

**NITRAÇÃO AROMÁTICA: SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA OU REAÇÃO COM TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS?****Sheila Pressentin Cardoso**

Escola Técnica Federal de Química, UnED, Físico-Química, Rua Lúcio Tavares, 1045, 26530-060 Nilópolis - RJ

**José Walkimar de Mesquita Carneiro**

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150 Niterói - RJ

Recebido em 5/4/00; aceito em 23/10/00

AROMATIC NITRATION: ELECTROPHILIC SUBSTITUTION OR REACTION WITH ELECTRON TRANSFER? Aromatic nitration is one of the most relevant class of reactions in organic chemistry. It has been intensively studied by both experimental, including works in the condensed as well as in the gas phase, and theoretical procedures. However, the published results do not seem to converge to an unique mechanism. Electrophilic substitution and electron transfer, in an exclusive way, are both proposed as the main mechanism for the reaction. We review these proposals and discuss the most recent findings.

Keywords: aromatic nitration; electrophilic substitution; electron transfer.

**INTRODUÇÃO**

As reações de substituição eletrofílica aromática formam uma classe que está entre as mais amplamente estudadas em toda a química. Estas reações são caracterizadas pela adição de um eletrófilo ao anel aromático, com posterior eliminação de um próton, levando ao produto substituído<sup>1</sup>. Dentre as reações de substituição eletrofílica aromática, destaca-se a reação de nitração, cujo mecanismo serve de modelo para as demais reações deste grupo. A nitração aromática é vastamente abordada na literatura<sup>2</sup>, tanto sob o aspecto experimental quanto sob o ponto de vista teórico. O estudo do mecanismo desta reação desempenhou um papel fundamental na formulação de alguns princípios básicos em físico-química orgânica, tais como a relação entre ativação/desativação, seletividade, orientação e a descrição das reações orgânicas em termos de movimento de elétrons<sup>1,2</sup>.

Tanto os compostos aromáticos quanto os compostos alifáticos podem ser nitrados. Nitração de compostos alifáticos forma produtos que são usados principalmente como solventes ou como intermediários importantes em síntese orgânica; no caso dos compostos aromáticos, os produtos obtidos são usados como matéria prima para síntese de plásticos, fármacos, explosivos, inseticidas, tintas, polímeros, etc<sup>2,3</sup>.

O mecanismo comumente aceito para a nitração de compostos aromáticos é o de substituição eletrofílica, enquanto para os compostos alifáticos o mecanismo mais comum é o de nitração via radicais livres<sup>2-4</sup>. A nitração do anel aromático desativa o anel, dificultando novas nitrações, em uma reação que é irreversível e cujos produtos são facilmente separados e analisados. A reação de nitração geralmente ocorre sem isomerização, o que permite identificar as proporções entre os isômeros *orto*, *meta* e *para* formados. Estes aspectos simplificam o estudo experimental desta reação.

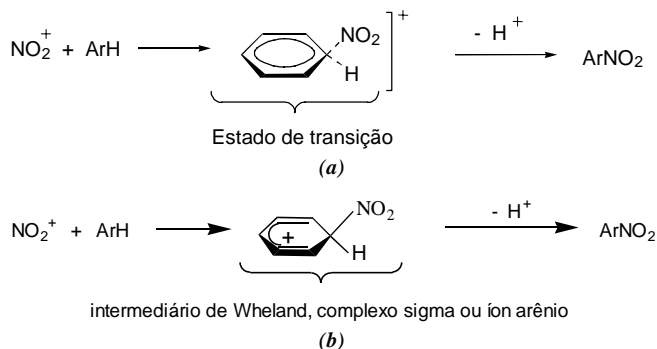
O método mais comum para a nitração aromática é através da reação entre um substrato aromático e o ácido nítrico em vários meios: ácido, orgânico ou aquoso<sup>1-4</sup>. Em qualquer destes meios parece indiscutível a participação do íon  $\text{NO}_2^+$  como principal agente nitrante. O primeiro pesquisador a propor o

cátion  $\text{NO}_2^+$  (íon nitrônio) como agente nitrante foi Euler<sup>5</sup> em 1903, muito embora a existência do íon  $\text{NO}_2^+$  tenha sido demonstrada de forma conclusiva<sup>6</sup> apenas em 1946. Estudos posteriores mostraram que, embora a expressão da velocidade possa assumir diferentes formas em função das condições reacionais, em todos os casos a reação se processa com participação do íon nitrônio<sup>7</sup>.

Os livros didáticos normalmente analisam a reação de nitração eletrofílica aromática enfocando o mecanismo proposto por Ingold<sup>8</sup>. Entretanto, encontra-se na literatura uma série de variantes deste mecanismo, com aspectos que são importantes para a compreensão do mecanismo a nível molecular e que não são apresentados de forma detalhada nos livros textos usuais<sup>4,7,9</sup>. Apesar do contínuo interesse neste tema não se encontra na literatura recente um texto conciso que o considere sob diferentes aspectos. O objetivo deste trabalho é rever o mecanismo da nitração eletrofílica aromática, abordando-o principalmente sob o ponto de vista físico-químico. Para tanto, fazemos uma revisão das diferentes propostas mecanísticas que são encontradas na literatura, as quais foram elaboradas principalmente a partir de resultados obtidos de experimentos realizados em fase condensada. Em seguida são discutidos alguns trabalhos que apresentam resultados obtidos de experimentos em fase gasosa e resultados provenientes de cálculos teóricos a nível semi-empírico e *ab initio*. Com isto esperamos despertar a atenção para o fato de que mesmo uma reação tradicionalmente citada como mecanisticamente bem conhecida, apresenta controvérsias acerca do mecanismo que ainda não estão completamente resolvidas.

**O MECANISMO DE INGOLD-HUGHES**

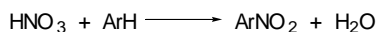
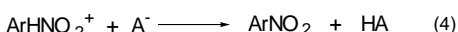
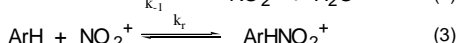
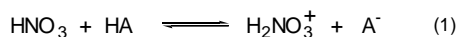
O primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração eletrofílica aromática previa a substituição direta de um átomo de hidrogênio do anel aromático pelo íon nitrônio<sup>10</sup>, com um único estado de transição, conforme representado na Figura 1a. Neste mecanismo a formação da ligação eletrófilo-anel aromático ocorreria simultaneamente ao rompimento da ligação C-H. A hipótese de que a aromaticidade do sistema não seria perturbada durante a reação era um dos fatos que sustentavam esta proposta<sup>10</sup>.



**Figura 1.** a) Primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração eletrofílica aromática; b) Mecanismo alternativo para a nitração eletrofílica aromática, passando pelo intermediário de Wheland, complexo sigma ou íon arênio.

Por este mecanismo dever-se-ia esperar um efeito isotópico primário na nitração de substratos deutero, visto que o estado de transição envolveria quebra da ligação entre o anel aromático e o hidrogênio (ou deutério). Em 1950 Melander mostrou que o efeito isotópico observado experimentalmente era muito menor do que o esperado com base neste mecanismo<sup>11</sup>, o que o levou a concluir que a quebra da ligação C-H não poderia ocorrer na etapa determinante da velocidade da reação. A inexistência do efeito isotópico primário sugeria a necessidade de um mecanismo alternativo, constituído por mais de uma etapa elementar, onde a ligação C-H fosse rompida após a etapa determinante da velocidade da reação (Figura 1b)<sup>11</sup>.

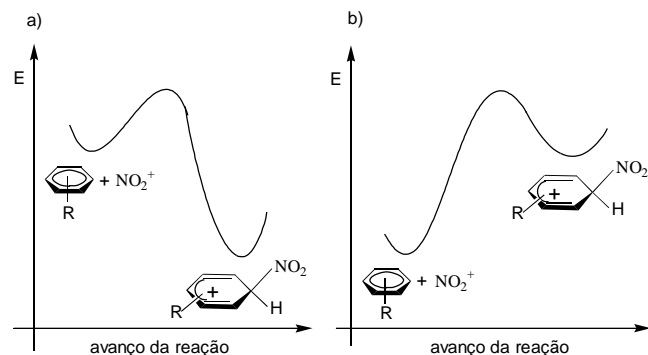
Como resultado de uma série de trabalhos iniciados em 1946, Ingold e Hughes<sup>6,8,12</sup> propuseram um mecanismo que é constituído de quatro etapas elementares, conforme mostra o Esquema 1. As etapas (1) e (2) estão associadas à formação do eletrófilo,  $\text{NO}_2^+$ , o qual, na terceira etapa, reage com o substrato aromático formando o intermediário de Wheland, complexo sigma ou íon arênio ( $\text{ArHNO}_2^+$ , ver Figura 1b)<sup>2,8</sup>. Este sofre rápida desprotonação na última etapa levando ao produto nitrado (Esquema 1).



**Esquema 1.** Etapas do mecanismo de Ingold-Hughes para a nitração eletrofílica aromática.

A formação do íon arênio (etapa 3 do Esquema 1 e Figura 1b) explica os efeitos de orientação posicional e de seletividade de substratos, induzidos por grupos substituintes no anel aromático<sup>4,7-9</sup>. Segundo o mecanismo de Ingold-Hughes, substituintes doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica do anel aromático e portanto sua reatividade, observando-se o contrário para os substituintes atratores de elétrons, o que levaria a uma seletividade em relação ao substrato aromático. Esta seletividade resulta da diferença na velocidade de reação de diferentes espécies aromáticas, em função destas serem mais ou menos ativadas. Grupos doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica nas posições *orto* e *para*, portanto, direcionam o eletrófilo ( $\text{NO}_2^+$ ) para estas posições. Por sua vez, grupos atratores de elétrons diminuem

a densidade eletrônica nas posições *orto* e *para*, sem afetar a posição *meta*, resultando, portanto, em produtos substituídos nesta posição. Estas regras confirmam-se de uma forma geral, muito embora em alguns casos este comportamento geral não seja observado. Por exemplo, o clorobenzeno leva a produtos substituídos nas posições *orto* e *para* apesar de ser menos reativo do que o benzeno<sup>4,7,9</sup>. Estes casos anômalos explicam-se pela existência de dois fatores que podem determinar a seletividade posicional ou de substrato; um é a distribuição de carga no substrato aromático, o outro é a estabilidade relativa dos íons arênios intermediários. No primeiro caso, os substituintes que aumentam a densidade de carga nas posições *orto* e *para* seriam direcionadores para estas posições, ao contrário dos substituintes que retiram densidade de carga das mesmas, os quais direcionariam para a posição *meta*. No segundo caso, os substituintes que estabilizam carga positiva (doadores de elétrons) orientariam *orto* ou *para*, ao contrário dos substituintes que desestabilizam carga positiva (aceptores de elétrons), os quais direcionariam para a posição *meta*. Embora estes dois fatores sejam aparentemente equivalentes, eles não o são para alguns casos, em especial quando o substituinte pode atuar como doador  $\pi$  e como acceptor  $\sigma$  ou vice-versa. Na realidade, a maior ou menor importância de um ou de outro dependerá da estabilidade relativa das espécies reagentes (substrato aromático e íon nitrônio) e do íon arênio. Maior estabilidade do íon arênio implica em um estado de transição mais próximo dos reagentes e portanto a seletividade será determinada pela distribuição de cargas no substrato aromático (Figura 2a). Ao contrário, menor estabilidade do íon arênio leva a uma seletividade que será determinada pela maior ou menor eficiência do substituinte em estabilizar a carga positiva do íon arênio (Figura 2b).



**Figura 2.** Efeito da estabilidade relativa de reagentes e intermediários na determinação da distribuição de produtos. No caso a) o efeito do substituinte na distribuição de cargas do reagente determina a distribuição dos produtos. No caso b) o efeito do substituinte na estabilização do íon arênio intermediário determina a distribuição de produtos.

Do ponto de vista cinético observa-se que a velocidade da reação de nitração aromática possui cinética que é dependente das condições reacionais e da natureza do substrato aromático<sup>7</sup>. Em um ácido inorgânico a fração de ácido nítrico convertida em íon nitrônio é uma função da acidez do meio<sup>13</sup>. Na presença de excesso de ácido, o ácido nítrico é totalmente convertido em  $\text{NO}_2^+$ . Desta forma, as etapas 1 e 2 do mecanismo de Ingold-Hughes são rápidas e reversíveis, ficando a etapa lenta a cargo das etapas 3 ou 4. Conforme discutido anteriormente, a etapa 4 não pode ser a etapa determinante da velocidade da reação, visto que, neste caso, dever-se-ia esperar um efeito isotópico primário na nitração, o que não é observado<sup>11</sup>. Estes resultados indicam que a etapa lenta da reação é a formação do íon arênio (Esquema 1, etapa 3). Aplicando a teoria do estado estacionário<sup>14</sup> ao mecanismo do Esquema 1,

admitindo que a terceira etapa seja a etapa determinante da velocidade da reação, chega-se à expressão de velocidade mostrada na equação 1.

$$V = \frac{k_1 k_r [\text{HNO}_3] [\text{ArH}]}{k_{-1} + k_r [\text{ArH}]} \quad (1)$$

Nesta expressão  $k_1$  e  $k_{-1}$  são, respectivamente, as constantes de velocidade para a formação e para hidratação do íon  $\text{NO}_2^+$  (Esquema 1, etapa 2).  $k_r$  é a constante de velocidade para formação do íon arênio (Esquema 1, etapa 3).

Em um meio inorgânico, em razão de um excesso de água e baixa solubilidade do substrato aromático, as etapas 1 e 2 do Esquema 1 são rápidas e reversíveis. Isto faz com que a constante de velocidade  $k_{-1}$  seja muito maior do que  $k_r [\text{ArH}]$ . Desta forma, a lei de velocidade da equação 1 é simplificada para a equação 2, a qual mostra uma lei de velocidade com cinética de 2ª ordem global e 1ª ordem no substrato aromático.

$$V = k [\text{HNO}_3] [\text{ArH}] \quad (2)$$

Em meio orgânico, água apresenta baixa atividade, reduzindo a velocidade da 1ª etapa e, como consequência, levando a um  $k_{-1}$  que é muito menor do que  $k_r [\text{ArH}]^{15}$ . Neste caso a lei de velocidade apresentada na equação 1 é reduzida à forma mostrada na equação 3, com velocidade que é independente da concentração da espécie aromática. A independência da velocidade em relação ao substrato aromático explica-se pelo fato de que, na ausência do meio ácido, a formação do íon  $\text{NO}_2^+$  torna-se mais lenta do que a etapa 3, passando a ser a etapa determinante da velocidade da reação.

$$v = k [\text{HNO}_3] [\text{ArH}]^0 \quad (3)$$

Em resumo, em um meio ácido a etapa determinante da velocidade da reação é o ataque do íon  $\text{NO}_2^+$  ao substrato aromático, com uma cinética de 1ª ordem, enquanto que em um meio orgânico a etapa determinante da velocidade da reação é a formação do íon  $\text{NO}_2^+$ , com velocidade de reação independente da concentração da espécie aromática.

## MODIFICAÇÕES NO MECANISMO DE INGOLD-HUGHES

### O Mecanismo de Olah

A partir de 1956 Olah e colaboradores<sup>16</sup> iniciaram uma série de estudos sobre a nitração de substratos aromáticos, usando sais de nitrônio como agente nitrante, por exemplo,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ . O uso de sais de nitrônio tinha como principal objetivo eliminar as duas etapas iniciais do mecanismo de Ingold-Hughes. Desta forma, seria possível acompanhar a reação do íon  $\text{NO}_2^+$  diretamente com o substrato aromático, abolindo a possibilidade da velocidade da reação global ser determinada pela velocidade de formação do íon nitrônio<sup>2,3</sup>.

Os resultados obtidos por Olah para a nitração de substratos

aromáticos ativados usando sais de nitrônio indicaram que havia considerável perda na seletividade em relação ao substrato e um pequeno aumento na seletividade em relação à posição<sup>2,17</sup>. A nitração do tolueno com ácido nítrico em ácido sulfúrico é 20 vezes mais rápida do que a nitração do benzeno nas mesmas condições. Por outro lado, usando diferentes sais de nitrônio como agente nitrante, o tolueno reage apenas um pouco mais rápido do que o benzeno<sup>18</sup>, indicando perda de seletividade em relação ao substrato. Quanto à relação entre a porcentagem de produtos *orto*, *meta* e *para*, na nitração do tolueno com sais de nitrônio foi observado maior quantidade de produto *orto* do que na nitração com ácido nítrico<sup>18</sup>, revelando aumento na seletividade em relação à posição. (Tabela 1).

Por sua vez, na nitração de substratos aromáticos desativados (nitrobenzeno, por exemplo) foi observado um comportamento similar àquele observado na nitração em meio ácido, com alta seletividade de substrato e de posição<sup>2</sup>. Estes fatos levaram Olah a modificar o mecanismo original de Ingold e propor um novo mecanismo que fosse compatível com os resultados observados<sup>20</sup>. A perda na seletividade em relação ao substrato e manutenção da seletividade em relação à posição indicavam que estes dois processos deveriam ocorrer em etapas distintas. Olah propôs então um mecanismo segundo o qual a reação ocorreria em três etapas<sup>2</sup>, passando por dois intermediários, conforme representado na Figura 3. O mecanismo de Olah prevê a existência de um intermediário inicial, do tipo complexo de Dewar ou complexo  $\pi^{21}$ , responsável pela seletividade em relação ao substrato (quando sua formação é a etapa lenta da reação). Em uma etapa subsequente este intermediário converter-se-ia no segundo intermediário, o íon arênio<sup>10,22</sup>, responsável pela seletividade em relação à posição<sup>2,15,17,20</sup>. No complexo  $\pi$ , o eletrófilo coordena-se com todo o sistema  $\pi$  do anel aromático, não existindo, entretanto, ligação covalente entre eles<sup>2</sup>. Por sua vez, no íon arênio, o eletrófilo está ligado ao anel por uma ligação covalente. A energia liberada na formação desta nova ligação compensaria a perda da estabilidade original do sistema aromático<sup>23</sup>. Estudos de espectrometria de massas de alta pressão mostraram evidências da existência tanto do complexo  $\pi$  quanto do íon arênio durante a protonação de arênios em fase gasosa<sup>24</sup>.

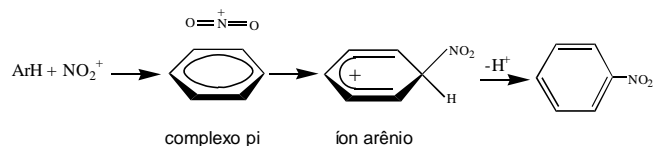


Figura 3. O mecanismo de Olah com dois intermediários.

Olah propôs que para o benzeno e substratos mais reativos que o benzeno, o estado de transição de maior energia seria o que leva à formação do complexo  $\pi$ <sup>2</sup>. Como neste complexo não existe uma interação específica entre o eletrófilo e o anel aromático, substituintes no anel teriam pouca ou nenhuma influência sobre a estabilidade relativa deste intermediário, portanto, teriam pouco efeito sobre a velocidade da reação. Por

Tabela 1. Orientação e reatividade relativa na nitração de tolueno<sup>19</sup>

Condições	Velocidade Relativa <sup>a</sup>	Orientação		
		<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$\text{HNO}_3$ em $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 30 °C	21	58,5	4,4	37,1
$\text{HNO}_3$ em $\text{HOAc}$ , 45 °C	24	56,5	3,5	40,0
$\text{NO}_2\text{BF}_4$ em $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ , 25 °C	1,7	65,4	2,8	31,8
$\text{NO}_2\text{PF}_4$ em $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ , 25 °C	1,4	67,6	1,4	31,0
$\text{NO}_2\text{ClO}_4$ em $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ , 25 °C	1,6	66,2	3,4	30,4

<sup>a</sup>Velocidade em relação à velocidade de nitração do benzeno

outro lado, para substratos aromáticos desativados, nitrobenzeno por exemplo, o estado de transição de maior energia seria o que leva à formação do íon arênio, observando-se, neste caso, forte efeito do substituinte sobre a velocidade relativa<sup>2</sup>.

### O Mecanismo de Schofield

Nos anos sessenta Schofield e colaboradores<sup>25-27</sup> estudaram a nitração de compostos aromáticos usando ácido nítrico em 68% de ácido sulfúrico como meio nitrante. Nestas condições Schofield observou que havia um limite para a velocidade máxima observada para a reação de nitração<sup>25,26</sup>. Quando a concentração do ácido é reduzida, observa-se perda na seletividade em relação ao substrato, mostrando a existência de dependência da velocidade da reação em relação ao solvente. O aumento na velocidade relativa das espécies aromáticas ativadas tende a um valor limite que é muito menor do que o valor esperado com base em princípios de aditividade (Tabela 2)<sup>2,27</sup>.

**Tabela 2.** Velocidade relativa de nitração de substratos aromáticos, em 68 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em relação ao benzeno<sup>2</sup>.

	Tolueno	m-xileno	Naftaleno	Mesitileno
Estimada <sup>a</sup>	23	300	400	16000
Observada	17	27	38	38

<sup>a</sup>Valores estimados com base em princípios de aditividade<sup>2,27</sup>.

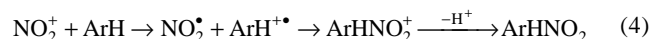
Segundo a equação de velocidade discutida antes, em um meio inorgânico aquoso a expressão para a velocidade da reação é dada pela equação 2. Nesta equação, *k* corresponde à constante de velocidade observada para a reação. Como a velocidade, neste caso, é determinada pela velocidade da etapa 3 do mecanismo de Ingold-Hughes (Esquema 1), pode-se escrever que  $k[\text{HNO}_3][\text{ArH}] = k_r[\text{NO}_2^+][\text{ArH}]$ , onde *k<sub>r</sub>* é a constante de velocidade específica para a etapa 3 do mecanismo de Ingold-Hughes. Desta igualdade e do fato de que em 68% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a concentração de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> é equivalente<sup>28</sup> a 10<sup>-8</sup> [HNO<sub>3</sub>], resulta que  $k = 10^{-8} \cdot k_r$  ou  $k_r = 10^8 k$ . A constante de velocidade observada (*k*) para a nitração de benzeno em 68% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25 °C vale 0,042 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, o que equivale a um valor de  $k_r = 4,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Este valor, quando multiplicado pela velocidade de reação do mesitileno em relação ao benzeno, aproxima-se do valor da constante de velocidade para uma reação controlada pela velocidade de difusão das espécies no meio, *k<sub>d</sub>* ( $k_d = 8RT/3\eta$ , onde *R* é a constante universal dos gases, *T* é a temperatura termodinâmica e  $\eta$  é a viscosidade do meio)<sup>29</sup>, a qual é da ordem de 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.<sup>2,29,30</sup> Para o mesitileno pode-se prever uma constante de velocidade de cerca de 1,6 x 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.<sup>31</sup> Estes números levaram Schofield a propor a existência de um complexo inicial que seria formado na etapa lenta, como consequência da limitação causada pela velocidade de difusão do NO<sub>2</sub><sup>+</sup> e do substrato aromático no solvente, ou seja, a velocidade seria controlada pela viscosidade do meio<sup>27</sup>. Como a seletividade em relação à posição não sofre alteração, Schofield concluiu que o complexo formado inicialmente converter-se-ia no íon arênio (responsável pela seletividade em relação à posição), o qual posteriormente sofreria desprotonação, levando ao composto nitrado. A existência de dois intermediários é outra vez necessária em função da seletividade em relação ao substrato claramente ocorrer em um estado de transição diferente daquele que determina a seletividade em relação à posição.

Para Schofield o complexo inicial seria do tipo “encontro entre pares”, ou “par de encontro” (do inglês “encounter pair”) onde o íon nitrônio e o substrato aromático estariam difundindo juntos no meio devido à ação do solvente, mas sem nenhuma interação específica entre eles. Durante este encontro os

reagentes colidem um certo número de vezes podendo reagir em uma destas colisões<sup>27</sup>. A diferença fundamental para a proposta de Olah está na natureza do primeiro intermediário. Para Olah, este intermediário seria um complexo do tipo π, com interações fracas mas definidas entre o substrato aromático e o íon NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, enquanto Schofield sugeriu a formação de um encontro entre pares (do inglês “encounter pair”), onde o íon NO<sub>2</sub><sup>+</sup> não apresenta qualquer interação ligante com o anel aromático, sendo mantido próximo ao substrato aromático apenas pela estrutura do solvente<sup>2</sup>.

### O Mecanismo de Perrin e Kochi

Os mecanismos discutidos acima tratam a nitração aromática como um sistema clássico, no qual os elétrons movimentam-se aos pares, com todos os intermediários possuindo número par de elétrons. Um mecanismo alternativo foi apresentado pela primeira vez na década de 40 por Kenner e Weiss<sup>32,33</sup>. Estes autores propuseram que a reação de nitração aromática poderia ocorrer através da transferência de elétrons entre o anel aromático e o eletrófilo. Esta proposta sofreu severas críticas de Ingold<sup>34</sup>, que não concordou com a formação de um intermediário do tipo radical livre. Segundo Ingold, a presença de radicais livres deveria levar à formação de algum NO<sub>2</sub>, o qual poderia sofrer hidrólise, levando ao íon HNO<sub>2</sub>/NO<sup>+</sup>, ou escapar do meio reacional, fatos que não são observados nas reações de nitração aromática<sup>8,34</sup>. Embora a hipótese de ocorrência da reação de nitração aromática via transferência de elétrons tenha sido considerada por vários pesquisadores ao longo dos anos<sup>35-37</sup>, esta possibilidade não foi bem aceita pela maioria dos químicos até 1977, quando Perrin divulgou seus estudos sobre a síntese do nitronaftaleno através da eletrólise do naftaleno na presença do NO<sub>2</sub><sup>38</sup>. Nestas condições, o cátion radical do naftaleno e o NO<sub>2</sub> reagem formando produtos nitrados. A relação entre a quantidade de 1-nitronaftaleno e 2-nitronaftaleno obtida é idêntica aos valores observados na nitração com ácido nítrico em acetonitrila (10:1). Este estudo permitiu a Perrin listar uma série de razões que justificariam a transferência de elétrons na nitração de substratos mais reativos do que o tolueno<sup>38</sup>. O trabalho de Perrin baseou-se nos potenciais de oxidação anódica do NO<sub>2</sub> e dos substratos aromáticos. Perrin encontrou que os potenciais de oxidação de substratos ativados (naftaleno, anisol, mesitileno e o-xileno) eram menores do que o potencial de oxidação do NO<sub>2</sub> (1,8 V), o que implicava que transferência de elétrons destas espécies aromáticas para o NO<sub>2</sub><sup>+</sup> deveria ser exotérmica e, portanto, favorável<sup>38</sup>. Este fato, assim como a observação de que a nitração eletroquímica fornecia a mesma mistura de produtos que a obtida na nitração em meio ácido, levou Perrin a concluir que as nitrações aromáticas em geral deveriam envolver transferência de elétrons, conforme a equação 4. Os experimentos de Olah e de Schofield foram interpretados por Perrin com base no fato de que a espécie que exhibe seletividade em relação ao substrato (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) é diferente da espécie que exhibe seletividade em relação à posição (NO<sub>2</sub>) e, portanto, deve ter comportamento diferente. A distribuição de produtos seria determinada por uma combinação de densidades de spin no cátion radical aromático e por estabilidades relativas no íon arênio<sup>38</sup>.

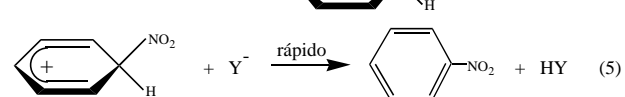
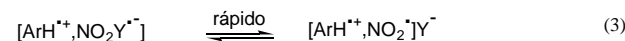
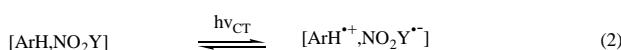
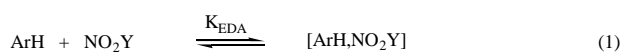


Se por um lado a comunicação de Perrin recebeu críticas vigorosas<sup>39-41</sup>, por outro fez ressurgir o mecanismo de transferência de elétrons para as reações de substituição aromática<sup>42</sup>. As principais críticas ao trabalho de Perrin foram apresentadas pelo grupo de Ebersson e Radner<sup>39-41</sup>. Ebersson mostrou que a nitração observada no experimento de Perrin devia-se principalmente a uma reação clássica entre naftaleno e dióxido de

nitrogênio (ou tetraóxido de dinitrogênio, a espécie predominante no equilíbrio  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ), catalisada pelo íon  $\text{H}^+$  produzido anodicamente<sup>39,40</sup>.

Em uma série de trabalhos sobre nitração aromática usando espécies do tipo  $\text{NO}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}^-, \text{OAc}^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Py}$  e  $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ ) como agentes nitrantes, Kochi e colaboradores<sup>42-45</sup> observaram o aparecimento de bandas de absorção imediatamente após a mistura da espécie aromática com o portador do íon  $\text{NO}_2^+$ , mesmo para os casos de substratos aromáticos desativados. Estas bandas de absorção intermolecular são provenientes da formação de um complexo do tipo doador-aceptor de elétrons entre o agente nitrante, deficiente de elétrons, e o substrato aromático, doador de elétrons. Este complexo doador-aceptor é colorido e conhecido como complexo de transferência de carga<sup>42,45</sup>.

Com base nestes resultados Kochi apresentou uma proposta mecanística conforme mostrado no Esquema 2<sup>45</sup>. Nesta proposta a etapa 1 corresponde à formação de um complexo do tipo doador-aceptor, o qual é excitado fotoquimicamente na banda de transferência de carga (etapa 2), promovendo a transferência de elétrons. O produto formado sofre rápido rearranjo na etapa 3, dando origem ao íon radical  $\text{ArH}^{\cdot+}$  e ao radical  $\text{NO}_2^{\cdot-}$ . Estes, por colapso, formam o íon arênio (etapa 4). Na última etapa (5) ocorre a perda do próton, formando o produto de nitração.



**Esquema 2.** Mecanismo de transferência de elétrons proposto por Kochi para a reação de nitração aromática.

A etapa determinante da velocidade da reação no mecanismo de Kochi é a formação do par iônico  $[\text{ArH}^{\cdot+}, \text{NO}_2^{\cdot-}]\text{Y}^-$  (etapa 2). Esta seria portanto a etapa que determinaria a reatividade do substrato aromático. A seletividade posicional no mecanismo de transferência de elétrons seria determinada na etapa de colapso do par iônico (etapa 4). Desta forma, reatividade e seletividade posicional seriam determinadas em etapas distintas. Como a posição seria selecionada em uma etapa de colapso entre radicais, os átomos de carbono do anel com maiores densidades de spins seriam aqueles com maior probabilidade de substituição. Embora uma análise qualitativa dos orbitais de fronteira do cátion radical do benzeno ou de benzenos substituídos possa indicar as posições de maiores densidades de spins<sup>42,46,47</sup>, na realidade as diferenças entre densidades de spins nos diferentes carbonos são muito pequenas e não justificam os produtos observados.

Aos trabalhos de Kochi foram contrapostos argumentos de Ebersson e Radner<sup>41,48-50</sup>, segundo os quais a velocidade da reação via transferência de elétrons seria incompatível com a velocidade observada experimentalmente. A velocidade das reações de transferência de elétrons é interpretada em termos da teoria de Marcus<sup>51</sup>. A teoria de Marcus prevê que nas reações de transferência de elétrons em complexos do tipo “outer-sphere”, aqueles em que não há contato direto entre a espécie redutora e a espécie oxidante, a energia livre de ativação é uma função da energia livre do processo de oxidação e do que se chama energia de reorganização. Esta energia de reorganização é

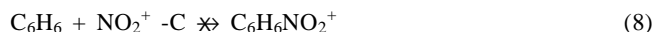
formada pela energia livre de reorganização das espécies reagentes e pela variação da energia livre devido à reorganização do solvente<sup>51</sup>. Estimativas destas energias para a reação de nitração levam a um valor para a energia livre de ativação que corresponde a uma constante de velocidade que, mesmo no caso de substratos altamente ativados, tais como o perileno, é muito menor do que aquela observada experimentalmente<sup>48</sup>. Isto levou Ebersson e Radner a concluir que a velocidade da reação via transferência de elétrons não é competitiva com a velocidade da reação via mecanismo polar<sup>48</sup>. O contra-argumento dos defensores do mecanismo de transferência de elétrons é que o complexo formado entre o anel aromático e a espécie portadora do íon  $\text{NO}_2^+$  é do tipo “inner-sphere”, com forte interação entre o eletrófilo e o anel aromático, e, portanto, a teoria de Marcus não se aplicaria a estes casos<sup>45</sup>.

Dos trabalhos revistos acima advêm duas propostas básicas para o mecanismo de nitração aromática. Na primeira proposta o mecanismo é tratado como uma adição do íon  $\text{NO}_2^+$  ao anel aromático, passando por dois estados de transição, um que seleciona o substrato e outro que seleciona a posição. Na segunda proposta ocorreria inicialmente transferência de elétrons da espécie aromática para o íon  $\text{NO}_2^+$ , com posterior colapso entre os radicais. Aparentemente o mecanismo polar é predominante nas espécies menos reativas, enquanto o mecanismo de transferência de elétrons seria a via principal para as espécies mais reativas. A solução deste problema não parece fácil. Os intensivos trabalhos de Kochi parecem indicar que o processo envolve transferência de carga entre as espécies reagentes<sup>42-45</sup>. As espécies portadoras de íon nitrônio ( $\text{NO}_2\text{Y}$ ), claramente formam complexos com os substratos aromáticos, os quais podem ser ativados fotoquimicamente, levando a uma distribuição de produtos similar à observada por via não fotoquímica. Estas observações levaram Kochi a concluir que as nitrações eletrofílicas e por transferência de carga são ambas iniciadas pelo mesmo complexo doador-aceptor e, como levam ao mesmo tipo de produto, devem possuir estágios intermediários em comum. Desta forma, na nitração eletrofílica, ativação por transferência de elétrons deve obrigatoriamente ser a etapa inicial<sup>52</sup>. Por outro lado, conclusões de Ebersson e Radner caminham na direção oposta<sup>48,50</sup>. A formação de um complexo inicial é ponto comum em todos os trabalhos. A questão crucial que se apresenta é como o sistema evolui deste complexo inicial para o íon arênio. Os trabalhos de Ebersson e Radner, aplicando a teoria de Marcus ao processo de transferência de elétrons, indicam que a transferência de elétrons é inviável sob o ponto de vista cinético<sup>48</sup>. Mesmo considerando-se limites inferiores para a energia de reorganização do par  $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2^{\cdot-}$ , chega-se a um valor para a constante de velocidade para o processo de transferência de elétrons que é muito menor do que o valor observado experimentalmente<sup>48</sup>. Adicionalmente, o valor de 1,8 V para o potencial de oxidação anódica do  $\text{NO}_2^{\cdot-}$ , usado inicialmente por Perrin<sup>38</sup>, parece estar em considerável erro. Medidas mais recentes convergem para um valor de 1,0 V, o que implicaria que a transferência de elétrons seria um processo termodinamicamente inviável, mesmo para substratos altamente ativados, tal como o naftaleno<sup>53</sup>.

## NITRAÇÃO EM FASE GASOSA

A análise de mecanismos de reações em fase condensada é algumas vezes complicada devido à dificuldade de separação entre propriedades que são intrínsecas às espécies reagentes e propriedades que são determinadas pelo meio reacional. Por esta razão, trabalhos em fase gasosa são quase sempre fundamentais para uma interpretação adequada dos mecanismos de reação. Em princípio, experimentos em fase gasosa eliminam os efeitos do meio, tais como solvatação, contra-íon, difusão, etc., de forma que os resultados em fase gasosa devem representar as características que são inerentes apenas às espécies

reagentes. Os primeiros estudos da reação de substratos aromáticos com o íon  $\text{NO}_2^+$  em fase gasosa foram realizados na década de 70<sup>54-56</sup>. Estes estudos levaram a resultados inesperados. Em primeiro lugar, a reação de  $\text{NO}_2^+$  com benzeno não leva à formação do produto nitrado, mas sim a uma espécie com transferência de  $\text{O}^+$  e liberação de  $\text{NO}$  (Equação 5). A espécie nitrada foi obtida apenas a partir da reação do cátion radical do benzeno com a molécula de  $\text{NO}_2$  (Equação 6) ou a partir da reação do benzeno com uma espécie portadora de  $\text{NO}_2^+$  ( $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ,  $\text{CH}_2\text{ONO}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CHONO}_2^+$ )<sup>54-56</sup>. Estes resultados podem ser interpretados em termos da exotermicidade do processo. Na reação de benzeno com  $\text{NO}_2^+$  em fase gasosa é dissipada uma quantidade considerável de energia, quer através de processos colisionais quer pela presença de um terceiro corpo, capaz de absorver o excesso de energia. Este é o caso da reação com as espécies portadoras de  $\text{NO}_2^+$ . Quando o terceiro corpo não está presente o processo leva à transferência de  $\text{O}^+$ , com liberação de  $\text{NO}$ , que absorve o excesso de energia, ou à dissociação do complexo  $\text{ArHNO}_2^+$ . Em segundo lugar, estes trabalhos mostraram também que a ordem de reatividade não segue o mesmo comportamento observado na nitração em solução, com substratos normalmente mais reativos do que o benzeno, alquilbenzenos por exemplo, reagindo mais lentamente<sup>55</sup>. Adicionalmente, observou-se ainda a possibilidade de transferência de elétrons entre a espécie aromática e o íon  $\text{NO}_2^+$ , conforme equação 7.

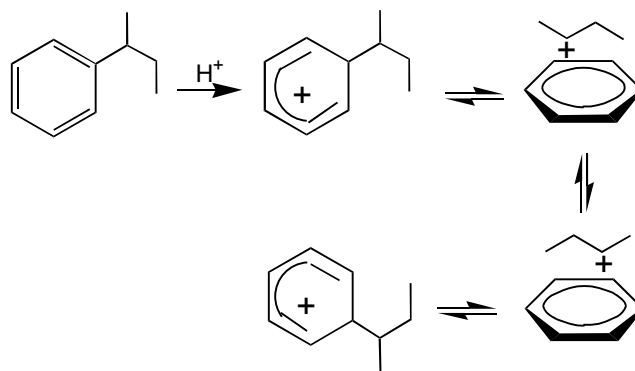


Os trabalhos citados acima são comunicações relatando resultados preliminares. O primeiro trabalho completo surgiu em 1984, usando espectrometria de massas<sup>57</sup>. Este trabalho confirmou, de forma geral, os resultados anteriores. O íon  $\text{ArHNO}_2^+$  é obtido apenas pela reação de  $\text{ArH}^+$  com  $\text{NO}_2$  (Equação 6), mas não pela reação de  $\text{ArH}$  com  $\text{NO}_2^+$  (Equação 8). A reação do íon nitrônio com um substrato aromático neutro ( $\text{ArH}$ ) leva apenas à transferência de carga, com formação de  $\text{ArH}^+$  (Equação 7) ou à transferência de  $\text{O}^+$ , com formação de  $\text{ArHO}^+$  (Equação 5). Apenas as espécies altamente desativadas, tetrafluoradas por exemplo, não sofrem nitração via cátion radical aromático (Equação 6)<sup>57</sup>. Observou-se ainda que o íon intermediário  $\text{ArHNO}_2^+$  transfere um próton para uma base, piridina por exemplo, indicando tratar-se de um íon arênio<sup>57</sup>.

Os trabalhos mais completos em fase gasosa foram publicados pelo grupo de Cacace que analisou a reação de nitração do benzeno através de uma combinação de métodos de espectroscopia de massas, utilizando como agente nitrante o nitrato de metila protonado, em essência o íon nitrônio solvatado com uma molécula de metanol<sup>58-61</sup>. Os experimentos de Cacace revelaram características típicas da nitração em fase condensada, tal como seletividade de substrato e de posição na mesma ordem observada nos experimentos em solução, o que o levou a classificar a reação como uma substituição eletrofílica típica, de moderada seletividade. Na nitração de benzilmesitileno o anel mais ativado reage 20 vezes mais rapidamente do que o anel menos ativado. Na nitração competitiva de isodureno e tolueno, sistemas modelo para os anéis do benzilmesitileno, o isodureno reage apenas 1,5 vezes mais rapidamente do que o tolueno<sup>60,61</sup>. Este é um resultado com características muito similares às observadas por Olah<sup>2,3,20</sup>. A nitração em fase gasosa também exibe baixa seletividade de substrato (isodureno x tolueno), mas mantém alta seletividade em relação à posição (benzilmesitileno). Isto levou Cacace a sugerir que a nitração aromática ocorre com formação de um primeiro intermediário

de estrutura desconhecida, o qual ele chamou de complexo eletrofílico, cuja formação determina a velocidade da reação no caso de substratos ativados, convertendo-se em seguida em um segundo intermediário, o nitrobenzeno protonado<sup>61</sup>. Muito embora não forneça evidências diretas do tipo de estrutura do segundo intermediário, ele sugere que este seja do tipo íon arênio, como proposto em fase líquida. Em resumo, Cacace conclui que a nitração em fase gasosa apresenta essencialmente as mesmas características que a nitração em solução, de forma que os dois processos devem ocorrer pelo mesmo mecanismo<sup>58-61</sup>.

Em um outro trabalho relevante Holman e Gross<sup>24</sup> estudaram a protonação de arenos em fase gasosa usando espectrometria de massas de alta pressão. A protonação de alquilbenzenos levou à formação de íons carbênios, os quais, pelo menos no caso dos íons n-butil e n-pentilbenzênio, sofrem isomerização antes de decomposição (Esquema 3). Este resultado foi interpretado em termos da existência de um intermediário do tipo complexo  $\pi$ . Apesar de não tratar especificamente da nitração aromática, este trabalho mostra evidências da existência tanto de um primeiro intermediário com características do complexo  $\pi$ , quanto de um segundo intermediário do tipo íon arênio, pelo menos nas reações envolvendo alquilbenzenos<sup>24</sup>.



Esquema 3. Formação de complexos  $\pi$  entre íons carbênio e benzeno.

## ESTUDOS TEÓRICOS

Nas duas últimas décadas modelos teóricos têm sido largamente empregados como ferramenta importante para obtenção de dados que auxiliam na interpretação de mecanismos de reação. Embora a quantidade de trabalhos teóricos relacionados à reação de nitração aromática não corresponda à quantidade de trabalhos usando métodos experimentais, alguns trabalhos relevantes têm sido publicados.

Gonzalo<sup>62</sup> utilizou o método semi-empírico MINDO/3 para estudar a estrutura do complexo  $\pi$  e do íon arênio formados a partir da reação do benzeno com vários eletrófilos ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  e  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ), e os íons arênios *orto*, *meta*, *para* e *ipso* formados ao adicionar os eletrófilos  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  ao tolueno. Os resultados levaram-no a concluir que o mecanismo depende do eletrófilo e que, no caso da nitração, a diferença de energia entre o complexo  $\pi$  e o íon arênio é de 13,3 kcal/mol<sup>62</sup>.

Politzer e colaboradores<sup>63</sup> analisaram estrutura, cargas atômicas e energias de estabilização de possíveis intermediários nas reações de nitração do benzeno e do tolueno com o íon nitrônio, empregando cálculos *ab initio* nos níveis STO-3G, STO-6G e 5-31G. Foram encontrados dois mínimos na superfície de energia potencial. O primeiro corresponde a uma estrutura onde a interação entre o grupo  $\text{NO}_2^+$  e o anel aromático é fraca, com o eletrófilo a uma distância de aproximadamente 3 Å do anel aromático. Esta estrutura assemelha-se ao complexo  $\pi$ , com energia de estabilização de 6,0 kcal/mol para o benzeno e 7,5 kcal/mol para o tolueno. O segundo mínimo corresponde ao íon arênio, com forte interação entre o íon  $\text{NO}_2^+$  e o anel aromático.

A energia de estabilização do íon arênio é de 76 kcal/mol para o benzeno e 87 kcal/mol para o tolueno substituído na posição *para*. Na localização do primeiro intermediário, Politzer manteve o ângulo O-N-O fixo em 180°, o que não permitiria uma adição direta do eletrófilo ao anel aromático. Desta forma o primeiro intermediário localizado, complexo  $\pi$ , foi obtido como um artifício do cálculo, visto que sob completa otimização do sistema, a estrutura converge para o intermediário do tipo íon arênio<sup>63</sup>.

Feng, Zeng e Zerner<sup>64</sup>, utilizando o método semi-empírico MNDO, compararam as energias envolvidas na nitração, via formação do complexo  $\pi$  e via transferência de elétrons. A geometria e energia de estabilização para os complexos  $\pi$  (calculados para o benzeno, nitrobenzeno, tolueno e xileno) estão geralmente em acordo com os valores calculados por Politzer, exceto a distância entre o íon nitrônio e o anel, calculada como sendo 1 Å maior do que o resultado obtido no nível STO-3G. Os resultados revelaram que, com exceção do nitrobenzeno, a transferência de elétrons é o processo favorecido, pelo menos em fase gasosa<sup>64</sup>.

Gleghorn e Torossian usaram métodos semi-empíricos (MINDO/3 e MNDO) e *ab initio* (STO-3G, 3-21G e 4-31G) para estudar a interação de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> com etileno e benzeno<sup>65</sup>. Foram otimizadas cinco estruturas diferentes para o complexo  $\pi$  e o íon arênio. De uma forma geral, estes autores encontraram que a forma mais estável é do tipo nitrito, o que concordaria com observações em fase gasosa. Adicionalmente, foi observado que a forma nitro possui forte caráter de birradical e que é a mais estabilizada em cálculos de efeitos de solvatação<sup>65</sup>.

Szabó, Hörnfeldt e Gronowitz<sup>66</sup>, empregando métodos *ab initio* nos níveis HF/3-21G e MP4(dq)/3-21G, concluíram, ao contrário de Politzer, que a reação entre o íon nitrônio não solvatado e o benzeno para formação do íon arênio ocorre sem barreira de energia. Contudo, a reação de compostos aromáticos com o nitrato de metila protonado possui barreira de ativação que depende do grupo substituinte, com a seletividade em relação à posição ocorrendo após esta barreira de energia<sup>66</sup>.

Elliott, Sackwild e Richard<sup>67</sup> desenvolveram um método quantitativo sobre a reação de nitração eletrofílica aromática usando a teoria do orbital de fronteira. Para eles, a seletividade em relação à posição está relacionada à densidade de carga nos orbitais de fronteira. Contudo, um exame criterioso dos resultados revela inconsistências, pois posições com densidade de carga próximas possuem grande diferença nas velocidades relativas<sup>67</sup>.

Em trabalho mais recente Peluso e Del Re<sup>68</sup> usaram a base 3-21G com interação de configuração para discutir a possibilidade de nitração via formação de um complexo doador-aceptor, com evolução para o par radical-cátion radical<sup>68</sup>. A análise da superfície de energia potencial na região correspondente aos dois reagentes mantidos à distância de van der Waals mostra a existência de uma interseção entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, levando à transferência de elétron do substrato aromático para o íon nitrônio. Os autores concluem que a principal via de nitração envolve uma etapa de transferência de elétrons mesmo na nitração ativada termicamente. Para a nitração do tolueno foi calculada uma barreira de apenas 13 kcal/mol para o processo envolvendo transferência de elétrons<sup>68</sup>.

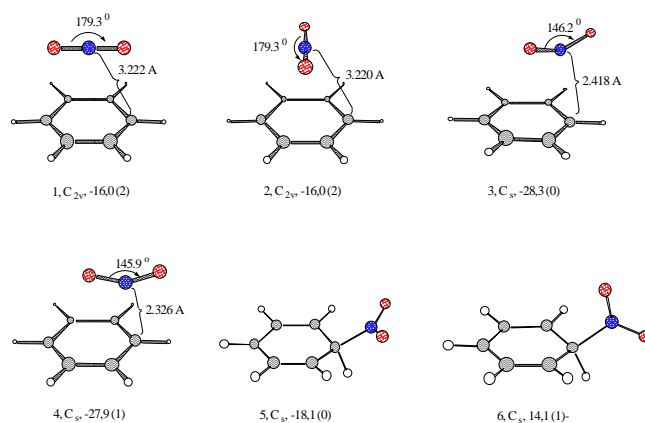
De uma forma geral os poucos cálculos teóricos que existem não são suficientes para resolver o problema. Modelos considerando o mecanismo polar revelam que a existência do complexo  $\pi$  só é possível se a nitração for realizada com espécies portadoras do íon NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, mas não com o íon NO<sub>2</sub><sup>+</sup> puro<sup>63,66</sup>. Contudo, deve-se ressaltar que os resultados obtidos são fortemente influenciados pelo nível de cálculo empregado. Por outro lado, o único trabalho que considera as duas possibilidades de mecanismo, adição do íon NO<sub>2</sub><sup>+</sup> direta ou por transferência de elétrons<sup>64</sup>, conclui que esta última hipótese é a mais provável, exceto para o caso de substratos pouco reativos, como é o caso do nitrobenzeno.

Como se vê os modelos teóricos até aqui empregados também não foram suficientes para dirimir a questão. Nos últimos anos o nosso grupo tem se dedicado ao estudo desta reação, empregando uma série de métodos semi-empíricos e *ab initio* para calcular os prováveis intermediários e estados de transição relevantes no caminho de reação<sup>69-72</sup>. A Tabela 3 apresenta um resumo dos resultados obtidos em relação à estabilidade relativa dos dois principais intermediários, o complexo  $\pi$  e o íon arênio. A Figura 4 apresenta quatro possíveis geometrias para o complexo  $\pi$  e as duas formas mais estáveis para o íon arênio. A energia de interação é calculada conforme a equação abaixo:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{complexo}} - (E_{\text{benzeno}} + E_{\text{íon nitrônio}}) \quad (9)$$

**Tabela 3.** Energia (kcal/mol) de interação entre NO<sub>2</sub><sup>+</sup> e benzeno ( $\{C_6H_6 + NO_2^+\} - \{C_6H_6\} - \{NO_2^+\}$ ) para quatro diferentes formas de complexo  $\pi$  e para o íon arênio em diferentes métodos.

Espécie	Energia de interação ( $\{C_6H_6 + NO_2^+\} - \{C_6H_6\} - \{NO_2^+\}$ )			
	AM1	PM3	HF/6-31g(d)	MP2(fc)/6-31g(d)
1, C <sub>2v</sub>	-5,20	-3,66	-12,9	-16,6
2, C <sub>2v</sub>	-5,20	-3,66	-12,9	-16,6
3, C <sub>s</sub>	-5,47	-3,66	-12,8	-28,3
4, C <sub>s</sub>	-5,50	-3,66	-14,4	-27,9
5, C <sub>s</sub>	-9,31	-2,57	-40,5	-18,1
6, C <sub>s</sub>	-7,57	-2,44	-37,6	-14,1



**Figura 4.** Geometrias de 4 possíveis complexos  $\pi$  e de duas formas do íon arênio. Os valores abaixo das geometrias são energias de complexação (conforme equação 9) calculadas no nível MP2(fc)/6-31g(d). Entre parêntesis é dado o número de frequências imaginárias para cada geometria.

Nos níveis semi-empíricos (AM1 e PM3) as diferentes formas do complexo  $\pi$  têm essencialmente a mesma energia, o que indicaria uma superfície de energia potencial bastante plana para interação entre as duas espécies (benzeno e NO<sub>2</sub><sup>+</sup>), com interações não específicas. O íon arênio é um pouco mais estável do que o complexo  $\pi$  pelo método AM1 mas um pouco menos estável pelo método PM3. Estes números modificam-se drasticamente quando calculados a nível *ab initio*. Em primeiro lugar observa-se que as energias de interação são muito mais negativas do que no caso dos resultados semi-empíricos. Em segundo lugar, um cálculo a nível Hartree-Fock claramente não é suficiente para reproduzir as propriedades deste sistema. Enquanto ao nível HF/6-31g(d) o íon arênio é muito mais estável do que o complexo  $\pi$ , no nível MP2/6-31g(d) esta ordem de estabilidade é invertida, agora com o complexo  $\pi$  como a forma mais estável<sup>69</sup>. Um outro ponto a ser observado é que

existe uma nítida preferência do íon  $\text{NO}_2^+$  para interação com uma ligação ou com um átomo de carbono específico, conforme indicado pela maior estabilidade das estruturas 3 e 4 (Figura 4). As formas em que o íon fica acima do anel (estruturas 1 e 2 na Figura 4), complexando com o sistema  $\pi$  como um todo, são consideravelmente menos estáveis. Apesar de inúmeras tentativas não nos foi possível localizar um estado de transição entre os dois mínimos mostrados na Figura 4 (estruturas 3, o complexo  $\pi$ , e 5, o íon arênio). O sistema não converge ou converge para estruturas indesejadas.

O que os números acima indicam é que a) o complexo formado entre benzeno e o íon  $\text{NO}_2^+$  é razoavelmente forte e o íon interage com uma parte específica do anel e não com o sistema  $\pi$  como um todo; b) correlação eletrônica parece ser fundamental para uma representação adequada do sistema, visto que os resultados que incluem efeitos de correlação (MP2) são bem diferentes dos resultados obtidos sem correlação (HF); c) não existe uma força termodinâmica (driving force) levando do complexo  $\pi$  ao íon arênio, visto que este é menos estável do que o complexo  $\pi$ . Os resultados acima não consideram o efeito do solvente. É possível que o solvente estabilize preferencialmente uma das formas, alterando as conclusões acima. Um cálculo preliminar de efeitos de solvente indica que o íon arênio é estabilizado preferencialmente, reduzindo a diferença de estabilidade entre este e o complexo  $\pi$  para apenas 3 kcal/mol.

## CONCLUSÃO

Nosso objetivo no presente trabalho foi o de mostrar uma análise crítica do mecanismo da reação de nitração sob uma ótica minuciosa, que permita uma interpretação detalhada do processo, que é extremamente complexo. Poucas reações têm sido tão bem estudadas, com a mesma intensidade, quanto a reação de nitração aromática. Ainda assim, mesmo para esta reação modelo, não se tem um conhecimento preciso do mecanismo da reação. Na literatura encontra-se uma série de trabalhos experimentais e teóricos acerca da nitração aromática, onde são apresentadas algumas propostas mecanísticas para esta reação, mas não se encontra um trabalho que seja conclusivo, definitivo.

Dentre os trabalhos em fase condensada, as propostas de Ingold-Hughes, Olah, Schofield, Perrin e Kochi sugerem que a nitração aromática se processa com a formação de um íon arênio intermediário, responsável pela seletividade posicional em substratos aromáticos ativados ou desativados. Ao contrário da proposta de Ingold-Hughes, onde o íon arênio seria o único intermediário formado, as demais hipóteses propõem a formação de um intermediário inicial, cuja estrutura constitui-se na principal divergência entre as diferentes propostas. Olah considera que este intermediário seria um complexo do tipo  $\pi$ , com efetiva interação entre o eletrófilo e a nuvem  $\pi$  do substrato aromático, enquanto que para Schofield este intermediário seria um encontro entre pares, não existindo interação específica entre o substrato e o eletrófilo, os quais seriam mantidos próximos devido à ação do solvente. Kochi por sua vez sugere que o primeiro intermediário seja um complexo do tipo doador-aceptor de elétrons no qual ocorre transferência de elétrons do substrato aromático para o íon  $\text{NO}_2^+$ , com posterior colapso entre os dois radicais, levando ao íon arênio. A hipótese de transferência de elétrons, entretanto, é fortemente rechaçada por Ebersson, que usa argumentos cinéticos e termodinâmicos para mostrar que o processo de transferência de elétrons na nitração aromática é inviável<sup>39-41,48,50</sup>.

Os primeiros trabalhos em fase gasosa claramente mostram que o íon  $\text{NO}_2^+$  não adiciona ao benzeno. Ao contrário, reações de transferência de elétrons ou de  $\text{O}^+$  representam a principal via para a reação. Por outro lado, os trabalhos publicados por Cacace, usando o íon  $\text{NO}_2^+$  solvatado como agente nitrante, indicam que a nitração aromática ocorre com a formação de

dois intermediários, da mesma forma que a nitração em fase condensada. O primeiro intermediário, de estrutura desconhecida, seria convertido no segundo intermediário com características de íon arênio. Desta forma, Cacace conclui que a nitração em fase gasosa apresenta as mesmas características que a nitração em fase líquida, classificando-a como uma substituição eletrofílica típica de moderada seletividade. Trabalhos teóricos também não são conclusivos. Os resultados publicados até aqui são fortemente dependentes do tamanho da base empregada nos cálculos. As bases menores superestimam a estabilidade do íon arênio, indicando que a reação de adição do íon  $\text{NO}_2^+$  ao anel aromático ocorreria sem barreira de ativação, com forte exotermicidade. Barreira de ativação para adição de  $\text{NO}_2^+$  ao benzeno é encontrada apenas em cálculos usando o íon  $\text{NO}_2^+$  solvatado como agente nitrante. Os poucos trabalhos que incluem a hipótese de transferência de elétrons na análise teórica concluem que este mecanismo representa o caminho mais viável para a reação. Estes trabalhos, entretanto, também têm sido fortemente contestados. Em suma, o problema do mecanismo da reação permanece em aberto. Substituição eletrofílica comum, iniciada por adição do íon  $\text{NO}_2^+$  ao benzeno, ou processo por transferência de carga, com a espécie aromática transferindo um elétron para o íon  $\text{NO}_2^+$ ? Os trabalhos publicados até aqui, quer usando metodologia experimental, quer usando modelos teóricos, não foram capazes de responder esta questão.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi iniciado durante o curso de Mestrado de S. P. Cardoso no programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química - UFF, com bolsa da CAPES. Os autores são gratos ao Prof. V. F. Ferreira por uma revisão cuidadosa e crítica do texto. J. W. de M. Carneiro é bolsista do CNPq.

## REFERÊNCIAS

1. Taylor, R.; *Electrophilic Aromatic Substitution*, John Wiley; Chichester, 1990.
2. Olah, G. A.; Malhotra, R.; Narang, S. C.; *Nitration Methods and Mechanisms*; VCH Publishers; New York, 1989.
3. Olah, G. A.; Narang, S. C.; Olah, J. A.; Lammertsma, K.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 4487.
4. March, J.; *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*; Wiley-Interscience; New York, 1992.
5. Euler, E.; *Lieb. Ann. Chem.* **1903**, *330*, 280.
6. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Reed, R. I.; *Nature* **1946**, *158*, 448.
7. Lowry, T. H.; Richardson, K. S.; *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*; Harper and Row; New York, 1987.
8. Ingold, C. K.; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1969.
9. Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry*; Plenum Press; New York, 1991.
10. a) Wheland, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 900. b) Wheland, G. W., *The Theory of Resonance*, Wiley, New York, 1944.
11. Melander, L.; *Isotope Effects on Reaction Rates*, Ronald Press, New York, 1960.
12. Ingold, C. K.; Hughes, E. D. et al.; *J. Chem. Soc.* **1950**, 2400.
13. Ross, D. S.; Kuhlmann, K. F.; Malhotra, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4299.
14. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D., *Physical Chemistry a Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997, cap. 27.
15. Ridd, J. H.; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 248.



16. Olah, G. A.; Kuhn, S.; Mlinko, A.; *J. Chem. Soc.* **1956**, 4257.
17. Olah, G. A.; Lin, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *23*, 549.
18. Olah, G. A.; Kuhn, S.; Flood, S. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4571.
19. Baseada na tabela 37, página 136 da referência 2.
20. Olah, G. O.; Narang S. C.; Olah, J. A.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *6*, 3298.
21. Dewar, M. J. S.; *Nature* **1946**, *156*, 784.
22. Brown, H. C.; Brady, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3570.
23. Berliner, E.; *Prog. Phys. Org. Chem.* **1964**, *2*, 253.
24. Holman, R. W.; Gross, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *10*, 3560.
25. Coombes, R. D.; Moodie, R. B.; Schofield, K.; *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 800.
26. Hoggett, J. G.; Moodie, R. B.; Schofield, K.; *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 1.
27. Schofield, K.; *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Londres, 1980.
28. Ross, D. S.; Kuhlmann, K. F.; Malhotra, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4299.
29. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1990, cap. 28.
30. Com valores de  $R=8,3146 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T=298 \text{ K}$  e  $\eta=8,91 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (viscosidade da água a 298 K, cap. 22 da ref. 29) calcula-se um valor de  $k_d=7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
31. Considerando que o mesitileno tenha constante de velocidade cerca de 40 vezes maior do que a constante de velocidade do benzeno, conforme a Tabela 2.
32. Kenner, J.; *Nature* **1945**, *156*, 369.
33. Weiss, J.; *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 116.
34. Benford, G. A.; Bunton, C. A.; Holbenstuddt, E. S.; Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Minkoff, G. J.; Reed, R. E.; *Nature (London)* **1945**, *156*, 688.
35. Nagakura, S.; Tanaka, J.; *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 563.
36. Brown, R. D.; *J. Chem. Soc.* **1959**, 2224.
37. Pedersen, E. B.; Petersen, T. E.; Torsell, K.; Lawesson, S. O.; *Tetrahedron* **1973**, *29*, 579.
38. Perrin, C. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5516.
39. Ebersson, L.; Jönsson, L.; Radner, F.; *Acta. Chem. Scand. B* **1978**, *32*, 749.
40. Ebersson, L.; Radner, F.; *Acta. Chem. Scand. B* **1980**, *34*, 739.
41. Ebersson, L.; Radner, F.; *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 53.
42. Fukuzumi, S.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7240.
43. Masnovi, J. M.; Kochi, J. K.; Hilinski, E. F.; Rentzepis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1126.
44. Kim, E. K.; Lee, K. Y.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1756.
45. Kochi, J. K.; *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 39.
46. Takeshita, K.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2192.
47. Raghavachari, K.; Haddon, R. C.; Miller, T. A.; Bondbey, V. E.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1387.
48. Ebersson, L.; Radner, F.; *Acta Chem. Scand. B* **1984**, *38*, 861.
49. Kochi, J. K.; *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 409.
50. Ebersson, L.; Hartshorn, M. P.; Radner, F.; *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 937.
51. Marcus, R. A.; Sutin, N.; *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
52. Kim, E. K.; Bockman, T. M.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3091.
53. Lund, T.; Ebersson, L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1997**, 1435.
54. Benezra, S. A.; Hoffmann, M. K.; Bursley, M. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7501.
55. Dunbar, R. C.; Shen, J.; Olah, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6862.
56. Morrinson, J. D.; Stanney, K.; Tedder, J. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1981**, 967.
57. Schmitt, R. J.; Buttrill, S. E.; Ross, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 926.
58. Attina, M.; Cacace, F.; Yanez, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5092.
59. Aschi, M.; Attina, M.; Cacace, F.; Ricci, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9535.
60. Attina, M.; Cacace, F.; de Petris, G.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1177.
61. Cacace, F.; *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215.
62. Gonzalo, T. S.; *Anales de Química* **1983**, *79*, 486.
63. Politzer, P.; Jayasuriya, K.; Sjöberg, P.; Laurence, P. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1174.
64. Feng, J.; Zheng, Z.; Zerner, M. C.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4531.
65. Gleghorn, J. T.; Torossian, G.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, 1303.
66. Szabó, K. J.; Hörnfeldt, A. B.; Gronowitz, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6827.
67. Elliott, R. J.; Sackwild, V.; Richards, W. G.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1982**, *3*, 301.
68. Peluso, A.; Del Re, G.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5303.
69. Cardoso, S. P.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química-UFF, Niterói, RJ, 1996.
70. Carneiro, J. W. de M.; *IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, 1997.
71. Cardoso, S. P.; Carneiro, J. W. de M.; *VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, 1995.
72. Cardoso, S. P.; Carneiro, J. W. de M.; *17ª Reunião Anual da SBQ*, 1994.