Roberto Pittnez Neto

***Medidas de Basicidade Relativa do Grupo Carbonila
Em Alguns Compostos Carbonílicos e Carboxílicos
 α -Etiltio - Substituídos por Ressonância Magnética Nuclear***

Tese de Doutorado
Orientada pela
Profa. Dra. BLANKA WLADISLAW

a meus pais

a meus companheiros queridos

carmen,

marcos,

marília e

letícia

A Profa. Dra. Blanka Wladislaw
que, com tanto interesse orientou
e acompanhou o presente traba
lho, o meu profundo reconhe-
cimento.

Agradeço:

Aos meus amigos do Instituto de Química pela colaboração prestada, e em particular a E.B. Demant, Dr. H.Viertler, J.A. Vanin e A.G. Ayrosa.

Ao Prof.Dr. E. Giesbrecht pelo empenho em prover os meios materiais ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear.

A Carminha, que datilografou o manuscrito com grande interesse e habilidade, dando ao trabalho uma apresentação estética.

A A.F. Martins, meu velho amigo, que com tanto zelo desenhou as fórmulas, gráficos e espectros.

A minha esposa pela paciência e generosidade na correção do manuscrito e na revisão das provas.

ÍNDICE

	PAG.
Introdução	1
Capítulo I: Transferência de carga intramolecular no espaço, no estado fundamental em compostos carbonílicos e carboxílicos contendo heteroátomos	4
A. Introdução	4
B. Interação transanular entre o grupo carbonila e átomo de nitrogênio no estado fundamental	6
C. Interação entre grupo carbonila e átomo de enxofre no estado fundamental	10
1. Interações transanulares	10
2. Interações em compostos carbonílicos e carboxílicos contendo enxofre em α ao grupo carbonila	13
Capítulo II: Determinação de basicidade de compostos carbonílicos e carboxílicos por ressonância magnética nuclear	15
A. Introdução	15
B. O método de r.m.n. no estudo de basicidade por pontes de hidrogênio	16
1. Conceitos fundamentais	17
2. Deslocamento de ponte de hidrogênio	19

C. Bibliografia sobre as medidas de basicidade pelo deslocamento de ponte de hidrogênio	22
Capítulo III: Medidas comparativas de basicidade do grupo carbonila, pelo método de ressonância magnética nuclear, em alguns compostos carbonílicos e carboxílicos substituídos em posição α pelo grupo etiltio	31
A. Apresentação dos resultados	32
B. Discussão	50
Capítulo IV: Parte Experimental	65
A. Instrumentos	65
B. Preparação das soluções	66
C. Descrição geral das experiências de medida de deslocamento químico	66
1. Experiências preliminares	67
2. Experiências efetivas	68
D. Descrição do uso do acessório de temperatura variável nas medidas de deslocamento químico	69
E. Calibração da varredura do espectro	70
F. Aferição da escala de temperatura do acessório de temperatura variável	73
G. Cálculos	74
1. Notação	74
2. Análise estatística dos dados experimentais	75
3. Cálculos dos deslocamentos químicos e dos desvios padrões correspondentes	77

	PÁG.
H. Medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio com fenilacetileno como doador de proton	80
1. Experiências preliminares	80
Experiência Nº 1	
Influência da temperatura no deslocamento químico do proton etínílico do fenilacetileno em n-hexano. Determinação do deslocamento químico à diluição infinita, a 33,4°C	80
Experiência Nº 2	
Influência da relação molar no deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenilacetileno-acceptor de proton, a 33,4°C	85
Experiência Nº 3	
Influência da diluição no deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenilacetileno-acceptor de proton, a 33,4°C	87
Experiência Nº 4	
Medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio a 33,4°C, nos sistemas fenilacetileno—acetato de etila, —tioacetato de etila e —α-etiltio-compostos correspondentes	90
Experiência Nº 5	
Influência da temperatura no deslocamento de ponte de hidrogênio para diferentes relações molares nos sistemas fenilacetileno — acceptor de proton	93

Experiência Nº 6

Influência da temperatura no deslocamento de ponte de hidrogênio para os sistemas fenilacetileno—acetato de etila, —tioacetato de etila e — α -etiltio-compostos correspondentes 93

2. Experiências efetivas 98

Experiência Nº 7

Determinação do deslocamento químico do proton etínico do fenilacetileno a diluição infinita, a $33,4^{\circ}\text{C}$ 98

Experiência Nº 8

Medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenilacetileno—acceptor de proton, a $33,4^{\circ}\text{C}$ 101

I. Medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio com fenol como doador de proton 106

1. Experiências preliminares 106

Experiência Nº 9

Influência da relação molar no deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenol—acceptor de proton, a $33,4^{\circ}\text{C}$ 106

Experiência Nº 10

Influência da diluição no deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenol —acceptor de proton, a 0°C 106

	PAG.
2. Experiências efetivas	110
Experiência Nº 11	
Determinação do deslocamento químico do proton hidro- xílico do fenol a diluição infinita, a 33,4°C	110
Experiência Nº 12	
Medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenol- acceptor de proton, a 33,4°C	112
Experiência Nº 13	
Determinação do deslocamento químico do proton hidro- xílico do fenol a diluição infinita, a 0°C	119
Experiência Nº 14	
Medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenol -acceptor de proton, a 0°C	119
J. Compostos	124
K. Espectros	129
Sumário	139
Bibliografia	142

INTRODUÇÃO

Há cerca de cinco anos foi iniciada uma nova linha de pesquisa pelo Grupo de Química Orgânica, dirigido pela Profa. Wladislaw.

O objetivo destas investigações era o estudo de interações, no espaço, entre o átomo de enxofre e o grupo carbonila nos compostos carbonílicos α -alquiltio-substituídos. Os esforços foram dirigidos no sentido de trazer algum esclarecimento às interações ocorrentes no estado excitado e de verificar se haveria transferência de carga também no estado fundamental.

A presente tese, que faz parte desta linha de pesquisa, investiga moléculas relativamente simples, tais como os tioderivados da acetona, do acetato de etila, do tioacetato de etila e da acetamida, constituindo-se numa tentativa de trazer alguma contribuição para a compreensão dos efeitos existentes, no estado fundamental, nestas moléculas.

É preciso porém deixar claro que os resultados mais positivos e objetivos do trabalho são os dados experimentais, e que o resto são apenas hipóteses cuja veracidade só no futuro se verificará. Entretanto, se a tese, dentro das limitadas possibilidades de tempo, não consegue esclarecer

por completo os problemas propostos, pelo menos ela abre novos caminhos e desperta novos interesses para os estudos futuros. Acreditamos que a solução do problema de transferência de carga no estado fundamental e de outros relacionados, de natureza estereoquímica e conformacional, poderá ter consequências maiores, não somente para a reatividade destes compostos, mas também na compreensão de processos biolôgicos que envolvem sistemas contendo o grupo carbonila e o átomo de enxofre.

Embora o aparelho de ressonância, a balança analítica, a máquina calculadora e o paquímetro tenham sido os principais instrumentos de nosso trabalho e relativamente pouco tempo tenhamos permanecido diante de uma mesa de laboratório de Química Orgânica, o presente trabalho não deixa de ser essencialmente Orgânico. Isto se refere não somente aos problemas nele envolvidos, mas também à finalidade e ao tratamento dado à experimentação. Assim, as medidas de r.m.n. não foram efetuadas com o intuito de se obter valores exatos de basicidade para cada composto, sendo a única preocupação a de trabalhar de tal maneira que se pudesse estabelecer uma relação certa entre os compostos estudados.

Nesta altura, devemos expressar o nosso reconhecimento às Fundações Ford e de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao empenho do Diretor do Instituto de Química, Prof. Dr. Paschoal Senise, e do Chefe do Departamento de Química Fundamental, Prof. Dr. Simão Mathias, graças aos quais

pudemos contar não somente com a aparelhagem necessária, mas também desfrutar dos ensinamentos valiosos dos ilustres Professores Visitantes, especialistas na técnica por nós empregada: Leonard W. Reeves e Richard Spragg.

CAPÍTULO I

TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR NO ESPAÇO NO ESTADO FUNDAMENTAL EM COMPOSTOS CARBONÍLICOS E CARBOXÍLICOS CONTENDO HETEROÁTOMOS

A. INTRODUÇÃO

Serão apresentados os trabalhos que tratam da transferência de carga entre diversos heteroátomos e o grupo carbonila, não ligados entre si. O termo mais empregado na literatura para este fenômeno é o de "interação" o qual consideramos mais genérico, uma vez que ele também inclui outros efeitos, como por exemplo o efeito dipolar de campo, que não envolvem na realidade uma transferência de carga.

FERGUSON³² e LEONARD⁶² distinguem duas espécies de interação, do tipo transferência de carga, que para maior clareza de nossa exposição parece-nos indicado definir:

1. Transanular - quando os orbitais envolvidos são paralelos ou formam entre si um ângulo agudo. Foi encontrada em compostos carbonílicos cíclicos, contendo uma dupla ligação ou um heteroátomo não ligados diretamente ao grupo carbonila, quando os átomos envolvidos na interação são diametralmente opostos.

2. Homoconjugativa - quando os orbitais envolvidos não são coplanares mas formam entre si um ângulo obtuso, sendo o entrosamento entre eles de caráter sigma parcial.

Foi proposta inicialmente por COOKSON e col.²² para os compostos carbonílicos cíclicos, β,γ -insaturados e recentemente por WLADISLAW e col.¹¹⁴ para os compostos α -etiltio-carbonílicos e carboxílicos. Convém ressaltar que a interação entre as duplas etilênica e carbonílica tanto do tipo transanular⁶², como homoconjugativa²², foi observada somente no estado excitado, enquanto que a existência da interação transanular entre heteroátomos e carbonila foi verificada tanto no estado excitado como no fundamental.

A interação homoconjugativa entre enxofre e a carbonila em compostos α -etiltio-carbonílicos e carboxílicos foi verificada somente no estado excitado. Devido a mobilidade conformacional não se podia concluir sobre o tipo de interação nestes compostos no estado fundamental.

Não está incluída nesta classificação a interação do tipo transferência de carga entre halogênio e carbonila, encontrada somente no estado excitado, em α -halogenociclohexanonas de conformação axial^{23,62}. A interação no estado fundamental, nos isômeros de conformação equatorial, deve ser atribuída ao efeito dipolar de campo, já por nós mencionado acima, aliás também descrito para α -halogenocetonas alifáticas^{11c}.

Os heteroátomos que mais têm sido estudados são o nitrogênio e o enxofre. É necessário ressaltar que nos referimos somente às "interações" do tipo transferência de carga, as quais devemos distinguir das "reações"⁶⁰ que envolvem a transferência de carga com a formação de uma ligação covalente, que podem também ocorrer intramolecularmente entre um heteroátomo e um grupo carbonila. As tentativas de detectar a

interação entre o oxigênio e o grupo carbonila em posições diametralmente opostas em sistemas mono e bicíclicos, tanto no estado excitado como no fundamental não tiveram êxito^{64,85}. O deslocamento da vibração de estiramento da carbonila para frequências maiores, observado em cetonas cíclicas contendo oxigênio em posição α deve ser atribuído ao efeito dipolar de campo^{11d,87}.

B. INTERAÇÃO TRANSANULAR ENTRE O GRUPO CARBONILA E ÁTOMO DE NITROGÊNIO NO ESTADO FUNDAMENTAL

ROBINSON, ANET, MOTTUS e outros^{2,3,78}, em 1953-1954, relataram a existência de interações transanulares no estado fundamental entre o grupo carbonila e o nitrogênio, diametralmente opostos em algumas moléculas complexas de alcalóides. Foi proposto o seguinte esquema para esta interação:

Entretanto, somente no período de 1954 a 1957 LEONARD e col.⁵³⁻⁶¹ efetuaram um estudo sistemático de interações transanulares entre carbonila e nitrogênio em compostos cíclicos mais simples.

Inicialmente, LEONARD e col.^{53,55} estudaram aminoaciloinas cíclicas (I), verificando que o composto com seis grupos metilênicos no anel (IB) apresentava a banda do grupo carbonila com frequência anormalmente baixa, enquanto os compostos com quatro (Ia) e também com oito ou mais grupos metilênicos (Ic a Ih) apresentavam essa banda com frequência normal.

x=2(a); x=3(b); x=4(c); x=5(d); x=6(e) x=7(f); x=8(g);
x=10(h).

I

Os autores atribuíram estas diferenças ao fato de que, somente na aminoaciloina com anel de nove membros (Ib) haveria interação transanular entre a carbonila e o nitrogênio, sugerindo que esta interação seria responsável pela diminuição do caráter de dupla da carbonila. Foi proposto o seguinte esquema (II) para esta interação:

A comprovação da existência desta interação, foi efetuada através de medidas de variação do pK_a em função do meio, e das diferenças de reatividade do grupo carbonila entre as diversas aciloinas. LEONARD e col. observaram também que os percloratos obtidos a partir das aminoaciloinas (Ib) não apresentavam no espectro de i.v. a banda de carbonila. Em vista disto os autores sugeriram que a protonação não ocorria no nitrogênio mas no oxigênio da carbonila, e que, em consequência, o ataque nucleófilo pelo nitrogênio com a formação de uma ligação covalente transanular seria facilitado (III).

Posteriormente, LEONARD e col.^{55,56} examinando aminocetonas cíclicas de oito (IVa) e dez membros (IVb,c), observaram a mesma interação nestes compostos e verificaram que esta não dependia somente do tamanho do anel mas também das posições relativas do átomo de nitrogênio e do grupo carbonila.

IV

Assim, enquanto os compostos IVa e IVc apresentavam forte interação, no composto IVb esta se mostrava sensivelmente diminuída, devido a dificuldade de aproximação desses dois grupos, por causa do impedimento estérico proveniente da cadeia metilênica.

O interesse em esclarecer a influência de efeitos estéricos nessas interações, levou LEONARD e col.^{54,57} a síntese de aminoaciloinãs cíclicas com anel de nove membros (Ib), tendo diferentes grupos alquila ligados ao nitrogênio. Os autores notaram que o aumento no volume destes grupos conduzia a uma diminuição de interação, sendo observada, para

o deslocamento de frequência da carbonila, a seguinte ordem: Me>Et>i-Pr>t-Bu, quer nas bases, quer nos sais correspondentes.

LEONARD e OKI^{58,59} procuraram também analisar a influência de efeitos eletrônicos sobre a interação, tanto nas aminoaciloinas (I) como nas aminoacetonas cíclicas (IV). Os autores verificaram a ausência de interação quando um grupo fenila se achava ligado ao nitrogênio, fato este que não podia ser atribuído unicamente ao efeito estérico, pois os grupos isopropila e ciclohexila, igualmente volumosos, não impediam que houvesse uma certa interação e que portanto deveria existir alguma influência do efeito eletrônico. Porém, uma prova convincente da supressão da interação pela influência do efeito atraente de elétrons de grupos ligados ao nitrogênio, foi fornecida pelos autores, quando os referidos compostos contendo o grupo ciclopropila, pouco volumoso, mas fortemente atraente de elétrons, também não mostraram interação. A ausência do impedimento estérico nestes compostos foi provada pelo fato de que a adição de ácido perclórico conduzia a formação de uma ligação transanular entre o nitrogênio e o grupo carbonila, da mesma forma que nos compostos correspondentes, contendo grupos alquila (vide pág. 8). LEONARD e OKI⁵⁸ forneceram apenas um único exemplo de um grupo repelente de elétrons, o p-N-pirrolidilfenila, o qual foi introduzido no nitrogênio, tanto de aminoaciloinas (I) como de aminoacetonas cíclicas (IV), verificando porém que a extensão da interação não correspondia ao efeito que se esperaria de um grupo repelente tão poderoso.

Finalmente, LEONARD e col.⁶¹ verificaram, através do deslocamento da banda de carbonila, que a aminocetona

bicíclica (V) mostrava uma interação entre o nitrogênio e a carbonila, ainda mais forte do que nos compostos anteriormente estudados por eles.

Os autores provaram que existe realmente uma separação de cargas nesta molécula quando obtiveram pela medida de momento dipolar um valor mais elevado do que o valor por eles calculado, tomando por base compostos de estrutura semelhante.

C. INTERAÇÃO ENTRE GRUPO CARBONILA E ÁTOMO DE ENXOFRE NO ESTADO FUNDAMENTAL

Serão abordados não somente os trabalhos sobre a interação transanular entre carbonila e enxofre, mas também outros, posteriores, envolvendo compostos carbonílicos e carboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos que contém um átomo de enxofre separado do grupo carbonila por um grupo metileno.

1. INTERAÇÕES TRANSANULARES

Em 1959-1960 LEONARD e col.^{63,64}, em continuação as suas investigações da interação transanular entre nitrogênio e a carbonila, estudaram a interação correspondente

entre enxofre e carbonila. Os autores verificaram que a 1-tiaciclooctanona-5 (VIa), com os dois grupos funcionais diametralmente opostos, apresentava, no espectro de infravermelho, além da banda normal de carbonila para uma cetona cíclica, uma inflexão em frequência menor. Este dado experimental, apoiado pela medida de momento dipolar, permitiu a LEONARD e col. concluir que a tiacetona (VIa) existe na forma de uma mistura de conformações de interação e de não interação (VIa e VIb).

Os autores observaram que ao se passar de solventes não polares para os de polaridade moderada e finalmente para solventes próticos, a pequena inflexão devida à conformação de interação tornava-se maior e finalmente predominante. Na base destes resultados os autores concluíram que o deslocamento do equilíbrio conformacional é função da polaridade do solvente. LEONARD e col. verificaram que, da mesma forma como o composto nitrogenado correspondente (vide pág. 7), a tiacetona (VIa) formava um sal com o ácido perclórico (VII).

É digno de nota que na mesma data em que apareceu o primeiro trabalho de LEONARD, OVERBERGER e LUSI⁸⁴ numa publicação preliminar, relataram a existência de interação transanular no estado fundamental na mesma tiacetona.

PAQUETTE e WISE⁸⁶, em 1967, sugeriram que a tiacetona estudada por LEONARD, devido a sua mobilidade conformacional, não permitia estabelecer uma relação entre a interação heteroátomo-carbonila e a distância interatômica entre os dois centros envolvidos, e dessa forma obter uma compreensão maior da natureza de tal interação eletrônica.

Com a finalidade de obter maiores conhecimentos das exigências estruturais para tais interações transanulares S-C_{CO}, os autores sintetizaram duas tetrahydro-1,4-tiapiroinas (VIIIa,b) construídas de tal maneira que a tiacetona de seis membros possuía conformação de barco rígida. Realmente, os momentos dipolares observados para estes compostos mostraram-se mais elevados do que os de moléculas semelhantes. Entretanto, as medidas no i.v. não eram conclusivas quanto a existência de interação transanular no estado fundamental.

2. INTERAÇÕES EM COMPOSTOS CARBONÍLICOS E CARBOXÍLICOS CONTENDO ENXOFRE EM α AO GRUPO CARBONILA

BERGSON e DELIN¹³, em 1962, relataram um estudo da interação no estado fundamental de etiltioacetona, o qual constituiu uma continuação dos estudos da interação entre carbonila e enxofre em α no estado excitado, efetuados por FEHNEL e CARMACK³¹, em 1949. Tendo estes últimos autores sugerido, para explicar esta interação, as estruturas de hiperconjugação e de interação eletrônica através do espaço (IX-XII), BERGSON e DELIN propuseram-se a investigar a contribuição das mesmas para o estado fundamental.

A comparação das bandas de carbonila de cetonas não substituídas e de uma γ -etil-tio-cetona com a etil-tioacetona indicou que nesta última ocorre um deslocamento para frequências menores. BERGSON e DELIN verificaram que este deslocamento persiste em vários solventes e sugeriram que ele é causado por uma diminuição da constante de força da carbonila. Os autores afirmaram também que a interação no composto por eles estudado não é do tipo da interação trans anular observada por LEONARD na tiacetona (VI), pois enquanto que para este composto foi sugerido que o estado excitado deva ser mais polar do que o fundamental, na etil-tioacetona ocorre o contrário.

Mais recentemente, WLADISLAW e col.^{110,111} observaram um deslocamento semelhante da banda da carbonila para frequências menores, em α -alquil-tio-ésteres em comparação com os tioésteres não substituídos e com os β -alquil-tio-ésteres. Pela comparação das medidas em diferentes solventes das bandas de carbonila de tioacetato de etila e (etil-tio)tioacetato de etila os autores verificaram que o deslocamento mantém-se aproximadamente constante, sendo da ordem de 15 cm^{-1} e portanto ligeiramente maior do que ocorre em α -alquil-tio-cetonas¹³, e muito maior do que em α -alquil-tio-ésteres¹⁹.

CAPÍTULO II

DETERMINAÇÃO DE BASICIDADE DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS E CARBOXÍLICOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A. INTRODUÇÃO

A maior parte dos compostos orgânicos são bases fracas. Isto significa que, apesar de formarem compostos de coordenação com ácidos fortes, suas propriedades básicas não são suficientemente intensas para serem medidas em soluções aquosas com um pHmetro.

O problema da determinação dessas propriedades básicas está ligado diretamente a escolha de um critério geral conveniente que permita a comparação da basicidade das diferentes classes de compostos orgânicos. Um grande número de autores têm se baseado na escala de acidez H_0 (ou H_A , H_R , etc.), utilizando os valores de pK_a como critério de basicidade. Medidas termodinâmicas de ΔH° , ΔF° e ΔS° têm sido também empregadas com essa finalidade. Os diferentes métodos utilizados, bem como os resultados obtidos, foram reunidos em uma excelente monografia por ARNETT⁴ em 1963.

Nas duas últimas décadas, o estudo de pontes de hidrogênio por métodos espectroscópicos sofreu um grande desenvolvimento. Os trabalhos teóricos e experimentais neste campo foram relatados em várias monografias^{17,39,91,98,99}. Esses estudos levaram a adoção de um novo critério de basicidade. Esse critério baseia-se

na propriedade que possuem as bases fracas (Y), de formarem com um doador de proton (X-H) um complexo molecular, no qual o par aceptor-doador está ligado por uma ponte de hidrogênio ($X-H \cdots Y$). A formação de pontes de hidrogênio ocorre quando um proton ligado a um átomo mais eletronegativo (e.g. O, N, S, etc.) pode interagir com um átomo eletronegativo ou com uma ligação π (e.g. C=O, C=C, anel aromático). A energia da ligação formada depende, essencialmente, das eletronegatividades desses átomos, da geometria das espécies participantes e dos fatores do meio, assumindo valores no intervalo de 1 a 10 Kcal/mol.

B. O MÉTODO DE R.M.N. NO ESTUDO DE BASICIDADE POR PONTES DE HIDROGÊNIO

Dentre os diversos métodos espectroscópicos de determinação de basicidade por pontes de hidrogênio, o de r.m.n. tem se mostrado superior, devido a sua grande sensibilidade, permitindo mesmo o estudo de interações extremamente fracas. A fácil interpretação dos espectros de r.m.n. é também uma vantagem em relação às demais técnicas espectroscópicas.

Uma revisão bibliográfica bastante recente do emprego deste método na determinação de basicidade foi efetuada por DAVIS e DEBB²⁵. Estes estudos têm se baseado essencialmente nas variações de deslocamento químico devidas a associação, sendo raros os trabalhos que analisam variações correspondentes das constantes de acoplamento³⁰.

1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

O emprego de expressões matemáticas e de uma notação não uniformes para certas grandezas^{47,68,93}, tornam aconselhável, para maior clareza de nossa exposição, a apresentação de alguns conceitos que serão posteriormente utilizados. Referem-se, essencialmente, ao deslocamento químico e a constante de blindagem.

A condição de ressonância para um núcleo isolado é dada pela seguinte expressão:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 \quad (1)$$

sendo ν a frequência de ressonância (ou de Larmor), H_0 o campo magnético aplicado e γ a razão magnetogírica.

Entretanto, a condição de ressonância para esse núcleo, quando ele pertence a uma dada molécula, deverá ser expressa por:

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 (1 - \sigma_i) \quad (2)$$

onde σ_i é a constante de blindagem nuclear.

A separação entre cada uma dessas frequências (ν_i) e uma dada frequência de referência ($\nu_{ref.}$) é definida como deslocamento químico ($\Delta\nu$), ou seja:

$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_{ref.} \quad (3)$$

e expresso em unidades de frequência (Hz).

O deslocamento químico relativo (δ) pode ser definido pela relação entre o deslocamento químico ($\Delta\nu$) e a frequência operacional do espectrômetro (ν_0), multiplicada por um fator de 10^6 . Assim:

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (4)$$

sendo δ expresso em partes por milhão (ppm.).

Das diversas maneiras de expressar a constante de blindagem (σ), julgamos conveniente adotar a sugerida por JACKMAN^{47a}:

$$\sigma = \sigma_d^L + \sigma_p^L + \sigma_d^N + \sigma_p^N + \sigma_s$$

σ_d^N e σ_p^N - blindagem a longa distância, por átomos ou grupos contidos na mesma molécula.

σ_s - blindagem direta do solvente

σ_d^L - blindagem diamagnética local por um campo magnético secundário, gerado pela circulação de elétrons em torno do núcleo, a qual é produzida pela ação do campo magnético externo.

σ_p^L - blindagem paramagnética local, devida a existência de uma ligação química que modifica a distribuição de carga, originalmente com simetria esférica, e restringe a circulação eletrônica em torno do núcleo.

2. DESLOCAMENTO DE PONTE DE HIDROGÊNIO

POPLE e col.⁹³ definem o deslocamento de ponte de hidrogênio ("HYDROGEN-BOND SHIFT") como sendo a diferença entre a frequência do proton de um doador no estado associado é a frequência do mesmo no estado não associado.

A formação de uma ponte de hidrogênio resulta em deslocamento do sinal desse proton para campo baixo, exceto no caso de bases aromáticas quando um deslocamento diamagnético é observado devido a blindagem pelos elétrons π .

(a) Métodos de Medida do Deslocamento de Ponte de Hidrogênio.

A escolha de condições experimentais para uma completa associação, de tal forma que o sinal observado corresponda apenas ao proton associado e não a uma média entre os dois estados, tem dado origem a diferentes métodos. Mencionemos apenas os mais empregados.

Um deles⁴⁵ baseia-se em medir os deslocamentos químicos para diversas soluções do doador de proton em um dado acceptor, construindo-se um gráfico do deslocamento químico observado versus concentração do doador. Extrapolando-se a linha obtida para concentração zero do doador, obtém-se o deslocamento de ponte de hidrogênio para cada acceptor.

Um outro método⁸² consiste em medir os deslocamentos químicos de soluções do doador em presença de excesso do acceptor, em um solvente inerte, com a finalidade de obter uma complexação total do doador. O deslocamento químico observado permite a obtenção direta do deslocamento de ponte de hidrogênio.

Um procedimento alternativo³⁷, baseia-se em variar a concentração do acceptor nas soluções mencionadas e extrapolar a linha representativa da variação do deslocamento químico em função da concentração do acceptor, para concentração zero. O valor obtido por extrapolação representa o deslocamento de ponte de hidrogênio para esse acceptor.

(b) Interpretações Propostas para o Deslocamento de Ponte de Hidrogênio.

Dos diversos fatores propostos por HOFACKER⁴³, como responsáveis pela diminuição de blindagem, e portanto pelo deslocamento de ponte de hidrogênio, os mais discutidos^{25,47b,68a,92,94} têm sido os seguintes; polarização da ligação X-H, aumento no comprimento da ligação X-H e transferência de carga do acceptor (Y) para o proton do doador, e anisotropia diamagnética do acceptor (Y).

A polarização da ligação X-H tem sido considerada como o fator predominante na desblindagem do proton. Essa polarização é provocada pelo campo elétrico dos elétrons solitários do acceptor, o qual restringe a circulação eletrônica na ligação X-H, conduzindo a um aumento no valor absoluto da blindagem paramagnética local (σ_p^L).

O aumento no comprimento da ligação X-H e a admissão de um modelo eletrostático para a ponte de hidrogênio, conduziriam a uma diminuição da densidade eletrônica nesse hidrogênio e portanto a uma diminuição da blindagem diamagnética local (σ_d^L). Porém, considerando-se o caráter covalente parcial da ligação de hidrogênio, haveria uma transferência de carga do acceptor para o hidrogênio e consequente -

mente um aumento na sua densidade eletrônica. Entretanto quer se admita que haja uma diminuição ou um aumento na densidade de carga no hidrogênio, com uma consequente diminuição ou aumento, respectivamente, da blindagem diamagnética local este efeito não será significativo em relação ao de polarização da ligação X-H.

Finalmente, o efeito da anisotropia diamagnética do aceptor, no caso do grupo carbonila, iria provocar uma redução na blindagem diamagnética local (σ_D^L) uma vez que o átomo de hidrogênio do doador se localiza, provavelmente, na região de desproteção do grupo carbonila.

(c) Interpretações Propostas para o Efeito da Temperatura no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio

A primeira observação sobre variação de deslocamento químico com a temperatura foi efetuada por ARNOLD e PACKARD⁷, e atribuída por LIDDEL e RAMSEY⁶⁵ a associação por pontes de hidrogênio. Estes autores sugeriram que o deslocamento do sinal para campo alto com o aumento da temperatura seria devido a uma dissociação do complexo, alterando a relação entre o número de espécies associadas e não associadas.

Por outro lado, MATHUR e col.⁶⁹ observaram que o deslocamento químico correspondente apenas ao estado associado era independente da temperatura. Entretanto, TAKAHASHI e LI¹⁰⁷ obtiveram posteriormente resultados que mostraram que o deslocamento químico do complexo era na verdade dependente da temperatura e MULLER e REITER⁷⁹ através de cálculos teóricos forneceram uma nova explicação

para esta dependência. Estes últimos autores efetuaram cálculos de energias para os diversos estados vibracionais da ligação de hidrogênio em função do comprimento da ligação concluindo que grande parte da variação do deslocamento químico com a temperatura seria devida a existência de espécies associadas em diferentes estados excitados que são significativamente populacionados, mesmo a baixas temperaturas, devido a pequena frequência da vibração de estiramento da ponte de hidrogênio.

Recentemente, GRAMSTAD e BECKER³⁷, verificaram experimentalmente que há, realmente, uma variação do deslocamento de ponte de hidrogênio com a temperatura. Entretanto, os dados obtidos não mostraram a existência de qualquer correlação evidente entre essas variações e a força da ligação de hidrogênio.

C. BIBLIOGRAFIA SOBRE AS MEDIDAS DE BASICIDADE PELO DESLOCAMENTO DE PONTE DE HIDROGÊNIO.

O estudo dos sistemas doador-aceptor pelo emprego de r.m.n. foi iniciado por HUGGINS, PIMENTEL e SHOOLERY⁴⁵ em 1955, com a análise da interação nos sistemas clorofórmio - acetona e clorofórmio - trietilamina. Porém, o emprego sistemático de r.m.n. no estudo dessas associações intermoleculares teve início em 1957, com os trabalhos de SCHNEIDER e col. Complexos de clorofórmio e compostos aromáticos na relação 1:1 foram observados por SCHNEIDER e REEVES¹⁰² e sua formação comprovada pela análise de diagramas de degelo-fusão desses sistemas. Estes estudos foram estendidos por SCHNEIDER e KORINEK¹⁰³ a sistemas de

clorofórmio com algumas bases alifáticas como trietilamina, acetona e éter etílico. Os autores relacionaram o deslocamento de ponte de hidrogênio com a força da ligação de hidrogênio e o deslocamento da frequência de estiramento da ligação C-D, concluindo que existe, provavelmente, uma correlação entre todas essas propriedades. Convém ressaltar que a existência de relações deste tipo já havia sido proposta por HUGGINS e col.⁴⁶ no estudo da auto-associação de fenóis e derivados, por r.m.n.

No caso de bases carbonílicas, uma outra propriedade de do acceptor - a frequência de estiramento do grupo carbonila - foi comparada com as medidas de r.m.n. do proton associado, por PORTE e col.⁹⁵ em 1960. Estes autores estudaram a formação de pontes intramoleculares em aldeídos, cetonas e ésteres aromáticos contendo um grupo hidroxila em posição orto, e observaram que a variação da frequência do grupo carbonila era proporcional ao deslocamento de ponte de hidrogênio.

A utilização de certos ácidos doadores de proton, como por exemplo cloreto de hidrogênio ou metanol, em estudos de infravermelho tornava bastante difícil a determinação do valor da frequência de estiramento correspondente ao proton associado, pois a banda de absorção se mostrava extremamente alargada e arredondada. Este fato levou COOK²⁰, em 1958, a introduzir o emprego de um novo ácido - fenilacetileno - para medir basicidade de uma série de compostos carbonílicos.

Alguns anos depois, em 1961, foram observadas as propriedades ácidas do fenilacetileno em medidas de deslocamento químico do proton etinílico, em associação com uma série de bases orgânicas, quase que simultaneamente por HATTON e RICHARDS⁴⁰ e por NAKAGAWA e FUJIWARA⁸¹. Explicações mais detalhadas foram fornecidas pelos primeiros autores que compararam estes deslocamentos com os obtidos para o benzoil acetileno e cloreto de propargila nas mesmas condições, constatando a existência de relações lineares entre as diversas medidas. Além disso, a ordem dos valores obtidos mostrou-se a mesma que a dos deslocamentos da frequência de estiramento da ligação N-H do pirrol, com as mesmas bases. HATTON e RICHARDS chamaram a atenção para o fato de que os valores dos deslocamentos químicos não podiam ser considerados como medidas da força de associação, devido à contribuição anisotrópica das bases.

No mesmo ano, GRANACHER³⁸ fez um primeiro estudo detalhado do emprego de fenol como doador, em presença de bases orgânicas, verificando a existência de uma correlação linear entre os deslocamentos de frequência obtidos por r.m.n. e por i.v. Além disso, o autor verificou que valores calculados de deslocamentos químicos eram concordantes com os dados experimentais correspondentes. O mesmo foi observado com as energias da ligação de hidrogênio medidas e calculadas a partir dos valores dos deslocamentos químicos.

KAISER⁴⁹, em 1963, utilizando dados de outros autores, devidamente corrigidos, verificou a existência de uma correlação linear entre os deslocamentos de ponte de hidrogênio e energias de ligação, para sistemas binários de clorofórmio com diferentes aceptores.

No mesmo ano, MATHUR e col.⁶⁹ estudaram a associação entre benzenotiol e diferentes aceptores, determinando os deslocamentos de ponte de hidrogênio a diversas temperaturas, assim como as constantes de equilíbrio e as entalpias de formação desses complexos. Comparando os resultados obtidos com aqueles nos quais foi empregado o fenol como doador, os autores verificaram que no caso de benzenotiol as interações são mais fracas. Este fato confirmou o que já havia sido observado nas medidas de deslocamento da frequência de estiramento dos grupos SH e OH, no infravermelho.

BERKELEY e HANNA¹⁴, ainda em 1963, ao reexaminarem a formação de complexos entre clorofórmio e bases nitrogenadas, verificaram que o deslocamento de ponte de hidrogênio pode ser considerado como um critério de medida de basicidade do acceptor de proton. Os autores compararam o caráter s do par de elétrons solitário do acceptor com o deslocamento de ponte de hidrogênio e observaram que este diminui na ordem $sp^3 > sp^2 > sp$. Posteriormente, estes mesmos autores¹⁵ calcularam os deslocamentos químicos para os sistemas acima mencionados, de uma maneira mais rigorosa do que a efetuada por GRANACHER e concluíram que o efeito do campo elétrico e da anisotropia de vizinhança são suficientes para explicar a desblindagem do proton na formação de pontes de hidrogênio. Entretanto, BERKELEY e HANNA acharam que o deslocamento de ponte de hidrogênio, no caso de pontes fracas e para uma dada série de aceptores, cuja anisotropia magnética é pequena ou constante, pode ser empregado como um critério de basicidade.

Em 1964, JOUVE e col.⁴⁸ fizeram um estudo comparativo entre medidas de i.v. e r.m.n., da associação de fenil acetileno com uma grande variedade de aceptores. Os autores observaram a existência de uma relação, não linear, entre o produto do deslocamento da frequência de estiramento da ligação $\equiv\text{C-H}$ pela semi-largura dessa banda e o deslocamento de ponte de hidrogênio, tanto para vibrações simétricas, como para vibrações assimétricas.

TAKAHASHI e LI¹⁰⁷, em 1965, estudaram a formação de pontes de hidrogênio entre fenóis substituídos e amidas, determinando as constantes de formação de complexos de 1:1 a diversas temperaturas, e as entalpias correspondentes, por r.m.n. e u.v. Os autores verificaram que N,N-dimetilacetamida é um aceptor mais forte do que a N-metilacetamida, o que se esperaria em face da maior densidade eletrônica do grupo carbonila no primeiro composto. Observaram também que a diminuição de acidez dos compostos fenólicos correspondia a um aumento no impedimento estérico.

Como já foi exposto, (vide págs. 23-25), vários autores^{38,46,49,69} discutiram a correlação entre o deslocamento de ponte de hidrogênio e a energia dessa ligação. Entretanto, o número de sistemas estudados era bem restrito e nenhuma tentativa havia sido feita no sentido de corrigir os efeitos de anisotropia magnética do aceptor. O estudo mais aprofundado dessa correlação, para uma grande variedade de bases orgânicas e fenol, pelo emprego da espectroscopia de r.m.n. foi efetuado por DRAGO e EYMAN²⁸, em 1966. Convém ressaltar que este estudo era uma continuação do anterior, da autoria de DRAGO e JOESTEN²⁶, sobre a validade da regra de BADGER e BAUER⁹, que data de 1937, e que

constituía a primeira relação envolvendo um deslocamento de frequência no i.v. e a energia da ligação de hidrogênio. DRAGO e EYMAN demonstraram que, relações lineares entre deslocamentos de ponte de hidrogênio e deslocamentos da frequência de estiramento, ou entre deslocamentos de ponte de hidrogênio e energias de ligação, só eram observadas quando se faziam correções para a anisotropia do acceptor.

Em 1967, PURCELL e WILSON⁹⁶ fizeram um estudo comparativo entre as diversas propriedades físicas dos complexos de 2,2,2-trifluoroetanol com uma série de bases de Lewis, e as correspondentes dos complexos de fenol. Os autores assim verificaram que existem correlações tanto entre estas diversas propriedades, tais como deslocamentos da frequência de estiramento da ligação OH, deslocamentos de ponte de hidrogênio e entalpias de formação no caso do mesmo ácido, como entre as mesmas propriedades no caso de ácidos diferentes. PURCELL e WILSON demonstraram, também, que existe uma correlação linear entre as variações relativas das energias da ligação OH para os dois ácidos, calculadas a partir de dados de i.v., pelo emprego de uma relação recentemente proposta. Em vista disso, os autores concluíram que os métodos espectroscópicos de determinação de pontes de hidrogênio podem ser considerados como boas medidas tanto da basicidade do acceptor como da acidez do doador de proton.

No mesmo ano, STROHBUSCH e ZIMMERMANN¹⁰⁶ obtiveram uma correlação linear entre os deslocamentos de ponte de hidrogênio devidamente corrigidos e deslocamentos da frequência de estiramento da ligação N-H para sistemas de pirrol com diversos aceptores de proton. Os autores encontraram

também correlações lineares entre essas grandezas e os valores de pK_a das diversas bases.

Ainda em 1967, SOCRATES¹⁰⁴ analisou a formação de complexos de 1:1 entre fenol e diferentes bases orgânicas, obtendo correlações lineares excelentes entre os deslocamentos de ponte de hidrogênio devidamente corrigidos e os valores de pK_a dessas bases, tanto a 34,5 como a -60°C. Este fato levou o autor a sugerir o emprego da medida de deslocamento de ponte de hidrogênio a 34,5°C, para uma avaliação rápida do pK_a de bases orgânicas. No ano seguinte, o mesmo autor¹⁰⁵ realizou um estudo semelhante utilizando como doadores de proton o-, m- e p- cresol. As correlações encontradas neste caso, embora apresentassem certos desvios, sugeriram a sua utilização para a determinação aproximada do pK_a , sendo porém melhores no caso do m- e p- cresol do que no do o- cresol, provavelmente devido ao impedimento estérico. Os desvios observados foram atribuídos por SOCRATES a falta de conhecimento dos valores exatos das correções devidas a anisotropia, uma vez que o confronto dos deslocamentos químicos, não corrigidos, entre cada par de cresóis, levava a correlações excelentes, em virtude de os efeitos de anisotropia se cancelarem mutuamente.

Em 1970, GRAMSTAD e BECKER³⁷ relataram estudos de auto-associação de fenol e de formação de complexos entre fenol e compostos carbonílicos e fosforílicos, observando que estes complexos se formavam na relação de 1:1 no caso de excesso do aceptor e de 2:1 no de excesso do doador de proton. No caso de compostos fosforílicos, os autores verificaram a existência de uma correlação linear entre os deslocamentos de ponte de hidrogênio e os da frequência de

estiramento da ligação OH. GRAMSTAD e BECKER mostraram ainda, que há realmente uma variação do deslocamento de ponte de hidrogênio com a temperatura, como já havia sido proposto por MULLER e REITER⁷⁹, através de cálculos teóricos e observado experimentalmente por TAKAHASHI e LI¹⁰⁷ em complexos de amidas com fenóis.

No mesmo ano, GOLDSTEIN e col.³⁴ estudaram a formação de complexos de 1:1 entre fenilacetileno e éteres ou tioéteres, por r.m.n. e i.v. Os autores elaboraram um método bastante preciso de determinação de quocientes de equilíbrio (Q) por r.m.n. levando em conta a auto-associação do doador e a anisotropia magnética do mesmo. A validade deste método foi comprovada pela comparação com o correspondente de i.v. Os autores verificaram a existência de correlações lineares entre os valores de $Q_{r.m.n.}$ e os de $Q_{i.v.}$, e entre os valores de $-\ln Q_{r.m.n.}$ e deslocamentos de ponte de hidrogênio, como também entre os valores de $-\ln Q_{r.m.n.}$ e deslocamentos da frequência de estiramento da ligação $\equiv C-H$, para cada grupo de éteres e tioéteres.

Ainda em 1970, NELSON e col.⁸², relataram a formação de complexos de ácido cianico, tiocianico e hidrazóico com diversos aceptores de proton, comparando os deslocamentos de ponte de hidrogênio corrigidos para a anisotropia do acceptor, com os dados de energias de ligação e deslocamentos da frequência de estiramento da ligação N-H. A observação da existência de uma correlação linear, diferente para cada ácido, levou os autores a propor que a medida do deslocamento de ponte de hidrogênio não deveria ser considerada como uma avaliação da força dessa ligação. NELSON e col. sugeriram que esse deslocamento deveria ser

proveniente de dois efeitos opostos: o de desblindagem devida ao campo elétrico do acceptor proposto por POPLE e MARSHALL⁹², e o de blindagem anisotrópica devida ao restante da molécula do ácido. Esta blindagem, característica para cada ácido, resultaria de uma redistribuição na densidade eletrônica da molécula do ácido, proveniente da alteração da polarização da ligação N-H na formação de ponte de hidrogênio.

CAPÍTULO III

MEDIDAS COMPARATIVAS DE BASICIDADE DO GRUPO CARBONILA, PELO MÉTODO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, EM ALGUNS COMPOSTOS CARBONÍLICOS E CARBOXÍLICOS SUBSTITUIDOS EM POSIÇÃO α PELO GRUPO ETILTIO

Conforme exposto no capítulo anterior, WLADISLAW e col.¹¹¹ verificaram que os tioésteres, substituídos em α por um grupo alquiltio, mostram a banda de carbonila deslocada para frequências menores, em comparação com a banda correspondente nos tioésteres não substituídos. Este fato concorda com o que foi observado anteriormente na literatura para os alquiltio-ésteres¹⁹ e alquiltio-cetonas¹³. Entretanto, a atribuição dada ao deslocamento de frequências em alquiltio-cetonas (vide pág. 14) como uma diminuição da constante de força da carbonila não nos pareceu apoiada em suficientes dados experimentais.

De acordo com BELLAMY^{11e}, os dados de deslocamento de frequência da carbonila não constituem por si só uma prova da diminuição da constante de força da carbonila e somente ganham em significação quando apoiados por outras medidas, como por exemplo as de basicidade. Em vista disto achamos de interesse fornecer maior número de provas experimentais que permitissem comprovar ou não a diminuição da constante de força da carbonila nos compostos carbonílicos contendo enxofre em α , quando comparados com os compostos correspondentes não substituídos.

Pareceu-nos que as medidas de basicidade não somente constituiriam uma comprovação da alteração da constante de força da carbonila, como também indicariam a existência da interação entre enxofre e carbonila.

Como foi relatado no capítulo II-B as medidas de deslocamento químico do proton de um ácido na presença de compostos carbonílicos e carboxílicos têm constituído um método frequentemente empregado na determinação de basicidade destes compostos. Embora uma grande variedade dos compostos não substituídos, tais como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tenha sido extensivamente estudada (vide págs. 22, 26 e 28), não encontramos na literatura nenhum estudo sistemático, deste tipo, dos compostos correspondentes substituídos em α . Uma grande vantagem constituía o fato de se tratar, no nosso caso, de compostos do mesmo tipo, isto é, todos possuindo o grupo carbonila e não contendo um anel aromático na sua molécula, o que por um lado evitou as correções devidas a anisotropia do grupo aceptor, e por outro, eliminou a possibilidade de um deslocamento diamagnético devido a blindagem pelos elétrons π . As medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio com os compostos carbonílicos e carboxílicos, substituídos em α pelo grupo etiltio, e dos compostos correspondentes não substituídos, pareceu-nos portanto um método apropriado para a avaliação das basicidades relativas desses compostos.

A. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

O problema que deveria ser solucionado inicialmente era a escolha de um doador de proton apropriado. Entre os ácidos orgânicos normalmente empregados, o fenilacetileno

pareceu-nos apresentar certas vantagens sobre os demais. Estas seriam: a linearidade da sua molécula, a pequena tendência a auto-associação⁶⁷ e a fraca acidez. Estas características contribuem para que haja formação relativamente fácil de pontes de hidrogênio, sem interferências estéricas ou sem a indesejável transferência de próton⁶. Além disso, contribuíram para a nossa escolha certas vantagens técnicas, tais como a facilidade de purificação e de manipulação, provenientes do fato do fenilacetileno ser um líquido.

As experiências iniciais com o emprego do fenilacetileno, denominadas preliminares (Exps. 1-6), tinham principalmente como objetivo estabelecer as condições mais apropriadas de trabalho, tais como temperatura, concentração e técnica de medida.

Foi utilizada referência interna, que apresentava, em relação a referência externa, a vantagem de eliminar as correções devido a mudanças na susceptibilidade diamagnética do meio. Preferiu-se utilizar o ciclohexano, em lugar de tetrametilsilano, pois tem sido recentemente observada a formação de complexos entre este último e compostos aromáticos⁵².

Em primeiro lugar mediu-se os deslocamentos do próton etínico do fenilacetileno, dissolvido em n-hexano a diferentes concentrações e temperaturas (Exp. nº 1, pág.80). Verificando-se que os valores obtidos não variavam com a temperatura considerou-se suficiente a determinação do valor do deslocamento químico a diluição infinita a 33°C.

Em seguida, passou-se ao estudo de sistemas fenilacetileno-aceptor de próton. Com a finalidade de se estabelecer a apropriada relação molar entre o doador e o aceptor

de proton empregou-se o acetato de etila como ace^{pt}tor variando-se as relações molares, entre este composto e o fenilacetileno (Exp. nº 2, pág. 85; vide Fig. 17). Verificou-se que há considerável variação no deslocamento químico quando se passa do sistema em que há excesso do doador para o sistema em que a relação molar é de 1:1. Entretanto, aumentando-se sucessivamente a proporção do ace^{pt}tor em relação ao doador notou-se que não há modificação sensível no valor desse deslocamento. A Figura 1 ilustra claramente este fato. Esta experiência indicou que nas futuras medidas de basicidade seria necessário usar um excesso do composto carbonílico. Foi escolhida a relação molar 1:3 para os sistemas doador-ace^{pt}tor que deveria ser adotada nas demais experiências.

FIGURA 1

Deslocamento de ponte de hidrogênio
(33,4°C) vs. relação molar; sistema
acetato de etila-fenilacetileno.

Com a finalidade de verificar a conveniência ou não do emprego de solvente, foram efetuadas medidas comparativas de deslocamento de ponte de hidrogênio, de dois compostos carbonílicos cuja diferença de basicidade era pequena (Exp. nº 3, pág. 87). O acetato e tioacetato de etila, em presença dos quais o deslocamento da banda de estiramento da $\equiv\text{C-H}$ do fenilacetileno havia sido medido por BAKER e HARRIS¹⁰, preenchiam este requisito.

As medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio nestes sistemas, na proporção de 1:3, sem emprego de solvente ou em soluções de tetracloreto de carbono em diferentes concentrações indicaram que, com o aumento da diluição havia uma diminuição da diferença de basicidade entre os dois compostos carbonílicos.

TABELA I

Diferenças de Deslocamento de Ponte de Hidrogênio entre os Sistemas Fenilacetileno -Acetato de Etila e -Tioacetato de Etila em Função da Diluição.

FRAÇÃO MOLAR DO SOLVENTE	$\Delta\nu_1$ (Hz)	$\Delta\nu_2$ (Hz)	$\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2$ (Hz)
	FENILACETILENO- ACETATO DE ETILA	FENILACETILENO- -TIOACETATO DE ETILA	
0	38,4	32,4	6,0
0,74	20,4	17,2	3,2
0,85	13,8	13,0	0,8

Não havia dúvida que a maior diferença em basicidade verificava-se em ausência do solvente. Além disso, neste último caso, os valores absolutos eram maiores, o que acarretava um erro menor nas medidas. A conveniência do emprego de excesso do acceptor já havia sido assinalada por alguns autores^{28,82,96}, e a conveniência do estudo de sistemas doador-acceptor na ausência de solvente por ARNETT⁵, sendo atribuída em ambos os casos à vantagem de se obter desta maneira uma complexação completa do doador de próton.

Para verificar se a relação molar de 1:3 do sistema fenilacetileno-acceptor de próton e a ausência de solvente, seriam condições adequadas de medida, também para compostos carbonílicos pertencentes a uma mesma classe,

TABELA II

Deslocamentos de Ponte de Hidrogênio em alguns Sistemas Fenilacetileno-Aceptor, a 33,4°C.

ACCEPTOR DE PROTON	$\Delta\nu$ (Hz)
MeCO_2Et	36,5
$\text{EtSCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	34,9
MeCOSEt	31,7
$\text{EtSCH}_2\text{COSEt}$	32,0

efetuamos nestas condições, as medidas comparativas dos deslocamentos de ponte de hidrogênio do etiltioacetato de etila com o acetato de etila e do (etiltio)tioacetato de etila com o tioacetato de etila (Exp. nº 4, pág. 90; vide Figs. 18-21, págs. 131-134). Os dados reunidos na Tabela II demonstram que não há diferenças significativas entre esses deslocamentos.

Como as medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio (Exps. nº 2-4, págs. 85-92) foram efetuadas a 33°C , tendo sido a influência da temperatura estudada somente no deslocamento do proton do fenilacetileno, pareceu-nos de interesse verificar se haveria alguma influência da temperatura sobre o deslocamento de ponte de hidrogênio. Com esta finalidade foram feitas, em primeiro lugar, as experiências com o sistema fenilacetileno-acetato de etila em diferentes relações molares, em ausência de solvente, variando-se a temperatura para cada relação molar (Exp. nº 5 pág. 93). Esta experiência demonstrou conforme Figura 2 que o deslocamento de ponte de hidrogênio varia linearmente com o inverso da temperatura absoluta. Entretanto, para uma dada temperatura (vide Figura 3), desde que havia um excesso de acetato de etila, o deslocamento químico não variava com a relação molar dos componentes.

Para ver se haveria influência da temperatura sobre os deslocamentos de ponte de hidrogênio dos diferentes sistemas, e também se a diferença entre estes deslocamentos seria alterada com a variação da temperatura, retomamos o estudo dos sistemas fenilacetileno com acetato de etila e

FIGURA 2

Deslocamento de ponte de hidrogênio vs. temperatura, sistema acetato de etila-fenilacetileno; relações molares ($n_{CO}:n_{CH}$): ●(0,19); ○(1,02); △(2,80); □(5,32) e ▲(7,82). (A: $r=0,996$; B: $r=0,994$).

tioacetato de etila em comparação com os sistemas fenilacetileno com os α -etilíio derivados correspondentes(Exp. nº6, pág. 93; vide Figs. 18-21, págs. 131-134). Os resultados

FIGURA 3

Deslocamento de ponte de hidrogênio vs. relação molar, a diferentes temperaturas; sistema acetato de etila fenilacetileno.

obtidos são indicados na Figura 4. Esta demonstra que não há praticamente variação, numa faixa de temperatura de

FIGURA 4

Deslocamento de ponte de hidrogênio vs. temperatura; em sistemas de fenilacetileno com acetato de etila (A), etiltioacetato de etila (B), tioacetato de etila (C) e (etiltio)tioacetato de etila (D).

(A: $r=0,997$; B: $r=0,993$; C e D: $r=0,994$).

-40 a +50°C, nas diferenças entre os deslocamentos de ponte de hidrogênio dos tioésteres e ésteres em relação aos compostos correspondentes substituídos pelo grupo etiltio.

Porém, estas medidas preliminares não poderiam ser consideradas com toda confiança a ponto de se poder afirmar que não havia diferença de basicidade entre os ésteres ou tioésteres e seus derivados α -alquiltio-substituídos. Achamos que, no caso das diferenças entre os deslocamentos de ponte de hidrogênio serem pequenas, elas somente poderiam ser detectadas pelo emprego de medidas mais precisas. A sua realização, porém, não havia sido possível naquela ocasião, por falta de equipamento apropriado. Experiências mais precisas foram efetuadas quando se pôde fazer a calibração pela técnica da banda lateral⁷. Todas as experiências posteriores foram efetuadas na relação molar de 1:3, em ausência de solvente e a temperatura de 33°C.

Inicialmente, foi efetuada uma nova determinação do deslocamento químico do proton etínfilico do fenilacetileno na diluição infinita (Exp. nº 7, pág. 98). Em seguida procedeu-se a medidas de deslocamentos de ponte de hidrogênio numa série de sistemas fenilacetileno - base carbonílica (Exp. 8, pág. 101). As medidas efetuadas previamente com o éter n-butílico (13) e o tioéter n-butílico (14) mostraram que os grupos alcóxi e alquiltio, por possuírem basicidade baixa tem pequena probabilidade de competir com o grupo carbonila na formação de pontes de hidrogênio (vide Tabela III).

A Tabela III mostra também os deslocamentos, por nós obtidos inicialmente, para os compostos carbonílicos e

TABELA III

Deslocamentos de Ponte de Hidrogênio em Alguns Sistemas Fenilacetileno-Aceptor, a 33,4°C.

ACCEPTOR DE PROTON	$\Delta\nu \pm s^{\circ}$ (Hz)
1. MeCOMe	44,5 $\pm$ 0,4
2. n-PrCOMe	43,8 $\pm$ 0,4
3. EtSCH ₂ COMe	39,4 $\pm$ 0,4
4. MeCO ₂ Et	37,1 $\pm$ 0,5
5. n-PrCO ₂ Et	34,0 $\pm$ 0,4
6. EtSCH ₂ CO ₂ Et	37,0 $\pm$ 0,4
7. MeCOSEt	32,2 $\pm$ 0,3
8. n-PrCOSEt	28,8 $\pm$ 0,4
9. EtSCH ₂ COSEt	32,1 $\pm$ 0,4
10. MeCONMe ₂	76,6 $\pm$ 0,2
11. n-PrCONMe ₂	70,7 $\pm$ 0,5
12. EtSCH ₂ CONMe ₂	63,2 $\pm$ 0,4
13. (n-Bu) ₂ O	21,2 $\pm$ 0,2
14. (n-Bu) ₂ S	20,2 $\pm$ 0,3

carboxílicos não substituídos. Para estes compostos foi encontrada a seguinte sequência:

Amida > Cetona > Éster > Tioéster

válida tanto para os primeiros membros de cada série (1,4,7 e 10) como para seus homólogos (2,5,8 e 11). Esta ordem que é também a ordem de basicidade destes compostos, está de acordo com a descrita na literatura^{12,20,27,28,35}.

Na Tabela III encontram-se também os deslocamentos de ponte de hidrogênio dos sistemas fenilacetileno - compostos carbonílicos, substituídos em posição α pelo grupo etiltio. Verificamos que, embora a ordem destes deslocamentos seja a mesma que a dos não substituídos, são somente observadas diferenças entre os valores absolutos dos compostos não substituídos e os correspondentes α -etiltio-derivados, nas amidas (10,11 e 12) e nas cetonas (1,2 e 3). Em ambos os casos nota-se uma diminuição de basicidade quando se introduz o grupo alquiltio. O fato de não se verificarem diferenças sensíveis, no caso de ésteres e tioésteres, pareceu-nos ser proveniente da fraca basicidade destes compostos. Achemos que usando-se fenol, um ácido mais forte do que o fenilacetileno, as diferenças de basicidade poderiam ser notadas também nos ésteres e tioésteres. Este foi o motivo de iniciarmos os estudos de deslocamento de ponte de hidrogênio pelo emprego de fenol.

Duas experiências preliminares foram efetuadas. A primeira com a finalidade de estabelecer a relação molar mais adequada para as medidas com fenol, tendo sido empregada a n-pentanona-2 como acceptor de proton (Exp. nº 9, pág. 106; Figura 27, pág. 138). Esta experiência mostrou que o deslocamento de ponte de hidrogênio é somente constante quando se tem excesso do acceptor, conforme indicado na Figura 5. A segunda para examinar a influência da diluição no deslocamento de ponte de hidrogênio (Exp. nº 10, pág. 106), foi

FIGURA 5

Deslocamento de ponte de hidrogênio (33,4°C)
vs. relação molar; sistema n-pentanona-2—fe
nol.

realizada com os sistemas: fenol—n-pentanona-2 e fenol—n-butilato de etila, sem e com o emprego de n-hexano como sol_uvente. Os resultados, apresentados na Tabela IV, indicam que na presença de solvente, há uma diminuição da diferença de basicidade entre os dois compostos carbonílicos. Estes resultados, semelhantes aos que obtivemos no caso de fenilacetileno, nos levaram a adotar as mesmas condições que no caso daquele ácido para as medidas de basicidade pelo emprego do fenol.

Inicialmente, foi determinado o deslocamento químico do proton hidroxílico do fenol a diluição infinita, a temperatura de 33°C (Exp. nº 11, pág. 110). Em seguida, procedeu-se às medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio a mesma temperatura, dos sistemas de fenol com os compostos carbonílicos e carboxílicos e também com éter e o tioéter (Exp. nº 12, pág. 112).

TABELA IV

Diferenças de Deslocamento de Ponte de Hidrogênio (0°C) entre os Sistemas Fenol—n-Pentanona-2 e Fenol—n-Butirato de Etila em Função da Diluição

FRAÇÃO MOLAR DO SOLVENTE	$\Delta\nu_1$ (Hz) FENOL- -n-PENTANONA-2	$\Delta\nu_2$ (Hz) FENOL- -n-BUTIRATO DE ETILA	$\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2$ (Hz)
0	308,6	273,4	35,2
0,40	298,2	267,4	30,8

A identificação do sinal do proton hidroxílico do fenol no complexo doador-aceptor era, em geral, mais difícil do que a do sinal do proton etínílico do fenilacetileno, devido ao fato de que aquele sinal ocorre na vizinhança dos sinais dos protons do anel aromático. Entretanto, na maioria dos casos esta dificuldade foi superada pela variação de temperatura (ca. 10°C)²⁸ e somente no caso do etiltioacetato de etila (6), éter di-n-butílico (13) e tioéter di-n-butílico (14), a identificação do sinal do proton não nos foi possível. No caso destes últimos compostos, com a finalidade de deslocar o sinal do proton para campo mais baixo e com isso evitar a superposição, achamos conveniente efetuar as medidas a temperatura mais baixa. Na determinação do deslocamento químico do fenol à diluição infinita a 0°C , temperatura mais baixa possível que não conduzia a solidificação das amostras, obtivemos o valor de 196,9 Hz muito maior que o esperado (Exp. nº 13, pág. 119). Isto se consideramos que o valor obtido a 33°C foi de 115,3 Hz e que nas medidas de

deslocamentos de ponte de hidrogênio nos sistemas de compostos carbonílicos com fenol a 0°C (Exp. nº 14, pág. 119) observamos uma diferença, em relação às medidas correspondentes a 33°C , de apenas 25 Hz (vide Tabela V) enquanto que no caso de fenol a diluição infinita era de ca. 80 Hz. Achamos que, provavelmente a 0°C nas concentrações empregadas, o fenol já se encontraria parcialmente associado e portanto o valor assim obtido não poderia ser usado na determinação dos deslocamentos de ponte de hidrogênio nos sistemas por nós estudados. Com a finalidade de obter valores comparáveis aos encontrados a 33°C achamos conveniente usar, nos cálculos de deslocamentos de ponte de hidrogênio, o valor do deslocamento químico do próton do hidroxila fenólico a diluição infinita obtido a 33°C . Os resultados obtidos a temperatura de 33°C e de 0°C encontram-se na Tabela V. Esta demonstra que a relação entre estes valores é a mesma a duas temperaturas diferentes. Eles também comprovam a sequência por nós encontrada, pelo emprego do fenilacetileno, nas basicidades de diferentes classes de compostos não substituídos, tanto entre os primeiros representantes (1, 4, 7 e 10), como entre os homólogos superiores (2, 5, 8 e 11), e que era a seguinte:

Amida > Cetona > Éster > Tioéster

Os resultados agora obtidos a 0°C com maior número de compostos permitem concluir que existe a mesma ordem de basicidade também entre os compostos substituídos pelo grupo alquiltio.

Quando se empregou o fenilacetileno como doador de próton notou-se diferenças entre os valores de deslocamentos de ponte de hidrogênio dos compostos não substituí-

TABELA V

Deslocamento de Ponte de Hidrogênio em Alguns Sistemas Fenol-Aceptor, a 33,4 e a 0°C.

ACEPTOR DE PROTON	$\Delta\nu \pm s^1$ (Hz)	
	33,4°C	0°C
1. MeCOMe	261,2 $\pm$ 0,4	287,5 $\pm$ 0,8
2. n-PrCOMe	286,6 $\pm$ 0,5	308,6 $\pm$ 0,5
3. EtSCH ₂ COMe	265,4 $\pm$ 0,2	285,4 $\pm$ 0,4
4. MeCO ₂ Et	258,3 $\pm$ 0,6	277,9 $\pm$ 0,8
5. n-PrCO ₂ Et	258,7 $\pm$ 0,2	273,4 $\pm$ 0,6
6. EtSCH ₂ CO ₂ Et	-	254,4 $\pm$ 0,6
7. MeCOSEt	244,3 $\pm$ 0,3	262,1 $\pm$ 0,4
8. n-PrCOSEt	245,5 $\pm$ 0,4	266,6 $\pm$ 0,5
9. EtSCH ₂ COSEt	220,5 $\pm$ 0,2	255,4 $\pm$ 0,4
10. MeCONMe ₂	383,3 $\pm$ 0,7	400,6 $\pm$ 0,4
11. n-PrCONMe ₂	356,4 $\pm$ 0,5	381,9 $\pm$ 0,3
12. EtSCH ₂ CONMe ₂	355,6 $\pm$ 0,3	372,5 $\pm$ 0,7
13. (n-Bu) ₂ O	-	279,0 $\pm$ 0,5
14. (n-Bu) ₂ S	-	242,7 $\pm$ 0,6

dos e substituídos pelo grupo alquiltio, somente no caso de amidas e cetonas, havendo diminuição de basicidade com a introdução do grupo alquiltio. No caso do fenol pode-se

verificar que também o alquiltio-éster (6) e alquiltio-tio-éster (9) mostram-se menos básicos do que os compostos não substituídos correspondentes (4 e 5) e (7 e 8).

As Figuras 6 e 7 demonstram, respectivamente, que existem correlações lineares entre os resultados obtidos com o fenol a temperaturas diferentes, e entre os obtidos pelo emprego de dois diferentes doadores de próton - fenilacetileno e fenol.

FIGURA 6

Deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenol-aceptor: valores a 33,4°C vs. valores a 0°C ($r=0,995$, $\sigma=5,8$).

FIGURA 7

Deslocamento de ponte de hidrogênio nos sistemas fenilacetileno-aceptor(33,4°C) vs. nos sistemas fenol-aceptor (0°C) ($r=0,978$, $\sigma=3,4$).

B. DISCUSSÃO

Os resultados por nós obtidos, pelo emprego de dois doadores de proton -fenilacetileno e fenol- indicaram que os compostos carbonílicos e carboxílicos α -alquiltio-substituídos tem menor habilidade de formar pontes de hidrogênio do que os correspondentes compostos não substituídos. É digno de nota, porém, que as cetonas, os ésteres e os tioésteres α -alquiltio-substituídos mostraram um deslocamento da banda de carbonila para frequências menores (vide pág.14). O mesmo verificamos agora também com a N,N-dimetiletioacetamida, sendo a sua banda de carbonila deslocada de aproximadamente 15 cm^{-1} , em relação às amidas não substituídas (vide pág. 127).

As correlações existentes entre esses dois dados experimentais podem ser melhor apreciadas na Figura 8, que compara as basicidades com as frequências de carbonila de todos os compostos por nós estudados. Ela indica que não há uma correlação linear para todos os compostos, mas sim duas diferentes, sendo uma para cetonas, ésteres e amidas não substituídos (A) e outra para os correspondentes compostos α -alquiltio-substituídos (B). O sinal negativo dos coeficientes de correlação indica que em ambas as séries de compostos as basicidades aumentam à medida que as frequências de estiramento da carbonila diminuem. Além disso, observa-se que todos os tioésteres, tanto os substituídos como os não substituídos, não se acham incluídos nestas duas correlações (C).

FIGURA 8

Frequência de estiramento da carbonila¹¹²
 dos aceptores vs. deslocamento de ponte de
 hidrogênio dos sistemas fenol-aceptor a 0°C.
 (A: $r=0,973$; B: $r=0,999$).

Entretanto a comparação dos derivados α -etil-tio-
 carbonílicos com os compostos correspondentes não substituí-
 dos mostra que a diminuição de basicidade é acompanhada pe-
 la diminuição da frequência de estiramento da carbonila.

Devemos ressaltar que os nossos resultados são con-
cordantes com os obtidos por WLADISLAW e VIERTLER¹¹² pelo
emprego do método de i.v. e com os mesmos doadores de pro-
ton. Este fato é ilustrado pela Figura 9, que compara as

FIGURA 9

Deslocamento de frequência vs. deslocamento
de ponte de hidrogênio, nos sistemas fenil-
acetileno-aceptor (A) e nos sistemas fenol-
aceptor (B).

(A: $r=0,980$, $\sigma=5,3$; B: $r=0,989$, $\sigma=10,5$).

medidas de r.m.n. e i.v. pelo emprego de mesmo doador de proton, fenilacetileno ou fenol, e indica que duas correlações lineares A e B, respectivamente, são obtidas.

Diversos autores têm tentado fornecer explicações para as diferenças nas propriedades doadoras do grupo carbonila em cetonas e em derivados de ácidos carboxílicos. Achamos de interesse expor as mais importantes destas idéias que se relacionam com os problemas por nós estudados.

Inicialmente, devemos ressaltar que DRAGO²⁷, ao verificar que nos complexos de adição de iodo a alguns derivados de ácidos carboxílicos, ocorria o deslocamento da banda de carbonila em relação aos correspondentes compostos não associados, concluiu que a sede doadora de elétrons devia ser o oxigênio carbonílico. A mesma observação foi feita para o caso particular das amidas por GILLESPIE e BIRCHALL³³.

COOK²⁰ examinou as características doadoras de moléculas contendo o grupo carbonila, não somente através das bandas de carbonila e formação de pontes de hidrogênio, mas também do potencial de ionização do par de elétrons solitários do oxigênio carbonílico. O autor, tendo demonstrado que existe uma correlação linear entre potencial de ionização e deslocamento da frequência de estiramento da ligação $\equiv\text{C-H}$ do fenilacetileno, empregado como doador de proton, concluiu que na ausência de alguma tensão na molécula do acceptor ou impedimento estérico para formação de ponte de hidrogênio, o aumento do potencial de ionização é acompanhado por uma diminuição da capacidade doadora.

COOK examinando moléculas em que não ocorre conjugação entre o grupo carbonila e o par de elétrons solitários de um átomo eletronegativo ligado diretamente, relaciona o potencial de ionização dos elétrons solitários do oxigênio carbonílico, com o deslocamento de frequência da carbonila. O deslocamento indutivo, que ocorre em consequência da eletronegatividade do átomo ligado ao carbonila, torna o carbono da ligação C=O mais positivo e provoca um deslocamento dos elétrons σ e π da carbonila em direção a este átomo. Enquanto o deslocamento σ faz com que o carbono carbonílico seja mais positivo, tornando assim o par de elétrons solitários do oxigênio carbonílico mais preso, o deslocamento π resulta em um encurtamento da ligação C=O e por consequência em um deslocamento da vibração de estiramento da carbonila para frequências maiores. De acordo com o autor, não somente o deslocamento σ contribui para o aumento do potencial de ionização dos elétrons solitários do oxigênio carbonílico, o que seria evidente, como também o deslocamento π , sendo a diminuição da repulsão eletrônica entre os elétrons π e os elétrons solitários do oxigênio carbonílico sugerida como provável causa para este último deslocamento. COOK considerou os ésteres como compostos em que não há conjugação entre a carbonila e o átomo substituinte, por causa da correlação existente nestes compostos, entre o potencial de ionização e o deslocamento da banda de carbonila. A ausência de conjugação foi atribuída à não coplanaridade do orbital π da carbonila com o orbital híbrido sp^3 do oxigênio.

Entretanto, posteriormente, BAKER e HARRIS¹⁰, contrariamente as idéias de COOK, sugeriram que nos ésteres o

oxigênio ligado a carbonila, tem um pronunciado efeito mesômero, que não é visível devido ao efeito indutivo competitivo. Os mesmos autores discutem também o efeito mesômero nas amidas, que contribui para a formação de um orbital molecular entre o par de elétrons do nitrogênio e os elétrons π da carbonila. Este seria responsável pelo aumento da constante de força da ligação N-C, diminuição da constante de força da ligação C=O e aumento da basicidade do grupo carbonila nestes compostos.

A influência dos efeitos indutivo e mesômero sobre a habilidade de formação de ponte de hidrogênio e sobre o deslocamento da frequência da carbonila foi também discutida por GRAMSTAD³⁵. Este autor, comparando a substituição do grupo metila na acetona pelos grupos etóxi e dietilamino, observou, em ambos os casos, que os efeitos indutivo e mesômero atuam em sentidos opostos. No caso do grupo etóxi, em que o efeito indutivo é predominante, há um aumento da frequência de estiramento da carbonila e ao mesmo tempo uma diminuição da habilidade de formação de pontes de hidrogênio. Entretanto, quando o grupo metila é substituído pelo dietilamino, o efeito mesômero parece prevalecer, resultando numa diminuição da frequência do grupo carbonila e um aumento da basicidade do mesmo grupo.

É digno de nota que DRAGO e col.²⁷ chamaram a atenção para o fato de que a diferença na capacidade doadora dos compostos carbonílicos, substituindo-se o radical alquila pelos grupos metóxi e dimetilamino pode ser estimada pelas respectivas constantes de Taft.

É de interesse o ponto de vista de MORGAN e UNWIN⁷⁶ que o deslocamento da banda de carbonila para frequências maiores, ao se passar das alquilcetonas aos ésteres alifáticos, resulta, não somente dos efeitos eletrônicos - in du tivo e mesômero - mas também das perturbações mecânicas provenientes da introdução de um átomo de oxigênio entre a carbonila e o grupo alquila. Assim a maior constante de força da ligação C-O do que a da ligação C-C seria responsável, em parte, pelo deslocamento da banda de carbonila nos ésteres para frequências maiores.

Entretanto, BELLAMY^{11a}, é de opinião que as constantes de força das ligações adjacentes à carbonila, que aliás são intimamente ligadas às massas dos átomos vizinhos, somente podem interferir na frequência do grupo carbonila quando as duas ligações absorvem em frequências semelhantes e quando a simetria das mesmas é favorável a interação.

Uma outra observação interessante é a de BELLAMY e PACE¹², relacionada com os compostos carbonílicos α, β -insaturados, que nem sempre o deslocamento da banda de carbonila para frequências menores é acompanhada por um aumento de basicidade do mesmo grupo, mesmo que esta diminuição de frequência não seja proveniente de perturbações mecânicas mas da diminuição da constante de força da carbonila. Para explicar esta discordância BELLAMY e PACE sugeriram que, nestes compostos, ocorre a conjugação no estado fundamental, mas que desta resulta apenas a redução da densidade eletrônica dos elétrons π da carbonila, sem que seja alterada a hibridização das ligações σ do mesmo grupo, que são as que controlam a polaridade do par de elétrons solitários do oxigênio. BELLAMY^{11b} sugere, então, que a basicidade é determinada

pelo tipo de hibridização do par de elétrons solitários do átomo de oxigênio.

A interpretação da basicidade e da frequência de estiramento da carbonila nos tioésteres apresentou maiores dificuldades, havendo discordância entre as idéias propostas. NYQUIST e POTTS⁸³ atribuíram o deslocamento da banda de carbonila para frequências menores, em relação aos ésteres, à diminuição da constante de força da carbonila que seria proveniente da maior contribuição da estrutura canônica XIIIb nos tioésteres do que de XIVb nos ésteres. A causa disso residiria no maior efeito indutivo do oxigênio do que do enxofre, que contrabalançaria o efeito mesômero.

Esta explicação porém mostrou-se inconsistente quando BAKER e HARRIS¹⁰, efetuando medidas de deslocamento da frequência de estiramento da ligação $\equiv\text{C}-\text{H}$ do fenilacetileno associado aos compostos carbonílicos, verificaram que os tioésteres mostraram-se muito menos básicos do que as amidas e cetonas e até menos básicos do que os ésteres.

Assim, estranhamente, a baixa frequência de estiramento da carbonila nos tioésteres não era acompanhada por uma habilidade maior em formar pontes de hidrogênio. Os autores mostraram-se contrários à contribuição do efeito mesômero nos tioésteres (XIIIb), proposto por NYQUIST e POTTS e afirmaram que a habilidade doadora de elétrons do enxofre, é menor do que a do oxigênio, baseando-se na sugestão de MULLIKEN⁸⁰ que a ressonância diminui na seguinte ordem: $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{S}$. BAKER e HARRIS sugeriram que a diminuição da basicidade e da constante de força da carbonila nos tioésteres seria devida ao deslocamento de elétrons da carbonila para o enxofre, em consequência de um entrosamento entre o orbital $p\pi$ da carbonila e o orbital vazio $3d$ do enxofre.

As idéias de BAKER e HARRIS encontraram apoio no trabalho de GRAMSTAD e col.³⁶ que verificaram que o átomo de enxofre afeta da mesma forma o grupo fosforila, conduzindo ao abaixamento da frequência de estiramento deste grupo e a diminuição da constante de associação do composto correspondente com fenol. A expansão da camada $3d$ do enxofre foi também sugerida, pelos autores, para explicar estes fatos.

Entretanto, posteriormente, MORGAN e col.⁷⁷ mostraram-se contrários a estas idéias. Os autores sugeriram, através de cálculos comparativos das frequências vibracionais'

de um éster e de um tioéster, a partir das constantes de força, comprimentos de ligação e de massas atômicas, que o deslocamento para frequências menores da banda de carbonila no tioéster, seria proveniente de perturbações mecânicas, devido a massa do enxofre e às propriedades da ligação C-S adjacente à carbonila, e não da diminuição da constante de força deste grupo.

MORGAN e col.⁷⁷, baseando-se na constante de BROWN (σ^+) para o grupo $p\text{-CH}_3\text{S}$, a qual representa a soma dos efeitos indutivo e mesômero, e comparando-a com os valores correspondentes para os grupos $p\text{-CH}_3\text{O}$ e $p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, concluíram que as basicidades dos tioésteres refletem o comportamento eletrônico normal do substituinte contendo enxofre.

Recentemente, MAUTNER e col.⁷⁰, ao procurarem obter informações sobre as alterações eletrônicas que ocorrem pela substituição de oxigênio dos ésteres por enxofre ou selênio, expressaram um ponto de vista semelhante ao de BAKER e HARRIS. A finalidade deste estudo era investigar as causas da alteração da atividade biológica de algumas moléculas, como por exemplo, da coenzima A, quando se efetuava semelhante substituição. Para minimizar os efeitos conformacionais e as diferenças em ângulos entre as ligações, os autores escolheram como modelos de estudo as lactonas (XVa), as ftalidas (XVIa) e os isólogos correspondentes (XVb, XVc, XVIb e XVIc), que se diferenciavam dos ésteres, tioésteres e seleóésteres por uma rigidez maior do sistema.

MAUTNER e col. verificaram que os momentos dipolares destes compostos diminuíam ao se passar da lactona para tiolactona e para selenolactona, enquanto que os valores calculados mostravam-se idênticos entre si. As medidas de deslocamento da frequência de estiramento da ligação $\equiv C-H$ do fenilacetileno, em associação com os mesmos compostos, indicaram que este deslocamento diminuía na mesma ordem em que diminuía o momento dipolar. Baseando-se nesses dados os autores concluíram que há uma diminuição de basicidade das tiolactonas e selenolactonas em relação às lactonas. Este fato foi atribuído à predominância da forma de ressonância XVIIb, na qual uma carga fracionária negativa acha-se localizada no heteroátomo X, ao se passar dos ésteres aos tioésteres e destes aos selenoésteres.

Pelo exposto, pode-se concluir que os tioésteres, que apresentam uma discordância entre basicidade e frequência de estiramento da carbonila, parecem constituir um caso a parte dentro dos compostos carbonílicos e carboxílicos. Como já foi demonstrado (Fig. 8, pág. 51), os nossos resultados comprovam este fato.

Entretanto, as hipóteses sugeridas para o comportamento anômalo dos tioésteres não podem ser adaptadas integralmente, a nosso ver, para o caso dos compostos α -alquiltio-substituídos, nos quais um comportamento semelhante ao dos tioésteres foi por nós observado (vide pág. 51). O deslocamento da banda de carbonila para frequências menores havia sido atribuído no caso dos tioésteres ao acoplamento da frequência desta com a da ligação C-S, o que poderia ser válido devido à vizinhança das duas ligações. Pareceu-nos porém que no caso de nossos compostos com o átomo de enxofre afastado, esta possibilidade era bastante remota. Entretanto, não se pode eliminar completamente as causas mecânicas que, no caso dos compostos α -alquiltio-substituídos, poderiam ser provenientes do impedimento estérico no carbono vizinho à carbonila, que resultaria em aumento do ângulo das ligações S-C-CO, diminuindo assim a energia necessária para distorcer a ligação C-C durante a vibração de estiramento da carbonila. Esta hipótese é semelhante a sugerida por MORGAN e UNWIN⁷⁵ para explicar o deslocamento da banda da carbonila para frequências menores em cetonas ramificadas. Ela também está de acordo com os dados experimentais de WLADISLAW e col.¹¹¹, que demonstraram que a substituição dos hidrogênios em α à carbonila, no (etiltio)tioacetato de etila, por grupos metila provoca um deslocamento maior

da banda de carbonila. Entretanto, parece-nos que, se não houvesse qualquer alteração na constante de força da carbonila, haveria pouca probabilidade de diminuição de basicidade. Neste caso, para explicar os resultados experimentais, que indicam o enfraquecimento das pontes de hidrogênio nos etiltio-derivados, teríamos que admitir a existência de impedimento estérico a aproximação do próton.

Além desta hipótese, que se baseia em efeitos puramente mecânicos e de impedimento estérico, parece-nos razoável sugerir uma outra, que interpreta a aparente discordância entre as frequências da carbonila e as medidas relativas de deslocamento de ponte de hidrogênio, por efeitos puramente eletrônicos. Poderia se admitir que a diminuição de basicidade e de frequência da carbonila em compostos carbonílicos, contendo o grupo etiltio, seriam provenientes do fato de que a polarização normal do grupo carbonila fosse diminuída por uma transferência de densidade de carga do grupo carbonila para um orbital vazio do átomo de enxofre em α .

Embora a decisão final entre essas duas hipóteses dependa de maiores estudos, existem algumas evidências que nos fazem inclinar para a segunda hipótese. Se o deslocamento de ponte de hidrogênio, nos sistemas estudados, sofresse influência estérica, não se justificaria o fato de que no caso de α -etiltio-amidas e α -etiltio-cetonas, este deslocamento fosse maior usando-se como doador de próton o fenol do que o fenilacetileno. Porém uma indicação mais forte da ausência de impedimento estérico provém de nossas recentes investigações^{113,115} com as α -etiltio-nitrilas, de estrutura linear que conduziram aos mesmos resultados.

A semelhança de relação entre basicidade e deslocamento da banda de carbonila, nos tioésteres não substituídos e nos compostos carbonílicos α -alquiltio-substituídos, sugere-nos que o átomo de enxofre deve exercer alguma influência eletrônica nessas interações.*

Finalmente, a inspeção de modelos moleculares mostra realmente que o átomo de enxofre em α achá-se muito próximo ao grupo carbonila, independentemente da posição relativa de ambos. Os modelos também indicam que não há possibilidade de existência de uma conformação, na qual o enxofre e a carbonila achem-se diametralmente opostos. Esta observação permite concluir que, se existe interação entre o enxofre em α e a carbonila em nossos compostos, ela deve ser diferente da interação transanular em tiacetonas cíclicas, que também ocorre no estado fundamental (vide pág.11). Aliás, realmente naquele caso a diminuição da frequência de estiramento da carbonila é acompanhada por um aumento de basicidade do mesmo grupo, indicando claramente que há transferência de carga do enxofre para a carbonila, isto é, no sentido oposto ao que ocorreria nos nossos compostos.

Entretanto, os modelos moleculares mostram ainda que há possibilidade de existirem, no caso de alquiltio-derivados, algumas conformações que diferem nas posições relativas do enxofre em α e da carbonila¹. É difícil prever no momento qual delas seria favorável para que ocorra a transferência de carga da carbonila para o enxofre.

Torna-se assim patente a grande importância da geometria da molécula nessas interações. Acreditamos que os futuros trabalhos, quer pelo emprego de r.m.n. ou de outras técnicas, quer pelo estudo de compostos com conformações mais rígidas, poderão trazer maiores esclarecimentos sobre a natureza destas interações.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

A. INSTRUMENTOS

ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - foi utilizado um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo R10, que opera com uma fonte de rádio-frequência de 60 MHz. O instrumento permite uma varredura de frequência ou uma varredura de campo magnético, sendo esta última utilizada em todo o trabalho. A temperatura do laboratório foi mantida abaixo de 26°C , o que ocasionava uma flutuação nos valores de campo magnético de no máximo 4 Hz/hora.

ACESSÓRIO DE TEMPERATURA VARIÁVEL - foi empregado o acessório Perkin-Elmer fabricado para o espectrômetro R10, que permite uma variação na temperatura de -140°C a $+240^{\circ}\text{C}$.

GERADOR DE AUDIO-FREQUÊNCIA - foi usado um oscilador de audio Hewlett-Packard modelo 201C, que opera num intervalo de frequência de 20 Hz a 20 KHz.

CONTADOR ELETRÔNICO DE FREQUÊNCIAS - foi empregado um contador Hewlett-Packard, de leitura digital, modelo 5216A, para frequências de 3 Hz a 12,5 MHz.

VOLTÍMETRO DIGITAL - foi utilizado um voltímetro da General Radio, com leitura até 0,001 μV .

ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO - foi usado um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 337.

CALCULADORA ELETRÔNICA - todos os cálculos foram efetuados em uma calculadora Hewlett-Packard, modelo 9.100A.

ANÁLISE ELEMENTAR - efetuadas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Para a determinação de C e H foi utilizado um Analisador Elementar Perkin-Elmer, modelo 240.

B. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Em um tubo de ensaio eram pesados (balança Mettler H10, com leitura até 0,1 mg), sucessivamente, cada um dos componentes, sendo o tubo tampado imediatamente com uma rolha de borracha protegida por papel celofane. Após agitação, transferia-se cerca de 0,5 ml de solução para um tubo de r.m.n. (tubos de 5 mm de diâmetro externo da "Scientific Furnishing Ltd."), que era fechado com uma tampa de polietileno, em seguida selado a fogo, e mantido protegido da luz a baixa temperatura.

C. DESCRIÇÃO GERAL DAS EXPERIÊNCIAS DE MEDIDA DE DESLOCAMENTO QUÍMICO

As experiências realizadas, podem ser classificadas em preliminares e efetivas, que diferem entre si, em:

- (a) número de espectros registrados para cada amostra;
- (b) escala, ou seja, largura de varredura dos espectros;
- (c) técnica de medida do deslocamento químico;
- (d) cálculo do valor final do deslocamento químico.

Entretanto, em todas as experiências, os sistemas estudados eram constituídos de um doador de proton, de um aceptor de proton (quase sempre), de um solvente (em alguns casos) e de ciclohexano como referência interna.

Tanto nas experiências preliminares, como nas efetivas foram determinados, nas condições usuais de trabalho, os espectros de r.m.n. de cada uma das substâncias puras, tendo como única finalidade facilitar a posterior identificação do sinal do hidrogênio do doador.

Em alguns sistemas fenol-acceptor de proton, essa identificação era dificultada, devido a superposição do sinal do proton do hidroxila com o sinal dos protons do anel aromático. Esta dificuldade era superada variando-se a temperatura da amostra de cerca de 10°C , o que provocava um deslocamento do sinal do proton da hidroxila (vide Figura 26, pág. 137).

1. EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

Foram registrados, em papel graduado Perkin-Elmer de um a três espectros dos sistemas em estudo, sendo os sinais observados, identificados por comparação com os das substâncias puras. O único sinal que sofria uma mudança acentuada na sua posição, era o do hidrogênio do doador. Após localização inequívoca desse sinal no espectro, fazia-se uma leitura direta da sua posição em relação a posição do sinal dos hidrogênios do ciclohexano, sendo a separação entre esses dois sinais lida em unidades de frequência (Hz). Empregou-se a escala 6 (6 Hz/divisão), o que resultava numa largura de varredura de 600 Hz e num erro de leitura de cerca de $1,2 \text{ Hz}^{88}$.

2. EXPERIÊNCIAS EFETIVAS

Inicialmente, registrava-se um espectro da amostra em estudo, nas condições usuais de trabalho, e identificava-se os sinais observados da mesma forma que no item 1 (vide pág. 67). Em seguida, observando-se no osciloscópio do espectrômetro, deslocava-se o sinal do proton do doador para o extremo inferior do campo e ampliava-se a largura da varredura. Para que o sinal de referência fosse também observado era necessário fazer deslocamentos de campo (sweep offset), durante a varredura, pois a separação entre esses dois sinais era maior do que a largura da varredura empregada - 100 Hz no caso de fenilacetileno e 300 Hz no do fenol. O erro introduzido por essa operação⁸⁸ era inferior a 0,035%.

Convém salientar que para reduzir o erro gráfico da medida, procurou-se trabalhar com a máxima ampliação possível da escala, sendo essa ampliação limitada, pois o consequente aumento da largura do sinal dificultaria a determinação exata da sua posição.

Após o ajuste de condições, transferia-se a observação do espectro do osciloscópio para o registrador e eram determinados cerca de doze espectros. Em cada um deles eram traçadas duas paralelas, uma na posição do máximo do sinal do hidrogênio do doador e outra na dos hidrogênios da referência, sendo a distância entre as duas linhas medida com um paquímetro ("Somet, cujo nônio permitia leituras até 0,02 mm). Para reduzir o erro no paralelismo das linhas, procurou-se obter sinais de mesma intensidade (variando a sensibilidade do detector) medindo-se a distância entre elas, a cerca de 2 cm acima dos sinais.

FIGURA 10

Técnica de medida de deslocamento
químico nas experiências efetivas

D. DESCRIÇÃO DO USO DO ACESSÓRIO DE TEMPERATURA VARIÁVEL NAS MEDIDAS DE DESLOCAMENTO QUÍMICO

Este acessório⁸⁹, "VARIABLE TEMPERATURE PROBE", era introduzido entre os polos do imã em substituição à "probe" normal, no dia anterior às medidas, para que alcançasse o equilíbrio térmico com o ambiente, termostatizado a 33,4°C, que envolvia o imã.

Inicialmente, fazia-se circular água a 33,4°C, na camisa externa da "probe", de modo a manter o imã termicamente isolado da parte interna da "probe", cuja temperatura

sofreria mudanças drásticas desde $\pm 100^{\circ}\text{C}$ até $+80^{\circ}\text{C}$. Transferia-se nitrogênio líquido para o reservatório do instrumento e ajustava-se no dial o valor inferior da faixa de temperatura escolhida para a experiência que se pretendia executar. A temperatura da amostra era determinada pelo fluxo de nitrogênio gasoso frio em mistura com ar quente e seco fornecido pela bomba de ar do acessório.

Em seguida, colocava-se a amostra padrão de acetaldeído na "probe" e esperava-se cerca de 30 minutos ou mais, até que tanto a amostra como a probe atingissem a temperatura desejada. Fazia-se o ajuste das "Golays", substituía-se a amostra padrão pela primeira amostra, que seria medida, e esperava-se novamente que o equilíbrio térmico fosse alcançado. Finalmente, procedia-se a execução das medidas como está descrito em C (vide pág. 66), para logo após passar para o valor de temperatura imediatamente superior e prosseguir da mesma maneira como descrito acima. Nas experiências em que se trabalhava numa faixa de temperatura maior do que 50°C , era necessário reajustar as "Golays" para que a resolução do instrumento não fosse prejudicada.

Após o término das medidas com a primeira amostra esta era substituída pela segunda, esfriando-se a "probe" até atingir outra vez o valor inferior da faixa de temperatura, para manter assim uma técnica de medida uniforme.

E. CALIBRAÇÃO DA VARREDURA DO ESPECTRO

Foi efetuada pela técnica da banda lateral⁷ ("side-band technique"), que consiste essencialmente na aplicação de uma modulação de áudio-frequência à varredura do campo magnético principal.

Empregou-se como amostra uma solução diluída de ciclohexano em tetracloreto de carbono, cujo espectro consiste em um único sinal, que é um singlete. Introduziu-se esta amostra no espectrômetro e ajustou-se as condições para que se pudesse observar o sinal do ciclohexano na região central da tela do osciloscópio. Fez-se a superposição de uma onda senoidal de baixa amplitude, fornecida por um gerador de audio, de modo a observar um par de bandas laterais próximas aos extremos da varredura. A frequência dessa modulação era lida num contador eletrônico de frequências, que fornecia valores bem mais precisos do que os obtidos por leitura direta no dial do gerador de audio.

Foram determinados cerca de quinze espectros em cada uma das escalas, 6, 3 e 1, utilizadas na execução das medidias de basicidade. Esse grande número de determinações permitiria eliminar os eventuais erros de medida bem como os erros devidos a pequenas variações na velocidade de varredura provocadas por falhas no sincronismo do motor do registrador.

A separação entre cada banda lateral e o sinal central foi medida, graficamente, com o auxílio de um paquímetro, em unidades de comprimento (vide pág. 68). A relação entre a frequência $\Delta\nu$ (Hz) lida no contador, e a distância Δl (mm) correspondente medida com o paquímetro (vide Figura 11), nos forneceu o fator de calibração f_E (Hz/mm), ou seja, $f_E = \Delta\nu/\Delta l$. O índice E se refere a escala correspondente a cada fator. Comparando os resultados obtidos (Tabela VI), verifica-se que diferem um do outro, de no máximo 0,5%. Apesar da boa concordância observada, procurou-se comparar, sempre que possível, medidas de basicidade feitas numa mesma escala.

TABELA VI

Fatores de Calibração da Varredura

ESCALA	$f_E \pm s_f$ (Hz/mm)	$f_E/f_1 \times E$
1	$0,2806 \pm 0,0012$	1,000
3	$0,8433 \pm 0,0008$	1,002
6	$1,6917 \pm 0,0014$	1,005

FIGURA 11

Espectro de r.m.n. para calibração da varredura (técnica da banda lateral)

F. AFERIÇÃO DA ESCALA DE TEMPERATURA DO ACESSÓRIO DE TEMPERATURA VARIÁVEL

Comparou-se a temperatura lida no dial do acessório (valor nominal) com a temperatura medida através do par termoeletrico desse acessório (valor efetivo). Este valor foi determinado, medindo-se a força eletromotriz do termopar em um voltímetro digital e fazendo-se a sua conversão para temperatura, com o uso de uma tabela⁸⁹. Durante o experimento foi mantida no acessório uma amostra padrão de acetaldeido.

Dos valores encontrados (Tabela VII), concluiu-se que a diferença entre o valor nominal e o valor efetivo é $\pm 1^{\circ}\text{C}$. O erro de leitura no dial é da mesma ordem de

TABELA VII
Aferição da Escala de Temperatura

TEMPERATURAS ALTAS		TEMPERATURAS BAIXAS	
VALOR NOMINAL ($^{\circ}\text{C}$)	VALOR EFETIVO ($^{\circ}\text{C}$)	VALOR NOMINAL ($^{\circ}\text{C}$)	VALOR EFETIVO ($^{\circ}\text{C}$)
150	149,0	30	30,3
130	129,4	10	10,6
110	110,0	-10	- 9,7
90	90,6	-30	-29,7
70	71,0	-50	-50,3
50	51,4	-70	-69,0
42	42,5	-100	-100,0

grandeza, razão pela qual os valores nominais não foram corrigidos. Além disso os valores de temperatura não foram utilizados em nenhum cálculo, o que também justifica a sua não correção.

G. CALCULOS

1. NOTAÇÃO

Os deslocamentos químicos, considerados inicialmente, se referem à posição do sinal do hidrogênio do doador de proton, na presença de um aceptor, em relação à posição do sinal da referência interna, ciclohexano:

- Δl deslocamento químico residual, em mm;
- $\Delta v''$ deslocamento químico residual, em Hz;
- $\Delta v'$ deslocamento químico total, em Hz.

Para distinguir estes deslocamentos dos que se referem a posição do sinal do hidrogênio do doador de proton, em um solvente inerte, empregamos os mesmos símbolos com o índice H ou seja Δl_H , $\Delta v''_H$ e $\Delta v'_H$, respectivamente.

Outros símbolos:

- Δv_o deslocamento químico (Hz) do proton do doador, em um solvente inerte, à diluição infinita;
- Δv deslocamento de ponte de hidrogênio, em Hz;
- DV deslocamento da varredura (sweep offset), em Hz;
- f_E fator de calibração, na escala E, em Hz/mm.

Os erros nas medidas foram representados por:

- s estimativa do desvio padrão; para simplificar a linguagem suprimimos, em todo o texto, a palavra "estimativa", empregando-se a expressão desvio padrão, apesar da diferença conceitual existente entre ambas as expressões^{23a};

- s_1 desvio padrão para Δl ;
- s'' desvio padrão para $\Delta v''$;
- s' desvio padrão para $\Delta v'$;
- s desvio padrão para Δv ;
- s_o desvio padrão para Δv_o
- s_{DV} desvio padrão para DV;
- s_f desvio padrão para f_E ;
- σ desvio padrão da reta (ERMS - the root mean square error);
- r coeficiente de correlação da reta
- x fração molar; no caso das propriedades usuais, tais como, massa, temperatura, etc., mantivemos a notação consagrada de m , t , etc.

No que se refere aos índices, CH representa o fenilacetileno, OH o fenol e CO uma base carbonílica ou carboxílica, substituída ou não pelo grupo etiltio em α .

2. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais sofreram um tratamento estatístico primário, condizente com o pequeno número de medidias e com os objetivos que se pretendia alcançar. Estes objetivos eram: a rejeição de valores incorretos e avaliação do erro de medida para que pudessemos distinguir diferença de basicidade do erro experimental.

Empregamos como critério de erro o desvio padrão em lugar da variância, porque o primeiro tem as mesmas dimensões da variável e portanto permite avaliar mais facilmente a dispersão das medidas^{23b}. Além disso, o desvio padrão

era também utilizado na aplicação do teste "t" de Student, para rejeição das medidas discrepantes.

No transcorrer das experiências, observamos, numa série de medidas de deslocamento químico, que a primeira medida e algumas vezes também a segunda, eram muito diferentes do valor médio daquela série. Isso era devido, apesar dos cuidados que foram tomados, provavelmente a falta de equilíbrio térmico da amostra com a "probe".

Após a realização dos cálculos, verificamos também que o desvio padrão era em média da ordem de 1 mm, atingindo entretanto em alguns casos valores da ordem de 5 a 10mm. Esta grande dispersão dos resultados, só poderia ser explicada pela falta de estabilidade térmica do instrumento de r.m.n., motivada pela falta de energia elétrica no dia anterior à realização das medidas.

Em face do exposto, a rejeição das medidas discrepantes foi realizada segundo os seguintes critérios;

- (1) eram rejeitadas as medidas que pela aplicação do teste "t" de Student^{50b}, ficavam fora da faixa: $\bar{A}l + t.s/\sqrt{n}$ — $\bar{A}l - t.s/\sqrt{n}$, para um grau de confiança de 99%;
 - (2) era rejeitada toda a série de medidas, cujo desvio padrão era maior do que o usual para experiências deste tipo, ou seja, para $s_1 \geq 2,0$ mm.
- (a) Valor Médio e Desvio Padrão

O valor médio de $\bar{A}l$ para cada série de medidas de uma determinada amostra, bem como o desvio padrão correspondente, foram calculados pelo emprego do Programa^{40a} nº 70.801

(b) Regressão Linear e Desvio Padrão da Reta.

Em todos os gráficos, nos quais a relação entre as variáveis x e y parecia ser linear, foi calculada a reta que melhor se ajustava ao conjunto de pontos apresentado. Para essa finalidade empregamos o Programa^{40b} nº 70.803, que se baseia no método dos quadrados mínimos^{23c}. A equação da reta é expressa na sua forma paramétrica $Y = mX + b$, sendo os valores dos parâmetros m e b, bem como o do coeficiente de correlação r, fornecidos pelo programa.

O desvio padrão da reta^{23d} (ERMS - the root mean square error) foi calculado utilizando-se o Programa⁴¹ Stat-Pac IV-10, o qual fornece também os parâmetros da equação da reta e os desvios padrões desses parâmetros.

3. CÁLCULOS DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS E DOS DESVIOS PADRÕES CORRESPONDENTES

(a) Nas Experiências Preliminares

Cálculo de Δv_o - media-se diretamente no espectro o valor $\Delta v'_H$ (vide C-1), construía-se um gráfico de $\Delta v'_H$ vs. x_{doador} , obtendo-se por extrapolação, para $x=0$, o valor Δv_o (vide G-2b).

Cálculo de Δv - media-se diretamente no espectro o valor $\Delta v'$ (vide C-1), e calculava-se Δv através da expressão (5).

$$\Delta v = \Delta v' - \Delta v_o \quad (5)$$

(b) Nas Experiências Efetivas

Cálculo de Δv_o - media-se diretamente no espectro o valor Δl_H (vide C-2), calculava-se o valor médio $\overline{\Delta l}_H$ (vide G-2a) para cada série de medidas de uma mesma amostra, convertendo-se esse valor para $\Delta v''_H$, através da expressão (6):

$$\Delta v''_H = f_E \cdot \overline{\Delta l}_H \quad (6)$$

Em seguida calculava-se $\Delta v'_H$ a partir de $\Delta v''_H$, por meio da expressão (7);

$$\Delta w_H = \Delta v''_H + DV \quad (7)$$

Construindo-se um gráfico $\Delta v'_H$ vs. x_{doador} obtinha-se, como anteriormente, o valor Δv_o .

Cálculo de Δv - procedia-se como foi descrito para o cálculo de Δv_o até chegar ao valor $\Delta v'$. A partir deste ob_{tinha-se} o valor Δv , através da expressão (5).

O esquema que segue ilustra as relações existentes entre os diversos valores de deslocamentos químicos, por nós utilizados.

Cálculo do Desvio Padrão - o valor correspondente a $\bar{\Delta l}$ foi obtido como está descrito em G-2a pela expressão:

$$s_l = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta l_i - \bar{\Delta l})^2}{n-1}}$$

e o correspondente ao fator de calibração f_E por uma expressão análoga.

Os desvios padrões correspondentes às demais grandezas foram calculados segundo o critério usual^{50a}. Foram utilizadas as seguintes expressões:

$$s'' = \Delta v'' \cdot \sqrt{\left(\frac{s_f}{f}\right)^2 + \left(\frac{s_1}{\Delta l}\right)^2}$$

$$s' = \sqrt{(s'')^2 + s_{DV}^2}$$

$$s = \sqrt{(s')^2 + s_o^2}$$

H. MEDIDAS DO DESLOCAMENTO DE PONTE DE HIDROGÊNIO COM FENILACETILENO COMO DOADOR DE PROTON

1. EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

EXPERIÊNCIA Nº 1

Influência da Temperatura no Deslocamento Químico do Proton Etinfílico do Fenilacetileno em n-Hexano. Determinação do Deslocamento Químico à Diluição Infinita a 33,4°C.

As amostras utilizadas foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela VIII.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1. Os valores obtidos acham-se na Tabela IX.

As retas da Figura 12 foram obtidas pelo método indicado (vide G). A partir das equações destas retas, calculou-se os valores dos deslocamentos químicos a 33,4°C, com

TABELA VIII

Amostras de Fenilacetileno em n-Hexano

COMPOSTOS	AMOSTRA 1		AMOSTRA 2		AMOSTRA 3				
	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x			
Fenilacetileno	0,1074	1,051	0,0887	0,0480	0,470	0,0435	0,0185	0,181	0,0173
n-Hexano	0,8916	10,34	0,8723	0,8605	9,985	0,9256	0,8485	9,846	0,9393
Ciclohexano	0,0390	0,463	0,0391	0,0280	0,333	0,0308	0,0383	0,455	0,0434

TABELA IX

Deslocamentos Químicos para Soluções de Fenilacetileno
em n-Hexano, a Diferentes Temperaturas

t (°C)	$(1/T)10^3(^{\circ}\text{K}^{-1})$	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	$\Delta\nu'_{\text{H}}$ (Hz)	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4*
-30	4,11	83,4	81,6	81,0	81,0	102,6
-20	3,95	82,2	83,4	81,0	81,0	102,0
-10	3,80	82,8	81,0	81,6	81,6	102,6
0	3,66	81,0	81,0	81,0	81,0	101,4
+10	3,53	82,2	82,8	80,4	80,4	101,4
+20	3,41	82,8	81,6	80,4	80,4	100,2
+30	3,30	82,2	82,2	81,0	81,0	100,2
+40	3,19	81,6	81,6	-	-	99,6
+45	3,14	82,8	81,6	82,2	82,2	99,6
+50	3,09	82,2	82,2	79,8	79,8	-
+60	3,00	82,2	81,6	81,0	81,0	-

* A amostra 4 é fenilacetileno puro com ca. 0,02 ml de ciclohexano

FIGURA 12

Deslocamento químico do proton etínico do fenilacetileno em n-hexano vs. temperatura; para diferentes frações molares (vide Tabela X).

(A: $r=0,280$, $\sigma=0,6$; B: $r=0,108$, $\sigma=0,8$;

C: $r=0,122$, $\sigma=0,7$; D: $r=0,950$, $\sigma=0,4$).

os quais obteve-se uma relação aproximadamente linear entre os deslocamentos e as frações molares correspondentes. A extrapolação para concentração zero de fenilacetileno, forneceu o valor:

$$\Delta\nu_o = 80,8 \text{ Hz}$$

A Tabela X e a Figura 13 indicam os deslocamentos químicos e a reta obtida, respectivamente.

TABELA X

Deslocamentos Químicos para Soluções de
Fenilacetileno em n-Hexano, a 33,4°C

AMOSTRA	x_{CH}	RETA	EQUAÇÃO DA RETA	$\Delta\nu'_H$ (Hz)
1	0,0887	A	$\Delta\nu'_H = 488T^{-1} + 80,6$	82,2
2	0,0435	B	$\Delta\nu'_H = 212T^{-1} + 81,1$	81,8
3	0,0173	C	$\Delta\nu'_H = 214T^{-1} + 80,2$	80,9
4	$\approx 1,0$	D	$\Delta\nu'_H = 3.361T^{-1} + 89,1$	-

FIGURA 13

Deslocamento químico do proton etínílico
(33,4°C) vs. fração molar, para soluções
de fenilacetileno em n-hexano ($r=0,924$)

EXPERIÊNCIA Nº 2

Influência da Relação Molar no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenilacetileno-Aceptor de Proton, a 33,4°C.

Escolheu-se como aceptor o acetato de etila. As amostras foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XI.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1. Os valores obtidos e os calculados a partir destes (vide G) acham-se na Tabela XII.

TABELA XI

Amostras de Sistemas Acetato de Etila-Fenilacetileno
em Diferentes Relações Molares

COMPOSTOS*	AMOSTRA 1			AMOSTRA 2		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
A	0,3617	3,541	1,00	0,5244	5,134	1,00
B	0,0599	0,679	0,19	0,4603	5,224	1,02
C	0,0184	0,219	-	0,0373	0,443	-
	AMOSTRA 3			AMOSTRA 4		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
A	0,3101	3,036	1,00	0,1697	1,661	1,00
B	0,7491	8,502	2,80	0,7787	8,838	5,32
C	0,0557	0,662	-	0,0411	0,488	-
	AMOSTRA 5			AMOSTRA 6		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
A	0,0857	0,839	1,00	0,1173	1,148	1,00
B	0,4273	4,849	5,78	0,7911	8,979	7,82
C	0,0167	0,198	-	0,0688	0,817	-
	AMOSTRA 7			AMOSTRA 8		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
A	0,0586	0,574	1,00	0,0274	0,268	1,00
B	0,5506	6,249	10,89	0,4842	5,496	20,51
C	0,0187	0,222	-	0,0148	0,176	-

* A = Fenilacetileno, B = Acetato de Etila e C = Ciclohexano

TABELA XII

Deslocamentos Químicos para os Sistemas Acetato de Etila-Fenilacetileno, em Diferentes Relações Molares, a 33,4°C

AMOSTRA	$n_{CO}:n_{CH}$	$\Delta\nu$ (HZ)	$\Delta\nu$ (Hz)
1	0,19	105,4	24,6
2	1,02	116,9	36,1
3	2,80	117,3	38,5
4	5,32	117,3	36,5
5	5,78	118,6	37,8
6	7,82	117,7	36,9
7	10,9	118,0	37,2
8	20,5	119,8	39,0

A Figura 18 (pág. 131) mostra o espectro de r.m.n. do acetato de etila e a Figura 17 (pág. 130) mostra os espectros dos sistemas acetato de etila-fenilacetileno nas relações molares 0,19, 1,02 e 2,80.

EXPERIÊNCIA Nº 3

Influência da Diluição no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenilacetileno-Aceptor de Próton, a 33,4°C

Escolheu-se como aceptores acetato de etila e tioacetato de etila. A preparação das amostras 1 e 4 foi feita como está descrito em B. As demais amostras foram obtidas a partir destas, pela adição de diferentes quantidades de tetracloreto de carbono. Os dados correspondentes acham-se na Tabela XIII.

TABELA XIII

Amostras de Sistemas Fenilacetileno—Acetato de Etila*
e —Tioacetato de Etila**, em Tetracloreto de Carbono

COMPOSTOS	AMOSTRA 1		AMOSTRA 2		AMOSTRA 3	
	m(g)	n(mmol) x	m(g)	n(mmol) x	m(g)	n(mmol) x
Fenilacetileno	0,7722	7,560 0,2482	0,1743	1,706 0,0610	0,0410	0,401 0,0330
Acetato de Etila	1,9737	22,401 0,7356	0,4449	5,050 0,1806	0,1046	1,187 0,0978
Tetracloreto de Carbono	-	-	3,1901	20,736 0,7416	1,5952	10,373 0,8546
Ciclohexano	0,0411	0,488 0,0160	0,0397	0,472 0,0169	0,0148	0,176 0,0145

* $n_{CH} \cdot n_{CO} = 1:2,96$, para as amostras 1, 2 e 3.

. continua

continuação

COMPOSTOS	AMOSTRA 4			AMOSTRA 5			AMOSTRA 6		
	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x
Fenilacetileno	0,8049	7,882	0,2475	0,0820	0,803	0,0574	0,0413	0,404	0,0326
Tioacetato de Etila	2,4481	23,505	0,7382	0,2492	2,392	0,1711	0,1254	1,204	0,0973
Tetracloreto de Carbono	-	-	-	1,5960	10,374	0,7419	1,5949	10,367	0,8375
Ciclohexano	0,0390	0,453	0,0142	0,0347	0,412	0,0295	0,0340	0,404	0,0326

** $n_{CH}:n_{CO} = 1:2,98$, para as amostras 4, 5 e 6.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1. Os valores obtidos e os calculados a partir destes (vide G), encontram-se na Tabela XIV.

TABELA XIV

Deslocamentos Químicos para os Sistemas
Fenilacetileno—Acetato de Etila e
—Tioacetato de Etila, em Tetracloreto
de Carbono a 33,4°C

AMOSTRA	x_{CH}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu$ (Hz)
1	0,2482	119,2	38,4
2	0,0610	101,2	20,4
3	0,0330	94,6	13,8
4	0,2475	113,2	32,4
5	0,0574	98,0	17,2
6	0,0326	93,8	13,0

A Figura 19 (pág. 132) mostra os espectros de r.m.n. de tioacetato de etila e do sistema fenilacetileno-tioacetato de etila.

EXPERIÊNCIA Nº 4

Medidas de Deslocamento de Ponte de Hidrogênio a 33,4°C, nos Sistemas Fenilacetileno—Acetato de Etila, —Tioacetato de Etila e — α -Etiltio-Compostos Correspondentes

As amostras utilizadas foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XV.

TABELA XV

Amostras de Alguns Sistemas Fenilacetileno -
Composto Carbonílico

COMPOSTOS	AMOSTRA 1		COMPOSTOS	AMOSTRA 2		n:n _{CH}
	m(g)	n(mmol)		m(g)	n(mmol)	
$C_6H_5C\equiv CH$	0,3101	3,036	$C_6H_5C\equiv CH$	0,2599	2,544	1,00
$MeCO_2Et$	0,7491	8,502	$EtSCH_2CO_2Et$	1,0988	7,413	2,91
C_6H_{12}	0,0557	0,662	C_6H_{12}	0,0400	0,475	-
COMPOSTOS	AMOSTRA 3		COMPOSTOS	AMOSTRA 4		n:n _{CH}
	m(g)	n(mmol)		m(g)	n(mmol)	
$C_6H_5C\equiv CH$	0,3100	3,035	$C_6H_5C\equiv CH$	0,2185	2,139	1,00
$MeCOSEt$	0,9545	9,162	$EtSCH_2COSEt$	0,9803	5,967	2,79
C_6H_{12}	0,0390	0,453	C_6H_{12}	0,0450	0,535	-

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1. Os valores obtidos e os calculados a partir destes (vide G) acham-se na Tabela XVI.

TABELA XVI

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenilacetileno—Composto Carbonílico, a 33,4°C

AMOSTRA	ACCEPTOR DE PROTON	$\Delta\nu^v$ (Hz)	$\Delta\nu$ (Hz)
1	MeCO ₂ Et	117,3	36,5
2	EtSCH ₂ CO ₂ Et	115,7	34,9
3	MeCOSEt	112,5	31,7
4	EtSCH ₂ COSEt	112,8	32,0

As Figuras 18, 19, 20 e 21 (págs. 131-134) mostram os espectros de r.m.n. de acetato de etila, tioacetato de etila, etiltioacetato de etila e (etiltio)tioacetato de etila, respectivamente, e também os espectros de r.m.n. dos sistemas fenilacetileno—acetato de etila, —tioacetato de etila, —etiltioacetato de etila e —(etiltio)tioacetato de etila, respectivamente.

EXPERIÊNCIA Nº 5

Influência da Temperatura no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio, para Diferentes Relações Molares, nos Sistemas Fenilacetileno-Aceptor de Proton

Escolheu-se como acceptor o acetato de etila. Foram utilizadas as amostras 1, 2, 3, 4 e 6 da Experiência Nº 2 (vide Tabela XI, pág. 86).

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1. Os valores obtidos acham-se na Tabela XVII, e os calculados a partir destes (vide G) na Tabela XVIII.

As retas da Figura 2 (vide pág. 37) foram obtidas pelo método indicado (vide G).

EXPERIÊNCIA Nº 6

Influência da Temperatura no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio para os Sistemas Fenilacetileno—Acetato de Etila, —Tioacetato de Etila e - α -Etiltio-Compostos Correspondentes.

Foram utilizadas as amostras da Experiência Nº 4 (vide Tabela XV, pág. 91).

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1. Os valores obtidos acham-se na Tabela XIX, e os calculados a partir destes (vide G), na Tabela XX.

TABELA XVII

Deslocamentos Químicos para Sistemas Acetato de
Etila - Fenilacetileno, em Diversas Relações
Molares e a Diferentes Temperaturas

t(°C)	$\Delta\nu'$ (Hz)				
	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4	AMOSTRA 6
-50	116,2	137,8	-	-	-
-40	115,0	134,8	138,4	136,6	135,4
-30	113,8	131,2	131,8	132,4	132,4
-20	112,6	128,8	128,2	130,0	128,8
-10	111,4	127,6	126,4	127,6	127,0
0	109,6	124,0	124,6	125,8	124,0
+10	108,4	121,6	121,6	122,8	122,2
+20	107,2	119,2	119,2	120,4	121,0
+30	105,4	117,4	118,0	117,4	118,6
+35	-	-	116,8	116,8	116,8
+40	104,8	115,0	116,2	117,4	116,2
+45	-	-	115,6	115,6	116,8
+50	104,8	113,8	-	115,0	-
+60	103,6	112,6	-	-	-
+70	103,0	110,8	-	-	-
+80	102,4	110,2	-	-	-

TABELA XVIII
Deslocamentos de Ponte de Hidrogênio para Sistemas
Acetato de Etila-Fenilacetileno, em Diversas
Relações Molares e a Diferentes Temperaturas

t(°C)	$(1/T)10^3(^{\circ}\text{K}^{-1})$	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4	AMOSTRA 6
		$\Delta\nu$ (Hz)				
-50	4,48	35,4	57,0	-	-	-
-40	4,29	34,2	54,0	57,6	55,8	54,6
-30	4,11	33,0	50,4	51,0	51,6	51,6
-20	3,95	31,8	48,0	47,4	49,2	48,0
-10	3,80	30,6	46,8	45,6	46,8	46,2
0	3,66	28,8	43,2	43,8	45,0	43,2
+10	3,53	27,6	40,8	40,8	42,0	41,4
+20	3,41	26,4	38,4	38,4	39,6	40,2
+30	3,30	24,6	36,6	37,2	36,6	37,8
+35	3,25	-	-	36,0	36,0	36,0
+40	3,19	24,0	34,2	35,4	36,6	35,4
+45	3,14	-	-	34,8	34,8	36,0
+50	3,09	24,0	33,0	-	34,2	-
+60	3,00	22,8	31,8	-	-	-
+70	2,92	22,2	30,0	-	-	-
+80	2,83	21,6	29,4	-	-	-

TABELA XIX

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenilacetileno - Composto Carbonílico,
a Diferentes Temperaturas

t(°C)	$\Delta\nu'$ (Hz)			
	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4
-40	138,4	130,0	127,0	126,4
-30	131,8	128,2	125,2	124,6
-20	128,2	127,0	122,2	123,4
-10	126,4	125,2	120,4	121,6
0	124,6	122,2	118,6	118,6
+10	121,6	119,8	116,8	117,4
+20	119,2	118,0	115,6	115,0
+25	-	116,8	114,4	113,8
+30	118,0	116,8	113,2	-
+35	116,8	115,0	112,0	112,6
+40	116,2	-	-	-
+45	115,6	113,8	-	-
+50	-	113,8	-	109,6

TABELA XX

Deslocamentos de Ponte de Hidrogênio para Alguns Sistemas
Fenilacetileno - Composto Carbonílico, a Diferentes Temperaturas

$\bar{\nu} (^{\circ}\text{C})$	$(1/T)10^3 (^{\circ}\text{K}^{-1})$	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	$\Delta\nu (\text{Hz})$	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4
-40	4,29	57,6	49,2	46,2		45,6
-30	4,11	51,0	47,4	44,4		43,8
-20	3,95	47,4	46,2	41,4		42,6
-10	3,80	45,6	44,4	39,6		40,8
0	3,66	43,8	41,4	37,8		37,8
+10	3,53	40,8	39,0	36,0		36,6
+20	3,41	38,4	37,2	34,8		34,2
+25	3,35	-	36,0	33,6		33,0
+30	3,30	37,2	36,0	32,4		-
+35	3,25	36,0	34,2	31,2		31,8
+40	3,19	35,4	-	-		-
+45	3,14	34,8	33,0	-		-
+50	3,09	-	33,0	-		28,8

As Figuras 18, 19, 20 e 21 (págs. 131-134) mostram os espectros de r.m.n. dos sistemas fenilacetileno—acetato de etila, —tioacetato de etila, —etiltioacetato de etila e —(etiltio)tioacetato de etila, respectivamente, a $+35^{\circ}\text{C}$ e a -40°C .

As retas da Figura 4 (vide pág. 40) foram obtidas pelo método indicado (vide G).

2. EXPERIÊNCIAS EFETIVAS

EXPERIÊNCIA Nº 7

Determinação do Deslocamento Químico do Proton Etínico do Fenilacetileno a Diluição Infinita, a $33,4^{\circ}\text{C}$

As amostras utilizadas foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XXI.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento geral descrito em C-2. Os valores encontrados e os calculados a partir destes, bem como os desvios padrões correspondentes (vide G), acham-se na Tabela XXII.

A reta da Figura 14 foi obtida pelo método indicado (vide G), e a extrapolação para concentração zero de fenilacetileno, forneceu o valor:

$$\Delta\nu_{\text{O}} = 80,1 \pm 0,3 \text{ Hz}$$

(lit.¹⁸ $\Delta\nu_{\text{O}} = 88,2 \text{ Hz}$; CCl_4 ; 36°C)

sendo o desvio padrão, obtido como descrito em G.

TABELA XXI

Amostras de Fenilacetileno em n-Hexano

COMPOSTOS	AMOSTRA 1			AMOSTRA 2				
	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x		
Fenilacetileno	0,1074	1,051	0,0887	0,0657	0,643	0,0589		
n-Hexano	0,8916	10,34	0,8723	0,8470	9,828	0,9007		
Ciclohexano	0,0390	0,463	0,0391	0,0370	0,440	0,0403		
	AMOSTRA 3			AMOSTRA 4			AMOSTRA 5	
0,0480	0,470	0,0435	0,0308	0,302	0,0287	0,0185	0,181	0,0173
0,8605	9,985	0,9256	0,8435	9,788	0,9318	0,8485	9,846	0,9393
0,0280	0,333	0,0308	0,0349	0,415	0,0395	0,0383	0,455	0,0434

TABELA XXII

Deslocamentos Químicos para Soluções de
Fenilacetileno em n-Hexano, a 33,4°C

AMOSTRA	x_{CH}	Nº DE ESPECTROS	$\bar{\Delta}l_H \pm s_l$ (mm)	$\Delta\nu_H \pm s_v$ (Hz)
1	0,0887	10	$289,3 \pm 0,8$	$81,2 \pm 0,4$
2	0,0589	8	$287,3 \pm 0,8$	$80,6 \pm 0,4$
3	0,0435	6	$288,4 \pm 0,9$	$80,9 \pm 0,4$
4	0,0287	6	$285,3 \pm 1,6$	$80,1 \pm 0,6$
5	0,0173	7	$286,7 \pm 0,9$	$80,4 \pm 0,4$

FIGURA 14

Deslocamento químico do proton etínico
vs. fração molar; para soluções de fenil
acetileno em n-hexano ($r=0,781$; $\sigma=0,3$).

EXPERIÊNCIA Nº 8

Medidas de Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenilacetileno-Aceptor de Proton a $33,4^{\circ}\text{C}$

Foram empregados como aceptores os compostos indicados na Tabela XXIV. As amostras utilizadas foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XXIII.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-2. Os valores encontrados acham-se na Tabela XXIV, e os calculados a partir destes na Tabela XXV, estando incluídos os desvios padrões correspondentes (vide G) em ambas as tabelas.

As Figuras 22, 23 e 24 (págs. 135, 136) mostram os espectros de r.m.n. de tiobutirato de etila, etiltioacetona e N,N-dimetiletioacetamida, respectivamente.

TABELA XXIII

Amostras de Fenilacetileno-Aceptor de Proton

COMPOSTOS	AMOSTRA 1; R=H			AMOSTRA 2; R=Et			AMOSTRA 3; R=SEt		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
C ₆ H ₅ C≡CH	0,4231	4,142	1,00	0,3943	3,860	1,00	0,2087	2,043	1,00
RCH ₂ CO ₂ Me	0,6987	12,03	2,90	1,0416	12,093	3,13	0,7214	6,103	2,99
C ₆ H ₁₂	0,0711	0,845	-	0,0873	1,037	-	0,0407	0,483	-
	AMOSTRA 4; R=H			AMOSTRA 5; R=Et			AMOSTRA 6; R=SEt		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
C ₆ H ₅ C≡CH	0,2101	2,057	1,00	0,2196	2,150	1,00	0,2168	2,123	1,00
RCH ₂ CO ₂ Et	0,5395	6,123	2,98	0,7008	6,033	2,81	0,8914	6,014	2,83
C ₆ H ₁₂	0,0453	0,538	-	0,0400	0,475	-	0,0474	0,563	-

continuação

COMPOSTOS	AMOSTRA 7; R=H			AMOSTRA 8; R=Et			AMOSTRA 9; R=SEt		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
C ₅ H ₅ C≡CH	0,1994	1,952	1,00	0,1953	1,912	1,00	0,2078	2,034	1,00
RCH ₂ COSEt	0,6524	6,263	3,21	0,8048	6,087	3,18	0,9950	6,056	2,98
C ₆ H ₁₂	0,0446	0,530	-	0,0433	0,514	-	0,0451	0,536	-
	AMOSTRA 10; R=H			AMOSTRA 11; R=Et			AMOSTRA 12; R=SEt		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
C ₆ H ₅ C≡CH	0,4105	4,019	1,00	0,2152	2,107	1,00	0,2133	2,088	1,00
RCH ₂ CONMe ₂	1,0555	12,115	3,01	0,7095	6,160	2,92	0,8987	6,104	2,92
C ₆ H ₁₂	0,0840	0,998	-	0,0508	0,604	-	0,0410	0,487	-
	AMOSTRA 13; X=O			AMOSTRA 14; X=S					
	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{CH}
C ₆ H ₅ C≡CH	0,2106	2,062	1,00	0,2076	2,032	1,00			
(n-Bu) ₂ X	0,8000	6,143	2,98	0,9025	6,169	3,04			
C ₆ H ₁₂	0,0486	0,578	-	0,0477	0,567	-			

TABELA XXIV

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenilacetileno-Aceptor de Próton, a 33,4°C

COMPOSTOS	Nº DE ESPECTROS	$\bar{\Delta}l \pm s_1$ (mm)
1. MeCOMe	8	-268,9 $\pm$ 0,6
2. n-PrCOMe	7	156,3 $\pm$ 1,2
3. EtSCH ₂ COMe	9	-286,8 $\pm$ 0,2
4. MeCO ₂ Et	8	239,4 $\pm$ 1,3
5. n-PrCO ₂ Et	9	228,3 $\pm$ 0,8
6. EtSCH ₂ CO ₂ Et	8	238,9 $\pm$ 1,0
7. MeCOSEt	11	222,0 $\pm$ 0,3
8. n-PrCOSEt	8	209,9 $\pm$ 1,3
9. EtSCH ₂ COSEt	7	257,3 $\pm$ 0,7
10. MeCONMe ₂	8	202,1 $\pm$ 0,1
11. n-PrCONMe ₂	8	252,2 $\pm$ 1,4
12. EtSCH ₂ CONMe ₂	7	225,6 $\pm$ 1,0
13. (n-Bu) ₂ O	9	182,6 $\pm$ 0,2
14. (n-Bu) ₂ S	9	179,3 $\pm$ 0,7

TABELA XXV

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenilacetileno-Aceptor de Proton, a 33,4°C

COMPOSTOS	$\Delta\nu'' \pm s''$ (Hz)	$DV \pm s_{DV}$ (Hz)	$\Delta\nu' \pm s'$ (Hz)	$\Delta\nu \pm s$ (Hz)	$\Delta\nu \pm s'$ (Hz)
1	-75,46 $\pm$ 0,36	200,00 $\pm$ 0,07	124,54 $\pm$ 0,36	44,5 $\pm$ 0,5	44,5 $\pm$ 0,4
2	43,86 $\pm$ 0,38	80,00 $\pm$ 0,03	123,86 $\pm$ 0,38	43,8 $\pm$ 0,5	43,8 $\pm$ 0,4
3	-80,48 $\pm$ 0,35	200,00 $\pm$ 0,07	119,52 $\pm$ 0,35	39,4 $\pm$ 0,5	39,4 $\pm$ 0,4
4	67,18 $\pm$ 0,46	50,00 $\pm$ 0,02	117,18 $\pm$ 0,46	37,1 $\pm$ 0,6	37,1 $\pm$ 0,5
5	64,06 $\pm$ 0,35	50,00 $\pm$ 0,02	114,06 $\pm$ 0,35	34,0 $\pm$ 0,5	34,0 $\pm$ 0,4
6	67,04 $\pm$ 0,40	50,00 $\pm$ 0,02	117,04 $\pm$ 0,40	37,0 $\pm$ 0,5	37,0 $\pm$ 0,4
7	62,29 $\pm$ 0,28	50,00 $\pm$ 0,02	112,29 $\pm$ 0,28	32,2 $\pm$ 0,5	32,2 $\pm$ 0,3
8	58,90 $\pm$ 0,44	50,00 $\pm$ 0,02	108,90 $\pm$ 0,44	28,8 $\pm$ 0,6	28,8 $\pm$ 0,4
9	72,20 $\pm$ 0,37	40,00 $\pm$ 0,01	112,20 $\pm$ 0,37	32,1 $\pm$ 0,6	32,1 $\pm$ 0,4
10	56,71 $\pm$ 0,24	100,00 $\pm$ 0,04	156,71 $\pm$ 0,24	76,6 $\pm$ 0,4	76,6 $\pm$ 0,2
11	70,77 $\pm$ 0,50	80,00 $\pm$ 0,03	150,77 $\pm$ 0,50	70,7 $\pm$ 0,6	70,7 $\pm$ 0,5
12	63,30 $\pm$ 0,39	80,00 $\pm$ 0,03	143,30 $\pm$ 0,39	63,2 $\pm$ 0,5	63,2 $\pm$ 0,4
13	51,24 $\pm$ 0,23	50,00 $\pm$ 0,02	101,24 $\pm$ 0,23	21,2 $\pm$ 0,4	21,2 $\pm$ 0,2
14	50,31 $\pm$ 0,29	50,00 $\pm$ 0,02	100,31 $\pm$ 0,29	20,2 $\pm$ 0,5	20,2 $\pm$ 0,3

I. MEDIDAS DE DESLOCAMENTO DE PONTE DE HIDROGÊNIO
COM FENOL COMO DOADOR DE PROTON

1. EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

EXPERIÊNCIA Nº 9

Influência da Relação Molar no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenol-Aceptor de Proton, a $33,4^{\circ}\text{C}$

Escolheu-se como acceptor a n-pentanona-2. As amostras foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XXVI.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-1 (vide também Figura 26, pág. 137). Os valores obtidos e os calculados a partir destes (vide G) acham-se na Tabela XXVII.

A Figura 27 (pág. 138) mostra os espectros dos sistemas n-pentanona-2 - fenol nas relações molares 0,20, 1,12 e 5,11.

EXPERIÊNCIA Nº 10

Influência da Diluição no Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenol-Aceptor de Proton, a 0°C

Escolheu-se como aceptores n-pentanona-2 e n-buti-rato de etila. A preparação das amostras foi efetuada como está descrito em B. Os dados correspondentes acham-se na Tabela XXVIII.

TABELA XXVI

Amostras de Sistemas Fenol—n-Pentanona-2, em
Diferentes Relações Molares

COMPOSTOS	AMOSTRA 1			AMOSTRA 2			AMOSTRA 3		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}
A. Fenol	0,1946	2,068	1,00	0,1901	2,020	1,00	0,2030	2,157	1,00
B. n-Pentanona-2	0,9100	10,56	5,11	0,5234	6,077	3,01	0,3945	4,580	2,12
C. Ciclohexano	0,0584	0,694	-	0,0460	0,547	-	0,0465	0,552	-
AMOSTRA 4	AMOSTRA 5			AMOSTRA 6			AMOSTRA 7		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}
0,3800 4,038 1,00	0,7902	8,396	1,00	1,1518	12,238	1,00	0,9630	10,23	1,00
0,3884 4,509 1,12	0,3853	4,472	0,53	0,3548	4,119	0,34	0,1801	2,091	0,20
0,0509 0,605 -	0,0423	0,503	-	0,0476	0,566	-	0,0545	0,648	-

TABELA XXVII

Deslocamentos Químicos para o Sistema
Fenol—n-Pentanona-2, em Diferentes
Relações Molares, a 33,4°C

AMOSTRA	$n_{\text{CO}}:n_{\text{OH}}$	Δl (mm)	$\Delta \nu'$ (Hz)	$\Delta \nu$ (Hz)
1	5,11	241,1	407,9	292,6
2	3,01	241,6	408,7	293,4
3	2,12	240,2	406,3	291,0
4	1,12	241,1	407,9	292,6
5	0,53	238,7	403,9	288,6
6	0,34	237,6	402,0	286,7
7	0,20	233,1	394,4	279,1

TABELA XXVIII

Amostras de Sistemas Fenol—n-Pentanona-2 e
—n-Butirato de Etila, em n-Hexano

COMPOSTOS	AMOSTRA 1				AMOSTRA 2			
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	x	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	x
Fenol	0,3839	4,079	1,00	0,2385	0,1933	2,054	1,00	0,1389
n-Pentanona-2	1,0397	12,071	2,96	0,7059	0,5182	6,016	2,93	0,4069
n-Hexano	-	-	-	-	0,5239	6,079	-	0,4112
Ciclohexano	0,0800	0,950	-	0,0556	0,0534	0,634	-	0,0429
	AMOSTRA 3				AMOSTRA 4			
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	x	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	x
Fenol	0,1988	2,123	1,00	0,2432	0,2115	2,247	1,00	0,1542
n-Butirato de Etila	0,7068	6,085	2,87	0,6972	0,6959	5,991	2,67	0,4112
n-Hexano	-	-	-	-	0,5054	5,865	-	0,4025
Ciclohexano	0,0438	0,520	-	0,0596	0,0394	0,468	-	0,0321

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-2. Os valores obtidos e os calculados a partir destes (vide G) acham-se na Tabela XXIX.

TABELA XXIX

Deslocamentos Químicos para os Sistemas
Fenol—n-Pentanona-2 e —n-Butirato de
Etila, em n-Hexano a 0°C

AMOSTRA	x_{OH}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu$ (Hz)
1	0,238	423,8	308,5
2	0,139	413,4	298,1
3	0,243	388,6	273,3
4	0,154	382,7	267,4

2. EXPERIÊNCIAS EFETIVAS

EXPERIÊNCIA Nº 11

Determinação do Deslocamento Químico do Proton Hidroxílico do Fenol a Diluição Infinita, a 33,4°C

As amostras utilizadas foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XXX.

TABELA XXX

Amostras de Fenol em n-Hexano

COMPOSTOS	AMOSTRA 1			AMOSTRA 2		
	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x
Fenol	0,0592	0,629	0,0554	0,1921	2,041	0,0200
n-Hexano	0,8823	10,24	0,9022	8,4968	98,596	0,9673
Ciclohexano	0,0405	0,481	0,0424	0,1083	1,287	0,0126
	AMOSTRA 3			AMOSTRA 4		
	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x
Fenol	0,1879	1,996	0,0140	0,2061	2,190	0,0111
n-Hexano	11,892	137,99	0,9684	16,500	191,46	0,9731
Ciclohexano	0,2110	2,507	0,0176	0,2605	3,095	0,0157
	AMOSTRA 5			AMOSTRA 6		
	m(g)	n(mmol)	x	m(g)	n(mmol)	x
Fenol	0,1004	1,067	0,0105	0,2146	2,280	0,0083
n-Hexano	8,5325	99,010	0,9728	23,046	267,42	0,9774
Ciclohexano	0,1435	1,705	0,0168	0,3282	3,900	0,0143

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-2. Os valores encontrados e os calculados a partir destes bem como os desvios padrões correspondentes (vide G), acham-se na Tabela XXXI.

A reta da Figura 15 (pontos de 3-6) foi obtida pelo método indicado (vide G), e a extrapolação para concentração zero de fenol, forneceu o valor:

$$\Delta\nu_o = 115,3 \pm 2,1 \text{ Hz}$$

(lit.³⁷ $\Delta\nu_o = 156,0 \text{ Hz}$; C_6H_{12} ; 35°C)

sendo o desvio padrão obtido como descrito em G.

EXPERIÊNCIA Nº 12

Medidas de Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenol-Aceptor de Proton, a $33,4^\circ\text{C}$

Foram empregados como aceptores os compostos indicados na Tabela XXXIII. As amostras utilizadas foram preparadas como está descrito em B. Os dados correspondentes encontram-se na Tabela XXXII.

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-2. Os valores encontrados acham-se na Tabela XXXIII, e os calculados a partir destes na Tabela XXXIV, estando incluídos em ambas as Tabelas os desvios padrões correspondentes (vide G).

TABELA XXXI

Deslocamentos Químicos para soluções de
Fenol em, n-Hexano, a 33,4°C

AMOSTRA	X _{OH}	Nº DE ESPECTROS	$\bar{\Delta} l_H \pm s_l$ (mm)	$\Delta \nu_H'' \pm s''$ (Hz)	DV $\pm s_{DV}$ (Hz)	$\Delta \nu_H' \pm s'$ (Hz)
1	0,0554	7	-123,2 $\pm$ 0,6	-34,57 $\pm$ 1,72	300,00 $\pm$ 0,10	265,4 $\pm$ 1,7
2	0,0200	9	-104,5 $\pm$ 0,3	-88,12 $\pm$ 0,64	300,00 $\pm$ 0,10	211,9 $\pm$ 0,6
3	0,0140	9	-131,2 $\pm$ 0,4	-110,64 $\pm$ 0,60	300,00 $\pm$ 0,10	189,4 $\pm$ 0,6
4	0,0111	10	-148,5 $\pm$ 0,3	-125,23 $\pm$ 0,39	300,00 $\pm$ 0,10	174,8 $\pm$ 0,4
5	0,0105	8	-154,1 $\pm$ 0,5	-129,95 $\pm$ 0,57	300,00 $\pm$ 0,10	170,0 $\pm$ 0,6
6	0,00833	7	-166,6 $\pm$ 0,4	-140,49 $\pm$ 0,41	300,00 $\pm$ 0,10	159,5 $\pm$ 0,4

FIGURA 15

Deslocamento químico do proton hidroxílico vs. fração molar, para soluções de fenol em n-hexano a 33,4°C. ($r=0,999$; $\sigma=0,8$).

TABELA XXXII

Amostras de Fenol-Aceptor de Proton

COMPOSTOS	AMOSTRA 1; R=H		AMOSTRA 2; R=Et		AMOSTRA 3; R=SEt	
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}
C ₆ H ₅ OH	0,1955	2,077	1,00	0,3839	4,079	1,00
RCH ₂ CO ₂ Me	0,3602	6,202	2,99	1,0397	12,071	2,96
C ₆ H ₁₂	0,0480	0,570	-	0,0800	0,950	-
	AMOSTRA 4; R=H		AMOSTRA 5; R=Et		AMOSTRA 6; R=SEt	
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}
C ₆ H ₅ OH	0,3855	4,096	1,00	0,1998	2,123	1,00
RCH ₂ CO ₂ Et	1,0700	12,144	2,96	0,7068	6,085	2,87
C ₆ H ₁₂	0,0382	0,454	-	0,0438	0,520	-

continua

continuação

COMPOSTOS	AMOSTRA 7; R=H			AMOSTRA 8; R=Et			AMOSTRA 9; R=SEt		
	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}	m(g)	n(mmol)	n:n _{OH}
C ₆ H ₅ OH	0,2552	2,712	1,00	0,1938	2,059	1,00	0,1842	1,957	1,00
RCH ₂ COSEt	0,7606	7,302	2,69	0,8091	6,119	2,97	1,0416	6,340	3,24
C ₆ H ₁₂	0,0428	0,508	-	0,0468	0,556	-	0,0462	0,549	-
	AMOSTRA 10; R=H			AMOSTRA 11; R=Et			AMOSTRA 12; R=SEt		
C ₆ H ₅ OH	0,3844	4,084	1,00	0,1859	1,975	1,00	0,1072	1,139	1,00
RCH ₂ CONMe ₂	1,0708	12,291	3,01	0,7144	6,202	3,14	0,4467	3,034	2,66
C ₆ H ₁₂	0,0768	0,912	-	0,0457	0,543	-	0,0258	0,306	-
	AMOSTRA 13; X=O			AMOSTRA 14; X=S					
C ₆ H ₅ OH	0,2035	2,162	1,00	0,1895	2,014	1,00			
(n-Bu) ₂ X	0,8165	6,270	2,90	0,9034	6,175	3,07			
C ₆ H ₁₂	0,0522	0,620	-	0,0449	0,533	-			

TABELA XXXIII

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenol-Aceptor de Proton, a 33,4°C

COMPOSTOS	Nº DE ESPECTROS	$\overline{\Delta l} \pm s_1$ (mm)
1. MeCOMe	10	209,2 $\pm$ 0,5
2. n-PrCOMe	8	239,4 $\pm$ 0,6
3. EtSCH ₂ COMe	8	214,2 $\pm$ 0,3
4. MeCO ₂ Et	10	205,8 $\pm$ 0,7
5. n-PrCO ₂ Et	8	207,3 $\pm$ 0,4
6. EtSCH ₂ CO ₂ Et	-	-
7. MeCOSEt	11	212,4 $\pm$ 0,6
8. n-PrCOSEt	8	190,6 $\pm$ 0,5
9. EtSCH ₂ COSEt	11	127,5 $\pm$ 0,3
10. MeCONMe ₂	9	235,5 $\pm$ 0,8
11. n-PrCONMe ₂	12	278,8 $\pm$ 0,2
12. EtSCH ₂ CONMe ₂	9	202,6 $\pm$ 0,3
13. (n-Bu) ₂ O	-	-
14. (n-Bu) ₂ S	-	-

TABELA XXXIV

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenol-Aceptor de Proton, a 33,4°C

COMPOSTOS	$\Delta\nu'' \pm s''$ (Hz)	$DV \pm s_{DV}$ (Hz)	$\Delta\nu' \pm s'$ (Hz)	$\Delta\nu \pm s$ (Hz)	$\Delta\nu \pm s'$ (Hz)
1	176,42 $\pm$ 0,45	200,00 $\pm$ 0,07	376,42 $\pm$ 0,45	261,2 $\pm$ 2,1	261,2 $\pm$ 0,4
2	201,89 $\pm$ 0,54	200,00 $\pm$ 0,07	401,89 $\pm$ 0,54	286,6 $\pm$ 2,2	286,6 $\pm$ 0,5
3	180,63 $\pm$ 0,25	200,00 $\pm$ 0,07	380,63 $\pm$ 0,25	265,4 $\pm$ 2,1	265,4 $\pm$ 0,2
4	173,55 $\pm$ 0,61	200,00 $\pm$ 0,07	373,55 $\pm$ 0,61	258,3 $\pm$ 2,2	258,3 $\pm$ 0,6
5	173,97 $\pm$ 0,24	200,00 $\pm$ 0,07	373,97 $\pm$ 0,24	258,7 $\pm$ 2,1	258,7 $\pm$ 0,2
7	59,60 $\pm$ 0,30	300,00 $\pm$ 0,10	359,60 $\pm$ 0,30	244,3 $\pm$ 2,1	244,3 $\pm$ 0,3
8	160,73 $\pm$ 0,45	200,00 $\pm$ 0,07	360,73 $\pm$ 0,45	245,5 $\pm$ 2,1	245,5 $\pm$ 0,4
9	35,78 $\pm$ 0,17	300,00 $\pm$ 0,10	335,78 $\pm$ 0,17	220,5 $\pm$ 2,1	220,5 $\pm$ 0,2
10	198,60 $\pm$ 0,70	300,00 $\pm$ 0,10	498,60 $\pm$ 0,70	383,3 $\pm$ 2,2	383,3 $\pm$ 0,7
11	471,64 $\pm$ 0,52	-	471,64 $\pm$ 0,52	356,4 $\pm$ 2,2	356,4 $\pm$ 0,5
12	170,85 $\pm$ 0,30	300,00 $\pm$ 0,10	470,85 $\pm$ 0,30	355,6 $\pm$ 2,1	355,6 $\pm$ 0,3

EXPERIÊNCIA Nº 13

Determinação do Deslocamento Químico do Proton Hidroxílico do Fenol à Diluição Infinita, a 0°C

Foram utilizadas as amostras 3, 4, 5 e 6 da Experiência nº 11 (vide Tabela XXX, pág. 111).

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-2. Os valores encontrados e os calculados a partir destes, bem como os desvios padrões correspondentes (vide G), acham-se na Tabela XXXV.

A reta da Figura 16 foi obtida pelo método indicado (vide G), e a extrapolação para concentração zero de fenol, forneceu o valor:

$$\Delta\nu_o = 197 \pm 8 \text{ Hz}$$

(lit.³⁷ $\Delta\nu_o = 173,4 \text{ Hz}$; CCl_4 ; 5°C)

sendo o desvio padrão, obtido como descrito em G.

EXPERIÊNCIA Nº 14

Medidas de Deslocamento de Ponte de Hidrogênio nos Sistemas Fenol-Aceptor, a 0°C

Foram empregados como aceptores os compostos indicados na Tabela XXXVI, sendo utilizadas as amostras da Experiência nº 12 (vide Tabela XXXII, pág. 115).

As medidas de deslocamento químico foram efetuadas segundo o procedimento descrito em C-2. Os valores encontrados acham-se na Tabela XXXVI, e os calculados a partir destes na Tabela XXXVII, estando incluídos os desvios padrões correspondentes (vide G) em ambas as tabelas.

TABELA XXXV

Deslocamentos Químicos para soluções de
Fenol em n-Hexano, a 0°C

AMOSTRA	x_{OH}	Nº DE ESPECTROS	$\bar{\nu}_H \pm s_1$ (mm)	$\Delta\nu''_H \pm s''$ (Hz)	$DV \pm s_{DV}$ (Hz)	$\Delta\nu''_H \pm s'$ (Hz)
3	0,0140	10	$225,3 \pm 0,4$	$190,00 \pm 0,38$	$100,00 \pm 0,04$	$290,0 \pm 0,4$
4	0,0111	9	$325,9 \pm 0,2$	$274,83 \pm 0,31$	-	$274,8 \pm 0,3$
5	0,0105	9	$319,8 \pm 0,4$	$269,69 \pm 0,42$	-	$269,7 \pm 0,4$
6	0,00833	9	$297,8 \pm 0,3$	$251,13 \pm 0,35$	-	$251,1 \pm 0,4$

FIGURA 16

Deslocamento químico do proton hidro-
xílico vs. fração molar; para solu-
ções de fenol em n-hexano, a 0°C.
($r=0,988$; $\sigma=3,0$).

TABELA XXXVI

Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenol-Aceptor de Proton, a 0°C

COMPOSTOS	Nº DE ESPECTROS	$\overline{\Delta 1} \pm s_1$ (mm) ¹
1. MeCOMe	10	238,1 $\pm$ 0,4
2. n-PrCOMe	8	265,4 $\pm$ 0,5
3. EtSCH ₂ COMe	10	237,9 $\pm$ 0,4
4. MeCO ₂ Et	10	229,0 $\pm$ 0,9
5. n-PrCO ₂ Et	10	223,7 $\pm$ 0,7
6. EtSCH ₂ CO ₂ Et	10	201,2 $\pm$ 0,7
7. MeCOSEt	10	210,3 $\pm$ 0,4
8. n-PrCOSEt	10	215,6 $\pm$ 0,6
9. EtSCH ₂ COSEt	10	202,3 $\pm$ 0,5
10. MeCONMe ₂	10	255,9 $\pm$ 0,4
11. n-PrCONMe ₂	11	233,8 $\pm$ 0,3
12. EtSCH ₂ CONMe ₂	10	222,6 $\pm$ 0,8
13. (n-Bu) ₂ O	10	230,4 $\pm$ 0,5
14. (n-Bu) ₂ S	9	211,6 $\pm$ 0,3

TABELA XXXVII
Deslocamentos Químicos para Alguns Sistemas
Fenol-Aceptor de Proton, a 0°C

COMPOSTOS	$\Delta\nu'' \pm s''$ (Hz)	$DV \pm s_{DV}$ (Hz)	$\Delta\nu' \pm s'$ (Hz)	$\Delta\nu \pm s^*$ (Hz)	$\Delta\nu \pm s^o$ (Hz)
1	402,79 $\pm$ 0,75	-	402,79 $\pm$ 0,75	287,5	287,5 $\pm$ 0,8
2	223,81 $\pm$ 0,47	200,00 $\pm$ 0,07	423,81 $\pm$ 0,47	308,6	308,6 $\pm$ 0,5
3	200,64 $\pm$ 0,39	200,00 $\pm$ 0,07	400,64 $\pm$ 0,39	285,4	285,4 $\pm$ 0,4
4	193,12 $\pm$ 0,78	200,00 $\pm$ 0,07	393,12 $\pm$ 0,78	277,9	277,9 $\pm$ 0,8
5	188,65 $\pm$ 0,62	200,00 $\pm$ 0,07	388,65 $\pm$ 0,62	273,4	273,4 $\pm$ 0,6
6	169,67 $\pm$ 0,61	200,00 $\pm$ 0,07	369,67 $\pm$ 0,61	254,4	254,4 $\pm$ 0,6
7	177,35 $\pm$ 0,38	200,00 $\pm$ 0,07	377,35 $\pm$ 0,38	262,1	262,1 $\pm$ 0,4
8	181,82 $\pm$ 0,53	200,00 $\pm$ 0,07	381,82 $\pm$ 0,53	266,6	266,6 $\pm$ 0,5
9	170,60 $\pm$ 0,45	200,00 $\pm$ 0,07	370,60 $\pm$ 0,45	255,4	255,4 $\pm$ 0,4
10	215,80 $\pm$ 0,39	300,00 $\pm$ 0,10	515,80 $\pm$ 0,39	400,6	400,6 $\pm$ 0,4
11	197,16 $\pm$ 0,31	300,00 $\pm$ 0,10	497,16 $\pm$ 0,31	381,9	381,9 $\pm$ 0,3
12	187,72 $\pm$ 0,70	300,00 $\pm$ 0,10	487,72 $\pm$ 0,70	372,5	372,5 $\pm$ 0,7
13	194,28 $\pm$ 0,46	200,00 $\pm$ 0,07	394,28 $\pm$ 0,46	279,0	279,0 $\pm$ 0,5
14	357,97 $\pm$ 0,59	-	357,97 $\pm$ 0,59	242,7	242,7 $\pm$ 0,6

* $s > 8$ Hz

J. COMPOSTOS

REAGENTES NÃO PURIFICADOS

Acetona de procedência Merck, uvasol, P.E. 55,5-56,5°C; acetato de etila de procedência Merck, p.a., P.E. 76-77°C; n-butirato de etila de procedência Carlo Erba RP, P.E. 119-121°C; ciclohexano de procedência Merck, uvasol, P.E. 79-81°C; n-hexano de procedência Merck, uvasol, P.E. 68-69°C; tetracloreto de carbono de procedência Merck, uvasol, P.E. 76-77°C.

SUBSTÂNCIAS PURIFICADAS E SINTETIZADAS

1. n-Pentanona-2 - de procedência Eastman Kodak, rótulo branco. Secou-se com carbonato de potássio anidro e submeteu-se a destilação fracionada, recolhendo-se uma fração intermediária de P.E. 102°C (lit.⁸⁸ P.E. 102°C).
2. N,N.-Dimetilacetamida - de procedência K & K. Secou-se com sulfato de magnésio anidro e destilou-se com coluna de fracionamento, separando-se uma fração de P.E. 165-166°C (lit.¹⁰¹ P.E. 164,8-164,9°C/759 mmHg).
3. Fenol - de procedência Merck, p.a. Secou-se em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo, protegido da luz, durante três dias. Purificou-se pela destilação fracionada à vácuo, recolhendo-se uma fração média de P.E. 89,5-90,0°C/24 mmHg (lit.²⁹ P.E. 91,4°C/25 mmHg).
4. Fenilacetileno - de procedência Schuchardt. Purificou-se segundo o procedimento descrito por COOK.²¹ Numa primeira destilação obteve-se um líquido amarelado de P.E. 138,0-138,5°C. Redestilando-se a pressão reduzida de

um claisen com coluna Vigreux e protegido da luz, obteve-se um líquido incolor de P.E. $51^{\circ}\text{C}/23\text{ mmHg}$ (lit.²¹ P.E. $44^{\circ}\text{C}/23\text{ mmHg}$).

5. Tioacetato de Etila* ¹⁰⁹ - P.E. $110-111^{\circ}\text{C}$. Redestilou-se, P.E. 112°C (lit.⁷² P.E. $114-116^{\circ}\text{C}$).

Espectro de r.m.n., da substância pura:

$\tau_{\text{B}} = 7,73 \text{ ppm (singleto)}, \tau_{\text{C}} = 7,17 \text{ ppm (quarteto)}$ e

$J_{\text{AC}} \approx 7 \text{ Hz}$; ref. ciclohexano $\tau = 8,56 \text{ ppm}$ (vide Figura 19, pág. 132).

6. Etiltioacetato de Etila* ⁹⁷ - P.E. $88-91^{\circ}\text{C}/20\text{ mmHg}$ (lit.¹⁰⁰ P.E. $65^{\circ}\text{C}/9\text{ mmHg}$).

Espectro de r.m.n. da substância pura:

$\tau_{\text{C}} = 7,33 \text{ ppm (quarteto)}, \tau_{\text{D}} = 6,78 \text{ ppm (singleto)},$

$\tau_{\text{E}} = 5,84 \text{ ppm (quarteto)}$ e $J_{\text{AE}} \approx J_{\text{BC}} \approx 7 \text{ Hz}$; ref. ciclohexano $\tau = 8,56 \text{ ppm}$ (vide Figura 20, pág. 133).

7. (Etiltio)tioacetato de Etila* ⁹⁷ - P.E. $105,5-107,0^{\circ}\text{C}/3\text{ mmHg}$. Redestilou-se, obtendo-se uma fração média de P.E. $89,0^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$ (lit.⁹⁷ $101-102^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$).

* Sintetizado em nossos Laboratórios.

Espectro de r.m.n., da substância pura:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{CH}_3$, $\tau_A = \tau_B = 8,74$ ppm (triplete),

$\tau_C = 7,35$ ppm (quarteto), $\tau_D = 7,10$ ppm (quarteto),

$\tau_E = 6,54$ ppm (singleto) e $J_{AD} \approx J_{BC} \approx 7$ Hz; ref. ciclohexano $\tau = 8,56$ ppm (vide Figura 21, pág. 134).

8. N,N-Dimetiletioacetamida⁷¹ - Em um balão de três bocas, equipado com agitador mecânico, foram colocados 10 ml de uma solução aquosa de 5,0 g (0,06 moles) de cloridrato de dimetilamônio. Resfriou-se externamente com gelo e adicionou-se lentamente, sob agitação, uma solução de 4,5 g (0,12 moles) de hidróxido de sódio em 15 ml de água. Substituindo-se o banho por uma mistura refrigerante de gelo e sal adicionou-se, gota a gota, 6,4 g (0,06 moles) de cloreto de etiltioacetila*⁷⁴, P.E. 60-63°C/10 mmHg (lit.⁷⁴ P.E. 61-64°C/14 mmHg). Após a adição, manteve-se a mistura de reação por cerca de 30 minutos nessas condições. Removeu-se o banho e manteve-se sob agitação por mais 30 minutos. Extraíu-se com éter, lavou-se com água até dar reação neutra, e o extrato etéreo foi seco com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto bruto destilado à vácuo, fornecendo 4,1 g (60,3%) de um líquido incolor de P.E. 101,5-102,0°C/1 mmHg).

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NOS}$: C 48,9%, H 8,9%, S 21,8%

Encontrado: C 48,8%, H 8,6%, S 21,5%

Espectro no infravermelho:

Medido em solução de tetracloreto de carbono (70mg/ml), apresentou duas bandas de estiramento do grupo carbonila em 1643 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} , e a banda de "wagging" do grupo CH_2S em 1270 cm^{-1} (vide Figura 25, pág. 136).

Espectro de r.m.n. da substância pura:

$\tau_B = 7,38 \text{ ppm (quarteto)}, \quad \tau_C = 7,11 \text{ ppm (singlete)},$

$\tau_D = 6,91 \text{ ppm (singlete)}, \quad \tau_E = 6,62 \text{ ppm (singlete) e}$

$J_{AB} \approx 7 \text{ Hz}$; ref. tetrametilsilano $\tau = 10.00 \text{ ppm}$ (vide Figura 24, pág. 136).

9. n-Tiobutirato de Etila¹⁰⁹ - A 12,0 g (0,13 moles) de cloreto de n-butirila*¹⁰⁸, redestilado com coluna de fracionamento, P.E. $94-99^\circ\text{C}$ (lit.⁶⁶ P.E. $100,0-101,5^\circ\text{C}$), contidos num balão, resfriado com banho de gelo e água, foram adicionados 15,1 g (0,24 moles) de etanotiol. A mistura de reação depois de duas horas atingiu a temperatura ambiente e foi aquecida a 40°C e mantida a essa temperatura por quatro horas. Adicionou-se uma solução aquosa de carbonato de sódio a 5% até o meio se tornar básico. Extraiu-se com éter, lavou-se com água até a neutralização e

secou-se com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto bruto destilado a pressão normal, obtendo-se 10,2 g (70,3%) do tioéster, P.E. 153-156°C (lit.¹⁶ P.E. 154°C).

Espectro de r.m.n., da substância pura:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COSCH}_2\text{CH}_3$; $\tau_A = 9,07$ ppm (triplete),

A C D E B

$\tau_B = 8,79$ ppm (triplete), $\tau_C \approx 8,4$ ppm (provavelmente sexteto)

$\tau_D = 7,53$ ppm (triplete), $\tau_E = 7,18$ ppm (quarteto) e

$J_{AC} \approx J_{BE} \approx J_{CD} \approx 7\text{Hz}$, ref. ciclohexano $\tau = 8,56$ ppm (vide Figura 22, pág. 135).

10. N,N-Dimetil-n-butiramida⁷¹ - A uma solução de 10,6g (0,13 moles) do cloridrato de dimetilamônio adicionou-se uma solução de 10,4 g (0,26 moles) de hidróxido de sódio em 33 ml de água e, em seguida, 13,9 g (0,13 moles) de cloreto de n-butirila (vide preparação anterior). Empregando-se o procedimento descrito na preparação do composto 8 (pág. 126), obteve-se um líquido incolor de P.E. 91-92°C/26 mmHg, cujo espectro no infravermelho apresentava uma banda em cerca de 3.500 cm^{-1} , indicando a presença de água. Tratou-se com benzeno absoluto por duas vezes, e após remover o benzeno, destilou-se a vácuo obtendo-se 7,8 g (52,3%), P.E. 90,5°C/25 mmHg (lit.⁷³ P.E. 93°C/28 mmHg).

11. Etiltioacetona⁴⁴ - A 13,6 g (0,08 moles) do etilenoacetal da etiltioacetona^{*50}, P.E. 76,0-77,5°C/7 mmHg, foram

adicionados 45,7 ml de ácido sulfúrico 1N. A mistura foi aquecida lentamente até entrar em ebulição, mantendo-se por cerca de duas horas em condições de refluxo bem brando. Separou-se a camada oleosa formada e a fase aquosa foi extraída com éter. A camada oleosa e o extrato etéreo reunidos, foram lavados com água saturada com sulfato de sódio. Após secagem com sulfato de sódio anidro, o éter foi removido e o produto bruto destilado à vácuo. Obteve-se 8,5 g (85,8%) P.E. 63,5°C/13 mmHg (lit.⁸ P.E. 170-172°C).

Espectro de r.m.n., em solução de tetracloreto de carbono a 10%:

$\tau_B = 7,75 \text{ ppm (singleto)}, \quad \tau_C = 7,48 \text{ ppm (quarteto)}$

$\tau_D = 6,79 \text{ ppm (singleto)}, \text{ e } J_{AC} \approx 7 \text{ Hz; ref. ciclohexano}$

$\tau = 8,56 \text{ ppm (vide Figura 23, pág. 135)}.$

K. ESPECTROS

FIGURA 17 - Espectros de r.m.n. do sistema acetato de etila—fenil-acetileno, nas relações molares ($n_{CO}:n_{CH}$): A (0,19), B (1,02) e C (2,80).

FIGURA 18 - Espectro de r.m.n. de acetato de etila (A), do sistema fe nilacetileno—acetato de etila $+35^\circ C$ (B) e a $-40^\circ C$ (C).

FIGURA 19 - Espectro de r.m.n. de tioacetato de etila (A), do sistema fenilacetileno—tioacetato de etila a $+35^{\circ}\text{C}$ (B) e a -40°C (C)

FIGURA 20 - Espectro de r.m.n. de etiltioacetato de etila (A), do sistema fenilacetileno-etiltioacetato de etila a $+35^{\circ}\text{C}$ (B) e a -40°C (C).

FIGURA 21 -- Espectro de r.m.n. de (etiltio)tioacetato de etila (A), do sistema fenilacetileno—(etiltio)tioacetato de etila a +35°C (B) e a -40°C (C).

FIGURA 22 - Espectro de r.m.n. do n-tiobutirato de etila.

FIGURA 23 - Espectro de r.m.n. da etiltioacetona.

FIGURA 24 - Espectro de r.m.n. da N,N-dimetiletioacetamida.

FIGURA 25 - Espectro de i.v. da N,N-dimetiletioacetamida.

FIGURA 26 - Espectros de r.m.n. na região de 2-4 ppm (escala τ) de dois sistemas fenol-composto carbonílico, a diferentes temperaturas: I- (a) 50°C, (b) 55°C e (c) 60°C;
II- (d) 33°C e (e) 50°C.

FIGURA 27 - Espectros de r.m.n. do sistema n-pentanona-2-fenol, nas relações molares (n_{CO}:n_{OH}): A (0,20), B (1,12) e C (5,11).

SUMÁRIO

A presente tese tem por objetivo investigar a existência no estado fundamental da interação entre o grupo carbonila e o átomo de enxofre em α , em alguns compostos de fórmula geral (I):

(I)

O método empregado para esta finalidade foi o de medidas relativas de basicidade por ressonância magnética nuclear.

Dois apanhados bibliográficos bem distintos são apresentados.

O primeiro descreve os principais estudos sobre a transferência de carga intramolecular no espaço, no estado fundamental, em compostos carbonílicos e carboxílicos contendo heteroátomos, dando-se maior ênfase aos átomos de nitrogênio e enxofre. Este apanhado demonstra que as posições relativas do grupo carbonila e do heteroátomo tem grande importância na interação eletrônica. Além disso, indica a existência de dois tipos de interação: a transanular e uma outra que ocorre nos compostos carbonílicos α -alquiltio substituídos.

O segundo apanhado bibliográfico relata os trabalhos que versam sobre a determinação de basicidade de com-

postos carbonílicos e carboxílicos por ressonância magnética nuclear. Para maior clareza de exposição são descritos inicialmente alguns princípios gerais relacionados com este método.

São apresentadas as medidas de deslocamento de ponte de hidrogênio para dois doadores de proton, fenilacetileno e fenol, em associação com os compostos carbonílicos e carboxílicos α -etiltio-substituídos (I), em comparação com os compostos correspondentes não substituídos e com os seus homólogos.

Os resultados obtidos com ambos os doadores de proton, representados graficamente, indicam que:

- (1) Há uma correlação linear entre estes resultados e os de medidas de basicidade pelo método de i.v.
- (2) Nas duas séries de compostos, substituídos ou não por um grupo etiltio, existe a seguinte sequência de basicidade.

Amidas > Cetonas > Ésteres > Tioésteres

- (3) A diminuição de basicidade dentro de cada série de compostos é acompanhada por um aumento da frequência de estiramento do grupo carbonila.
- (4) Os compostos α -etiltio-substituídos são menos básicos do que os correspondentes não substituídos.

- (5) A diminuição de basicidade em compostos α -etiltio substituídos é acompanhada por uma diminuição da frequência de estiramento do grupo carbonila.

É apresentada a discussão e são sugeridas as hipóteses para explicar estes resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. ANDRADE, F.A.C., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1971, pág. 31.
2. ANET, F.A.L., BAILEY, A.S. e ROBINSON, R., Chem. Ind. (London) 1953, 944.
3. ANET, F.A.L. e MARION, L., Can. J. Chem., 32, 452 (1954).
4. ARNETT, E.M., Progr. Phys. Org. Chem., 1, 223 (1963).
5. ARNETT, E.M., JORIS, L., MITCHELL, E., MURTY, T.S.S.R., GORRIE, T.M. e SCHLEYER, P.V.R., J. Amer. Chem. Soc., 92, 2365 (1970).
6. ARNETT, E.M. e MITCHELL, E.J., J. Amer. Chem. Soc., 93, 4052 (1971).
7. ARNOLD, J.T. e PACKARD, M.E., J. Chem. Phys., 19, 1608 (1951).
8. AUTENRIETH, W., Ber 24, 165 (1891).
9. BADGER, R.M. e BAUER, S.H., J. Chem. Phys., 5, 839 (1937).
10. BAKER, A.W. e HARRIS, G.H., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1923 (1960).
11. BELLAMY, L.J., "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen, London, 1968, a) pág. 127, b) pág. 140, c) pág. 142, d) pág. 146, e) pág. 152.
12. BELLAMY, L.J. e PACE, R.J., Spectrochim Acta, 19, 1831 (1963).
13. BERGSON, G. e DELIN, A.L., Ark. Kemi, 18, 489 (1962).

14. BERKELEY, Jr., P.J. e HANNA, M.W., J. Phys. Chem., 67, 846 (1963).
15. BERKELEY, Jr., P.J. e HANNA, M.W., J. Amer. Chem. Soc. 86, 2990 (1964).
16. BESTMANN, H.J. e ARNASON, B., Chem. Ber. 95, 1513 (1962).
17. CANNON, C.G., Spectrochim Acta 10, 341 (1958).
18. CASTELLANO, S. e LORENC, J., J. Phys. Chem. 69, 3552 (1965).
19. CHAUVEAU, A. e MATHIS-NOEL, R., Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse Sci. Math. Sci. Phys., 25, 147 (1961); Chem. Abstr., 60, 11.885ⁿ (1964).
20. COOK, D., J. Amer. Chem. Soc., 80, 49 (1958).
21. COOK, C.D. e DANYLUK, S.S., Tetrahedron, 19, 177 (1963).
22. COOKSON, R.C., HILL, R.R. e HUDEC, J., Chem. Ind. (London) 1961, 589.
23. COREY, E.J., J. Amer. Chem. Soc., 75, 2301 (1953).
24. DAVIES, O.L., ed., "Statistical Methods in Research and Production", Oliver e Boyd, London, 3^a ed., 1961, a) pág. 13, b) pág. 33, c) pág. 158, d) pág. 160-163.
25. DAVIS, Jr., J.C. e DEB, K.K., Advan. Magn. Resonance, 4, 201 (1970).
26. DRAGO, R.S. e JOESTEN, M.D., J. Amer. Chem. Soc., 84, 3817 (1962).
27. DRAGO, R.S., MIDDAUGH, R.L. e NIEDZIELSKI, R.J., J. Amer. Chem. Soc., 86, 388 (1964).
28. DRAGO, R.S. e EYMAN, D.P., J. Amer. Chem. Soc., 88, 1617 (1966).

29. EISENLOHR, F., Ber. 44, 3188 (1911).
30. EVANS, D.F., J. Chem. Soc. 1963, 5575.
31. FEHNEL, E.A. e CARMACK, M., J. Amer. Chem. Soc., 71, 84 (1949).
32. FERGUSON, L.N. e NNADI, J.C., J. Chem. Educ., 42, 529 (1965).
33. GILLESPIE, R.J. e BIRCHALL, T., Can. J. Chem., 41, 148 (1963).
34. GOLDSTEIN, M., MULLINS, C.B. e WILLIS, H.A., J. Chem. Soc. (B) 1970, 321.
35. GRAMSTAD, T., Spectrochim. Acta, 19, 497 (1963).
36. GRAMSTAD, T. e BLINDHEIM, U., Spectrochim. Acta, 21, 1073 (1965).
37. GRAMSTAD, T. e BECKER, E.D., J. Mol. Struct., 5, 253 (1970).
38. GRANACHER, I., Helv. Phys. Acta, 34, 272 (1961).
39. HADZI, D., ed., "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, New York, 1959.
40. HATTON, J.V. e RICHARDS, R.E., Trans. Faraday Soc., 57, 28 (1961).
41. "Hewlett-Packard Calculator, Model 9100A - Program Library", Colorado, 1969.
 - a) Mood e Graybill, "Introduction to the Theory of Statistics", Mc Graw-Hill, 1963.
 - b) Freund, J.E., "Mathematical and Statistics" Prentice-Hall, 1962.
42. "Hewlett-Packard Calculator, Stat-Pac", Colorado, Vol 1; segundo Mood e Graybill, "Introduction to the Theory of Statistics", Mc Graw-Hill, 2ª ed., pág. 351.

43. HOFACKER, G.L. e HOFACKER, U.A.H., Proc. Colloq. AMPERE, 14, 502 (1967).
44. HOUBEN, J. e WEYL, T., "Methoden der Organischen Chemie", G. Thieme, Stuttgart, 4ª ed, 1954, Vol. 7, Pt. 1, pág. 428.
45. HUGGINS, C.M., PIMENTEL, G.C. e SHOOLERY, J.N., J. Chem. Phys., 23, 1244 (1955).
46. HUGGINS, C.M., PIMENTEL, G.C. e SHOOLERY, J.N., J. Phys. Chem., 60, 1311 (1956).
47. JACKMAN, L.M. e STERNHELL, S., "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon, Braunschweig, 2ª ed, 1969, a) pág. 63, b) pág. 103.
48. JOUVE, P., TEULIER, M. e LEVI, G., C.R. Acad. Sci., 259, 119 (1964).
49. KAISER, R., Can. J. Chem., 41, 430 (1963).
50. KUHN, M., J. Prakt. Chem., 156, 103 (1940).
51. LAITINEN, H.A., "Chemical Analysis", McGraw-Hill, New York, 1960, a) pág. 544, b) pág. 546.
52. LASZLO, P., SPEERT, A., OTTINGER, R. e REISSE, J., J. Chem. Phys., 48, 1732 (1968).
53. LEONARD, N.J., FOX, R.C., OKI, M. e CHIAVARELLI, S., J. Amer. Chem. Soc., 76, 630 (1954).
54. LEONARD, N.J. e OKI, M., J. Amer. Chem. Soc., 76, 3463, (1954).
55. LEONARD, N.J., FOX, R.C. e OKI, M., J. Amer. Chem. Soc., 76, 5708 (1954).
56. LEONARD, N.J., OKI, M. e CHIAVARELLI, S., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6234 (1955).
57. LEONARD, N.J., OKI, M., BRADER, J. e BOAZ, H., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6237 (1955).

58. LEONARD, N.J. e OKI, M., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6241 (1955).
59. LEONARD, N.J. e OKI, M., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6245 (1955).
60. LEONARD, N.J., Rec. Chem. Progr., 17, 243 (1956).
61. LEONARD, N.J., MORROW, D.F. e ROGERS, M.T., J. Amer. Chem. Soc., 79, 5476 (1957).
62. LEONARD, N.J. e OWENS, F.H., J. Amer. Chem. Soc., 80, 6039 (1958).
63. LEONARD N.J., BROWN, T.L. e MILLIGAN, T.W., J. Amer. Chem. Soc., 81, 504 (1959).
64. LEONARD, N.J., MILLIGAN, T.W. e BROWN, T.L., J. Amer. Chem. Soc., 82, 4075 (1960).
65. LIDDEL, U. e RAMSEY, N.F., J. Chem. Phys., 19, 1608 (1951).
66. LINNEMANN, E. e ZOTTA, V., Justus Liebig Ann. Chem. 161, 178 (1872).
67. LIPPERT, E. e ZIESSOW, D., Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 74, 13 (1970).
68. LYNDEN-BELL, R.M. e HARRIS, R.K., "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Nelson, Belfast, 1969, a) pág. 95.
69. MATHUR, R., BECKER, E.D., BRADLEY, R.B. e LI, N.C., J. Phys. Chem., 67, 2190 (1963).
70. MAUTNER, H. G., WALLMARK, I., KRACKOV, M.H. e CHU, S.H., J. Amer. Chem. Soc., 92, 4447 (1970).
71. McELVAIN, S.M. e STEVENS, C.L., J. Amer. Chem. Soc., 69, 2667 (1947).
72. MICHLER, W., Justus Liebig Ann. Chim., 176, 177 (1875).

- 73 MONTAGNE, M., Ann. Chim. (Paris) [s10], 13, 60 (1930)
Chem. Abstr., 24, 2718⁶ (1930).
74. MOORADIAN, A., CAVALLITO, C.J., BERGMAN, A.J., LAWSON,
E.J. e SUTER, C.M., J. Amer. Chem. Soc.,
71, 3372 (1949).
75. MORGAN, K.J. e UNWIN, N., J. Chem. Soc. (B), 1967,
1336.
76. MORGAN, K.J. e UNWIN, N., J. Chem. Soc. (B), 1968,
880.
77. MORGAN, K.J., COLLINGS, A.J. e JACKSON, P.F., J. Chem.
Soc. (B), 1970, 581.
78. MOTTUS, E.H., SCHWARZ, H. e MARION, L., Can. J. Chem.
31, 1144 (1953).
79. MULLER, N. e REITER, R.C., J. Chem. Phys., 42, 3265
(1965).
80. MULLIKEN, R.S., RIEKE, C.A., ORLOFF, D. e ORLOFF, H.,
J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
81. NAGAKAWA, N. e FUJIWARA, S., Bull. Chem. Soc. Jap.,
33, 1634 (1960).
82. NELSON, J., SPRATT, R. e NELSON, S.M., J. Chem. Soc.(A)
1970, 583.
83. NYQUIST, R.A. e POTTS, W.J., Spectrochim. Acta, 15,
514 (1959).
84. OVERBERGER, C.G. e LUSI, A., J. Amer. Chem. Soc.,
81, 506 (1959).
85. PADWA, A. e BATTISTI, A., J. Amer. Chem. Soc., 93,
1304. (1971).
86. PAQUETTE, L.A. e WISE, L.D., J. Amer. Chem. Soc.,
89, 6659 (1967).
87. PAQUETTE, L.A., BEGLAND, R.W. e STORM, P.C., J. Amer.
Chem. Soc., 90, 6148 (1968).

88. PERKIN, W.H., J. Chem. Soc., 45, 479 (1884).
89. "Perkin-Elmer, Model R10, NMR Spectrometer-Instruction Manual", England, 1964.
90. "Perkin-Elmer, Variable Temperature Probe-Instruction Manual", England.
91. PIMENTEL, G.C. e McCLELLAN, A.L., "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.
92. POPLE, J.A. e MARSHALL, T.W., Mol. Phys., 1, 199 (1958).
93. POPLE, J.A., SCHNEIDER, W.G. e BERNSTEIN, H.J., "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959, pág. 400.
94. POPLE, J.A., "Hydrogen Bonding", Hadzi D., Pergamon Press, London, 1959, pág. 71.
95. PORTE, A.L., GUTOWSKY, H.S. e HUNSBERGER, I.M., J. Amer. Chem. Soc. 82, 5057 (1960).
96. PURCELL, K.F. e WILSON, S.T., J. Mol. Spectrosc., 24, 468 (1967).
97. PURVIS, J.E., JONES, H.O. e TASKER, H.S., J. Chem. Soc., 97, 2287 (1910).
98. RAO, C.N.R. e MURTHY, A.S.N., J. Mol. Struct., 6, 253 (1970),
99. RAO, C.N.R. e MURTHY, A.S.N., Develop. Appl. Spectrosc., 7B, 54 (1970).
100. ROTHSTEIN, E., J. Chem. Soc., 1937, 309.
101. RUHOFF, J.R. e REID, E.E., J. Amer. Chem. Soc., 59, 401 (1937).
102. SCHNEIDER, W.G. e REEVES, L.W., Can. J. Chem., 35, 251 (1957).

103. SCHNEIDER, W.G. e KORINEK, G.J., Can. J. Chem., 35, 1157 (1957).
104. SOCRATES, G., Trans.Faraday Soc.,63, 1083 (1967).
105. SOCRATES, G., Trans. Faraday Soc., 64, 287 (1968).
106. STROHBUSCH, F. e ZIMMERMANN, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 567 (1967).
107. TAKAHASHI, F. e LI, N.C., J. Phys. Chem., 69, 1622 (1965).
108. VOGEL, A.I., "A Textbook of Practical Organic Chemistry", Longmans, London 3ª ed., 1964, pág. 368.
109. WLADISLAW, B., Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1949, pág. 67.
110. WLADISLAW, B., VIERTLER, H., RITTNER, R. e BERTHOLD, E., Quart. Rep. Sulfur Chem., 5, 242 (1970).
111. WLADISLAW, B., VIERTLER, H. e BERTHOLD DEMANT, E., J. Chem. Soc. (B) 1971, 565.
112. WLADISLAW, B., RITTNER, R. e VIERTLER, H., J. Chem. Soc. (B), 1971, 1859.
113. WLADISLAW, B., RITTNER, R., OLIVATO, P.R. e SANCHO, C.C., J. Chem. Soc., Chem. Comm.,1972, 236.
114. WLADISLAW, B., VIERTLER, H., ANDRADE, F.A.C. e BERTHOLD DEMANT, E., Int. J. Sulfur Chem., no prelo.
115. WLADISLAW, B., RITTNER, R., OLIVATO, P.R. e SANCHO, C.C., aceito para o V Symposium on Organic Sulfur Chemistry, Lund, 1972.