

CÉSAR A. NUNES VIANA

BÁRBARA M. DA S. GIGANTE

M. IRENE L. TACO CALADO

Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades
de Lisboa (I. N. I. C.) – Linha de Acção 4

Faculdade de Ciências

Lisboa 2

PORTUGAL

O EFEITO DE CO-SOLVENTES AROMÁTICOS SOBRE VARIAÇÕES MECANÍSTICAS DE PROCESSOS DISSOCIATIVOS IONOGÉNICOS

THE EFFECT OF AROMATIC CO-SOLVENTS ON MECHANISTIC CHANGES OF IONOGENIC DISSOCIATIVE PROCESSES

Em trabalho anterior, relativo ao efeito catalítico de diferentes aniões sobre a hidrólise do cloreto de butilo terciário, mostrava-se o efeito fortemente polarizante deste composto sobre a carga negativa daqueles iões devido, certamente, ao seu elevado momento dipolar ($\mu = 5,5$ Debye) e ao pequeno raio do catião butilo terciário (1,39 Å). Nestas circunstâncias, o ataque nucleofílico dos aniões sobre a parte positiva do par iónico, correspondente ao estado de transição, facilitava a formação de ligações coordenadas, especialmente se o anião era mais nucleofílico do que a água.

Neste trabalho, relativamente às solvólises do cloreto de butilo terciário em misturas para-xileno-metanol e furano-metanol, estuda-se a acção nucleofílica dos co-solventes aromáticos sobre o mesmo reagente.

Os resultados mostram que as solvólises, em misturas bastante ricas em metanol, seguem um mecanismo dissociativo do tipo S_N1 . No entanto, quando se aumenta a fracção molar de p-xileno ou de furano, os resultados cinéticos mostram, claramente, que o mecanismo reaccional passa, rapidamente, de S_N1 a S_N2 . Estes resultados são interpretados em termos de ataque nucleofílico dos electrões- π do co-solvente aromático sobre o radical butilo terciário, com formação de um complexo de transferência de carga.

1. INTRODUÇÃO

São numerosos os trabalhos publicados sobre cinética de reacções ionogénicas em solventes binários (1–4). Em grande parte destes trabalhos, o co-solvente é usado como um diluente do solvente principal, modificando-lhe a sua constante dieléctrica, admitindo-se que, eventualmente, possa, a partir de certa fracção molar, provocar importantes modificações do mecanismo. Esta hipótese foi primeiro levantada por Tommila (5) e nesse sentido têm sido feitos alguns estudos pelos quais se tenta esclarecer, ao nível molecular, o papel do solvente em reacções deste tipo (4–12).

No caso das reacções nucleofílicas em solventes de elevada constante dieléctrica deve ser favorecido um mecanismo S_N1 nas quais o complexo activado terá uma estrutura de par iónico sendo facilitada a separação dos iões e a sua solvatação. Tal processo irá sendo dificultado à medida que a constante dieléctrica diminui e, como consequência, poderão ocorrer mecanismos de transferência de carga electrónica ou observar-se a formação de complexos por ligações de hidrogénio entre substracto e solvente. Nestes últimos casos, o mecanismo reaccional será, essencialmente, S_N2 . Muitas teorias têm sido desenvolvidas sobre os mecanismos possíveis em solventes mistos onde uns consideram o mecanismo S_N1 como um limite de uma série contínua de diferentes tipos de mecanismos S_N2 (13,14); Laidler, de acordo com este ponto de vista, classifica estes mecanismos em $S_N2(1)$ e $S_N2(2)$ conforme as reacções estejam mais próximas de unimoleculares ou bimoleculares (8). Por outro lado, Swain e Langsdorf admitem a não existência duma diferença nítida entre mecanismos S_N1 e S_N2 , definidos por Ingold e colaboradores (15), tendo proposto que não existe uma diferença qualitativa profunda entre os dois mecanismos (16). Deste modo, a posição sobre este assunto é, na essência, uma de duas: a existência de dois mecanismos limites que competem entre si ou a existência de um só mecanismo bimolecular cujas características dependem muito do meio.

São de referir vários trabalhos onde se estudam diferentes tipos de dependências de parâmetros termodinâmicos de activação da composição do solvente, onde, em alguns casos, tem sido evidenciada a reorganização do solvente em redor das moléculas do substracto. Nestes trabalhos tem sido observado que, para certas fracções molares do solvente, os referidos parâmetros apresentam máximos e mínimos, os quais, convenientemente interpretados pelas funções molares de excesso, dão conta dos desvios que as propriedades de uma dada mistura sofrem relativamente à correspondente mistura ideal, à mesma temperatura e pressão (6).

Neste tipo de trabalhos tem sido dedicada relativamente pouca atenção à influência do co-solvente na modificação do mecanismo reaccional como resultado de interpretações específicas substracto-co-solvente. No fundo, corresponde trazer à escala molecular as hipóteses, hoje clássicas, de Tommila (5) e desenvolver mais certas hipóteses lançadas por Swain e Langsdorf (16), ou mesmo por Laidler (8).

Neste trabalho, estudam-se efeitos de diferentes co-solventes aromáticos e não aromáticos em solvólises de cloreto de butilo terciário. Vem ele na sequência de trabalhos anteriores sobre efeitos salinos em metanólises e hidrólises do mesmo reagente, onde se mostrava que, no caso de os aniões dos sais serem bastante nucleofílicos, estes eram fortemente polarizados pelo ião $t\text{-Bu}^+$, observando-se uma reacção bimolecular entre este ião e o referido anião que competia com a reacção de substituição do solvente, (17, 18). No caso presente, aproveitam-se as propriedades nucleofílicas de moléculas aromáticas cujos electrões π possam ser

polarizados, com relativa facilidade, pela parte positiva do complexo activado.

2. EXPERIMENTAL

As reacções solvolíticas estudadas são as seguintes: cloreto de butilo terciário em (i) metanol-p-xileno (ii) metanol-furano; (iii) metanol-tetra-hidrofurano. Em todas elas, as constantes de velocidade foram obtidas a partir da variação de concentração de ácido clorídrico com o tempo pelo método conductimétrico admitindo-se que, na zona de concentração de trabalho, a condutibilidade de ácido clorídrico era linearmente proporcional à sua concentração (concentração máxima 0,01M). A legitimidade desta hipótese é facilmente demonstrável utilizando, por exemplo, uma das seguintes equações de Hartley (19), de Wynne-Jones (20) ou de Schedlovsky (21) que relacionam a condutibilidade com a concentração de soluções metanólicas de ácido clorídrico, argumento já desenvolvido anteriormente (17). A hipótese mais desfavorável leva a um desvio de linearidade inferior a 1%. A análise dos dados de condutibilidade em função do tempo pelo método de «time lag» (22) levou sempre a constantes de velocidade de 1ª ordem (ou pseudo-primeira ordem), cujos valores foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, observando-se factores de correlação, sempre superiores a 0,9998.

Para a obtenção dos dados usou-se uma ponte de condutibilidade autobalanceada Wayne-Kerr B-331 associada a um voltímetro digital Hewlett-Packard 3480-A, o que permitiu que os valores das condutibilidades fossem obtidos com 6 a 7 algarismos, embora a precisão da ponte fosse especificada em 0,01%. A análise destes dados foi programada e realizada com a utilização de uma calculadora Hewlett-Packard 9810-A associada a um traçador de gráficos da mesma marca n.º 9862-A. As células electrolíticas, de 50 cm³ de capacidade de tipo Schedlovsky, anteriormente descritas (17, 23), eram termostatadas num banho de óleo de elevada resistividade eléctrica a baixa viscosidade (SONAP STO/10). A precisão do controle de temperatura era superior a 0,01% C. A preparação das soluções fazia-se do seguinte modo: depois de preparadas, por peso, as misturas solventes eram colocadas num balão fechado e termostatadas; só depois de atingida a estabilidade térmica, se adicionava o reagente, o qual era rapidamente vertido para as células electrolíticas para logo se iniciarem as leituras de condutibilidade.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Antes de mais parece importante referir o rigor dos resultados obtidos. Para cada fracção molar de solvente foram realizadas de quatro a oito experiências, sendo utilizadas quatro células electrolíticas diferentes, sendo o desvio médio relativo a cada conjunto de constantes de velocidade sempre inferior a 2%. Por outro lado, como já foi referido, o factor de correlação relativo a cada constante de velocidade individual era, sempre, superior a 0,9998. Na tabela 1 apresentam-se os valores das constantes de velocidade para as diferentes condições experimentais.

Nas figuras 1, 2 e 3 podem observar-se, na essência, dois tipos de comportamento nitidamente diferentes.

No caso das reacções em misturas metanol-tetra-hidrofurano (figura 1), o logaritmo da constante de velocidade diminui, sempre com o aumento da fracção molar em tetra-hidrofurano, embora não numa forma linear, como seria de esperar pelas teorias electrostáticas de

Tabela 1

Constantes de velocidade em função da fracção molar de co-solvente

| SOLVENTE | T (°C) | Metanol + Tetra-hidrofurano | | Metanol + para-xileno | | Metanol + furano |
|---------------|--------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| | | 25 °C | 25 °C | 35 °C | 25 °C | |
| FRACÇÃO MOLAR | | | | | | |
| 0,00 | | 12,62 x 10 ⁻⁷ | 1,20 x 10 ⁻⁶ | 4,47 x 10 ⁻⁶ | 1,339 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,02 | | — | 1,07 x 10 ⁻⁶ | 4,16 x 10 ⁻⁶ | 1,240 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,03 | | — | 1,04 x 10 ⁻⁶ | 3,90 x 10 ⁻⁶ | — | |
| 0,04 | | 11,27 x 10 ⁻⁷ | — | 3,81 x 10 ⁻⁶ | 1,184 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,05 | | — | 0,98 x 10 ⁻⁶ | 3,73 x 10 ⁻⁶ | — | |
| 0,06 | | — | — | — | 1,134 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,07 | | — | 0,94 x 10 ⁻⁶ | 3,38 x 10 ⁻⁶ | 1,189 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,08 | | 9,770 x 10 ⁻⁷ | — | — | — | |
| 0,09 | | — | 0,93 x 10 ⁻⁶ | 3,17 x 10 ⁻⁶ | — | |
| 0,11 | | — | 0,95 x 10 ⁻⁶ | 3,24 x 10 ⁻⁶ | 1,237 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,12 | | 8,460 x 10 ⁻⁷ | — | — | — | |
| 0,13 | | — | 0,99 x 10 ⁻⁶ | 3,34 x 10 ⁻⁶ | — | |
| 0,15 | | — | 1,03 x 10 ⁻⁶ | 3,52 x 10 ⁻⁶ | 1,282 | |
| 0,16 | | — | — | — | 1,282 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,17 | | 6,740 x 10 ⁻⁷ | — | — | — | |
| 0,21 | | 5,295 x 10 ⁻⁷ | 1,13 x 10 ⁻⁶ | 3,87 x 10 ⁻⁶ | — | |
| 0,23 | | — | — | — | 1,373 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,25 | | 4,034 x 10 ⁻⁷ | — | — | — | |
| 0,27 | | 2,500 x 10 ⁻⁷ | — | — | 1,475 x 10 ⁻⁶ | |
| 0,29 | | 2,500 x 10 ⁻⁷ | — | — | — | |
| 0,31 | | — | 1,22 x 10 ⁻⁶ | 4,91 x 10 ⁻⁶ | — | |
| 0,36 | | — | — | — | 1,576 x 10 ⁻⁶ | |

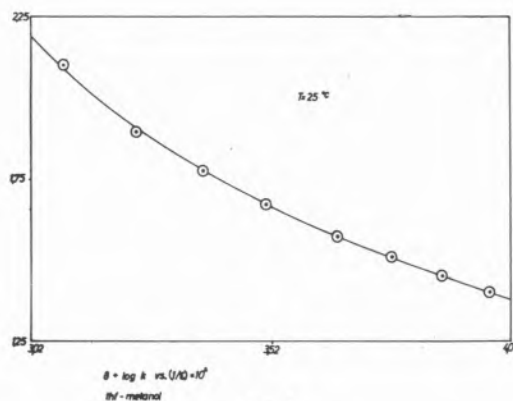


Fig. 1

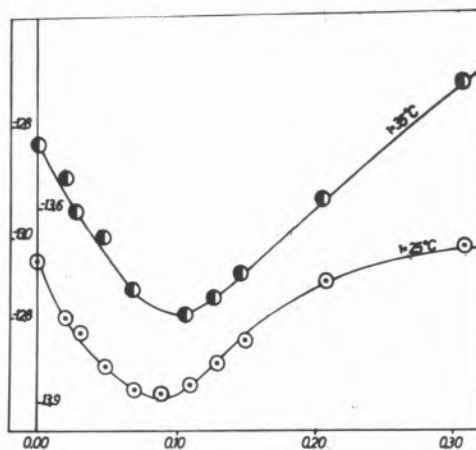


Fig. 2

$\ln k$ vs x (fracção molar (CH₃ OH / p-xileno))

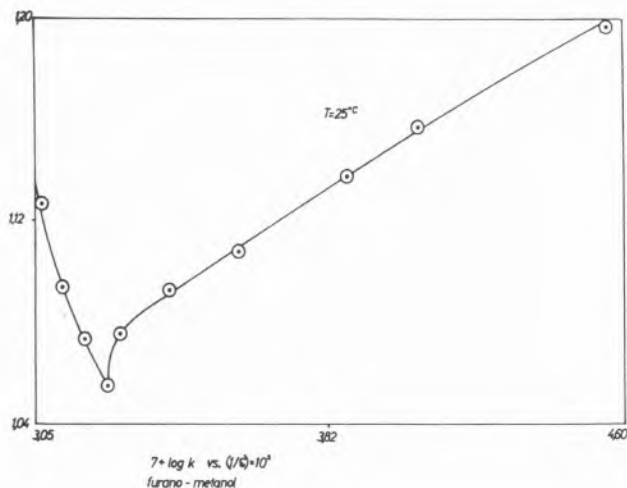


Fig. 3

Kirkwood, (24). Tal fenómeno parece estar de acordo com as ideias de Swain e colaboradores (16) e Hyne (9, 12) que sugerem a existência de uma variação gradual de mecanismos do tipo S_N (12) ou, segundo Laidler (8), de mecanismos S_N2 (1). Segundo Winstein e colaboradores (1) deve observar-se uma competição entre os mecanismos S_N1 e S_N2 de acordo com os quais, à medida que a mistura vai sendo enriquecida no solvente menos polar, o mecanismo bimolecular vai predominando. Em termos mais químicos este comportamento resultará, por certo, da elevada tonicidade do tetra-hidrofurano em comparação com o metanol, o que facilitará a formação da ligação coordenada.

Nas figuras 2 e 3 observa-se que a constante de velocidade diminui, inicialmente, com o decréscimo da fracção molar em metanol. De acordo com Laidler, deve predominar um mecanismo S_N2 (1), essencialmente unimolecular (8). Quando aumenta a fracção molar em p-xileno ou furano, as constantes de velocidade passam a aumentar com a diminuição da fracção molar em metanol e, então, é o mecanismo S_N2 (2) que passa a prevalecer. Esta situação, prevista por Laidler (8) e até por Tommila e Hella (5), nunca foi observada de modo tão nítido. Parece ser de concluir destes resultados que nem a constante dielétrica nem a fracção molar das misturas solventes serão as únicas grandezas cineticamente importantes, neste tipo de reacções. Em tais casos, os solventes não devem actuar apenas como dispersantes das moléculas reagentes, mas por certo observam-se fenómenos específicos de solvatação ou de formação de ligações entre cada um dos solventes e as moléculas reagentes.

Em reacções químicas ionogénicas em solventes binários em que um dos componentes é consideravelmente mais polar do que o outro, verificam-se, com frequência, fenómenos de solvatação específica pelo solvente de maior constante dielétrica. Nos dois sistemas em estudo em que o co-solvente é aromático, tal só acontece em misturas bastante ricas em metanol. Semelhantes propriedades foram, também, observadas por nós quando o co-solvente era nitrobenzeno. À medida que os sistemas presentes eram enriquecidos em furano ou para-xileno, a reactividade do metanol diminui aparentemente de forma drástica.

Em outros trabalhos, realizados no nosso laboratório, mostrámos quando se estudava o efeito salino sobre a hidrólise e a metanólise do cloreto de butilo terciário, que o par iónico correspondente ao complexo activado era substancialmente atacado nucleofilicamente

no lado positivo por certos aniões dos sais adicionados, considerando-se a existência duma reacção bimolecular com importância cinética (17, 18)

Nas duas reacções em que se usaram co-solventes aromáticos parece, por analogia com o que acontece na catálise salina, que o ião butilo terciário exerce forte acção polarizante sobre os electrões π dos compostos aromáticos favorecendo o ataque nucleofílico destes com formação de compostos de transferência de carga. Algumas medidas por espectrofotometria do ultravioleta, realizadas por nós, parecem confirmar esta hipótese. Estudos sobre o efeito da temperatura em reacções análogas em que o co-solvente era para-xileno levaram-nos à determinação das entropias de activação nas misturas menos ricas em metanol, obtendo-se valores bastante negativos daqueles parâmetros. Tal parece confirmar as hipóteses mecánicas apresentadas aqui. Duma forma sistemática, estão em estudo no nosso laboratório outros sistemas com outros co-solventes.

BIBLIOGRAFIA

- FRANKS, F. (ed), «Physico-Chemical Process in Mixed Aqueous Solvents», Heineman Educational Books Ltd., Londres (1967).
- COVINGTON, A. K. e JONES, P. (ed), «Hydrogen-Bonded Solvent Systems», Taylor & Francis Ltd., Londres (1968).
- SHELLY, Z. A., J. Phys. Chem. 74, 4062 (1970).
- TOMMILA, E., TULIKAINEN, M. e VOIPPIO, A., Ann. Acad. Sci. Fenn. A. II, 65 (1955).
- TOMMILA, E. e HELLA, A., Ann. Acad. Sci. Fenn. A. II, 53 (1954).
- HYNE, J. B., «Hydrogen-Bonded Solvent Systems», Taylor & Francis Ltd., Londres, pag. 99 (1968).
- KIVINEN, A., Ann. Acad. Sci. A. O. 108 (1962).
- LAIDLER, K. J., Swom. Kem. A. 33, 44, 62 (1960).
- HYNE, J. B., J. Am. Chem. Soc., 82, 5129 (1960).
- TOMMILA, E., KOIVISTO, A., LYRRA, P. P. ANTELL, K. e HEIMO, S., Ann. Acad. Sci. Fenn. A. II, 47 (1952).
- TOMMILA, E., Snom. Kem. B. 37 (1964).
- HYNE, J. B., WILLS, R. e WONKKA, R. E., J. Am. Chem. Soc. 84, 2914 (1962).
- HINSHELWOOD, C. N., LAIDLER, K. J. e TIMM, E. W., J. Chem. Soc. 848 (1938).
- WINSTEIN, S., GRUNWALD, E. e JONES, H. W., J. Am. Chem. Soc. 73, 2700 (1951).
- INGOLD, C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Belland Sons. Ltd., Londres, pag. 308-355 (1953).

16. SWAIN, C. G. e LANGSDORF, W. P., J. Am. Chem. Soc. 73, 2813 (1951).
17. VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C. e MONTE-NEGRO, M. I. M. A., Rev. Port. Quím. 13, 242 (1971).
18. VIANA, C. A. N., COELHO, M. M. S. R. S. e CALADO, A. T., Rev. Port. Quím., 18, 206 (1976).
19. MURRAY-RUST, D. M. e HARTLEY, H., Proc. Roy. Soc. Londres, Ser. A, 126, 84 (1930).
20. WYNNE-JONES, W. F. K., J. Phys. Chem., 31, 1647 (1927).
21. SHEDLOVSKY, T. e KAY, R. L., J. Phys. Chem. 60, 151 (1956).
22. FLECK, G. M., «Chemical Reaction Mechanisms», ed. Holy; Rinehart e Winston (1971).
23. VIANA, C.A.N., Rev. Fac. Ciências, 2^a S. B., 11 (1968).
24. KIRKWOOD, J. C., J. Chem. Phys. 2, 351 (1934).

ABSTRACT

In a previous work, catalytic effects of different anions on the tert-butyl chloride hydrolysis were interpreted on the basis of a strong polarizing effect of the dipole $t\text{-Bu}^+ \text{Cl}^-$ on the negative charges of those ions. Under these circumstances, a nucleophilic attack of the anion to the positive side of the activated complex helps a coordinate bond formation of the type $t\text{-Bu} \leftarrow X$, specially, if X^- is more nucleophilic than water. In this work, kinetics of some solvolysis of tert-butyl chloride in binary solvents, where an aromatic compound is the co-solvent, are studied and the nucleophilic properties of the later solvent relatively to the substratum are strongly evidenced. The results show a typical dissociative S_N1 mechanism for reactions in solvents very rich in methanol. However, when molar fraction of either paraxylene or furane increases, a suddenly mechanistic change from S_N1 to S_N2 is observed. Such behaviour is interpreted in terms of a nucleophilic attack of the π -electrons of the aromatic co-solvent on the tert-butyl radical with formation of a charge transfer complex.