

CÉSAR A. N. VIANA
LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE

Centro de Electroquímica e Cinética
da Universidade de Lisboa (I.N.I.C.),

Instituto Bento da Rocha Cabral,
Calçada Bento da Rocha Cabral, 14
1200 LISBOA



PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DO ETILENOGLICOL E DO GLICEROL E SUA RELAÇÃO COM PROPRIEDADES QUÍMICAS

Este trabalho é uma revisão global e crítica das propriedades do etilenoglicol e do glicerol em comparação com outros solventes. São analisadas, com particular realce, as propriedades físicas e estruturais destes compostos, relacionando as várias conformações que eles podem assumir com os possíveis mecanismos reaccionais que têm lugar nestes solventes. Alguns resultados que fundamentam as interpretações aqui presentes resultam de trabalho desenvolvido por nós ao longo de vários anos.

1 — INTRODUÇÃO

É pequeno o número de trabalhos realizados sobre as propriedades físicas e químicas de polialcoóis puros, bem como das suas soluções, especialmente quando se compara com o número de investigações sobre monoálcoois, nomeadamente, metanol e etanol. No entanto, as aplicações e implicações de estudos com aqueles álcoois são cada vez mais numerosas tanto no domínio industrial como em vários campos da bioquímica. No que se refere ao etilenoglicol e ao glicerol, é de destacar o seu uso na manufactura de resinas sintéticas, na indústria alimentar e outras, assim como no domínio da bioquímica onde se incluem importantes estudos sobre a estabilização de proteínas e ácidos nucleicos pelo glicerol [1, 2]. São de referir, também, os trabalhos recentes [3-5] sobre complexos entre os quais, o etilenoglicol tem-se revelado um excelente agente complexante de metais, mesmo em baixo estado de oxidação.

A determinação de diferentes funções termodinâmicas tem constituído objecto de permanente interesse, desde os anos trinta, com os estudos de GIBSON e col. [6-8] sobre medidas de volumes parciais molares de diferentes halogenetos em misturas etilenoglicol-água, até ao recente e interessante conjunto de trabalhos sobre medidas de potenciais padrão por forças electromotrizas, realizados por KUNDU e outros [9-15], de onde se podem extrair conclusões de natureza estrutural.

Os estudos cinéticos em etilenoglicol e em glicerol ou, mesmo, em solventes mistos têm sido objecto de investigações, embora com uma certa raridade [16-19]. Realizou-se, recentemente, um trabalho exaustivo sobre relações termodinâmicas das constantes de velocidade do cloreto de butilo terciário em etilenoglicol e em glicerol [20].

No que se segue, faz-se uma revisão crítica e panorâmica dos estudos conformacionais realizados sobre o etilenoglicol e o glicerol e a sua relação com algumas propriedades físico-químicas no que concerne, sobretudo, às reacções nestes solventes.

2 — O ETILENOGLICOL E O GLICEROL COMO SOLVENTES

O etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OH CH}_2\text{OH}$) e o glicerol ($\text{CH}_2\text{OH CHOH CH}_2\text{OH}$) são, à temperatura ambiente, líquidos incolores, com baixa tensão de

vapor, muito higroscópicos e bastante viscosos, sendo, no entanto, a viscosidade do segundo aproximadamente cinquenta vezes maior do que a do primeiro. Como a viscosidade pode ser grandemente aumentada, quer por abaixamento da temperatura quer por elevação da pressão, o glicerol tem-se mostrado um bom sistema para estudar a transição da cinética de reacções controladas por difusão para a de reacções controladas por activação [19]. A constante dieléctrica destes solventes, que é cerca de metade da da água e muito próxima da do metanol, é ainda suficientemente elevada para permitir a dissolução de muitos sais inorgânicos. Observou-se, também, que as suas condutibilidades térmicas são bastante mais altas do que seria de esperar pelo seu peso molecular. Esta anomalia é explicada em termos de ligações de hidrogénio, pois é provável que estas proporcionem um meio adicional para a condução de calor [21]. Muitas outras propriedades, assim como as características estruturais destes solventes, têm sido interpretadas com base na existência de ligações de hidrogénio. Note-se, ainda, que o glicerol funde a uma temperatura perto de 20°C, mas, quando se pretende cristalizá-lo, permanece em sobrefusão até cerca de -88°C, produzindo-se a esta temperatura uma transição líquido-vidro [22]. Os monoalcoóis, como o metanol e o etanol, têm também tendência para formar estados vítreos; porém, nos alcoóis polifuncionais, como o glicerol, formam-se muito mais facilmente, sendo, por este facto, bastante difícil cristalizá-lo [23].

Na Tabela 1 apresentam-se algumas das propriedades físicas mais importantes do etilenoglicol e do glicerol em comparação com as do metanol e da água.

A acidez do etilenoglicol é maior do que a de outros alcoóis, como o metanol e o etanol. Na opinião de KALIDAS e PALIT [46], o carácter ácido mais acentuado deste solvente resulta de se formarem ligações de hidrogénio, intra e intermoleculares, entre os grupos hidroxilo, de modo que os átomos de hidrogénio destes grupos se tornem mais positivos e os átomos de oxigénio fiquem com desigual basicidade. A partir dos valores da função de acidez de Hammett, H_0 , para o ácido clorídrico em etilenoglicol puro e em misturas etilenoglicol-água, aqueles investigadores concluíram, também, que um aumento da quantidade de água, até cerca de 50% (v/v), provocava um incremento na basi-

cidade do meio. Contudo, acima daquela percentagem, haveria um acréscimo de acidez. KUNDU e col. [9], com base em medidas de forças electromotrizas, observaram um resultado análogo ao determinarem, a diferentes temperaturas (5-45°C), o potencial padrão do eléctrodo de prata-cloreto de prata em etilenoglicol puro e em misturas com a água (10 a 90% w/v). Estes investigadores, usando o mesmo método, determinaram os coeficientes de actividade de soluções de ácidos clorídrico e bromídrico naqueles solventes, a 25 e a 30°C [9] e, tal como GLADDEN e FANNING [47], calcularam grandezas termodinâmicas de transferência daqueles ácidos e, também, de halogenetos alcalinos [10-15].

SEN [48] verificou que o volume parcial molal do protão ($\bar{V}_{H^+}^0$) em etilenoglicol é mais negativo do que em água, sendo, no entanto, ainda mais negativo em metanol e em etanol. Este facto, interpretado em termos de solvatação do protão, sugere que, provavelmente, a força básica destes solventes se ordene da seguinte forma:



Uma outra característica importante do etilenoglicol é a sua capacidade para se coordenar a iões metálicos, por exemplo, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , ou mesmo iões em estados de oxidação +1, como o Na^+ , [3-5]. Na formação dos compostos coordenados, o etilenoglicol actua como um ligando dador de OH que se coordena por meio de um ou dois átomos de oxigénio, ficando duas ou mais moléculas de etilenoglicol em redor do átomo metálico que se fixa, provavelmente, devido a um fortíssimo campo ligando octaédrico ou pseudo-octaédrico gerado pelo elevado número de átomos de oxigénio. Note-se que esta coordenação pode ser feita via ligandos bidentatos e monodentatos de acordo com o observado por espectroscopia de infravermelho e medidas magnéticas [3]. No entanto, BRIGHT e col. [5] observaram na estrutura do cristal de (1-fenilbutano-1,3-dionato)-(etilenoglicol) sódio que as moléculas de etilenoglicol actuam como ligando em ponte.

O glicerol tem, também, propriedades complexantes actuando, possivelmente, como um ligando tridentato [19].

Considerando, por último, a natureza estrutural destes solventes, à qual nos referimos com pormenor a seguir, podemos dizer que tanto o etilenoglicol

Tabela 1
Propriedades físicas do etilenoglicol, glicerol, metanol e água

Propriedade	Etilenoglicol	Glicerol	Metanol	Água
Peso molecular	62,07	92,11	32,04	18,02
Ponto de fusão (° C)	-12 (a) -13 (b) -11,5 (c)	20 (c) 18,6 (d)	-97,8 (e) -93,9 (c)	0,00
Ponto de ebulição (° C)	197 (f) 198 (c)	290 (f) (c)	64,96 (c)	100,00
Densidade a 25° C	1,1103 (g) (i) 1,1099 (h)	1,2583 (e)	0,78653 (b) 0,7868 (e)	0,99707 (b) (e)
Viscosidade a 25° C (cP)	17,48* (g)	942 (e)	0,5429	0,8903 (e) 0,8941 (j)
Momento dipolar (Debye) a 25° C	1,6 ... 2,2 (e) 2,20 ^{30°} (k) 2,25 (l) 2,38 (m)	2,66 ^{30°} (k) 2,67 (n)	1,68 (e)	1,84 (e) 1,91 ^{30°} (k)
Constante dielétrica a 25° C	37,7 (c) (o) (p) 40,7 (a)	42,5 (c)	32,63 (c) (o)	78,54 (c) (o)
Índice de refração a 25° C	1,4298 (o) 1,4301 (g) 1,4302 (i) 1,4306 (q) 1,4318 ^{20°} (c)	1,4746 ^{20°} (c)	1,3287 ^{20°} (b) 1,3288 ^{20°} (c)	1,33299 ^{20°} (c)
Condutibilidade térmica (cal cm ⁻¹ seg ⁻¹ grau ⁻¹)	67,0 × 10 ⁻⁵ (f) 66,0 × 10 ⁻⁵ (r)	68,0 × 10 ⁻⁵ (f)	50,0 × 10 ⁻⁵ (f)	148,0 × 10 ⁻⁵ (f) 149 × 10 ⁻⁵ (r)
Velocidade do som (m/s)	1658 ^{25°} (e) 1677 ^{20°} (s)	1904 ^{25°} (c) >1900 (t)	1103 (c) 1123 ^{20°} (t)	1497 ^{25°} (c)
Capacidade calorífica molal (cal mol ⁻¹ grau ⁻¹)	35,19 (u) 35,2 (t) 35,9 (v)		19,5 (c)	17,99 (c)
Coefficiente de expansão térmica (α × 10 ³ grau ⁻¹)	0,62 ₅ (w)	0,53 (x)	1,17 ₅ (w)	0,266 (c)
Coefficiente de complexibilidade (β × 10 ⁶ atm ⁻¹)	37 (w)	24 (x)	122 (w)	40,98 (c)

NOTA: (a) Ref.^a [24]; (b) Ref.^a [25]; (c) Ref.^a [26]; (d) Ref.^a [27]; (e) Ref.^a [28]; (f) Ref.^a [21]; (g) Ref.^a [29]; (h) Ref.^a [30]; (i) Ref.^a [31]; (j) Ref.^a [32]; (k) Ref.^a [33]; (l) Ref.^a [34]; (m) Ref.^a [35]; (n) Ref.^a [36]; (o) Ref.^a [37]; (p) Ref.^a [38]; (q) Ref.^a [39]; (r) Ref.^a [40]; (s) Ref.^a [41]; (t) Ref.^a [42-a]; (u) Ref.^a [42-b]; (v) Ref.^a [43]; (w) Ref.^a [44]; (x) Ref.^a [45].

* Valor interpolado por nós a partir dos valores de DAVIDS e FINDLAY [29].

glicol como o glicerol são líquidos fortemente associados originando estruturas bastante complexas. Muitas observações experimentais deste facto baseiam-se em técnicas espectroscópicas; o valor dos coeficientes de viscosidade B da equação semi-empírica de Jones-Dole, para o iodeto de potássio e iodeto de cério naqueles solventes [49], é uma evidência desta forte associação. Os seus valores (Tabela 2) sugerem que, tal como a água, deve haver uma forte associação molecular relacionada com as ligações de hidrogénio intermoleculares. Note-se ainda que, em termos daquele parâmetro B , o metanol parece ser um solvente muito pouco estruturado. Aliás, o ião introduzido pode ficar “engaiolado” por duas ou mais moléculas de etilenoglicol ou de glicerol quando se coordena com elas, enquanto no caso do metanol quase se limitam a ocupar volume livre.

Tabela 2
Coeficientes de viscosidade B de Jones-Dole

Solvente	KI	CsI
Etilenoglicol	0,0327	-0,080
Glicerol	-0,185	-0,408
Metanol	0,6747	—
Água	-0,0755	-0,118

A formação de micelas em etilenoglicol puro levou RAY e col. [50, 51] a sugerirem que este solvente possui características estruturais semelhantes às da água, sendo também fraco desnaturante de proteínas. Do mesmo modo, o glicerol é um estabilizador da conformação nativa das proteínas opondo-se ao efeito destabilizador da ureia e de outros compostos [1].

Genericamente, pode dizer-se que o etilenoglicol é um álcool “intermédio” entre o glicerol e o metanol possuindo, no entanto, algumas características estruturais semelhantes às da água.

3 — ESTUDOS CONFORMACIONAIS

Os etanos 1,2-disubstituídos (XCH_2CH_2Y) apresentam isomerismo rotacional e, como resultado da

rotação livre em torno da ligação simples C-C (fig. 1), torna-se possível a existência de um número infinito de isómeros conformacionais.

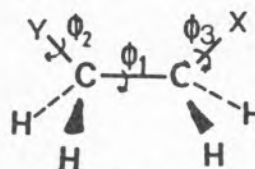


Fig. 1

Representação da molécula de etano 1,2-disubstituído

No entanto, verificou-se que existe uma barreira de energia conformacional que faz com que as moléculas se apresentem, preferencialmente, nas conformações mais estáveis (alternadas). Na fig. 2 estão esquematizadas algumas conformações da molécula de etano 1,2-disubstituído assim como um gráfico de energia em função do ângulo diedro Φ_1 entre os grupos substituídos X e Y . Estas conformações podem ainda apresentar vários isómeros rotacionais sendo estes descritos em termos dos ângulos diedros Φ_2 e Φ_3 de rotação interna à volta das ligações C-X e C-Y (fig. 1).

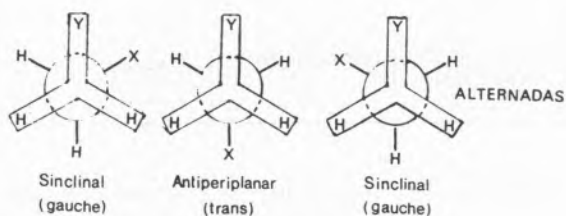
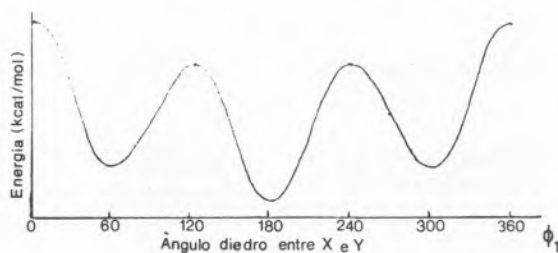
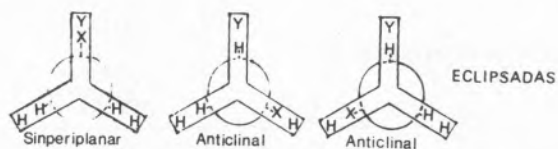


Fig. 2

Conformações do etano 1,2-disubstituído

3.1 — ETILENOGLICOL

Nos últimos quarenta anos a estrutura dos etanos dissubstituídos, em particular do etilenoglicol, tem sido objecto de numerosas investigações no que respeita ao seu isomerismo rotacional, havendo opiniões por vezes divergentes, quanto à sua estrutura quer na fase gasosa, na líquida ou na sólida. Com efeito, este composto parece apresentar um comportamento de excepção relativamente à maioria dos etanos 1,2-disubstituídos. Enquanto nestes a forma mais estável, no estado sólido, é a trans, no etilenoglicol a configuração mais estável é a “gauche”. Além disso, no estado líquido, os primeiros existem como uma mistura dos isómeros trans e “gauche” mas, no que se refere ao etilenoglicol, de acordo com muitos investigadores, põe-se o seguinte dilema: ou existe como uma mistura daquelas duas conformações, sendo a “gauche” a predominante e a mais estável por causa da ligação de hidrogénio intramolecular, ou existe unicamente na forma “gauche”.

Embora cálculos recentes *ab initio* [52-54], análises teóricas [55] e espectros de micro-ondas [56, 57] tenham permitido obter informações sobre o isomerismo conformacional da molécula de etilenoglicol, a maioria dos estudos têm-se baseado em medidas de momentos dipolares [33-35, 58], espectroscopia de ressonância magnética nuclear [59-61] e, principalmente, espectroscopia Raman e no Infravermelho.

KUHN [62], KURODA e KUBO [63] estudaram o espectro de absorção infravermelho do etilenoglicol líquido e concluíram que as conformações trans e “gauche” coexistem naquele estado. Isto confirmava os resultados obtidos através de medidas de momentos dipolares [35] segundo os quais ambas as formas estariam presentes nas soluções de polietilenoglicóis de peso molecular mais baixo. KRUEGER e METTEE [64] sugerem também a existência de uma pequena percentagem de moléculas com conformação trans, as quais estariam em equilíbrio com as conformações “gauche” I e II (fig. 3), sendo a conformação “gauche” II mais estável do que a I porque tem duas ligações de hidrogénio intramoleculares.

Apesar de ambas as conformações apresentarem idênticos valores para a distância O...O (2,8 Å) e para o ângulo diedro Φ_1 (60°) aqueles autores admitem que a ligação de hidrogénio OH...O é mais fraca em II do que em I, visto ser geometri-

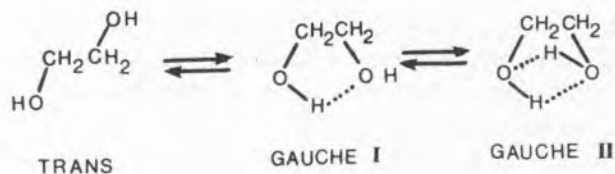


Fig. 3
Tipos de conformação

camente mais desfavorável. A existência desta estrutura cíclica foi posteriormente contestada por BUCKLEY e GUIGUÈRE [65] e por PODO e col. [55-a].

Uma análise comparativa dos espectros Raman e infravermelho do etilenoglicol, no estado líquido, levou KRISHNAN e KRISHNAN [66] a concluírem que aquele composto deve existir como uma mistura dos dois isómeros rotacionais (trans e “gauche”) não sendo, contudo, possível calcular as suas proporções relativas, à temperatura ambiente. No entanto, PACHLER e WESSELS [61], por estudos R.M.N., concluíram que cerca de 20% das moléculas estão na forma trans, sendo a diferença de entalpias.

$$\Delta H = H(\text{trans}) - H(\text{“gauche”}) = 0,67 \text{ kcal/mol}$$

Mais recentemente, SCHWARTZ [67, 68] estudando, por espectroscopia Raman, o equilíbrio estrutural trans-gauche do etilenoglicol puro e em misturas com dimetilsulfóxido e a sua dependência da temperatura, calcularam parâmetros termodinâmicos relativos àquele equilíbrio, obtendo para ΔH o valor de $0,6 \pm 0,1$ kcal/mol.

Muitos outros investigadores formularam diferentes opiniões sobre este problema conformacional.

Assim, KANBAYASHI e NUKADA [69] baseados nos espectros vibracionais afirmam que, nos estados líquido e gasoso e em solução, o etilenoglicol tem unicamente a conformação “gauche”. Anteriormente, BASTIENSEN [70] ao estudar, pelo método de difracção electrónica, a molécula livre (na fase gasosa) encontrou um valor de $2,96 \pm 0,002$ Å para a distância O...O a qual corresponde à existência de uma conformação “gauche” com um ângulo diedro de 74°. Actualmente pensa-se que este ângulo pode variar, dependendo de a molécula se encontrar livre ou de actuar como agente quelante. MIYAKE [71-a,b] para obter mais informações sobre o isomerismo rotacional deste composto, analisou, comparativamente, os espectros infravermelho do etilenoglicol puro, dos seus compostos deuterados etile-

noglicol- d_4 ($\text{HOCD}_2\text{CD}_2\text{OH}$) e etilenoglicol- d_6 ($\text{DOCD}_2\text{CD}_2\text{OD}$) e dos seus complexos de coordenação com os iões cobalto e níquel. Concluiu que a conformação estável, no estado líquido, é a “gauche” e que um dos grupos OH parece formar uma ligação de hidrogénio intramolecular, dado que as características espectrais do etilenoglicol se assemelham mais às do complexo com uma coordenação do tipo **A** do que do tipo **B** (fig. 4).

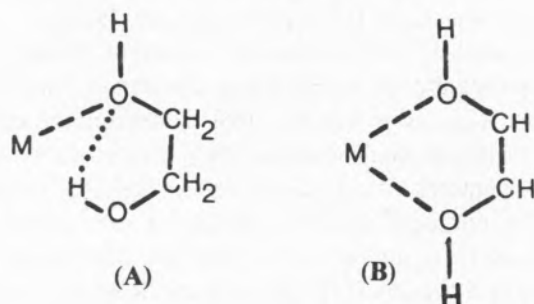


Fig. 4
Dois tipos de coordenação

Afirmações concordantes com as destes últimos investigadores foram apresentadas por WHITE e LOVELL [72], BUCKLEY e GUIGUÈRE [65] e MATSUURA e MIYAZAWA [73].

Com argumentos fundamentados no estudo dos espectros, na região do infravermelho, das moléculas isotópicas $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $(\text{CH}_2\text{OD})_2$ e $(\text{CD}_2\text{OH})_2$ nos estados sólido, líquido e gasoso, BUCKLEY e GUIGUÈRE [65] chamaram a atenção para

o facto de o isómero “gauche” ser mais estável do que o trans por causa da ligação de hidrogénio intramolecular, mesmo a temperaturas relativamente altas. No entanto, a posição das bandas no infravermelho, correspondentes aos grupos OH livres e ligados, assim como o modelo geométrico da fig. 5, construído com base nalguns parâmetros estruturais apresentados na Tabela 3, sugerem que a ligação de hidrogénio intramolecular seja fraca.

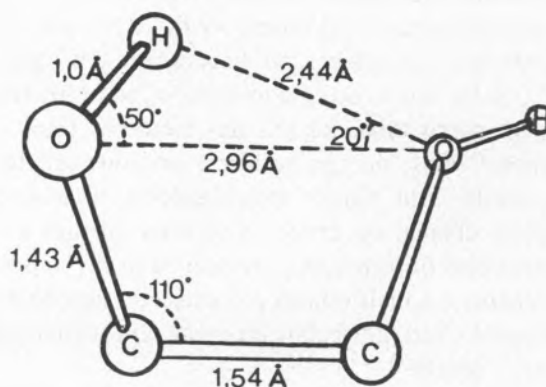


Fig. 5
Modelo geométrico para a molécula de etilenoglicol

Deste modo, a afirmação anterior parecia não ter fundamento. BUCKLEY e GUIGUÈRE, porém, explicaram a existência da conformação “gauche”, mesmo a temperaturas altas (150°C), devido à presença de dois grupos OH adjacentes conduzindo a duas estruturas equivalentes (fig. 6).

Tabela 3
Parâmetros estruturais da molécula de etilenoglicol no estado líquido

Comprimento da ligação (Å)	Ref. ^a	Ângulo das ligações (graus)	Ref. ^a
C—C 1,54	[65,66]	COH 105°	[65]
C—H { 1,08 1,09	[65] [73]	CCO 110°	[65]
C—O 1,43	[65,66,73]	CO ... H 80-85° (gauche I e II)	[64]
O—H { 0,97 1,00	[73] [65]	OH ... O { 80-85° (gauche I) 105° (gauche II)	[64] [64]
O ... H { 2,7 (gauche I) 2,5 (gauche II)	[64] [64]	ângulo diedro Φ_1 { 74° 60° (gauche I e II)	[65] [64]
O ... O { 2,96 2,8 (gauche I e II)	[65] [64]		

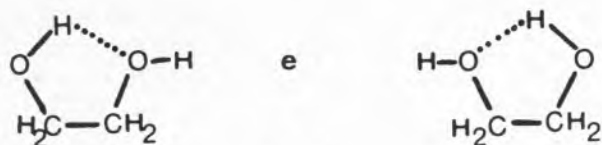


Fig. 6

Estruturas equivalentes para a molécula de etilenoglicol

Também MATSUURA e MIYAZAMA [73], usando a técnica espectroscópica no infravermelho, estudaram as moléculas de etilenoglicol e etilenoglicol- d_2 ($\text{DOCH}_2\text{CH}_2\text{OD}$) nos estados líquido e sólido e em soluções de tetracloreto de carbono. Da análise comparativa dos seus espectros com os Raman, obtidos previamente por outros investigadores, concluíram que a conformação “gauche” é a única existente em ambos os estados. No entanto, posteriormente, emitiram uma opinião um pouco diferente [74]. Baseados nos espectros Raman excitados por laser argon-ião, no intervalo de temperaturas 20-100°C, admitiram que ambos os isômeros “gauche” e trans estão presentes no estado líquido enquanto que no estado sólido existe apenas o isômero “gauche”. Além disto, observaram que nos espectros infravermelhos a intensidade das bandas não apresentava variações significativas com a temperatura, o mesmo não sucedendo com a intensidade das linhas a 481 cm^{-1} (trans) e a 523 cm^{-1} (gauche) nos espectros Raman, tendo sido usada esta dependência da temperatura para determinar a diferença de entalpia entre os dois isômeros rotacionais ($\Delta H = 0,7 \pm 0,1\text{ kcal/mol}$). Este valor é bastante concordante com os obtidos por outros investigadores [61,68].

MATSUURA e MIYAZAWA [73], numa análise de coordenadas normais, consideraram a possibilidade de rotâmeros “gauche” sem ligações de hidrogénio, os quais não existindo em soluções diluídas, seriam prováveis no estado líquido, visto que cada um dos dois grupos hidroxilo da molécula de etilenoglicol deve formar, preferencialmente, ligações de hidrogénio intermoleculares em vez de intramoleculares. Evidentemente que, sendo o etilenoglicol puro um líquido extremamente associado [24, 29, 42, 66], é de admitir que existem ligações intermoleculares e que sejam bastante fortes. De facto, muitas das suas propriedades físicas, nomeadamente a viscosidade, o ponto de ebulição, a condutibilidade térmica, a velocidade do som, a condutibilidade específica, etc., sugerem que seja um líquido com ligações

intermoleculares bastante estáveis. Segundo muitos investigadores [65, 66, 73] a existência das ligações de hidrogénio intra- e intermoleculares é detectada nos espectros infravermelhos na região de 4000-3000 cm^{-1} . A associação molecular do etilenoglicol puro foi também estudada por THOMAS e MEATYARD [75]. Estes, ao investigarem as propriedades físico-químicas de alguns alcoóis dihidricos e a sua associação molecular, deduziram um factor empírico que traduz o grau médio de associação no estado líquido puro. Com base no valor que obtiveram para o etilenoglicol e da sua dependência na estrutura molecular apresentaram um modelo tridimensional para o dímero deste composto (fig. 7).

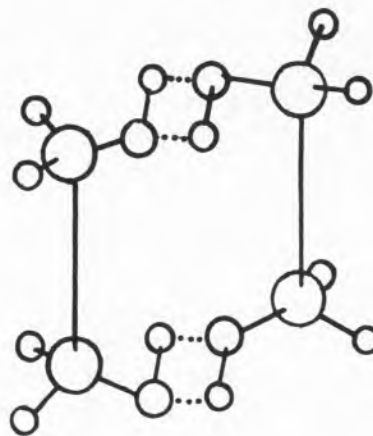


Fig. 7

Modelo tridimensional do dímero etilenoglicol

De acordo com este modelo as ligações de hidrogénio intermoleculares formam um dímero cíclico sendo também possível, na opinião destes autores, um modelo estrutural no qual se formem trímeros cíclicos. É interessante salientar o facto de KUDRYAVTSEV, ERMAKOV e ZAGORETS [76] admitirem o modelo com trímeros cíclicos na estrutura do etilenoglicol líquido para, com base nele e nos espectros de ressonância magnética protónica das soluções água-etilenoglicol, apresentarem um arranjo estrutural para o sistema misto.

Relativamente ao problema conformacional da molécula de etilenoglicol efectuaram-se, nos últimos 10 anos, análises teóricas [55], cálculos *ab initio* [52-54], medidas de espectros infravermelhos de modificações isotópicas $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ODCH}_2\text{OD}$, $\text{CD}_2\text{OHCD}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{}^{18}\text{OHCH}_2\text{}^{18}\text{OH}$ e $\text{CH}_2\text{ODCH}_2\text{OH}$ isoladas em matrizes de

Ar e Xe [53] e espectros de microondas de $\text{CH}_2\text{ODCH}_2\text{OD}$ [57].

RADOM e col. [52], usando uma teoria *ab initio* de orbitais moleculares, predizem que a conformação mais estável é aquela a que corresponde os seguintes ângulos diedros $\Phi_2 = 60^\circ$, $\Phi_1 = 180^\circ$ e $\Phi_3 = -60^\circ$, isto é, uma conformação “gauche” com ligação de hidrogénio intramolecular.

Uma análise teórica de interacções intramoleculares feita por PODO e col. [55] indica que devem existir, em equilíbrio, ambas as conformações trans e “gauche”, apresentando cada uma delas diversos rotâmeros. Contrariamente a alguns estudos [64,65] que consideram que todos os rotâmeros “gauche” possuem ligações de hidrogénio intramoleculares eles admitem que pode existir uma fracção apreciável de tais rotâmeros sem aquelas ligações. Com base nestes factos admitem que é possível, em princípio, formarem-se no etilenoglicol líquido estruturas tridimensionais com ligações de hidrogénio como mostra a fig. 8. Em (a) as moléculas com ligações de hidrogénio intramolecular podem formar unicamente agregados lineares; em (b) as moléculas com conformações trans e “gauche” sem ligações de hidrogénio intramoleculares constituem parte de uma estrutura ramificada tridimensional aberta onde podem estar incorporadas algumas moléculas com ligações de hidrogénio intramoleculares.

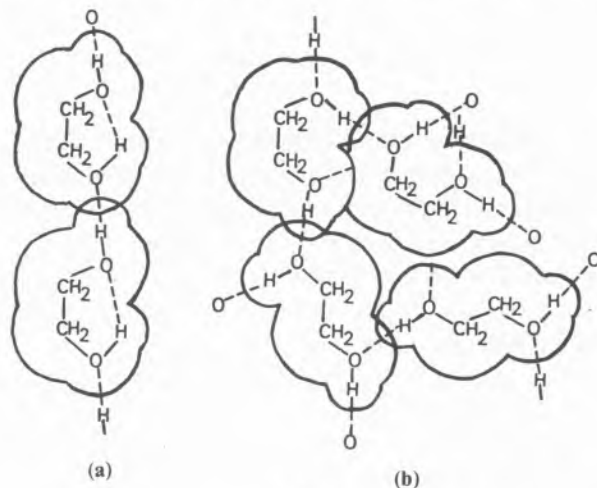


fig. 8

Possíveis agregados moleculares no etilenoglicol

Uma estrutura ligeiramente aberta devido, possivelmente, à formação de cadeias em ziguezague ramificadas no espaço já tinha sido sugerida por GIBSON e LOEFFLER [8] com base no facto do coefi-

ciente energia-volume $(\delta E/\delta V)_T$ aumentar com a temperatura a volume constante, comportamento este análogo ao da água mas contrário ao do tetracloreto de carbono considerado como modelo. Os cálculos *ab initio* efectuados por FREI [53] consideram a molécula de etilenoglicol semi-rígida com três graus de liberdade de rotação interna e predizem a existência de pelo menos duas conformações do tipo r_e ($\Phi_2 = 60^\circ$) as quais são as mais estáveis dentro do conjunto de conformações deste modelo semi-rígido e diferem principalmente na posição dos grupos OH. Estas duas estruturas isoméricas r_{e1} e r_{e2} (fig. 9), com ligações de hidrogénio intramoleculares, têm aproximadamente a mesma energia na superfície de Born-Oppenheimer e são mais estáveis do que as conformações “all-trans” com ligações de hidrogénio livres ($\phi_1 = 180^\circ$). No que respeita à diferença de energia dos diferentes conformémeros, os resultados têm sido bastante conflituosos [53,54,57].

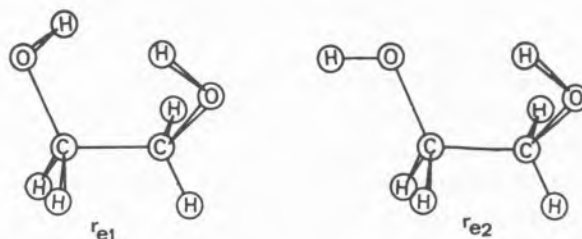


Fig. 9

Modelos de conformação r_{e1} e r_{e2}

Os espectros infravermelhos de modificações isotópicas em matrizes de Ar e Xe, interpretados em termos das estruturas r_{e1} e r_{e2} preditas pelos cálculos *ab initio*, apresentam-se complexos, pois além de dificuldades relativas à presença de muitos multipletes, sofrem alterações irreversíveis (efeitos de relaxação) devido à irradiação por luz infravermelha. Fundamentados nestas observações FREI e col. [53-b] põem em dúvida se os espectros Raman e infravermelhos do etilenoglicol, no estado líquido, permitem retirar informações acerca das suas conformações.

Recentemente, GUNTARD e col. [57], usando um modelo teórico para a rotação interna dos grupos hidroxilo, interpretaram os espectros de microondas do etilenoglicol deuterado não sendo, no entanto, conclusivos nem estruturalmente nem energeticamente.

Deste modo, apesar de todos os estudos sobre o isomerismo rotacional do etilenoglicol, o esclarecimento de problemas relacionados com o equilíbrio conformacional e com a determinação das energias relativas dos diferentes rotâmeros é questão que permanece, em parte, em discussão. De facto, não admira que tal suceda se considerarmos que tanto os métodos teóricos como os experimentais envolvem muitas incertezas, nomeadamente na adopção de condições hipotéticas de trabalho as quais podem desviar-se do comportamento real.

3.2 — GLICEROL

O glicerol no estado líquido apresenta-se fortemente associado, sendo, estruturalmente, bastante complexo. Este facto tem sido evidenciado por análises espectroscópicas Raman e de infravermelho [22], ressonância magnética nuclear [77,78] e ainda por algumas das suas propriedades físicas, as quais sugerem arranjos moleculares compactos. A grande viscosidade, a tendência para a formação de um estado vítreo por arrefecimento e, ainda, o facto de se ter observado que a relaxação protónica neste solvente é orientada por interacções intermoleculares moduladas por movimentos translacionais [77], fazem com que o glicerol seja considerado um excelente composto para efectuar estudos de movimentos moleculares rotacionais e translacionais assim como medidas de de auto-associação [23] e difusão própria [79,80]. Muitas informações sobre a análise conformacional desta molécula foram obtidas daquelas investigações tendo sido utilizadas diversas técnicas, nomeadamente, relaxação R.M.N. [77,78,81], relaxação dieléctrica [82,83] e dispersão neutrónica [84].

Os resultados dos estudos de reorientação molecular por R.M.N. ^{13}C efectuados por BURNETT e ROEDER [78] sugerem que uma conformação possível para a molécula do glicerol líquido envolverá ligações de hidrogénio intra e intermoleculares formando uma estrutura em anéis de “seis lados”, como mostra a fig. 10.

De facto, uma estrutura deste tipo deve ser particularmente estável, pois corresponde a conformações anti-periplanares em relação a cada uma das ligações C—C e tem uma ligação de hidrogénio intramolecular que confere estabilidade adicional. Esta configuração serviu de base para

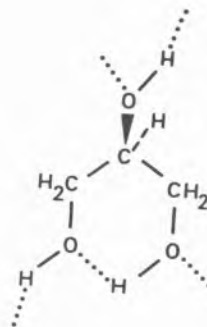


Fig. 10

Uma possível conformação para o glicerol líquido

BURNETT e ROEDER [78] formularem um modelo físico para interpretar o mecanismo de translação molecular e reorientação no glicerol, o qual é consistente com os resultados previamente obtidos [79]. Pensa-se, de acordo com aquele modelo, que a quebra de uma ligação de hidrogénio origina simultaneamente uma rotação parcial da molécula e um deslocamento translacional, do seu centro de massa, de cerca de um quarto do diâmetro molecular.

SOLOMON [23] também adoptou este modelo estrutural para interpretar o efeito da temperatura nas ligações de hidrogénio intermoleculares no glicerol. Segundo ele, mesmo que a conformação com anéis seja a mais favorável, uma vez que o sistema contém três grupos OH, há ainda duas posições, por molécula, com capacidades dadoras e duas com capacidades aceitadoras, as quais estão livres para participar em ligações de hidrogénio intermoleculares. Este facto é, possivelmente, responsável pela formação de grandes e complexos grupos moleculares no glicerol puro, o que pode justificar o diferente comportamento entre este solvente e os alcoóis monofuncionais, pois nestes o grau e a complexidade de associação é mais limitado.

Os resultados obtidos por relaxação protónica, deuterónica e de carbono (^{13}C) indicam que o glicerol não tem um movimento Browniano isotrópico mas sim anisotrópico em que os movimentos rotacional e translacional estão altamente correlacionados [78].

Embora se tenham efectuado numerosas investigações sobre o glicerol, o seu comportamento não está completamente esclarecido. A razão disto reside no facto de ser um composto muito complexo, com bastantes ligações de hidrogénio, no qual, durante a reorientação molecular, ocorrem, com frequência, alterações de associação e de conformação. Além disso, existe ainda um acoplamento dos movimentos rotacionais e translacionais.

4 — PROBLEMAS MECANÍSTICOS DE REACÇÕES DE SOLVÓLISE EM ETILENOGLICOL E EM GLICEROL

As estruturas do etilenoglicol e do glicerol devem reflectir-se nos mecanismos das reacções de solvólise em que estes solventes intervêm, actuando simultaneamente como agentes de ionização, de solvatação e, ainda, como nucleófilos. No caso particular da solvólise do cloreto de *t*-butilo terciário foram discutidas, recentemente [20], diferentes possibilidades mecanísticas, inspiradas no esquema de WINSTEIN [85], nos trabalhos de SCHLEYER [86-88], de ABRAHAM [89] e de outros investigadores [90,91] e que se ilustram nas figs. 11 e 12.

Na fig. 11 — esquema **I** apresenta-se o substrato cloreto de *t*-butilo solvatado por moléculas de etilenoglicol na conformação “gauche” com ligações de hidrogénio intramolecular; no esquema **II** as moléculas solvatantes têm a conformação *trans*. Note-se que ambas as possibilidades conduzem a idênticos produtos de solvólise, sendo, também, provável uma situação em que estejam presentes, simultaneamente, aqueles dois tipos de *conformers* na esfera de solvatação do substrato. Na mesma figura no esquema **III** apresenta-se uma outra hipótese mecanística, na qual se considera que existe uma probabilidade, embora pequena a baixas temperaturas e em solventes de elevada constante dielétrica, de um protão do substrato ser atacado pelo solvente. Neste caso, após a formação do carbocátion, ocorre uma reacção de eliminação competitivamente com a de substituição. Este mecanismo está em contradição com o proposto por RUDAKOV [16-c], o qual admitiu que, em qualquer meio, a etapa que controla a velocidade da solvólise unimolecular do cloreto de *t*-butilo terciário envolve uma reacção de eliminação com um estado de transição

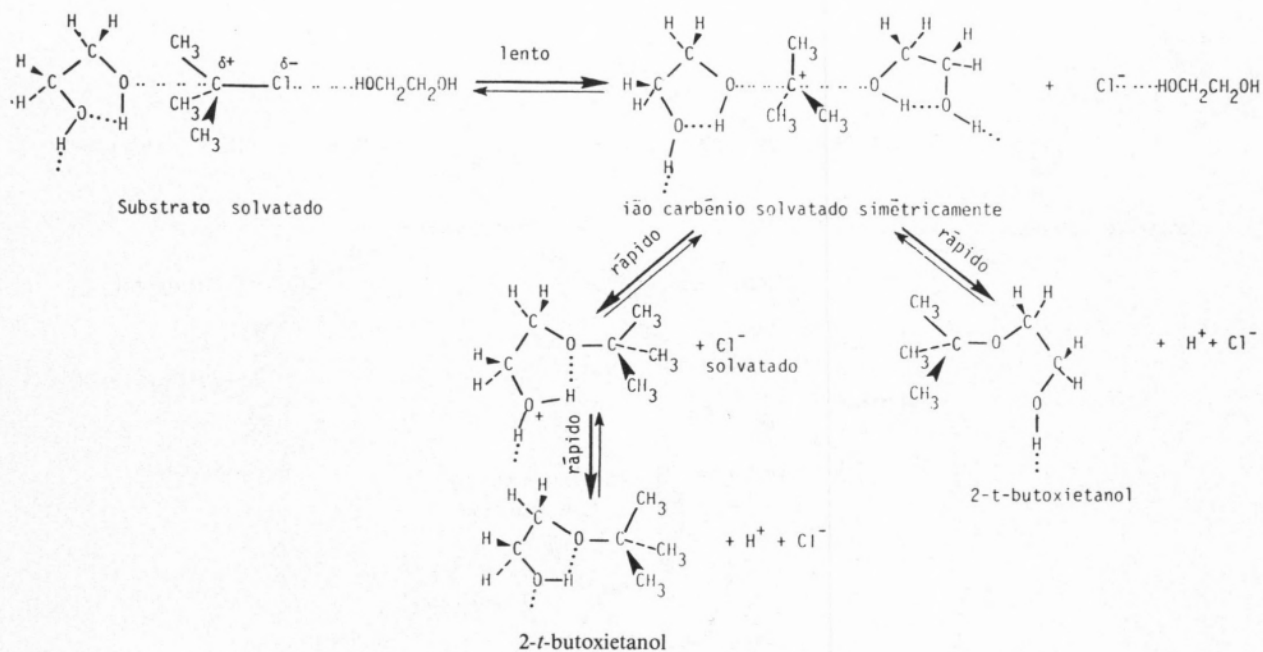
cíclico (em nossa opinião, entropicamente pouco provável). Segundo este último mecanismo seguir-se-iam reacções rápidas, nas quais o isobutileno podia reagir com um protão, formando-se um ião carbénio, ou reagir com uma molécula de solvente, originando um produto de substituição final. Certamente que o mecanismo global da reacção é o resultado do comportamento de um grande número de moléculas que, individualmente, seguem diferentes vias através da superfície de energia potencial. Note-se, ainda, que o facto de não termos admitido nestes esquemas mecanísticos a possibilidade dos dois grupos hidroxílicos do etilenoglicol interactuarem com duas moléculas de substrato baseia-se, fundamentalmente, em duas razões: a primeira, porque VIGDORIVICH [92] mostrou que nas reacções daquele solvente com o ácido clorídrico está somente envolvido um grupo hidroxílico, a segunda, porque consideramos estericamente improvável.

Para a reacção de solvólise em glicerol, esquematizada na fig. 12, consideramos também duas possibilidades mecanísticas, conforme se dê a interacção do substrato com o grupo hidroxílico primário ou com o secundário do solvente. Neste esquema admitimos que podem ocorrer simultaneamente duas reacções de substituição competitivas para a formação dos produtos de solvólise.

Em termos mecanísticos é de salientar os elevados campos ligandos gerados por aqueles solventes perante sais de metais pesados cuja ligação tem uma componente covalente importante, propriedade que deve ser levada em conta, sobretudo, quando se usam modelos para descrever estados de transição do cloreto de *t*-butilo terciário, partindo de compostos com propriedades nitidamente iónicas [89,93].

Na solvólise em etilenoglicol [20], a análise de algumas funções termodinâmicas de activação, nomeadamente, ΔC_p^\ddagger e a sua dependência da temperatura, ΔV^\ddagger e a sua dependência da temperatura e da pressão, revelaram um comportamento cinético e mecanístico singular. Uma vez que estas grandezas de activação são bastante sensíveis às modificações de estrutura do solvente na esfera de solvatação do substrato, é natural que aquele comportamento esteja relacionado com o arranjo estrutural, em dímeros e outras associações moleculares mais complexas, do poliálcool. Certamente, variações no equilíbrio entre os *conformers*

Esquema I



Esquema II

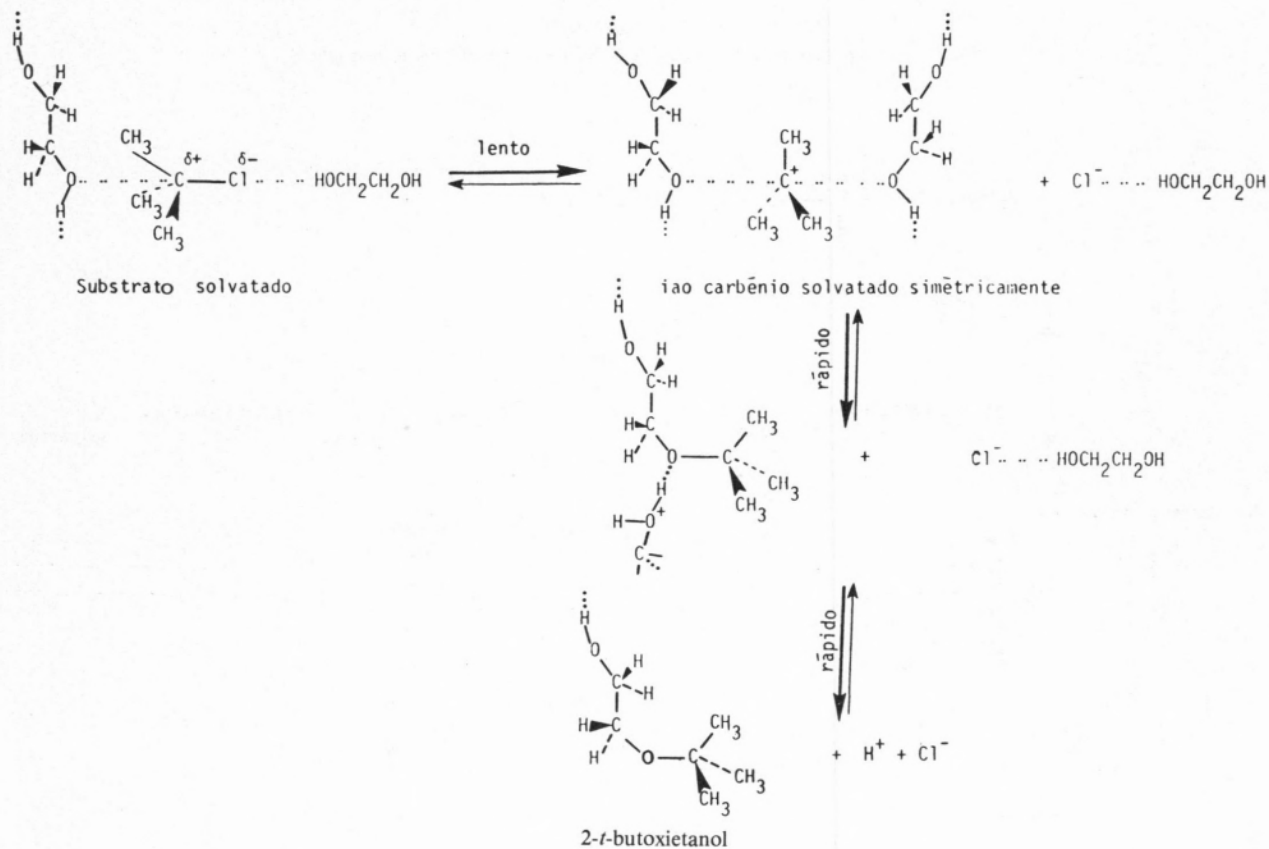


Fig. 11

 Possível mecanismo para a reacção de solvolise de $t\text{-BuCl}$ em etilenoglicol

Esquema III

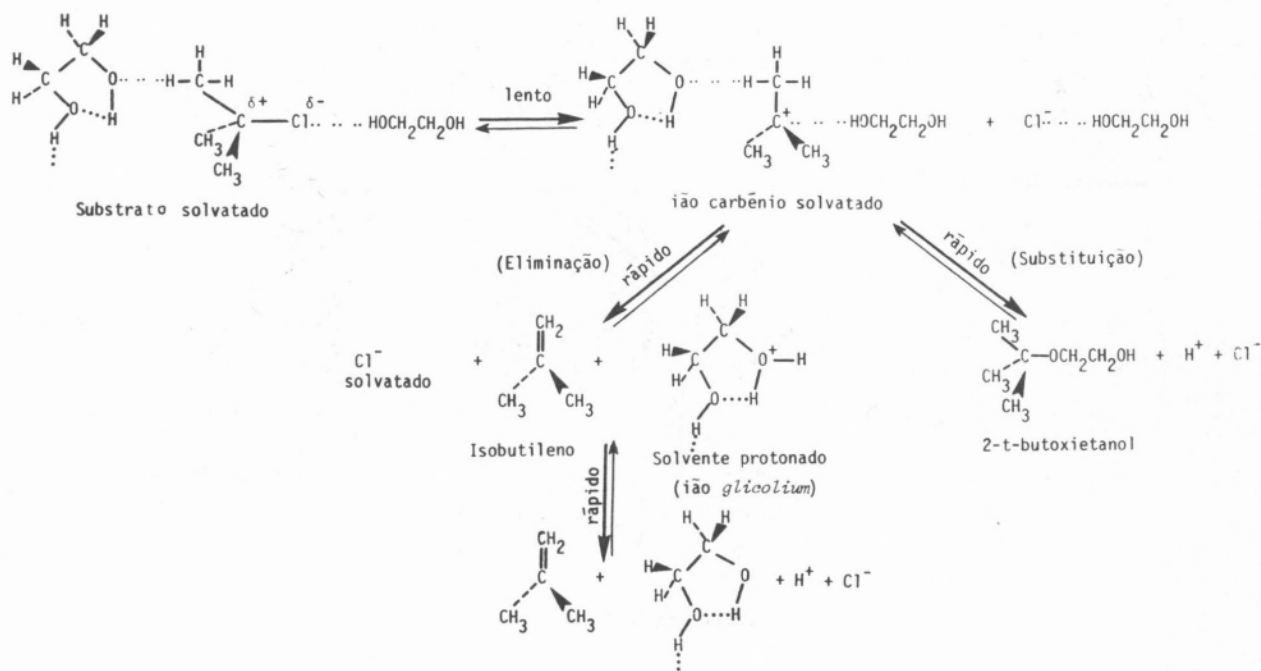


Fig. 11 (continuação)

Possível mecanismo para a reacção de solvólise de t-BuCl em etilenoglicol

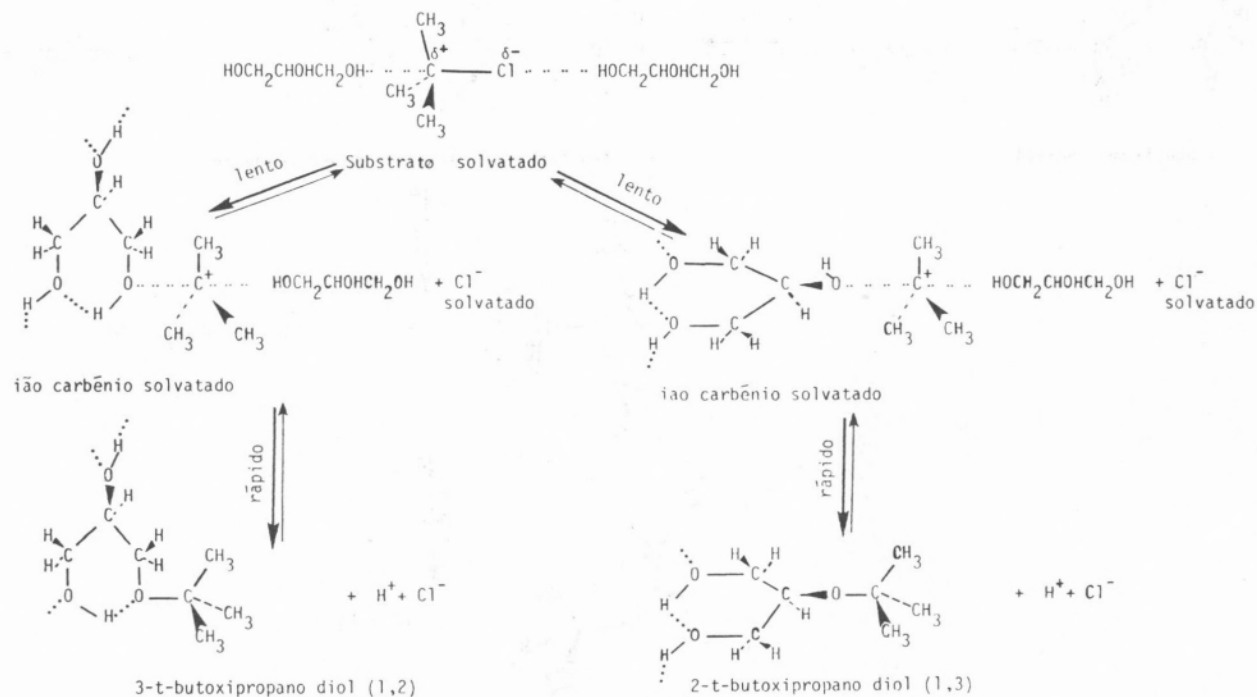


Fig. 12

Possível mecanismo para a reacção de solvólise de t-BuCl em glicerol

trans e "gauche", bem como nas características estruturais, no que respeita a ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, são também responsáveis por tais factos.

Embora o estudo cinético e termodinâmico das reacções de solvólise do cloreto de butilo terciário em etilenoglicol e em glicerol [20] mostre, claramente, os pontos de vista mecanísticos aqui apresentados, um maior desenvolvimento neste campo não é o objectivo deste trabalho.

Recebido 6.Novembro.1981

ABSTRACT

This work is a critical and general revision of the properties of ethyleneglycol and glycerol in comparison with other solvents. Physical and structural properties of these compounds are discussed and related to different reaction mechanism which take place in these solvents. Some of the results on which interpretation are here given are based on several research which have been pursued along several years by us.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. DiPAOLA, B. BELLEAU, a) *Can. J. Chem.*, **53**, 3452 (1975); b) **55**, 3825 (1977); c) **56**, 848 (1978) e referências citadas nestes artigos.
- [2] H. J. SAGE, S. J. SINGER, *Biochemistry*, **1**, 305 (1962).
- [3] D. KNETSCH, W. L. GROENEVELD, a) *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 81 (1973); b) *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 27 (1976).
- [4] B.-M. ANTTI, a) *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3984 (1972); b) **27**, 3513 (1973); c) **A29**, 76 (1975); d) **A30**, 24, 103, 405 (1976).
- [5] D. BRIGHT, G. H. W. MILBURN, M. R. TRUTER, *J. Chem. Soc. (A)*, 1582 (1971).
- [6] R. E. GIBSON, J. F. KINCAID, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 579 (1937).
- [7] R. E. GIBSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1521 (1937).
- [8] R. E. GIBSON, O. H. LOEFFLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 898, 2287 (1941).
- [9] K. K. KUNDU, M. N. DAS, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 87 (1964).
- [10] U. SEN, K. K. KUNDU, M. N. DAS, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3665 (1967).
- [11] K. K. KUNDU, D. JANA, M. N. DAS, *Electrochimica Acta*, **18**, 95 (1973).
- [12] K. BOSE, K. K. KUNDU, a) *J. C. S. Faraday Trans. I*, **73**, 284 (1977); b) *J. Sol. Chem.*, **8**, 175 (1979); c) *Can. J. Chem.*, **57**, 2470, 2476 (1979); d) *J. C. S. Perkin II*, **9**, 1208 (1979).
- [13] K. BOSE, K. DAS, A. K. DAS, K. K. KUNDU, *J. C. S. Faraday Trans I*, **74**, 1051, (1978).
- [14] A. K. DAS, K. K. KUNDU, *Indian J. Chem.*, **16A**, 467 (1978).
- [15] I. N. BASUMULLICK, K. K. KUNDU, a) *Can. J. Chem.*, **57**, 961 (1979); b) **58**, 79 (1980).
- [16] E. S. RUDAKOV, a) *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **127**, 1058 (1959); b) *Kinetika e Kataliz.*, **1**, 528 (1960); c) **3**, 18 (1962).
- [17] H. SADEK, M. S. ABU ELAMAYEM, A. S. EL KHOLY, *Suomen Kemistilehti*, **B40**, 111 (1967).
- [18] D. L. GAY, E. WHALLEY, a) *J. Phys. Chem.*, **72**, 4145 (1968); b) *Can. J. Chem.*, **48**, 2021 (1970).
- [19] E. F. CALDIN, M. W. GRANT, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **69**, 1648 (1973).
- [20] L. M. P. C. ALBUQUERQUE, "Efeitos da Temperatura e da Pressão na Cinética de Reacções de Solvólise em Etilenoglicol e Glicerol", Tese de doutoramento, Lisboa (1979).
- [21] G. PALMER, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 89 (1948).
- [22] J. L. BEAUDOIN, *J. Chim. Phys.*, **74**, 268 (1977).
- [23] J. E. SOLOMON, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1492 (1977).
- [24] N. KOIZUMI, T. HANAI, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1496 (1956).
- [25] J. TIMMERMANS, "Physico-chemical constants of pure organic compounds", Vol. 2, Elsevier Publishing Company, New York (1965).
- [26] "Handbook of Chemistry and Physics", 56^a ed., C. R. C. Press, Inc. (1975-1976).
- [27] N. E. HILLS, W. E. VAUGHAN, A. H. PRICE, M. DAVIES, "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand Reinhold Company, London (1969).
- [28] R. H. STOKES, R. MILLS, "Viscosity of electrolytes and related properties", Pergamon Press, Oxford (1965).
- [29] E. L. DAVIDS, T. J. N. FINDLAY, *Aust. J. Chem.*, **20**, 1343 (1967).
- [30] E. T. FOGG, A. N. HIXSON, A. R. THOMPSON, *Analyt. Chem.*, **27**, 1609 (1955).
- [31] P. D. CRATIN, J. K. GLADDEN, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1665 (1963).
- [32] S. BRETSZNAJDN, "Prediction of Transport and other Physical Properties of Fluids", Pergamon Press (1971).
- [33] Y. L. WANG, *Z. Physik. Chem.*, **B45**, 323 (1940).
- [34] C. P. SMITH, W. S. WALLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2261 (1932).
- [35] T. UCHIDA, Y. KURITA, N. KOIZUMI, M. KUBO, *J. Polymer Sci.*, **21**, 313 (1956).
- [36] A. GILCHRIST, J. E. EARLEY, R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, **26**, 196 (1957).
- [37] A. DADGAR, K. SCHUG, *J. Phys. Chem.*, **68**, 112 (1964).
- [38] G. AKERLOF, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932).
- [39] P. WALDEN, *Z. Phys. Chem.*, **58**, 479 (1907).
- [40] E. F. VAN DER HELD, J. HARDEBOL, J. KALSHOVEN, *Physica*, **19**, 208 (1953).
- [41] T. LITOVITZ, R. HIGGS, R. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1281 (1954).
- [42] V. P. TUNGUSOV, K. P. MISHCHENKO, a) *J. Struct. Chem.*, **8**, 892 (1967); b) *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 1585 (1965).
- [43] P. N. NIKOLAEV, I. B. RABINNOVICH, *Russ. J. Phys. Chem.*, **41**, 1179 (1967).
- [44] G. ALLEN, G. GEE, G. J. WILSON, *Polymer*, **1**, 456 (1960).
- [45] A. E. STEARN, H. EYRING, *Chem. Rev.*, **29**, 509 (1941).
- [46] C. KALIDAS, S. R. PALIT, *J. Chem. Soc.*, 3998 (1961).
- [47] J. K. GLADDEN, J. C. FANNING, *J. Phys. Chem.*, **65**, 76 (1961).
- [48] U. SEN, *J. Phys. Chem.*, **81**, 35 (1977).
- [49] K. CRICKARD, J. F. SKINNER, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2060 (1969).

- [50] A. RAY, a) *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6511 (1969); b) *Nature Lond.*, **231**, 5301 (1971).
- [51] A. RAY, G. NEMETHY, *J. Phys. Chem.*, **75**, 809 (1971).
- [52] L. RADOM, W. A. LATHAN, W. J. HEHRE, J. A. POPLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 693 (1973).
- [53] T.-K. HA, H. FREI, R. MEYER, HS. H. GUNTARD, a) *Theoret. Chim. Acta*, **34**, 277 (1974); b) *Chem. Phys.*, **25**, 271 (1977).
- [54] J. AJMLOF, H. STYMNE, *Chem. Phys. Letters*, **33**, 118 (1975).
- [55] F. PODO, G. NEMETHY, P. I. INDOVINA, L. RADICS, V. VITI, *Mol. Phys.*, **27**, 521 e 541 (1974).
- [56] K. M. MARSTOKK, H. MOLLENDAL, *J. Mol. Struct.*, **22**, 301 (1974).
- [57] E. WALDER, A. BAUDER, HS. H. GUNTARD, *Chem. Phys.*, **51**, 223 (1980).
- [58] A. R. TOURKY, H. A. RIZK, I. M. ELANWAR, *Z. Physik. Chem. Frankfurt*, **31**, 161 (1962).
- [59] R. J. ABRAHAM, K. G. R. PACHLER, *Mol. Phys.*, **7**, 165 (1963).
- [60] T. YONEZAWA, H. SAITÔ, S. MATSUKA, K. FUKUI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1431 (1965).
- [61] K. G. R. PACHLER, P. L. WESSELS, *J. Mol. Struct.*, **6**, 471 (1970).
- [62] L. P. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).
- [63] Y. KURODA, M. KUBO, *J. Polymer Sci.*, **26**, 323 (1957).
- [64] P. Y. KRUEGER, H. D. METTEE, *J. Mol. Spectrosc.*, **18**, 131 (1965).
- [65] P. BUCKLEY, P. A. GUIGUÈRE, *Can. J. Chem.*, **45**, 397 (1967).
- [66] K. KRISHNAN, R. S. KRISHNAN, *Proc. Indian Acad. Sci. Section A*, **64**, 111 (1966).
- [67] M. SCHWARTZ, *Spectrochimica Acta*, **33A**, 1025 (1977).
- [68] P. PMETTIANGKURA, S. HO, M. SCHWARTZ, *Spectroscopy Letters*, **12**, 679 (1979).
- [69] U. KANBAYASHI, N. NUKADA, *Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.)*, **84**, 297 (1963).
- [70] O. BASTIANSEN, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 415 (1949).
- [71] A. MIYAKE, a) *J. Polymer Sci.*, **38**, 497 (1959); b) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1381 (1959).
- [72] H. F. WHITE, C. M. LOVELL, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 369 (1959).
- [73] H. MATSUURA, T. MIYAZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 85 (1967).
- [74] H. MATSUURA, M. HIRAISHI, T. MIYAZAWA, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 2299 (1972).
- [75] L. H. THOMAS, R. MEATYARD, *J. Chem. Soc. (A)*, 92 (1966).
- [76] A. KUDRYAVTSEV, V. I. ERMAKOV, P. A. ZAGORETS, *J. Struct. Chem.*, **15**, 120 (1974).
- [77] P. W. DRAKE, R. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3046 (1971).
- [78] L. J. BURNETT, S. B. W. ROEDER, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2420 (1974).
- [79] L. J. BURNETT, J. F. HARMON, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1293 (1972).
- [80] D. J. TOMLINSON, *Mol. Phys.*, **25**, 735 (1972).
- [81] R. B. FIORITO, R. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4605 (1972).
- [82] G. E. JR. McDUFFIE, T. A. LITOVITZ, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1699 (1962).
- [83] D. W. DAVIDSON, R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484 (1951).
- [84] K. E. LARSSON, U. DAHLBORG, *Physica*, **30**, 1561 (1964).
- [85] S. WINSTEIN, E. CLIPINGER, A. H. FAIBERG, R. HECK, G. C. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).
- [86] D. J. RABER, R. C. BINGHAM, J. M. HARRIS, J. L. FRY, P. v. R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5977 (1970).
- [87] D. J. RABER, J. M. HARRIS, P. v. T. SCHLEYER, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", Vol. 2, pág. 247, Ed. M. Szwarc, John Wiley, New York (1974).
- [88] T. W. BENTLEY, P. v. R. SCHLEYER, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 14, pág. 1, Ed. V. Gold, Academic Press, London (1977).
- [89] M. H. ABRAHAM, a) *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1343 (1972); b) 1893 (1973); c) "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 11, pág. 1, Ed. A. Streitwieser, e R. W. Taft, Interscience, John Wiley, New York (1974).
- [90] V. J. SHINER, W. DOWD, R. D. FISHER, S. R. HARTSHORN, M. A. KESSICK, L. MILAKOFSKY, M. W. RAPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4838 (1969).
- [91] T. W. BENTLEY, C. T. BOWEN, W. PARKER, C. I. F. WATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2486 (1979).
- [92] V. I. VIGDOROVICH, I. I. GORELKIN, *J. Appl. Chem. USSR-New York*, **46**(3), 597 (1973).
- [93] J. J. M. RAMOS, J. REISSE, M. H. ABRAHAM, *Can. J. Chem.*, **57**, 500 (1979).