

A avaliação global do ensino experimental não se limitou unicamente à análise de habilidades em função de objetivos de ensino. Também envolveu uma análise de conteúdos, cujos resultados serão relatados oportunamente.

Finalmente, quanto à aplicabilidade e/ou limitação da metodologia aqui relatada, entende-se que a mesma poderia ser aplicada em diferentes instituições. Entretanto, a metodologia relatada exige o envolvimento de um grande número de professores dispostos a colaborar fornecendo informações e participando de reuniões. Um dos fatores que poderia inibir esta participação, conforme detetado durante o desenvolvimento do trabalho, é a preocupação de alguns professores com possíveis interferências no seu trabalho de ensino. No presente caso, isto foi superado principalmente em decorrência da existência de verbas para sanar as deficiências que fossem detetadas.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à CAPES pelo apoio financeiro oferecido ao "Projeto de Melhoria do Ensino Experimental (em nível de 3º Grau)" através dos Convênios PI-438/CAPES/PADCT-56/84, PI-97/CAPES/PADCT-59/86 e PI-325/CAPES/PADCT-179/86. Agradece-se

também aos diversos professores do DQ-UFSCar que estiveram envolvidos nas atividades do projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Nogueira, J.C.; Silva, R.R.; Rocha-Filho, R.C.; Hartwig, D.R.; Dal Pian, M.C.; Tunes, E.; De Rose, J.C.C.; Bori, C.M.; De Rose, T.M.S.; *Química Nova* (1981) 4, 44.
- ² Senapeschi, A.N.; Mendes, A.M.; Rodrigues, M.A.; Bocchi, N.; Silva, R.R.; Rocha-Filho, R.C.; *Ciência e Cultura* (1985) 37, 1397.
- ³ Silva, R.R.; Marques, C.M.P.; Senapeschi, A.N.; Rocha-Filho, R.C.; *Química Nova* (1986) 9, 173.
- ⁴ Batista, A.A.; Bocchi, N.; Silva, R.R.; *1º Encontro Nacional de Ensino de Química*, Campinas-SP (1982); Livro de Resumos, p.42.
- ⁵ Senapeschi, A.N.; Rodrigues, R.M.B.; Moraes, E.M.; *35ª Reunião Anual da SBPC*, Belém-PA (1983); Resumo 13-D.2.6.
- ⁶ Silva, R.R.; Botomé, S.P.; Souza, D.G.; *Química Nova* (1986) 9, 80.
- ⁷ Senapeschi, A.N. (Coordenador); "Projeto de Melhoria do Ensino Experimental (em nível de 3º Grau)"; CAPES/PADCT, Processo nº 0396/85; São Carlos-SP (1985/87).

REVISÃO

CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE

Ernesto S. Lang e João V. Comasseto

Instituto de Química — USP C. Postal 20780; 01000 — São Paulo (S.P.).

Recebido em 24/03/87; cópia revisada em 04/11/87

I — INTRODUÇÃO

A expressão "catálise por transferência de fase" foi introduzida por Starks em 1971¹ e engloba atualmente uma série de processos diferentes, envolvendo mecanismos de ação diversos. No entanto, todos eles tem em comum a reação entre um reagente de uma fase líquida com substrato de outra fase líquida (CTF-LL) ou entre um reagente de uma fase sólida com um substrato de uma fase líquida (CTF-LS). Em ambos os casos ocorre um sensível aumento na atividade do reagente, devido à presença de um catalisador. O catalisador de transferência de fase acelera a reação entre o reagente iônico da fase aquosa e os substratos orgânicos insolúveis em água presentes no solvente orgânico. A função do catalisador é a de transferir os ânions da fase aquosa para a fase orgânica, na forma de pares iônicos. Na fase orgânica os ânions estão praticamente livres (não solvatados) e conseqüentemente muito reativos. O exemplo clássico é a reação entre cianeto de sódio aquoso e n-bromo octano:

Agitando-se sob aquecimento a mistura bifásica por vários dias não se observa reação a um nível perceptível. Entretanto, se adicionarmos quantidades catalíticas de brometo de tetrabutylamônio ao sistema, a reação se completa em poucos minutos.

Neste ponto gostaríamos de chamar atenção para o fato de que, embora o grande desenvolvimento desta técnica tenha se dado nas décadas de 60-70, já em 1926 foram feitas na literatura química referências a esse tipo de catálise⁴.

Nesta discussão vamos nos limitar à catálise envolvendo sais de ônio e éteres coroa, já que os mesmos são os catalisadores de transferência de fase mais utilizados em síntese orgânica.^{2,3,5} Analisaremos os vários fatores que determinam a escolha de um catalisador, substrato e solventes num processo em condições de transferência de fase.

As reações mais amplamente estudadas, e também utilizadas, são as que tratam da ativação de ânions envolvidos em reações de substituição nucleofílica bimole-

cular. Por isso limitaremos estas considerações preliminares às mesmas, lembrando, no entanto, que quase tudo o que está discutido também se aplica a outras reações, as quais serão comentadas no fim deste artigo.

A maior parte das reações em condições de transferência de fase envolve uma solução aquosa como uma das fases, e nisto reside um dos grandes méritos desta técnica. Reações que classicamente requeriam condições anídras podem ser efetuadas em presença de água com resultados excelentes. Vamos considerar neste artigo principalmente as reações nas quais uma das fases é constituída por uma solução aquosa (contendo um reagente iônico) e a outra fase é orgânica (contendo um substrato).

Dois mecanismos seriam possíveis para por em contato o reagente de fase aquosa (ou sólida) com o substrato da fase orgânica.

1º Reação na interface

Nesta primeira hipótese, a reação ocorreria na fronteira que separa a fase aquosa da fase orgânica. A velocidade da reação, portanto, dependeria em grande extensão da velocidade de agitação da mistura reacional. No entanto, mesmo utilizando velocidades de agitação bastante elevadas, normalmente não se observa reação na ausência de catalisador. Como já notamos anteriormente, adição de um sal amônio quaternário em quantidades catalíticas à mistura bifásica faz com que a reação passe a se processar a uma velocidade consideravelmente maior. Isso levou à proposição de um mecanismo alternativo.

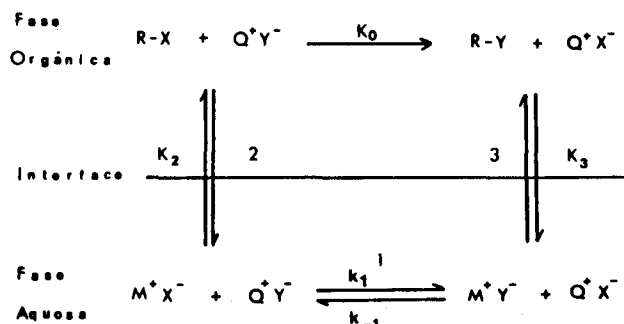
2º Reação em que uma espécie transporta o reagente da fase aquosa (ou sólida) para a fase orgânica

Segundo esta proposição, as reações em sistemas bifásicos envolvem pelo menos duas etapas:

- Transferência do reagente da fase aquosa (ou sólida) para a fase orgânica.
- Reação entre o reagente "transferido" com o substrato da fase orgânica.

O esquema 1 ilustra esse processo.

Esquema 1*



Como podemos observar, o processo de transferência do ânion Y^- para a fase orgânica envolve 3 equilíbrios, sendo o agente transportador Q^+ , um sal de ônio ou um éter coroa.

Uma vez na fase orgânica o ânion Y^- deverá reagir com o agente alquilante RX , fornecendo o produto RY . A eficiência da transformação $RX \rightarrow RY$ dependerá basicamente dos 3 equilíbrios mostrados no esquema 1: Para maior compreensão examinemos cada equilíbrio separadamente:

- No meio aquoso temos o sal de ônio na forma Q^+X^- (quantidade catalítica); esse sal está em equilíbrio com o reagente M^+Y^- (excesso), podendo formar o par iônico Q^+Y^- , que uma vez formado poderá passar para a fase orgânica;
- Uma vez na fase orgânica Q^+Y^- poderá voltar para a fase aquosa ou reagir com RX ;
- Neste caso se formará Q^+X^- que poderá voltar para a fase aquosa e reagir com M^+Y^- gerando mais Q^+Y^- , que repetirá o processo, ou uma vez na fase aquosa, poderá novamente voltar para a fase orgânica, o que interromperá o ciclo.

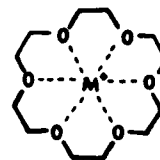
O principal fator a influir nesses 3 equilíbrios é a constante de partição do catalisador entre as duas fases, o que por sua vez, depende da natureza dos ânions Y^- e X^- , da natureza do solvente orgânico, da estrutura do catalisador, da agitação e da temperatura.

A seguir discutiremos separadamente cada uma dessas variáveis.

II. FATORES QUE AFETAM A DISTRIBUIÇÃO DO CÂTION DO CATALISADOR ENTRE A FASE AQUOSA E A FASE ORGÂNICA

Vários fatores têm influência sobre a constante de partição do catalisador, (neste artigo vamos considerar apenas os sais de ônio; a mesma análise seria válida para os éteres coroa). Uma distribuição ideal seria aquela na qual a velocidade de reação do ânion Y^- e do agente alquilante RX (Esquema 1) fosse

* O cátion Q^+ pode ser o cátion de um sal de ônio (amônio, fosfônio ou arsônio) ou um éter coroa. Neste último caso o cátion inorgânico (M^+) seria "preso" no interior do éter coroa, conferindo-lhe carga positiva, conforme mostrado abaixo:



O mesmo ocorreria em sistemas sólido-líquido (CTF-SL). Como será discutido mais tarde, a existência de éteres-coroa com "cavidades" de dimensões diferentes, confere a essa classe de catalisadores grande seletividade; os cátions tenderão a "complexar" com éteres coroa cuja cavidade seja da mesma ordem de grandeza de seu diâmetro iônico.

igual à velocidade de regeneração no catalisador na forma Q^+Y^- (Esquema 1). Como o ânion a ser transportado (Y^-) se encontra na fase aquosa, o catalisador na forma Q^+X^- deverá passar com relativa facilidade para a mesma. Isso significa que Q^+ deve apresentar características estruturais adequadas, de modo a permitir sua solubilização tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa.

Como a constante de partição do catalisador depende de vários fatores, vamos discuti-los separadamente.

A. Influência da estrutura orgânica do cátion do catalisador

Conforme já dissemos, a distribuição do catalisador entre a fase aquosa e a fase orgânica depende da natureza dos grupos orgânicos ligados ao átomo central. Na Tabela I⁶ é dado um exemplo desse fato, sendo α a razão entre a quantidade de sal na fase orgânica e na fase aquosa.

TABELA I

Influência da natureza dos grupos R ligados ao átomo central em sais de trifenilalquilfosfônio na relação $\alpha = [QX]_{\text{orgânica}} / [QX]_{\text{aquosa}}$, entre água e clorofórmio⁶

Cátion	α		
	Cl^-	Br^-	I^-
$CH_3^+P(C_6H_5)_3$	0,01	0,10	1,7
$C_2H_5^+P(C_6H_5)_3$	0,03	0,17	3,6
$n-C_3H_7^+P(C_6H_5)_3$	0,04	0,52	6,9
$n-C_5H_{11}^+P(C_6H_5)_3$	0,18	1,7	9,5

Devemos lembrar que sais de ônio contendo 1 grupo alquila longo a três grupos metila são maus agentes de transferência de fase, pois tendem a formar micelas e permanecer na fase aquosa, ao invés de se transferir para a fase orgânica (Fig. 1).

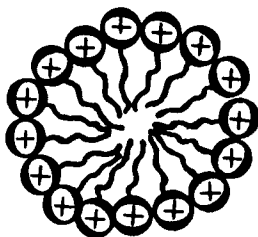


Figura 1. Formação de micela.

Esse fato é ilustrado pelos dados da Tabela II.

TABELA II

Influência dos grupos orgânicos ligados ao nitrogênio na constante de partição do Q^+OH^-

cátion	nº de átomos de carbono	$[OH^-]_{\text{benzeno}}/[OH^-]_{\text{água}}$
$(CH_3)_4N^+$	4	0,027
$(n-C_3H_7)_4N^+$	12	0,11
$n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$	19	0,15
$(n-C_4H_9)_4N^+$	16	0,68

Como podemos notar (Tabela II), o cátion tetrametilamônio é mau agente de transferência de fase, devido a sua baixa lipofilidade. Já o cátion tetrapropilamônio apresenta uma maior capacidade de transferência. A habilidade do cátion cetil-trimetilamônio em transferir é bem menor do que a do cátion tetrabutilamônio, embora este último apresente um número menor de átomos de carbono. Isso está ligado à capacidade do primeiro em formar micelas, o que dificulta sua passagem para a fase orgânica.

Por outro lado, a estrutura do resto orgânico do cátion não afeta unicamente sua capacidade de transportar o ânion para a fase orgânica, mas exerce, também, profunda influência na reatividade do mesmo com o substrato orgânico: A interação entre o cátion e o ânion diminui à medida em que o raio do primeiro aumenta (Tabela III). Isso faz com que o ânion Y^- fique disponível para atacar o substrato RX.

TABELA III

Energia de interação entre o ânion brometo e vários cátions (calculada) em dioxano e em acetonitrila²

Cátion	Raio do cátion Å	Energia de interação cátion - íon brometo Kcal/mol	
		$\epsilon = 2,2^a$	$\epsilon = 39^b$
Li^+	0,60	5,0	0,33
Na^+	0,90	5,2	0,30
K^+	1,33	4,5	0,26
Rb^+	1,48	4,3	0,25
Cs^+	1,69	4,1	0,23
$(CH_3)_4N^+$	2,85	3,1	0,18
$(C_2H_5)_4N^+$	3,48	2,8	0,16
$(n-C_3H_7)_4N^+$	3,98	2,5	0,14
$(n-C_4H_9)_4N^+$	4,37	2,4	0,13

Podemos notar que no solvente com constante dielétrica maior, a interação cátion-ânion é menor. Quanto

menor a interação entre o cátion e o ânion, maior será a reatividade do último frente ao substrato orgânico. A Tabela IV ilustra a variação de reatividade com a variação do volume do cátion e com a variação da constante dielétrica do meio.

TABELA IV

Influência da constante dielétrica do meio e do volume do cátion na reatividade entre Q^+Y^- e RX^2

Cátion	Reatividade relativa (calc.) ^a		Valor experimental para a reação entre $C_2H_5S^-$ e $n-BuBr$ em benzeno
	$\epsilon = 1$	$\epsilon = 2$	
$RNMe_3^+$	0,01	0,13	0,04
$RNEt_3^+$	0,13	0,36	0,13
$RNPr_3^+$	0,45	0,67	—
$RNBu_3^+$	(1,00)	(1,00)	(1,00)

a) ϵ = Constante dielétrica do meio; raio do ânion = 1\AA

Resumindo: um bom catalisador de transferência de fase deve ser catiônico e possuir uma estrutura orgânica que lhe permita estar eficientemente distribuído entre a fase orgânica e a fase aquosa. Ao mesmo tempo, a interação entre o cátion e o nucleófilo na fase orgânica deve ser suficientemente fraca, de modo a conferir ao último uma elevada reatividade. Voltaremos mais adiante a falar sobre a estrutura do catalisador, ao discutirmos os critérios que levam à seleção de determinado catalisador para um processo específico.

B. Influência do ânion associado ao cátion do catalisador

A facilidade de hidratação de um ânion está associada à relação carga/volume do mesmo. Quanto menor for o ânion, mais concentrada estará a carga negativa, maior será sua capacidade de hidratação e, conseqüentemente, menor será a associação desse ânion com o cátion Q^+ , o que dificulta a passagem do primeiro para a fase orgânica (Esquema 1). Na Tabela V mostramos a distribuição de vários sais de fosfônio e arsônio entre água e clorofórmio. Essa distribuição reflete o grau de solvatação do ânion considerado uma vez que os cátions são os mesmos em todos os casos.

Voltemos ao Esquema 1. Considerando o equilíbrio K_1 , vemos que quanto mais solvatado estiver o ânion X^- (pertencente originalmente ao catalisador), mais facilmente o ânion a ser transferido, Y^- , se ligará ao cátion AQ^+ e maior será k_{-1} , favorecendo o processo que leva ao produto $R-Y$ (Ko). Em outras palavras, ânions X^- pequenos, com elevada concentração de carga (F^- , Cl^- , Br^-) são muito solvatados, deixando o cátion Q^+ livre para transferir o ânion Y^- para a fase orgânica; ânions volumosos (I^- , ClO_4^- , etc) são pouco solvatados, ficando, portanto, unidos ao cátion Q^+ , impedindo, com isso, o transporte dos íons Y^- para a fase orgânica e desfa-

TABELA V

Distribuição de sais de tetrafenilfosfônio e arsônio entre água e clorofórmio²

Ânion X^-	$\alpha = [X^-]_{\text{orgânico}} / [X^-]_{\text{aquoso}}$	
	$(C_6H_5)_4P^+X^-$	$(C_6H_5)_4As^+X^-$
F^-	0,005	0,01
Cl^-	0,18	0,19
Br^-	3,4	4,8
I^-	54	300
ClO_3^-	100	150
ClO_4^-	200	200
MnO_4^-	300	300
ReO_4^-	600	200

vorecendo a formação do produto $R-Y$. Por isso cloretos e brometos de ônio são preferidos sobre os iodetos como catalisadores, embora estes últimos sejam mais facilmente preparados.

Esse fato explica, também, porque iodetos e tosilatos de alquila, geralmente, não são utilizados como agentes alquilantes em reações ocorrendo sob condições de transferência de fase: Os íons iodeto e tosilato formados (Ko, Esquema 1) associam-se ao cátion Q^+ , inativando-o.

Concluindo, podemos dizer que o ânion originalmente ligado ao catalisador e o ânion formado na substituição (X^- , Esquema 1) devem ter uma afinidade menor pelo cátion Q^+ do que o ânion a ser transportado (Y^- , Esquema 1) pois do contrário o catalisador é rapidamente inativado, interrompendo o ciclo.

C. Influência da concentração do sal inorgânico na fase aquosa

Dois fatores devem ser considerados:

1. Um aumento na concentração de sal inorgânico na fase aquosa aumenta a tendência do sal de ônio em passar para a fase orgânica, por efeito de "salting out";
2. Quanto maior o número de íons na fase aquosa, menor a quantidade de água disponível para hidratação, o que facilita a associação do nucleófilo com o cátion Q^+ e, conseqüentemente, sua passagem para a fase orgânica. Normalmente as reações catalisadas por transferência de fase são efetuadas utilizando-se soluções aquosas saturadas do reagente inorgânico.

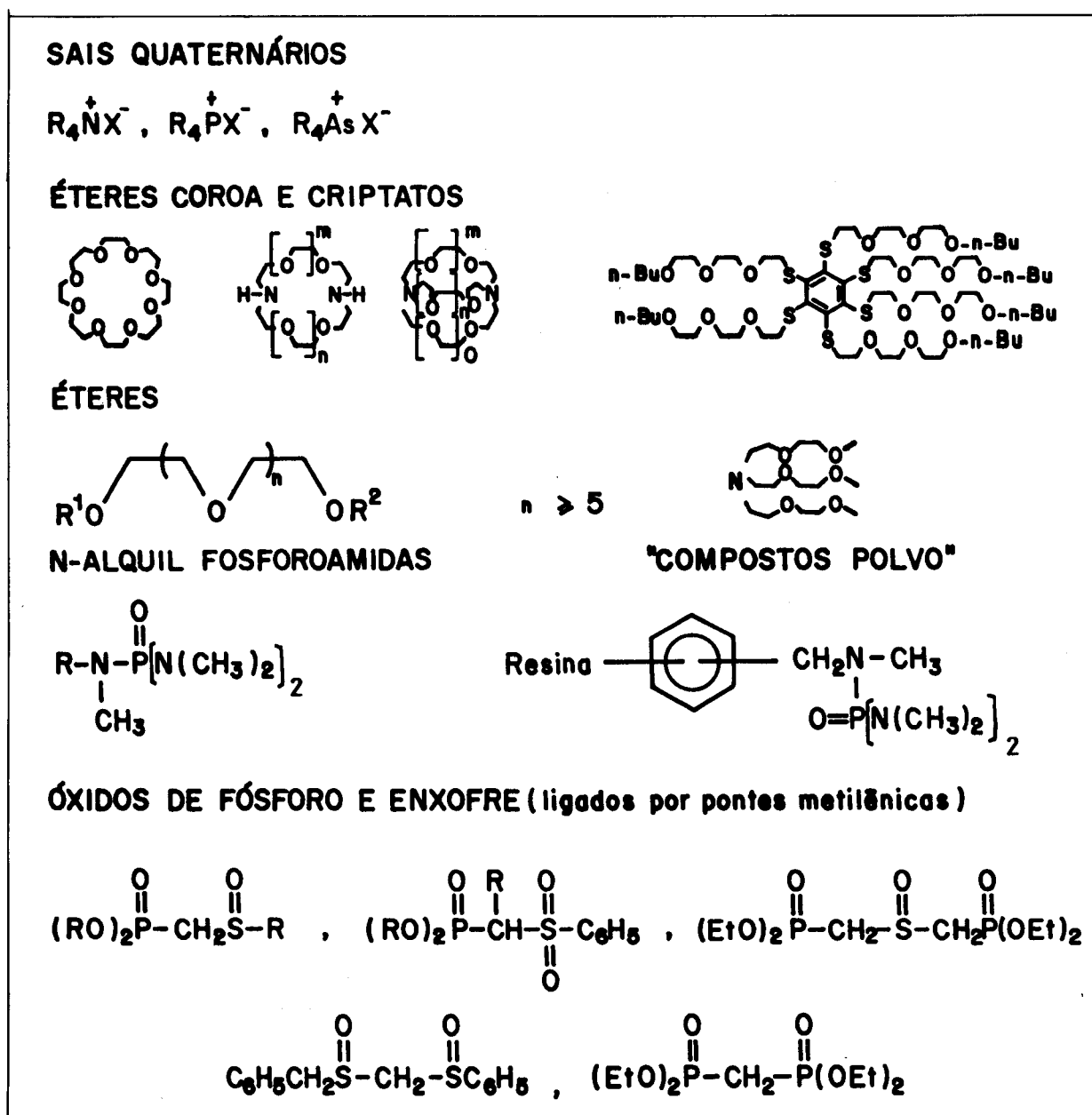
D. Influência do solvente

A passagem do cátion Q^+ (mais precisamente, do par iônico Q^+Y^-) para a fase orgânica depende muito da natureza do solvente. Muitas vezes pequenas mudanças na estrutura destes alteram dramaticamente o coeficiente de partição do par Q^+Y^- . Um exemplo marcante desse fato são os coeficientes de partição do brometo de tetrabutilamônio, que em *trans* dicloroetileno é 0,1 e em *cis* dicloroetileno é 33. Os solventes usualmente empregados em reações sob condições de transferência de fase são os apróticos, de baixa polaridade, tais como cloreto de metileno ($\epsilon = 8,9$), clorofórmio ($\epsilon = 4,7$), éter dietílico ($\epsilon = 4,2$), benzeno ($\epsilon = 2,3$) e hexano ($\epsilon = 1,9$). Desse os mais comumente utilizados são o cloreto de metileno e o clorofórmio. No entanto a escolha do solvente

dependerá de cada reação em particular e uma grande variedade de solventes tem sido utilizada^{3,5}.

III. O CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE: DISPONIBILIDADE E PREPARAÇÃO

A escolha do catalisador de transferência de fase a ser utilizado em determinada transformação dependerá de vários fatores tais como: facilidade de preparação, custo, facilidade de remoção do meio reacional ou de recuperação, necessidade de meio anidro, etc. Assim dependendo da natureza da reação, diferentes catalisadores poderão ser utilizados. No quadro 1 são mostrados vários tipos de compostos que podem ser utilizados como catalisadores de transferência de fase.



Quadro 1. Estrutura de alguns catalisadores de transferência de fase.

IV. CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS SOBRE A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A. Catalisadores de transferência de fase mais comuns

A maioria dos catalisadores utilizados é comercialmente disponível (Aldrich, Sigma, Flucka, etc.). Na Tabela VI são mostrados alguns dos catalisadores mais comumente utilizados com sua procedência e preço em dólar.

Como podemos observar, os sais de amônio são bem menos dispendiosos do que os éteres coroa. Isso se deve, como veremos (Quadro 2), à dificuldade de preparação destes últimos. Em nosso laboratório temos usado com sucesso misturas de sais de amônio usados industrialmente como germicidas e detergentes, após a devida purificação. Muitas vezes é mais vantajoso prepararmos os sais quaternários do que adquiri-los comercialmente. A preparação dos mesmos não apresenta dificuldades experimentais, consistindo na reação de uma amina ou fosfina terciária com um agente alquilante adequado. Essas reações encontram-se bem descritas na literatura⁸.

Embora os éteres coroa sejam de obtenção mais laboriosa (ver quadro 2), sua preparação em laboratório se encontra bem descrita, não sendo difícil para um bom experimentalista⁹.

B. Quantidade de catalisador

As quantidades de catalisador utilizadas nos trabalhos descritos na literatura variam muito. Na maioria dos casos utilizam-se 1-3 moles por cento (relação catalisador/substrato). No entanto, em alguns casos necessita-se de uma quantidade equimolar de catalisador, principalmente quando formam-se ions iodeto ou tosilato durante a reação, os quais, como já vimos, tendem a desativar o catalisador. Quantidades equimolares são utilizadas também quando o agente alquilante é pouco reativo ou pode sofrer reações colaterais.

Convém salientar que a velocidade da reação é altamente dependente da concentração do catalisador.

C. Estabilidade do catalisador

Sais de ônio são sensíveis a certas condições experimentais. Por exemplo, sais de tetrafenilfosfônio decompõem-se em meio básico à temperatura ambiente em presença de hidróxido de sódio fornecendo trifenilfosfinoxido^{5a}. Nessas condições, sais de fosfônio contendo grupos alquila sofrem reações do tipo Wittig. Sais de amônio, em meio básico, sofrem reações de eliminação de Hoffman a temperaturas elevadas; dependendo da estrutura dos substituintes essa eliminação pode ocorrer mesmo a temperatura ambiente.

Por outro lado, certos nucleófilos particularmente fortes, tais como tiolatos, selenolatos ou telurolatos, podem desativar os sais de amônio por desalquilação, conforme veremos mais adiante^{5b}.

TABELA VI

Preço e procedência de alguns catalisadores de transferência de fase

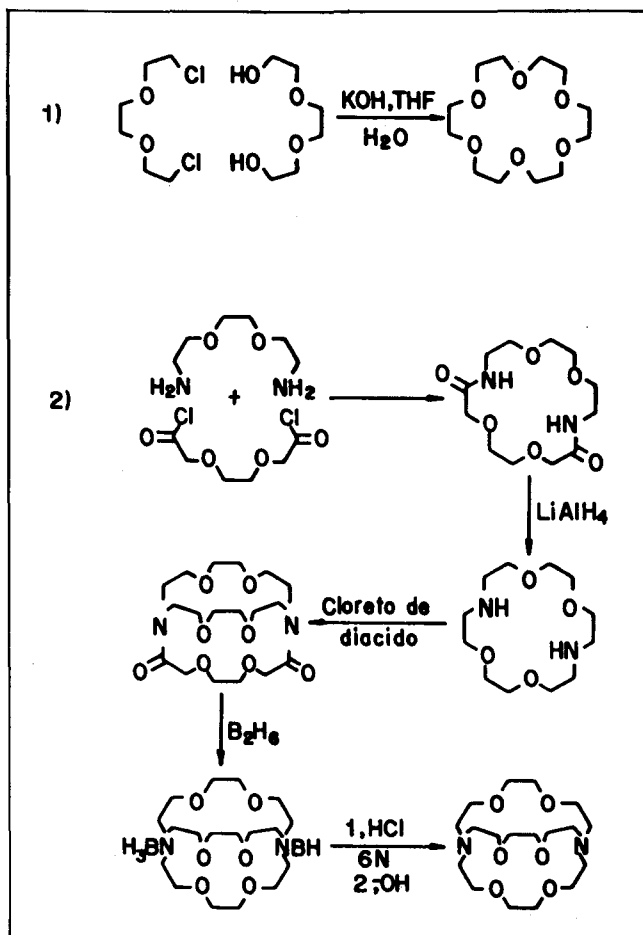
Catalisador		Preço (US\$)	
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ X ⁻ (Sigma)	X = Cl ⁻	100g	48,00
	Br ⁻	100g	18,65
	I ⁻	100g	19,85
	OH ⁻	250g	47,50
(C ₂ H ₅) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅ X ⁻ (Aldrich)	X = Cl ⁻ (TEBA)	100g	10,70
	Br ⁻	100g	49,50
CH ₃ NR ₃ ⁺ Cl ⁻ (R = grupos alquila com C ₈ -C ₁₀) Aliquat 336 (Flucka) Adogen 464 (Aldrich)		100g	8,40
(CH ₃) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅ X ⁻ (Aldrich)	X = Br ⁻	100g	51,65
	OH ⁻ (40% em H ₂ O) (Trlton B)	100g	10,75
(CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ Br ⁻ (Aldrich)	CTAB	100g	7,65
Éter-12-coroa-4 (Aldrich)		5g	11,00
Éter-15-coroa-5 (Aldrich)		5g	10,95
Éter-18-coroa-6 (Aldrich)		5g	8,50

D. Escolha do catalisador

Tendo em vista as considerações teóricas feitas inicialmente, bem como o que foi dito acima, a escolha do catalisador é um processo crucial na técnica por transferência de fase.

Geralmente, estudos preliminares de uma nova reação em meio neutro ou ácido são efetuados utilizando-se sais de tetrabutilamônio, particularmente o hidrogensulfato; na presença de soluções concentradas de bases são utilizados o cloreto de trietilbenzilamônio ou o aliquat 336. No entanto não existem regras fixas, e a escolha de determinado catalisador para uma reação específica continua sendo feita na base da tentativa.

De todos esses compostos, os sais quaternários (especialmente os de amônio) e os éteres coroa têm sido os mais estudados e aplicados em síntese orgânica. Comentaremos a seguir, brevemente, esses dois tipos de catalisadores. A Tabela VII ilustra as diferenças entre as duas classes de substâncias.

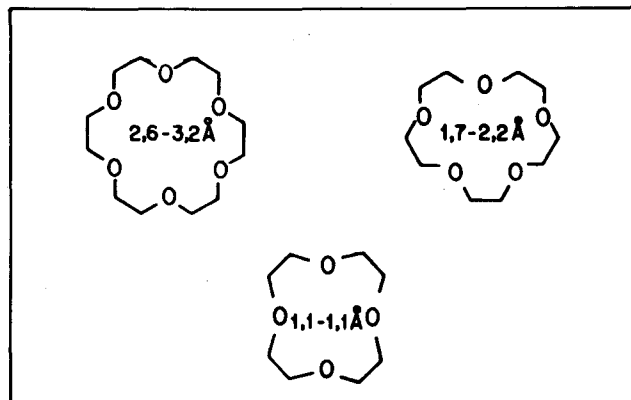


Quadro 2. Algumas rotas sintéticas que levam a compostos macrocíclicos.

Um exame da referência 4 nos mostra que os sais de amônio quaternários são os que tem sido mais utilizados como catalisadores de transferência de fase. Entre eles o cloreto de benziltriethylamônio e o cátion tetrabutylamônio associados a vários ânions, são os mais comumente empregados. Nesse compêndio⁴ é citado o uso de alguns sais de fosfônio (principalmente o do brometo de cetiltriethylfosfônio) e de arsônio (haletos de tetrafenilarsônio). No entanto, o uso desses catalisadores tem sido bastante restrito. Certamente a preferência pelos sais de amônio citados se dá em decorrência de sua fácil preparação e baixo custo, uma vez que, em muitos casos, os sais de fosfônio apresentam vantagens sobre os de amônio, em vista de sua maior atividade em certas reações^{2,7}. No entanto, seu custo é bastante elevado com relação aos análogos de nitrogênio.

Com relação aos éteres coroa, cabe ainda mencionar que os mesmos são específicos para diferentes cátions. No Quadro 3 podemos observar que as dimensões das "cavidades" dos éteres-18-coroa-6, -15-coroa-5 e -12-coroa-4 aproximam-se respectivamente dos diâmetros iônicos do K^+ , Na^+ e Li^+ . Assim o éter-6-coroa-18 apresenta uma "cavidade" de 2,6-3,2 Å, aproximada do diâmetro iônico do K^+ o que faz com que esse éter coroa "complexe" mais eficientemente com o cátion potássio do que com os cátions sódio ou lítio. Isso não quer di-

zer, no entanto, que o éter 18-coroa-6 não "complexe", também, com esses dois cátions; apenas o éter-18-coroa-6 é mais específico para o cátion potássio do que para os cátions sódio ou lítio.



Quadro 3. Diâmetros iônicos de alguns cátions e diâmetros das "cavidades" de alguns éteres coroa²

E. Separação do catalisador do meio reacional

Os catalisadores de transferência de fase, geralmente, são solúveis em água, bastando a lavagem da fase orgânica com água para sua separação. Em alguns casos porém (catalisadores lipofílicos), sua retirada do meio reacional não é fácil, requerendo filtração através de gel de sílica, destilação ou recristalização do produto.

F. Velocidade de agitação

A velocidade de reações ocorrendo em duas fases de-

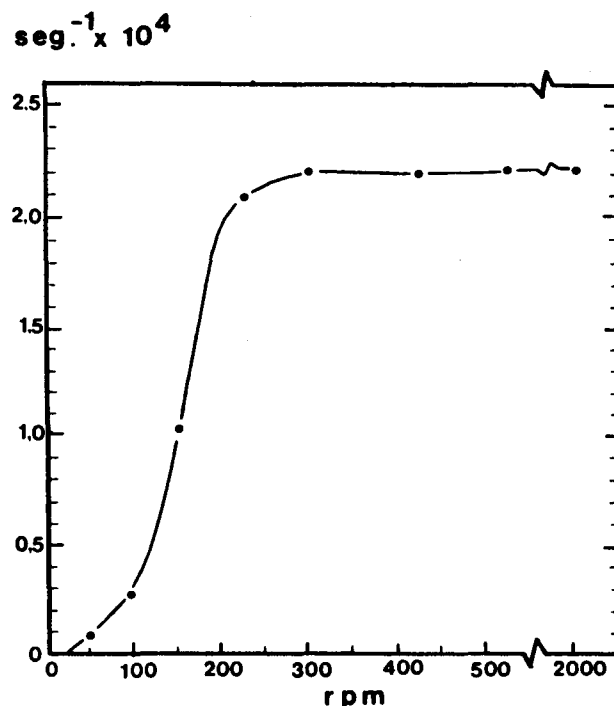


Figura 2. Efeito da velocidade de agitação na velocidade da reação de 1-clorooctano com cianeto de sódio aquoso a 90°C, catalisada por $C_{16}H_{33}PBu_3$.¹²

TABELA VII

Comparação entre sais de amônio quaternários e éteres coroa

Fator	Sal quaternário	Éter coroa
Atividade	Geralmente elevada, depende da estrutura do catalisador	Geralmente elevada, depende da estrutura do éter
Estabilidade	Geralmente estável até 150°C. A estabilidade diminui em presença de bases fortes (70-80°C)	Estável
Preparação	Vários são comerciais. Preparação fácil	Alguns são comerciais. Preparação difícil
Recuperação	Os de peso molecular baixo são facilmente recuperáveis. Os de peso molecular elevado são de difícil recuperação	Fácil
Custo	Baixo	Elevado
Necessidade de água para dissolver	Usualmente necessária (mas não sempre)	Não é necessário
Cátion inorgânico	A natureza do cátion, geralmente, não é importante	Dependendo do éter, um cátion específico deve ser usado
Outros aspectos	Alguns sais podem formar emulsões. Sais oticamente ativos introduzem atividade ótica nos produtos	Não formam emulsões. Éteres coroa quirais podem ser usados para efetuar resoluções

pende muito da eficiência com que essas fases entram em contato: assim, a velocidade de agitação de uma reação em sistemas bifásico é um fator determinante da velocidade da reação. Foi observado que na reação do íon cianeto com 1-clorooctano, catalisada por brometo de tributilcetilfosfônio, acima de 250 rotações por minuto, não ocorre praticamente mudança na velocidade da reação com o aumento na velocidade de agitação. Abaixo de 250 rotações por minuto, a velocidade da reação é altamente dependente da velocidade de agitação conforme pode ser visto na figura 2¹¹.

Dependendo da escala em que a reação é efetuada pode-se utilizar agitação magnética. A maioria das preparações em laboratório comporta esse tipo de agitação. No entanto, em alguns casos, especialmente quando utilizamos soluções concentradas de hidróxido de sódio, a agitação torna-se lenta. Portanto, em virtude do que foi dito acima, pode-se prever certa dificuldade em reproduzir tempo e/ou rendimento de reações ocorrendo em condições de transferência de fase. É recomendável, pois, que mesmo reações já descritas sejam acompanhadas de modo a determinar seu término.

V. ALGUMAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS IMPORTANTES CATALISADAS POR TRANSFERÊNCIAS DE FASE

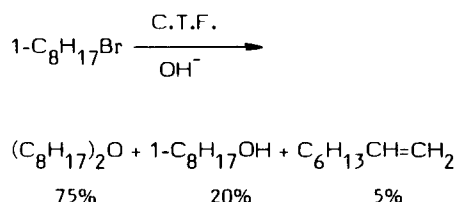
A. Reações de substituição nucleofílica

Das reações sob catálise por transferência de fase, as que tem sido mais utilizadas e mais estudadas são as reações de substituição nucleofílica alifática. Essas reações, em meio homogêneo, são geralmente efetuadas em solventes polares apróticos, tais como N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido ou hexametilfosforamida. Esses solventes apresentam vários inconvenientes, tais como custo elevado, dificuldade de eliminação do meio reacional e elevada toxicidade particularmente no caso do HMPA. A técnica da catálise por transferência de fase elimina esses problemas e ao mesmo tempo permite um controle excelente da temperatura da reação, pois, como já vimos, a velocidade das reações catalisadas por transferência de fase depende muito da velocidade de agitação. Assim, caso a reação se torne muito exotérmica, basta que a velocidade de agitação seja diminuída para que a temperatura abaixe.

Por outro lado, efetuando-se as reações de substituição em condições de transferência de fase, evitamos a formação de sub-produtos resultantes de solvólise, pois neste caso os solventes utilizados são apolares e não nucleófilos.

Os nucleófilos normalmente utilizados em reações de substituição nucleofílica alifática são eficientemente transportados da fase aquosa (ou sólida) por catalisadores de transferência de fase (sais quaternários ou éteres coroa) e na fase orgânica encontram-se praticamente livres de capas de solvatação para atacar o substrato eletrofílico. Os ânions normalmente empregados nessas reações são cianeto, haletos, alcóxidos, fenóxidos, tiofenóxidos, carboxilatos, azida e tiocianato. O íon hidróxido normalmente não é utilizado na preparação de álcoois a partir de haletos, pois se encontra muito hidratado para se transferir para a fase orgânica. Isso requer uma elevada concentração de hidróxido, o que leva a problemas de degradação do catalisador; outro problema associado com a substituição de haletos por hidróxido é a reatividade do álcool formado. Imediatamente após sua formação o álcool é transformado em alcóxido, o qual se associa facilmente com o catalisador, levando à formação de éteres. Paralelamente, íons hidróxido formam produtos de eliminação ao reagirem com haletos de alquila¹⁰ (esquema 2).

Esquema 2



A velocidade de substituição dependerá também da natureza do substrato, seguindo a mesma ordem que a observada em reações de substituição SN₂ em sistema homogêneo, ou seja, substrato primário > primário ramificado > secundário > terciário, ciclohexílico. Com substratos terciários e ciclohexílicos o produto formado é, normalmente, o produto de eliminação. Com relação ao grupo de saída foi observada a seguinte ordem de reatividade: R-OSO₂CH₃ > R-Br > R-Cl. Iodetos e tosilatos, comumente utilizados em reações de substituição nucleofílicas em meio homogêneo, não são adequados para substituições nucleofílicas em condições de transferência de fase (CTF-LL), uma vez que os íons iodeto e tosilato inativam os sais de amônio. Finalmente, foi observado que as reações de substituição em condições de transferência de fase ocorrem com inversão de configuração, o que confirma que o mecanismo operante é o de substituição nucleofílica bimolecular.

O número de reações de substituição nucleofílica alifática ocorrendo em condições de transferência de fase (Eq. 1) descritas na literatura é enorme. A seguir mencionaremos algumas dessas reações apenas a título de ilustração (Tabela VIII). Para uma visão mais completa das mesmas sugerimos a consulta às referências 2, 4 e 5.

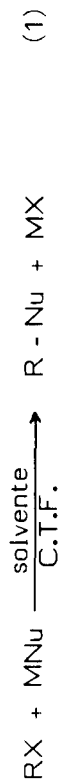
Reações de substituição nucleofílicas alifática e aromática em condições de transferência de fase, levando a sulfetos, selenetos e teluretos de aril alquila, dialquila e de diarila, foram amplamente investigados em nosso laboratório. Nos métodos por nós desenvolvidos, as espécies nucleofílicas foram geradas a partir dos dicalcogenetos correspondentes (sólidos ou líquidos pouco voláteis), o que evita o uso de tióis e selenóis (voláteis, tóxicos e malcheirosos), bem como de hidretos metálicos e solventes polares apróticos. Na Tabela IX encontram-se alguns compostos por nós preparados utilizando essa metodologia (Eq. 2).


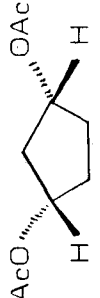
As reações da Tabela exemplificam algumas das observações feitas sobre a escolha do catalisador e condições de reação. Assim, quando a reação de íon fenilselenolato com um agente alquilante, catalisada por 2HT é efetuada em THF a refluxo, observamos a demetilação do catalisador pelo íon fenilselenolato, altamente nucleofílico. Para evitar esse problema foi necessário efetuar a reação a temperatura inferior à temperatura de refluxo do THF. Já com o ânion feniltiolato, em virtude de sua menor nucleofilicidade a demetilação não ocorre, mesmo à temperatura de refluxo do THF. Observamos também que os ânions vinilteluroolato e arilteluroolato reagem com agentes alquilantes a temperatura ambiente empregando-se 2HT ou CTAB como catalisador, ao passo que com butilteluroolato a reação de alquilação não ocorre, mesmo utilizando brometo de tetrabutilamônio como catalisador, pois o butilteluroolato, em virtude de sua elevada nucleofilicidade, desalquila rapidamente o catalisador, desativando-o.

B. Reações de Alquilação

Reações de alquilação de compostos que possuem hi-

TABELA VIII

Reações de substituição nucleofílica bimolecular em sistemas bifásicos²

RX	Catalisador	MNU	Produto	Rend. %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Br})\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^+\text{Br}^-$	KCN	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_5$	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	éter 18-coroa-6	KCN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	100
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Br}$	éter 18-coroa-6	KF	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{F}$	92
$(R)-2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{SCH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$	CL	$(+)-2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	83
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	sem catalisador	KI	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	4
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	éter dibenzo-18-coroa-6	KI	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	80
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	éter dibenzo-15-coroa-5	NaI	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	80
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	éter dicalohexil-18-coroa-6	KI	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{H}_2\text{SO}_4^-$	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	92
CH_2Cl_2	$\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{NaOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2$	90
$1\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}/\text{NaOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SC}_8\text{H}_{17}$	89
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$	$\text{C}_8\text{H}_{17}_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{Cl}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}/\text{NaOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$	87
	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$		75
$1\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1\text{-4-(COOH)C}_6\text{H}_4$	$\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	87

drogênios ácidos são classicamente efetuadas em meio homogêneo, consistindo na desprotonação do composto ácido por uma base forte não nucleofílica (geralmente de custo elevado), seguido por reações do ânion formado com um agente alquilante apropriado. Essas operações geralmente requerem condições anidras e atmosfera inerte. A técnica de transferência de fase permite que se efetuem reações de alquilação de nitrilas, fosfo-

atos, cetonas, aldeídos, ésteres, sulfonatos, etc, em meio aquoso e em frasco aberto empregando bases como carbonato de potássio ou hidróxido de sódio, sem que se observem reações colaterais que ocorreriam caso fossem utilizadas as condições clássicas.

A seguir apresentamos alguns exemplos representativos das reações mencionadas sob condições de transferência de fase (Tabela X).

TABELA IX

Chalcogenetos orgânicos preparados em condições de transferência de fase, partindo-se dos dichalcogenetos orgânicos correspondentes

$$\text{RYYR} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/C.T.F.}]{\text{Base/THF/R}^1\text{X}} \text{RYR}^1 \quad (2)$$

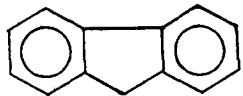
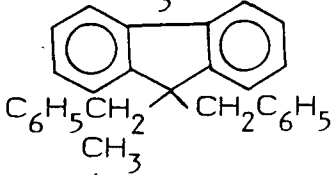
R ¹ X	RYYR	Catalisador ^a	Base	Produto	Rend. (%)	Temp/tempo (°C/h)	Ref.
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	(C ₆ H ₅ S) ₂	CTAB	NaOH	C ₆ H ₅ CH ₂ SC ₆ H ₅	72	70/2,5	13
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	(C ₆ H ₅ Se) ₂	2HT-75 ^b	NaOH	C ₆ H ₅ CH ₂ SeC ₆ H ₅	71	25/2,67	14
		1eq-2HT-75 ^b			65	50/0,3	
					67	t.a./0,02	
C ₄ H ₉ Br	(p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Te) ₂	2HT-75 ^b	NaOH	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ TeC ₄ H ₉	58	t.a./1,3	15
C ₄ H ₉ Br	(p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Te) ₂	2HT-75 ^b	NaOH/dióxido de tiouréia	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ TeC ₄ H ₉	91	t.a./4	18 ^a
C ₄ H ₉ Br	(C ₁₂ H ₂₅ Te) ₂	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ Br ⁻	NaOH/dióxido de tiouréia	não reage	—		
1-2-Cl-NO ₂ -C ₆ H ₄	(C ₆ H ₅ S) ₂	CTAB	NaOH/dióxido de tiouréia	1-2-NO ₂ (C ₆ H ₅ S)-C ₆ H ₄	95	70/4	16,18 ^a
1-2-Cl-NO ₂ -C ₆ H ₄	(C ₆ H ₅ Se) ₂	CTAB	NaOH/dióxido de tiouréia	1-2-NO ₂ (C ₆ H ₅ S)-C ₆ H ₄	95	70/4	16,18 ^a
C ₄ H ₉ Br	(CH ₂ =CHTe) ₂	2HT-75	NaOH/dióxido de tiouréia	CH ₂ =CHTeC ₄ H ₉	82	t.a./0,33	17

a) CTAB [C₁₆H₃₃(CH₃)₃N]⁺Br⁻

b) 2HT-75 - para ver composição consultar referência 18b.

TABELA X

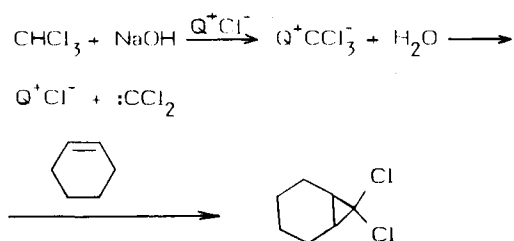
Reações de alquilações em condições de catálise por transferência de fase.

Substrato	Hal.de Alquila	Catalisador	Produto	Rend. (%)	Ref.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$	CH_3I	Bu_4NBr	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	80	19
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	R_4NBr		83	20
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	Bu_4NCl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	75	21
$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{-t-Bu})_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	R_4NX	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{-t-Bu})_2$	96	22
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	CH_3Cl	TEBA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	90	23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	TEBA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CN}$	80	24
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	R_4NX^-	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CN}$	94	25

C. Reações de eliminação.

As bases inorgânicas concentradas utilizadas em catálise por transferência de fase frequentemente provocam a formação de produtos de eliminação, juntamente com os produtos de substituição. As condições de reação podem ser controladas com a finalidade específica de formar produtos de eliminação α , β ou γ . Um exemplo típico de eliminação α é a formação de dihalocarbonos por reação de clorofórmio ou bromofórmio com bases (Esquema 3). A formação e as reações de di-halocarbonos serão discutidas posteriormente com maiores detalhes.

Esquema 3



A eliminação β ocorre normalmente em condições de transferência de fase, competindo com reações $\text{S}_{\text{N}}2$ em substratos que contenham carbono secundário, especialmente em derivados de ciclohexano. Na Tabela XI citamos alguns exemplos significativos de reações de eliminação em condições de transferência de fase. Salientamos que a eliminação de haletos, nestas condições, é um dos melhores métodos para obtenção de alquinos.

D. Reação de Wittig e Horner - Emmons

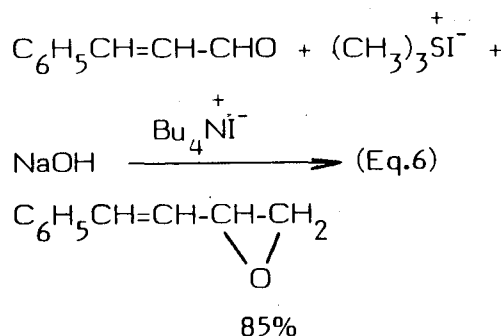
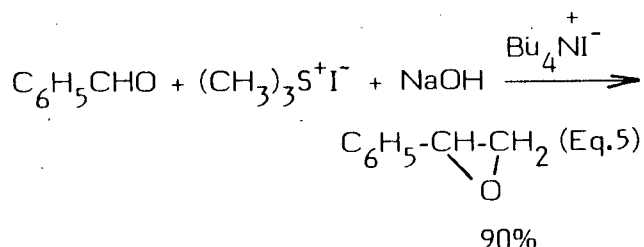
Foi observado que sistemas contendo hidróxido de sódio concentrado e solventes orgânicos, podem ser usados para efetuar reações de Wittig com sais de fosfônio não ativados³¹. Esta metodologia passou a ser utilizada devido a grande comodidade apresentada, substituindo as bases fortes como compostos organo-lítio, alcóxidos em solventes hidroxílicos ou em dimetil-sulfóxido e outros até então empregados. A presença de catalisadores de transferência de fase é dispensado, agindo, provavelmente, o próprio sal de fosfônio como catalisador.

Salientamos que este método limita-se a reações com aldeídos, não sendo possível com cetonas. A seguir apresentaremos alguns exemplos representativos de reações de Wittig, em condições de transferência de fase (Tabela XII).

Selenetos vinílicos são intermediários de grande potencial em síntese orgânica e foram preparados em nosso laboratório em condições de transferência de fase, via reação de Wittig ou Horner-Emmons, entre brometo de fenilselenometil-(trifenil)-fosfônio ou fenilselenometil-(dietil)-fosfonatos e aldeídos³³ (Eq. 3 e 4, Tabela XIII).

E. Reações de ilidas de enxofre

Iodeto de trimetilsulfônio não reage com benzaldeído em um sistema bifásico na ausência de catalisadores de transferência de fase³⁴. Porém, pela adição de 1-5 mol % de iodeto de tetrabutilamônio, o 2-fenil oxirano pode ser obtido com 90% de rendimento (Eq. 5). Cinaldeído reage de modo análogo (Eq. 6).

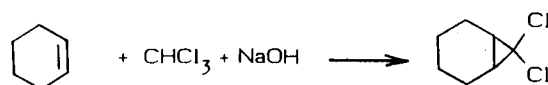


Cabe ressaltar ainda que a preparação de epóxidos óticamente ativos^{54,80} utilizando-se iodeto de trimetil sulfônio também foi investigada.

F. Preparação e reação de dihalocarbonos em condições de transferência de fase

A preparação de dihalocarbonos em condições de catálise por transferência de fase substituiu as metodologias clássicas, que utilizavam bases fortes como etóxido de sódio ou t-butoxido de potássio em solventes anidros. Estas reações processam-se na presença de um sal de amônio quaternário.

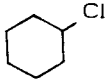

Um exemplo ilustrativo deste método é a adição de diclorocarbeno a ciclohexeno³⁵, mostrada na equação 7. Quando adicionamos clorofórmio a uma solução 25% de NaOH contendo ciclohexeno, o rendimento do dihalo-ciclopropano formado é 0,5%; porém, nas mesmas condições na presença de um catalisador de transferência de fase o rendimento passa a 60-70%.



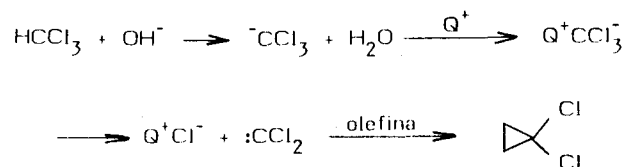
No mecanismo proposto para a dicloro-ciclopropanação³⁵ sob condições de catálise por transferência de fase o catalisador estabiliza o tricloro-carbânion formado e posteriormente libera o diclorocarbeno (Esquema 4).

TABELA XI

Reações de eliminação em condições de catálise por transferência de fase.

Substrato	Condições de reação	Produto	Rend. (%)	Ref.
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-$ 70°C, 2h, NaOH	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	100	26
	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-$ 70°C, 2h, NaOH		60	26
	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$			27
$2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-$ ou $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}^-$ 80°C, 48h, NaOH	$2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 1-Octeno 2-Octeno	16 25 59	28
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$ 120°C, 1h, NaOH	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	60	29
	140-150°C	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$	76	29
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}(\text{OEt})_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4^+\text{Br}^-$ Pentano/refluxo NaOH 50%, 2,3 h	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OEt})_2$	80	30
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4^+\text{Br}^-$ Pentano + CH_2Cl_2 /refluxo NaOH 50%, 4,5h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	75	30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4^+\text{Br}^-$ Pentano/refluxo NaOH 50%, 6,4h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	87	30
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4^+\text{Br}^-$ Pentano/refluxo NaOH 50%, 7,8h	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-H}$	77	30
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OEt})_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4^+\text{Br}^-$ Pentano/refluxo NaOH 50%, 9h	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OEt})_2$	70	30

Esquema 4



Sais de trialquilsulfônio agem como excelentes catalisadores para dicloro-ciclopropanação³⁶, porém o cloreto de trietilbenzil amônio (TEBA) tem sido o mais usado.

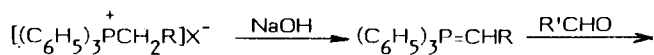
Esta metodologia não é restrita apenas a produção de dihalocarbonos, tendo sido utilizada para gerar outros tipos de carbenos, conforme mostrado na Tabela XIV.

G. Reações de oxidação em condições de transferência de fase

Os oxidantes inorgânicos aniônicos mais comumente utilizados em síntese orgânica demonstram alta reatividade, no entanto apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos apolares.

TABELA XII

Preparação de ofelinas via reações de Wittig em condições de transferência de fase



RCH=CHR'


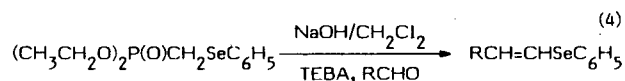
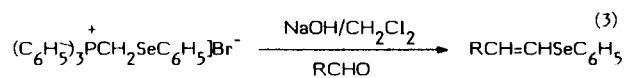

R'	R	Rendimento R'CH=CHR	Ref.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	80%	28
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	69%	28
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	72%	28
m-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	80%	28
C ₆ H ₅ CH=CH	CH ₃	68%	29
C ₆ H ₅ CH=CH	CH ₃ CH ₂	51%	28
	C ₆ H ₅ CH ₂	60%	29

TABELA XIII

Preparação de selenetos vinílicos em condições de transferência de fase^{3,3}



Comp. Carbonílico	Tempo de Reação(h)	Temperatura (°C)	Rend. (%)
C ₆ H ₅ CHO	1,00	t.a.	75 ^a
	2,33	t.a.	63 ^b
	2,33	60	63 ^b
4-CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	1,00	t.a.	56 ^a
4-O ₂ NC ₆ H ₄ CHO	1,00	t.a.	77 ^a
CH ₃ CH ₂ CHO	1,00	t.a.	70 ^a
n-C ₅ H ₁₁ CHO	1,00	t.a.	40 ^a
	3,00	t.a.	não reage
	3,00	60	não reage

a) Reação de Wittig (Eq.3)

b) Reação de Horner-Emmons (Eq.4).

Esses oxidantes podem ser solubilizados em solventes orgânicos, utilizando-se catalisadores de transferência de fase. O uso dessas condições em reações de oxidação apresenta vantagens sobre os métodos clássicos, específicas, para cada oxidante⁵². A seguir discutiremos o uso de alguns oxidantes utilizados em condições de transferência de fase.

Permanganato de Potássio

Permanganato de potássio é um exemplo de oxidante que ao se unir a éteres coroa ou cátions quaternários, pode ser transferido para um solvente como o benzeno, em sistemas líquido-líquido^{1,46} e sólido-líquido⁴⁷. Estes sistemas possibilitam a oxidação de olefinas, álcoois e alquil-benzenos para ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos ou glicóis. Estas reações são normalmente exotérmicas e sensíveis ao pH da fase aquosa. Por exemplo, as olefinas são convertidas para glicóis em pH neutro ou para ácidos carboxílicos quando a solução de KMnO₄ se encontra em meio fortemente básico.^{53,54} Veja exemplos na Tabela XV.

Cromato de Potássio

Álcoois benzílicos e alílicos são oxidados para aldeídos e cetonas por cromato de potássio em condições de catálise por transferência de fase, utilizando-se quantidades estequiométricas de oxidante.^{58,5} Como no caso do permanganato de potássio, a reação é controlada pelo pH da fase aquosa. A oxidação seletiva de álcoois primários para aldeídos é um exemplo. Utilizando-se essa técnica evita-se a formação de ácidos carboxílicos e ésteres.³

Sob condições homogêneas o dicromato de bis-tetra-butilamônio oxida quantitativamente álcoois, haletos primários ativados e brometos de alquila secundários para os compostos carbonílicos correspondentes.⁶⁰ Veja exemplos na Tabela XV.

Hipoclorito de Sódio

Este oxidante apresenta custo reduzido e tem sido utilizado em condições de catálise por transferência de fase na conversão de álcoois benzílicos e aldeídos e cetonas. Aminas primárias, α-monosubstituídas e α, α' disubstituídas são oxidadas, nas mesmas condições a nitrilas, aldeídos e cetonas respectivamente.²⁶ Isocianatos alifáticos foram preparados via reação de Hoffmann a partir de amidas, utilizando hipoclorito de sódio em um sistema bifásico.⁶³ Veja exemplos na Tabela XV.

Tetróxido de Ósmio e Rutênio

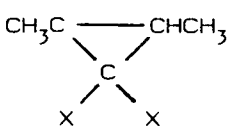
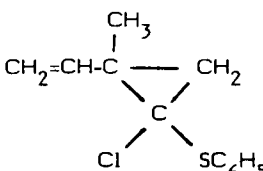
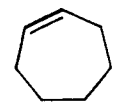
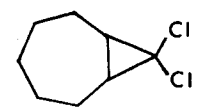
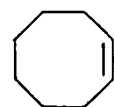
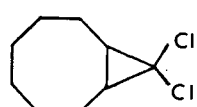
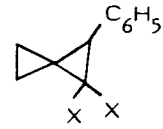
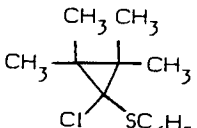
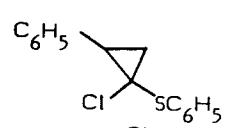
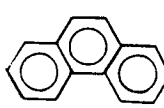
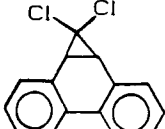
Um grande número de oxidações tem sido realizado utilizando-se OsO₄ e RuO₄, embora estes oxidantes apresentem elevado custo e toxicidade. A técnica de usar quantidades catalíticas de sais de ósmio e rutênio em presença de oxidantes de baixo custo, capazes de le-

var estes elementos à seus estados de oxidação mais elevado é bem conhecida,^{64,65} e a solubilidade destes tetróxidos em solventes orgânicos de baixa polaridade possibilitam seu uso em condições de catálise por transferência de fase, proporcionando um método extremamente vantajoso.

Nestas condições, olefinas em presença de quantidades catalíticas de sais de ósmio são convertidas principalmente em aldeídos. Em condições semelhantes os sais de rutênio fornecem ácidos carboxílicos em rendimentos quantitativos.^{66,67} A utilidade destas reações pode ser ilustrada pela oxidação de olefinas (Eq. 8 - Tabela XV).

TABELA XIV

Reações de carbenos em condições de catálise por transferência de fase.

Olefinas	Reagente	Catlisador	Produto	Rend. (%)	Ref.
$(CH_3)_2C=CHCH_3$	$CHBr_3$ $CHCl_2$	$Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$	 X = Br X = Cl, F	81 71	35,37, 38,39, 40
$CH_2=CH-\overset{CH_3}{C}=CH_2$	$C_6H_5SCHCl_2$	$Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$		51	41
	$CHCl_3$	$CH_3N^+(C_{10}H_{21})_3Cl^-$ $Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$		70 72	01,42
	Cl_3CCO_2Na	$(C_7H_{15})_4N^+Br^-$		73	43,44
$\triangle=C-CHC_6H_5$	$CHCl_3$ $CHBr_3$	$Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$ $Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$	 X = Cl X = Br	75 50	45
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	$CH_3SCH_2Cl_2$	$Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$		48	46
$C_6H_5CH=CH_2$	$C_6H_5SCHCl_2$	$Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$		64	47,48
	$CHCl_3$	$Et_3N^+CH_2C_6H_5Cl^-$		79	49,50

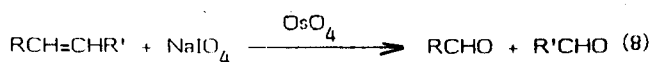




TABELA XV

Reações de oxidação em condições de catálise por transferência de fase⁵²

Substratos	Produto	Catalisador e Condições ^a	Rend. (%)
R-CH=CH ₂	RCOOH	Q ⁺ X ⁻ /KMnO ₄ /LL	81-91
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	EC/KMnO ₄ /SL	100
PhCH=CHPh	PhCOOH	Q ⁺ X ⁻ /KMnO ₄ /LL	95
RCH=CHR'	RCHOHCHOHR'	Q ⁺ X ⁻ /KMnO ₄ , NaOH/LL	40-80
RC≡CH	RCOOH	Q ⁺ X ⁻ /KMnO ₄ /SL	61-90
ArMe	ArCOOH	EC/KMnO ₄ /SL	78-100
PhCH ₂ CN	PhCOOH	Q ⁺ X ⁻ /KMnO ₄ /LL	86
RCH ₂ OH (R = álquil, aril)	RCHO	Q ⁺ X ⁻ /K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₂ SO ₄ /LL	78-98
ArCH ₂ OH	ArCHO	Q ⁺ X ⁻ /NaOCl/LL	47-100
RR'CH=NH ₂	RR'CO	Q ⁺ X ⁻ /NaOCl/LL	84-98
RCH ₂ NH ₂	RCN	Q ⁺ X ⁻ /NaOCl/LL	60-76
PhCOCH=CHAr	PhCO  Ar	Q ⁺ X ⁻ /NaOCl/LL	66-100
RCONH ₂	RNCO	Q ⁺ X ⁻ /NaOCl/LL	16-87
n-C ₆ H ₁₃ CH=CH ₂	n-C ₆ H ₁₃ CHO (RCO ₂ H 13%)	Q ⁺ X ⁻ /OsO ₄ cat., H ₅ IO ₆	73
n-C ₆ H ₁₃ CH=CH ₂	n-C ₆ H ₁₃ CO ₂ H	Q ⁺ X ⁻ /RuO ₄ cat., H ₅ IO ₆	94

a) Q⁺X⁻ = sais quaternários; E.C. = éter coroa; LL = C.T.F. líquido-líquido (sistema de duas fases - aquosa/orgânica); SL = C.T.F. sólido-líquido.

Periodato de sódio apresenta interesse particular por formar inicialmente 1,2 dióis seguido de oxidação para aldeídos. Embora a reação origine aldeídos ou cetonas com bons rendimentos, estes diminuem bastante quando a olefina não é micível em água e necessita o uso de solventes orgânicos (geralmente dioxano).

Outros Oxidantes

Peróxido de hidrogênio em alguns casos tem sido utilizado em condições de catálise por transferência de fase, porém alguns autores discutem a hipótese de que este oxidante é transferido para a fase orgânica como um solvatante associado ao catalisador e não na forma aniônica como HO₂⁻. Peróxido de hidrogênio é utilizado como oxidante de co-catalisadores como já mencionamos no uso de tetróxido de ósmio e rutênio.

Carbânions, quando gerados em condições de transferência de fase podem ser oxidados pelo ar produzindo os compostos carbonílicos ou aromáticos correspondentes.^{68,6}

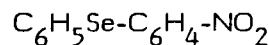
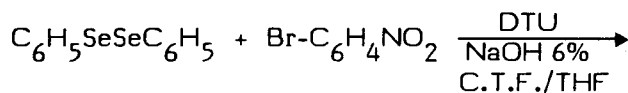
H. Reações de redução em condições de catálise por transferência de fase

Hidreto de boro e sódio tem sido utilizado em reduções sob condições de catálise por transferência de fase devido a sua estabilidade em presença de água, porém outros agentes redutores como o hidreto de alumínio e lítio também podem ser utilizados, mas em condições anidras e complexados com criptatos.⁷⁰⁻⁷³

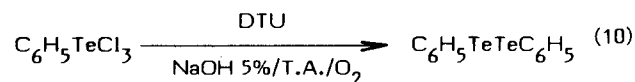
O NaBH₄ tem despertado interesse em reduções de compostos carbonílicos para álcoois em condições de catálise por transferência de fase, principalmente quando o catalisador utilizado apresenta um grupo hidróxi em posição β ao centro catiônico em uma das cadeias ligadas ao nitrogênio possibilitando a indução de quiralidade no álcool formado.^{64,65} Este assunto será discutido posteriormente.

Além de hidretos, outros agentes redutores são utilizados em condições de catálise por transferência de fase como por exemplo:

- Fe(CO)₁₂: reduz nitrobenzenos para anilinas⁴³;
- K₃[Co(CN)₅H]: hidrogena seletivamente dienos conjugados nas posições 1 e 4⁵²;
- H₂NC(=NH)SO₂ (dióxido de tiouréia-DTU): ácido amino-imino-metano sulfínico foi utilizado na redução de dissulfetos para tióis⁷⁶, de sulfiliminas e sulfóxidos para sulfetos^{76,77} e atualmente estamos desenvolvendo várias aplicações deste agente redutor em condições de catálise por transferência de fase na clivagem de dicalcogenetos^{16,17,18}, para preparação de sulfetos, selenetos e teluretos. Os resultados obtidos são excelentes (ver Tabela IX). Ao mesmo tempo foi observada alta seletividade na clivagem dos dicalcogenetos sendo que a aplicação desta metodologia,¹⁸ permite a funcionalização de haletos nitrados, sem que ocorra formação de produtos de redução dos grupos nitro (Eq. 9).



Pretendemos estender a aplicação do ácido amino-imino-metano sulfínico como redutor a outros sistemas, como por exemplo em reduções de tricloreto de aril-telúrico para diteluretos de diarila. O sucesso desta transformação foi demonstrado em testes preliminares (Eq. 10).



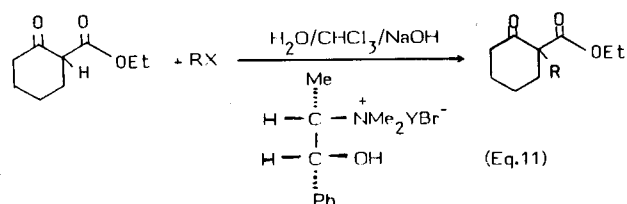
O dióxido de tiouréia é facilmente preparado pela oxidação da tiouréia com peróxido de hidrogênio⁷⁸ ou pode ser adquirido comercialmente. O DTU é estável e apre-

senta um custo bastante reduzido em relação aos demais redutores comumente encontrados em laboratório, o que explica nosso interesse pelo mesmo como agente redutor.

I. Catálise por transferência de fase em síntese assimétrica

Aplicação de catálise por transferência de fase em síntese assimétrica apresenta um número reduzido de exemplos. Porém a idéia de utilizar pequenas quantidades de um sal de amônio quaternário quiral como catalisador de transferência de fase, para induzir quiralidade em substratos orgânicos, está sendo explorada em diversos tipos de reações.

Um exemplo publicado foi a alquilação de β -cetoesteres⁷⁹ utilizando quantidades catalíticas de (-) brometo de N-benzil-N-metilefedrinio (Eq. 11): O excesso enantiomérico obtido foi estimado em 5 a 6%.



Y = $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ou CH_3

R = $-\text{Me}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

A presença do grupo OH em posição β ao nitrogênio quaternário é fundamental para que ocorra indução de quiralidade. Muitos autores tem descrito a indução assimétrica através destes catalisadores de transferência de fase. Entre os estudos publicados podemos citar: reações de redução (e.e. 13,7%)^{75,80}, reação de chalconas com nitrometano (e.e. 26,2%)^{81,82}, epoxidação de chalconas com H_2O_2 (e.e. 54%)⁸³, redução de cetonas (e.e. 32%)⁸⁰, condensação de Darzens (e.e. 23%)⁸⁴, além de outros.

Entretanto alguns destes resultados tem sido questionados, pois pequenas quantidades de resíduo gerado pela decomposição destes catalisadores que permanecem nos produtos destas reações podem simular inclusão óptica^{85,86}. Os sais derivados da efedrina de compõem-se facilmente originando epóxidos opticamente ativos (11b) com alta rotação específica ($[\alpha]_d + 117,6\%$)^{87a}. Todavia, o caráter promissor destas reações é aparente pelos resultados publicados em situações isoladas^{87b}.

CONCLUSÃO

Esperamos que este artigo tenha dado uma visão geral sobre a técnica da catálise por transferência de fase, a qual tem encontrado aplicação nos mais variados campos da química, muitos dos quais não foram mencionados aqui. Como o trabalho não pretende ser uma revisão exaustiva do tema, recomendamos a consulta às referências 1, 2, 4, 5a, 52, àqueles que desejam maiores detalhes sobre os tópicos aqui abordados. Além dessas

referências gerais vários outros artigos mais específicos ou menos abrangentes sobre o tema foram publicados⁸⁸⁻¹⁰¹.

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- Starks, C.M.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1971) 93, 195.
- a. Starks, C.M.; Liotta, C.; "Phase Transfer Catalysis — Principles and Techniques", Academic Press, New York (1978).
- b. Starks, C.M.; "Phase Transfer Catalysis", ACS Symposium Series n° 326, Washington (1987).
- c. March, Jerry; "Advanced Organic Chemistry" 3rd Ed., Wiley Interscience (1985), Ref. 346 pág. 320 do livro.
- Bawa, B.; *J. Indian Chem. Soc.* (1926) 3, 101.
- Keller, W.E.; "Compendium of Phase Transfer Reactions and Related Synthetic Methods, Listed According to type of Compound Formed", Fluka Ag. CH-9470 Buchs (1979).
- a. Dehmlov, E.V.; Dehmlov, S.S.; "Phase Transfer Catalysis", 2nd Ed., Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- b. Dou, H.J.M.; Gallo, R.; Hassanelly, P.; Metzger, J.; *J. Org. Chem.* (1977) 42, 4275.
- Gibson, N.A.; Weatherburn, D.C.; *Anal. Chim. Acta.* (1972) 58, 160.
- Herriot, A.W.; Picker, D.; *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 97, 2345.
- Goerdeler, J.; "Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)" vol. 11, Parte 2, Georg Thieme Verlag. Stuttgart (1958).
- a. Bradshaw, J.S.; Stott, P.E.; *Tetrahedron* (1980) 36, 461.
- b. Ouchi, M.; Ione, Y.; Kuzaki, T.; Hakushi, T.; *J. Org. Chem.* (1984) 49, 1408, e referências citadas.
- Herriot, A.W.; Picker, D.; *Tetrahedron Lett.* (1972) 4521.
- Menger, F.M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1970) 92, 5965.
- Starks, C.M.; Owena, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973) 95, 3613.
- Ferreira, J.T.B.; Comasseto, J.V.; Braga, A.L.; *Synthetic Commun.* (1982) 12, 595.
- Comasseto, J.V.; Ferreira, J.T.B.; Brandt, C.A.; Petragnani, N.; *J. Organometal. Chem.*, (1986) 308, 211.
- Comasseto, J.V.; Ferreira, J.T.B.; Fontanillas Val, J.A.; *J. Organometal. Chem.* (1984) 277, 261.
- Comasseto, J.V.; Ferreira, J.T.B.; Simonelli, F.; *Synthetic Commun.* (1986) 16, 1355.
- Dabdoub, M.J.; Dabdoub, V.B.; Comasseto, J.V.; Petragnani, N.; *J. Organometal.*, (1986) 308, 211.
- a. Comasseto, J.V.; Ferreira, J.T.B.; Lang, E.S.; Simonelli, F.; Correa, V.; *J. Organometal. Chem.* (1987).

- Simomelli, F.; Correa, V.; Submetido para publicação.
- b. Cuccovia, I.M.; Aleixo, R.M.V.; Mörtara, R.A.; Berci Filho, P.; Bonilha, J.B.S.; Quina, F.H.; Chaimovich, H.; *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3065.
- ¹⁹ Makosza, M.; Bialecka, E.; Ludwickow, M.; *Tetrahedron Lett.* (1972) 2391
- ²⁰ Makosza, M.; *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* (1967) 15, 165; C.A. (1967) 67, 64085.
- ²¹ Dietl, H.; Brannock, K.C.; *Tetrahedron Lett.* (1973) 1273.
- ²² Jonczyk, A.; Ludiwikow, M.; Makosza, M.; *Rocz. Chem.*, (1973) 47, 89.
- ²³ Małosza, M.; Serafin, B.; *Rocz. Chem.* (1965) 35, 1595; C.A. (1966) 64, 17475.
- ²⁴ Macosza, M.; Bialecka, E.; Ludwickow, M.; *Tetrahedron Lett.* (1971) 2391.
- ²⁵ Blanchard, J.; Collingnou, N.; Savignac, P.; Normant, N.; *Synthesis* (1975) 655.
- ²⁶ Referência 2a, pág. 332.
- ²⁷ Freedman, H.H.; Dubois, R.A.; *Tetrahedron Lett.* (1975) 3251.
- ²⁸ Herriott, A.W.; Picker, D.; *Tetrahedron Lett.* (1976) 4251.
- ²⁹ Shostakovskii, S.M.; Kozyrev, V.G.; Il'ina, G.I.; Bannikova, V.B.; *Zhur. Prikl. Khim* (1977) 50, 463.
- ³⁰ Gorgues, A.; Le Coq, A.; *Tetrahedron Lett.* (1976) 4723.
- ³¹ Märkl, G.; Merz, A.; *Synthesis* (1975) 295.
- ³² Tagaki, W.; Inone, I.; Yano, Y.; Okonogi, T.; *Tetrahedron Lett.* (1974) 2587.
- ³³ Comasseto, J.V.; Brandt, C.A.; *J. Chem. Research (S)* (1982) 56.
- ³⁴ Merz, A.; Märkl, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1973) 12, 845.
- ³⁵ Makosza, M.; Wawrzyniewicz, M.; *Tetrahedron Lett.* (1969) 4659.
- ³⁶ Brugge, P.A.; Urbams, E.W.; (to Schell Oil Co.) U.S. Patent (1975) 3, 9, 7, 667.
- ³⁷ Chan, L.V.; Schlosser, M.; *Synthesis* (1973) 112.
- ³⁸ Schlosser, M.; Chan, L.V.; *Helv. Chim. Acta* (1975) 58, 2595.
- ³⁹ Makosza, M.; Fedorunski, M.; *Synthesis* (1973) 305.
- ⁴⁰ Makosza, M.; Fedorynski, M.; *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* (1971) 19, 105; C.A. (1971) 75, 19745.
- ⁴¹ Makosza, M.; Bialecka, E.B.; *Tetrahedron Lett.* (1971) 4517.
- ⁴² Stark, C.M.; Napier, D.R.; (to Continental Oil Company), Australian Patent 35, 151/68; Netherlands Appl. (Publ.) 6.804, 678 (1968); Frech Patent 1, 573, 164 (1969); British Patent 1, 227, 144 (1971); Austrian Patent 1, 227, 144 (1971).
- ⁴³ Alper, H.; Roches, Des D. e Abbayes, Des H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1977), 16, 41. Abbayes, Des H. e Alper H.; *J. Am. Chem. Soc.* (1977) 99, 98.
- ⁴⁴ Guillaumet, G.; Mordenti, L.; Cuabere, P.; *J. Organometal. Chem.* (1975) 102, 353.
- ⁴⁵ Dunkelblum, H.; Singer, B.; *Synthesis*, (1975) 323.
- ⁴⁶ Moss, R.A.; Pilkrewicz, F.G.; *Synthesis*, (1973) 209.
- ⁴⁷ Boche, G.; Schneider, D.R.; *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4247.
- ⁴⁸ Makosza, M.; Kacprowicz, A.; *Rocz. Chem.* (1974) 48, 2129.
- ⁴⁹ Joshi, G.C.; Singh, N.; Pande, L.M.; *Tetrahedron Lett.* (1972) 1461.
- ⁵⁰ Joshi, G.C.; Singh, N.; Pande, L.M.; *Synthesis* (1972) 317.
- ⁵¹ Hensling, K.O.; Weyerstahl, P.; *Chem. Ber.* (1975) 108, 2803.
- ⁵² Montanari, F.; Landini, D.; Rolla, F.; *Topics Current Chem.* (1982) 101, 147.
- ⁵³ Weber, W.P.; Schephed, J.P.; *Tetrahedron Lett.* (1972) 4907.
- ⁵⁴ Okimoto, T.; Swern, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1977) 54, 867 A.
- ⁵⁵ Gibson, N.A.; Hosning, J.W.; *Aust. J. Chem.* (1965) 18, 123.
- ⁵⁶ Sam, D.J.; Simmons, H.E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1972) 94, 4024.
- ⁵⁷ Dou, H.J.M.; Komeili-Zadeh, H.; Crozet, C.; *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.* (1977) 284, 685.
- ⁵⁸ Pletcher, D.; Tait, S.J.D.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1979), 788.
- ⁵⁹ Landini, D.; Montanari, F.; Rolla, F.; *Synthesis*, (1979) 134.
- ⁶⁰ Landini, D.; Rolla, F.; *Chem. Ind. (London)*, (1980) 213.
- ⁶¹ Rogne, O.; *J. Chem. Soc. B*, (1970) 727.
- ⁶² Lee, G.A.; Freedman, H.H.; *Tetrahedron Lett.* (1976) 1641.
- ⁶³ Sy, A.D.; Raksis, J.W.; *Tetrahedron Lett.* (1980) 2223.
- ⁶⁴ Rylander, P.N.; *Organic Synthesis with noble metal catalysis*, 121-244-New York, Academic Press (1973).
- ⁶⁵ Lee, D.G.; Van den Engh, M.; "The oxidation of organic compounds by ruthenium tetroxide". In: "Oxidation in Organic Chemistry"; Trahanovsky, W.S. (ed.) Academic Press, New York (1973), p. 177-227.
- ⁶⁶ Starks, C.M.; Napier, D.R.; S. African Patent 7.101.495 (1971). Brit. Patent. 1.324.763 (1973); Chem. Abstr. 76.153.191 (1972).
- ⁶⁷ Starks, C.M.; Washecheck, P.H.; U.S. Patent 3.547.962 (1970); Chem. Abstr. 74.140.895 (1971).
- ⁶⁸ Dietrich, B.; Lehn, J.M.; *Tetrahedron Lett.* (1973) 1225.
- ⁶⁹ Almeri, E.; Bottaccio, G.; Carletti, V.; *Tetrahedron Lett.* (1977) 2117.
- ⁷⁰ Pierre, J.L.; Handel, H.; *Tetrahedron Lett.* (1974) 2317.
- ⁷¹ Pierre, J.L.; Handel, H.; Perraud, R.; *Tetrahedron* (1975) 31, 2795.

- ⁷² Handel, H.; Pierre, J.L.; *Tetrahedron* (1975) **31**, 2799.
- ⁷³ Lonpy, A.; Seyden-Penne, J.; Tchonbar, B.; *Tetrahedron Lett.* (1976) 1677.
- ⁷⁴ Colonna, S.; Fornasier, R.; *Synthesis*, (1971) 531.
- ⁷⁵ Balcells, J.; Colonna, S.; Fornasier, R.; *Synthesis* (1976) 266.
- ⁷⁶ Borgogno, G.; Colonna, S.; Fornasier, R.; *Synthesis* (1975) 529.
- ⁷⁷ Drabowicz, J.; Mikolajczyk, M.; *Synthesis* (1978) 542.
- ⁷⁸ Böeseken, J.; *Rec. Trav. Chim.* (1948) **67**, 603.
- ⁷⁹ Fiaud, J.C.; *Tetrahedron Lett.* (1975) 3495.
- ⁸⁰ Colonna, S.; Fornasier, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1978) 371.
- ⁸¹ Colonna, S.; Hemstra, H.; Wynberg, H.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 238.
- ⁸² Colonna, S.; Re, A.; Wynberg, H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1981) 547.
- ⁸³ Wynberg, H.; Greijdanus, G.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 427.
- ⁸⁴ Colonna, S.; Fornasier, R.; Pfeiffer, V.P.; *J. Chem.*
- ⁸⁵ Dehmlow, E.W.; Singh, P.; Heider, J.; *J. Chem. Res.* (1981) 292 (S).
- ⁸⁶ Dehmlow, E.W.; Lissel, M.; Heider, J.; *Tetrahedron* (1977) **33**, 363.
- ⁸⁷ a. Witkop, B. Foltz, C.M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1957) **79**, 197.
b. Bhattacharya, A. e col.; *Angew. Chem. Int. Engl.* (1986) **25**, 476.
- ⁸⁸ Pedersen, C.J.; Frensdorff, H.K.; *Angew. Chem.* (1972) **84**, 16.
- ⁸⁹ Pedersen, C.J.; Frensdorff, H.K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* (1972) **11**, 16.
- ⁹⁰ Dockx, J.; *Synthesis*, (1973) 441.
- ⁹¹ Dehmlow, E.V.; *Angew. Chem. Int. Ed.* (1974) 13.
- ⁹² Christensen, J.J.; Eatough, D.J.; Izatt, R.M.; *Chem. Rev.* **74**, 351.
- ⁹³ Jones, A.; *Aldrichimica Acta* (1976) **9**, 35.
- ⁹⁴ Gokel, G.W.; Durst, H.D.; *Aldrichimica Acta* (1976) **9**, 3.
- ⁹⁵ Gokel, G.W.; Durst, H.D.; *Synthesis* (1976) 168.
- ⁹⁶ Gokel, G.W.; Weber, W.P.; *J. Chem. Education* (1978) **55**, 350 e 429.
- ⁹⁷ Vögtle, F.; Weber, E.; Elben, U.; *Kontakte* (1979) 3.
- ⁹⁸ Sjöberg, K.; *Aldrichimica Acta* (1980) **13**, 55.
- ⁹⁹ Montanari, F.; *Cronache di Chimica*, (1982) 3.
- ¹⁰⁰ Weber, E.; *Kontakte* (1983) 38.
- ¹⁰¹ Weber, E. *Kontakte* (1984) 26.

NOTA TÉCNICA

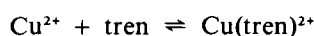
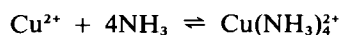
LEND'S FUNCTION: A PRACTICAL APPROACH FOR COMPARING COMPLEX IONS STABILITY

Douglas W. Franco

Departamento de Química e Física Molecular de São Carlos-USP C. Postal 369; 13.560-São Carlos (SP)

Recebido em 21/10/87

Agtenderbos (1) and Beech (2) pointed out the deceiving manner in which textbooks frequently compare equilibrium constant data for reactions of the type:



where tren is tri-(2-aminoethyl) amine and whose overall stability constants are:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12.7} \text{mol}^{-4} \text{l}^4$$

and

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{tren})^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{tren}]} = 10^{18.8} \text{mol}^{-1} \text{l}$$

respectively.

Comparison between these numerical values leads to results lacking physical meaning since ligands of different denticity are involved, (1 for NH₃ and 4 for tren). If stability constant data are expressed in mol/ml units, the new values for β_4 and β_1 will be $10^{24.7} \text{mol}^{-4} \text{ml}^4$ and $10^{21.8} \text{mol}^{-1} \text{ml}$, respectively, showing an inversion of magnitude (1,2). This inconvenience due to the equili-