



## A CINÉTICA E O MECANISMO DAS REACÇÕES DE SOLVÓLISE DOS HALOGENETOS DE BUTILO TERCIÁRIO

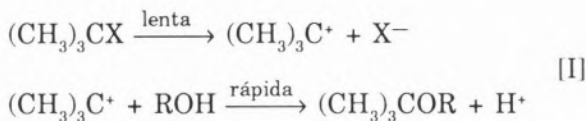
— Recentes avanços —

A classificação mecanística  $S_N1 - S_N2$  apresentou como padrões de comportamento as reacções de solvólise dos halogenetos de alquilo. No decurso dos anos 50, todavia, surgiu uma nova proposta de um mecanismo de ionização sequencial — o mecanismo de par-iónico — a fim de satisfazer algumas dificuldades interpretativas. No que respeita às solvólises dos halogenetos de butilo terciário, porém, apenas vinte anos depois foi formulada a hipótese da reacção não se dar por um mecanismo elementar.

A análise dos valores directamente observados nas experiências cinéticas conduziram-nos a propor um mecanismo de três etapas com três velocidades específicas significativas, cuja importância relativa depende do halogeneto, do solvente e da temperatura em estudo.

### 1. OS PRIMEIROS MECANISMOS

Deve-se a Hughes e Ingold [1], em 1935, a primeira proposta mecanística para as reacções de solvólise dos halogenetos de alquilo. Segundo estes investigadores, os halogenetos de alquilo terciário em solventes hidroxílicos comportam-se de acordo com o seguinte esquema:

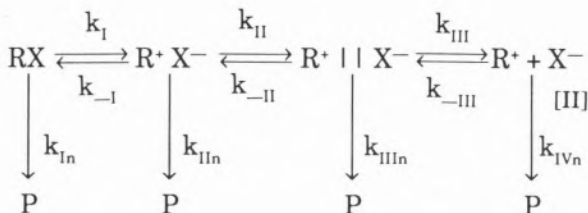


em que R é um grupo alquilo, ou um átomo de hidrogénio no caso do solvente ser a água. Este mecanismo — substituição nucleofílica unimolecular ( $S_N1$ ) — admite que a velocidade total da reacção é dada pela velocidade do primeiro passo, estando, pois, a actuação do meio no passo determinante restringida ao efeito de solvatação.

Durante os anos 50, os halogenetos de alquilo, e os de butilo terciário em particular, foram dos compostos mais seleccionados para estudos cinéticos de efeito de solvente, uma vez assumido o mecanismo reaccional com a simplicidade descrita.

Nem uma proposta mecanística posterior à de Hughes e Ingold, datada de 1956 e devida a Winstein e col. [2] — mecanismo de par-iónico — veio modificar, de imediato esta situação, como veremos.

No mecanismo de par-iónico, que na sua forma mais geral traduz-se pelo seguinte esquema:

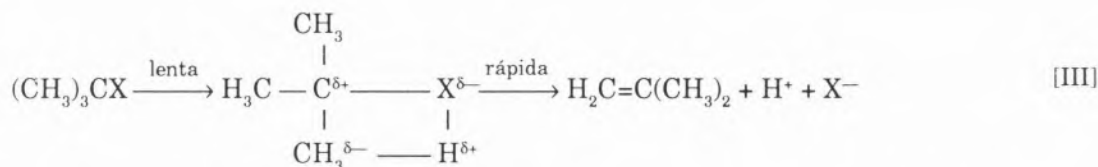


os produtos da reacção podem originar-se directamente do halogeneto inicial, RX, do par-iónico íntimo,  $\text{R}^+\text{X}^-$ , do par-iónico sepa-

rado por solvente,  $R^+||X^-$  ou, ainda, do par de iões,  $R^+ + X^-$ .

Este mecanismo foi introduzido na tentativa de explicar a diminuição da velocidade específica com a extensão da reacção detectada em algumas solvólises, o que era feito admitindo vários passos com significado cinético. Em relação às solvólises dos halogenetos de butilo terciário, contudo, a velocidade específica observada foi tomada coincidente com  $k_1$ . Em consequência, a diferença de considerar este mecanismo ao invés de  $S_N1$  para estas reacções é de carácter puramente interpretativo: o passo determinante da velocidade, segundo Winstein, é o de ionização enquanto que, segundo Hughes e Ingold, a ionização e a dissociação do substrato são indescerníveis.

Outras propostas mecanísticas foram posteriormente sugeridas, o mecanismo de "quatro centros", de Rudakov [3], em 1962, por exemplo, mas cuja probabilidade de existência, pelo menos em solventes polares, tem sido criticada:



Em qualquer dos casos e até 1969, porém, não foi posta em causa a hipótese do mecanismo das reacções de solvólise dos halogenetos de butilo terciário terem um único passo cineticamente significativo.

Mas a evolução técnica, à qual correspondeu um acentuado aumento na precisão dos valores de velocidade específica, determinados experimentalmente, veio trazer sérias dúvidas quanto à interpretação anterior.

## 2. OS OBJECTIVOS

Na Tabela 1, que não pretende ser exaustiva, mostra-se implicitamente a alteração gradual dos objectivos do estudo destas reacções de solvólise ao longo dos anos. Exemplificou-se com a reacção do cloreto de butilo terciário

Tabela 1

Solvólise de *t*-BuCl

Solvente	Técnica	T/°C	Data	Ref.
(H <sub>2</sub> O — EtOH)	titulimetria	25	1935	[4]
(H <sub>2</sub> O — MeOH)	"	25	1937	[5]
(H <sub>2</sub> O — Acetona)	potenciometria	25	1946	[6]
MeOH	titulimetria/ /condutimetria	25,30	1954	[7]
(H <sub>2</sub> O — Acetona)	condutimetria	25	1955	[8]
MeOH	titulimetria	25,50	1957	[9]
H <sub>2</sub> O/MeOH/EtOH/ /i-PrOH/t-BuOH	titulimetria/ /condutimetria	25	1959	[10]
H <sub>2</sub> O	condutimetria		[0,25] 1961	[11]
MeOH	"		[3,53] 1962	[12]
MeOH	"		[15,40] 1966	[13]
H <sub>2</sub> O	"		[0,35] 1969	[14]
<i>t</i> -BuOH	"		[27,60] 1976	[15]
Glicol/Glicerol	"		[25,60] 1979	[16]
H <sub>2</sub> O	"		[0,50] 1980	[17]
<i>i</i> -PrOH	"		[25,60] 1980	[18]
H <sub>2</sub> O	"	25	1982	[19]
MeOH/EtOH/PrOH/ BuOH/PeOH	"		[25,60] 1984	[20]

em solventes hidroxílicos puros à pressão normal. Menciona-se a técnica utilizada na determinação de  $k$  e o intervalo de temperatura do estudo efectuado. Sempre que o solvente aparece como misto, entre parênteses, significa que foram obtidos valores de velocidade específica extrapolados para o solvente sublinhado.

A análise deste quadro conduz à sua divisão em três períodos distintos: até cerca de 1960, os anos 60 e de 75 a 85.

### De 1935 a 1960

Na primeira fase há predominio da utilização da técnica titulimétrica, cuja precisão não atinge a da condutimétrica quando convenientemente utilizada; os estudos repor-

tam-se, em geral, a uma temperatura única, 25° C de preferência, para mais eficazmente serem comparados valores de velocidade específica em diferentes solventes. A água constituía o solvente de interesse primário, uma vez que, em paralelo, muitos trabalhos estavam a ser desenvolvidos sobre a sua estrutura.

### Os anos 60

Este último objectivo estendeu-se também ao 2.º período — a década de 60. Para além da água, cuja complexidade estrutural parecia dominar também a cinética no seu seio, foi o metanol o solvente mais escolhido: a sua constante dieléctrica é ainda elevada e a formação e destruição de ligações de hidrogénio, bidimensionais, e consequente interacção com o substrato mais facilmente compreensíveis que as tridimensionais da água.

Outro factor a assinalar neste período, e no que se lhe seguiu, foi o do abandono quase completo de outras técnicas que não a condutimétrica.

Já nos finais dos anos 40, Ingold observara que “uma maior compreensão de um sistema químico deve ser possível se forem conhecidas funções cinéticas de activação com adequada precisão”.

Os anos 60 foram a época áurea de cálculo das funções termodinâmicas de activação, com relevo especial para a capacidade calorífica; daí, os estudos de intervalos de temperatura alargados, uma vez conseguida a evolução técnica indispensável.

Convém referir, a propósito, que o cálculo de funções termodinâmicas de activação carece, não só, de valores de velocidade específica de alta precisão, mas também, de rigor matemático na sua obtenção, uma vez que a Teoria do Estado de Transição e o formalismo termodinâmico a ela associado apenas fornecem equações diferenciais e, como tal, admitem

como possíveis várias expressões analíticas para a relação de  $k$  com  $T$ :

$$\begin{array}{c}
 \boxed{k = \frac{kT}{h} K^*} \\
 \downarrow \\
 \Delta^* G = -RT \ln K^* \\
 \swarrow \quad \searrow \\
 \Delta^* S = - \left( \frac{\partial \Delta^* G}{\partial T} \right)_p \quad \Delta^* H = \Delta^* G - T \left( \frac{\partial \Delta^* G}{\partial T} \right)_p \\
 \quad \quad \quad \downarrow \\
 \quad \quad \quad \Delta^* C_p = \left( \frac{\partial \Delta^* H}{\partial T} \right)_p
 \end{array}$$

O desenvolvimento de métodos estatísticos, quer sob o ponto de vista teórico quer de aplicação, facultado pelo enorme progresso expresso nas potencialidades dos modernos computadores, tornou viável cálculos que algumas décadas atrás seria incomputáveis. Por outro lado, contudo, a vertigem da possibilidade de obtenção fácil da derivada de ordem  $n+1$  pode conduzir a resultados com total ausência de significado.

$\Delta^* C_p$  resulta de uma segunda derivada de  $\ln k$  em relação a  $T$ , e pode mesmo dizer-se de uma terceira, tendo sido a primeira em relação ao tempo, pois  $k$  é obtido a partir do coeficiente angular de uma recta traçada com os valores experimentais, quer se utilize a lei cinética de 1.ª ordem ou qualquer dos métodos de intervalo de tempo constante adequados, Guggenheim ou Kezdy-Swinbourne [21]:

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

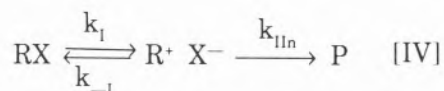
$$\ln | \chi_{t+\Delta t} - \chi_t | = \text{cte} - kt$$

$$\ln \chi_t = \text{cte} + e^{k \Delta t} \ln \chi_{t+\Delta t}$$

$\chi$  representa uma propriedade do sistema reaccional linearmente relacionada com a concentração de um reagente ou produto da

reacção e  $\Delta t$ , um intervalo de tempo constante.

Como já foi dito, a água foi o solvente mais largamente estudado. Não é, então, de estranhar que tenha sido através da hidrólise que nasceu a primeira hipótese mecanística que pôs em jogo a interpretação anterior de passo-único com significado cinético. De facto, valores de  $\Delta^*C_p$  altamente negativos para a hidrólise do cloreto de butilo terciário explicados até 1969, principalmente por Robertson e col. [22], em termos de fenómenos de solvatação diferenciados do estado inicial e de transição, vão ser justificados por Alberty e Robinson [14] admitindo que na cinética desta reacção dois passos do mecanismo de par-iónico de Winstein, aos quais correspondem  $k_1$ ,  $k_{-1}$  e  $k_{lin}$ , têm significado cinético:



Aplicando o princípio do estado estacionário verifica-se que a reacção se comporta como se fosse de primeira ordem sendo a velocidade específica observada uma composição daquelas três:

$$k_{obs} = \frac{k_1 \cdot k_{lin}}{k_{-1} + k_{lin}}$$

A partir desta expressão obtém-se:

$$\Delta^*C_{p_{obs}} = \Delta^*C_{p_1} + \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{lin}} (\Delta^*C_{p_{lin}} - \Delta^*C_{p_{-1}}) - \frac{k_1 k_{lin}}{(k_{-1} + k_{lin})^2} \cdot \frac{(\Delta^*H_{lin} - \Delta^*H_{-1})^2}{RT^2}$$

onde a terceira parcela é uma pseudo-capacidade calorífica que contribuirá sempre negativamente para a capacidade calorífica de activação observada.

## De 1975 a 1985

Retornando ao quadro inicial podemos agora caracterizar um terceiro período, entre os anos 75 e 85, aproximadamente. A nota saliente é, agora, a da extensão do estudo de intervalos de temperatura alargados a outros solventes: álcoois normais, ramificados e poliálcoois com o objectivo de, através da análise de funções termodinâmicas de activação, testar a adequação dos mecanismos anteriormente sugeridos.

Na generalidade, os valores de  $\Delta^*C_p$  mostram-se substancialmente diferentes de zero. De entre três hipóteses básicas explicativas:

- (i) Passo único não arrheniano
- (ii) Vários passos arrhenianos
- (iii) Vários passos não arrhenianos

às quais devemos honestamente associar uma quarta:

- (iv)  $\Delta^*C_p$  sem significado cinético

a escolha é difícil, se não impossível.

## De 1985 a ?

A possível confirmação de uma ou várias daquelas hipóteses implica "o retorno às origens". Assim aconteceu a partir de 1984: a análise minuciosa dos valores susceptíveis de medida directa.

Descreve-se, em seguida, através de dois exemplos,

— a solvólise de *t*-BuBr em PrOH a 45 °C —  
Figura 1

e

— a solvólise de *t*-BuI em MeOH a 40 °C —  
Figura 2

as conclusões e o modelo mecanístico que propomos [23].

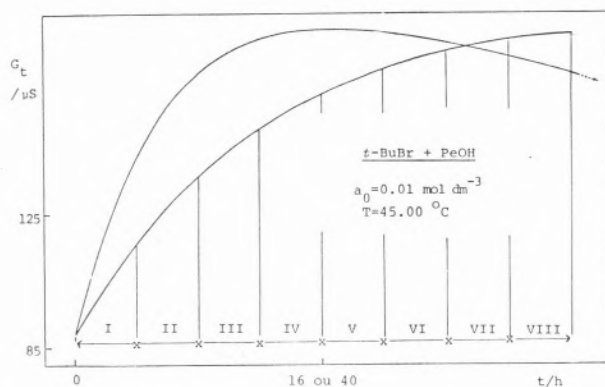


Figura 1

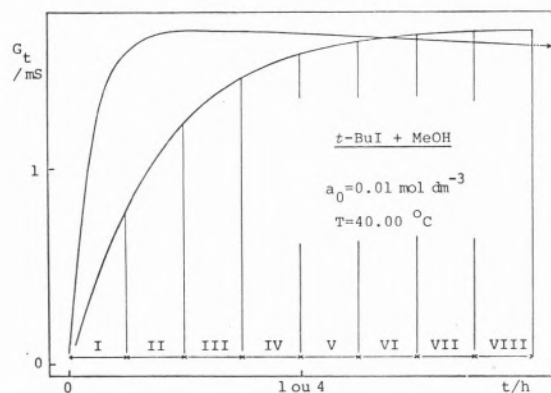
Solvólise de *t*-BuBr em PeOH

Figura 2

Solvólise de *t*-BuI em MeOH

Para cada reacção traçaram-se duas curvas correspondendo cada uma delas a uma diferente escala de tempo.

Verifica-se que a condutância, após ter atingido um falso equilíbrio, decresce. A determinação da velocidade específica, que aqui foi efectuada usando o método de Keszdy-Swinbourne, em zonas onde esse decréscimo não é visualmente detectável, mostra, contudo, a sua influência: *k* aumenta após um período inicial em que se mantém aproximadamente constante (Tabela 2).

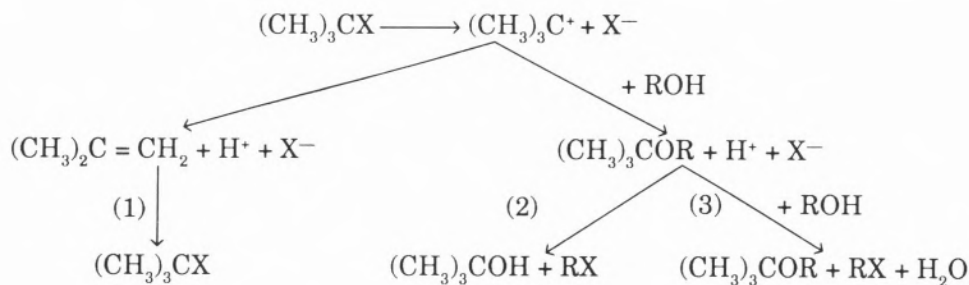
Valores anteriormente determinados,

$$k_{45}(t\text{-BuBr} + \text{PeOH}) = 2.64 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} [24]$$

$$k_{40}(t\text{-BuI} + \text{MeOH}) = 7.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} [12]$$

mostram-se claramente afectados por aquele fenómeno.

A hipótese de existência de uma reacção consecutiva consumidora dos iões  $\text{H}^+$  e  $\text{X}^-$ , levou-nos a considerar as seguintes três vias:



A identificação dos vários compostos envolvidos na reacção global, reagentes, intermediários e produtos, quer por espectroscopia UV quer por NMR, para a reacção do *t*-BuI em metanol, permitiu concluir que as hipóteses (1) e (2) eram inviáveis e a (3) possível.

Tabela 2

Dependência de *k* do tempo de reacção

Sistema	$G_t$	$G_{t+\Delta t}$	$10^5 k / \text{s}^{-1}$	$10^5 \sigma_k / \text{s}^{-1}$
<i>t</i> -BuBr + PeOH	I	II	2.31	0.02
	II	III	2.23	0.01
	III	IV	2.23	0.03
	IV	V	2.41	0.06
	V	VI	2.71	0.05
	VI	VII	2.75	0.21
	VII	VIII	3.24	0.38
<i>t</i> -BuI + MeOH	I	II	71.7	0.3
	II	III	70.7	0.1
	III	IV	71.0	0.1
	IV	V	71.6	0.4
	V	VI	74.0	1.5
	VI	VII	75.6	3.9
	VII	VIII	86.1	5.8



Por outro lado, detectam-se períodos indutivos como, por exemplo, o que se observa na solvólise do *t*-BuCl em PrOH a 20 °C [25] — Figura 3 e que já Adams e col. [26] e Bentley e Carter [19] haviam mencionado alguns anos atrás.

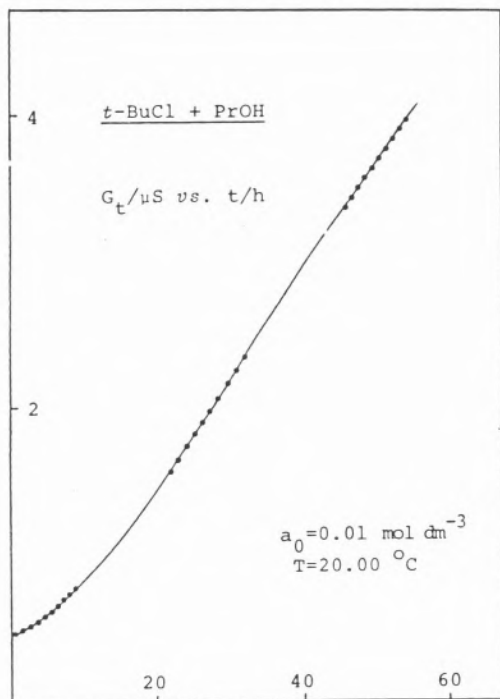


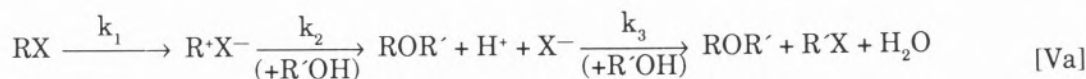
Figura 3

Solvólise de *t*-BuCl em PrOH

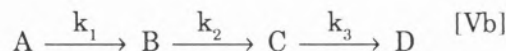
Estas anomalias são características da existência de intermediários; no entanto, outros factores podem igualmente explicar tal ocorrência, como seja, o efeito tampão de migração dos iões por acção da água [27], sempre presente mesmo quando se desenvolvem as reacções em solventes alcoólicos, ou por acção do dióxido de carbono dissolvido na solução reagente [19].

### 3. O NOVO MECANISMO

Face aos resultados expostos propõe-se um mecanismo geral para a reacção de solvólise dos halogenetos de butilo terciário de três etapas e três velocidades específicas cineticamente significativas:



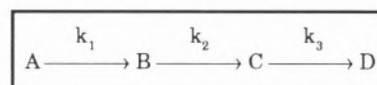
que, por comodidade de escrita, escreveremos simplesmente:



As correspondentes leis cinéticas integradas podem ver-se na Tabela 3.

Tabela 3

Leis cinéticas integradas



$$a = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$b = \frac{a_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c = a_0 k_1 k_2 \gamma$$

$$d = a_0 \left[ 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) - k_1 k_2 \gamma \right]$$

$$\gamma = \frac{e^{-k_1 t}}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)}$$

Na Figura 4 mostram-se as curvas concentração vs. tempo para as espécies A a D no caso particular em que  $k_2 = 10 k_1$  e  $k_1 = 10 k_3$ . Na mesma figura desenhou-se, ainda, a curva de variação da concentração dos iões  $\text{H}^+$  e  $\text{X}^-$ , espécie C, com o tempo, correspondente a um mecanismo de passo único de velocidade específica igual a  $k_1$ .

A importância relativa dos vários passos depende, em particular, do halogeneto, do solvente e da temperatura em estudo, sendo lícito nalguns casos considerar uma ou outra das velocidades específicas sem significado cinético.

Na Figura 5 mostra-se, a título de exemplo, o acordo entre uma curva experimental, a traço

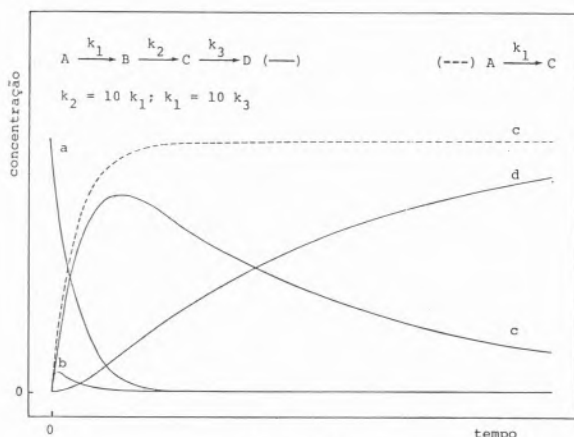


Figura 4

Concentração em função do tempo das espécies A a D

contínuo, para a metanólise do iodeto e a curva semi-teórica construída a partir da expressão de variação da concentração da espécie C com o tempo, utilizando um valor de  $k_1$  determinado por uma via independente e não influenciada por reacções consecutivas e de  $k_3$  obtido assumindo um comportamento cinético de 1.<sup>a</sup> ordem na parte final da curva de variação da condutância em função do tempo.

O acordo entre as curvas é excelente, mostrando adequação do mecanismo proposto [29].

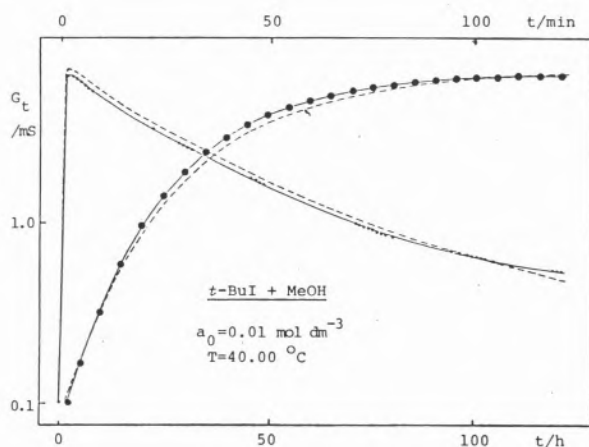


Figura 5

Solvólise de *t*-BuI em MeOH

#### 4. CONCLUSÃO

Um longo percurso foi percorrido desde a hipótese mecanística simples de Hughes e Ingold para as solvólises dos halogenetos de butilo terciário até ao estágio actual [28,30]. A complexidade destas solvólises tem levado à caracterização de intermediários e de complexos activados, assunto que continuará, sem dúvida, a ser objecto de persistente investigação.

(Recebido, 11 Abril 1987)

#### REFERÊNCIAS

- [1] C. K. INGOLD, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell Univ. Press, New York, 1969.
- [2] S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAIBERG, R. HECK e G. C. ROBINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).
- [3] E. S. RUDAKOV, *Kinetika e Kataliz*, **3**, 18 (1962).
- [4] E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 225 (1935).
- [5] A. R. OLSON e R. S. HALFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2644 (1937).
- [6] C. G. SWAIN e S. D. ROSS, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 658 (1946).
- [7] (a) W. H. CROPPER, F. SPIETH e A. R. OLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6248 (1954); (b) F. SPIETH, W. C. RUEBSAMEN e A. R. OLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6253 (1954).
- [8] E. TOMMILA, M. TULIKAINEN e A. VOIPPIO, *Am. Acad. Sci. Fennicae*, **A II 65**, 1 (1955).
- [9] S. WINSTEIN e A. H. FAIBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
- [10] E. S. RUDAKOV, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **127**, 1058 (1959).
- [11] E. A. MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1517 (1961).
- [12] J. BIORDI e E. A. MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 4291 (1962).
- [13] C. A. N. VIANA, *Tese de Doutoramento*, Southampton, 1966.
- [14] W. J. ALBERY e B. H. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 980 (1969).
- [15] C. A. N. VIANA, R. M. C. GONÇALVES e M. V. C. CAMPOS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **72**, 1541 (1976).
- [16] L. M. P. C. ALBUQUERQUE, *Tese de Doutoramento*, Lisboa, 1979.
- [17] P. A. ADAMS e J. G. SHEPPARD, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **76**, 2114 (1980).
- [18] R. M. C. GONÇALVES e C. A. N. VIANA, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 125 (1980).
- [19] T. W. BENTLEY e G. E. CARTER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 1633 (1982).
- [20] R. M. C. GONÇALVES, A. M. N. SIMÕES e C. A. N. VIANA, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1923 (1984).

- [21] E. S. SWINBOURNE, "Analysis of Kinetic Data", Thomas Nelson, London, 1971.
- [22] R. E. ROBERTSON, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **4**, 213 (1967).
- [23] R. M. C. GONÇALVES, F. E. L. MARTINS e A. M. N. SIMÕES, submetido a publicação.
- [24] R. M. C. GONÇALVES e A. M. N. SIMÕES, submetido a publicação.
- [25] A. M. N. SIMÕES, *Tese de Doutoramento*, Lisboa, 1987.
- [26] P. A. ADAMS, J. G. SHEPPARD e E. R. SWART, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 663 (1973).
- [27] M. A. P. SEGURADO, comunicação apresentada no 10.º Encontro Anual da S. P. Q., Porto, 1987.
- [28] M. J. BLANDAMER, J. M. W. SCOTT e R. E. ROBERTSON, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **15**, 148 (1985).
- [29] R. M. C. GONÇALVES, F. E. L. MARTINS e A. M. N. SIMÕES, em preparação.
- [30] L. ALBUQUERQUE e R. GONÇALVES, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa, 1986.

## ABSTRACT

### Kinetics and Mechanism of the Solvolytic Reactions of *tert*-Butyl Halides — Recent Developments.

The solvolytic reactions of alkyl halides, based on the  $S_N1$  —  $S_N2$  classification were among the first to be studied and are frequently used as testing grounds for new mechanistic criteria. During the fifties, however, some difficulties of interpretation have lead to the proposal of a sequential ionization mechanism — the ion-pair mechanism. In what concerns the *tert*-butyl halides solvolysis, only twenty years later was the reaction thought not to take place by a mechanism with one rate-determining step. From the detailed examination of the directly observed kinetic results, a three stage mechanism with three kinetically significant rate constants is now proposed, being the relative importance of the several steps dependent on the halide, solvent and temperature.