

PARES IÔNICOS EM CATÁLISE

ION PAIRS IN CATALYSIS

Em muitos casos em que antigamente se supunha que, numa dada solução, se estava em presença de iões livres, verificou-se que os iões se encontram associados em pares ou agregados superiores. Nesta revisão sobre o papel dos pares iónicos na catálise definem-se os vários tipos de pares iónicos, relatam-se estudos sobre a constituição dos pares iónicos e os seus equilíbrios, o seu papel na polimerização aniónica e os métodos de activação aniónica por meio de agentes complexantes de catiões, bem como o princípio e as aplicações da catálise de transferência de fase.

1. INTRODUÇÃO. O CONCEITO DE PAR IÔNICO

Em 1926 Bjerrum constatou a necessidade de que, para estudar adequadamente certos casos de condutividade de soluções de sais, era necessário introduzir o conceito de par iónico, entendendo por par iónico a associação dum catião a um anião.

Estabeleceu, para o estudo desses pares, um modelo muito simples em que se baseava apenas na lei de Coulomb e na lei da distribuição de Boltzmann.

Nessa base, conseguiu derivar uma expressão para a probabilidade de se encontrar um ião à distância r dum outro ião de carga igual em valor absoluto e de sinal oposto (fig. 1).

Esta análise muito simples leva à conclusão que essa função tem um mínimo à distância r_0 . Para valores de r_0 menores que r_0 está-se em presença dum par iónico; para valores maiores que r_0 , de iões não associados.

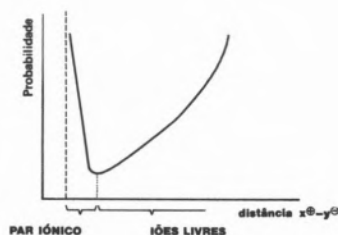


Fig. 1

Função de distribuição de Bjerrum

O modelo serviu na medida em que permitiu calcular algumas condutividades de soluções salinas, que se confirmaram experimentalmente.

No entanto, tinha uma imperfeição notável, resultante do facto de se analisar no modelo utilizado apenas as interações de dois iões de cada vez. É evidente que, se a distância r entre um ião A_1^+ e um ião B_1^- aumenta bastante, aparece a certa altura um ião B_2^- que se encontra mais próximo de A_1^+ que B_1^- . Não atendendo à interacção entre A_1^+ e B_2^- comete-se um erro que leva à situação absurda de a probabilidade de encontrar um contra-ião à distância r de A^+ continuar sempre a aumentar, conforme a distância r aumenta.

Fuoss apresentou em 1934 um modelo mais aperfeiçoado, em que, embora continue a utilizar apenas as leis de Coulomb e da distribuição de Boltzmann, se corrige os defeitos resultantes de se considerar apenas a interacção de cada ião com um só contra-ião.

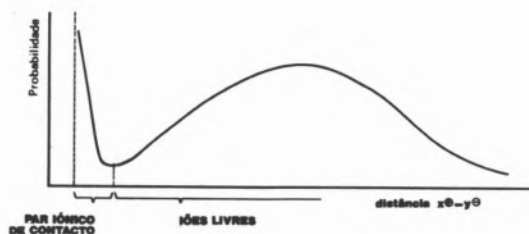


Fig. 2

Função de distribuição de Fuoss

A probabilidade nesse modelo varia com a distância r , conforme se mostra na Fig. 2.

Durante muitos anos o conceito de par iónico era apenas utilizado para estudar problemas de condutividade de certos electrólitos. O conceito de par iónico penetrou na Química Orgânica a partir de 1954 com os trabalhos de Winstein e Grunwald, que abandonaram os modelos anteriores de interacção entre iões que tratam os iões como «esferas num meio contínuo», introduzindo uma diferenciação entre dois tipos de pares iónicos: os pares de iões de contacto (ou íntimos) e os pares de iões separados por solvente. Esta distinção resulta sobretudo de se deixar de considerar o solvente como um meio contínuo com uma determinada constante dieléctrica, e tratá-lo antes como sendo descontínuo e constituído por moléculas. Num meio desta natureza, e tomando também em conta que os iões e as moléculas de solvente podem não ter uma forma esférica, a remoção duma molécula de solvente, que se encontre por assim dizer «entalada» (Fig. 3) entre dois iões, pode envolver uma energia de activação.



Fig. 3

Molécula de solvente «entalada» entre dois iões

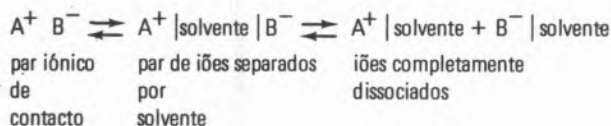
Dai resulta um diagrama da energia em função da distância de dois iões com um máximo situado entre as zonas «par iónico de contacto» e «iões dissociados» (Fig. 4) que Winstein chamou «pares de iões separados por solvente».



Fig. 4

Diagrama de energia dum par iónico

Esta situação pode resumir-se no seguinte esquema :



Este esquema revelou-se muito fértil no estudo do «retorno interno» nas reacções S_N1 de substratos alílicos e na interpretação da estereoquímica das reacções S_N1 .

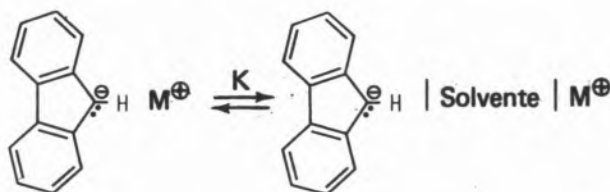
Tem um papel cada vez mais importante para a compreensão não só das reacções de substituição nucleófila, manifestada recentemente pelos trabalhos de Sneen, como doutras reacções.

2. ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE PARES IÓNICOS

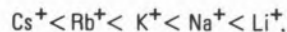
Nos estudos dos mecanismos das reacções orgânicas, a existência de pares iónicos só foi conhecida durante muito tempo através de manifestações de natureza bastante indirecta (efeitos cinéticos e estereoquímicos). Entretanto surgiram, sobretudo durante a década de 60 em diante, muitos trabalhos que provaram directamente a existência de ambos os tipos de pares iónicos, os separados por solvente e os de contacto.

Os estudos surgiram sobretudo para o caso dos aniões orgânicos associados a catiões metálicos alcalinos.

Uma série de trabalhos que teve grande impacto nesse sentido foi a devida a Hogen-Esch e Smid (1965), sobre os pares iónicos em que o anião fluorenilo se encontra associado a catiões alcalinos. Nestes compostos os autores conseguiram distinguir no espectro visível e ultravioleta, em diversos solventes apróticos, absorções características dos dois tipos de pares iónicos: pares iónicos de contacto e pares de iões separados por solvente (normalmente um éter) :



Verificaram que a constante de equilíbrio K aumenta conforme diminui o raio iónico do metal alcalino. Isto quer dizer que a constante de equilíbrio K aumenta conforme a natureza de M^+ , na seguinte ordem :



Se ignorarmos por um momento o solvente, vemos, no entanto, que a atracção de Coulomb entre anião e catião devia ser máxima no caso do lítio, por a distância entre os centros das cargas ser a mais pequena de todas, e mínima no caso do célio, em que a distância entre os centros das cargas é máxima.

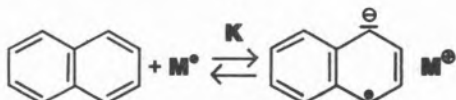
O facto de, contrariamente a estas considerações, o par de iões separados por solvente ser favorecido no caso do lítio e desfavorecido no caso do célio mostra que a solvatação dos catiões alcalinos por doadores de electrões é determinante.

Nesta conformidade, K aumenta também quando aumenta a capacidade de solvatação de catiões pelo solvente, isto é, a sua capacidade de doar electrões.

Finalmente, o estudo termodinâmico da dependência da constante de equilíbrio K da temperatura mostrou que a solvatação neste tipo

de pares iônicos é mais exoenergética (em termos da energia livre) que o processo de associação: as temperaturas baixas favorecem os pares de íons separados por solvente, enquanto as temperaturas elevadas favorecem os pares iônicos de contacto.

Informações muito precisas sobre a estrutura dos pares iônicos são obtidas pelos estudos dos pares iônicos de radicais-aniões com catiões alcalinos pela técnica da ressonância paramagnética electrónica (RPE). Este tipo de estudos foi iniciado em 1961 por Weissmann e Atherton, que se debruçaram sobre os pares iônicos do radical-anião do naftaleno com catiões alcalinos, obtidos, segundo uma reacção conhecida há muito tempo, do naftaleno com metais alcalinos em solventes apróticos :



Um grande número de autores ocupou-se destes radicais livres e doutros pares iônicos de radicais-aniões e de catiões metálicos derivados de hidrocarbonetos aromáticos. Nestes pares iônicos verifica-se o mesmo tipo de dependência do grau de associação dos solventes, da natureza do catião e da temperatura que nos carbaníões do tipo fluorenílo anteriormente mencionados e estudados por Hogen-Esch e Smid.

Goldberg e Bolton chegaram, em 1970, a estabelecer uma teoria de orbitais moleculares para as constantes de separação hiperfina devida, nos espectros de ressonância paramagnética electrónica, à interacção do electrão celibatário com os núcleos dos metais alcalinos. Com auxílio dessa teoria foi possível, nos radicais-aniões derivados do naftaleno e doutros hidrocarbonetos, chegar a conclusões muito pormenorizadas sobre a estrutura dos respectivos pares iônicos em função da natureza do metal alcalino, do solvente e da temperatura. Essa teoria permite hoje usar as citadas constantes de separação hiperfina e a sua variação, por vezes dramática, com os citados factores, para tirar conclusões importantes sobre a estrutura desse tipo de pares iônicos *em solução*, estabelecendo a localização do catião em relação ao radical-anião com uma precisão apenas comparável à obtida pela difracção de raios X aplicada a materiais cristalinos.

Ao tentar influenciar o grau de associação de íons, os químicos passaram recentemente a dispor duma extraordinária gama de agentes complexantes de catiões alcalinos em meios apróticos.

Trata-se dos *éteres-coroa* de Pedersen e Frensdorff (1967, 1972), que são poliéteres macrocíclicos, que dispõem dum espaço livre junto ao centro da «coroa», que permite alojar um catião. Consegue-se, assim, por adição do éter-coroa a uma solução num solvente aprótico, desagregar os pares iônicos, não permitindo uma aproximação entre o catião alcalino e o anião. Os complexos dos éteres coroa chamam-se coronatos (Fig. 5).

Um efeito mais pronunciado ainda é conseguido pelos poliéteres diazabíclicos sintetizados para esse fim por Dietrich, Lehn e Sauvage em 1969. Esses poliéteres «embrulham», por assim dizer, os catiões alcalinos blindando-os completamente do exterior. Os respectivos complexos chamam-se *criptatos* (Fig. 6).



Fig. 5

Coronato

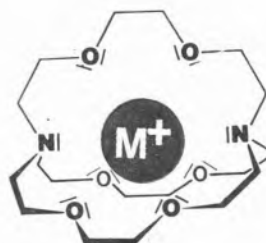


Fig. 6

Criptato

Enquanto estes complexantes se distinguem através de vários graus de especificidade em relação aos catiões, conforme a maior ou menor adaptação das dimensões relativas da cavidade e do catião, qualquer das chamadas *moléculas polvo* (Fig. 7) de Vögtle e Weber (1974) conseguem complexar qualquer catião metálico, visto os «tentáculos» do polvo se adaptarem exactamente à forma do catião.

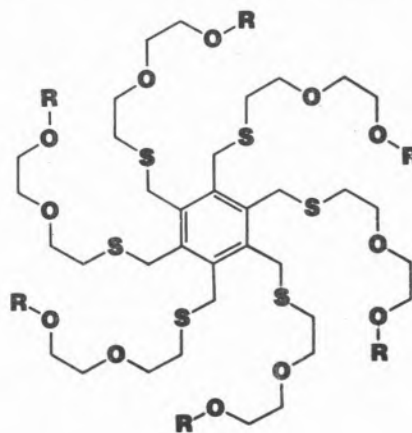


Fig. 7

Molécula polvo

A termodinâmica do processo de solvatação confirma o mecanismo de solvatação representado na figura 8.

No Instituto Superior Técnico e no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares ocupamo-nos dum tipo de pares iônicos de radicais-aniões e de catiões alcalinos, que se situam num extremo oposto aos correspondentes pares iônicos de radicais-aniões derivados de hidrocarbonetos (Figs. 9 e 10).

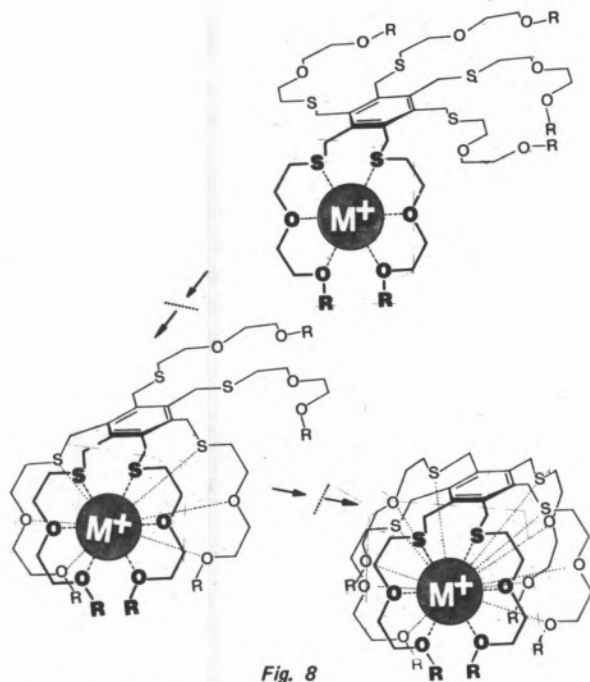


Fig. 8

Complexação dum catião metálico por uma molécula polvo

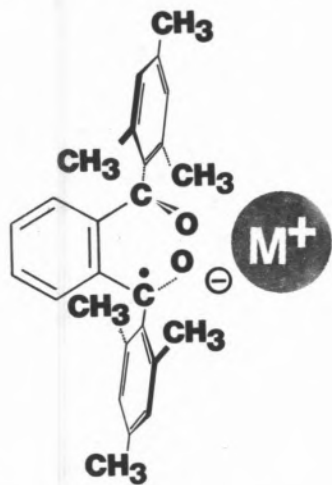


Fig. 9

Par do radical-anião do o-dimesitoilbenzene com catião alcalino

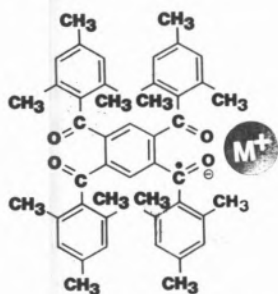


Fig. 10

Par do radical-anião do 1,2,4,5-tetramesitoilbenzene com catião alcalino

Devido às suas propriedades quelantes e à grande concentração de carga negativa nos átomos de oxigénio, os radicais-aniões derivados de certos diarilbenzenos formam pares iónicos de contacto, extremamente difíceis de desagregar.

A tabela 1 dá as constantes de separação hiperfina devidas ao sódio nos radicais-aniões do o-dimesitoilbenzene em vários solventes. Estes valores dão uma escala muito sensível do efeito dos solventes sobre estes pares iónicos. A diminuição da constante de separação hiperfina nos solvantes mais fortes é devida ao aumento da distância interiónica.

Tabela 1

Constantes de separação hiperfina devido ao sódio a_{Na} do espectro de ressonância para-magnética electrónica do radical o-dimesitoilbenzene-sódio em diversos solventes a 25 °C

Solvente	a_{Na} em Gauss
Éter dibutílico	9,5
Éter dietílico	9,0
Dioxano	7,39
Benzeno/per-hidrodibenzene [18] coroa-(6) ^a	7,13
Dimetoxietano	6,98
Tetra-hidrofurano	6,95
Metiltetra-hidrofurano	6,88 (7,09 ^b)
Triglima	6,71 ^c
Diglima	6,70 ^c
Tetraglima	6,60 ^c
Dimetilformamida	6,01 ^c
Tetra-hidrofurano/per-hidrodibenzene [18] coroa-(6) ^a	5,98
Amoníaco	5,06 ^{c,d}
Hexametilfosfotriamida	0,7

^a Éter-corona em quantidade equimolar do radical-anião

^b N. M. Atherton

^c L. Pasimeni, M. Brustolon e C. Corvaja

^d A - 70 °C.

Utilizando cálculos de Brustolon e Corvaja (1974), baseados no citado processo de cálculo de Goldberg e Bolton, chega-se à conclusão que as distâncias entre os átomos de oxigénio e o catião sódio vão desde 2,9 Å (correspondendo a 9,5 G) até 3,2 Å (correspondendo a 5,06 G). A constante hiperfina revela-se, assim, como um parâmetro extremamente sensível à distância interiónica. É de notar que, embora o éter-corona citado na tabela seja extremamente eficiente na desagregação doutros pares iónicos, neste caso apenas consegue aumentar ligeiramente a distância interiónica, colocando-se junto ao catião do lado oposto ao ocupado pelo radical-anião. Apenas em hexametilfosfotriamida se consegue obter pares de iões separados por solvente em lugar de pares de contacto. No tetramesitoilbenzene a carga negativa do respectivo radical-anião está distribuída sobre quatro átomos de oxigénio, em lugar de dois.

Tal como seria de esperar, a associação iónica é mais fraca. Em tetra-hidrofurano/per-hidrodibenzene [18] coroa-(6) consegue-se observar no espectro de ressonância paramagnética electrónica duas espécies: o par iónico de contacto e o radical-anião sem interacção detectável com o sódio (provavelmente sob a forma de par de iões separados por solvente). Em hexametilfosfotriamida observa-se um radical-anião sem interacção hiperfina com o sódio e o electrão solvatado.

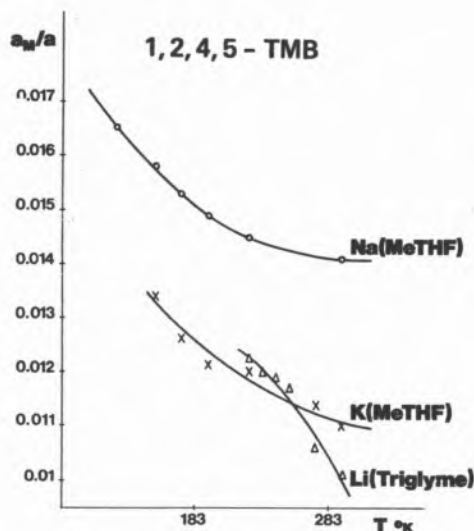


Fig. 11

Gráfico da constante de separação hiperfina a_M devida ao metal, nos espectros de ressonância paramagnética dos radicais 1,2,4,5-tetramesitoilbenzeno-lítio, sódio e potássio.

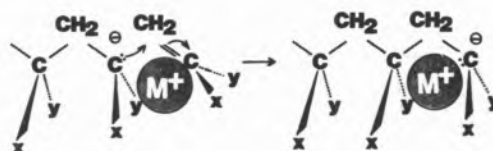
Enquanto no radical-anião do o-dimesitoilbenzeno, a constante de separação hiperfina, devida ao metal alcalino no espectro de ressonância paramagnética electrónica, não varia com a temperatura, no tetramesitoilbenzeno a variação é bastante sensível. A constância no caso do o-dimesitoilbenzeno confirma a elevada força de atracção entre catião e anião, que faz com que a distância interiónica não varie sensivelmente com a temperatura. No tetramesitoilbenzeno essa força é menor, dando a possibilidade de o catião sódio efectuar movimentos de vibração em relação ao radical-anião, com uma amplitude que cresce com a temperatura. Este comportamento é absolutamente oposto ao dos pares iónicos de carbaníons (por exemplo fluorenilo) ou carbaníons-radicais (por exemplo naftaleneto), em que a separação dos iões é favorecida pela diminuição da temperatura, isto é, o processo de solvatação é mais exoenergético que o de associação. Nos o-diaroilbenzenos tudo se passa ao contrário.

Dos muitos tipos de reacção que envolvem pares iónicos como reagentes, intermediários ou produtos reaccionais, seleccionaram-se para esta exposição os dois seguintes, por se tratar de casos de catálise considerada no seu sentido mais geral: em primeiro lugar tratar-se-á da polimerização aniónica e em segundo lugar da catálise de transferência de fases.

3. CATÁLISE DA POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA

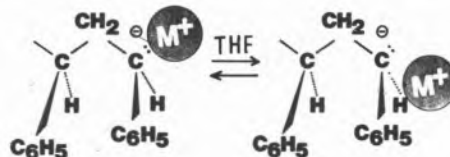
Na polimerização aniónica dos alcenos, o iniciador é uma base forte, por exemplo um composto organometálico que se encontra normalmente num solvente aprótico sob a forma dum par iónico.

No processo de crescimento da cadeia, a espécie reactiva é o extremo aniónico da cadeia em crescimento. A esse extremo está associado um catião metálico. Quando o extremo aniónico da cadeia se adiciona à molécula de monómero, a carga negativa desaparece do átomo de carbono em que se encontra e desloca-se para o átomo de carbono indicado no esquema reaccional seguinte:

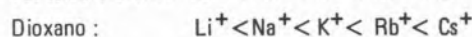
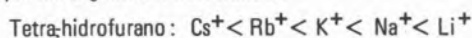


O catião metálico tem de acompanhar a carga negativa. A sua presença algures próximo do carbono portador da carga negativa influencia a reactividade do mesmo.

A cinética de algumas polimerizações aniónicas, particularmente do estireno, foi estudada por Szwarc (1964). Ao estudar a influência da natureza do solvente e do catião sobre as constantes de velocidade, verificou que se tem de considerar em certos casos a existência dum equilíbrio entre pares iónicos de contacto e separados por solvente:



Assim conseguiu explicar os seguintes aumentos das constantes de propagação nos seguintes dois solventes:



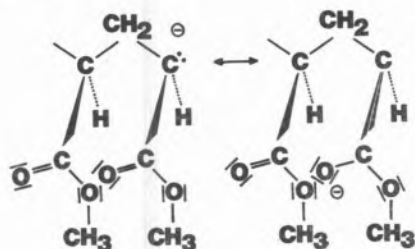
No primeiro, admitiu a existência de concentrações apreciáveis dos dois tipos de pares iónicos. Os separados por solvente são mais reactivos que os de contacto, por a carga negativa do carbaníon estar mais disponível. Os pares separados por solvente são assim os responsáveis pela reacção de propagação que será tanto mais rápida quanto mais favorável o equilíbrio for aos pares separados por solvente. A ordem dos catiões em tetra-hidrofurano é efectivamente a mesma que citamos para os equilíbrios entre pares iónicos do anião fluorenilo e radicais-aniões de hidrocarbonetos (corresponde a uma solvatação dos catiões mais exoenergética que a associação).

Em dioxano, ao contrário, os únicos pares iónicos presentes são os de contacto, que têm uma reactividade mais baixa, variando a mesma na ordem inversa dos catiões: os de raio iónico menor são mais difíceis de separar no estado de transição, por os centros das cargas se encontrarem mais próximos.

A experiência colhida nos estudos espectroscópicos de pares iónicos de carbaníons e de radicais-aniões derivados de hidrocarbonetos

demonstra ser muito fértil no estudo do mecanismo da polimerização aniônica de alkenos.

Para a polimerização aniônica do acrilato de metilo, pensa-se que os radicais-aniões derivados dos o-diarilbenzenos constituam modelos mais apropriados :



O conceito de par iónico é também de importância fundamental para explicar a ocorrência da estereorregularidade na polimerização aniônica (isotacticidade ou syndiotacticidade).

4. ACTIVAÇÃO ANIÔNICA POR MEIO DE AGENTES COMPLEXANTES DE CATIÕES

Os reagentes aniônicos nos meios reaccionais tradicionais encontram-se normalmente sob uma forma que dificulta a sua reacção com um dado substrato electricamente neutro.

Se o meio reaccional for um solvente prótico, o anião é solvatado por ligações de ponte de hidrogénio. Para um anião nestas condições reagir com um substrato, terá que se fornecer uma energia de activação, da qual faz parte a energia necessária para romper uma ou mais ligações de hidrogénio, como único processo de promover uma interacção entre os electrões do anião e do substrato.

Nos solventes apróticos existe um outro obstáculo que é a associação iónica. Os aniões encontram-se normalmente nestes solventes sob a forma de pares iónicos ou associações superiores (tripletes, etc.) Para um anião nestas condições reagir com um substrato é necessário remover o catião a que se encontra associado. Isso torna também necessário fornecer uma energia adicional para promover o contacto entre anião e substrato.

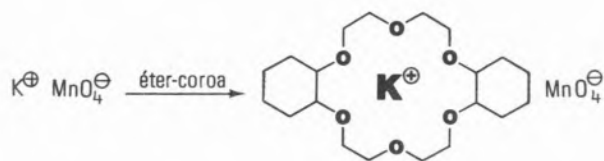
Em qualquer dos casos, seja num solvente prótico, seja num aprótico, a reactividade dum anião encontra-se, portanto, normalmente diminuída em relação àquilo que se poderia chamar a sua reactividade «intrínseca».

O uso dos solventes apróticos é muitas vezes limitado pelo facto de os sais metálicos não serem solúveis nos mesmos e por outros factores de natureza prática.

O uso de meios apropriados para influenciar o estado de associação iónica nos solventes apróticos pode restituir aos aniões a sua reactividade «intrínseca». A transformação dum par iónico de contacto num par de iões separados por solvente pode tornar o anião mais reactivo. A separação completa dos iões tornará o anião mais reactivo ainda. Qualquer destas duas possibilidades é abrangida quando se fala em «activação aniônica».

A descoberta dos poliéteres macrocíclicos deu aos químicos uma possibilidade de conseguir uma activação aniônica como nunca tinha sido atingida anteriormente.

Assim, em 1972, Sam e Simmons usaram o per-hidrodibenzeno[18]coroa- (6) e verificaram que se consegue a solubilização do permanganato de potássio em benzeno sob a forma de complexo. Essa solução purpúrea de «coronato» possibilita oxidações à temperatura ambiente em condições admiráveis conduzindo a rendimentos praticamente iguais a 100 %.



Os exemplos seguintes mostram reacções que anteriormente só eram possíveis por meio de aquecimento dos reagentes e com rendimentos muito mais baixos.

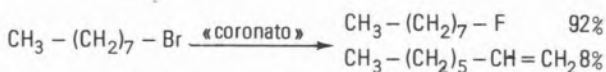
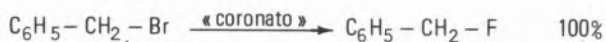


O título sensacionalista que Liotta e Harris deram em 1974 a uma série de trabalhos «A Química dos Aniões Nus» justifica-se perante os resultados inéditos conseguidos. Usando o 18-coroa-(6), solubilizaram o fluoreto de potássio em benzeno e também em acetonitrilo.



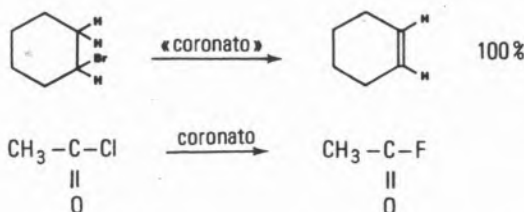
«coronato» solúvel em benzeno e acetonitrilo

O fluoreto, que erroneamente era considerado como o menos nucleófilo dos halogenetos revela agora a sua reactividade intrínseca, tornando acessíveis fluoracções anteriormente impraticáveis, como mostram os seguintes exemplos :



Além duma nucleofilia muito maior que a habitual o fluoreto revela no coronato as propriedades fortemente básicas, que lhe são

intrínsecas e que conseguem que produza reacções de eliminação, como mostra o produto secundário da última reacção citada e as seguintes:



A catálise por meio dos éteres-coroa já foi aplicada entretanto a muitas mais reacções. Um dos principais factores que limita a sua aplicação prática é o seu elevado preço, aliado à dificuldade de recuperar os éteres-coroa das misturas reaccionais.

A activação aniónica dos agentes nucleófilos pode ser conseguida também através do uso de catiões de dimensões grandes, como os catiões «ónio» (amónio, fosfónio, etc.). As dimensões elevadas dos iões não permitem uma aproximação suficiente dos centros das suas cargas, para que a atracção de Coulomb atinja valores comparáveis aos dos sais de metais alcalinos. Assim, desfavorece-se a formação de pares iónicos de contacto em benefício de pares de iões separados por solvente. Ugelstad observou em 1965 que nas substituições nucleófilas por aniões



os sais de amónio $\text{NR}_4^\oplus \text{Nu}^\ominus$ reagem muito mais rapidamente que os correspondentes sais metálicos $\text{M}^\oplus \text{Nu}^\ominus$ e são mais solúveis que estes em solventes não polares.

Esta observação interessante teve consequências muito vastas na chamada catálise por transferência de fases.

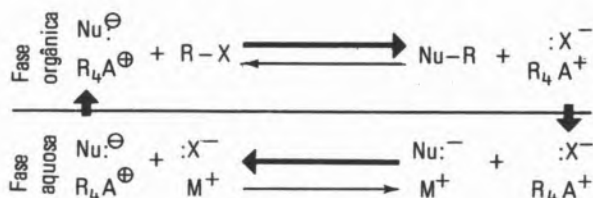
5. REACÇÕES DIFÁSICAS CATALISADAS POR TRANSFERÊNCIA DE FASE

Uma técnica que foi introduzida em 1965 por Makosza (Polónia) e usada sucessivamente em 1969 por Brändström (Suécia) e em 1971 por Starks (E.U.A.) recebeu deste último a designação de «catálise por transferência de fase».

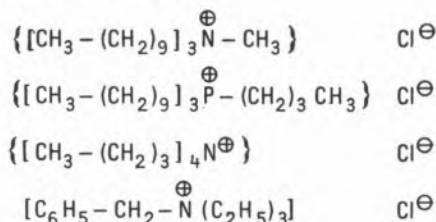
Para realizar uma reacção (por exemplo de substituição nucleófila) com activação aniónica, pelo uso dum sal de ónio em lugar dum sal metálico pode-se usar na mesma uma solução aquosa do sal metálico $\text{M}^\oplus \text{Nu}^\ominus$:

O substrato $\text{R}-\text{X}$ é dissolvido numa fase orgânica imiscível com água. Neste sistema difásico o sal de ónio passa da fase aquosa para a fase orgânica e reage. O sal de ónio do anião rejeitado $\text{R}_4\text{A}^\oplus \text{X}^\ominus$ regressa à fase aquosa. Aí o catião ónio encarrega-se de transferir de novo para a fase orgânica o anião nucleófilo Nu^\ominus :

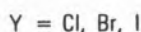
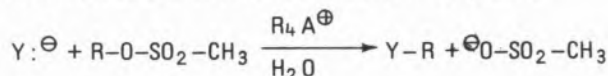
Ter-se-á o seguinte esquema (as setas grossas apenas pretendem simbolizar o sentido principal das reacções, sem com isso se simbolizar uma maior ou menor constante de equilíbrio; na fase aquosa a equação do esquema também não pretende afirmar a existência de pares iónicos, visto nesse meio os sais se encontrarem completamente dissociados).



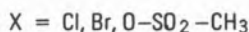
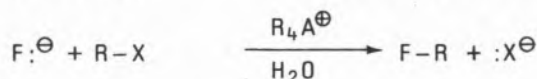
Como principais tipos de «catalisadores de transferência de fase» podem-se mencionar os seguintes:



Como exemplos de reacções $\text{S}_\text{N}2$ executadas pelo processo de catálise por transferência de fase podem-se citar os seguintes:



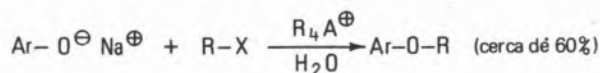
(Starks 1971, Montanari 1974)



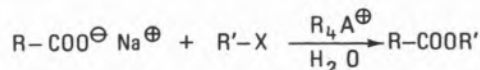
(Starks 1971, Montanari 1974)

Este último exemplo mostra que se consegue um efeito semelhante ao dos éteres-coroa por um processo muito mais económico.

Os éteres arílicos podem ser sintetizados em melhores condições por catálise de transferência de fase que pelo processo tradicional:

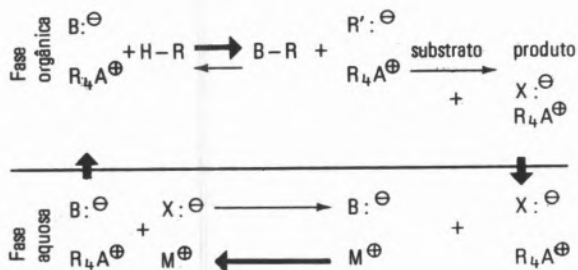


Os ésteres podem obter-se pela seguinte reacção pouco convencional:

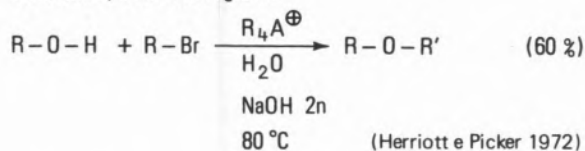


O mesmo princípio se pode aproveitar para reacções de bases «fortes», para as quais era necessário normalmente manipular compostos organometálicos alteráveis ao contacto com o oxigénio e a humidade do ar, pelo que obrigavam ao uso de atmosferas inertes. Aqui o esquema é fundamentalmente o mesmo. Uma base B^\ominus quando associada ao metal M^\oplus num solvente aprótico ou quando solvatada pela água é fraca e possivelmente muito pouco solúvel num solvente aprótico.

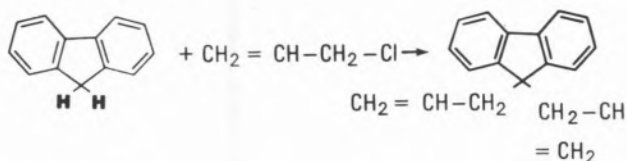
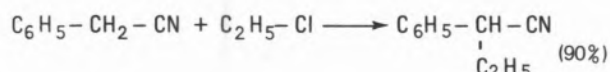
Dissolve-se $\text{B}^\ominus \text{M}^\oplus$ (por exemplo $\text{Na}^\oplus \text{OH}^\ominus$) em água e na fase orgânica, um ácido HR muito fraco (álcool, ácidos «C-H»), que se pretende converter na base conjugada para esta reagir com um substrato.



Por este processo a síntese de Williamson dos éteres, que obrigava à preparação de alcoólatos por meio da reacção de álcoois com sódio ou amideto de sódio, pode ser feita por um processo mais económico, cómodo e seguro :



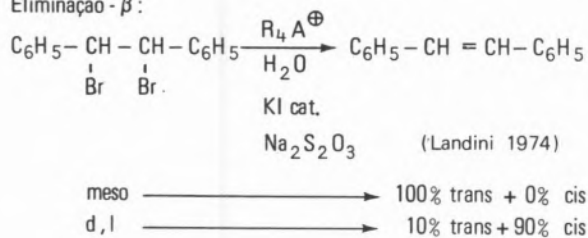
A alquilação-C pode ser feita também por este processo, como mostram trabalhos iniciados em 1965 por Makesza e em 1969 por Brändström, dos quais se seleccionaram os seguintes exemplos :



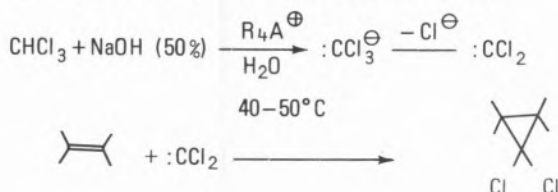
Estes processos evitam o uso de enolatos e de compostos organometálicos.

O mesmo processo serve para reacções de eliminação, como mostram os seguintes exemplos, também seleccionados entre muitos semelhantes :

Eliminação- β :

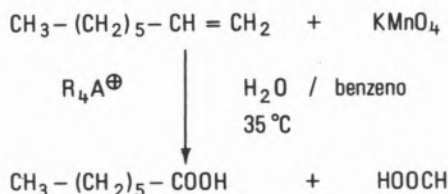


Eliminações- α (reacções de carbenóides) Makosza 1965 :

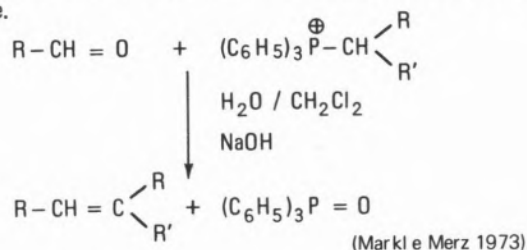


Quer se passe pelo diclorocarbene, quer não, a reacção de ciclopropanação passa a estar ao alcance da viabilidade económica num número de casos muito maior que anteriormente.

No domínio das oxidações, Starks conseguiu, em 1971, efeitos muito semelhantes aos conseguidos com o coronato do permanganato de potássio :



A síntese de Wittig para alkenos, até hoje o processo mais universal e mais flexível para a síntese de alkenos, deixa de ter agora o seu principal inconveniente de obrigar ao uso de compostos organometálicos muito caros como o butil-lítio. Aqui o artifício da catálise de transferência de fase é sofisticado pelo facto de o próprio reagente usado (sal de fosfónio) ser também um catalisador de transferência de fase.



A síntese de Wittig, cuja descoberta foi feita por curiosidade científica inteiramente desinteressada, passará assim a ser o método mais importante sob todos os pontos de vista para síntese de olefinas.

BIBLIOGRAFIA

1. M. SZWARC (editor), Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, vol. 1, vol. 2, J. Wiley, New York 1972, 1974.
2. M. SZWARC, Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, Interscience, New York 1968.
3. C. J. PEDERSEN, Angew. Chem., 84, 16 (1972).
Angew. Chem. International Edition 11, 16 (1972).
4. B. DIETRICH, J. M. LEHN, J. P. SAUVAGE, Tetrahedron Letters, 1969, 2885, 2889.
5. F. VÖGTLE, E. WEBER, Angew. Chem., International Edition, 12, 814 (1974).
6. B. J. HEROLD, M. C. R. L. LANZANA, H. M. NOVAIS, Tetrahedron 33, 517 (1977).
7. J. DOCKX, Synthesis 1973, 441.
8. E. V. DEHMLOV, Angew. Chem., 86, 187 (1974).
Angew. Chem. International Edition, 13, 170 (1974).

9. A. BRÄNDSTRÖM, Preparative Ion Pair Extraction, Apotekarsocieteten/Hassle, Läkemedel (Suécia) (1974).
10. M. MAKOSZA, Pure and Applied Chemistry, Special Ed. First Conference on Organic Synthesis, Louvain-la-Neuve (1974).
11. F. MONTANARI, La Chimica e l'Industria, 57, 17 (1975).

Nota: Esta lista é muito incompleta. Citam-se apenas alguns dos numerosos artigos de revisão e algumas referências das mais recentes.

ABSTRACT

In many cases of solutions which formerly were supposed to contain free ions, it was found that the ions are associated in pairs or higher aggregates. The present review on the part which ion pairs play in catalysis, mentions the several kinds of ion pairs, reports on studies about their structure and on ion-pair equilibria, explains their importance in anionic polymerization, the methods of anionic activation by cation complexing agents as well as the principle and applications of phase transfer catalysis.

DISCUSSION

H. HEINEMANN: I want to compliment you on a fascinating lecture and ask a question which may be irrelevant. Can the type of catalysis you discussed occur in molten salts?

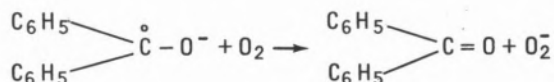
B. HEROLD: I have never thought of this possibility before hearing your question. There is however the possibility of trying to use the principle of phase transfer catalysis by using a molten salt phase instead of an aqueous phase and a thermally stable organic substance, like diphyll as an organic non-polar phase. The problem to find a suitable phase transfer catalyst is a very challenging one because one would have to use instead of the hitherto known quaternary onium cations (or other cations having the same kind of effect).

E. TAYLOR: Can the crown-ether-metal complexes be crystallized?

B. HEROLD: There are many papers published on crystalline complexes of this kind with X-ray structure determinations. A remarkable example is the complex $[\text{Na}^{\oplus} \text{ macrocycle}] \text{Na}^{\ominus}$.

J. CUNNINGHAM: I was very much interested in the clear description which Professor Herold gave for the relatively new process of «Phase-Transfer Catalysis». In particular, I noted with great interest the results described which showed that hydroxyl ions transported across the phase-boundary into an organic liquid medium exhibited much greater reactivity of a basic nucleophilic character in that phase. My question concerns the possibility that transfer of such 1 protonated anions to an aprotic solvent phase might represent an elegant method of supplying the analogous deprotonated species — in this case O^{2-} . Such a possibility would be of great interest for catalysis by such ions which are otherwise difficult to produce selectively.

B. HEROLD: I guess that the usual phase transfer conditions are not sufficiently vigorous to produce O_2^{\ominus} , but it is a question which could be examined experimentally. It is known that O_2^{\ominus} is produced in the antioxygenation of radical anions, for instance



(le Berre et Goasguen). In comparing the conditions of this reaction with the conditions of phase transfer catalysis my guess is that the latter are too mild, but I may be wrong.