UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Efeitos de Substituintes em Ésteres de Ácidos γ,δ - Insaturados sobre a Polaridade da Carbonila e a Velocidade da Lactonização

ANTONIA TAVARES DO AMARAL

Tese de Doutoramento

Prof. Dr. LUCIANO DO AMARAL
Orientador

São Paulo
1973

A memória

de meu tio Abelardo

pelos incentivos recebidos

Agradecimento especial
ao Prof. Dr. Luciano do Amaral
pelos esclarecimentos, orientação, estímulo e grande entusiasmo transmitidos durante
a elaboração da presente tese.

AGRADEÇO

Ao Prof.Dr. Marcello de Moura Campos pelo interesse demonstrado na elaboração da presente tese.

A equipe do Prof.Dr. Nicola Petragnani pelas valiosas sugestões sobre a parte de síntese dos compostos utilizados e pela gentileza de ter cedido diversas substâncias utilizadas na execução do trabalho.

Aos colegas de laboratório, pela constante colaboração e amizade, pelas valiosas discussões e em particular ao Dr. Omar A. El Seoud pela gentileza de ter cedido um de seus compostos.

Aos funcionários do laboratório, que sempre com boa vontade me auxiliaram.

Aos meus amigos do Instituto de Química, que gentilmente contribuiram e deram o seu apoio, tornando possível a realização deste trabalho.

A Srta. M. Inês de Almeida, pela colaboração prestada.

Ao Snr. J.C.Roque pela execução dos espectros de ressonância magnética protônica.

Ao Snr. C.E.G. de Freitas pela execução de alguns espectros no infravermelho.

A Dra. Riva Moscovici e Sr. Wilson R.Gambeta, pela execução das microanálises.

A Sra. Neyda Mathias, pela dedicação e esmero na datilografia.

Aos meus pais e irmãos, pelo estímulo e ajuda recebidos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas Bolsas concedidas.

ÍNDICE

Pag.

Objetivos do trabalho i

CAPÍTULO I

A - Estudo dos deslocamentos da posição da banda de absorção do grupo carbonila de ésteres. 1

I. Introdução 1

II. Posição da banda de estiramento do grupo carbonila de ésteres 2

III. Correlações entre as posições da banda de absorção da carbonila e as constantes de substituintes. 8

B - Constantes de grupo σ, σ^n, σ^o e σ^o_y. 15

CAPÍTULO II - Discussão dos resultados obtidos. . . . 20

A - Introdução 20

B - Sínteses efetuadas 21

C - Espectroscopia no Infravermelho. 32

I. Método de trabalho 32

II. Introdução de grupos substituintes nas posições m/p dos ésteres fenílicos dos ácidos alilacético, difenilacético e alildifenil-acético 33

1. Resultados obtidos 33

2. Aplicação da equação de Hammett. 36

2.1-Considerações gerais 36

2.2-Aplicação aos nossos resultados . . 38

III.Introdução de grupos substituintes na posição α ao grupo carboxialcoxila de ésteres fenílicos do ácido acético 52

1.Introdução 52

2.Espectros no infravermelho 54

2.1-Apresentação dos resultados. 54

D - Cinética e Mecanismo 60

I.Introdução 60

II.Apresentação dos resultados 62

III.Mecanismos anteriormente propostos 64

IV.Determinação da fase lenta da reação. . . . 68

V.Aplicação da equação de Hammett. 73

CAPÍTULO III - Parte Experimental 77

A - Sínteses efetuadas 77

Experiência nº 1

Preparação do difenilacetato de fenila . . . 77

Experiência nº 2

Preparação do difenilacetato de para-nitrofenila 78

Experiência nº 3

Preparação do difenilacetato de meta-clorofenila 79

Experiência nº 4

Preparação do difenilacetato de para-bromofenila 79

Experiência nº 5

Preparação do difenilacetato de para-tolila 80

Experiência nº 6

Preparação do difenilacetato de para-metoxifenila 80

Experiência nº 7

Preparação do ácido alildifenilacético . . . 81

Experiência nº 8

Preparação do alildifenilacetato de para-nitrofenila. 82

Experiência nº 9

Preparação do alildifenilacetato de fenila . 84

Experiência nº 10

Preparação do alildifenilacetato de meta-clorofenila 85

Experiência nº 11

Preparação do alildifenilacetato de para-bromofenila 86

Experiência nº 12

Preparação do alildifenilacetato de para-metoxifenila 87

Experiência nº 13

Preparação do alildifenilacetato de para-tolila 88

Experiência nº 14

Preparação do propildifenilacetato de fenila 89

Espectros no infravermelho e de ressonância magnética protônica dos compostos obtidos (Figuras de ns. XIII a XXVI-a). 136

CONCLUSÕES. 137

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 141

OBJETIVO DO TRABALHO

No presente trabalho sintetizamos ésteres fenílicos do ácido alilacético, com substituintes nas posições meta ou para do anel benzênico e com substituintes na posição α de cadeia do ácido, com a finalidade de se conhecer a influência que esses substituintes exercem sobre a posição da banda de absorção do grupo carbonila dos ésteres e sobre a velocidade de reação desses ésteres com cloreto de mercúrio II, para esclarecer alguns aspectos de mecanismo da reação de cloromercuriolactonização de ésteres de ácidos γ , δ -insaturados.

CAPÍTULO I

A - ESTUDO DOS DESLOCAMENTOS DA POSIÇÃO DA BANDA DE ABSORÇÃO DO GRUPO CARBONILA DE ÉSTERES

I. Introdução

Compostos que contêm o grupo carbonila apresentam uma forte banda de absorção na região compreendida entre 1928 cm^{-1} e 1515cm^{-1}, banda esta atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O [11,22,33,69].

A banda de absorção do grupo carbonila é sensível à ação de vários fatores. Por conveniência, podemos dividí-los em: fatores eletrônicos, os que alteram o valor da constante de força da ligação C=O, e fatores mecânicos, aqueles provenientes de modificações no sistema ligado ao grupo carbonila.

Esses fatores precisam ser, pois, levados em consideração, para atribuirmos corretamente a posição de uma determinada banda de absorção na região acima citada, a uma dada estrutura X_2CO.

Em nossa Dissertação de Mestrado[2] fizemos uma revisão da influência dos efeitos que atuam sobre a posição da banda de estiramento do grupo carbonila, a saber: efeitos de massa e de acoplamento, efeitos de mudanças nos ângulos e na força das ligações adjacentes, efeitos eletrônicos, efeitos de campo, efeitos de mudança de fase e solvente e a formação de pontes de hidrogênio.

A importância relativa desses efeitos na determinação

da posição da banda de absorção do grupo carbonila foi também por nós discutida.

Assim, admite-se que na ausência de pontes de hidrogênio, empregando-se o mesmo solvente e desde que os ângulos das ligações do carbono carbonílico permaneçam próximos de 120°, as variações na posição da banda de absorção do grupo carbonila podem ser atribuídas quase que exclusivamente à ação dos efeitos eletrônicos.

Em tais casos, os valores das frequências (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila, $\nu_{C=O}$, estão diretamente relacionadas com a polaridade da ligação $>C=O$. Encontram-se, então, vários tipos de correlações, relacionando os deslocamenos na $\nu_{C=O}$ com variações em outras propriedades que sejam funções da polaridade da ligação $>C=O$.

Estas correlações, no entanto, são melhor aplicadas a uma faixa limitada de compostos estruturalmente semelhantes.

No presente trabalho, desejamos efetuar uma revisão sobre a correlação entre as posições da banda de absorção da carbonila de ésteres, R-COOR', e a estrutura dos radicais R e R' , estudando especialmente os ésteres fenílicos com substituintes colocados nas posições <u>meta</u> ou <u>para</u> no anel benzênico.

II. <u>Posição da banda de estiramento do grupo carbonila de ésteres</u>

As frequências (cm^{-1}) de estiramento de alguns tipos de ésteres estão apresentados na Tabela I.

TABELA I

Frequências de estiramento do grupo carbonila de ésteres [69]

Tipo estrututal	Posição da banda (cm^{-1})
Ésteres saturados [(a)]	1750 - 1735
Ésteres de ácidos	
α, β-insaturados e aromáticos	1730 - 1715
Ésteres vinílicos ou fenílicos	1800 - 1770
Ésteres α-substituídos com substituintes eletronegativos	1770 - 1745
α-cetoésteres	1755 - 1740
β-cetoésteres (forma enólica)	~1650
Salicilatos e antranilatos	1690 - 1670

(a) Exceto os formiatos que apresentam $\nu_{C=O}$ na região compreendida entre 1725 - 1720 cm^{-1} [22,53]

O valor da frequência (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila, $\nu_{C=O}$ de ésteres é maior do que o das cetonas correspondentes [12].

Uma comparação direta torna-se difícil. No entanto, pode-se analisar este aumento em termos dos efeitos eletrônicos e mecânicos que surgem pela introdução de um átomo de oxigênio, junto à carbonila quando se passa de uma cetona para um éster [52].

Os efeitos eletrônicos compreendem os efeitos indutivos ($-I_{\sigma}$ e $+I_{\pi}$) e o efeito mesomérico (+M), atuando em sen

tidos opostos.

Além dos efeitos eletrônicos, a substituição de uma ligação cetônica O=C-C por uma ligação O=C - O causa modificações de origem mecânica na vibração de estiramento do grupo carbonila.

Sabe-se que a $\nu_{C=O}$ de sistemas X_2CO, quando X tem massa maior do que 6, é determinada principalmente pela constante de força da ligação >C=O. No entanto, as $\nu_{C=O}$ podem também ser afetadas por modificações nas constantes de força das ligações adjacentes [64].

Em ésteres, então, a maior constante de força da ligação C-O em relação a ligação C-C poderá também contribuir para o aumento da $\nu_{C=O}$ de ésteres em relação as cetonas correspondentes.

Morgan e Unwin [52] admitem que se pode considerar a rigidez do sistema aumentada, ainda mais, levando-se em conta o efeito doador de elétrons do átomo de oxigênio, através de efeito mesomérico, +M.

Cook [23] examinou as características doadoras de vários compostos carbonílicos, não somente através da frequência (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila e formação de ponte de hidrogênio, mas, também, através do potencial de ionização do par de elétrons isolados no átomo de oxigênio carbonílico.

Encontrou uma correlação linear entre o potencial de ionização e os valores de $\nu_{C=O}$, em vários compostos carbonílicos.

Como consequência, dividiu os compostos carbonílicos ,

(XX')CO, em duas classes distintas: (A) onde não existe conjugação entre X e >C=O, operando somente o efeito indutivo; e (B) onde há tal conjugação. Em ambos os casos, porém, há uma correlação linear, obtendo-se duas retas, que diferem nos seus coeficientes angulares.

Cook considerou os ésteres como compostos nos quais não há conjugação entre o grupo C=O e o grupo alcoxila ou pelo menos esta é bem pequena.

A ausência de conjugação foi atribuída a falta de coplanaridade do orbital π da carbonila com o orbital híbrido sp^3 do átomo de oxigênio.

O acetato de fenila, por exemplo, apresenta alto valor de $\nu_{C=O}$, 1780 cm^{-1}, e potencial de ionização de 10,7 e.v., deduzido a partir da curva (A). Seria necessário ter-se um valor de aproximadamente 12,6 e.v. para pertencer a curva (B), o que parece ser muito alto para esta molécula.

A falta de conjugação entre os grupos fenoxi e carbonila é verificada, também, através de modelos, não sendo possível construir-se um modelo no qual haja coplanaridade entre os grupos carbonila e fenoxi. Desta forma, este grupo afeta a >C=O somente por efeito indutivo.

Por outro lado, Baker e Harris [9], contrariamente às idéias de Cook, sugeriram que nos ésteres, o oxigênio ligado à carbonila tem um pronunciado efeito mesomérico, +M. Este não é perceptível devido ao efeito indutivo, -I, competitivo.

Mais recentemente, Cohen e Takahashi [21] estudando ésteres fenílicos o, m, e p-substituídos do ácido hidrocinâmi

co, admitiram existir o entrosamento do par de elétrons do átomo de oxigênio, do grupo alcooxila, com o orbital π da carbonila.

Deve-se considerar, também, que a geometria de um éster implica em requisitos estéricos diferentes daqueles existentes em uma cetona.

Oki e Nakanishi [63] mediram as posições e intensidades das bandas de absorção do grupo carbonila de ésteres dos ácidos propiônico, isobutírico e piválico, em um espectrômetro de alta resolução. Constataram o aparecimento de bandas duplas na região de absorção do grupo carbonila.

Esses resultados foram explicados admitindo-se a presença de diferentes conformações, uma vez que foi demonstrado que se tratava realmente de bandas de absorção correspondentes ao estiramento da ligação $>C=O$.

Admitiram, então, que a presença das duas bandas seja devido, provavelmente, à presença de isômeros rotacionais através da ligação $C_{c=o} - C_{\alpha}$.

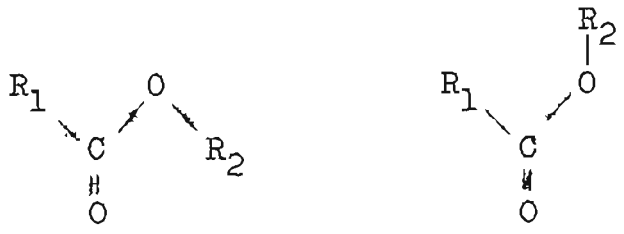
Confirmando estas suposições, os autores constataram que os pivalatos de etila e de t-butila apresentaram a banda de absorção do grupo carbonila sem desdobramentos.

Assim, os autores sugerem que desdobramentos das bandas de absorção do grupo carbonila de ésteres podem refletir a presença de isômeros rotacionais.

Bowden e col. [13] estudaram a posição e a intensidade da banda de estiramento do grupo carbonila de alguns ésteres, entre os quais, ésteres metílicos dos ácidos fenilacético, difenilacético, 2,2-difenilpropiônico e 2,2-difenilbutírico.

Observaram um alargamento anormalmente grande da banda de absorção do grupo carbonila, atribuído à existência de isômeros rotacionais, através da ligação $C_{c=o} - C_{\alpha}$.

Oki e Nakanishi[61,62,63] admitem que nos ésteres deve-se considerar duas conformações possíveis.



S-trans S-cis

Oki e Nakanishi [61] admitem que os fatores principais que governam a preferência do grupo éster, R_1COOR_2, em assumir uma das duas conformações possíveis são: a interação dipolo-dipolo entre as ligações C=O e O-R_2; a repulsão entre o par de elétrons isolados dos dois átomos de oxigênio; e a repulsão estérica entre C=O e R_2 (S-trans) ou entre -R_1 e -R_2 (S-cis).

Considerando-se os dois primeiros fatores, a conformação S-trans é favorecida em relação a S-cis.

Por outro lado, considerando-se o terceiro fator, os ésteres nos quais R_1 é um grupo pequeno e R_2 é um grupo volumoso, admite-se que a conformação S-cis seja a preferencial. Em tais casos, a interação estérica entre R_1 e R_2 na conformação S-cis é relativamente menor do que a existente entre R_2 e o átomo de oxigênio na conformação S-trans. No entanto, em ésteres nos quais R_1 é um grupo volumoso , a conformação S-trans seria favorecida.

Estas considerações levaram os autores [61] à concluir que o éster, R_1COOR_2, terá a conformação S-cis, desde que R_1 seja um grupo pequenó e R_2 um grupo volumoso, como por exemplo, alguns formiatos contendo grupos alquila volumosos.

III. Correlações entre as posições da banda de absorção da carbonila e as constantes de substituintes

Os deslocamentos das posições das bandas de absorção do grupo carbonila de ésteres, R_1COOR_2, foram estudadas por inúmeros autores, em função de modificações introduzidas em R_1 e R_2.

Assim, constatou-se [39,40] que em ésteres, nos quais R_1 e R_2 são grupos alquila, as variações na natureza dos grupos alquila resulta em pequenos deslocamentos na posição da banda de absorção, $\nu_{C=O}$, a qual permanece na faixa de 1750-1737 cm^{-1}.

Encontram-se valores menores somente em formiatos de alquila.

Mais recentemente, Morgan e Unwin [52] mediram as frequências (cm^{-1}) de absorção do grupo carbonila de uma série de ésteres alifáticos, considerando a $\nu_{C=O}$ do acetato de metila como referência.

Verificaram que os valores das frequências, $\nu_{C=O}$, decrescem lentamente, à medida em que se substitui sucessivamente os átomos de hidrogênio por grupos metila. A mesma variação é observada, quando a substituição é feita nos hidrogênios do grupo acila ou do grupo alcooxila.

Os autores admitem, então, que as variações observadas

poden ser consideradas como provenientes da ação de efeitos polares, os quais, aparecem quando se substitui um átomo de hidrogênio por um grupo metila.

Outra conclusão importante a que chegaram, é a de que os resultados confirmam que as interações estéricas provenientes da introdução de grupos alquila não são importantes, na determinação da $\nu_{C=O}$ de ésteres, a menos que estas sejam acrescidas pelo efeito de massa, o qual, tende a diminuir rapidamente com o tamanho.

À conclusões análogas haviam chegado anteriormente Eglinton e col.[14] examinando a influência do tamanho do grupo alquila na banda de absorção da carbonila de benzoatos de alquila. Embora as diferenças observadas fossem pequenas ($13cm^{-1}$ do grupo metila para t-butila) verificaram que a ordem observada corresponde aos efeitos indutivos normalmente relacionados com estes grupos; no benzoato de t-butila, a deformação do ângulo da ligação C-CO-C poderia contribuir também, para o deslocamento da $\nu_{C=O}$.

Sugeriu-se [52], então, que as frequências (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila, medidas no estado de vapor, podem ser relacionadas com a soma das constantes de grupo σ^*, de Taft [75,75a]; dos grupos alquila, através da relação: $\nu = \nu_o + \rho\sigma^*$.

Anteriormente, Bowden e col.[13] já haviam proposto uma correlação semelhante para as frequências de estiramento, $\nu_{C=O}$, (medidas em tetracloreto de carbono) de alguns ésteres metílicos de ácidos arilalquilacéticos.

Os autores analisaram os fatores que podem afetar a po

sição da banda de absorção da carbonila, nos diversos ésteres estudados e as contribuições relativas desses fatores foram estimadas.

Assim, foram calculadas as contribuições do efeito de massa, do efeito estérico e do efeito polar para as variações observadas nas frequências de estiramento, $\Delta\nu_{C=O}$, nos ésteres RCO_2Me ($R = \emptyset CH_2$, $\emptyset_2CH\cdot$, $\emptyset_2CMe$, $\emptyset_2CEt$, $\emptyset_3C$ e outros), em relação ao acetato de metila tomado como referência.

Mais recentemente, Seth-Paul e Van Duyse [73] relacionaram a $\nu_{C=O}$ de um grande número de compostos carbonílicos, medidas em tetracloreto de carbono, com a somatória das constantes de grupo por eles propostas, $\sum X(R)$. Estas constantes dependem, principalmente, da natureza dos grupos substituintes R' e R", em moléculas do tipo R'R"CO.

Encontraram, no entanto, para alguns compostos, grandes diferenças entre os valores de $\nu_{C=O}$ observados e calculados. Dividiram, então, os compostos estudados em classes, estabelecendo para cada classe correlações com $\sum X(R)$.

Fizeram, a seguir, a análise de regressão, cujos resultados para algumas classes estudadas estão apresentados na Tabela II.

Na maioria dos compostos estudados, obtiveram boas correlações entre os valores de $\nu_{C=O}$ e da $\sum X(R)$.

Más correlações foram obtidas, nos casos em que o número de compostos analisados foi pequeno, ou quando efeitos de massa ou de campo estejam atuando. Os autores admitem, então, que as constantes X(R) podem ser consideradas aproximadamente como uma medida das eletronegatividades dos grupos substituintes.

TABELA II

Classe de compostos	n(a)	r(b)
Ésteres alifáticos	33	0,950
Ácidos carboxílicos alifáticos	6	0,987
Ácidos benzóicos	12	0,978
Ésteres do ácido benzóico	72	0,965
Cetonas alifáticas	31	0,981
Aldeídos alifáticos	9	0,944

(a) n é o número de compostos analisados;

(b) r é o coeficiente de correlação.

Baranova e col.[10] estudaram o efeito da variação do radical alquila na posição da banda de absorção do grupo carbonila, nos ésteres RCOOR'. Verificaram que a $\nu_{C=O}$ decresce com o aumento do comprimento da cadeia carbônica, no radical R. A variação é explicada pela interação intramolecular do átomo de oxigênio no grupo carbonila com os átomos de hidrogênio da cadeia. Afirmam que a interação mais provável ocorre com átomos de hidrogênio do sexto carbono a partir do grupo carbonila.

Thompson e col.[77] estudaram o efeito de substituintes, no anel benzênico, na frequência (cm^{-1}) de estiramento, $\nu_{C=O}$, de benzoatos de alquila.

Encontraram uma razoável linearidade entre $\nu_{C=O}$ de benzoatos de etila para-substituídos e os valores σ de Hammett[36].

Posteriormente, Ivanova e col.[37] estudando ainda ben-

zoatos de alquila, com substituintes no anel, encontraram uma correlação linear entre $\nu_{C=O}$ e as constantes de grupo, σ^+ [15,15a], indicando que há uma conjugação entre o grupo substituinte no anel e o grupo carbonila.

Cohen e col.[20] estudando ésteres alifáticos, RCO_2CH_2R', encontraram excelentes correlações entre os valores de $\nu_{C=O}$, dos ésteres por eles estudados e os valores das constantes de grupo, σ^* [75,75a], relativas aos radicais R'.

Um estudo das variações das posições das bandas de absorção do grupo carbonila, nos derivados meta e para-substituídos do acetato de fenila e acetanilidas, foi desenvolvido por Freedman[34]. Neste trabalho, mostrou que as variações nos valores de frequência do grupo C=O, nas acetanilidas, apresentam uma correlação linear com σ de Hammett, relativos aos substituintes, enquanto que, uma relação deste tipo não se observa para os acetatos de fenila.

Dos estudos da estrutura molecular desses compostos, bem como, da análise dos deslocamentos nos valores da frequência (cm^{-1}) do grupo C=O dos respectivos compostos substituídos, Freedman[34] concluiu que a diferença apresentada, entre o comportamento das acetanilidas e dos acetatos de fenila, deve-se à diferenças nos mecanismos de transferência do efeito polar dos substituintes.

Enquanto que nos acetatos de fenila o efeito indutivo tem um papel predominante, nas acetanilidas a ressonância é que seria de maior importância. Isto se deve à falta de coplanaridade dos acetatos de fenila [23,34].

À conclusões análogas chegaram Simov e col.[74], utili-

zando-se desses mesmos sistemas como modelos para o estudo do mecanismo de transmissão dos efeitos polares, dos substituintes, ao grupo carbonila, em várias benzoxazolonas.

Mais recentemente, no entanto, Cohen e Takahashi [21] admitiram ser mais razoável considerar que na ausência de uma "verdadeira ressonância", a frequência (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila deva ser uma função da densidade eletrônica no átomo de carbono do anel, C_1, que está junto ao grupo acetoxi. A densidade eletrônica no C_1 seria o resultado dos efeitos indutivos (I_σ e I_π) e dos efeitos de ressonância do substituinte no anel devendo, então, ser uma função da constante de grupo σ^o [76], relativos aos substituintes no anel benzênico.

Assim, as frequências de estiramento do grupo carbonila de 48 hidrocinamatos de fenila mono- ou poli-substituídos apresentaram uma excelente correlação ($r = 0,9997$) com σ^o, ou com $\Sigma\ \sigma^o$, relativos aos substituintes no anel, inclusive orto-substituintes.

Os autores admitem que o grupo carbonila em um éster fenílico é perpendicular ao plano do anel aromático. Admitem, então, que nos compostos estudados a frequência (cm^{-1}) de estiramento do grupo C=O, quando medida em um solvente não polar (CCl_4), varia, principalmente, com a densidade eletrônica no C_1.

Cohen e Takahashi [21] admitiram que o plano do grupo $R-C\begin{smallmatrix}=O\\-O-\end{smallmatrix}$ faz um ângulo de 80-90° com o plano do anel benzênico.

A relativa constância dos deslocamentos nas posições

das bandas K, no espectro ultravioleta, dos acetatos de fenila para-substituídos relativamente às do benzeno mono-substituídos (apesar da natureza dos grupos substituintes variar de um modo significativo) levou os autores a concluir que não deve existir uma "ressonância verdadeira" entre os grupos substituintes e o grupo carbonila nos acetatos de fenila.

Os autores admitem que os pequenos deslocamentos observados nas posições das bandas K, nos acetatos de fenila para-substituídos, sejam devidos somente a uma perturbação indutiva do sistema aromático, pelo grupo acetoxi.

Os autores, no entanto, não atribuem a falta de ressonância nos ésteres fenílicos à inibição estérica da coplanaridade. Admitem que o fator principal a ser considerado é a maior energia de ressonância ganha pelo entrosamento do par de elétrons isolados do átomo de oxigênio com o grupo carbonila, do que se o entrosamento ocorresse com a nuvem π do anel benzênico.

Dentre as correlações estudadas, são de maior interesse aquelas que procuram correlacionar as posições das bandas de absorção do grupo carbonila com as constantes de grupo através da equação:

$$\nu = \nu_0 + \rho\sigma$$

onde ν é a frequência (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila observada no composto substituído; ν_0 é a frequência (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila do composto não substituído; σ é a constante do grupo substituinte; e ρ mede a susceptibilidade da propriedade medida em relação aos subs-

tituintes.

Uma avaliação estatística das correlações lineares entre as posições (e as intensidades) das bandas de absorção e as diversas constantes de substituintes, em derivados benzênicos e alifáticos, foi desenvolvida por Rao e Venkataraghavan [68].

Os autores admitem que nas correlações entre as posições das bandas de absorção e σ parece não existir uma relação definida entre o sinal e a grandeza de ρ com a natureza da ligação ou do grupo envolvido na vibração. Nas correlações de suas intensidades, porém, há uma variação sistemática do sinal de ρ com a natureza da ligação envolvida na vibração [68].

Recentemente, determinaram-se [43,44,45,46] com precisão as posições da banda de absorção de vários grupos, no espectro infravermelho. Esses valores foram relacionados com as diversas constantes de grupo e testado o valor das equações de correlação, por métodos estatísticos.

B - CONSTANTES DE GRUPO σ, σ^n, σ^o e σ^o_y

Os valores das constantes de grupo, σ , foram calculadas inicialmente por Hammett [36] . Esses valores refletem os efeitos eletrônicos,ou seja, indutivo e de ressonância, que o grupo substituinte exerce sobre o centro da reação. O valor da constante de grupo, σ, mede então, a variação da densidade eletrônica no centro de reação proporcionada pelo grupo substituinte.

Encontram-se na literatura inúmeros exemplos de correlação dos valores das constantes de grupo, σ, com valores de constantes de equilíbrio ou com valores de constantes de velocidade de reação [38,40].

Para obter-se boas correlações entre certas propriedades de alguns compostos e os valores de constantes de grupo foi necessário utilizar-se de novas coleções de valores de constantes de grupo [42,71,80].

Entre elas, Taft [76] e outro grupo de pesquisadores [78], independentemente, propuseram novas séries de constantes normais, livres de qualquer contribuição do efeito mesomérico.

Van Bekkum, Verkade e Wepster [78] definiram uma série de constantes, σ^n, medindo somente o efeito indutivo e o efeito polar de ressonância do grupo substituinte, a partir de três tipos de reações, nas quais, está ausente todo tipo de conjugação entre o substituinte e o grupo funcional.

Basearam-se nas reações de dissociação dos ácidos fenilacético e fenilpropilacético substituídos; na dissociação de fenóis que contêm em para grupos substituintes doadores de elétrons, através do efeito mesomérico, +M, como por exemplo, p-NH_2 e p-OCH_3; na dissociação de ácidos benzóicos que contêm em para grupos substituintes aceptores de elétrons, através de efeito mesomérico, -M, como por exemplo, p-NO_2 e p-CN.

Taft [76], por outro lado, definiu uma série de constantes σ^o utilizando-se somente de reações de ionização dos ácidos fenilacéticos e fenilpropilacéticos substituídos e da reação de saponificação do fenilacetato de etila. Nestas rea

ções, o grupo CH_2 impede qualquer conjugação direta entre o grupo funcional e o substituinte.

Para alguns substituintes, Taft notou diferenças significantes entre os valores de σ^o calculados a partir de reações em solventes polares e os calculados a partir de reações em solventes de média e baixa polaridade. Assim, Taft apresenta dois valores distintos para σ^o, dependendo do meio em que a propriedade (ou reação) é determinada. Assim, por exemplo, em solventes polares os valores de σ^o para os substituintes, p-OCH_3 e p-NO_2 são respectivamente -0,12 e +0,82 e em solventes de baixa polaridade -0,16 e +0,73 respectivamente.

Yukawa e col. [83] estabeleceram uma série de constantes de grupos, σ_y^o, derivados das velocidades da hidrólise alcalina de fenilacetatos de etila m/p-substituídos. Os valores σ_y^o por eles obtidos são em geral idênticos aos valores determinados por Taft [76], dentro do erro experimental.

Os valores propostos por Yukawa e Tsuno são os mesmos valores σ de Hammett para grupos substituintes aceptores de elétrons (através de um efeito mesomérico, -M) como por exemplo p-NO_2 e p-$COCH_3$.

Anteriormente, Norman e col. [57] sugeriram que alguns dos valores de σ^n calculados por Van Bekkum e col. [78] não podem ser considerados como sendo constantes normais, isto é, livres de qualquer contribuição de efeito mesomérico. Calcularam, então, uma outra série de constantes de grupo, σ_G, a partir da velocidade de hidrólise de fenilacetatos de etila.

Yukawa e col. [83] mostraram, no entanto, que as diferen-

ças entre os valores de σ_G e σ^n encontrados por Norman eram devidas a erros experimentais na determinação de σ_G.

Estão apresentados na Tabela III, os valores das constantes de grupo σ, σ^o, σ^n, σ^o_y e σ_G relativos aos grupos substituintes utilizados neste trabalho.

TABELA III

Substituinte -R	σ (a)	σ^n (b)	σ^o (c)	σ^o_y (d)	σ_G (e)
p-NO_2	0,78 ± 0,02	0,778	0,73(0,82)	0,78	0,708
m-Cl	0,373	0,373	0,37	0,373	0,334
p-Br	0,23 ± 0,02	0,265 ± 0,033	0,26	0,30	0,281
-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
p-OCH_3	-0,27 ± 0,02	-0,111 ± 0,021	-0,16(-0,12)	-0,100	-0,097
p-CH_3	-0,17 ± 0,02	-0,129 ± 0,037	-0,15	-0,124	-0,129

(a) Valores de σ [50]

(b) Valores de σ^n [78]

(c) Valores de σ^o [76], em solventes não hidroxílicos e os valores entre parêntesis, referem-se aos valores determinados em solventes hidroxílicos.

(d) Valores de σ^o_y [83]

(e) Valores de σ_G [57]

Laurence e Wojtkowiak [44], estudando as várias constantes de grupo de Hammett através da espectroscopia no infravermelho, verificaram que as séries de constantes σ^o, σ^n e σ^o_y medem satisfatoriamente os efeitos polares dos subs

tituintes.

Assim, estudaram uma série de ácidos fenilacéticos m/p--substituídos, verificando pela análise estatística que as correlações entre as $\nu_{C=O}$ desses ácidos e as constantes de grupo, respectivamente, σ^{o}, σ^{o}_{y} e σ^{n}, eram melhores do que as correlações obtidas com as constantes σ de Hammett.

Por outro lado, embora tenham obtido melhores correlações com σ^{n} do que com σ^{o} e σ^{o}_{y}, os autores preferem considerar as últimas como mais significativas, pois, os valores atribuídos a σ^{n} são a média de valores determinados para um grande número de reações, nas quais, os grupos funcionais parecem não interagir diretamente com o grupo substituinte.

CAPÍTULO II

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

A. Introdução

É conhecido de longa data que ácidos γ, δ-insaturados, ou seus derivados funcionais, como ésteres e anilidas, reagem com reagentes eletrófilos, como halogênios e sais de mercúrio II formando γ-lactonas-δ-substituídas[1,3,24,25,27,30,31,54,72].

Diversos aspectos dessa reação tem sido estudados no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Entre estes, a influência exercida pela densidade eletrônica da carbonila dos ácidos γ, δ-insaturados e de seus derivados funcionais na velocidade da lactonização. Observou-se, por exemplo, que os carboxilatos reagem mais rapidamente do que os ácidos carboxílicos correspondentes, e que estes reagem mais rapidamente do que os seus ésteres[29,55].

Mostrou-se também que a p-metoxianilida do ácido alilbenzilacético reage com iodo mais rapidamente do que a anilida do mesmo ácido, e que esta última reage com maior velocidade do que a p-nitroanilida, atribuindo-se tais resultados à variação na densidade eletrônica da carbonila[54].

Mostrou-se ainda que a velocidade de reação de alilacetatos de fenila ou de alilacetatos de benzila, com iodo aumenta na seguinte ordem: p-nitro, não substituído e p-metoxi. Medidas aproximadas mostraram que a frequência de estiramento do grupo carbonila desses ésteres diminuem do p-ni-

tro para o p-metoxi, em ambas as séries de ésteres[1].

Verificou-se[2], posteriormente, existir uma correlação linear entre as posições da banda de absorção do grupo carbonila de ésteres fenílicos para-substituídos do ácido alil acético e as constantes de substituintes σ e σ . Mostrou-se, então, que a polaridade do grupo carbonila varia linearmente com as constantes de grupo, as quais operam principalmente através do efeito indutivo.

O presente trabalho tem por finalidade extender estas correlações a outras séries de ésteres fenílicos m/p-substituídos e medir a influência exercida pelos substituintes na velocidade de reação dos respectivos ésteres com cloreto de mercúrio II.

B. Sínteses efetuadas

Para a realização do presente trabalho foram sintetizadas duas séries de ésteres. A primeira constituída de ésteres fenílicos m/p-substituídos do ácido difenilacético e a segunda constituída de ésteres fenílicos m/p-substituídos do ácido alildifenilacético.

A primeira série de ésteres foi preparada a partir do ácido difenilacético. Este ácido foi transformado no seu cloreto, pela reação com cloreto de tionila, e este último foi imediatamente levado a reagir com o fenol desejado, dando origem ao éster fenílico correspondente.

$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COOH \xrightarrow{SOCl_2} (C_6H_5)_2CH\text{-}COCl \xrightarrow[\text{piridina}]{R\text{-}C_6H_4OH} (C_6H_5)_2CH\text{-}COO\text{-}C_6H_4\text{-}R$$

Foram sintetizados o difenilacetato de fenila (Exp. nº 1), o difenilacetato de p-nitrofenila (Exp. nº 2), o difenilacetato de m-clorofenila (Exp. nº 3), o difenilacetato de p-bromofenila (Exp. nº 4), o difenilacetato de p-tolila (Exp. nº 5) e difenilacetato de p-metoxifenila (Exp. nº 6). Todos os ésteres sintetizados foram identificados pelo seu espectro de infravermelho e de ressonância magnética protônica . Os ésteres ainda não descritos na literatura foram identificados ainda pela análise elementar quantitativa.

Na segunda série de ésteres, ou seja, ésteres fenílicos m/p-substituídos do ácido alildifenilacético, foram sintetizados os seguintes compostos: alildifenilacetato de p-nitrofenila (Exps. ns. 7 e 8), alildifenilacetato de fenila (Exp. nº 9), alildifenilacetato de m-clorofenila (Exp. nº10), alildifenilacetato de p-bromofenila (Exp. nº 11), alildifenilacetato de p-metoxifenila (Exp. nº 12) e alildifenilacetato de p-tolila (Exp. nº 13).

Sintetizamos ainda o éster fenílico do ácido propildifenilacético (Exp. nº 14).

O primeiro caminho tentado para a preparação dos ésteres fenílicos do ácido alildifenilacético foi o de preparar o ácido alildifenilacético, transformá-lo no seu cloreto e fazer com que este reagisse com o fenol adequado.

O ácido alildifenilacético foi sintetizado em 1949 por Arnold e col [6] em reação que envolve três etapas: a transformação do ácido difenilacético no seu cloreto, pela reação com cloreto de tionila; a transformação deste no difenilacetato de alila, pela reação com álcool alílico; e o

rearranjo do éster obtido, pelo seu aquecimento em tolueno na presença de amideto de lítio.

$$\emptyset_2CH\text{-}COOH \xrightarrow{SOCl_2} \emptyset_2CHCOCl \xrightarrow[\text{(4 dias)}]{H_2C{=}CH\text{-}CH_2OH}$$

$$\emptyset_2CH\text{-}COCH\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ H^{\oplus}]{1)\ LiNH_2/PhCH_3} \begin{array}{l} \emptyset_2C - COOH \\ \quad | \\ H_2C\text{-}CH{=}CH_2 \end{array}$$

Posteriormente,[27] o mesmo ácido foi sintetizado pela reação de ácido difenilacético com brometo de alila, usando-se hidreto de sódio, como base e tetrahidrofurano, como solvente.

$$\emptyset_2CH\text{-}COOH \xrightarrow[THF]{2NaH} \overset{\oplus}{Na}\,\overset{\ominus}{C}\,\emptyset_2\text{-}\overset{\ominus}{C}OO\overset{\oplus}{Na} \xrightarrow[2)\ H^{\oplus}]{1)\ H_2C{=}CH\text{-}CH_2Br} \begin{array}{l} \emptyset_2C - COOH \\ \quad | \\ H_2C\text{-}CH{=}CH_2 \end{array}$$

(2 horas)

No presente trabalho efetuamos a sua síntese pela reação de ácido difenilacético com brometo de alila, usando-se como base diisopropilamideto de lítio, gerado "in situ" pela reação de diisopropilamina e butil-lítio, em tetrahidrofurano e hexametilfosforamida.[66,67] O rendimento foi de 81,4% do produto puro.

$$\emptyset_2CH\text{-}COOH \xrightarrow[THF\ /\ HMPT]{2LiN(iso\text{-}Prop)_2} \overset{\oplus}{Li}\,\overset{\ominus}{C}\,\emptyset_2\text{-}\overset{\ominus}{C}OO\overset{\oplus}{Li}$$

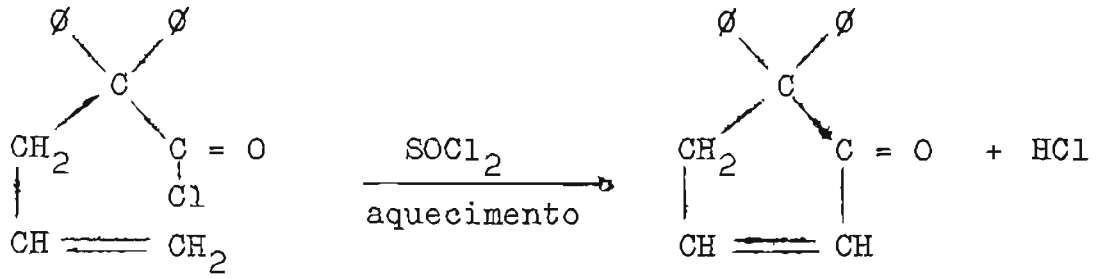
$$\xrightarrow[2)\ H^{\oplus}]{1)\ H_2C{=}CH\text{-}CH_2Br} \begin{array}{l} \emptyset_2C - COOH \\ \quad | \\ H_2C\text{-}CH{=}CH_2 \end{array}$$

(2 horas)

Quando transformamos o ácido alildifenilacético no seu cloreto e, a seguir, fizemos com que este reagisse com o fenol adequado, obtivemos o éster desejado impuro.

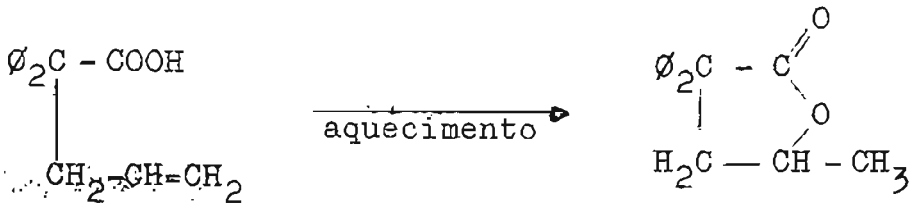
Já havia sido constatado[48] anteriormente que na preparação do cloreto de alildifenilacetila era essencial evitar o aquecimento da mistura de reação para que os ésteres obtidos do cloreto de ácido fossem puros.

Lindsay[48] admite a 5,5-difenil-2-ciclopentenona (I) como impureza. Esta seria formada através de uma acilação intramolecular



(I)

Por outro lado, L. do Amaral[3] constatou que o ácido alildifenilacético quando aquecido pouco acima do seu ponto de fusão, lactoniza-se, transformando-se na α , α -difenil- γ-valerolactona (II)



(II)

Não nos preocupamos em identificar a impureza contida nos ésteres preparados.

A purificação do éster mostrou-se extremamente difícil,

quer por cristalizações fracionadas, quer por separação cromatográfica, quer por destilação molecular.

Após um trabalho exaustivo, conseguimos obter analiticamente puro o alildifenilacetato de para-tolila.

Tentamos, então, um caminho diferente para a síntese dos ésteres: preparar primeiramente o éster fenílico adequado do ácido difenilacético; a seguir, introduzir o radical alila no carbono α do éster obtido.

A síntese dos ésteres fenílicos m/p-substituídos do ácido difenilacético foi efetuada com sucesso, com bons rendimentos e obtendo-se produtos de ótima pureza, como atrás descrito.

A alquilação de compostos que apresentam grupos metilenos ativos envolve duas etapas: a formação dos carbânions correspondentes, os quais a seguir irão reagir com os agentes alquilantes.

A α-metalação de um éster RCH_2COOR' apresenta uma certa dificuldade. É preciso evitar-se reações secundárias que levam a formação de um β-cetoéster, por uma reação de autocondensação (reação de Claisen) e a possível formação de uma amida, se a base utilizada for um amideto de metal alcalino.

Assim, não foi possível metalar-se o isobutirato de etila usando-se como base amideto de sódio em H.M.P.T.[58].

É possível evitar-se a adição da base nitrogenada à carbonila de dois modos: protegendo-se o grupo carbonila ou empregando-se uma base nitrogenada, $R_2\overset{\ominus}{N}\overset{\oplus}{M}$, onde R seja volumoso.

A formação de um β-cetoéster, através de reação de au

to-condensação, pode ser minimizada fazendo-se a reação de formação dos enolatos de ésteres a baixas temperaturas e aumentando-se as velocidades de alquilação dos mesmos.

Recentemente, tem sido descritos na literatura métodos especiais para a alquilação de ésteres em α ao grupo carboalcoxila.

Assim, H.Normant e T.Cuvigny[59] empregando amidetos de lítio (amidetos de lítio da dietilamina e da piperidina) como bases, em H.M.P.T. como solvente, à -70°C, conseguiram a α-metalação de diversos ésteres.

A alquilação posterior, foi efetuada também a baixas temperaturas. Os ésteres alquilados foram obtidos isentos da amida correspondente.

M.W.Rathke e A.Lindert[70] descrevem a formação de alguns enolatos derivados de ésteres, em T.H.F. como solvente, usando-se isopropilciclohexilamideto de lítio (Li ICA) como base, na temperatura de -78°C.

Os autores com a finalidade de encontrar a base mais adequada para ser usada na formação de enolatos derivados de ésteres, estudaram a reação de hexanoato de etila com uma variedade de alquilamidetos de lítio, à -78°C.

Estas bases foram preparadas pela adição de n-butil lítio à amina secundária desejada.

Os autores verificaram que com a maioria das bases estudadas, havia formação de produtos de condensação. Usando-se, no entanto, Li ICA como base, observaram a formação quantitativa do enolato correspondente.

Os autores atribuem o sucesso do Li ICA em relação às

outras bases empregadas como sendo devido em parte à sua maior solubilidade, em tetrahidrofurano à-78°C.

Os autores, também, constataram que adicionando-se o éster à solução da base mantida à 0°C, a porcentagem de enolato obtida era menor, do que quando se mantinha a temperatura de reação a -78°C. (Vide Tabela IV).

Tal fato se deve provavelmente a reações de condensação, que ocorrem com velocidades consideráveis à temperaturas mais altas.

TABELA IV

ÉSTER	Porcentagem de enolato formado	
	0°C	-78°C
Propionato de etila	60	90
Hexanoato de etila	70	100
Isobutirato de etila	92	97

Rathke e Lindert [70] efetuaram a alquilação dos enolatos derivados de ésteres pela adição da solução dos respectivos enolatos a um excesso de 50% do agente alquilante, dissolvido em dimetilsulfóxido, na temperatura de 0°C.

Mais recentemente Creege e col. [26], introduzindo modificações no método anteriormente descrito, propoem um procedimento mais adequado para a alquilação de ésteres, com altos rendimentos.

Creege e col. [26] consideraram que a adição do enolato

do éster ao agente alquilante, como sugerido por Rathke e Lindert, pode tornar-se inadequada, pois trata-se de enolatos que não são estáveis à temperaturas mais elevadas, podendo ocorrer reações de auto-condensação.

Pareceu-nos, também, que a ordem de adição sugerida por Rathke e col. deveria ser invertida, daí termos introduzido pequenas modificações ao procedimento sugerido por esses autores.(Parte Experimental)

Creege e col.[26] não observaram reações de auto-condensação, nas condições de reação sugerida por eles, excepto com o acetato de metila.

Os autores empregam como co-solvente, H.M.P.T., que acelera a segunda etapa da reação, ou seja, a alquilação do éster enolato formado anteriormente. O uso de H.M.P.T.[58,60] como co-solvente permite o emprego de um equivalente do agente alquilante ao invés de 50% de excesso do mesmo, como sugerido por Rathke e Lindert. Estes efetuaram a reação em tetrahidrofurano usando, porém, como co-solvente dimetilsulfóxido[84].

Efetuamos, então, a reação dos ésteres fenílicos sintetizados com brometo de alila, usando como base isopropilciclohexilamideto de lítio, gerado "in situ" pela reação de isopropilciclohexilamina com butil lítio e, como solventes, tetrahidrofurano e dimetilsulfóxido, na temperatura de -78°C. Obtivemos os ésteres com bons rendimentos e com elevado gráu de pureza.

$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COOH \xrightarrow[2)\ R\text{-}C_6H_4OH]{1)\ SOCl_2} (C_6H_5)_2CH\text{-}COOC_6H_4\text{-}R$$

$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COOC_6H_4\text{-}R \xrightarrow[\substack{T.H.F.\\ -78^{o}\,C}]{Li\ ICA} (C_6H_5)_2\overset{Li^{\oplus}}{\overset{\ominus}{C}}\text{-}COOC_6H_4\text{-}R$$

$$(C_6H_5)_2\overset{Li^{\oplus}}{\overset{\ominus}{C}}\text{-}COOC_6H_4\text{-}R \xrightarrow[DMSO]{H_2C=CH\text{-}CH_2Br} (C_6H_5)_2\underset{\underset{CH_2\text{-}CH=CH_2}{|}}{C}\text{-}COOC_6H_4\text{-}R$$

R = H, p-Br, m-Cl, p-CH_3, p-OCH_3

Efetuamos, também, a introdução do radical n-propila no carbono α do difenilacetato de fenila, nas mesmas condições descritas acima para a introdução do radical alila, obtendo o produto com bom rendimento. Mostramos, assim, que a alquilação de ésteres em α, com o emprego de isopropilciclohexilamideto de lítio em tetrahidrofurano-dimetilsulfóxido, realiza-se não somente com haletos ativos, como brometo de alila, mas também, com iodetos de alquila saturados.

Estão resumidos na Tabela V os resultados por nós obtidos, para a alquilação de alguns ésteres fenílicos do ácido difenilacético.

O alildifenilacetato de para-nitrofenila não pode ser preparado pelo mesmo método empregado para os demais ésteres do ácido alildifenilacético, uma vez que compostos que contém o grupo nitro, ligado a um anel aromático, interagem com bases produzindo soluções coloridas características. A natureza e a estrutura das espécies formadas foi discutida por Buncel e col.[18].

TABELA V

Alquilação de ésteres, $Ø_2CH-COOC_6H_4-R$, em THF/DMSO usando-se como base Li ICA, na temperatura de -78°C

Éster -R	Agente Alquilante[a]	Rendimento (%) [b]	P.F. °C [b]	Análise elementar $(\%C-\%H)_{calc}/(\%C-\%H)_{Enc.}$	Exper. nº	Espectros Fig. nº
-H	$H_2C=CH-CH_2Br$	91	40 - 2	(84,12-6,14)/(83,93-6,14)	9	XX XX-a
-H	$H_3C-CH_3-CH_2I$	91	69 - 70	(83,60-6,71)/(83,58-7,18)	14	XXV XXV-a
m-Cl	$H_2C=CH-CH_2Br$	50 [c]	46 - 49	(76,13-5,28)/(76,41-5,25)	10	XXI XXI-a
p-Br	$H_2C=CH-CH_2Br$	90	76 - 7	(67,82-4,70)/(68,15-4,78)	11	XXII XXII-a
p-CH_3	$H_2C=CH-CH_2Br$	93	54 - 5	(84,18-6,48)/(84,31-6,52)	13	XXIV XXIV-a
p-OCH_3	$H_2C=CH-CH_2Br$	97	71 - 3	(80,42-6,19)/(81,08-6,71)	12	XXIII XXIII-a

(a) Utilizando-se 50% em excesso, em relação ao éster.

(b) Determinados para o éster alquilado, $(Ph)_2CR'-COOC_6H_4-R$, onde R' = n-propila ou alila.

(c) Rendimento do produto analiticamente puro.

O composto foi, então, preparado pela seguinte sequência de reações: o ácido alildifenilacético foi tratado com cloreto de tionila, à temperatura ambiente, durante 72 horas, e a seguir, destilado, sob pressão reduzida, o excesso de cloreto de tionila. Ao cloreto formado, foi juntado o p-nitrofenol dissolvido em mistura de tetracloreto de carbono e piridina. Após cinco dias de reação, à temperatura ambiente, conseguiu-se isolar o éster desejado com rendimento de 96%.

Alildifenilacetato de fenila já havia sido descrito anteriormente na literatura[27,51], tendo sido preparado a partir do ácido alildifenilacético, por procedimento análogo ao usado por nós na preparação do alildifenilacetato de para-nitrofenila. Obteve-se um líquido viscoso, rendimento 66,6%, P.E. 187/0,11 Torr., tendo sido identificado pela análise elementar quantitativa.

Preparamos este éster através da alquilação do difenilacetato de fenila, pelo método atrás descrito, obtendo-se melhor rendimento (91%) do que o descrito na literatura (66,6%), além de ser um método mais rápido.

O produto por nós obtido, um sólido de P.F. 40-2°C, foi identificado pelos espectros da infravermelho e de ressonância magnética protônica (Figuras ns. XX e XX-a), bem como pela análise elementar quantitativa, tendo sido confirmado que se tratava realmente de alildifenilacetato de fenila. A discrepância encontrada quanto ao estado físico, pode ser explicada pelo baixo ponto de fusão por nós constatado e pela dificuldade encontrada para conseguirmos cristalizar o produto.

C-ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

I.Método de trabalho

Determinou-se a posição da banda de absorção do grupo carbonila em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio, para cada um dos ésteres sintetizados no presente trabalho e para os ésteres sintetizados na parte experimental de nossa Dissertação de Mestrado [2b], a saber: alilacetato de fenila, alilacetato de p-nitrofenila, alilacetato de p-bromofenila, alilacetato de p-tolila, alilacetato de p-metoxifenila e alilfenilacetato de fenila.

Estas determinações foram efetuadas novamente em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 457A, equipado com grade de difração, para termos homogeneidade de resultados em relação ao aparelho empregado. Os resultados apresentados em nossa Dissertação de Mestrado [2a] foram obtidos, a partir de medições efetuadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 221, equipado com prisma de cloreto de sódio.

Desta maneira pudemos analisar de uma maneira mais precisa os resultados obtidos, pois, todos os valores foram obtidos nas mesmas condições de operação.

Para que os valores fossem determinados com precisão, para cada composto, em tetracloreto de carbono e em clorofórmio, efetuamos a determinação em três diferentes concentrações (0,040, 0,060 e 0,080 M). Com cada uma das concentrações correu-se três vêzes o espectro na região compreendida entre aproximadamente 1900-1500 cm^{-1}, calibrando-se cada espectro com a posição da banda de absorção de referência

(1583,1 cm^{-1}) de um filme de poliestireno.

A banda de absorção da carbonila apresentou-se com traçado simétrico, o que facilitou a determinação de sua posição exata no espectro.

Os valores das frequências de absorção do grupo carbonila, $\nu_{C=O}$ nas diferentes concentrações estão apresentadas nas Tabelas XVII a XXXV.

II-Introdução de grupos substituintes nas posições m/p dos ésteres fenílicos dos ácidos alilacético, difenilacético e alildifenilacético

1.Resultados obtidos

Pelos resultados apresentados nas Tabelas XVII a XXXV, constata-se que a frequência de estiramento (cm^{-1}) da carbonila de cada um dos ésteres não variou significativamente em função da concentração. A média aritmética dos valores obtidos, $\nu_m(C=O)$, foi considerada como uma estimativa do valor verdadeiro da frequência (cm^{-1}), uma vez que esta não variou significativamente em função da concentração (Tabelas VI, VII, VIII.

Verifica-se nas Tabelas VI, VII e VIII que as diferenças entre as frequências (cm^{-1}) de absorção determinados são bastante pequenas em cada uma das séries de ésteres, do que decorreu a necessidade de se obter os valores com grande precisão.

TABELA VI

Posições da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila para-substituídos

Substituinte - R	CCl_4		$HCCl_3$	
	ν_m	$\Delta\nu$ (a)	ν_m	$\Delta\nu$ (a)
p-NO_2	1774,4 ± 0,2	9,1 ± 0,3	1762,4 ± 0,4	8,9 ± 0,4
p-Br	1766,9 ± 0,3	1,6 ± 0,4	1756,5 ± 0,3	3,0 ± 0,4
- H	1765,3 ± 0,2	0,0	1753,5 ± 0,5	0,0
p-OCH_3	1761,3 ± 0,3	-4,0 ± 0,4	1749,6 ± 0,3	-3,9 ± 0,4
p-CH_3	1762,8 ± 0,2	-2,5 ± 0,3	1752,7 ± 0,2	-0,8 ± 0,3

(a) $\Delta\nu = \nu_m^R - \nu_m^H$

TABELA VII

Posições da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila dos difenilacetatos de fenila meta e para-substituídos

Substituinte - R	CCl_4		$HCCl_3$	
	ν_m	$\Delta\nu$ (a)	ν_m	$\Delta\nu$ (a)
p-NO_2	1774,0 ± 0,4	10,3 ± 0,4	1765,4 ± 0,3	9,0 ± 0,4
m-Cl	1767,7 ± 0,2	4,0 ± 0,2	1761,1 ± 0,4	4,7 ± 0,4
p-Br	1764,7 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1759,7 ± 0,1	3,3 ± 0,2
- H	1763,7 ± 0,1	0,0	1756,4 ± 0,2	0,0
p-OCH_3	1762,0 ± 0,4	-1,7 ± 0,4	1754,2 ± 0,6	-2,2 ± 0,6
p-CH_3	1761,6 ± 0,2	-2,1 ± 0,2	1753,7 ± 0,1	-2,7 ± 0,2

(a) $\Delta\nu = \nu_m^R - \nu_m^H$

TABELA VIII

Posições da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila dos alildifenilacetatos de fenila meta e para-substituídos

Substituinte -R	CCl_4		$HCCl_3$	
	ν_m	$\Delta\nu$ (a)	ν_m	$\Delta\nu$ (a)
p-NO_2	1760,5 ± 0,4	5,6 ± 0,5	1757,2 ± 0,2	8,7 ± 0,4
m-Cl	1760,1 ± 0,4	5,2 ± 0,5	1754,6 ± 0,2	6,1 ± 0,4
p-Br	1755,6 ± 0,1	0,7 ± 0,3	1750,0 ± 0,2	1,5 ± 0,4
-H	1754,9 ± 0,3	0,0	1748,5 ± 0,3	0,0
p-OCH_3	1751,3 ± 0,2	-3,6 ± 0,4	1747,2 ± 0,5	-1,3 ± 0,6
p-CH_3	1750,8 ± 0,4	-4,1 ± 0,5	1746,4 ± 0,4	-2,1 ± 0,5

(a) $\Delta\nu = \nu_m^R - \nu_m^H$

Como se pode observar nos valores mostrados nas Tabelas VI, VII, VIII, nas três séries de ésteres estudados os grupos que atraem elétrons deslocam a banda de absorção para valores maiores de frequência (cm^{-1}), em relação ao composto não substituído. Deslocamento oposto é observado com grupos substituintes que cedem elétrons.

Observa-se ainda nas três tabelas que os valores das frequências de absorção da carbonila determinados em tetracloreto de carbono são maiores do que os determinados em clorofórmio. Esse comportamento era esperado, uma vez que em solução, valores mais altos de frequência (cm^{-1}) são encontrados em solventes apolares (tetracloreto de carbono) do que

em solventes polares (clorofórmio)[69,12].

2. Aplicação da equação de Hammett

2.1-Considerações gerais

H.H.Freedman[34] determinou o valor da frequência de absorção do grupo carbonila de uma série de acetatos de fenila m/p-substituídos, em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio.

Com os valores determinados, aquele autor tentou estabelecer uma correlação de Hammett entre os valores determinados para a frequência de absorção da carbonila e os valores das constantes de grupo correspondentes. Os pontos marcados no gráfico mostraram-se dispersos, indicando apenas uma tendência dos valores das frequências de aumentarem com σ.

A equação de Hammett aplica-se razoavelmente, segundo critério estabelecido por Jaffé[38], quando o coeficiente de correlação (r) está compreendido entre 0,90 e 0,95; aplica-se satisfatoriamente quando r está compreendido entre 0,95 e 0,99 e, haverá uma correlação excelente quando r é superior a 0,99.

Efetuamos o cálculo do coeficiente de correlação da aplicação da equação de Hammett aos resultados de Freedman, obtendo o valor 0,78.

Para explicar o comportamento observado com os acetatos de fenila m/p-substituídos, Freedman admitiu que o efeito eletrônico transmitido do grupo substituinte à carbonila fosse somente o efeito indutivo. Os efeitos de ressonância não

seriam transmitidos, ou somente o seriam, com pequena intensidade, devido à falta de coplanaridade necessária[23].

Considerando-se que nos acetatos de fenila p-substituídos houvesse grande predominância do efeito indutivo, ou que somente este atuasse, quiz-nos parecer que a equação de Hammett pudesse ser aplicada quando se empregassem valores de σ^n para tal correlação. Calculamos o valor do coeficiente de correlação entre os valores das frequências de estiramento da carbonila determinados por Freedman, para os acetatos de fenila m/p-substituídos, em tetracloreto de carbono, e os valores de σ^n e encontramos o valor de 0,81 que, embora melhor que o anteriormente determinado, em relação a σ, ainda não é satisfatório, de acordo com o critério proposto por Jaffé.

Mais recentemente, Cohen e Takahashi[21] determinaram a frequência de absorção de ésteres fenílicos <u>orto</u>, <u>meta</u> e <u>para</u>-substituídos do ácido hidrocinâmico.

Esses autores discordaram da hipótese formulada por Freedman de que houvesse transmissão apenas do efeito indutivo do grupo substituinte à carbonila. Propuzeram que a densidade da carbonila dependesse dos efeitos eletrônicos (indutivos e de ressonância) que o grupo substituinte exercesse sobre o carbono C-1, ou seja, o carbono do anel benzênico ao qual se liga o grupo acetoxi. Assim, os valores da frequência de estiramento da carbonila deveriam ser melhor correlacionados com os valores de σ^o.

Aplicaram, então, a equação de Hammett aos valores determinados, correlacionando-os aos valores de σ^o e encon-

tram um coeficiente de correlação de 0,9997.

Com os valores determinados por Cohen e Takahashi[21] calculamos os valores dos coeficientes de correlação da aplicação da equação de Hammett aos ésteres p-nitro, m-Cl, p-Br,H, p-metil e p-metoxi, ou seja, para os ésteres correspondentes aos por nós sintetizados, em função de valores de σ, σ^n e σ^o, tendo obtido, respectivamente, os seguintes resultados: 0,992, 0,997 e 0,998. Verificamos, pois, que a equação de Hammett aplica-se de modo excelente aos valores determinados por aqueles autores, para os ésteres acima citados, para os três valores de constantes de grupo.

2.2-Aplicação aos nossos resultados

Neste trabalho conseguimos aplicar satisfatoriamente a equação de Hammett para as frequências de absorção do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila para-substituídos, dos difenilacetatos de fenila meta e para-substituídos, em solução de tetracloreto de carbono ou em solução de clorofórmio, tanto em função de σ, como de σ^n ou como em função de σ^o.

Com os alildifenilacetatos de fenila meta e para-substituídos, conseguimos correlacionar satisfatoriamente os valores de ν_m(C=O), em solução de clorofórmio, tanto com os valores de σ, ou com σ^n, ou com σ^o. Em solução de tetracloreto de carbono a correlação mostrou-se apenas razoável.

Construimos, então, gráficos de Hammett, com os valores apresentados nas Tabelas V, VI, VII, colocando os valores das frequências, ν_m(C=O) no eixo das ordenadas e, respectivamente, os valores de σ (Fig. I, II, III), de σ^n (Fig. IV, V, VI) e de σ^o (Fig. VII, VIII, IX).

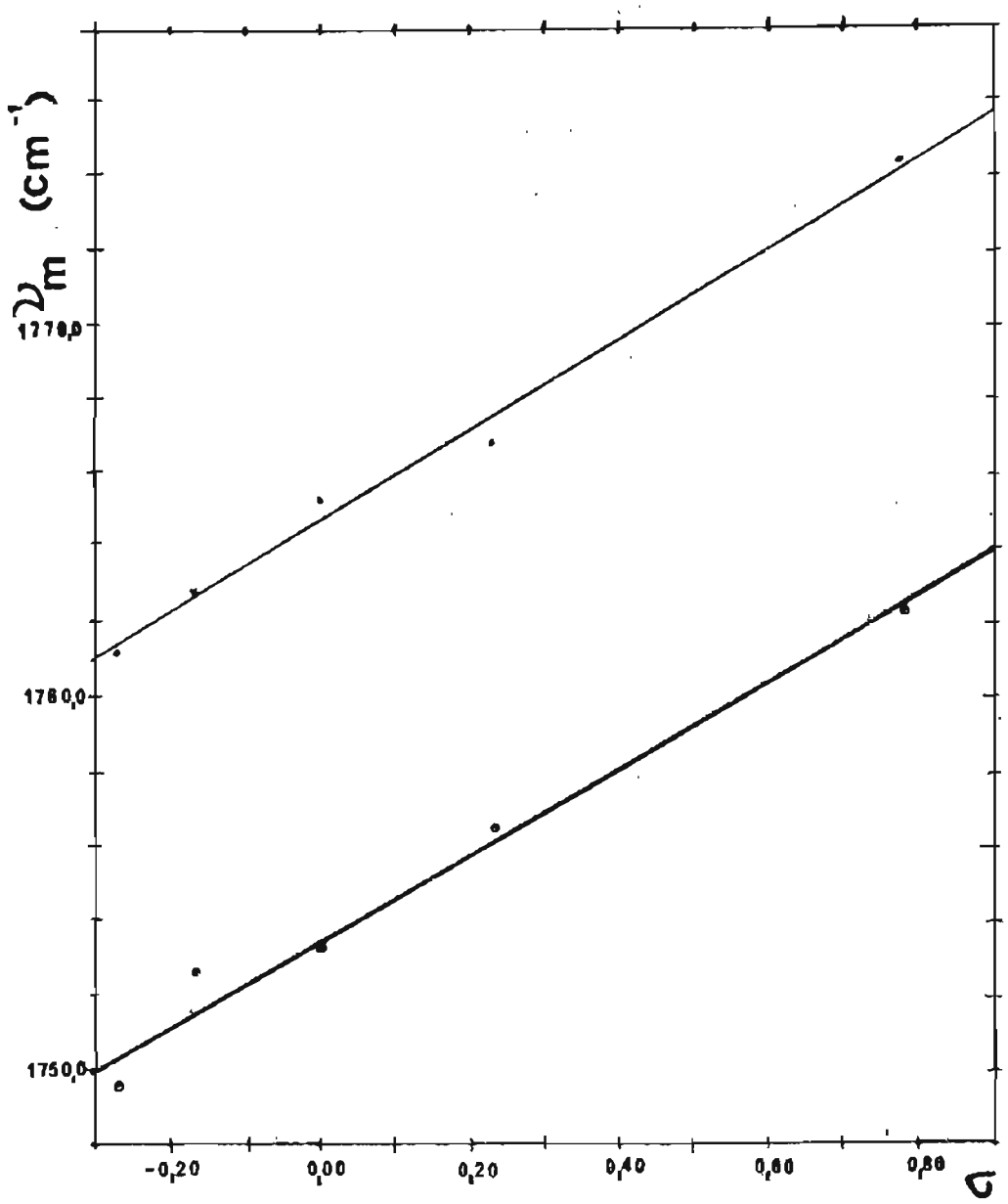


Fig.I - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila para-substituídos e σ (• = em CCl_4; ⊙ = em $HCCl_3$)

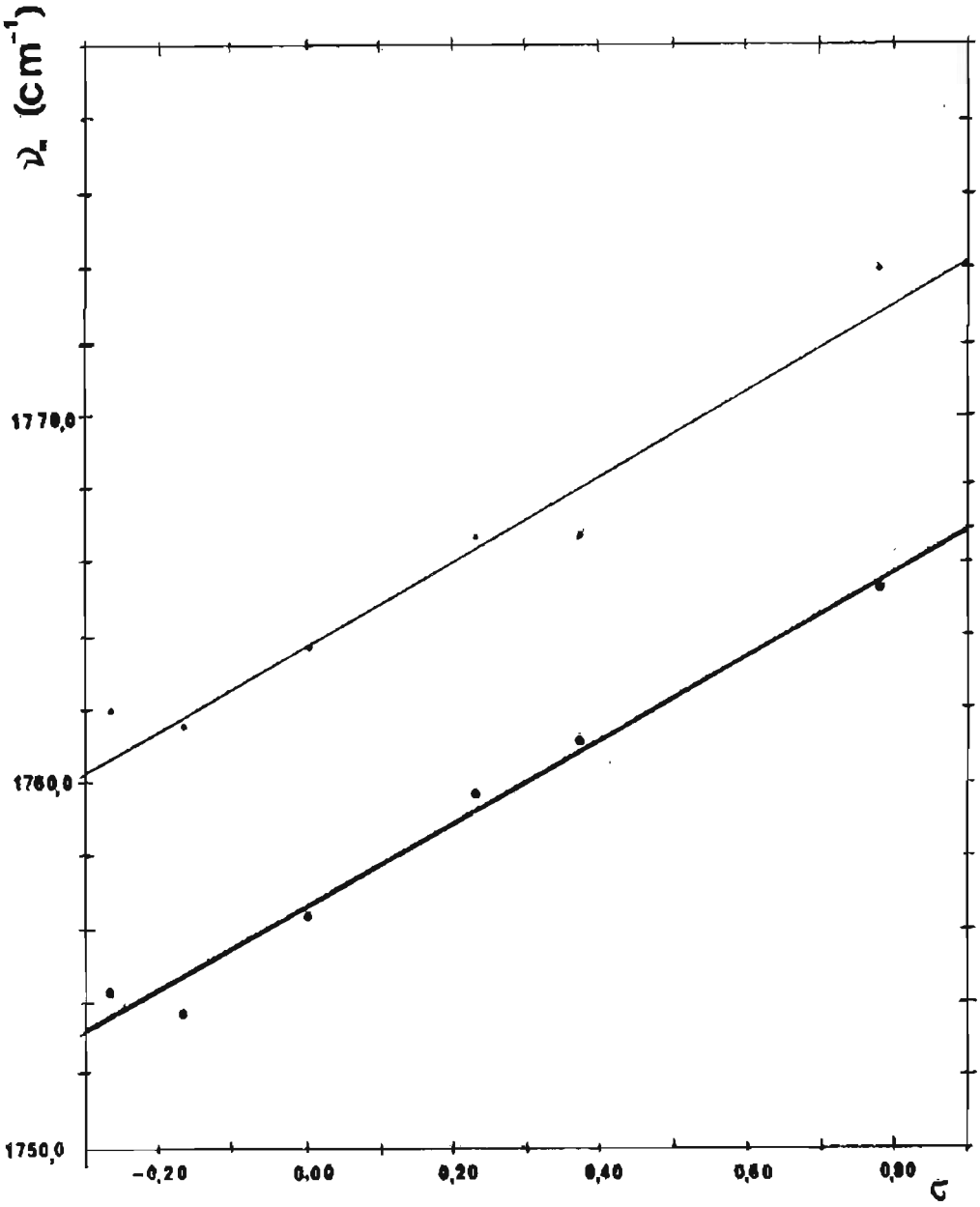


Fig.II - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos difenilacetatos de fenila m/p-substituídos e σ (• = em CCl_4; ⊙ = em $HCCl_3$)

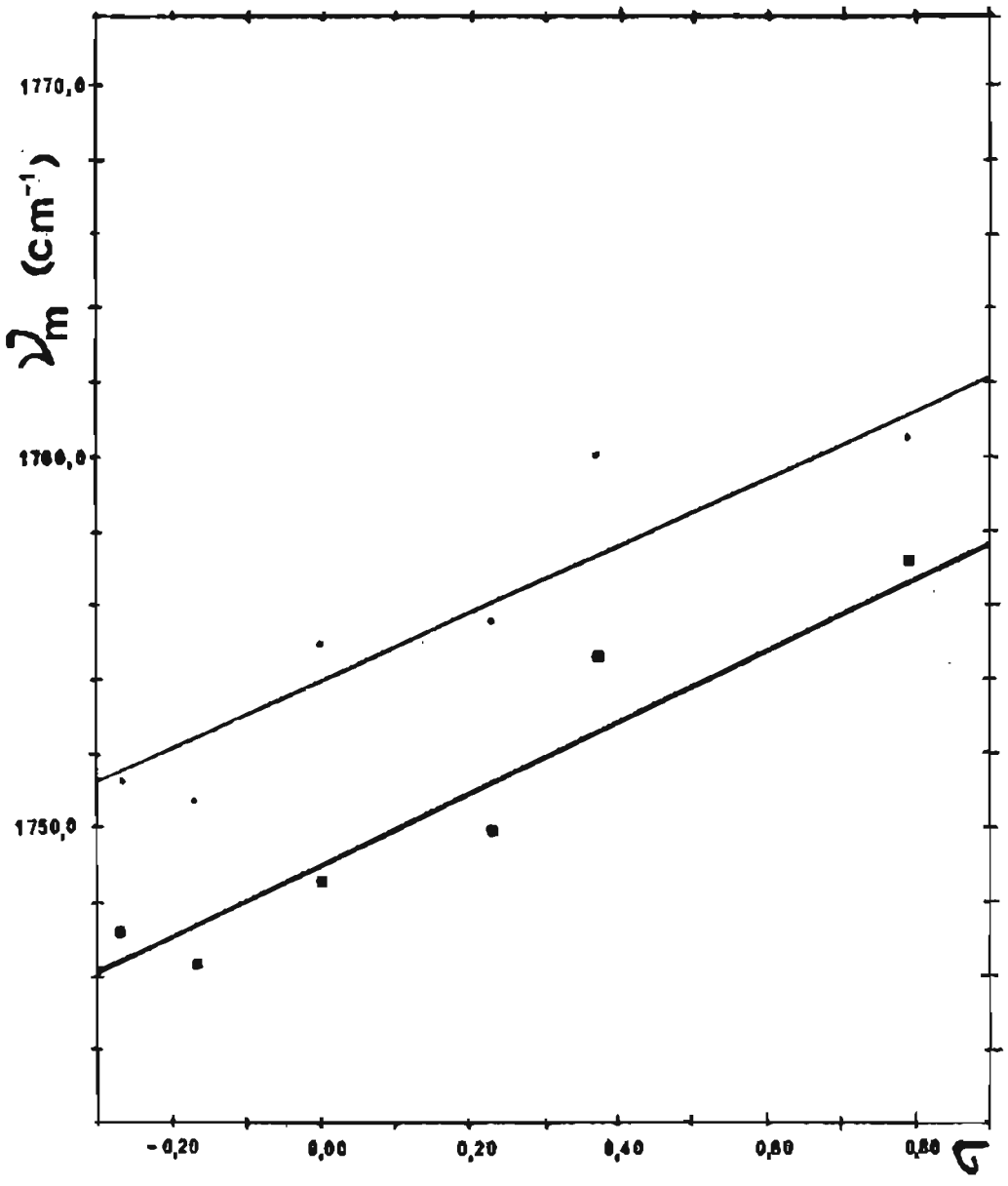


Fig.III - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos alildifenilacetatos de fenila m/p-substituídos e σ (• = em CCl_4 ; ■ = em $HCCl_3$)

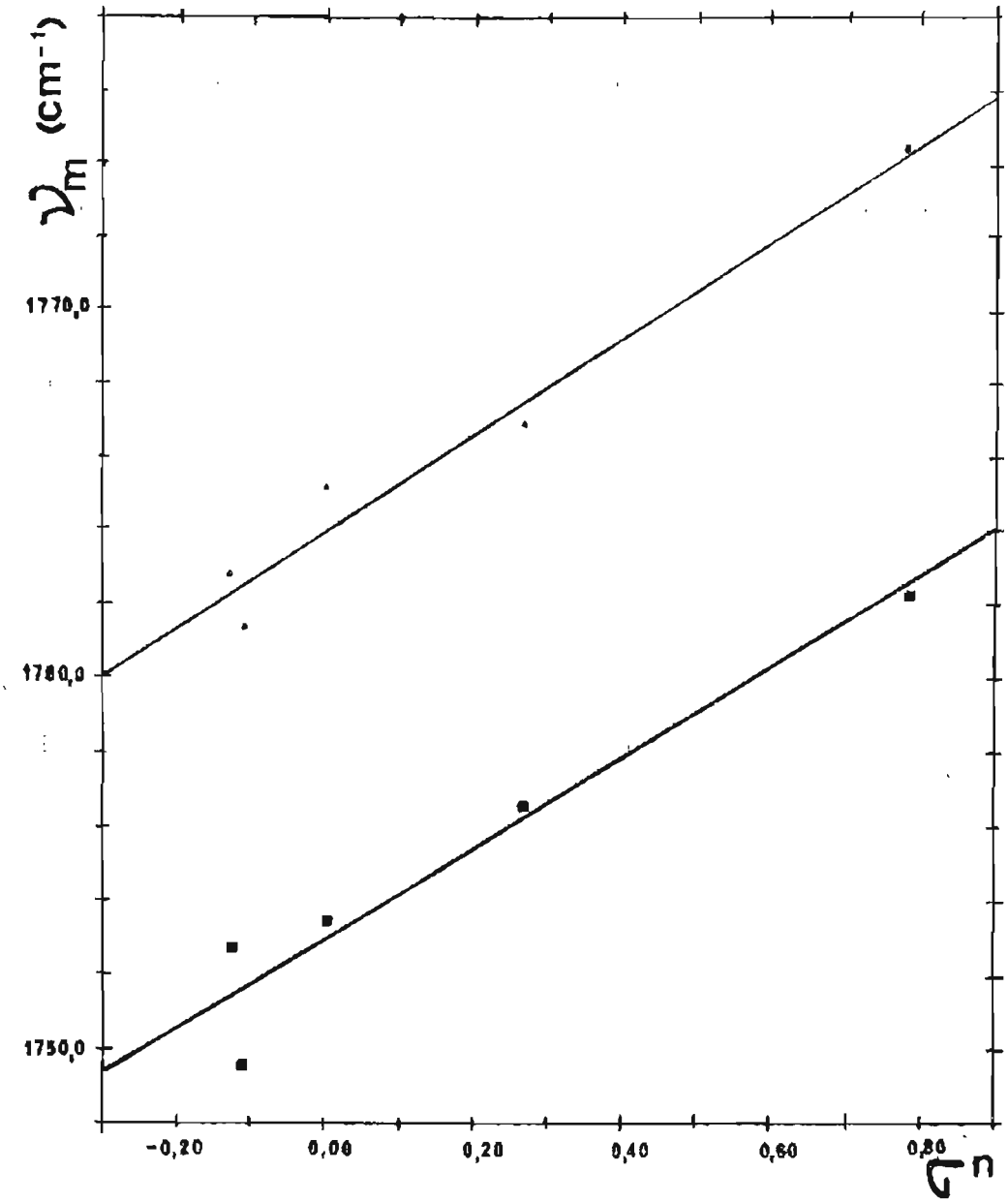


Fig.IV - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila para-substituídos e σ^n (• = em CCl_4; ■ = em $HCCl_3$)

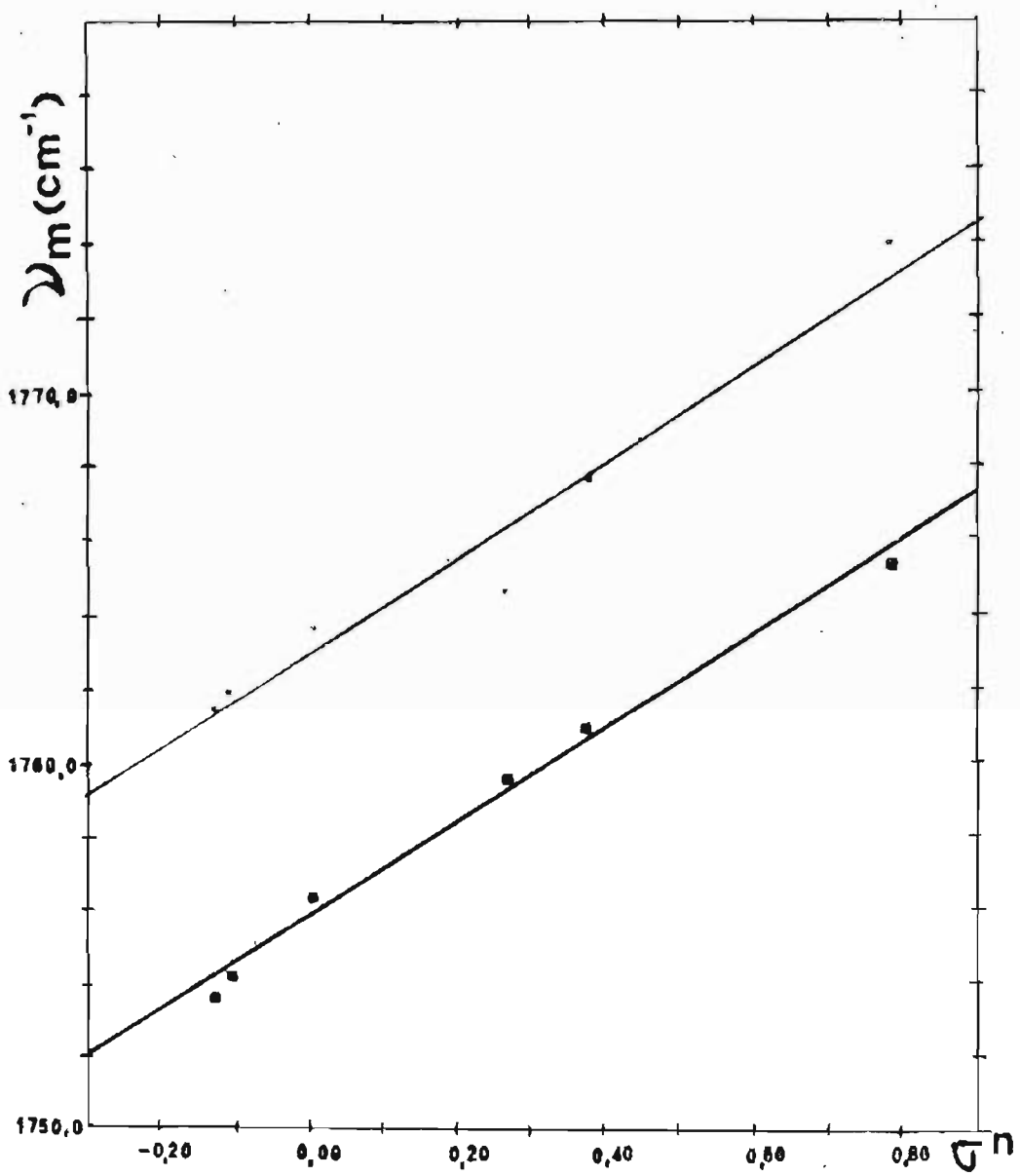


Fig.V - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos difenilacetatos de fenila m/p-substituídos e σ^n (▪ = em CCl_4; ■ = em $HCCl_3$)

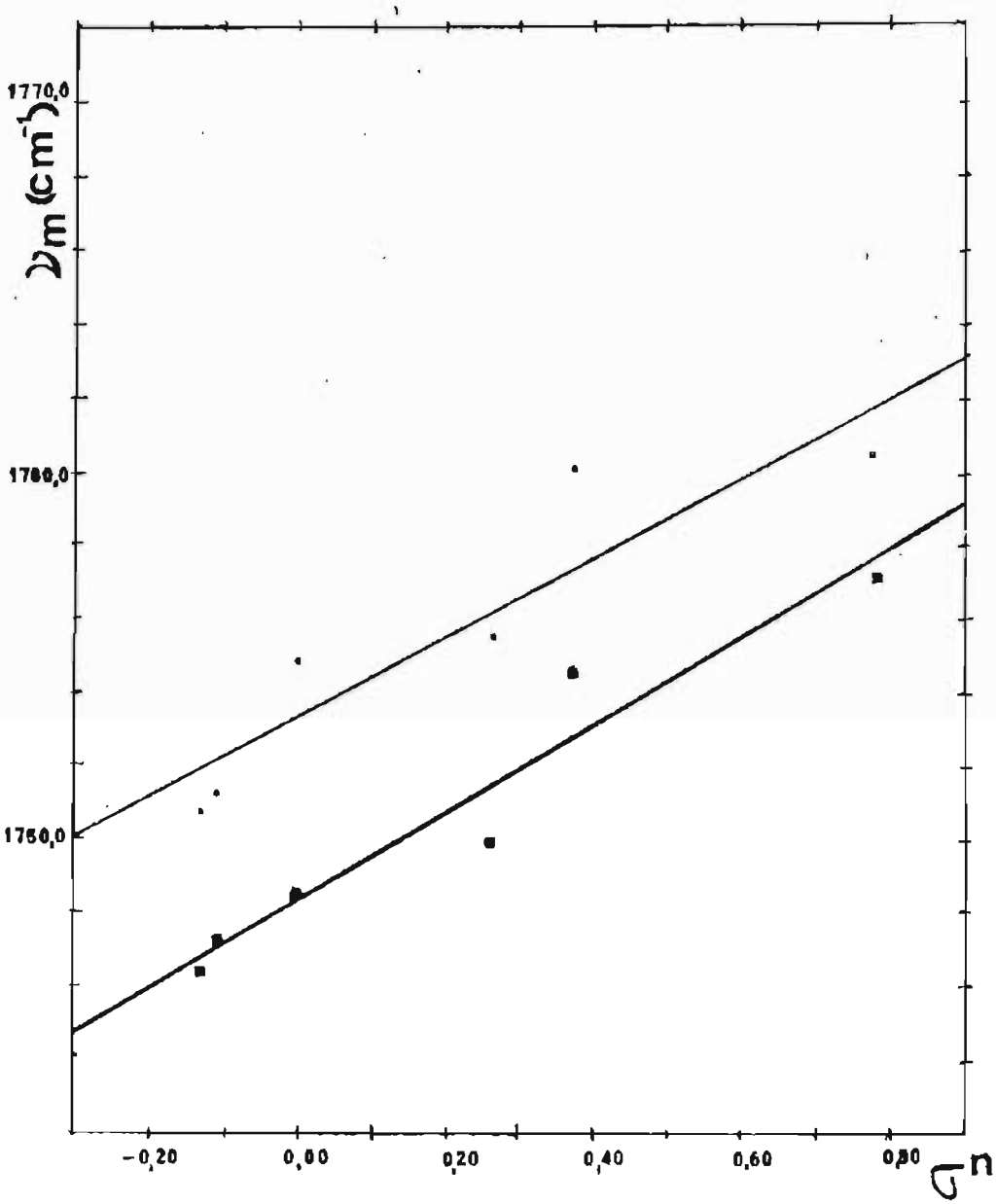


Fig.VI - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos alildifenilacetatos de fenila m/p-substituídos e σ^n (• = em CCl_4 ; ▪ em $HCCl_3$)

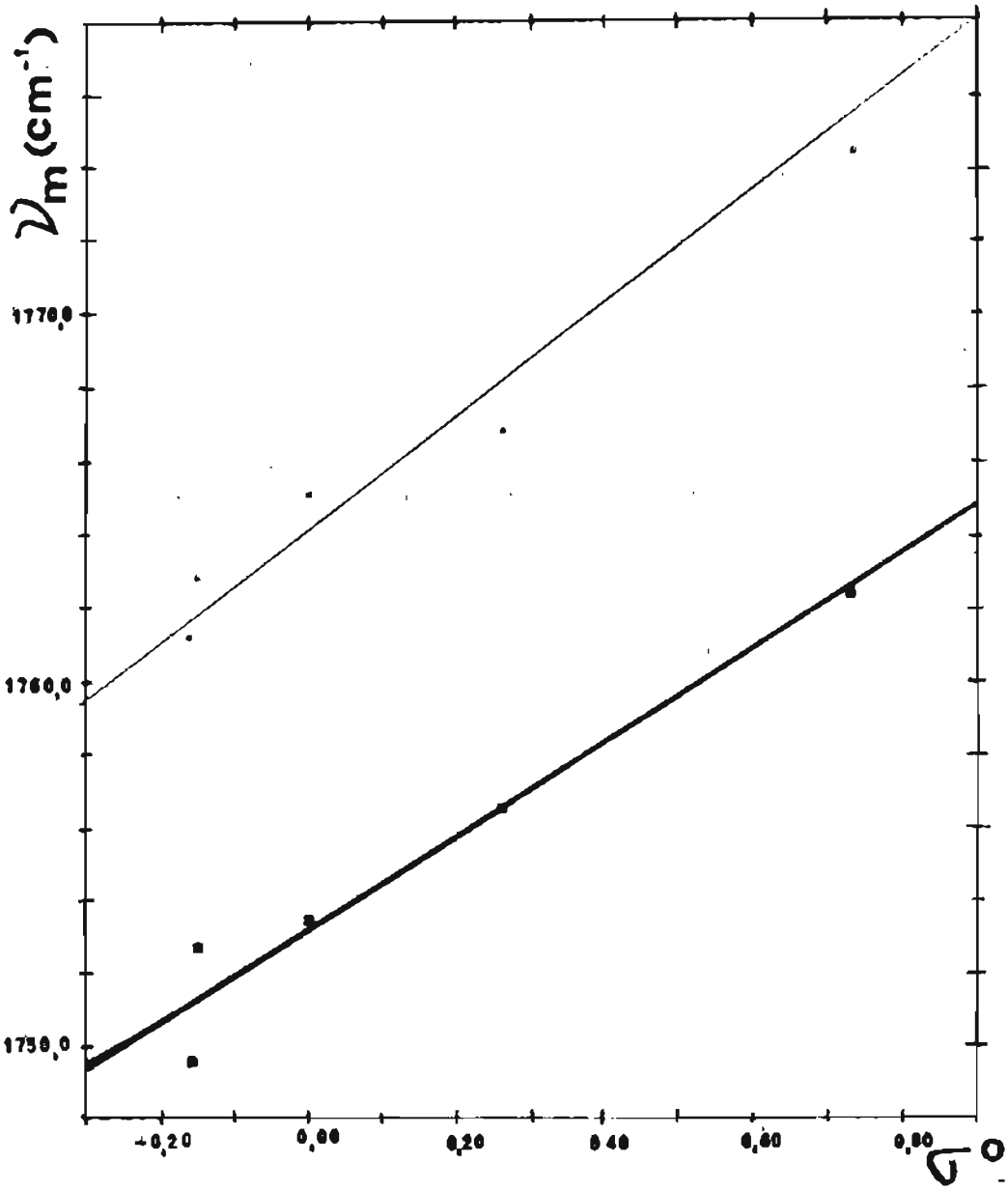


Fig.VII - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila para-substituídos e σ^o (• = em CCl_4; ■ = em $HCCl_3$)

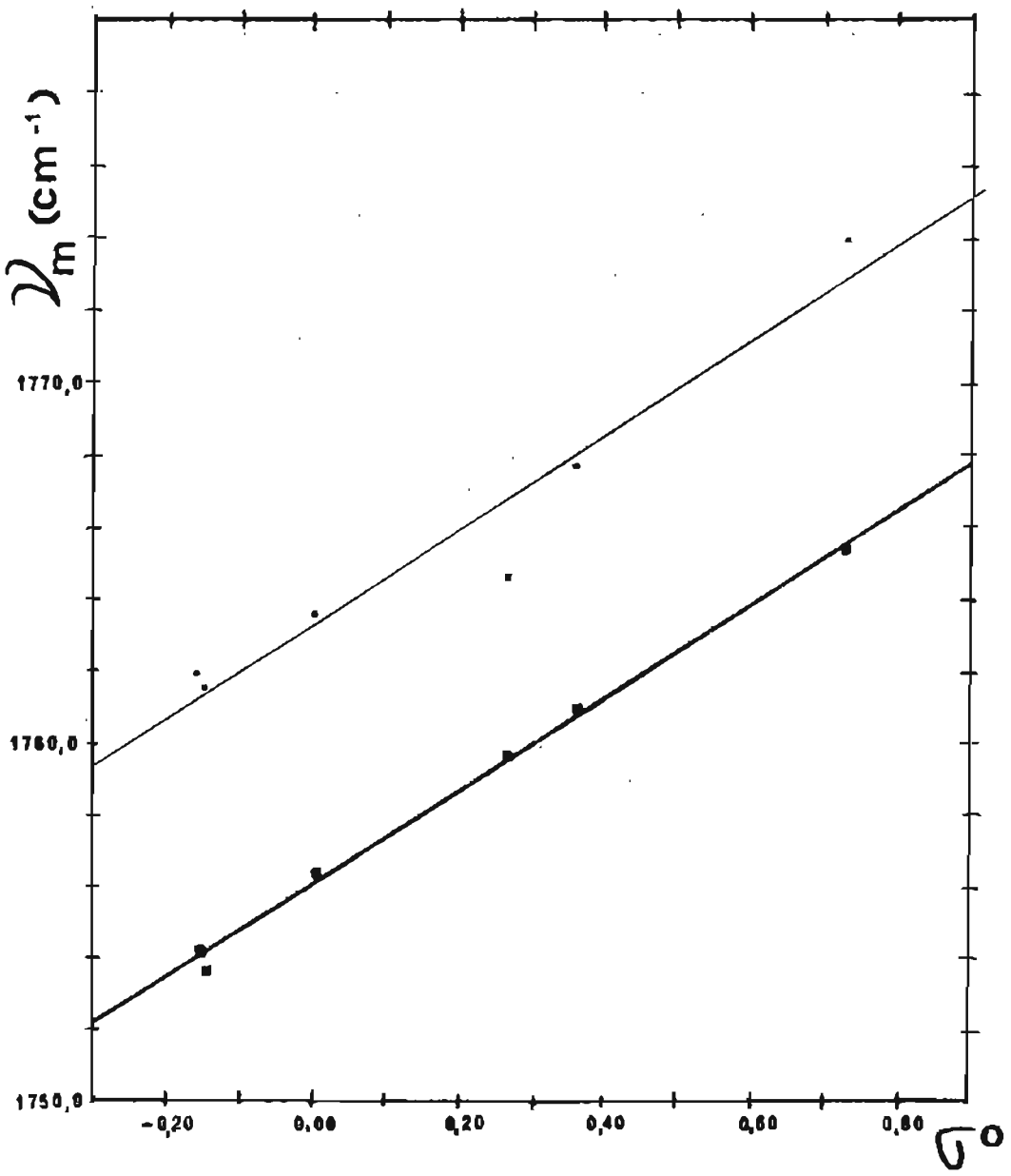


Fig.VIII - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos difenilacetatos de fenila m/p-substituídos e σ^o (• = em CCl_4; ■ = $HCCl_3$)

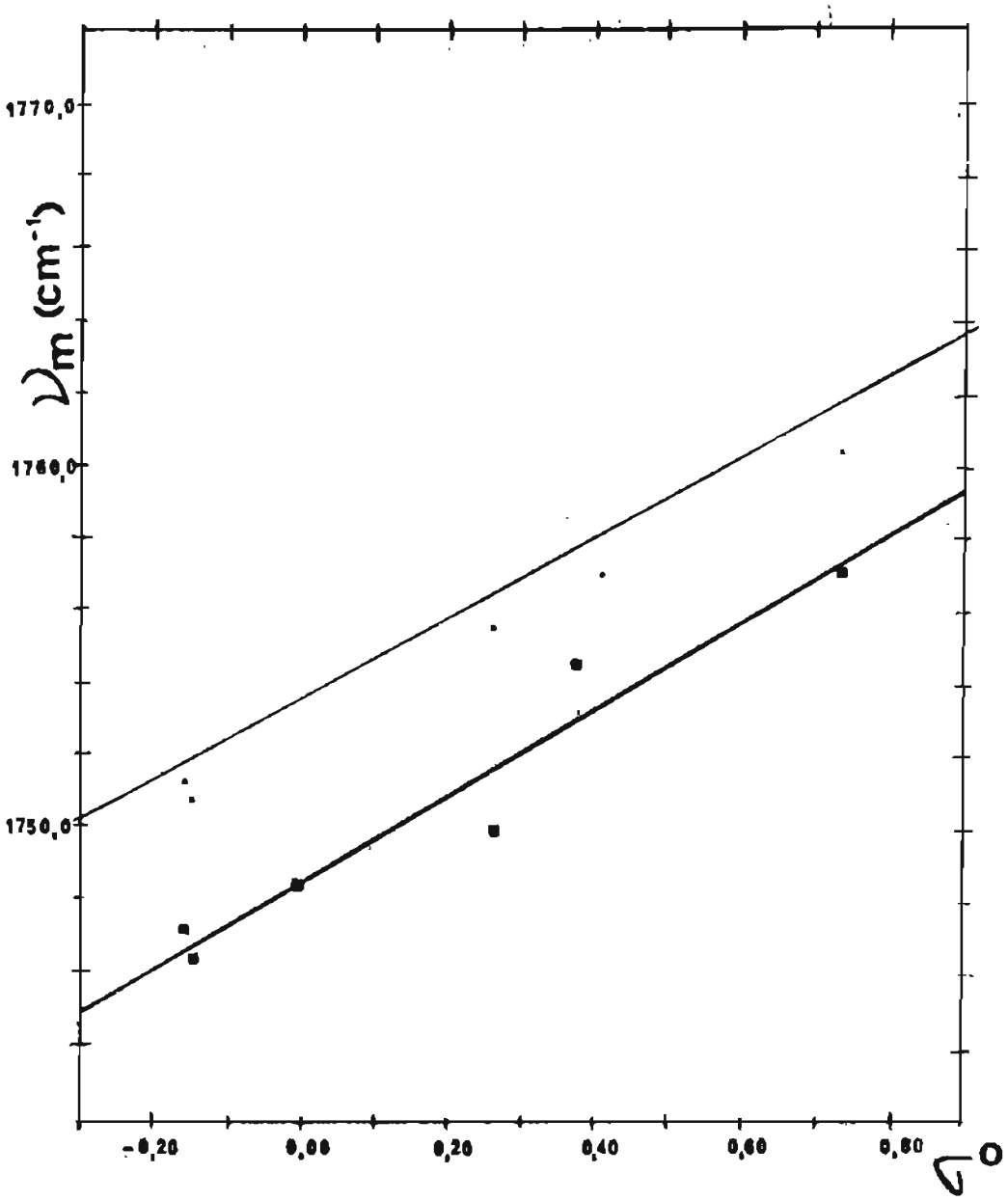


Fig.IX - Relação entre as frequências, ν_m(cm^{-1}), de estiramento do grupo carbonila dos alildifenilacetatos de fenila m/p-substituídos e σ^o (• = em CCl_4; ■ = $HCCl_3$)

Os parâmetros da melhor reta que se adapta aos pontos experimentais foram determinados pelo método dos mínimos quadrados. Estão apresentadas nas Tabelas IX, X e XI as equações de reta obtidas da regressão para cada série de pontos, bem como os coeficientes de correlação r, respectivamente para a série dos alilacetatos de fenila p-substituídos, para os difenilacetatos de fenila m/p-substituídos e para os alildifenilacetatos de fenila m/p-substituídos.

TABELA IX

Correlações obtidas entre as posições da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila, ν_m(C=O), de alilacetatos de fenila para-substituídos e as constantes de substituintes σ, σ^n e σ^o

Figura	Equação de reta	Solvente	r	ρ (cm^{-1})
I	$\nu = 1764,8 + 12,2\ \sigma$	CCl_4	0,996	12,2
IV	$\nu = 1764,0 + 13,2\ \sigma^n$	CCl_4	0,981	13,2
VII	$\nu = 1764,2 + 13,5\ \sigma^o$	CCl_4	0,986	13,5
I	$\nu = 1753,6 + 11,5\ \sigma$	$HCCl_3$	0,989	11,5
IV	$\nu = 1753,0 + 12,3\ \sigma^n$	$HCCl_3$	0,967	12,3
VII	$\nu = 1753,2 + 12,7\ \sigma^o$	$HCCl_3$	0,976	12,7

TABELA X

Correlações obtidas entre as posições da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila, ν_m(C=O), de difenilacetatos de fenila meta e para-substituídos e as constantes de substituintes σ, σ^n e σ^o

Figura	Equação de reta	Solvente	r	ρ (cm^{-1})
II	$\nu = 1763,8 + 11,6\ \sigma$	CCl_4	0,970	11,6
V	$\nu = 1763,0 + 13,0\ \sigma^n$	CCl_4	0,979	13,0
VIII	$\nu = 1763,3 + 13,0\ \sigma^o$	CCl_4	0,970	13,0
II	$\nu = 1756,6 + 11,5\ \sigma$	$HCCl_3$	0,992	11,5
V	$\nu = 1755,9 + 12,8\ \sigma^n$	$HCCl_3$	0,994	12,8
VIII	$\nu = 1756,1 + 13,0\ \sigma^o$	$HCCl_3$	0,998	13,0

TABELA XI

Correlações obtidas entre as posições da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila, ν_m(C=O), de alildifenilacetatos de fenila meta e para-substituídos e as constantes de substituintes σ, σ^n e σ^o

Figura	Equação de reta	Solvente	r	ρ (cm^{-1})
III	$\nu = 1754,0 + 10,0\ \sigma$	CCl_4	0,935	10,0
VI	$\nu = 1753,4 + 10,9\ \sigma^n$	CCl_4	0,917	10,9
IX	$\nu = 1753,6 + 11,2\ \sigma^o$	CCl_4	0,933	11,2
III	$\nu = 1749,0 \pm 10,7\ \sigma$	$HCCl_3$	0,963	10,7
VI	$\nu = 1748,3 + 12,0\ \sigma^n$	$HCCl_3$	0,968	12,0
IX	$\nu = 1748,5 + 12,1\ \sigma^o$	$HCCl_3$	0,968	12,1

Observa-se nas Tabelas IX, X e XI, que os coeficientes de correlação (r) não permitem afirmar qual das séries de valores de constantes de grupo aplicar-se-ia melhor a nossos resultados.

Este fato pode ser explicado, considerando-se que os substituintes por nós utilizados apresentam valores próximos de σ, σ^n e σ^o tornando impossível fazer-se uma distinção estatisticamente válida, das mesmas.

Esta afirmação pode ser constatada observando-se os valores de σ, σ^n e σ^o apresentados na Tabela III.

Para podermos fazer uma análise mais segura, dessas correlações quanto a escolha da constante de substituinte que mostra melhor correlação com $\nu_{C=O}$, seria necessário termos:

a) Grupos substituintes que apresentassem um maior intervalo nos valores das constantes de substituintes, nas diversas séries.

b) Grupos substituintes que apresentassem diferenças significativas nos valores das diversas constantes de substituintes propostas, σ, σ^o e σ^n.

Nas Tabelas IX e X, observa-se que os valores ρ, ρ^n e ρ^o, são ligeiramente maiores em tetracloreto de carbono do que em clorofórmio, o que significa que a sensibilidade da variação da frequência (cm^{-1}) de absorção da carbonila, em função de grupos substituintes em meta e ou para, é ligeiramente maior em tetracloreto de carbono do que em clorofórmio. Essa ligeira diferença observada poderia ser atribuída a uma maior sensibilidade na frequência da carbonila em fun-

ção dos substituintes, em solventes apolares.

Para se ter uma idéia da grandeza dos valores de ρ por nós determinados, juntamos a Tabela XII, onde estão apresentados alguns valores de ρ, encontrados a partir da relação entre as frequências de estiramento C=O e as constantes de substituintes, em derivados orto e ou meta e para-substituídos de diversas classes de compostos.

TABELA XII

Alguns valores de ρ, em exemplos que envolvem a vibração da ligação C = O

Série de compostos	Grupo Vibrante	(a) ρ (cm^{-1})
Hidrocinamatos de fenila [21]	C = O	12,2 (ρ^{o})
Benzoatos de etila [68]	C = O	14,9 (ρ)
Acetofenonas [41]	C = O	11,5 (ρ^{+})
Acetofenonas [68]	C = O	15,9 (ρ)
Acetanilidas [68]	C = O (b)	21,1 (ρ)

(a) Calculados a partir da relação entre a posição da banda de estiramento C=O, medidas em CCl_4, e σ^{o}, σ e σ^{+}, respectivamente ρ^{o}, ρ e ρ^{+}

(b) Medidas em $HCCl_3$

Para tornar os valores de ρ adminesionais [38] colocamos em gráficos os valores de $(\nu - \nu^{o})/\nu^{o}$ contra σ, σ^{n} e σ^{o}, onde ν e ν^{o} são, respectivamente, as frequências (cm^{-1}) de estiramento C = O do composto substituído e não-

-substituído.

Analogamente, determinaram-se os parâmetros da melhor reta a ser traçada, pelo método dos mínimos quadradros.

Os valores de ρ por nós calculados estão apresentados na Tabela XIII.

Para as acetofenonas para-substituídas encontrou-se[38] valor de ρ de 0,0195 (medições feitas em Nujol).

TABELA XIII

Valores de ρ, ρ^n e ρ^o obtidos na correlação entre $(\nu - \nu^o/\nu^o$ e as constantes de substituintes σ, σ^n e σ^o, nos ésteres fenílicos m/p-substituídos dos ácidos alilacético, difenilacético e alildifenilacético

Composto	CCl_4			$HCCl_3$		
	$\rho \times 10^3$	$\rho^n \times 10^3$	$\rho^o \times 10^3$	$\rho \times 10^3$	$\rho^n \times 10^3$	$\rho^o \times 10^3$
Alilacetatos de fenila	6,9	7,5	7,6	6,5	7,0	7,2
Difenilacetatos de fenila	6,6	7,4	7,4	6,6	7,3	7,4
Alildifenilacetatos de fenila	5,7	6,2	6,4	6,1	6,8	6,9

III-Introdução de grupos substituintes na posição α ao grupo carboxialcoxila de ésteres fenílicos do ácido acético

1.Introdução

Outro aspecto da reação de ácidos γ, δ-insaturados,

ou de seus derivados funcionais, com reagentes eletrófilos que tem sido estudado em nosso Departamento, é o da influência exercida pela presença de substituintes na posição α ao grupo carboxílico sobre a velocidade de lactonização.

Estudou-se a influência exercida pela presença de substituintes na posição α do ácido alilmalônico, observando-se que estes causam aumento de velocidade da reação com iodo[55].

Estudou-se, também, a influência exercida pela presenla de substituintes na posição α do ácido alilacético, tendo constatado que estes causam aumento da velocidade de iodolactonização [3].

Estudou-se[19] ainda, cineticamente, a reação dos ácidos alilacético, alilfenilacético (mono-substituído) e alildifenilacético com iodo, em solução clorofórmica, observando-se que a introdução de substituintes na posição α do ácido alilacético causa aumento da velocidade de reação.

Mais recentemente [27], estudou-se cineticamente a reação de alilacetato de fenila, alilfenilacetato de fenila e alildifenilacetato de fenila com cloreto de mercúrio II, em solução de água-etanol (50% v/v). Nesse trabalho determinou-se a lei cinética: $v = k_2$ (éster) ($HgCl_2$) e os valores das constantes de velocidade das reações a 25°C, os quais são, respectivamente: $1,4 \times 10^{-3}$, $6,3 \times 10^{-3}$ e $1,1 \times 10^{-1} M^{-1} min^{-1}$. Verifica-se, pois, que a introdução de um grupo fenila na posição α do alilacetato de fenila aumenta cerca de cinco vêzes a velocidade de reação, e que a introdução simultânea de dois grupos fenila na mesma posição, aumenta cerca de oitenta vêzes a velocidade de reação.

2. Espectros no infravermelho

2.1-Apresentação dos resultados

No presente trabalho determinamos com precisão, pelo mesmo método anteriormente descrito, a posição da banda de absorção do grupo carbonila do acetato de fenila, do alilacetato de fenila, alilfenilacetato de fenila, do difenilacetato de fenila, do alildifenilacetato de fenila e do propildifenilacetato de fenila, em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio. Os valores obtidos nas diferentes concentrações estão expressos nas Tabelas XXXI, XXX, XVII, XXIII, XXIX (parte experimental).

Constata-se, também, que a frequência (cm^{-1}) da carbonila de cada um dos ésteres não variou significativamente em função da concentração. A média aritmética dos valores obtidos, ν_m(C=O), foi considerada como uma estimativa do valor verdadeiro da frequência (Tabela XIV).

Observa-se na Tabela XIV que a substituição de um dos átomos de hidrogênio do grupo metila, do acetato de fenila, pelo radical alila, faz com que a posição da banda de absorção da carbonila desloque-se para regiões de menor frequência (cm^{-1}). Quando se substituem dois átomos de hidrogênio por dois radicais (difenilacetatos de fenila ou alilfenilacetato de fenila) observa-se maior deslocamento, igualmente, para regiões de menor frequência (cm^{-1}).

Um deslocamento ainda maior é observado quando se substituem os três átomos de hidrogênio (propildifenilacetato de fenila e alildifenilacetato de fenila).

Este comportamento é observado em medidas efetuadas em tetracloreto de carbono e em clorofórmio.

TABELA XIV

Posições das bandas de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila dos acetatos de fenila α-substituídos ($R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{C}}-COOC_6H_5$)

$-R_1$	$-R_2$	$-R_3$	ν_m (cm^{-1})	$\Delta\nu$	ν_m (cm^{-1})	$\Delta\nu$
-H	-H	-H	1767,4 ± 0,3	-	1765,1 ± 0,3	-
-H	-H	$H_2C=CH-CH_2-$	1765,3 ± 0,2	- 2,1 ± 0,4	1753,5 ± 0,5	-11,6 ± 0,6
-H	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	1763,7 ± 0,1	- 3,7 ± 0,3	1756,4 ± 0,2	- 8,7 ± 0,4
-H	$-C_6H_5$	$H_2C=CH-CH_2-$ (a)	1760,7 ± 0,2	- 6,7 ± 0,4	1753,9 ± 0,2	-11,2 ± 0,4
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$H_3C-CH_2-CH_2-$	1755,8 ± 0,4	-11,6 ± 0,5	1749,2 ± 0,2	-15,9 ± 0,4
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$H_2C=CH-CH_2-$	1754,9 ± 0,3	-12,5 ± 0,4	1748,5 ± 0,3	-16,6 ± 0,4

(a) Preparado por Omar A. El Seoud [27].

Este comportamento,em tetracloreto,de carbono poderia ser consequência da ação dos seguintes efeitos:

a) Efeito de aumento na massa do substituinte em α à carbonila, uma vez que se introduzem sucessivamente grupos substituintes no carbono α. O grupo carbonila não é particularmente sensível ao efeito de massa proporcionado por grupos a ele ligados, mas, este efeito pode tornar-se importante quando se compara o valor de $\nu_{C=O}$ do acetato de fenila com os valores $\nu_{C=O}$ de outros ésteres, nos quais os átomos de hidrogênio do radical metila foram substituidos por outros radicais, como por exemplo, difenilacetato de fenila.

A relativa importância destes efeitos foi admitida por vários autores [13,52,56]. Assim, admitiu-se [56] que o deslocamento da posição da banda de absorção da carbonila, para valores menores de frequência (cm^{-1}) com a deuterização do acetato de metila, fosse devido a um efeito de massa. Assim, a $\nu_{C=O}$ do acetato de metila, em tetracloreto de carbono,ocorre em 1748 cm^{-1}, enquanto que a $\nu_{C=O}$ do acetato de metila totalmente deuterado,ocorre em 1740 cm^{-1}.

b) Efeito de mudança de ângulo das ligações adjacentes.

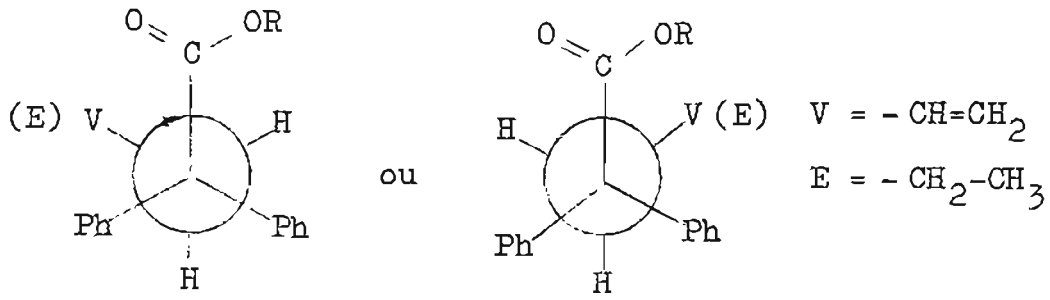
Foi mostrado, no entanto, que em ésteres alifáticos não é necessário uma distorção dos ângulos de valência do grupo carbonila para acomodar os grupos a ele ligados [52].

Bowden e col.[13] admitem que mesmos nos ésteres metílicos dos ácidos propildifenilacético e etildifenilacético,as interações envolvendo o grupo metoxila sejam pequenas. Uma interação apreciável entre o oxigênio carbonílico e o grupo fenila poderia torcer o grupo éster, ficando o grupo metoxi

la próximo aos grupos metila ou etila respectivamente para o etildifenilacetato de metila e propildifenilacetato de metila.

c) Interação entre o grupo carbonila e a dupla ligação do radical alila. A análise conformacional desses ésteres mostra que a introdução sucessiva de substituintes na posição α faz com que a conformação mais estável seja aquela em que o grupo carbonila e a dupla ligação estejam próximos.

No alildifenilacetato de fenila a conformação mais estável é aquela em que o grupo carbonila e a dupla ligação estão bastante próximos, o que facilitaria uma possível interação entre esses grupos, a qual se refletiria na posição da banda de absorção da carbonila.



No propildifenilacetato de fenila a conformação mais estável é aquela em que a carbonila e o radical etila estão próximos. Este último é saturado e não interage, pois, com a carbonia. No entanto, a posição da banda de absorção da carbonila deste último é bem próxima a do alildifenilacetato de fenila (respectivamente 1755,8 cm^{-1} e 1754,9 cm^{-1}, medidos em CCl_4.

Os resultados obtidos podem indicar que não há interação entre os grupos vinila e carbonila, ou que, se esta exis

te, não influi sobre a frequência (cm^{-1}) de estiramento da carbonila.

Esta observação está de acordo com o constatado por Leonard e Owens[47], os quais verificaram que a interação transanular entre os grupos $>C=C<$ e $>C=O$, em cetonas cíclicas, não é detectada no espectro de infravermelho. Assim, a posição da banda de absorção da carbonila da 5-ciclodecen-1-ona (1706 cm^{-1}, em CCl_4) é próxima a da ciclodecanona (1702 cm^{-1}, em CCl_4).

d) Efeito indutivo, causado pela presença dos grupos em α.

Os grupos fenila exercem pequeno efeito indutivo, -I. Se tal efeito fosse significativo, a presença de grupos fenila em , pela ação do efeito indutivo, deveria deslocar a posição da banda de absorção da carbonila para valores maiores de frequência (cm^{-1}).

Deslocamento no mesmo sentido, porém, em menor intensidade seria observado pela presença do grupo alila.

O radical propila exerce, por outro lado, pequeno efeito indutivo, +I, causando então, um deslocamento para valores menores de frequência (cm^{-1}).

Com as considerações efetuadas, verificou-se que quando substituiu-se um, ou mais, átomos de hidrogênio do grupo metila do acetato de fenila por um, ou mais, grupos como por exemplo fenila e, ou alila, deve-se considerar atuando simultaneamente todos os efeitos atrás considerados. A importância relativa de cada efeito varia de composto para composto, tornando-se difícil, então, uma análise dos deslocamentos ob

servados.

É preciso salientar que esses efeitos muitas vêzes atuam em sentidos contrários, o que torna a análise desses deslocamentos ainda mais difícil.

Em solução de clorofórmio, solvente polar, devemos considerar mais um fator: o efeito do solvente.

Estão apresentados na Tabela XV os deslocamentos observados em $\nu_{C=O}$ quando se passa de tetracloreto de carbono para clorofórmio nas três séries de ésteres fenílicos por nós estudados.

TABELA XV

Efeito da mundança de solvente na $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) dos ésteres fenílicos para-substituídos dos ácidos alilacéticos, difenilacético e alildifenilacético

-R	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) (a)		
	Alilacetatos de fenila	Difenilacetatos de fenila	Alildifenilacetatos de fenila
p-NO_2	12,0 ± 0,4	8,6 ± 0,5	3,3 ± 0,4
p-Br	10,4 ± 0,4	5,0 ± 0,2	5,6 ± 0,2
-H	11,8 ± 0,6	7,3 ± 0,2	6,6 ± 0,4
p-CH_3	11,7 ± 0,4	7,8 ± 0,7	4,1 ± 0,5
p-OCH_3	10,1 ± 0,3	7,9 ± 0,2	4,4 ± 0,6

(a) $\Delta\nu = \nu^{R}_{CCl_4} - \nu^{R}_{HCCl_3}$

Observa-se na Tabela XV que a mudança para solventes polares, como por exemplo, clorofórmio, desloca a posição da banda de absorção da carbonila, nas três séries de ésteres,

para valores menores de frequência (cm^{-1}). O efeito da mudança do solvente, no entanto, não se faz sentir igualmente em todas as séries.

A ação de solventes polares sobre o grupo carbonila deverá diminuir na seguinte ordem: alilacetatos de fenila para-substituídos, difenilacetatos de fenila para- substituídos e alildifenilacetatos de fenila para-substituídos, de acordo com o observado.

Este comportamento pode ser explicado, considerando-se que a interação solvente-grupo carboalcoxila de um éster , dá-se predominantemente com o grupo carbonila [52].

Assim, a decrescente sensibilidade ao efeito de mudança de solvente, pode ser considerado como devido a uma inibição estérica da solvatação do grupo carbonila, quando se passa do alilacetato de fenila p-substituído para o difenilacetato de fenila p-substituído e finalmente para o alildifenilacetato de fenila p-substituído.

D-CINÉTICA E MECANISMO

I.Introdução

É conhecido que ácidos γ , δ-insaturados reagem com sais de mercúrio II, formando as γ-lactonas δ-substituídas correspondentes.

E.Bullmann e A.Hoff [16] estudaram a reação entre ácido alilacético e sulfato de mercúrio II, não conseguindo, porém, isolar o produto da reação. Efetuaram [17], também, a reação entre o ácido alilmalônico e sulfato de mercúrio II,iso

lando um produto, cuja estrutura não conseguiram determinar.

Posteriormente, R.L.Rowland e col.[72] estudaram a reação dos ácidos alilacético e alildifenilacético com clorito de mercúrio II e com acetato de mercúrio II.

Esses autores isolaram e determinaram a estrutura das cloromercuriolactonas e acetoximercuriolactonas formadas nas reações.

Arakelyan e col.[4] estudaram a reação entre ácidos alil alquilacéticos com acetato de mercúrio II, isolando e identificando as acetoximercuriolactonas formadas. Estas foram transformadas nas cloromercuriolactonas correspondentes pelo tratamento com solução de cloreto de sódio, em metanol 40%.

Mostraram que as cloromercuriolactonas reagem com bromo formando as correspondentes bromolactonas com bons rendimentos.

As iodomercuriolactonas, no entanto, foram obtidas[5] na reação entre as acetoximercuriolactonas correspondentes e iodeto de potássio, em acetona.

A.Factor e T.G.Traylor[28] estudaram o efeito de grupos vizinhos, entre os quais o grupo carboxila, na velocidade e estereoquímica da oximercuriação de norbonenos.

Verificaram, também, que o grupo endo-5-carbometoxi participa na adição somente na presença de água. Assim, utilizando-se metanol anidro como solvente, não encontraram como produto a lactona correspondente.

Sabe-se[27] também, que ésteres fenílicos de ácidos γ, δ-insaturados reagem com cloreto de mercúrio II, em solução

água-etanol, formando δ-cloromercuri-γ-valerolactonas, fenol e ácido clorídrico. A velocidade dessas reações pode, pois, ser acompanhada espectrofotometricamente, observando-se a formação do fenol, a 270 nm[27].

II. Apresentação dos resultados

As experiências efetuadas para o estudo cinético da reação entre os ésteres fenílicos meta-para-substituídos dos ácidos alilacético e alildifenilacético, estão descritas na Parte Experimental (C), e resumidas respectivamente nas Tabelas XXXVIII e XXXIX (Parte Experimental)

As determinações de velocidade de reação foram efetuadas espectrofotometricamente com o emprego de um espectrofotômetro Zeiss PMQ II, provido de suporte de celas termostatizado.

Todas as reações foram efetuadas em etanol/água 50% v/v, com força iônica 0,10, obtida pela adição de quantidades calculadas de perclorato de sódio. A concentração inicial dos ésteres foi de $4,0 \times 10^{-4}$M.

Trabalhando-se com excesso de cloreto de mercúrio II foi possível constatar-se que os logarítmos das diferenças entre a densidade óptica no tempo infinito e a densidade óptica nos tempos t variam linearmente em função dos tempos t. A reação segue, pois, a equação $\ln c = \ln c_o - kt$, em relação aos ésteres, ou seja, é de primeira ordem em relação a eles.

Determinamos a seguir, da maneira usual descrita na Parte Experimental, os valores das pseudo-constantes de primei

ra ordem em relação aos ésteres, designadas k_{obs} .

Empregando-se soluções com concentração crescente de cloreto de mercúrio II, pudemos constatar que os valores de k_{obs} são diretamente proporcionais à concentração de cloreto de mercúrio II. A reação é, portanto, de primeira ordem em relação ao cloreto de mercúrio II. O quociente da divisão de k_{obs} pela concentração daquele sal forneceu, pois, os valores das constantes de segunda ordem da reação, designada k_2.

Determinamos pelo método acima os valores das constantes de segunda ordem, k_2, para a reação de cloreto de mercúrio II com alilacetato de fenila, de p-nitrofenila, de p-bromofenila, de p-tolila e de p-metoxifenila, em solução de etanol/água 50% v/v, com força iônica igual a 0,10 e na temperatura de 45°C. Determinamos, também, os valores das constantes de segunda ordem, k_2, para a reação de cloreto de mercúrio II com alildifenilacetato de fenila, de p-nitrofenila, de m-clorofenila, de p-bromofenila, de p-tolila e de p-metoxifenila, em solução etanol/água 50% v/v, com força iônica a 0,10 e na temperatura de 25°C.

Para estes ésteres a constante de velocidade de segunda ordem da reação, k_2, foi obtida construindo-se um gráfico de k_{obs} em função das correspondentes concentrações de cloreto de mercúrio II (Fig. XII, Parte Experimental), e calculando-se o valor do coeficiente angular da reta traçada.

Verifica-se, pela Tabela XXXVIII (Parte Experimental) que grupos substituintes atraentes de elétrons causam um aumento na valocidade da reação dos alilacetatos de fenila pa-

ra-substituídos, com cloreto de mercúrio II, em relação ao composto não substituído.

Comportamento oposto é observado com grupos que cedem elétrons.

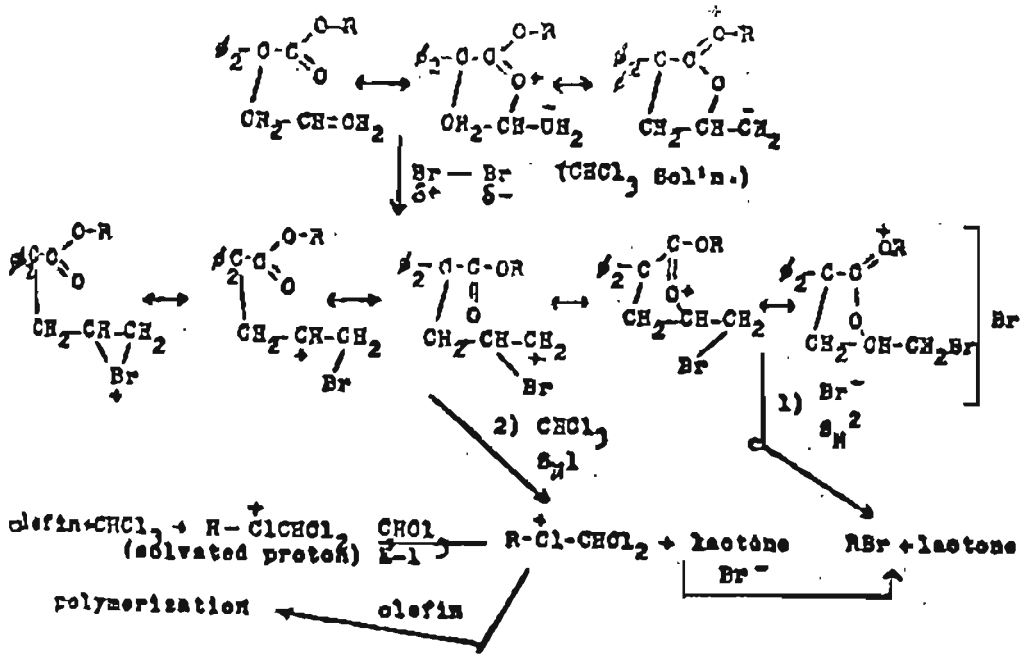
Verifica-se, por outro lado, na Tabela XXXIX (Parte Experimental), que a natureza dos grupos substituintes em meta e para nos ésteres fenílicos do ácido alildifenilacético praticamente não influi sobre a velocidade da reação desses ésteres com cloreto de mercúrio II.

Deve-se salientar que foi necessário efetuarmos a reação, entre os alilacetatos de fenila para-substituídos e cloreto de mercúrio II, na temperatura de 45°C, pois, à 25°C a reação se mostrou muito lenta.

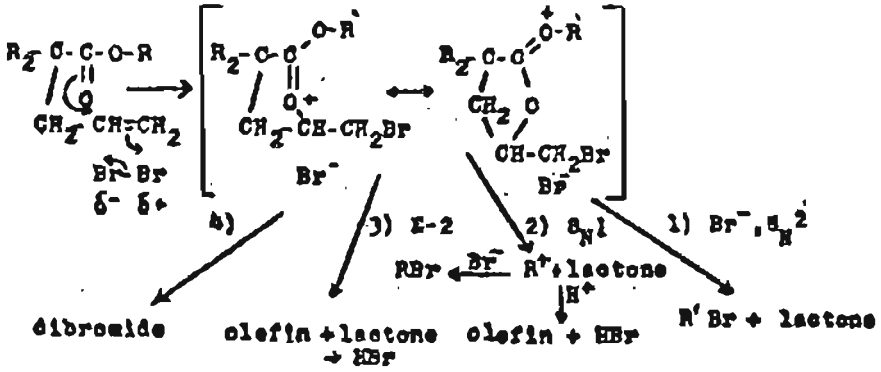
III. Mecanismos anteriormente propostos

Antes de se discutir um mecanismo possível para a reação, com base nos resultados cinéticos obtidos neste trabalho, é interessante considerar-se alguns dos mecanismos propostos anteriormente:

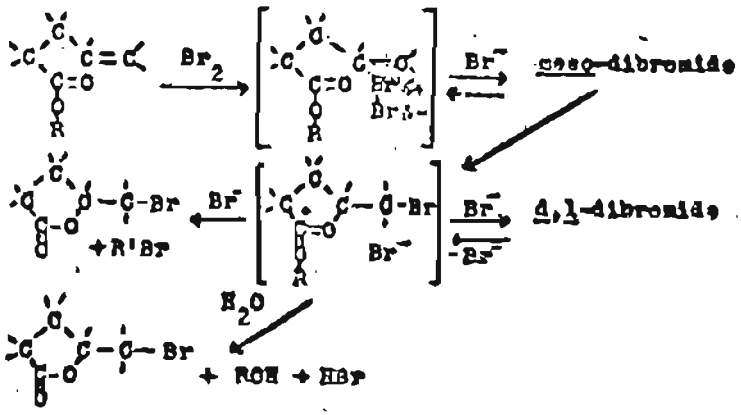
1) Lindsay[48], com base nos resultados de suas investigações, formulou o seguinte mecanismo para a bromação do ácido alilacético e seus derivados.



2) Arnold, Moura Campos e Lindsay [7], posteriormente, formularam um mecanismo mais adequado:



3) W.P.Miller [51] propôs algumas modificações nos mecanismos anteriormente propostos:



O mecanismo 2, foi preferido por vários autores[1,3,19]. No entanto, nas reações em que os mecanismos SN_1 ou SN_2 sejam difíceis de ocorrer e que não haja a possibilidade de reação de eliminação, como por exemplo, no caso de ésteres fenílicos, parece-nos que a reação tenha ocorrido com a participação da água, uma vez que estas reações não foram feitas em condições rigorosamente anidras. Formar-se-ia fenol como um dos produtos de reação.

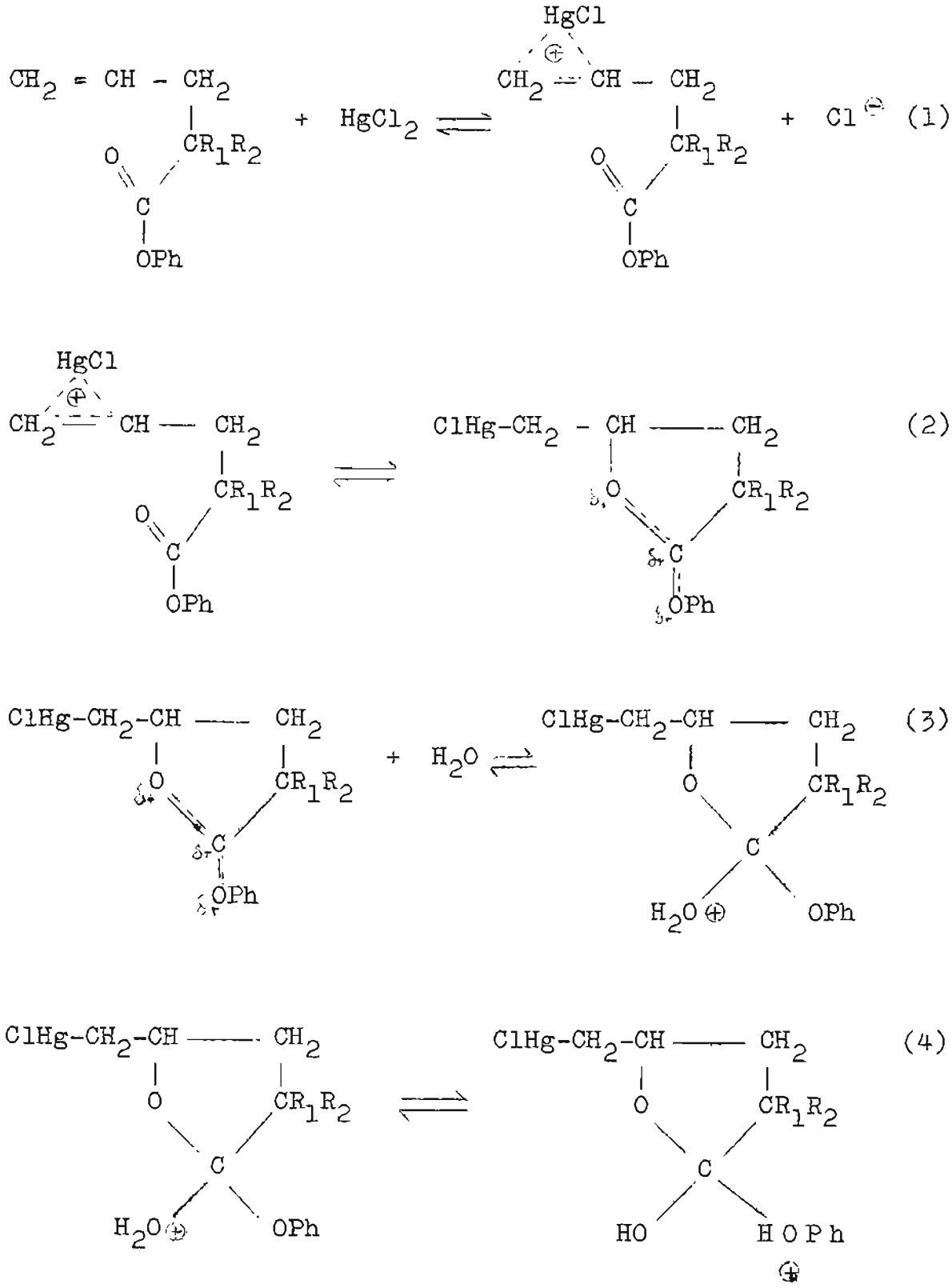
W.P.Miller[51] efetuou a reação entre alildifenilacetato de fenila e bromo em clorofórmio não perfeitamente anidro e isolou o dibrometo correspondente, a bromolactona e p-bromofenol.

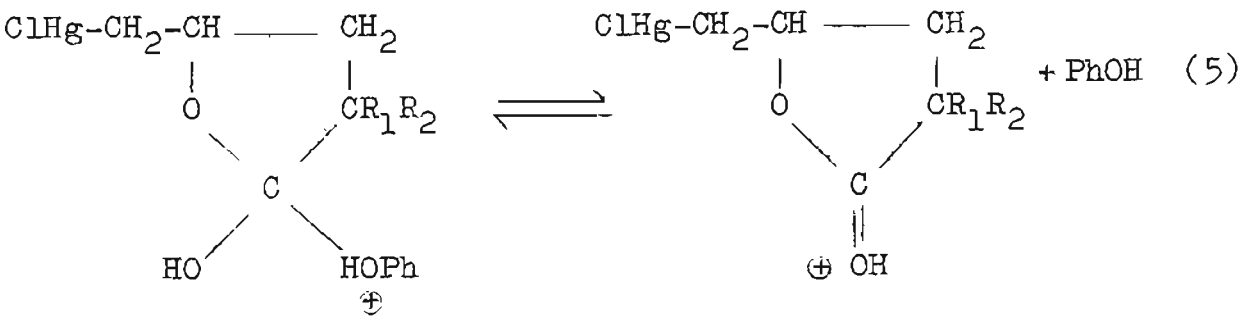
Em abono da idéia da participação da água na reação, observou-se[28] que a reação de endo-5-carbometoxi-2-norborneno com acetato de mercúrio II feita em metanol-água produz a acetoximercuriolactona e, em condições rigorosamente anidras, produz a adição do eletrófilo à dupla ligação.

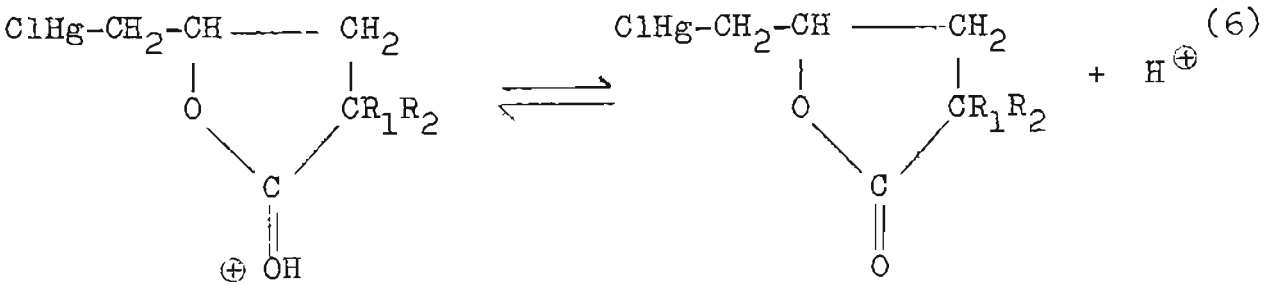
Omar A.El Seoud[27] verificou que alilacetato de fenila reage com iodo em solução clorofórmica, formando a iodolactona e fenol, e que não ocorre reação quando se emprega clorofórmio rigorosamente anidro e se mantém o meio de reação em condições totalmente anidras:

4) Omar A. El Seoud[27], em sua tese de Doutoramento, considerando que a reação é de natureza iônica, uma vez que ocorre com efeito salino positivo; que o oxigênio da carbonila é envolvido na formação do anel da lactona; que a reação é de primeira ordem em relação ao éster e de primeira ordem em relação ao cloreto de mercúrio II; e que a reação se efetua

com participação da água, propôs o seguinte mecanismo:







IV. Determinação da fase lenta da reação

Admitindo-se ser o mecanismo (4)[27], o mais provável, torna-se interessante determinar-se a fase lenta da reação.

Com base nos nossos resultados, não se pode distinguir entre as duas seguintes possibilidades referentes às fases (1) e (2) da reação: a) a reação iniciar-se pelo ataque do cloreto de mercúrio II e, consequentemente, ocorrer o fechamento do anel; b) realização simultânea do ataque do cloreto de mercúrio e fechamento do anel.

As fases (3), (4) e (6) as quais envolvem, respectivamente, o ataque de uma molécula de água, a protonização e a desprotonização, devem ser reações muito rápidas e não devem, pois, ser nenhuma delas a fase lenta da reação.

A fase lenta deverá, pois, ser, ou o fechamento do anel, a qual realizar-se-á subsequentemente ou simultâneamente com

a formação do íon mercurínio, ou poderá ser a eliminação do fenol.

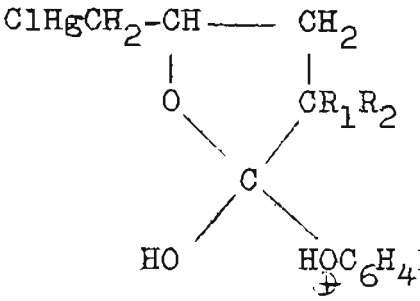
Supondo-se que o fechamento do anel seja a fase lenta, quer ocorra após um pré-equilíbrio entre o cloreto de mercúrio II e o éster, quer ocorra simultâneamente com a formação do íon mercurínio, a equação cinética da reação seria:

$$\text{velocidade} = k_2\ (\text{éster})\ (HgCl_2) \qquad (I)$$

Supondo-se que a fase lenta seja a saída do fenol e que as etapas (1) a (4) sejam rápidas e reversíveis, a euqação cinética da reação seria:

$$\text{velocidade} = k\ (i) \qquad (II)$$

onde (i) é a concentração do intermediário, i,



, da etapa (5).

i, porém, está em equilíbrio com o éster e cloreto de mercúrio II e água (em grande excesso), através da equação:

$$\text{éster} + HgCl_2 \underset{}{\overset{K_e}{\rightleftharpoons}} i$$

K_e pode ser expressa por:

$$K_e = \frac{(i)}{(\text{éster})\ (HgCl_2)}$$

tem-se, então,

$$(i) = K_e \text{ (éster) } (HgCl_2) \qquad \text{(III)}$$

substituindo-se a expressão (III) encontrada para (i) na equação (II), a lei cinética será, pois:

$$\text{velocidade} = k \cdot K_e \text{ (éster) } (HgCl_2)$$

ou seja:

$$\text{velocidade} = k_2 \text{ (éster) } (HgCl_2) \qquad \text{(IV)}$$

que é a mesma lei cinética obtida anteriormente (equação II), na qual considerou-se que o fechamento do anel seja a fase lenta.

A lei cinética não permite, pois, afirmar-se que a fase lenta seja a (1) ou a (5).

Na primeira parte da presente Tese mostramos que nos ésteres fenílicos m/p-substituídos dos ácidos γ , δ -insaturados, grupos substituintes que atraem elétrons diminuem ligeiramente a polaridade da ligação carbonila e que grupos que repelem elétrons, aumentam ligeiramente a polaridade da ligação carbonila.

O fechamento do anel lactônico é facilitado pelo aumento da densidade eletrônica da carbonila [29,54,55]. Os grupos substituintes que atraem elétrons deverão, pois, diminuir a velocidade de fechamento do anel, em relação ao éster não-substituído, e os grupos que repelem elétrons deverão aumentar a velocidade de fechamento do anel, em relação do éster não-substituído.

Por outro lado, sabe-se [49] que fenóis m/p-substituídos que contenham grupos substituintes que atraiam elétrons são

melhores grupos que saem ("leaving groups") do que o fenol não-substituído e que fenóis que contenham grupos que repelem elétrons são piores grupos que saem ("leaving-groups"), em relação ao fenol não-substituído.

Para os ésteres fenílicos, que contenham grupos substituintes no anel benzênico que atraiam elétrons, a velocidade de saída do fenol correspondente estará, pois, aumentada em relação ao composto não-substituído. Por outro lado, a velocidade de saída do fenol será menor para os ésteres que contenham grupos que repelem elétrons, em relação ao composto não-substituído.

O efeito dos substituintes nos ésteres fenílicos m/p--substituídos de ácidos γ, δ-insaturados com reagentes eletrófilos atua em direções opostas, em duas diferentes fases de reação. Os grupos que atraem elétrons dificultam o fechamento do anel lactônico e facilitam a saída do fenol; os grupos que repelem elétrons facilitam o fechamento do anel e dificultam a saída do fenol.

Pelos dados apresentados na Tabela XXXVIII (Parte Experimental), constatou-se que com a série dos ésteres fenílicos para-substituídos do ácido alilacético, grupos que atraem elétrons aumentam a velocidade da reação e grupos que repelem elétrons diminuem a velocidade de reação.

As constantes de velocidade de segunda ordem (k_2) decresceram na seguinte ordem:

$-NO_2 > -Br > -H > Me > MeO$

Tal comportamento, de acordo com o mecanismo proposto,

somente pode ser explicado admitindo-se que a fase lenta seja a saída do fenol correspondente.

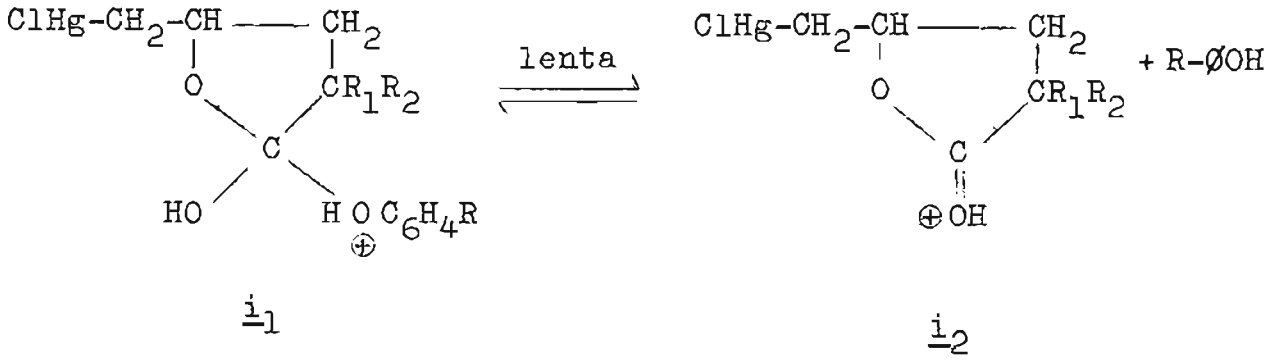
O efeito produzido pelos substituintes em para, nessa série é mais importante sobre a saída do fenol do que sobre o fechamento do anel.

Com a série dos ésteres fenílicos derivados do ácido alildifenilacético, observou-se que a natureza dos grupos substituintes em meta e para, praticamente não influiu sobre a velocidade da reação.(Tabela XXXIX, Parte Experimental).

Essa diferença de comportamento entre a série dos alilacetatos de fenila para-substituídos e a série dos alildifenilacetatos de fenila meta e para-substituídos pode ser explicada,admitindo-se que haja um aumento de velocidade da fase lenta da reação (saída do fenol) quando se passa da primeira série para a segunda. Esse aumento de velocidade da fase lenta pode fazer com que os efeitos contrários proporcionados pelos grupos substituintes compensem-se.

Na fase (5) do mecanismo proposto (p.68) (saída do fenol) existe no intermediário i_1 interação estérica entre os grupos hidroxila e fenóxido ligados ao carbono 1 e os grupos R_1 e R_2 ligados ao carbono 2 da cadeia do anel lactônico, o que não ocorre no intermediário i_2.

Fase 5



Nos ésteres do ácido alilacético os grupos R_1 e R_2 são átomos de hidrogênio e nos ésteres do ácido alildifenilacético são grupos fenila. A interação nesses últimos ésteres será, pois, muito maior do que nos primeiros.

A presença dos grupos fenila em α favorecerá, portanto, a conversão do estado de transição ao produto, uma vez que esta conversão irá diminuir a interação conformacional, ou seja, a presença dos grupos fenila em α causará um aumento da velocidade de saída do fenol.

O aumento da velocidade de saída do fenol, fase lenta da reação, deverá, pois, causar um aumento na velocidade global da reação, o que está de acordo com o observado.

Assim, a constante de velocidade da reação do alildifenilacetato de fenila com cloreto de mercúrio II, (k_2 = 300 x $10^{-3}M^{-1}min^{-1}$)[27] é cerca de trinta vêzes maior do que a constante de velocidade da reação do alilacetato de fenila com cloreto de mercúrio II (k_2 = 9,1 x $10^{-3}M^{-1}min^{-1}$), tendo sido os valores determinados em etanol 50%, v/v, força iônica 0,10 na temperatura de 45°C.

V. Aplicação da equação de Hammett

Conseguimos aplicar de maneira excelente[38] a equação de Hammett à reação de ésteres fenílicos para-substituídos do ácido alilacético e cloreto de mercúrio II (em etanol 50% v/v, μ = 0,10 à 25°C), em função dos valores das constantes de grupo, σ^-, calculadas por Fisher e col.[32].

Construímos um gráfico (Fig. X), com os valores apresentados na Tabela XVI, colocando em abcissas os valores de

log k_2, e, em ordenadas os correspondentes valores de σ^-. Os parâmetros da melhor reta que se adapta aos pontos do gráfico, foram determinados pelo método dos mínimos quadrados. O coeficiente de correlação, r, encontrado, foi de 0,998.

O valor de ρ^- determinado, isto é, a susceptibilidade da reação a efeitos dos substituintes foi de 0,89.

O valor positivo de ρ^- mostra que a velocidade de reação é aumentada por grupos substituintes que atraem elétrons.

O valor absoluto de ρ^- mostra que a velocidade de reação nessa série de ésteres é mais sensível ao efeito de substituintes do que a anteriormente observada[27] para a reação de ésteres fenílicos do ácido alilfenilacético, com substituintes na posição para do anel benzênico [$H_2C=CH-CH_2-CH(C_6H_4-R)CO_2C_6H_5$] com cloreto de mercúrio II, em condições de reação idênticas às nossas. Para estes compostos, o valor determinado para ρ^n foi de -0,45.

A excelente correlação obtida com os valores de σ^- (r = 0,998) reflete a importância do fenol substituído como grupo que sai ("leaving group"), uma vez que tais constantes de grupo aplicam-se às ionizações de fenila e anilínas substituídos.

TABELA XVI

Efeito de substituintes em para na velocidade de reação de ésteres fenílicos do ácido alilacético com cloreto de mercúrio II, em etanol 50%, v/v, força iônica 0,10 na temperatura de 45°C

- R	$k_2 \times 10^3$ (a) ($M^{-1}min^{-1}$)	σ^- (b)
$-NO_2$	112	1,25
-Br	15,3	0,26
- H	9,1	0,0
$-CH_3$	6,9	-0,14
$-OCH_3$	6,0	-0,12

(a) k_2, constante de velocidade de segunda ordem, da reação, apresentados na Tabela XXXVIII, parte experimental.

(b) Valores de σ^- [32]

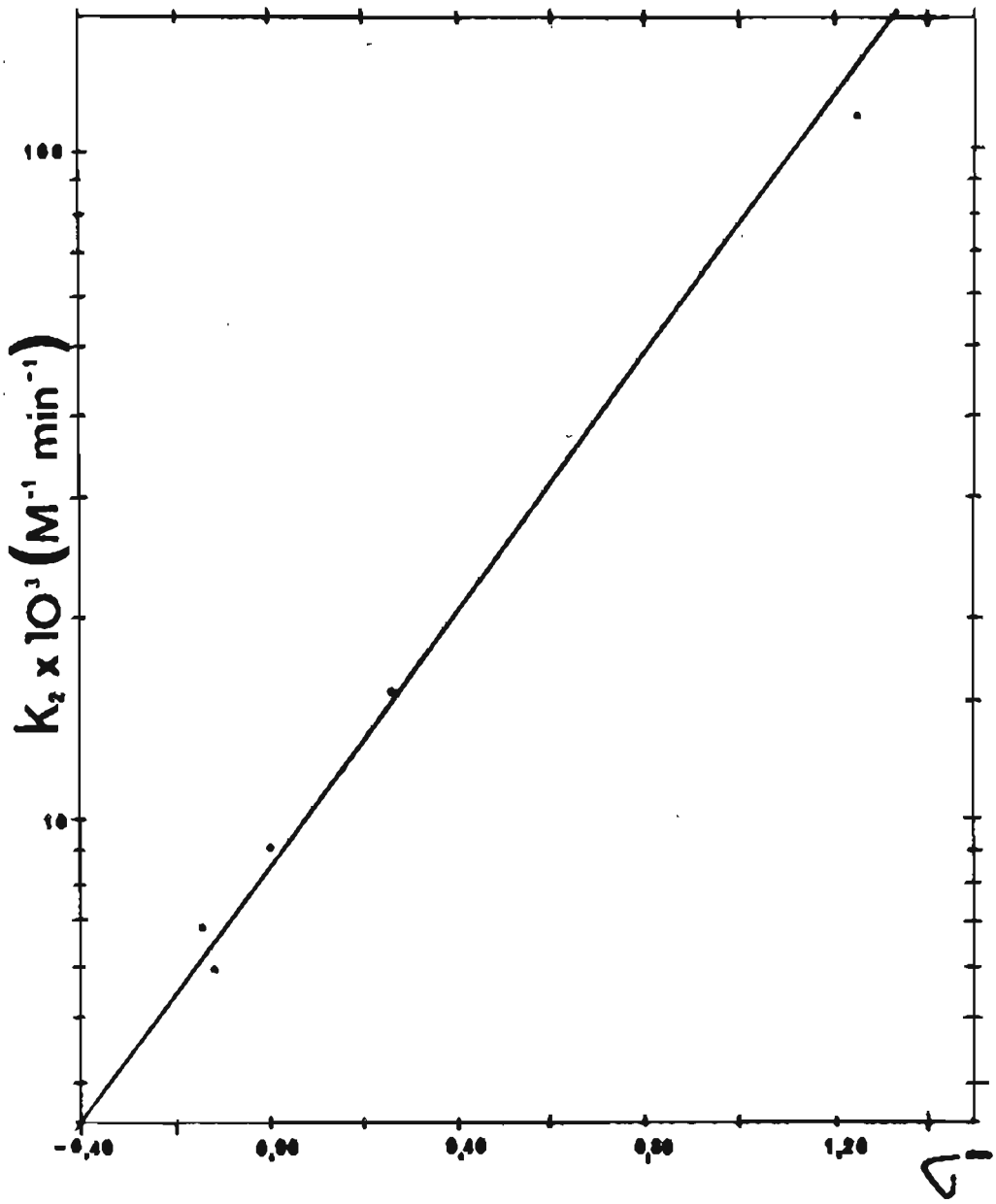


Fig.X - Relação entre log k_2 para a reação de alilacetatos de fenila para-substituídos e cloreto de mercúrio II (a 45°C) e σ^-

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

A-SÍNTESES EFETUADAS

Experiência nº 1 - Preparação do difenilacetato de fenila

Procedendo-se de acordo com as indicações de Womack e Mc Whirter[82], em um balão de fundo redondo munido de condensador de refluxo, protegido por tubo de cloreto de cálcio, colocaram-se 5,3g (0,025moles) de ácido difenilacético e 5,9g (0,050 moles) de cloreto de tionila previamente purificado[79].

A mistura de reação foi aquecida a refluxo até cessar o desprendimento de gás. O condensador de refluxo foi, então, substituído por outro, de destilação. Destilou-se sob pressão reduzida o excesso de cloreto de tionila presente.

O condensador de destilação foi substituído por outro de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio e, após esfriar a mistura de reação, adicionaram-se 2,4g (0,025 moles) de fenol previamente purificado por destilação.

A mistura de reação foi, então, refluxada até cessar o desprendimento de hidrogênio.

O produto obtido foi agitado com solução resfriada de hidróxido de sódio a 10%, em funil de separação, e extraído com éter etílico. A solução etérea foi lavada com água até que esta mostrasse neutra.

A seguir, a solução etérea foi secada com sulfato de sódio anidro, o sal inorgânico filtrado, e o éter destilado.

O produto obtido solidificou-se, obtendo-se 3,0g de di

fenilacetato de fenila; rendimento 91%. O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 63-5°C.

(P.F. lit. 66-7°C [81]).

Infravermelho (KBr) - Fig. XIII

ν (cm^{-1}) : 3080 - 3020, 1744, 1590, 1490, 1200.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XIII-a

δ : 5,16 (1 H, a) ; 6,83 - 7,40 (5 H, b); 7,31 (10 H, c).

Experiência nº 2 - Preparação do difenilacetato de para-nitrofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 1, partiu-se de 10,6g (0,050 moles) de ácido difenilacético, de 11,9g (0,100 moles) de cloreto de tionila e de 7,0g (0,050 moles) de para-nitrofenol. Obtiveram-se 11,0g de difenilacetao de para-nitrofenila; rendimento 66%. O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 89 - 91°C.

(P.F. lit. 89-90°C [81]).

Análise elementar:

Calc. C(72,06%); H(4,54%)- Enc. C(72,54%); H(4,46%).
($C_{20}H_{15}NO_4$)

Infravermelho (KBr) - Fig. XIV

ν (cm^{-1}) : 3110 - 3020, 1762, 1620, 1590, 1520, 1345, 1234, 840.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XIV-a

δ : 5,11 (1 H, a); 7,11 (2 H, b); 7,27 (10 H, c); 8,12 (2 H, d).

Experiência nº 3 - Preparação do difenilacetato de meta-clorofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 1, partiu-se de 7,4g (0,035 moles) de ácido difenilacético, de 8,3g (0,070 moles) de cloreto de tionila e de 4,5g (0,035 moles) de meta-clorofenol. Obtiveram-se 8,2g de difenilacetato de meta-clorofenila; rendimento 73%. O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 47-9°C.

Análise elementar

Calc. C(74,42%); H(4,68%) - Enc. C(74,16%); H(4,63%).
$(C_{20}H_{15}O_2Cl)$

Infravermelho (KBr) - Fig. XV

ν (cm^{-1}) : 3060, 3020, 1751, 1590, 1490, 1208, 766, 670.

R.M.P. (CCl_4) : Fig. XV-a

δ : 5,08 (1 H, a); 6,85 - 7,35 (4 H, b); 7,25 (10 H, c).

Experiência nº 4 - Preparação do difenilacetato de para-bromofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 1, partiu-se de 7,3g (0,034 moles) de ácido difenilacético, de 7,2g (0,068 moles) de cloreto de tionila e de 6,0g (0,034 moles) de para-bromofenol. Obtiveram-se 8,8g de difenilacetato de para-bromofenila; rendimento 70%. O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 60-3°C.

Análise elementar

Calc. C(65,41%); H(4,39%) - Enc. C(65,70%); H(4,26%).
$(C_{20}H_{15}BrO_2)$

Infravermelho (KBr) - Fig. XVI

ν (cm^{-1}) : 3080 - 3020, 1750, 1590, 1490, 1210, 838, 690.

R.M.P. (CCl_4) : Fig. XVI-a

δ : 5,08 (1 H, a); 6,87 (2 H, b); 7,27 (10 H, c); 7,37 (2 H, d).

Experiência nº 5 - Preparação do difenilacetato de para-tolila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 1, partiu-se de 8,5g (0,040 moles) de ácido difenilacético, de 9,5g (0,080 moles) de cloreto de tionila e de 4,3g (0,040 moles) de para-cresol. Obtiveram-se 10,9g de difenilacetato de para-tolila, rendimento 91%. O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 75-6°C.

P.F. lit. (76-8°C [81]; 76°C [8]).

Análise elementar

Calc. C(83,42%); H(6,00%). - Enc. C(83,43%); H(6,34%).
($C_{21}H_{18}O_2$)

Infravermelho (KBr) - Fig. XVII

ν (cm^{-1}) : 3030 - 2920, 1751, 1600, 1510, 1208, 835.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XVII-a

δ : 2,30 (3 H, a); 5,12 (1 H, b); 6,83 (2 H, c); 7,07 (2 H, d); 7,30 (10 H, e).

Experiência nº 6 - Preparação do difenilacetato de para-metoxifenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 1, par

tiu-se de 10,6g (0,050 moles) de ácido difenilacético, de 11,9g (0,100 moles) de cloreto de tionila e de 6,2g (0,050 moles) de para-metoxifenol. Obtiveram-se 16,4g de difenilacetato de para-metoxifenila; rendimento 91%. O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 101-2°C.

Análise elementar

Calc. C(79,22%); H(5,70%) - Enc. C(79,27%); H(5,91%).
$(C_{21}H_{18}O_3)$

Infravermelho (KBr) - Fig. XVIII

ν (cm^{-1}) : 3060 - 2930, 2840, 1751, 1600, 1510, 1205, 830.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XVIII-a

δ : 3,73 (3 H, a); 5,12 (1H, b); 6,67 - 7,00 (4 H, c); 7,30 (10H, d).

Experiência nº 7 - Preparação do ácido alildifenilacético

Procedendo-se de acordo com as indicações P.E. Pfeffer e col [67], nas quais se introduziram pequenas modificações, colocaram-se 55 ml de tetrahidrofurano (T.H.F.),10,5 ml(0,074 moles) de diisopropilamina e 31,6 ml (0,072 moles, sol 2,28M em hexano) de n-butil lítio em um balão de três bocas de 250 ml, provido de condensador de refluxo, entrada para nitrogênio, vedador de borracha e agitador magnético.

Depois da formação da base, 7,2g (0,034 moles) de ácido difenilacético em tetrahidrofurano foram introduzidas a 0°C.

Adicionaram-se 15 ml de hexametilfosfotriamida (H.M.P.T.) e depois de 5 minutos 4,5 ml (0,045 moles) de brometo de ali

la.

Depois de agitar durante 2 horas o tetrahidrofurano foi destilado e o resíduo jogado em água e extraído com éter de petróleo. A seguir a fase aquosa foi acidificada e extraída com éter etílico. Esta foi secada com sulfato de sódio anidro. Após filtrar o sal, o éter foi evaporado deixando como resíduo o ácido. Este foi recristalizado duas vêzes de etanol / água.

Obtiveram-se 7,0g de ácido alildifenilacético; rendimento 81,4%, P.F. 138-140°C (P.F. lit 138-140°C [6] e 142°C [27]).

Infravermelho (KBr) - Fig. XXVI

ν (cm^{-1}) : 3300 - 2700, 1704, 1640.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XXVI-a

δ : 3,13 (2 H, a); 4,57 - 5,13 (2 H, b); 5,17 - 5,93 (1 H, c); 7,23 (10 H, d); 10,9 (1 H, e).

Experiência nº 8 - Preparação do alildifenilacetato de para-nitrofenila

Procedendo-se de acordo com as indicações de K. Lindsay [48], nas quais se introduziram pequenas modificações, colocaram-se em um balão de fundo redondo munido de condensador de refluxo, protegido por tubo de cloreto de cálcio, 3,0g (0,012 moles) de ácido alildifenilacético e 8,5g (0,071 moles) de cloreto de tionila previamente purificado [79].

A mistura de reação foi deixada à temperatura ambiente, sob agitação, até que a mistura se tornasse homogênea (72 horas).

Destilou-se sob pressão reduzida o excesso de cloreto de tionila presente. Ao cloreto de ácido formado adicionaram-se 14 ml de tetracloreto de carbono seco e 5,9g (0,042 moles) de para-nitrofenol em 28 ml de piridina destilada.

A mistura de reação foi deixada à temperatura ambiente durante 5 dias, sob agitação.

O produto obtido foi agitado com solução de sulfato de cobre a 10%,em funil de separação, e extraído com éter etílico.

A solução etérea foi lavada respectivamente, com água, com solução resfriada de hidróxido de sódio a 10%, novamente com água até que esta se mostrasse neutra, com solução de sulfato de cobre a 10% e com água.

A seguir a solução etérea foi secada com sulfato de magnésio anidro, o sal inorgânico filtrado, e o éter destilado.

O produto obtido foi recristalizado de metanol, P.F. 115-8°C.

Obtiveram-se 4,3g de alildifenilacetato de para-nitrofenila; rendimento 96%.

Análise elementar

Calc. C(73,98%); H(5,13%) - Enc. C(73,95%); H(5,05%).
($C_{23}H_{19}O_4N$)

Infravermelho (KBr) - Fig. XIX

ν (cm^{-1}) : 3110 - 2860, 1759, 1640, 1590 - 1490, 1550, 1345, 1200, 855.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XIX-a

δ : 3,22 (2 H, a); 4,76 - 5,20 (2 H, b); 5,23 - 6,00 (1 H, c); 7,02 (2 H, d); 7,32 (10 H, e); 8,17 (2 H, f).

Experiência nº 9 - Preparação do alildifenilacetato de fenila.

Procedendo-se de acordo com as indicações de M.W.Rathke e A.Lindert [70], nas quais se introduziram pequenas modificações, colocaram-se 30 ml de tetrahidrofurano, T.H.F., 1,53 g (0,012 moles) de N-isopropilciclohexilamina, ICA, em um balão de 100 ml provido de condensador de refluxo, entrada para nitrogênio, vedador de borracha e agitador magnético.

Depois de esfriar a mistura a 0°C, adicionaram-se lentamente 6,54 ml (0,011 moles , sol. 1,68M em n-hexano) de n-butil lítio de modo que a temperatura não ultrapassasse 0°C.

Depois da formação da base, a mistura de reação foi resfriada a -78°C e se adicionaram lentamente 2,88g (0,010 moles) de difenilacetato de fenila em tetrahidrofurano, a fim de que a temperatura da reação permanecesse ao redor de -78°C.

À solução leitosa-alaranjada formada, adicionaram-se 10 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) e depois de 5 minutos 1,8 g (0,015 moles) de brometo de alila.

A mistura de reação foi agitada durante 2 horas a -78°C e mais 2 horas à temperatura ambiente, tornando-se então, uma solução leitosa amarela clara.

Terminada a reação, o tetrahidrofurano foi destilado, o resíduo jogado em água e extraído com éter de petróleo.

A solução etérea foi, então, agitada com solução resfriada de ácido clorídrico a 10%, em funil de separação.

A seguir, a solução etérea foi lavada com água até que esta se mostrasse neutra, secada com sulfato de sódio ani-

dro, o sal inorgânico filtrado e o éter destilado.

O produto obtido foi purificado, através de destilação horizontal (Forno"Kiegel-Rohr") recolhendo-se a fração que se destilou à temperatura de 158°C/0,01 Torr.

O produto, líquido viscoso, cristalizou-se, obtendo-se um sólido de P.F. 37-41°C, que recristalizado de etanol fundiu-se a 40-2°C. Obtiveram-se 3,0g de alildifenilacetato de fenila; rendimento 91%. (P.E. lit.[51] 186°C/0,11 Torr).

Análise elementar

Calc. C(84,12%); H(6,14%) - Enc. C(83,93%); H(6,14%).
($C_{23}H_{20}O_2$)

Infravermelho (KBr) - Fig. XX

ν (cm^{-1}) : 3060 - 2900, 1753, 1630, 1580 - 1480, 1200, 1120.

R.M.P. - (CCl_4) - Fig. XX-a

δ : 3,21 (2 H, a); 4,73 - 5,17 (2 H, b); 5,33 - 6,00 (1 H, c); 6,73 - 7,50 (5 H, d); 7,32 (10 H, e).

Experiência nº 10 - Preparação do alildifenilacetato de meta- clorofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 9, partiu-se de 35 ml de T.H.F., de 1,78 g (0,014 moles) de N-isopropilciclohexilamina e de 7,73 ml (0,013 moles, sol. 1,68M em n-hexano) de n-butil lítio.

Depois da formação da base 3,87g (0,012 moles) de difenilacetato de meta-clorofenila em THF foram introduzidas a -78°C.

Adicionaram-se, a seguir, 10 ml de dimetilsulfóxido e

2,2g (0,018 moles) de brometo de alila.

O produto obtido foi purificado, por recristalização em metanol, P.F. 46-9°C.

Obtiveram-se 2,2g de alildifenilacetato de meta-clorofenila; rendimento 50%.

Análise elementar:

Calc. C(76,13%); H(5,28%) - Enc. C (76,41%); H(5,25%).
($C_{23}H_{19}O_2Cl$)

Infravermelho (KBr) - Fig. XXI

ν (cm^{-1}) : 3080 - 2920, 1756, 1640, 1580 - 1490, 1200, 1100, 775, 675.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XXI-a

δ : 3,20 (2 H, a); 4,70 - 5,17 (2 H, b); 5,27 - 6,00 (1 H, c) ; 6,81 - 7,47 (4 H, d); 7,28 (10 H, e).

Experiência nº 11 - Preparação do alildifenilacetato de para- bromofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 9, partiu-se de 30 ml de T.H.F., de 1,53g (0,012 moles) de N-iso - propilciclohexilamina e de 6,54 ml (0,011 moles, sol. 1,68M em n-hexano) de n-butil lítio.

Depois da formação da base 3,67g (0,010 moles) de difenilacetato de para-bromofenila em T.H.F. foram introduzidas a -78°C.

Adicionaram-se, a seguir, 10 ml de dimetilsulfóxido e 1,8g (0,015 moles) de brometo de alila.

O produto obtido foi purificado, por recristalização em

etanol, P.F. 76-7°C.

Obtiveram-se 3,7g de alildifenilacetato de para-bromofenila; rendimento 90%.

Análise elementar

Calc. C(67,82%); H(4,70%) - Enc. C(68,15%); H(4,78%).
($C_{23}H_{19}O_2Br$)

Infravermelho (KBr) - Fig. XXII

ν (cm^{-1}) : 3100 - 2920, 1759, 1630, 1600 - 1580, 1500, 1205 - 1100, 850.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XXII-a

δ : 3,20 (2 H, a); 4,73 - 5,20 (2 H, b); 5,27 - 6,00 (1 H, C); 6,73 (2 H, d); 7,27 (10 H, e); 7,33 (2H , f).

Experiência nº 12 - Preparação do alildifenilacetato de para-metoxifenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 9, partiu-se de 35 ml de T.H.F., de 1,78g (0,014 moles) de N-isopropilciclohexilamina e de 7,73 ml (0,013 moles, sol. 1,68M em n-hexano) de n-butil lítio.

Depois da formação da base 3,82g (0,012 moles) de difenilacetato de para-metoxifenila em T.H.F. foram introduzidas a -78°C.

Adicionaram-se, a seguir, 10 ml de dimetilsulfóxido e 2,2g (0,018 moles) de brometo de alila.

O produto obtido foi purificado por recristalização em metanol, P.F. 71-3°C.

Obtiveram-se 4,2g de alildifenilacetato de para-metoxi

fenila; rendimento 97%.

Análise elementar

Calc. C(80,42); H(6,19%) - Enc. C(81,08%); H(6,71%).
$(C_{24}H_{22}O_3)$

Infravermelho (KBr) - Fig. XXIII

ν (cm^{-1}) : 3100 - 2920, 2840, 1753, 1630, 1600 - 1520, 1190, 1105, 855.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XXIII-a

δ : 3,20 (2 H, a); 3,72 (3 H, b); 4,71 - 5,15 (2 H, c); 5,28 - 6,00 (1 H, d); 6,75 (4 H, e); 7,35 (10 H, f).

Experiência nº 13 - Preparação do alildifenilacetato de para-tolila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 9, partiu-se de 35 ml de T.H.F., de 1,78g (0,014 moles) de N-isopropilciclohexilamina e de 7,73 ml (0,013 moles, sol. 1,68M em n-hexano) de n-butil lítio.

Depois da formação da base 3,62g (0,012 moles) de difenilacetato de para-tolila em T.H.F. foram introduzidas a -78°C.

Adicionaram-se, a seguir, 10 ml de dimetilsulfóxido e 2,2g (0,018 moles) de brometo de alila.

O produto obtido foi purificado por recristalização em metanol, P.F. 54-5°C.

Obtiveram-se 3,8g de alildifenilacetato de para-tolila; rendimento 93%.

Análise elementar

Calc. C(84,18%); H(6,48%) - Enc. C(84,31%); H(6,52%).
($C_{24}H_{22}O_2$)

Infravermelho -(KBr) - Fig. XXIV

$\nu(cm^{-1})$: 3060 - 2920, 1756, 1630, 1600 - 1500, 1200 - 1105, 850.

R.M.P. (CCl_4) - Fig. XXIV-a

δ : 2,30 (3 H, a); 3,22 (2 H, b); 4,68-5,22 (2 H, c); 5,25 - 6,00 (1 H, d); 6,70 (2 H, e); 7,04 (2 H, f); 7,30 (10 H, g).

Experiência nº 14 - Preparação do propildifenilacetato de fenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 9, partiu-se de 35 ml de T.H.F., de 2,04g (0,016 moles) de N-isopropilciclohexilamina e de 7,04 ml (0,015 moles, sol. 2,13M em n-hexano) de n-butil lítio.

Depois da formação da base 4,03g (0,014 moles) de difenilacetato de fenila em T.H.F. foram introduzidas a -78°C.

Adicionaram-se, a seguir, 10 ml de dimetilsulfóxido e 3,6g (0,021 moles) de iodeto de propila.

A mistura de reação foi agitada durante 2 horas a -78°C e mais 4 horas à temperatura ambiente. Terminada a reação o T.H.F. foi destilado, o resíduo jogado em água e extraído com éter de petróleo.

A solução etérea foi, então, agitada com solução resfriada de ácido clorídrico a 10%, lavada com água até que es

ta se mostrasse neutra, secada com sulfato de sódio anidro, o sal inorgânico filtrado e o éter destilado.

O produto obtido foi purificado por recristalização em etanol, P.F. 69-70°C.

Obtiveram-se 4,2g de propildifenilacetato de fenila; rendimento 91%.

Análise elementar

Calc. C(83,60%); H(6,71%) - Enc. C(83,58%); H(7,18%).
$(C_{23}H_{22}O_2)$

Infravermelho (KBr) - Fig. XXV

$\nu(cm^{-1})$: 3100 - 2860, 1746, 1595 - 1590, 1495 - 1485, 1210, 1110.

R.M.P.(CCl_4) - Fig. XXV-a

δ : 0,67 - 1,43 (5H, a); 2,20 - 2,60 (2H, b); 6,67 - 7,50 (5H, c); 7,35 (5H, d).

REAGENTES

Tetrahidrofurano (T.H.F., Aldrich) foi obtido seco guardando-o em presença de fita de sódio. Antes de ser usado, foi destilado de hidreto de lítio e alumínio [65].

Hexametilfosfotriamida (HMPT, Aldrich) foi destilado de hidreto de cálcio e a fração de P.E. 120°C/10 Torr. foi guardada sob peneira molecular 4A.

Dimetilsulfóxido (DMSO, B.D.H.) foi destilado de hidreto de cálcio, e a fração de P.E. 76°C/12 Torr. foi guardada sob peneira molecular 4A [65a].

Diisopropilamina (D I A) foi destilada e guardada sob pe

neira molecular 4A.

N-isopropilciclohexilamina (ICA) foi destilada e guardada sob óxido de bário.

n-Butil lítio (Alfa inorganic Co) em hexano foi titulado antes de ser usado, para determinar-se a concentração exata da base [35].

Cloreto de tionila foi destilado de quinolina, e a seguir de óleo de linhaça recolhendo-se a fração de P.E. 75-6°C [79].

Ácido difenilacético (Aldrich), P.F. 147°C. Tetracloreto de Carbono e clorofórmio para espectroscopia (Merck, Uvasol).

ANÁLISES ELEMENTARES

Foram efetuadas no Laboratório de Micro-análise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Para a determinação de C e H foi utilizado um Analisador Elementar Perkin-Elmer, modelo 240.

PONTOS DE FUSÃO

Foram determinados em um aparelho Koffer e não foram corrigidos.

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

Os espectros foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro Varian, Modelo T-60, operando a 60 MHz, usando-se como referência interna tetrametilsilano (T.M.S.) e como solvente CCl_4.

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

Foram efetuados em espectrofotômetros Perkin-Elmer modelos 337 e 457A equipados com grade de difração.

Para as análises qualitativas os espectros foram registrados, utilizando-se a técnica de pastilha de KBr e calibrados com bandas de referência de um filme de poliestireno (2851 cm^{-1} ou 1944 cm^{-1}, 1601 cm^{-1} e 1028 cm^{-1}).

B-ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

I. Aparelhos empregados

Os espectros no infravermelho foram determinados utilizando-se espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 457A, equipado com grade de difração para as determinações das posições da banda de absorção do grupo carbonila dos ésteres estudados.

Os cálculos das médias dos desvios-padrão, dos coeficientes de regressão linear, bem como dos coeficientes de correlação, foram efetuados utilizando-se uma calculadora Hewlett-Packard, modelo 9100A.

Os programas empregados estão especificados pelos números correspondentes constantes do catálogo anexo à calculadora, a saber:

1. Média (X_m) e desvio-padrão (S) : Programa nº 09100-70801.

2. Regressão linear e coeficiente de correlação (r) : Programa nº 09100 - 70803.

II. Método de trabalho

Para as determinações das posições da banda de absorção do grupo carbonila dos ésteres estudados, os espectros foram registrados nas seguintes condições de ajuste:

a) velocidade de varredura do espectro na região 2000cm^{-1} a 250 cm^{-1} : 50 cm^{-1}/minuto;

b) fenda : N

Para se determinar a escala a ser usada no eixo das abcissas, nas condições de trabalho, registrou-se o espectro do filme de poliestireno, determinando-se com precisão as distâncias entre os picos 1801,6 cm^{-1} e 1601,4 cm^{-1} e 1801,6 cm^{-1} e 1583,1 cm^{-1} nas mesmas condições em que foram registrados os espectros. Tirou-se a média aritmética dos valores obtidos pois os resultados não foram constantes. Simplesmente, aplicando-se uma regra de três, determinou-se a escala a ser usada no eixo das abcissas (linear em número de onda: 0,020 cm/$_{cm}$-1).

Para as determinações das posições da banda de absorção da carbonila dos compostos por nós estudados, foram preparadas soluções de diferentes concentrações dos mesmos, em tetracloreto de carbono e em clorofórmio (0,040M e ou 0,060M e 0,080M).

As medições foram feitas utilizando-se de uma cela de cloreto de sódio, de 0,1mm de espessura e calibrando-se as frequências de absorção com um filme de poliestireno de 0,05mm de espessura (banda de absorção de referência 1583,1 cm^{-1}).

Com cada uma das concentrações utilizadas, repetiram-se três vêzes as determinações na região compreendida entre

aproximadamente 1900 e 1500 cm^{-1}.

A banda de absorção da carbonila apresentou-se com traçado simétrico, o que facilitou a determinação de sua posição exata no espectro.

A determinação da distância entre a posição da banda de absorção da carbonila e a posição da banda de referência (1583,1 cm^{-1}) foi feita com o emprego de um paquímetro, "Mitutoyo" com divisões no nônio de 1/50mm, obtendo-se leituras com incerteza de $\pm$ 0,004 cm.

Com a escala anteriormente determinada, foi possível calcular-se os valores das frequências (cm^{-1}) de absorção do grupo carbonila. A partir dos valores $\nu_{C=O}$ determinados nas diferentes concentrações, para cada éster calculou-se a média aritmética, $\nu_m(C=O)$, e o desvio-padrão, S, correspondente (Tabelas de ns. XVII a XXXV)

Considerou-se $\nu_m(C=O)$ como uma estimativa do valor verdadeiro da frequência (cm^{-1}) e S como uma medida da dispersão dos valores em relação à média.

Assim, a precisão obtida em cada determinação será dada pelo desvio-padrão calculado (valor máximo obtido 0,6 cm^{-1}).

A exatidão, porém, está relacionada com um erro sistemático de $\pm$ 2 cm^{-1} (de acordo com as especificações do aparelho).

III. Resultados obtidos

Estão apresentados nas tabelas de ns. XVII a XXXV os valores das frequências (cm^{-1}) de absorção do grupo carbonila dos ésteres por nós estudados nas diferentes concentrações, $\nu_{C=O}$, as médias aritméticas, $\nu_m(C=O)$ correspondentes, bem como os valores de desvio-padrão, S .

TABELA XVII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do difenilacetato de fenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1763,7	1756,1
0,040	1763,7	1756,5
	1763,8	1756,5
0,060	1763,7	1756,6
	1763,7	1756,5
	1763,6	1756,6
0,080	1763,6	1756,6
	1763,7	1756,5
	1763,7	1756,2
	$\nu_m = 1763,7$	$\nu_m = 1756,4$
	$S = 0,1$	$S = 0,2$

TABELA XVIII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do difenilacetato de para-nitrofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 ν (cm^{-1})	$HCCl_3$ ν (cm^{-1})
	1773,4	1765,4
0,040	1774,6	1765,0
	1773,8	1765,4
0,060	1773,9	1765,3
	1773,9	1765,2
	1774,5	1765,1
0,080	1773,6	1765,6
	1773,9	1765,9
	1774,4	1765,3
	ν_m = 1774,0	ν_m = 1765,4
	S = 0,4	S = 0,3

TABELA XIX

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do difenilacetato de meta-clorofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1767,9	1760,4
0,040	1767,7	1760,8
	1767,4	
0,060	1767,5	1761,4
	1767,5	1761,0
	1767,8	1761,4
0,080	1767,9	1761,1
	1767,8	1760,9
	1767,9	1761,6
	ν_m = 1767,7	ν_m = 1761,1
	S = 0,2	S = 0,4

TABELA XX

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do difenilacetato de para-bromofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
0,040	1765,0	1759,8
	1764,7	1759,6
	1764,3	1759,7
0,060	1764,8	1759,8
	1764,8	1759,8
	1764,8	1759,8
0,080	1764,7	1759,8
	1764,4	1759,8
	1764,6	1759,6
	$\nu_m = 1764,7$	$\nu_m = 1759,7$
	$S = 0,2$	$S = 0,1$

TABELA XXI

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do difenilacetato de para-tolila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
0,040	1761,8	1753,6
	1761,6	1753,6
	1761,8	1753,8
0,060	1761,3	1753,8
	1761,5	1753,7
	1761,8	1753,6
0,080	1761,5	1753,9
	1761,4	1753,6
	1761,5	1753,7
	ν_m = 1761,6	ν_m = 1753,7
	S = 0,2	S = 0,1

TABELA XXII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do difenilacetato de *para*-metoxifenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1761,5	1754,4
0,040	1761,8	1755,0
	1762,2	1754,7
0,060	1761,8	1754,1
	1761,2	1754,6
	1761,9	1753,1
0,080	1762,3	1754,1
	1762,0	1754,3
	1762,5	1753,3
	ν_m = 1762,0	ν_m = 1754,2
	S = 0,4	S = 0,6

TABELA XXIII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alildifenilacetato de fenila em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1754,8	1748,4
0,040	1754,2	1748,0
	1755,2	1748,4
	1755,1	1748,5
	1754,8	1748,6
0,080	1755,3	1748,8
	1755,0	1748,9
	1755,0	1748,4
	ν_m = 1754,9	ν_m = 1748,5
	S = 0,3	S = 0,3

TABELA XXIV

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alildifenilacetato de para-nitrofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1760,3	1757,0
0,040	1760,0	1757,0
	1760,8	1757,4
	1760,0	1757,4
0,060	1761,0	1757,0
	1761,0	1756,9
	1760,0	1757,4
0,080	1760,6	1757,3
	1761,0	1757,3
	ν_m = 1760,5	ν_m = 1757,2
	S = 0,4	S = 0,2

TABELA XXV

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alildifenilacetato de meta-clorofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1760,4	1754,4
0,040	1759,2	1754,4
	1759,6	1754,4
0,060	1760,0	1754,8
	1760,4	1754,8
	1759,8	1754,8
0,080	1760,3	1754,4
	1760,4	1754,4
	1760,4	1754,6
	ν_m = 1760,1	ν_m = 1754,6
	S = 0,4	S = 0,2

TABELA XXVI

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alildifenilacetato de *para*-bromofenila em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1755,7	1750,0
0,040	1755,6	1750,0
	1755,7	1749,8
	1755,7	1750,2
	1755,4	1750,2
0,080	1755,5	1749,8
	1755,5	1750,4
	1755,7	1750,0
	ν_m = 1755,6	ν_m = 1750,0
	S = 0,1	S = 0,2

TABELA XXVII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alildifenilacetato de para-tolila em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1751,2	1746,0
0,040	1750,8	1745,9
	1750,4	1746,0
	1750,2	1746,4
0,060	1751,1	1747,0
	1750,9	1746,5
	1751,1	1746,3
0,080	1750,4	1746,4
	1750,8	1746,8
	ν_m = 1750,8	ν_m = 1746,4
	S = 0,4	S = 0,4

TABELA XXVIII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alildifenilacetato de para-metoxifenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1751,1	1747,3
0,040	1751,4	1747,8
	1751,6	1747,6
	1751,3	1746,7
0,060	1751,4	1747,2
	1751,1	1746,6
	1751,6	1747,6
0,080	1751,1	1746,5
	1751,1	1746,9
	ν_m = 1751,3	ν_m = 1747,2
	S = 0,2	S = 0,5

TABELA XXIX

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do propildifenilacetato de fenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1755,5	1749,3
0,040	1755,9	1749,0
	1756,4	1749,3
	1756,1	1749,1
	1755,2	1749,0
	1755,8	1749,5
0,080	1755,5	1749,4
	1755,7	1748,4
	$\nu_m = 1755,8$	$\nu_m = 1749,2$
	$S = 0,4$	$S = 0,2$

TABELA XXX

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alilfenilacetato de fenila,* em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1760,4	1753,9
0,040	1760,4	1753,4
	1760,6	1753,9
	1760,8	1753,9
	1760,6	1754,0
0,080	1760,9	1754,1
	1760,8	1753,9
	1760,8	1754,1
	ν_m = 1760,7	ν_m = 1753,9
	S = 0,2	S = 0,2

* Preparado por O.A.El Seoud [27]

TABELA XXXI

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alilacetato de fenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1765,3	1753,1
0,040	1765,5	1753,7
	1765,5	1754,3
	1765,3	
	1765,6	1752,8
0,080	1765,0	1753,5
	1764,9	1753,4
	1765,3	
	ν_m = 1765,3	ν_m = 1753,5
	S = 0,2	S = 0,5

TABELA XXXII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alilacetato de para-nitrofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1774,3	1762,5
0,040	1774,4	1762,5
	1774,3	1762,9
	1774,4	1761,8
	1774,3	1762,0
0,080	1774,1	1762,5
	1774,7	1762,6
	1774,4	1762,4
	ν_m = 1774,4	ν_m = 1762,4
	S = 0,2	S = 0,4

TABELA XXXIII

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alilacetato de para-bromofenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1767,1	1756,3
0,040	1766,8	1756,8
	1766,7	1756,8
	1766,7	1756,8
	1766,9	1756,2
0,080	1766,9	1756,3
	1767,6	1756,6
	1766,7	1756,2
	$\nu_m = 1766,9$	$\nu_m = 1756,5$
	S = 0,3	S = 0,3

TABELA XXXIV

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alilacetato de para-tolila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1762,6	1752,5
0,040	1762,9	1752,6
	1762,9	1752,8
	1763,1	1752,6
	1762,7	1752,3
0,080	1762,5	1752,8
	1762,9	1752,7
	1762,4	1752,9
	$\nu_m = 1762,8$	$\nu_m = 1752,7$
	$S = 0,2$	$S = 0,2$

TABELA XXXV

Frequências de estiramento C=O (cm^{-1}) do alilacetato de para-metoxifenila, em soluções de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4 $\nu(cm^{-1})$	$HCCl_3$ $\nu(cm^{-1})$
	1761,1	1749,4
0,040	1761,1	1749,4
	1761,2	1750,0
	1760,9	1749,8
	1761,3	1749,3
0,080	1761,7	1749,3
	1761,7	1750,0
	1761,5	1749,9
	ν_m = 1761,3	ν_m = 1749,6
	S = 0,3	S = 0,3

C-MEDIÇÕES CINÉTICAS

I. Aparelhos empregados

As medições cinéticas foram efetuadas empregando-se um espectrofotômetro Carl Zeiss PMQ II, munido de suporte de celas termostatizado acoplado a um banho termostatizado.

A temperatura do banho foi mantida constante empregando-se um termostato B.Braun Melsungen tipo 851252.

A temperatura da reação (25°C ou 45°C) foi obtida ajustando-se a temperatura do banho para dar a temperatura desejada nas celas .

II. Método de trabalho

As determinações cinéticas foram efetuadas em solução etanol/água, 50% v/v, na temperatura de 25°C ou 45°C, com força iônica igual a 0,10.

Para a execução do trabalho foram preparadas as seguintes soluções:

1. Solução 0,30M de cloreto de mercúrio II (Reagen),em etanol/água, 50% v/v.

2. Solução 1,53M de perclorato de sódio (B.D.H.), em etanol/água, 50% v/v. Por ser o sal higroscópico, utilizou-se perclorato de sódio previamente seco a 150-70°C até peso constante.

3. Solução 4×10^{-3}M em etanol dos ésteres estudados.

A concentração inicial dos ésteres no tubo de reação foi de 4×10^{-4}M e de cloreto de mercúrio II variando de 0,90 x 10^{-1} a $2,40 \times 10^{-1}$M.

Houve, pois, um grande excesso de cloreto de mercúrio II em relação ao éster.

As reações entre os ésteres por nós estudados e cloreto de mercúrio II foram seguidas pela formação dos fenóis correspondentes, um produto da reação.

III. Resultados obtidos

Experiência nº 15 - Reação entre alildifenilacetato de para-nitrofenila e cloreto de mercúrio II

A reação entre alildifenilacetato de para-nitrofenila e cloreto de mercúrio II, foi seguida pela observação da formação do para-nitrofenol, um produto da reação, a 360 nm. A concentração inicial do éster nos tubos de reação foi de 4×10^{-4}M e as concentrações de cloreto de mercúrio II foram de $0,90 \times 10^{-1}$M, $1,50 \times 10^{-1}$M e $2,10 \times 10^{-1}$M. Houve, pois, sempre um grande excesso de cloreto de mercúrio II em relação ao éster.

1. Determinação da ordem parcial da reação em relação ao éster

Prepararam-se os seguintes tubos de reação:

TABELA XXXVI

Tubo	0,30M $HgCl_2$ (ml)	1,53M $NaClO_4$ (ml)	50% v/v C_2H_5OH (ml)	H_2O (ml)
1	3	0,65	4,35	1
2	5	0,65	2,35	1
3	7	0,65	0,35	1

Em seguida, colocaram-se os tubos de reação no banho termostatizado, até que se estabelecesse o equilíbrio térmico entre o banho e as soluções (15-30 minutos).

Ao mesmo tempo que marcou-se em um cronômetro, o tempo inicial da reação, introduziu-se 1 ml da solução do éster à cada um dos tubos de reação. A solução foi agitada e transferida para uma cubeta do espectrofotômetro.

As leituras (DO_t) foram feitas em intervalos de tempo até que a reação se completasse (DO_∞).

A seguir construiu-se um gráfico, colocando-se em ordenadas os logarítmos das diferenças das densidades óticas ($DO_\infty - DO_t$) e em abcissas os tempos correspondentes (Fig.XI).

Como o gráfico obtido foi uma reta, a reação mostrou ser de primeira ordem em relação ao éster.

Determinou-se graficamente o meio tempo ($t_{1/2}$) da reação.

A constante observada (k_{obs}) da reação, pseudo-constante de primeira ordem em relação ao éster foi determinada pelo emprego da fórmula $k_{obs}=0,693/t_{1/2}$.

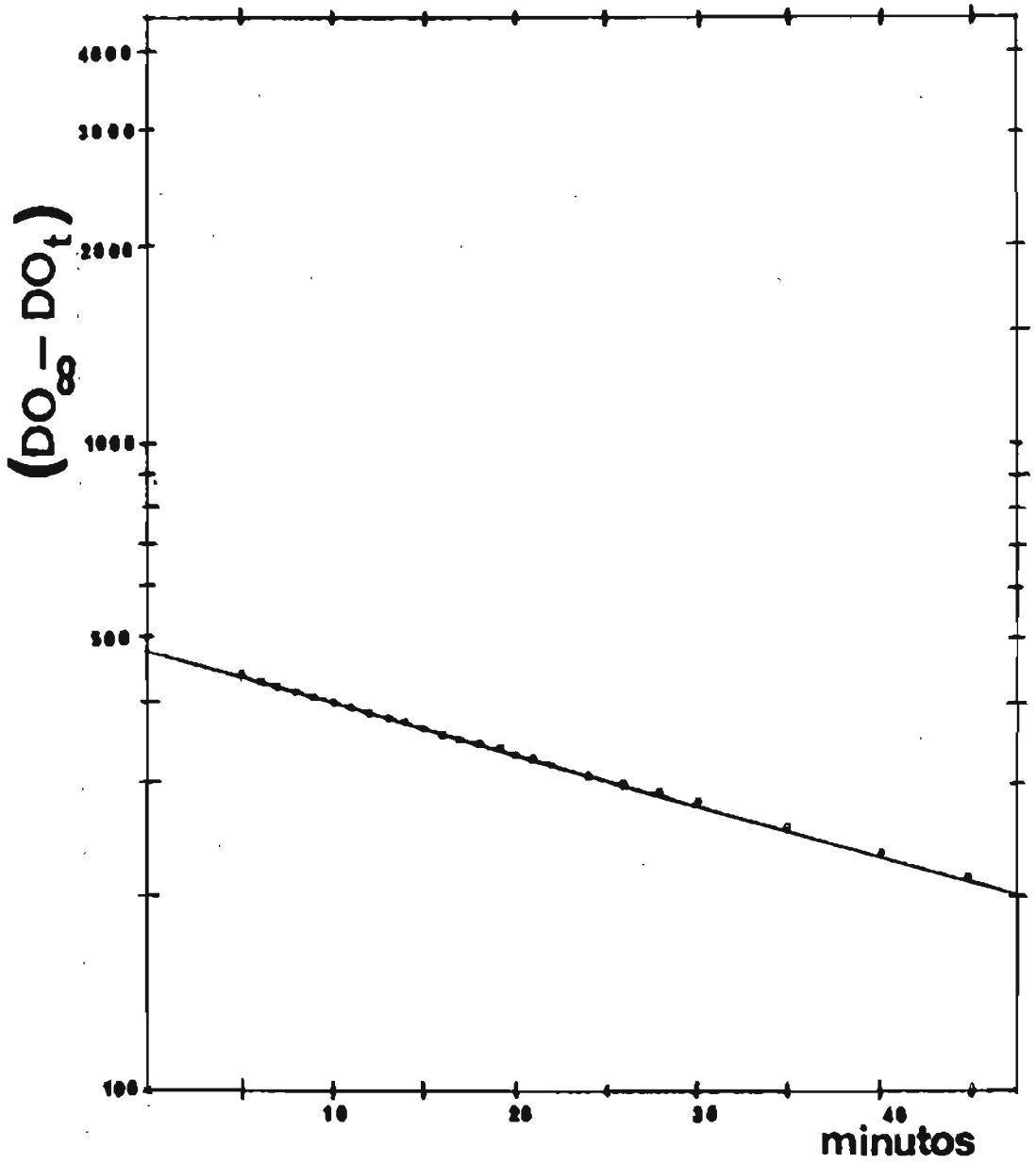


Fig.XI - Logaritmos das diferenças de absorbância, em função, dos tempos para a reação entre alildifenilacetato de para-nitrofenila e cloreto de mercúrio II

Os valores de k_{obs} a 25°C da reação de alildifenilacetato de para-nitrofenila e cloreto de mercúrio II estão apresentados na tabela XXXVII.

TABELA XXXVII

Tubo	$[HgCl_2] \times 10^1 M$	$t_{1/2}$ min	$k_{obs} \times 10^3 min^{-1}$
1	0,90	64	10,8
2	1,50	38,5	18,0
3	2,10	27,3	25,4

2. Determinação da ordem de reação em relação ao cloreto de mercúrio II

Para se determinar a ordem da reação em relação ao cloreto de mercúrio II, construiu-se um gráfico de k_{obs} em função das correspondentes concentrações de cloreto de mercúrio II (Fig. XII).

Obteve-se uma linha reta, ou seja, o valor da constante de velocidade da reação em relação ao éster (k_{obs}) aumenta diretamente proporcional à concentração de cloreto de mercúrio II.

A constante de velocidade de segunda ordem da reação (k_2), a 25°C, em relação ao éster e ao cloreto de mercúrio II foi obtida pela determinação do coeficiente angular da reta.

Encontrou-se o valor de $1,2 \times 10^{-1} M^{-1} min^{-1}$ para k_2.

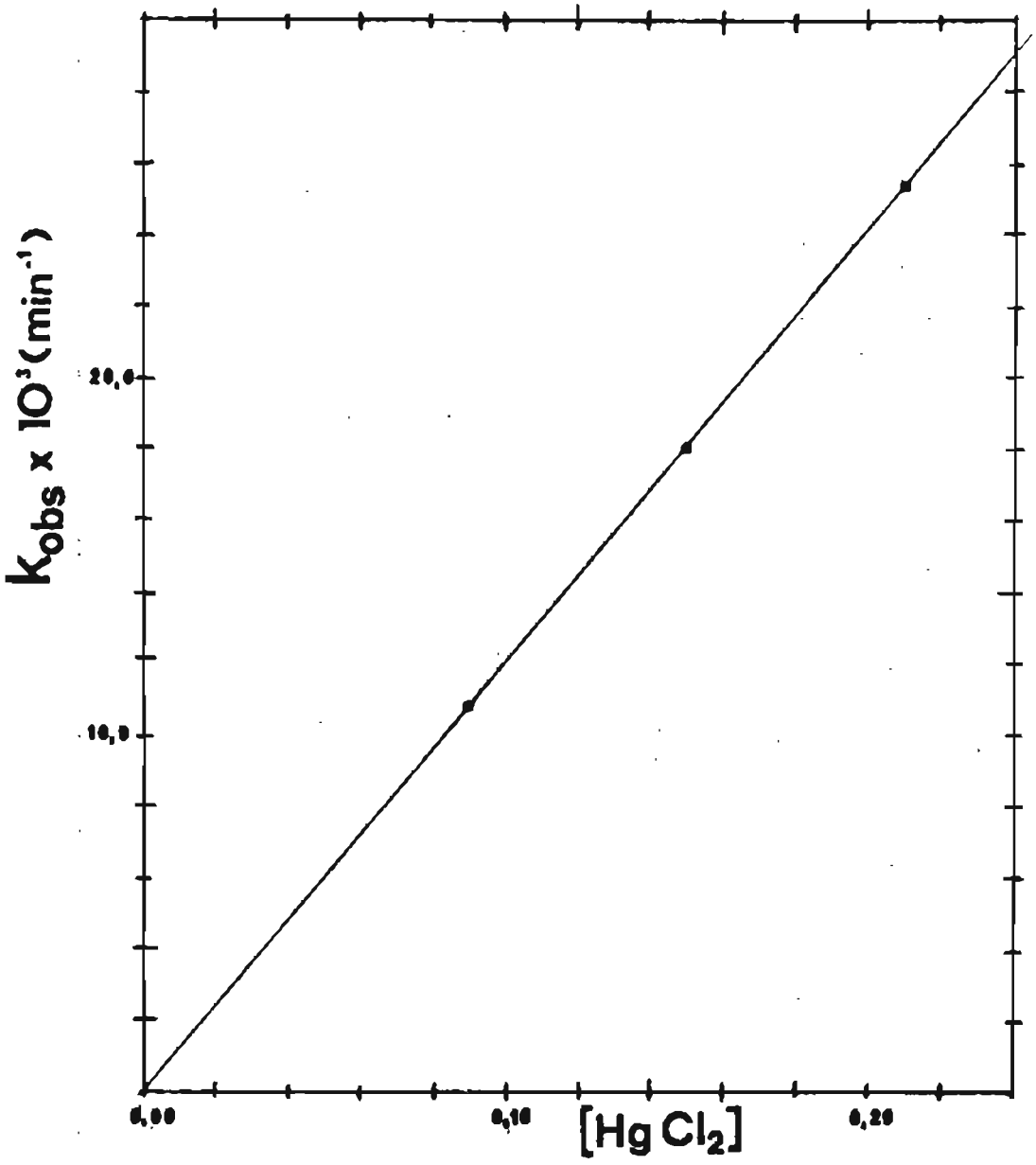


Fig.XII - Constantes observadas da reação entre alildifenil-acetato de para-nitrofenila e cloreto de mercúrio II, em função da concentração de cloreto de mercúrio II

Procedendo-se de maneira análoga à experiência nº 15, determinaram-se os valores dos meios tempos ($t_{1/2}$), das pseudo-constantes de primeira ordem (k_{obs}) bem como dos valores da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) da reação entre os diversos ésteres, por nós estudados, e cloreto de mercúrio II (Tabelas de ns. XXXVIII e XXXIX).

T A B E L A XXXVIII

Cinética da reação entre alilacetatos de fenila para-substituídos e cloreto de mercúrio II em etanol 50%, V/V, na temperatura de 45°C e força iônica, μ = 0,10

-R	Produto da reação analisado	λ(nm)	conc. $HgCl_2$ x 10^1 M	$t_{1/2}$(min)	k_{obs} x 10^3 (min^{-1})	k_2 x 10^3 ($M^{-1}min^{-1}$)
$-NO_2$	$4-O_2N-C_6H_4-OH$	360	2,40	25,8	26,9	112 *
			1,80	238	2,9	
-Br	$4-Br-C_6H_4-OH$	284	2,10	224	3,1	15,3
			2,40	188	3,7	
- H	C_6H_5OH	270	1,20	636	1,1	9,1 *
$-CH_3$	$4-H_3C-C_6H_4-OH$	280	2,40	419	1,6	6,9 *
			1,80	570	1,2	
$-OCH_3$	$4-H_3CO-C_6H_4-OH$	292	2,10	588	1,2	6,0
			2,40	477	1,4	

* Os valores de k_2 foram obtidos efetuando-se o quociente de k_{obs} pela concentração de cloreto de mercúrio II correspondente.

TABELA XXXIX

Cinética da reação entre alildifenilacetatos de fenila meta e para-substituídos e cloreto de mercúrio II em etanol 50% V/V, na temperatura de 25°C e força iônica, μ = 0,10

-R	Produto da reação analisado	λ(nm)	conc.$HgCl_2$ x 10^1 M	$t_{1/2}$(min)	k_{obs} x 10^3 (min^{-1})	k_2 x 10^1 ($M^{-1}min^{-1}$)
$-NO_2$	$4-O_2N-C_6H_4-OH$	360	0,90	64,0	10,8	
			1,50	38,5	18,0	1,2
			2,10	27,3	25,4	
-Cl	$3-Cl-C_6H_4-OH$	275	0,90	80,0	8,7	
			1,50	40,5	17,1	1,3
			2,10	25,5	27,2	
			0,90	78,0	8,9	
-Br	$4-Br-C_6H_4-OH$	284	1,50	41,5	16,7	1,3
			2,10	26,0	26,7	
			1,20	45,0	15,4	
$-CH_3$	$4-H_3C-C_6H_4-OH$	280	1,80	27,0	25,7	1,3
			2,40	22,0	31,5	
			0,90	91,0	7,6	
$-OCH_3$	$4-H_3CO-C_6H_4-OH$	292	1,50	52,3	13,3	1,0
			2,10	32,0	21,7	

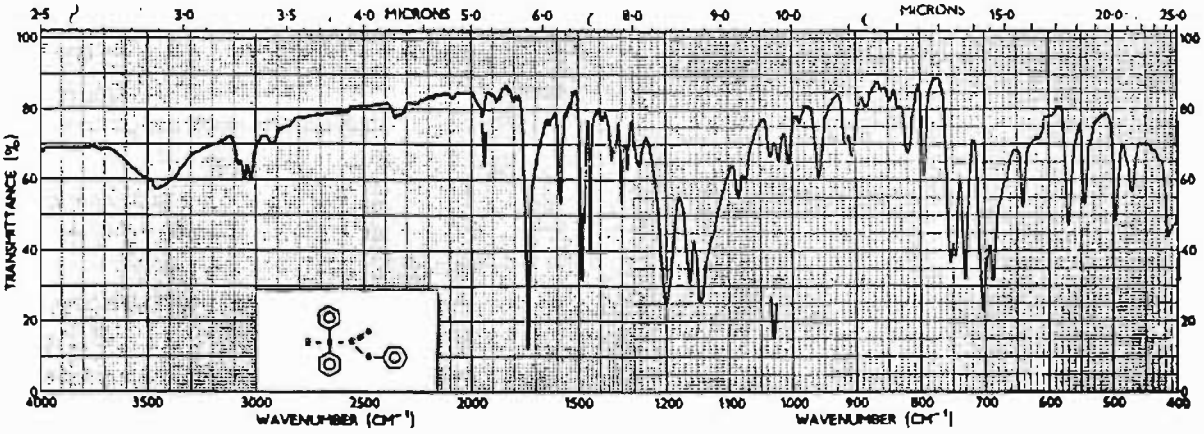


Fig.XIII - Espectro no infravermelho do difenilacetato de fenila (KBr)

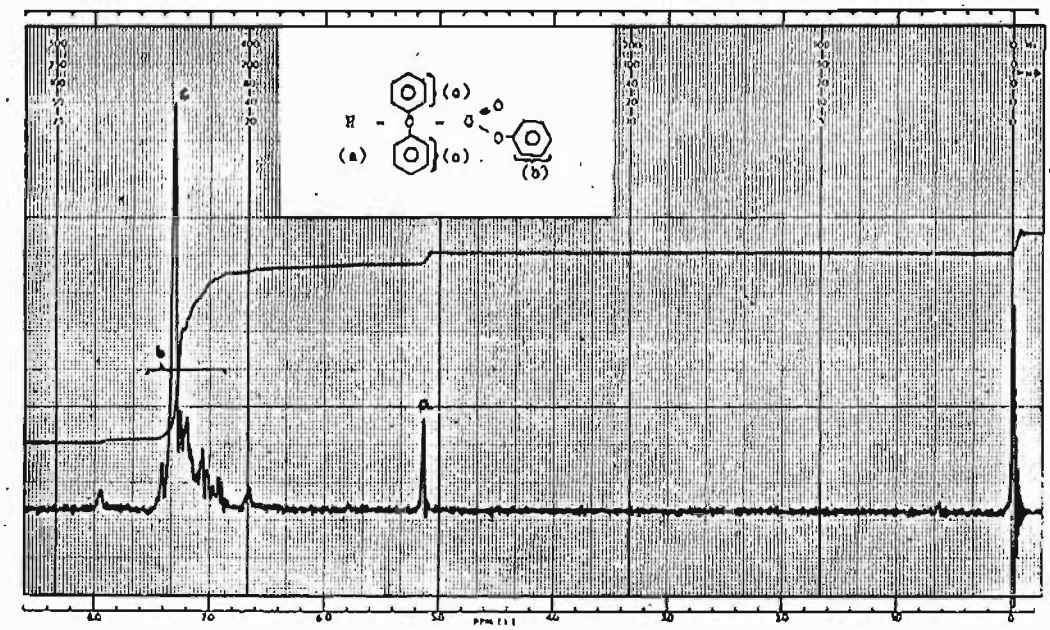


Fig.XIII-a - Espectro de ressonância magnética protônica do difenilacetato de fenila (CCl_4)

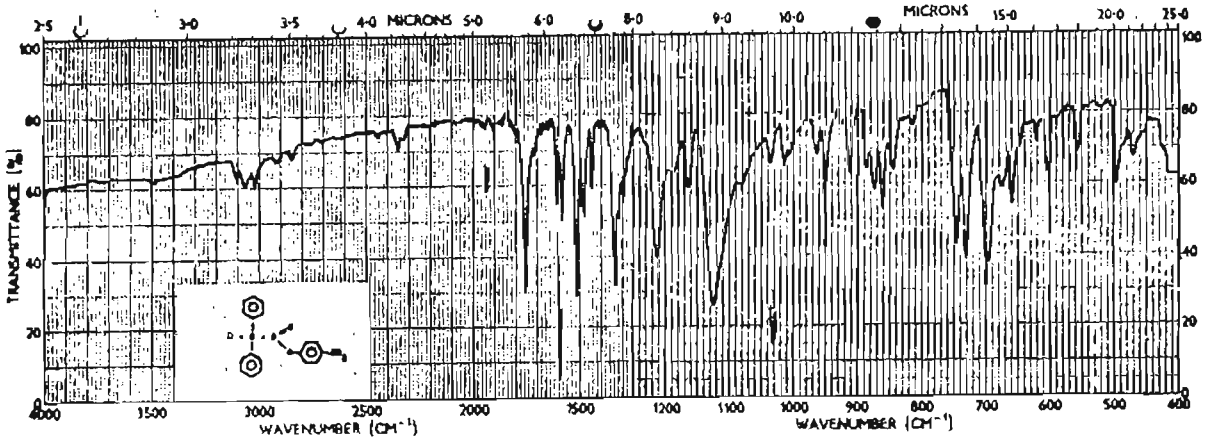


Fig.XIV - Espectro no infravermelho do difenilacetato de para-nitrofenila (KBr)

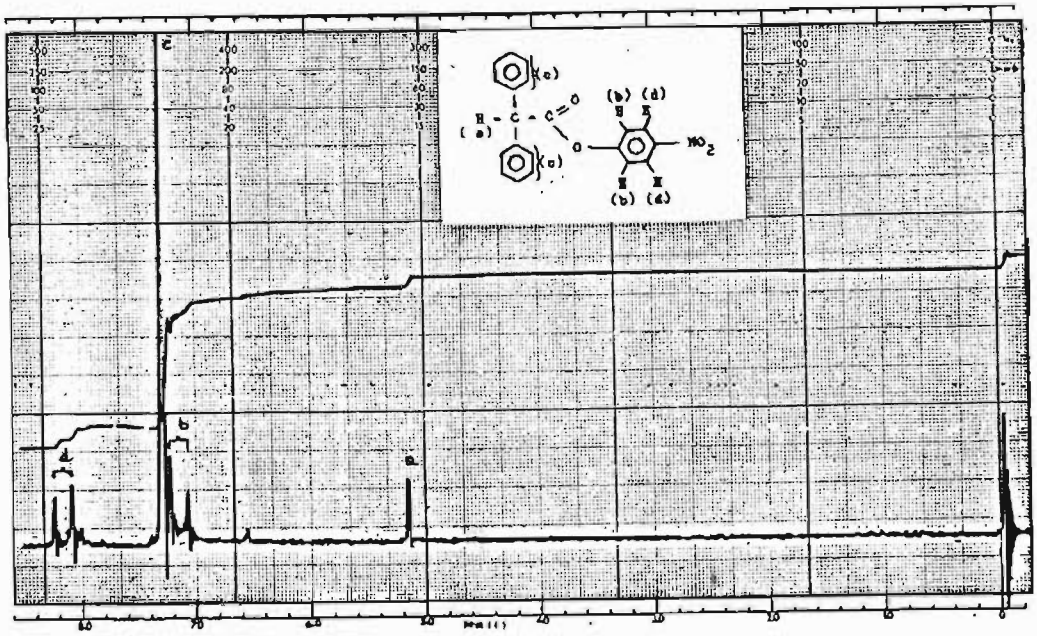


Fig.XIV-a - Espectro de ressonância magnética protônica do difenilacetato de para-nitrofenila (CCl_4)

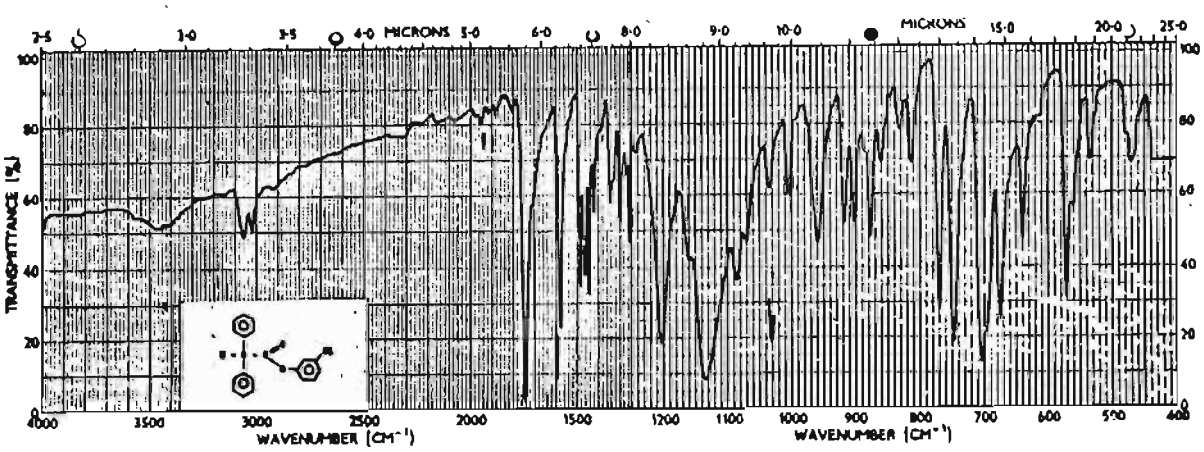


Fig.XV - Espectro no infravermelho do difenilacetato de meta-clorofenila (KBr)

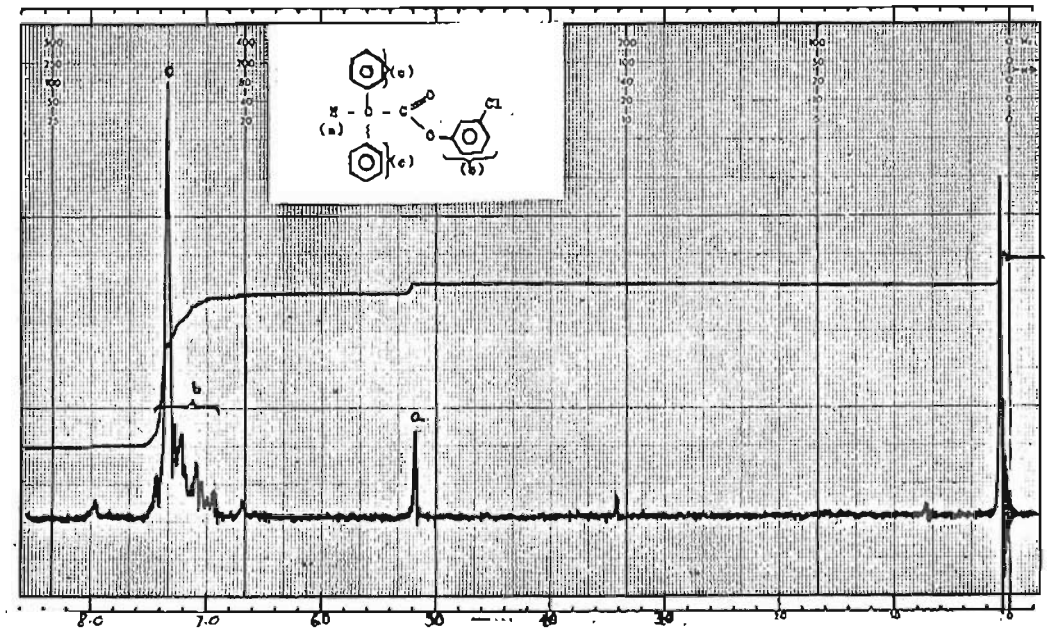


Fig.XV-a - Espectro de ressonância magnética protônica do difenilacetato de meta-clorofenila (CCl_4)

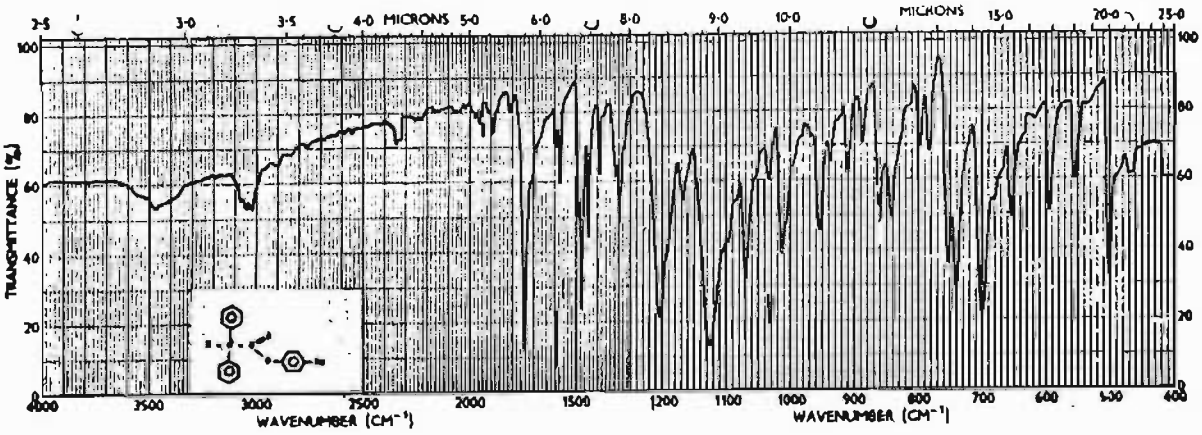


Fig.XVI - Espectro no infravermelho do difenilacetato de para-bromofenila (KBr)

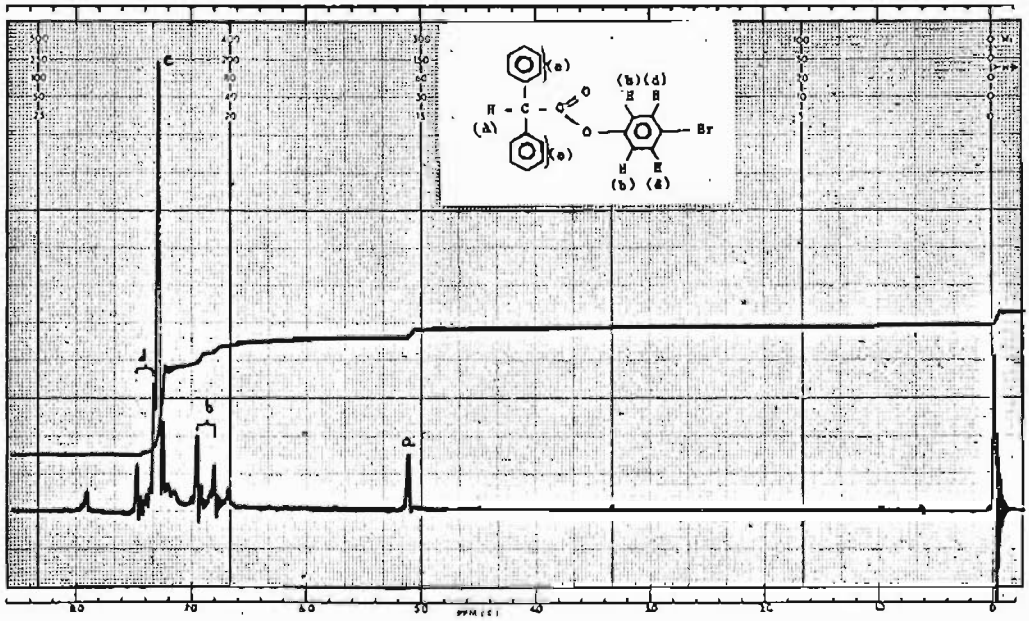


Fig.XVI-a - Espectro de ressonância magnética protônica do difenilacetato de para-bromofenila (CCl_4)

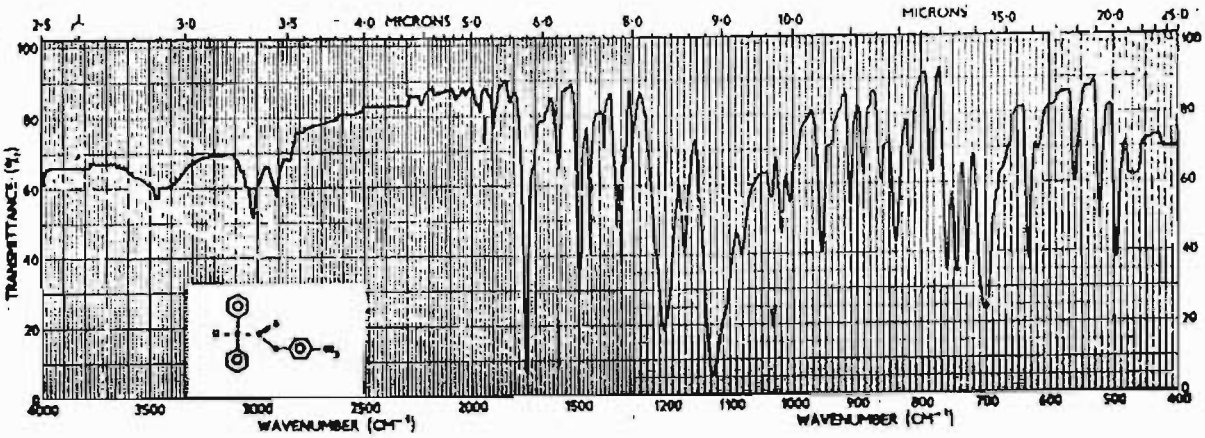


Fig.XVII - Espectro no infravermelho do difenilacetato de para-tolila (KBr)

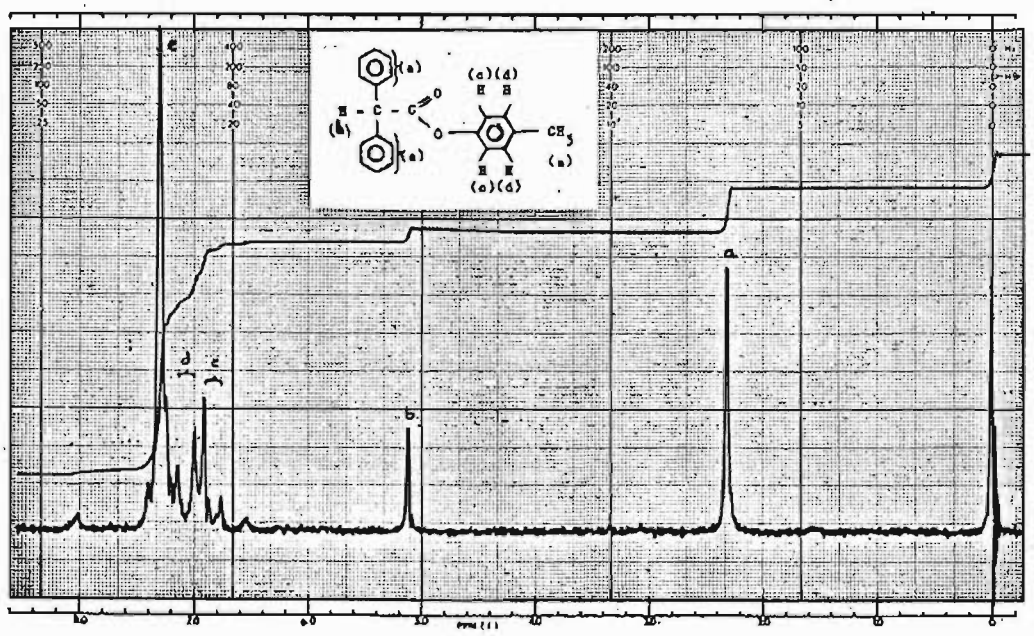


Fig.XVII-a - Espectro de ressonância magnética protônica do difenilacetato de para-tolila (CCl_4)

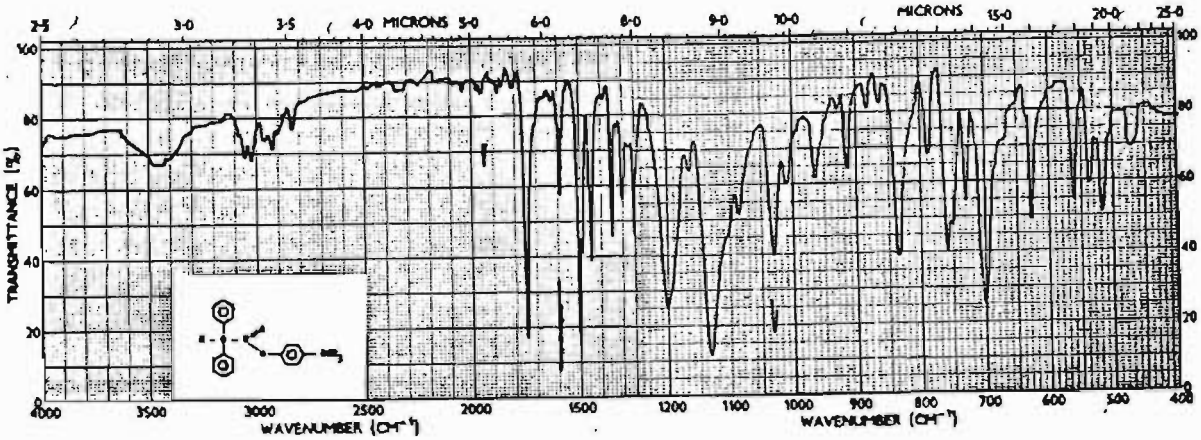


Fig.XVIII - Espectro no infravermelho do difenilacetato de para-metoxifenila (KBr)

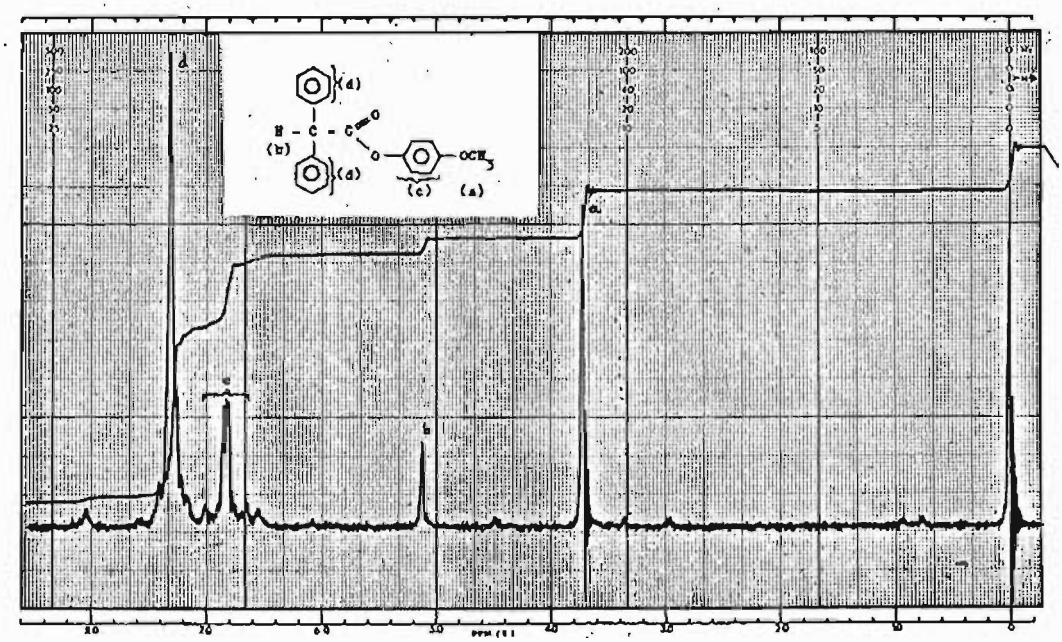


Fig.XVIII-a - Espectro de ressonância magnética protônica do difenilacetato de para-metoxifenila (CCl_4)

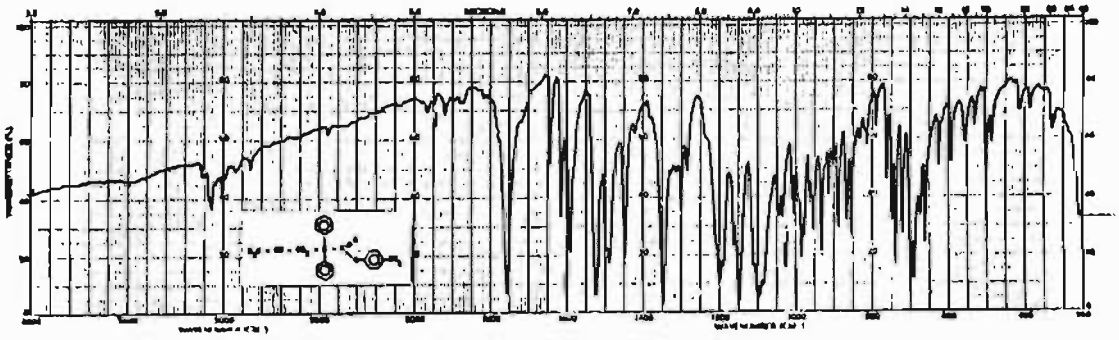


Fig.XIX - Espectro no infravermelho do alildifenilacetato de para-nitrofenila (KBr)

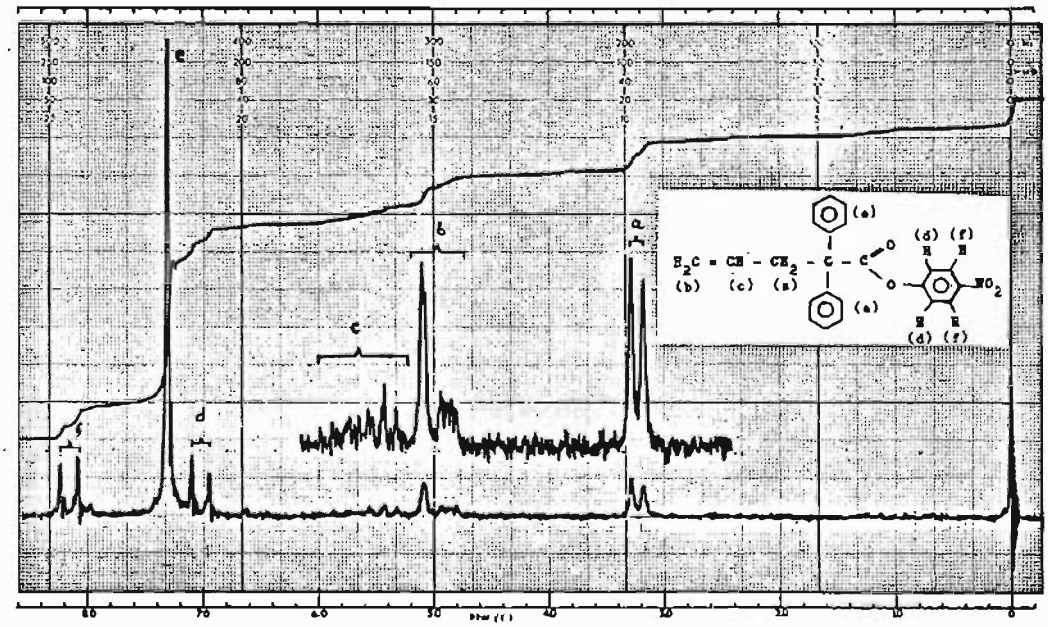


Fig.XIX-a - Espectro de ressonância magnética protônica do alildifenilacetato de para-nitrofenila (CCl_4)

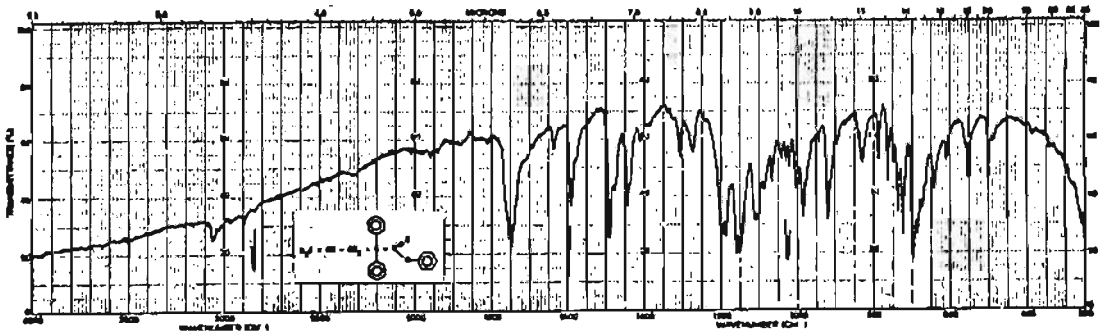


Fig.XX - Espectro no infravermelho do alildifenilacetato de fenila (KBr)

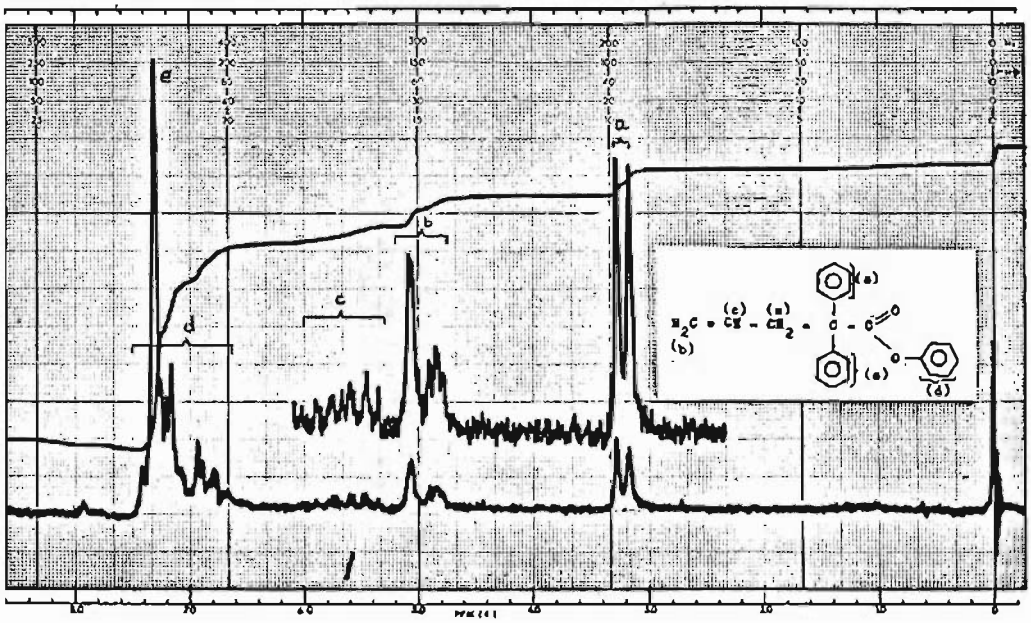


Fig.XX-a - Espectro de ressonância magnética protônica do alildifenilacetato de fenila (CCl_4)

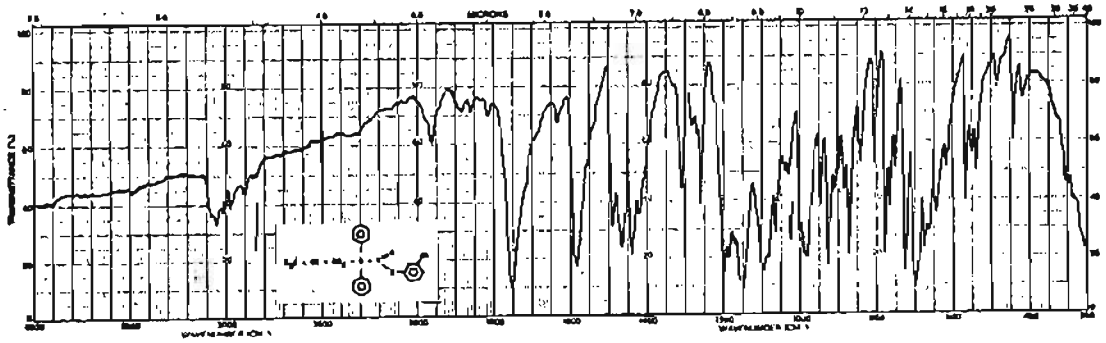


Fig.XXI - Espectro no infravermelho do alildifenilacetato de meta-clorofenila (KBr)

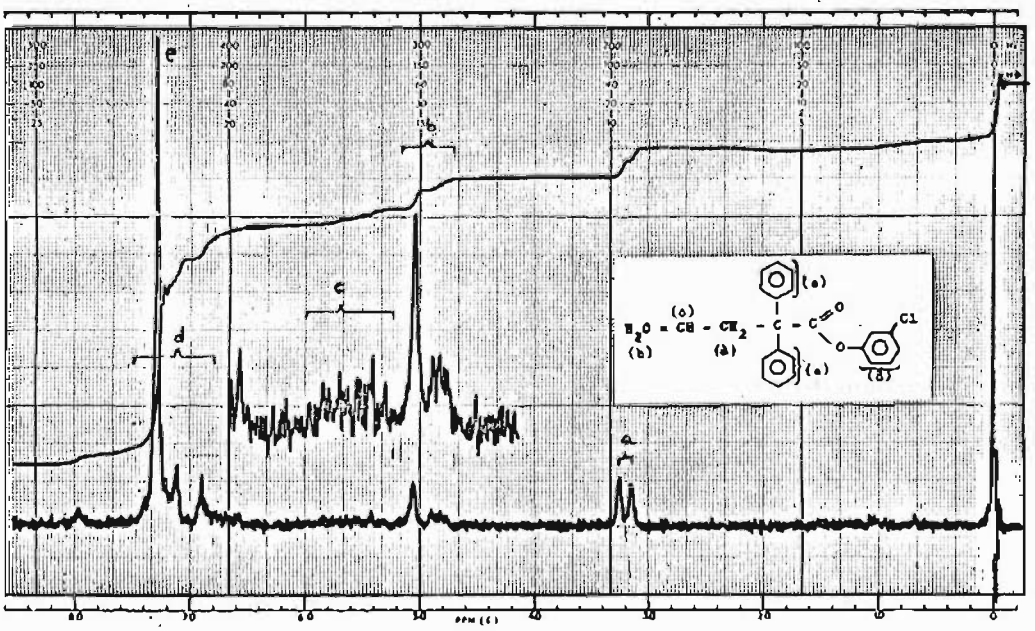


Fig.XXI-a - Espectro de ressonância magnética protônica do alildifenilacetato de meta-clorofenila (CCl_4)

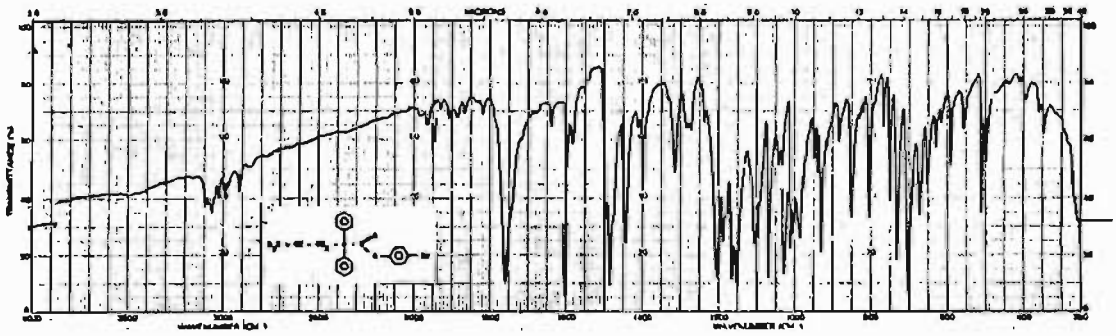


Fig.XXII - Espectro no infravermelho do alildifenilacetato de para-bromofenila (KBr)

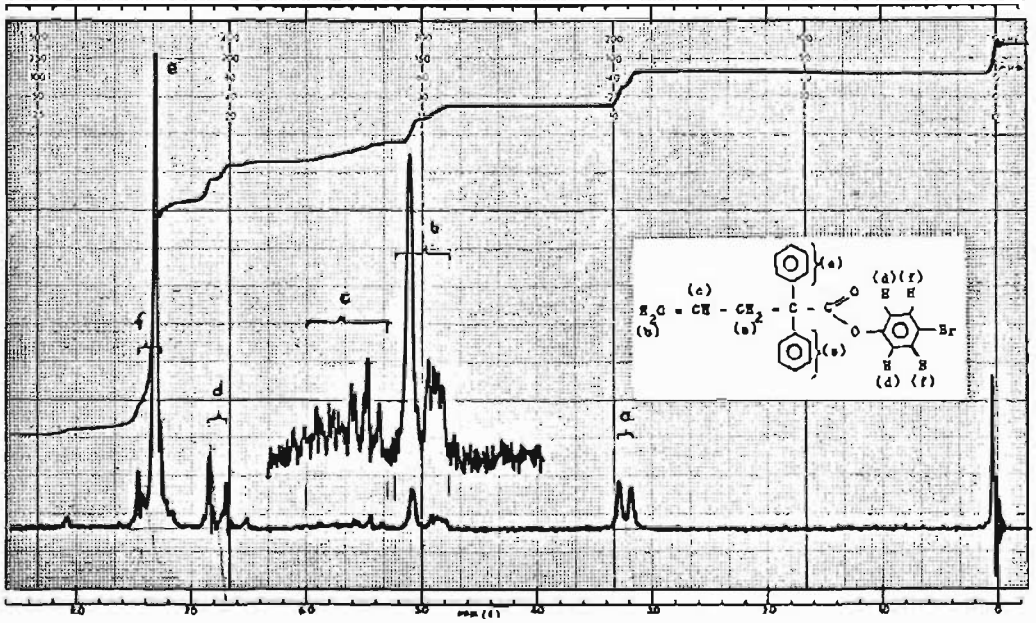


Fig.XXII-a - Espectro de ressonância magnética protônica do alildifenilacetato de para-bromofenila (CCl_4)

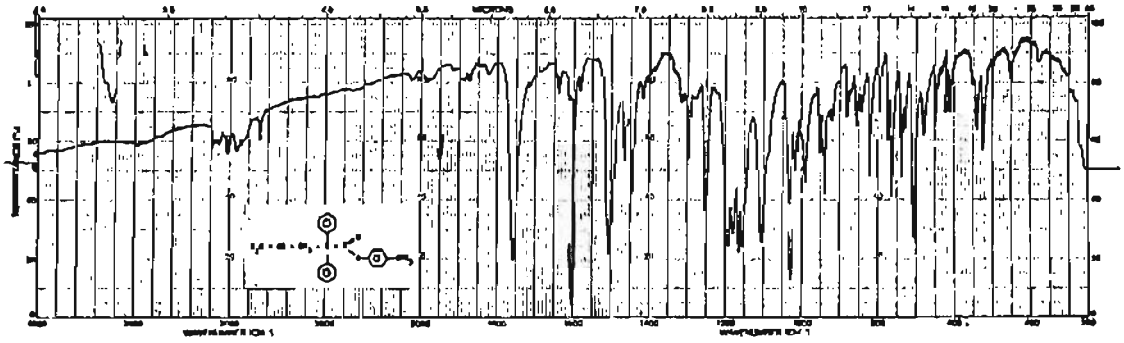


Fig.XXIII - Espectro no infravermelho do alildifenilacetato de para-metoxifenila (KBr)

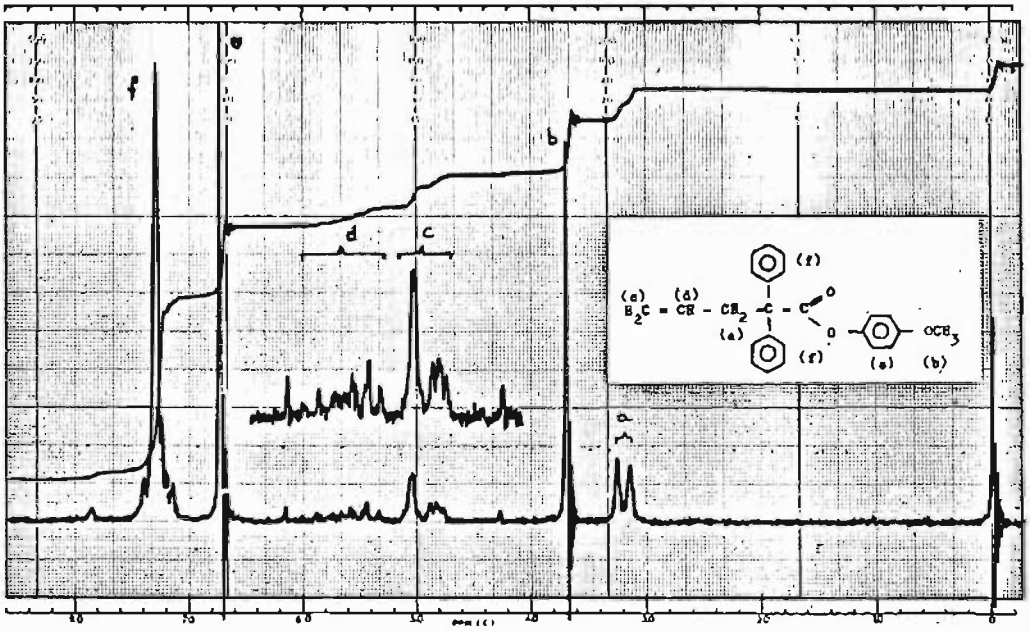


Fig.XXIII-a - Espectro de ressonância magnética protônica do alildifenilacetato de para-metoxifenila (CCl_4)

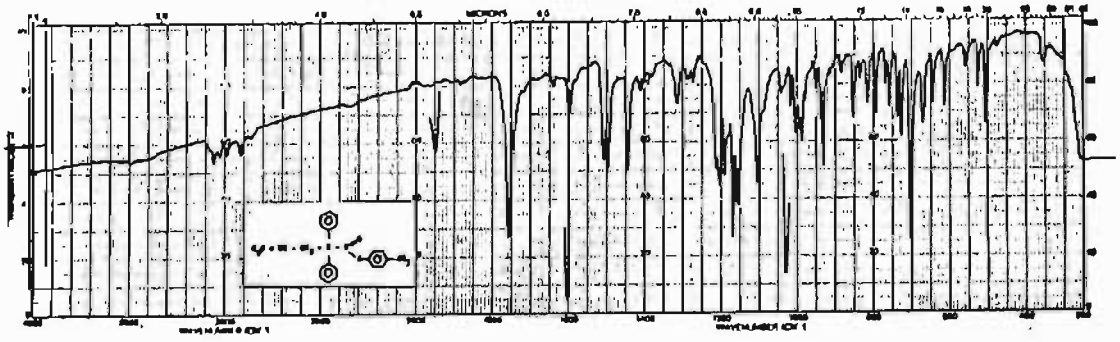


Fig.XXIV - Espectro no infravermelho do alildifenilacetato de para-tolila (KBr)

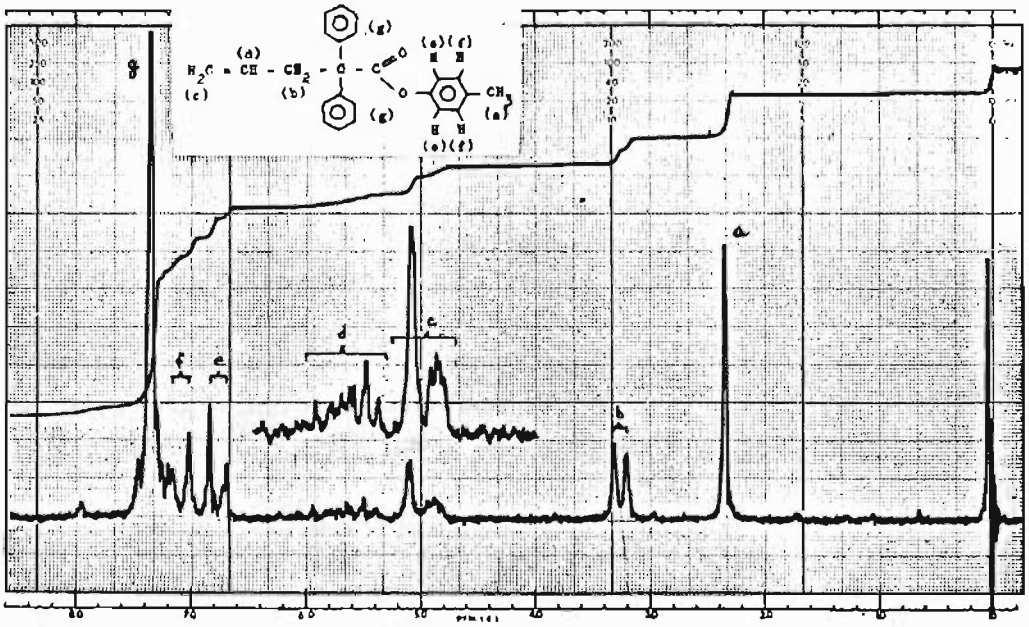


Fig.XXIV-a - Espectro de ressonância magnética protônica do alildifenilacetato de para-tolila (CCl_4)

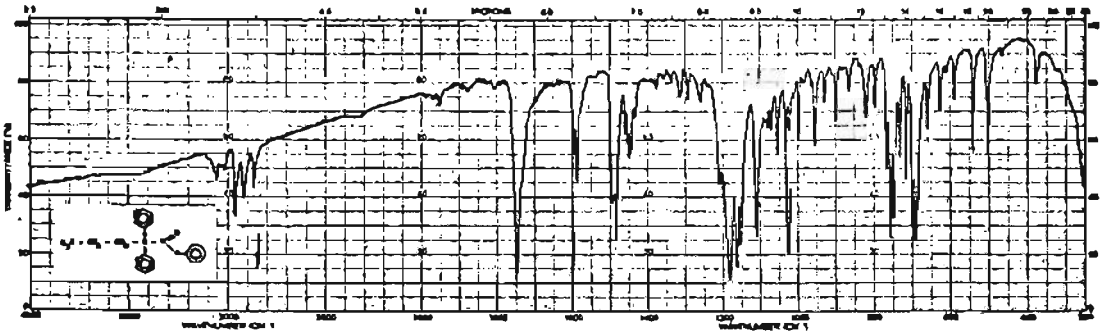


Fig.XXV - Espectro no infravermelho do propildifenilacetato de fenila (KBr)

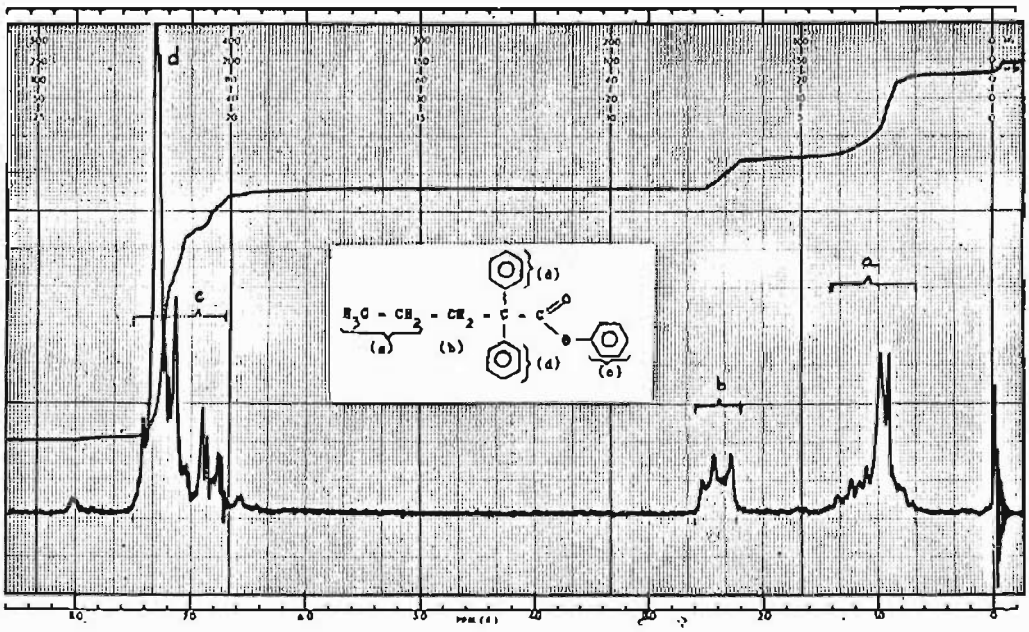


Fig.XXV-a - Espectro de ressonância magnética protônica do propildifenilacetato de fenila (CCl_4)

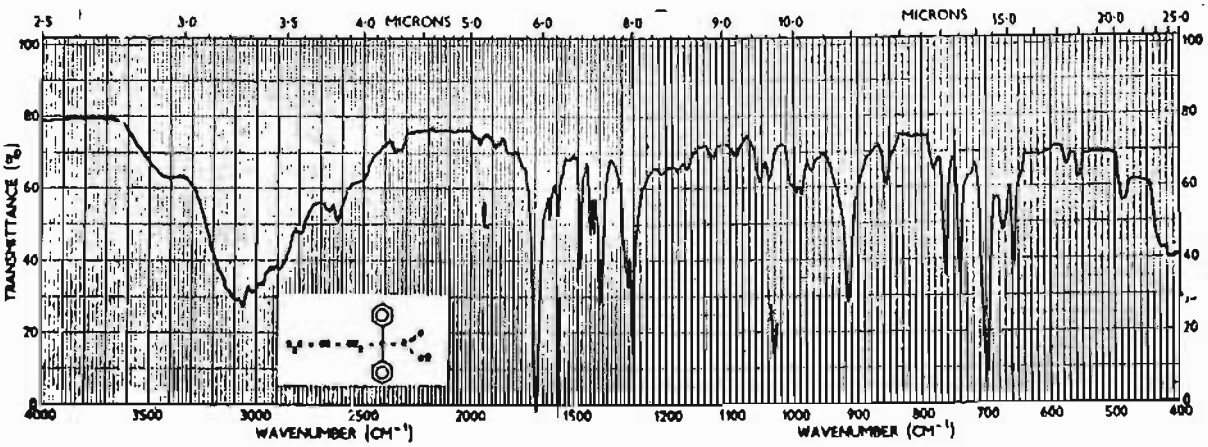


Fig.XXVI - Espectro no infravermelho do ácido alildifenilacético (KBr)

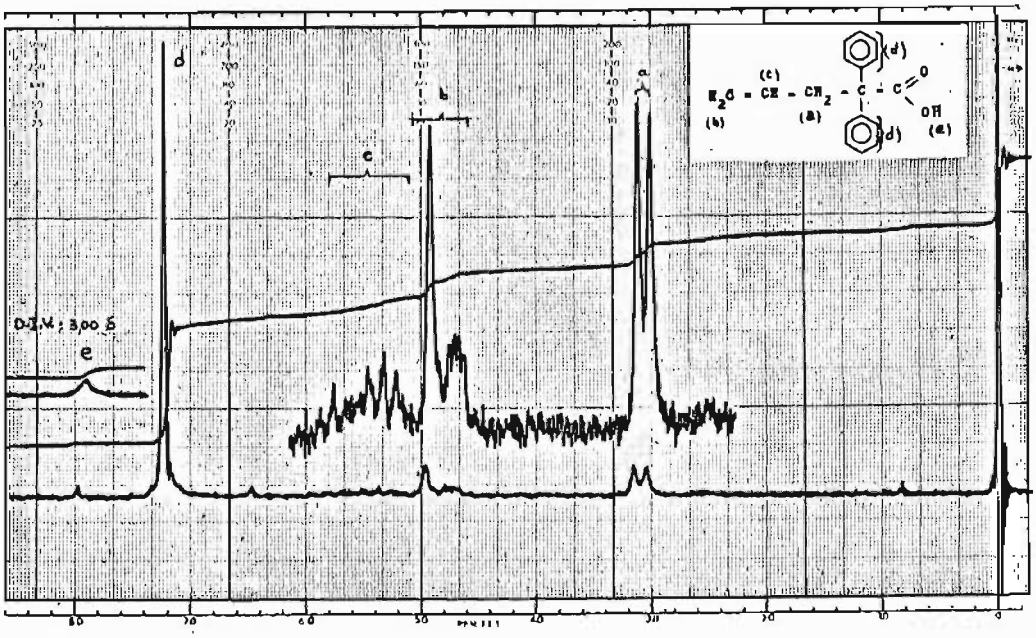


Fig.XXVI-a - Espectro de ressonância magnética protônica do ácido alildifenilacético (CCl_4; deslocamento do início da varredura, D.I.V., de 180 Hz)

CONCLUSÕES

1) A reação de ácido difenilacético com cloreto de tionila, seguida da reação com um fenol meta ou para-substituído produz o éster correspondente com bons rendimentos. Foram preparados por este método o difenilacetato de m-cloro, de p-bromo e de p-metoxifenila, ésteres que não tinham sido anteriormente descritos na literatura química.

2) O ácido alildifenilacético pode ser preparado pela alilação do ácido difenilacético, empregando-se como base, diisopropilamideto de lítio, e como solvente, tetrahidrofurano e hexametilfosfotriamida, na temperatura de $0^{o}C$.

3) É possível efetuar-se a alquilação (introdução do radical alila ou do radical n-propila) de ésteres fenílicos do ácido difenilacético, empregando-se como base isopropilciclohexilamideto de lítio, e como solvente tetrahidrofurano e dimetilsulfóxido, em temperatura de $-78^{o}C$.

4) Foram preparados pelo método acima os seguintes ésteres ainda não descritos na literatura química: alildifenilacetato de m-clorofenila, de p-bromofenila, de p-tolila e de p-metoxifenila; propildifenilacetato de fenila.

5) Sintetizamos o alildifenilacetato de p-nitrofenila, éster ainda não descrito, pela reação de ácido alildifenilacético com cloreto de tionila, seguida da reação com p-nitrofenol, à temperatura ambiente.

6) Determinamos com precisão o valor da posição da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila dos ésteres fenílicos

meta ou para-substituídos dos ácidos alilacético, difenilacético e alildifenilacético, em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio.

7) Verificamos nas três séries de ésteres acima citados que grupos que atraem elétrons, colocados na posição meta ou para do anel benzênico, deslocam a banda de absorção para regiões de maior frequência (cm^{-1}), e que grupos que cedem elétrons a deslocam no sentido oposto.

8) Foi possível obter-se correlações satisfatórias entre as frequências (cm^{-1}) de estiramento da carbonila e constantes de grupo de Hammett, determinando-se os valores de ρ correspondentes.

9) Determinamos, também, com precisão o valor da posição da banda de absorção (cm^{-1}) do grupo carbonila do alilfenilacetato de fenila e do n-propildifenilacetato de fenila, em solução de tetracloreto de carbono e de clorofórmio, tendo verificado que a introdução sucessiva de substituintes na posição α do éster fenílico do ácido alilacético desloca a posição da banda de absorção para regiões de menor frequência (cm^{-1}).

10) Verificamos que as posições da bandas de absorção da carbonila dos alilacetatos de fenila são mais sensíveis às mudanças de solventes (tetracloreto de carbono para clorofórmio) do que os difenilacetatos de fenila, e que estes, por sua vez, são mais sensíveis do que os alildifenilacetatos de fenila.

11) Verificamos que os ésteres do ácido alilacético e do ácido alildifenilacético reagem com cloreto de mercúrio II, em solução de etanol/água, dando origem à formação do fenol correspondente.

12) Determinamos espectrofotometricamente os valores das constantes de velocidade de reação entre os mencionados ésteres e cloreto de mercúrio II, em temperaturas adequadas.

13) Verificamos, na série dos alilacetatos de fenila meta ou para-substituídos que os grupos que atraem elétrons aumentam a velocidade de reação, e que grupos que cedem elétrons diminuem a velocidade reação, em relação ao composto não substituído.

14) Com base nos resultados e no mecanismo anteriormente proposto para a reação propuzemos que a fase lenta seja a saída do fenol meta ou para-substituído.

15) Correlacionamos, de maneira excelente, os valores das constantes de velocidade de reação, acima determinadas, com os valores de σ de Hammett, determinando-se o valor de ρ^- (0.89).

16) Verificamos que os ésteres fenílicos do ácido alildifenilacético reagem com cloreto de mercúrio II, na temperatura de 45°C, com velocidade cerca de trinta vêzes maior do que os ésteres fenílicos correspondentes do ácido alilacético.

17. Verificamos, na série dos alildifenilacetatos de fenila meta ou para-substituídos que os grupos substituintes

praticamente não alteram a velocidade da reação.

18) Explicamos essa diferença de comportamento, em relação à série dos ésteres do ácido alilacético, como causada por um aumento na velocidade da fase lenta da reação (saída do fenol) devido a ocorrência de diminuição da interação conformacional entre os grupos hidroxila e fenóxido ligados ao carbono 1 e os grupos fenila ligados ao carbono 2 do intermediário cíclico da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Altschüler, B.F., "Participação do grupo carboalcooxila em reações de adição", São Paulo, 1970 (Tese de Doutoramento - Faculdade de Farmácia e Bioquímica - U.S.P.).

2. Amaral, A.T. do, "Efeitos dos substituintes em Ésteres sobre a Polaridade da Carbonila", São Paulo, 1972 (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - U.S.P.) a)p.65;b)p.60.

3. Amaral, L., "Iodolactonização de ácidos alilacéticos", São Paulo, 1964 (Tese de Doutoramento - Escola Politécnica - U.S.P.).

4. Arakelyan, S.V., Dangyan, M.T. e Abetisyan, A.A., Izvest. Akad.Nauk.Arm.SSR., Khim.Nauki, 1962, 15, 435.

5. Arakelyan, S.V., Gareyan, L.S., Koshtoyan, S.O., Titanyan, S.G. e Dangyan, M.T., Khim. Geterotsikl.Soedinedi,1970, 2, 13.

6. Arnold, R.T., Parham, W.E. e Dodson, R.M., J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 2439.

7. Arnold, R.T., Moura Campos, M. e Lindsay, K.L., J.Amer.Chem. Soc., 1953, 75, 1044.

8. Auwers, K.V., Braum, H. e Lorenz, H., J.Prakt.Chem., 1927, 115, 81; apud Chem.Abs. 1927, 21, 1117 7.

9. Baker, A.W. e Harris, G.H., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82 , 1923.

10. Baranova, G.I., Freidin, B.G., Shmulyakovskii, Ya.E., Zh. Prikl. Spektrosk., 1972, 17, 374; apud Chem.Abs. 1972, 77, 139.328 w.

11. Bellamy, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co.Ltd. - London, John Wiley & Sons INC. - New York, 2ª edição, 1958, p. 377 - 407.

12. Bellamy, L.J., "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen & Co.Ltd. Great Britain, 1968, p. 123 - 190.

13. Bowden, K., Chapman, N.B. e Shorter, J., Canad. J. Chem., 1963, 41, 2154.

14. Brooks, C.J.W., Eglinton, G. e Morman, J.F., J.Chem.Soc., 1961, 661.

15. Brown, H.C. e Okamoto, Y., J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79,1913; a) idem, ibid,1958, 80, 4979.

16. Bülmann, E. e Hoff, A., Rec.Trav.chim., 1916, 36, 289.

17. Bülman, E. e Hoff, A., Rec.Trav.chim., 1916, 36, 306.

18. Buncel, E., Norris, A.R. e Russell, K.E., Quart.Rev., 1968, 22, 123.

19. Chaves e Melo, S. e Amaral, L. do, J.Org.Chem., 1973, 38, 800.

20. Cohen, L.A., Takahashi, S., Miller, H.K. e Peake, E.G., J.Org.Chem., 1971, 36, 1205.

21. Cohen, L.A., Takahashi, S., J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95,443.

22. Colthup, N.B., Daly, L.H. e Wiberley, S.E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York - London, 1964, p. 239 - 268.

23. Cook, D., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 49.

24. Craig, P.N., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 4925.

25. Craig, P.N., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 129.

26. Cregge, R.J., Herrmann, J.L., Lee, C.S., Richman, J.E. e Schlessinger, R.H., Tetrahedron Letters, 1973, 26, 2425.

27. El Seoud, O.A., "Mecanismo da Adição de Reagentes eletrófilos a ésteres de ácidos γ, δ -insaturados", São Paulo, 1972 (Tese de Doutoramento - Instituto de Química - U.S.P.).

28. Factor, A. e Traylor, T.G., J.Org.Chem., 1968, 33, 2607.

29. Feltre, R., "A lactonização de ácidos Δ^4-Tetrahidroftálicos", São Paulo, 1964 (Tese de Doutoramento - Escola Politécnica U.S.P.).

30. Fittig, R. e Hjelt, E., Annalen, 1883, 216, 52.

31. Fittig, R. e Messerschmidt, A., Annalen, 1881, 208, 92.

32. Fischer, A., Leary, G.J., Topson, R.D. e Vaughan, J., J.Chem.Soc.(B) , 1966, 782.

33. Forsén, S., Spectrochim.Acta, 1962, 18, 595.

34. Freedman, H.H., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82, 2454.

35. Gilman, H. e Haubein, A.H., J.Amer.Chem.Soc., 1944, 66, 1515.

36. Hammett, L.P., "Physical Organic Chemistry", Mc Graw Hill Book Company, Inc. New York, 1940, p. 184 - 228.

37. Ivanova, V.M., Kaminskii, A. Ya., Gitis, S.S., Sosonkin, I.M., Kaminskaya, E.G., Khabarova, L.I., Doroshina, G.P. e Buga, S.I., Reakts. spos. org. Soedinii, 1971, 8, 731; apud Chem.Abs., 1972, 77, 47.747 d.

38. Jaffé, H.H., Chem.Rev., 1953, 53, 191.

39. Josien, M.L., Lascombe, J. e Vignalou, C., Compt.rend., 1960, 250, 4146.

40. Katritzky, A.R., Lagowski, J.M. e Beard, J.A.T., Spectrochim. Acta, 1960, 16, 964.

41. Krueger, P.J., Canad.J.Chem., 1973, 51, 1363.

42. Laurence, C. e Wojtkowiak, B., Ann.Chim., 1970, 5, 163.

43. Laurence, C., Wojtkowiak, B., Bull.Soc.chim.France, 1971, 3124.

44. Laurence, C., Wojtkowiak, B., Bull.Soc.chim.France, 1971, 3833.

45. Laurence, C., Wojtkowiak, B., Bull.Soc.chim.France, 1971, 3870.

46. Laurence, C. Wojkowiak, B. e Berthelot, M., Bull.Soc.chim. France, 1973, 662.

47. Leonard, N.J. e Owens, F.H., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 6039.

48. Lindsay, K.L., "The Mechanism of Reaction of Bromine with 2,2-diphenylpenten-4-oic acid and its esters", Minneapolis, 1952 (Tese de Doutoramento - University of Minnesota).

49. March, J., "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure", Mc Graw - Hill Book Company, New York, 1968, p.290.

50. Mc Daniel, D.H. e Brown, H.C., J.Org.Chem., 1958, 23, 420.

51. Miller, W.P. - "The Participation of Neighboring carboxyl Group in addition reactions", Minneapolis, 1957 (Tese de Doutoramento - University of Minnesota).

52. Morgan, K.J. e Unwin, N., J.Chem.Soc. (B), 1968, 880.

53. Morgan, K.J., Byrne, J.S., Jackson, P.F. e Unwin, N., J.Chem.Soc., Perkin TransII, 1973, 845.

54. Moura Campos, M., "Participação de grupos vizinhos em reações de adição", São Paulo, 1954 (Tese de Livre docência - Cadeira de Química Orgânica e Biológica da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, U.S.P.).

55. Moura Campos, M. "O efeito da substituição em α na lactonização de ácidos γ, δ-insaturados", São Paulo, 1956 (Tese - Cadeira de Química Orgânica da Escola Politécnica - U.S.P.).

56. Nolin, B. e Norman, J.R., Canad.J.Chem., 1956, 34, 1382.

57. Norman, R.O.C. e Radda, G.K., J.Chem.Soc., 1961, 3247.

58. Normant, H. e Cuvingny, T., Bull.Soc.chim.France, 1965, 1881.

59. Normant, H. e Cuvingny, T., Organomet.chem.Syn., 1971, 1, 237.

60. Normant, H. e Cuvingny, T., Bull.Soc.chim.France, 1965, 1872.

61. Oki, M. e Nakanishi, H., Bull.Chem.Soc.Japan., 1970, 43, 2558.

62. Oki, M. e Nakanishi, H., Bull.Chem.Soc.Japan, 1971, 44, 3144.

63. Oki, M. e Nakanishi, H., Bull.Chem.Soc.Japan, 1971, 44, 3197.

64. Overend, J. e Scherer ,J.R., Spectrochim.Acta, 1960, 16, 773.

65. Perrin, D.D. e Armarego, W.L.F., "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, Oxford, 1966, p.262; a) p. 146.

66. Pfeffer, P.E. e Silbert, L.S., J.Org.Chem., 1970, 35, 262.

67. Pfeffer, P.E. e Silbert, L.S. e Chirinko, J.M.Jr., J.Org. Chem., 1972, 37, 451.

68. Rao, C.N.R. e Venkataraghavan, R., Canad.J.Chem., 1961, 39, 1757.

69. Rao, C.N.R., "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, 1963, p.192 - 237.

70. Rathke, M.W. e Lindert, A., J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 2318.

71. Ritchie, C.D. e Sager, W.F., Progr.Phys.Org.Chem., 1960, 2, 323.

72. Rowland, R.L., Perry, W.L. e Friedman, H.L., J.Amer.Chem. Soc., 1951, 73, 1040.

73. Seth-Paul, W.A. e Van Duyse, A., Spectrochim.Acta, 1972, 28A, 211.

74. Simov, D., Galabov, B. e Kalcheva, V., Proc.Acad.Sci. U.S.S.R., Phys.Chem.Sect., 1970, 190, 105.

75. Taft, R.W., Jr., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 4231;
a) Taft, R.W.Jr. e Lewis, I.C., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 2436.

76. Taft, R.W.Jr., J.Phys.Chem., 1960, 64, 1805.

77. Thompson, H.W., Needham, R.W. e Jameson, D., Spectrochim. Acta, 1957, 9, 208.

78. Van Bekkum, H., Verkade, P.E. e Wepster, B.M., Rec.Trav. chim., 1959, 78, 815.

79. Vogel, A.I., "A Text Book of Practical Organic Chemistry", Longmans London, 3ª edição, 1967, p.189.

80. Wells, P.R., Chem.Rev., 1963, 63, 171.

81. Wolinski, J., Busa, D., Czerwinska-Fejgin, E. e Zamlynski, W., Chem.Anal. (Warsaw), 1959, 4, 989; apud Chem.Abs., 1960, 54, 17.158 a

82. Womack, E.B. e Mc Wrirter,J.,Org.Synth., 1940, 20, 77.

83. Yukawa, Y., Tsuno, Y. e Sawada, M., Bull.Chem.Soc.Japan, 1966, 39, 2274.

84. Zook, H.D. e Miller, J.A., J.Org.Chem., 1971, 36, 1112.