

EFEITOS SALINOS EM SOLVÓLISES DE CLORETOS DE ALQUILO

SALT EFFECTS ON SOLVOLYSIS OF ALKYL CHLORIDES

Os efeitos salinos sobre as solvólises dos halogenetos de alquilo favorecem, geralmente, um mecanismo dissociativo do tipo S_N1 . Tal comportamento é evidenciado pelo aumento da constante de velocidade com a concentração de sal e, por consequência, com a força iónica. Os efeitos de homo-iónico, quando aparecem, são, em geral, de muito menor importância.

Neste trabalho, são estudados os efeitos de temperatura e de força iónica sobre algumas catálises salinas da metanólise do cloreto de butilo terciário. As principais conclusões são as seguintes:

1. A constante de velocidade aumenta com a força iónica, de acordo com conveniente adaptação da teoria de Debye-Hückel;
2. A catálise salina é, essencialmente, caracterizada pelo raio aniónico do catalisador;
3. Observam-se alguns efeitos catalíticos específicos dos aniões o que depende, fortemente, de esses aniões serem «fazedores» de estruturas ou «destruidores» de estruturas no solvente. Tais propriedades são demonstradas por diferentes parâmetros termodinâmicos de activação obtidos a partir de várias relações $\log k-T$.

1. INTRODUÇÃO

Os efeitos salinos sobre solvólises de halogenetos de alquilo e de ésteres sulfónicos em solventes hidrofílicos têm sido objecto de diferentes tipos de investigações no sentido de esclarecer os possíveis mecanismos destas reacções solvolíticas (1-14). No caso de halogenetos de alquilo secundários e terciários dissolvidos em solventes de relativamente elevadas constantes dieléctricas, tem sido mostrado que o aumento da força iónica devido à adição de sais ajudava a dissociação da molécula neutra em iões, estabilizando um complexo activado com características de par iónico (2). Tem-se mostrado, também, que, nestas reacções, o efeito de homo-iónico resultante dos produtos formados é de pequena importância comparado com aquele, desde que as concentrações em substrato não sejam muito elevadas (15). No caso da hidrólise do cloreto de butilo terciário tem-se observado, como efeito primário, que o coeficiente de actividade daquele reagente é aumentado pela presença de sais de metais alcalinos e que a constante de velocidade aumenta, de forma muito nítida, com a concentração de sal (1,2,9). A interpretação quantitativa deste fenómeno tem sido feita com base na teoria de Debye-Hückel (15), em especial por Brønsted (17), Bjerrum (18), Christiansen (19), La Mer (20) e Amis (21). Em trabalho recente, mostrámos que alguns resultados, obtidos por nós, se adaptavam bem à equação de Davies (22) quando expressa em termos de constantes de velocidade (1), i. e.,

$$\ln k = \ln k_0 + 2AZ_i; Z_i \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1-\sqrt{I}} + (\beta_i + \beta_j - \beta_{\pm} - 0,2)I \right\} \quad (1)$$

Por outro lado, relativamente à reacção hidrolítica atrás referida, mostrámos que, quando ela era catalisada com diferentes sais de potássio, se observava uma variação linear de $\log k$ com o inverso do raio aniónico das moléculas salinas dentro de limites definidos por certas relações $\frac{r_t - Bu^+}{r X^{-1}}$ (1). Tal observação não está inteiramente

de acordo com a teoria de Kirkwood (23), segundo a qual dever-se-ia observar uma variação linear do logaritmo da constante de velocidade com $\frac{Z_i^2}{r_i}$, sendo Z_i a carga do anião. O conjunto destes resultados foi interpretado por nós como consequência do efeito fortemente polarizante do ião $t-Bu^+$, no estado de transição, sobre os aniões dos sais, facilitando o ataque nucleofílico destes, os quais devem substituir, pelo menos em parte, as moléculas de água de solvatação na parte positiva do complexo activado.

Esta hipótese é reforçada pelo facto de se obter uma variação linear entre $\log k$ e $\left(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0,2c \right)$ até concentrações de sal 0,050 M

e de o valor obtido para o coeficiente A de Debye-Hückel ser bastante próximo do teórico.

Neste trabalho estuda-se o efeito catalítico de diferentes sais sobre a metanólise do cloreto de butilo terciário, a diferentes temperaturas.

2. EXPERIMENTAL

Para o estudo da cinética das diferentes reacções utilizou-se a técnica conductimétrica descrita anteriormente (1,2,4). A concentração em cloreto de butilo terciário era 0,01M e a concentração em sal, era, geralmente, 0,01M com excepção do brometo de potássio que variou

de 0,0005 a 0,05M.

Realizaram-se de quatro a oito experiências para cada condição de temperatura e concentração, variando o desvio médio, de cada conjunto de constantes de velocidade, entre 0,65 e 1,57 %. Foram estas obtidas pelo método de «time lag» (25) aplicado à variação da condutibilidade com o tempo, sendo os factores de correlação obtidos, depois de aplicado o método dos mínimos quadrados, sempre superiores a 0,9998. O rigor do controle da temperatura era, pelo menos, 0,01 °C.

3. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Parte das conclusões é baseada em derivadas de 1ª e 2ª ordens dos logaritmos das constantes de velocidade em relação à temperatura. Para que tais grandezas tenham algum significado é necessário grande rigor na obtenção das constantes de velocidade. Este aspecto já foi referido na secção experimental. Por outro lado, alguns dos resultados agora obtidos são comparáveis a outros obtidos anteriormente, relativos à metanólise não catalisada (26).

Na tabela 1 apresentam-se os valores das constantes de velocidade em função da concentração e outros valores relacionados com a concentração em brometo de potássio.

Tabela 1

$k \times 10^6 (s^{-1})$	$\log k$	$c (\text{mole} \cdot l^{-1})$	\sqrt{c}	$\left(\frac{\sqrt{c}}{1 + \sqrt{c}} - 0,2c \right)$
1,514	6,180	0,000	0,000	0,0000
1,758	6,245	0,0005	0,0223	0,0217
1,861	6,270	0,001	0,330	0,032
2,189	6,340	0,003	0,0547	0,051
2,460	6,391	0,005	0,0707	0,065
2,952	6,470	0,01	0,1000	0,089
3,807	6,581	0,02	0,1414	0,120
4,470	6,650	0,03	0,1732	0,142
5,888	6,770	0,05	0,2236	0,173

Em todos os casos as constantes de velocidade são maiores quando se adiciona brometo de potássio. Isto indica, certamente, um estado de transição mais iónico, acentuando-se, assim, as propriedades ácidas do radical butilo terciário, tornando-se este mais catiónico. Na fig. 1 representam-se as variações de logaritmo da constante de velocidade com as diferentes funções da concentração.

Por esta figura pode observar-se que $\log k$ não é uma função linear da concentração, variando, no entanto, linearmente, com \sqrt{c} até concentrações relativamente baixas e com $\left(\frac{\sqrt{c}}{1 + \sqrt{c}} - 0,2c \right)$ em

toda a gama de concentrações utilizadas. Por outro lado, o coeficiente angular experimental é 2,87 o que é comparável com o valor teórico, $2A = 3,247 \text{ mol}^{-1/2} (\text{°K})^{3/2}$, do dobro do coeficiente de Debye-Hückel. O valor experimental de 2A, mais baixo do que o teórico pode ter relação com algum efeito de homo-iónico resultante do ácido clorídrico formado. De qualquer modo, estes resultados parecem demonstrar a existência de uma reacção entre iões, cineticamente importante, certamente resultante do ataque nucleofílico do brometónio sobre o ião t-Bu⁺ do

complexo activado, competindo com a reacção de solvatação do complexo activado.

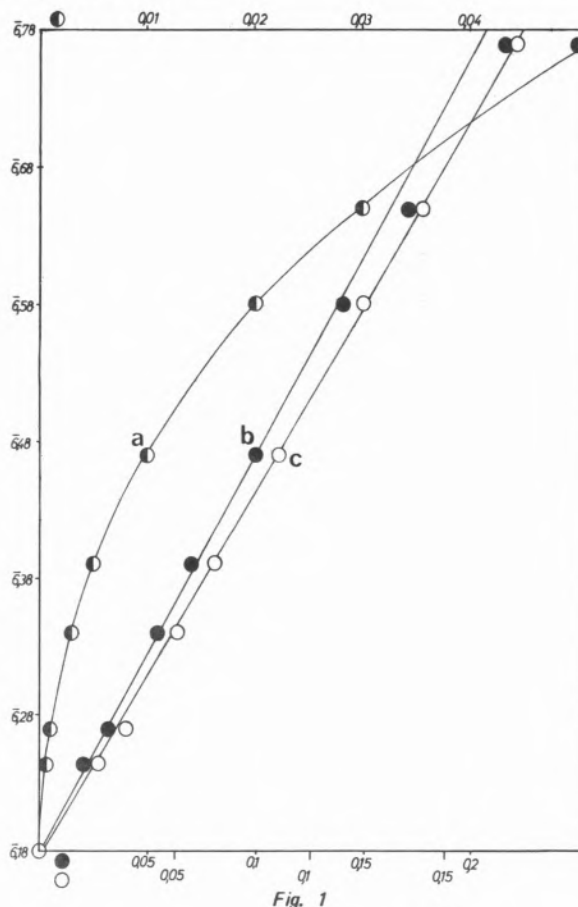


Fig. 1
 $\log k$ versus (a) c ; (b) \sqrt{c} ; (c) $\frac{\sqrt{c}}{1 + \sqrt{c}} - 0,2c$

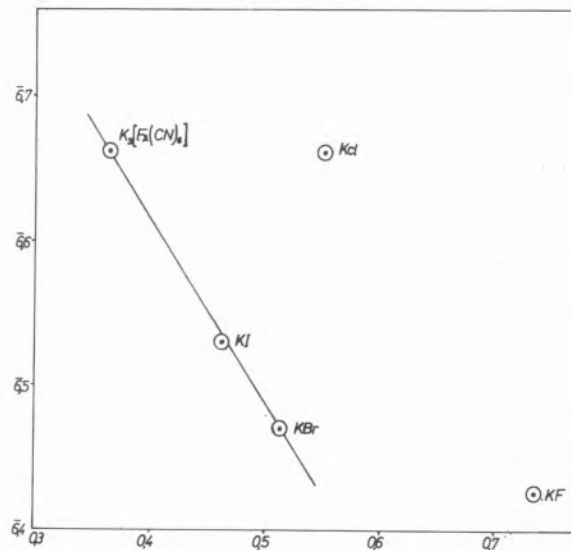


Fig. 2
 $\log k$ versus $\frac{1}{r}$

Tal conclusão parece ser reforçada se analisarmos os resultados presentes na tabela 2, representados graficamente na fig. 4.

Tabela 2

Sal	Raio do anião (Å)	1/raio (Å)	$r_t - Bu^+ / r_x^-$	$k \times 10^6 (s^{-1})$	log k
KF	1,35		1,022	2,6656	6,4258
KCl	1,81	0,552	0,768	4,5900	6,6618
KBr	1,95	0,513	0,713	2,9520	6,4701
KI	2,16	0,463	0,644	3,3938	6,5307
K ₃ Fe(CN) ₆	2,90	0,345	0,479	4,1690	6,6200

Pode observar-se que os pontos parecem alinhar-se segundo duas direcções, aproximadamente paralelas.

Na 4.^a coluna da tabela 2 relativamente aos valores da relação $r_t - Bu^+ / r_x^-$, pode observar-se que, nos dois casos em que estas razões são maiores, os respectivos pontos saem fora do alinhamento dos outros. Utilizando argumentos puramente geométricos, a estes dois casos poderia corresponder uma coordenação de tipo cúbico (valores acima de 0,733) e aos outros uma coordenação octaédrica em torno do ião butilo terciário. Deve notar-se que comportamento semelhante foi observado no mesmo tipo de sistemas quando o solvente era a água (1).

Na tabela 3 apresentam-se os vários parâmetros termodinâmicos resultantes da variação da constante de velocidade dos diferentes sistemas em estudo com a temperatura.

Tabela 3

Metanólise de Tert-Bu Cl	T (°K)	ΔG_p^\ddagger (cal.mole ⁻¹)	ΔH_p^\ddagger (cal.mole ⁻¹)	ΔS_p^\ddagger (cal.mole ⁻¹ .°K ⁻¹)	ΔC_p^\ddagger (cal.mole ⁻¹ .°K ⁻¹)
Neutra	298	24671	21675	- 7,867	- 64
	303	25406	21534	- 13,033	- 98
	308	25728	21062	- 15,814	- 142
	313	25422	20114	- 16,609	- 180
	318	25248	19213	- 17,801	- 206
com KCl	298	25386	23397	- 6,675	- 23
	303	25680	23296	- 7,867	- 113
	308	25741	22583	- 10,252	- 197
	313	25604	21027	- 14,622	- 273
	318	25690	19524	- 19,391	- 341
com KBr	298	25064	25144	+ 2,067	- 144
	303	25526	24857	- 2,304	- 196
	308	25126	23506	- 3,894	- 264
	313	24620	21953	- 5,483	- 336
	318	23947	20299	- 6,278	- 390
com KI	298	24268	15279	- 31,312	190
	303	24120	16504	- 25,351	254
	308	23814	17480	- 19,391	314
	313	24356	19624	- 15,417	366
	318	24826	21432	- 12,238	390

Os valores numéricos destes parâmetros são os valores médios resultantes da aplicação de dois métodos, um gráfico e outro analítico descritos anteriormente (27, 28). Neste último caso, uma vez verificado pelo primeiro método que ΔC_p^\ddagger não era constante com a temperatura, utilizou-se a equação:

$$\ln k = \frac{A}{T} + BT + C \quad (2)$$

Em todos os casos observa-se que a constante de velocidade aumenta com a temperatura, do que resultam sempre entalpias de activação positivas. No entanto, verifica-se que este parâmetro diminui, em todos os casos, com a temperatura, com excepção da reacção catalisada com iodeto de potássio em que o comportamento é inverso (fig. 3).

O observado nos três primeiros casos está de acordo com o ponto de vista de Robertson e colaboradores (29) segundo o qual um aumento de temperatura implica uma diminuição de estrutura do estado inicial e as ligações entre as moléculas de solvente quebram-se mais facilmente. Deste modo, as interações solvente-soluto podem ser facilitadas desde que não se encontrem espécies presentes que sejam mais facilmente polarizadas pelas moléculas substrato.

No caso das entropias de activação (fig. 4), verifica-se, para os três primeiros sistemas, que este parâmetro diminui com a temperatura o que, certamente, corresponde à diminuição dos graus de liberdade do complexo activado, em relação ao estado inicial, devendo tal significar um grau de solvatação, ou de coordenação superior ao estado inicial, sendo estes resultados coerentes com os de ΔH_p^\ddagger . Na figura 5 apresenta-se a variação da capacidade calorífica de activação com a temperatura.

Nos casos das metanólises neutra e catalisadas com cloreto e brometo de potássio, ΔC_p^\ddagger apresenta-se, sempre, bastante negativo e diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento sugere desestruturação do solvente, certamente, por quebra de ligações de hidrogénio, o que facilita a interacção soluto-solvente e o aumento do carácter iónico do estado de activação.

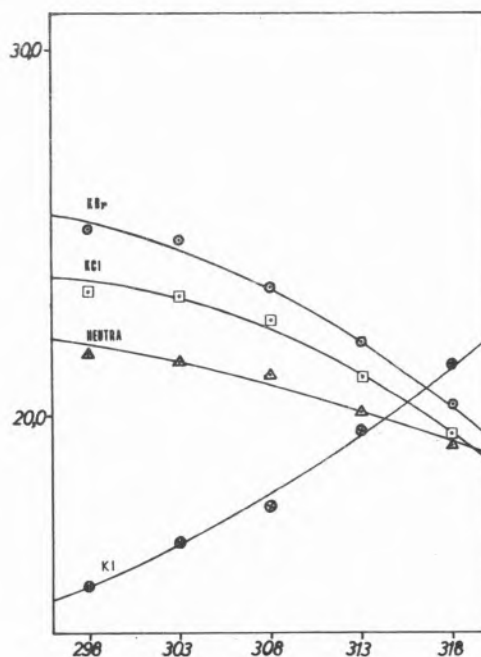


Fig. 3

$$\Delta H^\ddagger \cdot 10^{-3} \text{ VS } T$$

Relativamente à metanólise catalisada com iodeto de potássio, observa-se que todos estes parâmetros variam diferentemente com a temperatura. Notemos que o iodetião tem um volume iónico bastante maior do que o cloretião e o brometião (tabela 2), sendo, por essa razão maior «quebrador» da estrutura do solvente. Neste

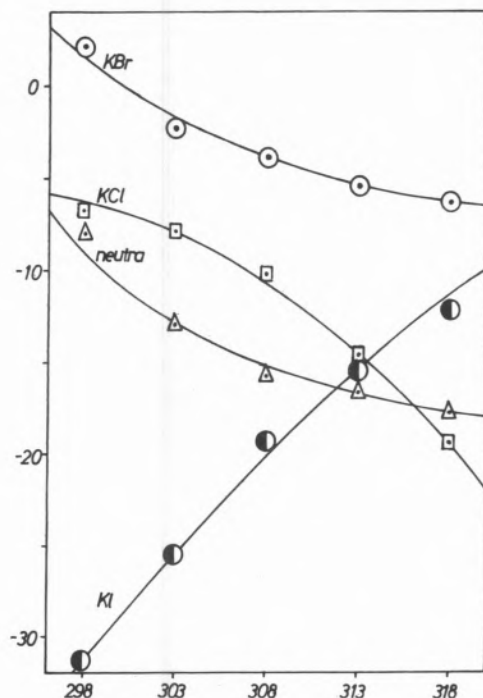


Fig. 4
 ΔS_p^\ddagger VS T

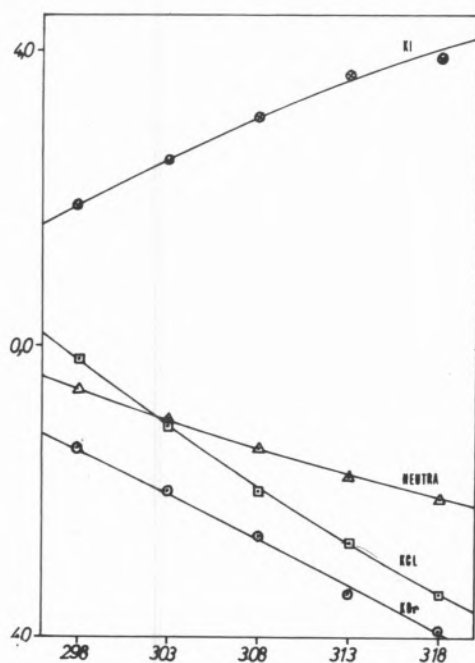


Fig. 5
 $\Delta C_p^\ddagger \cdot 10^{-2}$ VS T

caso, ΔS_p^\ddagger aumenta com a temperatura, o que pode significar que, apesar da maior liberdade das moléculas de solvente por acção dos iodetões, a interacção $t\text{-Bu-I}^-$ é preferencial em relação à outra $t\text{-Bu-Me OH}$, apesar de I^- ser menos nucleofílico do que Br^- e Cl^- . No entanto, o electrão de valência daquele anião está mais livre do que estes últimos, visto que está muito mais afastado do núcleo e, deste modo, a sua polarização é facilitada por acção do ião $t\text{-Bu}^+$. Aliás, os próprios valores de ΔC_p^\ddagger positivos sugerem a muito pequena solvatação do complexo activado.

Notemos, ainda, que os valores da energia livre de activação são, praticamente, constantes e muitas análises de carácter mecanístico só são, assim, possíveis a partir de uma discriminação desta grandeza. No entanto, como referimos atrás, tal só é possível desde que as constantes de velocidade sejam obtidas com suficiente rigor.

No nosso laboratório estão em curso trabalhos mais aprofundados sobre efeitos salinos em reacções solvolíticas, estudando-se, também, efeitos de altas pressões.

BIBLIOGRAFIA

1. VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C. e MONTENEGRO, M. I., *Rev. Port. de Quím.* 13, 242 (1971).
2. CLARKE, G. A. e TAFT, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2295 (1962).
3. BATEMAN, L. C., HUGHES, E. D. e INGOLD, C. K., *J. Chem. Soc.*, 960 (1940).
4. BENFEY, O. T., HUGHES, E. D. e INGOLD, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2488 (1952).
5. INGOLD, C. K., «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell Univ. Press, Ithaca, Nova Iorque (1953).
6. MICHAEL, K. D. e CLEMENT, R. A., *Can. J. Chem.*, 39, 957 (1961).
7. PANDA, B. B. e NAYAK, B., *J. Indian Chem. Soc.*, 41, 774 (1964).
8. BUNTON, C. A., DEL PESCO, T. W., DUNLOP, A. M. e YANG, K. V., *J. Org. Chem.*, 36, 887 (1971).
9. FAINBERG, A. H. e WINSTEIN, S., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2780 (1956).
10. SNEEN, R. A. e LAVSEN, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 362, 6031 (1969).
11. BUNTON, C. A., CABTREE, J. e ROBINSON, L., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1258, 5965 (1968).
12. FRANK, H. S. e EVANS, H. G., *J. Chem. Phys.*, 13, 507 (1945).
13. DIAMAND, R. M., *J. Phys. Chem.*, 67, 2513 (1963).
14. LUCAS, F. A. e Mc DEVIT, N. F., *Chem. Rev.*, 51, 119 (1952).
15. VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C. e PEREIRA, M. I. S., *Rev. Port. Quím.* 14, 40 (1972).
16. DEBYE P. e HUCKEL, E., *Phys. Z.*, 24, 305 (1923); 25, 145 (1924); *Trans. Faraday Soc.*, 23, 334 (1927); ONSAGER, L., *Phys. Z.*, 27, 388 (1926); 28, 277 (1927); *Trans. Faraday Soc.*, 23, 341 (1927).
17. BRONSTED, J. N., *Z. Physik. Chem.*, 102, 169 (1922); 115, 337 (1925).
18. BJERRUM, N., *Z. Physik. Chem.*, 108, 82 (1924); 118, 251 (1925).

19. CHRISTIANN, J. A., Z. Physik. Chem. 113, 35 (1924).
20. LA MER, V. K., Chem. Rev., 10, 179 (1932).
21. AMIS, E. S., «Solvent Effects on Reactions Rates and Mechanisms», Academic Press, Nova Iorque e Londres (1966).
22. DAVIES, E. N., J. Chem. Soc., 2093 (1938).
23. KIRKWOOD, J. C., J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
24. VIANA, C. A. N., Rev. Fac. Ciências, 2^o S. B., 11 (1968).
25. FLECK, G. M., «Chemical Reactions Mechanisms», ed. Holy, Rsinehart e Winston (1971).
26. HILLS, G. J. e VIANA, C. A. N., «Hydrogen — Bonded Solvent Systems», ed. A. K. Covington e P. Jones, Taylor and Francis, Londres (1968).
27. VIANA, C.A.N., Rev. Port. Quím., 12, 9 (1970).
28. VIANA, C. A. N., GONÇALVES, R. M. C. e CAMPOS, M. V. C., J. Chem. Soc. Faraday Transactions I, 72, 1541 (1976).
29. ROBERTSON, R. E., «Progress in Physical Organic Chemistry», ed. Streit, A. e Taft, R., Nova Iorque (1967).

ABSTRACT

Salt effects on the solvolysis of alkyl halides usually help a dissociative mechanism S_N1 type. This is shown when the rate constant increases with salt concentration and, for consequence, with the ionic strength. Some homoionic effects are, generally, of much smaller importance. In this work, temperature and ionic strength effects on the salt catalysis of the tert-butyl chloride methanolysis are studied.

The main conclusions are as follow:

1. *The rate constant increases with ionic strength according to a convenient adaptation of Debye-Hückel theory;*
2. *Salt catalysis is, essentially, distinguished by the catalyst anionic radius;*
3. *There are some specific catalytic effects of the anions which are very much dependent on these ions being structural «makers» or structural «destroyers» of the solvent. Such properties are shown by several thermodynamic parameters of activation obtained by log k-T variations.*