

ÍONS CARBÔNIO

Claudio J. A. Mota

Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária - CT-Bloco A - Ilha do Fundão - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

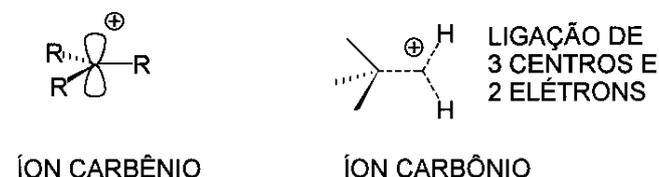
Recebido em 27/1/99; aceito em 30/7/99

CARBONIUM IONS. Carbonium ions are carbocations with a pentacoordinated carbon atom, where the electronic octet is maintained. They possess a three center two electron bond in order to keep the tetravalence of the carbon atom. This paper reviews the concept of carbonium ions, their formation, stability and reactions.

Keywords: carbonium ions; alkane protonation; three center two electron bond.

CARBOCÁTIÕES

O termo carbocátion foi sugerido¹ por Olah para designar qualquer espécie catiônica do carbono. Os dois principais tipos de carbocátions são os íons carbênio, que possuem uma estrutura planar com hibridização sp^2 no carbono catiônico e um sexteto eletrônico, e os íons carbônio, que têm o octeto eletrônico completo no átomo de carbono, possuindo ao menos uma ligação de três centros e dois elétrons², onde três átomos compartilham um par de elétrons e a representação é feita como na Figura 1. São exemplos de íons carbênio os cátions t-butila e benzila. Dentre os íons carbônio podemos destacar o íon metônio e o cátion 2-norbornila.



ÍON CARBÊNIO

ÍON CARBÔNIO

Figura 1. Estrutura dos íons carbênio e carbônio, mostrando a ligação de 3 centros e 2 elétrons.

Os íons carbênio são normalmente formados como intermediários reacionais em reações de solvólise de halogenetos de alquila (SN_1), desidratação de álcoois e protonação de ligações π dentre outras, podendo ser considerados como os principais intermediários em química orgânica. Até a década de 60 eles eram tidos, somente, como intermediários reacionais e, a exceção de alguns exemplos como o cátion trifenilmetila, onde a carga positiva se encontra bastante deslocalizada por ressonância, não era possível um estudo mais detalhado acerca de sua estrutura. Entretanto, em 1962, George Olah, então na Dow Química, relatou uma experiência³ em que o cátion t-butila era formado, a partir da reação de fluoreto de t-butila com pentafluoreto de antimônio, e permanecia em solução por longos períodos de tempo, permitindo um estudo detalhado da sua estrutura através de técnicas espectroscópicas como a ressonância magnética nuclear (RMN) e infra-vermelho (IV). Este estudo revolucionou a química de carbocátions, possibilitando um estudo detalhado⁴ da estrutura e reatividade de diversos íons carbênio. Posteriormente, o mesmo Olah mostrou⁵ que alcanos, conhecidos como parafinas (do grego: para = pouca; afins = afinidade) devido à sua baixa reatividade química perante ácidos, bases e agentes oxidantes, podiam ser protonados em sistemas superácidos⁶, gerando um íon carbênio e uma molécula neutra de hidrogênio ou de um alcano menor. Estes trabalhos mostraram que nos meios superácidos os alcanos agem como

bases, compartilhando o par de elétrons de suas ligações com o próton ácido. Assim, metano pode ser protonado em uma mistura equimolar de HSO_3F e SbF_5 , conhecida com o nome de ácido mágico, para formar o CH_5^+ , que pode reagir com outras moléculas de metano no meio para gerar espécies maiores⁵. A percepção que as ligações C-H e C-C de alcanos podem atuar como bases forneceu o alicerce para o entendimento da estrutura dos íons carbônio como intermediários reacionais. Posteriormente, foi demonstrado que muitas espécies, as quais se acreditava serem íons carbênio, são, na verdade, íons carbônio e possuem ligações de 3 centros e 2 elétrons. O exemplo mais marcante é o cátion 2-norbornila⁷, um dos primeiros sistemas estudados em que se reconheceu a natureza catiônica do intermediário reacional formado.

A nomenclatura dos íons carbônio, ou íons alcônio como recentemente recomendado pela Comissão de Nomenclatura em Química Orgânica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), se dá pela adição do sufixo ônio ao nome do radical hidrocarbônico principal. Assim, o CH_5^+ é o íon metônio. Para o etônio temos, pelo menos, duas possibilidades. O íon H-etônio, formado hipoteticamente pela protonação na ligação C-H do etano, e o íon C-etônio, formado pela protonação da ligação C-C. No caso do íon isobutônio temos 3 estruturas isômeras: o íon C-isobutônio, 1-H-isobutônio e 2-H-isobutônio como mostrado na Figura 2. Pelas novas regras de nomenclatura⁸ sugerida pela IUPAC para designação de íons e radicais orgânicos, o nome do íon carbônio (íons alcônio) se dá pela adição do sufixo ânio ao nome do radical hidrocarbônico principal. Assim, o CH_5^+ deve ser chamado de íon metânio. Esta nova regra é omissa porém, quanto à nomenclatura dos íons C-carbônio e H-carbônio. Subintende-se que o $C_2H_7^+$ pode existir em duas estruturas distintas: H-etânio e C-etânio, em concordância com a nomenclatura antiga, e mais usual, para os íons carbônio (íons alcônio). Neste artigo será utilizado o termo íons carbônio, bem como a nomenclatura antiga de denominação destas espécies (íon metônio, etônio, etc.), já que é feita referência a diversos trabalhos da literatura onde tal terminologia e nomenclatura é utilizada. O leitor é encorajado porém, a se familiarizar com a nova regra, consultando a referência 8 ou o *website* da IUPAC (<http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac>).

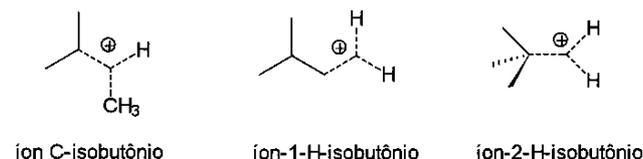


Figura 2. Representação esquemática dos íons isobutônio.

Os íons carbônio não são somente uma curiosidade teórica. Eles têm papel importante como intermediários ou estados de transição em diversas reações de interesse industrial, destacando-se o craqueamento catalítico de petróleo e a isomerização de alcanos para formação de gasolina de alta octanagem. A estrutura e a reatividade química dos íons carbônio ainda não são tão bem estudadas como as dos íons carbênio. Neste trabalho será mostrado os principais tipos de íons carbônio, onde o carbono encontra-se pentacoordenado⁹ e não pentavalente, sua formação em reações de protonação de alcanos e seu papel como intermediário ou estado de transição em reações orgânicas.

Cátions norbornila e biciclobutônio

Em 1899 Wagner publicou¹⁰ o rearranjo do cloreto de canfeno ao cloreto de isobornila. Posteriormente, Meerwein e van Emster demonstraram¹¹ que o rearranjo ocorria mais rapidamente na presença de ácidos de Lewis, como o cloreto de alumínio, ou com o aumento da polaridade do solvente. Desta forma, eles concluíram que o rearranjo ocorria através da formação de um intermediário catiônico do carbono, dando início ao conceito de carbocátions como intermediários reacionais. Este tipo de rearranjo no esqueleto norbornila é conhecido como rearranjo de Wagner-Meerwein em reconhecimento aos dois químicos que, respectivamente, descobriram e explicaram tal reação.

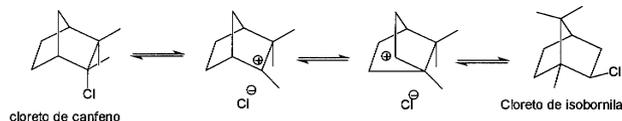


Figura 3. Rearranjo de Wagner-Meerwein do cloreto de canfeno em cloreto de isobornila.

A solvólise de aril-sulfonatos de 2-norbornila foi extensivamente estudada por Winstein¹². Ela apresenta algumas particularidades que não podem ser explicadas pela formação de um íon carbênio tradicional. O isômero exo solvólise cerca de 350 vezes mais rápido que o isômero endo. Ambos os isômeros solvólizam para dar, exclusivamente, produtos exo-substituídos. Partindo-se de reagentes quirais substituídos na posição exo obtêm-se produtos exo-substituídos racêmicos. Entretanto, os produtos obtidos a partir de reagentes quirais endo-substituídos mantêm alguma quiralidade. Finalmente, a recuperação do reagente quiral exo-substituído, antes de terminar a reação de solvólise, mostra que ele se encontra parcialmente racemizado, enquanto que a recuperação do reagente endo-substituído mostra que ele não racemiza. Winstein postulou que estes fatos são consistentes com a participação da ligação C-C 1,6 da estrutura norbornila durante a ionização, formando um íon norbornônio. A formação deste íon explica a regioespecificidade do produto exo e a racemização quando se parte de reagentes exo quirais. Brown¹³ foi um dos principais opositores à esta idéia e levantou argumentos de natureza estérica para o fato do isômero endo solvólizar mais lentamente que o exo e sobre a regioespecificidade da reação. Finalmente, com a descoberta que fluoretos de alquila reagem com pentafluoreto de antimônio para gerar soluções estáveis de carbocátions, pode-se estudar espectroscopicamente a estrutura do cátion 2-norbornônio. Dados de RMN de ¹H e ¹³C a baixa temperatura¹⁴ são consistentes com a estrutura do íon norbornônio. Todavia o dado mais convincente para a natureza de íon carbônio do cátion 2-norbornônio veio através da espectroscopia de foto-elétrons de raios X¹⁵ (XPS). Nesta técnica, elétrons das camadas internas dos átomos são arrancados por meio de interação com radiação eletromagnética de alta energia (raios X). O espectro de XPS do cátion t-butila mostra claramente dois picos, relativos ao elétron do orbital 1s do carbono. A presença da carga positiva

sobre o carbono terciário eleva a energia necessária para retirada do elétron 1s. No caso do cátion 2-norbornônio o espectro¹⁶ de XPS, referente à retirada de elétron do orbital 1s do carbono, não evidenciou a presença de dois picos distintos, mas somente um pico largo com um pequeno ombro no sentido de maior energia de ligação, indicando a natureza de íon carbônio do cátion 2-norbornônio.

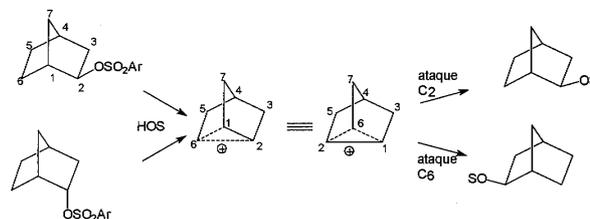


Figura 4. Solvólise de exo e endo aril-sulfonatos de 2-norbornila.

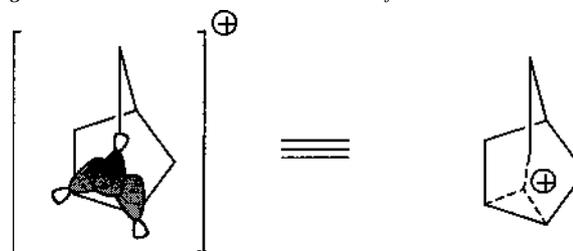


Figura 5. Estrutura do cátion 2-norbornônio, realçando a ligação de 3 centros e dois elétrons.

Um outro exemplo de íon carbônio é o biciclobutônio. Os trabalhos de Roberts sobre a desaminação¹⁷ de derivados de ciclopropila e ciclobutila e sobre a solvólise¹⁸ do tosilato de alilcarbinila (1-tosil-buten-3-eno) em ácido fórmico, mostraram que um intermediário comum estava sendo formado nestas reações (Figura 6). A Figura 7 mostra uma representação esquemática do biciclobutônio. A carga positiva é distribuída nos três átomos de carbono da ligação de 3 centros e 2 elétrons, explicando a formação dos produtos de desaminação e solvólise. Tanto o biciclobutônio como o cátion 2-norbornônio possuem ligações de 3 centros e 2 elétrons envolvendo átomos de carbono. Outros tipos de íons carbônio formados em sistemas bicíclicos¹⁹ são também bastante conhecidos em química orgânica.

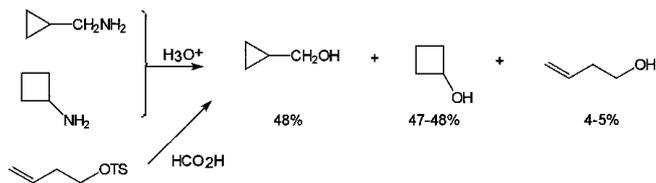


Figura 6. Produtos formados na desaminação de ciclopropil-carbinilamina e ciclobutilamina e solvólise do tosilato de alil-carbinila. Na solvólise os produtos são ésteres do ácido fórmico ao invés de álcoois.

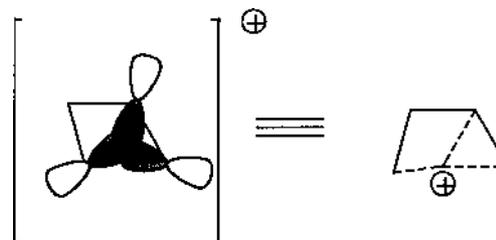


Figura 7. Representação esquemática do cátion biciclobutônio.

Ciclopropanos protonados e isomerização de alcanos lineares

Um dos grandes benefícios do processo de craqueamento catalítico de petróleo em comparação ao processo de craqueamento térmico diz respeito à gasolina formada. No processo catalítico ocorre uma maior concentração de hidrocarbonetos ramificados²⁰, de mais alta octanagem. A principal razão desta diferença na composição da gasolina se deve à natureza dos intermediários envolvidos. No craqueamento térmico prevalece a química dos radicais livres, não havendo praticamente nenhum rearranjo e isomerização do esqueleto hidrocarbônico. Por outro lado, no craqueamento catalítico prevalece a química de carbocátions, e produtos com o esqueleto hidrocarbônico rearranjado e isomerizado são bastante comuns, uma vez que carbocátions são conhecidos pela sua capacidade de sofrer rearranjos e migrações.

O principal rearranjo dos carbocátions é a migração 1,2 de hidreto ou metila (Fig. 8). Para que ela ocorra é necessário que o orbital p vazio do carbono catiônico esteja o mais coplanar possível com a ligação σ do grupo que irá migrar. De fato, o estado de transição tem caráter de íon carbênio, uma vez que é formada uma ligação de 3 centros e 2 elétrons.

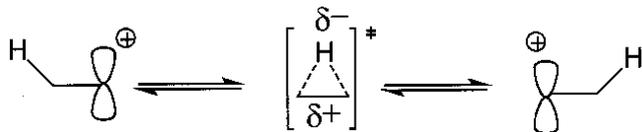


Figura 8. Representação esquemática da migração 1,2 de hidreto.

Em geral, as migrações de hidreto ocorrem no sentido de se formar íons carbênio mais estáveis. Desta forma, é comum rearranjos de íons secundários para terciários. Entretanto, na isomerização do esqueleto hidrocarbônico de alcanos lineares, para formar um alcano ramificado, um mecanismo envolvendo somente migrações 1,2 de hidreto e metila teria que, forçosamente, passar por um íon carbênio primário, o que deveria requerer uma energia de ativação de cerca de 30 kcal/mol, em solução. O rearranjo do cátion 2-pentila ao cátion t-amila (2-metilbutila) em meio superácido²¹ envolve energia de ativação da ordem de 18 kcal/mol, sugerindo que íons primários não são formados durante esta reação. O mecanismo mais provável envolve íons ciclopropano protonados, conforme ilustrado na Figura 9. A primeira etapa consiste no ataque do íon carbênio a uma ligação C-H do carbono 4 formando uma estrutura de ciclopropano protonado do tipo (I), com uma ligação de 3 centros e 2 elétrons entre dois átomos de carbono e um de hidrogênio. Através de uma migração interna de próton a estrutura (I) rearranja-se para a estrutura (II), que também é um ciclopropano protonado, porém tendo dois átomos de hidrogênio e um de carbono na ligação de 3 centros e 2 elétrons. A etapa seguinte envolve uma nova migração interna de próton para formar uma outra estrutura de ciclopropano protonado do tipo I. Esta pode romper a ligação de 3 centros e 2 elétrons levando, após uma etapa de migração 1,2 de hidreto, ao cátion t-amila. Em nenhuma das etapas houve a formação de íons carbênio primário, que custaria uma quantidade de energia muito maior. Este tipo de rearranjo é de grande interesse comercial, existindo processos industriais desenvolvidos²² especificamente para este fim, de forma a se obter uma gasolina de maior octanagem, com alta concentração de hidrocarbonetos ramificados.

Íons carbênio pentacoordenados e a protonação de alcanos em sistemas superácidos

Os alcanos são os principais constituintes do petróleo e do gás natural e a matéria-prima orgânica mais abundante e barata

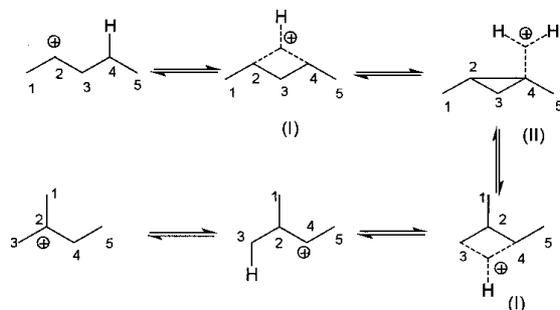


Figura 9. isomerização de esqueleto hidrocarbônico em íons carbênio. Formação de ciclopropanos protonados.

do planeta. Entretanto, sua baixa reatividade química perante ácidos, bases e agentes de oxidação, limitam, em muito, uma maior utilização na indústria química. O principal processo industrial para a conversão de alcanos é o craqueamento catalítico para produção de gasolina e GLP²³ a partir de frações pesadas do petróleo. Apesar das propriedades de alguns sólidos ácidos, como o AlCl_3 , de craquear alcanos serem conhecidas há bastante tempo²⁴, somente no final da década de 60 é que se pode esclarecer, em mais detalhes, o mecanismo da reação. Durante uma festa de Natal nos laboratórios do Prof. Olah, um de seus alunos resolveu jogar pedaços de uma vela, cuja composição química é uma mistura de alcanos lineares, em uma solução de $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$. Atônito com o fato de que a vela se dissolvera no ácido, o aluno resolveu tirar um espectro de RMN, ficando surpreso quando pode observar um bonito espectro do cátion t-butila. Desta forma, no meio superácido, as moléculas de alcanos da vela estavam sendo protonadas e rearranjadas para dar o cátion t-butila, numa prova evidente de que, nestes sistemas, os alcanos funcionam como bases, doando um par de elétrons. Devido a este episódio, a mistura equimolar de $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ ficou conhecida com o nome de ácido mágico, pois consegue até protonar moléculas de alcanos, usualmente não reativas a ácido.

Seguiram-se então, diversos estudos^{4,5,25} sobre a protonação de alcanos nos meios superácidos. Entretanto, a questão crucial que atormentava os pesquisadores da época era saber que pares de elétrons estavam sendo usados pelos alcanos nesta reação. Olah, sugeriu então uma proposta simples e complexa ao mesmo tempo. Assim como existem as bases n, como os álcoois, aminas e sulfetos, onde são utilizados pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo e as bases π , como as olefinas e os hidrocarbonetos aromáticos, onde os elétrons da ligação π estão envolvidos na reação ácido-base, existem também as bases σ , como os alcanos. Nestas últimas, os elétrons da ligação C-C e C-H são partilhados pelo próton. A idéia pode parecer simples a primeira vista, mas cria uma confusão ainda maior quando olhamos para uma representação da molécula de um alcano e vemos que, para colocarmos um próton em uma ligação C-H ou C-C, formaremos uma ligação adicional neste carbono de modo que ele ficaria pentavalente. Na realidade, isto não ocorre, uma vez que valência tem significado de ligação química, de completar a última camada eletrônica. Não há, portanto, uma expansão ou violação da tetra-valência do carbono, uma vez que ele continua realizando 4 ligações químicas e possuindo 8 elétrons na última camada. Assim, o par de elétrons da ligação σ é compartilhado por 3 átomos, formando um único orbital molecular conhecido com o nome de ligação de 3 centros e 2 elétrons (Figura 11). Este tipo de ligação é comum em compostos de boro e foi proposta por Olah para explicar a protonação de alcanos em superácidos. Apesar dos íons carbênio pentacoordenados terem sido postulados como intermediários em reações de protonação de alcanos em sistemas superácidos, o menor representante da

série, o íon metônio, já era conhecido desde a década de 50, por estudos²⁶ do espectro de massas do metano. Entretanto, foram os trabalhos em superácidos que esclareceram melhor a natureza química e a estrutura dos íons carbônio.

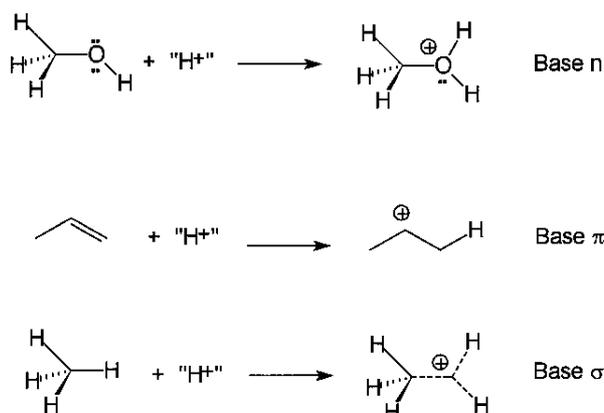


Figura 10. Classificação das bases orgânicas.

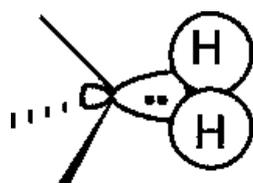


Figura 11. Representação esquemática da interação orbital em uma ligação de 3 centros e 2 elétrons.

A ligação de 3 centros e 2 elétrons nos íons carbônio pentacoordenados é bastante fraca, podendo quebrar-se com relativa facilidade. Desta forma, quando isobutano reage²⁷ em HF/SbF₅ o principal produto formado é o cátion t-butila e hidrogênio. A formação destes produtos pode ser racionalizada de forma que o próton ataque a ligação C-H terciária formando o íon-2-H-isobutônio, o qual perde hidrogênio e forma o cátion t-butila. Analogamente, ocorre, também, porém em menor quantidade em meio superácido, a formação de metano e cátion isopropila, pela protonação da ligação C-C do isobutano e formação do íon C-isobutônio. A protonação na ligação C-H primária do isobutano para formar o íon-1-H-isobutônio também pode ocorrer. Todavia, neste caso, a quebra da ligação de 3 centros e 2 elétrons não é favorecida, uma vez que o íon carbênio a ser formado é primário, de alta energia. A decomposição do metônio²⁸ e do H-etônio²⁹ em fase gasosa para os respectivos íons carbênio é endotérmica por cerca de 40 e 12 kcal/mol, respectivamente. Já o 2-H-propônio e o 2-H-isobutônio não são, nem mesmo, observados em fase gasosa, indicando uma decomposição fácil e exotérmica aos respectivos íons carbênio. Desta forma, a facilidade de decomposição do íon carbônio pentacoordenado ao respectivo carbênio está intimamente ligada à estabilidade deste último.

Estabilidade relativa de íons carbônio. Íons C-carbônio e H-carbônio.

Um aspecto importante de se conhecer é a estabilidade relativa dos íons carbônio pentacoordenados. Pelos estudos de protonação de alcanos em meios superácidos e análise dos produtos de reação, Olah propôs³⁰ a seguinte ordem de reatividade para as ligações σ: 3° C-H > C-C > 2° C-H > 1° C-H > CH₄. Ele enfatizou que esta ordem é puramente qualitativa e bastante dependente de efeitos estéricos do hidrocarboneto e do sistema superácido³¹. Por outro lado, estudos em fase gasosa³² mostram que há uma inversão da ordem de reatividade das ligações σ, sendo a ligação C-C mais reativa que a 3° C-H.

Tanto nos estudos em superácidos como em fase gasosa, os íons carbônio não foram detectados ou analisados espectroscopicamente e toda a conclusão é baseada na distribuição de produtos. Desta forma, é difícil separar a componente termodinâmica, associada à estabilidade intrínseca dos íons carbônio, da componente cinética, associada à barreira energética para protonação das ligações σ. Face a grande reatividade dos íons carbônio, sua observação espectroscópica³² é extremamente difícil. Desta forma, os métodos teóricos de cálculo são os maiores aliados dos químicos, na busca de respostas sobre a estrutura e estabilidade relativa dos íons carbônio pentacoordenados.

A maior parte dos trabalhos teóricos refere-se ao íon metônio³⁴. A quase totalidade dos métodos de cálculo indica uma estrutura com simetria C_s como a de mais baixa energia. Para o íon-etônio, os cálculos indicam³⁵ que a estrutura do C-etônio é mais baixa em energia por cerca de 4,4 kcal/mol^{35f} que a estrutura do H-etônio, a nível MP4(SDTQ)/6-311G**//MP2(fu)/6-31G**. Estudos teóricos recentes³⁶ para a protonação do propano mostraram que o íon C-propônio é o de mais baixa energia, seguido do 2-H-propônio e do 1-H-propônio. Foi encontrado, também, que o íon 2-H-propônio decompõe-se ao cátion isopropila e hidrogênio, praticamente sem energia de ativação. Estes dados estão de acordo com resultados experimentais sobre a protonação de propano em fase gasosa³⁷. Todavia, pelos estudos dos íons isobutônio³⁸ e n-butônio³⁹ é que se pode entender melhor a ordem de estabilidade relativa dos íons carbônio. A Figura 12 mostra a entalpia relativa para as diversas estruturas isoméricas dos dois íons. Nota-se que os íons C-carbônio são mais estáveis que os respectivos H-carbônio, em acordo com os resultados experimentais em fase gasosa. Estes dados mostram que a ligação C-C é mais básica que a ligação C-H e que, na ausência de fatores estéricos, é protonada preferencialmente. Dentre as ligações C-H, a basicidade segue a mesma ordem de reatividade encontrada para a protonação de alcanos em superácidos. Isto demonstra que nos sistemas superácidos a reatividade está fundamentalmente associada à facilidade de protonação das ligações σ. Assim, as ligações C-H, mais acessíveis estericamente, demandam uma menor barreira energética para protonação, enquanto as ligações C-C, menos acessíveis, demandariam uma energia muito maior para a protonação. Esta hipótese foi confirmada por recentes cálculos teóricos³⁹ incluindo a estrutura do superácido, evidenciando que a protonação na ligação C-C do isobutano em superácido líquido requer uma energia de ativação de pelo menos 10 kcal/mol acima da barreira para protonação da ligação C-H terciária. Em fase gasosa, onde os efeitos estéricos são bastante minimizados, a protonação segue a ordem de basicidade das ligações σ.

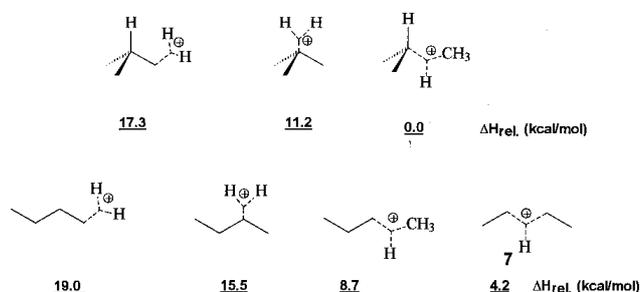


Figura 12. Estabilidade relativa dos íons butônio (C₄H₁₁⁺).

Os cálculos mostraram, também, que os íons 2-H-isobutônio e C-isobutônio não podem ser, a rigor, considerados como intermediários reacionais. A decomposição do 2-H-isobutônio ao cátion t-butila e hidrogênio tem uma energia de ativação negativa da ordem de 2,32 kcal/mol e o C-isobutônio decompõe-se ao cátion isopropila e metano com uma barreira negativa de

0,65 kcal/mol (Figura 13). Os valores de energia de ativação negativa são obtidos quando se considera correções da energia do ponto-zero⁴⁰. Ou seja, do ponto de vista puramente eletrônico eles podem ser considerados mínimos na superfície de energia potencial, ao menos a nível de cálculo MP4/6-311++G**//MP2/6-31G**. Todavia, para efeitos práticos e incluindo as correções de energia do ponto zero, eles seriam considerados estados de transição nas reações de protonação de isobutano. Este dado mostra a fragilidade da ligação de 3 centros e 2 elétrons nestas espécies, indicando a sua tendência em se decompor ao íon carbênio.

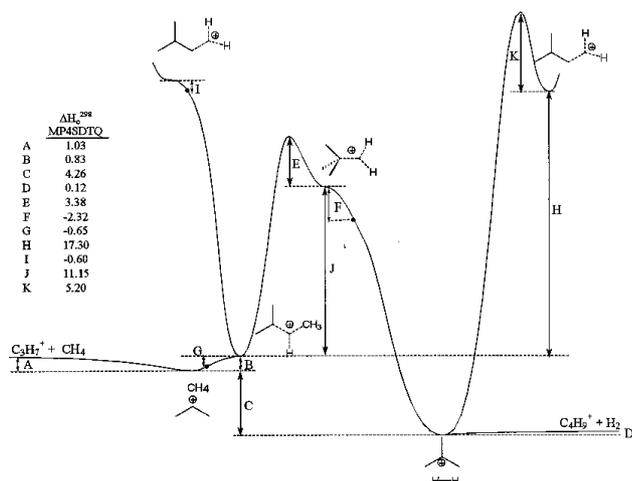


Figura 13. Representação esquemática da superfície de energia potencial dos íons $i\text{-C}_4\text{H}_{11}^+$.

A Figura 13 mostra, também, que o rearranjo do cátion 1-H-isobutônio ao C-isobutônio é um processo fácil de ocorrer, envolvendo uma energia de ativação negativa de 0,65 kcal/mol. Em outras palavras, a protonação na ligação C-H primária do isobutano pode levar a produtos que seriam interpretados como advindos da protonação na ligação C-C. Isto pode explicar a ordem de reatividade das ligações σ em superácidos líquidos. Cabe enfatizar que, apesar do íon C-isobutônio ser mais baixo em energia que o 2-H-isobutônio, os cálculos da superfície de energia potencial indicaram que a espécie $i\text{-C}_4\text{H}_{11}^+$ mais baixa em energia é o complexo de van der Waals entre o cátion t-butila e hidrogênio, seguida do complexo entre o cátion isopropila e metano. Isto, mais uma vez, explica os dados de protonação de isobutano em solução, onde foi observado hidrogênio e cátion t-butila como produtos principais. O mesmo tipo de rearranjo foi observado para o íon 1-H-propônio ao íon C-propônio, levando a crer que este tipo de rearranjo é muito comum em íons carbênio.

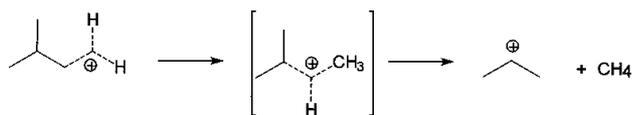


Figura 14. Representação esquemática do rearranjo do íon 1-H-isobutônio ao íon C-isobutônio e sua consequente decomposição ao cátion isopropila e metano.

Geometria e distribuição eletrônica nos íons carbênio

Em todos os estudos teóricos sobre íons carbênio, as estruturas de mais baixa energia têm simetria C_s . A geometria da ligação de 3 centros e 2 elétrons pode ser de muita utilidade

para entender a estabilidade dos íons carbênio e sua decomposição aos íons carbênio. A Tabela 1 mostra as distâncias de ligação entre os hidrogênios da ligação de 3 centros e 2 elétrons e a frequência de vibração associada a esta interação. Pode-se observar que a distância é maior no CH_5^+ , correspondendo, também, a uma menor frequência vibracional. Os valores de distância de ligação H-H crescem na ordem $3^\circ \text{C-H} < 2^\circ \text{C-H} < 1^\circ \text{C-H}$ e os de frequência na ordem inversa. O valor normal⁴¹ da distância de ligação na molécula de hidrogênio é 0,741 Å e a frequência vibracional calculada, empregando-se os mesmos métodos e bases utilizadas para o cálculo da frequência dos íons carbênio, foi de 4296 cm^{-1} . Comparando-se estes valores com os calculados para os íons H-carbênio secundários e terciários observa-se que nestes, a interação H-H da ligação de 3 centros e 2 elétrons é mais forte, parecendo-se mais com uma molécula de hidrogênio. Isto explicaria o fato de que a perda de hidrogênio, e consequente formação de um íon carbênio terciário ou secundário é exotérmica e francamente favorecida nestes íons. Por outro lado, nos íons H-carbênio primários e no íon metônio, a interação H-H na ligação de 3 centros e 2 elétrons é mais fraca, não tendo característica de uma molécula de hidrogênio, explicando a endotermicidade da reação de perda de H_2 e consequente formação de íon carbênio primário.

Tabela 1. Dados geométricos e de frequência vibracional calculados¹ para íons H-carbênio.

ÍON	d^2 (Å)	ν^3 (cm^{-1})	ΔH^4 (kcal/mol)
Metônio	0,957 ⁵	2619 ⁵	+ 40 ⁵
H-etônio	0,906 ⁵	2716 ⁵	+ 12 ⁵
1-H-propônio	0,909 ⁶	2688	
1-H-isobutônio	0,903 ⁷	2706 ⁷	
2-H-propônio	0,867 ⁶	2829	- 6 ⁶
2-H-isobutônio	0,832 ⁷	3172 ⁷	- 16,5 ⁷

¹ Cálculos a nível MP4 SD TQ//6-31G**//MP2(fu)/6-31G**

² Distância H-H na ligação de 3 centros e 2 elétrons dos íons H-carbênio.

³ Frequência vibracional calculada.

⁴ Entalpia para a reação de perda de hidrogênio.

⁵ Dados da referência 34f.

⁶ Dados da referência 35.

⁷ Dados da referência 37.

A distribuição eletrônica entre os átomos da ligação de 3 centros e 2 elétrons pode explicar a maior estabilidade dos íons C-carbênio relativamente aos H-carbênio. Em princípio, poderia-se imaginar o íon carbênio como sendo representado pelas estruturas de ressonância mostradas na Figura 15, onde a carga seria distribuída entre os átomos, ou grupos, da ligação de 3 centros e 2 elétrons. A Tabela 2 mostra a distribuição de cargas, calculadas através do método de ajuste do potencial eletrostático⁴², para os íons isobutônio e n-butônio. Nota-se que nos íons C-carbênio a carga positiva é mais bem distribuída entre os átomos da ligação de 3 centros e 2 elétrons, de modo que o hidrogênio tenha uma menor carga positiva. No caso do C-isobutônio, o mais baixo em energia, o grupo isopropila contribui para uma melhor dispersão da carga elétrica, estabilizando ainda mais o íon carbênio. Desta forma, a razão fundamental para que os íons C-carbênio sejam mais baixo em energia que os respectivos H-carbênio está na melhor distribuição da carga positiva entre os átomos ou grupos da ligação de 3 centros e 2 elétrons.

Íons carbênio em síntese orgânica

Reações de substituição nucleofílica são bastante utilizadas em síntese orgânica. Elas são assim chamadas porque o grupo

Tabela 2. Distribuição de cargas nos íons isobutônio e n-butônio.

Íon Carbônio	ΔH relativo (kcal/mol)	C^2	Distribuição de cargas ¹ R^2	H
	17.3	-0.43	+0.30 (H)	+0.30
	11.2	+0.28	+0.25 (H)	+0.25
	0.0	-0.38 (Cmetila)	+0.37 (Cisopropila)	+0.10
	19.0	-0.37	+0.24 (H)	+0.32
	15.5	+0.01	+0.22 (H)	+0.30
	8.7	-0.20 (Cmetila)	+0.01 (Cn-propila)	+0.14
	4.2	+0.06	+0.05 (C)	+0.15

¹Calculada através do ajuste pelo potencial eletrostático; ²Parênteses refere-se ao tipo de átomo ou grupo da ligação de 3 centros e 2 elétrons.

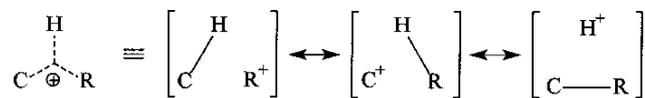


Figura 15. Estruturas de ressonância para a representação dos íons carbônio.

que realiza a substituição ao carbono é um nucleófilo, ou seja, é rico em elétrons. Assim, nas substituições do tipo S_N2 , um nucleófilo desloca um grupo de saída, realizando a substituição no carbono e nas reações do tipo S_N1 , ocorre uma ionização inicial do substrato orgânico, formando-se um íon carbênio como intermediário, que é posteriormente atacado por um nucleófilo presente no meio. Em contra-ponto às reações de substituição nucleofílica, existe a substituição eletrofílica. Nesta reação, o grupo que realiza a substituição é um eletrófilo, ou seja é deficiente em elétrons. Reações de substituição eletrofílica são comuns⁴³ em alguns compostos organo-metálicos. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares de fronteira, a interação do orbital molecular ocupado de energia mais alta (HOMO) do substrato, com o orbital molecular vazio de energia mais baixa (LUMO) do eletrófilo deve se dar frontalmente como mostrado na Figura 16.

A protonação de ligações σ pode ser classificada como uma reação de substituição eletrofílica. Outros eletrófilos podem, também, atacar ligações C-C e C-H, levando à funcionalização do alcano. A nitração e nitrosação eletrofílica de alcanos pode ser realizada⁴⁴ com sucesso pela reação com sais de nitrônio e nitrosila, respectivamente, em solventes de baixa nucleofilicidade. A Tabela 3 mostra a seletividade aos produtos de nitração de alguns alcanos com NO_2PF_6 . Nota-se que a reatividade das ligações σ segue a mesma ordem observada para a protonação, indicando um mecanismo similar, com a

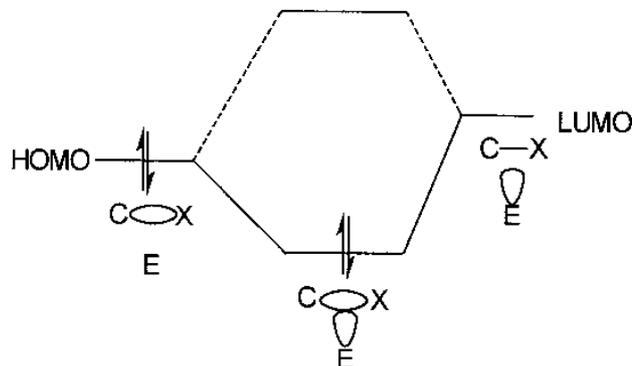


Figura 16. Representação esquemática da simetria orbital para interação HOMO-LUMO em reações de substituição eletrofílica em carbono saturado.

formação de um intermediário ou estado de transição com ligação de 3 centros e 2 elétrons. A adição de pequenas quantidades de um superácido, como o ácido trifluor-metano-sulfônico (ácido trifílico), aumenta significativamente o rendimento⁴⁵ do produto nitrado. Este resultado é explicado pela formação do íon nitrônio protonado (HNO_2^{+2}), com maior reatividade para reações de substituição eletrofílica. Estas espécies dicatiônicas são chamadas de supereletrófilos⁴⁶.

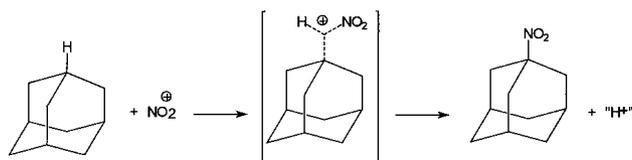


Figura 17. Nitração eletrofílica do adamantano.

Tabela 3. Seletividade de produtos na nitração eletrofílica de alcanos com NO_2PF_6

hidrocarboneto	Nitro-alcano
Etano	CH_3NO_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ (2,9:1)
Propano	CH_3NO_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ (1,8:1:0,5:0,1)
Isobutano	$t\text{-NO}_2\text{C}_4\text{H}_9$, CH_3NO_2 (3:1)
Neopentano	CH_3NO_2 , $t\text{-NO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ (3,3:1)
Adamantano	1-Nitro-adamantano, 2-nitro-adamantano (17,5:1)

A halogenação de alcanos normalmente ocorre via um mecanismo envolvendo radicais livres. Entretanto, é possível halogenar alcanos eletrofílicamente, através de um mecanismo envolvendo íons carbônio como intermediários ou estados de transição⁴⁷. A reação de metano com cloro na presença de um ácido de Lewis como o SbF_5 produz⁴⁸ clorometano com seletividade maior que 95%. Este é um método bastante útil para obtenção de derivados mono-halogenados do metano, uma vez que a reação radicalar forma, sempre, significativas quantidades de produtos di, tri e tetra-halogenados. Esta reação pode ser importante em pesquisas para aproveitamento do gás natural, uma vez que os halo-metanos podem ser convertidos a hidrocarbonetos maiores pela ação de um sólido ácido como as zeólitas⁴⁹.

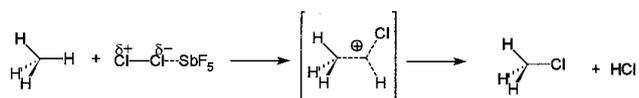


Figura 18. Cloração eletrofílica de metano com Cl_2 em presença de SbF_5 .

Outra reação de interesse é a oxi-funcionalização eletrofílica de alcanos. O isobutano pode ser convertido⁵⁰ em acetona e metanol pela reação com água oxigenada ou ozônio na presença de superácido (Fig. 19). O mecanismo mais provável para esta reação envolve a protonação da água oxigenada e posterior ataque eletrofílico na ligação C-H terciária do isobutano para formar o t-butanol. Este é desidratado ao cátion t-butila o qual reage com água oxigenada em excesso para dar um rearranjo do tipo Bayer-Villiger⁵¹. Não está certo se a espécie eletrofílica é um íon oxênio do tipo OH^+ . É mais provável que o ataque se dê através do íon H_3O_2^+ com liberação consecutiva de uma molécula de água.

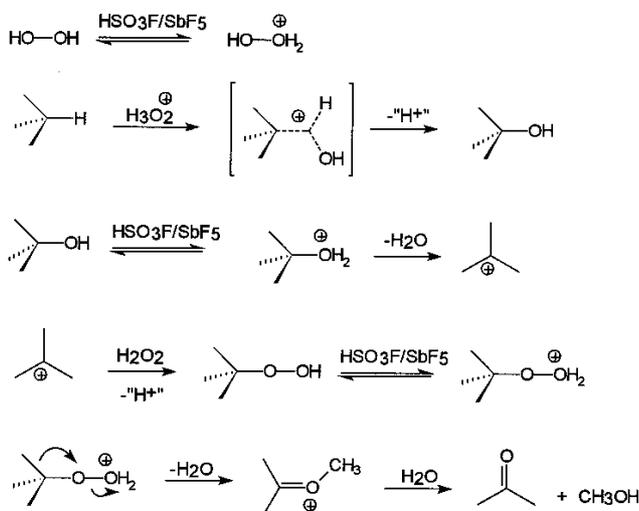


Figura 19. Mecanismo de oxi-funcionalização eletrofílica de alcanos.

CONCLUSÕES

Os íons carbônio são espécies catiônicas em que o octeto eletrônico do átomo de carbono é mantido. Eles se caracterizam por possuírem ao menos uma ligação de 3 centros e 2 elétrons. Os íons carbônio estão envolvidos em reações de protonação de alcanos em meios superácidos. Entretanto, cálculos teóricos recentes questionam a existência de íons carbônio superiores como intermediários reacionais, podendo ser considerados, somente, estados de transição. Os íons C-carbônio são mais estáveis que os respectivos H-carbônio. Esta ordem de estabilidade pode ser explicada através da distribuição de carga nos átomos e grupos da ligação de 3 centros e 2 elétrons.

Os íons carbônio têm papel importante na funcionalização eletrofílica de alcanos, como a nitração, halogenação e oxi-funcionalização.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio financeiro do CNPq, FINEP/PRONEX e FAPERJ. Agradecimentos são devidos, também, ao CYTED, Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento e ao NCE-UFRJ pela utilização de facilidades computacionais.

REFERÊNCIAS

- Olah, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808.
- (a) McMurry, J. E.; Lectka, T.; *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 47. (b) DeKock, R. L.; Bosma, W. B.; *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 194.
- Olah, G. A.; *Conference Lecture at the 9th Reaction Mechanism Conference*, Brookhaven, New York, August 1962.
- Olah G. A.; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173.
- Olah, G. A.; Schlosberg, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2726.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; *Science* **1979**, *206*, 13.
- Para conhecer mais acerca das discussões e controvérsias envolvendo esta espécie, veja: (a) Grob, C. A.; *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 426. (b) Brown, H. C.; *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 432. (c) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Saunders, M.; *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 440. (d) Walling, C.; *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 448.
- (a) *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Recommendations 1993*, Blackwell Scientific Publications, 1993. (b) Moss, G.P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D.; *Pure and Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Williams, R. E.; Field, L. D.; Wade, K.; *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987.
- Wagner, G.; Brickner, W.; *Ber.* **1899**, *32*, 2307.
- Meerwein, H.; van Emster, K.; *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 2500.
- (a) Winstein, S.; Trifan, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2953. (b) Winstein, S.; Trifan, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1147. (c) Winstein, S.; Trifan, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1157. (d) Winstein, S.; Clippinger, E.; Howe, R.; Vogelfanger, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 376.
- (a) Brown, H. C.; Fletcher, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1845. (b) Brown, H. C.; Takeuchi, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2691. (c) Brown, H. C.; *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 432.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Arvanaghi, M.; Anet, F. A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7105.
- Briggs, D.; Dean, M. P.; *Practical Surface Analysis - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, second edition, Wiley, New York, 1996.

16. Olah, G. A.; Liang, G.; Mateescu, G. D.; Riemenschneider, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8698.
17. (a) Roberts, J. D.; Mazur, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2509. (b) Mazur, R. H.; White, W. N.; Semenow, D. A.; Lee, C. C.; Silver, M. S.; Roberts, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4390.
18. Servis, K. L.; Roberts, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3773.
19. (a) Cope, A. C.; Berchtold, G. A.; Peterson, P. E.; Shsrman, S. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6366. (b) Kirchen, R. P.; Sorensen, T. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3240 (c) McMurry, J. E.; Hodge, C. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6450.
20. Avidan, A. A.; Edwards, M.; Owen, H.; *Oil & Gas J.* **1990**, 8 Jan, 33.
21. Saunders, M.; Hagen, E. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2436.
22. Ribeiro, F. R. In: *Zeolites: Science and Technology* Ribeiro, F. R.; Rodrigues, A. E.; Rollmann, L. D.; Naccache, C., Eds.; Martinus Nijhoff Publishers, Amsterdam, 1984, p. 545.
23. Corma, A. In: *Zeolites: Facts, Figures, Future*. Jacobs, P. A.; van Santen, R. A., Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 49.
24. McAfee, A. M.; *J. Ind. And Eng. Chem.* **1915**, *7*, 737.
25. (a) Olah, G. A.; Klopman, G.; Schlosberg, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3261. (b) Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1251. (c) Olah, G. A.; DeMember, J. R.; Shen, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4952. (d) Hogeveen, H.; Bickel, A. F.; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 1313. (e) Hogeveen, H.; Bickel, A. F.; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 371. (f) Hogeveen, H.; Gaasbeck, C. J.; Bickel, A. F.; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 703.
26. Tal'rose, V. L.; Lyubimova, A. K.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1952**, *86*, 909.
27. Sommer, J.; Bukala, J.; Hachoumy, M.; Jost, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3274.
28. (a) Chupka, W. A.; Berkowitz, J.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4256. (b) Bohme, D. K.; Mackay, G. I.; Schiff, H. I.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4976. (c) Traeger, J. C.; McLoughlin, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3647. (d) Hirao, H.; Yamabe, S.; *Chemical Physics* **1984**, *89*, 237.
29. (a) French, M.; Kebarle, P.; *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2268. (b) Hirao, K.; Kebarle, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6119. (c) Hirao, K.; Kebarle, P.; *Adv. Mass Spectrom.* **1978**, *7b*, 1408.
30. Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4960.
31. Em superácidos, acredita-se que as espécies protonante sejam do tipo H_2F^+ e $H_2SO_3F^+$ solvatados. (a) Thompson, R. C.; Barr, J.; Gillespie, R. J.; Milne, J. B.; Rothenbury, B. A.; *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1641. (b) Gillespie, R. J.; Moss, K. C.; *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1170. (c) Commeyras, A.; Olah, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2929.
32. (a) Aquilanti, V.; Galli, A.; Giardini-Guidoni, A.; Volpi, G. G.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4310. (b) Hirao, K.; *Internat. Mass Spec. Ion Phys.* **1978**, *27*, 139.
33. Para saber mais sobre dados espectroscópicos dos íons metônio consultar: (a) Field, F. H.; Beggs, D. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1585. (b) Chong, S. L.; Franklin, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6347. (c) Bennett, S. L.; Lias, S. G.; Field, F. H.; *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3919. (d) Sefcik, M. D.; Henis, J. M. S.; Gaspar, P. P.; *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4321. (e) Hirao, K.; Kebarle, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4179. (f) French, M.; Kebarle, P.; *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2268. (h) Hirao, K.; Kudata, I.; Yamabe, S.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 271. E para o íon etônio consultar: (i) Yeh, L. I.; Price, J. M.; Lee, Y. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5597. (j) Boo, D. W.; Lee, Y. T.; *Chem. Phys. Letters* **1993**, *211*, 358. (l) Boo, D. W.; Lee, Y. T.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3649. (m) Boo, D. W.; Lee, Y. T.; *Intern. J. Mass. Spec. Ion Proc.* **1996**, *159*, 209.
34. (a) Dyczmons, V.; Staemmler, V.; Kutzelnigg, W.; *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 361. (b) Raghavachari, K.; Whiteside R. A.; Pople, J. A.; Schleyer, P. v. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649. (c) Scheleyer, P. v. R.; Carneiro, J. W. M.; *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 997. (d) Kim, S. J.; Schreiner, P. R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12232. (e) Schreiner, P. R.; Kim, S. J.; Schaefer III, H. F.; Schleyer, P. v. R.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3716. (f) Scuseria, G. E.; *Nature* **1993**, *366*, 512. (g) Marx, D.; Parrinello, M.; *Nature* **1995**, *375*, V. (h) Kolbuszewski, M.; Bunker, P. R.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3649. (i) Müller, H.; Kutzelnigg, W.; Noga, J.; Klopper, W.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1863. (j) Olah, G. A.; Rasul, G.; *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 245.
35. (a) Bischof, P. K.; Dewar, M. J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2278. (b) Köhler, H. J.; Lischka, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 175. (c) Raghavachari, K.; Whiteside, R. A.; Pople, J. A.; Schleyer, P. v. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649. (d) Poirier, R. A.; Constantin, E.; Abbé, J. C.; Peterson, M. R.; Csizmadia, I. G.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1982**, *88*, 343. (e) Hirao, K.; Yamabe, S.; *Chem. Phys.* **1984**, *89*, 237. (f) Carneiro, J. W. M.; Schleyer, P. v. R.; Saunders, M.; Remington, R.; Schaefer III, H. F.; Rauk, A.; Sorensen, T. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3483.
36. Esteves, P. M.; Mota, C. J. A.; Ramirez-Solís, A.; Hernández-Lamoneda, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3213.
37. (a) Hirao, K.; Kebarle, P.; *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 970. (b) Hirao, K.; Kebarle P.; *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 394. (c) Hirao, K.; Kebarle, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6119. (d) Hirao, K.; Mori, T.; Yamabe, S.; *Chem. Phys. Letters* **1993**, *207*, 178.
38. (a) Mota, C. J. A.; Esteves, P. M.; Ramírez-Solís, A.; Hernández-Lamoneda, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *119*, 5193. (b) Esteves, P. M.; Mota, C. J. A.; Ramirez-Solís, A.; Hernández-Lamoneda, R.; *Topics in Catal.* **1998**, *6*, 163.
39. Esteves, P. M.; Alberto, G. G. P.; Ramirez-Solís, A.; Mota, C. J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7345
40. A energia do ponto-zero é a energia vibracional que os átomos mantêm à 0 K.
41. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª Edição, Lide, D. R. (ed.), CRC Press, 1994.
42. (a) Chirlan, L. E.; Francl, M. M.; *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894. (b) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
43. Lowry, T. H.; Richardson, K. S.; *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2ª edição, Harper & Row, New York, 1981, p. 486.
44. Olah, G. A.; Lin, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1259.
45. Olah, G. A.; Germain, A.; Lin, H. C.; Forsyth, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2928.
46. Olah, G. A.; *Angew. Chem., Internat. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
47. (a) Olah, G. A.; Mo, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6864. (b) Olah, G. A.; Renner, P.; Schilling, P.; Mo, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7686.
48. Bucsí, I.; Olah, G. A.; *Catal. Lett.* **1992**, *16*, 27.
49. Romannikov, V. N.; Ione, K. G.; *Kinet. Catal.* **1984**, *25*, 75.
50. Olah, G. A.; Yoneda, N.; Parker, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 483.
51. March, J.; *Advanced Organic Chemistry*, 4ª edição, Wiley, New York, 1992, p. 1098.