UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ESTUDO DE PONTE DE HIDROGÊNIO INTRAMOLECULAR
EM o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida

data
IVANI I. MIRES

Dissertação de Mestrado dirigida pela
Professora Doutora Blanka Wladislaw

SÃO PAULO
1977

ESTA TESE FOI CO-ORIENTADA PELO

Dr. PAULO ROBERTO OLIVATO

Aí está a sua tese, Ivani.

Não sei se está perfeita como você queria, eu não entendo nada de Química. Mas está aí, pronta, publicada.

Eu ainda me lembro da sua preocupação em acertar, em não decepcionar. Eu me lembro das suas noites mal dormidas para poder estudar; dos lanches rápidos para ganhar tempo.

Quanta dedicação! Não sei se você foi ou viria a ser uma Química brilhante, mas sei que foi séria, conscienciosa.

A ciência era algo a ser posto num altar, a ser venerado.

A atitude científica, um padrão a ser seguido.

Mas eu me lembro também do amor que você nos deu. Você acreditava num mundo em que o amor valesse alguma coisa.

Quanto mais você se dava, mais você queria se dar e acreditava não ter o direito de exigir nada de volta.

Pena não podermos publicar esta lição que você nos deu.

Podemos publicar só a tese. Mas para quê, se o vazio permanece?

Aí está a sua tese, Ivani.

Enrico

As tristes circunstâncias me obrigam a escrever estas palavras introdutórias, tarefa aliás bastante penosa para mim. Com elas quero prestar a minha homenagem à Ivani, que com grande brilho se empenhou nesta tese, levando-a ao seu termo final antes de desaparecer tão tragicamente do nosso convívio no fim do ano passado.

Assim, este trabalho, que infelizmente não poderá ser defendido, foi realizado normalmente pela própria candidata, que se empenhou ativamente na execução da parte experimental e posteriormente na sua redação.

Se bem que tenha conhecido Ivani como aluna no Curso de Química do nosso Instituto, em que ela se destacou pela aplicação e excelente aproveitamento, o meu maior contato com ela data da época em que ela, voluntariamente, fez um estágio não remunerado no meu laboratório nos meses de janeiro, fevereiro e julho de 1973. O seu empenho e interesse demonstrados neste estágio valeram-lhe uma participação num trabalho apresentado no Congresso da SBPC ("Estudo de Pontes de Hidrogênio em α -Tiolacetato de Etila", P.R. Olivato, I.V. Idoeta, R. Rittner e B. Wladislaw, Cienc. e Cult., 25, 120 (1973).)

Ivani iniciou a presente tese de mestrado em março de 1974, tendo terminado a parte experimental da mesma em meados de 1976. Paralelamente, fez oito cursos de pós-graduação com excelentes resultados, tendo alcançado em todos eles o nível A.

O trabalho experimental realizado pela Ivani recebeu duas comunicações no Congresso da SBPC ("Associação In-

termolecular em O-Hidroxi N,N'-Dimetilbenzamida", I.I. Mires, P. R. Olivato, H. Viertler e B. Wladislaw, Cienc. e Cult. 27, 158 (1975) e "Ponte de Hidrogênio Intramolecular em O-Mercapto N,N'-Dimetilbenzamida", I.I. Mires, P.R. Olivato, H. Viertler e B. Wladislaw, Cienc. e Cult. 27, 158 (1975)), uma comunicação num Congresso Internacional ("Intramolecular Hydrogen Bonding in Thiosalicyl-N,N'-Dimethylamide", B. Wladislaw, P.R. Olivato and I.I. Mires, VII International Symposium on Organic Sulfur Chemistry, Hamburgo, Alemanha, 1976) e uma publicação final no J. Chem Soc. ("Intramolecular Hydrogen Bonding in O-Mercapto-N,N-Dimethylbenzamide", Ivani I. Mires, Paulo R. Olivato and Blanka Wladislaw, J.C.S. Perkin I, 1977, 166). É para mim um conforto relembrar que as provas de impressão do último trabalho foram ainda vistas pela Ivani.

No decorrer da elaboração da sua tese a Ivani se destacou por um grande espírito crítico, objetividade e seriedade com que encarava os problemas que se apresentavam, qualidade estas que a colocavam acima do nível intelectual normal dos jovens da sua idade. Esta atitude crítica tornavam-na uma trabalhadora extremamente cuidadosa e conscienciosa, racional e aversa a interpretações superficiais ou especulações.

Cumpre-me registrar aqui a participação neste trabalho, na qualidade de co-orientador, do Dr. Paulo Olivato. O seu grande empenho, dedicação e capacidade científica certamente contribuíram para o êxito do mesmo.

A todos que diretamente ou indiretamente contri-

buiram para este trabalho e, principalmente, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela Bolsa de Aperfeiçoamento concedida, meus sinceros agradecimentos.

Blanka Wladislaw

ÍNDICE

Pág.

<u>INTRODUÇÃO</u>	1
-----------------------------	---

CAPÍTULO I

Investigação de Pontes de Hidrogênio em Benzenotióis pela Espectroscopia no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear.	3
1.1 Introdução.	3
1.2 Auto Associação.	4
1.3 Pontes de Hidrogênio Intermoleculares em presença de aceptores de prótons.	8
1.4 Pontes de Hidrogênio Intramoleculares.	13
1.4.1 Introdução.	13
1.4.2 Benzenotióis.	16

CAPÍTULO II

Apresentação e Discussão de Resultados.	24
2.1 Introdução.	24
2.2 Características Espectrais dos grupos SH e CO em o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida e compostos relacionados.	25
2.2.1 Absorções de estiramento SH.	25
2.2.2 Deslocamento químico de SH.	30
2.2.3 Observação de estiramento da CO.	32
2.3 Apresentação de sínteses.	38

CAPÍTULO III

Parte Experimental.	43
-----------------------------	----

3.1	Instrumentos.	43
3.2	Descrição geral de procedimento nas medidas de IV .	44
3.2.1	Procedimento geral.	44
3.2.2	Medidas de frequência de estiramento de SH .	45
3.2.2.1	Em tetracloreto de carbono e cloro <u>f</u> órmio.	45
3.2.2.2	Em tetracloreto de carbono e dime <u>t</u> ilsulfôxido.	45
3.2.3	Medidas de frequência de estiramento da CO em tetracloreto de carbono ou clorofôrmio. .	46
3.2.4	Medidas de absortividade molar e largura da meia banda das bandas de estiramento do grupo SH e CO.	46
3.3	Descrição dos procedimentos nas medidas de ressonância magnética nuclear.	47
3.3.1	Procedimento geral.	47
3.3.2	Medidas do deslocamento químico do próton de SH.	48
3.3.2.1	Em tetracloreto de carbono ou clorofôrmio deuterado.	48
3.3.2.2	Em tetracloreto de carbono e DMSO deuterado.	50
3.3.3	Medidas de constantes de associação tiol-aromático-dimetil sulfôxido deuterado (DMSO-d ₆) em tetracloreto de carbono.	50
3.4	Determinação das constantes de associação.	51

3.5	Experiências realizadas.	53
3.5.1	Medidas das absorções na região de estira- mento de SH.	53
	<u>Experiência nº 1</u>	
	o-mercpto-N,N-dimetilbenzamida em CCl_4	53
	<u>Experiência nº 2</u>	
	p-mercpto-N,N-dimetilbenzamida em CCl_4	54
	<u>Experiência nº 3</u>	
	Benzenotiol em CCl_4	55
	<u>Experiência nº 4</u>	
	o-mercpto-N,N-dimetilbenzamida em cloro - fôrmio.	55
	<u>Experiência nº 5</u>	
	p-mercpto-N,N-dimetilbenzamida em cloro- fôrmio.	56
	<u>Experiência nº 6</u>	
	Benzenotiol em clorofôrmio.	57
	<u>Experiência nº 7</u>	
	o-mercpto-N,N-dimetilbenzamida em CCl_4 e DMSO.	58
	<u>Experiência nº 8</u>	
	p-mercpto-N,N-dimetilbenzamida em CCl_4 e DMSO.	58
	<u>Experiência nº 9</u>	
	Benzenotiol em CCl_4	59

3.1	Instrumentos.	43
3.2	Descrição geral de procedimento nas medidas de IV .	44
3.2.1	Procedimento geral.	44
3.2.2	Medidas de frequência de estiramento de SH .	45
3.2.2.1	Em tetracloreto de carbono e cloro <u>f</u> ôrmio.	45
3.2.2.2	Em tetracloreto de carbono e dime- tilsulfôxido	45
3.2.3	Medidas de frequência de estiramento da CO em tetracloreto de carbono ou clorofôrmio. .	46
3.2.4	Medidas de absortividade molar e largura da meia banda das bandas de estiramento do gru- po SH e CO.	46
3.3	Descrição dos procedimentos nas medidas de ressonân- cia magnética nuclear.	47
3.3.1	Procedimento geral.	47
3.3.2	Medidas do deslocamento químico do próton de SH.	48
3.3.2.1	Em tetracloreto de carbono ou clo- rofôrmio deuterado.	48
3.3.2.2	Em tetracloreto de carbono e DMSO deuterado.	50
3.3.3	Medidas de constantes de associação tiol-aro- mático-dimetil sulfôxido deuterado (DMSO-d ₆) em tetracloreto de carbono.	50
3.4	Determinação das constantes de associação.	51

3.5.2	Medidas do deslocamento químico do próton de SH.	59
	<u>Experiência nº 10</u>	
	o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida em CCl ₄	59
	<u>Experiência nº 11</u>	
	p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida em CCl ₄	60
	<u>Experiência nº 12</u>	
	Benzenotiol em CCl ₄	61
	<u>Experiência nº 13</u>	
	o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio deuterado.	62
	<u>Experiência nº 14</u>	
	p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio deuterado.	63
	<u>Experiência nº 15</u>	
	Benzenotiol em clorofórmio deuterado.	64
	<u>Experiência nº 16</u>	
	o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida em CCl ₄ e DMSO-d ₆	65
	<u>Experiência nº 17</u>	
	p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida em CCl ₄ e DMSO-d ₆	65
3.5.3	Medidas de constantes de associação.	66
	<u>Experiência nº 18</u>	
	o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida - DMSO-d ₆ em tetracloreto de carbono.	66

Experiência nº 19

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida - DMSO-d₆ em tetracloreto de carbono. 67

Experiência nº 20

Benzenotiol - DMSO-d₆ em tetracloreto de carbono. 69

Experiência nº 21

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em CCl₄. . . 70

Experiência nº 22

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em CCl₄. . . 71

Experiência nº 23

N,N-dimetilbenzamida em CCl₄. 72

Experiência nº 24

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio. 73

Experiência nº 25

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio. 74

Experiência nº 26

N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio. 75

3.6 Compostos 76

3.6.1 Reagentes não purificados. 76

3.6.2 Sínteses. 76

3.6.2.1 o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida via cloreto de ácido intermediário. . . 76

3.6.2.2	o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida sem isolação do cloreto de o-o'-dicarbo xidifenildissulfeto.	79
3.6.2.3	p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida. . .	80
3.6.2.4	N,N-dimetilbenzamida.	83
3.6.2.5	o-metilmercaptop-N,N-dimetilbenzami- da.	84
3.6.2.6	p-metilmercaptop-N,N-dimetilbenzami- da.	85
<u>SUMÁRIO.</u>		87
<u>SUMMARY.</u>		91
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</u>		94

INTRODUÇÃO

A presente tese faz parte de investigações desenvolvidas pelo grupo liderado pela Profa. B. Wladislaw visando os aspectos estruturais e eletrônicos em compostos de enxôfre. O estudo de pontes de hidrogênio intramoleculares, envolvendo o mercapto grupo, constitui uma das linhas desta pesquisa. Além da sua importância para o esclarecimento da esteoquímica das moléculas, onde tal associação é possível⁴⁴, não se pode negar o interesse potencial destas investigações para os sistemas biológicos⁴⁶.

Recentemente⁴⁸, foi relatado o estudo da existência de ponte de hidrogênio intramolecular em esteres do ácido α -mercapto-carbonílicos alifáticos, que tinha por finalidade verificar a coplanaridade dos grupos mercapto e carbonílico.

Um estudo semelhante com as N,N-dimetilamidas correspondentes, se bem que de interesse, não poderia ser efetuado, dada a pequena solubilidade das amidas alifáticas em solventes orgânicos. Tendo verificado que nada consta na literatura sobre a existência de ponte de hidrogênio em N,N-dimetilbenzamidas contendo o mercapto grupo no anel benzênico, achou-se de interesse empreender tal investigação.

Na presente tese procuramos relatar os trabalhos mais importantes sobre a habilidade do mercapto grupo, em benzenotíois, para a formação de pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. A maior ênfase dada por nós às associações intramoleculares em benzenotíois o-substituídos justifica-se

pelo fato destas não terem sido devidamente apresentadas em monografias publicadas até o presente momento^{44,50}. Esta revisão bibliográfica, diretamente ligada com a pesquisa por nós desenvolvida, faz parte do primeiro capítulo.

No segundo capítulo são relatados e discutidos os resultados experimentais referentes à o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida e alguns compostos relacionados, tomados como base de comparação.

A parte experimental do trabalho está contida no terceiro capítulo.

CAPÍTULO 1

INVESTIGAÇÃO DE PONTES DE HIDROGÊNIO EM BENZENOTIOIS PELA ESPEC
TROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR1.1. Introdução^{36,44}

As pontes de hidrogênio podem ser consideradas como interações entre um grupo doador de próton (A-H) e um grupo aceptor (B). Geralmente, A é um átomo eletronegativo (O, S, F, Cl, Br, I, etc) e B um grupo que contém um par de elétrons solitários ou um orbital π de um sistema insaturado.

Na formação da ponte de hidrogênio A-H...B, a ligação A-H, sem bem que enfraquecida, não é rompida e as propriedades do grupo B são afetadas. Com a formação da ponte de hidrogênio a diminuição da distância entre A e B é maior ou igual a duas vezes o raio de Van der Waals do hidrogênio, sendo portanto esta distância no máximo igual a soma dos raios de Van der Waals de A e B.

Existem dois tipos de ponte de hidrogênio: intermolecular e intramolecular. A primeira envolve duas ou mais moléculas do mesmo composto (autoassociação) ou de compostos diferentes e a segunda um hidrogênio e um grupo básico da mesma molécula. Os valores de entalpia para pontes de hidrogênio intermoleculares são maiores do que os para as intramoleculares, indicando que estas últimas são mais fracas. A força da ponte de hidrogênio depende da acidez do doador, da basicidade do aceptor e da linearidade da ligação, e, no caso de pontes de hidro-

gênio intramoleculares, também do arranjo espacial.

1.2. Auto-Associação

Acreditou-se, por muito tempo, que as pontes de hidrogênio entre elementos do segundo período ou entre elementos do primeiro e segundo período da tabela periódica não existiam. Foi enfatizado que ao se passar de OH para SH ou de HF para HCl a habilidade aceptora de elétrons do hidrogênio praticamente desaparece¹⁶. As investigações iniciais de auto-associação em tiois através de diversas medidas físico-químicas, entre elas também espectroscópicas, não foram suficientemente convincentes sobre a sua existência⁵⁰.

Os primeiros estudos espectroscópicos conclusivos sobre a auto-associação em tiois foram os de Josiene col.²⁴ que, em 1957, estudaram a vibração de estiramento de SH do benzenotiol, em fase gasosa, no líquido e em solução de tetracloreto de carbono. Na fase gasosa os autores observaram a existência de uma banda larga, pouco intensa e sem estrutura definida, com um máximo de absorção em 2592 cm^{-1} . Uma banda na mesma frequência (2591 cm^{-1}), porém mais intensa, foi obtida quando as medidas foram efetuadas em solução diluída, em tetracloreto de carbono. Entretanto, em soluções mais concentradas, houve o aparecimento de um ombro em 2577 cm^{-1} , que, com o aumento da concentração, deslocava-se para frequências mais baixas, até atingir o valor de 2569 cm^{-1} no líquido puro. Josiene col. atribuíram a banda em 2569 cm^{-1} ao polímero.

Ainda neste ano, os mesmos pesquisadores²³, elaboraram um estudo da variação da frequência de estiramento de

SH de benzenotiois substituídos por tais grupos como cloro (o-, m-, p-), bromo (o-, m- e p-) e iodo (p-), em tetracloreto de carbono, em função da concentração. Os autores verificaram, em alta diluição, a existência de uma banda em aproximadamente 2590 cm^{-1} , que foi atribuída a SH livre, observando que esta se alargava e deslocava para frequências menores com o aumento da concentração. Para os p-halogeno-benzenotiois, passando-se da solução para o composto sólido, o deslocamento da banda foi de 25 cm^{-1} , indicando a formação de um polímero. Entretanto, em o- e m-halogeno-benzenotiois, Josien e col. observaram um deslocamento de aproximadamente 15 cm^{-1} , passando-se da solução para o líquido puro, concluindo assim a existência de um dímero.

Estudando a variação de estiramento de SH do benzenotiol, em soluções de tetracloreto de carbono, de diferentes concentrações, Spurr e Byer⁴², em 1958, calcularam as intensidades integradas das bandas de absorção, verificando que estes valores aumentaram com o aumento da concentração. Os autores determinaram no caso do benzenotiol estudado, por um método gráfico, as intensidades integradas para as formas monomérica e dimérica, assim como as constantes de equilíbrio dímero-monômero.

Em 1962, Rao e col.³⁹ elaboraram um estudo comparativo de auto-associação em benzenotiol, fenol e anilina, em dependência da concentração, em tetracloreto de carbono, pelo método de ressonância magnética nuclear. Os autores observaram uma modificação considerável do deslocamento químico dos prótons de OH do fenol e menos acentuada dos de NH da anilina. Entretanto, no caso do benzenotiol praticamente não houve uma mo-

dificação no deslocamento químico de SH com a variação da concentração. Com base nestes dados experimentais os pesquisadores concluíram que o benzenotiol, ao contrário do fenol e da anilina, se associa por pontes de hidrogênio fracas, e sugeriram a existência de um equilíbrio monômero-dímero em todas as concentrações por eles estudadas.

David e Hallam⁸, em 1965, estudaram as variações de frequência das bandas de estiramento de SH do benzenotiol e de seus derivados, contendo tais grupos como cloro (p-, m-e o,p-), metila (p-), nitro (p-), amino (o-), com a diluição em tetracloreto de carbono. Os autores verificaram que, com exceção de o,p-diclorobenzenotiol os benzenotiois estudados apresentam, em soluções concentradas, uma banda de absorção em frequência mais baixa do que a observada em soluções mais diluídas. David e Hallam concluíram que estes compostos, em soluções de concentração acima de $0,1 \text{ moles} \times \ell^{-1}$ se auto-associam, sugerindo as estruturas A, B, C e D (esquema 1) para a associação do benzenotiol.

Esquema 1

Contemporaneamente, Cole e col.⁷ estudaram a vibração de estriamento de SH de benzenotiol no vapor, no líquido e em vários solventes. A banda em 2569 cm^{-1} , observada no líquido, foi atribuída ao benzeno tiol polímero. As bandas em 2585 cm^{-1} e 2572 cm^{-1} , em tetracloreto de carbono, foram atribuídas ao monômero e ao dímero respectivamente. Cole e col. sugeriram que a presença de uma banda, na região de 2572 cm^{-1} , extremamente larga, em tetracloroetileno, 1,2,2-tricloroetano, ciclohexano e sulfeto de carbono, seria devida às absorções do benzenotiol monômero e dímero.

Marcus e Miller²⁷, em 1966, elaboraram um estudo do deslocamento químico do próton de SH do benzenotiol em função da concentração, em soluções de tetracloreto de carbono e clorobenzeno. No caso do clorobenzeno os resultados indicaram a existência de um equilíbrio do tipo monômero-dímero. Embora as medidas em tetracloreto de carbono indicassem a existência de um equilíbrio monômero-tetrâmero, de acordo com os autores, estas não eram conclusivas devido à variação da anisotropia do meio.

Alencastro e Sandorfy³, em 1972, estudaram a variação de frequência de estriamento de SH de uma solução de benzenotiol, em mistura de dois solventes (1:1) Freon 11 ($\text{C Cl}_3\text{F}$) e Freon 114 B₂ ($\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$) em função da temperatura. Os autores verificaram a existência de uma banda de SH livre em 2590 cm^{-1} , que se mostrou independente da temperatura, e, de uma outra banda em frequências menores, observada somente a baixas temperaturas, que foi atribuída ao SH associado. Esta última banda se distanciava cada vez mais da primeira e aumentava de

intensidade $\tilde{\nu}$ medida que se diminuía progressivamente a temperatura, atingindo o valor de 2566 cm^{-1} a -176°C . O fato desta última banda ser assimétrica e de aparecer $\tilde{\nu}$ mesma temperatura uma terceira banda de absorção em 2525 cm^{-1} , indicou aos autores a existência de várias espécies de associação. A comparação dos dados obtidos para o benzenotiol com os de tiois alifáticos e 2-toluenotiol, levaram os autores $\tilde{\nu}$ conclusão de que a banda em 2566 cm^{-1} era devida a uma associação S-H... π e a em 2525 cm^{-1} a uma associação do tipo SH...S.

1.3. Pontes de Hidrogênio Intermoleculares em Presença de Aceptores de Protons

Gordy e Stanford¹⁶, em 1940, foram os primeiros a verificar, por um método espectroscópico, a saber o de infravermelho, e pelo emprego de aceptores de protons, a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares em tiois aromáticos. Os autores estudaram a associação (1:1) do benzenotiol com éter isopropílico, N-etil-o-toluidina, anilina, piridina e α -picolina. Gordy e Stanford puderam observar, que no caso de misturas de benzenotiol com N-etil-o-toluidina e anilina, a banda de estiramento SH não foi afetada. Entretanto, no caso de outros aceptores de protons, os autores verificaram um deslocamento da banda de SH do benzenotiol para frequências menores que era de aproximadamente 114 cm^{-1} para o sistema benzenotiol-piridina, α -picolina ou dibenzilamina e de apenas 19 cm^{-1} para o de benzenotiol-éter isopropílico. Estes deslocamentos indicaram a existência de uma ponte de hidrogênio intermolecular que seria mais forte com os três primeiros solventes e mais fraca com o últi-

mo.

Em 1956, Wagner e Becker⁴⁷ verificaram que os espectros de misturas equimolares de benzenotiol e de sulfóxidos apresentavam um deslocamento da banda de estiramento de SH para frequências menores, que ainda persistia em soluções concentradas em tetracloreto de carbono. Entretanto, em soluções diluídas, no mesmo solvente, além desta banda houve o aparecimento de uma outra em frequência mais alta. Em vista destes fatos, Wagner e Becker concluíram que tanto em solução concentrada de tetracloreto de carbono como na ausência deste solvente, havia a existência de uma ponte de hidrogênio entre benzenotiol e sulfóxidos do tipo $-S-H \cdots \cdots O=S<$ e que a banda em frequência mais alta, que aparecia ao se diluir a solução era devida ao benzenotiol não associado. Os autores estudaram também a variação de intensidade destas duas bandas com a concentração em tetracloreto de carbono, verificando que, com a diminuição da concentração de sulfóxido em relação a do benzenotiol, ocorria redução da intensidade da banda associada em favor da banda livre. Os pesquisadores concluíram que havia um equilíbrio do benzenotiol livre e o associado ao sulfóxido.

A presença, em frequências menores, da banda de SH do benzenotiol associado intermolecularmente, em ausência de solvente ou em solução concentrada de tetracloreto de carbono e o aparecimento da banda livre em frequências maiores, em soluções diluídas, foram também observadas por Josten e col.²⁴, em 1957, nas misturas de benzenotiol com brometo de butila, benzeno, iodeto de etila, mesitileno ou éter isopropílico.

Mathur e col.²⁸, em 1963, investigaram pelo em-

prêgo de ressonância magnética nuclear, a existência de pontes de hidrogênio entre o proton de SH do benzeno tiol e dimetilformamida, piridina, N-metil-pirazol, tributílfosfato ou benzeno, em tetracloreto de carbono. Os autores, correlacionando os deslocamentos químicos do proton de SH com a concentração do acceptor de proton, determinaram as constantes de associação dos complexos formados. Através do estudo da variação dos valores destas constantes com a temperatura, os pesquisadores puderam determinar as entalpias das pontes de hidrogênio. Estas mostraram-se inferiores aos valores de entalpia da literatura para o fenol associado às mesmas bases.

Um ano mais tarde, Mathur e col.²⁹ determinaram, pelo mesmo método, a constante de associação e a variação de entalpia do complexo formado entre benzenotiol e N-metilacetamida, verificando que esta associação é mais fraca do que a entre benzenotiol e dimetilformamida anteriormente estudada.

Contemporaneamente, David e Hallam⁸ mediram o deslocamento de frequência de estiramento de SH do benzenotiol e de benzenotiois substituídos por tais grupos como metoxila (p-), metila (p-), cloro (p- e o,p-), nitro (p-) e hidroxila (o-) em diversos solventes, tais como clorofórmio, benzeno, acetonitrila, dioxano e éter n-butílico. Os deslocamentos de frequência de SH para cada benzenotiol substituído foram correlacionados com os obtidos nos mesmos solventes para o pirrol. Os coeficientes angulares das retas obtidas foram considerados como representativos dos poderes doadores de proton dos respectivos benzenotiois. Estes coeficientes correlacionam-se linear

mente com os dados de pK_a e com os parâmetros indutivos e de ressonância, indicando que os deslocamentos de frequência dependem da acidez do doador de proton e da basicidade do solvente.

Cole e col.⁷, em 1965, ao efetuarem o estudo da vibração de estiramento de SH do benzenotiol em vários solventes (v. pág. 7), verificaram que, em tais solventes como clorofórmio, 1,2-dibromoetano, acetonitrila, acetona, eter etílico e dioxano, havia uma diminuição de frequência e um aumento de intensidade das bandas de SH em relação aquela em tetracloreto de carbono, atribuída ao monômero. Os autores sugeriram a existência de uma interação soluto-solvente, que, em solventes de alta polaridade, como por exemplo dioxano, seria do tipo ponte de hidrogênio intermolecular.

Murthy e col.³⁴, em 1966, estudaram uma série de sistemas de acetona e diversos doadores de protons entre os quais o benzenotiol, em tetracloreto de carbono, pela ressonância magnética nuclear. Os autores sugeriram que os deslocamentos químicos dos protons dos doadores representam a magnitude da força da ponte de hidrogênio. Os dados obtidos por Murthy e col. parecem indicar que a associação da acetona com benzenotiol é mais fraca do que com os álcoois, mas ligeiramente mais forte do que com o clorofórmio.

Hirota e Hoshi¹⁸, em 1969, mediram os deslocamentos químicos do proton de SH em benzenotiois substituídos por tais grupos como metila (o- e p-), metoxila (o- e p-) e dimetoxila (2,6-), em vários solventes. Os pesquisadores verificaram que os deslocamentos químicos do proton de SH, para a maioria dos solventes, exceto aquele contendo anel aromático, se correlacio-

navam com o aumento de frequência de estiramento de OH do metanol nos solventes correspondentes, em relação ao em tetracloreto de carbono. Hirota e Hoshi concluíram que, semelhantemente ao metanol, os tiois estudados se associavam aos solventes por pontes de hidrogênio intermoleculares. A falta de correlação no caso de solventes aromáticos foi atribuída ao efeito anisotrópico do anel aromático sobre o próton de SH, decorrente da existência de uma associação entre benzenotiol e o solvente S-H... π .

Contemporaneamente, Progorelyi e Gragerov³⁸ determinaram por ressonância magnética nuclear, as associações intermoleculares entre a acetona e vários tiois aromáticos, tais como 2-tetrahidronaftalenotiol, benzenotiol e benzenotiois substituídos por grupos metila (p- e 2,5-), cloro (p-, 3,4- e 2,5-) e nitro (p-). Os autores mediram o deslocamento químico do próton SH nos complexos formados, variando a temperatura, inicialmente em alta concentração de acetona e, posteriormente, diminuindo a mesma. Pela comparação dos resultados obtidos a cada temperatura, os pesquisadores determinaram a constante de associação e, pela variação desta com a temperatura, os valores de entalpia e entropia dos complexos formados. Gragerov e Progorelyi observaram que numa série de benzenotiois substituídos em posição meta e para existe uma correlação entre o σ de Hammett e os logaritmos das constantes de associação ou variações de entalpia, verificando que as constantes de associação de complexos intermoleculares aumentam com o aumento de acidez do benzenotiol.

O método de Gragerov e Progorelyi foi posteriormente criticado por Hu e col.²⁰. Estes autores afirmaram que os deslocamentos químicos dos prótons de SH dos complexos formados

não devem ser medidos em soluções concentradas de acetona, mas extrapolados de uma série de medidas, para diluição infinita deste acceptor.

1.4. Pontes de Hidrogênio Intramoleculares

1.4.1. Introdução^{33,36,44,46}

As pontes de hidrogênio intramoleculares ocorrem, geralmente, com a formação de anéis de cinco, seis ou sete membros e, por este motivo, foram originalmente chamadas de quelatos. Para que haja a formação de um quelato a distância entre o hidrogênio do grupo doador e do grupo acceptor deve ser de $1,4\text{\AA}$ a $3,4\text{\AA}$ e a orientação angular do sítio acceptor não pode desviar muito do eixo da ligação do grupo A-H. É necessário frizar que estas exigências espaciais fazem com que os dois grupos funcionais, ligados por uma ponte de hidrogênio intramolecular sejam localizados em determinadas posições relativas. Geralmente eles se encontram, no caso de tiois alifáticos em α ou β e no de aromático em orto ou peri. As posições diequatoriais ou equatorial-axial são favorecidas sobre a diaxial e a cis sobre a trans. Esta restrição espacial para a formação de ponte de hidrogênio intramolecular tem grande importância em estudos conformacionais. Assim, a existência de um quadro constitue uma evidência da posição dos grupos envolvidos.

É necessário frizar que os compostos que formam pontes de hidrogênio intramoleculares não apresentam qualquer desvio nas propriedades físicas em relação aos compostos de estrutura correlacionada em que há ausência destas pontes. Este

fato os distingue dos compostos que formam pontes de hidrogênio intermoleculares, os quais apresentam pressão de vapor menor e peso molecular, pontos de ebulição e de fusão, condutividade térmica e acústica maiores do que se não fossem associados. A causa desta diferença é que no segundo caso existe a formação de um complexo de associação molecular.

Um outro fator importante de distinção entre os dois tipos de ponte de hidrogênio é o momento dipolar. Enquanto que os compostos que se associam intermolecularmente apresentam momento dipolar elevado, no caso do quelato, se bem que aumenta a polaridade da ligação A-H, a direção do dipolo é afetada e, portanto, o momento dipolar pode tanto aumentar como diminuir.

O aumento de polaridade da ligação A-H, que ocorre tanto no caso da associação intramolecular como intermolecular, é responsável pela diminuição de frequência e aumento de intensidade integrada da banda de absorção de estiramento do mesmo grupo. Este último resulta em um aumento de intensidade e largura de meia banda. Foi observado⁴² que no caso de pontes de hidrogênio intramoleculares, envolvendo o grupo hidroxila, é possível somente uma avaliação aproximada mas não exata, de concentrações relativas de espécies associadas e não associadas meramente do quociente de absortividade molares ou intensidades integradas das bandas do grupo hidroxila associado e livre. No entanto, os valores de deslocamento de frequência observados estão relacionados efetivamente com a força da ponte formada. Quanto à banda de deformação de A-H associado, esta é de frequência e intensidade maiores do que a não associada, em

bora o efeito seja menor do que o na banda de estiramento. As frequências e intensidades das vibrações de estiramento do grupo A-H associado intermolecularmente são dependentes de temperatura, da natureza do solvente e da concentração, enquanto que as do grupo A-H associado intramolecularmente são pouco sensíveis a estes fatores. Esta é a principal característica que permite distinguir as pontes intramoleculares das intermoleculares.

As frequências vibracionais do grupo aceptor de protons, tanto na associação intra como intermolecular, são também afetadas pela formação de pontes de hidrogênio, porém esta alteração é de menor magnitude do que no vibrador A-H. No caso do grupo aceptor ser o grupo carbonila, a formação de ponte de hidrogênio diminui a sua constante de força o que causa uma diminuição de frequência, com pequenas alterações na intensidade.

Uma outra técnica amplamente utilizada na detecção de pontes de hidrogênio, é a ressonância magnética nuclear, que tem sido de valor no caso de pontes intramoleculares fracas. A posição da ressonância magnética de um proton é determinada por uma série de fatores, tais como susceptibilidade magnética do meio (solvente) e efeitos indutivos e anisotrópicos dos grupos próximos. Portanto, a vizinhança de um proton afeta a sua densidade eletrônica ou seja a blindagem, determinando, assim, o seu deslocamento químico. A formação da ponte de hidrogênio A-H...B também modifica a densidade eletrônica do hidrogênio, causando um deslocamento adicional na posição do sinal do proton. Este deslocamento ocorre normalmente para campo

mais baixo, salvo o caso do grupo B ser aromático, quando o efeito anisotrópico produz um deslocamento para campo mais alto. Enquanto que os deslocamentos químicos de compostos que formam pontes de hidrogênio intramoleculares são pouco dependentes da temperatura e da concentração, os de compostos que apresentam associação intermoleculares são bastante sensíveis a estes fatores.

1.4.2. Benzenotiois

Josien e col.²⁴, ao investigarem a existência de pontes de hidrogênio, efetuaram um estudo comparativo da vibração de estiramento de SH em benzenotiois, o-, m- e p-halogeno substituídos (v. pág. 4). Os autores verificaram que no caso de o-halogeno-benzenotiois, além da absorção em aproximadamente 2590 cm^{-1} , devida a SH livre, havia a existência de uma segunda banda de menor intensidade. Esta banda, que se situava em 2552 cm^{-1} no caso do o-cloro-derivado e em 2545 cm^{-1} , no de o-bromo-derivado, persistiu mesmo em soluções muito diluídas, Josien e col. atribuíram esta segunda banda à forma cis destes compostos, sem entretanto excluir a possibilidade desta ser uma banda de combinação.

Em 1965, David e Hallam⁷, ao medirem as frequências de estiramento de SH de diversos benzenotiois em diversos solventes (v. pág. 6), relataram a existência de pontes de hidrogênio intramoleculares em o-amino e o-hidroxibenzenotiol. No caso de o-hidroxibenzenotiol foram observados, em soluções diluídas de solvente de baixa polaridade, dois máximos de ab

sorção, tanto na região de estiramento OH (3606 cm^{-1} e 3463 cm^{-1}) como na de SH (2595 cm^{-1} e 2547 cm^{-1}), os quais foram a tribuídas aos grupos OH e SH livres e associados, respectivamente. Em solventes de alta polaridade, enquanto a banda de SH livre se deslocou apenas ligeiramente para frequências menores e a banda de SH associado desapareceu, as duas bandas de OH se fundiram, alargaram e deslocaram para frequências mais baixas. David e Hallam concluíram que, em solventes pouco polares, havia um equilíbrio entre três formas, a saber: duas associadas (A) e (C) e uma com grupos SH e OH livres (B) (esquema 2). Em solventes de alta polaridade, as pontes de hidrogênio intramoleculares seriam rompidas e o grupo OH de preferência a SH se associaria com o solvente. De acordo com os autores, esta associação produziria um impedimento estérico para a formação da ligação SH...O intramolecular, o que explicaria o desaparecimento da banda SH associada.

Esquema 2

No caso do o-aminobenzenotiol, a observação de um máximo de absorção em 2547 cm^{-1} acompanhado de um ombro em frequência mais alta, em soluções diluídas de tetracloreto de carbono e outros solventes de baixa polaridade sugeriu aos au-

tores a presença de SH livre e associado intramolecularmente. O deslocamento da banda de SH associado para frequências mais baixas em presença de solventes fortemente polares, foi atribuído pelos autores ao rompimento da associação intramolecular.

Em 1969, Hirota e Hoshi¹⁸ efetuaram as medidas de ressonância magnética nuclear e de infravermelho de benzenotiois substituídos por grupos metoxila e metila (v. pág. 11) em diversos solventes. Os autores notaram que, em tetracloreto de carbono, os sinais do proton de SH do o-metoxibenzenotiol e 2,6-dimetoxibenzenotiol são localizados em campo mais baixo do que o do p-metoxi-derivado e que os valores (1) correspondentes aos mesmos aumentam na ordem: p-metoxibenzenotiol < o-metoxibenzenotiol < 2,6-dimetoxibenzenotiol. Uma outra diferença entre o o-metoxibenzenotiol e 2,6-dimetoxibenzenotiol e os demais compostos estudados consiste na influência do solvente. Assim, no o-metoxibenzenotiol o sinal do proton de SH é menos sujeito à influência do solvente do que os benzenotiois o- e p-metil e p-metoxi-substituídos. No caso de 2,6-dimetoxibenzenotiol o sinal de SH mostrou-se, com exceção de em alguns solventes básicos, independente da natureza do solvente. Para explicar estes fatos experimentais os pesquisadores sugeriram que no caso do o-metoxibenzenotiol haveria a existência de um equilíbrio entre as formas cis (A) e trans (B) das quais a cis seria mais estável do que a trans (esquema 3). No caso do 2,6-dimetoxibenzenotiol para a maioria dos solventes estudados duas formas planas (D) e (E) em equilíbrio (esquema 3), ambas associadas por ponte intramolecular foram sugeridas. Entretanto-

to, em solventes fortemente básicos, como por exemplo dimetilsulfóxido, estas seriam rompidas, devido a formação da ponte intermolecular com o solvente onde a forma não plana (F) estaria presente (esquema 3).

Os autores verificaram também que as bandas de estiramento de SH do o-metoxibenzenotiol e 2,6-dimetoxibenzenotiol, em vários solventes, eram mais intensas do que no p-metilbenzenotiol, fato este que confirmou a existência da ponte intramolecular nos dois primeiros compostos.

Contemporaneamente, Ginzburg e Loginova¹⁷ estudaram a vibração de estiramento de SH e CO do ácido o-mercaptopbenzôico com a concentração, em tetracloreto de carbono. Os autores verificaram que em solução diluída havia na região de estiramento de CO a presença de três bandas. Enquanto que a banda de menor frequência foi atribuída ao dímero, as de frequências maiores foram consideradas como provenientes de duas estruturas em equilíbrio, com SH livre (A) e com SH associado intra

molecularmente (B) (esquema 5). Gizburg e Loginova notaram que com o aumento de concentração, a banda atribuída ao dímero se intensificava à custa de duas outras bandas que gradativamente diminuam de intensidade. Este fato indicou aos pesquisadores que, em soluções concentradas, dava-se o rompimento da ponte intramolecular devido a formação da intermolecular.

Esquema 5

A indicação da existência de dois equilíbrios dímero-monômero não associado e monômero não associado - monômero associado intramolecularmente foi também obtida pelos autores do estudo na região de estiramento de SH. No caso do segundo equilíbrio (esquema 5), foi determinado o valor de entalpia, através do estudo da influência de temperatura sobre os quocientes de intensidade das bandas de carbonila correspondentes às formas (A) e (B). É digno de nota, que o valor obtido ($0,9 \pm 0,3$ Kcal/mol) mostrou-se inferior ao relatado na literatura para o ácido o-hidroxibenzóico.

Em 1971, Mori e col.³² efetuaram com estudo das frequências de estiramento de SH em benzenotiol, o-metilbenzenotiol, eter o-mercaptobenzilmetílico, ácidos o- e p-mercaptobenzóicos e esteres etílicos correspondentes, em soluções di-

luídas de tetracloreto de carbono. Os autores verificaram que os benzenotiois que não tem condições de formar pontes de hidrogênio intramoleculares, apresentam uma banda de absorção de SH livre, de baixa intensidade, em 2585 cm^{-1} . Se bem que o eter o-mercaptobenzilmetílico mostre igualmente uma única banda na região de estiramento de SH, esta encontra-se em frequência mais baixa (2560 cm^{-1}) e é de maior intensidade da que as de SH livre. Esta banda foi atribuída pelos autores a SH associado por uma ponte intramolecular (I).

(I)

No caso do ácido o-mercaptobenzóico e ester etílico correspondente os pesquisadores verificaram a existência de um máximo de absorção e uma inflexão, no ácido em 2523 cm^{-1} e 2550 cm^{-1} respectivamente, e no ester em 2530 cm^{-1} e 2558 cm^{-1} , respectivamente. Mori e col. atribuíram a presença das duas absorções ao fato de SH poder se ligar intramolecularmente seja ao grupo carbonila, seja ao hidroxila ou etoxila do ácido ou ester respectivamente. Esta proposição foi confirmada pelo estudo da vibração de estiramento de CO, em tetracloreto de carbono e acetonitrila, em que duas bandas de carbonila foram registradas, tanto para o ácido o-mercaptobenzóico como para o ester correspondente. Mori e col. atribuíram a banda de maior frequência ao grupo CO livre e a de menor frequência a este grupo associado intramolecularmente.

Uma grande série de benzenotiois o-substituídos, incluindo o ester do ácido o-mercaptobenzóico, foram estudados por Kobayoshi e col.²⁵, em 1972, em comparação com alguns benzenotiois p-substituídos. Os resultados de medidas no infravermelho e ressonância magnética nuclear destes compostos, em tetracloreto de carbono e clorofórmio, obtidos pelos autores, acham-se indicados na tabela I. Kobayashi e col. confirmaram para o caso do ester do ácido o-mercaptobenzóico (XII), o deslocamento da banda de SH para frequência menor relatado por outros autores (v. pág. 18), tendo observado, além disso, a existência de um ombro em frequência maior, o qual atribuíram a SH livre. No caso de outros benzenotiois substituídos em posição orto por grupos básicos (V) a (XI), se bem que os autores não notassem diminuição significativa de frequência da banda de SH, consideraram o aumento de sua intensidade como uma indicação da sua associação intramolecular. Porém, a prova decisiva para a existência de pontes de hidrogênio nestes benzenotiois foi fornecida pelas medidas de deslocamento químico de SH, em tetracloreto de carbono e clorofórmio. Os autores constataram que os sinais dos protons de SH nos compostos que não tem possibilidade de formar ponte de hidrogênio intramolecular (II a IV) aparecem em campo mais alto do que os daqueles em que tal associação é possível. Kobayashi e col., correlacionando os valores de deslocamento químico do proton SH dos tiois estudados (II a XII) com os logarítmos das intensidades integradas da banda de estiramento de SH dos compostos correspondentes, obtiveram uma relação linear, embora não considerassem efeitos anisotrópicos magnéticos. Estes resultados, apoiados pelos dados de medidas de momentos di-

polares, permitiram aos autores concluir a existência de pontes de hidrogênio intramoleculares do tipo $S-H...X$, em alguns benzenotiois o-substituídos (V) a (XII), formando quelatos de cinco ou seis átomos. As diferenças nas forças destas pontes poderiam ser, de acordo com os autores, compreendidas através das considerações dos efeitos eletrônicos e estereoquímicos envolvidos. Três fatores principais que determinam a força da ponte de hidrogênio intramolecular foram apresentados. Estes seriam: 1) os tipos de grupos doadores e aceptores de prótons; 2) a linearidade da ponte de hidrogênio; 3) a distância entre os átomos doador e aceptor. Na base dos cálculos das distâncias $H...X$ e dos ângulos $S-H...X$, assumindo-se a conformação S-cis para os benzenotiois estudados os autores sugeriram que a força da ponte de hidrogênio intramolecular em tiois aromáticos o-substituídos é, principalmente, determinada, pela sua linearidade e proximidade dos átomos doadores e aceptores. Assim, o fator estereoquímico teria maior importância do que os tipos de grupos doadores e aceptores. De acordo com os autores, os quelatos de anéis hexagonais seriam mais estáveis do que os pentagonais, uma vez que nos primeiros a distância entre os átomos seria menor. Por esta razão o ester o-mercaptobenzóico forneceria pontes de hidrogênio mais fortes do que os o-metoxi e o-halogenobenzenotiois. O fato de o-nitrobenzenotiol, que pode formar na associação um anel de seis membros, fornecer ponte de hidrogênio mais fraca, foi considerado como decorrente das forças repulsivas entre os átomos próximos demais que causariam um desvio de coplanaridade.

TABELA I

Medidas no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Benzenotíóis Substituídos

Nº	Grupos Substituintes	Banda de Estiramento			Banda de Estiramento			Deslocamento Químico	
		CCl ₄			HCCl ₃			CCl ₄	HCCl ₃
		ν_{SH} cm ⁻¹	ϵ lxcml ⁻¹ xmol ⁻¹	A 10^2 lxcml ⁻² xmol ⁻¹	ν_{SH} cm ⁻¹	ϵ lxcml ⁻¹ xmol ⁻¹	A 10^2 lxcml ⁻¹ xmol ⁻¹	δ_{SH} ppm	δ_{SH} ppm
II	p-CH ₃	2588	3,2	2,58	2586	6,9	5,23	3,17	3,36
III	p-CH ₃ O	2583	3,4	3,44	-	-	-	3,14	3,33
IV	o-CH ₃	2582	2,1	2,13	-	-	-	3,06	3,23
V	o-Cl	2587	14,2	6,76	2586	17,9	9,07	3,82	3,90
VI	2-Br-4CH ₃	2579	17,1	7,99	2584	16,4	10,7	3,80	3,92
VII	o-I	2560	14,4	6,74	2558	12,2	7,51	4,02	-
VIII	o-CH ₃ O	2593	18,9	10,3	2592	17,3	12,5	3,66	3,79
IX	o-NO ₂	2598	27,4	15,9	2601	8,60	7,59	4,05	-
X	2,6-Br ₂ -4-CH ₃	2572	36,0	13,0	2569	32,4	15,9	4,77	4,72
XI	2,6-(CH ₃ O) ₂	2595	24,5	13,8	2592	28,4	16,5	3,75	4,00
XII	o-COOCH ₃	2534	33,3	65,1	2546	15,9	49,5	5,26	4,75

CAPÍTULO 2

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

2.1. Introdução

No capítulo anterior ficou patente que a formação de pontes intramoleculares em benzenotiois depende da coplanaridade dos grupos envolvidos (v. pág. 22). Se bem que a existência de pontes de hidrogênio relativamente fortes foi relatada para o caso do ácido o-mercaptobenzóico e ésteres correspondentes, que podem formar quelatos de seis átomos (v. pág. 19, 21 e 22), mostrou-se evidente que tal coplanaridade pode ser comprometida pelas repulsões eletrônicas (v. pág. 23). Um outro fator que não pode ser desprezado é o de impedimento estêrico. Um estudo recente da barreira rotacional ao redor da ligação C-N em N,N-dimetilbenzamidás o-substituídas¹⁹ demonstrou que, apesar da existência de coplanaridade entre o anel benzênico e o grupo carbonila, em o-hidroxi-derivado, interferências estêricas para tal coplanaridade podem ocorrer, quando este grupo é substituído por grupos mais volumosos.

Em vista destes fatores a elucidação da existência de pontes de hidrogênio entre o grupo mercapto e N,N-dimetilamino, em posição orto no anel benzênico, nos parecia de interesse. Os métodos por nós empregados nesta investigação^{49,51} foram semelhantes aos utilizados anteriormente, no nosso laboratório, no estudo de ésteres dos ácidos α -mercapto-carbonílicos alifáticos⁴⁸. Estes métodos podem ser definidos como dire-

to e indireto. Procurou-se estudar as características espectrais, no infravermelho e ressonância magnética nuclear, dos grupos envolvidos, doador e aceptor, em posições vizinhas, em comparação com as dos mesmos grupos em tais posições em que, embora não houvesse possibilidade de associação intramolecular, os efeitos eletrônicos na molécula permanecessem praticamente os mesmos. Este era o método direto. O estudo da influência do solvente sobre estas características espectrais, pode ser considerado como método indireto.

2.2. Características Espectrais dos Grupos SH e CO em o-mercpto-N,N-dimetilbenzamida e Compostos Relacionados

Nas medidas efetuadas, pelo emprego de espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear, foram por nós empregados, além do o-mercpto-N,N-dimetilbenzamida (XIII), os seguintes compostos de referência: o-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIV), p-mercpto-N,N-dimetilbenzamida (XV), p-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XVI), benzenotiol (XVII) e N,N-dimetilbenzamida (XVIII) (tabela 2 e 4, págs. 28a e 30a).

2.2.1. Observações de estiramento de SH

Os espectros no infravermelho foram medidos em soluções bem diluídas de tetracloreto de carbono (v. 3.2.2.2., pág. 45) com a finalidade de tornar pouco provável a possibilidade de ocorrência de auto-associação (v. pág. 4 a 8). A tabela 2 apresenta os valores de frequências, intensidades e largu

ras da meia banda de absorções na região de estiramento de SH, obtidos para os compostos (XIII) - (XVII) (v. 3.2.4., pág. 46, Exp. 1 a 3, págs. 53 a 55). A inspeção destes dados indica que o benzenotiol (XVII) apresenta um máximo em 2589 cm^{-1} , que concorda com o da literatura atribuído ao SH não associado (v. págs. 8 e 21). A p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV), composto ainda não descrito na literatura, mostra um máximo em frequência semelhante (2588 cm^{-1}) o que permite a mesma atribuição a este. Tal atribuição é comprovada pela comparação do espectro deste composto (XV) com o do composto correspondente S-metilado (XVI), no qual este máximo é ausente. Entretanto, pode-se ver que a o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) apresenta um máximo de absorção deslocado para frequência mais baixa (2561 cm^{-1}). O seu desaparecimento no composto correspondente metilado (XIV) indica que trata-se de absorção de estiramento de SH. Dados as condições experimentais empregadas o deslocamento para frequências menores da banda de estiramento do mercapto grupo, ao se passar do p-mercapto (XV) ao orto-mercapto derivado (XIII) torna pouco provável a existência da auto-associação, sugerindo a presença de ponte de hidrogênio intramolecular neste composto. Concorda com esta atribuição os sensíveis aumentos da intensidade (ϵ) e da largura da meia banda ($\Delta\nu_{1/2}$), que se nota na absorção correspondente ao (XIII) em comparação com a de (XV), aumentos estes considerado como indicativos da associação intramolecular (v. pág. 22).

Verifica-se na mesma tabela que todas as mercapto-N,N-dimetilbenzamidas investigadas (XIII-XVI), apresentam, além do máximo, uma absorção em frequência menor (2540 cm^{-1}).

O fato desta ser presente também nos compostos S-metilados, afasta por completo a possibilidade de se tratar de uma absorção do mercapto grupo. É razoável atribuí-la ao primeiro harmônico da banda em aproximadamente 1270 cm^{-1} , presente em todos estes compostos, que foi atribuída³⁵ à vibração de estiramento assimétrica de $\text{C-CO-N}(\text{CH}_3)_2$.

Pareceu-nos que o estudo da influência do solvente sobre a absorção de SH nos forneceria maiores esclarecimentos sobre o problema estudado. O solvente por nós escolhido foi o clorofórmio. Achamos que as moléculas deste solvente prótônico deveriam se aproximar do grupo amídico, impedindo no caso de o-mercapto-derivado (XIII), pelo menos em parte, seja por solvatação seja devido à associação, a formação da ponte de hidrogênio intramolecular. Os resultados de medidas efetuadas (v. 3.2.2.1., pág. 45, Exp. 4 a 6, pág. 55 a 57) encontram-se na tabela 3. Estes, comparados com os dados em tetracloreto de carbono (tabela 2), indicam que, enquanto no caso de p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV) e benzenotiol (XVII) não há modificação significativa da frequência do mercapto grupo, ocorre uma completa alteração na região de absorção de SH. A banda em 2561 cm^{-1} , presente em tetracloreto de carbono, desaparece, surgindo uma outra em 2571 cm^{-1} , acompanhada de uma inflexão em 2584 cm^{-1} . Isso indica, claramente, que a absorção do mercapto grupo em orto-derivado (XIII) é do tipo diferente do que a em p-derivado (XV) e benzenotiol (XVII). A ocorrência no (XIII) de uma inflexão em frequência mais alta, que corresponde ao mercapto grupo não associado, sugere que as moléculas do clorofórmio destroem, parcialmente, a associação intramolecu-

lar existente em tetracloreto de carbono. A presença no orto-derivado (XIII) da banda em 2571 cm^{-1} , em frequência mais alta do que a em tetracloreto de carbono para o mesmo composto (XIII) e mais baixa do que a atribuída ao SH não associado, parece ser indicativa da existência de uma forma (A), em que a associação intramolecular é enfraquecida pela solvatação parcial (Esquema 6). Esta estaria em equilíbrio com a forma em que o mercapto grupo não fosse associado intramolecularmente (B).

A comparação dos valores em clorofórmio com os em tetracloreto de carbono indica que, enquanto no caso de p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV) e de benzenotiol (XVII) ocorre um aumento de intensidade da banda de SH, devido à solvatação em clorofórmio, na o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII), ao contrário, há uma pequena diminuição de intensidade.

Esquema 6

TABELA 2

Frequências, intensidades e larguras da meia banda das absorções na região de estiramento de SH da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida e compostos relacionados, em CCl_4

Nº	Composto	ν_{SH} cm^{-1}	$\nu(\text{infl.})$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	ϵ $\text{l} \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$
XIII	$\text{o-HS-C}_6\text{H}_4\text{-CON(CH}_3)_2$	2561	2541	39	13,8
XIV	$\text{o-H}_3\text{CS-C}_6\text{H}_4\text{-CON(CH}_3)_2$	-	2545	-	-
XV	$\text{p-HS-C}_6\text{H}_4\text{-CON(CH}_3)_2$	2588	2537	20	3,8
XVI	$\text{p-H}_3\text{CS-C}_6\text{H}_4\text{-CON(CH}_3)_2$	-	2545	-	-
XVII	$\text{HS-C}_6\text{H}_5$	2589	-	-	1,8

TABELA 3

Frequências, intensidades e larguras da meia banda da absorção na região de estiramento de SH, na o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida e compostos relacionados, em HCCl_3

Nº	Composto	ν_{SH} cm^{-1}	$\nu(\text{infl.})$ cm^{-1}	ϵ $\text{l} \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$
XIII	$\text{o-HS-C}_6\text{H}_4\text{-CON(CH}_3)_2$	2571 2584 ^a	31	10,4 5,2
XV	$\text{p-HS-C}_6\text{H}_4\text{-CON(CH}_3)_2$	2586	17	8,6
XVII	$\text{HS-C}_6\text{H}_5$	2584	-	4,6

^a inflexão

Em seguida achamos de interesse a investigação da influência de um solvente básico, que pudesse se associar ao mercapto grupo, competindo assim com a associação intramolecular. O dimetilsulfóxido (DMSO), empregado frequentemente em estudos semelhantes^{32,48}, (v. pág. 18) pareceu-nos apropriado para esta finalidade. As medidas foram efetuadas com soluções de benzenotiois (XIII), (XV) e (XVII) em tetracloreto de carbono, contendo 8% de DMSO (v. 3.2.2.2., pág. 45, Exp. 7 a 9, págs. 58 a 59). Os dados obtidos para as o- e p-mercapto-benzamidas (XIII) e (XV) e benzenotiol (XVII) são apresentados na tabela 4. A comparação com os em tetracloreto de carbono (tabela 2), indica que, no caso do p-derivado (XV) e benzenotiol (XVII), em presença de DMSO, além da banda do grupo mercapto não associado, em 2588 cm^{-1} , presente também em tetracloreto de carbono, há o aparecimento de uma segunda banda, em frequências menores, em 2478 cm^{-1} em (XV) e 2493 cm^{-1} em (XVII). Esta pode ser atribuída ao mercapto grupo associado ao DMSO, que no caso do primeiro composto (XV) é de menor frequência devido a sua maior acidez. O espectro do orto-derivado (XIII) contém também duas bandas na região de SH. Enquanto a de maior frequência, em 2558 cm^{-1} , por comparação com a aquela em tetracloreto de carbono (tabela 2) pode ser atribuída ao mercapto grupo associado intramolecularmente, a de menor frequência, em 2486 cm^{-1} , sendo semelhante a do isômero para (XV), deve ser proveniente de SH associado ao DMSO. Entretanto, um fato interessante pode ser notado ao se comparar as frequências das bandas atribuídas ao SH associado ao DMSO (tabela 4) com as das bandas de SH livre, medidas em tetraclo

reto de carbono (tabela 2), para os três compostos estudados (XIII), (XV) e (XVIII). O deslocamento da frequência ($\Delta\nu_{SH}$), no caso do para-derivado (XV) (110 cm^{-1}), é maior do que no orto-derivado (XIII) (75 cm^{-1}). É digno de nota, que este último deslocamento é mesmo menor do que o de benzenotiol (XVII) (96 cm^{-1}), apesar de que o inverso se esperaria da ordem de acidez destes compostos. Estes fatos comprovam a atribuição dada à banda de SH na o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII), em tetracloreto de carbono, como SH associado intramolecularmente (v. pág. 26).

A tabela 4 indica também os dados de absortividade molar (ϵ) (v. 3.2.4., pág. 46), correspondentes às bandas de absorção, em presença de DMSO. Tais dados fornecem uma informação aproximada sobre concentrações relativas de espécies associadas e não associadas presentes (v. pág. 14). Os valores por nós obtidos mostram que, enquanto no para-derivado (XV) e benzenotiol (XVII) há predominância do SH associado ao DMSO, no caso do orto-derivado (XIII) as concentrações das espécies com SH associado internamente e em SH associado ao DMSO são praticamente iguais. Isso indica que o DMSO tem maior facilidade de se associar ao mercapto grupo do para-derivado (XV) do que no orto-derivado (XIII) e sugere a existência de associação intramolecular no último.

2.2.2. Deslocamento químico de SH

O método de ressonância magnética nuclear, apontado na literatura (v. págs. 15 e 22) como mais indicado

TABELA 4

Frequências e Intensidades das Absorções na região de estiramento de SH, em o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida e Compostos Relacionados, em CCl_4/DMSO

Nº	Composto	$\nu_{\text{SH}}(\Delta\nu_{\text{SH}})^a$	ϵ $\text{lxcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$
XIII	o-HS-C ₆ H ₄ -CON(CH ₃) ₂	2558	8,5
		2486 (75)	8,5
XV	p-HS-C ₆ H ₄ -CON(CH ₃) ₂	2588	3,8
		2478 (110)	22,6
XVII	HS-C ₆ H ₅	2588	2,5
		2493 (96)	16,4

^a Deslocamento de frequências em relação a tetracloreto de carbono ($\nu_{\text{SH}}(\text{CCl}_4) - \nu_{\text{SH}}(\text{CCl}_4/\text{DMSO})$) (Tabela 2)

do que o de infravermelho, para a detecção de pontes de hidrogênio fracas foi por nós utilizado na esperança de obter uma confirmação dos resultados obtidos. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram medidos, semelhantemente aos os de infravermelho, em soluções diluídas de tetracloreto de carbono, clorofórmio deuterado e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) (v. 3.3.2.1., pág. 48, e 3.3.2.2., pág. 50). No caso dos dois primeiros solventes os deslocamentos químicos (ν_0) foram determinados pela extrapolação à diluição infinita dos valores de deslocamentos químicos experimentais (ν) (Exp. 10 a 15, págs. 59 a 64). Os dados de (ν_0) para a o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII), p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV) e benzenotiol (XVII) encontram-se na tabela 5. Estes dados demonstram que o sinal do próton de SH do orto-derivado (XIII), em tetracloreto de carbono, aparece em campo mais baixo do que o do para-derivado (XV) e do benzenotiol (XVII), de 34Hz e 39Hz respectivamente. Este fato sugere a presença de SH ligado intramolecularmente.

Ao se passar de tetracloreto de carbono para clorofórmio deuterado, observa-se (tabela 5) que o orto-derivado (XIII) tem um comportamento diferente do isômero para (XV) e do benzenotiol (XVII). Enquanto os sinais de SH de (XV) e (XVII) são deslocados para campo mais baixo, o de (XIII) sofre um deslocamento para campo mais alto. Este fato sugere, no caso de orto-derivado (XIII) a contribuição da forma com SH não associado e comprova a nossa sugestão da existência de um equilíbrio $A \rightleftharpoons B$, em clorofórmio (v. pág. 28)

Os valores de deslocamento químico, obtidos em

tetracloreto de carbono, contendo 8% de DMSO- d_6 (tabela 5) (v. 3.3.2.2., pág. 50, Exp. 16 e 17, pág. 65) indicam que não existe diferença significativa entre orto - e para-derivado (XIII) e (XV). Entretanto, nota-se que o deslocamento do sinal do pr $\dot{o}$ ton, ao se passar de tetracloreto de carbono para DMSO- d_6 ($\Delta\nu_{SH}$) (tabela 5), no orto-derivado (XIII) (18Hz) é menor do que no para-derivado (XV) (57Hz) e mesmo menor do que do benzenotiol (XVII) (40Hz). É digno de nota que esta ordem dos valores de $\Delta\nu_{SH}$ é concordante com as medidas de infravermelho (v. pág. 30), comprovando a presença de associação intramolecular no orto-mercapto-derivado (XIII).

Com a finalidade de se obter uma estimativa quantitativa de diferenças na força de associação com dimetilsulf $\ddot{o}$ xido dos tiois estudados (XIII), (XV) e XVII), achou-se de interesse determinar as constantes de associação ($K_{ass.}$) para os sistemas estudados (complexo 1:1). O método por n $\acute{o}$ s empregado foi o de Mathur e col.²⁷, (v. 3.3.3., pág. 50, 3.4., pág. 51 e Exp. 18 a 20, págs. 66 aa 69), o qual já tinha sido utilizado em trabalhos anteriores do nosso laborat $\ddot{o}$ rio^{14,45(b)}. Como era de se esperar o valor de $K_{ass.}$ para o orto-derivado (XIII) mostrou-se menor do que para o para-derivado (XV). Entretanto, a avaliação dos erros (v. 3.4., pág. 51, Exp. 18 a 20, págs. 66 a 69) indicou que esta diferença não é significativa.

2.2.3. Observação de estiramento de CO

Apesar de que os dados de medidas de estiramento e de deslocamento químico de SH indiquem claramente a exis-

tência da ponte de hidrogênio intramolecular em o-mercapto N,N-dimetilbenzamida elas não nos fornecem nenhuma informação sobre o sítio de uma tal associação, que poderia ser tanto o oxigênio carbonílico como o nitrogênio amídico. Pensou-se que algum esclarecimento para este fato poderia ser obtido do estudo comparativo das medidas de absorção de estiramento do grupo carbonílico em orto-mercapto-derivado (XIII), isômero para correspondente XV e N,N-dimetilbenzamida não substituída (XVIII). Os dados experimentais, obtidos para medidas em soluções diluídas de tetracloreto de carbono e clorofórmio (ν_{CO}) (v.3.2.3., pág. 46, Exp. 21 a 26, págs. 70 a 75) encontram-se na tabela 5. O orto-mercapto-derivado (XIII) apresenta, tanto em tetracloreto de carbono como em clorofórmio, uma única banda simétrica de carbonila. Enquanto em tetracloreto de carbono esta banda é apenas ligeiramente deslocada para frequências menores (3 cm^{-1}), em relação às bandas de para-mercapto-derivado (XV) e N,N-dimetilbenzamida (XVIII), no clorofórmio ela não difere nas três amidas estudadas. Entretanto, os dados de deslocamento de frequência ($\Delta\nu_{CO}$), ao passar de tetracloreto de carbono para o clorofórmio, parecem ser mais significativos. O valor de $\Delta\nu_{CO}$ do orto-derivado (XIII) (15 cm^{-1}) é menor do que os de p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV) (20 cm^{-1}) e N,N-dimetilbenzamida (XVIII) (21 cm^{-1}) o que indica menor influência do solvente no primeiro composto (XIII). É digno de nota que os resultados de $\Delta\nu_{CO}$ concordam com os de $\Delta\nu_{SH}$ (em cm^{-1} e em Hz) (v. págs. 30 e 32), dando, assim, o apoio à sugestão da presença da associação intramolecular em o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII).

TABELA 5

Frequência, intensidade e largura de meia banda do estiramento de C₀, em o-mercaptop dimetilbenzamida e compostos relacionados

Nº	Composto	CCl ₄			HCCl ₃			$\Delta\nu_{SH}^{-1}$ cm ⁻¹
		ν_{C0}^{-1} cm ⁻¹	ϵ lxc ⁻¹ xmol ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}^{-1}$ cm ⁻¹	ν_{C0}^{-1} cm ⁻¹	ϵ lxc ⁻¹ xmol ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}^{-1}$ cm ⁻¹	
(XIII)	o-HS-C ₆ H ₄ -CON(CH ₃) ₂	1641	618	21	1626	627	24	15
(XV)	p-HS-C ₆ H ₄ -CON(CH ₃) ₂	1644	849	16	1624	708	25	20
(XVIII)	C ₆ H ₅ -CON(CH ₃) ₂	1644	742	19	1625	711	23	21

Além disso, os resultados de ν_{CO} sugerem que o grupo mercapto se associa ao oxigênio carbonílico (A) (Esquema 7). Embora a diferença entre as frequências da carbonila, em tetracloreto de carbono do orto - (XIII) e para-derivado (XV) seja pequena, o fato da frequência do primeiro ser menor, exclui a possibilidade da associação de SH ao nitrogênio amídico (B) (Esquema 7).

Esquema 7

Parece-nos lógico admitir que a ligação por ponte intramolecular, através do nitrogênio no orto-derivado (XIII) implicaria em diminuição do efeito mesômero entre o par de elétrons do nitrogênio e elétrons π da carbonila. Isso resultaria num aumento da constante de força da ligação carbonílica e, portanto, num aumento da frequência do grupo carbonílico no orto-derivado (XIII) em relação ao para correspondente (XV).

Na tabela 5 acham-se também incluídos os valores de intensidade (ϵ) e largura da meia banda $\Delta\nu_{1/2}$ por nós obtidos (v. 3.2.4., pág. 46), os quais, porém, dificilmente podem ser interpretados.

A comparação dos resultados por nós obtidos para a o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) com os da literatura para outros benzenotíois o-substituídos (v. pág. 16 a 22) permite fazer as seguintes observações:

1. O grupo $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ é um dos poucos grupos substituintes que afeta as frequências de estiramento de SH de benzenotiois orto-substituídos (XIII). Geralmente, nota-se apenas um aumento de intensidade da absorção de SH, sem que haja um deslocamento de frequência. Deve-se porém frizar que esta variação de frequência em o-mercapto-amida (XIII) é de pequena grandeza, em comparação com os ésteres do ácido o-mercapto-benzóico (v. págs. 21 e 22).

2. O o-mercapto-derivado (XIII) existe, em solução diluída de tetracloreto de carbono, exclusivamente na forma associada intramolecularmente, assemelhando-se assim ao éter do o-mercapto benzilmetílico (I) (v. pág. 20) e diferindo dos ésteres do ácido o-mercapto-benzóico os quais, existem como mistura de equilíbrio de duas formas, com SH livre e associado intramolecularmente (v. pág. 22).

A presença de associação intramolecular em o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) implica em coplanaridade do grupo carbonílico e anel benzênico (v. pág. 24), sugerindo a ausência do impedimento estérico entre os grupos SH e $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. Uma indicação adicional da falta do impedimento estérico para esta coplanaridade obtem-se da inspeção de sinais de prótons dos grupos metila, ligados ao nitrogênio, no orto-derivado (XIII), em comparação com as outras benzamidas estudadas (XIV), (XV), (XVI) e (XVII) (v. págs. 78, 80, 81, 81. Estes dados indicam que o orto-derivado (XIII) da mesma forma que o isômero para (XV), o composto S-metilado correspondente (XVI) e a benzamida não substituída (XVIII), apresenta um só sinal de CH_3 e que o orto-metiltio-derivado (XIV) mostra dois sinais

de CH_3 distintos. Esta divergência pode ser compreendida através das considerações que faremos em seguida.

Sabe-se que²² nas dimetilamidas existe um equilíbrio envolvendo duas formas com caráter de dupla parcial (A) e (B) em que os grupos metila não são magneticamente equivalentes. Este fato conduz frequentemente ao desdobramento do sinal de CH_3 , que ocorre quando a velocidade de conversão entre (A) e (B) é pequena. A diminuição da velocidade desta conversão é proveniente do abaixamento da barreira rotacional da ligação C-N, que é causado pelo aumento do caráter da dupla da mesma ligação. Tanto a constante de equilíbrio (A) e (B) como a grandeza da barreira rotacional envolvida são dependentes da temperatura.

Esquema 8

No caso de o- e p- mercapto-benzamidas (XIII) e (XV), para-metiltio-derivado (XVI) e N,N-dimetilbenzamida (XVIII), há diminuição do caráter da dupla C-N parcial devido a contribuição das estruturas (C) e (D), em que ocorre conjugação dos elétrons π do anel benzênico e do grupo carbonílico (Esquema 9). Isso resulta em abaixamento da barreira rotacional e explica o fato de que, à temperatura das medidas, bastante elevada (35°C) há o aparecimento de um só sinal de CH_3 nestes compostos. O desdobramento de sinal de prótons de grupos metila, li-

gados ao nitrogênio, no orto-mercaptio-derivado (XIV), a mesma temperatura parece indicar uma menor contribuição das estruturas (C) e (D) ao híbrido de ressonância. A única explicação que se pode dar a este fato é que existe uma interação estérica entre os grupos SCH_3 e $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, ambos bastante volumosos, impedindo a coplanaridade ao anel benzênico e do grupo carbonílico.

Esquema 9

Se bem que estes dados qualitativos sugerem um sistema coplanar para o orto-mercapto-derivado (XIII) eles também o fazem para os dois derivados substituídos em para (XV) e (XVI) e para N,N-dimetilbenzamida não substituída (XVIII), indicando que para todos estes compostos não há impedimento para a coplanaridade do anel benzênico e do grupo carbonila. Entretanto, os dados obtidos não mostram nenhuma diferença entre o orto-mercapto (XIII) e para-mercapto-derivado (XV), que poderia ser indicativa da existência de ponte de hidrogênio no primeiro composto. Para obter esta informação as energias livres

de ativação para a rotação restrita da ligação C-N devem ser determinadas. Um tal estudo será empreendido no futuro.

2.3. Apresentação de sínteses

Foram efetuadas as sínteses dos seguintes compostos: o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII), p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV), N,N-dimetilbenzamida (XIX), o-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIV) e p-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XVI). Com exceção da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV), todos estes compostos encontram-se descritos na literatura.

A o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) foi sintetizada a partir do ácido o-mercaptobenzóico (XIX) pelo emprego de dois procedimentos diferentes. A principal diferença entre estes procedimentos era que, enquanto no primeiro (v. 3.6.2.1., pág. 76) o tiol-ácido (XIX) foi transformado em tiol-N-dimetilamida (XIII), através do dissulfeto intermediário (XX), no segundo procedimento a transformação do tiol-ácido (XIX) em tiol-N-dimetilamida (XIII) foi efetuada diretamente, sem oxidação intermediária ao dissulfeto (XX). Isso foi possível pelo emprego de uma mistura de dimetilformamida e pentóxido de fósforo, que permitiu converter o grupo carbonílico em dimetilamídico, sem a passagem pelo cloreto de ácido intermediário (XXI), suprimindo-se com isso o emprego do cloreto de tionala. Convém ressaltar que a o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) obtida pelos dois métodos diferentes, era um produto sólido, com ponto de fusão ligeiramente mais baixo do que o

indicado na literatura. Entretanto, sua análise elementar mostrou tratar-se do composto esperado (XIII). Os procedimentos a cima mencionados acham-se ilustrados no esquema 10.

Esquema 10

A p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV) foi sin tetizada (v. 3.6.2., pág. 76) a partir do p-toluenosulfonato de sódio (XXIII), por uma sequência de quatro passos (esquema 11). A oxidação inicial de (XXIII), forneceu o p-carboxibenzenossul fonato de sódio (XXIV), que foi transformado no ácido p-clorosulfonilbenzôico (XXV). Este foi reduzido ao ácido p-mercapto - benzôico (XXVI), o qual, quando tratado com dimetilformamida e

pentóxido de fósforo, forneceu a p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV). A identidade deste composto ainda não descrito na literatura, foi provada pelos espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear e análise elementar. Se bem que o ponto de fusão do produto intermediário (XXVI) não concordasse com o da literatura, a análise elementar indicou tratar-se do composto esperado.

Esquema 11

A N,N-dimetilbenzamida (XVIII) foi obtida numa única fase (esquema 12) pela reação do ácido benzóico (XXVII) com dimetilformamida, em presença de pentóxido de fósforo (v. 3.6.2.4., pág. 83).

Esquema 12

A síntese da o-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIV) foi efetuada (v. 3.6.2.5., pág. 84) em 3 passos. O produto de partida foi o ácido o-mercaptobenzóico (XIX) que, pela reação com sulfato de dimetila, em meio básico, forneceu o ácido o-metilmercaptobenzóico (XXVIII). Este, tratado com cloreto de tionila, forneceu o cloreto correspondente (XXIX), o qual pela reação com dimetilamina foi transformado em o-metilmercapto N,N-dimetilbenzamida (XIV) (Esquema 13).

Esquema 13

A p-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XVIII) foi sintetizada, a partir do mercapto-ácido correspondente (XXVI), efetuando-se inicialmente a metilação do mercapto grupo e em seguida a transformação do grupo carbonílico em dime-

tilamídico (Esquema 14).

Esquema 14

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentos

As medidas de frequência de estiramento SH e de CO foram efetuadas em espectrofotômetro de grade de difração Perkin-Elmer modelo 180, à temperatura aproximadamente constante (30°C). Na região de 2650 cm⁻¹ a 2400 cm⁻¹ foram utilizadas celas de quartzo de espessura 1 cm e 5 cm, celas, com janela de KRS-5 espessura 0,1 cm e celas com janela de brometo de potássio de espessura variável (0-0,6 cm) e na região de 1720 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹ apenas as de espessura variável.

Os espectros de identificação dos compostos sintetizados foram registrados em espectrofotômetro de grade de difração Perkin-Elmer 457, 337 e 180, empregando-se pastilhas de brometo de potássio ou cloreto de sódio.

As medidas dos deslocamentos químicos do proton de SH foram efetuadas no espectrômetro Varian T-60, operando em frequência de 60 Mhz, à temperatura de 35°C. Os espectros de ressonância magnética nuclear para identificação de compostos foram registrados neste mesmo aparelho.

Para as análises cromatográficas foi utilizado um instrumento Varian, modelo 1868-40, equipado com um detector de ionização e um integrador digital eletrônico, modelo 480. O gás de arraste empregado foi o nitrogênio e a coluna utilizada foi a SE-30.

As determinações de massa foram efetuadas em balança Metler H-34.

Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Koffler e não foram corrigidos.

As análises elementares foram executadas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os cálculos foram efetuados em calculadora Hewlett-Packard, modelo 9820-A.

3.2. Descrição geral de procedimento não medidas no infravermelho

3.2.1. Procedimento geral

As amostras foram preparadas por pesagens e diluições sucessivas e os traços de água eliminados pela adição de peneiras moleculares.

Os espectros foram determinados em escala de absorbância, à baixa velocidade ($6\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ a $1\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ na região de SH e $9\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ a $3\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ na região de CO), mantendo-se a resolução em aproximadamente 2 cm^{-1} .

As frequências de estiramento foram medidas pela distância, em milímetros, entre o máximo de absorção ou ponto de inflexão da banda considerada e o marcador de frequência do aparelho. Este valor foi convenientemente transformado para escala de número de onda. A frequência, dada pelo marcador de frequências do aparelho, foi calibrada com in-

deno na região de SH e poliestireno na região de CO. O erro das medidas foi estimado em $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2. Medidas de frequência de estiramento de SH

3.2.2.1. Em tetracloreto de carbono ou clorofórmio

As amostras para sistemas binários tióis aromáticos/tetracloreto de carbono e tióis aromáticos/clorofórmio foram preparadas numa faixa de concentração de $5,00 \times 10^{-1}$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \ell^{-1}$, variando o seu número. O valor de frequência de estiramento das absorções observadas na região de estiramento de SH ($\nu_{\text{SH}} \text{ cm}^{-1}$) representa a média dos valores obtidos nas amostras examinadas de concentração abaixo de $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$.

Os espectros foram registrados na região de 2650 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} , quando o solvente era tetracloreto de carbono e 2650 a 2540 cm^{-1} , quando era clorofórmio.

Todos os espectros foram expandidos na ordenada (10X) e conforme o necessário na abscissa (1X, 5X e 10X).

3.2.2.2. Em tetracloreto de carbono e dimetilsulfóxido (DMSO)

As amostras para os sistemas ternários tióis aromáticos/DMSO/tetracloreto de carbono foram preparadas em concentração $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$ de tiol aromático numa solução 8% em volume de DMSO em tetracloreto de carbono. Para cada sistema foram registrados três espectros e os valores de frequên-

cia das bandas de absorção observadas na região de SH foram obtidas através da média dos valores determinados nos espectros correspondentes.

Os espectros foram determinados na região de 2650 cm^{-1} e expandidos na ordenada (1X, 5X e 10X).

3.2.3. Medidas de frequência de estiramento de CO em tetra - cloreto de carbono ou clorofórmio

Três amostras de sistemas binários amidas/tetra cloreto de carbono ou amidas/clorofórmio foram preparadas numa faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-2}$ a $1,00 \times 10^{-3}\text{ mol x l}^{-1}$. O valor de frequência de estiramento de CO ($\nu_{\text{CO}}\text{ cm}^{-1}$) de sistema representa a média dos valores obtidos nas amostras examinadas.

Os espectros foram registrados na região de 1720 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} e expandidos na ordenada (5X).

3.2.4. Medidas de absortividade molar e largura da meia banda das bandas de estiramento do grupo SH e CO

As absortividades molares (ϵ) em $\text{l x cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ das bandas de estiramento de SH e de CO em cada amostra foram calculadas aplicando-se a lei de Lambert-Beer.

$$\epsilon = \frac{A}{bc}$$

onde A = absorbância

b = espessura da cela

c = concentração molar da amostra

As larguras de meia banda ($\Delta\nu_{1/2}$) em cm^{-1} das bandas de estiramento de SH e de CO foram determinadas pela medida da largura da banda na altura $\frac{A}{2}$ (esquema 13).

Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ de cada sistema foram calculados pela média dos valores determinados nas amostras medidas.

3.3. Descrição de procedimentos nas medidas de ressonância magnética nuclear

3.3.1 Procedimento geral

As amostras foram preparadas por pesagens e diluições sucessivas e os traços de água eliminados pela utilização de peneiras moleculares.

Os deslocamentos químicos do próton de SH foram obtidos pela medida, em milímetros, da distância entre o sinal de SH e o da referência interna. Este valor foi convenient-

temente transformado para a escala de Hz. Nas amostras cujos solventes eram tetracloreto de carbono ou clorofórmio deuterado utilizou-se como referência interna tetrametilsilano. Nas medidas em tetracloreto de carbono e dimetilsulfóxido deuterado utilizou-se como referência interna ciclohexano (86,4 Hz).

Registraram-se cinco espectros de cada amostra empregando-se uma largura de varredura de 500hz. O valor de deslocamento químico do próton de SH (ν_{SH} Hz) de cada amostra representa a média dos valores determinados nos espectros registrados. A precisão das medidas em tal procedimento 45a foi estimada em $\pm 0,4$ mm ($\pm 0,8$ Hz).

3.3.2. Medidas do deslocamento químico do proton de SH

3.3.2.1. Em tetracloreto de carbono ou clorofórmio deuterado

As amostras para sistemas binários tióis aromáticos/tetracloreto de carbono e tióis aromáticos / clorofórmio deuterado foram preparados numa faixa de concentração de 1,00 a $5,00 \times 10^{-3}$ mol x ℓ^{-1} .

Os valores de deslocamento químico do proton SH (ν_{SH} Hz) obtidos para as diferentes amostras, foram extropolados para concentração zero de tiol aromático, obtendo-se, assim, o deslocamento químico à diluição infinita (ν_{SH}^0 Hz) sistema. O programa de regressão linear aplicado forneceu o coeficiente linear (ν_{SH}^0 Hz).

A figura 1 ilustra graficamente este procedimento.

FIGURA 1 - deslocamento químico do proton de SH da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida v.s. concentração molar para o sistema o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono

3.3.2.2. Em tetracloreto de carbono e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆)

As amostras para o sistema ternário tiol aromático/DMSO-d₆/tetracloreto de carbono foram preparadas em concentração $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$ de tiol aromático em uma solução 8% em volume de DMSO-d₆ em tetracloreto de carbono. O valor do deslocamento químico do próton de SH (ν_{SH} Hz) de cada sistema foi obtido pela média dos valores determinados em cinco espectros registrados.

3.3.3. Medidas de constantes de associação tiol aromático-dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) em tetracloreto de carbono

As soluções ternárias tiol aromático/DMSO-d₆/tetracloreto de carbono foram preparadas mantendo-se constante a concentração de tiol aromático ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$) e variando-se a concentração de DMSO-d₆ ($1,00 \times 10^{-2}$ a $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$).

O valor do deslocamento químico do próton de SH a cada concentração de DMSO-d₆ (ν_{SH}^i Hz) foi calculado pela média dos valores de cinco espectros registrados. A variação do deslocamento químico do próton de SH devida a associação ao DMSO-d₆ ($\Delta\nu_{\text{SH}}$ Hz) para cada amostra foi calculada pela expressão:

$$\Delta\nu_{\text{SH}} = \nu_{\text{SH}}^i - \nu_{\text{SH}}^0$$

onde ν_{SH}^0 = deslocamento químico do próton de SH a diluição in-

finita em tetracloreto de carbono (v. 3.3.2.1., pág.48).

3.4. Determinação das constantes de associação

Na determinação das constantes de associação (K_{ass}) utilizou-se o método de Mathur e col.¹⁷, de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{1}{\Delta\nu} = \frac{1}{\Delta o \cdot K_{ass}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{\Delta o}$$

onde $\Delta\nu$ = variação do deslocamento químico do próton de SH devido a associação ao DMSO- d_6 (v.3.3.3., pág.50).

Δo = variação do deslocamento químico do tiol aromático a diluição infinita de DMSO- d_6 .

$[C]$ = concentração de DMSO- d_6 .

Aplicando-se um programa de regressão linear nos inversos de $\Delta\nu$ e $[C]$ foram obtidos os coeficientes de correlação (r), angular (α) e linear (Δo) da reta que representa a expressão acima mencionada. Este mesmo programa fornecia o erro na determinação dos coeficientes angular ($\Delta\alpha$) e linear ($\Delta\Delta o$) desta reta. O valor de K_{ASS} foi obtido pela divisão do coeficiente linear pelo angular e seu erro ΔK_{ASS} calculado pela expressão:

$$\frac{\Delta K_{ASS}}{K} = \sqrt{\frac{\Delta\alpha}{\alpha}^2 + \frac{\Delta\Delta o}{\Delta o}^2}$$

A figura 2 ilustra graficamente este procedimento.

FIGURA 2 - $1/\Delta\nu$ v.s. $1/[C]$ do sistema o-mercapto-N,N-dimetil - benzamida - DMSO-d_6 em tetracloreto de carbono.

3.5. Experiências realizadas

3.5.1. Medidas das absorções na região de estiramento de SH

Experiência nº 1

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Cinco amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.2., observando-se na região de estiramento SH uma banda (ν_{SH}) e uma inflexão ($\nu(infl.)$). Os valores de ϵ e $\Delta\nu/2$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Verificou-se que a partir da concentração $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$ os valores de $\nu, \nu(infl.), \epsilon$ e $\Delta\nu/2$ eram praticamente constantes. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequências, intensidade e largura da meia banda das absorções na região de estiramento SH da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{SH} cm^{-1}	$\nu(infl.)$ cm^{-1}	$\Delta\nu/2$ cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$
10,0	10,6	2540	45	10,6
5,00	13,7	2540	41	13,7
1,00	13,6	2541	40	13,6
0,200	12,4	2541	35	12,4
0,100	15,4	2540	38	15,4

Os valores de ν_{SH} , $\nu(infl.)$, $\Delta\nu/2$ e ϵ representam a média dos valores obtidos a partir de $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$ e são de 2561 cm^{-1} , 2541 cm^{-1} , 39 cm^{-1} e $13,8 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Experiência nº 2p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Três amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.2., observando-se na região de estiramento de SH uma banda complexa que apresenta várias absorções, sendo constituída principalmente de um máximo (ν_{SH}) e uma inflexão (ν_{infl}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu/2$ foram obtidos pelo procedimento descrito em 3.2.4. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequências, intensidade e largura da meia banda das absorções na região de estiramento de SH na p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, em tetracloreto de carbono.

Conc. 10^{-2} mol x ℓ^{-1}	ν_{SH} cm^{-1}	ν_{infl} cm^{-1}	$\Delta\nu/2$ cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$
5,00	2589	2538	20	3,9
1,00	2588	2536	19	3,8
0,500	2588	2537	20	3,6

Os valores de ν_{SH} , ν_{infl} , $\Delta\nu/2$ e ϵ são de 2588 cm^{-1} , 2537 cm^{-1} , 20 cm^{-1} e $3,8 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Experiência nº 3

Benzenotiol em tetracloreto de carbono

Foi preparada uma amostra de concentração $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$ e registrados dois espectros. A frequência de estiramento SH da banda observada (ν_{SH}), obtida pelo procedimento descrito em 3.2.1. e 3.2.2.1., representa a média dos valores obtidos nos espectros registrados e é de 2589 cm^{-1} . O valor de ϵ , obtido pelo procedimento descrito em 3.2.4., também representam a média dos valores obtidos nos espectros registrados e é de $1,8 \text{ l} \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$.

Experiência nº 4

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio

Duas amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.2., observando-se na região de estiramento de SH uma banda (ν_{SH}) e uma inflexão ($\nu(\text{infl})$). Os valores de ϵ , $\epsilon(\text{infl})$ e $\Delta\nu/2$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda das absorções na região de estiramento de SH, na o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

Conc. $10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{SH} cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\nu(\text{infl})$ cm^{-1}	$\epsilon(\text{infl})$ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
50,0	2571	10,3	2584	5,4	35
5,00	2571	10,4	2584	5,2	31

Os valores de ν_{SH} , $\nu(\text{infl})$, ϵ , $\epsilon(\text{infl})$ e $\Delta\nu_{1/2}$ correspondem aos obtidos a $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$ e são de 2571 cm^{-1} , 2584 cm^{-1} , $10,4 \text{ cm}^{-1} \times \ell \times \text{mol}^{-1}$, $5,2 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 31 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 5

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio

Três amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.2., observando - se na região de estiramento de SH uma banda (ν). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda das absorções na região de estiramento de SH da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

Conc. $10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
5,00	2586	8,6	16
1,00	2587	8,7	17
0,500	2585	8,4	18

Os valores de ν_{SH} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 2586 cm^{-1} , $8,6 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 17 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 6

Benzenotiol em clorofórmio

Duas amostras foram preparadas e medidas de acordo com o procedimento descrito em 3.2.1. e 3.2.2.1., observandose na região de estiramento de SH uma banda (ν_{SH}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda da absorção na região de estiramento de SH do benzenotiol, em clorofórmio.

Conc. $10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
5,00	2584	4,7	20
1,00	2584	4,5	20

Os valores de ν_{SH} , ϵ , $\Delta\nu_{1/2}$ são de 2584 cm^{-1} , $4,6 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 20 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 7

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono e DMSO.

Os valores de ν_{SH} das duas absorções observadas foram obtidos pelo procedimento descrito em 3.2.1. e 3.2.2.2. e são de 2558 cm^{-1} e 2486 cm^{-1} . Os valores de ϵ , obtidos pelo procedimento descrito em 3.2.4., são de $8,5 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$.

Experiência nº 8

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono e DMSO.

Os valores de ν_{SH} das duas absorções observadas

foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.2.2. e são de 2588 cm^{-1} e 2478 cm^{-1} . Os valores de ϵ , obtidos pelo procedimento descrito em 3.2.4., são de $3,8\text{ l x cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e de $22,6\text{ l x cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Experiência nº 9

Benzenotiol em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{SH} das duas absorções observadas foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.2.2. e são de 2588 cm^{-1} e 2493 cm^{-1} . Os valores de ϵ , obtidos pelo procedimento descrito em 3.2.4., são de $1,3\text{ l x mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ e de $22,6\text{ l x cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

3.5.2. Medidas do deslocamento químico do proton de SH

Experiência nº 10

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Seis amostras de concentrações diferentes, dentro da faixa indicada em 3.3.2.1., foram preparadas e o deslocamento químico do proton de SH(ν_{SH}) em cada amostra medido de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Deslocamento químico do proton de SH da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-2} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{SH} Hz
100	243,2
50,0	240,0
10,0	235,9
5,00	235,7
1,00	235,8
0,500	234,9

O valor de ν_{SH}^0 , obtido pelo procedimento descrito em 3.3.2., é de 235,2 Hz ($r = 0,992$).

Experiência nº 11

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Quatro amostras de concentrações diferentes, dentro da faixa indicada em 3.3.2.1., foram preparadas e os deslocamentos químicos do proton de SH (ν_{SH}) em cada amostra medido de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Deslocamento químico do proton de SH da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-2} \text{ mol x } \ell^{-1}$	ν_{SH} Hz
5,00	203,8
1,50	202,0
1,00	201,6
0,500	201,2

O valor de ν_{SH}^0 , obtido pelo procedimento descrito em 3.3.2.1. , é de 201,0 Hz ($r = 0,996$).

Experiência nº 12

Benzenotiol em tetracloreto de carbono

Quatro amostras em concentrações diferentes, dentro da faixa indicada em 3.3.2.1., foram preparadas e o deslocamento químico do proton de SH (ν_{SH}) em cada amostra medido de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Deslocamento químico do proton de SH do benzenotiol em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-2} \text{ mol x l}^{-1}$	ν_{SH} Hz
5,00	196,1
3,00	195,9
2,00	195,7
1,00	195,6

O valor de ν_{SH}^0 , obtido pelo procedimento descrito em 3.3.2.1. ,
é de 195,5 Hz ($r = 0,990$).

Experiência nº 13

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio deute -
rado.

Cinco amostras em concentrações diferentes, dentro da faixa indicada em 3.3.2.1., foram preparadas e o deslocamento químico do proton de SH (ν_{SH}) em cada amostra medido de acordo com os procedimentos descritos em 3.3.1. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Deslocamento químico do proton de SH da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, em clorofórmio deuterado.

Conc. $10^{-2} \text{ mol x l}^{-1}$	ν_{SH} Hz
100	236,5
50,0	232,1
10,0	225,4
5,00	224,1
1,00	224,5

O valor de ν_{SH}^0 , obtido pelo procedimento descrito em 3.3.2.1., é de 224,2 Hz ($r = 0,987$).

Experiência nº 14

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio deuterado.

Quatro amostras em concentrações diferentes, dentro da faixa indicada em 3.3.2.1., foram preparadas e os deslocamentos químicos do proton de SH (ν_{SH}) em cada amostra medido de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. Estes resultados encontram-se na tabela.

TABELA

Deslocamento químico de SH da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio deuterado.

Conc. $10^{-2} \text{ mol x l}^{-1}$	ν_{SH} Hz
5,00	212,2
1,50	212,1
1,00	212,4
0,750	211,9

O valor de ν_{SH}^0 , obtido pelo procedimento descrito em 3.3.2.1., é de 212,1 Hz.

Experiência nº 15

Benzenotiol em clorofórmio deuterado

Amostras em concentrações diferentes, dentro da faixa indicada em 3.3.2.1., foram preparadas e os deslocamentos químicos do proton de SH (ν_{SH}) em cada amostra medido de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Deslocamentos químicos do proton de SH do benzenotiol em cloro-
fórmio deuterado.

Conc. $10^{-2} \text{ mol x } \ell^{-1}$	ν_{SH} Hz
10,0	207,4
7,00	207,0
5,00	206,8
3,00	206,7
1,00	206,6

O valor de ν_{SH}^0 , obtido pelo procedimento descrito em 3.3.2.1. ,
é de 206,4 Hz ($r = 0,973$).

Experiência nº 16

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de car-
bono e DMSO-d₆.

O valor de ν_{SH} para este sistema foi obtido pelo
procedimento descrito em 3.3.1. e 3.3.2.2., e é de 253,4 Hz.

Experiência nº 17

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de car-
bono e DMSO-d₆.

O valor de ν_{SH} para este sistema foi obtido pelo procedimento descrito em 3.3 1. e 3.3 2.2. e é de 258,2 Hz

3.5.3. Medidas de constantes de associação

Experiência nº 18

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida-DMSO-d₆ em tetracloreto de carbono.

Sete amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.3.1. e 3.3.3. A tabela indica o deslocamento químico do proton de SH a cada concentração de DMSO-d₆ (ν'_{SH}) da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida e os valores de $\Delta\nu_{SH}$, obtidos pela subtração deste último do valor de ν_{SH}^0 (235,2 Hz, Exp. nº 17, pág. 65).

TABELA

Valores de ν_{SH}' (Hz) e de $\Delta\nu_{SH}$ (Hz) da o-mercapto-N,N-dimetil - benzamida, para diferentes concentrações de DMSO-d₆.^a

ν_{SH}' Hz	$\Delta\nu_{SH}$ Hz	[DMSO-d ₆] $10^{-1} \text{ mol} \times \ell^{-1}$
238,3	3,1	1,50
239,2	4,0	2,00
240,4	5,2	2,50
241,4	6,2	3,00
242,2	7,0	3,50
243,4	8,2	4,50
244,0	8,8	5,00

^a Concentração de o-mercapto N,N-dimetilbenzamida constante ($1,00 \times 10^{-2} \ell \times \text{mol}^{-1}$).

O valor de K_{ASS} , determinado pelo procedimento descrito em 3.4., é de $0,35 \pm 0,14 \ell \times \text{mol}^{-1}$ ($r = 0,997$).

Experiência nº 19

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida-DMSO-d₆ em tetraclo - reto de carbono.

Oito amostras foram preparadas e medidas de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. e 3.3.3. A Tab

la indica o deslocamento químico do proton de SH da p-mercap - to-N,N-dimetilbenzamida a cada concentração de DMSO-d₆ (ν_{SH}') e os valores de $\Delta\nu_{SH}$ obtidos pela subtração deste último do va lor de ν_{SH}^0 (201,0 Hz, Exp. nº 18, pág. 66).

TABELA

Valores de ν_{SH}' (Hz) e de $\Delta\nu_{SH}$ (Hz) da p-mercapto-N,N-dimetil - benzamida, para diferentes concentrações de DMSO-d₆.^a

ν_{SH}' Hz	$\Delta\nu_{SH}$ Hz	[DMSO-d ₆] 10 ⁻¹ mol x ℓ ⁻¹
212,5	11,5	1,50
216,7	15,7	2,00
219,2	18,2	2,50
222,5	21,5	3,00
226,0	25,0	3,50
228,3	27,3	4,00
230,5	29,5	4,50
232,6	31,6	5,00

^a Concentração da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida constante (1,00 x 10⁻² mol x ℓ⁻¹).

O valor de K_{ASS} , obtido pelo procedimento des- crito em 3.4. é de $0,63 \pm 0,10 \text{ ℓ}^{-1}$ ($r = 0,998$).

Experiência nº 20Benzenotiol-DMSO-d₆ em tetracloreto de carbono.

Nove amostras foram preparadas e medidas de acordo com o procedimento descrito em 3.3.1. e 3.3.3. A tabela indica o deslocamento químico do proton de SH do benzenotiol a cada concentração de DMSO-d₆ ($\nu_{SH}^{'}$) e o valor de $\Delta\nu_{SH}$ obtido pela subtração deste último do valor de ν_{SH}^0 (195,5 Hz, Exp. nº 19, pág. 67).

TABELA

Valores de $\nu_{SH}^{'}$ (Hz) e de $\Delta\nu_{SH}$ (Hz) do benzenotiol para diferentes concentrações de DMSO-d₆. ^a

ν_{SH} Hz	$\Delta\nu_{SH}$ Hz	[DMSO-d ₆] $10^{-1} \text{ g x mol}^{-1}$
200,0	4,5	1,00
205,9	6,4	1,50
203,7	8,4	2,00
205,5	10,0	2,50
207,1	11,6	3,00
209,7	14,2	3,50
211,5	16,0	4,00
212,4	16,9	4,50
214,1	18,6	5,00

^a Concentração de benzenotiol constante ($1,00 \times 10^{-2} \text{ g x mol}^{-1}$)

O valor de K_{ASS} , obtido pelo procedimento descrito em 3.4., é de $0,58 \pm 0,08 \text{ l x mol}^{-1}$ ($r = 0,999$).

3.5.4. Medidas de estiramento de CO

Experiência nº 21

o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

As amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.3., observando-se na região de estiramento de CO uma banda (ν_{CO}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu/2$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Os dados obtidos encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda do estiramento de CO da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-3} \text{ mol x l}^{-1}$	ν_{CO} cm^{-1}	ϵ $\text{l x cm}^{-1} \text{ x mol}^{-1}$	$\Delta\nu/2$ cm^{-1}
10,0	1641	631	20
5,00	1641	611	21
0,250	1641	611	21

Os valores de ν_{CO} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 1641 cm^{-1} , $618 \text{ l x cm}^{-1} \text{ x mol}^{-1}$ e 21 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 22

p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

As amostras foram preparadas e medidas de acordo com o procedimento descrito em 3.2.1. e 3.2.3., observando-se na região de estiramento de CO uma banda (ν_{CO}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda do estiramento de CO da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-3} \text{ mol x l}^{-1}$	ν_{CO} cm^{-1}	ϵ $\text{cm}^{-1} \text{ x l x mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
2,50	1644	847	16
2,00	1644	840	16
1,00	1644	859	16

Os valores de ν_{CO} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 1644 cm^{-1} , $849 \text{ l x cm}^{-1} \text{ x mol}^{-1}$ e 16 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 23N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

As amostras foram preparadas e medidas de acordo com o procedimento descrito em 3.2.1. e 3.2.3., observando-se na região de estiramento de CO uma banda (ν_{CO}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Estes valores encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda do estiramento de CO da N,N-dimetilbenzamida em tetracloreto de carbono.

Conc. $10^{-3} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{CO} cm^{-1}	ϵ $\text{cm}^{-1} \times \ell \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
2,00	1644	724	19
1,50	1644	722	19
1,00	1644	704	19

Os valores de ν_{CO} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 1644 cm^{-1} , $717 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 19 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 24o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio

As amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.3., observando-se na região de estiramento de CO uma banda (ν_{CO}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelo procedimento descrito em 3.2.4. Os dados obtidos encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda do estiramento de CO da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

Conc. $10^{-3} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{CO} cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
2,00	1625	651	24
1,50	1626	612	24
1,00	1626	618	24

Os valores de ν_{CO} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 1626 cm^{-1} , $627 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 24 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 25p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

As amostras foram preparadas e medidas seguindo os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.3., observando-se na região de estiramento de CO uma banda (ν_{CO}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelo procedimento descritos em 3.2.4. Os dados obtidos encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência; intensidade e largura da meia banda do estiramento de CO da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

Conc. $10^{-3} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{CO} cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
2,00	1624	706	25
1,50	1624	710	25
1,00	1624	707	25

Os valores de ν_{CO} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 1624 cm^{-1} , $708 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 25 cm^{-1} , respectivamente.

Experiência nº 26N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

As amostras foram preparadas e medidas de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.1. e 3.2.3., observando-se na região de estiramento de CO uma banda (ν_{CO}). Os valores de ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ foram obtidos pelos procedimentos descritos em 3.2.4. Os dados obtidos encontram-se na tabela.

TABELA

Frequência, intensidade e largura da meia banda do estiramento de CO da N,N-dimetilbenzamida em clorofórmio.

Conc. $10^{-3} \text{ mol} \times \ell^{-1}$	ν_{CO} cm^{-1}	ϵ $\ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}
2,00	1625	710	23
1,50	1624	696	23
1,00	1624	728	23

Os valores de ν_{CO} , ϵ e $\Delta\nu_{1/2}$ são de 1625 cm^{-1} , $711 \ell \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ e 23 cm^{-1} , respectivamente.

3.6. Compostos

3.6.1. Reagentes não purificados

Tiofenol (Eastman Organic Chemicals)
Dissulfeto de carbono (Baker Analyzed)
Tetracloreto de carbono (Merck, Uvasol)
Clorofórmio (Merck, Uvasol)
Dimetilsulfóxido (Merck, Uvasol)
Ciclohexano (Merck, Uvasol)
Dimetilsulfóxido deuterado (Stholer Isotopic Chemicals)
Clorofórmio deuterado (Stholer Isotopic Chemicals)

3.6.2. Sínteses

3.6.2.1. o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) via cloreto de ácido intermediário

a) o,o' - Dicarboxi-difenildissulfeto (XX)^{37,2}

Em uma solução de 19 g (0,48 mol) de hidróxido de sódio em 240 ml de água, dissolveram-se 37 g (0,24 mol) do ácido o-mercaptobenzóico. A esta mistura adicionaram-se, lentamente, 40 ml de água oxigenada 30%, mantendo-se a temperatura a 65-70°C. A mistura de reação foi resfriada e o produto precipitado pela adição de ácido clorídrico concentrado. Filtrando-se esta mistura, obteve-se um produto sólido. Este foi dissolvido em uma solução de bicarbonato de sódio, a qual foi aquecida e filtrada a quente. O sólido foi reprecipitado pela adição de

ácido clorídrico concentrado, filtrado, lavado com água e seco em dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico e, posteriormente, sob pentóxido de fósforo. Foram obtidas 12 g (33%) de 0-0'-dicarboxi-difenildissulfeto, P.F. 286-97°C. (Lit.^{21,10,13} 298°C, 289-90°C, 280-5°C).

b) Cloreto de o,o'-dicarboxi-difenildissulfeto (XXI)¹⁰

Refluxou-se uma mistura de 6,5 g (0,02 mol) de o,o'-dicarboxi-difenildissulfeto e 54 ml (0,75 mol) de cloreto de tionila, até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio. O excesso de cloreto de tionila, após a adição de benzeno anidro, foi destilado à pressão reduzida. O produto sólido foi recristalizado de benzeno e éter de petróleo e o solvente eliminado em dessecador a vácuo, sob raspas de parafina. Foram obtidas 6 g (86%) de cloreto de o-o'-dicarboxi-difenildissulfeto, P.F. 156-8°C (lit.¹⁰ 155-6°C).

c) o,o'-Di-N,N-dimetilcarbamido-difenildissulfeto (XXII)¹⁵

Adicionaram-se, sob agitação, 10 g (0,03 mol) de cloreto de o,o'-dicarboxi-difenildissulfeto, dissolvidos em 11 ml de benzeno, a uma solução de 5,4 g (0,12 mol) de dimetilamina em 7 ml de benzeno, mantida em banho de gelo. Após a adição, a mistura foi mantida, sob agitação, por 24 hs, à temperatura ambiente. Ao término deste prazo, aqueceu-se a solução a 50-60°C por 20 minutos. Esta foi filtrada e o benzeno destilado à pressão reduzida. O produto sólido obtido foi recristalizado de benzeno e éter de petróleo (30-50°C) e o solvente eliminado em dessecador a vácuo sob raspas de parafina. Foram obtidas 7,5

g (67%) de o,o'-di-N,N-dimetilcarbamido-difenildissulfeto, P.F. 130-1°C (lit.¹⁵ 128-9°C).

d) o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII)⁴

Partiu-se de uma suspensão de 7,5 g (0,021 mol) de o,o'-di-N,N-dimetilcarbamido-difenildissulfeto em 190 ml de uma mistura álcool-água (1:2) e 3,05 g (0,047 mol) de pó de zinco. A esta mistura, aquecida à ebulição, adicionaram-se 31,5 ml de uma solução clorídrica (20 ml de ácido clorídrico concentrado diluído a 100 ml com água). Ao final de aproximadamente 15 minutos, o material orgânico se dissolveu, sendo então a solução filtrada a quente. O produto obtido, que não solidificou a baixa temperatura, foi extraído em éter e a solução etérea se ca com sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do éter, sob atmosfera de nitrogênio, o produto bruto foi destilado, tam bém sob atmosfera de nitrogênio, fornecendo 1,6 g (21%) da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, P.E. 144°C/5 mm Hg e P.F. 37-42°C (lit.³¹ 42,5-45°C). A recristalização de uma pequena quantidade deste composto de éter de petróleo (30-50°C) forneceu o dissulfeto correspondente P.F. 126-30°C. O produto foi guardado em dessecador a vácuo sob pentóxido de fósforo. A o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida mostrou-se cromatograficamente pu ra.

I.V. (KBr) : $\nu_{SH} - 2482 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CO} - 1622 \text{ cm}^{-1}$

R.N.M. (ζ) : 2,59 - 2,99 (m, 1H); 6,07 (s, 1H); 6,94 (s, 6H)

Análise elementar

Calculado para $C_9H_{11}NOS$: N: 7,7% C: 59,7% H: 6,1%

Encontrado: N: 7,7% C: 60,0% H: 6,2%

3.6.2.2. o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII) sem isolamento do cloreto de o,o'-dicarboxi-difenildissulfeto

a) Reação do ácido o-mercaptobenzóico com dimetilformamida em presença de pentóxido de fósforo⁴⁰

A 87 ml (1,1 moles) de dimetilformamida, sob agitação, adicionaram-se 20 g (0,13 mol) de ácido o-mercaptobenzóico e 9,2 g (0,065 mol) de pentóxido de fósforo. Refluxou-se por 10 hs. Após o resfriamento da solução, o ácido metafosfórico formado depositou-se e a camada sobrenadante foi separada por decantação. A dimetilformamida foi destilada, à pressão reduzida, sob atmosfera de nitrogênio, fornecendo 5,6 g (26%) de o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, P.E. 144-5°C/7 mm Hg que não solidificou. O espectro no infravermelho, em filme, mostrou-se semelhante ao da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, também em filme, obtida em 3.6.2.1.d. (pág.78).

Purificação do produto obtido

Oxidação da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIII): Uma solução etérea de 5,6 g da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida foi exposta ao ar por 48 hs. O produto sólido obtido foi filtrado e recristalizado de benzeno e éter de petróleo (30-50°C) e o solvente eliminado em dessecador a vácuo sob raspas de parafina. Foram obtidos 5 g (89%) do o,o'-di-N,N-dimetilcarbamido-difenildissulfeto, P.F. 128-30°C (lit.¹⁵ 128-9°C).

Redução do o,o'-dicarboxi-difenildissulfeto (XXII)⁷: A uma suspensão de 6,3 g (0,018 mol) do o,o'-di-N,N-dimetil carbamido-dife-

nildissulfeto em 158 ml de uma solução álcool-água (1:2) e 2,6 g (0,04 mol) de zinco em pó, adicionaram-se 27 ml de uma solução clorídrica (20 ml de ácido clorídrico concentrado diluído a 100 ml com água). Seguindo-se o procedimento descrito em 3.6.2.1.d. (pág. 78), foram obtidas 1,9 g (30%) da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, P.E. 134°C/2 mm Hg, P.F. 37-43°C (lit.³¹ 42.5-45°C). O produto foi guardado em dessecador a vácuo, sob pentóxido de fósforo.

I.V. (KBr) : $\nu_{SH} - 2482 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CO} - 1622 \text{ cm}^{-1}$

RNM (τ) : 2,59 - 2,97 (m,4H); 6,05 (s,1H) : 6,94 (s,6H)

3.6.2.3. p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV)

a) p-carboxibenzenossulfonato de sódio (XXIV)¹²

Dissolveram-se 100 g (0,44 mol) de p-toluenos - sulfonato de sódio dihidratado em uma solução de 3,6 g (0,09 mol) de hidróxido de sódio em 720 ml de água. A esta solução, aquecida a 80°C, adicionaram-se 151 g (0,95 mol) de permanganato de potássio em 600 ml de água quente. O excesso de permanganato de potássio foi eliminado pela adição de álcool e a mistura de reação foi filtrada e acidulada com ácido clorídrico concentrado, até pH ácido (3,0-4,0). A água foi evaporada até praticamente a secagem e o resíduo recristalizado de água. O produto cristalino foi seco em dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico e, posteriormente, em estufa a 140°C, fornecendo 96 g (98%) de p-carboxibenzenossulfonato de sódio. O espectro no infravermelho apresentou banda de estiramento do grupo carboni

la em 1723 cm^{-1} e ausência da banda de deformação do grupo metila.

b) Ácido p-clorossulfonilbenzônico (XXV)¹²

A 344 ml (5,2 moles) do ácido clorossulfônico, sob agitação, adicionaram-se 96 g (0,43 mol) de p-carboxibenzenosulfonato de sódio, mantendo-se a temperatura abaixo de 30°C . Após 24 hs, a mistura foi jogada, cautelosamente, sob gelo picado, filtrada e lavada com água. O produto sólido obtido foi seco em dessecador a vácuo, sobre ácido sulfúrico concentrado e, posteriormente, sobre pentóxido de fósforo. Foram obtidas 28 g do ácido p-clorossulfonilbenzônico, P.F. $230-7^{\circ}\text{C}$ (lit.¹⁰ $230-5^{\circ}\text{C}$). Evaporou-se a água do filtrado até praticamente a secagem. O resíduo foi recristalizado de água, seco a vácuo em dessecador sobre ácido sulfúrico e, posteriormente, em estufa a 140°C , recuperando-se (50 g) de sulfonato de sódio. O produto da reação recuperado (50 g) foi tratado novamente com ácido clorossulfônico (179 ml), seguindo-se o mesmo procedimento acima descrito, porém, mantendo-se a mistura, sob agitação, por 72 hs. Foram obtidos 42 g do ácido p-clorossulfonilbenzônico, P.F. $230-7^{\circ}\text{C}$. Rendimento total 74%.

c) Ácido p-mercaptobenzônico (XXVI)^{5,6}

Partiu-se de 57 g (0,26 mol) do ácido p-clorossulfonilbenzônico em 213 ml de ácido acético glacial. A esta mistura, aquecida a 90°C , adicionaram-se, alternadamente, 76,2 g (1,2 moles) de zinco em pó e 237 ml de ácido clorídrico concentrado, em pequenas porções, mantendo-se a temperatura entre $90-100^{\circ}\text{C}$. A mistura de reação foi filtrada a quente e resfriada.

O produto sólido, obtido pela filtração desta mistura foi seco em dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico concentrado. Foram obtidos 29,5 g do produto bruto que foi sublimado, à pressão reduzida, fornecendo 12,7 g (32%) do ácido p-mercapto-benzôico, P.F. 230-2°C (lit. 217°C^{5,6}, 250°C⁴¹).

Análise Elementar

Calculado para $C_7H_6O_2S$: C: 54,5% H: 3,9%

Encontrado C: 54,6% H: 4,1%

d) p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV)⁴⁰

A 27 ml (0,35 mol) de dimetilformamida, adicionaram-se 6,2 g (0,04 mol) do ácido p-mercaptobenzôico e 2,9 g (0,02 mol) de pentóxido de fósforo. Refluxou-se a mistura, sob atmosfera de nitrogênio por 10 hs. Após o resfriamento, o ácido metafosfórico formado depositou-se e a camada sobrenadante foi separada por decantação. A dimetilformamida foi destilada a pressão reduzida, sob atmosfera de nitrogênio e o produto bruto obtido foi dissolvido em benzeno e tratado com solução de bicarbonato de sódio até pH neutro. A solução benzênica foi seca com sulfato de magnésio e o benzeno destilado à pressão reduzida, sob atmosfera de nitrogênio, fornecendo 3,5 g de um produto que solidificou em banho de gelo seco e acetona. O produto mostrou-se solúvel a frio em benzeno, álcool etílico e clorofórmio e a quente em tetracloreto de carbono, éter de petróleo (30-50°C) e éter etílico. As recristalizações de tetracloreto de carbono, benzeno-éter de petróleo (30-50°C) e de álcool-água, forneceram óleo. A recristalização do éter etíli

co forneceu 1 g (14%) da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, P.F. 75-81°C. O composto foi guardado em dessecador a vácuo sob pentóxido de fósforo.

I.V. (KBr) (Fig. 1, pg. 49): ν_{SH} -d 2492 cm^{-1} e 2466 cm^{-1} ; ν_{CO} - 1611 cm^{-1}

RNM (τ) (Fig. 2, pg. 52): 2,73 (s,4H); 6,51 (s,1H); 7,00 (s,6H)

Análise elementar

Calculado para $C_9H_{11}NOS$: N: 7,7% C: 59,7% H: 6,1% S: 17,7%

Encontrado N: 7,7% C: 60,1% H: 6,5% S: 17,3%

3.6.2.4. N,N-dimetilbenzamida (XVIII)⁴⁰

Partiu-se de uma mistura de 12,2g (0,01 mol) do ácido benzóico e 7,3 g (0,05 mol) de pentóxido de fósforo em 73 ml (0,97 mol) de dimetilformamida e seguiu-se o procedimento descrito em 3.6.2.3.d (pág. 82), sem utilização de atmosfera de nitrogênio. O produto líquido obtido foi destilado a pressão reduzida, fornecendo 6,3 g (43%) de N,N-dimetilbenzamida, P.E. 131-3°C/10 mm Hg, P.F. 42-4°C (lit.⁴⁰ P.E. 134-8°C/10 mm Hg; P.F. 41-3°C). O produto foi guardado em dessecador a vácuo, sob pentóxido de fósforo.

I.V. (KBr) : ν_{CO} - 1620 cm^{-1}

R.N.M. (τ) : 2,62 (s,5H); 7,00 (s,6H)

3.6.2.5. o-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIV)

a) Ácido o-metilmercaptobenzóico (XXVIII)²⁶

Adicionaram-se a 32,1 g (0,21 mol) do ácido o-mercaptobenzóico, dissolvidos em uma solução de 17,3 g (0,43 mol) de hidróxido de sódio em 430 ml de água, sob agitação, 39,6 ml (0,42 mol) de sulfato de dimetila, durante uma hora. Posteriormente, adicionou-se às gotas, uma solução de 34,2 g (0,85 mol) de hidróxido de sódio em 170 ml de água. A mistura de reação foi filtrada e extraída com éter. Acidulou-se a solução aquosa com ácido clorídrico concentrado até pH ácido (3,0-4,0). Filtrou-se esta mistura, obtendo-se um produto sólido que foi dissolvido em solução de hidróxido de sódio e reprecipitado com ácido clorídrico, fornecendo 15,5 g (44%) do ácido o-metilmercaptobenzóico, P.F. 169-72°C (lit.²⁶ 170-1°C).

b) Cloreto do ácido o-metilmercaptobenzóico (XXIX)¹¹

Refluxou-se 15,5 g (0,092 mol) do ácido o-metilmercaptobenzóico e 31 ml (0,43 mol) de cloreto de tionila por 15 minutos. O cloreto de tionila foi eliminado após a adição de benzeno anidro, por destilação à pressão reduzida e o produto obtido recristalizado de dioxano. Foram obtidos 11 g (64%) do cloreto do ácido o-metilmercaptobenzóico, P.F. 73-9°C (lit.¹¹ 75°C).

c) o-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XIV)³⁰

A partir de uma mistura de 5,5 g (0,03 mol) do cloreto do ácido o-metilmercaptobenzóico em 4 ml de benzeno e

de 2,7 g (0,06 mol) de dimetilamina, em 3 ml de benzeno e se guindo-se o procedimento descrito em 3.6.2.1.c. (pág. 77), foi obtido um produto líquido. Este foi destilado ã pressão reduzi da e recristalizado de êter, fornecendo 3,5 g (60%) de o-metil mercapto-N,N-dimetilbenzamida, P.E. 160-2°C/10 mm Hg e P.F. 59°C (lit.³⁰ 168-70°C/10 mm Hg). O produto foi guardado em des secador a vácuo sob pentóxido de fósforo.

I.V. (KBr) : $\nu_{\text{CO}} - 1616 \text{ cm}^{-1}$

R.N.M. (τ) : 2,57-3,00 (m, 4H); 7,19 e 6,97 (2s, 6H); 7,58 (s, 3H)

3.6.2.6. p-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XV)

a) Ácido p-metilmercaptobenzóico (XXX)¹¹

Dissolveram-se 6 g (0,04 mol) do ácido p-mercap tobenzóico (v. 3.6.2.3.c., pág.81), numa solução de 3,2 g (0,08 mol) de hidróxido de sódio em 80 ml de água. A esta solução a dicionaram-se 7,3 ml (0,08 mol) de sulfato de dimetila e, pos teriormen^te, 6,4 g (0,16 mol) de hidróxido de sódio em 31 ml de água. Seguindo-se o procedimento descrito em 3.6.3.5.a.,pg. 84), foram obtidas 6,5 g (98%) do ácido p-metilmercaptobenzói co, P.F. 196-201°C (lit.⁴³ P.F. 192-3°C).

b) p-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida (XVIII)⁴⁰

Partiu-se de uma mistura de 6 g (0,035 mol) do ácido p-metilmercaptobenzóico e 2,5 g (0,018 mol) de pentóxido de fósforo em 23 ml (0,30 mol) de dimetilformamida, se guindo-se o procedimento descrito em 3.6.2.3.d. (pag.82), sem utiliza

ção de atmosfera de nitrogênio. O produto líquido foi destilado, à pressão reduzida, fornecendo 0,6 (8%) da p-metilmercapto-N,N-dimetilbenzamida, P.E. $166-8^{\circ}\text{C}/2,5\text{ mm Hg}$ (lit.¹ $145-6^{\circ}\text{C}/0,85\text{ mm Hg}$). Este composto mostrou-se cromatograficamente puro.

I.V. (filme) : $\nu_{\text{CO}} - 1620\text{ cm}^{-1}$

R.N.M. (τ) : 2,60-2,95 (m, 4H); 7,00 (s, 6H); 7,53 (s, 3H).

SUMÁRIO

A presente dissertação tem por objetivo o estudo da existência de ponte de hidrogênio intramolecular na o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida (I), composto ainda não descrito na literatura.

I

É apresentado um apanhado bibliográfico dos trabalhos mais significativos sobre a habilidade do mercapto grupo, em benzenotióis, para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Nesta revisão pudemos notar que dentre os tióis aromáticos orto substituídos estudados, somente existem evidências espectroscópicas de pontes de hidrogênio intramoleculares relativamente fortes, no ácido tiosalicílico e nos respectivos êsteres.

São descritas as sínteses dos seguintes compostos: N,N-dimetilbenzamida, o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, o-metiltio-N,N-dimetilbenzamida, p-metiltio-N,N-dimetilbenzamida, o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida S-deuterada e p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida S-deuterada. A p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida não descrita na literatura foi caracterizada e analisada.

É apresentado um estudo espectroscópico comparativo da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida e compostos correlacionados, sendo fornecidos os dados de frequência de estiramento

no IV e de deslocamento químico na RMN de SH, em vários solventes e os das frequências de estiramento do grupo carbonílico. São também apresentados os valores das constantes de associação dos complexos SH....DMSO.

A existência da ponte de hidrogênio intramolecular em o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida é sugerida dos seguintes dados:

1. A banda de absorção correspondente à vibração de estiramento S-H da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida, em tetracloreto de carbono, é deslocada para frequências menores e intensificada quando comparada com a p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida.

2. Enquanto que os espectros no IV, em cloro - fôrmio, do benzenotiol e da p-mercapto-N,N-dimetilbenzamida a-presentam uma banda de SH ligeiramente deslocada para frequências menores, o da o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida apresenta uma banda de SH anormalmente deslocada para frequências maiores e há o aparecimento de uma outra banda na região de frequência normal de SH, que pode ser atribuída ao grupo SH não associado. Para explicar estes dados foi sugerida a existência, em clorofôrmio, do seguinte equilíbrio:

3. Nas medidas efetuadas no IV com DMSO em te

tetracloreto de carbono, observa-se, nos três benzenotióis, a existência de duas bandas de SH. Enquanto que o deslocamento de frequência ($\Delta\nu_{SH}$) no caso da p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida é maior do que no do benzenotiol, no da o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida é ainda menor do que no de benzenotiol, resultado este contrário a ordem de acidez esperada.

4. Enquanto nos espectros de RMN, em tetracloreto de carbono, os sinais de SH para o benzenotiol e p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida não diferem significativamente em posição, o da o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida aparece em campo mais baixo.

5. A comparação dos dados da RMN em clorofórmio deuterado com os de tetracloreto de carbono mostram que, enquanto os sinais do próton de SH no benzenotiol e na p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida se deslocam para campos mais baixos, o de SH na o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida se desloca para campo mais alto. Este fato é concordante com a contribuição da forma não associada do grupo S-H em clorofórmio deuterado e apoia a existência do equilíbrio sugerido pelos dados do IV.

6. A comparação dos dados de RMN em tetracloreto de carbono, contendo DMSO, com os em tetracloreto de carbono confirmam os obtidos pelo IV, isto é o valor $\Delta\nu(SH)$ para o o-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida é menor do que o do para derivado.

7. Os valores das constantes de associação (K_{ass}) de SH---DMSO indicam que a constante de associação da p-mercaptop-N,N-dimetilbenzamida é consideravelmente maior do que a do orto derivado.

8. A banda de absorção da carbonila em o-mercapto-N,N-dimetilbenzamida é simétrica e deslocada ligeiramente para frequências menores, em comparação com o para derivado. Este fato sugere que o grupo SH é ligado ao oxigênio carbonílico e não ao nitrogênio amídico.

SUMMARY

This thesis investigates the existence of intramolecular hydrogen bonding in the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide (I), compound not previously reported.

I

The literature report on the ability of mercapto group in benzenethiols to form inter and intramolecular hydrogen bonds, is presented. It shows that the thiosalicylic acid and its esters are the only o-substituted aromatic thiols, in which the significative intramolecular hydrogen bonding was reported to occur.

The syntheses of the following compounds are presented: N,N-dimethylbenzamide, o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide, p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide, o-methylthio-N,N-dimethylbenzamide, p-methylthio-N,N-dimethylbenzamide, S-deuterated o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide and S-deuterated p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide.

A comparative spectroscopic study of the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide and related compounds is presented, being measured SH stretching frequencies and chemical shifts in carbon tetrachloride, chloroform and carbon tetrachloride, containing DMSO, as well the carbonyl stretching frequencies.

The association constants for SH---DMSO complex formation are also determined.

The existence of intramolecular hydrogen bonding in the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide is suggested from the followings data:

1. The absorption band due to SH stretching of the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide, in carbon tetrachloride, is shifted to lower frequencies and intensified.

2. Although, in the i.r. spectra of benzenethiol and p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide, in chloroform, a slight shift of the SH band to lower frequencies is observed, in comparison with the spectra in carbon tetrachloride, in the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide a band at higher frequency appears, together with a band at the normal SH frequency. These data suggest that in chloroform the following equilibrium takes place:

3. In the IR spectra of the three benzenethiols, in carbon tetrachloride, containing DMSO, the existence of two bands in the SH region is observed. The frequency shift ($\Delta\nu_{\text{SH}}$) in the case of p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide is larger than in that of benzenethiol. However, the shift for the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide is smaller than that for benzenethiol. The latter result is in disaccord with the acidity order.

4. In the NMR spectra, in carbon tetrachloride, while the position of the SH signals for benzenethiol and p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide do not differ, that for the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide appears at lower field.

5. The comparison of the NMR data in deuterated chloroform with those in carbon tetrachloride indicates a shift of SH signals in benzenethiol and p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide to lower fields and of that in the corresponding p-derivative to higher field. This fact gives a support to the contribution of the SH non-associated in deuterated chloroform and to the existence of equilibrium suggested from the IR data.

6. The comparison of the NMR data, in carbon tetrachloride, containing deuterated DMSO, with those in carbon tetrachloride alone, confirms the IR, as the $\Delta\nu(\text{SH})$ data for the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide is smaller than that for the para derivative.

7. The K_{ass} value of SH---DMSO complex formation for the p-mercapto-N,N-dimethylbenzamide is larger than that for the orto-derivative.

8. The carbonyl stretching absorption for the o-mercapto-N,N-dimethylbenzamide is symmetric and slightly shifted to lower frequency, in comparison with the para-derivative. This fact suggests that the SH group is bonded to the carbonyl-oxygen and not to the nitrogen.

Referências Bibliográficas

- 1 . Allais, A. e Gerard, N., G.O., 1, 901, 167 / 1968 (Chem. Abs., 1970, 72, 43440 x).
- 2 . Allen, C.F. e Stary, G.W., Org. Synth., 1948, 28, 14.
- 3 . Alencastro, R. e Sandorfy, C., Can. J. Chem., 1972, 50, 3594.
- 4 . Boudet, R., Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, 322.
- 5 . Bronley, D. e Chamberlain, N.H., J. Chem. Soc., 1942 , 376.
- 6 . Compaigne, E. e Meyer, W.W., J.Org. Chem., 1962, 27 , 2835.
- 7 . Cole, A.R.H., Little, L.H. e Michell, A.J., Spectrochim Acta, 1965, 21, 1169.
- 8 . David, J.G. e Hallam, H.E., Spectrochim Acta, 1965, 21, 841.
- 9 . David, J.G. e Hallam, H.E., Trans Faraday Soc., 1964 , 60, 2013.
10. Douglas, I.B. e Farah, B.S., J. Org. Chem., 1961, 26 , 351.
11. Eistert, B., Shade W. e Selzer, H., Ber, 1964, 97, 1470.
12. Everard, B.A., Mills J.A., J. Chem. Soc., 1950, 3386.
13. Fabernind, I.G., A.G. Fr., 772-002 / 1934; Chem. Abs. , 1935, 29, 351.

14. Fabi, M.T., "Tese de doutoramento", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976, pag 41.
15. Gialdi, F., Ponci, R. e Barrufini, A., Farmaco Pavia Ed. Sci., 1959, 14, 648.
16. Gordy, W. e Stanford, S., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 497.
17. Gisburg, M.I., Loginova, L.A., Doklady Chemistry, 1964 , 156, 640.
18. Hirota, M. e Hoshi, R., Tetradron, 1969, 25, 5953.
19. Hirota, M. e Todokoro, K., Chem. Lett., 1974, 777.
20. Hu, S.J., Golberg, E. e Miller, S.J., Org. Magn. Ressonance, 1972, 4, 683.
21. Istander, Y. e Riad, Y., J. Chem. Soc., 1961, 2397.
22. Jackman, L.M., Steinbell, S., "Aplication of Nuclear Magnetic Ressonance Spectroscopy in Organic Chemistry" , Mac Millan Company, N.Y., 1969, pag 361.
23. Josien, M.L., Castinell, C. e Saumage P., Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, 648.
24. Josien, M.L., Dzabo P. e Saumage, P., Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, 423.
25. Kobayashi, T., Yamashita, A., Furuya, J., Horie, R. e Hirota, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45, 1494.
26. Kuesman, A. e Kremmer, F., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 1962, 34, 75.

27. Marius, S.H. e Miller, S.I., J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3719.
28. Mathur, R., Becker, E.D., Bradley, R.B. e Li, N.C., J. Phys. Chem., 1963, 67, 2190.
29. Mathur, R., Wang, S.M. e Li, N.C., J. Phys. Chem., 1964, 68, 2140.
30. McClelland, E.W. e Salked, C.E., J. Chem. Soc , 1936 , 1143.
31. Milton, W., Selted, J.H. e Fenidrel, R.L., G.O., 2, 310, 572 / 1972; Chem. Abs., 1973, 71, P 136848W.
32. Mori, N., Kaïdo, S., Suzuki, K., Nakamura, M. e Tsuzuki, Y., 8, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, 1858.
33. Murthy, A.S.N., Rao C.N.R., Appl. Spectr. Rev., 1962, 2, 69.
34. Murthy, A.S.N., Rao C.N.R., Singh, S., Trans. Faraday Soc. 1966, 58, 1056.
35. Pinchas, S., Samuel, D., Weiss-Broday, M., J. Chem. Soc. 1961, 3063.
36. Pimentel, G.C. e McClellan, A.L., "The hydrogen bond", Ed. Pauling L., Freeman, San Franscisco, 1960.
37. Price C.C. e Stary G.W. Org. Synth, 1948, 28, 14.
38. Progorelyi, V.K. e Gragerov, I.P., Doklady Chemistry, 1969, 186, 417.
39. Rao, B.D.N., Vengartelu P., Murthy, A.S.N. e Rao, B.D.N. , Can. J. Chem., 1962, 40, 1963.

40. Slimdebauer, H.S., Monasth. Chem., 1968, 99, 1799.
41. Smiles, S. e Harrison, D.C., J. Chem. Soc., 1922, 2022.
42. Spurr, R.A. e Byer, H.F., J. Phys. Chem., 1958, 62, 4250.
43. Szmant, H. e Suld, G., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3400.
44. Tidiy, M., "Advances in Organic Chemistry", Vol 5, Interscience, N.Y., 1965, pag 115.
45. Trufen Filho, C., "Tese de doutoramento", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976, pag 91(a) e 97(b).
46. Vinogradov, S.N. e Linnell, R.H., "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinold Company, N.Y., 1971, pag 223-54.
47. Wagner, A. e Becker, H.J., Chem. Ber., 1956, 89, 1708.
48. Wladislaw, B., Olivato P.R. e Rittner, R., Rev. Latino - amer. Quim., 1974, 206.
49. Wladislaw, B., Olivato P.R., Mires, I.I., "VII National Symposium on Organic Sulfur Chemistry", Hamburgo, Alemanha, 1974.
50. Zuika, I.V. e Bankovskii, Yu. A., Russian Chem. Rev., 1973, 42, 1, 22.
51. Ivani, I. Mires, Paulo R. Olivato and Blanka Wladislaw, J.C.S., Perkin Trans. II, 1977, 166.