UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

SÍNTESES E MEDIDAS DE ABSORÇÃO NO
ULTRAVIOLETA DE ALGUNS ALQUILTIO-TIO-
ACETATOS DE ETILA

FRANCISCO A. C. ANDRADE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DIRIGIDA PELA
PROFESSORA DOUTORA BLAŦKA WLADISLAW

SÃO PAULO

1971

A MEUS PAIS

À Profª.Dra. Blanka Wladislaw,
o meu profundo reconhecimento pela
orientação e interêsse dispensados
à execução dêste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Hans Viertler, por sua eficaz colaboração.

Aos meus amigos do Departamento de Química pela colaboração prestada à realização do presente trabalho e em particular ao Sr. Roberto Rittner.

À Sra. Neyde Aparecida Mathias pelo zelo e dedicação com que executou os serviços datilográficos.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

	<u>Pag.</u>
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO I</u> - Compostos carbonílicos e tioéteres. Características do grupo carbonila e da ligação carbono-enxôfre	3
A - Orbitais de valência de enxôfre e características da ligação C-S	3
B - Absorção no ultravioleta de tioéteres alifáticos.	6
C - Absorção no ultravioleta dos compostos carbonílicos, carboxílicos e seus derivados	7
D - Vibrações de estiramento do grupo carbonila em compostos carbonílicos, carboxílicos e seus derivados.	13
<u>CAPÍTULO II</u> - Interação no espaço entre grupo carbonila e outros grupos,	16
A - Interações entre grupo carbonila e dupla etilênica.	16
B - Interação transanular entre grupo carbonila e nitrogênio	19
C - Interações entre grupo carbonila e enxôfre ou selênio	21
<u>CAPÍTULO III</u> - Sínteses e espectros no ultravioleta e infravermelho de alguns alquiltio-tioacetatos de etila	28
A - Sínteses	28
B - Medidas no ultravioleta e infravermelho. Discussão dos resultados.	29
<u>CAPÍTULO IV</u> - Parte experimental	34
Aparelhos	34
Procedimentos nas medidas e cálculos	34
A - Espectros no infravermelho	34
B - Medidas no ultravioleta.	34

Purificação dos solventes	35
Descrição dos procedimentos empregados nas sínteses . .	35
Ácidos alquiltio-acéticos (Procedimento A)	35
Cloretos de alquiltio-acetila (Procedimento B) . . .	35
Alquiltio-tioacetatos de etila (Procedimento C). . .	35
Experiência nº 1	
Síntese do n-propiltio-tioacetato de etila.	36
a) Preparação do ácido n-propiltio-acético . . .	36
b) Preparação do cloreto de n-propiltio-acetila .	36
c) Preparação do n-propiltio-tioacetato de etila.	36
d) Espectros no infravermelho	36
e) Medidas no ultravioleta	36
Experiência nº 2	
Síntese do n-butiltio-tioacetato de etila	37
a) Obtenção do ácido n-butiltio-acético	37
b) Preparação do cloreto de n-butiltio-acetila .	37
c) Preparação do n-butiltio-tioacetato de etila .	37
d) Espectros no infravermelho	37
e) Medidas no ultravioleta	37
Experiência nº 3	
Síntese do iso-butiltio-tioacetato de etila	37
a) Preparação do ácido iso-butiltio-acético . . .	37
b) Preparação do cloreto de iso-butiltio-acetila.	38
c) Obtenção do iso-butiltio-tioacetato de etila .	38
d) Espectros no infravermelho	38
e) Medidas no ultravioleta	38
Experiência nº 4	
Síntese do iso-propiltio-tioacetato de etila	38
a) Obtenção do ácido iso-propiltio-acético . . .	38
b) Obtenção do cloreto de iso-propiltio-acetila .	38
c) Obtenção do iso-propiltio-tioacetato de etila.	39
d) Espectros no infravermelho	39
e) Medidas no ultravioleta	39

Experiência nº 5

Síntese do t-butiltio-tioacetato de etila	39
a) Obtenção do ácido t-butiltio-acético	39
b) Obtenção do cloreto de t-butiltio-acetila	39
c) Obtenção do t-butiltio-tioacetato de etila.	39
d) Espectro no infravermelho	40
e) Medidas no ultravioleta	40
<u>SUMÁRIO</u>	41
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	43
<u>GRÁFICOS</u>	47

INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de uma das linhas de pesquisa do grupo de Química Orgânica, orientado pela Profa. Wladislaw.

Wladislaw^{75,76}, observou que a α -benziltio-tiobutirlactona (I), apresenta os espectros no ultravioleta e no infravermelho diferentes dos encontrados para a tiolactona correspondente não substituída.

I

Este fato indicava uma interação entre o grupo carbonila e o átomo de enxôfre em posição α tanto no estado fundamental como excitado.

Estudos espectroscópicos que se seguiram⁷⁷⁻⁸⁰, com a finalidade de se descobrir o tipo desta interação, foram realizados com compostos simples, de fácil preparação, como α -alquiltio-tioésteres, -ésteres, -aldeídos, -cetonas -lactonas e-amidas.

A presente dissertação tem por objetivo o estudo da absorção no ultravioleta e da banda de carbonila no infravermelho de alguns alquiltio-tioacetatos de etila com diferentes grupos alquila de cadeia reta e ramificada ligados ao enxôfre em α . Ela fornece:

1. Bibliografia sobre absorção no ultravioleta de tioésteres alifáticos e sobre absorção no ultravioleta e infravermelho do grupo carbonila, precedida de considerações gerais sobre as características da ligação carbono-enxôfre e do grupo carbonila.
2. Bibliografia sobre a interação eletrônica no espaço entre grupo carbonila e dupla etilênica, nitrogênio, enxôfre ou selênio.

3. Apresentação e discussão dos resultados próprios.
4. Parte experimental.
5. Resumo do trabalho.

CAPÍTULO I

COMPOSTOS CARBONÍLICOS E TIOÉTERES. CARACTERÍSTICAS DO GRUPO CARBONÍLICO E DA LIGAÇÃO CARBONO-ENXÔFRE

A - Orbitais de valência de enxôfre e características da ligação C-S

O enxôfre pertence ao sub-grupo VI B e tem a seguinte configuração eletrônica da camada de valência (M) $56a, 12$: $(3s)^2 (3p_x)^2 (3p_y) (3p_z)$. Ela contém, também, cinco orbitais 3d vazios: d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Os orbitais $3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$ são de energia mais alta. Os três orbitais restantes são da mesma energia mudando apenas a sua relação ao eixo. Estes últimos são capazes de participar em ligações π . Os orbitais d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} são mostrados na Figura 1.

Figura 1

Orbitais 3d do enxôfre

Os quatro orbitais de semelhante forma (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} e $d_{x^2-y^2}$) mostram os máximos em quatro direções e possuem dois planos nodulares.

A formação de ligações sigma pelo enxôfre divalente $56b$, análogamente ao oxigênio, envolve a participação de dois orbitais 3p com elétrons não emparelhados. Os dois pares de elétrons solitários estão nos orbitais 3s e 3p. O par de elétrons solitários ocupando o orbital 3p, pode entrar em conjugação com grupos atraentes ou deficientes de elétrons $56c$, como indicado em seguida.

Este efeito mesômero, envolvendo a formação de uma ligação π através de orbitais 3p e 2p que, como pode ser visto na Figura 2, possui certa interação antiligante, resulta menos favorecido que o do oxigênio, onde não existe tal interação ^{56b,62}.

Figura 2

Entrosamentos entre orbitais 2p do oxigênio e 3p do enxôfre, com 2p do carbono

ligação 2p-2p

ligação 2p-3p

Entretanto, o enxôfre, diferentemente do oxigênio, é capaz de aceitar elétrons por conjugação, acomodando dez elétrons pelo uso de orbitais 3d vazios ^{56d}.

Na ligação que envolve um orbital 3d vazio de enxôfre, os elétrons 2p podem ser provenientes não somente do carbono mas também do oxigênio ou de outros átomos. O entrosamento entre os orbitais 2p_y e 3d_{xy}, que se aproximam um do outro ao longo do eixo x, é indicado na Figura 3.

Figura 3Entrosamento entre orbital 3d do enxôfre e um orbital 2p

ligação 2p-3d

A ligação que envolve orbital 3d é muito menos sensível ao ângulo de rotação entre os átomos ligados do que a ligação π , o que provém do fato que, por uma rotação do átomo de enxôfre de 90° ao redor do eixo x, encontra-se um outro orbital 3d ligante.

A Tabela 1 reúne algumas constantes da ligação C-S no tio-éter etílico, e, para fins de comparação, as correspondentes da ligação C-O no éter etílico.

Tabela 1Constantes da ligação C-O e C-S em éter e tioéter etílico

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 (\text{X}=\text{O})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5 (\text{X}=\text{S})$	Ref.
Ângulo $\widehat{\text{C X C}}$	111°	105°	55a
Comprimento de C-X	$1,44 \text{ \AA}$	$1,81 \text{ \AA}$	55b
Energia de dissoc. de C-X	79 Kcal	69,3 Kcal	28,19
Potencial de ioniz. de X	10,2 ev.	9,3 ev.	57

Observa-se que o ângulo $\widehat{\text{C X C}}$ é menor nos tioéteres do que o ângulo correspondente em éteres. O comprimento da ligação C-S é maior e a sua força é menor do que os da ligação C-O. O potencial de ionização do enxôfre é menor do que o do oxigênio.

B - Absorção no ultravioleta de tioéteres alifáticos

Encontram-se na literatura vários trabalhos sobre o espectro eletrônico dos tioéteres alifáticos. Entre os mais antigos podemos citar o de Fehnel e Carmack ²¹, de 1949, o primeiro estudo mais sistemático desta classe de compostos. Efetuando as medidas em etanol absoluto, eles observaram que os tioéteres de cadeia reta apresentam uma banda em 210 m μ , de grande intensidade, e uma inflexão na região de 225-235 m μ . Verificaram, também, que, substituindo-se gradativamente um e dois átomos de hidrogênio em α ao enxôfre, por grupos metila, havia um aumento de intensidade e ligeiro deslocamento para o visível da banda em 210 m μ , e um desaparecimento da inflexão em 225-235 m μ .

Mais recentemente, Cumper e col. ²⁰, repetiram as mesmas medidas em etanol absoluto, relatando as absorções em comprimentos de onda ligeiramente menores.

Os resultados obtidos pelos dois pesquisadores acham-se reunidos na Tabela 2.

Tabela 2

Espectros no ultravioleta de alguns tioéteres alifáticos

Compostos	Fehnel e Carmack ²¹		Cumper e col. ²⁰	
	$\lambda_{\text{max.}}$ (m μ)	log ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ (m μ)	log ϵ
MeSMe	210	3,01	201	3,32
	(229)	2,14		
EtSEt	210	3,25	202	3,32
	(229)	2,14		
n-PrSPr-n			202	3,32
n-BuSBu-n	210	3,09	202	3,32
	(229)	2,16		
i-PrSPr-i	211	3,32	203	3,32
			209	3,34
t-BuSBu-t	213	3,42	212	3,32

Sicé ⁶⁴, medindo o espectro destes compostos em n-hexano, verificou um deslocamento da primeira banda de absorção (210 m μ em etanol) para o visível, de cerca de 5 m μ , enquanto que a inflexão, em comprimento de onda maior, que era ausente em terciobutilsulfeto, não sofreu deslocamento.

A ausência destas bandas nas sulfonas e o fato de apresentarem um deslocamento para o azul em solventes polares, constituíram o motivo para que fossem atribuídas a transições de elétrons solitários do enxôfre. Estas seriam, de acordo com alguns autores^{52,20}, transições Rydberg ($n \rightarrow 4s$ ou $n \rightarrow 4d$) ou, de acordo com outros^{18,47a}, transições para o orbital molecular antiligante da ligação C-S ($n \rightarrow \sigma^*$). De acordo com esta última interpretação, a primeira banda mais intensa em 210 m μ seria devida à transição $n_s \rightarrow \sigma^*$, enquanto que a inflexão que ocorre em maiores comprimentos de onda, à transição $n_p \rightarrow \sigma^*$. Os autores acham que, ~~com~~ a energia de um elétron 3p é mais elevada do que a de um 3s e, como o orbital σ^* tem maior caráter de orbital p do que s, as transições $n_p \rightarrow \sigma^*$ requeririam menor energia porém seriam menos prováveis do que as transições $n_s \rightarrow \sigma^*$.

Recentemente, Barrett e Hitch³ verificaram que os espectros de dialquil sulfetos são bastante complexos, consistindo, além das bandas principais, de várias inflexões. Os autores são da opinião que a absorção dos tioéteres na região de 194-214 m μ , é devida a uma mistura de transições Rydberg e de transições $n \rightarrow \sigma^*$.

Várias hipóteses foram também sugeridas para explicar o ligeiro deslocamento para o visível da banda de absorção no di-terciobutyl sulfeto. Assim, Fehnel e Carmack²¹ o atribuíram ao efeito indutivo dos grupos metila, que aumentaria a densidade eletrônica no enxôfre; Jumper e col.²⁰, ao aumento de energia do estado fundamental, devido à interação estérica; e finalmente, Barrett e Hitch³, à rehibridização das ligações C-S devido ao aumento do ângulo C-S-C.

C - Absorção no ultravioleta dos compostos carbonílicos, carboxílicos e seus derivados

Aldeídos e cetonas mostram três bandas de absorção no ultravioleta⁵⁸: de pequena intensidade em aproximadamente 280 m μ ($\log \epsilon$ 1), mais intensa em aproximadamente 190 m μ ($\log \epsilon$ 3) e de alta intensidade próximo a 150 m μ ($\log \epsilon$ 4). Estas bandas foram atribuídas, respectivamente, às transições $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

A constância de baixa intensidade de transições $n \rightarrow \pi^*$ nos

compostos carbonílicos alifáticos, sugere que nelas entra em jogo a simetria local, isto é, a simetria de orbitais do grupo carbonila e não a simetria da molécula toda.

Como é de conhecimento geral ^{53a}, contribuem para a ligação sigma C-O, o orbital híbrido trigonal sp^2 do carbono, e o orbital $2p_z$ do oxigênio. Esta diferença entre carbono e oxigênio, provém do fato que neste último o orbital $2s$ é muito mais estável do que os orbitais $2p$ e por isso não participa na ligação. Se bem que alguma parte do orbital $2s_O$ é usada na formação da ligação sigma C-O e alguma parte do orbital $2p_z_O$ é misturada com o orbital $2s_O$ formando um orbital híbrido não ligante, a ligação C-O é predominantemente uma ligação $sp^2_C - 2p_z_O$ e um dos orbitais não ligantes é predominantemente o orbital $2s_O$. Existe, no oxigênio, um outro orbital não ligante $2p_y_O$, no qual os elétrons são menos firmemente ligados do que no orbital $2s_O$ e que, portanto, participa na transição $n \rightarrow \pi^*$. Sendo o orbital molecular π formado pelo entrosamento de orbitais $2p_x_C$ e $2p_x_O$ a transição $n \rightarrow \pi^*$ é, essencialmente, uma transição de um elétron do orbital p_y ao p_x . Este deslocamento da carga eletrônica tem caráter rotacional e não envolve a mudança de número de nós, o que explica a baixa intensidade da transição $n \rightarrow \pi^*$. Esta promoção proibida $p_y \rightarrow p_x$ é mostrada no Esquema 1, no qual está também indicada a transição $s \rightarrow p_x$ de caráter translacional, permitida.

Esquema 1 47b

Transições $s \rightarrow p_x$ e $p_y \rightarrow p_x$

No espectro ultravioleta dos ácidos carboxílicos e ésteres, apenas duas bandas foram identificadas, uma ao redor de 210 m μ de baixa intensidade ($\log \epsilon \sim 1$), outra em aproximadamente 160 m μ de grande intensidade ($\log \epsilon \sim 3$), atribuídas, respectivamente, às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

No caso de outros derivados de ácidos carboxílicos, como haletos de acila e amidas ^{53b, 58}, são mencionadas apenas as bandas na região de 210-240 m μ que foram atribuídas a transições $n \rightarrow \pi^*$.

Reunimos na Tabela 3, as bandas de absorção no ultravioleta correspondentes às transições $n \rightarrow \pi^*$ de alguns compostos simples carbonílicos e carboxílicos.

Tabela 3

Transições $n \rightarrow \pi^*$ em compostos carbonílicos e carboxílicos

Compostos	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$	Solvente	Ref.
CH_3CHO	293,4	1,07	n-hexano	22
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	289,5	1,26	n-hexano	22
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	290,0	1,25	n-hexano	22
CH_3COCH_3	275,0	1,34	ciclohexano	9a
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{H}_3$	278,0	1,16	n-hexano	22
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	210,0	1,60	n-heptano	58
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	209,7	1,76	i-octano	67
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	211,0	1,79	i-octano	67
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	207,0	1,84	éter petr.	66a
CH_3CONR_2	207,0(infl.)	2,0	n-heptano	71
CH_3COCl	240,0	1,58	n-heptano	71

O deslocamento da banda $n \rightarrow \pi^*$ para o azul, que se nota nas cetonas, em relação aos aldeídos, foi interpretado por Rao e col.⁵⁹, como proveniente do efeito de hiperconjugação que contribuiria para o estado excitado das moléculas.

A substituição de hidrogênios da acetona por grupos alquila provoca um ligeiro deslocamento da banda $n \rightarrow \pi^*$ para o visível. Este deslocamento foi atribuído por Rao e col.⁵⁹, a uma diminuição

de hiperconjugação. Entretanto, Mountcastle e col.⁵¹, sugeriram que êste deslocamento seria proveniente do impedimento estérico entre os grupos metila, que causaria o aumento do ângulo $C-\widehat{CO}-C$, provocando assim, uma tensão na molécula.

Observa-se também, deslocamento para o azul da banda $n \rightarrow \pi^*$ de ácidos carboxílicos e derivados, em relação aos compostos carbonílicos. De acordo com Borrell¹⁰, êste deslocamento seria causado pelo efeito indutivo dos átomos adjacentes ao grupo carbonila que tornaria os elétrons solitários do oxigênio carbonílico mais firmemente ligados. Foi demonstrada uma correlação linear entre os deslocamentos da absorção $n \rightarrow \pi$ dos diversos ácidos carboxílicos e derivados e os valores de eletronegatividade dos correspondentes átomos adjacentes ao carbonila.

Murrell^{53b}, interpreta os efeitos de grupos substituintes, tais como OH, OR ou NH_2 , por meio de um esquema (Esquema 2) onde ψ_o e ψ_c são as funções de onda dos orbitais π e π^* e ψ_n e ψ_d respectivamente, dos orbitais atômicos do oxigênio carbonílico e do hetero-átomo do grupo substituinte doador de elétrons.

Esquema 2

Transições de carbonilas substituídas por um grupo doador de eletrons

Como indicado, a energia do orbital antiligante ψ_c da carbonila seria aumentada por interação com o orbital ocupado ψ_d do substituinte.

Recentemente, Yates e col.⁷¹, obtiveram valores energéticos calculados e experimentais concordantes para os efeitos eletrônicos de substituintes X em compostos da fórmula geral $RCOX$. Com base nêstes valores, interpretaram o deslocamento das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ dêstes compostos, em relação às da cetona, em termos do efeito doador-aceptor σ e π , do átomo ou grupo X, sobre o nível de energia do sistema carbonílico. Então se X é um átomo fortemente

doador σ e fraco acceptor π , como Si e Ge, a energia dos elétrons n é aumentada e a do nível π^* diminuída, resultando em deslocamento para o visível das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Quando X é um forte acceptor σ e fraco doador π , como F, Cl e Br, ocorre uma diminuição da energia do orbital n e um aumento do nível π^* e, em consequência, deslocamento para o azul das duas transições. Como o nível π^* não é afetado na mesma extensão que o nível n , observa-se menor deslocamento da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ nos dois casos citados. Grupos como $-NH_2$, $-OH$ e $-OCH_3$ são fortes aceptores σ e fortes doadores π , resultando em deslocamentos para o azul das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo o da banda $n \rightarrow \pi^*$ mais pronunciado.

Blosson e Haug¹³, em 1953, ao estudarem os espectros no ultravioleta de uma série de ésteres ($ROOR'$) verificaram um ligeiro deslocamento da banda $n \rightarrow \pi^*$ para o visível quando os hidrogênios do C em α tanto em R como em R' eram substituídos por grupos alquila. O efeito indutivo e o impedimento estérico foram sugeridos como responsáveis, respectivamente, no primeiro e no segundo caso.

Os tioésteres apresentam absorção no ultravioleta bem distinta daquela dos ésteres. Em 1949, Koch²⁹, relatou que o tioacetato de ciclohexila em ciclohexano mostra uma banda de absorção de λ_{max} em 231.5 m μ de grande intensidade ($\log \epsilon = 3.65$). O autor sugere uma conjugação entre os elétrons solitários do átomo de enxôfre e os elétrons π do grupo carbonila, com uma contribuição da estrutura canônica polarizada (II b)

II

Price e Oae^{56e}, sugeriram que o deslocamento para o visível da banda de absorção no ultravioleta de tioésteres (λ_{max} 230m μ) em relação aos ésteres (λ_{max} 205m μ), é devido à ocorrência, no estado excitado, de uma conjugação entre o enxôfre e a dupla carbonílica (IVb) semelhante àquela entre a dupla olefínica e carbonílica (IIIb).

III

Esta estabilização não poderia ocorrer nos análogos do oxigênio, por este átomo não poder acomodar mais do que oito elétrons. Nestes haveria contribuição da estrutura iônica (Vb)

Mais recentemente, em 1965, Hirabayashi e Mazumi²⁵, medindo o espectro no ultravioleta de tioestearato de metila em ciclohexano, encontraram, além da banda em 231 mμ (log ε = 3,55), uma inflexão na região de 265-290 mμ (log ε = 1,6) que foi atribuída pelos autores à transição $n \rightarrow \pi^*$.

A principal diferença entre as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ consiste no efeito do solvente^{9b,65}. Substituindo um solvente não polar por um polar, a banda $\pi \rightarrow \pi^*$, na maioria dos casos, se desloca para o visível, enquanto que a banda $n \rightarrow \pi^*$, para o azul.

O efeito de solventes sobre a posição do λ_{max} da banda $n \rightarrow \pi^*$ da acetona pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4

Efeito de solventes sobre a posição da banda $n \rightarrow \pi^*$ da acetona^{53c}

Solvente	H ₂ O	MeOH e EtOH	Dioxano	CHCl ₃	Hidroc.
$\lambda(\text{m}\mu)$	265	270	277	278	280

Nota-se um deslocamento para o azul com o aumento da polaridade do solvente. Este deslocamento, particularmente evidente no caso de solventes hidroxílicos, foi atribuído por Brealey e Kasha¹¹, em 1955, à formação, no estado fundamental, de pontes de hidrogênio entre o solvente e os elétrons n do oxigênio carbonílico. A indicação da existência destas pontes de hidrogênio vem de estudos dos espectros no infravermelho^{11,26} que mostraram deslocamentos para menores frequências tanto das bandas da carbonila como da hidroxila

do solvente. Como os deslocamentos no espectro vibracional podem ser somente causados por uma interação entre soluto e solvente no estado fundamental, a existência de uma correlação linear entre os deslocamentos da banda $n \rightarrow \pi^*$ e da banda de vibração da carbonila sugere que a interação soluto-solvente no estado excitado não contribui para o deslocamento para o azul da absorção $n \rightarrow \pi^*$.

Rao e col.⁵⁹, verificaram que o deslocamento para o azul em solventes polares é menor na acetona do que nas cetonas homólogas, atribuindo este fato à existência de maior dipolo permanente no estado fundamental da mesma.

No caso de moléculas polares e solventes polares não hidrofílicos o estado fundamental seria estabilizado pela interação entre o dipolo da molécula e dipolo do solvente.

Outros estudos do efeito de solventes sobre a transição $n \rightarrow \pi^*$, levando em consideração as interações eletrostáticas entre moléculas de soluto e solvente²⁶ ou o fator de polaridade dos solventes Z ³⁰⁻³² foram efetuados principalmente com as cetonas α , β insaturadas, aromáticas ou cíclicas, que possuem maior dipolo permanente no estado fundamental.

Deslocamentos da banda $n \rightarrow \pi^*$ para o azul em presença de solventes polares foram também observados em ésteres¹³.

D - Vibrações de estiramento do grupo carbonila em compostos carbonílicos, carboxílicos e seus derivados

Os compostos carbonílicos e carboxílicos dão origem a uma forte banda em 1900-1550 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação $C=O$ ^{15,60}. A Tabela 5 apresenta as posições das bandas de carbonila de algumas classes de compostos de cadeia alifática saturada.

A variação que se observa na frequência das bandas poderia ser causada ou pela mudança da constante de força de carbonila ou por efeitos puramente mecânicos. A constante de força é modificada por efeitos eletrônicos tais como mesômero e indutivo, enquanto as alterações mecânicas são determinadas pelo efeito de massa e por interações vibracionais.

Para a comparação destes efeitos, costuma-se considerar^{66b} a frequência de estiramento de uma cetona saturada alifática, 1715 cm^{-1} (5,83 μ) como "normal". As modificações na vizinhança do grupo carbonila podem baixar ou elevar a frequência de absorção, deste valor "normal".

Tabela 5

Frequências (cm⁻¹) de vibrações de estiramento do C = O

Cetonas	1725 - 1705
Aldeídos	1740 - 1720
Ácidos carboxílicos(mon:)	1800 - 1740
Ésteres	1750 - 1735
Amidas	1695 - 1630
Cloretos de acila	1810 - 1795
Tioésteres	1710 - 1680

A substituição de um grupo alquila de uma cetona saturada por um heteroátomo X (VI) desloca a absorção da carbonila, dependendo a direção deste deslocamento, de que o efeito predominante de X seja o indutivo (VIa) ou o de ressonância (VIb).

VI

O efeito indutivo -I, que atua no sentido contrário ao da polarização do carbonila, reduz o comprimento da ligação C = O, aumentando sua constante de força e, portanto, a frequência de absorção. O efeito de ressonância aumenta o comprimento da ligação C = O e reduz a frequência da absorção. Assim, a frequência de absorção da carbonila nos haletos de ácidos é aumentada, devido ao efeito indutivo -I, enquanto que nas amidas é diminuída, devido ao efeito de ressonância.

Morgan e Unwin ⁴⁹ relataram absorções de estiramento da carbonila de diversas cetonas alifáticas saturadas, observando deslocamentos para frequências menores com a substituição dos hidrogênios em α por grupos metila. De acordo com os autores, este efeito é de origem puramente mecânica e não eletrônica, isto é, não se trata do efeito indutivo dos grupos metila mas de efeitos estéricos. Estes fazem-se sentir particularmente na di-t-butilcetona, na qual o acúmulo dos grupos metila provoca uma abertura maior do ângulo de ligação C - $\widehat{\text{CO}}$ - C, o que diminui significativamente a energia re-

querida para torcer a ligação C - C adjacente à C = O durante a vibração de estiramento da carbonila.

A maior frequência de estiramento da carbonila de ésteres alifáticos em comparação com as cetonas, foi atribuída por Morgan e Unwin⁵⁰, a perturbações elétricas e mecânicas, resultantes da introdução do átomo de oxigênio. Os efeitos indutivo e mesômero, seriam responsáveis pelas perturbações elétricas. A maior constante de força da ligação C - O dos ésteres, comparada com a da ligação C-C das cetonas, deveria causar perturbações mecânicas. Os autores estudaram os espectros no infravermelho de diversos ésteres alifáticos, observando que as variações de frequência da carbonila na série homóloga podem ser atribuídas aos efeitos indutivos dos grupos alquila. Nos ésteres, em contraste com as cetonas, grupos alquila tão volumosos como t-butila, não requerem qualquer distorção do ângulo C - $\widehat{CO}$ - O.

O deslocamento da banda de carbonila nos tioésteres, em relação às cetonas, para frequências menores (Tabela 5) foi atribuído, em 1959, por Nyquist e Potts⁵⁴ ao predomínio do efeito mesômero sobre o indutivo, que resultaria da pequena eletronegatividade de enxôfre. Entretanto, em 1960, Baker e Harris² verificaram que a diminuição da constante de força de carbonila nos tioésteres é acompanhada por uma diminuição de basicidade e acharam que isso não pode ser atribuído ao efeito mesômero mas à contribuição de uma estrutura canônica (VIIb), na qual dá-se um deslocamento de elétrons da carbonila para os orbitais 3d vazios de enxôfre e, portanto, no sentido contrário ao efeito mesômero (VI b).

VII

Recentemente, Collings, Jackson e Morgan¹⁴ através de estudos comparativos da influência de solventes sobre frequências de carbonila nos ésteres e tioésteres, e da influência dos substituintes eletronegativos sobre a frequência de carbonila nos tioésteres, chegaram à conclusão que não existe, nêstes últimos, qualquer deslocalização eletrônica envolvendo participação dos orbitais 3d de enxôfre. Os autores, através dos cálculos para modelos simples do éster e tioéster, atribuíram o deslocamento de carbonila para frequências menores, nos tioésteres, a efeitos puramente mecânicos, tais como, efeito de massa e acoplamento com a vibração da ligação C - S vizinha.

CAPÍTULO II

INTERAÇÃO NO ESPAÇO ENTRE GRUPO CARBONILA E OUTROS GRUPOSA - Interações entre grupo carbonila e dupla etilênica

É conhecido ^{53d} que nos compostos em que um grupo carbonila faz parte de um sistema conjugado, tanto a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ como a correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ move-se para o visível sem, porém, alterar as suas intensidades. Esta conjugação contribui, também, para o estado fundamental de tais moléculas, o que se reflete no deslocamento de carbonila para frequências menores.

Entretanto, verificou-se ^{53d,34,1,8,16} que as α -fenilcetonas acíclicas e cíclicas, apesar da não ocorrência de conjugação entre os anéis aromáticos e o grupo carbonila, apresentam também absorção no ultravioleta modificada. Os espectros destes compostos são caracterizados por uma intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$, que frequentemente torna-se 10 a 100 vezes mais forte que a banda normal do grupo carbonila. Podemos citar como exemplos característicos ^{1,8}, os compostos VIII e IX cujos espectros apresentam as bandas $n \rightarrow \pi^*$, intensificadas, em 296 m μ ($\log \epsilon = 2,61$) e em 298 m μ ($\log \epsilon = 2,10$) respectivamente.

VIII

IX

Cookson e Wariyar ¹⁶, sugeriram que a condição necessária para a intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$ é a não coplanaridade das duplas etilênica e carbonílica, de modo que os orbitais p do C (1) e C (3) possam se entrosar dando uma ligação do tipo sigma.

A intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$ foi também encontrada em várias cetonas cíclicas β, γ -insaturadas. Citaremos como exemplos

características as cetonas (X) e (XI) estudadas por Labhart e Wagnière ³³.

X

XI

Os autores acharam que a banda $n \rightarrow \pi^*$ em 300 $m\mu$, intensificada, não era a única característica das cetonas cíclicas β, γ insaturadas (X) e (XI). O espectro no ultravioleta destes **compostos** mostrou, também, uma outra banda em aproximadamente 220 $m\mu$, de grande intensidade, semelhante à banda $\pi \rightarrow \pi^*$ em cetonas α, β insaturadas. Foi sugerido pelos autores que a banda em 220 $m\mu$ corresponde a um estado de transferência de carga, o qual causaria a intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$.

A dependência da banda $n \rightarrow \pi^*$ intensificada daquela de transferência de carga foi ilustrada por Murrell ^{53e}, por meio de um esquema (Esquema 3)

Esquema 3

Orbitais moleculares de cetonas β, γ -insaturadas

C=C C=O
orbitais π orbitais π

O autor examina a possibilidade de dois estados de transferência de carga interagirem com o estado $n \rightarrow \pi^* (1\psi_n^c)$ partindo do ponto de vista que os dois estados podem interagir quando eles possuem ou o mesmo orbital doador ou o mesmo orbital aceptor. No caso em questão, seria o estado $1\psi_1^c$ ou o estado $1\psi_{-1}^c$. A sua interação com o estado $1\psi_n^c$ dependeria de dois fatores: 1- entrosamento dos orbitais ψ_1 e ψ_n , ou dos orbitais ψ_{-1} e ψ_c . 2- intensidade

das bandas correspondentes a êstes dois possíveis estados de transferência de carga. Murrell chegou à conclusão que apesar da existência de maior entrosamento entre orbitais ψ_{-1} e ψ_C do que entre os orbitais ψ_1 e ψ_n , a banda correspondente ao estado ${}^1\psi_C$ deveria ser mais intensa do que aquela que corresponde ao estado ${}^1\psi_n$. Em consequência disso o autor acha mais provável ser o estado de transferência de carga ${}^1\psi_C$ causador do aumento de intensidade da banda $n \rightarrow \pi^*$ (${}^1\psi_n$). Este mesmo estado de transferência de carga seria responsável pela banda em 220 m μ .

Winstein e col.⁷⁴, eram também da opinião que o entrosamento dos orbitais ψ_{1*} e ψ_n é a condição para que haja a intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$ e que é, portanto, possível a existência da forte banda de transferência de carga sem que esta aumente a intensidade da banda $n \rightarrow \pi^*$. Entre os compostos estudados pelos autores podemos citar uma cetona cíclica 1,4-insaturada, da conformação barco (XII), na qual há entrosamento dos orbitais ψ_C e ψ_{-1} , mas não dos orbitais ψ_n e ψ_1 e que portanto apresenta uma banda de transferência de carga em aproximadamente 210 m μ ao lado de uma banda $n \rightarrow \pi^*$ de baixa intensidade.

XII

Cookson e col.¹⁷, relataram a presença da banda de transferência de carga em 220 m μ , acompanhada por uma pequena intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$ nos espectros de cetonas policíclicas com dupla etilênica e grupo carbonila em diferentes anéis, mas, próximos no espaço, observando que a banda em 220 m μ somente ocorre quando há geometria favorável para o entrosamento dos orbitais envolvidos.

Leonard e col.³⁶, relataram que uma cetona cíclica com dupla ligação em posição 5,6 (XIII) apresentava uma banda intensa em 260 m μ , ao lado da banda $n \rightarrow \pi^*$ não intensificada em relação à da cetona saturada correspondente.

XIII

Os autores atribuíram a nova banda a uma interação transanular entre os elétrons da dupla etilênica e o grupo carbonila.

Entretanto um resultado divergente foi obtido por Kosower e col.³³, que relataram para o mesmo composto (XIII) uma forte banda de absorção em 205 $m\mu$ que, em solventes polares, se deslocou para 214 $m\mu$. Esta banda foi atribuída pelos autores à transição de transferência de carga e denominada por banda fotodesmódica.

Foi verificado^{17,36} que os compostos carbonílicos com dupla etilênica não conjugada, que apresentam interação eletrônica no estado excitado, não mostram no infravermelho qualquer modificação da frequência de carbonila que indicasse a existência desta interação no estado fundamental.

B - Interação transanular entre grupo carbonila e nitrogênio

Leonard e col.³⁷⁻⁴³, paralelamente à investigação de interação transanular entre os elétrons π da dupla etilênica e o grupo carbonila (vide pg.18), efetuaram estudos semelhantes entre o nitrogênio e o grupo carbonila, verificando que a interação transanular neste último caso contribui não somente para o estado excitado como também para o fundamental.

Assim, em 1954, os autores³⁷, estudando o espectro no infravermelho da aminoaciloinas cíclicas (XIV) observaram que a banda de carbonila acha-se em frequências anormalmente baixas.

XIV

Leonard e col. verificaram o desaparecimento d'êste efeito tanto com o aumento como com a diminuição do anel. Uma outra limitação à interação entre **nitrogênio** e **grupo carbonila** foi encontrada ³⁸ pelo aumento de tamanho dos grupos alquila ligados ao nitrogênio, o que foi atribuído à interação estérica ("F-strain") entre os grupos alquila volumosos e o grupo CHOH, impedindo que o nitrogênio esteja em posição apropriada para a interação com o grupo carbonila. Os autores verificaram que o impedimento para a diminuição da frequência do carbonila segue a seguinte ordem: $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Assim, o composto com grupo terciobutila ligado ao nitrogênio apresenta a banda de carbonila normal das cetonas não substituídas.

Posteriormente ³⁹ os autores sugeriram que a interação transanular através de um anel de nove átomos (XV) seria responsável pela diminuição do caráter da dupla de carbonila e, portanto, pela sua baixa frequência.

XV

Posteriormente, Leonard e col ⁴⁰, medindo os espectros no infravermelho de aminoaciloinas cíclicas em solução diluída de tetracloreto de carbono, observaram ~~duas bandas~~ de carbonila. Os autores atribuíram a banda de frequência maior à conformação em que não existe a interação e a de frequência menor à conformação na qual há interação, verificando que a intensidade da segunda banda diminui e a da primeira aumenta com a introdução de grupos mais volumosos.

Leonard e col. ⁴¹ relataram também a existência da interação transanular no estado fundamental entre o nitrogênio e grupo carbonila em aminocetonas cíclicas (XVI e XVII).

Os autores verificaram que êste efeito desaparece modificando-se a posição relativa do nitrogênio e carbonila (XVIII) atribuindo êste fato ao impedimento estérico.

XVI XVII XVIII

Outras provas de interação transanular em aminoaciloinas cíclicas ³⁹ foram fornecidas tanto por medidas de pK_a como por reações químicas e, em aminocetonas cíclicas, por meio de medidas de momento dipolar ⁴².

Leonard e Oki ⁴³, estudando o espectro no ultravioleta de aminoaciloinas e aminocetonas cíclicas (XIV-XVIII) observaram a presença de uma banda em 230 $m\mu$ de grande intensidade, ausente em aciloina cíclicas que não tem nitrogênio no anel, à qual eles atribuíram a uma interação entre o N e grupo carbonila no estado excitado.

C - Interações entre grupo carbonila e enxôfre ou selênio

Fehnel e Carmack ²¹, em 1949, observaram pela primeira vez que os ésteres e cetonas que possuíam em posição α um alquiltio grupo apresentavam espectros no ultravioleta diferentes dos de compostos carbonílicos e carboxílicos não substituídos e de tioésteres. De acôrdo com os autores, enquanto as α -alquiltio-cetonas absorvem em 240-245 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,56$) e em 295-300 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,41$) os α -alquiltio-ésteres apresentam uma banda só em 247 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,37$). A ausência destas bandas de absorção em α -alcóxi e β -alquiltio derivados correspondentes, fêz com que Fehnel e Carmack as atribuissem a interações entre o grupo carbonila, enxôfre e hidrogênios em α , sugerindo as estruturas mesômeras (XIX a,b,c,d) como responsáveis por estas absorções características.

XIX

Posteriormente, Bateman e Shipley ⁴ relataram, para α -metiltio-ciclohexanona, absorção no ultravioleta semelhante à de α -alquiltio-cetonas de cadeia aberta. Os autores observaram que o espectro de β derivado correspondente mostra apenas uma banda em aproximadamente 250 m μ não apresentando a banda intensificada em 300 m μ .

Mais recentemente, Leonard e col. ^{44,45} iniciaram os estudos da interação transanular entre enxôfre e grupo carbonila. Eles verificaram que a cetona cíclica contendo enxôfre (XX), de estrutura semelhante à do análogo nitrogenado anteriormente por eles estudado (vide pg.21), apresenta, no espectro ultravioleta, uma banda de absorção em 237 m μ ($\log \epsilon = 3,5$) acompanhada de banda $n \rightarrow \pi^*$ apenas ligeiramente intensificada.

XX

O espectro no infravermelho do referido composto apresentava um desdobramento da banda de carbonila, mostrando, além de um forte máximo em 1703 cm⁻¹, característico de cetonas, uma inflexão em 1684 cm⁻¹. Leonard e col. sugeriram que o composto (XX) apresenta duas conformações, sendo que numa delas (XX b) ocorre interação transanular entre enxôfre e o grupo carbonila dando origem à inflexão em frequência menor. De acordo com os autores, a absorção no ultravioleta deste composto seria associada com a excitação deste sistema de interação S-C_{co}. O estudo da influência de solventes sobre a banda em 237 m μ no ultravioleta ⁴⁶ demonstrou um deslocamento para o visível, passando de solventes não polares para polares. Baseando-se neste fato e levando em consideração a alta intensidade de absorção, Leonard e col., sugeriram que no estado excitado ocorre uma transferência de um elétron de enxôfre para o sistema carbonílico, e concluíram ser o estado excitado mais polarizado que o fundamental.

Bergson e Delin ⁵, em 1962, obtiveram espectros de absorção no ultravioleta semelhantes aos obtidos por Fehnel e Carmack, em maior número de α -alquiltio-cetonas, -ácidos e -ésteres carboxílicos. A investigação do efeito de solventes sobre a banda de absorção no ultravioleta em 300 m μ , em etiltio-acetona, já observada por

Fehnel e Carmack ²¹, mostrou deslocamento para azul em solventes polares. Os autores provaram, também, pelo estudo da correlação entre deslocamentos das frequências de absorção, induzidos por solventes não polares, e os índices de refração dos respectivos solventes aplicando a equação de Mc Rae simplificada ²⁶, que, o estado fundamental da α -etiltio-acetona é mais polar que o excitado. Em consequência disso, atribuíram a absorção no ultravioleta deste composto a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ perturbada. Bergson e Delin relataram que a cetona substituída em α por etiltio grupo, apresentava no espectro infravermelho, um deslocamento da banda de carbonila para frequências menores de, aproximadamente, 15 cm^{-1} em relação à cetona não substituída. Eles também verificaram que este deslocamento persistiu em todos os solventes e, portanto, concluíram que é causado por uma diminuição da constante de força de carbonila. Este resultado parecia estar de acordo com aquele obtido pelas medidas no ultravioleta, isto é, que o estado fundamental é mais polar que o excitado. Em consequência disso, os autores afirmaram que a absorção no ultravioleta de α -alquiltio-cetonas, é de origem diferente daquela de interação transanular observada por Leonard na cetona cíclica contendo enxôfre (XX).

No mesmo ano, em outro trabalho, Bergson e col. ⁶ atribuíram, também, a absorção em $286 \text{ m}\mu$ observada num composto esteróideico (XXI), a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ perturbada.

XXI

Bergson e Delin ⁷ mediram, também, os espectros no ultravioleta de alguns compostos carbonílicos e carboxílicos substituídos em α por alquilselênio grupo. Os dados relatados por estes autores acham-se reunidos na Tabela 6.

Todos os compostos apresentaram uma banda de intensidade considerável na região de $270\text{--}310 \text{ m}\mu$. Na opinião de Bergson e Delin, estas absorções seriam provenientes de transições $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila, perturbadas pela presença do átomo de selênio. A compara

ção dos máximos de absorção de alquilseleno- e alquiltio- acetonas indicou que o átomo de selênio exerce influência maior sobre a referida transição do que o átomo de enxôfre.

Tabela 6

Absorção no ultravioleta de alguns compostos carbonílicos e carboxílicos α -alquilseleno substituídos

Compostos	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{COCH}_3$	307	2.62
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	277	2.60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{CONH}_2$	268	2.40
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{COCl}$	298	2.88

Bergson e Delin apresentaram críticas quanto à atribuição dada às bandas de absorção na região 210-240 $\text{m}\mu$ nos compostos carboxílicos não substituídos como sendo transições $n \rightarrow \pi^*$ (vide pg. 9). Os autores acharam pouco provável que a presença de selênio provocasse um deslocamento tão grande de bandas $n \rightarrow \pi^*$ dos ácidos, cloretos e amidas, em relação às das cetonas, e atribuíram as absorções nos compostos carboxílicos não substituídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$.

Concomitantemente aos trabalhos de Bergson, Price e Oae ^{56d}, levando em consideração as características físicas, tais como o comprimento da ligação C-S, o tamanho do átomo de enxôfre e o ângulo C S C (vide pg. 5) como também a conhecida atuação do átomo de enxôfre como grupo de vizinhança, sugeriram que a absorção característica no ultravioleta de α -alquiltio-cetonas seria devida a uma contribuição para o estado excitado de uma estrutura biradicar (XXII) envolvendo orbital 3d de enxôfre:

XXII

Recentemente, Wladislaw, Viertler e Demant⁷⁸, relataram que nos α -alquiltio-tioésteres, existe uma interação no espaço entre o grupo carbonila e o enxôfre em α , tanto no estado fundamental como excitado. A Tabela 7 indica os valores de frequências medidas no infravermelho de alguns representantes desta série, em comparação com os compostos não substituídos.

Tabela 7

Vibrações de estiramento de carbonila de alguns tioésteres (em CCl_4)

Compostos	cm^{-1}	Compostos	cm^{-1}
1 $\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	1694	6 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COSC}_2\text{H}_5$	1672
2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COSC}_2\text{H}_5$	1694	7 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COSC}_2\text{H}_5$	1671
3 $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1696	8 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{COSC}_2\text{H}_5$	1671
4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{COSC}_2\text{H}_5$	1678	9 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1681
5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COSC}_2\text{H}_5$	1679	10 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1682
		11 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1691

Estes dados indicaram que os tioésteres substituídos em α por alquiltio grupo, apresentam um deslocamento da banda de carbonila de aproximadamente 15 cm^{-1} para frequências menores. Este deslocamento é ligeiramente maior nos α -alquiltio-tioésteres com hidrogênios em α substituídos por grupos metila (6,7,8). Ele é porém ausente no β -alquiltio-tioéster (11).

O estudo dos espectros no ultravioleta dos mesmos compostos mostrou a existência de uma banda em aproximadamente $230 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 3,6$) nos tioésteres não substituídos (vide pg.11) e no caso de α -alquiltio-tioésteres, além desta, de uma outra banda em aproximadamente $285 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 2,7$). Os resultados obtidos por Wladislaw e col. acham-se na Tabela 8.

A banda em $285 \text{ m}\mu$ é ausente no β -etiltiltio-tioéster (11). Ela é, porém, presente, nos α -alquiltio-tioésteres com hidrogênios em α substituídos por grupos metila (6,7,8), o que exclui a participação das estruturas mesômeras XIXa, XIXb, XIXd, (vide pg.21) propostas por Fehnel e Carmack para explicar esta absorção.

Tabela 8

Absorção no ultravioleta (em n-hexano) de alguns tioésteres

Compostos	λ max (m μ)	log ϵ	
1 $\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	231	3,58	
2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COSC}_2\text{H}_5$	231	3,58	
3 $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	230	3,78	
4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{COSC}_2\text{H}_5$	236 286	3,54	2,59
5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COSC}_2\text{H}_5$	236 285	3,74	2,65
6 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COSC}_2\text{H}_5$	236 284	3,50	2,70
7 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COSC}_2\text{H}_5$	236 284	3,66	2,74
8 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{COSC}_2\text{H}_5$	236 284	3,42	2,73
9 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	233 284	3,71	2,70
10 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	234 286	3,83	2,75
11 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	234	3,74	
12 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	234	3,87	

Nota-se, também, a ausência da banda em 285 m μ no α -alcóxi-tioéster (12), que apresenta o espectro no ultravioleta semelhante ao do tioéster não substituído correspondente (3). A falta de interação entre oxigênio e carbonila, tanto no estado fundamental como no excitado, foi também observada por Leonard e col.⁴⁵, num análogo oxigenado da cetona cíclica contendo enxôfre (XX).

As medidas efetuadas por Wladislaw e col.⁷⁹, pelo emprego de vários solventes, não permitiram tirar uma conclusão, nem sobre as polaridades dos estados excitado e fundamental, nem sobre o tipo da transição envolvida. Um ligeiro deslocamento para o visível (aproximadamente 2 m μ) em solventes polares, não pareceu aos autores suficientemente significativo para indicar a existência de um estado excitado mais polarizado do que o fundamental. Se bem que os autores não excluíssem de todo esta possibilidade, que indicaria um estado de transferência de carga, eles admitem uma outra, de transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila perturbada, sugerindo que a influência dos solventes polares, característica desta transição, poderia não ser notada nêstos compostos devido à sua fraca basicidade (vide pg.15).

Wladislaw, Giora e Viertler ⁷⁹, estudando o espectro no ultravioleta de α -alquiltio-lactonas (XXIII)

XXIII

observaram uma banda de grande intensidade ao redor de 250 m μ (log ϵ ~2,6). Sendo esta ausente na lactona não substituída, ela foi atribuída pelos autores à interação entre enxôfre em α e grupo carbonila. É digno de nota que banda de absorção semelhante foi observada por Fehnel e Carmack ²¹ em α -alquiltio-ésteres.

Num trabalho posterior, Wladislaw, Rittner e Viertler ⁸⁰, verificaram que os α -alquiltio-tioésteres apresentam basicidade ainda menor do que os tioésteres não substituídos. O mesmo foi observado no caso de cetonas, ésteres e N,N-dimetilamidas substituídas em α por alquiltio grupo. O deslocamento da banda de absorção do carbonila no infravermelho para frequências menores é, portanto, acompanhado por uma diminuição de basicidade. Os autores sugerem que a polarização normal da carbonila é diminuída por uma possível transferência de densidade de carga do grupo carbonila para um orbital vazio do átomo de enxôfre em α . Entretanto não excluem a possibilidade de que efeitos não eletrônicos como de massa e impedimento estérico sejam responsáveis pelas anomalias na absorção no infravermelho e basicidade.

CAPÍTULO III

SÍNTESES E ESPECTROS NO ULTRAVIOLETA E INFRAVERMELHO DE ALGUNS ALQUILTIO-TIOACETATOS DE ETILA

Conforme foi exposto no capítulo anterior (vide pg. 25) Wladislaw e col. mediram os espectros no ultravioleta e infravermelho de uma série de tioésteres etílicos e benzílicos substituídos em posição por alquiltio grupos, tanto com hidrogênios no carbono α , como com grupos metila. Nos compostos por eles investigados, os únicos substituintes ligados ao enxôfre eram etila e benzila. Era de interêsse estudar os correspondentes compostos com outros grupos alquila ligados ao carbono.

A - Sínteses

Na obtenção dos alquiltio-tioacetatos de etila seguimos um processo envolvendo três fases: 1- Reação do ácido cloroacético com o tiol, em meio alcalino, com formação do ácido alquiltio-acético⁴⁸. 2- Preparação do cloreto de alquiltio-acetila pela reação de ácido correspondente com cloreto de tionila⁴⁸. 3- Preparação do alquiltio-tioacetato de etila pela reação entre o cloreto de alquiltio-acetila com o etanotiol⁷⁸. Estas fases são ilustradas pelas equações seguintes:

Este método é de emprêgo geral⁶¹ na obtenção de tioésteres. Entretanto, os únicos α -alquiltio-tioésteres descritos até agora são estiltio e benziltio-tioacetatos de etila⁷⁸.

n-Propiltio-tioacetato de etila (XXIV) (Exp.nº 1c), n-butiltio-tioacetato de etila (XXV) (Exp.nº 2c), iso-butiltio-tioacetato de etila (XXVI) (Exp.nº 3c), iso-propiltio-tioacetato de etila (XXVII) (Exp.nº 4c) e t-butiltio-tioacetato de etila (XXVIII) (Exp.nº 5c) foram obtidos por nós com rendimentos entre 60 e 93%.

A identidade destes compostos foi provada por meio de análise de enxôfre. Os α -alquiltio-ácidos (Exp. ns. 1a, 2a, 3a, 4a e 5a) e cloretos intermediários (Exp. ns. 1b, 2b, 3b, 4b e 5b) nestas sínteses são compostos já descritos na literatura.

B - Medidas no ultravioleta e infravermelho. Discussão dos resultados

As bandas dos espectros no ultravioleta dos tioésteres por nós sintetizados encontram-se na Tabela 9. Para fins de comparação incluímos também, na mesma, as bandas correspondentes ao tioéster não substituído e ao α etiltio-tioéster.

Tabela 9

Absorção no ultravioleta (em n-hexano) de alguns tioésteres

Compostos	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)$		$\log \epsilon$		Ref.
$\text{RCH}_2\text{COSC}_2\text{H}_5$					
R =					
1 H	231,0		3,58		78
2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$	236,0	286,0	3,54	2,59	78
3 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}$	235,5	287,0	3,53	2,60	Exp.nº 1e
4 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}$	235,5	287,0	3,51	2,60	Exp.nº 2e
5 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{S}$	235,5	287,5	3,53	2,61	Exp.nº 3e
6 $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$	235,5	284,0 290,0	3,54	2,583 2,578	Exp.nº 4e
7 $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$	235,0	282,0 290,0	3,53	2,43 2,40	Exp.nº 5e

Como pode ser visto na tabela, os compostos por nós obtidos apresentam duas bandas. A de comprimento de onda menor (235 m μ)

tem um máximo bem definido e é de grande intensidade. A segunda banda, de intensidade média e sem um máximo definido, é centralizada em aproximadamente 287 m μ nos compostos III-V (Gráfico nº 1). Ela é, porém, desdobrada em dois máximos, em 284 m μ e 290 m μ , no composto VI (Gráfico nº 2) e, mais distintamente, numa banda em 282 m μ e inflexão em 290 m μ , no composto VII (Gráfico nº 3), sendo a primeira ligeiramente mais intensa que a segunda.

Comparando os espectros dos tioésteres por nós obtidos (3-7), com o do tioéster não substituído (1), podemos constatar que a banda em 236 m μ em tioésteres substituídos acha-se deslocada de 4-5 m μ para o visível, o que concorda com o que foi observado no etiltio-tioéster (2). O desdobramento da banda em 290 m μ que se observa somente nos tioésteres iso-propiltio e t-butiltio-substituídos (6 e 7), poderia parecer, à primeira vista, característico da ramificação no α do grupo alquila ligado ao enxôfre. Esta suposição, porém, é eliminada pelo fato que o espectro do etiltio-tioéster (2) medido à temperatura baixa (-190°C)⁸¹ mostrou, também, a banda em 290 m μ desdobrada em duas bandas, em 284,5 m μ e 292 m μ .

Era de interesse verificar se haveria qualquer modificação na posição das duas bandas na região de 290 m μ no t-butiltio-tioacetato de etila (7) ao se passar do solvente não polar para solventes polares. Os espectros no ultravioleta, medidos em dioxano, clorofórmio, etanol absoluto, etanol 96% e etanol 80%, mostraram dois máximos de absorção na região 280-290 m μ cuja posição era difícil de determinar (Gráfico nº 4). Entretanto, pode-se notar que, da mesma forma como em n-hexano, o máximo em comprimento de onda menor é de maior intensidade que aquele em comprimento de onda maior. Convém ressaltar que a banda em 235 m μ não sofreu deslocamento em solventes polares.

Tanto os tioésteres com R não ramificado como ramificado (3-7) (Exp. ns. 1d, 2d, 3d, 4d e 5d) mostraram uma banda de estiramento de carbonila em aproximadamente 1677 cm⁻¹, idêntica à do etiltio-tioacetato de etila e, portanto, da mesma forma como naquele, deslocada de 16 cm⁻¹ para frequências menores em relação à do tioacetato de etila. (Gráficos 5-8)

Em vista disso podemos concluir que os nossos resultados confirmam os obtidos anteriormente por Wladislaw e col.⁷⁸ com os α -etiltio e α -benziltio-tioésteres. O maior número de compostos estudados permite-nos, agora, generalizar que os espectros no infravermelho e ultravioleta de α -alquiltio-tioésteres não são superpo-

sições dos espectros de tioéteres e tioésteres. Parece-nos razoável admitir que nos α -alquiltio-tioésteres existe, no estado excitado, uma interação entre o átomo de enxôfre em α e o grupo carbonila. O fato de o t-butiltio-tioacetato de etila não apresentar deslocamento da banda de absorção parece indicar que esta interação não sofre modificação com o aumento da densidade eletrônica no enxôfre pelo efeito indutivo dos grupos metila.

No momento, não é possível propor a natureza desta interação. O exame do modelo molecular do composto α -alquiltio-carbônico indica que o enxôfre em α acha-se próximo ao grupo carbonila mas que há possibilidade de três conformações extremas (Figura 4 A, B e C), nas quais o enxôfre parece estar em diferentes posições em relação à carbonila, o que poderia dar origem a diferentes interações.

Figura 4

Conformações extremas do etiltio-tioacetato de etila

A

B

C

Em (A) o enxôfre em α acha-se próximo tanto ao carbono como ao oxigênio do grupo carbonila. Esta geometria parece favorecer o entrosamento do tipo sigma do orbital 3 p de enxôfre e 2 p do carbono carbonílico semelhante ao que tinha sido sugerido (vide pg.17) na transferência de carga entre dupla etilênica e carbonílica. Em (B) o enxôfre estaria próximo ao carbono carbonílico, porém situado por detrás dêste e, portanto, afastado do oxigênio. Parece-nos que, também neste caso, haveria a possibilidade de entrosamento do tipo sigma, uma vez que os orbitais 3 p de enxôfre e 2 p de carbono não são paralelos. Na conformação indicada em (C), o enxôfre estaria próximo ao oxigênio, mas, afastado do carbono carbonílico. O enxôfre e o grupo carbonila estariam no mesmo plano, o que excluiria o entrosamento do tipo sigma do orbital 3p e 2p, mas poderia eventualmente favorecer um entrosamento dos orbitais 3d vazios do enxôfre e 2p π do carbonila. Portanto, a inspeção do modelo molecular permite prever dois tipos diferentes de entrosamento de orbitais, dependendo da conformação da molécula: entrosamento entre orbital 3d vazio do enxôfre e 2p de oxigênio carbonílico (conformação C) ou o entrosamento do tipo sigma entre orbital 3p do enxôfre e 2p do carbono carbonílico (conformação A e B). Enquanto que o primeiro daria origem a uma transição de transferência de carga do oxigênio para o enxôfre, o segundo conduziria a uma transição de transferência de carga, com ou sem intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$.

Devemos frizar que a conformação (B) com enxôfre por detrás do carbono carbonílico lembra a da cetona cíclica contendo enxôfre, estudada por Leonard, na qual somente uma banda de transferência de carga foi observada (vide pg.22). Espectros no ultravioleta de maior número de cetonas cíclicas contendo enxôfre (XXIX) (XXX) e (XXXI), nas quais ocorrem interações do mesmo tipo, foram relatados recentemente por Johnson e Berchtold ²⁷. O exame de modelos moleculares dês tes compostos parece indicar que êles possuem, também, a conformação (B).

Entretanto, o modelo de β -metiltio-ciclohexanona (XXXII), cujo espectro no ultravioleta mostrou, também, uma banda em aproximadamente 250 m μ e a banda $n \rightarrow \pi^*$ não intensificada ²⁷, indica a possibilidade da existência de duas conformações (B) e (A).

XXIV XXX XXXI XXXII

Isso parece sugerir que a banda em aproximadamente 300 m μ é proveniente da transição que ocorre na conformação C, indicando assim a possibilidade dela ser resultante de transferência de carga do grupo carbonila ao enxôfre. Em todo caso, pode-se afirmar que o tipo de transição que ocorre nos α -alquiltio-tioésteres depende da conformação. Parece-nos, portanto, que o caminho mais apropriado para a investigação da natureza da interação entre carbonila e enxôfre em α seria o estudo de compostos com as conformações fixas.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Aparelhos

Os espectros no infravermelho foram medidos no Laboratório de Análises Espectroscópicas do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um instrumento Perkin-Elmer, modelo 337.

Na determinação dos espectros no ultravioleta, empregamos um espectrofotômetro Beckman, modelo DK - 2A.

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

Procedimentos nas medidas e cálculos

A - Espectros no infravermelho

Com todos os tieésteres efetuaram-se medidas tanto do espectro inteiro como somente da região da carbonila, esta última repetida três vezes. Em ambos os casos a análise foi feita tanto em filme, usando-se placas de brometo de potássio, como em solução de tetracloreto de carbono (3-6%), em celas de cloreto de sódio com 0,1 mm de espessura. A posição da banda de estiramento do grupo carbonila foi determinada usando-se como padrão a banda do poliestireno em $1601,4 \text{ cm}^{-1}$.

B - Medidas no ultravioleta

Os espectros foram determinados em soluções, na região entre 220 e 340 m μ , em celas de quartzo de 1 cm.

O cálculo das intensidades ($\log \epsilon$) foi feito com o emprêgo da seguinte fórmula:

$$\log \epsilon = \log \frac{A}{c \cdot l}$$

onde A é a absorbância, c é a concentração molar, e l é a espessura da cela (1 cm).

Purificação dos solventes

Clorofórmio puro foi obtido por tratamento do produto comercial, de acordo com Vogel ^{70a}.

Etanol absoluto foi purificado do produto comercial (95%) por método descrito por Weissberger ⁷², e seco com magnésio ^{70b}.

Outros solventes usados foram: n-hexano (Merck "para cromatografia") e dioxano (Merck "para espectroscopia").

Descrição dos procedimentos empregados nas sínteses

Ácidos alquiltio-acéticos (Procedimento A)

Uma solução de ácido cloroacético (1 mol) em hidróxido de sódio aquoso (18%) foi adicionada lentamente, às gotas, sobre solução do tiol (1,09 moles) em hidróxido de sódio aquoso da mesma concentração, empregando-se no total, 6 moles de álcali. Durante a adição, a mistura da reação contida em balão de três tubuladuras, foi agitada mecânicamente e resfriada externamente em mistura refrigerante. O tempo necessário para adição das quantidades por nós empregadas era, aproximadamente, noventa minutos. Em seguida, a mistura reagente foi aquecida em banho maria durante duas horas e, depois, resfriada e acidulada com ácido clorídrico concentrado. O produto oleoso que se separou da solução aquosa foi extraído com éter, e a solução etérea seca com sulfato de magnésio. O solvente foi eliminado e, o produto bruto, destilado à pressão reduzida.

Cloretos de alquiltio-acetila (Procedimento B)

Foi aquecida, em banho maria, uma mistura do ácido alquiltio-acético (1 mol) e cloreto de tionila (2,5 moles) em sistema protegido contra umidade, até cessar a evolução de ácido clorídrico. Removeu-se o excesso de cloreto de tionila, por destilação a pressão reduzida após adição de benzeno anidro, e procedeu-se à destilação do produto no vácuo.

Alquiltio-tioacetatos de etila (Procedimento C)

Adicionou-se o etanotiol (1,5 moles) ao cloreto de alquiltio-acetila (1 mol) com resfriamento externo em mistura refrigerante e proteção contra umidade. Depois que a mistura alcançou a temperatura ambiente, aqueceu-se até 40°C, durante aproximadamente, três

horas. Adicionou-se uma solução de carbonato de sódio (5%) até reação básica e extraiu-se com éter o óleo que se separou. A solução etérea foi lavada com água até neutralização e seca sobre sulfato de magnésio. O solvente foi eliminado e o produto bruto, destilado à pressão reduzida e redestilado. Foi recolhida, então, uma fração intermediária para as medidas no infravermelho e ultravioleta.

Experiência nº 1

Síntese do n-propiltio-tioacetato de etila (XXIV)

a) Preparação do ácido n-propiltio-acético ⁴⁸. Partindo-se de 37,8 g (0,40 moles) do ácido cloroacético em 182 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (18%) e 33,5 g (0,44 moles) do n-propanotiol em 363 ml de hidróxido de sódio 18%, obtiveram-se, empregando o procedimento A (pg.35), 44 g (82,3%) do ácido. PE: 133-135°C/12 mm Hg (lit. ⁴⁸ 126-128°C/11 mm Hg).

b) Preparação do cloreto de n-propiltio-acetila ⁴⁸. A partir de 22,4 g (0,189 moles) do cloreto de tionila (PE: 75°C) e 10,0 g (0,075 moles) do ácido n-propiltio-acético empregando-se o procedimento B (pg.35), obtiveram-se 10,1 g (88,7%) do cloreto do ácido, PE: 66-68°C/8 mm Hg (lit. ⁴⁸ 63-64°C/8 mm Hg).

c) Preparação do n-propiltio-tioacetato de etila ⁷³. Partindo-se de 4,3 g (0,070 moles) do etanotiol e 7,0 g (0,046 moles) do cloreto de n-propiltio-acetila, obtiveram-se, pelo procedimento C (pg.35), 6,7 g (81,7%) do tioéster, que destilou a 86-87,5°C/2 mm Hg. Do produto redestilado, PE: 87,5-89°C/2 mm Hg, coletou-se uma fração intermediária de PE: 88-88,5°C/2 mm Hg.

Análise:

Calculado para $C_7H_{14}OS_2$: S = 36,0 %

Encontrado : S = 36,1 %

d) Espectros no infravermelho - Determinado em filme, apresentou a banda de carbonila em 1677 cm^{-1} , tanto medindo-se o espectro inteiro como somente a região de carbonila (Gráficos ns. 5 e 6). Os espectros medidos em solução de tetracloreto de carbono (4.02%) apresentaram picos em 1679 cm^{-1} .

e) Medidas no ultravioleta. O espectro determinado em n-hexano, usando-se seis concentrações diferentes (Gráfico nº 1) apresentou máximos de absorção em 235,5 m μ (log ϵ 3,53) e 287,0 m μ (log ϵ 2,60).

Experiência nº 2Síntese do n-butiltio-tioacetato de etila (XXV)

a) Obtenção do ácido n-butiltio-acético ⁴⁸. Partiu-se de 31,2 g (0,33 moles) do ácido cloroacético em 150 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (18%) e 32,4 g (0,36 moles) de n-butanotiol em 300 ml de hidróxido de sódio (18%). Obtiveram-se, pelo procedimento A (pg.35) 41,2 g (84,5%) do ácido, PE: 139,5-140°C/9 mm Hg (lit. ⁴⁸ 136-137°C/10 mm Hg).

b) Preparação do cloreto de n-butiltio-acetila ⁴⁸. Partindo-se de 20,5 g (0,172 moles) de cloreto de tionila (PE = 75°C) e 10,0 g (0,068 moles) do ácido n-butiltio-acético, obtiveram-se, pelo procedimento B (pg.35), 9,3 g (83,0%) do cloreto do ácido, PE: 82-83°C/8 mm Hg (lit. ⁴⁸ 83-84°C/8 mm Hg).

c) Preparação do n-butiltio-tioacetato de etila ⁷³. Partindo-se de 4,0 g (0,065 moles) do etanotiol e 7,0 g (0,042 moles) do cloreto de n-butiltio-acetila, obtiveram-se, pelo procedimento C (pg.35) 6,7 g do tioéster (83,0%) que destilou a 104-106°C/2 mm Hg. O produto foi redestilado, PE: 96-98°C/2 mm Hg, recolhendo-se uma fração intermediária de PE 97°C/2 mm Hg.

Análise: Calculado para $C_8H_{16}OS_2$: S = 33,3%

Encontrado : S = 33,3%

d) Espectros no infravermelho. O espectro inteiro em filme apresentou a banda de carbonila em 1676 cm^{-1} . Três repetições mostraram esta banda em 1678, 1679 e 1679 cm^{-1} . O espectro inteiro em solução de tetracloreto de carbono (4,06%) mostrou a banda em 1678 cm^{-1} , e as repetições da região da carbonila, em 1679, 1679 e 1677 cm^{-1} .

e) Medidas no ultravioleta. O espectro determinado em n-hexano, usando-se seis diferentes concentrações, apresentou máximos de absorção em 235,5 m μ (log ϵ 3,51) e 287,0 m μ (log ϵ 2,60).

Experiência nº 3Síntese do iso-butiltio-tioacetato de etila (XXVI)

a) Preparação do ácido iso-butiltio-acético ⁴⁸. Partindo-se de 18,9 g (0,20 moles) do ácido cloroacético em 91 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (18%) e 19,8 g (0,22 moles) do

iso-butanotiol em 181,5 ml de hidróxido de sódio (18%), obtiveram-se, pelo procedimento A (pg.35), 25 g (84,5%) do ácido, PE: 136-137°C/11 mm Hg (lit.²³ 135-136°C/13 mm Hg).

b) Preparação do cloreto de iso-butiltio-acetila ⁴⁸. Partindo-se de 20,3 g (0,170 moles) do cloreto de tionila (PE = 75°C) e 10,0 g (0,068 moles) do ácido iso-butiltio-acético, obtiveram-se, pelo procedimento B (pg.35), 8,9 g (79,5%) do cloreto do ácido, PE : 75-75,5°C/8 mm Hg (lit.⁶⁹ 104-105°C/13,5 mm Hg).

c) Obtenção do iso-butiltio-tioacetato de etila ⁷³. Usando-se 4,0 g (0,065 moles) do etanotiol e 7,0 g (0,042 moles) do cloreto de iso-butiltio-acetila (procedimento C, pg.35) obtiveram-se 7,5 g (93,0%) do tioéster, que destilou a 102-108°C/2 mm Hg. O produto foi redestilado, PE: 100-103°C/2,5 mm Hg, coletando-se uma fração intermediária de PE 100-101°C/2,5 mm Hg.

Análise: Calculado para $C_8H_{16}OS_2$: S = 33,3%

Encontrado : S = 33,4%

d) Espectros no infravermelho. Determinado em filme, apresentou a banda de carbonila a 1678 cm^{-1} no espectro inteiro, e a 1679 cm^{-1} em duas repetições da região do carbonila. Em solução de tetracloreto de carbono (5,71%), apresentou esta banda a 1678 cm^{-1} no espectro inteiro, e a 1679 cm^{-1} em três repetições da região do carbonila.

e) Medidas no ultravioleta. Foram determinados espectros de soluções em n-hexano, em seis diferentes concentrações, observando-se máximos de absorção em 235,5 m μ (log ϵ 3,53) e 287,5 m μ (log ϵ 2,61).

Experiência nº 4

Síntese do iso-propiltio-tioacetato de etila (XXVII)

a) Obtenção do ácido iso-propiltio-acético ⁴⁸. Pelo procedimento A (pg.35), 47,3 g (0,50 moles) do ácido iso-propiltio-acético em 227 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (18%) e 41,5 g (0,55 moles) do iso-propanotiol em 455 ml de hidróxido de sódio (18%) produziram 57,9 g (86,5%) do ácido iso-propiltio-acético, PE : 123,5-124,5°C/9 mm Hg (lit.⁴⁸ 118-119°C/10 mm Hg).

b) Obtenção do cloreto de iso-propiltio-acetila ⁴⁸. Partiu-se de 22,4 g (0,189 moles) de cloreto de tionila (PE : 75°C) e

10,0 g (0,075 moles) do ácido iso-propiltio-acético, obtendo-se 10,0 g (87,9%) do cloreto do ácido (procedimento B, pg.35), PE : 58-58,5°C/7 mm Hg (lit.⁴⁸ 57-58°C/8 mm Hg).

c) Obtenção do iso-propiltio-tioacetato de etila⁷³. Partindo-se de 4,3 g (0,070 moles) do etanotiol e 7,0 g (0,046 moles) do cloreto do ácido, obtiveram-se, pelo procedimento C (pg.35), 5,7 g (69,5%) do tioéster, que destilou a 83-90°C/5 mm Hg. Redestilou-se, PE : 74-75°C/2 mm Hg, coletando-se uma fração intermediária de P.E.: 74°C/2 mm Hg.

Análise: Calculado para $C_7H_{14}OS_2$: S = 36,0%

Encontrado : S = 36,0%

d) Espectros no infravermelho. Determinado em filme apresentou a banda de carbonila a 1677 cm^{-1} no espectro inteiro e a 1678 cm^{-1} em três repetições da região do carbonila. Em solução de tetracloreto de carbono (3,09%) o espectro inteiro e três repetições da banda do carbonila mostraram picos a 1678 cm^{-1} .

e) Medidas no ultravioleta. Foram determinados espectros em n-hexano, usando-se seis diferentes concentrações (Gráfico nº 2) encontrando-se máximos em 235,5 m μ (log ϵ 3,54), 284,0 m μ (log ϵ 2,583) e 290,0 m μ (log ϵ 2,578).

Experiência nº 5

Síntese do t-butiltio-tioacetato de etila (XXVIII)

a) Obtenção do ácido t-butiltio-acético⁴⁸. De 37,8 g (0,40 moles) do ácido cloroacético em 182 ml de solução aquosa de hidróxido de sódio (18%) e 39,6 g (0,44 moles) do t-butanotiol em 363 ml de hidróxido de sódio (18%) obtiveram-se, pelo procedimento A (pg.35), 50,1 g (84,5%) do ácido t-butiltio-acético, PE : 126,5 - 127,5°C/6 mm Hg (lit.⁶⁸ 106,5-109°C/3,5 mm Hg).

b) Obtenção do cloreto de t-butiltio-acetila⁴⁸. A partir de 20,7 g (0,174 moles) do cloreto de tionila (PE : 75°C) e 10,0 g (0,068 moles) do ácido t-butiltio-acético, foram obtidas, pelo procedimento B (pg.35), 9,8 g (87,5%) do cloreto do ácido, PE : 68-69°C/7,5 mm Hg (lit.²⁴ 68-70°C/6 mm Hg).

c) Obtenção do t-butiltio-tioacetato de etila⁷³. Partindo-se de 4,0 g (0,065 moles) do etanotiol e 7,0 g (0,042 moles) do cloreto de t-butiltio-acetila, obtiveram-se, pelo procedimento C

(pg.35), 4,9 g (60,7%) do tioéster, que destilou a 90-91°C/2 mm Hg. O produto foi redistilado, PE : 87-88,5°C/2 mm Hg, coletando-se uma fração intermediária de PE : 87,5-88°C/2 mm Hg.

Análise Calculado para $C_8H_{16}OS_2$: S = 33,3%

Encontrado : S = 33,2%

d) Espectro no infravermelho. Determinados em filme, o espectro inteiro e três repetições da região da carbonila mostraram banda a 1678 cm^{-1} (Gráficos ns, 7 e 8). Em solução de tetracloreto de carbono (3,27%) o espectro inteiro mostrou banda em 1677 cm^{-1} , três repetições da banda do carbonila, mostraram picos em 1678, 1678 e 1677 cm^{-1} ,

e) Medidas no ultravioleta. Em n-hexano, foram efetuadas medidas em seis diferentes concentrações, observando-se máximos em 235,0 m μ ($\log \epsilon$ 3,53), 282,0 m μ ($\log \epsilon$ 2,43) e 290 m μ ($\log \epsilon$ 2,40) (Gráfico nº 3). Em etanol absoluto, foram efetuadas medidas em quatro diferentes concentrações, observando-se máximos em 236 m μ ($\log \epsilon$ 3,56) e 282 m μ ($\log \epsilon$ 2,42), e inflexão em 290 m μ ($\log \epsilon$ 2,38). Em etanol 80%, foram efetuadas medidas em quatro concentrações diferentes, observando-se um máximo em 236,5 m μ ($\log \epsilon$ 3,58) e dois máximos entre 280 e 290 m μ . Em dioxano, foram efetuadas medidas em quatro diferentes concentrações, observando-se máximos em 235,5 m μ ($\log \epsilon$ 3,61), 282 m μ ($\log \epsilon$ 2,42) e 290 m μ ($\log \epsilon$ 2,38). Em clorofórmio, mediu-se somente, a região entre 260 e 340 m μ , em três concentrações diferentes. Obtiveram-se inflexões com máximos em, aproximadamente, 281 m μ ($\log \epsilon$ 2,44) e 289 m μ ($\log \epsilon$ 2,41). Em etanol 96%, mediu-se somente, a região entre 260 e 340 m μ , em três diferentes concentrações, observando-se inflexões com máximos em, aproximadamente, 281 m μ ($\log \epsilon$ 2,44) e 289 m μ ($\log \epsilon$ 2,41). Reuniram-se, no Gráfico nº 4, as absorções na região de 260-340 m μ fornecendo-se apenas uma medida para cada solvente.

SUMÁRIO

A presente dissertação tem por objetivo o estudo de interações eletrônicas entre o grupo carbonila e o átomo de enxôfre em α em alguns alquiltio-tioacetatos de etila (I a,b,c,d,e) ainda não descritos na literatura.

I

$R = \text{C}_3\text{H}_7$ (a); C_4H_9 (b); $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (c); $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (d); $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (e)

É apresentado um apanhado bibliográfico sôbre a transferência de carga que ocorre intramolecularmente, no espaço, nos compostos carbonílicos contendo na molécula uma dupla etilênica, um átomo de nitrogênio, enxôfre ou selênio. Ele demonstra que a posição relativa dos grupos tem grande importância na interação eletrônica existente.

São descritas as sínteses e as caracterizações dos cinco alquiltio-tioacetatos de etila (I a,b,c,d,e).

São apresentadas as medidas no infravermelho e ultravioleta dêstes mesmos compostos. Os espectros no infravermelho demonstram um deslocamento da banda de carbonila para frequências menores de aproximadamente 16 cm^{-1} , em relação à dos tioésteres não substituídos. Os espectros no ultravioleta, medidos em n-hexano, não são superposições dos espectros de tioésteres e tioéteres, desde que contêm uma banda larga, em aproximadamente $290\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 2,6$) que é ausente nestas duas classes de compostos.

São, também, descritas as tentativas de obter uma informação sôbre a natureza da banda de absorção no ultravioleta pelas medidas em solventes polares. Porém, tanto o emprêgo de solventes próticos como apróticos não permitiu perceber qualquer deslocamento da banda de absorção, fato êste que se deve, principalmente, à dificuldade de se determinar os máximos de absorção.

Os resultados espectroscópicos obtidos no presente trabalho estão de acôrdo com os obtidos, anteriormente, pelo grupo orientado pela Prof^a. Wladislaw, para compostos semelhantes (I; $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ou $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). O fato de não se observar qualquer deslocamento da banda de absorção no ultravioleta em t-butiltio-tioacetato de etila (Ie) em relação aos outros alquiltio-derivados permite concluir que o au

mento da densidade eletrônica no enxôfre pelo efeito indutivo dos grupos metila não tem influência sobre a interação eletrônica ocorrente nêstes compostos.

São apresentadas três possíveis conformações dos compostos estudados e sugeridas as prováveis transições eletrônicas que possam ocorrer em cada uma delas. A possibilidade de decisão entre estas transições pelo estudo de compostos com as conformações fixas é aventada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Alpen, E.L., Kumler, W.D. e Strait, L.A., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 4558.
- (2) - Baker, A.W. e Harris, G.H., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82, 1923.
- (3) - Barrett, J. e Hitch, M.J., Spectrochim.Acta (A), 1968, 24, 265.
- (4) - Bateman, L. e Shipley, F.W., J.Chem.Soc., 1955, 1996.
- (5) - Bergson, G. e Delin, A.L., Arkiv Kemi, 1962, 18, 489.
- (6) - Bergson, G., Claeson, G. e Schotte, L., Acta Chem.Scand., 1962, 16, 1159.
- (7) - Bergson, G. e Delin, A.L., Arkiv Kemi, 1961, 18, 441.
- (8) - Bennet, W.B. e Burger, A., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 84.
- (9) - Berthier, G. e Serre, J., em "The Chemistry of the Carbonyl Group", Patai, S. (editor), Interscience Publishers, London-New York-Sidney, 1966, a) pg. 18; b) pg. 21.
- (10) - Borrell, P., Nature, 1959, 184, 1932.
- (11) - Brealey, G.J. e Kasha, M., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 4462.
- (12) - Gilento, G., Chem.Rev., 1960, 60, 147.
- (13) - Glosson, W.D. e Haug, P., J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 2384.
- (14) - Collings, A.J., Jackson, P.F. e Morgan, K.J., J.Chem.Soc.(B), 1970, 581.
- (15) - Colthup, H.B., Daly, L.H. e Wiberley, S.E., em "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York-London, 1964, pg. 239.
- (16) - Cookson, R.C. e Wariyar, H.S., J.Chem.Soc., 1956, 2302.
- (17) - Cookson, R.C., Hill, R.R. e Hudec, J., Chem. and Ind., 1961, 589.
- (18) - Corey, E.J. e Block, E., J.Org.Chem., 1969, 34, 1233.
- (19) - Cottrell, T.L., em "The Strengths of Chemical Bonds", Butterworth's Scientific Publications, London, 1954, pg. 209.
- (20) - Cumper, C.W.N., Read, J.F. e Vogel, A.I., J.Chem.Soc.(A), 1966, 239.
- (21) - Fehnel, E.A. e Carmack, M., J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 84.
- (22) - Gillam, A.E. e Stern, E.S., em "Introduction to Eletronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", Edward Arnold, London, 1954, pg. 48.

- (23) - Hellstrom, N., Z. physik.Chem.(A), 1936, 177, 339.
- (24) - Hellstrom, N. e Lauritzon, T., Chem.Ber.1936, 69, 2003.
- (25) - Hirabayashi, Y. e Mazume, T., Bull.Chem.Soc.Japan,1965,38,171.
- (26) - Ito, M., Inuzuka, K. e Imanishi, S., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82, 1317.
- (27) - Johnson, P.Y. e Berchtold, G.A., J.Org.Chem., 1970, 35, 584.
- (28) - Kerr, J.A., Chem.Rev., 1966, 66, 465.
- (29) - Koch, H.P., J.Chem.Soc., 1949, 387.
- (30) - Kosower, E.M., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 3253.
- (31) - Kosower, E.M., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 3261.
- (32) - Kosower, E.M. e Wu, G.S., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 3142.
- (33) - Ksower, E.M., Closson, W.D., Goering H.L. e Gross, J.C., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 2013.
- (34) - Kunler, W.D., Strait, L.A.e Alpen, E.L., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 1463.
- (35) - Labhart, H. e Wagnière, G., Helv.Chim.Acta, 1959, 42, 2219.
- (36) - Leonard, N.J. e Owens, F.H., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 6039.
- (37) - Leonard, N.J., Fox, R.C., Oki, M. e Chiavarelli, S., J.Amer. Chem.Soc., 1954, 76, 630.
- (38) - Leonard, N.J. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 3463.
- (39) - Leonard, N.J., Fox, R.C. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 5708.
- (40) - Leonard, N.J., Oki, M., Brader, J. e Boaz,H.,J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6237.
- (41) - Leonard, N.J., Oki, M. e Chiavarelli, S., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6234.
- (42) - Leonard, N.J., Morrow, D.F. e Rogers, M.T., J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 5476.
- (43) - Leonard, N.J. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6239.
- (44) - Leonard, N.J., Brown, T.L. e Milligan, T.W., J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 504.
- (45) - Leonard, N.J., Brown, T.L. e Milligan, T.W., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82, 4075.

- (46) - Leonard, N.J. e Johnson, C.R., J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 3701.
- (47) - Mason, S.F., em "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Vol.II, Katritzky (editor), Academic Press, New York and London, 1963. a) pg.10. b) pg. 7.
- (48) - Mooradian, A., Cavallito, C.J., Bergman, A.J., Lawson, E.J. e Suter, C.M., J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 3372.
- (49) - Morgan, K.J. e Unwin, H., J.Chem.Soc.(B), 1967, 1336.
- (50) - Morgan, K.J. e Unwin, H., J.Chem.Soc.(B), 1968, 880 .
- (51) - Mountcastle, W.R., Jr., Smith, D.F. e Grove, E.L., J.Phys. Chem., 1960, 64, 1342.
- (52) - Mulliken, R.S., J.Chem.Phys., 1935, 3, 506.
- (53) - Murrell, J.N., em "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", Mathuen, London, John Wiley, New York, 1963. a)pg.158; b)pg.174; c)pg.163, d)pg.164; e)pg.167.
- (54) - Nyquist, R.A. e Potts, W.J., Spectrochim.Acta, 1959, 15, 514.
- (55) - Pauling, L., em "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univ. Press, 3ª edição, 1960, a)pg.112; b)pg.224.
- (56) - Price, G.C. e Oae, S., em "Sulfur Bonding", Ronald Press, New York, 1962. a)pg.2; b)pg.4; c)pg.9; d)pg.55; e)pg.36 .
- (57) - Price, W.C., Chem.Rev., 1957, 41, 257.
- (58) - Rao, C.N.R., em "Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications", Butterworths, London, 1961, pg.24.
- (59) - Rao, C.N.R., Ramachandran, J. e Goldman, G.K., Tetrahedron Letters, 1960, 2, 1.
- (60) - Rao, C.N.R., em "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York and London, 1963, pg.192.
- (61) - Reid, E.E., em "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol.IV, Chemical Publishing, New York, 1962, pg.27.
- (62) - Salmond, W.G., Quart.Rev., 1968, 22, 253.
- (64) - Sicé, J., J.Phys.Chem., 1960, 64, 1573.
- (65) - Sidman, J.W., Chem.Rev., 1958, 58, 689.
- (66) - Silverstein, R.M. e Bassler, G.C., em "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley, New York-London-Sidney, 2ª edição, 1968. a)pg.159; b)pg.87.

- (67) - Simonnetta, M. e Carrá S., em "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", Patai, S. (editor), Interscience Publishers, London-New York-Sidney-Toronto, 1969, pg.22.
- (68) - Strating, J. e Backer, H.J., Rec.Trav.Chim., 1954,73, 709.
- (69) - Uyeda, Y., Kamon, J., J.Chem.Soc.Japan, 1923, 44, 1061.
- (70) - Vogel, A.I., em "A Text-Book of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 3ª edição, 1970. a)pg.167; b)pg.176.
- (71) - Yates, K., Klemenko, S.L. e Csizmadia, I., Spectrochim.Acta (A), 1969, 25, 765.
- (72) - Weissberger, A. , Proskauer, E.S., Riddick, J.A. e Toops, E., em "Technique of Organic Chemistry", Vol. VII, Weissberger, A. (editor), Interscience Publishers, New York-London, 1965, pg.342.
- (73) - Wenzel, F.W., Jr. e Reid, E.E., J.Amer.Chem.Soc., 1937, 59, 1089.
- (74) - Winstein, S., Vries, L. e Orlosky, R., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 2020.
- (75) - Wladislaw, B., Tese de Livre Docência, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (1958).
- (76) - Wladislaw, B., Resultados não publicados.
- (77) - Wladislaw, B., Viertler, H., Rittner, R. e Demant, E., IV Simpósio Internacional sobre Compostos Orgânicos de Enxôfre (Itália) junho, 1970.
- (78) - Wladislaw, B., Viertler, H. e Demant, E., J.Chem.Soc. (B), 1971, 565.
- (79) - Wladislaw, B., Giora, A. e Viertler, H., Anais Academ.brasil. Ciências, no prelo.
- (80) - Wladislaw, B., Rittner, R. e Viertler, H., J.Chem.Soc.(B), no prelo.
- (81) - Wladislaw, B. e col., Resultados não publicados.

GRÁFICOS

Gráfico 1. Espectro de absorção no ultravioleta de n-propiltio-tioacetato de etila. Solvente: n-hexano.

A, $1,98 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{287} = 2,61$. B, $1,49 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{287} = 2,60$.
 C, $0,99 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{287} = 2,60$. D, $2,39 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,5} = 3,54$.
 E, $1,98 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,5} = 3,53$. F, $1,39 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,5} = 3,53$

Gráfico 2. Espectro de absorção no ultravioleta de iso-propiltio-tioacetato de etila. Solvente : n-hexano.

A, $2,11 \times 10^{-3}$ M, $\log \epsilon^{284} = 2,586$; $\log \epsilon^{290} = 2,580$.

B, $1,76 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{284} = 2,583$; $\log \epsilon^{290} = 2,575$.

C, $1,41 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{284} = 2,583$; $\log \epsilon^{290} = 2,578$.

D, $2,11 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,5} = 3,54$. E, $1,76 \times 10^{-4}$; $\log \epsilon^{235,5} = 3,54$.

F, $1,58 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,5} = 3,54$.

Gráfico 3. Espectro de absorção no ultravioleta de t-butiltio-tioacetato de etila. Solvente : n-hexano.

A, $3,03 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{282} = 2,44$; $\log \epsilon^{290} = 2,41$.

B, $2,59 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{282} = 2,43$; $\log \epsilon^{290} = 2,40$.

C, $1,73 \times 10^{-3}$ M; $\log \epsilon^{282} = 2,43$; $\log \epsilon^{290} = 2,40$.

D, $2,42 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,0} = 3,53$. E, $2,08 \times 10^{-4}$; $\log \epsilon^{235,0} = 3,53$.

F, $1,56 \times 10^{-4}$ M; $\log \epsilon^{235,0} = 3,53$.

Gráfico 4. Espectro de absorção no ultravioleta de t-butiltio-tioacetato de etila em diferentes solventes.

A, em dioxano ($1,93 \times 10^{-3}$ M); $\log \epsilon^{282} = 2,42$; $\log \epsilon^{290} = 2,38$.

B, em etanol 96% ($2,90 \times 10^{-3}$ M); $\log \epsilon^{281} = 2,44$; $\log \epsilon^{289} = 2,41$.

C, em etanol 80% ($1,99 \times 10^{-3}$ M); $\log \epsilon^{281} = 2,44$.

D, em etanol absoluto ($1,82 \times 10^{-3}$ M); $\log \epsilon^{282} = 2,42$; $\log \epsilon^{290} = 2,38$.

E, em clorofórmio ($1,13 \times 10^{-3}$ M); $\log \epsilon^{281} = 2,44$; $\log \epsilon^{289} = 2,41$.

Gráfico 5. Espectro no infravermelho de n-propiltio-tioacetato de etila. Filme em KBr.

Gráfico 6. Espectro no infravermelho de n-propiltio-tioacetato de etila. Repetições da região da carbonila. Filme em KBr.

Gráfico 7. Espectro no infravermelho de t-butiltio-tioacetato de etila. Filme em KBr.

Gráfico 8. Espectro no infravermelho de t-butiltio-tioacetato de etila. Repetições da região da carbonila. Filme em KBr.