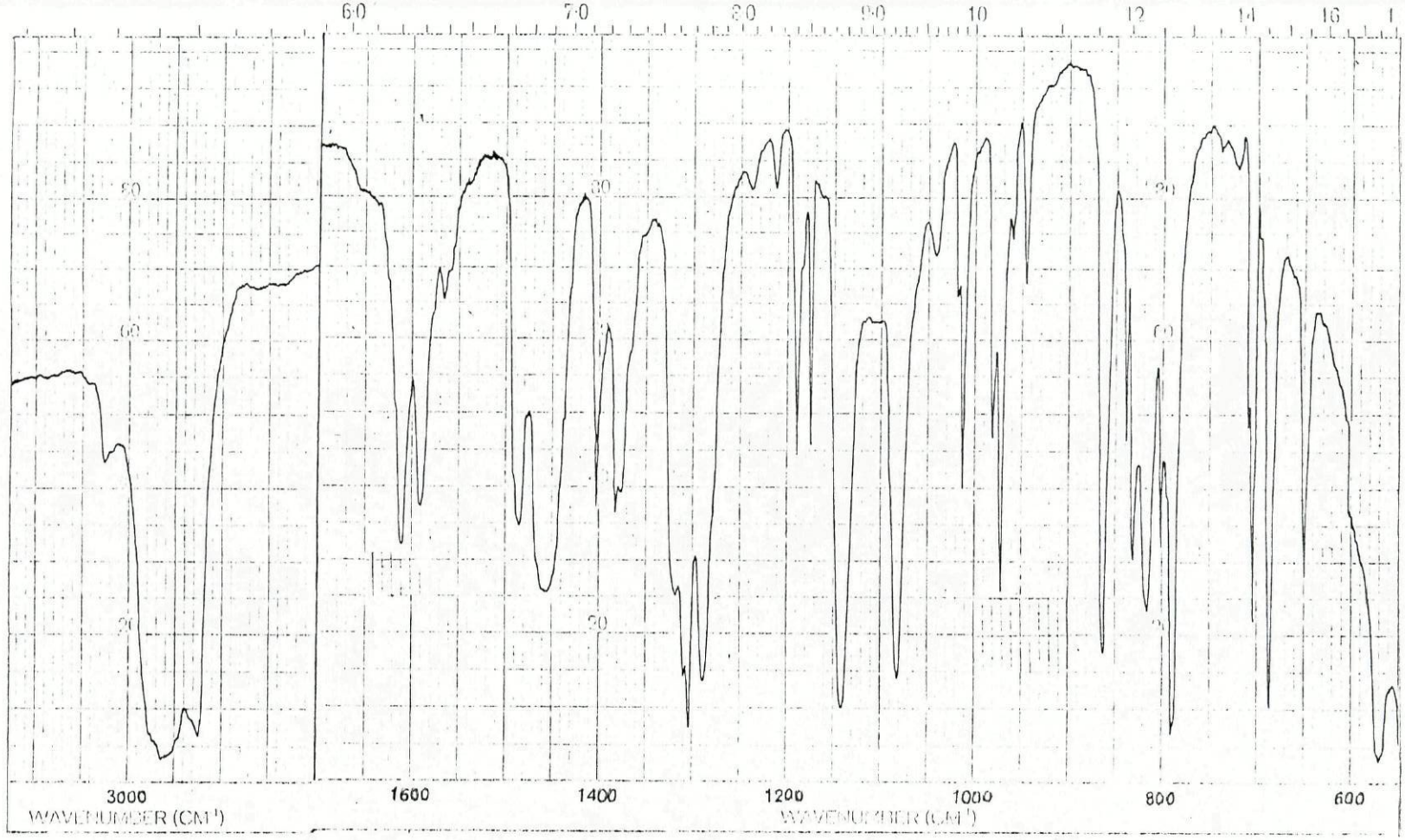


Figura 1.31 - Espectro de IV do (*E*)-2-*p*-clorofeniletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Vibração linear CH em -CH=CH- (*trans*) - 3030 (f) cm^{-1}

Vibração de CH (no plano) em -CH=CH- (*trans*) - 1300 (F) cm^{-1} ?

Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH- (*trans*) - 970 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1340 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

1.5.4.3 - Desidroiodação do 2-iodo-2-*m*-nitrofeniletil-*p*-tolilsulfona

As condições experimentais estão resumidas na Tabela 1.16. A análise do composto obtido, por IV e RMN, confirmou tratar-se do produto esperado, isto é, (*E*)-2-*m*-nitrofeniletenil-*p*-tolilsulfona (rendimento 68%). O composto, cristalizado de benzeno, apresentava p.f.= 137-138°C.

O espectro de RMN (clorofórmio deuterado, Figura 1.32) confirmou a estrutura esperada:

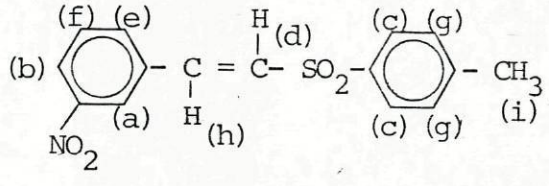
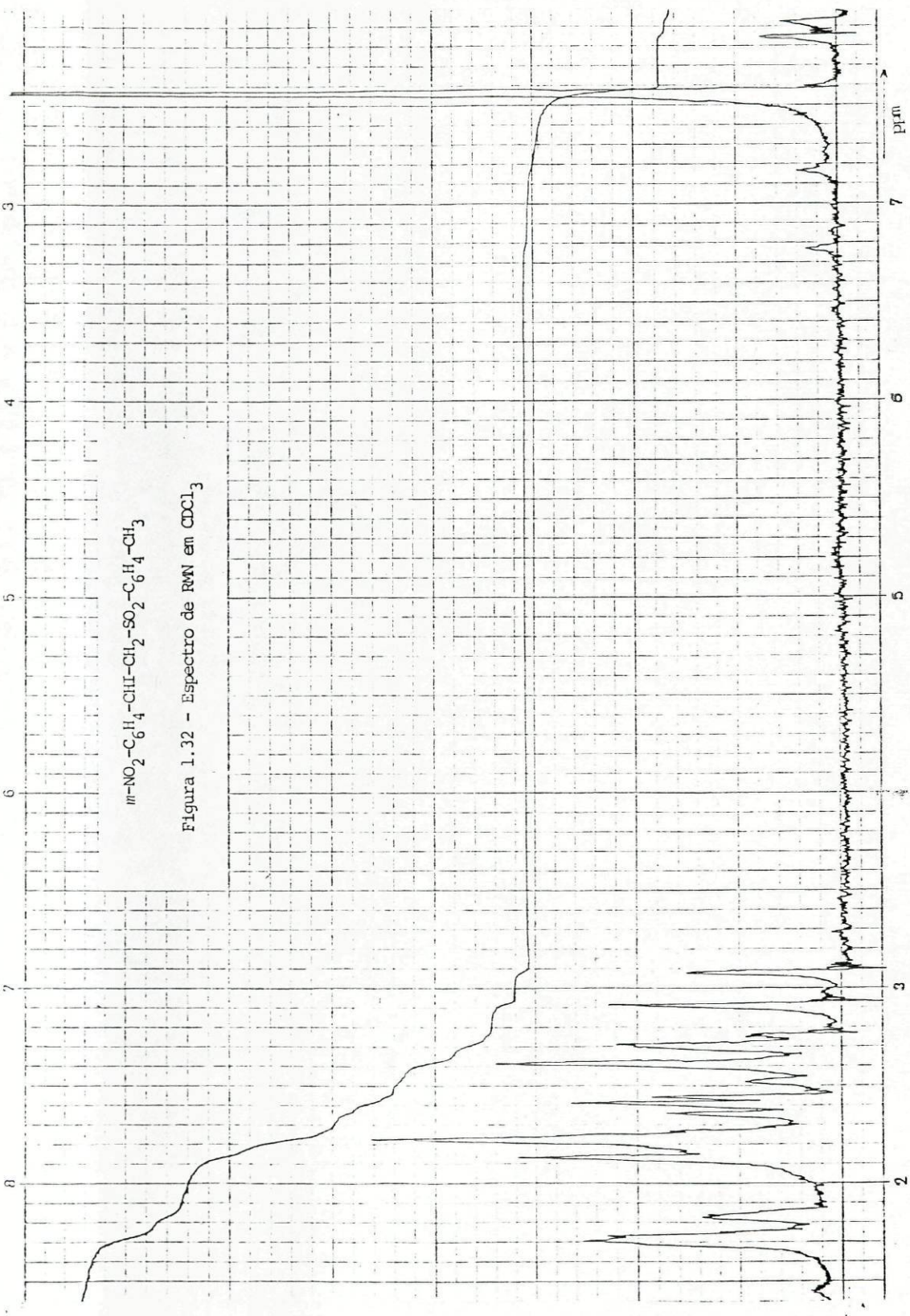


Tabela 1.19 - Características do espectro de RMN do (*E*)-2-*m*-nitrofenileteni-*p*-tolilsulfona, (*E*)-*m*-NO_2-C_6H_4-CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	1,72	---	1	Complexa
(b)	1,82	---	1	"
(c)	[2,13-2,22]	J_{cg}=8	c+d+e+f = 5	Dois dupletos sobrepostos
(d)	[2,22-2,41]	J_{dh}=16	d+c+e+f = 5	
(e)+(f)	[2,27-2,52]	---	e+f+d+c = 5	Complexa
(g)	2,66	J_{gc}=8	2	Dupleto
(h)	2,98	J_{hd}=16	1	Dupleto
(i)	7,56	---	3	Singleto



m-NO_2-C_6H_4-CHI-CH_2-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 1.32 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

A interpretação deste espectro foi realizada por comparação com o espectro da Figura 1.10.

O valor da constante de acoplamento J_{hd} para os protões (h) e (d) confirmou a sua posição relativa *trans*.

O espectro de IV, em nujol, (Figura 1.33) apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano): três hidrogénios adjacentes - 810 (f), 800 (m) e 730 (F) cm^{-1}

Zona 1255 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,3 - 1200 (f) e 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o anel aromático) - 1620 (f) cm^{-1}

Vibração linear CH em -CH=CH- (*trans*) - 3030 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH- (*trans*) - 980 (m) e 970 (m) cm^{-1}

Vibração CH (no plano) - 1290 (F) cm^{-1}

Vibração inear em SO_2 - 1300 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

Vibração inear em NO_2 - 1530 (F) e 1350 (F) cm^{-1}

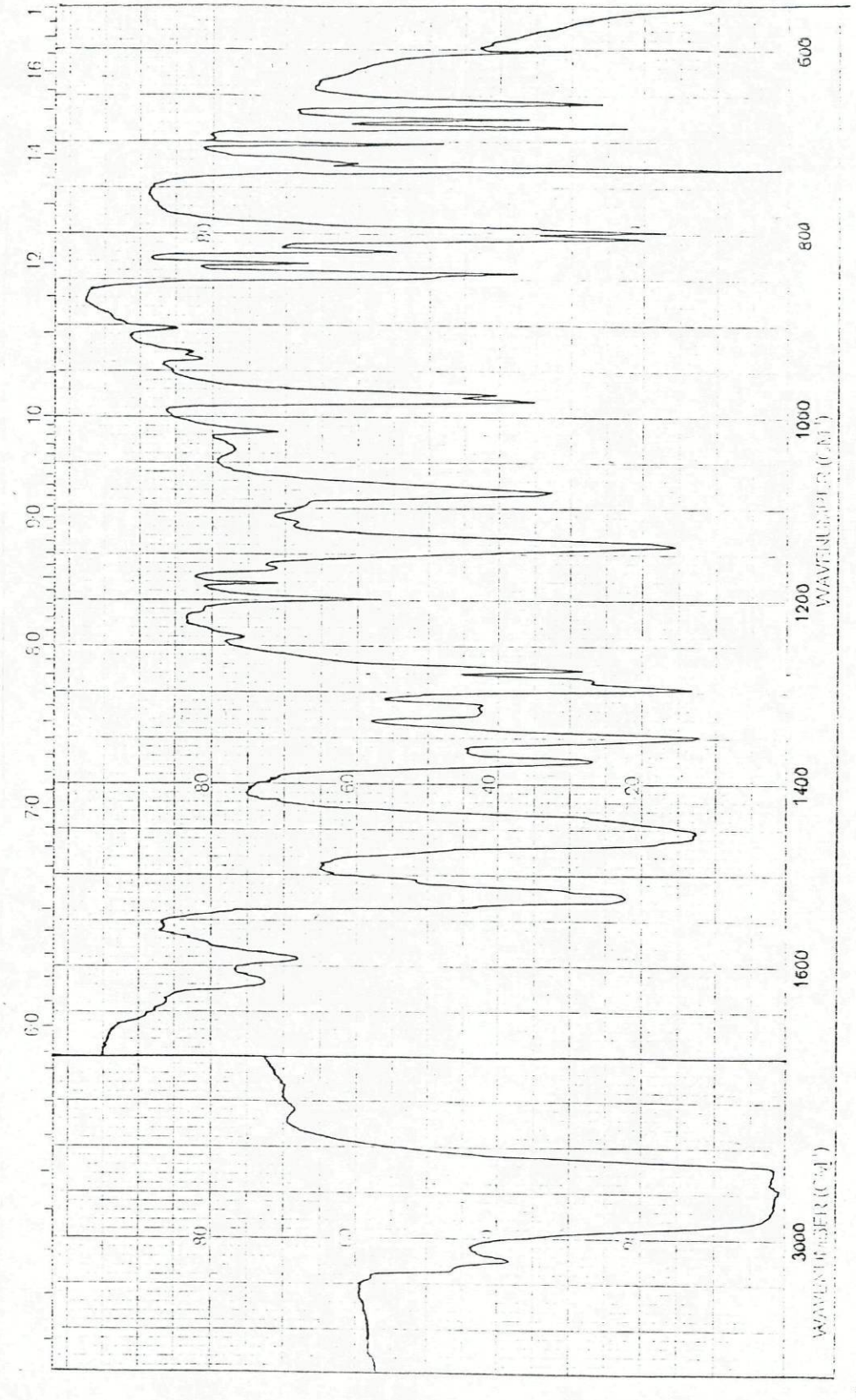


Figura 1.33 - Espectro de IV do (*E*)-2-*m*-nitrofenileteni1-*p*-toli1sulfona (em nujol)

1.5.5 - Isomerização de (Z)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona a (E)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona

Dissolveu-se (Z)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona (0,05g; 0,183 mmol) em tetracloreto de carbono (4,0mL). À solução obtida adicionaram-se 0,30mL de uma solução a 5% de bromo em tetracloreto de carbono e irradiou-se a solução num matrás rolhado, durante uma hora, nas condições das experiências anteriores. Após a irradiação removeu-se o tetracloreto de carbono (evaporador rotativo) e obteve-se um resíduo branco (0,05g) que analisado por IV e RMN mostrou tratar-se do (E)-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona. Após cristalização de etanol, apresentava p.f.= 148-149 ^{0}C.

2. - NATUREZA HOMOLÍTICA DA ADIÇÃO FOTOQUÍMICA DE IODETO DE TOSILO AO FENILACETILENO

2.1 - Introdução

A natureza homolítica da adição de iodeto de tosilo a várias olefinas foi estabelecida por Corrêa e Waters há alguns anos[100,160]. Embora adições similares a fenilacetilenos já tenham sido estudadas[151], procuraram-se mais fontes de evidência para substanciar a ideia de que ela ocorre holiticamente.

2.2 - Resultados obtidos

Investigou-se a influência da luz, da temperatura e dos inibidores na reacção de adição do iodeto de tosilo ao fenilacetileno, seguindo no tempo (por CFG) o desaparecimento do fenilacetileno. Usou-se luz natural uma vez que com luz artificial (lâmpada Philips HP/T-250W) a adição era muito rápida, não sendo possível estudar o efeito dos inibidores. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Efeito da luz e de inibidores na reacção de adição de Tol-SO_2I a Ph-C≡CH

Irradiação com luz natural (18 °C)	Massa de Ph-C≡CH presente (% em relação ao inicial)		
Tempo de reacção (min)	Sob N_2	Sob ar	Sob ar na presença de hidroquinona (5%)
0	100	100	100
5	31	90	100
10	13	88	100
15	7	74	50
20	3	43	28
30	3	14	14
45	---	5	13

Ausência de luz, na presença de ar (18 °C)

Tempo de reacção (h)	Massa de Ph-C≡CH presente (% em relação ao inicial)
0	100
1	100
10	100
24	100

Após 24 horas de reacção a solução, quando irradiada 5 minutos (luz artificial), conduziu a um consumo de Ph-C≡CH de 86%)

A mesma solução na ausência de luz a 50 °C e durante 45 minutos não conduziu a qualquer consumo de Ph-C≡CH

As figuras 2.1 e 2.2 mostram estes resultados sob a forma gráfica.

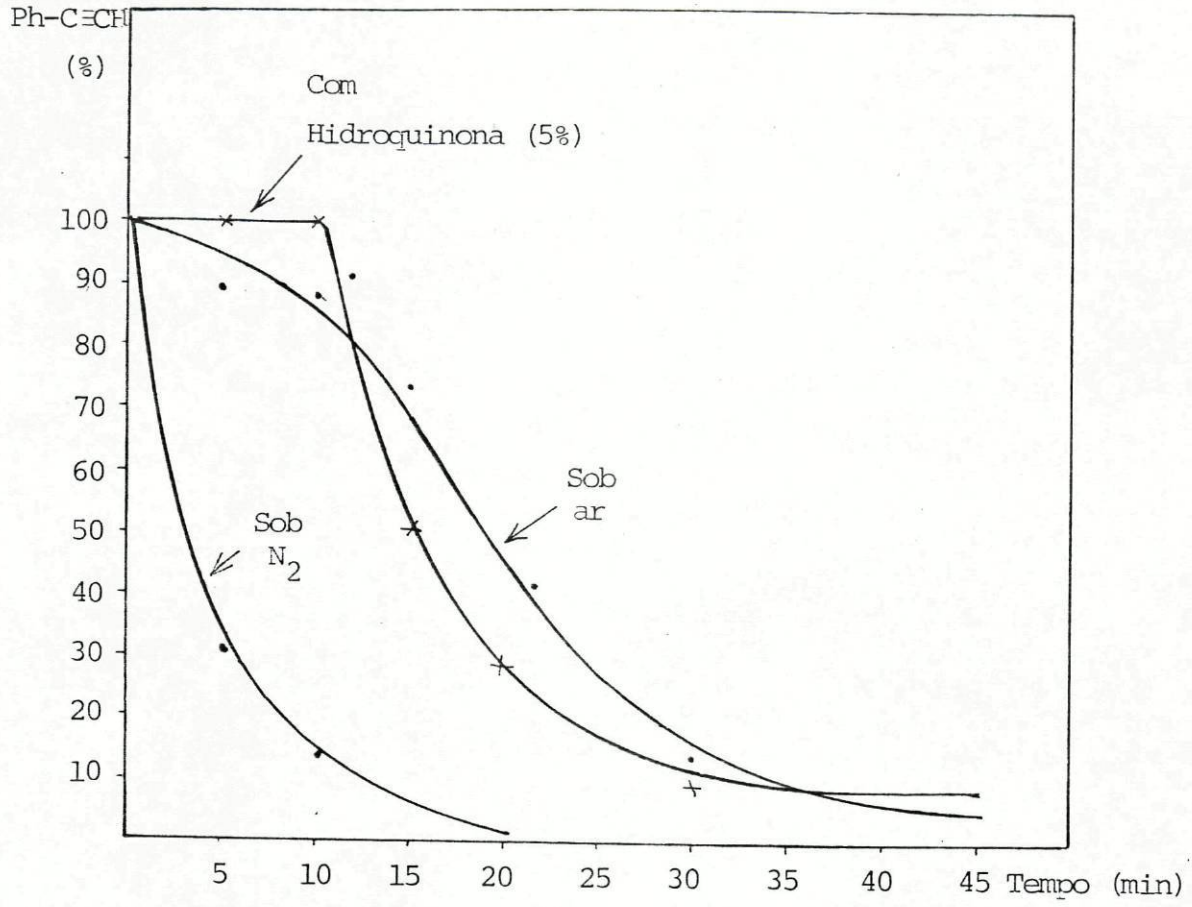


Figura 2.1. - Influência dos inibidores na adição de Tol-SO_2I a Ph-C≡CH

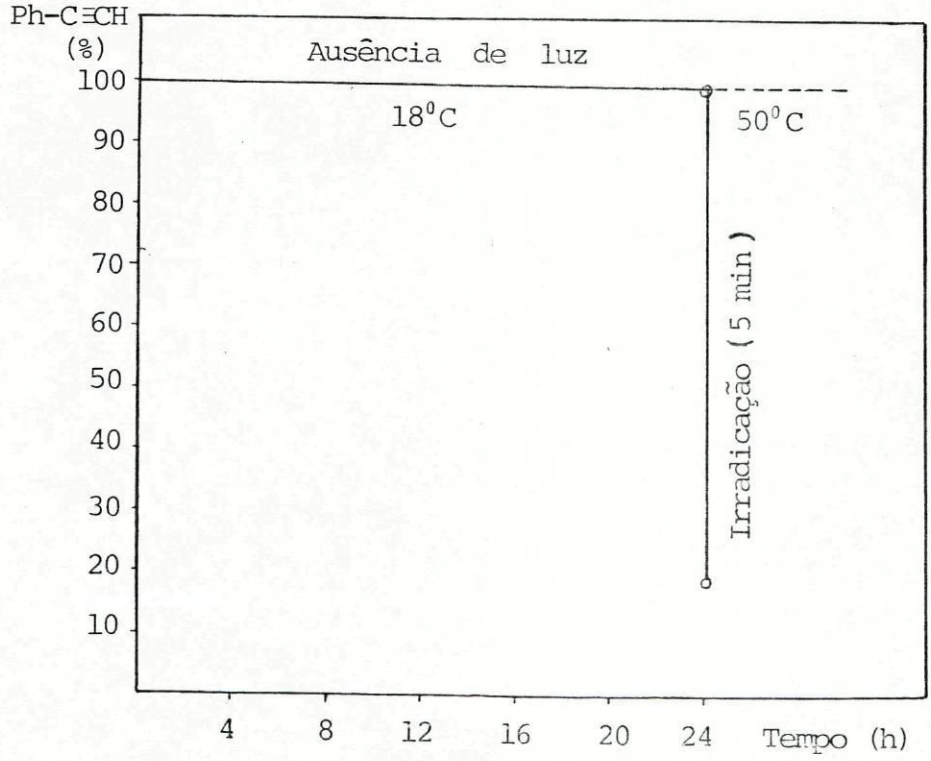


Figura 2.2 - Influência da luz e da temperatura na adição de Tol-SO_2I ao Ph-C≡CH

Estes resultados mostram que a adição não ocorre na ausência de luz tanto a 18°C como a 50°C e os inibidores retardam notàvelmente a adição. As figuras 2.1 e 2.2 põem em relevo, respectivamente, o retardamento da adição pelos inibidores (oxigénio do ar e hidroquinona) e o efeito da luz e da temperatura na reacção. Estes factos são consistentes com a hipótese de que a adição do iodeto de tosilo ao fenilacetileno é um processo homolítico em cadeia.

2.3 - Pormenores experimentais

2.3.1 - Preparação das soluções e condições de reacção

A uma solução de *p*-diclorobenzeno (DCB) (0,050g; 0,34 mmol) em tetracloreto de carbono (50,00mL) adicionou-se 0,044g (0,43 mmol) de fenilacetileno (A). Esta solução inicial (solução I) foi analisada por CFG (vide Tabela 2.2). Desta solução retiraram-se quatro amostras (A, B, C e D) de 5,00ml.

A amostra A foi colocada num tubo de ensaio com septo de borracha, através do qual se fez circular azoto no tubo. Num matrás, ao abrigo da luz, pesaram-se 0,012g de iodeto de tosilo (0,043 mmol, quantidade equimolecular de fenilacetileno) rolhou-se com um septo de borracha, através do qual se fez passar azoto durante 10 minutos. Ao fim deste tempo transferiu-se a amostra A para o matrás através de uma seringa. Esta solução (solução A) foi deixada à luz natural a 18°C.

A amostra B, depois de se lhe adicionar iodeto de tosilo (0,012g; 0,043 mmol) (solução B) foi deixada igualmente à luz natural, a 18°C.

À amostra C adicionou-se as mesma quantidades de iodeto de tosilo e hidroquinona (HQ) (cerca de 5% em relação ao fenilacetileno). Esta solução (solução C) foi também deixada a 18°C, à luz natural.

À amostra D adicionou-se (ao abrigo da luz) o iodeto de tosilo (0,012g; 0,043 mmol) e a solução (solução D) foi deixado durante 24 horas, ao abrigo da luz e a 18°C. Ao fim das 24 horas a solução foi dividida em duas partes (de cerca de 2mL). Uma das partes (solução D_1) foi introduzida e mantida ao abrigo da luz, num banho termostático a 50°C durante 45 minutos. A outra parte (solução D_2) foi colocada num mátrás (introduzido num goblé de vidro de 1L, vazio) e irradiado com luz artificial durante 5 minutos.

As soluções A, B, C e D, D_1 e D_2 foram analisadas, no decorrer do tempo por CFG (vide Tabelas 2.2 e 2.3).

2.3.2 - Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi efectuada num cromatógrafo de fase gososa (Varian motelo 3.700) com um detector de ionização de chama de hidrogénio. Utilizou-se azoto com gás transportador. Usou-se uma coluna Varian 15% MS 200/50 Silicone, Universal, 85/100 mesh, 5'× $\frac{1}{8}$" SS.

As áreas das bandas cromatográficas foram medidas com uma integrador electrónico Perkin Elmer M-2.

As condições de análise foram as seguintes:

- Temperatura - 100°C (3 min)
  100 → 140°C; (10°C/min)
  140°C (1 min)
- Caudal de azoto - 30 cm^3/min
- Volume injectado - 1 µl
- Padrão interno - *p*-diclorobenzeno (DCB)
- Sensibilidade = $8 \cdot 10^{-10}$
- Velocidade do papel - 10"/h
- Tempo de retenção (segundos): A - 248, DCB - 409

Tabela 2.2 - Resultados das análises cromatográficas - soluções I, A, B e C (18 °C)

Tempo (min)	Solução A (sob N_2)					Solução B (sob Ar)					Solução C (com HQ)				
	A_A	A_{DCB}	r	M_r	%	A_A	A_{DCB}	r	M_r	%	A_A	A_{DCB}	r	M_r	%
0[a]				1,76	100	2240 2252	1263 1289	1,77 1,75	1,76	100				1,76	100
5	958 881	1716 1662	0,56 0,53	0,55	31	2008 2106	1239 1347	1,62 1,56	1,59	90	2102 2176	1215 1227	1,73 1,77	1,75	99
10	442 444	1897 1894	0,23 0,23	0,23	13	1894 1910	1210 1256	1,56 1,52	1,54	88	2033 2034	1151 1168	1,77 1,74	1,76	100
15	247 206	1986 1823	0,12 0,11	0,12	7	1645 1682	1318 1256	1,25 1,34	1,30	74	1090 1131	1164 1265	0,94 0,89	0,92	52
20	102 116	1981 2045	0,05 0,06	0,06	3	947 1037	1275 1379	0,74 0,75	0,75	43	596 553	1196 1165	0,50 0,47	0,49	28
30	79 98	1954 1977	0,04 0,05	0,05	3	282 343	1237 1309	0,23 0,26	0,25	14	333 343	1358 1334	0,25 0,26	0,26	15
45						117 105	1238 1247	0,09 0,08	0,09	5	244 304	1139 1190	0,21 0,26	0,24	14

A_A - Área da banda correspondente ao A

A_{CB} - " " " " " CB

r - A_A/A_{DCB} (razão das áreas)

M_r - Média da razão das áreas

% - Percentagem em relação a A presente inicialmente

a) - Tempo 0 correspondente à solução I

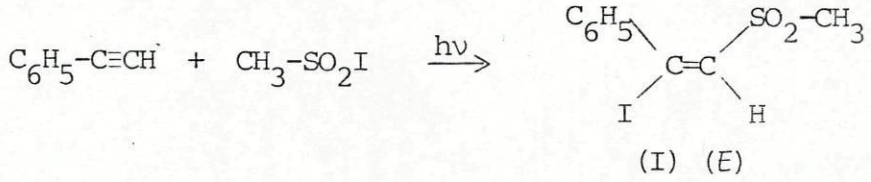
Tabela 2,3 - Resultados das análises cromatográficas - solução D, D_1 e D_2

Tempo (h)	A_A	A_{DCB}	r	M_r	%
Solução D - Ausência de luz (18°C)					
0				1,76	100
1	2203	1266	1,74	1,76	100
	2235	1264	1,77		
10	2134	1207	1,77	1,75	99
	2369	1370	1,73		
24	2248	1294	1,74	1,76	100
	2183	1235	1,77		
Tempo (min)	Solução D_1 - Ausência de luz (50°C)				
45	2032	1148	1,76	1,75	99
	2254	1295	1,79		
Tempo (min)	Solução D_2 - Irradiação lâmpada Philips HP/T-250W (18°C)				
5	293	1201	0,24	0,25	14
	304	1228	0,25		

3 - ESTEREOQUÍMICA DA ADIÇÃO

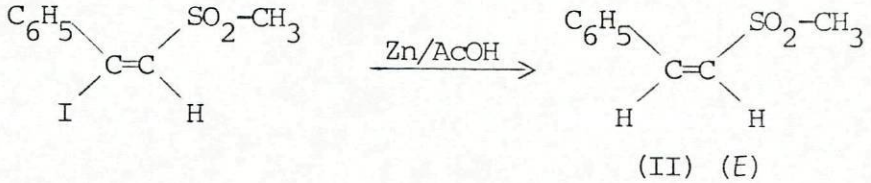
3.1 - Introdução

Grande parte das adições homolíticas a acetilenos são adições *trans*, como se exemplificou em pormenor na primeira parte desta dissertação. Como também se referiu, Amiel[154] verificou (por espectroscopia de UV e RMN) que as adições de brometos de sulfonilo a acetilenos, iniciadas térmicamente, são estereoespecíficas (adições *trans*) originando unicamente aductos (*E*). Truce e Wolf[151] verificaram, também, que a adição fotoquímica de iodetos de sulfonilo a acetilenos era estereoespecífica (adição igualmente *trans*). A estereoquímica do aducto (I) [(*E*)-2-fenil-2-iodoetenilmetilsulfona] resultante da adição de iodeto de metanossulfonilo a fenilacetileno, (1), foi estabelecida por difracção de raios X; a sua redução com zinco e ácido acético, (2), é igualmente estereoespecífica, originando unicamente (*Z*)-2-feniletenil-1-metilsulfona (II).



(1)

(I) (*E*)



(2)

(II) (*E*)

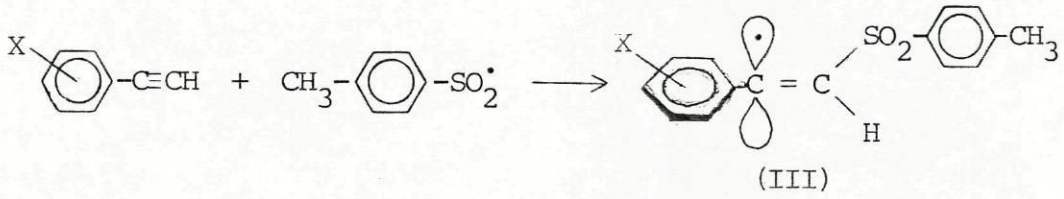
Em face dos resultados destes trabalhos tudo indicava que as adições por nós estudadas deveriam ser igualmente estereoespecíficas.

O primeiro passo a dar deveria ser o de provar, com os meios disponíveis (RMN),

a) a estereoquímica dos produtos de adição;

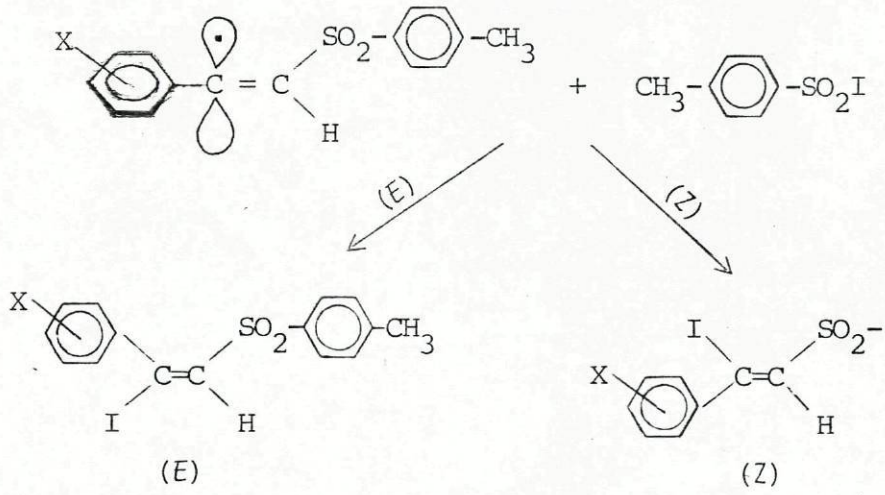
b) a percentagem relativa de cada isómero [ou a exclusividade do isómero (E)]

pois que a estereoquímica do produto da adição indica, de facto, a estereoquímica da adição uma vez que o radical intermediário é um radical vinilo linear[53-56] (III),



(III)

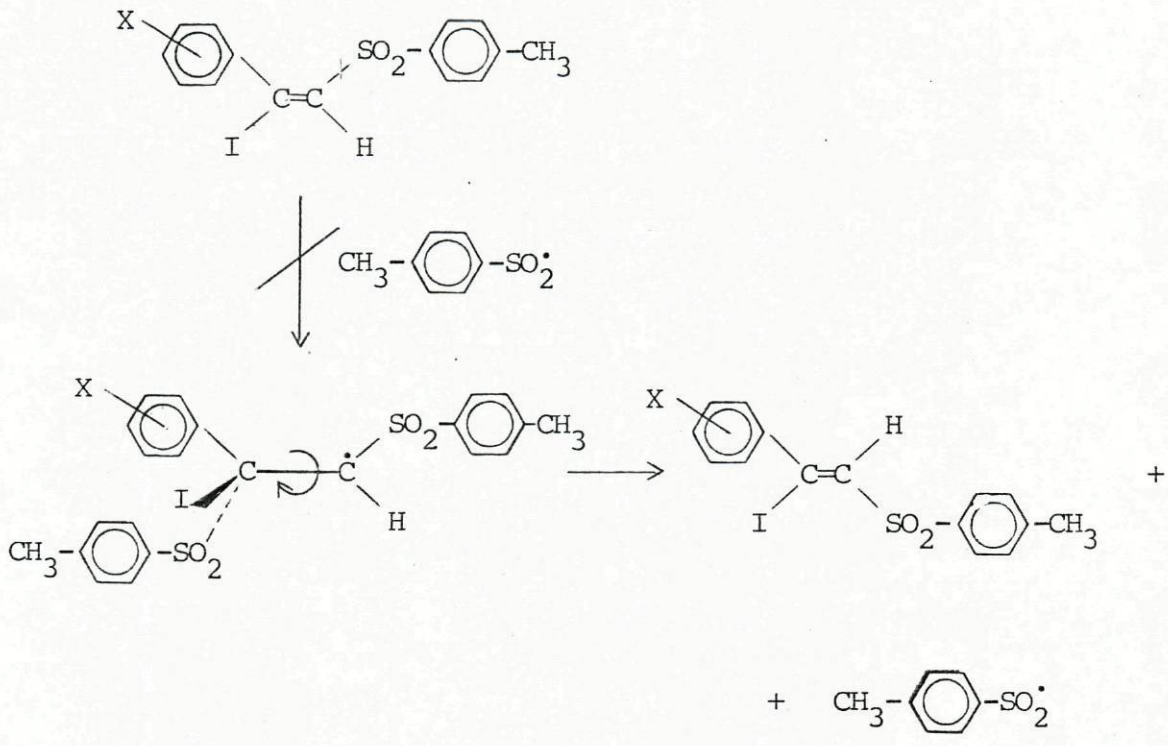
(3)



(E) (Z)

(4)

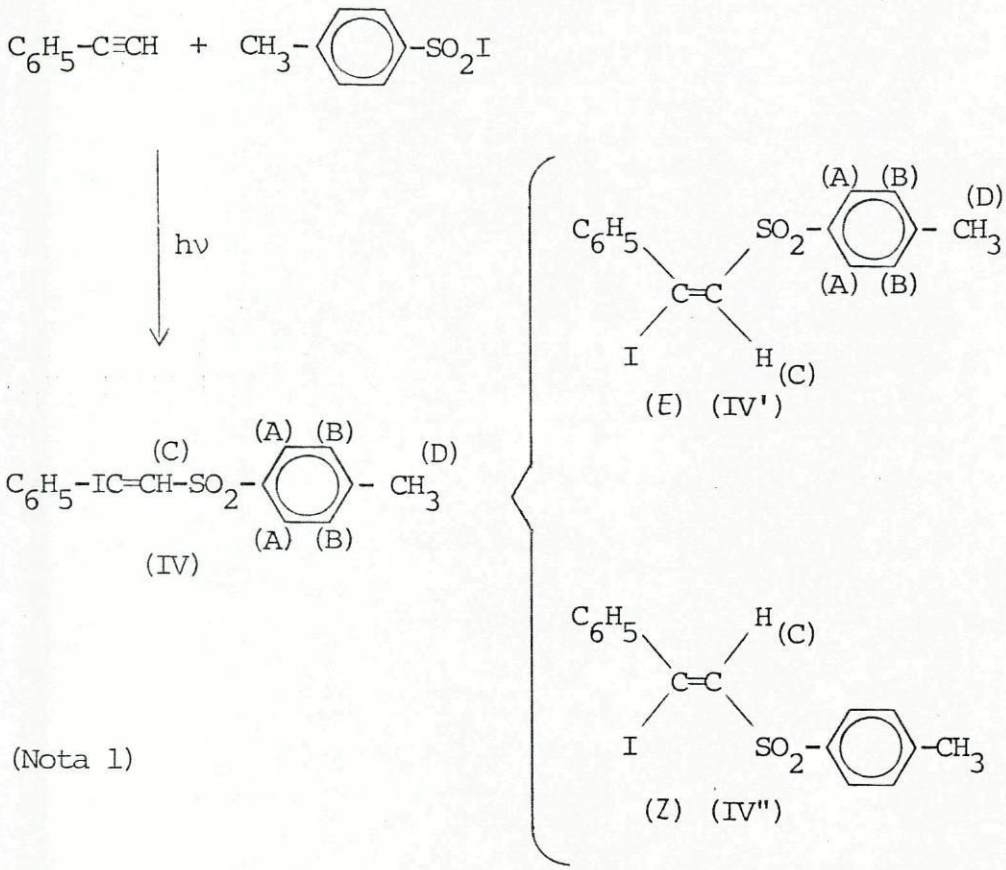
e uma segunda adição de um radical sulfonilo, (5), seguida de isomerização, (6), não será de admitir devido ao volume dos grupos em torno da ligação dupla:



(6)

3.2 - Estabelecimento da estereoquímica dos aductos

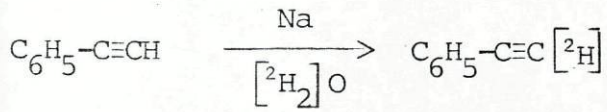
Iniciou-se este estudo tentando estabelecer, por RMN e IV, a estereoquímica do aducto (IV) (2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona) resultante da adição do iodeto de tosilo ao fenilacetileno (7). Para isso procurou-se determinar se se tratava unicamente do isómero (*E*), (IV'), ou se existiria também o isómero (Z), (IV").



(7)

(Nota 1)

Obtido o espectro de RMN do aducto (Figura 3.4, pág. 257) era pois necessário identificar sem margem de dúvida a banda correspondente ao protão (C) em cada um dos isómeros. Para isso deuterou-se o fenilacetileno (por tratamento com sódio na presença de água deuterada em solução de acetona deuterada)

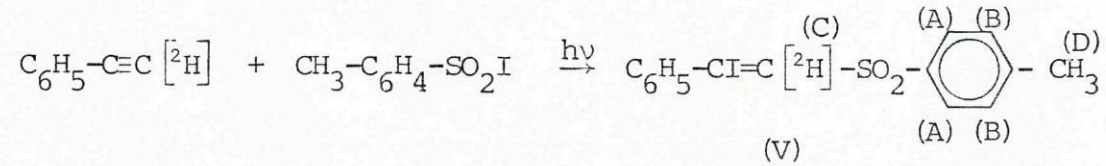


(8)

e a partir dele, por adição fotoquímica do iodeto de tosilo (9), preparou-se o aducto (V) (2-fenil-2-iodo [1-^{2}H] etenil-*p*-tolilsulfona):*

NOTA 1 - Os protões passam a designar-se por (A), (B), (C) e (D) para que os protões semelhantes dos vários aductos se disignem pela mesma letra, independentemente dos seus deslocamentos químicos.

* Processo gentilmente sugerido pela Professora Doutora Ana Lobo, a quem agradeço.

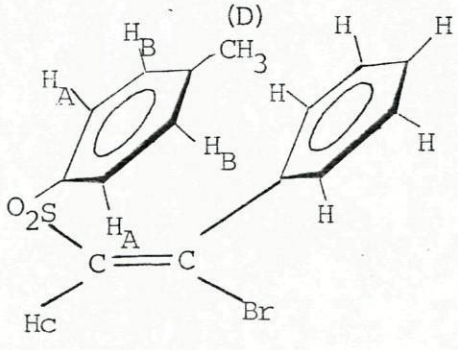


(V) (9)

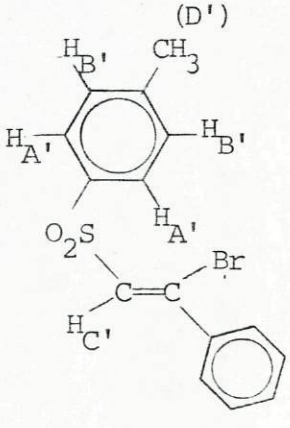
O espectro de RMN (Figura 3.6, pág. 261) deste aducto deuterado mostrou o desaparecimento da banda que se localizava a τ = 2,70 ppm, correspondente ao protão (C) sendo os deslocamentos químicos dos outros protões idênticos aos do aducto não deuterado (IV). Ficou-se assim a conhecer a localização da banda correpondente ao protão olefínico.

Para se saber se no aducto resultante da adição do iodeto de tosilo ao fenilacetileno existe só um isómero, ou mistura dos dois isómeros, resolveu-se isomerizar o aducto (IV) para obter o outro isómero, ou uma mistura de isómeros, analisar por RMN o produto obtido e dessa análise concluir da pureza do isómero (IV).

A ideia que os isómeros (*E*) e (*Z*) apresentariam para o protão olefínico e para os protões aromáticos diferentes deslocamentos químicos foi baseada nos resultados de Amiel[154] que verificou que os protões (A), (B), (C) e (D) do isómero (VI) (*E*) (mais protegidos) apresentam valores mais altos para os deslocamentos químicos do que os protões (A'), (B'), (C') e (D') do isómero (VI') (*Z*),

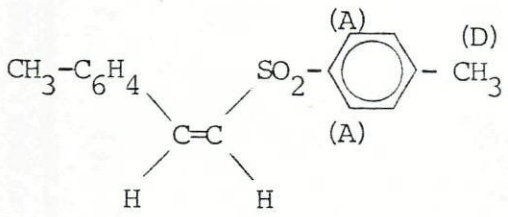


VI (*E*)



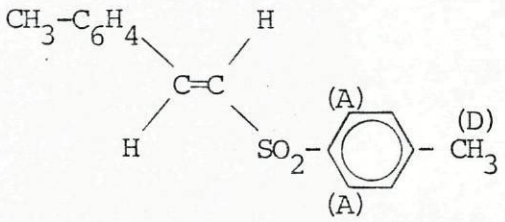
VI' (*Z*)

e nos valores que se encontram (referidos no capítulo 1.5) para os deslocamentos químicos dos protões (A) e (D) nas sulfonas preparadas, respectivamente, por redução e desidroiodação dos aductos de iodeto de tosilo a *p*-metilfenilacetilo e *p*-clorofenilacetileno, e *p*-metilestireno e *p*-cloroestireno



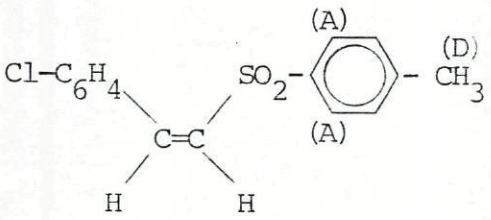
(A) = 2,33 ppm
(D) = 7,67 ppm

(Tabela 1.11)



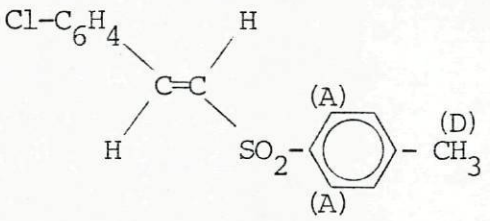
(A) = 2,19 ppm
(D) = 7,59 ppm

(Tabela 1.17)



(A) = 2,33 ppm
(D) = 7,61 ppm

(Tabela 1.12)



(A) = 2,19 ppm
(D) = 7,57 ppm

(Tabela 1.18)

A isomerização do aducto (IV) foi realizada na presença de iodo (5%), por irradiação com luz visível de uma solução do aducto em tetracloreto de carbono durante quatro horas, à temperatura ambiente. O espectro de RMN (Figura 3.1 e Figura 3.10, pág. 268) do produto resultante apresentava, além das bandas já identificadas como sendo do aducto (IV), um singleto e um dupleto muito pouco intenso respectivamente a τ = 2,12 e 7,60 ppm, que se supôs serem correspondentes aos protões (A') e (D') do outro isómero.

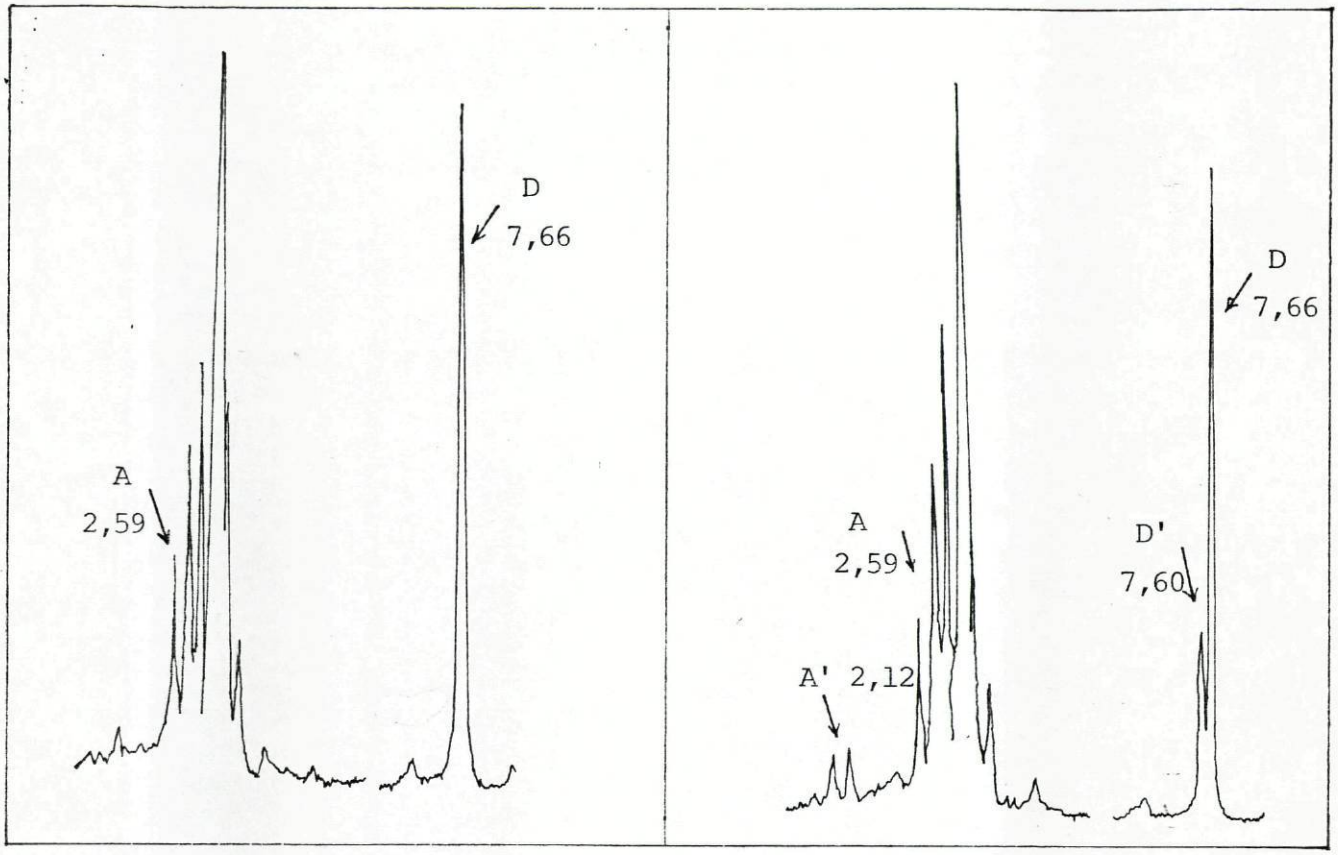


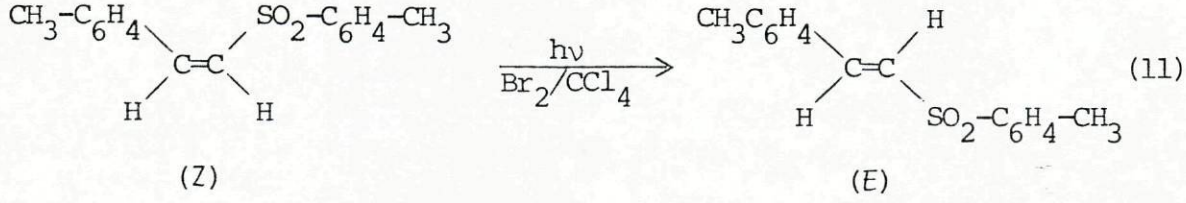
Figura 3.1 - Espectro de RMN do aducto (IV) e do aducto (IV) isomerizado

Conluiu-se que se a isomerização ocorreu, foi em muito pequena extensão. Fizeram-se várias tentativas para melhorar a isomerização, embora sem êxito.

Tentou-se depois a isomerização por tratamento com bromo, usando o aducto (VI), 2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona, resultante da adição de brometo de tosilo a fenilacetilenos (10):

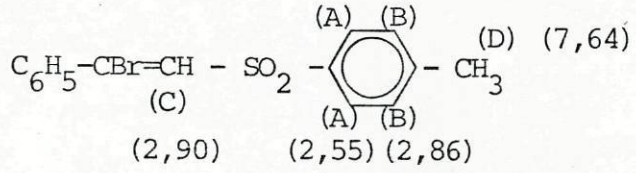
$$C_6H_5-C\equiv CH + CH_3-C_6H_4-SO_2Br \xrightarrow{h\nu} \underset{(VI)}{C_6H_5-Br=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3} \qquad (10)$$

Tentou-se o uso de bromo uma vez que já se tinha conseguido realizar facilmente a isomerização de (*Z*) a (*E*)-2-*p*-metilfeniletenil-*p*-tolilsulfona (11) (vide capítulo 1.4).



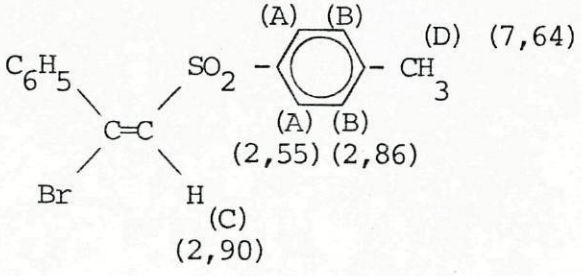
(Z) (E) (11)

O aducto (VI) foi preparado a partir de quantidades equimoleculares de fenilacetileno e brometo de tosilo, em éter etílico, sob a acção de luz visível, durante duas horas, à temperatura ambiente. O produto foi caracterizado por espectroscopia de Iv e RMN (Figura 3.11, pág. 270) tendo-se obtido os seguintes valores de τ(ppm)

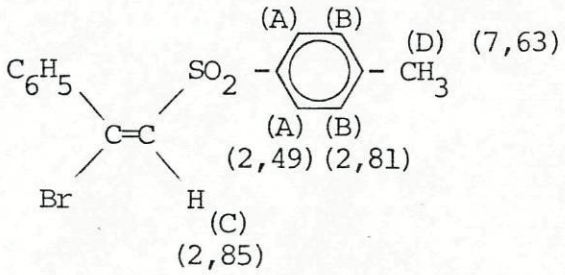


(VI)

De acordo com os resultados de Amiel[154] (Nota 2) concluiu-se que se tratava do isómero (VI) (*E*)



(VI) (*E*)



(VI) (*E*)[154]

A isomerização[161] do isómero (*E*) de (VI) foi realizada na presença de 2,6% de bromo em tetracloreto de carbono, por irradiação com luz visível durante 72 horas, a 60°C (12). O produto obtido foi caracterizado por

---

NOTA 2 - Não é apresentado o espectro de RMN.

RMN (Figura 3.14, pág. 274, Figura 3.2)

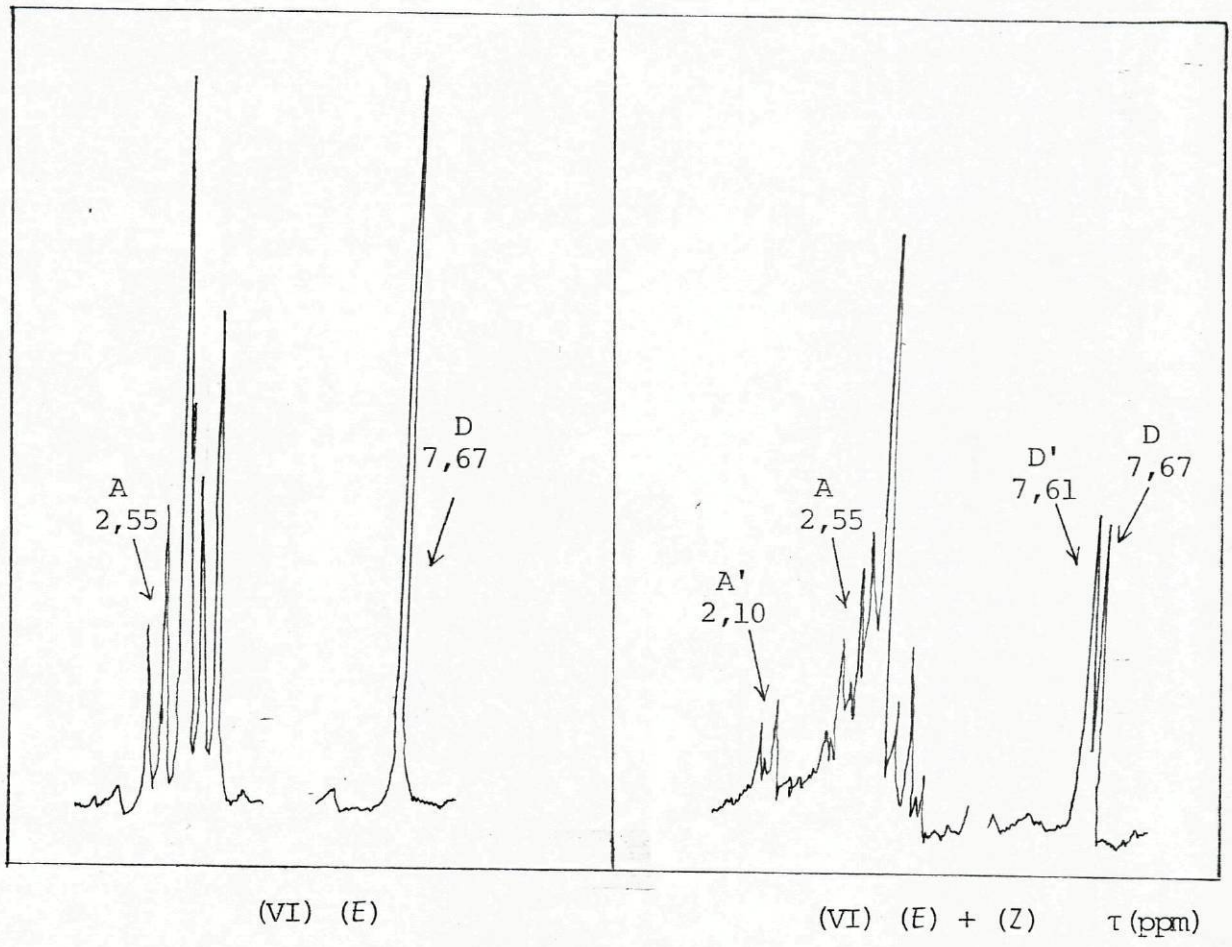
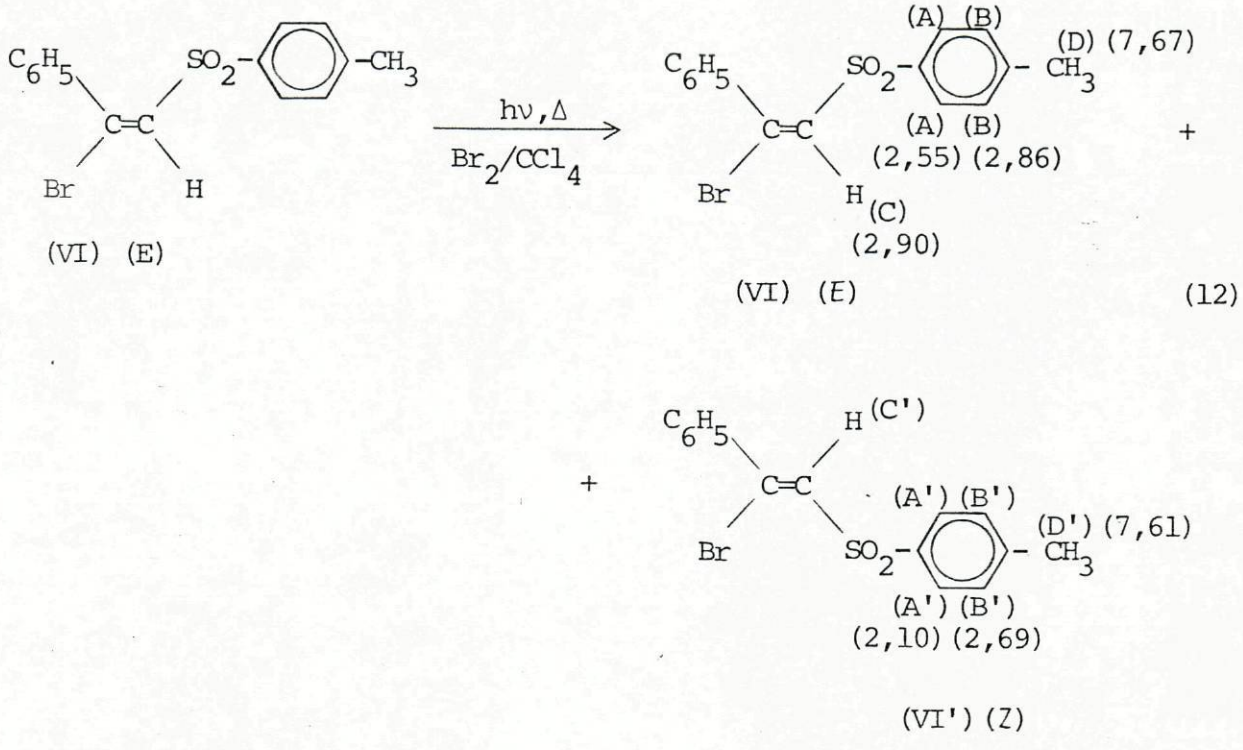


Figura 3.2 - Espectros de RMN do isómero (*E*) do aducto (VI) e do aducto (VI) (*E*) isomerizado: (*E*) + (*Z*)

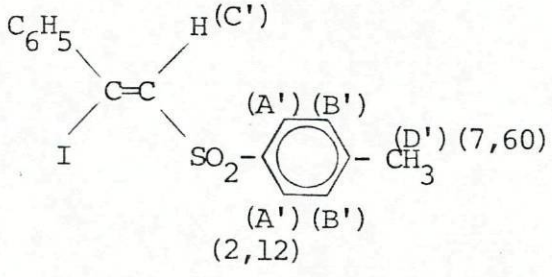
O espectro apresentava (resumo do espectro da Figura 3.2), além das bandas já assinaladas e correspondentes aos protões do isómero (*E*), outras bandas a τ = 2,10, 2,69, 7,61 ppm que se atribuíram respectivamente aos protões (A'), (B') e (D') do isómero (*Z*), não tendo sido possível identificar a banda correspondente ao protão (C').



A análise do espectro permitiu concluir que estavem presentes os isómeros (E) e (Z) em precentagens de cerca de 48% e 52%, respectivamente.

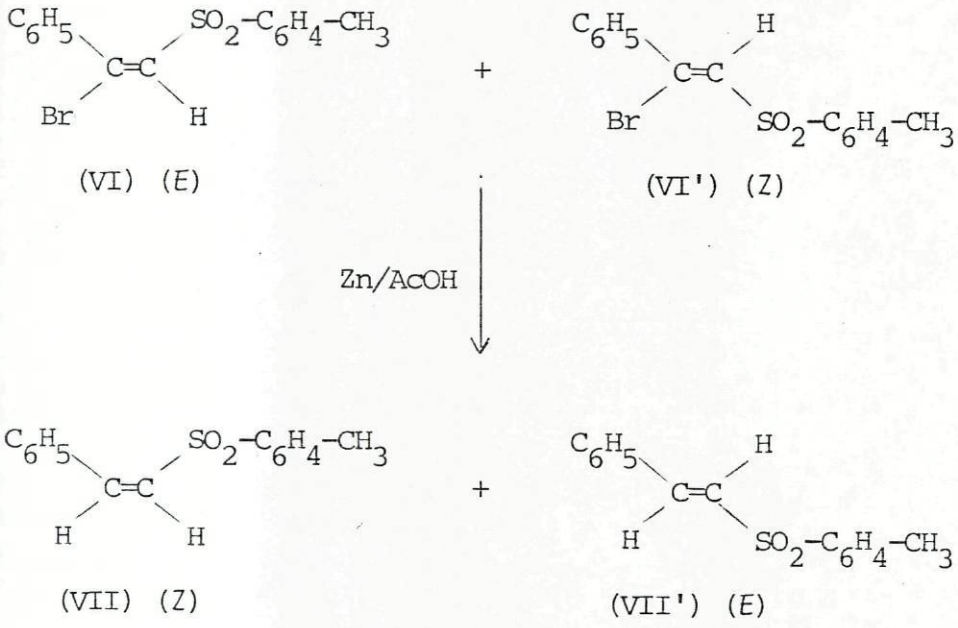
Comparando este espectro com o espectro correspondente ao aducto resultante da adição do brometo de tosilo ao fenilacetileno (10) (Figura 3.7, pág. 262) verificou-se que neste aducto não se podia detectar o isómero (Z), ou seja esta adição é altamente estereoespecífica (adição *trans*)

Comparando o resultado desta isomerização com a isomerização do aducto (IV) (2-fenil-e-iodoetenil-*p*-tolilsulfona), por tratamento com iodo, foi agora mais fácil verificar que a isomerização tinha ocorrido, embora em pequena extensão, e que o singleto a τ = 7,60 ppm e o dupleto a τ = 2,12 ppm (Figura 3.1, pág. 249 e Figura 3.10, pág. 268) correspondem, de facto, aos protões (A') e (D'), respectivamente:



Vê-se assim que o aducto (IV) resultante da adição do iodeto de tosilo ao fenilacetileno (7), é essencialmente o isómero (IV') (*E*), sem percentagem detectável do isómero (IV") (*Z*).

Por curiosidade, verificou-se (por RMN, Figura 3.16, pág. 278) que uma mistura a cerca de 50% dos isómeros (*E*)- e (*Z*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona, tratado por zinco e ácido acético, produziu também uma mistura a 50% dos isómeros (*Z*)- e (*E*)-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona (13), o que está de acordo com o facto, verificado por Truce e Wolf[151], de que a redução com zinco não provoca interconversão de isómeros.

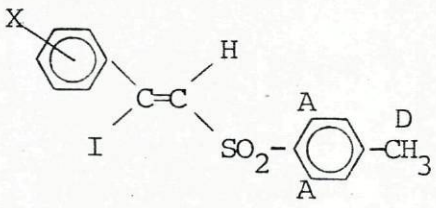


(13)

3.3 - Conclusão

Estes resultados vieram confirmar que também os protões dos produtos de adição (*E*) de iodetos de tosilo a felilacetilenos absorvem a maiores valores de τ do que os protões análogos dos aductos (*Z*), o que permite alargar a outras adições os resultados aqui obtidos. Assim, analisando os espectros de RMN obtidos para os produtos de adição do iodeto de tosilo aos vários fenilacetilenos substituídos, já apresentados no capítulo 1.5 (Figuras 1.1, 1.3, 1.5, 1.8 e 1.10, páginas 174, 178, 183, 188 e 192 respectivamente), pode-se concluir que todos aqueles aductos são constituídos es-

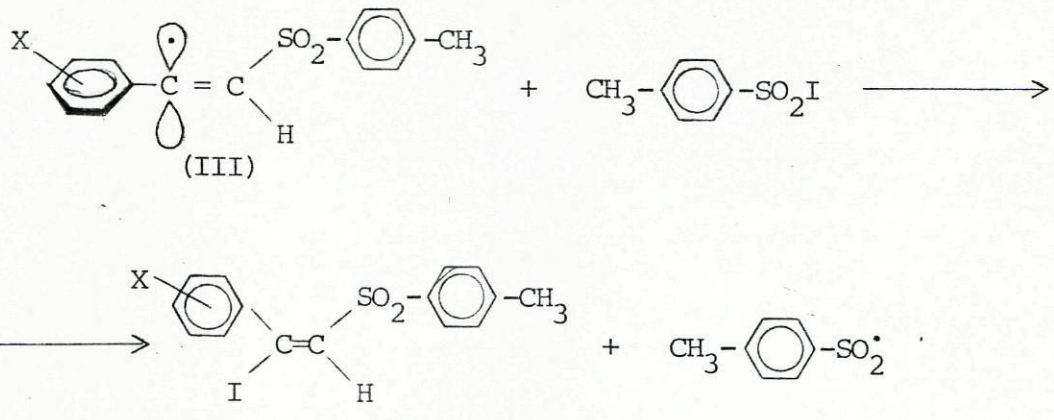
sencialmente pelos isómeros (*E*), uma vez que nenhum dos espectros apresenta as bandas características dos aductos (*Z*), a menores valores de τ, correspondentes aos protões do grupo metilo (D) e aos protões *orto* (A) relativamente ao carbono ligado ao grupo sulfonilo.



(Z)

Uma vez que a adição fotoquímica de iodeto de tosilo aos vários fenilacetilenos conduz unicamente (dentro dos limites do erro experimental) ao aducto (*E*), concluiu-se que estas adições são altamente estereoespecificas e se realizam *trans* (ou *anti*).

A estereoespecificidade da adição pode ser compreendida com base em fenómenos estereoquímicos na remoção de iodo (14) do iodeto de tosilo pelo radical vinilo linear (III), 1-aril-2-*p*-tolilsulfoniletenilo



(III) (14)

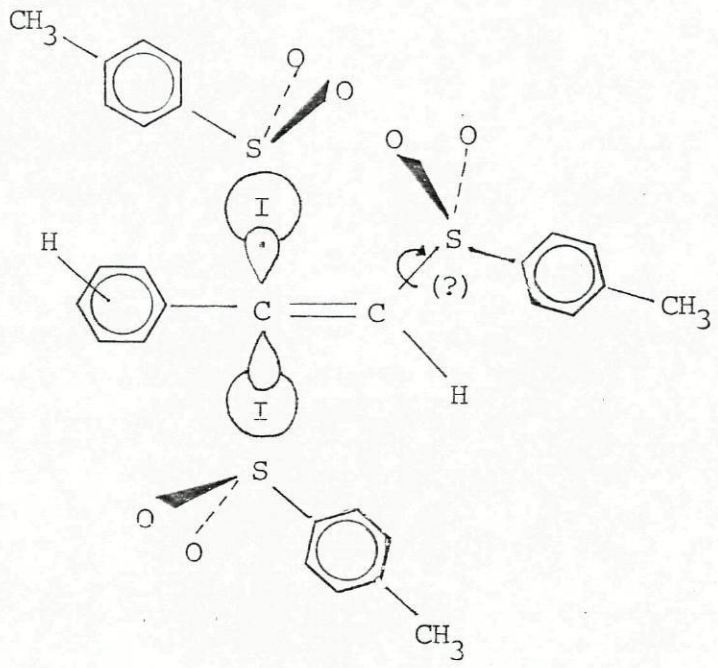
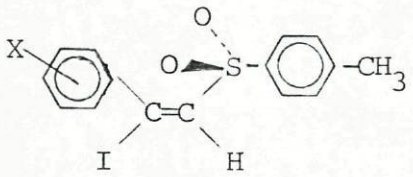


Figura 3.3 - Remoção de iodo do iodeto de sulfonilo pelo radical vinilo

A remoção do iodo pelo lado do grupo sulfonilo já existente é estereoquimicamente mais empedida do que pelo lado oposto (o que se verifica fàcilmente com a ajuda de modelos). Pelo lado oposto é muito mais desimpedida, conduzindo ao isômero (*E*) (IX)



(*E*) (IX)

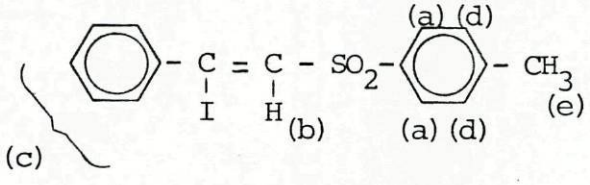
3.4 - Pormenores experimentais

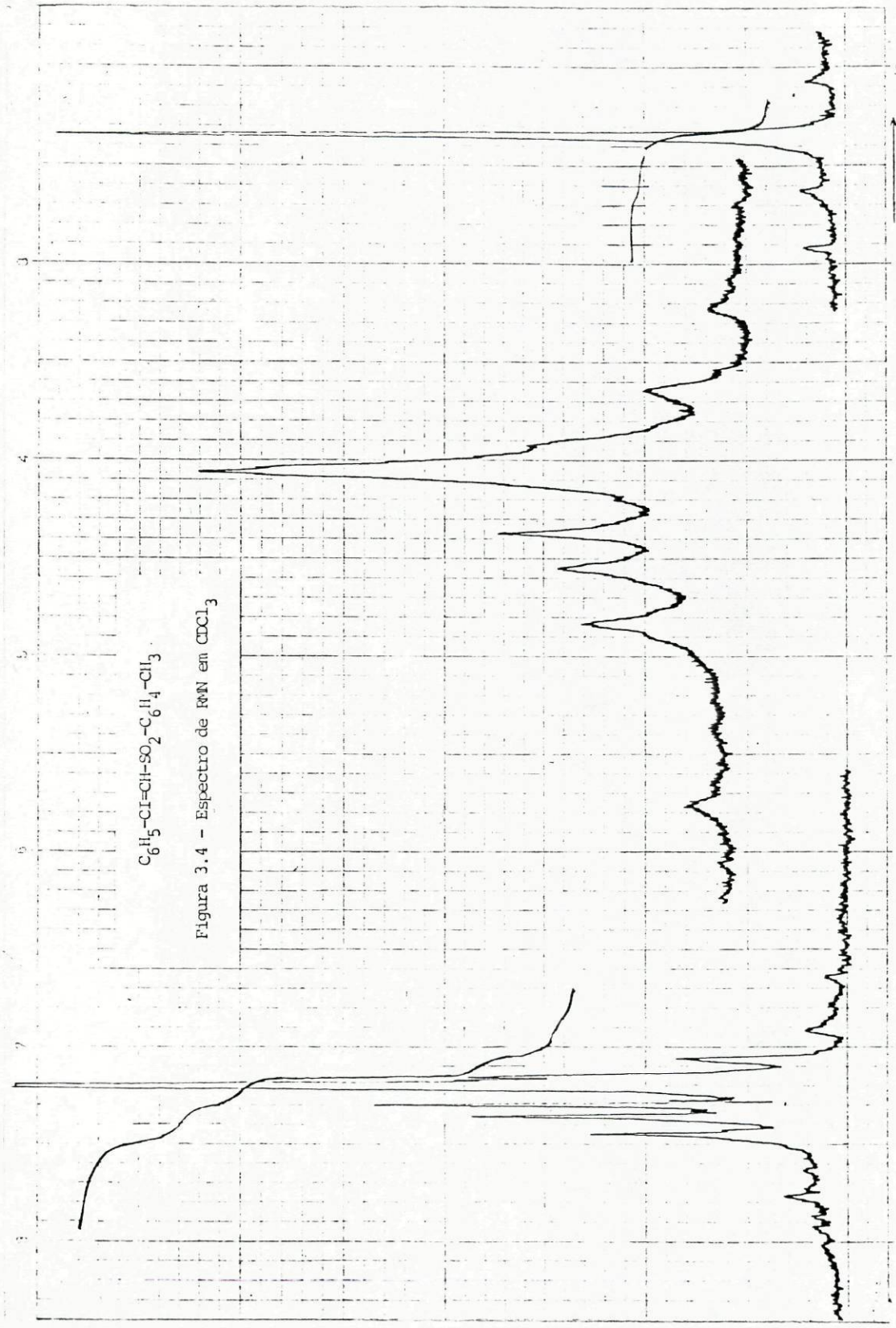
3.4.1 - Adição do iodeto de tosilo a:

a) - Fenilacetileno

Num matrás de 25mL preparou-se uma solução de fenilacetileno (0,50g; 4,90 mmol) em éter etílico (10,0mL). A esta solução adicionou-se iodeto de tosilo (1,38g; 4,86 mmol). Rolhou-se o matrás e introduziu-se este num goblé de vidro de 1L, vazio, irradiado exteriormente (lâmpada Philips, tipo HP/T-250W) durante 20 minutos. Durante este período, a solução, que apresentava inicialmente uma côr amarela, passou a vinosa (iodo). Por cromatografia de camada fina verificou-se que o iodeto de tosilo e o fenilacetileno reagiram totalmente. Não se formou qualquer sólido, após arrefecimento (gelo/água). Adicionou-se um pouco de éter etílico (cerca de 5ml) e lavou-se com solução de metabissulfito de sódio (a 10%) para extrair o iodo dissolvido. A camada orgânica resultante foi lavada com água e seca ($CaCl_2$). Removeu-se o solvente no evaporador rotativo e obteve-se um óleo amarelo, que solidificou (1,59g). A análise do composto por RMN e IV mostrou tratar-se do aducto esperado, 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona. O rendimento da adição foi de 85%. Após cristalização de etanol apresentava p.f.=85-86 °C.

A análise do composto por RMN, em clorofórmio deuterado (Figura 3.4), é compatível com a seguinte estrutura:





$C_6H_5-CI=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3$

Figura 3.4 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

Tabela 3.1 - Características do espectro de RMN da 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona, C_6H_5-CI=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,59	J_{ad}=8	2	Dupleto
(b)	2,70	---	1	Singleto
(c)	2,80	---	5	Singleto
(d)	2,89	J_{da}=8	2	Dupleto
(e)	7,66	---	3	Singleto

O espectro de IV (Figura 3.5) deste composto em nujol apresenta, entre outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1580 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) - dois hidrogénios adjacentes - 810 (F) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1020 (f) cm^{-1}

Monossubstituição - 1080 (F) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugada com o grupo fenilo) - 1590 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em C=C-H - 860 (m) e 770 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1330 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

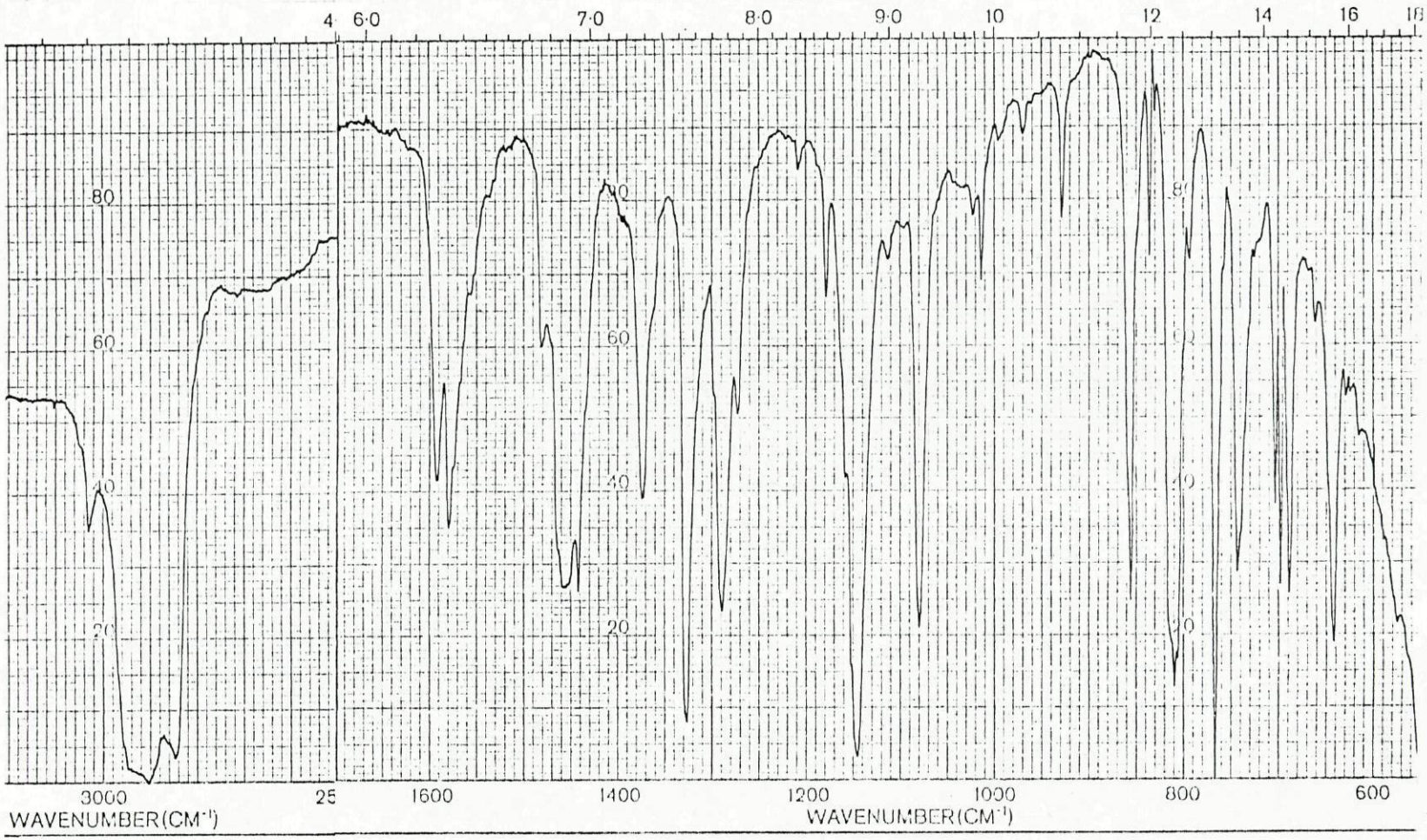


Figura 3.5 - Espectro de IV do 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

b) - Fenilacetileno deuterado

— Deuteração do fenilacetileno

Adicionou-se a 0,60mL de acetona deuterada, 0,16g (1,57 mmol) de fenilacetileno. A esta solução adicionaram-se 7 gotas de uma solução de $[^2H_2]O$ (0,30mL) na qual se haviam dissolvido alguns centigramas de sódio metálico.

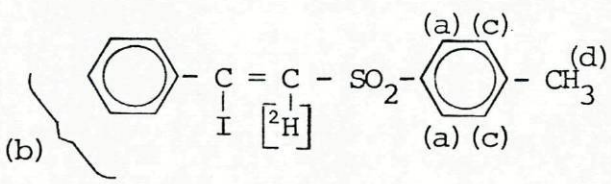
Observada a solução por RMN verificou-se o desaparecimento da banda correspondente ao protão acetilénico (b) : τ = 6,55 ppm, $C_6H_5-C\equiv CH^{(b)}$ (vide Figura 3.6).

Removeu-se a acetona deuterada no evaporador rotativo, adicionaram-se 5,0ml de éter etílico e secou-se ($MgSO_4$). Removeu-se o éter etílico (evaporador rotativo) obtendo-se 0,12g (1,17 mmol) de fenilacetileno deuterado, $C_6H_5-C\equiv C[^2H]$.

- Preparação do aducto deuterado

A 0,12g (1,17 mmol) de fenilacetileno adicionaram-se 5,0ml de éter etílico e 0,33g (1,16 mmol) de iodeto de tosilo. Procedeu-se de modo idêntico ao descrito na preparação da 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona (pág. 256).

Analisou-se o composto obtido (clorofórmio deuterado) por RMN (Figura 3.7) que confirmou a estrutura da 2-fenil-2-iodo[1-^{2}H]etenil-*p*-tolilsulfona (V)



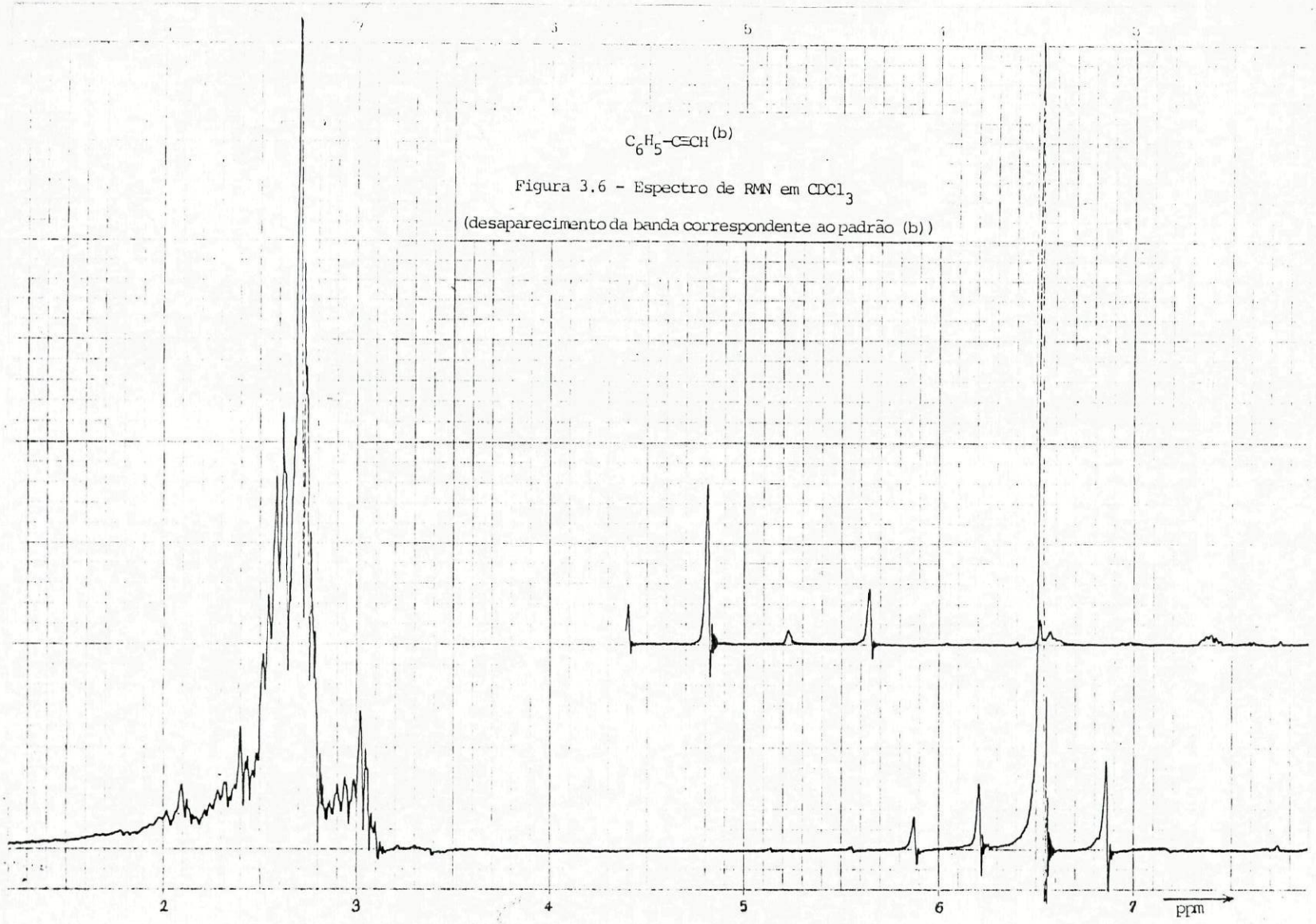
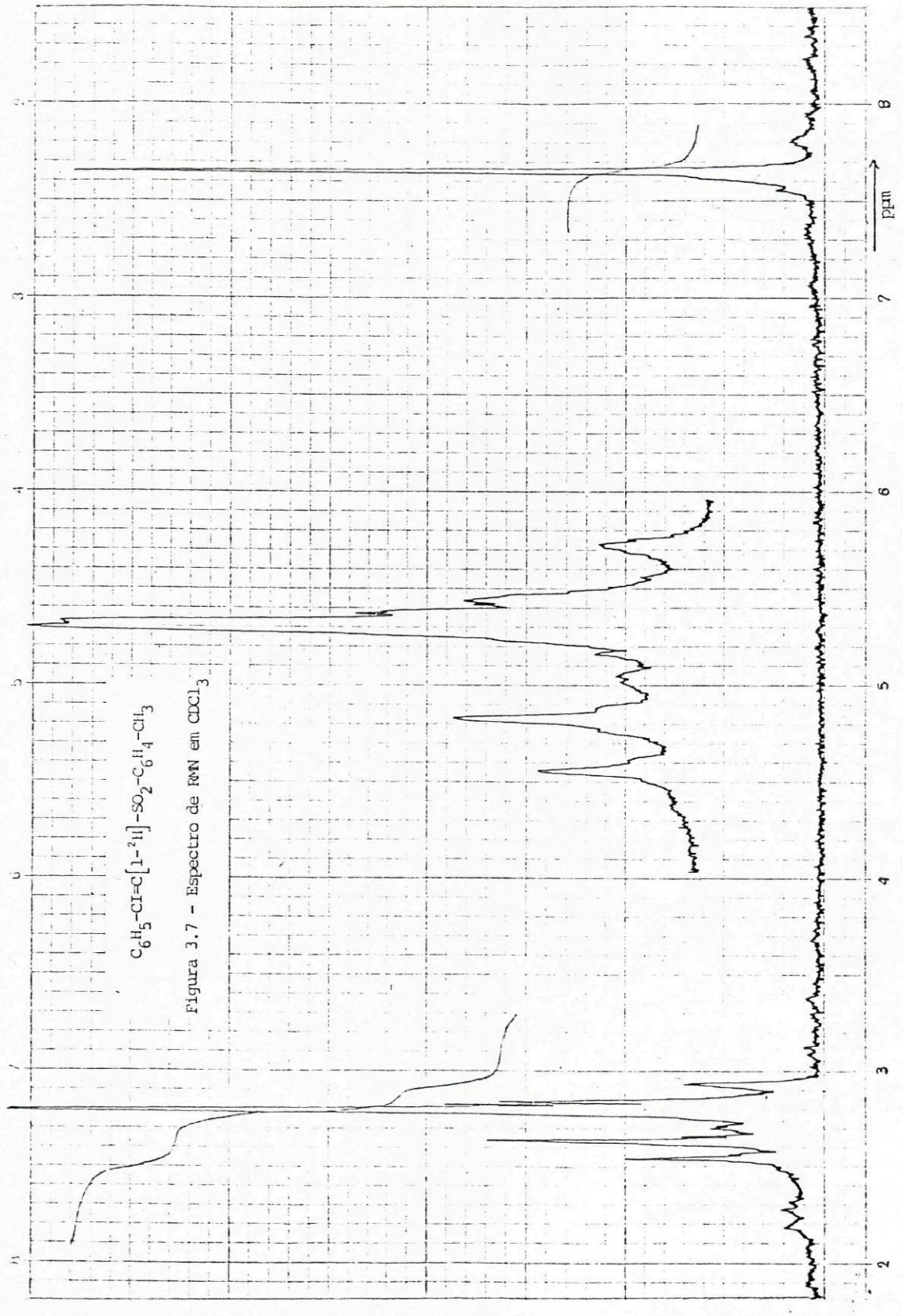


Figura 3.6 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

(desaparecimento da banda correspondente ao padrão (b))



$C_6H_5-CI=C[1-^2H]-SO_2-C_6H_4-CH_3$

Figura 3.7 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

Tabela 3.2 - Características do espectro de RMN da 2-fenil-2-iodo[1-^{2}H]etenil-*p*-tolilsulfona, C_6H_5-CI=C[^{2}H]-SO_2-Tol

Protão	τ(ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,59	J_{ac}=8	2	Dupleto
(b)	2,80	---	5	Singleto
(c)	2,89	J_{ca}=8	2	Dupleto
(d)	7,66	---	3	Singleto

3.4.1.1 - Redução do aducto 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona

Esta redução foi realizada por tratamento com zinco e ácido acético[151] e o composto obtido analisado por IV e RMN. A análise do composto (clorofórmio deuterado) por RMN (Figura 3.8) confirmou a estrutura do (Z)-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona:

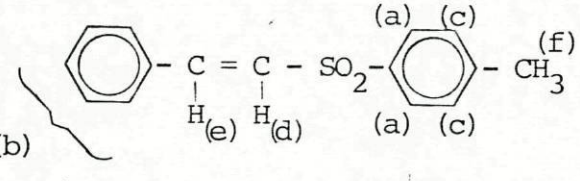
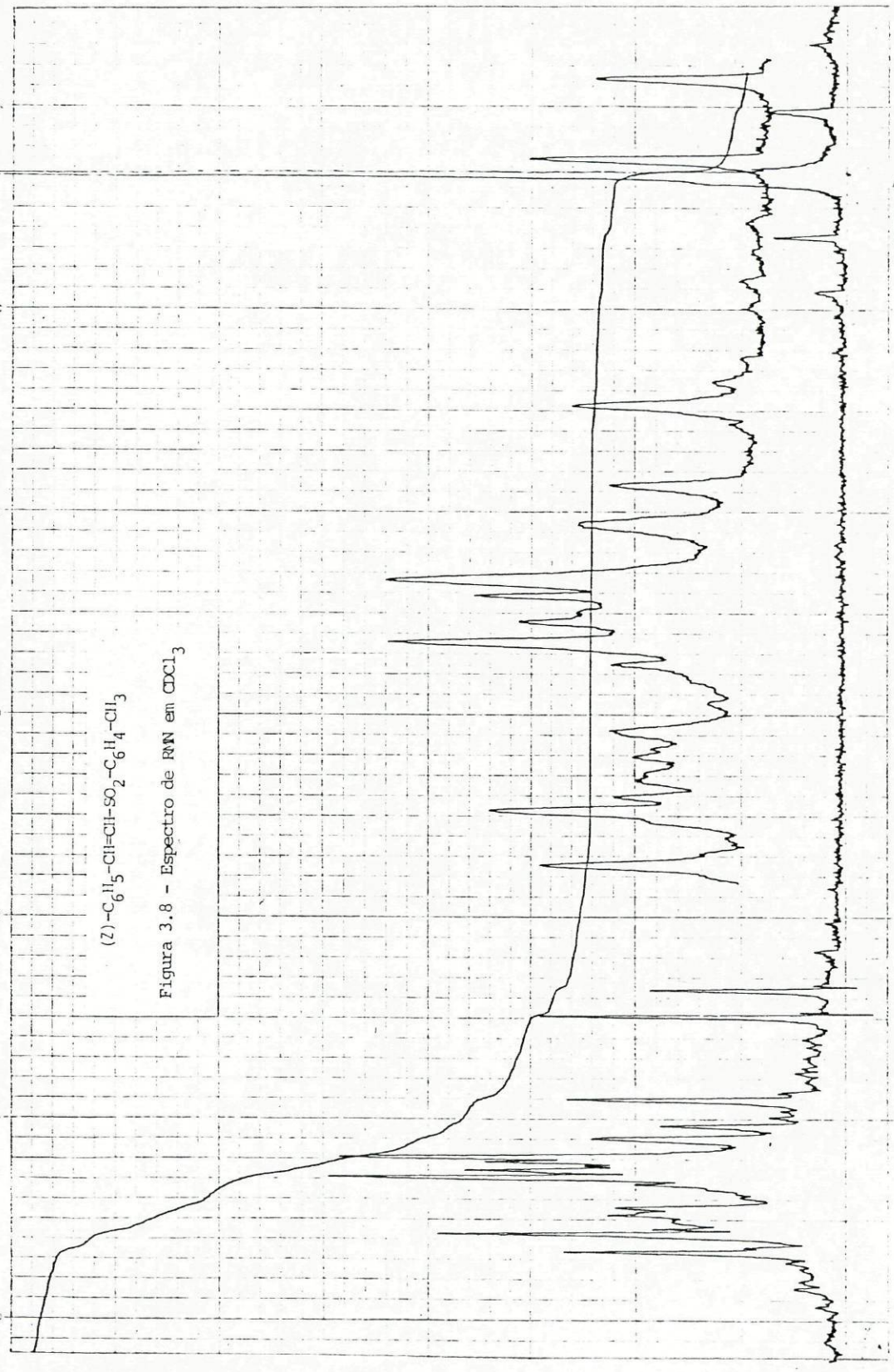


Tabela 3.3 - Características do espectro de RMN do (Z)-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona, (Z)-C_6H_5-CH=CH-SO_2-Tol

Protão	τ(ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,38	J_{ac}=8	2	Dupleto
(b)	2,71	---	5	Complexa
(c)	2,85	J_{ca}=8	2	Dupleto
(d)	3,02	J_{de}=12	1	Dupleto
(e)	3,57	J_{ed}=12	1	Dupleto
(f)	7,67	---	3	Singleto



(Z)-C_6H_5-CH=CH-SO_2-C_6H_4-CH_3

Figura 3.8 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

O valor da constante de acoplamento J_{de} mostra que os protões (d) e (c) estão em posição *cis*

O espectro de IV (Figura 3.9) deste composto em nujol apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) - dois hidrogénios adjacentes - 820 (m) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1020 (f) cm^{-1}

Monossubstituição - 1080 (F) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear CH em -CH=CH - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH - (*cis*) - 770 (m), 720 (F) e 690 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1290 (F) e 1130 (F) cm^{-1}

3.4.1.2 - Isomerização de 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona

Dissolveu-se o aducto (IV), 2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona, (0,25g; 0,65 mmol) em tetracloreto de carbono (5,0ml). À solução obtida adicionou-se iodo (9,0mg; 0,035 mmol) e irradiou-se a solução num matrás rolhado durante 4 horas nas condições das experiências anteriores. Após a irradiação, o iodo foi extraído com uma solução de metabissulfito a 10%; a camada orgânica foi lavada com água e seca ($CaCl_2$). Removeu-se o tetracloreto de carbono no evaporador rotativo e o resíduo foi analisado por RMN.

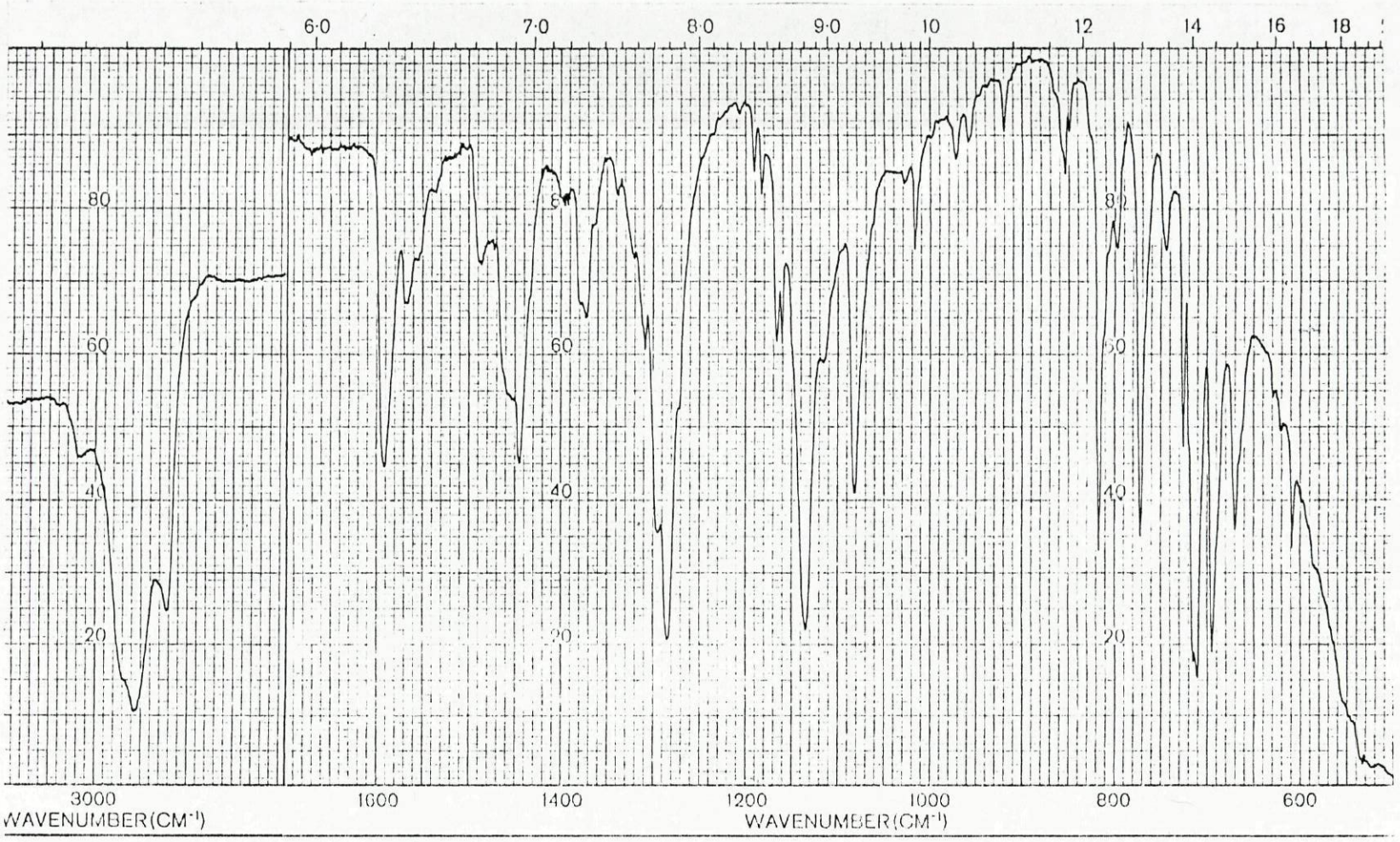


Figura 3.9 - Espectro de IV do (Z)-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

A análise do espectro de RMN (Figura 3.10), em clorofórmio deuterado, indicou que o composto obtido se tratava possivelmente de uma mistura de isómeros (*E*) (IV') e (*Z*) (IV").

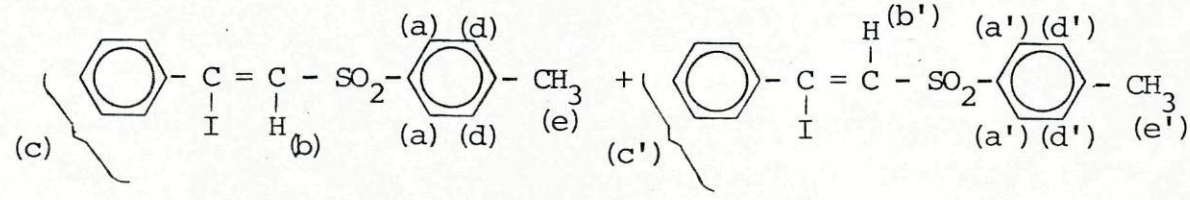
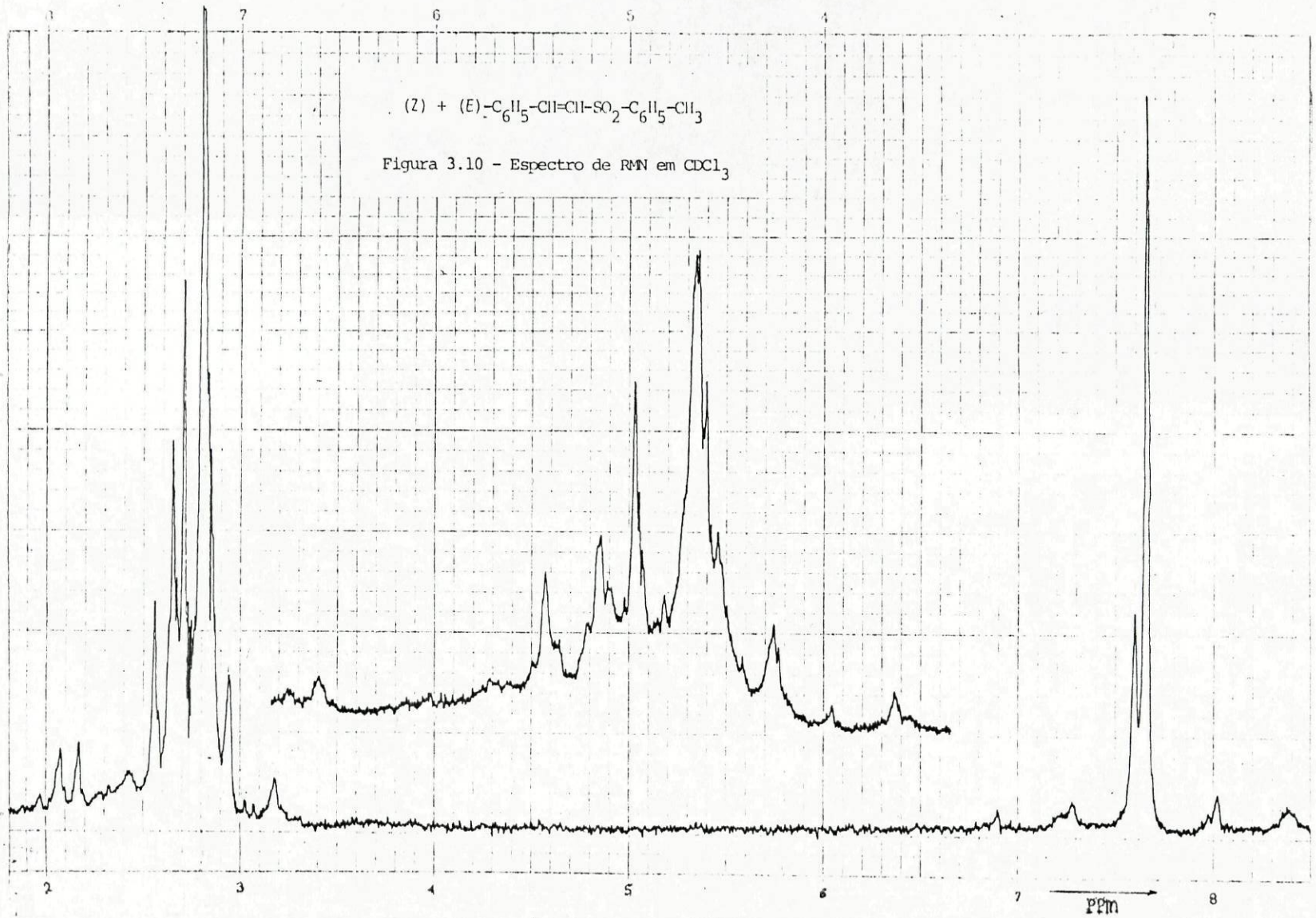


Tabela 3.4 - Características do espectro de RMN da mistura de isómeros (*E*)+ +(*Z*)-2-fenil-2-iodoetenil-*p*-tolilsulfona, (IV')+(IV")

Protão	τ (ppm)	J (Hz)	Tipo de banda
(a)	2,59	J_{ad}=8	Dupleto
(b)	2,70	---	Singleto
(c)	2,80	---	Singleto
(d)	2,89	J_{da}=8	Dupleto
(e)	7,66	---	Singleto
(a')	2,12	$J_{a'd'}$=8	Dupleto
(b')+(c')+(d')	[2,68-2,85]	---	complexa
(e')	7,60	---	Singleto

3.4.2 - Adição de brometo de tosilo a fenilacetileno

Preparou-se uma solução de fenilacetileno (1.00g; 9,80 mmol) em 20,0mL de éter etílico. À solução obtida adicionou-se brometo de tosilo (2,32g; 9,79 mmol) e irradiou-se durante 2 horas nas condições das experiências anteriores. Ao fim de 1 hora de irradiação começou a separar-se um sólido branco. Por cromatografia de camada fina verificou-se que a mistura não apresentava os reagentes iniciais. Concentrou-se a mistura a cerca de 10ml e obteve-se um sólido branco (2,70g), que foi recolhido e lavado com éter etílico.



(Z) + (E)-C_6H_5-CH=CH-SO_2-C_6H_5-CH_3

Figura 3.10 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

Este composto foi analisado por espectroscopia de IV e RMN, que mostrou tratar-se do aducto (VI) (*E*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona. O rendimento da adição foi de 81%. O aducto, depois de cristalizado de etanol, apresentava p.f.= 102-103 °C.

O espectro de RMN (Figura 3.11) do aducto (*E*) (VI) (clorofórmio deuterado) coincide com os resultados de Amiel[154] que confirmam a seguinte estrutura

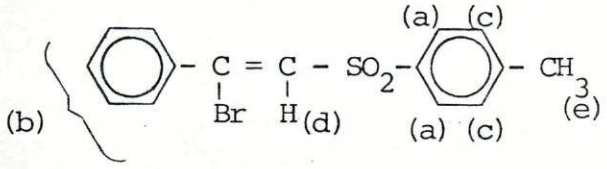


Tabela 3.5 - Características do espectro de RMN de (*E*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona, (*E*)-C_6H_5-CBr=CH-SO_2-Tol

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Intensidade relativa	Tipo de banda
(a)	2,55	J_{ac}=8	2	Dupleto
(b)	2,71	---	5	Singleto
(c)	2,86	J_{ca}=8	c+d = 3	Dupleto
(d)	2,90	---	d+c = 3	Singleto
(e)	7,63	---	3	Singleto

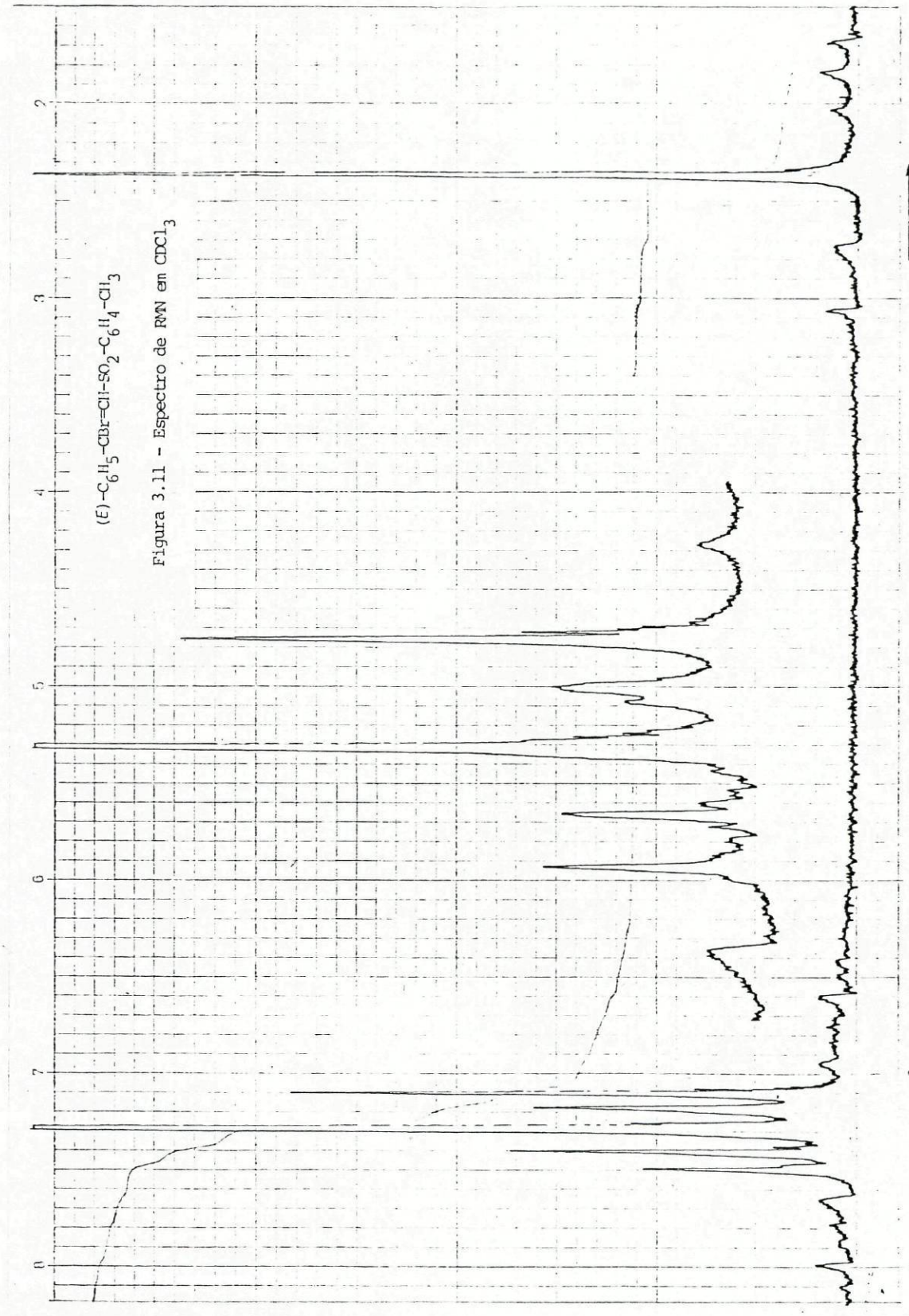
O espectro de IV (Figura 3.12) do composto (nujol) apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) - dois hidrogénios adjacentes - 810 (F), cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}



(E)-C_6H_5-CBr=CI-SO_2-C_6H_4-CI$_3$

Figura 3.11 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

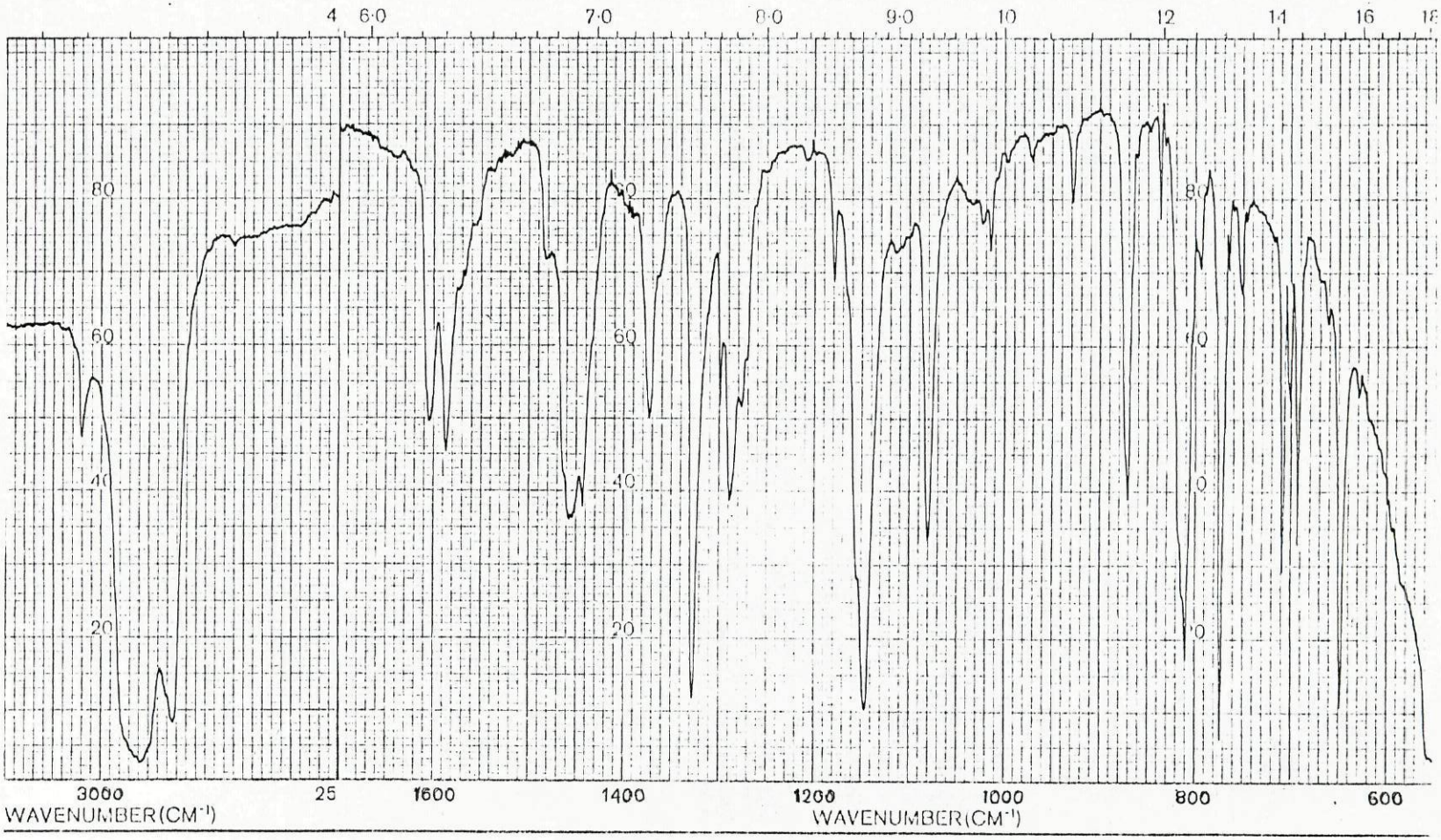


Figura 3.12 - Espectro de IV do (E)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona (em nujol)

Substituição 1,4 - 1020 (f) cm^{-1}

Monossubstituição - 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugada com o grupo fenilo), 1600 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em C=C-H - 870 (m) e 770 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - 1330 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

3.4.2.1 - Isomerização de (*E*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona a (*Z*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona

Num tubo de vidro (pyrex) de capacidade de cerca de 12mL preparou-se uma solução de (*E*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona (VI) (1.00g; 2,99 mmol) em tetracloreto de carbono (6,0mL) e adicionou-se, seguidamente, bromo (13,0g; 0,0813 mmo). Rolhou-se o tubo, agitou-se e colocou-se no reactor representado na Figura 3.13, onde permaneceu 72 horas, à temperatura de 60 °C

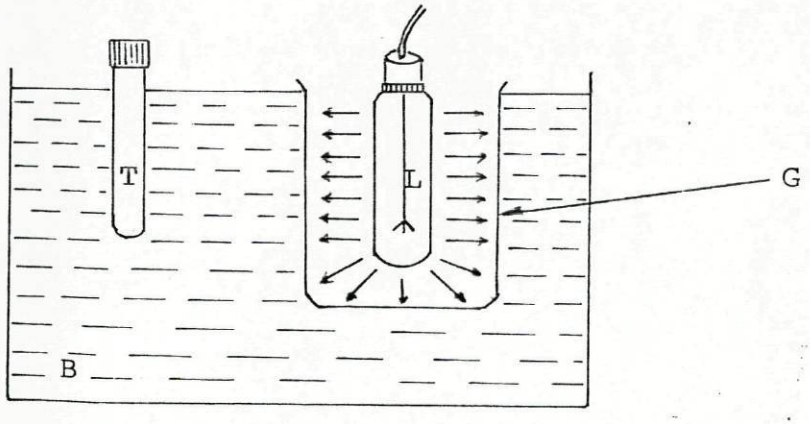


Figura 3.13 - Reactor fotoquímico

T - Tubo de reacção

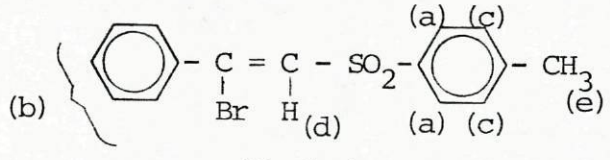
L - Lâmpada Philips, tipo HP/T-250W

B - Banho termostático (Laud Thermostat, tipo NB/S8/12)

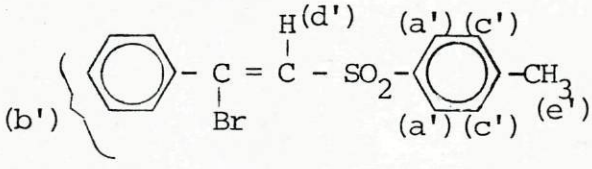
G - Goblé de vidro (pyrex)

A isomerização foi seguida por cromatografia de camada fina. Durante a irradiação a solução passou de incolor a amarelo escuro. Terminada a irradiação, o tubo foi arrefecido e a solução tratada com uma solução de metabissulfito de sódio a 10%, para remover o bromo; a camada orgânica foi lavada com água e depois seca ($CaCl_2$). Removeu-se o solvente no evaporador rotativo e obteve-se um resíduo oleoso, amarelo escuro (0,40g), que se analisou por RMN e IV.

A análise do espectro de RMN do composto (clorofórmio deuterado, Figura 3.14) confirmou a mistura dos dois isómeros (*E*) (VI) e (*Z*) (VI'), numa percentagem da ordem de 48% e 52%, respectivamente.



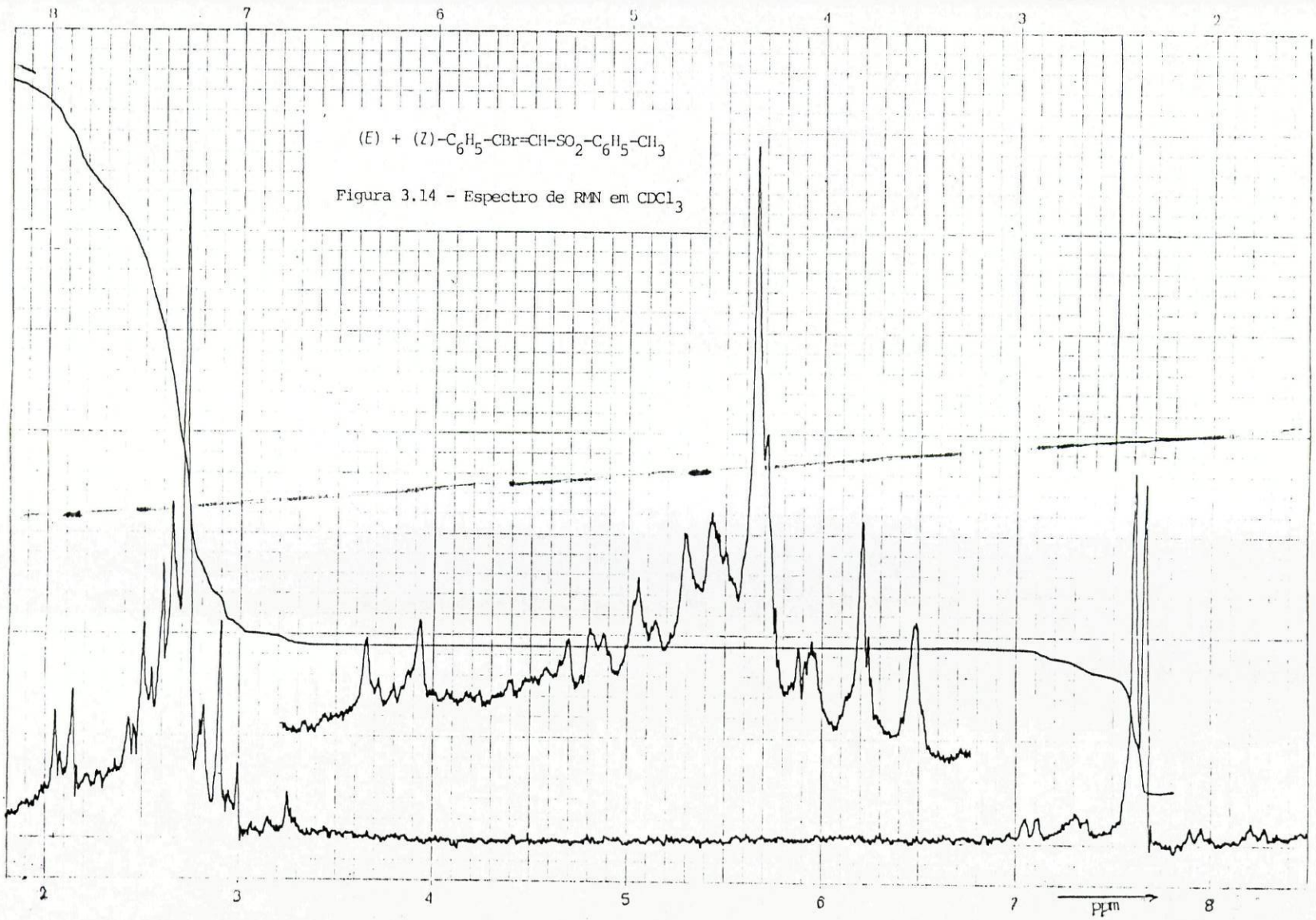
(*E*) (VI)



(*Z*) (VI')

Tabela 3.6 - Características do espectro de RMN da mistura de isómeros (*E*)+ +(*Z*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona, (VI) + (VI')

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Tipo de banda
(a)	2,55	J_{ac}=8	Dupleto
(b)	2,71	---	Singleto
(c)	2,86	J_{ac}=8	Dupleto
(d)	2,90	---	Singleto
(e)	7,66	---	Singleto
(a')	2,10	$J_{a'c'}$=8	Dupleto
(b')	2,71	---	Singleto
(c')	2,69	$J_{c'a'}$=8	Dupleto
(d')	---	---	----
(e')	7,61	---	Singleto



(*E*) + (*Z*)-C_6H_5-CBr=CH-SO_2-C_6H_5-CH_3

Figura 3.14 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

O espectro de IV (nujol, Figura 3.15) da mistura de isómeros, apresentou além de outras, as seguintes bandas:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) - dois hidrogénios adjacentes - 810 (F), cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1020 (f) cm^{-1}

Monossubstituição - 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear C=C (conjugado com o grupo fenilo) - 1600 (m) cm^{-1}

Vibração linear CH em C=C-H - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em C=C-H - (*E*) - 870 (m) e 770 (F), (*Z*) - 900 (m) e 750 (F) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - (*E*) - 1330 (F) e 1140 (F), (*Z*) - 1320 (F) e 1130 (F) cm^{-1}

3.4.2.2 - Redução da mistura de isómeros (*E*), (*Z*) - 2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona

A redução da mistura foi realizada do modo descrito no capítulo 1.5.2. Usaram-se 0,40g (1,19 mmol) da mistura de aductos, 0,80mL de ácido acético, 0,09g (1,38 mmol) de zinco e 2,0mL de água. Refluxou-se a mistura num matrás, colocado numa placa com agitação magnética, durante 5 horas. Seguiu-se a reacção por cromatografia de camada fina. Adicionaram-se 10,0mL de água, extraiu-se a camada orgânica com clorofórmio (2 x 5mL) e secou-se ($CaCl_2$). Após remoção do clorofórmio (evaporador rotativo) obteve-se um re-

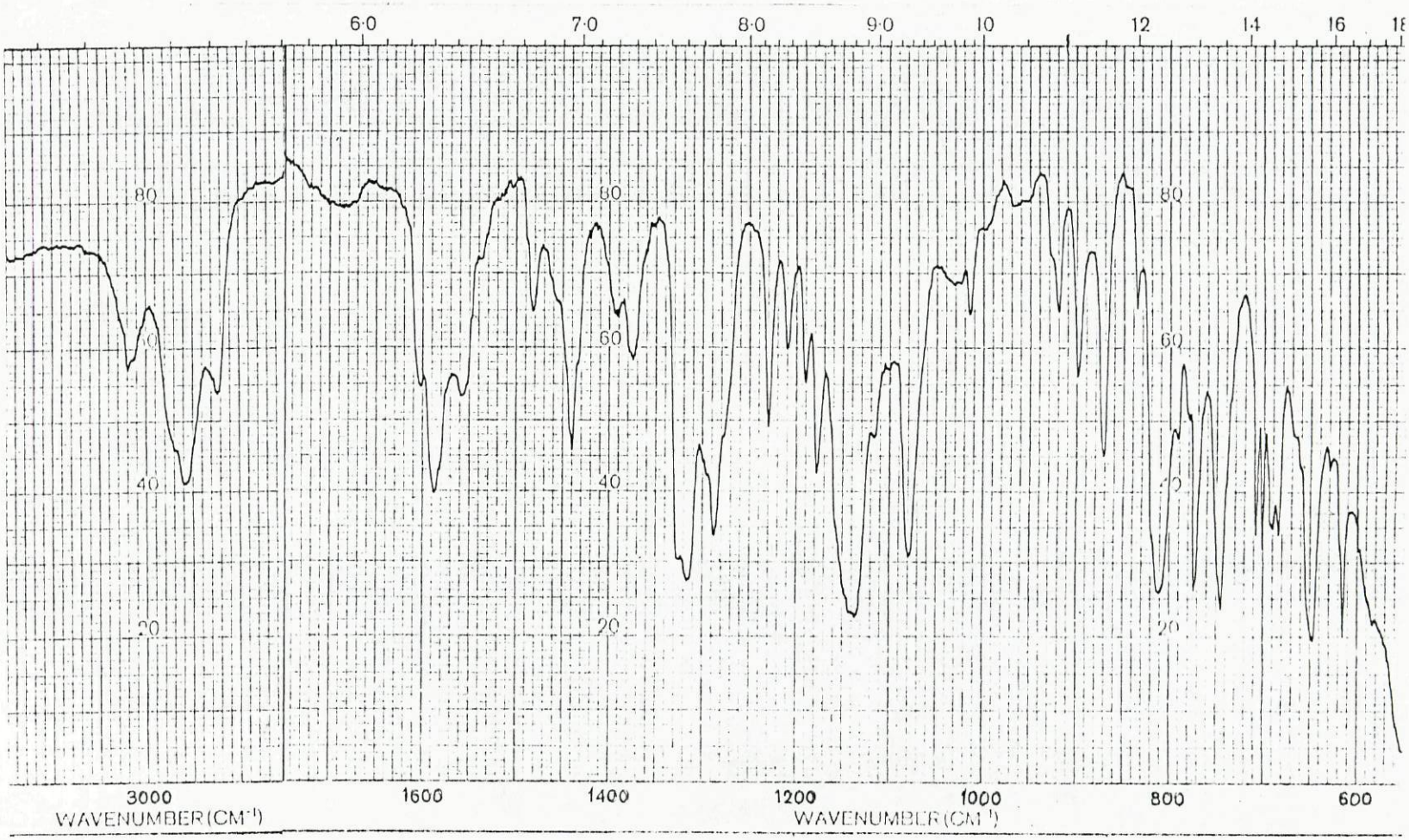
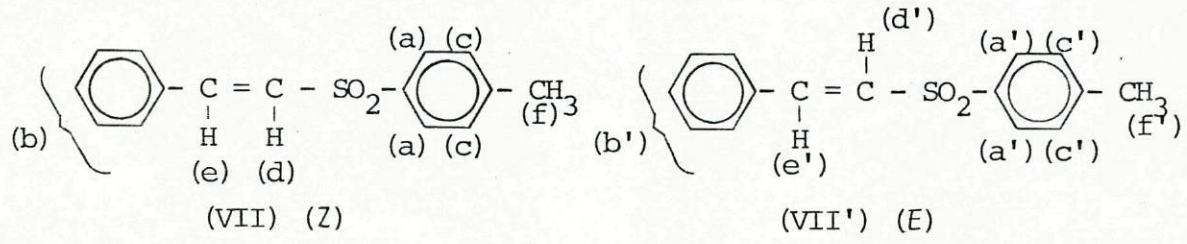


Figura 3.15 - Espectro de IV da mistura de isômeros (*E*)+(*Z*)-2-bromo-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona (VI) + (VI') (em nujol)

síduo oleoso que, por análise de IV e RMN (Figura 3.16, clorofórmio deuterado) confirmou a mistura dos dois isômeros (VII) (Z) e (VII') (E), numa percentagem da ordem de 64% e 36% respectivamente.

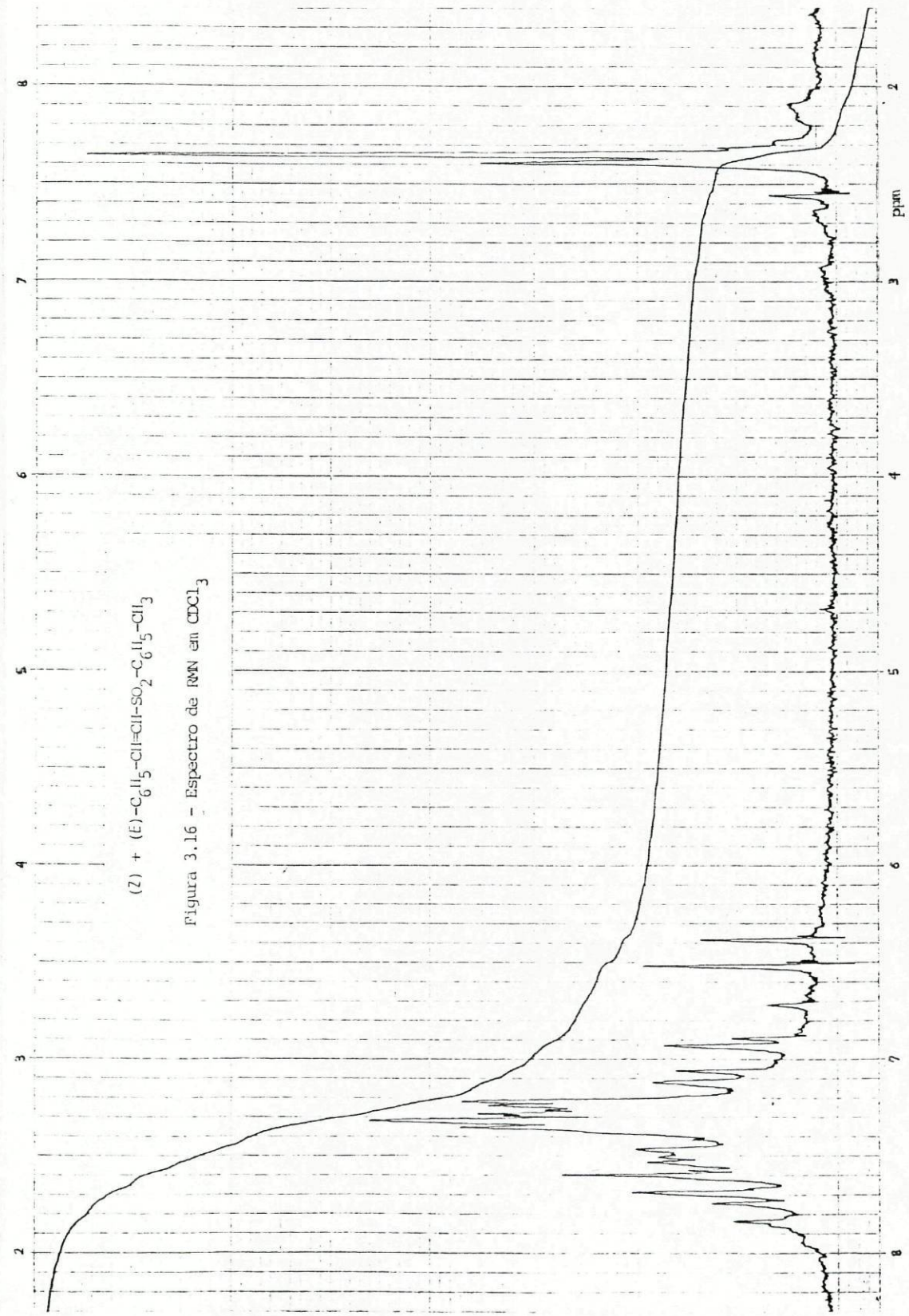


(VII) (Z) (VII') (E)

Tabela 3.7 - Características do espectro de RMN da mistura dos isômeros (Z)+ +(E)-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona, (VII)+(VII')

Protão	τ (ppm)	J(Hz)	Tipo de banda
(a)	2,36	J_{ac}=8	Dupleto
(b)	2,68	---	Singleto
(c)	2,84	J_{ca}=8	Dupleto
(d)	3,01	J_{de}=12	Dupleto
(e)	3,55	J_{ed}=12	Dupleto
(f)	7,64	---	Singleto
(a')	2,21	$J_{a'c'}$=8	Dupleto
(b')	2,64	---	Singleto
(c')	[2,64-2,75]	---	Dupleto
(d')	[2,28-2,46]	---	Dupleto
(e')	3,19	$J_{e'd'}$=16	Dupleto
(f')	7,61	---	Singleto

Os valores das constantes de acoplamento J_{ed}=12 e $J_{e'd'}$=16, confirmam a mistura dos isômeros (VII) (Z) e (VII') (E).



(Z) + (E)-C_6H_5-CH=CH-SO_2-C_6H_5-CH_3

Figura 3.16 - Espectro de RMN em $CDCl_3$

O espectro de IV (Figura 3.17) deste composto (nujol) apresenta, entre outras, as bandas seguintes:

Características aromáticas:

Vibração do esqueleto da molécula - 1590 (m) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) - dois hidrogénios adjacentes - 820 (m) cm^{-1}

Zona 1225 - 950 cm^{-1}

Substituição 1,4 - 1020 (f) cm^{-1}

Monossubstituição - 1080 (m) cm^{-1}

Características não aromáticas:

Sistema olefínico:

Vibração linear CH em -CH=CH - 3020 (f) cm^{-1}

Deformação CH (fora do plano) em -CH=CH - (*cis*) - 770 (m), 720 (F), 690 (m), (*trans*) - 970 (m) cm^{-1}

Vibração linear em SO_2 - (*trans*) - 1300 (F), (*cis*) - 1290 (F) e 1140 (F) cm^{-1}

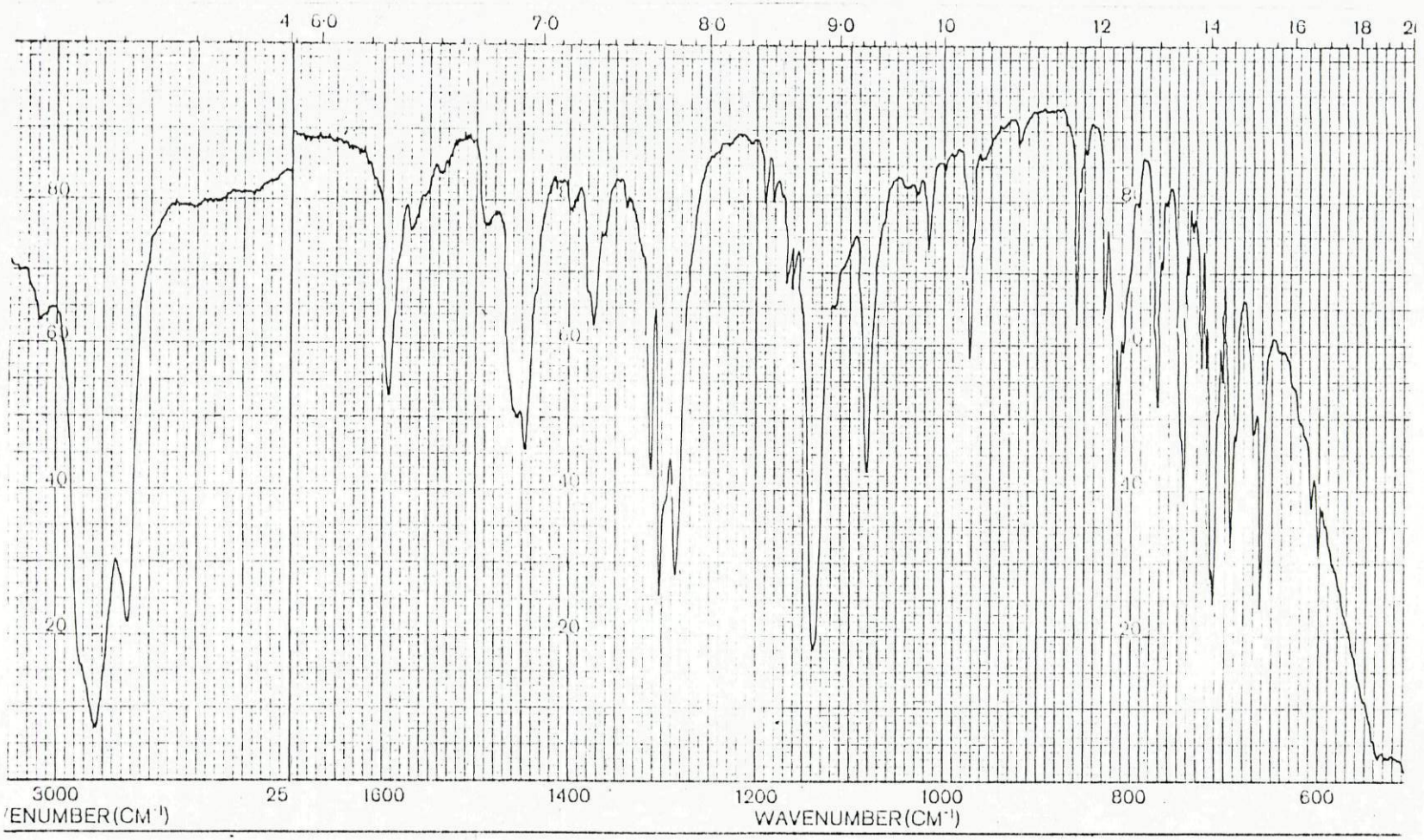


Figura 3.17 - Espectro de IV da mistura de isômeros (*Z*)+(*E*)-2-feniletenil-*p*-tolilsulfona (VII) + (VII') (em nujol)

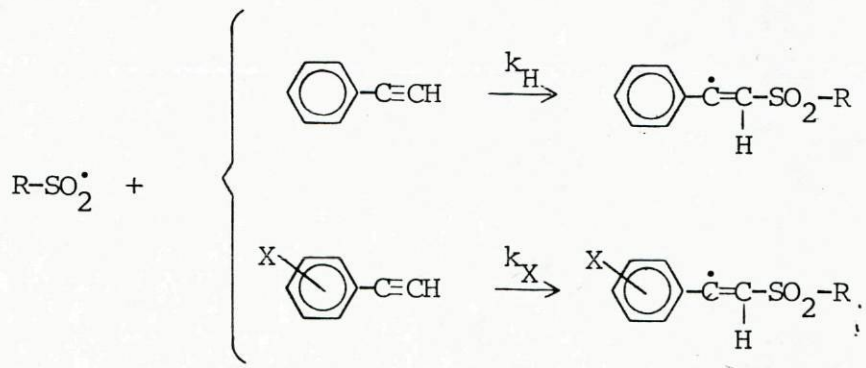
4 - EFEITO DOS SUBSTITUINTES NA VELOCIDADE RELATIVA DE ADIÇÃO DE HALOGENETOS DE ARENOSSULFONILO A ARILACETILENOS

4.1 - Introdução

Viu-se que, na adição de radicais arenossulfonilo a estirenos substituídos[32,33] (capítulo 1.3.3.2), substituintes dadores de electrões presentes no anel da olefina aumentavam a velocidade de adição, enquanto que substituintes atraídores de electrões tinham efeito oposto. Isto foi interpretado com base na participação de efeitos polares nestas adições devido ao carácter electrófilo dos radicais sulfonilo. Aliás, a própria combinação de radicais $RSO_2^{\bullet}$[100], formando ligações S-O de preferência a ligações S-S, pode resultar, pelo menos parcialmente, da elevada polarização das ligações S-O.

Em face destes resultados tinha interesse indagar o comportamento destes radicais frente a ligações triplas de diferentes densidades electrónicas. Para estudar este comportamento usaram-se fenilacetilenos substituídos no anel, $X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH$, com grupos capazes de aumentar e diminuir a densidade electrónica da ligação tripla (X=*p*-MeO, *p*-Me, H, *p*-Cl e *p*-NO_2).

As reactividades relativas dos acetilenos (k_X/k_H) relativamente à adição de radicais sulfonilo foram determinados em reacções de competição entre pares de fenilacetilenos substituídos, usando-se como termo de comparação o fenilacetileno.

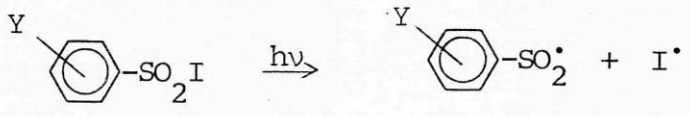


(2)

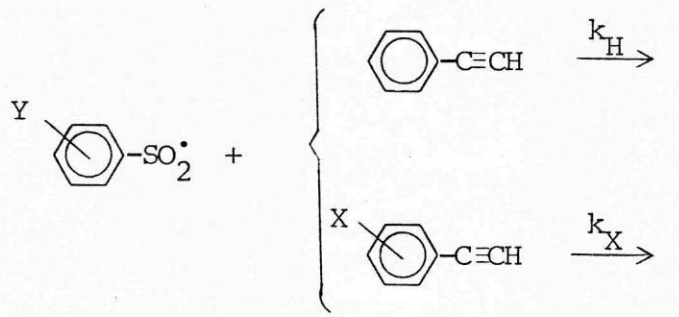
No capítulo seguinte (4.2) tratar-se-á em pormenor o modo de determinar as reactividades relativas.

Se as alterações de densidade electrónica da ligação tripla afectam a velocidade da adição de radicais sulfonilo, é de admitir que alterações da densidade electrónica do grupo sulfonilo afectem também a sua capacidade de ataque. Para verificar estes efeitos usaram-se, além do iodeto de tosilo, vários iodetos de arenossulfonilo substiuídos no anel, $Y\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2I$: Y= *p*-MeO, *p*-Me, H, *p*-Cl e *m*-NO_2.

As selectividades de ataque (ρ^+) de vários radicais sulfonilo (gerados a partir dos iodetos respectivos) foram determinados em reacções de competição do tipo:



(2)



(3)

Y = *p*-MeO, *p*-Me, H, *p*-Cl e *m*-NO_2 X = *p*-MeO, *p*-Cl e *m*-NO_2

em que a selectividade (ρ^+) é a constante de Hammett da reacção de adição do radical arenossulfonilo em causa.

$$\log \frac{k_X}{k_H} = \rho^+\sigma^+ \qquad (4)$$

As reactividades relativas do passo de adição de um radical a um par de acetilenos (6) é independente do modo como o radical foi produzido.

$$R\text{-}SO_2Z \xrightarrow{h\nu} R\text{-}SO_2^{\bullet} + Z^{\bullet} \quad (Z=I,Br) \qquad (5)$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + C_6H_5\text{-}C{\equiv}CH \underset{}{\overset{k_H}{\rightleftharpoons}} C_6H_5\text{-}\dot{C}{=}CH\text{-}SO_2\text{-}R$$

$$R\text{-}SO_2^{\bullet} + X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH \underset{}{\overset{k_X}{\rightleftharpoons}} X\text{-}C_6H_4\text{-}\dot{C}{=}CH\text{-}SO_2\text{-}R \qquad (6)$$

Por esta razão e pelo facto do processo elementar de propagação (7) ser muito rápido ($k_H << k_{pH}$; $k_X << k_{pX}$) os valores de k_X/k_H devem ser independentes da natureza do halogéneo:

$$C_6H_5\text{-}\dot{C}{=}CH\text{-}SO_2\text{-}R + R\text{-}SO_2Z \xrightarrow{k_{pH}} C_6H_5\text{-}CZ{=}CH\text{-}SO_2\text{-}R + R\text{-}SO_2^{\bullet}$$

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}\dot{C}{=}CH\text{-}SO_2\text{-}R + R\text{-}SO_2Z \xrightarrow{k_{pX}} X\text{-}C_6H_4\text{-}CZ{=}CH\text{-}SO_2\text{-}R + R\text{-}SO_2^{\bullet} \qquad (7)$$

Será de facto assim?

Uma vez que a velocidade de remoção de iodo do iodeto de sulfonilo por radicais fenilo é sòmente cerca de três vezes maior do que a velocidade de remoção de bromo de brometos análogos[162], então também a velocidade de propagação(quando estão envolvidos iodetos de sulfonilo (k_{pI})) não deve ser muito maior do que quando estão envolvidos brometos de sulfonilo (k_{pBr}).

Será que esta diferença de velocidade no processo (7) de propagação vai afectar significativamente os valores calculados para as reactividades relativas e as selectividades dos radicais sulfonilo?

Para responder a estas questões e averiguar assim o efeito da natureza do hologéneo (Br, I) nestas reacções de adição, determinaram-se selectividades de vários radicais arenossulfonilo, gerados fotoquímicamente a partir dos respectivos brometos

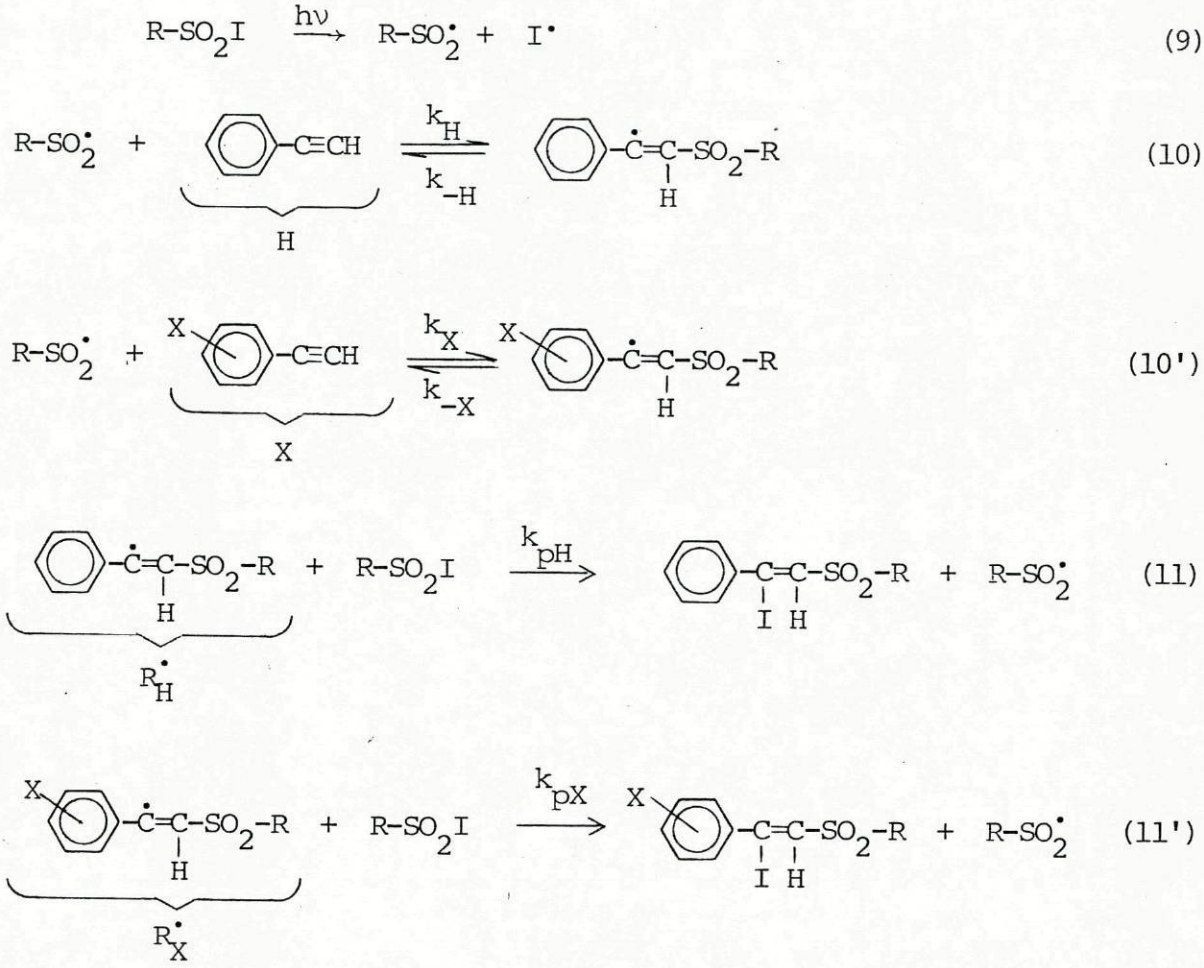
$$Y\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Br \xrightarrow{h\nu} Y\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2^{\bullet} + Br^{\bullet} \qquad (8)$$

Y = *p*-MeO, *p*-Me, H, *p*-Cl e *m*-NO_2

por um processo idêntico ao utilizado com os iodetos de arenossulfonilo.

4.2 - Determinação das reactividades relativas

As reactividades relativas (k_X/k_H) foram determinadas comparando directamente as velocidades de adição de um radical sulfonilo a um par de fenilacetilenos em competição, de acordo com as reacções (9) a (11')



(9)

(10)

(10')

(11)

(11')

como

$$\frac{d|H|}{d|X|} = \frac{k_H}{k_X} \cdot \frac{|H|}{|X|} \qquad (12)$$

$$\frac{k_H}{k_X} = \frac{\frac{d|H|}{|H|}}{\frac{d|X|}{|X|}} \qquad (13)$$

obtem-se:

$$\frac{k_H}{k_X} = \frac{\log \frac{|H|_0}{|H|}}{\log \frac{|X|_0}{|X|}} \qquad (14)$$

em que $|H|_0$ e $|H|$ são as concentrações do fenilacetileno no início e em qualquer instante posterior, respectivamente, e analogamente para o fenilacetileno substituído (X).

Para que se possa aplicar a expressão (14) têm que ser satisfeitas determinadas condições (já referidas no capítulo 1.3.1.1 A):

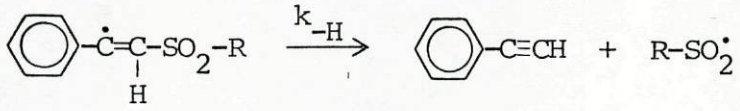
a) - não devem ocorrer reacções laterais que consumam H ou X

b) - os passos de adição (10) e (10') não devem ser reversíveis, ou se o forem, deverão verificar-se as relações:

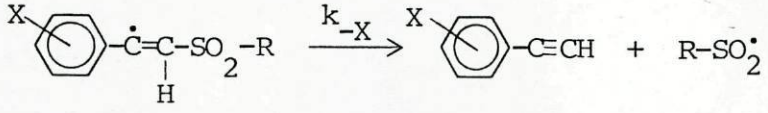
$$k_{pH} \, |R\text{-}SO_2I| \, |R^{\bullet}_H| >> k_{-H} \, |R^{\bullet}_H| \qquad (15)$$

$$k_{pX} \, |R\text{-}SO_2I| \, |R^{\bullet}_X| >> k_{-X} \, |R^{\bullet}_X| \qquad (16)$$

isto é, a velocidade dos processos (11) e (11') deve ser muito maior que a velocidade dos processos (-10) e (-10')



(-10)



(-10')

Uma vez que na adição de iodetos de arenossulfonilo a estirenos, a várias olefinas e a fenilacetilenos se obtiveram altos rendimentos de aductos, e dada a pouca tendência dos acetilenos para polimerizarem, a condição a) deverá ser satisfeita.

A reversibilidade, ou não, do passo de adição de radicais sulfonilo a olefinas foi referido em pormenor no capítulo 2.4.3.1 A. Assim, já se referiu que Skell e McNamara[139] e Matsuda e colaboradores[146] propuseram que o passo de adição de radicais sulfonilo gerados dos respectivos iodetos fosse irreversível. Contudo, outros investigadores[122, 140, 145] noutro tipo de adições de radicais sulfonilo, consideraram que o passo da adição era reversível.

No caso das adições a acetilenos por nós estudados seria necessário conhecer até que ponto a possível reversibilidade dos processos (10) e (10') poderia afectar as reactividades relativas. Para isso determinaram-se reactividades relativas, com base na equação (14), para um mesmo par de fenilacetilenos em que se variou a concentração do iodeto de sulfonilo. Verificou-se que k_X/k_H era independente da concentração do iodeto, o que se poderá também explicar pela rapidez dos processos de remoção de iodo (11) e (11') (atenda-se a que o valor encontrado para a velocidade de remoção de iodo do iodeto de tosilo por radicais fenilo é da ordem de $3 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ [163]).

De acordo com estes resultados, as reactividades relativas (k_X/k_H) de dois acetilenos relativamente à adição de um radical sulfonilo foram determinados aplicando a expressão (14)[164].

A análise dos acetilenos foi realizada por CFG. Contudo, dado a baixa precisão das análises, os valores das reactividades relativas assim obtidos devem ser encarados como uma medida aproximada das razões de velocidades específicas dos processos elementares de adição, determinadas com o fim de obter informações sobre o efeito dos substituíntes na velocidade da adição e não de determinar quantitativamente essas razões.

4.3 - Reactividades relativas de fenilacetilenos substituídos na adição de iodetos de arenossulfonilo

As reactividades relativas (k_X/k_H) dos vários fenilacetilenos substituídos [*p*-metoxifenilacetileno (MtA), *p*-metilfenilacetileno (MA), *p*-clorofenilacetileno (CA), *p*-nitrofenilacetileno (*p*NA) e *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA)] foram determinados em reacções de competição entre cada um destes acetilenos e o fenilacetileno (A), usando-se diferentes iodetos de arenossulfonilo, $Y\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2I$ (Y=*p*-MeO, *p*-Me, *p*-Cl, H e *m*-NO_2), em tetracloreto de carbono, a 25°C. Na adição do iodeto de tosilo determinaram-se reactividades de cinco fenilacetilenos (MtA, MA, CA, *p*NA e *m*NA); para os outros iodetos determinaram-se unicamente reactividades para três fenilacetilenos (MtA,

CA e *m*NA).

Os resultados obtidos para cada um dos iodetos satisfazem razoavelmente à equação de Hammett, usando constantes σ^+ (Brown).

Sempre que se apresentam os resultados sob a forma gráfica, o traçado da recta foi realizado pelo método dos mínimos quadrados e o valor de ρ^+ (selectividade do radical sulfonilo) é o respectivo coeficiente angular. Para cada uma das rectas foi calculado o coeficiente de correlação, r, que embora tenha sido criticado como medida absoluta da qualidade da correlação nos serviu como uma orientação geral na comparação de resultados.

4.3.1 - Adição de iodeto de tosilo

Tabela 4.1 - Reactividades relativas da adição de iodeto de tosilo a $X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH$ (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	$\log k_X/k_H$	σ^+	σ
H	(1)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,83±0,22 (a)	+0,45	-0,78	-0,27
p-Me	1,80±0,20	+0,26	-0,31	-0,17
p-Cl	0,80±0,05	-0,10	+0,11	+0,23
p-NO_2	0,33±0,09	-0,48	+0,79	+0,78
m-NO_2	0,28±0,09	-0,55	+0,67	0,71

(a) Valor médio ± desvio padrão

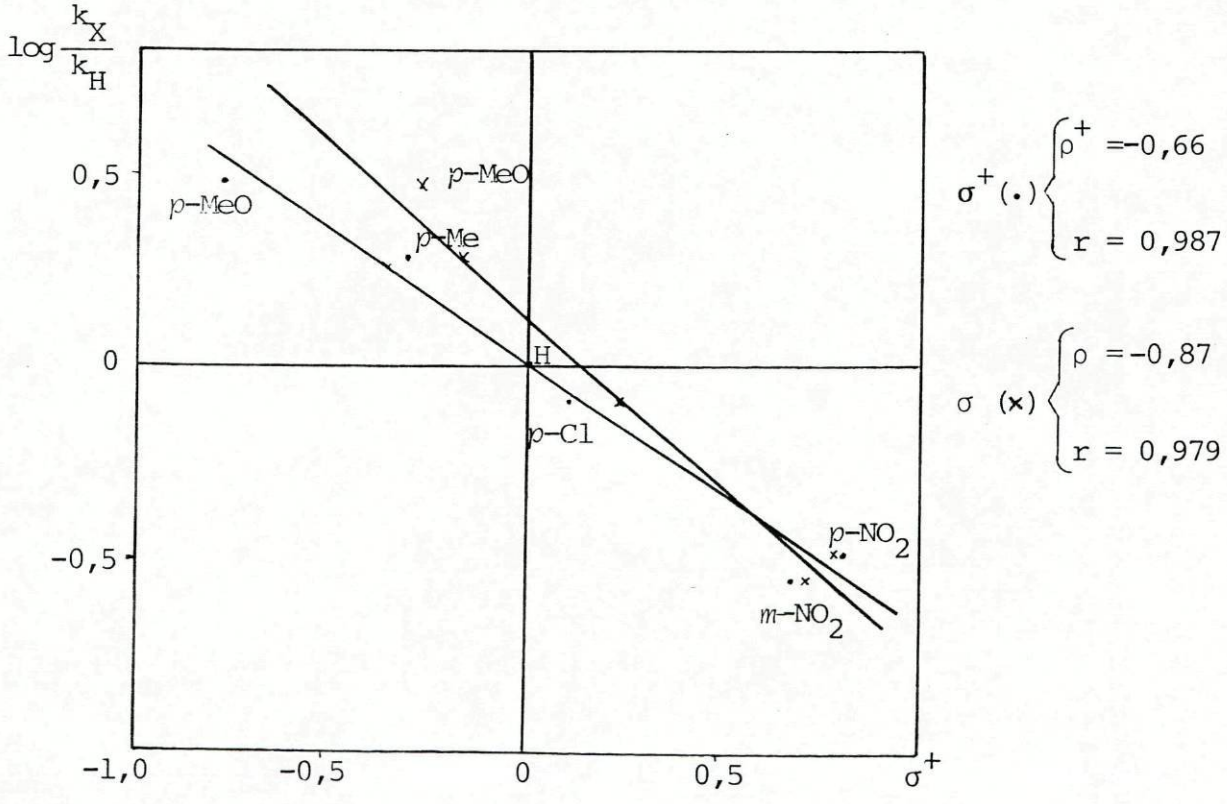


Figura 4.1 - Reactividades relativas de fenilacetilenos com iodetos de tosilo em função das constantes σ^+ e σ.

4.3.2 - Adição de iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo

Tabela 4.2 - Reactividades relativas da adição de iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo a X-C_6H_4-C≡CH (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,44±0,32	+0,39	-0,78
p-Cl	0,85±0,07	-0,07	+0,11
m-NO_2	0,41±0,05	-0,39	+0,67

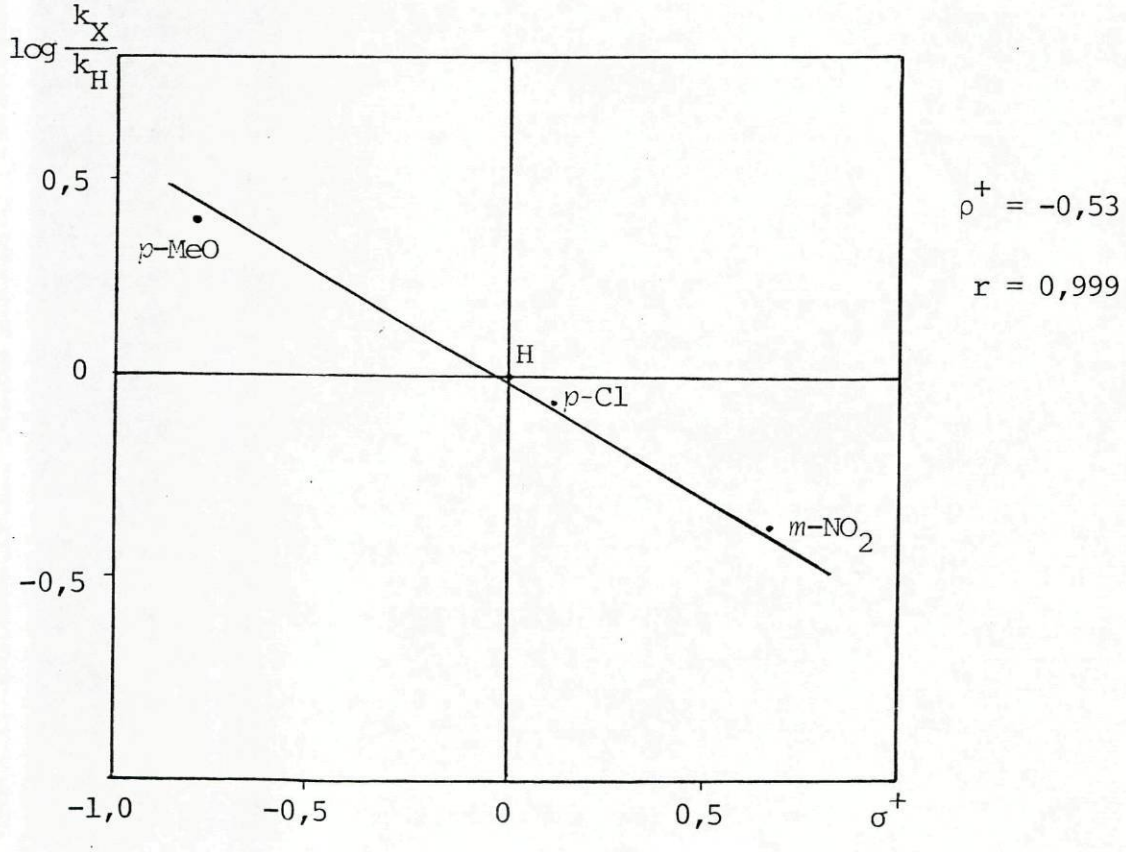


Figura 4.2 - Reactividades relativas de fenilacetilenos com iodetos de *p*-metoxibenzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.3.3 - Adição de iodeto de benzenossulfonilo

Tabela 4.3 - Reactividades relativas da adição de iodeto de benzenossulfonilo a X-C_6H_4-C≡CH (CCl_4, 25 °C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,64±0,31	+0,42	-0,78
p-Cl	0,75±0,08	-0,12	+0,11
m-NO_2	0,38±0,07	-0,42	+0,67

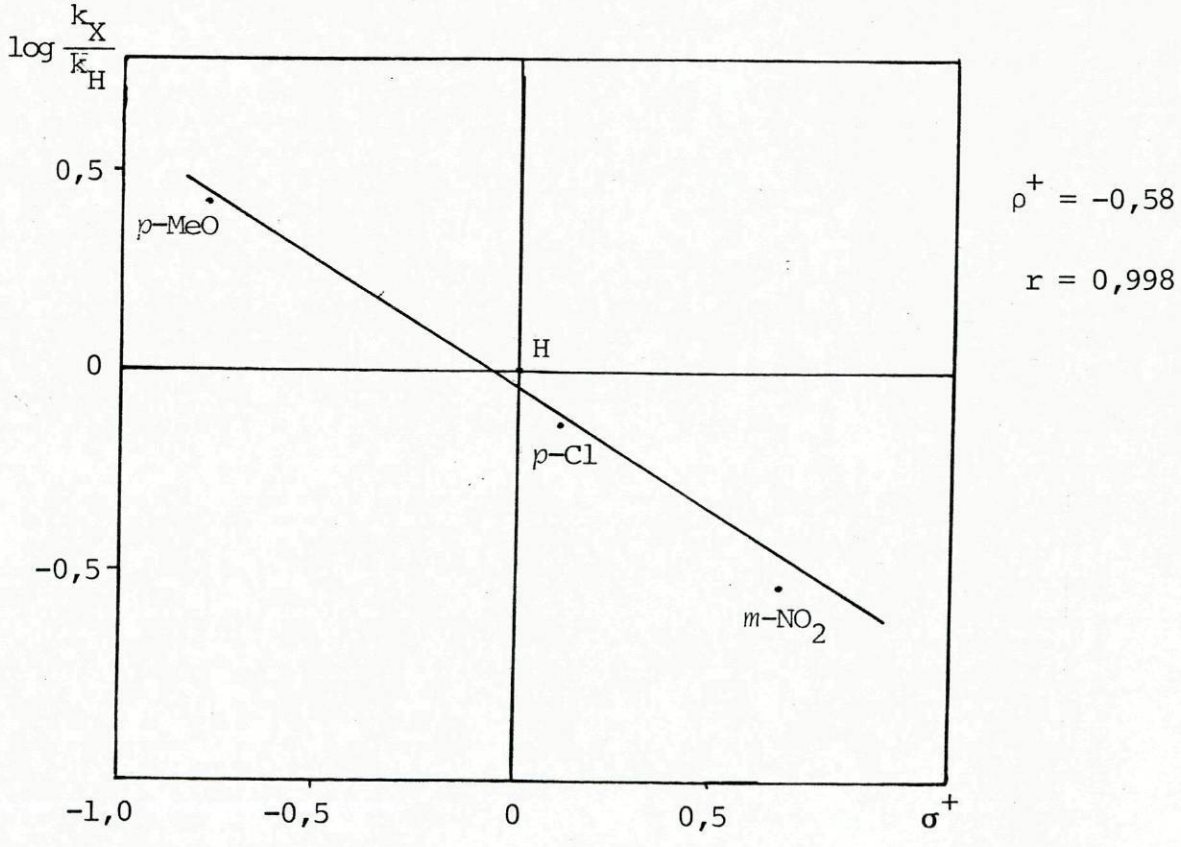


Figura 4.3 - Reactividades relativas de fenilacetilenos com iodetos de benzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.3.4 - Adição de iodeto de *p*-clorobenzenossulfonilo

Tabela 4.4 - Reactividades relativas da adição de iodeto de *p*-clorobenzenossulfonilo a $X\text{-}C_6H_4C{\equiv}CH$ (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,29±0,29	+0,36	-0,78
p-Cl	0,62±0,08	-0,21	+0,11
m-NO_2	0,27±0,04	-0,57	+0,67

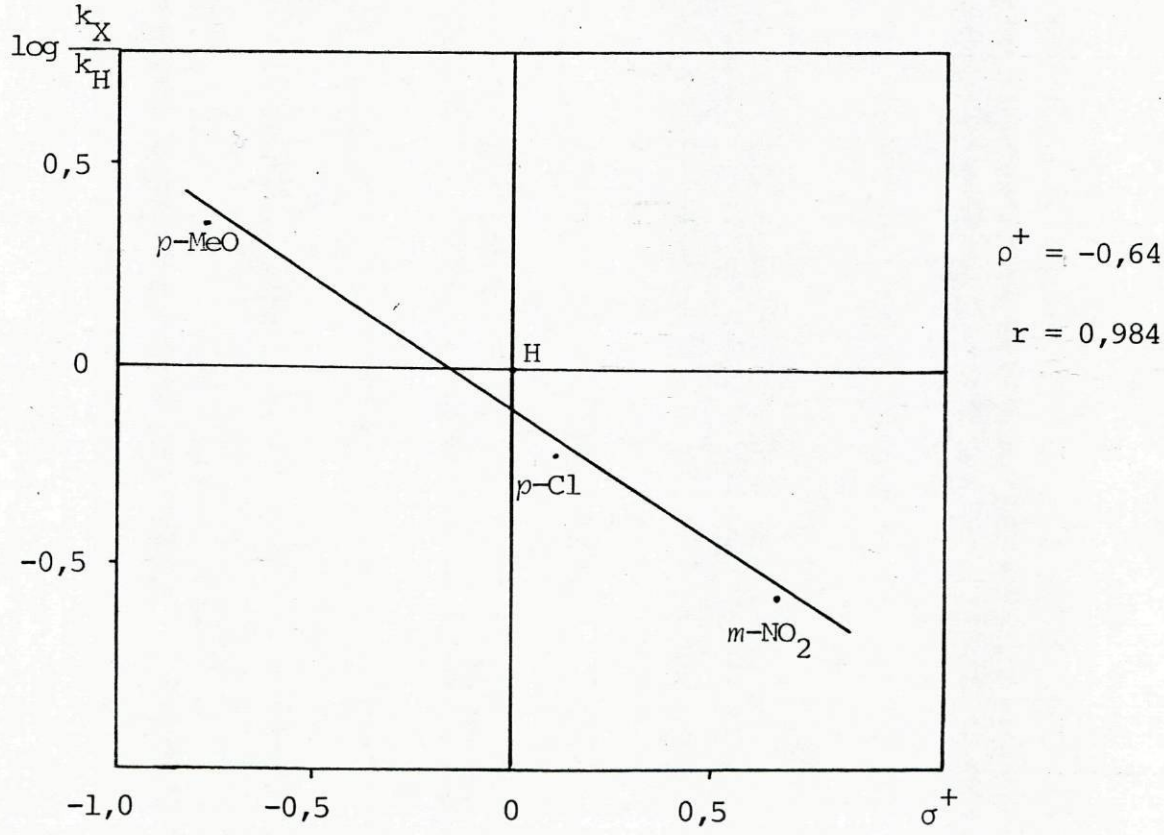


Figura 4.4 - Reactividades relativas de fenilacetilenos com iodeto de *p*-clorobenzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.3.5 - Adição de iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo

Tabela 4.5 - Reactividades relativas da adição de iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo a $X-C_6H_4-C{\equiv}CH$ (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	$\log k_X/k_H$	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	3,43±0,48	+0,54	-0,78
p-Cl	0,48±0,12	-0,32	+0,11
m-NO_2	0,17±0,04	-0,80	+0,67

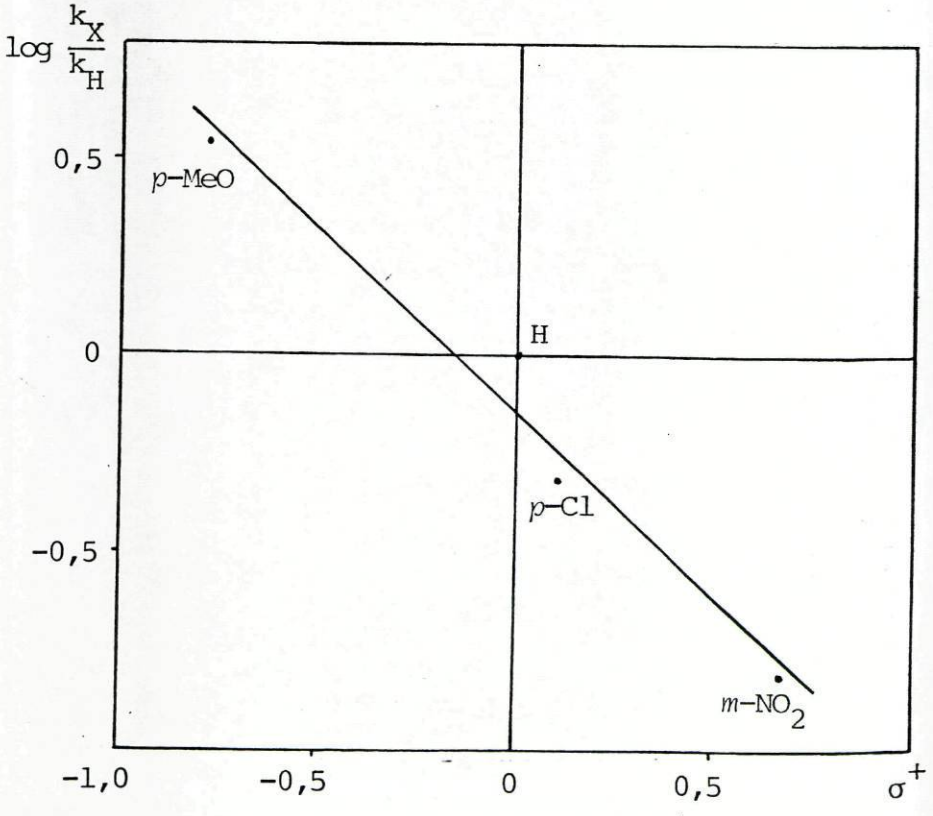


Figura 4.5 - Reactividades relativas de fenilacetilenos na adição de iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.3.6 - Resumo dos resultados. Conclusões

Na tabela 4.6 apresenta-se o resumo dos resultados das reactividades relativas (k_X/k_H) de fenilacetilenos, X-C_6H_4-C≡CH, na adição fotoquímica de iodetos de arenossulfonilo, Y-C_6H_4-SO_2I, em tetracloreto de carbono, a 25°C.

Tabela 4.6 - Reactividades relativas de fenilacetilenos, X-C_6H_4-C≡CH, da adição fotoquímica de iodetos de arenossulfonilo, Y-C_6H_4-SO_2I (CCl_4, 25°C)

	Y				
X	*p*-MeO	*p*-Me	H	*p*-Cl	*m*-NO_2
p-MeO	2,44±0,32	2,83±0,22	2,64±0,31	2,29±0,29	3,43±0,48
p-Me		1,80±0,20			
H	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
p-Cl	0,85±0,07	0,80±0,05	0,75±0,08	0,62±0,08	0,48±0,12
p-NO_2		0,33±0,09			
m-NO_2	0,41±0,05	0,28±0,09	0,38±0,07	0,27±0,04	0,17±0,04
ρ^+	-0,53	-0,66	-0,58	-0,64	-0,93
r	0,999	0,987	0,998	0,984	0,985

Na figura 4.6 apresentam-se estes resultados sob a forma gráfica.

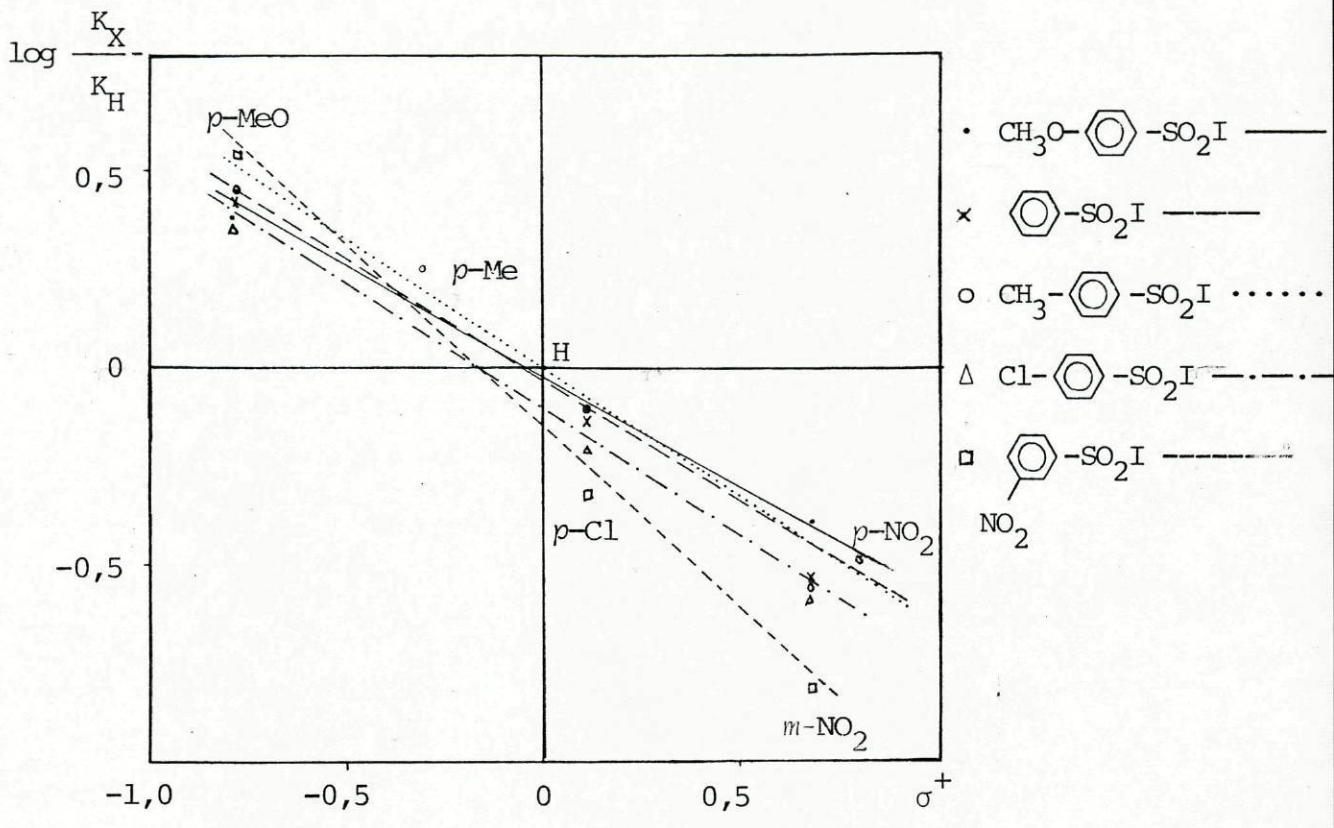


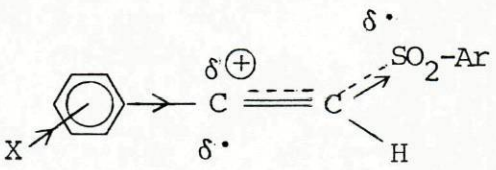
Figura 4.6 - Reactividades relativas de fenilacetileno com vários iodetos de sulfoniló em função das constantes σ^+

De acorco com o que se focou no capítulo 4.1 estes resultados devem ser analisados sob dois aspectos:

a) - Reacção do mesmo radical sulfonilo com os vários fenilacetilenos;

b) - Selectividade de ataque dos diferentes radicais sulfonilo à mesma série de fenilacetilenos.

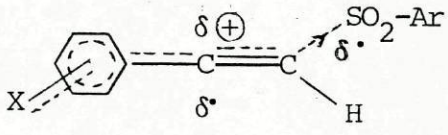
Relativamente ao primeiro aspecto, verifica-se que para todos os tipos de radicais sulfonilo os fenilacetilenos com grupos dadores de electrões, X, são mais reactivos. Estes resultados, que evidenciam o carácter electrófilo destes radicais, podem ser interpretados com base num estado de transição de adição polarizado do tipo (I).



I

em que os grupos X, capazes de cederem electrões, estabilizam o estado de transição por conduzirem a uma maior dispersão da carga positiva desenvolvida.

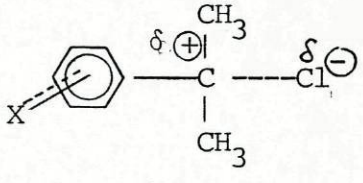
O facto de se obter uma melhor relação de Hammett utilizando constantes σ^+, em vez de σ, vem apoiar a existência de um estado de transição como (II) em que há um centro deficiente



(II)

em electrões em conjugação directa com o anel[166, 167].

De facto, as constantes σ^+ foram estabelecidas[168] para a reacção S_N1 de cloretos de cumilo em acetona a 90%, com um estado de transição do tipo (III),



(III)

Este carbocatião em formação apresenta uma certa semelhança na zona do anel e do carbono, α, com o estado de transição (II) resultante da adição de radicais fortemente polarizados (como são os radicais sulfonilo) a ligações triplas.

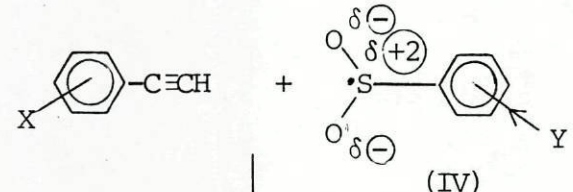
De notar o facto da reactividade do *m*-nitrofenilacetileno (0,28) ser praticamente igual à reactividade do *p*-nitrofenilacetileno (0,33). Isto constitui uma indicação que o fenómeno responsável pela diferença de reactividades dos fenilacetilenos nestas reacções de adição é essencialmente polar, pois se o efeito mesomérico fosse importante, o derivado *para* deveria ser mais reactivo do que o derivado *meta*.

No que se refere ao 2º aspecto (selectividade dos radicais sulfonilo), verifica-se que estes radicais com grupos Y dadores de electrões são os menos selectivos

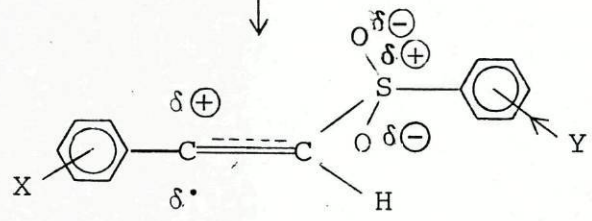
$$p\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SO_2 < C_6H_5\text{-}SO_2 < p\text{-Cl-}C_6H_4\text{-}SO_2 < m\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2$$

$$\rho^+ = -0,53 < -0,58 < -0,64 < -0,93$$

Seguindo um raciocínio clássico, baseado na análise dos efeitos polares nos estados iniciais e de transição, é de esperar que grupos Y dadores de electrões estabilizem mais o estado inicial (IV) do que o estado de transição (V)



(IV)



(V)

tornando o radical menos reactivo. Sendo assim, os radicais com grupos Y dadores são os menos reactivos e também os menos selectivos o que contraria o princípio da reactividade-selectividade (RSP).

Também Ito e Matsuda[169] em estudos cinéticos (flash-fotólise) da adição de vários radicais tiílo, $Y\text{-}C_6H_4\text{-}S^{\bullet}$, a monómeros vinílicos concluíram que o efeito polar dos substituintes no radical (Y) se manifesta essencialmente no estado inicial.

A análise feita com base na teoria dos orbitais fronteira conduz ao mesmo resultado "o radical mais reactivo é também o mais selectivo".

Nas adições de radicais sulfonilo (electrófilos) a acetilenos, a interacção dominante entre as orbitais fronteira deve ser entre a SOMO do radical e a HOMO do acetileno. Veja-se a razão de assim suceder:

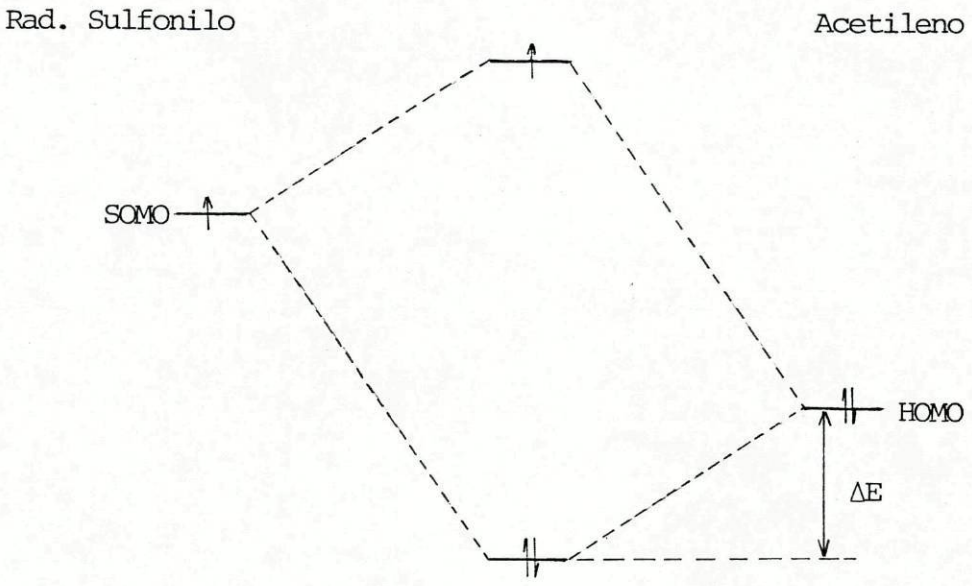


Figura 4.7 - Interacção das orbitais fronteira do acetileno e do radical sulfonilo.

De acordo com esta teoria, quanto mais próxima a energia das orbitais fronteira que interactuam maior será a energia de estabilização da interacção (ΔE), ou seja, menor a energia de activação.

Se se considerar os substituintes no acetileno (sabe-se que os substituintes dadores de electrões aumentam a energia das orbitais fronteira e que com os atraídores se passa o contrário) é de esperar que os substituintes dadores tornem o acetileno mais reactivo, uma vez que conduzem a um aumento da energia da HOMO do acetileno tornando-a mais próxima da energia da SOMO do radical, aumentando, portanto, a energia de estabilização.

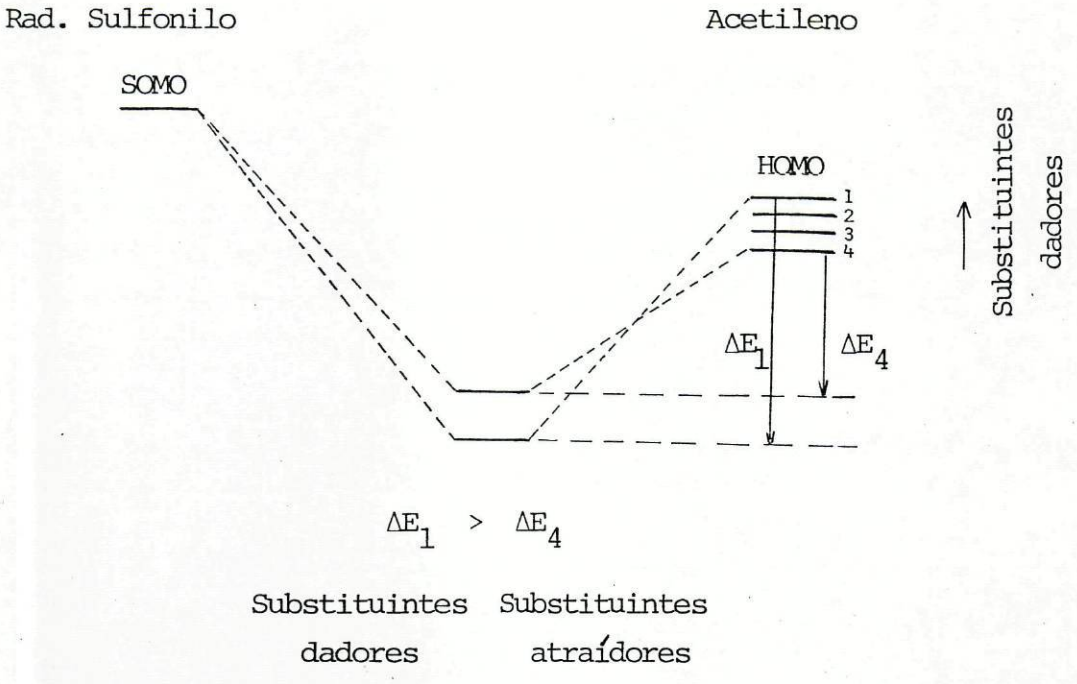


Figura 4.8 - Interacção das orbitais fronteira de um radical sulfonilo e de acetilenos substituídos

Do mesmo modo, se se considerarem os substituintes no radical, os substituintes atraídores de electrões devem tornar o radical mais reactivo.

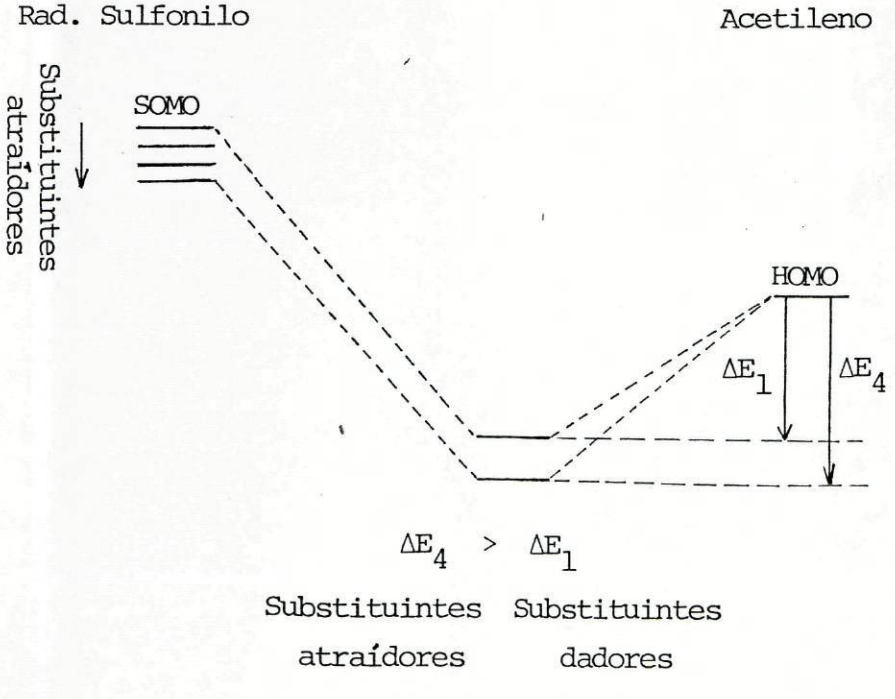


Figura 4.9 - Interacção das orbitais fronteira de radicais sulfonilo substituídos e de um acetileno.

Se a interacção fosse do tipo SOMO-LUMO (radical nucleófilo) os efeitos seriam opostos.

Como já se referiu (capítulo 1.3.3.3 B) Henri-Rousseau e Texier[37] concluíram que se a diferença de energia das orbitais fronteira que interactuam for pequena (grande reactividade) comparada com as diferenças de energia introduzidas pelos substituintes nas orbitais fronteira (Δe_j) então ΔE variará muito com os substituintes, isto é, a selectividade será grande.

Sendo assim, os radicais sulfonilo com substituintes atraídores, que são os mais selectivos, devem ser também os mais reactivos.

4.4 - Reactividades relativas de fenilacetilenos substituídos na adição de brometos de arenossulfonilo

As reactividades relativas foram determinadas do mesmo modo que na adição dos iodetos.

Compararam-se, com o fenilacetileno, três acetilenos (MtA, Ca e *m*NA); usaram-se os seguintes brometos de arenossulfonilo, Y-C_6H_4-SO_2Br: Y = *p*-MeO, *p*-Me, H, *p*-Cl e *m*-NO_2, em tetracloreto de carbono, a 25 °C. Verificou-se que os resultados também satisfazem razoàvelmente bem à equação de Hammett utilizando constantes σ^+.

Nos resultados, apresentados sob a forma gráfica, as rectas foram traçadas igualmente pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se para cada radical o valor da respectiva selectividade, ρ^+, a partir do coeficiente angular da recta respectiva.

4.4.1 - Adição de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo

Tabela 4.7 - Reactividades relativas da adição de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo a $X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH$ (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	$\log k_X/k_H$	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	1,77±0,37	+0,25	-0,78
p-Cl	0,83±0,09	-0,08	+0,11
m-NO_2	0,57±0,08	-0,24	+0,67

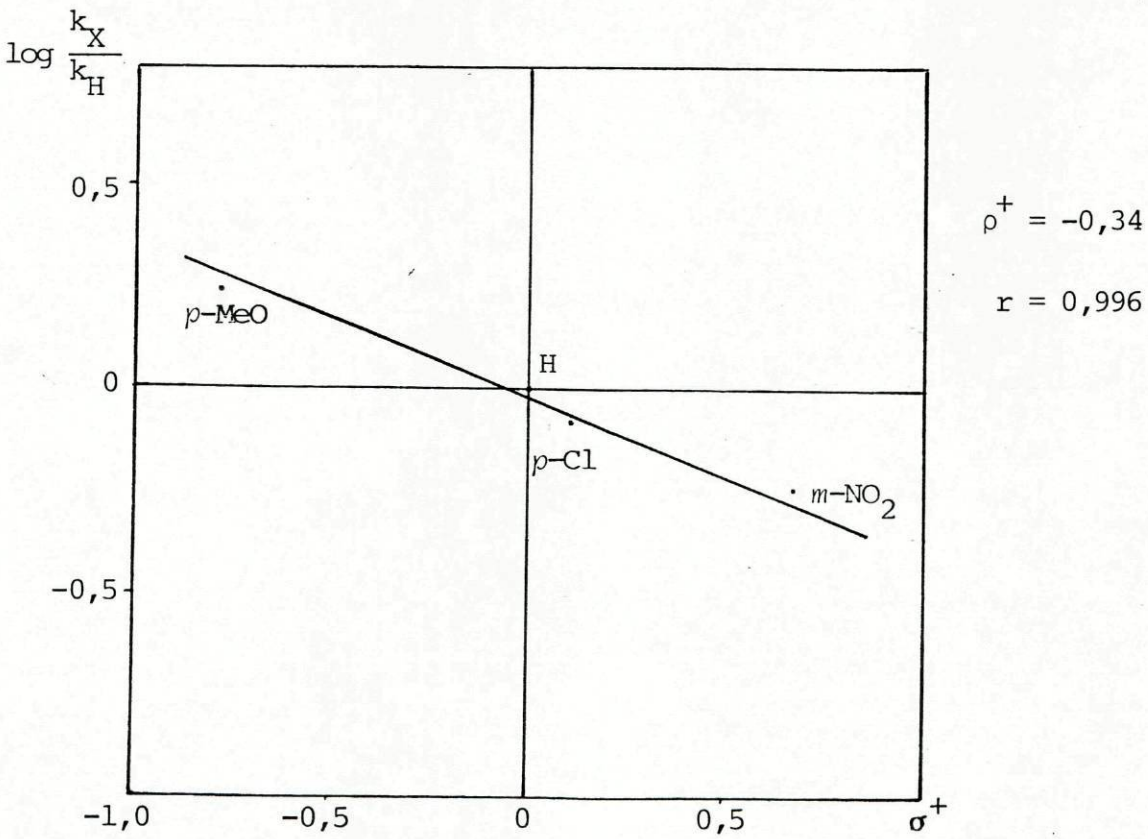


Figura 4.10 - Reactividades relativas de fenilacetilenos na adição de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.4.2 - Adição de brometo de tosilo

Tabela 4.8 - Reactividades relativas da adição de brometo de tosilo a $X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH$ (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,32±0,35	+0,37	-0,78
p-Cl	0,85±0,06	-0,07	+0,11
m-NO_2	0,73±0,12	-0,14	+0,67

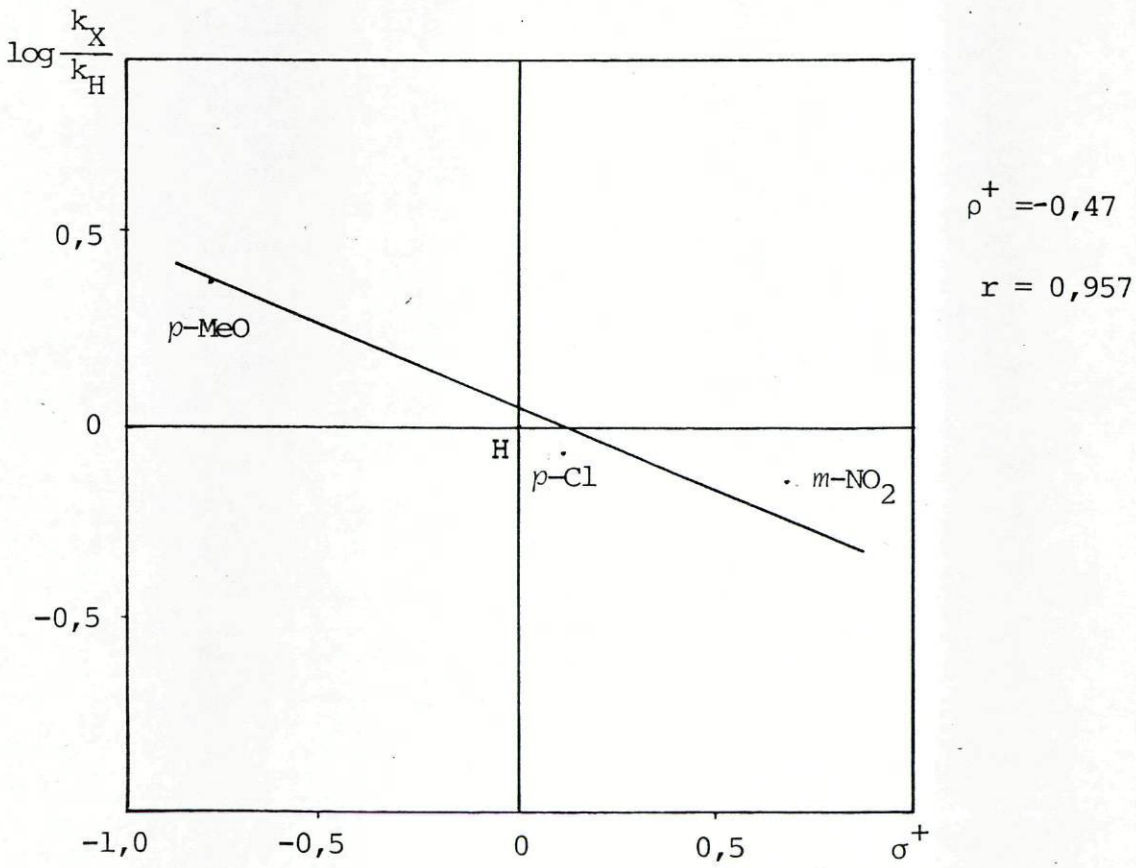


Figura 4.11 - Reactividades relativas de fenilacetilenos na adição de brometo de tosilo em função das constantes σ^+

4.4.3 - Adição de brometo de benzenossulfonilo

Tabela 4.9 - Reactividades relativas da adição de brometo de benzenossulfonilo a X-C_6H_4-C≡CH (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,55±0,21	+0,41	-0,78
p-Cl	0,80±0,06	-0,10	+0,11
m-NO_2	0,72±0,23	-0,14	+0,67

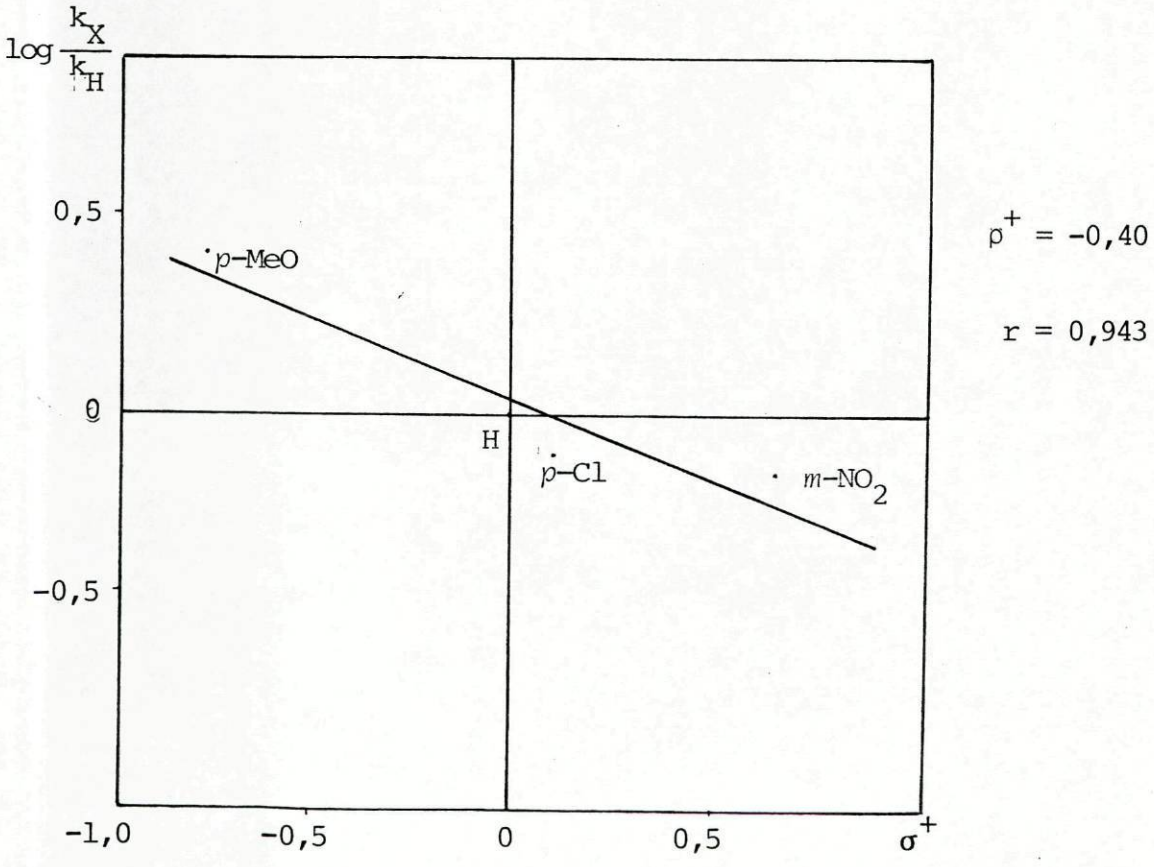


Figura 4.12 - Reactividades relativas de fenilacetilenos na adição de brometo de benzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.4.4 - Adição de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo

Tabela 4.10 - Reactividades relativas da adição de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo a X-C_6H_4-C≡CH (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	2,66±0,19	+0,43	-0,78
p-Cl	0,66±0,04	-0,18	+0,11
m-NO_2	0,32±0,06	-0,49	+0,67

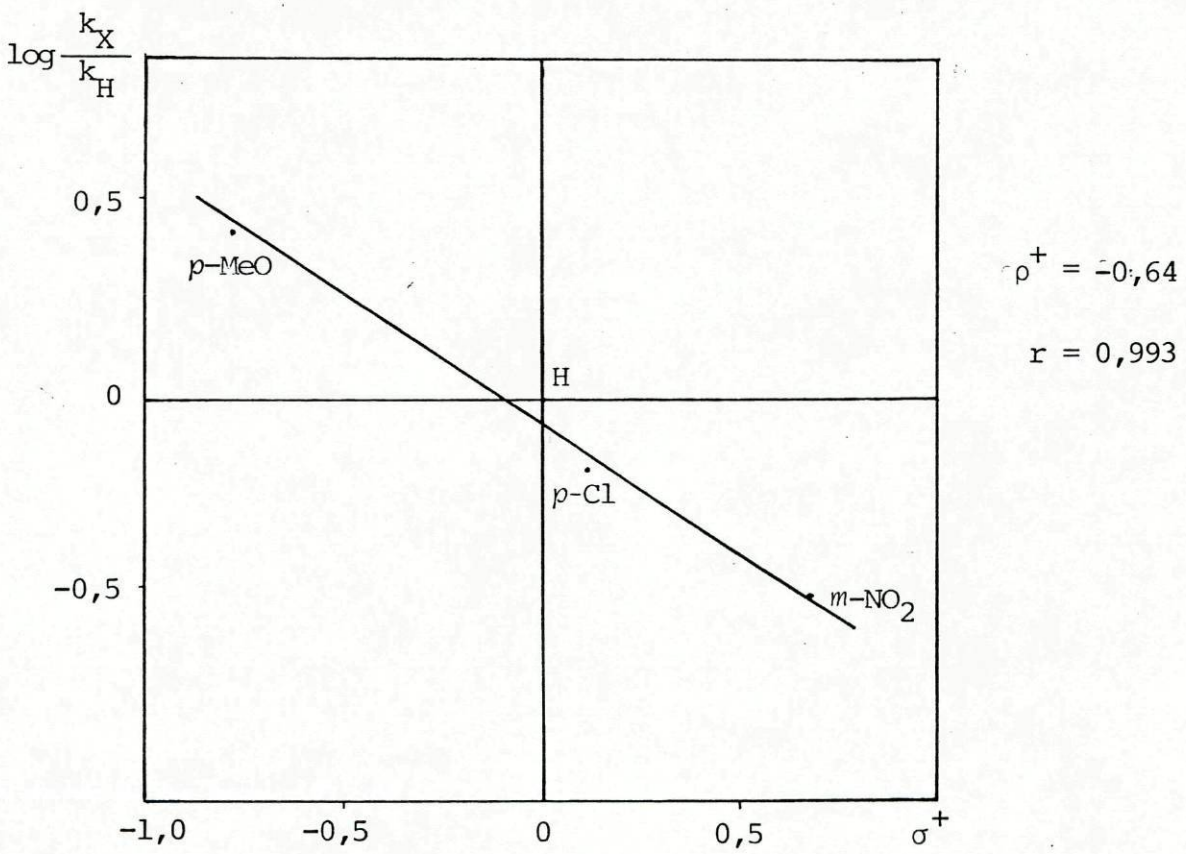


Figura 4.13 - Reactividades relativas de fenilacetilenos na adição de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo em função da constante σ^+

4.4.5 - Adição de brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo

Tabela 4.11 - Reactividades relativas da adição de brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo a X-C_6H_4-C≡CH (CCl_4, 25°C)

X	k_X/k_H	log k_X/k_H	σ^+
H	(1)	(0,00)	(0,00)
p-MeO	4,13±0,76	+0,62	-0,78
p-Cl	0,63±0,09	-0,20	+0,11
m-NO_2	0,54±0,11	-0,27	+0,67

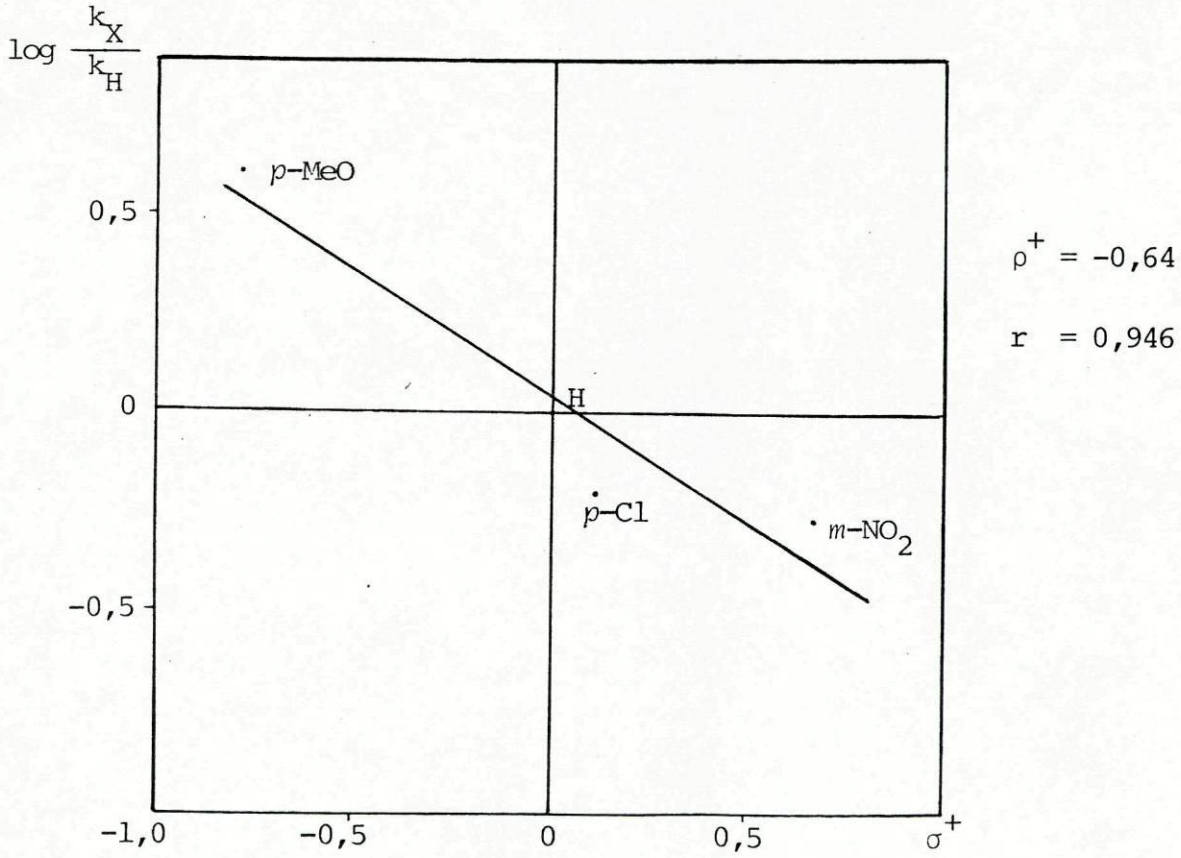


Figura 4.14 - Reactividades relativas de fenilacetilenos na adição de brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo em função das constantes σ^+

4.4.6 - Resumo dos resultados. Conclusões

Na tabela 4.12 apresenta-se o resumo dos resultados das reactividades relativas (k_X/k_H) de fenilacetilenos, X-C_6H_4-C≡CH, na adição fotoquímica de brometos de arenossulfonilo, Y-C_6H_4-SO_2Br, em tetracloreto de carbono, a 25°C, relacionados com os valores de σ^+.

Tabela 4.12 - Reactividades relativas (k_X/k_H) de fenilacetilenos, X-C_6H_4-C≡CH, na adição fotoquímica de brometo de arenossulfonilo Y-C_6H_4-SO_2Br (CCl_4, 25°)

	Y				
X	*p*-MeO	*p*-Me	H	*p*-Cl	*m*-NO_2
p-MeO	1,77±0,37	2,32±0,35	2,55±0,21	2,66±0,19	4,13±0,76
H	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
p-Cl	0,83±0,09	0,85±0,06	0,80±0,06	0,66±0,04	0,63±0,09
m-NO_2	0,57±0,08	0,73±0,12	0,72±0,23	0,32±0,06	0,54±0,11
ρ^+	-0,34	-0,47	-0,40	-0,64	-0,64
r	0,996	0,957	0,943	0,993	0,946

Na figura 4.15 apresentam-se estes resultados sob a forma gráfica.

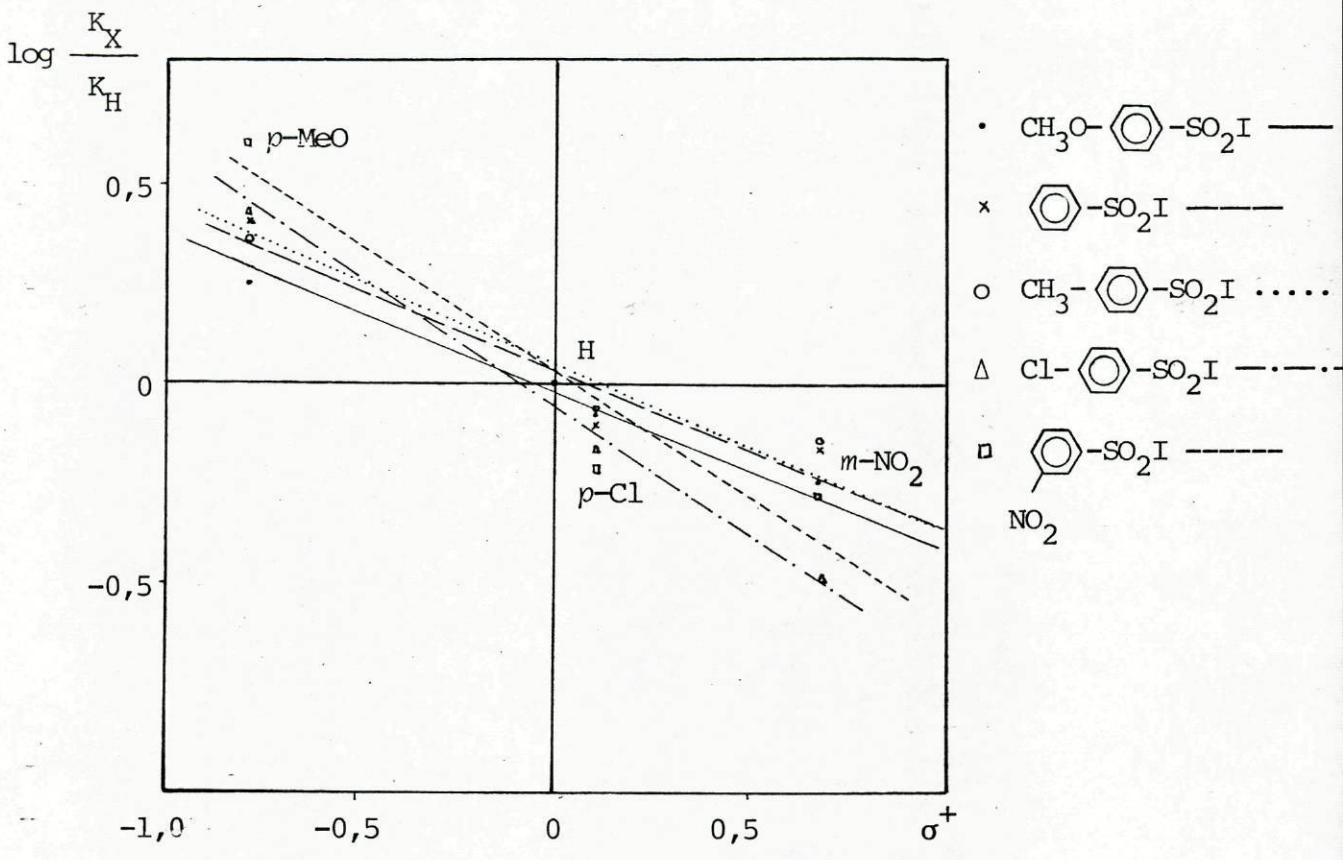


Figura 4.15 - Reactividades relativas de fenilacetilenos com vários brometos de sulfonilo em função das constantes σ^+

Na adição de brometos de arenossulfonilo a fenilacetilenos substituídos verifica-se, como para os iodetos, que para todos os brometos adicionados, os fenilacetilenos com grupos dadores de electrões são mais reactivos. Análogamente, os radicais sulfonilo com grupos atraídores de electrões são os mais selectivos.

Estes resultados podem ser interpretados do mesmo modo que os da adição de iodetos de sulfonilo.

4.5 - Comparação dos resultados de reactividades relativas na adição de iodetos e brometos de arenossulfonilo

Tabela 4.13 - Reactividades relativas de fenilacetilenos substituídos $X-C_6H_4-C\equiv CH$ na adição fotoquímica de halogenetos de arenossulfonilo $Y-C_6H_4-SO_2Z$ (CCl_4, 25°C)

X	Y					Z
	p-MeO	*p*-Me	H	*p*-Cl	*m*-NO_2	
p-MeO	1,77±0,37	2,32±0,35	2,55±0,21	2,66±0,19	4,13±0,76	Br
	2,44±0,32	2,83±0,22	2,64±0,31	2,29±0,29	3,43±0,48	I
p-Me	-----	1,80±0,20	-----	-----	-----	I
H	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	Br
p-Cl	0,83±0,09	0,85±0,06	0,80±0,06	0,66±0,04	0,63±0,09	Br
	0,85±0,07	0,80±0,06	0,75±0,08	0,62±0,08	0,48±0,12	I
p-NO_2	-----	0,33±0,09	-----	-----	-----	I
m-NO_2	0,57±0,08	0,73±0,12	0,72±0,23	0,32±0,06	0,54±0,11	Br
	0,41±0,05	0,28±0,09	0,38±0,07	0,27±0,04	0,17±0,04	I
σ^+	-0,34	-0,47	-0,40	-0,64	-0,64	Br
	-0,53	-0,66	-0,58	-0,64	-0,93	I
r	0,996	0,957	0,943	0,993	0,946	Br
	0,999	0,987	0,998	0,984	0,985	I

Os resultados apresentados nesta tabela mostram que tanto as reactividades relativas como as selectividades da adição de brometos diferem um pouco dos valores correspondentes encontrados para os iodetos. Contudo, essas diferenças são da ordem de grandeza dos erros experimentais, excepto nas adições em que o grupo nitro está presente (tanto no radical como no acetileno), em que se notam maiores diferenças.

Poder-se-ão atribuir estas diferenças ao facto da equação (14)

$$\frac{k_H}{k_X} = \frac{\log \frac{|H|_0}{|H|}}{\log \frac{|X|_0}{|X|}} \qquad (14)$$

ser menos válida nas adições de brometo de sulfonilo?

Isto não parece muito provável uma vez que a velocidade de remoção de bromo, de brometo de sulfonilo, por radicais fenilo é só cerca de três vezes menor que a velocidade de remoção de iodo de iodetos análogos.

As diferenças observadas no caso dos compostos nitro podem ser o resultado de possíveis complicações devido à presença dos grupos nitro nos acetilenos e nos radicais. Contudo, com os dados experimentais que se dispõem, não é possível saber o que efectivamente se passa.

4.6 - Pormenores experimentais

4.6.1 - Reacções de competição

As competições referidas em 4.1 foram efectuadas do modo seguinte:

- Para um tubo de vidro (Pyrex) de capacidade de cerca de 12mL, pesaram-se rigorosamente os dois fenilacetilenos a estudar e adicionaram-se 5,00mL de uma solução de padrão em tetracloreto de carbono (excepto na adição de iodeto de tosilo e para o par *p*-metoxifenilacetileno/fenilacetileno, em que o volume adicionado foi de 2,00mL e na adição de iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo, em que as condições usadas estão descritas no capítulo 4.6.9) sendo a concentração mínima em cada um dos acetilenos de cerca de 0,1M. Envolveu-se o tubo em folha de alumínio e adicionaram-se m mg de halogeneto de sulfonilo (concentração da solução em halogeneto ≃ 0,1M). Rolhou-se o tubo, homogeneizou-se a solução e introduziu-se no banho termostático (figura 3.13, pág. 272) a 25°C, durante 10 minutos. Ao fim deste tempo retirou-se a folha de alumínio permitiu-se a irradiação durante 5 minutos; no caso dos brometos de sulfonilo o tempo de irradiação variou entre 30 a 120 minutos. Estes tempos de reacção foram estabelecidos por CFG, atendendo ao tempo de desaparecimento da banda correspondente ao fenilacetileno (CFG).

4.6.2 - Análise cromatográfica

As soluções foram analisadas por CFG antes da adição do haloge neto de sulfonilo e imediatamente após a irradiação. Para cada par de fe nilacetilenos em competição as condições de análise e o padrão interno utilizado estão indicados na tabela 4.48 (págs. 336, 337).

As áreas das bandas cromatográficas correspondentes aos aceti lenos e ao padrão interno foram medidos por integração electrónica.

4.6.3 - Reactividades relativas

As reactividades relativas foram calculadas pela expressão:

$$k_X/k_H = \frac{\log \frac{A_X/A_P}{A_{X_0}/A_{P_0}}}{\log \frac{A_H/A_P}{A_{H_0}/A_{P_0}}} \qquad (17)$$

em que A_{X_0}, A_{H_0}, A_{P_0} e A_X, A_H, A_P são as áreas das bandas cromatográfi- cas dos acetilenos (X, H) e do padrão (P), respectivamente, antes e após a irradiação. Note-se que se considerou que as razões das áreas relativa mente ao padrão interno antes e depois da irradiação são proporcionais às quantidades dos acetilenos presentes.

4.6.4 - Influência da concentração do iodeto de tosilo na reac- tividade relativa de *p*-metoxifenilacetileno (MtA)/fenil- acetileno (A)

Para um matrás de 25mL pesaram-se rigorosamente 208,36mg (2,04 mmol) de A e 211,94mg (1,61 mmol) de MtA e adicionaram-se 10,00mL de uma solução de *p*-diclorobenzeno (DCB, 1,0g/100mL) em tetracloreto de carbono. A solução foi homogeneizada, após o que se retiraram três amostras de 2,00mL para três tubos de vidro (soluções 1, 2, 3). Envolveram-se os tubos em pa pel de alumínio e adicionaram-se a cada um deles, respectivamente, 58,85mg (0,209 mmol, quantidade equimolecular de A) 30,02mg (0,106 mmol; $\simeq \frac{1}{2}$ A)

e 15,31mg (0,0543 mmol; $\simeq \frac{1}{4}$ A) de iodeto de tosilo, procedendo-se seguidamente como se descreveu em 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3. Obtiveram-se os seguintes valores para as reactividades (CCl_4, 25°C)

Solução	k_{MtA}/k_A
1	2,84
2	2,74
3	4,83

4.6.5 - Adição de iodeto de tosilo

Para todos os pares em competição adicionaram-se cerca de 140 mg de iodeto de tosilo, excepto para o par *p*-metoxifenilacetileno/fenilacetileno (as condições usadas estão descritas no capítulo seguinte 4.6.5.1).

4.6.5.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.14 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	23,92	(0,24)	34,78	(0,26)	2,69
2	24,78	(0,24)	51,38	(0,39)	2,60
3	47,10	(0,46)	23,12	(0,18)	2,76
4	42,66	(0,42)	54,22	(0,41)	3,29
5	23,18	(0,23)	28,00	(0,21)	3,00
6	26,28	(0,26)	67,54	(0,51)	3,03
7	53,12	(0,52)	30,66	(0,23)	3,43
8	26,22	(0,26)	27,55	(0,21)	2,60
9	26,89	(0,26)	51,30	(0,39)	2,62
10	55,58	(0,55)	28,22	(0,21)	2,95
11	53,56	(0,53	50,27	(0,38)	2,84
12	27,36	(0,27)	25,44	(0,19)	2,74

$k_{MtA}/k_A = 2,83 \pm 0,22$ (8%)

Desprezou-se o resultado do ensaio 7.

Depois de se terem pesado rigorosamente para cada um dos tubos os respectivos acetilenos, adicionaram-se 2,00mL de solução de padrão interno em tetracloreto de carbono [bromobenzeno BB (1,4g/100mL) aos sete primeiros tubos e *p*-diclorobenzeno DCB (1,0g/100mL) aos restantes cinco] e cerca de 60mg de iodeto de tosilo. Efectuou-se a reacção e análise cromatográfica como se descreveu em 4.6.1 e 4.6.2.

Para este par em competição vão ser apresentados todos os resultados numéricos das análises cromatográficas que permitiram determinar as reactividades relativas k_{MtA}/k_A. Compreende-se, da sua leitura, que repetir para as outras reacções de competição todos os resultados com este pormenor tornaria o texto aborrecido e sem interesse

Tabela 4.15 - Áreas das bandas cromatográficas antes da irradiação

Nº	A_0	BB_0	MtA_0	A_0/BB_0	MtA_0/BB_0	Média A_0/BB_0	Média MtA_0/BB_0
1	3394	2065	3456	1,644	1,674	1,633	1,668
	3308	2041	3393	1,621	1,662		
2	3454	1990	4888	1,736	2,456	1,730	2,442
	3525	2046	4968	1,723	2,428		
3	6527	2040	2288	3,200	1,122	3,199	1,118
	6579	2058	2292	3,197	1,114		
4	5943	1992	5186	2,983	2,603	2,998	2,592
	6020	1999	5158	3,012	2,580		
5	3381	2085	2764	1,622	1,326	1,637	1,341
	3423	2072	2807	1,652	1,355		
6	3607	2016	6459	1,789	3,204	1,790	3,200
	3651	2040	6506	1,790	3,189		
7	7617	2104	3126	3,620	1,486	3,618	1,476
	7589	2099	3076	3,616	1,465		
	A_0	DCB_0	MtA_0	A_0/DCB_0	MtA_0/DCB_0	Média A_0/DCB_0	Média MtA_0/DCB_0
8	4033	1947	3003	2,071	1,542	2,076	1,542
	3869	1859	2864	2,081	1,541		
9	3752	1753	5529	2,140	3,154	2,120	3,191
	3892	1853	5979	2,100	3,227		
10	8160	1821	3026	4,481	1,662	4,409	1,692
	8262	1905	3279	4,337	1,721		
11	7924	1822	5815	4,349	3,192	4,323	3,154
	7857	1829	5697	4,296	3,115		
12	4024	1806	2788	2,228	1,544	2,222	1,538
	3981	1797	2753	2,215	1,532		

Tabela 4.16 - Áreas das Bandas cromatográficas depois da irradiação

Nº	A	BB	MtA	A/BB	MtA/BB	Média A/BB	Média MtA/BB
1	2384	2196	1214	1,086	0,553	1,097	0,571
	2473	2234	1314	1,107	0,588		
2	2758	2128	2469	1,296	1,160	1,309	1,182
	2856	2161	2601	1,322	1,204		
3	4593	2056	849	2,234	0,412	2,229	0,412
	4669	2099	865	2,224	0,412		
4	5065	1984	3106	2,553	1,566	2,553	1,528
	5113	2027	3019	2,552	1,489		
5	2123	2152	657	1,014	0,305	1,010	0,315
	2148	2136	693	1,006	0,324		
6	3033	2004	3984	1,513	1,988	1,533	2,005
	2969	1912	3866	1,553	2,022		
7	5740	1981	1403	2,898	0,708	2,895	0,685
	5672	1961	1299	2,892	0,662		

	A	DCB	MtA	A/DCB	MtA/DCB	Média A/DCB	Média MtA/DCB
8	2517	1833	898	1,373	0,490	1,347	0,501
	2415	1830	935	1,320	0,511		
9	3068	1875	3129	1,636	1,669	1,656	1,674
	3009	1796	3014	1,675	1,678		
10	5958	1776	1388	3,355	0,782	3,407	0,792
	6084	1759	1411	3,459	0,802		
11	6193	1731	3197	3,578	1,847	3,606	1,881
	6016	1656	3169	3,633	1,914		
12	2663	1927	843	1,382	0,437	1,385	0,423
	2461	1774	724	1,387	0,408		

Tabela 4.17 - Reactividades relativas, k_{MtA}/k_A

Nº	$\log (rA/rA_0)$	$\log (rMtA/rMtA_0)$	$\frac{\log (rMtA/rMtA_0)}{\log (rA/rA_0)} = k_{MtA}/k_A$
1	0,173	0,466	2,69
2	0,121	0,315	2,60
3	0,157	0,434	2,76
4	0,070	0,230	3,29
5	0,210	0,629	3,00
6	0,067	0,203	3,03
7	0,097	0,333	3,43
8	0,188	0,488	2,60
9	0,107	0,280	2,62
10	0,112	0,330	2,95
11	0,079	0,224	2,84
12	0,205	0,561	2,74

rA = Média da razão das áreas de A depois da irradiação
rA_0 = " " " " " " " antes " "
rMtA = " " " " " "Mta depois " "
$rMtA_0$ = " " " " " " " antes " "

Valor médio $k_{MtA}/k_A = 2,83$

Desvio padrão = 0,22

4.6.5.2 - Competição entre *p*-metilfenilacetileno(MA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.18 - Massas de A, de MA e reactividades relativas, k_{MA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MA		k_{MA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,82	(0,54)	54,52	(0,47)	1,76
2	52,35	(0,51)	107,37	(0,93)	1,71
3	104,94	(1,03)	58,87	(0,51)	1,63
4	54,51	(0,53)	53,14	(0,46)	1,53
5	109,43	(1,07)	52,40	(0,45)	2,11
6	59,10	(0,58)	113,82	(0,98)	1,86
7	58,40	(0,57)	167,89	(1,45)	1,74
8	145,58	(1,43)	56,15	(0,48)	2,04

k_{MA}/k_A = 1,80±0,20 (11%)

4.6.5.3 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.19 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,84	(0,54)	74,75	(0,55)	0,83
2	110,61	(1,08)	77,75	(0,57)	0,74
3	51,25	(0,50)	127,10	(0,93)	0,89
4	96,23	(0,94)	129,25	(0,95)	0,85
5	53,30	(0,52)	68,49	(0,50)	0,72
6	55,21	(0,54)	68,90	(0,50)	0,79
7	54,57	(0,54)	174,26	(1,29)	0,77
8	114,07	(1,12)	66,86	(0,49)	0,78

k_{CA}/k_A = 0,80±0,06 (8%)

4.6.5.4 - Competição entre *p*-nitrofenilacetileno(*p*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.20 - Massas de A, de *p*NA e reactividades relativas, k_{pNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*p*NA		k_{pNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	58,17	(0,57)	82,11	(0,56)	0,46
2	50,61	(0,50)	158,95	(1,08)	0,31
3	106,37	(1,04)	158,53	(1,08)	0,38
4	112,80	(1,11)	79,21	(0,54)	0,41
5	121,65	(1,19)	79,42	(0,54)	0,27
6	61,00	(0,60)	81,02	(0,55)	0,25
7	115,28	(1,13)	148,05	(1,01)	0,23
8	52,88	(0,52)	150,95	(1,03)	0,31
9	111,77	(1,10)	79,81	(0,54)	0,25
10	52,27	(0,51)	80,97	(0,55)	0,47

$$k_{pNA}/k_A = 0,33 \pm 0,09 \ (27\%)$$

O *p*-nitrofenilacetileno, para concentrações maiores que 0,1M, não é solúvel em tetracloreto de carbono à temperatura ambiente, tendo sido necessário um ligeiro aquecimento, (≃ 40°C). Os tubos foram introduzidos no banho termostático durante 15 minutos, ao abrigo da luz, antes e depois da adição do iodeto, irradiando-se em seguida durante 5 minutos.

4.6.5.5 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.21 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,37	(0,53)	77,39	(0,53)	0,29
2	53,81	(0,53	167,93	(1,14)	0,24
3	108,91	(1,07)	154,43	(1,05)	0,31
4	54,81	(0,54)	170,19	(1,16)	0,27
5	115,42	(1,13)	77,17	(0,52)	0,39
6	48,21	(0,47)	85,65	(0,58)	0,22
7	53,90	(0,53)	159,97	(1,09)	0,31
8	108,66	(1,07)	74,98	(0,51)	0,12
9	106,45	(1,04)	72,93	(0,50)	0,19
10	113,34	(1,11)	159,29	(1,08)	0,45
11	104,47	(1,02)	71,26	(0,48)	0,12
12	55,22	(0,54)	79,58	(0,54)	0,30
13	55,33	(0,54)	158,17	(1,08)	0,31
14	111,60	(1,09)	147,09	(1,00)	0,35

k_{mNA}/k_A = 0,28±0,09 (32%)

4.6.6 - Adição de iodeto de *p*-clorobenzenossulfonilo

Nestas reacções de competição usaram-se cerca de 150mg de iodeto.

4.6.6.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.22 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	57,63	(0,57)	68,56	(0,52)	2,05
2	54,79	(0,54)	128,30	(0,97)	1,72
3	109,25	(1,07)	73,34	(0,56)	2,60
4	115,93	(1,14)	144,76	(1,10)	2,38
5	54,06	(0,53)	145,59	(1,10)	2,36
6	105,26	(1,03)	67,68	(0,51)	2,55
7	55,34	(0,54)	64,19	(0,49)	2,18
8	112,31	(1,10)	67,91	(0,51)	2,48

k_{MtA}/k_A = 2,29±0,29 (13%)

4.6.6.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.23 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	57,64	(0,57)	65,58	(0,48)	0,63
2	62,17	(0,61)	72,27	(0,53)	0,60
3	102,08	(1,00)	75,45	(0,55)	0,69
4	58,27	(0,57)	72,55	(0,53)	0,73
5	57,91	(0,57)	138,42	(1,01)	0,51
6	101,93	(1,00)	139,36	(1,02)	0,57

k_{CA}/k_A = 0,62±0,08 (13%)

4.6.6.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.2.4 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	55,32	(0,54)	81,32	(0,55)	0,23
2	53,51	(0,52)	153,19	(1,04)	0,26
3	101,44	(0,99)	88,96	(0,61)	0,31
4	112,66	(1,10)	150,83	(1,03)	0,35
5	51,10	(0,50)	77,61	(0,53)	0,24
6	105,93	(1,04)	151,88	(1,03)	0,28
7	103,96	(1,02)	78,60	(0,53)	0,24
8	56,69	(0,56)	84,95	(0,58)	0,24

k_{mNA}/k_A = 0,27±0,04 (15%)

4.6.7 - Adição de iodeto de benzenossulfonilo

Para todos os pares em competição utilizaram-se 130mg deste iodeto.

4.6.7.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.25 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	52,33	(0,51)	66,40	(0,50)	2,36
2	54,04	(0,53)	131,69	(1,00)	2,35
3	102,09	(1,00)	129,03	(0,98)	2,99
4	56,87	(0,56)	133,11	(1,01)	3,07
5	55,76	(0,55)	68,69	(0,52)	2,30
6	103,95	(1,02)	70,24	(0,53)	2,72
7	51,03	(0,50)	141,69	(1,07)	2,68

k_{MtA}/k_A = 2,64±0,31 (12%)

4.6.7.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.26 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	60,78	(0,60)	137,59	(1,01)	0,81
2	112,28	(1,10)	74,34	(0,54)	0,60
3	106,84	(1,05)	130,34	(0,95)	0,73
4	42,76	(0,42)	68,33	(0,50)	0,83
5	49,23	(0,48)	137,68	(1,01)	0,77
6	100,33	(0,98)	73,42	(0,54)	0,74

k_{CA}/k_A = 0,75±0,08 (11%)

4.6.7.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.27 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	58,40	(0,57)	73,19	(0,50)	0,27
2	55,50	(0,54)	148,11	(1,01)	0,40
3	101,89	(1,00)	84,28	(0,57)	0,27
4	102,58	(1,01)	141,14	(0,96)	0,44
5	63,08	(0,52)	80,77	(0,55)	0,38
6	55,09	(0,54)	146,28	(1,00)	0,42
7	102,79	(1,01)	74,32	(0,51)	0,41
8	106,09	(1,04)	144,03	(0,98)	0,46

k_{mNA}/k_A = 0,38±0,07 (18%)

4.6.8 - Adição de iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo

O iodeto de *m*-nitrobenzenossulfonilo na concentração usada nas reacções de competição (≃ 0,1M) é pouco solúvel em tetracloreto de carbono tendo sido necessário um ligeiro aquecimento (≃ 40°C) para solubilização. Os tubos foram depois introduzidos no banho termostático, a 25°C, onde permaneceram 15 minutos ao abrigo da luz. Para todos oa pares em competição utilizaram-se cerca de 160mg de iodeto.

4.6.8.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.28 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	51,73	(0,51)	89,80	(0,68)	2,91
2	53,84	(0,53)	128,99	(0,98)	3,82
3	101,01	(0,99)	69,17	(0,52)	3,09
4	108,01	(1,06)	132,53	(1,00)	4,29
5	57,47	(0,56)	63,94	(0,48)	3,11
6	105,42	(1,03)	68,37	(0,52)	3,42
7	117,74	(1,15)	132,04	(1,00)	3,39

k_{MtA}/k_A = 3,43±0,48 (14%)

4.6.8.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.29 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	51,29	(0,50)	63,21	(0,46)	0,55
2	53,35	(0,52)	137,66	(1,01)	0,40
3	118,57	(1,16)	68,57	(0,50)	0,35
4	61,15	(0,60)	69,54	(0,51)	0,66
5	120,62	(1,18)	141,04	(1,03)	0,60
6	62,72	(0,61)	145,54	(1,13)	0,58
7	107,13	(1,05)	66,52	(0,49)	0,36
8	64,70	(0,63)	74,33	(0,54)	0,36

$k_{CA}/k_A = 0,48 \pm 0,12$ (25%)

4.6.8.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.30 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	52,04	(0,51)	81,73	(0,56)	0,13
2	58,33	(0,57)	176,33	(1,20)	0,15
3	112,77	(1,11)	75,04	(0,51)	0,22
4	110,17	(1,08)	118,90	(0,81)	0,16
5	56,27	(0,55)	70,01	(0,48)	0,15
6	29,87	(0,29)	75,85	(0,52)	0,17
7	67,40	(0,66)	35,03	(0,24)	0,22

$k_{mNA}/k_A = 0,17 \pm 0,04$ (24%)

Repare-se que no ensaio 7 apesar da concentração em *m*-nitrofenilacetileno ser menor que 0,1M (≃ 0,05) o valor obtido para a reactividade relativa é da mesma ordem de grandeza dos restantes ensaios.

4.6.9 - Adição de iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo

O iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo decompõe-se rapidamente no ar, não se tendo conseguido efectuar o seu isolamento. Por esta razão foi utilizado em solução de tetracloreto de carbono. As reacções foram realizadas do modo seguinte:

- Pesaram-se rigorosamente os acetilenos (quantidade mínima ≃ 0,2 mmol) e adicionaram-se 3.00mL de solução de padrão interno, em tetracloreto de carbono. Após a análise cromatográfica desta solução inicial, adicionaram-se 3,00mL da solução do iodeto (0,2 mmol), em tetracloreto de carbono, e procedeu-se como já se descreveu anteriormente. Na adição deste iodeto, as reacções de competição foram realizadas com uma concentração de iodeto de cerca de 1/3 da habitual.

4.6.9.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.31 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25 °C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	21,52	(0,21)	29,27	(0,22)	2,38
2	21,92	(0,21)	53,08	(0,40)	2,32
3	20,38	(0,20)	22,27	(0,17)	2,22
4	22,37	(0,22)	52,94	(0,40)	2,59
5	41,61	(0,41)	31,00	(0,23)	3,10
6	43,87	(0,43)	54,83	(0,42)	2,12
7	20,76	(0,20)	53,49	(0,41)	2,37

k_{MtA}/k_A = 2,44±0,32 (13%)

4.6.9.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.32 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	19,04	(0,19)	33,67	(0,25)	0,78
2	20,44	(0,20)	75,38	(0,55)	0,92
3	42,38	(0,42)	32,64	(0,24)	0,88
4	42,30	(0,41)	58,61	(0,43)	0,77
5	19,86	(0,19)	28,67	(0,21)	0,77
6	18,64	(0,18)	59,53	(0,44)	0,88
7	42,76	(0,42)	33,69	(0,25)	0,93

k_{CA}/k_A = 0,85±0,07 (8%)

4.6.9.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.33 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	23,24	(0,23)	32,12	(0,22)	0,45
2	19,30	(0,19)	68,32	(0,46)	0,45
3	42,95	(0,42)	34,68	(0,24)	0,44
4	44,76	(0,44)	69,51	(0,47)	0,41
5	21,73	(0,21)	35,82	(0,24)	0,46
6	20,55	(0,20)	63,82	(0,43)	0,32
7	43,06	(0,42)	33,51	(0,23)	0,37

k_{mNA}/k_A = 0,41±0,05 (12%)

4.6.10 - Adição de brometo de *p*-metoxibenzenossulfonilo

Em todas as reacções de competição utilizaram-se cerca de 130mg deste brometo.

4.6.10.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.34 - Massa de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	53,05	(0,52)	81,75	(0,62)	1,97
2	103,78	(1,02)	74,73	(0,57)	1,56
3	53,97	(0,53)	124,71	(0,94)	1,29
4	100,72	(0,99)	139,08	(1,05)	2,30
5	52,14	(0,51)	73,48	(0,56)	2,15
6	110,58	(1,08)	66,28	(0,50)	1,35
7	52,50	(0,51)	128,27	(0,97)	1,36
8	52,18	(0,51)	78,01	(0,59)	1,82
9	107,62	(1,06)	138,07	(1,05)	2,18
10	55,03	(0,54)	124,34	(0,94)	1,74

$k_{MtA}/k_A = 1,77 \pm 0,37$ (21%)

Tempo de irradiação : 30 min.

4.6.10.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.35 - Massa de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	109,20	(1,07)	104,05	(0,76)	0,82
2	54,83	(0,54)	71,50	(0,52)	0,76
3	57,07	(0,56)	68,82	(0,50)	0,89
4	50,91	(0,50)	65,52	(0,48)	0,92
5	52,70	(0,52)	132,88	(0,97)	0,86
6	103,62	(1,02)	65,98	(0,48)	0,80
7	100,39	(0,98)	134,54	(0,99)	0,65
8	54,82	(0,54)	69,96	(0,51)	0,92

$k_{CA}/k_A = 0,83 \pm 0,09$ (11%)

Tempo de irradiação : 30 min.

4.6.10.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.36 - Massa de A, de *m*NA e reactiviades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	57,16	(0,56)	80,54	(0,55)	0,54
2	109,63	(1,07)	76,70	(0,52)	0,59
3	54,19	(0,53)	144,00	(0,98)	0,54
4	114,56	(1,12)	136,43	(0,93)	0,60
5	54,06	(0,53)	87,91	(0,60)	0,54
6	100,59	(0,99)	79,86	(0,54)	0,62
7	52,85	(0,52)	143,67	(0,98)	0,70
8	103,21	(1,01)	142,69	(0,97)	0,44

$k_{mNA}/k_A = 0,57 \pm 0,08$ (14%)

Tempo de irradiação : 60 min.

4.6.11 - Adição de brometo de tosilo

Para todos os pares em competição foram utilizados cerca de 120mg deste brometo.

4.6.11.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.37 - Massa de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	124,20	(1,22)	126,58	(0,96)	1,78
2	62,14	(0,61)	199,91	(1,51)	2,77
3	180,96	(1,77)	67,65	(0,51)	2,49
4	63,73	(0,62)	72,17	(0,55)	1,93
5	111,26	(1,09)	139,36	(1,06)	2,33
6	107,05	(1,05)	68,55	(0,52)	2,60
7	46,34	(0,45)	137,55	(1,04)	2,54
8	52,96	(0,52)	204,10	(1,55)	2,67
9	162,43	(1,59)	80,00	(0,61)	1,75
10	103,56	(1,02)	75,08	(0,57)	2,33
11	53,02	(0,52)	71,23	(0,54)	2,12
12	54,77	(0,54)	133,59	(1,01)	2,54

k_{MtA}/k_A = 2,32±0,35 (15%)

Tempo de irradiação : 45 min.

4.6.11.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.38 - Massa de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,12	(0,53)	67,83	(0,50)	0,80
2	56,12	(0,55)	146,41	(1,07)	0,80
3	117,13	(1,14)	70,88	(0,52)	0,78
4	107,67	(1,06)	144,74	(1,06)	0,91
5	50,77	(0,50)	197,81	(1,45)	0,91
6	154,63	(1,52)	71,34	(0,52)	0,88
7	54,25	(0,53)	136,81	(1,00)	0,90

$k_{CA}/k_A = 0,85 \pm 0,06$ (7%)

Tempo de irradiação : 45 min.

4.6.11.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.39 - Massa de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	52,73	(0,52)	78,98	(0,54)	0,79
2	105,80	(1,04)	81,30	(0,55)	0,57
3	109,01	(1,07)	152,43	(1,04)	0,87
4	52,80	(0,52)	134,86	(0,92)	0,91
5	55,96	(0,55)	85,48	(0,58)	0,71
6	109,54	(1,07)	74,81	(0,51)	0,63
7	103,68	(1,02)	146,37	(0,99)	0,65
8	55,35	(0,54)	150,53	(1,02)	0,70

$k_{mNA}/k_A = 0,73 \pm 0,12$ (16%)

Tempo de irradiação : 90 min.

4.6.12 - Adição de brometo de benzenossulfonilo

Na adição deste brometo usaram-se, para todos os pares em competição, aproximadamente 110mg de brometo.

4.6.12.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.40 - Massa de a, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	52,44	(0,51)	87,82	(0,67)	2,14
2	51,13	(0,50)	126,70	(0,96)	2,53
3	101,07	(0,99)	71,97	(0,55)	2,54
4	105,94	(1,04)	126,48	(0,96)	2,82
5	53,04	(0,52)	61,54	(0,47)	2,55
6	53,46	(0,52)	121,30	(0,92)	2,66
7	100,38	(0,98)	61,09	(0,46)	2,63

k_{MtA}/k_A = 2,55±0,21 (8%)

Tempo de irradiação : 30 min.

4.6.12.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.41 - Massa de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,28	(0,53)	63,21	(0,46)	0,84
2	53,56	(0,53)	132,46	(0,97)	0,80
3	103,09	(1,01)	152,54	(1,12)	0,71
4	53,15	(0,52)	68,21	(0,50)	0,82
5	105,47	(1,03)	73,49	(0,54)	0,71
6	60,60	(0,50)	129,50	(0,95)	0,87
7	110,69	(1,09)	75,75	(0,55)	0,82

k_{CA}/k_A = 0,80±0,06 (8%)

Tempo de irradiação : 30 min.

4.6.12.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.42 - Massa de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,36	(0,53)	75,07	(0,51)	1,03
2	106,90	(1,05)	68,92	(0,47)	0,62
3	55,08	(0,54)	68,69	(0,47)	0,44
4	53,50	(0,52)	142,49	(0,97)	1,12
5	108,96	(1,07)	71,65	(0,49)	0,70
6	107,73	(1,06)	149,89	(1,02)	0,79
7	50,59	(0,50)	76,55	(0,52)	0,51
8	102,19	(1,00)	87,20	(0,59)	0,55
9	52,17	(0,51)	154,28	(1,05)	0,71

k_{mNA}/k_A = 0,72±0,23 (32%)

Tempo de irradiação : 90 min.

4.6.13 - Adição de brometo de *p*-clorobenzenossulfonilo

Para todos os pares em competição foram usados cerca de 130mg deste brometo.

4.6.13.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.43 - Massa de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	56,37	(0,55)	70,77	(0,54)	2,49
2	55,04	(0,54)	133,13	(1,01)	2,87
3	113,03	(1,11)	81,09	(0,80)	2,57
4	107,02	(1,05)	124,81	(0,94)	2,94
5	51,60	(0,51)	59,08	(0,45)	2,60
6	55,30	(0,54)	135,80	(1,03)	2,82
7	106,13	(1,04)	73,77	(0,56)	2,54
8	107,13	(1,05)	164,66	(1,25)	2,43

$k_{MtA}/k_A = 2,66 \pm 0,19$ (7%)

Tempo de irradiação : 30 min.

4.6.13.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.43 - Massa de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	60,17	(0,59)	66,00	(0,48)	0,66
2	51,34	(0,50)	143,34	(1,05)	0,72
3	119,88	(1,18)	76,97	(0,56)	0,58
4	104,68	(1,03)	136,26	(1,00)	0,67
5	52,90	(0,52)	69,33	(0,51)	0,64
6	54,64	(0,54)	138,00	(1,01	0,67
7	109,84	(1,08)	138,50	(1,01)	0,66

k_{CA}/k_A = 0,66±0,04 (6%)

Tempo de irradiação : 30 min.

4.6.13.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.44 - Massa de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	51,62	(0,51)	73,18	(0,50)	0,35
2	107,22	(1,05)	83,05	(0,56)	0,37
3	53,76	(0,53)	65,58	(0,45)	0,27
4	56,80	(0,56)	152,95	(1,04)	0,37
5	106,21	(1,04)	69,74	(0,47)	0,22
6	112,20	(1,10)	148,64	(1,01)	0,39
7	55,20	(0,54)	81,70	(0,56)	0,26
8	57,24	(0,56)	145,91	(0,99)	0,36
9	108,38	(1,06)	108,38	(0,79)	0,25
10	108,49	(1,06)	108,49	(0,74)	0,33

k_{mNA}/k_A = 0,32±0,06 (19%)

Tempo de irradiação : 90 min.

4.6.14 - Adição de brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo

Como este brometo, na concentração das reacções de competição (≃ 0,1M), é pouco solúvel em tetracloreto de carbono, foi necessário um ligeiro aquecimento (≃ 40°C) para preparar a solução (antes de ser introduzida no banho termostático, a 25°C), onde permaneceu 15 minutos antes da irradiação). Para os pares em competição MtA/A e CA/A utilizaram-se as concentrações mínimas habituais (≃ 0,1M) tanto em relação aos acetilenos como a brometo (volume de solução padrão adicionado 5,00mL; massa de brometo 135mg). Para o par *m*NA/A haveria necessidade de usar concentrações de brometo mais elevadas pois que se verificou que os acetilenos praticamente não reagiram ao fim de 2 horas de irradiação, o que conduzia a apreciáveis erros de análise. Porém, uma vez que o brometo de *m*-nitrobenzenossulfonilo é pouco solúvel em tetracloreto de carbono, não foi possível aumentar a sua concentração, tendo de se diminuir à concentração dos acetilenos. Na impossibilidade de pesar rigorosamente massas muito pequenas dos acetilenos, teve de se aumentar o volume das soluções. Assim, usou-se uma concentração mínima de acetileno de aproximadamente 0,02M mantendo a concentração de brometo de cerca de 0,1M. O volume de solução padrão utilizado foi de 10,00mL e a quantidade de brometo adicionado, aproximadamente 270mg.

4.6.14,1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno (MtA) e fenilacetileno (A)

Tabela 4.45 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	55,56	(0,54)	77,85	(0,59)	3,07
2	48,21	(0,47)	117,91	(0,89)	5,13
3	102,73	(1,01)	66,84	(0,51)	4,00
4	109,65	(1,08)	121,94	(0,92)	3,37
5	51,60	(0,51)	74,27	(0,56)	4,05
6	54,74	(0,54)	137,14	(1,04)	4,32
7	53,00	(0,52)	75,05	(0,57)	4,95

k_{MtA}/k_A = 4,13±0,76 (18%)

Tempo de irradiação : 60 min.

4.6.14.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.46 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	54,88	(0,54)	72,76	(0,53)	0,60
2	54,21	(0,53)	121,50	(0,89)	0,64
3	107,31	(1,05)	55,49	(0,41)	0,86
4	55,88	(0,55)	39,58	(0,29)	0,63
5	70,84	(0,69)	49,53	(0,36)	0,57
6	55,86	(0,55)	81,70	(0,60)	0,57
7	51,34	(0,50)	127,35	(0,93)	0,64
8	111,84	(1,10)	59,96	(0,44)	0,65
9	99,74	(0,98)	120,57	(0,88)	0,60
10	51,51	(0,51)	59,71	(0,44)	0,55

k_{CA}/k_A = 0,63±0,09 (14%)

Tempo de irradiação : 60 min.

4.6.14.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 4.47 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	21,49	(0,21)	33,51	(0,23)	0,71
2	15,10	(0,15)	20,93	(0,14)	0,63
3	27,15	(0,27)	25,76	(0,18)	0,60
4	13,25	(0,13)	17,90	(0,12)	0,45
5	18,23	(0,18)	16,99	(0,12)	0,41
6	18,20	(0,18)	58,23	(0,40)	0,65
7	35,16	(0,34)	21,13	(0,14)	0,42
8	36,32	(0,36)	38,63	(0,26)	0,56
9	39,05	(0,38)	42,62	(0,29)	0,47

k_{mNA}/k_A = 0,54±0,11

Tempo de irradiação : 120 min.

4.6.15 - Condições de análise cromatográfica

Na tabela 4.48 estão resumidas as condições de análise cromatográfica para todos os pares de fenilacetilenos, nas diferentes reacções de competição.

Tabela 4.48 - Condições de análise cromatográfica e padrão interno

	A + MtA	A + MtA	A + MA
Coluna	3% SE-30, AW,DMCS 100/120 mesh, 5' × $\frac{1}{8}$" SS	15% MS 200/50 Silicone, Universal, 85/100 mesh, 5' × $\frac{1}{8}$" SS	3% SE-30, AW-DMCS 100/120 mesh, 5' × $\frac{1}{8}$" SS
Temperatura	46°C (6 min) 45°C → 90°C; 35°C/min 90°C (4 min)	105°C (2 min) 105°C → 130°C; 5°C/min 130°C (4 min)	45°C (8 min) 45°C → 110°C; 40°C/min 110°C (2 min)
Caudal de azoto	30mL/min	30mL/min	30mL/min
Volume injectado	1 µL	1 µL	1 µL
Padrão interno	1,4g/100mL BB/CCl_4	1g/100mL DCB/CCl_4	1g/100mL BCB/CCl_4
Tempos de retenção (min)	A - 3,1 BB - 4,4 MtA - 9,0	A - 2,9 DCB - 5,5 MtA - 8,3	A - 3,4 MA - 8,0 BCB - 8,3

Tabela 4.48 (Continuação)

	A + CA	A + *p*NA	A + *m*NA
Coluna	3% SE-30, AW-DMCS 100/120 mesh, 5' × $\frac{1"}{8}$ SS	idem	idem
Temperatura	45°C (6 min) 45°C → 75°C; 15°C/min 75°C (2 min)	45°C (4 min) 45°C → 200°C; 20°C/min 200°C (2 min)	45°C (4 min) 45°C → 180°C; 20°C/min 180°C (1 min)
Caudal de azoto	30mL/min	30mL/min	30mL/min
Volume injectado	1 µL	1 µL	1 µL
Padrão interno	1,4g/100mL BB/CCl_4	1g/100mL DCB/CCl_4	1g/100mL DCB/CCl_4
Tempos de retenção (min)	A - 3,3 BB - 4,7 CA - 8,3	A - 3,6 DCB - 7,6 *p*NA - 10,8	A - 3,5 DCB - 7,4 *m*NA - 8,9

BCB - *p*-Bromoclorobenzeno

5 - EFEITO DO SOLVENTE NA VELOCIDADE RELATIVA DE ADIÇÃO DE IODETO DE TOSILO A FENILACETILENOS SUBSTITUÍDOS

5.1 - Introdução

Embora os efeitos do solvente sejam particularmente importantes em reacções heterolíticas, estudos em reacções homolíticas[170, 171] têm mostrado que o solvente afecta a reactividade e selectividade dos radicais envolvidos nessas reacções.

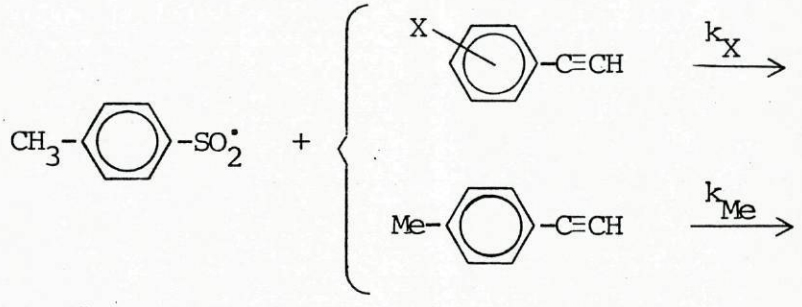
O efeito do solvente em reacções de remoção, dismutação e adição de radicais tem sido principalmente interpretado como o resultado de alterações da energia de activação devido a interacções específicas entre o solvente e os radicais (interacções electrónicas "dador-aceitador"[172-174], e ligações de hidrogénio[175, 176]).

Por exemplo, Huyser e Kim[174] analisaram o efeito do solvente na razão de velocidades de adição e de remoção de hidrogénio (k_a/k_{tr}) na reacção do cloreto de triclórometano sulfonilo com cicloexeno, verificando que o radical $Cl_3C\text{-}SO_2^{\bullet}$ (triclorometano sulfonilo) era a espécie propagadora da cadeia e que os efeitos dos solventes (aromáticos) eram o resultado de desiguais solvatações do radical $Cl_3C\text{-}SO_2^{\bullet}$ e do estado de transição nos dois processos homolíticos (adição e remoção de hidrogénio).

A importância da polaridade do solvente foi salientada por Walling e Wagner[176] (1964) em reacções de remoção de hidrogénio por radicais *t*-butoxi e por Ito e Matsuda[177] (1982) em reacções de adição de radicais *p*-aminobenzenotiílo a estireno. Ito e Matsuda determinaram, por fotólise de relâmpago, velocidades específicas de adição e virificaram que, em solventes mais polares, os radicais tiílo eram menos reactivos. Atribuíram essa diminuição de reactividades à solvatação dos radicais no estado inicial e a estados de transição não solvatados.

Vários outros estudos recentes[178-180] têm revelado a importância dos efeitos do solvente nas reacções homolíticas.

Viu-se, no capítulo anterior, que o fenómeno responsável pelas diferênças de reactividade e selectividade dos radicais sulfonilo na adição a fenilacetilenos é essencialmente polar. Em face deste resultado e dos resultados encontrados por Huyser[174] (referido atrás) tinha interesse averiguar até que ponto a polaridade e a capacidade de interacções electrónicas do solvente poderiam afectar a selectividade de ataque, a ligações triplas, por radicais sulfonilo. Para isso, efectuaram-se reacções de competição do tipo:



X = *p*-MeO, *p*-Cl e *m*-NO_2

em diferentes solventes, determinando-se as reactividades relativas (k_X/k_{Me}), ou seja, a <u>selectividade</u> do radical em relação aos dois acetilenos.

Os solventes usados (CCl_4, C_6H_6, Ph-O-Me, Me-CN e Me-NO_2) são muito diferentes, quer quanto à polaridade quer quanto à capacidade de interacções electrónicas.

Tabela 5.1 - Parâmetros empíricos de polaridade de solvente, $E_T(30)$ (energia de transição) e ε (constantes dieléctricas)

Solvente	ε (20°C)[181]	$E_T(30)$[182] (kcal/mol)
CCl_4	2,24	32,5
C_6H_6	2,28	34,5
Ph-O-Me	4,39	37,2
Me-CN	36,80	46,0
Me-NO_2	37,45	46,3

5.2 - Resumo dos resultados. Conclusões

Na tabela 5.2 apresentam-se os resultados do efeito dos solventes nas reactividades relativas (k_X/k_{Me}) na adição de iodeto de tosilo a pares de acetilenos, a 25°C.

Tabela 5.2 - Reactividades relativas (k_X/k_{Me}) em vários solventes, a 25°C

	Solventes				
X	CCl_4	C_6H_6	Ph-O-Me	Me-CN	$Me-NO_2$
p-Me	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
p-MeO	1,57	1,42	1,67	2,19	1,77
p-Cl	0,44	0,52	0,62	0,53	0,59
m-NO_2	0,16	0,17	0,26	0,30	0,30

É de assinalar que mudanças drásticas na natureza do solvente não produzem senão variações pequenas e irregulares na reactividade relativa de pares de fenilacetilenos, isto é, a selectividade é práticamente independente da natureza do solvente.

O facto de não se ter verificado qualquer efeito dos solventes nas selectividades de adição a ligações triplas pode ser atribuído a vários factores:

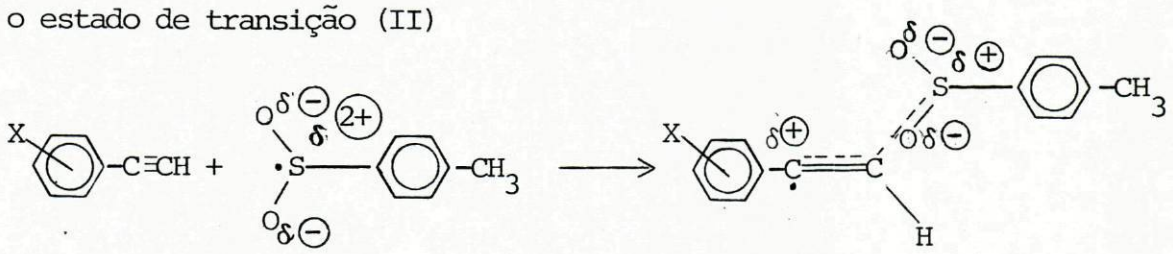
a) - Os radicais sulfonilo e os fenilacetilenos (reagentes) e os estados de transição da adição não são afectados pelos solventes ou,

a') - se o são, são-no de modo similar. Nestes caso os valores de k mantêm-se.

b) - As selectividades (k_X/k_{Me}) foram determinados à temperatura isocinética.

c) - Embora as velocidades específicas variem, as suas razões mantêm-se aproximadamente constantes devido às pequenas diferenças entre os vários acetilenos em relação às interacções com o solvente.

Se houver uma diferença de polarização entre o estado incial (I) e o estado de transição (II)



(I)
(Mais polarizado)

(II)
(Menos polarizado)

Certamente que a polarização do solvente vai influenciar a velocidade de adição. O estado inicial, mais polarizado, deve ser mais sensível a efeitos de solventes ionizantes.

Assim, quando se passa de um solvente menos polar (1) para um solvente mais polar (2) é de esperar que a adição seja mais lenta.

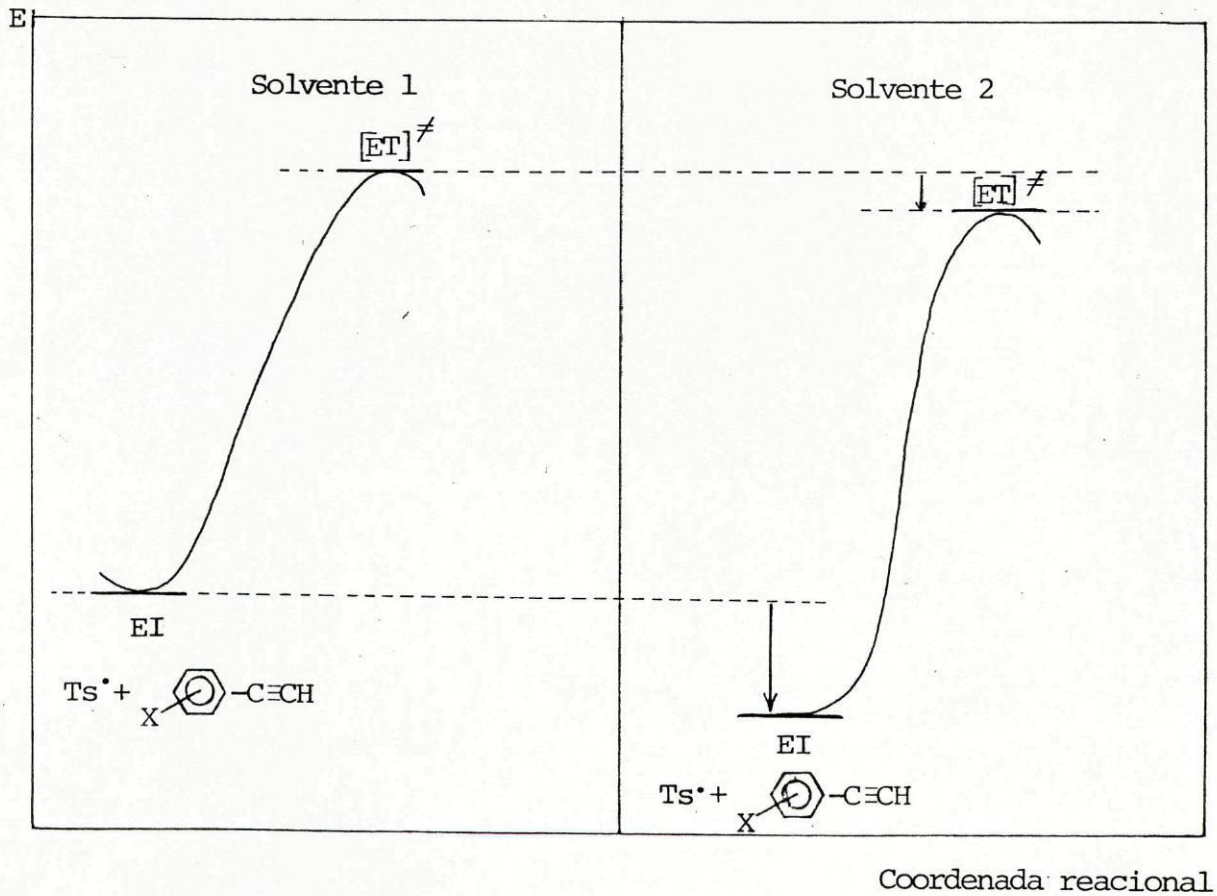


Figura 5.1 - Diferenças de energia entre estados inicial e transição nos solventes 1 e 2.

Estado inicial, mais polarizado, será mais estabilizado no solvente mais polar que o estado de transição, menos polarizado, e será de prever diminuição da velocidade (reactividade do radical) com o aumento de polaridade de solvente.

Contudo, quando se varia o solvente e o grupo X, isto é, quando se determinam selectividades (k_X/k_Y)

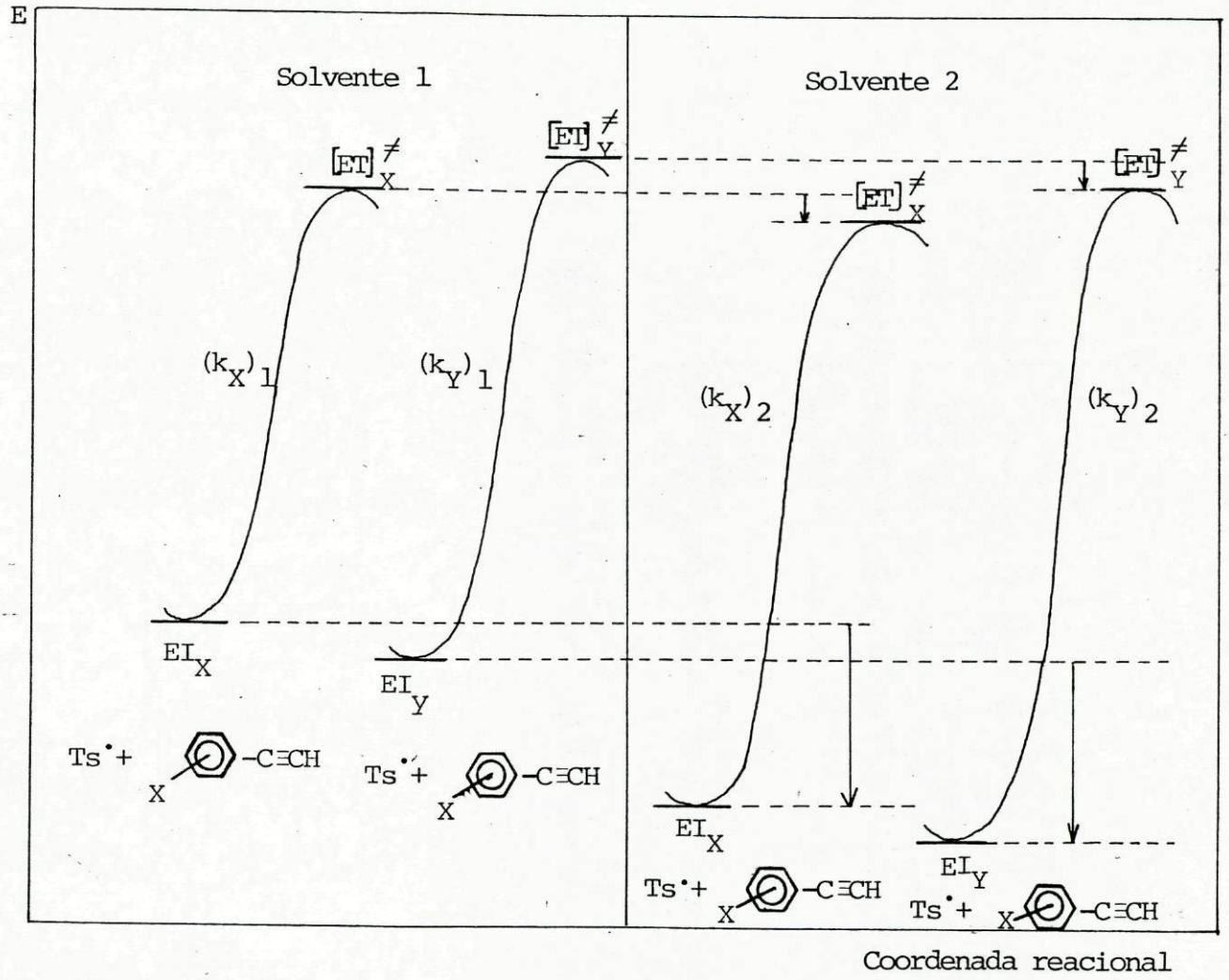


Figura 5.2 - Diferença de energia entre os estados iniciais e de transição para o par em competição X/Y nos solventes 1 e 2

em dois solventes (1 e 2) tanto os estados iniciais como os estados de transição do par em competição serão estabilizados sensivelmente do mesmo modo, tal que:

$$(k_X)_1/(k_Y)_1 \simeq (k_X)_2/(k_Y)_2 \quad \left.\begin{array}{l}\text{iguais}\\ \text{selectividades}\end{array}\right\}$$

embora

$$\left.\begin{array}{l}(k_X)_1 > (k_X)_2 \\ (k_Y)_1 > (k_Y)_2\end{array}\right\} \text{ diferentes reactividades}$$

Mas, se o princípio da reactividade-selectividade se verifica no que diz respeito aos solventes (de acordo com os resultados de Giese[38] já focados no capítulo 1.3.4.1) então era de esperar que, nos solventes mais polares, os radicais (sendo menos reactivos) seriam mais selectivos, ou seja, dever-se-iam ter encontrado selectividades (k_X/k_Y) crescentes com a polaridade, o que não se verificou. Consequentemente, parece que as reactividades k_X e k_Y também não devem ser afectadas pelos solventes, isto é, a hipótese a') posta inicialmente, parece a mais provável.

Um estado de transição precoce, com elevado carácter de "reagente" permite compreender a razão da própria reactividade depender pouco da natureza do solvente: as interacções de cada solvente com os dois estados são similares.

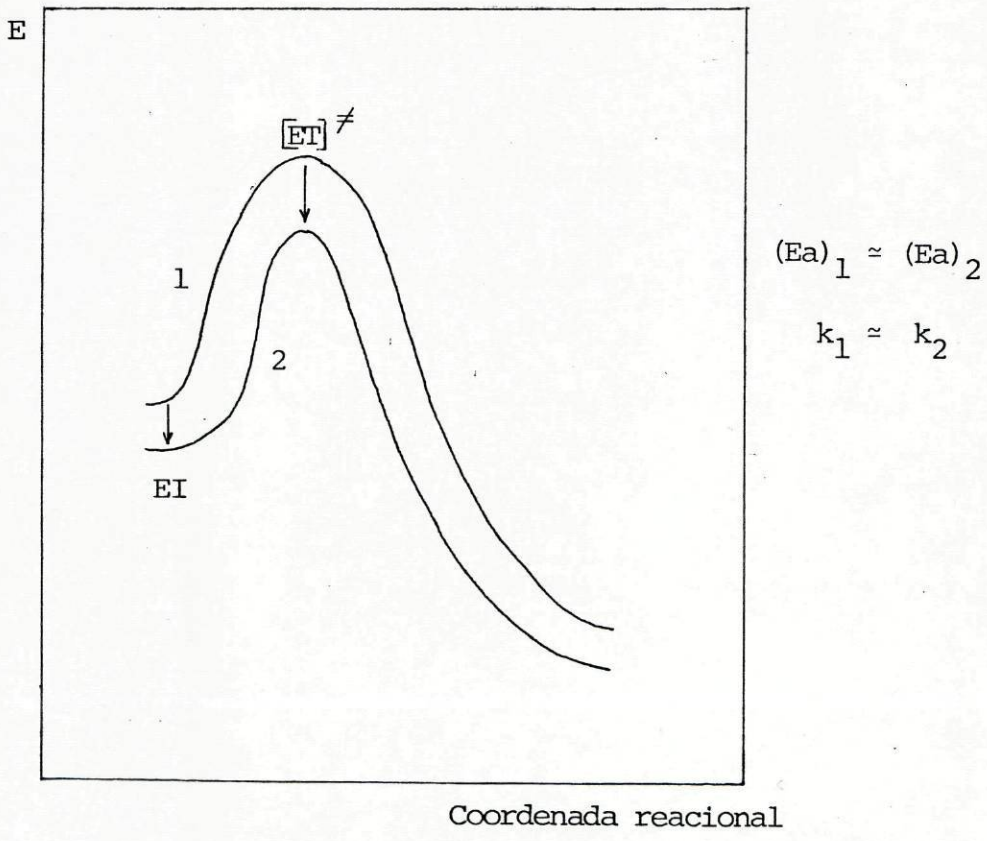


Figura 5.3 - Energia do estado inicial e do estado de transição nos solventes 1 e 2.

5.3 - Pormenores experimentais

5.3.1 - Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas

As reacções de competição foram efectuadas de modo já descrito em 4.6.1. A concentração mínima dos acetilenos em competição foi, igualmente, de cerca de 0,1M assim como a concentração em iodeto de tosilo. O tempo de irradiação foi de 5 minutos.

Quando se usou tetracloreto de carbono como solvente as reactividades relativas k_X/k_H (X=*p*-Meo, *p*-Me, *p*-Cl e *m*-NO_2) foram já apresentadas nas Tabelas 4.14, 4.18, 4.19 e 4.21.

Quando se usou benzeno como solvente o volume de solução de padrão interno utilizado foi de 5,00mL, usando-se cerca de 140mg de iodeto de tosilo. A análise cromatográfica foi realizada como se descreveu em 4.6.2. As condições de análise estão resumidas na Tabela 5.17 (pág. 355).

Nos solventes anisol, acetonitrilo e nitrobenzeno as reactividades relativas determinadas foram $k_X k_{Me}$ (X=*p*-MeO, *p*-Cl e *m*-NO_2), e não k_X/k_H, por dificuldades de análise cromatográfica; utilizaram-se 2,00mL de solução de padrão interno e cerca de 60mg de iodeto de tosilo. A análise cromatográfica foi efectuada como se descreveu em 4.6.2 e as respectivas condições estão resumidas nas Tabelas 5.18 e 5.19 (págs. 356 e 357).

Nos solventes tetracloreto de carbono e benzeno, passou-se de k_X/k_H para k_X/k_{Me} pela expressão (2)

$$k_X/k_{Me} = \frac{k_X/k_H}{K_{Me}/k_H}$$

reactividades estas que podem ser comparadas com as dos restantes solventes.

5.3.2 - Adição de iodeto de tosilo em benzeno

5.3.2.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A)

Tabela 5.3 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (C_6H_6, 25°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	59,24	(0,58)	79,86	(0,61)	3,06
2	128,03	(1,26)	98,80	(0,75)	2,44
3	67,18	(0,66)	168,13	(1,27)	2,57
4	56,38	(0,55)	81,38	(0,62)	2,71
5	135,64	(1,33)	92,49	(0,70)	2,70
6	208,46	(2,04)	115,49	(0,87)	2,35
7	136,09	(1,33)	90,71	(0,69)	2,66
8	53,42	(0,52)	212,74	(1,01)	2,49
9	75,73	(0,74)	143,02	(1,08)	3,01
10	130,43	(1,28)	149,89	(1,14)	2,78
11	70,98	(0,70)	91,77	(0,70)	2,76

$k_{MtA}/k_A = 2,73 \pm 0,35$ (13%)

5.3.2.2 - Competição entre *p*-metilfenilacetileno(MA) e fenilacetileno(A)

Tabela 5.4 - Massas de A, de MA e reactividades relativas, k_{MA}/k_A (C_6H_6, 25°C)

Nº	A		MA		k_{MA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	67,04	(0,66)	56,07	(0,48)	2,00
2	111,49	(1,09)	73,23	(0,63)	1,92
3	50,46	(0,49)	25,43	(0,21)	2,04
4	47,02	(0,46)	20,95	(0,18)	2,21
5	170,09	(1,67)	77,80	(0,67)	1,60
6	122,73	(1,20)	83,57	(0,72)	1,91
7	110,35	(1,08)	141,16	(1,22)	1,95
8	81,54	(0,80)	140,54	(1,21)	1,37
9	94,14	(0,92)	210,65	(1,82)	2,03
10	124,36	(1,22)	76,04	(0,66)	2,14

$$k_{MA}/k_A = 1,92 \pm 0,25 \ (13\%)$$

Note-se que nos ensaios 3 e 4, apesar da concentração do *p*-metilfenilacetileno ser apreciavelmente menor que 0,1M (≃ 0,04M), o valor obtido para a reactividade relativa é da mesma ordem de grandeza dos restantes ensaios.

5.3.2.3 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e fenilacetileno(A)

Tabela 5.5 - Massas de A, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_A (C_6H_6, 25°C)

Nº	A		CA		k_{CA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	65,49	(0,65)	53,32	(0,39)	0,88
2	70,91	(0,70)	56,67	(0,42)	0,95
3	73,01	(0,72)	55,21	(0,40)	0,96
4	67,58	(0,66)	52,50	(0,38)	0,90
5	99,96	(0,98)	139,36	(1,02)	0,97
6	54,14	(0,53)	141,10	(1,03)	0,97
7	100,08	(0,98)	69,54	(0,51)	1,08
8	148,38	(1,45)	70,76	(0,52)	1,01
9	106,62	(1,05)	69,34	(0,51)	1,06
10	52,21	(0,51)	211,60	(1,55)	1,11
11	150,88	(1,48)	71,00	(0,52)	1,02

$k_{CA}/k_A = 0,99 \pm 0,07$ (7%)

5.3.2.4 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e fenilacetileno(A)

Tabela 5.6 - Massas de A, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_A (C_6H_6, 25°C)

Nº	A		*m*NA		k_{mNA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	55,88	(0,55)	84,99	(0,58)	0,32
2	107,28	(1,05)	92,81	(0,63)	0,29
3	55,27	(0,54)	148,48	(1,01)	0,23
4	107,17	(1,05)	166,64	(1,13)	0,38
5	56,55	(0,55)	85,47	(0,58)	0,36
6	112,51	(1,10)	87,02	(0,59)	0,40
7	103,49	(1,01)	145,50	(0,99)	0,31
8	53,57	(0,53)	134,76	(0,92)	0,31
9	107,41	(1,05)	75,07	(0,51)	0,45
10	51,07	(0,50)	83,61	(0,57)	0,28

$$k_{mNA}/k_A = 0,33 \pm 0,06 \ (18\%)$$

5.3.2.5 - Reactividades relativas k_X/k_{Me}

$$k_{MeO}/k_{Me} = \frac{2,73}{1,92} = 1,42$$

$$k_{Cl}/k_{Me} = \frac{0,99}{1,92} = 0,52$$

$$k_{mNA}/k_{Me} = \frac{0,33}{1,92} = 0,17$$

5.3.3 - Adição de iodeto de tosilo em anisol

5.3.3.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e *p*-metilfenilacetileno(MA)

Tabela 5.7 - Massas de MA, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_{MA} (Ph-O-Me, 25°C)

Nº	MA		MtA		k_{MtA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	27,56	(0,24)	28,12	(0,21)	1,48
2	26,17	(0,23)	50,21	(0,38)	1,50
3	52,15	(0,45)	24,60	(0,19)	1,59
4	50,26	(0,43)	56,94	(0,43)	1,85
5	25,77	(0,22)	26,10	(0,20)	1,65
6	44,64	(0,38)	27,51	(0,21)	1,93

k_{MtA}/k_{MA} = 1,67±0,19 (11%)

5.3.3.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e *p*- metilfenilacetileno(MA)

Tabela 5.8 - Massas de Ma, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_{MA} (Ph-O-Me, 25°C)

Nº	MA		CA		k_{CA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	22,53	(0,19)	30,07	(0,22)	0,64
2	26,33	(0,23)	55,10	(0,40)	0,62
3	45,62	(0,39)	25,91	(0,19)	0,55
4	42,89	(0,37)	57,67	(0,42)	0,70
5	25,79	(0,22)	33,10	(0,24)	0,67
6	24,40	(0,21)	54,71	(0,40)	0,55

k_{CA}/k_{MA} = 0,62±0,06 (10%)

5.3.3.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno(*m*NA) e *p*-metilfenilacetileno(MA)

Tabela 5.9 - Massas de MA, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_{MA} (Ph-O-Me, 25°C)

Nº	MA		*m*NA		k_{mNA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	28,28	(0,24)	30,32	(0,21)	0,24
2	22,55	(0,19)	54,20	(0,37)	0,25
3	49,74	(0,43)	30,76	(0,21)	0,26
4	45,37	(0,39)	64,15	(0,44)	0,23
5	25,12	(0,22)	27,27	(0,19)	0,27
6	27,68	(0,24)	83,32	(0,57)	0,29

k_{mNA}/k_{MA} = 0,26±0,02 (8%)

5.3.4 - Adição de iodeto de tosilo em acetonitrilo

5.3.4.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e *p*-metilfenilacetileno(MA)

Tabela 5.10 - Massas de MA, de MtA e Reactividades relativas, k_{MtA}/k_{A} (CH_3-CN, 25°C)

Nº	MA		CA		k_{MtA}/k_{A}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	27,74	(0,24)	26,82	(0,26)	1,93
2	16,95	(0,15)	51,53	(0,39)	2,36
3	52,32	(0,45)	24,62	(0,19)	2,41
4	45,39	(0,39)	50,30	(0,43)	2,51
5	41,76	(0,36)	27,52	(0,21)	1,97
6	22,46	(0,19)	20,77	(0,16)	1,93

k_{MtA}/k_{MA} = 2,19±0,27 (12%)

5.3.4.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno (CA) e *p*-metilfenilacetileno (MA)

Tabela 5.11 - Massas de MA, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_{MA} (CH_3-CN, 25°C)

Nº	MA		CA		k_{CA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	27,95	(0,24)	27,81	(0,20)	0,56
2	25,56	(0,22)	55,96	(0,41)	0,45
3	57,46	(0,50)	26,91	(0,20)	0,59
4	52,80	(0,46)	56,38	(0,41)	0,54
5	27,97	(0,24)	46,08	(0,34)	0,55
6	26,24	(0,23)	59,31	(0,43)	0,51

k_{CA}/k_{MA} = 0,53±0,05 (9%)

5.3.4.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e *p*-metilfenilacetileno (MA)

Tabela 5.12 - Massas de MA, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_{MA} (CH_3-CN, 25°C)

Nº	MA		*m*NA		k_{mNA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	27,02	(0,23)	44,15	(0,30)	0,28
2	26,09	(0,22)	67,91	(0,46)	0,28
3	51,21	(0,44)	63,00	(0,43)	0,35
4	26,14	(0,23)	30,30	(0,21)	0,25
5	27,50	(0,24)	63,88	(0,43)	0,28
6	53,49	(0,46)	30,00	(0,20)	0,33

k_{mNA}/k_{MA} = 0,30±0,04 (13%)

5.3.5 - Adição de iodeto de tosilo em nitrometano

5.3.5.1 - Competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e *p*-metilfenilacetileno(MA)

Tabela 5.13 - Massas de MA, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_{MA} (CH_3-NO_2, 25°C)

Nº	MA		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	28,43	(0,25)	29,69	(0,22)	1,78
2	26,85	(0,23)	55,69	(0,42)	1,61
3	48,15	(0,42)	35,10	(0,27)	2,02
4	50,10	(0,43)	52,11	(0,39)	1,71
5	25,51	(0,22)	29,94	(0,23)	1,79
6	51,04	(0,44)	26,28	(0,20)	1,70

k_{MtA}/k_{MA} = 1,77±0,14 (8%)

5.3.5.2 - Competição entre *p*-clorofenilacetileno(CA) e *p*-metilfenilacetileno(MA)

Tabela 5.14 - Massas de MA, de CA e reactividades relativas, k_{CA}/k_{MA} (CH_3-NO_2, 25°C)

Nº	MA		CA		k_{CA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	26,86	(0,23)	39,52	(0,22)	0,64
2	25,75	(0,22)	53,68	(0,39)	0,59
3	49,08	(0,42)	54,19	(0,40)	0,59
4	25,65	(0,22)	29,95	(0,22)	0,58
5	23,82	(0,21)	54,51	(0,40)	0,63
6	56,16	(0,48)	31,40	(0,23)	0,47
7	27,91	(0,26)	56,93	(0,42)	0,63

k_{CA}/k_{MA} = 0,59±0,06 (10%)

5.3.5.3 - Competição entre *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA) e *p*-metilfenilacetileno (MA)

Tabela 5.15 - Massas de MA, de *m*NA e reactividades relativas, k_{mNA}/k_{MA} (CH_3-NO_2, 25°C)

Nº	MA		*m*NA		k_{mNA}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	24,62	(0,21)	28,79	(0,20)	0,31
2	29,27	(0,25)	60,34	(0,41)	0,29
3	47,16	(0,41)	30,93	(0,21)	0,37
4	50,00	(0,43)	78,05	(0,53)	0,31
5	28,75	(0,25)	34,07	(0,23)	0,29
6	27,00	(0,23)	64,45	(0,47)	0,25

k_{mNA}/k_{MA} = 0,30±0,04 (13%)

5.3.6 - Reactividades relativas k_X/k_{Me} na adição de iodeto de tosilo em tetracloreto de carbono

Tabela 5.16 - Reactividades relativas k_X/k_H na adição de iodeto de tosilo (CCl_4, 25°C, resumo dos resultados das tabelas 4.14, 4,18, 4.19 e 4.21)

X	k_X/k_H
H	(1)
p-MeO	2,83
p-Me	1,80
p-Cl	0,80
m-NO_2	0,28

$$k_{MeO}/k_{Me} = \frac{2,83}{1,80} = 1,57$$

$$k_{Cl}/k_{Me} = \frac{0,80}{1,80} = 0,44$$

$$k_{mNO_2}/k_{Me} = \frac{0,28}{1,80} = 0,16$$

5.3.7 - Condições de análise cromatográfica

Nas tabelas seguintes (5.17, 5.18 e 5.19) estão resumidas as condições de análise cromatográfica para todos os pares em competição, nos vários solventes

Tabela 5.17 - Condições de análise cromatográfica e padrão interno, em benzeno

	A + MtA	A + MA	A + CA	A + *m*NA
Coluna	3% SE-30, Chrom. W 100/120 mesh, 5' x $\frac{1}{8}$" SS	3% OV-101, Chrom. W-HP, 80/100 mesh, 2m x $\frac{1}{8}$" SS	10% SE-30, AW-DMCS 80/100 mesh, 5' x $\frac{1}{8}$" SS	3% SE-30, AW-DMCS 100/120 mesh, 5' x $\frac{1}{8}$" SS
Temperatura	50°C (5 min) 50°C → 120°C; 10°C/min	45°C	60°C → 100°C; 2°C/min	45°C (4,5 min) 45°C → 180°C; 20°C/min 180°C (1 min)
Caudal de azoto	30mL/min	30mL/min	30mL/min	30mL/min
Volume injectado	1 µL	1 µL	1 µL	1 µL
Padrão interno	1,4g/100mL BB/C_6H_6	1,4g/100mL BB/C_6H_6	1,4g/100mL BB/C_6H_6	1,0g/100mL DCB/C_6H_6
Tempo de retenção (min)	A - 2,5 BB - 3,4 MtA - 10,0	A - 5,5 BB - 8,1 MA - 14,0	A - 3,6 BB - 6,3 CA - 9,8	A - 3,6 DCB - 7,3 NA - 9,8

Tabela 5.18 - Condições de análise cromatográfica e padrão interno, em anisol

	MA + MtA	MA + CA	MA + *m*NA
Coluna	3% OV-101, chrom. W-HP, 80/100 mesh, 2m × $\frac{1}{8}$" SS	idem	idem
Temperatura	50°C (11 min) 50°C → 140°C; 10°C/min	50°C (11 min) 50°C → 130°C; 9°C/min	50°C (13 min) 50°C → 180°C; 20°C/min
Caudal de azoto	30mL/min	30mL/min	30mL/min
Volume injectado	1 µL	1 µL	1 µL
Padrão interno	1g/100mL MNB/Ph-O-Me	1g/100mL BCB/Ph-O-Me	1g/100mL BCB/Ph-O-Me
Tempo de retenção (min)	MA - 12,3 MtA - 16,7 MNB - 18,0	MA - 12,3 CA - 14,5 BCB - 16,0	MA - 12,6 BCB - 16,2 *m*NA - 18,1

MNB - *p*-metilnitrobenzeno

Tabela 5.19 - Condições de análise cromatográfica e padrão interno, em acetonitrilo e nitrometano

	MA + MtA	MA + CA	MA + *m*NA
Coluna	3% OV-101-Chrom. W-HP 80/100 mesh, 2m × $\frac{1}{8}$" SS	idem	idem
Temperatura	65°C (5 min) 65°C → 140°C; 10°C/min	65°C (5 min) 65°C → 90°C; 5°C/min	70°C (1 min) 70°C → 180°C; 20°C/min
Caudal de azoto	30mL/min	30mL/min	30mL/min
Volume injectado	1 µL	1 µL	1 µL
Padrão interno	1,4g/100mL BB/Me-CN ou Me-NO_2	1,4g/100mL BB/Me-CN ou Me-NO_2	1g/100mL BCB/Me-CN ou Me-NO_2
Tempo de retenção (min)	BB - 3,6 MA - 5,2 MtA - 9,5	BB - 3,6 MA - 5,7 CA - 7,4	MA - 3,3 BCB - 4,5 *m*NA - 6,2

6 - EFEITO DA TEMPERATURA NA ADIÇÃO DE IODETO DE TOSILO A FENILACETILENOS

6.1 - Introdução

O efeito da temperatura na velocidade de qualquer processo elementar é bem conhecido. Quando as reacções são constituídas por vários processos elementares, alguns reversíveis, não é fácil prever o efeito global; no entanto, o conhecimento do processo limitante da velocidade pode ajudar na previsão.

É sabido que em certas reacções de adição, como por exemplo a polimerização

$$\sim\sim CH_2-\underset{R}{CH}-CH_2-\dot{\underset{R}{C}}H \underset{k_p}{\overset{k_{dp}}{\rightleftharpoons}} \underbrace{\sim\sim CH_2-\dot{\underset{R}{C}}H}_{M^\bullet} + \underbrace{CH_2=CHR}_{M} \qquad (1)$$

a reacção inversa da propagação torna-se cada vez mais rápida com o aumento da temperatura, e para cada monómero há uma temperatura, T_c "ceiling temperature" para a qual a velocidade inversa da propagação é igual à velocidade de propagação

$$k_p\ |M| \cdot |M^\bullet| = k_{dp}\ |M^\bullet| \qquad (2)$$

Uma vez que as velocidades específicas de adição dependem da temperatura é natural que as velocidades relativas também possam depender.

Aplicando a equação de Arrhenius (3)

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad (3)$$

A - Factor de Arrhenius

Ea - Energia de activação

a dois processos elementares competitivos

$$R^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_1} R\text{-}M_1^{\bullet} \qquad (4)$$

$$R^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_2} R\text{-}M_2^{\bullet} \qquad (5)$$

vem:

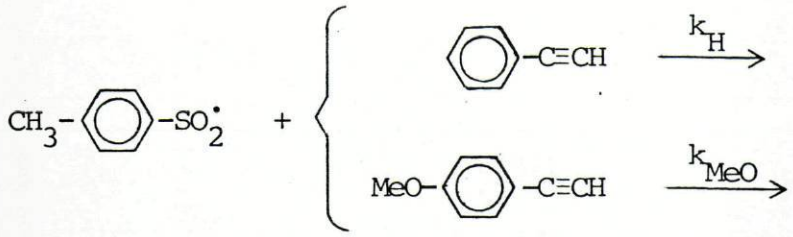
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} + \frac{Ea_2 - Ea_1}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (6)$$

Esta expressão permite avaliar a importância relativa do factor pré-exponencial A e da energia de activação Ea. Para isso basta determinar uma série de reactividades relativas a diferentes temperaturas e fazer uma representação gráfica da função (que é linear):

$$\ln(k_1/k_2) = f(1/T) \qquad (7)$$

Da ordenada na origem e do declive da recta calculam-se, respectivamente, os valores de A_1/A_2 e $Ea_2 - Ea_1$. Valores de A_1/A_2 próximos da unidade indicam pouca importância do factor de Arrhenius; a grandeza de $Ea_2 - Ea_1$ traduz a importância da energia de activação.

Foi este procedimento que se adoptou na reacção de iodeto de tosilo com fenilacetileno e p-metoxifenilacetileno, em tetracloreto de carbono.



(7)

6.2 - Resumo dos resultados. Conclusões

Na tabela 6.1 resumem-se os resultados obtidos para as reactividades relativas (k_{MeO}/k_H) a várias temperaturas (-26°,0°,25°,50° e 70°C) na adição de iodeto de tosilo.

Tabela 6.1 - Reactividades relativas (k_{MeO}/k_H), em tetracloreto de carbono, a várias temperaturas

t°C	T(K)	$1/T(K^{-1})$	$k_{MeO}/k_H(\sigma)$	$\ln(k_{MeO}/k_H)$
-26	247	$4,05\cdot10^{-3}$	3,15(0,29)	1,15
0	273	$3,67\cdot10^{-3}$	3,00(0,31)	1,10
25	298	$3,36\cdot10^{-3}$	2,83(0,22)	1,04
50	323	$3,10\cdot10^{-3}$	2,46(0,25)	0,90
70	343	$2,92\cdot10^{-3}$	2,10(0,24)	0,74

Na figura 6.1 apresentam-se estes resultados sob a forma gráfica; a recta foi traçada pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se para $\ln \frac{A_{MeO}}{A_H}$ (ordenada na origem) e para $\frac{Ea_H - Ea_{MeO}}{R}$ (coeficiente angular)

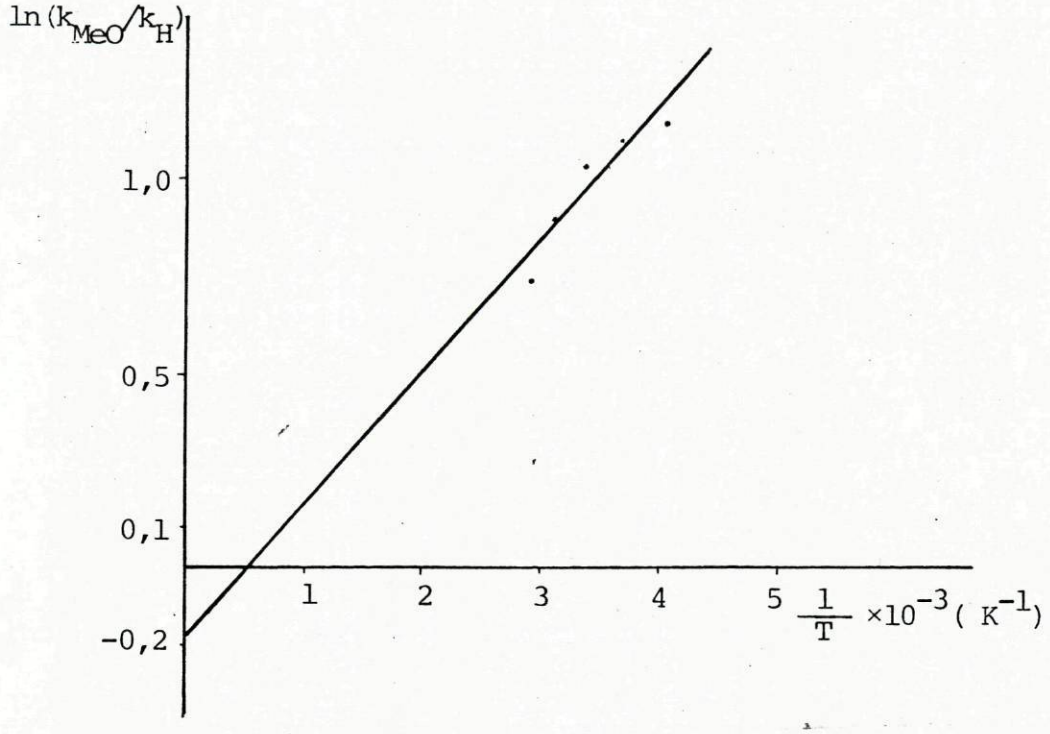


Figura 6.1 - Reactividades relativas em função de $\frac{1}{T}$

os seguintes valores:

$$\frac{Ea_H - Ea_{MeO}}{R} = 342,3 \ K \tag{8}$$

$$\ln\left(\frac{A_{MeO}}{A_H}\right) = -0,185 \tag{9}$$

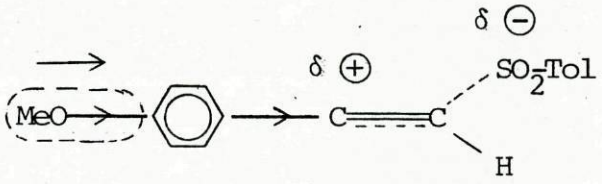
o que dá:

$$Ea_H - Ea_{MeO} = 0,68 \text{ kcal/mol} \tag{10}$$

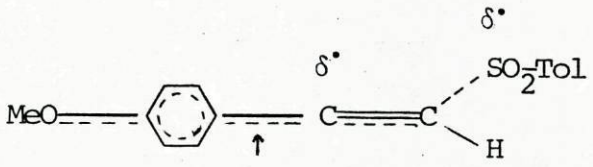
$$\frac{A_{MeO}}{A_H} = 0,83; \quad \frac{A_H}{A_{MeO}} = 1,20 \tag{11}$$

Em face dos resultados pode-se concluir que a introdução de um grupo *p*-MeO no anel do fenilacetileno acelera a adição devido à diminuição da energia de activação ($Ea_{MeO} < Ea_{H}$); mas, sob o ponto de vista entrópico, a reacção é retardada ($A_{MeO} < A_{H}$).

A introdução de um grupo *p*-MeO no anel do fenilacetileno deve diminuir a energia de activação por conduzir a uma maior estabilização do estado de transição, quer por efeito polar (I) quer por efeito mesomérico (II)

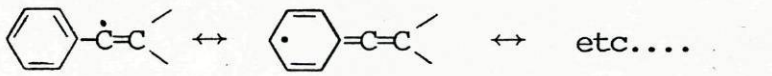


(I)

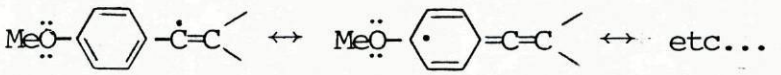


(II)

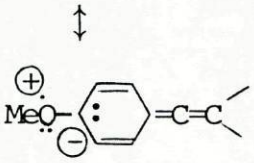
quer dizer, a presença do grupo *p*-MeO deve aumentar o carácter de ligação dupla da ligação anel-sistema alifático, como se pode ver melhor nos radicais já formados



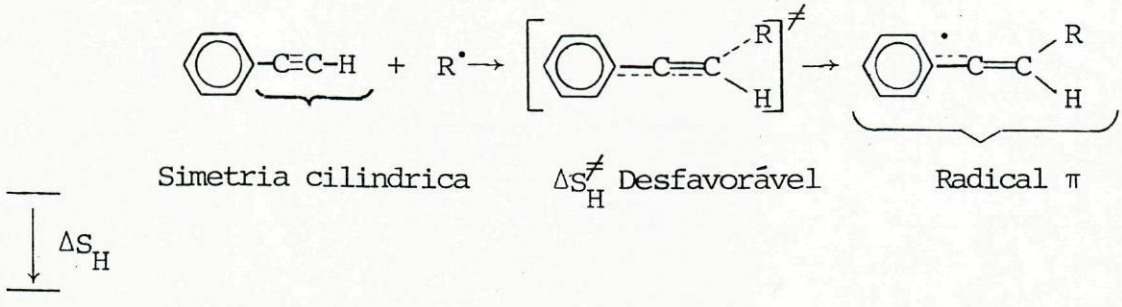
(12)



(13)



O ataque do fenilacetilo é favorecido quando se dá no carbono β segundo uma direcção grosseiramente perpendicular ao anel, originando assim um radical aducto em que o electrão desemparelhado ocupa uma orbital *p* capaz de se combinar com as orbitais *p* do anel, conduzindo a um sistema mais deslocalizado (mais ordenado).

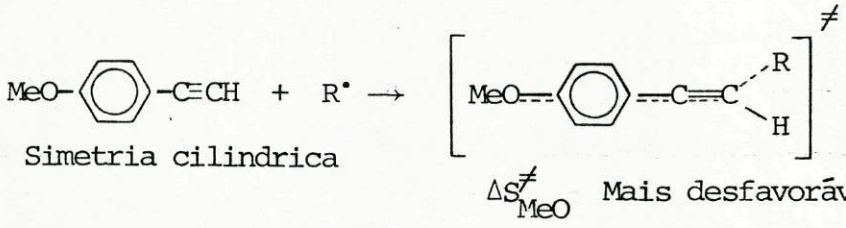


(14)

Simetria cilindrica — $\Delta S_H^{\neq}$ Desfavorável — Radical π

ΔS_H

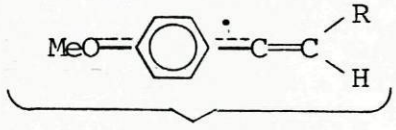
Na adição ao *p*-metoxifenilacetileno essa deslocalização há-de ser ainda maior, portanto; entropicamente a adição deve ser ainda mais desfavorecida.



(15)

Simetria cilindrica — $\Delta S_{MeO}^{\neq}$ Mais desfavorável

ΔS_{MeO}



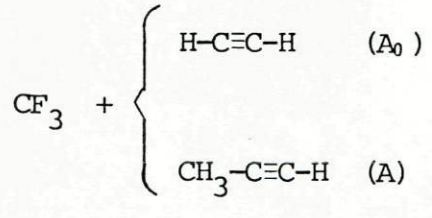
Radical π

Uma maior deslocalização conduz a um sistema ainda mais ordenado.

Aparte as reservas devidas a erros experimentais (especialmente derivados das dificuldades de constância de temperatura nas várias reacções), o efeito da presença do grupo *p*-metoxi (bastante afastado do centro de reacção) só nos parece explicável pela hipótese que se acabou de formular.

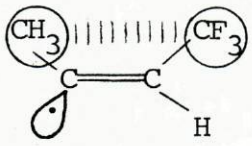
Para uma melhor ilucidação do problema, há que realizar reacções com outros fenilacetilenos.

A intensidade deste efeito pode ser comparada à obtida por Tedder[4,7] na adição de radicais trifluorometilo a acetileno e metilacetileno, embora o efeito entrópico resulte aqui de uma tensão frontal (III) entre os grupos CH_3 e CF_3

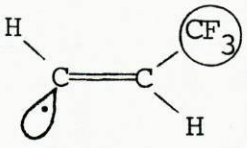


(16)

$$\frac{A_0}{A} = 1,17 \qquad (17)$$



(III)



(IV)

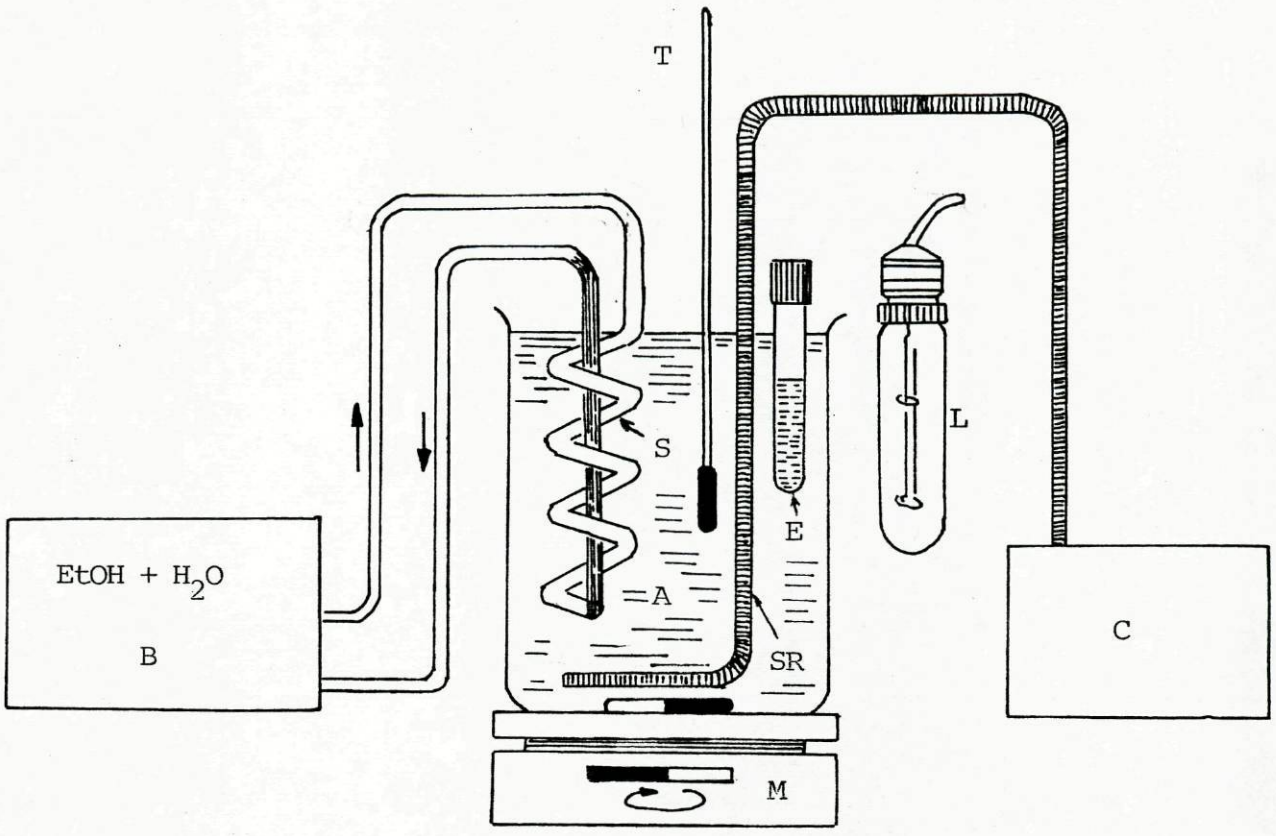
6.3 - Pormenores experimentais

6.3.1 - Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas

As reacções de competição entre *p*-metoxifenilacetileno(MtA) e fenilacetileno(A) foram realizadas como se descreveu em 4.6.1. A concentração mínima dos acetilenos em competição foi igualmente de ≃ 0,1M, bem como a concentração do iodeto de tosilo (massas de iodeto de tosilo usadas de ≃ 60mg/ /2,00mL de tetracloreto de carbono,na presença de padrão interno).

O tempo de irradiação foi de 5 minutos, excepto a -26°C, que se irradiou 20 minutos. Antes da irradiação, e após a adição do iodeto, o tubo que continha a solução a ensaiar foi deixado (ao abrigo da luz) no banho termostático,durante 15 minutos.

Nas compentições realizadas a 0°, 25°, 50° e 70°C o banho termostático utilizado foi já representado na figura 3.13 (pág. 272). A zero graus centigrados usou-se uma mistura de gelo/água em agitação. À temperatura de -26°C, na falta de um banho termostático conveniente, teve-se de improvisar o dispositivo representado na figura 6.2.



B - Banho termostático (Laud, tipo NB/S8/12) para circulação da mistura de Etanol/H_2O (60:40) na serpentina S

S - Serpentina

T - Termómetro

E - Mistura da reacção

A - Acetona

C - Sistema de arrefecimento (Cryocool, Neslab) com serpentina de imersão (SR).

M - Agitador magnético

L - Lâmpada Philips (HP/T 250W)

Figura 6.2 - Esquema do dispositivo nas reacções de competição a -26°C

A temperatura de -26°C foi conseguido ajustando, por tentativas, o caudal de circulação de uma mistura de EtOH/H_2O (a 13°C), na serpentina S, já que o "Cryocool" não permitia qualquer regulação intermédida da temperatura.

A análise cromatográfica foi efectuada como se descreveu em 4.6.2 e as respectivas condições estão resumidas na Tabela 6.6 (pág. 370). As reactividades relativas foram determinadas de acordo com o descrito em 4.6.3.

6.3.2 - Adição de iodeto de tosilo, a -26°C

Tabela 6.2 - Massa de A, de MtA e reactividades relativas, k_{MtA}/k_A (CCl_4, -26°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	25,55	(0,25)	23,12	(0,18)	3,11
2	23,00	(0,23)	53,51	(0,41)	3,12
3	45,25	(0,44)	28,33	(0,21)	2,90
4	44,01	(0,43)	55,40	(0,42)	3,13
5	24,34	(0,24)	26,03	(0,20)	3,73
6	21,56	(0,21)	54,36	(0,41)	2,78
7	43,57	(0,43)	31,66	(0,24)	3,32
8	43,15	(0,42)	57,35	(0,43)	3,11

k_{MtA}/k_A = 3,15±0,29 (9%)

6.3.3 - Adição de iodeto de tosilo a 0°C

Tabela 6.3 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas k_{MtA}/k_A (CCl_4, 0°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	24,17	(0,24)	57,82	(0,44)	2,45
2	42,65	(0,42)	31,45	(0,24)	2,74
3	22,51	(0,22)	24,65	(0,19)	2,95
4	24,13	(0,24)	60,00	(0,45)	3,52
5	44,49	(0,44)	24,94	(0,19)	3,11
6	23,19	(0,23)	24,86	(0,19)	3,13
7	46,93	(0,46)	52,12	(0,39)	2,83
8	22,70	(0,22)	23,67	(0,18)	3,34
9	23,71	(0,23)	50,04	(0,38)	3,11
10	50,29	(0,49)	25,51	(0,19)	2,77

$k_{MtA}/k_A = 3,00 \pm 0,31$ (10%)

6.3.4 - Adição de iodeto de tosilo a 25°C

Os resultados obtidos para as reactividades relativas a esta temperatura foram apresentadas já na tabela 4.14.

6.3.5 - Adição de iodeto de tosilo, a 50°C

Tabela 6.4 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas k_{MtA}/k_A (CCl_4, 50°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	23,71	(0,23)	26,48	(0,20)	2,75
2	26,71	(0,26)	55,41	(0,42)	2,30
3	26,49	(0,26)	24,07	(0,18)	2,74
4	26,84	(0,26)	50,45	(0,38)	2,77
5	53,87	(0,53)	23,97	(0,18)	2,09
6	24,67	(0,24)	50,95	(0,39)	2,74
7	56,18	(0,55)	31,73	(0,24)	2,20
8	44,66	(0,44)	57,86	(0,44)	2,39
9	46,44	(0,46)	28,40	(0,22)	2,50
10	44,62	(0,44)	58,77	(0,45)	2,25
11	40,40	(0,40)	28,75	(0,22)	2,29

$k_{MtA}/k_A = 2,46 \pm 0,25$ (10%)

6.3.6 - Adição de iodeto de tosilo, a 70°C

Tabela 6.5 - Massas de A, de MtA e reactividades relativas k_{MtA}/k_A (CCl_4, 70°C)

Nº	A		MtA		k_{MtA}/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	22,22	(0,22)	35,59	(0,27)	1,98
2	20,61	(0,20)	47,38	(0,36)	2,29
3	51,44	(0,50)	26,29	(0,20)	2,02
4	25,17	(0,25)	27,04	(0,20)	2,26
5	27,07	(0,27)	58,80	(0,45)	1,72
6	43,05	(0,42)	28,23	(0,21)	2,23
7	52,36	(0,51)	52,21	(0,40)	1,84
8	26,38	(0,26)	25,14	(0,19)	2,42
9	28,55	(0,28)	60,70	(0,46)	2,35
10	53,55	(0,53)	27,46	(0,21)	1,87

$k_{MtA}/k_A = 2,10 \pm 0,24$ (11%)

6.3.7 - Condições de análise cromatográfica

Na tabela 6.6 estão resumidas as condições de análise cromatográfica para o par em competição MtA/A assim como o padrão interno utilizado.

Tabela 6.6 - Condições de análise cromatográfia e padrão interno

	A + MtA
Coluna	15% MS 200/50 Silicone Universal, 85/100 mesh, 5'×$\frac{1}{8}$"SS
Temperatura	105^0C (2 min) 105^0C → 130^0C; 5^0C/min 130^0C (4 min)
Caudal de azoto	30mL/min
Volume injectado	1µL
Padrão interno	1,0g/100mL DCB/CCl_4
Tempo de retenção (min)	A - 2,9 DCB - 5,5 MtA - 8,3

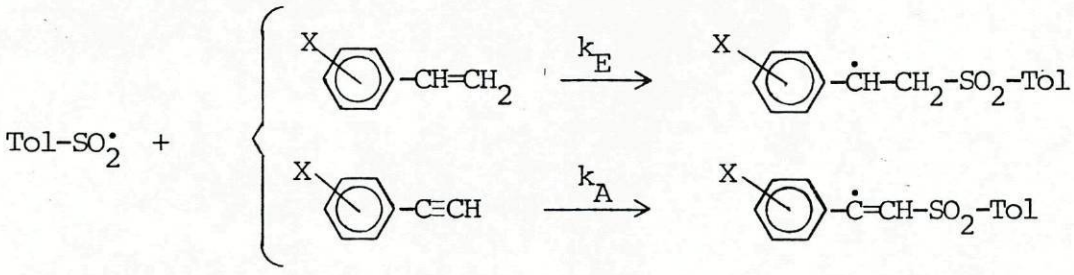
7 - REACTIVIDADES RELATIVAS DE ESTIRENOS E FENILACETILENOS SUBSTITUÍDOS

7.1 - Introdução

Como se disse no capítulo 1.3.5, os estudos de reactividades relativas de olefinas e acetilenos, em adições homolíticas, permitem concluir que as ligações duplas são genéricamente mais reactivas que as ligações triplas. Contudo, em reacções heterolíticas, a ordem de reactividades é invertida quando se passa de adições electrófilas para adições nucleófilas[49, 50].

Apesar destes resultados julgou-se que teria interesse averiguar qual a reactividade relativa de estirenos substituídos e fenilacetilenos análogos na adição de radicais sulfonilo (electrófilos).

As rectividades relativas (k_E/k_A) de estirenos e acetilenos na adição de iodeto de tosilo foram determinados em reacções de competição (1) entre pares de estirenos e fenilacetilenos (com o mesmo substituinte)



(1)

X = H, *p*-Me, *p*-Cl e *m*-NO_2

sendo as reactividades k_E/k_A calculadas pela expressão (2)

$$k_E/k_A \doteq \frac{\log \frac{|EX|_0}{|EX|}}{\log \frac{|AX|_0}{|AX|}} \qquad (2)$$

em que $|EX|_0$ e $|EX|$ são as concentrações de estireno substituído no início e em qualquer instante posterior, respectivamente, e semelhantemente para o fenilacetileno correspondente, $|AX|$.

Julgou-se ser possível usar esta expressão no cálculo de reactividades relativas (k_E/k_A) de estirenos e acetilenos em competição, uma vez que também foi possível usar expressões idênticas nas determinações de reactividades relativas de adição de iodetos de sulfonilo, tanto entre pares de estirenos (k_{EX}/k_E) como entre pares de fenilacetilenos (k_{AX}/k_A) em competição.

A possibilidade de ocorrerem reacções de polimerização dos estirenos é pequena devido à rapidez dos processos de remoção de iodo dos iodetos por radicais tipo benzilo[183].

Uma vez que as análises são pouco precisas, as reactividades relativas assim calculadas devem ser tomadas com reserva, dando unicamente uma ideia da grandeza relativa das reactividades das ligações duplas e triplas na adição de radicais sulfonilo.

7.2 - Resumo dos resultados. Conclusões

Na Tabela 7.1 apresentam-se os resultados obtidos para as reactividades relativas (k_{EX}/k_{AX}) de estirenos e acetilenos análogos, na adição de iodetos de tosilo, em tetracloreto de carbono a 25°C.

Tabela 7.1 - Reactividades relativas k_{EX}/k_{AX} (CCl_4, 25°)

X	k_{EX}/k_{AX}
H	7,53±1,30 (17%)
p-CH_3	3,92±0,76 (19%)
p-Cl	2,93±0,56 (17%)
m-NO_2	8,34±2,68 (32%)

Estes resultados mostram que qualquer que seja o grupo introduzido no anel do estireno e do respectivo acetileno, os estirenos são sempre mais reactivos que os acetilenos. Verifica-se, também, uma anormal dispersão de resultados nas reacções em que há a intervenção de grupos nitro.

À luz da teoria das orbitais fronteira era de esperar esta maior reactividade das olefinas, uma vez que os radicais sulfonilo são electrófilos e a interacção dominante é entre a SOMO do radical e as HOMOs das olefinas e dos acetilenos. Sendo a energia das HOMOs das olefinas mais elevada que a energia das HOMOs dos acetilenos[49, 50] aquelas devem ser mais reactivas do que estas porque conduzem a maiores energias de estabilização.

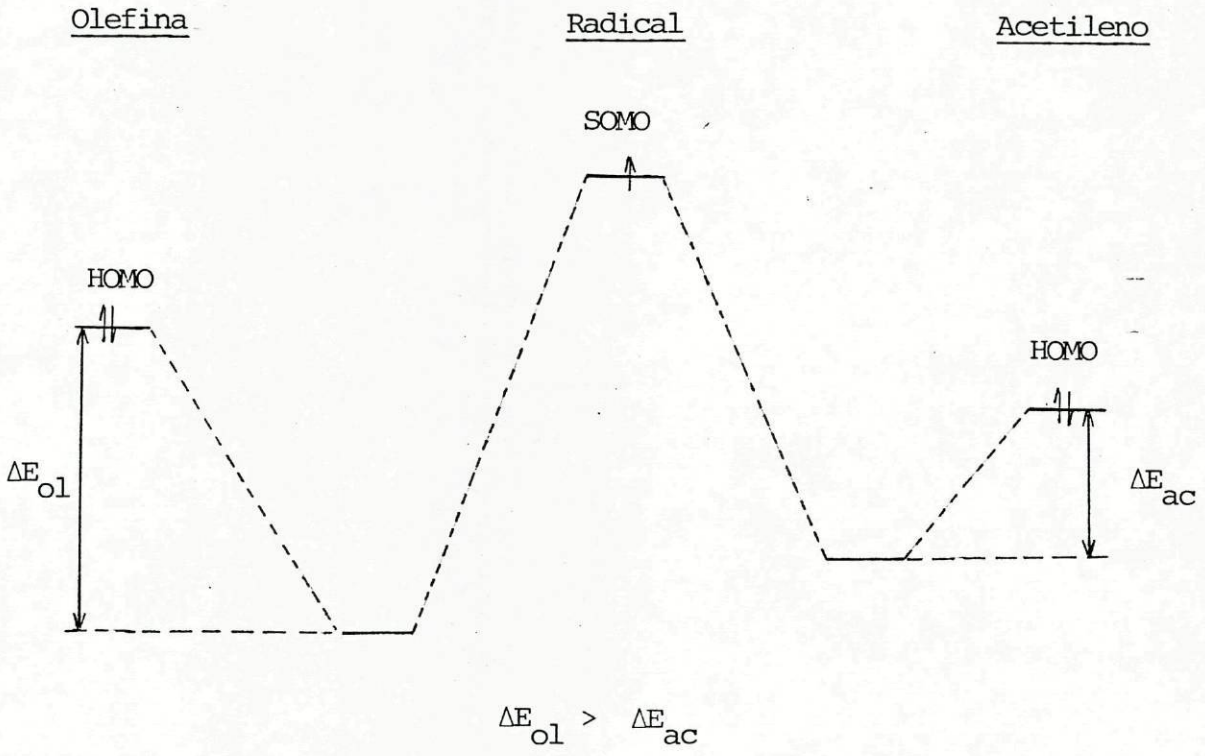


Figura 7.1 - Interacção das HOMOs da olefina e do acetileno com a SOMO do radical electrófilo

No entanto, considerações deste tipo, unicamente baseadas na energia relativa das orbitais fronteira das olefinas e dos acetilenos podem conduzir a previsões erradas como sucede nas adições heterolíticas nucleófilas em que os acetilenos são mais reactivos devido a alterações das energias das LUMOs como resultado de deformações moleculares. Nas adições homolíticas de radicais alquilo, estas diferenças parecem ser menos importantes,

sendo possível fazer previsões baseadas unicamente nas energias das orbitais fronteira (vide cap. 1.3.5.2).

Que se passará nas adições de radicais sulfonilo?

7.3 - Pormenores experimentais

7.3.1 - Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas

As reacções de competição foram efectuadas como se descreveu em 4.6.1. A concentração mínima dos estirenos e dos acetilenos em competição, bem como a do iodeto de tosilo, foi de cerca de 0,1M. Utilizaram-se 2,00mL de solução padrão nas competições entre estireno/fenilacetileno (E/A) e de *m*-nitroestireno/*m*-nitrofenilacetileno (*m*NE/*m*NA); massa de iodeto de tosilo adicionada ≈60mg. Nas competições entre *p*-metilestireno/*p*-metilfenilacetileno (ME/MA) e entre *p*-cloroestireno/*p*-clorofenilacetileno (CE/CA) utilizaram-se 5,00mL de solução padrão e cerca de 140mg de iodeto de tosilo. O tempo de irradiação, para todas as reacções de competição, foi de 10 minutos.

A análise cromatográfica foi realizada como se descreveu em 4.6.2 e as respectivas condições de análise apresentam-se na Tabela 7.6 (pág.

As reactividades relativas foram determinadas aplicando a expressão (2), como está descrito em 4.6.3.

7.3.2 - Adição de iodeto de tosilo

7.3.2.1 - Competição entre estireno (E) e fenilacetileno (A)

Tabela 7.2 - Massas de A, de E e reactividades relativas, k_E/k_A (CCl_4, 25°C)

Nº	A		E		k_E/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	24,54	(0,24)	25,98	(0,25)	9,30
2	28,74	(0,28)	43,39	(0,42)	7,12
3	45,16	(0,44)	20,94	(0,20)	7,72
4	49,80	(0,49)	47,26	(0,45)	5,64
5	21,17	(0,21)	21,07	(0,20)	7,69
6	49,51	(0,49)	42,06	(0,40)	8,17
7	23,98	(0,24)	23,13	(0,22)	7,06
8	24,93	(0,24)	45,23	(0,43)	5,91
9	55,53	(0,54)	22,82	(0,22)	9,37

k_E/k_A = 7,53±1,30 (17%)

7.3.2.2 - Competição entre *p*-metilestireno (ME) e *p*-metilfenilacetileno (MA)

Tabela 7.3 - Massa de MA, de ME e reactividades relativas, k_{ME}/k_{MA} (CCl_4, 25°C)

Nº	MA		ME		k_{ME}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	62,16	(0,54)	52,11	(0,44)	3,43
2	129,53	(1,12)	56,75	(0,48)	5,19
3	61,04	(0,53)	122,60	(1,04)	3,00
4	127,04	(1,10)	63,20	(0,54)	4,24
5	109,87	(0,95)	104,82)	(0,89)	3,38
6	152,80	(1,32)	54,05	(0,46)	4,79
7	67,57	(0,51)	53,99	(0,46)	3,70
8	66,50	(0,50)	130,86	(1,11)	3,60

k_{ME}/k_{MA} = 3,92±0,76 (19%)

7.3.2.3 - Competição entre *p*-cloroestireno (CE) e *p*-clorofenilacetileno (CA)

Tabela 7.4 - Massa de CA, de CE e reactividades relativas, k_{CE}/k_{CA} (CCl_4, 25°C)

Nº	CA		CE		k_{CE}/k_{CA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	141,34	(1,04)	144,10	(1,04)	2,45
2	68,47	(0,50)	136,06	(0,98)	3,87
3	138,86	(1,02)	73,26	(0,53)	2,28
4	69,50	(0,51)	66,71	(0,48)	3,13
5	68,12	(0,50)	141,22	(1,02)	2,93
6	138,40	(1,01)	73,29	(0,53)	2,94

k_{CE}/k_{CA} = 2,93±0,56 (19%)

7.3.2.4 - Competição entre *m*-nitroestireno (*m*NE) e *m*-nitrofenilacetileno (*m*NA)

Tabela 7.5 - Massa de *m*NA, de *m*NE e reactividades relativas, k_{mNE}/k_{mNA} (CCl_4, 25°C)

Nº	*m*NA		*m*NE		k_{mNE}/k_{mNA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	35,99	(0,24)	36,34	(0,24)	11,3
2	63,71	(0,43)	30,61	(0,21)	8,51
3	67,34	(0,46)	57,92	(0,39)	8,09
4	28,44	(0,19)	24,97	(0,17)	4,44
5	36,10	(0,25)	61,00	(0,41)	8,93
6	66,45	(0,45)	30,53	(0,20)	12,6
7	26,78	(0,18)	29,65	(0,20)	4,54
8	28,34	(0,19)	67,26	(0,45)	8,69
9	60,19	(0,40)	28,27	(0,19)	7,96

k_{mNE}/k_{mNA} = 8,34±2,68 (32%)

7.3.3 - Condições de análise cromatográfica

Na Tabela 7.6 estão resumidas as condições de análise cromatográfica e o padrão interno utilizado nas várias reacções de competição.

Tabela 7.6 - Condições de análise cromatográfica e padrão interno

	A + E	MA + ME	CA + CE	*m*NA + *m*NE
Coluna	15% MS 200/50 Silicone, Universal, 85/100 mesh, 5' × $\frac{1}{8}$" SS	10% Carbowax 20M Chrom W. 60/80 mesh, 5' × $\frac{1}{8}$" SS	3% SE-30, AW-DMCS 100/120 mesh, 5' × $\frac{1}{8}$" SS	A mesma que em A + E
Temperatura	80°C	80°C (4 min) 80°C → 100°C; 10°C/min	65°C	145°C
Caudal de azoto	30mL/min	30mL/min	30mL/min	30mL/min
Volume injectado	1 µL	1 µL	1 µL	1 µL
Padrão interno	1,0g/100mL CB/CCl_4	1,0g/100mL CB/CCl_4	1,2g/100mL BB/CCl_4	1,0g/100ml BCB/CCl_4
Tempo de retenção (min)	CB - 5,7 A - 7,4 E - 8,6	CB - 4,6 ME - 7,7 MA - 11,3	BB - 1,8 CA - 6,0 CE - 7,6	BCB - 4,3 *m*NA - 8,1 *m*NE - 10,0

CB - Clorobenzeno

8 - PREPARAÇÃO DE REAGENTES

8.1 - Fenilacetilenos substituídos

8.1.1 - Fenilacetileno, *p*-metoxifenilacetileno, *p*-clorofenilacetileno e *m*-nitrofenilacetileno

Estes fenilacetilenos foram preparados por desidrobromação dos respectivos β-bromoestirenos. Estes foram obtidos por eliminação *trans* (do grupo carboxílico e do bromo) dos derivados dibromados dos ácidos cinâmicos, que por sua vez foram preparados por bromação dos ácidos cinâmicos (obtidos por condensação dos respectivos benzaldeídos com ácido malônico na presença de piridina)

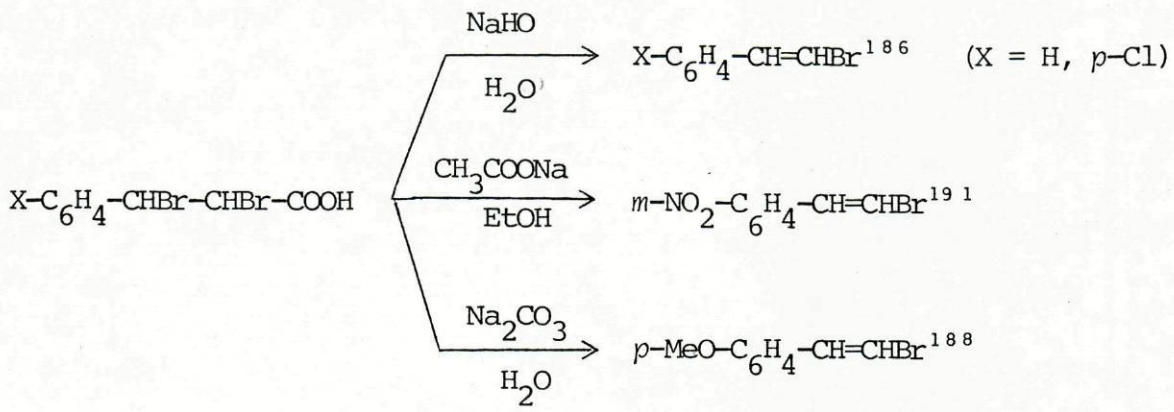
$$X\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow[EtOH]{C_5H_5N} X\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + CO_2 + H_2O \qquad (1)$$

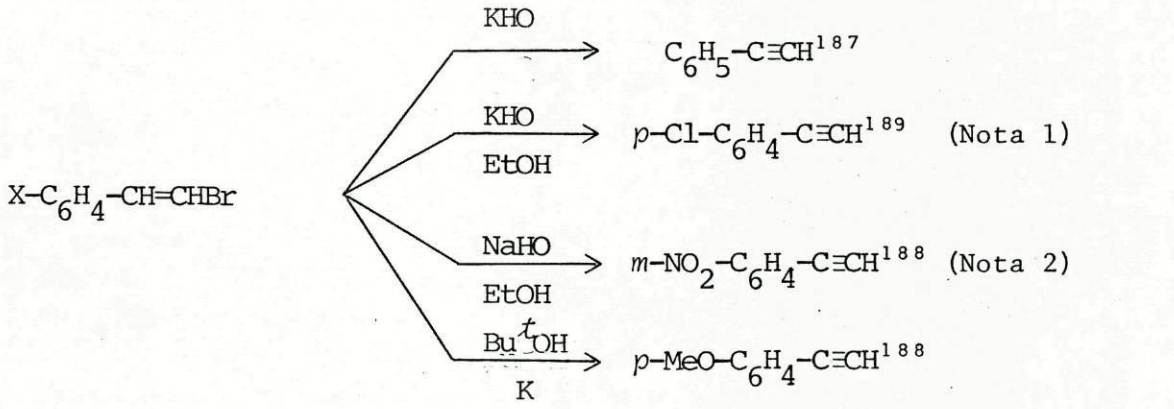
(X = H, *p*-Meo, *p*-Cl e *m*-NO_2)

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} X\text{-}C_6H_4\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}COOH^{185} \quad (X = H, p\text{-}Cl)$$

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \xrightarrow[CH_3COOH]{Br_2} m\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}COOH^{190} \qquad (2)$$

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \xrightarrow[CHCl_3]{Br_2} p\text{-}MeO\text{-}C_6H_4\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}COOH^{188}$$





Na Tabela seguinte apresentam-se os rendimentos (calculados com base no benzaldeído respectivo), as referências bibliográficas e os p.f. ou p.e. dos vários fenilacetilenos.

NOTA 1 - O *p*-clorofenilacetileno foi preparado como o *p*-bromofenilacetileno[189]. A mistura dos reagentes refluxou durante 3h e esteve 48h à temperatura ambiente, com agitação. Por adição de água e gelo formou-se um sólido escuro, de baixo p.f., que se separou por filtração e foi seco no excicador. Este composto foi purificado por destilação sob pressão reduzida, originando o *p*-clorofenilacetileno.

NOTA 2 - Após a adição da mistura em reacção em gelo e água, em lugar de se separar o sólido de baixo p.f. por filtração[188] a camada orgânica foi extraída com éter e seca ($CaCl_2$). Removeu-se o éter e obteve-se o *m*-nitrofenilacetileno.

Tabela 8.1 - Rendimentos, p.f. (ou p.e.) dos vários fenilacetilenos, $X-C_6H_4-C\equiv CH$

X	p.f. (^{0}C)	p.e. (^{0}C)	R(%)	Lit.
H	----------	142-146 (142-144)[187]	15	184,185,186,187
p-MeO	----------	44-48/0,4mm (90-95/10mm)[188]	14	184,188
p-Cl	43-43,5 (43,5-44)[188]	38-40/0,5mm (62-63/13mm)[188]	15	184,185,186,189
m-NO_2	27 (27)[188]	---------	7	184,190,191,188

Estes fenilacetilenos foram conservados a -15^{0}C, ao abrigo da luz.

8.1.2 - *p*-Metilfenilacetileno

O *p*-metilfenilacetileno foi preparado a partir da *p*-metilacetofenona, segundo T.L. Jacobs[189]. A *p*-metilacetofenona foi obtida por acilação (Friedel-Grafts[192]) do tolueno, com anidrido acético. Obtiveram-se 41g de *p*-metilfenilacetileno, (7%) com p.e. 22^{0}C/0,5mm (lit[192] p.e. 79-82^{0}C/31-33mm).

8.1.3 - *p*-Nitrofenilacetileno

O *p*-nitrofenilacetileno foi preparado a partir da nitração do cinamato de etilo[193] (obtido por esterificação do ácido cinâmico[194], Nota 3) seguida de hidrólise para obter o ácido *p*-nitrocinâmico[195], que foi em seguida dibromado[190]. Este, por uma *trans* eliminação, originou o *p*-nitro-β-bromoestireno[191], que por desidrobromação conduziu a *p*-nitrofenilacetileno[196] (3,9g, 3%). Cristalizado de metanol apresentou p.f. = 147-149^{0}C (lit[196] 148-149^{0}C)

NOTA 3 - O cinamato de etilo foi preparado como o benzoato de metilo[194]

8.2 - Estirenos substituídos

8.2.1 - *p*-Cloroestireno

Este estireno obteve-se por descarboxilação do ácido *p*-clorocinâmico em quinolina na presença de cobre[197]. O ácido *p*-clorocinâmico[184] sintetizou-se por condensação do *p*-clorobenzaldeído com o ácido malónico na presença de um pouco de piridina. O *p*-cloroestireno foi destilado (p.e. 39,5°C/0,3mm, lit[197] p.e. 60-62°C/6,5mm) e conservado, a -15°C, ao abrigo da luz. Rendimento: 24%.

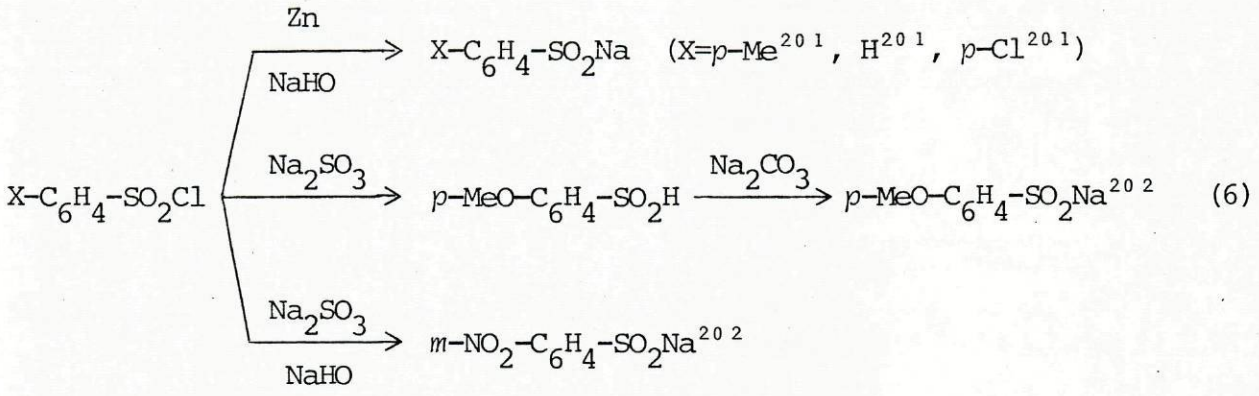
8.2.2 - *m*-Nitroestireno

Esta olefina foi preparada por descarboxilação do ácido *m*-nitrocinâmico[184], tendo este sido obtido por condensação do ácido malónico com o *m*-nitrobenzaldeído[184]. O *m*-nitroestireno foi purificado por destilação (p.e. 79°C/0,3mm, lit[184] p.e. 90-96°C/3,5mm) e guardado ao abrigo da luz, a -15°C. Rendimento: 32%.

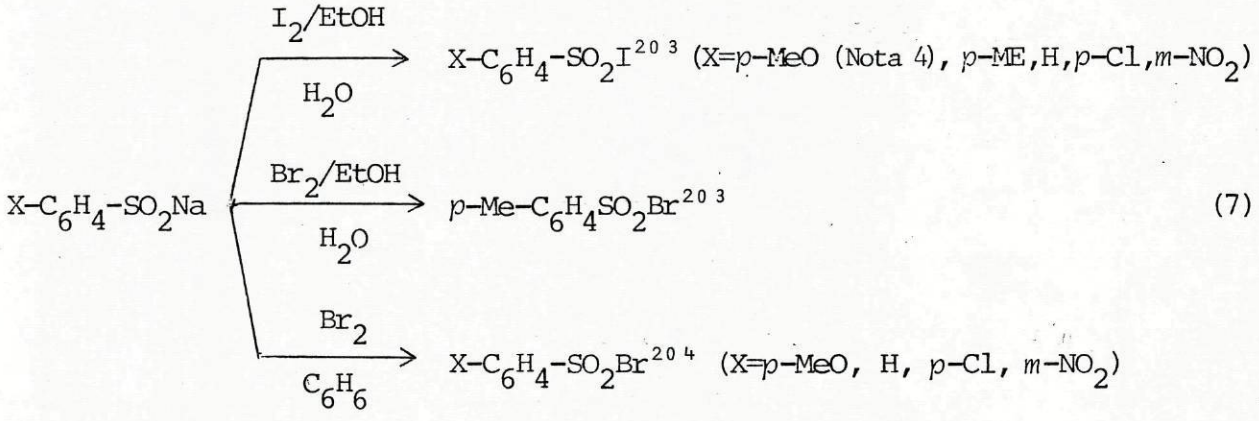
8.3 - Iodetos e brometos de benzenossulfonilo substituídos

Estes halogenetos foram genéricamente preparados por adição de bromo ou iodo a soluções dos arenossulfinatos de sódio apropriados. Estes (excepto o *p*-metoxibenzenossulfinato de sódio) foram obtidos dos respectivos cloretos de arenossulfonilo, que por sua vez foram preparados por reacção do ácido clorossulfónico com benzenos substituídos. O *p*-metoxibenzenossulfinato de sódio foi obtido a partir do ácido *p*-metoxibenzenossulfínico que se preparou a partir do respectivo cloreto de benzenossulfonilo

$$Cl\text{-}SO_3H + X\text{-}C_6H_5 \longrightarrow X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl \quad (X=p\text{-}MeO^{138}, H^{199}, m\text{-}NO_2^{200}) \qquad (5)$$



(6)



(7)

NOTA 4 - Não foi possível isolar o iodeto de *p*-metoxibenzenossulfonilo devido à sua rápida decomposição no estado sólido; foi extraído da solução aquosa com tetracloreto de carbono e usado em solução.

9 - ORIGEM, CARACTERÍSTICAS E PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES

Reagente (nome comercial)	Origem	Características	Obs.
Acetato de sódio	MB	Hidratado	USP
Acetonitrilo	Merck	PA	USP
Ácido clorossulfónico	Merck	Puro	USP
Ácido malónico	KL	p.f. 135-136°C	USP
Água deuterada	Merck	Grau de deuteração 99,75%	USP
Alumina	MB	Para cromatografia	
Anidrido acético	Merck	Puro	USP
Anisol	BDH	p.e. 152-156°C	D
Azoto	AL		
Benzaldeído	Merck	Puro	
Benzeno	BDH	PA	SD
Bromo	Merck	PA	USP
Bromobenzeno	BDH	p.e. 154-158°C	USP
p-Bromoclorobenzeno	KL	Puro	USP
Bronze de cobre	KL		USP
Carbonato de sódio	CE	Puro	USP
Cicloexeno	BDH	p.e. 82-85°C	USP
Cloreto de cálcio	BDH	Anidro	USP
Cloreto de *p*-clorobenzenossulfonilo	A	p.f. 50-52°C	USP
Cloreto de *p*-toluenossulfonilo	BDH	p.f. 66-70°C	R(Éter de petróleo)
p-Clorobenzaldeído	Merck	Puro	USP
Clorobenzeno	BDH	p.e. 130-133°C	USP
Clorofórmio	CE	Puro	USP
p-Diclorobenzeno	KL	p.f. 53-54°C	USP
Dioxano	CE	Puro	USP
Estireno	BDH	p.e. 37-38°C/10mm	DD
Hidroquinona	MB	p.f. > 173°C	USP
Hidróxido de potássio	BDH	Puro	

Reagente (nome comercial)	Origem	Características	Obs.
Hidróxido de sódio	BDH	Puro	
Iodo	Merck	Ressublimado PA	USP
Metabissulfito de sódio	MB		USP
p-Metilestireno	KL	p.e. 63°C/20mm	DD
p-Metilnitrobenzeno	BDH	p.f. 52-53°C	R EtOH
p-Metoxibenzaldeído	BDH	Puro	USP
m-Nitrobenzaldeido	KL	p.e. 54-56°C	USP
Nitrobenzeno	Merck	Puro	USP
Nitrometano	MB	p.e. 100-103°C	D
Pentacloreto de fósforo	BDH	PA	USP
Pentóxido de fósforo	Merck	Anidro	USP
Piridina	CE	Puro	USP
Potássio metálico	BDH		
Quinolina	BDH	p.e. 235-239°C	D
Sódio metálico	BDH		
Sulfato de Magnésio	BDH	Anidro	USP
Sulfito de sódio	MB	Com água	USP
Tetracloreto de carbono	BDH	PA, Puro	SD
Tolueno	MB	p.e. 110-111°C	USP
Tricloreto de alumínio	Merck	Anidro	USP
Trietilamina	BDH	Puro	USP
Zinco	CE	Pó	USP

NOTAS:

A - Aldrich Chem. Company
AL - Ar Líquido
BDH - British Drug House
CE - Carlo Erba
D - Destilado
DD - Bidestilado
KL - Koch Light Lab
MB - May & Baker Ltd
R - Recristalizado
SD - Seco e destilado
USP - Usado sem purificação

10 - NOTAS SOBRE ESPECTROMETRIA, CROMATOGRAFIA EM FASE GOSOSA 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^{0}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. Três dos espectros foram realizados num espectrómetro Bruker, modelo CXP 300, do Complexo Interdisciplinar da Universidade Técnica de Lisboa.*

As análises cromatográficas foram realizadas num cromatógrafo de fase gasosa Varian, modelo 3 700, munido com detector de ionização de chama de hidrogénio. As bandas cromatográficas foram registadas num registador Varian, modelo 9 176, e as suas áreas medidas com um integrador electrónico Perkin-Elmer M-2.

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.

---

*Agradecemos ao Engº Matos toda a assistência que nos dispensou.

B I B L I O G R A F I A

1 - M.S. Kharasch, E.V. Jensen e W.H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1100

2 - E.I. Heiba e R.M. Dessau, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 3837

3 - M.S. Kharasch e F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 55, 2468

4 - D.H. Hey e W.A. Waters, *Chem. Rev.*, 1937, 21, 202

5 - M.S. Kharasch, F.R. Mayo e H. Engelmann, *J. Org. Chem.*, 1939, 2, 288

6 - F.R. Mayo e C. Walling, *Chem.Rev.*, 1940, 27, 373

7 - (a) R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2504;
(b) 1953, 3565;
(c) R.N. Haszeldine e B.R. Steele, *idem*, 1957, 2193

8 - J.I.G. Cadogan e D.H. Hey, *Quart. Rev.*, 1954, 8, 308

9 - (a) J.M. Tedder e J.C. Walton, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 420
(b) *Trans Faraday Soc.*, 1966, 62, 1859

10 - J.N. Cape, A.C. Greig, J.M. Tedder e J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1975, 71 592

11 - D.S. Ashton, D.J. Shand, J.M. Tedder e J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1975, 320

12 - H.C. Low, J.M. Tedder e J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1976, 72, 1707

13 - J.M. Tedder e J.C. Walton, *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 183

14 - J.M. Tedder e J.C. Walton, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1978, 16, 51

15 - I. Paterson, J.M. Tedder e J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1978, 881

16 - J.M. Tedder e J.C. Walton, *Tetrahedron*, 1980, 36, 701

17 - J.M. Tedder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 401

18 - D. Clarck, D.T. Scanlan e J.C. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, 55, 102

19 - S. Nagase e C.W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2544

20 - A. Citterio, F. Minisci e E. Vismara, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 81

21 - C. Rüchardt, em "Topics in Current Chemistry", ed., Spinger-Verlag Berlin Heidelberg, 1980, vol.88, p. 1

22 - R.R. Getty, J.A. Kerr e A.F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1360

23 - J.I.G. Cadogan e I.H. Sadler, *J. Chem. Soc. B*, 1966, 1191

24 - M. Szwarc e J.H Binks "Theoretical Organic Chemistry" Kekule Symposium, 1958, ed. Butherworth Scientibic Publications, London, 1958

25 - D.C. Nonhebel e J.C. Walton, "Free Radical Chemistry,ed. Cambridge University Press, 1974, p. 195

26 - R.W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", ed. J. Wiley & Sons, 1967, p. 305

27 - B. Giese e W. Zwich, *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 66

28 - O. Ito e M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101,1815.

29 - J.A. Howard em "Free Radicals" ed. J.K. Kochi, J. Wiley & Sons, New York, 1973, Vol. II, p. 3

30 - C. Walling, E.R Briggs, K.B Wolfstirn e F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1537

31 - R.A. Jackson, *J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2*,1981, 1121

32 - C.M.M.S. Corrêa e W.A. Waters, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, 1575

33 - C.M.M.S. Corrêa, M.A. Oliveira, M.D. Fleming e M.P. Gonçalves, *Rev. Port. Quim.*, 1973, 15, 100

34 - O. Ito e M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1701

35 - D.F. Church e G.Y. Gleicher, *J. Org. Chem.*, 1975, 40 , 536

36 - O. Ito e M. Matsuda, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 2261

37 - G. Henri-Rousseau e F. Texier, *J. Chem. Educt.*, 1978, 55, 437

38 - B. Giese, *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.*, 1977, 16, 125

39 - B. Giese e J. Meixner, *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 154

40 - B. Yiese, *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.*, 1976, 15, 173

41 - P.I. Abell em "Comprehensive Chemical Kinetics" ed. C.H. Bamford e C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1976, Vol. 18, p. 111

42 - M. Julia em "Chemistry of Acetylenes" ed. H.G. Viehe. Marcel Dekker, New York, 1969, p. 335

43 - M.S. Kharasch, J.J. Jerome e W.H. Urry, *J. Org. Chem.*, 1950, 15, 966

44 - K.W. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4681

45 - M. Gazith e M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 3339

46 - G.E. Owen, Jr., J.M. Pearson e M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 1722

47 - El. Sorreni, J.M. Tedder e J.C. Walton, 4th EUCHEM Conference on Organic Free Radicals, Cirencester, 1979.

48 - S. Nagase e C.W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4513

49 - R.W. Strozier, P. Caramella e K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1340

50 - K.N. Houk em "Frontier of Free Radical Chemistry", ed. W.A. Pryor, Academic Prees, New York, 1980, p. 43

51 - B. Giese e S. Lachhein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 768

52 - L.A. Singer em "Selective Organic Transformations", ed. J. Wiley & Sons, 1972, Vol. 2, p. 239

53 - L.A. Singer e N.P. Kong, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 2089; *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5213

54 - J.E. Bennett e J.A. Howard, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 9, 460

55 - G.W. Neilson e M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1973, 1405

56 - R.M. Kopchik e J.A. Kampmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6733

57 - R.W. Fessenden e R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 2147

58 - C.V. Pittman,Jr., L.D. Kispert e T.B. Patterson,Jr., *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 494

59 - P.S. Skell e R.G. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5997

60 - P.S. Skell e R.G. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1559

61 - R. Benkeser, M.L. Burrous, L.E. Nelson e J.V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4385

62 - A.A. Oswald, K. Griesbaum, B.E. Hudson,Jr. e J.M. Bregman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2877

63 - J.A. Kampmeier e G. Chen, *J. Am. Chem.Soc.*, 1965, 87, 2608

64 - L.A. Singer e N.P. Kong, *J. Am. Chem. Soc.*, 167, 89, 6805

65 - E.I. Heiba e R.M. Dessau, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3772

66 - D.K. Wedegaertner, R.M. Kopchik e J.A. Kampmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6890

67 - M.S. Liu, S. Soloway, D.K. Wedegaertner e J.A. Kampmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6809

68 - R.G. Gui, S. Coussins, D.M. Farmer, A.D. Henderson e C.L. Wilson, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1839

69 - R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3037

70 - K. Leedham e R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1634

71 - R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1953, 922

72 - J.K. Hoffman, *C.A.*, 1968, 66, 75668

73 - N.F. Cywinski, *C.A.*, 1964, 61, 2969

74 - J.S. Bradshaw, R.D. Knudsen e W.W. Parish, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 529

75 - C. Gardrat, E. Montaudon e R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, 88, 677

76 - E. Elad e G. Friedman, *J. Chem. Soc. C*, 1970, 893

77 - J.C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 5314

78 - A.T. Blomquist e J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, 1958, 23, 551

79 - F.W. Stacey e J.E. Harris,Jr., *Org. React.*, 1963, 13, 187

80 - K. Griesbaum, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1970, 9, 273

81 - G. Levesque e A. Mahjour, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2247

82 - F.N. Stacey e J. F. Harris,Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 963

83 - M.S. Kharasch , J.C. McNab e M.C. McNab, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2463

84 - P.L. Harris e J.C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1572

85 - C.A. Young, R.R. Vogt e J.A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1806

86 - F.W. Stacey e J.F. Harris,Jr., *Org. React.*, 1963, 13, 158

87 - M.L. Poutsma e J.L. Kartch, *Tetrahedron*, 1966, 22, 2167

88 - D.F. Shellhamer e M.L. Oakes, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 1317

89 - V.L. Heasley, D.F. Shellhamen, L.E. Heasley e D.B. Yaeger, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 4649

90 - J.P. Freemann e W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 1712

91 - A.G. Sherwood e N.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3506

92 - G.N. Sausen e A.L. Logothetis, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 2261

93 - R.A. Benkeser e R.A. Hickner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5298

94 - R.N. Haszeldine, C.R. Pool e A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 2293

95 - C. Walling e G. El. Tahawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 848

96 - M.M. Rauhut, H.A. Currier, A.M. Semsel e V.P. Wystrach, *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 5138

97 - W.P. Neumann, R. Sommer, *Ann.*, 1964, 675, 10

98 - M. Matsuda, M. Iino, T. Hirayama e T. Miyashita, *Macromolecules*, 1972, 5, 240

99 - M. Iino, K. Seki e M. Matsuda, *J. Polym. Sci.*, 1972, 10, 2993

100 - C.M.M.S. Corrêa e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. C*, 1968, 1874

101 - M.S. Kharasch e R.A. Mosher, *J. Org. Chem.*, 1952, 17, 453

102 - M. Nakai, N. Furukawa, S. Oae e T. Nakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 1117

103 - M. Kobayashi, K. Tanaka e H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 2906

104 - M. Kobayashi, S. Juji e H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 2039

105 - A. Horowitz e L.A. Rapbenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 10

106 - A.G. Davies e B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 626

107 - B.C. Gilbert, R.O.C. Norman e R.C. Sealy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1975, 308

108 - P.B. Ayscough, K.J. Ivin e J.H. O'Donnell, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 1110

109 - P.B. Ayscough, K.J. Ivin e J.H. O'Donnell, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 71

110 - M. McMillan e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. B*, 1961, 422

111 - R.W. Fessenden e R.H. Shculer, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 2704

112 - W.T. Dixon e R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4857

113 - L.A. Singer e J. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 4894

114 - C. Chatgilialoğlu, B.C. Gilbert e R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1979, 770

115 - H.H. Thol, O. Ito, M. Iino e M. Matsuda, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 314

116 - R.J. Boyd, A. Gripta, R.F. Langler, S.P. Lownie e J.A. Pincock, *Can. J. Chem.*, 1980, 58, 331

117 - S.W. Benson, *Chem. Rev.*, 1978, 78, 23

118 - T. Kawamura, P.J. Krusic e J.K. Kochi, *Tetrahedron Lett*, 1972, 4075

119 - J.M. Squire e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2068

120 - P.S. Skell, R.C. Woodworth e J.H. McNamara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 1253

121 - S.J. Cristol e P.I. Davies, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 1282

122 - M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4962

123 - J.L. Kice e N.E. Pawlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 4898

124 - C.G. Overberger e A.J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82,108

125 - J.L. Kice e R.S. Gabrielsen, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 1004

126 - J. Degani, S. Ghersetti e A. Tundo, *Ann. Chim. (Italy)*, 1961, 51, 461

127 - C. Chatgilialoglu, B. Gilbert e B. Gill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1980, 1141

128 - M. Yoshida, M. Furuta e M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 2356

129 - R.M. Topping e N. Kharash, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 4353

130 - F. Freeman, C.N. Angeletakis, W.J. Pietro e W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1161

131 - J.L. Kice e N.A. Faustritsky, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 114

132 - C.M.M.S. Corrêa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 1519

133 - J. Brokken, Zijp e H.V. Bogaert, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 249

134 - K.C. Seifert e F. Gerhalt, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 829

135 - C.M.M.S. Corrêa, A.S. Lindsay e W.A. Walters, *J. Chem. Soc. C*, 1968, 1872

136 - C.M.M.S. Corrêa e W.A. Waters, *J. Chem. Soc. C*, 1968, 1880

137 - L. Benati, C.M. Camaggi e O. Zanardi, *J. Chem. Soc.*, 1972, 2817

138 - M.S. Kharasch e A.F. Zavist, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 964

139 - P.S. Skell e J.H. McNamara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 85

140 - C. Walling "Freee Radicals in Solution" ed. J. Wiley & Sons, New York, 1957, p. 223-228

141 - W.E. Truce e C.T. Goralski, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 2536

142 - A. Orochov, M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem. Soc. B*, 1969, 255

143 - A. OrochoV, M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 1000

144 - M. Asscher e D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1887

145 - M. Iino, H.H. Thoi, S. Shioya e M. Matsuda, *Macromolecules*, 1979, 12, 160

146 - Y. Takahara, M. Iino e M. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, 49, 2268

147 - W.E. Truce e G.C. Wolf, *Chem. Comm.*, 1969, 150

148 - A. Byrd e M.C. Casério, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 3881

149 - W.E. Truce, D.L. Heuring e G.C. Wolf, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 238

150 - Y. Amiel, Second Organic Sulphur Symposium, Groninger, Netherlands, 1966.

151 - W.E. Truce e G.C. Wolf, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 1727

152 - W.E. Truce, C.T. Goralski, L.W. Christensen e R.H. Baury, *J. Org. Chem.*, 35, 4217

153 - Y. Amiel, *J. Org. Chem.*, (a) 1971, 36, 3691; (b) 1971, 36, 3697

154 - Y. Amiel, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3867

155 - J.R. Dyer, "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", Ed. Edgar Blücher Lda., São Paulo, 1969

156 - L.M. Jackman e S. Sternhell, "Aplication of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", ed. Permagon Press, 1969

157 - E.O. Bishop em "Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", ed. D.W. Mathieson, Academic Press, London, 4º edição, 1969, p. 61 a 127

158 - L.J. Bellamy, "The Infra-Red Spectro of Complex Molecules", ed. Methuen & Co, London, 4º edição, 1964

159 - V.J. Kowalewski e D.G. Kowalewski, *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 266

160 - C.M.M.S. Corrêa, "Reacções de Radicais Sulfonilo", Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências do Porto, Porto 1967.

161 - H. Steinmetz e R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 4141

162 - C.M.M.S. Corrêa e M.A. Oliveira, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983, 711

163 - C.M.M.S. Corrêa e M.A. Oliveira, resultados não publicados

164 - C. Walling e W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1144 e referências 13, 23, 32, 33, 35 e 146

165 - W.H. Davies,Jr., W.A. Pryor, *J. Chem. Educt.*, 1976, 53, 285

166 - C.D. Jonhson, "The Hammett Equation" ed. University Press Cambridge, 1973

167 - G.A. Russell, R.C. Williamson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2357

168 - L.M. Stock e H.C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1963, 1, 89

169 - O. Ito e M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5871

170 - E.S. Huyser em "Advances in Free Radical Chemistry", ed. G.H. Williams Academic Press, New York, 1965, Vol. I, p. 77

171 - J.C. Martin em "Free Radicals", ed. J.K. Kochi, J. Wiley & Sons, New York, 1973, Vol. II, p. 493

172 - G.A. Russell, *J.Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 4987

173 - C. Walling e P. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2333

174 - E.S. Huyser e L. Kim, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 618

175 - J.D. Bacha e J.K. Kochi, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 3272

176 - C. Walling e P. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 3368

177 - O. Ito e M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 568

178 - M. Kamachi em "Advances in Polymer Science" ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981, Vol. 38, p. 56

179 - L. Xingy, X. Tianfei, Y. Xiangshan, W. Chengjin e J. Xikin, *Sci. Sinica*, 1981, 24, 943

180 - S.Y. Atto, J.M. Tedder e J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983, 629

181 - M. Auriel e E. de Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 7433

182 - C. Reichardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 98-110

183 - C.M.M.S. Corrêa, "Fenómenos Polares em Reacções Homolíticas - Radicais Sulfonilo", Porto 1971 e referências 32 e 33

184 - R.H. Wiley e N.R. Smith em "Organic Shnthesis", Coll. Vol. IV, J. Wiley & Sons, New York, 1962, p. 731

185 - C.P. Krimmel, L.E. Thielen, E.A. Brown e W.J. Heidtike em "Organic Synthesis", Coll. Vol. IV, J. Wiley & Sons, New York, 1962, p. 961

186 - E. Grovenstein, Jr., e D.E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2639

187 - J.C. Hessler, "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, J. Wiley & Sons, New York, 1962, p. 438

188 - A.D. Allen e C.D. Cook, *Can. J. Chem.*, 1963, 41, 1084

189 - T.L. Jacobs, "Organic Reaction", ed. J. Wiley, New York, 1949, Vol. 5, p. 50

190 - E.R. Trumbull, R.T. Finn, K.M. Ibne-Rasa e C.K. Sauers, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 2339

191 - S.J. Cristol e W. Norris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 632

192 - A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., New York, 1956, 3ª. edição, p. 730

193 - E.D. Bergmann, S. Berkovic e R. Ikan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 6037

194 - A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., New York, 1956, 3ª. edição, p. 781

195 - M.S. Newman e S.H. Merril, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5550

196 - S.J. Cristol, A. Begoon, W. Norris e P.S. Ramey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4558

197 - C. Walling e K.B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 852

198 - M.S. Morgan e L.H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 375

199 - A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., New York, 1956, 3ª. edição, p. 822

200 - M. Pratesé e L. Raffa, *Farmaco Sci. Tec. (Pavia)*, 1946, 1, 21

201 - F.C. Whitmore e F.H. Hamilton em "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, J. Wiley & Sons, New York, 1962, p. 492

202 - S. Krina e H. Sing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 794

203 - Referência 160, p. 193

204 - L.F. Fieser e M. Fieser, "Reagents of Organic Synthesis", ed. J. Wiley & Sons, New York, 1972, Vol. 3, p. 18