UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**MODIFICAÇÕES NO CIANO GRUPO, EM NITRILAS
ALIFÁTICAS, PELA SUBSTITUIÇÃO DE α , β , γ , δ
METILENAS POR ENXOFRE. BASICIDADES RELATIVAS
E CONSTANTES DE ASSOCIAÇÃO PELA RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR.**

MARINO TADEU FABI

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADA PELA

PROFA. DRA. BLANKA WLADISLAW

São Paulo

1976

À Rose, minha esposa, companheira e amiga de todos os momentos e à Virgínia.

À minha sogra e à memória do meu inesquecível sogro, que juntos, sempre participaram intensamente de todos os êxitos e percalços do meu trabalho, buscando sempre me incentivar e valorizar.

Aos meus pais que sempre me possibilitaram progredir nos estudos e muito me deram sem nada exigir de volta.

Ao meu avô.

À Profa. Dra. Blanka Wladislaw
o meu mais sincero reconhecimento e
agradecimento pela orientação segura
e, principalmente, pelo apoio,
estímulo e interesse demonstrados
durante a execução deste trabalho.

Agradecimentos

Ao Dr. Paulo Roberto Olivato, pelas sugestões transmitidas e pelo interesse demonstrado durante a execução deste trabalho.

À colega Dra. Lilitana Marzorati, pela colaboração e participação além da execução de alguns espectros de infravermelho e doação de algumas de suas amostras.

Ao Dr. Roberto Rittner pela ajuda no início do trabalho experimental e sua participação em parte da revisão desta tese.

Aos colegas do laboratório Dr. Hans Viertler, Dr. Constantino Trufem Filho, Srta. Bernardete T. Buzzi, Sra. Ivani I. Mires e Dra. Vera Lúcia Pardini, pela colaboração demonstrada.

Aos funcionários do laboratório Sr. Antônio S. Marius, Sr. Laerte V. da Silva e Sr. José Neiva pela boa vontade com que me auxiliaram.

Ao Sr. Luiz Carlos Roque, pela execução de alguns espectros de r.m.n.

Ao Edmundo e ao Gabriel pela colaboração na ilustração e na revisão deste trabalho.

Ao Sr. José Vito pelo zelo e dedicação na datilografia.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas bolsas concedidas.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUÇÃO.	1
<u>Capítulo I</u> - ESTRUTURA ELETRÔNICA, PARÂMETROS ESTRU- TURAIS E PONTES DE HIDROGÊNIO EM CIA- NO COMPOSTOS. MÉTODOS GERAIS DE DETER- MINAÇÃO DE CONSTANTES DE ASSOCIAÇÃO PELA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR. .	2
1.1. Estrutura eletrônica, parâmetros estruturais e pontes de hidrogênio em nitrilas.	2
1.1.1. Estrutura eletrônica do ciano grupo. .	2
1.1.1.1. Introdução.	2
1.1.1.2. Orbitais moleculares em ciano compostos.	2
1.1.2. Espectro fotoeletrônico de ciano compos- tos.	6
1.1.2.1. Cianeto de hidrogênio.	6
1.1.2.2. Acetonitrila e propionitrila .	7
1.1.2.3. Dicianogênio e malononitrila .	10
1.1.2.4. Halocianogênios e cloroacetonitrila.	10
1.1.3. Distâncias intermoleculares e ângulos de ligação em nitrilas.	11
1.1.4. Estudos sobre a habilidade de formação de ponte de hidrogênio de nitrilas pela ressonância magnética nuclear.	14
1.1.5. Participação de orbitais π e n do ciano grupo na formação de pontes de hidrogê- nio.	19

1.2. Métodos de determinação de constantes de associação e sua aplicação pela ressonância magnética nuclear.	23
1.2.1. Método de Benesi-Hildebrand.	23
1.2.2. Método de Scatchard.	26
1.2.3. Método de Scott.	27
1.2.4. Método de Rose e Drago.	29
 <u>Capítulo II</u> - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.	 32
2.1. Introdução.	32
2.2. Medidas comparativas de basicidade pelo emprego do método de ressonância magnética nuclear	33
2.3. Apresentação de sínteses.	57
 <u>Capítulo III</u> - PARTE EXPERIMENTAL.	 61
3.1. Instrumentos.	61
3.2. Notações.	62
3.3. Métodos de medidas pela ressonância magnética nuclear.	64
3.3.1. Procedimento geral.	64
3.3.2. Procedimento utilizado nas medidas de deslocamento químico.	65
3.3.2.1. Sistemas ternários.	65
3.3.2.2. Sistemas binários.	67
3.3.3. Determinação de constantes de associação.	69
3.3.3.1. Método de Benesi-Hildebrand.	69
3.3.3.2. Método de Scatchard.	70
3.3.3.3. Método de Scott.	71
3.3.3.4. Método de Rose e Drago.	72

3.4. Experiências realizadas.	73
3.4.1. Medidas com doadores de protons fenol e p-clorofenol.	73
Experiência nº 1	
Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol a diluição infinita em te- tracloroeto de carbono ($\nu_{O(OH)}$).	73
Experiência nº 2	
Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico de p-clorofenol, a diluição infini- ta, em tetracloreto de carbono ($\nu_{O(OH)}$).	75
Experiência nº 3	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constantes de associação para o sistema acetoni- trila(1)-doador de próton-tetracloreto de carbo- no.	77
Experiência nº 4	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema propioni- trila(2)-doador de próton-tetracloreto de carbo- no.	79
Experiência nº 5	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema butironi- trila(3)-doador de próton-tetracloreto de carbo- no.	82

Experiência nº 6

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema valeroni-
trila(4)-doador de próton-tetracloreto de carbo-
no.

84

Experiência nº 7

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema hexanoni-
trila(5)-doador de próton-tetracloreto de carbo-
no.

86

Experiência nº 8

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema heptano-
nitrila(6)-doador de próton-tetracloreto de car-
bono.

88

Experiência nº 9

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema octanoni-
trila(7)-doador de próton-tetracloreto de carbo-
no.

90

Experiência nº 10

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema isobuti-
ronitrila(8)-doador de próton-tetracloreto de
carbono.

92

Experiência nº 11

Deslocamento químico do próton hidroxílico e

constante de associação para o sistema 2-metil valeronitrila(9)-doador de próton-tetracloreto de carbono.	94
Experiência nº 12	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema pivalo- nitrila(10)-doador de próton-tetracloreto de carbono.	96
Experiência nº 13	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema 2,2'-di metilvaleronitrila(11)-doador de próton-tetra- cloreto de carbono.	98
Experiência nº 14	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema metil- tioacetoneitrila(12)-doador de próton-tetraclo- reto de carbono.	100
Experiência nº 15	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema α -metil tiopropionitrila(13)-doador de próton-tetraclo reto de carbono.	102
Experiência nº 16	
Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema etiltio acetoneitrila(14)-doador de próton-tetracloreto de carbono.	104

Experiência nº 17

Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema α -etil-tiopropionitrila(15)-doador de próton-tetracloreto de carbono. 108

Experiência nº 18

Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema α -etil-tioisobutironitrila(16)-doador de próton-tetracloreto de carbono. 110

Experiência nº 19

Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema terc-butiltioacetoneitrila(17)-doador de próton-tetracloreto de carbono. 112

Experiência nº 20

Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema di-n-butilsulfeto(18)-fenol-tetracloreto de carbono . 114

Experiência nº 21

Deslocamento químico do próton hidroxílico para o sistema di-n-butilsulfeto(18) + hexanonitrila(5)-fenol-tetracloreto de carbono. . . . 115

Experiência nº 22

Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema etilse-lenoacetoneitrila(19)-doador de próton-tetracloreto de carbono. 116

Experiência nº 23

Deslocamento químico do próton hidroxílico do
fenol para o sistema di-etilseleneto(20)-fenol
-tetracloreto de carbono. 118

Experiência nº 24

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema β -etil-
tiopropionitrila(21)-doador de próton-tetraclo
reto de carbono. 119

Experiência nº 25

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema β -etil-
tiobutironitrila(22)-doador de próton-tetraclo
reto de carbono. 121

Experiência nº 26

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema γ -etil-
tiobutironitrila(23)-doador de próton-tetraclo
reto de carbono. 123

Experiência nº 27

Deslocamento químico do próton hidroxílico e
constante de associação para o sistema δ -etil-
tiovaleronitrila(24)-doador de próton-tetraclo
reto de carbono. 125

3.4.2. Medidas com o doador de protons fenil-
acetileno. 127

Experiência nº 28

Determinação do deslocamento químico do próton etinílico do fenilacetileno a diluição infinita em n-hexano ($\nu_{O(CH)}$)	127
--	-----

Experiência nº 29

Deslocamento químico do próton etinílico para o sistema binário fenilacetileno- γ -etil <i>tiobuti</i> nitrila(23).	130
--	-----

Experiência nº 30

Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário fenilacetileno- β -etil <i>tiopropio</i> nitrila(21).	131
---	-----

Experiência nº 31

Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário fenilacetileno- δ -etil <i>tiovalero</i> nitrila(24).	131
--	-----

Experiência nº 32

Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário fenilacetileno-hexanonitrila - (5).	131
---	-----

Experiência nº 33

Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário fenilacetileno-heptanonitrila - (6).	132
--	-----

Experiência nº 34

Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário fenilacetileno-octanonitrila - (7).	132
---	-----

3.5. Compostos.	133
3.5.1. Reagentes não purificados.	133
3.5.2. Reagentes comerciais por nós purificados.	133
3.5.3. Compostos disponíveis em nosso laboratório e por nós purificados.	134
3.5.4. Sínteses.	135
3.5.4.1. Butironitrila(3).	135
3.5.4.2. Octanonitrila(7).	135
3.5.4.3. Metiltioacetonnitrila(12).	136
3.5.4.4. δ -Etiltiovaleronitrila(24).	137
3.5.4.5. β -Etiltiopropionitrila(21).	138
3.5.4.6. β -Etiltiobutironitrila(22).	139
3.5.4.7. Isobutironitrila(8).	139
3.5.4.8. α -Etiltiopropionitrila(15).	140
3.5.4.9. Etilselenoacetonnitrila(19).	142
3.6. Espectros.	144
RESUMO.	146
ABSTRACT.	149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	152

INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de uma das linhas de pesquisa do grupo orientado pela Profa. Dra. B. Wladislaw. Trata-se de interações eletrônicas intramoleculares, no estado fundamental, entre enxofre e grupos insaturados separados por um ou mais grupos metilênicos. Enquanto que o sistema $-S(CH_2)_nCO-$ tem sido mais intensamente estudado, menor atenção foi dirigida para o sistema $-S(CH_2)_nCN$. Devido a este fato, paralelamente, foram desenvolvidas duas investigações desta classe de compostos em nosso laboratório: o trabalho nosso, em que se empregou como método o de ressonância magnética nuclear, e um outro, em que a espectroscopia no infravermelho foi utilizada.

O estudo de habilidade para a formação de pontes de hidrogênio do ciano grupo em uma série de α -, β -, γ - e δ -alquiltio-nitrilas constitui, assim, o objeto do estudo da presente investigação. Esta tese compõe-se de três capítulos.

O primeiro contém uma revisão bibliográfica sobre os aspectos eletrônicos e estruturais do ciano grupo e sobre os principais métodos de determinação de constantes de associação pelo emprego da ressonância magnética nuclear.

No segundo capítulo são relatados e discutidos os resultados experimentais obtidos, bem como apresentadas as sínteses de algumas nitrilas que compõem a série estudada.

A parte experimental do trabalho é desenvolvida no terceiro capítulo.

CAPÍTULO I

ESTRUTURA ELETRÔNICA, PARÂMETROS ESTRUTURAIS E PONTES DE HIDROGÊNIO EM CIANO COMPOSTOS. MÉTODOS GERAIS DE DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ASSOCIAÇÃO PELA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

1.1. ESTRUTURA ELETRÔNICA, PARÂMETROS ESTRUTURAIS E PONTES DE HIDROGÊNIO EM NITRILAS.

1.1.1. Estrutura eletrônica do ciano grupo

1.1.1.1. Introdução

Tradicionalmente o grupo ciano pode ser descrito por uma densidade eletrônica π , cilíndrica, que rodeia o eixo da ligação C-N e que é polarizada no sentido do átomo de nitrogênio. A densidade eletrônica distribui-se em dois orbitais π perpendiculares entre si e um orbital σ , que resulta do entrosamento dos orbitais híbridos sp do carbono e do nitrogênio. O par solitário de eletrons do nitrogênio encontra-se ao longo da ligação C-N e ocupa um orbital híbrido sp.

Recentemente vários autores aplicaram aproximações de cálculo de orbitais moleculares na elucidação da estrutura eletrônica de ciano compostos.

1.1.1.2. Orbitais moleculares em ciano compostos

Moffat¹, em 1964, utilizando o método de LCAO-MO, calculou o comprimento e a ordem das ligações C-C e C $\equiv$ N ,

além da densidade eletrônica π dos átomos de carbono e nitro
gênio em algumas nitrilas, incluindo a acetonitrila e a pro
pionitrila. Com base nos resultados obtidos, os autores suge
riram que a nuvem eletrônica π do ciano grupo se estende por
toda a molécula.

Clementi e Klint², em 1969, estudaram a estrutu
ra eletrônica do ciano grupo por cálculos de ab initio SCF
HF, inicialmente no ciano composto mais simples - o cianeto
de hidrogênio - que, no estado fundamental, possui a configura
ção $1\sigma^2, 2\sigma^2, 3\sigma^2, 4\sigma^2, 5\sigma^2, 1\pi^4$. Os autores analisaram a
contribuição dos orbitais dos átomos constituintes da molécu
la para todos os orbitais moleculares e concluíram que os
dois orbitais moleculares mais internos possuem 100% de cará
ter $1s$ de carbono e de nitrogênio; que o orbital 3δ é formad
do principalmente pelos orbitais atômicos $2s$ do carbono e do
nitrogênio; e que tanto o orbital 1σ como o 5σ contribuem para
o par isolado do nitrogênio e para a ligação C-H. No que
se refere aos elétrons π , os autores chegaram à conclusão de
que três deles provêm do nitrogênio e um, do carbono.

Clementi e Klint² calcularam os valores de energi
a de todos os orbitais moleculares do íon cianeto (CN^-),
que foi considerado como modelo isoeletrônico do grupo ciano
para ciano compostos (RCN), e estudaram a variação na energi
a dos orbitais e na população eletrônica dos átomos, em
presença de cargas puntiformes positivas e negativas, colocada
s a distâncias variáveis com relação ao ciano grupo. Eles
propuseram que tais cargas pontuais servem como aproximação
para os efeitos eletrostáticos exercidos pelo grupo R e demo
nstraram que, na presença de cargas elétricas, a energia
de todos os orbitais é modificada, diminuindo sob a ação de

cargas positivas e aumentando sob o efeito de cargas negativas. A maior variação energética foi verificada para os orbitais 4σ e 5σ .

Clementi e Klint² evidenciaram a dupla tendência do ciano grupo, que tanto pode ser um doador como aceptor de eletrons, com relação ao grupo R, podendo tal efeito ocorrer, seja através dos eletrons π , seja através dos elétrons n. Estudando as populações eletrônicas de todos os orbitais atômicos na molécula de acetonitrila, pelo método de análise populacional de Mulliken³, os autores concluíram que os três hidrogênios do grupo metila e o carbono do ciano grupo atuam como doadores σ e π ; que o carbono do grupo metila e o nitrogênio são aceptores σ e π ; e que os dois carbonos da molécula funcionam como transmissores de carga σ e π . Como resultado final desta análise foi proposta, para a molécula de acetonitrila, uma estrutura com cargas alternadas, do tipo $(H_3)^+ - C^- - C^+ - N^-$, para a qual os autores atribuíram um caráter polar representado por $(H_3C)^{+0,088} (CN)^{-0,088}$, este último, resultante de uma doação global σ e π , dirigida do grupo metila para o ciano grupo.

Clementi e Klint² fizeram um estudo teórico da influência do efeito eletrostático sobre o momento dipolar de ciano compostos. Foi estabelecida a premissa de que o momento dipolar global é constituído por dois componentes, um deles proveniente de cargas nucleares e outro de cargas eletrônicas. Os autores estudaram a influência, sobre o momento dipolar eletrônico do íon cianeto, de cargas pontuais positivas e negativas, colocadas a distâncias variáveis do átomo de carbono do ciano grupo. Concomitantemente, foram analisados os efeitos de tais cargas puntiformes sobre o momento di

polar eletrônico inerente aos orbitais moleculares 4σ , 5σ e 1π do íon cianeto. Os autores ressaltaram que a variação observada no momento dipolar eletrônico reflete a propriedade de transferência de carga σ e π , característica do ciano grupo. Com base nos cálculos efetuados, Clementi e Klint² afirmaram que, enquanto uma carga positiva (substituente doador de elétrons) aumenta o momento dipolar, uma outra, negativa (substituente atraente de elétrons), diminui o momento dipolar. A análise da variação do momento dipolar eletrônico dos orbitais moleculares levou-os a concluir que, embora os elétrons π possuam extrema mobilidade, não se lhes pode atribuir mais de 50% da variação total do momento dipolar, sendo o restante devido aos elétrons σ .

As conclusões de Clementi e Klint² quanto à distribuição de cargas da molécula de acetonitrila foram qualitativamente ratificadas por outros autores, que empregaram variados métodos de cálculo e análise populacional de Mulliken³. Assim, Dewar e Kohn⁴, em 1972, através de cálculos de MINDO/2; Tae-KYU Ha⁵, no mesmo ano, utilizando LCAO-MO-SCF; Moffat e Tang⁶, em 1973, usando cálculos de CNDO/2; e finalmente Paoloni e Hauser⁷, em 1975, também por CNDO/2, confirmaram a estrutura $(H_3)^+-C^--C^+-N^-$. É digno de nota que Van Dine e Hoffman⁸, em 1968, e Liskow e col.⁹, em 1972, propuseram para a acetonitrila estruturas de dipolo de ponta a ponta do tipo $(H_3)^+-C^+-C^+-N^-$ e $(H_3)^+-C^--C^--N^-$, respectivamente.

Stafast e Bock¹⁰, em 1974, apresentaram a ordem energética e a simetria dos orbitais da acetonitrila, fornecendo uma representação espacial das regiões ligantes e antiligantes dos orbitais moleculares deste ciano composto.

É de fundamental importância ressaltar que todos os autores, embora tenham adotado diferentes métodos de cálculo, concordaram quanto à ordem de energia dos orbitais moleculares dos ciano compostos. Os orbitais π do ciano grupo seriam mais energéticos do que o orbital molecular, cuja densidade eletrônica é centrada no nitrogênio, o qual é denominado, comumente, de orbital n.

1.1.2. Espectro fotoeletrônico de ciano compostos

A espectroscopia fotoeletrônica, introduzida em 1963 por Turner e col.¹¹, é um método importante para a determinação dos níveis energéticos de átomos e moléculas. Bock e Mollère¹², em 1974, evidenciaram a perfeita simbiose existente entre os variados métodos de cálculo de orbitais moleculares e a espectroscopia fotoeletrônica na elucidação de estruturas eletrônicas e na caracterização das diferentes regiões ligantes e antiligantes dos orbitais moleculares.

Os estudos sobre espectroscopia fotoeletrônica de ciano compostos devem-se, principalmente, a Turner e Baker¹³, Lake e Thompson¹⁴, Frost e col.¹⁵, Stafast e Bock^{10,17} e Richards¹⁸ - que utilizaram a fonte ionizante de 21,21 eV (He I) - e a Fujikawa e col.¹⁶, que empregaram Raios X como fonte ionizante. Os compostos estudados foram: cianeto de hidrogênio, acetonitrila, propionitrila, dicianogênio, malono nitrila, clorocianogênio, bromocianogênio, iodocianogênio e cloroacetonitrila.

1.1.2.1. Cianeto de hidrogênio

O espectro fotoeletrônico do cianeto de hidrogên

nio foi estudado por Turner e Baker¹³, em 1968 e por Richards¹⁸, em 1974. Turner e Baker¹³ compararam os potenciais de ionização observados com os valores de energia de orbitais obtidos por diversos métodos de cálculo. Os autores analisaram a estrutura vibracional associada a cada banda de ionização e atribuíram a primeira banda observada no espectro (13,6 eV) a uma ionização originária do orbital 1π . Observando o espaçamento vibracional desta banda, e com base na redução da frequência de estiramento da ligação $C\equiv N$, estes pesquisadores concluíram que esta ionização envolve um orbital ligante na região C-N. A segunda ionização, observada, em 19,06 eV, foi atribuída ao orbital 4σ . Com base na redução da frequência de estiramento C-H, confirmada por efeito de substituição isotópica, foi proposto que este orbital é ligante na região C-H. O espectro fotoeletrônico obtido por estes autores não lhes permitiu identificar com segurança a banda correspondente ao orbital 5σ , em que predomina o caráter de par isolado do nitrogênio. Com base em cálculos de orbitais moleculares, os autores sugeriram uma possível superposição das bandas de ionização, correspondentes aos orbitais 5σ e 1π .

Entretanto Richards¹⁸, em 1974, por análise do espectro sob condições de alta resolução, observou uma ionização a 14,00 eV, por ele atribuída ao par de eletrons não ligante do nitrogênio.

1.1.2.2. Acetonitrila e propionitrila

O espectro fotoeletrônico da acetonitrila foi estudado em 1968 por Turner e Baker¹³, em 1970 por Lake e

Thompson¹⁴ e Frost e col.¹⁵ e, em 1974, por Stafast e Bock¹⁰. Todos eles concordaram na atribuição das duas primeiras bandas do espectro (12,2 eV e 13,1 eV) a um orbital de caráter π e ao orbital não ligante n , respectivamente, mas discordaram quanto ao número de modos vibracionais envolvidos na primeira ionização. Assim, Turner e Baker¹³ propuseram que a primeira ionização corresponde a um orbital resultante da combinação antiligante dos orbitais π_{CN} e pseudo π_{CH_3} . Os autores observaram três modos vibracionais inerentes a esta primeira banda, quais sejam, a vibração de estiramento da ligação $C\equiv N$, a deformação simétrica CH_3 e o modo de estiramento da ligação $C-C$, confirmados por efeito de substituição isotópica. Baseados nesses fatos, chegaram à conclusão de que o orbital correspondente à ionização a 12,2 eV é ligante nas regiões $C-N$ e $C-C$ e antiligante na região $C-H$.

Frost e col.¹⁵, posteriormente, identificaram apenas dois modos vibracionais da banda em 12,2 eV, quais sejam a vibração de estiramento da ligação $C\equiv N$ e a vibração de estiramento da ligação $C-C$. As mesmas conclusões foram apresentadas por Lake e Thompson¹⁴, que admitiram, no entanto, a possibilidade de associar-se a esta banda, o modo vibracional de deformação CH_3 .

A atribuição da segunda banda observada no espectro (13,2 eV) ao orbital n , foi justificada por Turner e Baker¹³, Frost e col.¹⁵ e Lake e Thompson¹⁴, fazendo uso da redução da frequência de deformação simétrica do grupo metila e do efeito de substituição isotópica, associados a esta ionização. O espaçamento vibracional, nesta banda, proveniente da deformação CH_3 , foi explicado por Frost e col.¹⁵ pela existência de uma população finita de entrosamento entre os orbitais

do nitrogênio e orbital 1s de cada hidrogênio.

Além destas duas bandas (12,2 eV e 13,1 eV), no espectro fotoeletrônico da acetonitrila foram registradas mais duas ionizações em potenciais mais elevados (15,1 eV e 17,4 eV). Turner e Baker¹³ e Lake e Thompson¹⁴ concordaram em atribuir a banda em 15,1 eV a um orbital ligante C-C, mas discordaram quanto ao caráter do orbital na região C-H. Frost e col.¹⁵, com base em cálculos de CNDO/2 e INDO, atribuíram ambas as bandas (15,1 eV e 17,4 eV) a um orbital a_1 e a um orbital e , respectivamente, centrados na região C-C. Em desacordo com estes últimos autores, Stafast e Bock¹⁰ associaram a banda em 15,1 eV à ionização originária de um orbital e (contribuição ligante π_{CN} / pseudo π_{CH_3}) e a banda em 17,4 eV à ionização originária do orbital a_1 (σ_{CC}).

A atribuição de Stafast e Bock¹⁰ foi confirmada por Fujikawa e col.¹⁶, em 1974, que utilizaram fonte ionizante de Raios X. Com base na análise da intensidade relativa das bandas de ionização, provenientes de orbitais σ e π , os autores concluíram que a ionização em 15,1 eV é originária do orbital e (predominantemente pseudo π_{CH_3}) e que a banda em 17,4 eV corresponde a uma ionização σ . A técnica por eles utilizada permitiu-lhes identificar mais duas bandas acima de 21,21 eV, correspondentes a ionizações σ (25 eV e 29,7 eV), que não poderiam ser observadas com o emprego da fonte de He I.

O espectro fotoeletrônico da propionitrila foi estudado por Lake e Thompson¹⁴, em 1970, e por Richards¹⁸, em 1974. Lake e Thompson¹⁴ atribuíram, com base na estrutura vibracional, a primeira banda observada (11,8 eV), a uma io-

nização π e a segunda banda (12,9 eV) à ionização originária do orbital centrado no nitrogênio.

Richards¹⁸ atribuiu a desestabilização dos orbitais π e n da propionitrila, em relação aos mesmos orbitais no cianeto de hidrogênio e na acetonitrila ao maior efeito indutivo exercido pelo grupo etila.

1.1.2.3. Dicianogênio e Malononitrila

Os espectros fotoeletrônicos do dicianogênio e da malononitrila foram estudados por Turner e Baker¹³, em 1968, e por Stafast e Bock¹⁷, em 1973, respectivamente. Foi verificado que os orbitais π e n destas moléculas combinam-se de maneira ligante e antiligante, havendo um entrosamento através do espaço entre os orbitais moleculares de mesma simetria. Em ambos os casos resulta, então, uma ordem crescente de potenciais de ionização, que se referem às diversas combinações de orbitais moleculares, a saber: combinação assimétrica π , combinação assimétrica n , combinação simétrica n e combinação simétrica π . Além disso, no caso da malononitrila, Stafast e Bock¹⁷, observaram a existência de hiperconjugação entre os orbitais moleculares π_{CN} e pseudo π_{CH_2} de mesma simetria.

1.1.2.4. Halocianogênios e cloroacetonitrila

O estudo dos espectros fotoeletrônicos do clorocianogênio, bromocianogênio e iodocianogênio foi descrito por Lake e Thompson¹⁴, os quais sugeriram que, nestes compostos, os orbitais π_{CN} combinam-se ligante e antiligantemente com os orbitais atômicos p do átomo de halogênio. Estes pes-

quizardores mostraram, através da análise da estrutura vibracional, que existe uma delocalização do par de eletrons isolado do halogênio no sentido do sistema molecular π . Neste trabalho foi ressaltada a existência de dois efeitos opostos que influenciam as características espectrais dos três ciano compostos, quais sejam, a delocalização eletrônica e o efeito indutivo do ciano grupo sobre o átomo de halogênio. Os autores notaram que no clorocianogênio o efeito de delocalização eletrônica supera o efeito eletrostático, e que no bromocianogênio tais efeitos são de magnitude semelhante. Entretanto, no iodocianogênio um mínimo de delocalização foi observado.

O espectro fotoeletrônico da cloroacetônitrila foi estudado por Lake e Thompson¹⁴, que identificaram uma série de máximos de ionização, não lhes sendo possível, entretanto, uma atribuição segura, particularmente, no que se refere à localização da banda correspondente à ionização originária do orbital n do nitrogênio.

1.1.3. Distâncias internucleares e ângulos de ligação em nitrilas

As distâncias internucleares e os ângulos de ligação são parâmetros moleculares de importância fundamental na determinação da geometria de uma molécula¹⁹. No que se refere a ciano compostos, relataremos resultados de trabalhos em que foram medidos parâmetros moleculares, empregando-se principalmente dois métodos: a difração eletrônica e a espectroscopia de microondas. Os estudos que utilizaram difração eletrônica devem-se principalmente a Pauling e col.¹⁹, Muller e Pritchard²⁰, Livingston e Rao²¹, Morino e col.²² e Ka-

rakida e col.²³. Os dados obtidos pelo emprego da espectroscopia de microondas compõem trabalhos de Kessler e col.²⁴, Sparstad e Amble²⁵, Lerner e Dailey²⁶, Graybeal²⁷ e Wada e col.²⁸. Os compostos estudados foram: cianeto de hidrogênio, acetonitrila, propionitrila, pivalonitrila, malononitrila, cloroacetonitrila e dicianogênio.

Na Tabela 1 estão reunidos os valores mais precisos de parâmetros moleculares, obtidos nos trabalhos acima mencionados, para as várias moléculas estudadas.

A comparação dos valores de distâncias internucleares e ângulos de ligação obtidos para as nitrilas com parâmetros moleculares determinados em outros tipos de compostos, tais como hidrocarbonetos e haletos de alquila, permitiu que diversos pesquisadores, chegassem a algumas conclusões não somente a respeito da natureza da ligação do ciano grupo e de outras ligações na mesma molécula, mas também sobre os efeitos eletrônicos existentes.

Pauling e col.¹⁹, em 1936, observaram que a ligação C-CN era linear e atribuíram o decréscimo observado no valor da distância C-C em acetonitrila a dois fatores principais, isto é, à diminuição no raio covalente de ligação simples do carbono do ciano grupo e à existência de um certo caráter de dupla na ligação C-C, o segundo fator preponderando sobre o primeiro.

Kessler e col.²⁴, em 1950, notando que a distância C-C na acetonitrila era de 0,08 Å menor do que em etano, sugeriram hiperconjugação, envolvendo os hidrogênios do grupo metila como responsável por este efeito.

TABELA 1

Parâmetros estruturais de alguns ciano compostos

Composto	Distâncias (Å°)					Ângulos			
	C-N	C-H	C-CN	C _α -C _β	C-Cl	HCH	HCC _{CN}	C _β -C _α -C _{CN}	CCCl
HCN ²³	1,158	1,10							
H ₃ CCN ^{19,23,24}	1,153	1,095	1,465			109°8'	109°40'		
H ₃ CCH ₂ CN ²⁶	1,153	1,091	1,474	1,548		109°9'		110°32'	
(H ₃ C) ₃ CCN ^{21,25}	1,160		1,46	1,54				109°30'	
ClCH ₂ CN ^{27,28}	1,16	1,088	1,472		1,767				111°24'
NCCH ₂ CN ²⁰			1,460						
(CN) ₂ ^{19,22,29}	1,163		1,392						

No que se refere à propionitrila, Lerner e Daley²⁶ verificaram que a distância da ligação $C_{\alpha}-C_{\beta}$ era equivalente à da ligação correspondente nos haletos de halquila. Entretanto a ligação entre o carbono do ciano grupo e o carbono α era de 0,07 Å menor do que a distância C-C observada num hidrocarboneto alifático. Os autores atribuíram este encurtamento a um caráter parcial de dupla ligação (calculado em 22%), proveniente de uma hiperconjugação clássica.

Livingston e Rao²¹, em 1959, revisando as teorias até então propostas a respeito do encurtamento da ligação C-CN, sugeriram que este seria devido ou à contribuição simultânea da mudança de hibridização e da hiperconjugação clássica ou exclusivamente a esta última.

Muller e Pritchard²⁰, em 1958, estudaram a estrutura geométrica da malononitrila, propuseram que a mudança de hibridização - de sp^3 para sp do carbono do ciano grupo - era fator preponderante no encurtamento da ligação C-C em relação a hidrocarbonetos alifáticos.

Graybeal²⁷, em 1960, e Wada e col.²⁸, em 1961, propuseram que na molécula de cloroacetoneitrila não havia evidências para a contribuição de qualquer caráter de ligação dupla ou iônica para a distância de ligação C-Cl.

1.1.4. Estudos sobre a habilidade de formação de ponte de hidrogênio de nitrilas pela ressonância magnética nuclear

As nitrilas, como a maioria dos compostos orgânicos, são bases fracas³⁷. Isto significa que, apesar de formar compostos de coordenação com ácidos fortes, suas propriedades básicas não são suficientemente intensas para serem me

didas com um pHmetro. Assim, diversos critérios foram utilizados no intuito de determinar a habilidade de nitrilas no que diz respeito à associação com o próton³⁷. Os poucos resultados obtidos até 1963, bem como os diferentes métodos usados, principalmente baseados em determinações de pK_a , foram reunidos em uma excelente monografia por Arnett³⁵ e indicaram a existência de controvérsias na comparação de basicidade de ciano grupo com outros aceptores orgânicos, como o grupo carbonila. Posteriormente, em 1966, Deno e col.³⁶ determinaram, por medidas de intensidade de protonação de acetonitrila e propionitrila, por ácido sulfúrico aquoso, que os ciano compostos são bases de força moderada e de mesma intensidade que os compostos carbonílicos. Estudos mais recentes através de determinações calorimétricas, efetuados por Epley e Drago³⁴, permitiram concluir, entretanto, que o ciano grupo é umceptor fraco, bem mais fraco, aliás, que o grupo carbonila. As medidas de associação de nitrilas com doadores fenólicos por infravermelho³⁰⁻³³ confirmaram os resultados obtidos por calorimetria e indicaram também que a basicidade de nitrilas alifáticas aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

Dentre os diversos métodos espectroscópicos de determinação de basicidade por pontes de hidrogênio, o de r.m.n. tem-se mostrado superior, devido à sua grande sensibilidade, permitindo mesmo o estudo de interações extremamente fracas⁷⁹. Não encontramos, entretanto, na literatura estudos sobre associação de nitrilas a doadores de protons pelo emprego da r.m.n.³⁷, podendo, apenas, ser destacadas algumas medidas isoladas e nas quais, raramente, são feitas comparações entre as basicidades das diferentes nitrilas.

Schneider e Korinek³⁸, em 1957, relataram que o deslocamento químico do próton do clorofórmio à diluição infinita em sistema binário propionitrila-clorofórmio é menor do que o do sistema trietilamina-clorofórmio. A causa desta diferença de basicidade entre os nitrogênios de amino e ciano grupos foi atribuída pelos autores ao maior caráter s do orbital sp do ciano grupo, em comparação com o orbital sp^3 do amino grupo.

Berkley e Hanna^{39,40}, em 1963 e 1964, analisaram os deslocamentos de pontes de hidrogênio entre clorofórmio e bases nitrogenadas, incluindo a acetonitrila, e calcularam as constantes de associação doador-aceptor, admitindo que a ligação C-N...H se dirija ao longo do eixo de simetria do orbital n .

Lin e Tsay⁴¹, em 1970, avaliaram a constante de associação clorofórmio-acetonitrila, pressupondo que o complexo formado seja de proporção unitária. Os autores propuseram que o próton do clorofórmio se localiza na região de proteção das linhas de força do campo magnético do ciano grupo e sugeriram o emprego de uma correção devida à anisotropia da nitrila aplicável ao deslocamento químico observado.

Lemanceau e col.⁴², em 1962, efetuaram um estudo comparativo dos deslocamentos do próton hidroxílico para alguns sistemas binários, em que o doador era o terc-butanol. Constataram que, enquanto no caso de acetonitrila e isobutironitrila os deslocamentos químicos eram semelhantes, o valor para a cloroacetonitrila era maior. Entretanto, foram feitas ressalvas quanto aos resultados obtidos, já que haviam sido utilizadas condições de baixa sensibilidade e precisão.

Holmes e col.⁴³, no mesmo ano, destacaram a existência de uma correlação linear entre os deslocamentos de frequência no infravermelho e os deslocamentos químicos na ressonância magnética nuclear do O-H da água, associada a diferentes bases orgânicas, entre as quais a acetonitrila.

Springer e Meek⁴⁴, em 1965, estudaram a variação da frequência de ressonância do próton N-H em sistemas binários dietilamina-acetonitrila, observando que o deslocamento por ponte de hidrogênio ocorria para campos mais baixos à medida que a concentração de nitrila aumentava, o que indicava que a associação intermolecular NH...NCR prevalece sobre a auto-associação da dietilamina.

Loewenstein e Margalit⁴⁵, também em 1965, estudando a variação do deslocamento químico do próton hidroxílico do metanol associado à acetonitrila com a concentração, em tetracloreto de carbono, e determinando a correspondente constante de associação, observaram que o valor desta diminui com o abaixamento da temperatura.

Eyman e Drago⁴⁶, em 1966, determinaram os deslocamentos químicos do próton hidroxílico do fenol, associado a um grande número de aceptores, entre os quais a acetonitrila, empregando como solvente o cloreto de metilena em temperaturas diferentes. Os autores verificaram um deslocamento paramagnético do sinal do próton fenólico com a diminuição de temperatura, o qual atingia um valor constante a -60°C , destacando que nesta temperatura a complexação era total.

Socrates⁴⁷, em 1967, analisou a formação de complexos de proporção unitária entre fenol e diferentes bases orgânicas, incluindo a acetonitrila, e determinou os deslocamentos

mentos químicos do próton fenólico em tetracloreto de carbono e cloreto de metilena, correlacionando-os com os valores de pK_a das bases orgânicas envolvidas em tais complexos. Por meio de cálculos estatísticos, o autor verificou que os deslocamentos químicos, corrigidos para a anisotropia do ciano grupo, se correlacionavam melhor com os valores de pK_a do que aqueles não corrigidos. Foi ressaltado que, no caso da acetonitrila, a correção para a anisotropia, aplicada aos valores de deslocamentos químicos obtidos à diluição infinita, seria da ordem de 15%.

Clarke e Hepfinger⁴⁸, em 1970, estudaram o comportamento de sistemas binários, formados por metanol e algumas nitrilas alifáticas, no que diz respeito às variações de deslocamento químico do próton hidroxílico e do acoplamento spin-spin (J_{HO-CH}), com a variação da concentração do aceptor de protons. No caso da acetonitrila, eles verificaram que a posição do próton hidroxílico variava de acordo com o aumento da concentração de nitrila, e que o sinal correspondente a esse próton, que se apresentava como um pico único em baixas concentrações de nitrila, passava a ter uma estrutura múltipla em frações molares superiores a 0,7. O último fato foi também observado nos sistemas propionitrila-metanol e β -cloropropionitrila-metanol, constatando-se que a estrutura fina inerente ao sinal do próton metanólico persistia ao se diluírem os sistemas nitrila-metanol com tetracloreto de carbono, mesmo até concentrações da ordem de 0,06 M. Este resultado experimental, indicativo de supressão de troca protônica no metanol e conseqüente indução de acoplamento HO-CH, foi explicado pelos autores pela ocorrência de forte associação CN...HO.

1.1.5. Participação de orbitais π e n do ciano grupo na formação de pontes de hidrogênio

Quando uma molécula aceptora de protons apresenta dois sítios de associação para a formação de pontes de hidrogênio, que no caso dos ciano compostos seriam o par isolado do nitrogênio e os eletrons π da tripla ligação, dois tipos de complexos intermoleculares podem ser formados: $XH...N\equiv CR$ e $X-H...eletrons\ \pi$ ⁴⁹.

Allerhand e Shleyer³¹, estudando por espectroscopia no infravermelho a formação de pontes de hidrogênio entre várias nitrilas e doadores de protons hidroxílicos, tais como fenol e metanol, sugeriram que, devido ao efeito mesomérico do ciano grupo⁵⁰, a associação por ponte de hidrogênio ocorre no par de eletrons do nitrogênio.

Loewenstein e Margalit⁴⁵, em 1965, investigaram a variação do deslocamento químico de ^{14}N da acetonitrila, em função da concentração desta, em soluções de tetracloreto de carbono, n-hexano, metanol e água. Os autores observaram que, em solventes apróticos, o deslocamento químico ocorria no sentido paramagnético à medida que a concentração de nitrila aumentava; e que, em solventes próticos, ocorria exatamente o contrário. Este fato foi interpretado como uma evidência de que pontes de hidrogênio em nitrilas se formam no nitrogênio do ciano grupo.

Pigenet e Lumbroso⁵¹, em 1966, utilizando valores de polarização dielétrica de sistemas ternários fenol-propionitrila em n-hexano, determinaram a constante de associação e o momento dipolar do complexo molecular formado.

Comparando o momento dipolar medido com os momentos dipolares calculados para as conformações n e π , os autores concluíram que predomina a forma de associação n .

Bertin e Lumbroso⁵², no mesmo ano, estudando a formação de pontes de hidrogênio entre o pirrol e acetoni-trila, propionitrila e benzonitrila, e utilizando valores de polarização dielétrica, concluíram que a formação de complexos de ponte de hidrogênio π tem importância significativa em tais sistemas.

Baraton e col.^{53,54}, em 1971, determinaram os momentos dipolares de complexos nitrila-doador de prótons (clorofórmio, pirrol e fenol) em tetracloreto de carbono e calcularam as constantes de associação para tais complexos. Os valores experimentais dos momentos dipolares dessas associações foram comparados com aqueles calculados pela soma vetorial dos momentos dipolares da nitrila e do doador de prótons para as duas geometrias específicas de associação, ou seja, n e π ortogonal. Os valores experimentais mostraram-se concordantes com os calculados para a geometria ortogonal, o que se constituiu em argumento favorável à formação preponderante de ponte de hidrogênio com os orbitais π do ciano grupo. Os autores calcularam as populações de cada uma das geometrias de associação, constatando que a π supera a n em todos os casos, embora esta predominância decresça na proporção em que aumenta a cadeia alifática. Baraton e col. sugeriram que, na associação π entre fenol e nitrila, o anel benzênico do fenol se coloca perpendicularmente ao plano definido pela ponte de hidrogênio, no sentido da cadeia de nitrila (Esquema 1). Foi proposto que esta geometria seria favorecida pela existência de pontes de hidrogê-

nio secundárias entre os hidrogênios alifáticos e os eletrons π do anel benzênico do fenol. As constantes de associação, calculadas pelos autores, indicaram que a delocalização eletrônica π e, portanto, o poder aceptor de próton do ciano grupo aumentam com o comprimento da cadeia carbônica.

ESQUEMA 1

Posteriormente, em 1973, Baraton e col.⁵⁵ revisaram os resultados obtidos e, por meio de cálculos de CNDO/2 e análise populacional para o sistema acetonitrila-fenol, concluíram que existia uma diferença de apenas 0,8 Kcal/mol entre os dois tipos de complexos de associação (n e π), o que não permitia afirmar, de maneira definitiva, a predominância de uma associação sobre a outra. Cumpre realçar que a estrutura π utilizada nos cálculos apresentava o anel benzênico do fenol, colocado no plano definido pela ponte de hidrogênio, contrariamente a estrutura do Esquema 1. Os resultados de cálculo de Baraton e col. evidenciaram, no complexo intermolecular, a ocorrência de uma transferência de densidade eletrônica do aceptor para o doador de protons. Tal transferência de carga intermolecular induziria uma maior transferência de carga

interna na molécula de acetonitrila².

Em 1970, Murthy e col.⁵⁶ aplicaram os métodos de cálculo EHT e CNDO/2 ao sistema metanol-acetonitrila. Um exame das contribuições σ e π para as cargas líquidas no complexo molecular mostrou que a formação de ponte de hidrogênio é acompanhada de um decréscimo da densidade de carga σ e de um aumento da densidade π no nitrogênio do ciano grupo.

Del Bene e Marchese^{57,58}, em 1973 e 1974, efetuaram cálculos de ab initio LCAO SCF para o sistema HCN...HF. Quatro estruturas diméricas foram propostas - o dímero de associação n e três dímeros π de geometria ortogonal -, que diferiam entre si quanto à posição de associação do próton. Minimizando a energia intermolecular dos dímeros, em função da distância entre o átomo de flúor e o centro de associação, os autores concluíram que, embora os orbitais π degenerados sejam os mais energéticos, a ponte de hidrogênio através do par isolado n do ciano grupo é significativamente mais forte do que a formada com o sistema π . No que diz respeito aos dímeros π , Del Bene observou que o mais estável é aquele em que a associação ocorre no extremo negativo da ligação π polarizada.

O sistema HCN...HF foi também estudado por Kollman⁵⁹ pelo emprego de cálculos de CNDO/2. Ele inferiu que os orbitais envolvidos na associação intermolecular são o orbital molecular (π_{CN}) e o orbital molecular não ocupado de menor energia do HF (σ^*); e que a geometria mais favorável para tal complexo é aquela em que o ângulo CNH é de 135° . O autor ressaltou que, à medida que tal ângulo se torna menor que 180° , a transferência de carga no complexo intermolecu-

lar decresce devido à retrodoação no sentido contrário.

Bonchev e Cremaschi⁶⁰, em 1974, estudaram, por cálculos de CNDO/2 a estabilidade dos complexos de ponte de hidrogênio entre o cianeto de hidrogênio e alguns doadores de protons, tais como fluoreto de hidrogênio, água e amônia, concluindo que a ponte de hidrogênio formada com o sistema π é ligeiramente mais forte do que aquela com os elétrons n . Os autores comentaram que tais resultados concordam com as conclusões de Baraton (vide pág. 21) e com a ordem dos potenciais de ionização dos orbitais π e n do cianeto de hidrogênio^{2,13} (vide pág. 7).

1.2. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ASSOCIAÇÃO E SUA APLICAÇÃO PELA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os métodos empregados para o cálculo de constantes de associação pela r.m.n., no caso de pontes de hidrogênio ou complexos π , foram adaptados de outros, usados na espectroscopia no ultravioleta⁶¹. Serão expostos brevemente tais métodos e relatados os trabalhos referentes à sua aplicação para o estudo de complexos de associação 1:1 pela r.m.n.

É digno de nota que, nesses estudos, a frequência de ressonância do doador de próton observada é considerada como uma média ponderada das frequências de protons livre e totalmente complexado⁶¹.

1.2.1. Método de Benesi-Hildebrand

Benesi e Hildebrand⁶², em 1949, propuseram um

método de avaliação de constantes de associação pela espectroscopia no ultravioleta, baseado no quociente de coeficientes linear e angular obtidos do gráfico da relação entre concentração de doador e absorbância em um determinado comprimento de onda, contra a concentração de acceptor, adotando um caminho óptico unitário.

Este método foi, pela primeira vez, aplicado à r.m.n., em 1963 e 1964, por Mathur e col.^{63,64}. Estudando diversos sistemas envolvendo benzenotiol como doador de prótons, os autores desenvolveram a expressão:

$$1/\Delta\nu = 1/K \cdot 1/\Delta_0 (B) + 1/\Delta_0$$

Esta expressão foi colocada na forma de uma correlação linear de $1/\Delta\nu$ em função de $1/(B)$, sendo demonstrado que o quociente de coeficientes linear e angular de tal reta era a constante de associação (K) em termos de molaridade.

Hanna e col.⁶⁵⁻⁶⁷, em 1964 e 1966, aplicaram o método de Benesi-Hildebrand a complexos intermoleculares do tipo π e comentaram que o valor de K obtido variava com a escala de concentrações de acceptor utilizada, atribuindo tal fato à não idealidade da solução. Eles realçaram a necessidade de se manter constante, na faixa de concentrações utilizada, a relação dos coeficientes de atividade das espécies envolvidas, a fim de assegurar a validade da constante de associação medida.

Takashi e Li^{68,69}, em 1964 e 1965, desenvolveram uma expressão modificada da equação de Benesi-Hildebrand, apropriada para doadores auto-associáveis do tipo fe

nólico. A equação apresentada envolve a fração molar do monômero livre do doador e emprega a média ponderada das frequências do doador nos seus diversos graus de auto-associação, em substituição à frequência de ressonância do próton livre.

Brand e col.⁷⁰, em 1965, apontaram a influência de contribuições anisotrópicas, referentes a moléculas de solvente, sobre o resultado da constante de associação obtida pelo método de Benesi-Hildebrand.

Carter⁷¹, em 1968, em um estudo que incluía a influência do solvente e a formação de complexos de diversas proporções entre acceptor e doador, concluiu que o quociente de coeficientes linear e angular da expressão de Benesi-Hildebrand corresponde apenas à constante de equilíbrio de proporção unitária.

Kuntz e col.⁷², em 1968, determinaram, para uma série de complexos de proporção unitária, as constantes de equilíbrio expressas em fração molar, molaridade e molalidade. Os autores concluíram que apenas os quocientes de equilíbrio expressos em molaridade são independentes da concentração e do solvente inerte utilizado.

Homer e col.⁷³, em 1972, propuseram duas correções para a equação de Benesi-Hildebrand uma delas devido a alterações na blindagem sobre o próton livre e complexado; e outra referente à natureza do solvente. Eles verificaram experimentalmente que o segundo tipo de correção era o de maior importância, já que considerava o número efetivo de mols de solvente em relação à concentração de acceptor. Segundo os autores, tal correção tornava válido o cálculo de K , em função da molaridade ou da fração molar.

Goldstein e col.⁷⁴, em 1970, calcularam as constantes de equilíbrio, expressas em fração molar, para a associação entre fenilacetileno e éteres ou tioéteres, em solução de tetracloreto de carbono, empregando o método de Benesi-Hildebrand modificado. Neste, foram utilizados os deslocamentos por ponte de hidrogênio ($\Delta\nu$) do próton etinílico, os quais foram determinados pela extrapolação à diluição infinita do fenilacetileno para cada concentração de acceptor usada. Os resultados assim obtidos mostraram-se discrepantes daqueles, por eles determinados pelo emprego do método não modificado.

1.2.2. Método de Scatchard

Scatchard⁷⁵, em 1949, desenvolveu um método utilizado no estudo de complexos intermoleculares pela espectroscopia no ultravioleta, em que a constante de associação resultava do coeficiente angular de um gráfico do quociente de absorbância registrada em um determinado comprimento de onda e concentração inicial de acceptor contra a absorbância. Tal método foi melhorado posteriormente, em 1953, por Foster e col.⁷⁶, pela introdução de correções apropriadas no valor experimental da absorbância.

Foster e Fyfe^{77,78}, em 1965 e 1966, aplicaram o método de Scatchard à ressonância magnética nuclear, sugerindo a seguinte equação:

$$\Delta\nu / (B) = \Delta_0 \cdot K - \Delta\nu \cdot K$$

Onde K é avaliada a partir do coeficiente angular do gráfico do quociente de deslocamento químico ($\Delta\nu$) e

concentração de acceptor (B), contra o deslocamento químico ($\Delta\nu$). Os autores observaram que a constante de associação obtida dependia do tipo de solvente empregado.

Carper e col.⁷⁹, em 1970, compararam o método de Scatchard com o de Benesi-Hildebrand, observando que, embora ambos possuam fundamentalmente as mesmas características, o método de Scatchard independe da avaliação de coeficientes lineares, o que torna a constante de associação calculada uma função de um único parâmetro, qual seja, o coeficiente angular.

Maksimovic e col.⁸⁰, em 1973, efetuaram um estudo sistemático da associação entre dialquilcetonas e cloroformio, utilizando os métodos de Benesi-Hildebrand e Scatchard, e observaram que os resultados obtidos pelos dois métodos eram concordantes.

1.2.3. Método de Scott

Scott⁸¹, em 1956, desenvolveu um método de cálculo de constantes de associação pela espectroscopia no ultravioleta, correlacionando o quociente da concentração de acceptor e a absorbância com a concentração de acceptor. O valor de K era obtido pela relação entre os coeficientes angular e linear do gráfico correspondente. O autor destacou que tal método apresentava vantagens com relação ao de Benesi-Hildebrand, já que a extrapolação era feita para a diluição infinita de acceptor, com o que se minimizava possíveis efeitos de auto-associação deste.

Nakano e col.⁸², em 1967, aplicaram o método de Scott na avaliação de constantes de associação pelo emprego

de r.m.n. para sistemas em que as concentrações de acceptor e doador eram comparáveis. O método desenvolvido pelos autores levava em consideração a concentração do complexo formado e baseava-se na expressão:

$$(B)/\Delta\nu = 1/K \Delta_0 + ((A) + (B) - (AB)) / \Delta_0$$

Onde o valor de K era obtido pela relação entre os coeficientes angular (b_1) e linear obtidos do gráfico do quociente da concentração de acceptor e o deslocamento químico ($(B)/\Delta\nu$) contra a concentração total das espécies envolvidas no equilíbrio. O valor da concentração do complexo (AB), obtido através da expressão $(AB) = (A) b_1 \Delta\nu$, era introduzido, sucessivamente, na equação acima indicada, até que o valor do coeficiente angular permanecesse constante.

Deranleau⁸³, em 1969, em uma análise crítica dos métodos de Benesi-Hildebrand, Scatchard e Scott, recomendou a utilização de um quociente da concentração de complexo intermolecular e da concentração inicial do doador $(AB)/(A_0)$ na faixa de 20 a 80% e estipulou ainda que a mais alta concentração de acceptor não seja menor que $0,1/K$ para que o parâmetro K tenha o significado a ele atribuído. O autor ressaltou também que a interpretação dos coeficientes angular e linear da reta obtida por qualquer um dos três métodos é geralmente ambígua, salvo se estiverem comprovadamente ausentes complexos intermoleculares de ordens superiores.

Hanna e Rose⁸⁴, em 1972, afirmaram que a obtenção de retas na utilização dos métodos de Benesi-Hildebrand, Scatchard e Scott não se constitui em critério para a ausência de efeitos de não idealidade na solução,

principalmente no que se refere ao componente em excesso. Verificaram que a utilização de atividades em lugar de concentrações aprimorava os resultados obtidos por todos os métodos, tornando equivalentes e válidos os parâmetros calculados em função de molaridade, molalidade e fração molar.

1.2.4. Método de Rose e Drago

Rose e Drago^{85,86}, em 1959, estabeleceram um método de avaliação de constantes de associação, pela espectroscopia no ultravioleta, que consistia em determinar a intersecção de um conjunto de retas obtidas a partir da concentração de acceptor e da absorbância determinada experimentalmente. Esta intersecção era obtida num gráfico em que o inverso da constante de equilíbrio era colocado contra a absorvidade molar do complexo formado. Os autores realçaram que, embora experimentalmente diversos pontos fossem obtidos, a intersecção deveria ser única, sugerindo, portanto, que o valor médio fosse considerado. Ao comparar o próprio método com o de Benesi-Hildebrand observaram que naquele, ao contrário deste, não haveria a imposição de complexação total. Outro fato que tornaria um tal método superior ao de Benesi-Hildebrand é que a aplicação deste último dependeria da existência de um grande excesso de acceptor em relação a doador. Uma limitação que estaria eliminada no método de Rose e Drago.

Conrow e col.⁸⁷, em 1964, destacaram que a faixa de relações de concentração de acceptor e doador de 1:1 a 10:1 é a que conduz aos menores desvios na constante de associação (K) avaliada pelo método de Rose e Drago.

Wachter e Fried⁸⁸, em 1974, derivaram a versão correspondente à ressonância magnética nuclear do método de Rose e Drago e descreveram sua aplicação a complexos fracos em solução diluída. Desenvolveram, então, a seguinte relação:

$$K^{-1} = (\Delta_0 - \Delta\nu) (\Delta_0 (B) - \Delta\nu (A)) / \Delta_0 \cdot \Delta\nu$$

Onde os termos (B) e (A) se relacionam com as concentrações do acceptor e do doador, respectivamente. Os valores de K e Δ_0 foram calculados pela intersecção de um conjunto de retas obtidas em gráficos de K^{-1} contra Δ_0 para cada concentração de acceptor utilizada. Estes pesquisadores realçaram que a expressão acima, mais rigorosa que a de Benesi-Hildebrand, seria reduzida a esta última, à medida que o produto $\Delta\nu (A)$ se minimizasse.

Drago e col.^{89,90}, em 1966 e 1972, aplicaram o método de Rose e Drago ao cálculo de constantes de associação de cloreto de trimetilestanho com acetona ou acetoni-trila, baseados nas variações de constantes de acoplamento Sn-CH₃ com a concentração de doador de eletrons. Os autores discutiram a utilização de resultados obtidos em termos de molaridade, molalidade e fração molar, destacando que a intersecção das retas variava em função da unidade de concentração utilizada.

Wong e col.^{91,92}, em 1975, aplicaram os métodos de Rose e Drago e Benesi-Hildebrand ao cálculo de constantes de associação de amins terciárias e éteres alifáticos com clorofórmio, concluindo que, na faixa de concentrações utilizada, ambos fornecem valores comparáveis. Os autores

mediram as constantes de associação a várias temperaturas para os sistemas em consideração, o que lhes permitiu obter os parâmetros ΔH e ΔS para tais associações.

CAPÍTULO II

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS⁹³

2.1. INTRODUÇÃO

A idéia de investigação de basicidades relativas de ciano grupo em nitrilas, contendo na molécula um átomo de enxofre, teve origem nos resultados obtidos do estudo de compostos carbonílicos e carboxílicos α -alquiltio- substituídos para os quais, uma diminuição de basicidade foi observada⁹⁴⁻⁹⁷. A alteração na basicidade do grupo carbonila destes compostos, em comparação com os compostos não substituídos correspondentes, poderia, entretanto, ser causada pelo impedimento estérico para a aproximação dos doadores de protons. No caso das nitrilas, devido à linearidade do ciano grupo, tal possibilidade seria pouco provável. Na verdade, já havia indícios no trabalho preliminar⁹⁸, em que alguns representantes de nitrilas foram estudados, da diminuição de basicidade em α -alquiltio-nitrilas, em relação a nitrilas não substituídas. Deve-se levar em conta, porém, que o método de r.m.n., utilizado naquele trabalho, tinha sido pouco empregado nos trabalhos da literatura para a avaliação da basicidade do ciano grupo (vide pág. 15) e que, portanto, poucos dados eram disponíveis. Este fato implicava uma investigação mais ampla deste tipo de compostos e um rigor maior no método empregado. A necessidade de se medir maior número de ciano compostos era também ditada pelas contingências de ordem eletrônica (vide págs. 4, 10 e 21), que recomendavam, para a finalidade comparativa de basicidade, a escolha de pares: ni-

trila não substituída - alquiltio-nitrila, em que houvesse um átomo de enxofre no lugar de um grupo metileno. No trabalho preliminar⁹⁸, as medidas foram efetuadas com sistemas binários nitrila-fenilacetileno. A ausência de solvente inerte tinha, contudo, a desvantagem de aumentar a polaridade do meio, além de contribuir para a auto-associação da nitrila^{7,99-101}, e o emprego de um doador de prótons fraco conduzia a pequenas diferenças de basicidade. A necessidade da utilização de sistemas ternários, nitrila-forte doador de prótons-solvente inerte, nas determinações de basicidade de nitrilas pela r.m.n., pareceu-nos imprescindível.

2.2. MEDIDAS COMPARATIVAS DE BASICIDADE PELO EMPREGO DO MÉTODO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Inicialmente planejamos as medidas de basicidade de dezessete nitrilas alifáticas (Tabela 2, (1) a (17)) , das quais onze eram não substituídas de cadeia reta e ramificada, e seis continham o átomo de enxofre em posição α ao ciano grupo. Empregamos, como doadores, o fenol e o p-clorofenol e, como solvente, o tetracloreto de carbono.

Foram inicialmente efetuadas as medidas dos deslocamentos químicos dos prótons hidroxílicos do fenol (exp. nº 1, pág. 73) e do p-clorofenol (exp. nº 2, pág. 75) em diferentes concentrações, em tetracloreto de carbono, com a finalidade de determinar os valores de seus deslocamentos à diluição infinita ($\nu_{O(OH)}$).

A seguir, passou-se às medidas de sistemas ternários fenol, ou p-clorofenol-nitrila-tetracloreto de carbono. Nestas medidas (3.3.2.1., pág. 65), com a finalidade de mi

nimizar a auto-associação do doador¹⁰², sua concentração era mantida constante e tão baixa quanto possível, mas de maneira a possibilitar a detecção inequívoca do sinal do próton hidroxílico. As concentrações de nitrilas eram variadas dentro de tal faixa que um excesso de acceptor era sempre mantido com a finalidade de garantir a associação 1:1. Para cada sistema ternário foram efetuadas de seis a oito medidas de deslocamento químico do próton hidroxílico ($\nu_{\text{(OH)}}$), referentes às diversas concentrações molares de nitrila. Subtraindo-se destes valores, aquele de $\nu_{\text{O(OH)}}$ do doador correspondente (fenol ou p-clorofenol), obtinham-se os valores de deslocamentos devidos à associação ($\Delta\nu_{\text{(OH)}}$). No entanto, com a finalidade de se obter valores comparáveis para a série de nitrilas estudadas era necessário correlacionar os dados de $\Delta\nu_{\text{(OH)}}$ com as correspondentes concentrações de acceptor. Entre as alternativas que se afiguravam, duas conduziam à linearidade na faixa de concentrações utilizada, sendo que, na primeira, os valores de $\Delta\nu_{\text{(OH)}}$ eram correlacionados com as concentrações molares de nitrilas ($M_{\text{(CN)}}$)³⁰⁻³² e, na segunda, com os quocientes molares doador-nitrila ($M_{\text{OH}}/M_{\text{CN}}$)^{103a}. As Figuras 1 e 2 ilustram estas duas possibilidades, tomando como exemplo os sistemas ternários propionitrila(2)-fenol, hexanonitrila(5)-fenol e etiltioacetonnitrila(14) - fenol (exps. 4, 7 e 16, págs. 79, 86 e 104).

Figura 1 - Correlação dos valores de $\Delta\nu_{(OH)}$ contra a molaridade de nitrilas para os sistemas propionitrila(2)-fenol , hexanonitrila(5)-fenol e etiltioacetoneitrila(14)-fenol em tetracloreto de carbono.

Figura 2 - Correlação dos valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ contra os quocientes molares doador-nitrila para os sistemas propionitrila (2)-fenol, hexanonitrila(5)-fenol e etiltioacetonnitrila(14)-fenol em tetracloreto de carbono

Enquanto na primeira correlação (Figura 1) os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ seriam extrapolados para a diluição infinita de nitrila, na segunda (Figura 2) a extrapolação dar-se-ia no sentido da diluição infinita do doador de protons. Se bem que a segunda apresentasse a vantagem sobre a primeira, no sentido de valorizar a região em que havia um excesso de nitrila e, portanto, uma complexação total, na primeira seriam minimizados os efeitos de auto - associação de nitrila⁹⁹⁻¹⁰¹. Optamos, portanto, pela primeira apresentação gráfica, que permitia obter os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ de fenol e p-clorofenol associados às nitrilas à diluição infinita ($\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$).

A Tabela 2 apresenta os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ para as nitrilas estudadas (exp. 3 a 19, págs. 77 a 112). A inspeção dos dados da série de nitrilas não substituídas indica que, no caso de ambos os doadores de protons, há um aumento em $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ ao se passar da acetonitrila(1) para a propionitrila(2), mas que o acréscimo posterior do número de grupos metileno não causa alteração significativa de basicidade. Entretanto, a introdução de um ou dois grupos metila no carbono α ao ciano grupo resulta em um aumento significativo de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, conforme pode ser observado para os compostos (4), (9) e (11). Estes resultados estão de acordo com os relatados na literatura, obtidos através da espectroscopia no infravermelho^{30,33} (vide pág. 15).

TABELA 2

Valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ de fenol e p-clorofenol em associação a nitrilas α -alquiltio-substituídas e não substituídas

Nº	Composto R do RCN	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a	
		Fenol	p-clorofenol
(1)	CH ₃	31,2 ± 0,8	40,9 ± 2,7
(2)	CH ₃ CH ₂	34,8 ± 1,4	45,6 ± 2,3
(3)	CH ₃ (CH ₂) ₂	35,3 ± 2,0	45,2 ± 2,8
(4)	CH ₃ (CH ₂) ₃	36,1 ± 1,2	47,9 ± 3,2
(5)	CH ₃ (CH ₂) ₄	37,0 ± 2,2	47,5 ± 2,2
(6)	CH ₃ (CH ₂) ₅	36,7 ± 1,3	47,9 ± 2,4
(7)	CH ₃ (CH ₂) ₆	38,1 ± 0,8	47,7 ± 3,1
(8)	(CH ₃) ₂ CH	38,2 ± 1,5	48,9 ± 0,5
(9)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)	37,1 ± 3,2	49,9 ± 2,8
(10)	(CH ₃) ₃ C	39,4 ± 2,9	52,6 ± 3,2
(11)	CH ₃ (CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂	39,1 ± 1,5	51,8 ± 2,7
(12)	CH ₃ SCH ₂	21,6 ± 2,6	27,7 ± 2,6
(13)	CH ₃ SCH(CH ₃)	23,0 ± 1,0	31,0 ± 2,2
(14)	C ₂ H ₅ SCH ₂	24,0 ± 2,3	31,7 ± 1,5
(15)	C ₂ H ₅ SCH(CH ₃)	27,2 ± 1,3	35,2 ± 3,2
(16)	C ₂ H ₅ SC(CH ₃) ₂	29,3 ± 2,6	39,3 ± 3,0
(17)	(CH ₃) ₃ CSCH ₂	24,7 ± 1,6	32,3 ± 0,4

^a Referência interna ciclohexano

Antes de proceder a qualquer interpretação dos dados para a série de α -alquiltio-nitrilas era imprescindível eliminar a possibilidade de uma eventual competição do enxofre com o ciano grupo no valor da basicidade medida, o que, por se tratar de dois centros de baixa basicidade, poderia ser bastante viável. Entretanto, as provas experimentais depõem contra a existência de tal competição. Em primeiro lugar, a comparação do valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ da hexanonitrila(5) (exp. nº 7, pág. 86) com o obtido para o di-n-butilsulfeto(18) (exp. nº 20, pág. 114), pelo emprego do fenol como doador de protons (Tabela 3), indica que a nitrila é, aproximadamente, seis vezes mais básica que o sulfeto. É digno de nota que, estando os dois centros básicos presentes na mesma molécula, espera-se dos efeitos indutivos recíprocos uma diminuição de basicidade maior para o enxofre do que para o ciano grupo, o que deve concorrer para elevar a diferença de basicidade entre os dois sítios, em comparação com a existente entre os compostos isolados. Uma prova decisiva de que a associação ocorre exclusivamente no ciano grupo veio da experiência em que foi medido o valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, pelo emprego do fenol, de uma mistura de proporções equimolares de di-n-butilsulfeto(18) e hexanonitrila(5) (exp. nº 21, pág. 115) (Tabela 3), que se mostrou semelhante ao da hexanonitrila(5).

TABELA 3

Valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ para o fenol associado com hexanonitrila, di-n-butilsulfeto e mistura de ambos, em tetracloreto de carbono

Nº	Composto	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a
(5)	hexanonitrila	37,0 ± 2,2
(18)	di-n-butilsulfeto	5,8 ± 1,0
(5) + (18)		37,5 ± 2,5

^a Referência interna ciclohexano

Uma vez esclarecido este ponto, a comparação entre as nitrilas não substituídas (1 a 11) e as α -alquiltionitrilas (12 a 17) torna-se bastante justificável. A inspeção dos valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Tabela 2), considerando-se os pares de nitrilas substituídas e não substituídas correspondentes, tais como butironitrila(3)-metiltioacetonnitrila(12), valeronitrila(4)-etiltioacetonnitrila(14), 2-metilvaleronitrila(9)- α -etiltiopropionitrila(15) e 2,2'-dimetilvaleronitrila(11)- α -etiltioisobutironitrila(16), indica que há uma diminuição de basicidade em nitrilas α -alquiltio-substituídas. Cumpre realçar que a diferença nos valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ é constante, sendo de cerca de 15 Hz para o p-clorofenol e de 12 Hz para o fenol. O valor ligeiramente mais elevado no primeiro caso pode ser atribuído à maior acidez do p-clorofenol. Ressalta-se também que as duas diferenças em $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtidas nos sistemas ternários, são superiores à observada em sistema binário pelo emprego do fenilacetileno⁹⁸.

As α -alquiltio-nitrilas, semelhantemente às nitrilas não substituídas, apresentam um aumento em $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ com a introdução de grupos metila no carbono α . Notam-se, portanto, as seguintes ordens de basicidade: α -etiltioisobutironitrila(16) > α -etiltiopropionitrila(15) > etiltioacetoni-trila(14) e α -metiltiopropionitrila(13) > metiltioacetoni-trila(12).

Pareceu-nos interessante calcular, a partir dos dados de $\Delta\nu_{\text{(OH)}}$, as constantes de associação (K) para os sistemas em estudo. Estas teriam uma dupla vantagem, pois não somente forneceria resultados de basicidade comparáveis com os de literatura, obtidos por outros métodos^{33,34,54}, mas também estariam diretamente relacionados com o equilíbrio de formação do complexo doador-aceptor. Uma análise dos resultados de constantes de associação, por nós obtidos (3.3.3., págs. 69 a 73), através da utilização dos métodos de Benesi-Hildebrand, Scatchard, Scott e Rose e Drago (vide págs. 23 a 31), indicou excelente concordância (Tabela 4) para os sistemas propionitrila(2)-p-clorofenol, etiltioacetoni-trila(14)-p-clorofenol e etiltioacetoni-trila(14)-fenol, em tetracloreto de carbono (exps. nº 4 e 16, págs. 79 e 104).

TABELA 4

Valores de constantes de associação obtidos pelos métodos de Benesi-Hildebrand (BH), Scatchard, Scott e Rose e Drago (RD), para duas nitrilas, em associação com fenol e p-clorofenol, em tetracloreto de carbono.

Nº	Composto R do RCN	Doador	K _{BH}	K _{Scatchard}	K _{Scott}	K _{RD}
(2)	CH ₃ CH ₂	p-clorofenol	7,8	7,7	7,6	7,9
(14)	C ₂ H ₅ SCH ₂	p-clorofenol	4,7	4,7	4,7	4,8
(14)	C ₂ H ₅ SCH ₂	fenol	3,7	3,3	3,6	3,8

Se bem que o método de Rose e Drago (pág. 29) , seja o mais preciso dentre os quatro aplicados, escolhemos, para as demais determinações, o de Benesi-Hildebrand (págs. 23 a 26) , devido à sua maior simplicidade e ao emprego mais generalizado na literatura. Os valores de K para os sistemas nitrila-fenol e nitrila-p-clorofenol, incluindo os ciano compostos não substituídos e α -alquiltio-substituídos , encontram-se na Tabela 5.

TABELA 5

Valores de K para fenol e p-clorofenol associados a nitrilas α -alquiltio-substituídas e não substituídas em tetracloreto de carbono

Nº	Composto R do RCN	K (l/mol) ^a	
		Fenol	p-clorofenol
(1)	CH ₃	4,4	6,1
(2)	CH ₃ CH ₂	4,9	7,8
(3)	CH ₃ (CH ₂) ₂	4,9	7,8
(4)	CH ₃ (CH ₂) ₃	5,0	7,9
(5)	CH ₃ (CH ₂) ₄	5,2	8,3
(6)	CH ₃ (CH ₂) ₅	5,2	8,1
(7)	CH ₃ (CH ₂) ₆	5,5	8,1
(8)	(CH ₃) ₂ CH	5,3	8,8
(9)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)	5,5	9,0
(10)	(CH ₃) ₃ C	5,8	9,4
(11)	CH ₃ (CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂	5,8	9,3
(12)	CH ₃ SCH ₂	3,2	4,1
(13)	CH ₃ SCH(CH ₃)	3,4	4,8
(14)	C ₂ H ₅ SCH ₂	3,7	4,7
(15)	C ₂ H ₅ SCH(CH ₃)	4,4	5,5
(16)	C ₂ H ₅ SC(CH ₃) ₂	4,2	5,9
(17)	(CH ₃) ₃ CSCH ₂	3,7	4,8

^a Método de Benesi-Hildebrand

Os valores de K confirmaram os resultados de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Tabela 2), indicando que as nitrilas α -alquiltio-substituídas são menos básicas do que as não substituídas correspondentes. Assim, excluindo-se o valor mais baixo para a acetonitrila (devido provavelmente à auto-associação), podem ser destacadas duas séries distintas de valores de K, os quais, no caso do p-clorofenol, estão na faixa de 7,8 a 9,3 para as nitrilas não substituídas e no intervalo de 4,1 a 5,9 para as α -alquiltio-nitrilas.

Desse modo, os nossos resultados, provenientes do estudo de uma série de nitrilas, confirmaram os obtidos, previamente, com alguns representantes da mesma série de compostos⁹⁸ e com os resultados relatados por Wladislaw e col. para séries de compostos carbonílicos e carboxílicos α -alquiltio-substituídos⁹⁴⁻⁹⁷, em que uma diminuição de basicidade foi também observada.

Entre as possíveis causas da diminuição de basicidade em α -alquiltio-nitrilas, poderiam ser levadas em consideração, os efeitos estérico, indutivo e, finalmente, a interação entre os orbitais¹⁰⁴. Estes fatores devem ser, portanto, discutidos.

O efeito estérico poderia surgir da substituição do grupo metileno, em posição α com relação ao ciano grupo pelo átomo de enxofre, dificultando a aproximação do próton do doador. Era bastante difícil, de antemão, admitir ou não a possibilidade de sua interferência, sem se saber qual o verdadeiro sítio de associação por ponte de hidrogênio nas nitrilas por nós estudadas (vide págs. 19 a 23). Quanto aos efeitos indutivo e de interação, o primeiro de-

les deve, pelo menos em parte, ser responsável pela diminuição de basicidade de ciano grupo em α -alquiltio-nitrilas. Se bem que não haja diferença significativa entre as eletronegatividades de enxofre e carbono¹⁰⁵, podemos admitir para o sistema ${}^{\beta}\text{-CH}_2\text{-}{}^{\alpha}\text{C}\equiv\text{N}$, em comparação com o sistema ${}^{\beta}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$, que na substituição do $\beta\text{-CH}_2$ por enxofre deve haver uma supressão parcial da transferência de carga intramolecular, no sentido do ciano grupo (vide págs. 4 e 21), fato este que resultaria em diminuição de sua densidade eletrônica no sistema com enxofre, em comparação com o não substituído. Entretanto, o efeito de interação, caso exista, deve atuar no mesmo sentido do efeito indutivo^{103b}, havendo, como resultado global, uma diminuição de basicidade maior do que a esperada pela simples ação do efeito indutivo do substituinte.

Pensamos que a substituição do enxofre por um outro átomo, cujo efeito se processe no sentido contrário, poderia trazer alguma elucidação do problema. O etilselenoacetnitrila(19), com o heteroátomo menos eletronegativo do que o de carbono¹⁰⁵ e, portanto, repelente de eletrons e mais volumoso do que o de enxofre, parecia-nos o composto adequado, não somente para esta finalidade, mas porque acreditávamos que pudesse trazer também algum esclarecimento para o efeito estérico. Os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ e de K, obtidos para este composto (19) (exp. nº 22, pág. 116), e os dados respectivos para as nitrilas não substituída (4) e α -alquiltio-substituída(14), encontram-se na Tabela 6, na qual acham-se também incluídos os valores correspondentes para o seleneto de etila (20) (exp. nº 23, pág. 118).

TABELA 6

Valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ e de K para o fenol e p-clorofenol em associação com valeronitrila, etiltioacetetonitrila, etilselenoacetetonitrila e di-etilseleneto em tetracloreto de carbono

Nº	Composto	Fenol		p-clorofenol	
		$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a	K (ℓ/mol.) ^b	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a	K (ℓ/mol.) ^b
(4)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	36,1	5,0	47,9	7,9
(14)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CN}$	24,0	3,7	31,7	4,7
(19)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{CN}$	30,2	4,4	40,1	6,6
(20)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeC}_2\text{H}_5$	3,4	0,9	-	-

^a Referência interna ciclohexano

^b Método de Benesi-Hildebrand

Os dados da Tabela 6 indicam que a etilselenoacetoneitrila(19) apresenta basicidade intermediária entre a da valeronitrila(4) e a da etiltioacetoneitrila(14). A baixa basicidade de selênio, conforme indicado pelo valor obtido para o seleneto de etila(20), elimina a possibilidade de competição entre ciano grupo e selênio pela associação com o próton na etilselenoacetoneitrila(19). A ordem de basicidade obtida não corresponde nem àquela que seria esperada do efeito estérico nem à prevista pelo efeito indutivo, se fossem os únicos efeitos responsáveis e se atuassem isoladamente. A possibilidade de que esta ordem seja proveniente da ação conjunta de ambos os efeitos, sem que haja a presença de um efeito adicional, torna-se pouco viável, em vista dos resultados de frequência de estiramento do ciano grupo, obtidos para esta série de compostos⁹³. É razoável admitir que, dos dois efeitos, a saber, estérico e indutivo, somente o último deveria influenciar a frequência de estiramento do ciano grupo. Assim, enquanto no caso de α -alquiltio-derivados o efeito indutivo do enxofre deveria aumentar a frequência em relação às nitrilas não substituídas correspondentes, no caso de α -alquilseleno-derivados uma diminuição de frequência seria esperada. Entretanto, os resultados demonstram que, nos dois casos, houve uma diminuição de frequência, o que prova que algum outro efeito está também presente.

Um valioso argumento contra o efeito indutivo como preponderante em α -alquiltio-nitrilas é obtido comparando-se as alterações em basicidade e em frequência de estiramento do ciano grupo⁹³, que ocorrem quando se introduz o enxofre em posição α em uma nitrila não substituída. Os

nossos resultados, indicativos da diminuição de basicidade para as α -alquiltio-nitrilas, estão em desacordo com a diminuição de frequência relatada para tais compostos⁹³, uma vez que, normalmente, a diminuição de basicidade do ciano grupo deveria resultar num aumento de constante de força do mesmo e, portanto, em um aumento da frequência. Semelhante divergência entre basicidade e frequência foi também observada em α -alquiltio-cetonas, ésteres, lactonas, tioéteres e amidas, e considerada como resultante da interação entre enxofre e grupo carbonila⁹⁵⁻⁹⁷.

Finalmente, uma evidência suplementar de que os efeitos indutivo e estérico do enxofre não são os únicos responsáveis pela diminuição de basicidade do ciano grupo foi dada pelo estudo da correlação entre os valores de constantes de associação de nitrilas e doadores fenólicos, corrigidos para o fator estérico, contra os dados de σ^* de Taft*. É digno de nota que, as α -alquiltio-nitrilas acharam-se fora da correlação linear obtida.

Recentemente as medidas de potencial de ionização na série de α -alquiltio-cetonas, além de confirmarem a diminuição de basicidade do grupo carbonila, observada nestes compostos⁹⁶, indicaram claramente que tal diminuição é maior do que aquela que se esperaria pela simples ação do efeito indutivo do substituinte**. Se bem que o problema, no caso de α -alquiltio-nitrilas, pareça semelhante, os resultados experimentais disponíveis no momento ainda não

* Comunicação pessoal da Profa. Dra. Blanka Wladislaw.

** Comunicação pessoal da Profa. Dra. Blanka Wladislaw.

permitem qualquer proposição das interações envolvidas¹⁰⁴, tornando-se necessária a sua comprovação por medidas de potenciais de ionização.

Dando prosseguimento aos nossos estudos em sistemas ternários, pelo emprego do fenol e do p-clorofenol, passamos às determinações de $\Delta v_{O(OH)}$ e de K das nitrilas contendo o átomo de enxofre em posições mais afastadas em relação ao ciano grupo. Embora, o estudo preliminar em sistema binário⁹⁸ tenha demonstrado um aumento de basicidade de ciano grupo numa β -alquiltio-nitrila, impunha-se uma comprovação pelo confronto com a nitrila não substituída de esqueleto comparável através de medidas em sistemas ternários. A Tabela 7 inclui os dados por nós obtidos para as β -, γ - e δ -etil tio-nitrilas (21), (22), (23) e (24) e nitrilas não substituídas correspondentes (5), (6) e (7) (exp. nº 7-9 e 24-27, págs. 86 a 90 e 119 a 125).

TABELA 7

Valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ e K para o fenol e p-clorofenol associados a nitrilas β , γ e δ -etilíio-substituídas e nitrilas não substituídas em sistemas ternários

Nº	Composto R do RCN	Fenol		p-clorofenol	
		$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a	K (ℓ/mol.) ^b	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a	K (ℓ/mol.) ^b
(5)	CH ₃ (CH ₂) ₄	37,0 ± 2,2	5,2	47,5 ± 2,2	8,3
(6)	CH ₃ (CH ₂) ₅	36,7 ± 1,3	5,2	47,9 ± 2,4	8,1
(7)	CH ₃ (CH ₂) ₆	38,1 ± 0,8	5,5	47,7 ± 3,1	8,1
(21)	C ₂ H ₅ S(CH ₂) ₂	29,6 ± 0,9	4,4	38,6 ± 0,7	6,6
(22)	C ₂ H ₅ SCH(CH ₃)CH ₂	30,7 ± 1,4	4,4	38,5 ± 1,2	6,3
(23)	C ₂ H ₅ S(CH ₂) ₃	36,4 ± 2,3	4,9	47,5 ± 2,9	8,5
(24)	C ₂ H ₅ S(CH ₂) ₄	37,4 ± 1,5	5,0	47,3 ± 2,7	8,3

^a Referência interna ciclohexano

^b Método de Benesi-Hildebrand

A Tabela 7 indica que as β -etiltio-nitrilas (21) e (22) apresentam uma ligeira diminuição de basicidade quando comparadas com a nitrila não substituída (5). Este resultado diverge do anteriormente obtido pelo emprego do fenilacetileno em sistema binário⁹⁸. Pode-se notar também que as γ - e δ -etiltio-nitrilas (23) e (24) não mostram praticamente variação de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ e K em relação aos ciano compostos não substituídos correspondentes (6) e (7).

Para efeito de comparação efetuamos, a seguir, as medidas de deslocamento químico para as nitrilas γ - e δ -etiltio-substituídas (23) e (24), para as não substituídas correspondentes (6) e (7) e também para o par β -etiltiopropionitrila(21)-hexanonitrila(5), em sistema binário, pelo emprego de fenilacetileno, nas condições experimentais de trabalhos prévios^{98,106} (exp. nº 28-34, págs.127 a 132). A Tabela 8 apresenta os dados obtidos.

TABELA 8

Valores de deslocamento químico do próton etinílico do fenil acetileno ($\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$), em associação com nitrilas β , γ e δ -etiltio-substituídas e não substituídas

Nº	Composto R do RCN	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (Hz) ^a
(5)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	29,5
(6)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	28,3
(7)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	26,6
(21)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2$	35,7
(23)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_3$	36,4
(24)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_4$	36,7

^a Referência interna ciclohexano

A Tabela 8 indica que todas as nitrilas contendo enxofre (21), (23) e (24) mostram um aumento no valor de $\Delta^v_{O(CH)}$ em comparação com as nitrilas não substituídas correspondentes (5), (6) e (7). Pode-se concluir, portanto, que os resultados obtidos em sistema binário, pelo emprego do fenilacetileno, não concordam com os obtidos para sistemas ternários pelo emprego de fenóis, os quais mostraram que a substituição de um grupo metileno em β conduz a uma diminuição e, em γ ou δ , a nenhuma alteração de basicidade.

Foi sugerido no trabalho prévio⁹⁸ que o aumento de basicidade em β -etiltio-nitrilas poderia ser proveniente de transferência de carga¹⁰⁷ do enxofre para o ciano grupo. É razoável supor que o mesmo ocorra nas γ - e δ -etiltio-nitrilas. O fato de este efeito não ser observado nas medidas em tetracloreto de carbono parece sugerir a existência de um equilíbrio conformacional. Assim, nas moléculas de tais nitrilas haveria duas formas extremas, sendo uma com o enxofre afastado do ciano grupo, isto é, "anti" (esquema 2, A), e outra com o enxofre e o ciano grupo próximos, "gauche" (esquema 2, B). Destas conformações, a última, na qual haveria possibilidade de transferência de carga do enxofre para o ciano grupo, seria responsável pelo aumento de basicidade. É razoável admitir que, no sistema binário, em que a grande concentração de nitrila aumenta a polaridade do meio, haveria maior estabilização da forma "gauche". Entretanto, no sistema ternário, tal conformação seria dificultada devido ao impedimento estérico para a aproximação do doador fenólico.

ESQUEMA 2

Em consequência disso, o equilíbrio seria deslocado no sentido da forma "anti", que se estabilizaria pela associação. A diminuição de basicidade observada em β -etil-tio-nitrilas, no sistema ternário, seria devida, provavelmente, ao efeito indutivo do enxofre. Uma outra explicação para as diferenças de basicidades relativas em β , γ e δ -etil-tio-nitrilas, medidas em sistema binário e ternário, seria que o aumento de basicidade ocorrido no primeiro, dever-se-ia a uma associação intermolecular entre o enxofre e o ciano grupo. No sistema ternário, em alta diluição, esta associação seria dificultada. Parece-nos que maiores esclarecimentos para a causa do aumento de basicidade em β , γ e δ -alquiltio-nitrilas, observado em sistemas binários, poderão ser obtidos do estudo de nitrilas que apresentem o átomo de enxofre em posições mais afastadas.

Cumpra-nos realçar que, para todos os compostos (Tabelas 2, 3, 6 e 7), os desvios no parâmetro experimental $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ são menores ou, no máximo, da mesma ordem que o erro do aparelho e que as diferenças experimentais consideradas excedem, em todos os casos, o erro experimental.

Verificamos também que todos os dados de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtidos pelo emprego do fenol, se correlacionam com os valores correspondentes do p-clorofenol (Tabela 2) (Figura 3). É digno de nota que os dados de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ correlacionam-se tanto com os de constantes de associação K, obtidos pelo emprego do p-clorofenol como doador de protons (Tabela 4) (Figura 4), como com os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, medidos pelo emprego do fenol e do método de infravermelho⁹³. (Figura 5)

Figura 3 - Correlação entre os valores de $\Delta\nu_{O(OH)}$ (Hz) de fenol e p-clorofenol para os sistemas nitrila-doador de próton -tetracloreto de carbono ($r = 0,993$)

Figura 4 - Correlação entre valores de $\Delta\nu_{O(OH)}$ (Hz) e $K (M^{-1})$ para os sistemas nitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono ($r=0.992$)

Figura 5 - Correlação entre valores de $\Delta\nu_{O(OH)} (p\text{-clorofenol}) \text{ (Hz)}$ e valores de $\Delta\nu_{O(OH)} (fenol) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ para sistemas nitrila-doador de protons-tetracloreto de carbono ($r=0,983$)

2.3. APRESENTAÇÃO DE SÍNTESES

Alguns dos compostos utilizados no estudo de basicidade foram por nós sintetizados, a saber: butironitrila(3), octanonitrila(7), isobutironitrila(8), α -etilpropionitrila(15), β -etilpropionitrila(21), β -etilbutionitrila(22), metilacetona(12), δ -etilvaleronitrila(24) e etilselenaacetona(19).

A butironitrila(3) e a octanonitrila(7) foram preparadas pelo método usual, que consiste na reação dos respectivos haletos de alquila com cianeto de sódio. Enquanto que, no caso da butironitrila(3), a reação foi efetuada em dietilenoglicol (3.5.4.1., pág. 135), no caso da octanonitrila(7) utilizou-se solução aquosa (3.5.4.2., pág. 135).

No método adotado para a preparação de isobutironitrila(8) (3.5.4.7., pág. 139) e de α -etiltiopropionitrila(15) (3.5.4.8., pág. 140), as matérias-primas foram os ácidos carboxílicos correspondentes. O Esquema 3 indica a série de reações efetuadas.

ESQUEMA 3

No caso da α -etiltiopropionitrila(15), o ácido α -etiltiopropiônico de partida foi preparado a partir do ácido α -bromopropiônico pela substituição nucleófila do halogênio por etilmercapteto.

A β -etiltiopropionitrila(21) (3.5.4.5., pág. 138) e a β -etiltiobutironitrila(22) (3.5.4.6., pág. 139) foram por nós sintetizadas pela reação catalizada por bases de adição nucleófila de etilmercaptana à nitrila α,β -insaturada correspondente. O catalizador empregado em ambos os casos foi a piperidina. A β -etiltiobutironitrila(22), ainda

não descrita na literatura, mostrou-se cromatograficamente pura e forneceu análise elementar e espectro de r.m.n. que concordaram com a estrutura esperada.

Na preparação de δ -etiltiovaleronitrila(24) - um composto ainda não descrito na literatura seguiu-se o Esquema 4, empregando-se como matéria-prima a tetrametileno cloridrina. O composto obtido revelou-se cromatograficamente puro e apresentou análise elementar concordante com os valores esperados (3.5.4.4., pág. 137).

ESQUEMA 4

A síntese da etilselenoacetonitrila(19), um composto novo (3.5.4.9., pág. 142), foi efetuada pelo emprego do método indicado para a obtenção da etilselenoacetona¹²⁴. A reação ocorreu entre cloroacetonitrila e brometo de etilselenomagnésio, cuja formação intermediária se deu a partir de disseleneto de etila, brometo de etila e magnésio, por nós empregados, segundo indica o Esquema 5.

ESQUEMA 5

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTOS

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica foram registrados em um espectrômetro Varian T-60, que opera com fonte de rádio frequência de 60 Mz e intensidade de campo magnético de 14 092 Gs sendo termostatizado à temperatura de 35°C. Para o registro dos espectros, as amostras foram colocadas em tubos com especificações apropriadas a este tipo de aparelho.

Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer 457 A, utilizando-se, para as determinações em filme, pastilhas de cloreto de sódio ou brometo de potássio.

Para as análises cromatográficas foi utilizado um instrumento Varian, modelo 1868 - 40, com detectores de duas espécies, sendo um deles de ionização e o outro de condutividade, equipado com integrador digital eletrônico, modelo 480. O gás de arraste era o hidrogênio.

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Koffler, não tendo sido corrigidos.

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

As análises elementares foram, em parte, executadas no laboratório de microanálise do Instituto de Química

da Universidade de São Paulo.

O tratamento estatístico dos resultados experimentais foi realizado com a utilização de uma calculadora Hewllet-Packard 9820 A.

3.2. NOTAÇÕES

Os deslocamentos químicos considerados, referem-se à posição do sinal do hidrogênio do doador de próton livre ou na presença de acceptor, em solução de tetracloreto de carbono, em relação à posição do sinal de referência interna, ciclohexano.

$\nu'(\text{OH})$ e $\nu'(\text{CH})$ = deslocamento químico do próton hidroxílico de fenol ou p-clorofenol e do próton etínfilico do fenilacetileno na presença de solvente inerte.

$\nu_{\text{O}}(\text{OH})$ e $\nu_{\text{O}}(\text{CH})$ = deslocamento químico do próton hidroxílico de fenol ou p-clorofenol e do próton etínfilico de fenilacetileno, à diluição infinita, em solvente inerte.

$\nu(\text{CH})$ = deslocamento químico total do próton etínfilico do fenilacetileno associado a nitrilas, em sistema binário.

$\nu(\text{OH})$ = deslocamento químico total do próton hidroxílico do fenol ou p-clorofenol, na presença de acceptor de próton, em solução de tetracloreto de carbono.

$\Delta\nu(\text{CH})$ = deslocamento químico do próton etínfilico

do fenilacetileno associado a nitrila, em sistema binário.

- $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ = deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol ou p-clorofenol, na presença de acceptor de próton, em solução de tetracloreto de carbono.
- $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ = deslocamento químico do próton hidroxílico de fenol ou p-clorofenol associado a aceptores de protons, a diluição infinita de acceptor.
- $\Delta_{\text{O}(\text{OH})}$ = deslocamento químico do próton hidroxílico de fenol ou p-clorofenol associado a aceptores de protons, a concentração máxima de acceptor.
- K = constante de associação entre doadores fenólicos e aceptores de protons.
- s = estimativa do desvio padrão para os resultados de $\Delta\nu_{(\text{CH})}$ e $\Delta\nu_{(\text{OH})}$.
- r = coeficiente de correlação linear.
- M = concentração em moles/litro.
- X = fração molar.
- $M_{\text{OH}}/M_{\text{CN}}$ = quociente molar - doador fenólico - nitrila.
- $n_{\text{CN}}/n_{\text{CH}}$ = quociente molar nitrila-fenilacetileno.

3.3. MÉTODOS DE MEDIDAS PELA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

3.3.1. Procedimento geral

Os espectros foram registrados em condições constantes de operação no espectrômetro de r.m.n., quais sejam, tempo de varredura 250 seg e largura de varredura 250 Hz, no caso do fenilacetileno e 500 Hz no caso do fenol e p-clorofenol. Em todos os casos, foi adicionada à amostra, quantidade adequada de ciclohexano (aproximadamente 0,1 ml) para a obtenção de um pico de referência de intensidade conveniente. O espectro correspondente a cada amostra foi registrado cinco vezes, visando eliminar os eventuais erros de medida, bem como, desvios devidos a alterações na velocidade de varredura do aparelho, provocados por falhas na sincronização do sistema registrador. Em todos os espectros, procurou-se manter pareadas as intensidades relativas dos sinais do próton ácido e da referência (ciclohexano), alterando-se suficientemente as amplitudes de registro durante a varredura do espectro, sem que a velocidade fosse alterada.

A distância entre a absorção protônica e o sinal da referência interna, foi medida diretamente no espectro, em milímetros, com a utilização de paquímetro, sendo transformada para a escala linear de frequência em hertz (Hz), pela utilização do fator apropriado para cada uma das larguras de varredura utilizada. Tais fatores eram 1,00 Hz/mm para a largura de varredura 250 Hz e 2,00 Hz/mm para a largura de varredura 500 Hz.

Cada conjunto de medidas de deslocamento químico (ν), correspondentes a uma determinada amostra, foi submeti-

do a tratamento estatístico conveniente que consistiu na aplicação do teste "t" de Student com grau de confiança 95% para a rejeição dos resultados discrepantes.

Os deslocamentos químicos ($\Delta\nu$) para cada sistema doador-aceptor, foram avaliados pelas diferenças entre os valores de ν e o valor do deslocamento químico a diluição infinita do doador (ν_0). A expressão $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ e o Esquema 6 ilustram o procedimento empregado.

ESQUEMA 6

3.3.2. Procedimento utilizado nas medidas de deslocamento químico

3.3.2.1. Sistemas ternários

As amostras foram preparadas, pesando-se, em separado, as quantidades calculadas de doador e acceptor de próton, que foram dissolvidas convenientemente em tetracloreto de carbono, após o que, foram misturadas adequadamente e diluídas com o solvente inerte, utilizando-se balões volumétricos e pipetas graduadas. Os traços de unidade foram eliminados pela utilização de peneiras moleculares, para que fosse possível o registro inequívoco do sinal do hidrogênio no espectrômetro de r.m.n.

Em todas as soluções ternárias, manteve-se constante e suficientemente baixa a concentração de doador, e alterou-se de uma solução para outra a concentração de acceptor na faixa de relações molares de 1 a 10 em relação ao doador. A concentração de fenol utilizada foi $3,00 \times 10^{-2} \text{M}$ enquanto que a molaridade de p-clorofenol era de $2,57 \times 10^{-2} \text{M}$. A concentração molar de acceptor foi variada na faixa de $3,00 \times 10^{-2} \text{M}$ a $3,00 \times 10^{-1} \text{M}$ nas experiências em que o doador era o fenol e de $2,57 \times 10^{-2} \text{M}$ a $2,57 \times 10^{-1} \text{M}$ no caso do p-clorofenol. Tais condições de concentração de doador foram escolhidas pois ainda permitiam distinguir o sinal do próton hidroxílico, do ruído do aparelho, inerente à alta amplitude empregada em seu registro.

A Figura 14 (pág. 144) mostra os espectros de r.m.n. do sistema propionitrila-fenol-tetracloreto de carbono em três concentrações de nitrila.

Os valores de $\nu_{(\text{OH})}$ e $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos conforme descrito no procedimento geral (3.3.1.).

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ para cada sistema em estudo, foi obtido da correlação entre os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ e a molaridade de acceptor, por extrapolação à diluição infinita deste. Em tal correlação, aos pontos alinhados segundo uma reta, o que correspondia geralmente à faixa de relações molares de 4 a 10, foi aplicado um programa de regressão linear, baseado no método dos mínimos quadrados, em que a reta em consideração era expressa em sua forma paramétrica e no qual eram fornecidos os coeficientes angular e linear ($\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$) e seus correspondentes desvios, bem como o coeficiente de correlação.

A Figura 6 ilustra graficamente a extrapolação dos resultados de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ para a concentração molar zero, de aceptor, nos sistemas doador de próton - propionitrila-tetracloro de carbono.

Figura 6 - Deslocamento químico do próton hidroxílico vs. concentração molar em sistemas propionitrila(2) - doador de protons-tetracloro de carbono; A = fenol ($r=0,997$); B = p-clorofenol ($r=0,987$)

3.3.2.2. Sistemas binários

As soluções foram preparadas por pesagem de quantidades calculadas de fenilacetileno e de nitrila, diretamente no tubo de ressonância onde foram mantidas protegidas contra a luz e umidade.

Seguindo o procedimento geral (descrito em 3.3.1., pág. 64) foi determinado, para cada amostra, o deslocamento químico ($\nu_{(CH)}$) do próton etínfilico do fenilacetileno e o correspondente valor de $\Delta\nu_{(CH)}$.

Os valores de $\Delta\nu_{(CH)}$ foram colocados em um gráfico em função da relação molar nitrila-fenilacetileno, conforme mostrado na Figura 7 para o sistema γ -etil-tiobutironitrila(23)-fenilacetileno (exp. 29, pág. 130), no qual se verifica um aumento de $\Delta\nu_{(CH)}$ até a relação molar 3:1 e uma constância a partir desta concentração de nitrila. O valor de $\Delta\nu_{O(CH)}$ foi obtido a partir do patamar de tal curva, tendo-se calculado também o desvio padrão correspondente ao ponto de maior dispersão de resultados existentes nesta faixa de concentrações.

Para alguns sistemas binários estudados, foi medido o deslocamento químico do próton etínfilico em uma única concentração de nitrila, na região de relações molares superiores a três, determinando-se assim, diretamente, o deslocamento químico $\Delta\nu_{O(CH)}$ para tal sistema e seu correspondente desvio padrão.

Figura 7 - Deslocamento químico do próton etinílico de fenilacetileno vs. relação molar; sistema γ -etilthiobutironitrila (23)-fenilacetileno

3.3.3. Determinação de constantes de associação (K)

3.3.3.1. Método de Benesi-Hildebrand

Em um programa de regressão linear adequado, foram introduzidos, como variável dependente, os inversos dos valores de $\Delta\nu_{(OH)}$ obtidos em 3.3.2.1. e, como variável independente, os inversos das concentrações molares de acceptor, correspondentes a cada relação molar acceptor-doador. O quociente entre os coeficientes linear e angular da reta, obtido diretamente do programa utilizado, era a constante de as

sociação (K) em termos de molaridade, para o sistema em estudo.

A Figura 8 ilustra graficamente o procedimento utilizado para o cálculo das constantes de associação pelo método de Benesi-Hildebrand, para sistemas propionitrila(2)-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono e etiltioacetoni-trila (14)-fenol-tetracloroeto de carbono.

Figura 8 - $1/\Delta\nu_{(OH)}$ vs $1/M_{RCN}$ dos sistemas propionitrila(2)-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono (A) ($r=0,9995$) e etiltioacetoni-trila(14)-fenol-tetracloroeto de carbono ($r=0,9949$).

3.3.3.2. Método de Scatchard

Na avaliação de constantes de associação pelo

método de Scatchard, calculou-se a reta experimental que tinha como ordenada a relação entre o deslocamento químico ($\Delta\nu_{(\text{OH})}$) e a concentração de nitrila (M_{RCN}) e como abcissa, o deslocamento químico. A constante de associação foi obtida do coeficiente angular de tal reta.

A Figura 9 ilustra o procedimento utilizado para o cálculo da constante de associação pelo método de Scatchard para o sistema propionitrila(2)-fenol-tetracloreto de carbono.

Figura 9 - $\Delta\nu_{(\text{OH})} / M_{\text{RCN}}$ vs. $\Delta\nu_{(\text{OH})}$; sistema: propionitrila (2)-fenol-tetracloreto de carbono ($r=0,9993$)

3.3.3.3. Método de Scott

Para a determinação de constantes de associação

pelo método de Scott, construiu-se o gráfico do quociente $M_{\text{RCN}}/\Delta\nu(\text{OH})$ contra os valores de concentração de nitrila (M_{RCN}). A relação entre os coeficientes angular e linear da correlação obtida fornecia o valor de K.

A Figura 10 ilustra o procedimento utilizado para o cálculo de constantes de associação pelo método de Scott, para o sistema etiltioacetoneitrila(14)-fenol-tetracloreto de carbono.

Figura 10 - $M_{\text{RCN}}/\Delta\nu(\text{OH})$ vs. M_{RCN} para o sistema etiltioacetoneitrila(14)-fenol-tetracloreto de carbono ($r=0,999$)

3.3.3.4. Método de Rose e Drago

Na obtenção de constantes de associação pelo método de Rose e Drago, utilizou-se a equação abaixo indicada, calculando-se, para diversos valores de $\Delta\nu(\text{OH})$, os correspon

dentes valores de K^{-1} , a partir de dados experimentais de concentração molar de doador (M_{OH}), concentração molar deceptor (M_{RCN}) e deslocamentos químicos $\Delta\nu_{(OH)}$, relativos às concentrações de nitrila utilizadas. Calculou-se a seguir, em um programa de regressão linear, as equações paramétricas das retas que correlacionavam K^{-1} e $\Delta\nu_{(OH)}$ para cada concentração de nitrila empregada. Utilizando os coeficientes lineares e angulares das retas obtidas, calculou-se as intersecções das retas e, finalmente, a intersecção média destas, cujo inverso forneceu o valor de K . Na obtenção do valor da intersecção média, utilizou-se o teste "t" de rejeição de Student, com grau de confiança de 90%.

$$K^{-1} = (\Delta\nu_{O(OH)} - \Delta\nu_{(OH)}) (\Delta\nu_{O(OH)} \cdot (M_{RCN}) - \Delta\nu_{(OH)} \cdot (M_{OH})) / \Delta\nu_{(OH)} \cdot \Delta\nu_{O(OH)}$$

3.4. EXPERIÊNCIAS REALIZADAS

3.4.1. Medidas com doadores de protons fenol e p-clorofenol

Experiência nº 1

Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol a diluição infinita em tetracloreto de carbono
($\nu_{O(OH)}$)

Foram preparadas soluções de fenol em tetracloreto de carbono, na faixa de concentrações de $6,00 \times 10^{-4} M$ a $1,2 \times 10^{-1} M$. Os espectros foram registrados nas condições especificadas em 3.3.1. e os valores de deslocamento químico do próton hidroxílico ($\nu'_{(OH)}$) correspondentes às diversas

concentrações de fenol em tetracloreto de carbono, foram extrapoladas, pelo método dos mínimos quadrados, à concentração zero de fenol, obtendo-se assim, o deslocamento químico à diluição infinita do próton hidroxílico do fenol ($\nu_{O(OH)}$).

Os valores de $\nu'_{(OH)}$ medidos diretamente dos correspondentes espectros, encontram-se na Tabela 9.

TABELA 9

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico em função da concentração em moles/litro para soluções de fenol em tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\nu'_{(OH)}$ (Hz)
$6,00 \times 10^{-4}$	168,20
$3,00 \times 10^{-2}$	175,45
$4,00 \times 10^{-2}$	177,04
$6,00 \times 10^{-2}$	182,02
$1,20 \times 10^{-1}$	193,51

O valor de $\nu_{O(OH)}$ obtido foi de 168,64 Hz.

A Figura 11 ilustra a extrapolação gráfica dos resultados da Tabela 9.

Figura 11 - Correlação entre valores de $\nu'(\text{OH})$ e concentrações molares do fenol em tetracloreto de carbono ($r=0,999$)

Experiência nº 2

Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol, a diluição infinita, em tetracloreto de carbono

Os valores de $\nu'(\text{OH})$ para o sistema p-clorofenol-tetracloreto de carbono foram obtidos como descrito para o sistema fenol-tetracloreto de carbono, na experiência nº 1, sendo a faixa de concentrações utilizada, de $2,57 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $1,50 \times 10^{-1} \text{ M}$. Os valores assim obtidos encontram-se na Tabela 10.

TABELA 10

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico em função da concentração em moles/litro para soluções de p-clorofenol em tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\nu'_{(\text{OH})}$ (Hz)
$2,57 \times 10^{-3}$	178,40
$4,00 \times 10^{-2}$	179,60
$1,00 \times 10^{-1}$	182,10
$1,28 \times 10^{-1}$	184,00
$1,50 \times 10^{-1}$	184,60

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ obtido foi de 178,06 Hz.

A Figura 12 ilustra a extrapolação gráfica dos resultados da Tabela 10.

Figura 12 - Correlação entre valores de $\nu'_{(\text{OH})}$ do p-clorofenol em tetracloreto de carbono e concentrações molares ($r=0,993$)

Experiência nº 3Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema acetonitrila(1)-doador de próton -tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 11 e 12, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 11

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema acetonitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,0300	36,40	$\pm$	0,08
0,0600	38,92	$\pm$	0,20
0,210	59,60	$\pm$	0,07
0,240	63,24	$\pm$	0,30
0,270	67,76	$\pm$	0,40
0,300	70,30	$\pm$	0,08

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $31,2 \pm 0,8$ Hz ($r=0,998$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. a-

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,997$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 12

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema acet-nitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,102	53,34	$\pm$	0,06
0,128	57,20	$\pm$	0,06
0,154	56,60	$\pm$	0,08
0,167	61,90	$\pm$	0,23
0,179	63,30	$\pm$	0,06
0,192	64,94	$\pm$	0,31
0,244	70,86	$\pm$	0,60

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $40,9 \pm 2,7$ Hz ($r=0,899$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,968$).

Experiência nº 4Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de as
sociação para o sistema propionitrila(2)-doador de próton-
tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 13 e 14, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 13

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema pro
pionitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,0300	18,10	$\pm$	0,14
0,0600	20,46	$\pm$	0,18
0,0900	39,60	$\pm$	0,07
0,120	46,40	$\pm$	0,07
0,150	52,46	$\pm$	0,06
0,180	59,26	$\pm$	0,20
0,210	64,34	$\pm$	0,10
0,240	68,80	$\pm$	0,08
0,270	72,20	$\pm$	0,10
0,300	76,20	$\pm$	0,07
0,330	81,00	$\pm$	0,06

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $34,8 \pm 1,4$ Hz ($r=0,997$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,999$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 14

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema propionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	65,10	$\pm$	0,08
0,167	72,66	$\pm$	0,28
0,179	76,60	$\pm$	0,20
0,192	78,70	$\pm$	0,06
0,205	80,56	$\pm$	0,20
0,219	82,90	$\pm$	0,08
0,244	86,44	$\pm$	0,30
0,257	87,36	$\pm$	0,21

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $45,6 \pm 2,3$ Hz ($r=0,987$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,999$).

O valor de constante de associação para o sistema propionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono, foi

calculado pelos métodos descritos em 3.3.3.2 e 3.3.3.3 (pág. 70 e 71), cujos resultados encontram-se na Tabela 4 (pág. 42).

No cálculo da constante de associação para o sistema em consideração, pelo emprego do método de Rose e Drago (3.3.3.4.), a intersecção média foi determinada a partir das retas calculadas segundo a equação descrita na pág. 73 e cujos parâmetros se encontram na Tabela 15, em função da concentração de nitrila.

TABELA 15

Parâmetros da reta ($K^{-1} = b_0 + 10^{-3} b_1 \Delta_{O(OH)}$), utilizados no cálculo de K pelo método de Rose e Drago (3.3.3.4.)

(Conc) M	b_0	b_1
0,257	-0,2443	2,771
0,244	-0,2330	2,674
0,219	-0,2096	2,500
0,205	-0,1968	2,408
0,192	-0,1836	2,301
0,179	-0,1723	2,206
0,167	-0,1618	2,174
0,154	-0,1502	2,077

A intersecção média das oito retas foi determinada conforme descrito em 3.3.3.4. (pág. 72), sendo 0,1252. O valor da constante de associação obtido a partir da intersecção média foi de $7,98 \pm 0,15$.

Experiência nº 5Deslocamentos químicos do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema butironitrila(3)-doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 16 e 17, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 16

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema butironitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,120	52,30	$\pm$	0,08
0,150	54,50	$\pm$	0,06
0,180	61,70	$\pm$	0,04
0,210	66,18	$\pm$	0,18
0,240	71,98	$\pm$	0,08
0,270	76,00	$\pm$	0,07
0,300	77,56	$\pm$	0,10

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $35,3 \pm 2,0$ Hz ($r=0,993$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. a-

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,993$).

A Figura 15A (pág. 145) mostra o espectro de r.m.n. para o sistema butironitrila-fenol-tetracloreto de carbono a conc. 0,15 M.

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 17

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema butironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu$ (OH)	$\pm$	s (Hz)
0,155	70,00	$\pm$	0,60
0,167	72,60	$\pm$	0,08
0,180	76,45	$\pm$	0,06
0,193	78,40	$\pm$	0,07
0,206	80,65	$\pm$	0,10
0,218	82,83	$\pm$	0,06
0,244	88,46	$\pm$	0,06
0,257	87,05	$\pm$	0,10

O valor de $\Delta\nu_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $45,2 \pm 2,8$ Hz ($r=0,983$)

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,998$).

Experiência nº 6Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema valeronitrila(4)-doador de próton -tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 18 e 19, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 18

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema valeronitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	55,16	$\pm$	0,10
0,180	62,00	$\pm$	0,07
0,210	65,90	$\pm$	0,20
0,240	71,16	$\pm$	0,07
0,270	75,20	$\pm$	0,07
0,300	78,92	$\pm$	0,18

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $36,1 \pm 1,2$ Hz ($r=0,998$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. a-

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,996$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 19

Deslocamentos químicos de próton hidroxílico no sistema valeritrila-p-clorofenol-tetrácloro de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	68,86	$\pm$	0,08
0,141	70,80	$\pm$	0,10
0,154	74,40	$\pm$	0,08
0,167	77,50	$\pm$	0,08
0,205	84,94	$\pm$	0,10
0,219	89,00	$\pm$	0,15
0,231	88,92	$\pm$	0,06
0,257	92,32	$\pm$	0,06

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $47,9 \pm 3,2$ Hz ($r=0,980$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,927$).

Experiência nº 7Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema hexanonitrila(5)-doador de próton -tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 20 e 21, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 20

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema hexanonitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,137	54,94	$\pm$	0,05
0,172	61,00	$\pm$	0,07
0,206	65,70	$\pm$	0,07
0,240	72,92	$\pm$	0,05
0,275	76,20	$\pm$	0,08
0,309	81,20	$\pm$	0,14
0,343	82,82	$\pm$	0,38

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $37,0 \pm 2,2$ Hz ($r=0,989$).

O valor de constante de associação para o siste

ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. a-
cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,995$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 21

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema he-
xanonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	74,00	$\pm$	0,06
0,144	74,40	$\pm$	0,08
0,154	79,44	$\pm$	0,08
0,167	80,61	$\pm$	0,05
0,170	80,80	$\pm$	0,10
0,192	87,24	$\pm$	0,12
0,219	91,42	$\pm$	0,08
0,224	98,04	$\pm$	0,08
0,231	98,80	$\pm$	0,07
0,244	100,00	$\pm$	0,06

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito
em 3.3.2.1., sendo $47,5 \pm 2,2$ Hz ($r=0,991$).

O valor de constante de associação para o siste-
ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1. a-
cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,973$).

Experiência nº 8Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema heptanonitrila(6)-doador de próton -tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 22 e 23, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 22

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema heptanonitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	57,90	$\pm$	0,07
0,180	63,40	$\pm$	0,07
0,210	68,40	$\pm$	0,08
0,240	73,50	$\pm$	0,34
0,270	77,40	$\pm$	0,06
0,300	81,50	$\pm$	0,08

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $36,7 \pm 1,3$ Hz ($r=0,998$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,998$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 23

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema heptanonitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,115	76,56	$\pm$	0,24
0,141	83,50	$\pm$	0,10
0,154	84,70	$\pm$	0,51
0,167	86,38	$\pm$	0,06
0,179	92,16	$\pm$	0,17
0,192	95,14	$\pm$	0,28
0,219	98,54	$\pm$	0,23
0,262	103,26	$\pm$	0,10

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $47,9 \pm 2,4$ Hz ($r=0,994$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,965$).

Experiência nº 9Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema octanonitrila(7)-doador de próton -tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 24 e 25, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 24

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema octanonitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,180	67,30	$\pm$	0,30
0,210	71,50	$\pm$	0,34
0,240	76,20	$\pm$	0,08
0,270	80,40	$\pm$	0,65
0,300	84,76	$\pm$	0,05

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $38,1 \pm 0,8$ Hz ($r=0,997$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,999$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 25

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema octa
nonitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	72,96	$\pm$	0,06
0,141	79,50	$\pm$	0,08
0,167	80,62	$\pm$	0,25
0,192	91,26	$\pm$	0,28
0,219	94,44	$\pm$	0,15
0,231	97,06	$\pm$	0,06
0,244	100,80	$\pm$	0,14

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $47,7 \pm 3,1$ Hz ($r=0,977$).

O valor de constantes de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,990$).

Experiência nº 10Deslocamento químico de próton hidroxílico e constante de associação para o sistema isobutironitrila(8)-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 26 e 27, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 26

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema isobutironitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,0900	41,70	$\pm$	0,08
0,120	48,84	$\pm$	0,06
0,150	53,80	$\pm$	0,11
0,180	61,40	$\pm$	0,16
0,210	66,00	$\pm$	0,06
0,240	70,48	$\pm$	0,06
0,270	73,23	$\pm$	0,44
0,300	77,50	$\pm$	0,05

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $38,2 \pm 1,5$ Hz ($r=0,997$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,998$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 27

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema isobutironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,102	64,54	$\pm$	0,34
0,128	70,18	$\pm$	0,84
0,141	71,38	$\pm$	0,28
0,154	73,00	$\pm$	0,08
0,167	75,26	$\pm$	0,08
0,179	77,24	$\pm$	0,07
0,192	78,10	$\pm$	0,06
0,205	80,94	$\pm$	0,46
0,231	84,94	$\pm$	0,31
0,244	85,80	$\pm$	0,11

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $48,9 \pm 0,5$ Hz ($r=0,999$).

O valor de constantes de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,986$).

Experiência nº 11Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema 2-metilvaleronitrila(9)-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 28 e 29, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 28

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema 2-metilvaleronitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	54,00	$\pm$	0,10
0,180	60,90	$\pm$	0,08
0,210	64,35	$\pm$	0,05
0,240	70,00	$\pm$	0,15
0,270	72,25	$\pm$	0,10
0,300	77,50	$\pm$	0,07

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $37,1 \pm 3,2$ Hz ($r=0,988$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a-

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,984$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 29

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema 2-me
tilvaleronitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta v_{(OH)}$	$\pm$	s (Hz)
0,077	56,46	$\pm$	0,12
0,102	78,46	$\pm$	0,36
0,128	79,74	$\pm$	0,11
0,179	83,70	$\pm$	0,46
0,205	88,56	$\pm$	0,11
0,231	93,40	$\pm$	0,14
0,257	97,56	$\pm$	0,06

O valor de $\Delta v_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $49,9 \pm 2,8$ Hz ($r=0,928$).

O valor de constantes de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,986$).

Experiência nº 12Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema pivalonitrila(10)-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 30 e 31, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 30

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema pivalonitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,120	47,07	$\pm$	0,14
0,150	52,00	$\pm$	0,15
0,180	58,90	$\pm$	0,03
0,210	56,90	$\pm$	0,08
0,240	60,70	$\pm$	0,40
0,270	64,00	$\pm$	0,02
0,300	67,15	$\pm$	0,15

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $39,4 \pm 2,9$ Hz ($r=0,950$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,975$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 31

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema piva
lonitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(OH)}$	$\pm$	s (Hz)
0,102	65,40	$\pm$	0,14
0,128	73,00	$\pm$	0,11
0,154	79,40	$\pm$	0,08
0,179	82,62	$\pm$	0,05
0,205	88,20	$\pm$	0,07
0,231	94,44	$\pm$	0,25
0,257	93,46	$\pm$	0,12

O valor de $\Delta\nu_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $52,6 \pm 3,2$ Hz ($r=0,975$).

O valor de constantes de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,995$).

Experiência nº 13Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila(11)-doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 32 e 33, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 32

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema 2, 2'-dimetilvaleronitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	59,20	$\pm$	0,05
0,180	64,85	$\pm$	0,33
0,210	68,80	$\pm$	0,02
0,240	73,53	$\pm$	0,50
0,270	77,25	$\pm$	0,05
0,300	80,30	$\pm$	0,02

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $39,1 \pm 1,5$ Hz ($r=0,996$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,998$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 33

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema 2, 2'-dimetilvaleronitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,077	55,20	$\pm$	0,20
0,102	64,86	$\pm$	0,05
0,154	70,96	$\pm$	0,25
0,179	77,14	$\pm$	0,05
0,205	86,48	$\pm$	0,65
0,231	89,60	$\pm$	0,08
0,257	91,54	$\pm$	0,06

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $51,8 \pm 2,7$ Hz ($r=0,985$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,998$).

Experiência nº 14Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema metiltioacetoneitrila(12) - doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 34 e 35, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 34

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema metiltioacetoneitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,120	36,60	$\pm$	0,05
0,150	43,00	$\pm$	0,07
0,180	46,60	$\pm$	0,07
0,210	54,20	$\pm$	0,08
0,240	56,80	$\pm$	0,05
0,270	58,60	$\pm$	0,08
0,300	62,20	$\pm$	0,12

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $21,6 \pm 2,6$ Hz ($r=0,982$).

O valor de constante de associação para o sistema

ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a-
cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,991$).

A Figura 15B (pág. 145) mostra o espectro de
r.m.n. do sistema metiltioacetoneitrila-fenol-tetracloreto de
carbono a conc. 0,15 M desta.

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 35

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema me-
tiltioacetoneitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta v_{(OH)}$	$\pm$	s (Hz)
0,102	49,78	$\pm$	0,16
0,154	57,30	$\pm$	0,08
0,179	62,90	$\pm$	0,06
0,205	71,50	$\pm$	0,14
0,231	75,46	$\pm$	0,05
0,257	79,80	$\pm$	0,07

O valor de $\Delta v_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito
em 3.3.2.1., sendo $27,7 \pm 2,6$ Hz ($r=0,991$).

O valor de constante de associação para o sistema
ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a-
cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,967$).

Experiência nº 15

Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema α -metiltiopropionitrila(13)-doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 36 e 37, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 36

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema α -metiltiopropionitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	42,50	$\pm$	0,07
0,180	47,00	$\pm$	0,07
0,210	51,70	$\pm$	0,08
0,240	54,90	$\pm$	0,08
0,270	61,60	$\pm$	0,07
0,300	62,63	$\pm$	0,22

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $23,0 \pm 1,0$ Hz ($r=0,998$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,998$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 37

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema α -metiltiopropionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu$ (OH)	$\pm$	s (Hz)
0,102	53,00	$\pm$	0,07
0,128	54,14	$\pm$	0,30
0,154	56,00	$\pm$	0,08
0,179	64,90	$\pm$	0,08
0,205	64,52	$\pm$	0,30
0,231	69,94	$\pm$	0,02
0,257	72,40	$\pm$	0,15

O valor de $\Delta\nu_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $31,0 \pm 2,2$ Hz ($r=0,995$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,997$).

Experiência nº 16Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema etiltioacetoneitrila(14)-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 38 e 40, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 38

Deslocamentos químicos do próton hidroxílicos no sistema e-tiltioacetoneitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	41,50	$\pm$	0,07
0,180	47,43	$\pm$	0,06
0,210	48,20	$\pm$	0,08
0,240	54,27	$\pm$	0,15
0,270	56,10	$\pm$	0,98
0,300	60,60	$\pm$	0,26

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $24,0 \pm 2,3$ Hz ($r=0,986$).

O valor de constante de associação para o siste-

ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,995$).

O valor de constante de associação para o sistema etiltioacetoneitrila-fenol-tetracloro de carbono, foi calculado pelos métodos descritos em 3.3.3.2. e 3.3.3.3 (pág. 70 e 71), cujos resultados encontram-se na Tabela 4 (pág. 42).

No cálculo da constante de associação para o sistema em consideração, pelo método de Rose e Drago (3.3.3.4), a intersecção média foi determinada a partir das retas calculadas segundo a equação descrita na pág. 73 e cujos parâmetros encontram-se na Tabela 39 em função da concentração de nitrila.

TABELA 39

Parâmetros da reta ($K^{-1} = b_0 + 10^{-3}b_1\Delta_0(\text{OH})$) utilizados no cálculo de K pelo método de Rose e Drago (3.3.3.4.)

(Conc) M	b_0	b_1
0,150	-0,1554	3,496
0,180	-0,1819	3,660
0,210	-0,2114	4,219
0,240	-0,2378	4,267
0,270	-0,2669	4,654
0,300	-0,2940	4,777

A intersecção média das seis retas foi determinada conforme descrito em 3.3.3.4., sendo 0,2610. O valor da constante de associação, obtido a partir da intersecção média foi de $3,8 \pm 0,18$.

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 40

Deslocamentos químicos de próton hidroxílico no sistema e
tiltioacetoneitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu$ (OH)	$\pm$	s (Hz)
0,128	54,66	$\pm$	0,34
0,141	59,60	$\pm$	0,08
0,154	61,70	$\pm$	0,07
0,179	68,16	$\pm$	0,25
0,205	72,58	$\pm$	0,05
0,219	74,40	$\pm$	0,07
0,231	76,74	$\pm$	0,20
0,244	80,70	$\pm$	0,10

O valor de $\Delta\nu_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $31,7 \pm 1,5$ Hz ($r=0,996$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,996$).

O valor de constante de associação para o sistema etiltioacetoneitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono, foi calculado pelos métodos descritos em 3.3.3.2. e 3.3.3.3. (pág. 70 e 71), cujos resultados encontram-se na Tabela 4 (pág. 42).

No cálculo de constante de associação para o

sistema em consideração, pelo método de Rose e Drago (3.3.3.4.), a intersecção média foi determinada a partir das retas calculadas segundo a equação descrita na pág. 73 e cujos parâmetros se encontram na Tabela 41 em função da concentração de nitrila.

TABELA 41

Parâmetros da reta ($K^{-1} = b_0 + 10^{-3} b_1 \Delta_{O(OH)}$) utilizados no cálculo de K pelo método de Rose e Drago (3.3.3.4.)

(Conc) M	b_0	b_1
0,244	-0,2356	2,886
0,231	-0,2242	2,878
0,219	-0,2134	2,818
0,205	-0,2000	2,701
0,179	-0,1761	2,512
0,154	-0,1563	2,391
0,141	-0,1386	2,237
0,128	-0,1302	2,246

A intersecção média das oito retas foi determinada conforme descrito em 3.3.3.4., sendo 0,2083. O valor da constante de associação obtido a partir da intersecção média foi de $4,80 \pm 0,60$.

Experiência nº 17Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema α -etilpropionitrila(15)-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 42 e 43, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 42

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema α -etilpropionitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,120	42,00	$\pm$	0,20
0,150	47,50	$\pm$	0,25
0,180	49,20	$\pm$	0,40
0,210	53,40	$\pm$	0,12
0,240	57,15	$\pm$	0,16
0,270	60,30	$\pm$	0,08
0,300	61,70	$\pm$	0,03

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $27,2 \pm 1,3$ Hz ($r=0,998$).

O valor de constante de associação para o siste

ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,923$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 43

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema α -etiltiopropionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,141	60,84	$\pm$	0,10
0,154	60,10	$\pm$	0,05
0,179	65,02	$\pm$	0,23
0,183	66,40	$\pm$	0,05
0,192	67,70	$\pm$	0,08
0,219	73,20	$\pm$	0,08
0,231	79,50	$\pm$	0,17
0,244	84,74	$\pm$	0,35

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $35,2 \pm 3,2$ Hz ($r=0,975$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,938$).

Experiência nº 18Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema α -etiltioisobutironitrila(16)-doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 44 e 45, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 44

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema α -etiltioisobutironitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	41,15	$\pm$	0,15
0,180	46,87	$\pm$	0,05
0,210	51,05	$\pm$	0,28
0,240	55,40	$\pm$	0,07
0,270	57,42	$\pm$	0,07
0,300	62,86	$\pm$	0,07

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $29,3 \pm 2,6$ Hz ($r=0,988$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a

cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,995$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 45

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema α -etiltioisobutironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,102	55,86	$\pm$	0,25
0,128	58,44	$\pm$	0,20
0,154	63,60	$\pm$	0,05
0,179	68,56	$\pm$	0,14
0,192	75,50	$\pm$	0,20
0,205	73,00	$\pm$	0,23
0,219	78,36	$\pm$	0,12
0,257	79,50	$\pm$	0,11

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $39,3 \pm 3,0$ Hz ($r=0,950$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a cha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,979$).

Experiência nº 19Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema terc-butiltioacetoneitrila(17)-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 46 e 47, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 46

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema terc-butiltioacetoneitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,0900	31,35	$\pm$	0,06
0,120	36,50	$\pm$	0,16
0,150	42,02	$\pm$	0,15
0,180	46,93	$\pm$	0,28
0,210	51,43	$\pm$	0,57
0 240	54,60	$\pm$	0,34
0,270	57,40	$\pm$	0,88
0,300	60,70	$\pm$	0,07

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $24,7 \pm 1,6$ Hz ($r=0,993$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág. 43) ($r=0,999$).

A Figura 15C (pág. 145) mostra o espectro de r.m.n. do sistema terc-butiltioacetonitrila-fenol-tetracloreto de carbono a conc. 0,15 M.

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 47

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema terc-butiltioacetonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,102	58,82	$\pm$	0,15
0,128	65,60	$\pm$	0,08
0,154	62,00	$\pm$	0,07
0,179	66,62	$\pm$	0,22
0,205	71,80	$\pm$	0,20
0,231	76,76	$\pm$	0,23
0,257	80,50	$\pm$	0,14

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $32,3 \pm 0,4$ Hz ($r=0,999$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 5 (pág.43) ($r=0,997$).

Experiência nº 20Deslocamento químico do próton hidroxílico para o sistema di-n-butilsulfeto(18)-fenol-tetracloro de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se na Tabela 48.

TABELA 48

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema di-n-butilsulfeto-fenol-tetracloro de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	25,00	$\pm$	0,50
0,180	27,20	$\pm$	0,06
0,210	29,42	$\pm$	0,08
0,240	36,81	$\pm$	0,08
0,270	35,42	$\pm$	0,12
0,300	43,64	$\pm$	0,08

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $5,8 \pm 1,0$ Hz ($r=0,990$).

Experiência nº 21Deslocamento químico do próton hidroxílico para o sistema di-n-butilsulfeto(18)-hexanonitrila(5)-fenol-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se na Tabela 49.

TABELA 49

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema di-n-butilsulfeto(18)+hexanonitrila(5)-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M) de acceptor	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	57,80	$\pm$	0,16
0,180	63,60	$\pm$	0,07
0,210	68,60	$\pm$	0,06
0,240	72,95	$\pm$	0,08
0,270	77,20	$\pm$	0,12
0,300	80,50	$\pm$	0,09

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $37,5 \pm 2,5$ Hz ($r=0,986$).

Experiência nº 22Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema etilselenoacetonitrila(19)- doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 50 e 51, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 50

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema etil selenoacetonitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,0900	41,22	$\pm$	0,05
0,120	46,54	$\pm$	0,09
0,150	50,70	$\pm$	0,34
0,180	51,80	$\pm$	0,07
0,210	58,45	$\pm$	0,16
0,240	59,75	$\pm$	0,07
0,270	65,45	$\pm$	0,41
0,300	69,40	$\pm$	0,02

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $30,2 \pm 1,3$ Hz ($r=0,993$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 6 (pág. 46) ($r=0,965$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 51

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema etil selenoacetonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,077	41,60	$\pm$	0,60
0,102	51,80	$\pm$	0,28
0,128	60,64	$\pm$	0,25
0,154	64,20	$\pm$	0,30
0,179	70,10	$\pm$	0,21
0,205	73,46	$\pm$	0,21
0,257	81,02	$\pm$	0,48

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $40,1 \pm 1,8$ Hz ($r=0,994$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 6 (pág. 46) ($r=0,998$).

Experiência nº 23Deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol para o sistema di-etilseleneto(20)-fenol-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se na Tabela 52.

TABELA 52

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema di-etilseleneto-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	9,2	$\pm$	0,6
0,180	11,8	$\pm$	0,6
0,210	10,4	$\pm$	0,8
0,240	13,4	$\pm$	0,6
0,270	13,0	$\pm$	0,6

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $3,4 \pm 1,0$ ($r=0,978$).

O valor da constante de associação para o sistema em consideração, obtidos conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 6 (pág. 46) ($r=0,968$).

Experiência nº 24Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema β -etiltiopropionitrila(21)- doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 53 e 54, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 53

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema β -etiltiopropionitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	52,93	$\pm$	0,23
0,180	57,80	$\pm$	0,08
0,210	63,00	$\pm$	0,08
0,240	67,20	$\pm$	0,44
0,270	71,47	$\pm$	0,27
0,300	74,70	$\pm$	0,07

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $29,6 \pm 0,9$ Hz ($r=0,999$).

O valor de constante de associação para o siste-

ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a-
cha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,997$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 54

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema β -e
tiltiopropionitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta v_{(OH)}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	61,96	$\pm$	0,28
0,154	65,98	$\pm$	0,09
0,179	71,40	$\pm$	0,13
0,205	75,74	$\pm$	0,07
0,231	80,70	$\pm$	0,40
0,257	84,94	$\pm$	0,30

O valor de $\Delta v_{O(OH)}$ foi obtido conforme descrito
em 3.3.2.1., sendo $38,6 \pm 0,7$ Hz ($r=0,999$).

O valor de constante de associação para o siste-
ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a-
cha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,993$).

Experiência nº 25Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema β -etilbutironitrila(22)- doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 55 e 56, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 55

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema β -etilbutironitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	53,50	$\pm$	0,10
0,180	58,97	$\pm$	0,06
0,210	62,75	$\pm$	0,35
0,240	67,60	$\pm$	0,26
0,270	68,97	$\pm$	0,20
0,300	73,15	$\pm$	0,07

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $30,7 \pm 1,4$ Hz ($r=0,998$).

O valor de constante de associação para o siste-

ma em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,974$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 56

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema β -etiltiobutironitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	61,08	$\pm$	0,09
0,154	66,90	$\pm$	0,30
0,179	71,46	$\pm$	0,21
0,205	76,46	$\pm$	0,48
0,231	80,94	$\pm$	0,07
0,257	84,60	$\pm$	0,42

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $38,5 \pm 1,2$ Hz ($r=0,997$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,998$).

Experiência nº 26Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema γ -etiltiobutironitrila(23)- doador de próton-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 57 e 58, para os doadores de protons fenol e p-clorofenol , respectivamente.

a) doador de protons : fenol

TABELA 57

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema γ -etiltiobutironitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	57,77	$\pm$	0,08
0,180	63,85	$\pm$	0,10
0,210	67,07	$\pm$	0,37
0,240	72,64	$\pm$	0,05
0,270	77,00	$\pm$	0,45
0,300	82,05	$\pm$	0,12

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $36,4 \pm 2,3$ Hz ($r=0,995$).

O valor de constante de associação para o sis-

tema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a
cha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,995$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 58

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema γ -e
tiltiobutironitrila-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,128	68,88	$\pm$	0,08
0,141	78,60	$\pm$	0,03
0,167	84,60	$\pm$	0,11
0,179	88,94	$\pm$	0,35
0,192	86,66	$\pm$	0,08
0,205	85,80	$\pm$	0,08
0,219	93,46	$\pm$	0,35
0,231	89,58	$\pm$	0,15
0,244	100,56	$\pm$	0,11
0,257	100,96	$\pm$	0,37

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito
em 3.3.2.1., sendo $47,5 \pm 2,9$ Hz ($r=0,908$).

O valor de constante de associação para o sistema
em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-
-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,921$).

Experiência nº 27Deslocamento químico do próton hidroxílico e constante de associação para o sistema δ -etiltiovaleronitrila(24)- doador de próton-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{(\text{OH})}$ foram obtidos pelo método descrito em 3.3.2.1. Os dados encontram-se nas Tabelas 59 e 60, para os doadores de protons fenol e p-clorófenol, respectivamente.

a) doador de protons : fenolTABELA 59

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema δ -etiltiovaleronitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{(\text{OH})}$	$\pm$	s (Hz)
0,150	61,54	$\pm$	0,07
0,180	67,60	$\pm$	0,26
0,210	72,83	$\pm$	0,15
0,240	77,35	$\pm$	0,30
0,270	83,07	$\pm$	0,05
0,300	86,27	$\pm$	0,28

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $37,4 \pm 1,5$ Hz ($r=0,997$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., a

cha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,998$).

b) doador de protons : p-clorofenol

TABELA 60

Deslocamentos químicos do próton hidroxílico no sistema δ -e
tiltiovaleronitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Conc (M)	$\Delta\nu_{\text{(OH)}}$	$\pm$	s (Hz)
0,141	79,20	$\pm$	0,10
0,154	91,86	$\pm$	0,08
0,167	93,60	$\pm$	0,27
0,179	92,20	$\pm$	0,20
0,192	97,96	$\pm$	0,15
0,219	99,38	$\pm$	0,09
0,231	99,30	$\pm$	0,16
0,244	102,84	$\pm$	0,61
0,257	103,62	$\pm$	0,16

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foi obtido conforme descrito em 3.3.2.1., sendo $47,3 \pm 2,7$ Hz ($r=0,966$).

O valor de constante de associação para o sistema em consideração, obtido conforme descrito em 3.3.3.1., acha-se na Tabela 7 (pág. 50) ($r=0,975$).

3.4.2. Medidas com o doador de protons fenilacetileno

Experiência nº 28

Determinação do deslocamento químico do próton etinílico do fenilacetileno a diluição infinita em n-hexano ($\nu_{\text{O}}(\text{CH})$)

As soluções de fenilacetileno em n-hexano foram preparadas por pesagem, na faixa de frações molares de $4,9 \times 10^{-3}$ a $5,1 \times 10^{-1}$ em relação ao fenilacetileno. Os espectros foram registrados nas condições especificadas em 3.3.1. Os valores de deslocamento químico do próton etinílico ($\nu'(\text{CH})$), correspondentes às diversas frações molares de fenilacetileno, foram extrapolados, graficamente, à concentração zero do fenilacetileno, obtendo-se o deslocamento químico à diluição infinita do próton etinílico do fenilacetileno.

Os valores de $\nu'(\text{CH})$ medidos diretamente dos correspondentes espectros, para diversas soluções de fenilacetileno em n-hexano, encontram-se na Tabela 61.

TABELA 61

Deslocamentos químicos do próton etinílico do fenilacetileno em função das frações molares de fenilacetileno em n-hexano

$X_{(CH)}$	$\nu'_{(CH)} \text{ (Hz)}$
0,0001	79,8
0,0049	79,8
0,0099	80,3
0,0196	80,3
0,0346	80,4
0,0485	80,9
0,0645	81,2
0,0910	81,5
0,167	83,0
0,336	86,3
0,500	89,1

O valor de $\nu_{O(CH)}$ obtido foi de 79,8 Hz.

A Figura 13 ilustra a extrapolação gráfica dos resultados da Tabela 61.

Figura 13 - Deslocamentos químicos do próton etinílico do fenilacetileno vs. fração molar, para soluções de fenila cetileno em n-hexano ($r=0,999$)

Experiência nº 29Deslocamento químico do próton etinílico para o sistema binário fenilacetileno- γ -etil*tiobutironitrila*(23)

A preparação das amostras, o registro dos espectros e a determinação dos valores de $\Delta\nu_{(\text{CH})}$ foram executados conforme descrito em 3.3.2.2. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 62.

TABELA 62

Deslocamentos químicos para o sistema fenilacetileno- γ -etil*tiobutironitrila*, a diferentes relações molares

$n_{\text{CN}}/n_{\text{CH}}$	$\Delta\nu_{(\text{CH})} \pm s \text{ (Hz)}$
0,004	21,6 $\pm$ 0,1
0,01	21,6 $\pm$ 0,2
0,05	23,6 $\pm$ 0,5
0,102	25,0 $\pm$ 0,1
0,321	29,3 $\pm$ 0,1
0,485	30,2 $\pm$ 0,2
0,990	32,5 $\pm$ 0,2
1,45	35,0 $\pm$ 0,2
3,06	36,4 $\pm$ 0,2
4,06	36,4 $\pm$ 0,1
8,65	36,4 $\pm$ 0,2
12,6	36,4 $\pm$ 0,1

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{CH})}$ obtido conforme ilustra na Figura 7 (pág. 69) mostrou-se ser de $36,4 \pm 0,2 \text{ Hz}$.

Experiência nº 30Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário
fenilacetileno- β -etilpropionitrila(21)

O deslocamento químico do próton etinílico medido para a relação molar β -etilpropionitrila-fenilacetileno 3,95, conforme descrito em 3.3.2.2., foi de 35,7 Hz.

Experiência nº 31Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário
fenilacetileno- δ -etilvaleronitrila(24)

O deslocamento químico do próton etinílico medido para a relação molar δ -etilvaleronitrila-fenilacetileno 3,96, conforme descrito em 3.3.2.2., foi de 36,7 Hz.

Experiência nº 32Deslocamento químico do próton etinílico no sistema binário
fenilacetileno-hexanonitrila(5)

O deslocamento químico do próton etinílico medido para a relação molar hexanonitrila-fenilacetileno 3,76 , conforme descrito em 3.3.2.2., foi de 29,5 Hz.

Experiência nº 33Deslocamento químico do próton etínfilico no sistema binário
fenilacetileno-heptanonitrila(6)

O deslocamento químico do próton etínfilico medido para a relação molar heptanonitrila-fenilacetileno 4,12, conforme descrito em 3.3.2.2., foi de 28,3 Hz.

Experiência nº 34Deslocamento químico do próton etínfilico no sistema binário
fenilacetileno-octanonitrila(7)

O deslocamento químico do próton etínfilico medido para a relação molar octanonitrila-fenilacetileno 4,07, conforme descrito em 3.3.2.2., foi de 26,6 Hz.

3.5. COMPOSTOS

3.5.1. Reagentes não purificados

Tetracloreto de carbono (Merck, uvasol)

Ciclohexano (Merck, uvasol)

3.5.2. Reagentes comerciais por nós purificados

Fenol (Merck) - Secou-se em dessecador a vácuo, sobre pentóxido de fósforo, protegido da luz, durante três dias. Destilou-se, recolhendo-se a fração de PE 90,0 - 91,0°C/25mmHg (lit.¹²⁵ PE 91,4°C/25 mmHg).

p-Clorofenol (Carlo Erba) - Secou-se em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo, protegido da luz. Destilou-se, recolhendo-se a fração média de PE 216°C (lit.¹²⁶ . PE 216-7°C).

Acetonitrila(1) (Merck) - Secou-se com drierite e submeteu-se à destilação fracionada, recolhendo-se a fração de PE 81,0 - 82°C (lit.¹²⁸ 81,6°C).

Propionitrila(2) (Carlo Erba) - Secou-se com pentóxido de fósforo e destilou-se sobre drierite, recolhendo-se a fração de PE 96°C-98°C (lit.¹²⁸ 97,35°C).

Pivalonitrila(10) (Aldrich) - Secou-se sobre pentóxido de fósforo e destilou-se sobre drierite, recolhendo-se a fração de PE 105-106°C (lit.¹²⁸ 105-106°C).

Cloroacetonitrila (Aldrich) - Secou-se sobre pentóxido de fósforo e destilou-se sobre drierite, recolhendo-se a fra-

ção de PE 124-126°C (lit.¹²⁸ 126-127°C)

Di-n-butilsulfeto(18) - Secou-se com sulfato de sódio anidro e destilou-se, PE 184-186°C (lit.¹²⁸ 185-186°C).

3.5.3. Compostos disponíveis em nosso laboratório e por nós purificados

Hexanonitrila(5) - PE 80,0 - 82,0°C/48 mmHg. Redestilação 80,0°C/48 mmHg (lit.¹²⁹ 80,0°C/48 mmHg).

Heptanonitrila - PE 74,0°C/14 mmHg (lit.¹³⁰ 72,0°C/14 mmHg).

2-Metilvaleronitrila(9) - PE 146,0° (lit.¹³¹ 146,6°C).

R.M.N. (τ): 7,4 (m,1H); 8,4 - 8,6 (m,4H); 8,7 (d,3H); 9,0 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2240 cm^{-1} .

2,2'-Dimetilvaleronitrila(10) - PE 140°C (lit.¹³² 148-9,5°C)

R.M.N. (τ): 8,4 (m,4H); 8,6 (s,6H); 9,0 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2236 cm^{-1} .

Etiltioacetonnitrila(14) - PE 64,0°C/9,5 mmHg (lit.¹³³ 72-3°C/13 mmHg).

R.M.N. (τ): 6,85 (s,2H); 7,20 (q,2H); 8,65 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2245 cm^{-1} .

α -Etiltioisobutironitrila(16) - PE 53,5 - 56°C/6 mmHg.

R.M.N. (τ): 7,20 (q,2H); 8,40 (s,6H); 8,75 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2230 cm^{-1} .

γ -Etiltiobutironitrila(23) - PE 68 - 69°C/2 mmHg (lit.¹³⁴ 69°C/2 mmHg).

R.M.N. (τ): 7,4 - 7,65 (m,6H); 8,05 (m,2H); 8,75 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2248 cm^{-1} .

α -Metiltiopropionitrila(13) - PE 93 - 4°C/75 mmHg (lit.¹³⁵ 99,5 - 100,5/88 mmHg).

R.M.N. (τ): 6,9 (q,1H); 8,0 (s,3H); 8,2 (d,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2239 cm^{-1} .

Terc-butiltioacetoneitrila(17) - PE 68°C/9,5 mmHg.

R.M.N. (τ): 6,80 (s,2H); 8,60 (s,9H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2245 cm^{-1} .

3.5.4. Sínteses

3.5.4.1. Butironitrila (3)¹⁰⁸

A uma solução de 26,9 g (0,549 moles) de cianeto de sódio em 150 ml de etilenoglicol foram adicionados, sob agitação, 61,5 g (0,500 moles) de brometo de n-propila. A mistura de reação foi aquecida durante três horas a 75°C e destilada recolhendo-se a fração de PE 110-113°C que foi redestilada sobre drierite através de coluna de Vigreux, obtendo-se 22,0 g (63,6%) de composto cromatograficamente puro de PE 110-111°C (lit.¹⁰⁸ 118°C/760 mmHg).

3.5.4.2. Octanonitrila (7)

a) Brometo de n-heptila¹⁰⁹ - A 37,6 g (0,138 moles) de tri brometo de fósforo foram adicionados, sob agitação e resfriamento, 32,5 g (0,279 moles) de álcool n-heptílico. A mistura de reação foi aquecida durante oito horas a 80°C e o óleo formado foi separado da fase aquosa e lavado com ácido sulfúrico concentrado, água e hidróxido de amônio e tratado com

pequenas porções de metanol aquoso (50%) para desfazer a emulsão formada. O óleo foi secado com cloreto de cálcio anidro. O metanol foi removido e o produto bruto destilado, obtendo-se 33,7 g (67,4%) de brometo de n-heptila de PE 173-174°C (lit.¹¹⁰ 176,0 - 178,0°C).

b) Octanonitrila¹¹⁰ - A uma solução de 11,4 g (0,232 moles) de cianeto de sódio em 15 ml de água foram adicionados 33,7 g (0,188 moles) de brometo de n-heptila, dissolvidos em 100 ml de metanol. Após refluxo de 30 horas, a fase líquida foi separada do sólido formado, removendo-se o metanol por destilação através de coluna de Vigreux. Adicionou-se, então, 300 ml de água e destilou-se o produto com vapor. Separou-se o produto bruto da camada aquosa e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Destilou-se a pressão reduzida, sobre drierite, obtendo-se 17,2 g (72,8%) de composto de PE 90,0°C/11 mmHg (lit.¹¹¹ 87°C/10 mmHg ou 111°C/37 mmHg).

3.5.4.3. Metiltioacetona nitrila (12)¹¹²

A uma solução de metóxido de sódio em metanol, preparada pela adição de 6,45 g (0,280 moles) de sódio em 84 ml de metanol, foram adicionados, sob resfriamento e agitação, 16 g (0,333 moles) de metanotiol. À solução formada, foram gotejados, sob agitação, 21,2 g (0,280 moles) de cloroacetona nitrila. A mistura de reação foi aquecida sob refluxo por 3 horas até a neutralidade do meio. O sal formado foi separado por filtração e lavado com metanol gelado. Removeu-se o metanol do filtrado por destilação através de coluna de Vigreux. O produto foi extraído com éter etílico, sendo o extrato lavado com água e secado com sulfato de magnésio anidro.

dro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 16,8 g (68,9%) de composto cromatograficamente puro de PE 70°C/28 mmHg (lit.¹¹² PE 72°C/30 mmHg).

R.M.N. (τ): 6,70 (s, 2H); 7,60 (s, 3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2244 cm^{-1} ; $\omega_{\text{CH}_2\text{S}}$ (filme)¹²⁷: 1270 cm^{-1} .

3.5.4.4. δ -Etiltiovaleronitrila (24)

a) Clorobrometo de tetrametilena¹¹³ - A 67,5 g (0,249 moles) de tribrometo de fósforo, foram adicionados 54,03 g (0,498 moles) de tetrametileno cloridrina. A mistura de reação foi aquecida por dez horas, após o que, foi jogada em água e extraída com éter etílico. O extrato etéreo foi lavado com uma solução aquosa de carbonato de sódio (10%) e, finalmente com água. O extrato foi secado com cloreto de cálcio anidro. O éter foi removido e o produto bruto, destilado, recolhendo-se a fração de PE 61,5 - 65,5°C/13 mmHg. Esta fração foi redestilada, obtendo-se 64,2 g (63,4%) de composto de PE 63,0 - 64,0°C/13 mmHg (lit.¹¹⁴ 58°C/10 mmHg).

b) δ -Clorovaleronitrila¹¹⁵ - A uma solução de 29,1 g (0,446 moles) de cianeto de potássio em 36 ml de água foram adicionados 64,1 g (0,373 moles) de clorobrometo de tetrametilena dissolvidos em 120 ml de etanol. A mistura de reação foi aquecida em banho de vapor por 15 horas. Após adicionar 200 ml de água, o óleo foi extraído em clorofórmio. O extrato foi lavado com 40 ml de solução aquosa de cloreto de cálcio (50%), e posteriormente, com água. O extrato foi secado com cloreto de cálcio anidro. O clorofórmio foi removido por destilação em coluna de Vigreux e o produto destilado a pressão reduzida em coluna de Vigreux sendo obtidos 25,1 g

(57,3%) de composto de PE 96 - 8°C/12 mmHg (lit.¹⁰⁹ 110-110°C/16 mmHg).

c) δ -Etiltiovaleronitrila (24)¹¹² - A uma solução de 4,96 g (0,214 moles) de sódio em 106 ml de etanol, contendo 14,1 g (0,233 moles) de etanotiol, foram adicionados 25,1 g (0,214 moles) de δ -clorovaleronitrila. Empregando-se o procedimento descrito para a preparação da metiltioacetona (exp. 3.5.4.3., pág. 136), foram obtidos 15,3 g (50,6%) de produto cromatograficamente puro de PE 102,5 - 4,5°C/1,5 mmHg. R.M.N. (τ): 7,4 - 7,8 (m,6H); 8,2 (m,4H); 8,8 (t,3H). I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2248 cm^{-1} ; $\omega_{\text{CH}_2\text{S}}$ (filme)¹²⁷: 1270 cm^{-1} .

Análise elementar

Calculado para $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NS}$: C: 58,71% H: 9,14%

Encontrado C: 58,91% H: 9,12%

3.5.4.5. β -Etiltiopropionitrila (21)¹¹⁶

A uma mistura de 61,5 g (1,02 moles) de etanotiol e 53,0 g (0,999 moles) de acrilonitrila foram adicionados 1,2 ml de piperidina. A mistura foi aquecida a 40°C por duas horas e meia. Removeu-se a piperidina à pressão reduzida e o produto foi fracionado, sendo obtidos 77,2 g (69,9%) de composto cromatograficamente puro de PE 94,5 - 95°C / 11 mmHg (lit.¹¹⁷ 94°C/11 mmHg).

R.M.N. (τ): 7,0 - 7,3 (m,6H); 8,7 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2250 cm^{-1} ; $\omega_{\text{CH}_2\text{S}}$ (filme)¹²⁷: 1270 cm^{-1} .

3.5.4.6. β -Etiltiobutironitrila (22)¹¹⁶

A uma mistura de 23,7 g (0,395 moles) de etanotiol e 25,1 g (0,374 moles) de crotononitrila foi adicionado 1 ml de piperidina. Utilizando-se o mesmo procedimento descrito para a obtenção da β -etiltiopropionitrila (exp. 3.5.4.5., pág. 138), obteve-se 15,0 g (31,1%) de composto cromatograficamente puro de PE 98,0°C/11 mmHg.

R.M.N. (τ): 7,2 (m, 1H); 7,4 (m, 4H); 8,6 (d, 3H); 8,7 (t, 3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2249 cm^{-1} ; $\omega_{\text{CH}_2\text{S}}$ (filme)¹²⁷: 1270 cm^{-1} .

Análise elementar

Calculado para $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$: C: 55,75% H: 8,58%

Encontrado C: 55,49% H: 8,51%

3.5.4.7. Isobutironitrila (8)

a) Cloreto de isobutirila¹¹⁸ - Uma mistura de 176,0 g (1,99 moles) de ácido isobutírico e 270,0 g (2,20 moles) de cloreto de tionila foi aquecida, em banho de vapor, em sistema protegido contra a umidade, sob agitação, até cessar a evolução de gás clorídrico. O excesso de cloreto de tionila foi removido por destilação através de coluna de Vigreux e o produto destilado, recolhendo-se 201,5 g (95,0%) de cloreto de isobutirila de PE 88,0 - 9,0°C (lit.¹¹⁸ 90,0 - 2,0°C)

b) Isobutiramida¹¹⁸ - A 880 ml de hidróxido de amônio (25%) foram adicionados lentamente 201,0 g (1,89 moles) de cloreto de isobutirila, sob agitação e resfriamento, mantendo-se a temperatura abaixo de 15°C. Continuou-se a agitação por uma hora após terminar a adição do cloreto de isobutirila.

A água foi removida a pressão reduzida e a amida, recristalizada de acetato de etila, obtendo-se 80,3 g (48,8%) de composto de PF 127,0 - 8,0°C (lit.¹¹⁸ 127,0 - 9,0°C).

c) Isobutironitrila (8)¹¹⁸ - Misturaram-se 80,3 g (0,921 moles) de isobutiramida seca e finalmente pulverizada com 141,8 g (0,985 moles) de pentóxido de fósforo. Esta mistura sólida foi aquecida lentamente até 220°C com a utilização de um banho metálico, recolhendo-se o destilado. Redestilou-se o produto, obtendo-se 45,4 g (71,0%) de composto cromatograficamente puro de PE 98,0 - 9,5°C (lit.¹¹⁸ 101-106°C).

3.5.4.8. α-Etiltiopropionitrila (15)

a) Ácido α-etiltiopropiônico¹¹⁹ - A uma solução de 32,5 g (0,524 moles) de etanotiol em 435 ml de hidróxido de sódio (18%), foram adicionados 72,0 g (0,471 moles) de ácido α-bromopropiônico dissolvidos em 210 ml de hidróxido de sódio (18%). A mistura de reação foi aquecida em banho de vapor por duas horas e após resfriamento, foi acidulada com ácido sulfúrico aquoso (10%). O óleo formado foi extraído em éter etílico e o extrato foi lavado com água e secado com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto bruto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 43,6 g (69,0%) de composto de PE 115 - 7°C/9 mmHg (lit.¹¹⁹ 111 - 3°C/8 mmHg).

b) Cloreto do ácido α-etiltiopropiônico¹¹⁹ - Uma mistura de 38,3 g (0,285 moles) de ácido α-etiltiopropiônico e 84,0 g (0,687 moles) de cloreto de tionila foi tratada conforme o procedimento descrito para a preparação de cloreto de isobutirila (exp. 3.5.4.7. a, pág. 139), introduzindo-se a modificação que consistiu em adicionar benzeno para facilitar a

remoção do excesso de cloreto de tionila. O produto foi destilado a pressão reduzida obtendo-se 32,1 g (73,8%) de composto de PE 62,5 - 64,5°C/9 mmHg (lit.¹¹⁹ 56 - 7°C/8 mmHg).

c) α -Etiltiopropionamida¹¹⁸ - A 87,5 ml de hidróxido de amônio (25%) foram adicionados lentamente 32,1 g (0,210 moles) de cloreto de ácido α -etiltiopropiônico, sob agitação e resfriamento, mantendo-se a temperatura abaixo de 15°C. Continuou-se a agitação por duas horas após terminar a adição do cloreto do ácido α -etiltiopropiônico. Extraíu-se a fase orgânica em éter etílico e secou-se com sulfato de magnésio anidro. O éter foi removido e o produto foi recristalizado de benzeno e éter de petróleo, obtendo-se 19,2 g (68,7%) de composto de PF 65,0 - 66,8°C (lit.¹²⁰ 65-65,5°C).

d) α -Etiltiopropionitrila (15)¹²¹ - Uma mistura de 14,7 g (0,110 moles) de α -etiltiopropionamida seca e finamente pulverizada e 10 g de oxiclreto de fósforo (0,0652 moles) foi aquecida a 75°C até cessar o despreendimento de gás clorídrico. A mistura de reação foi jogada em água e extraída em éter etílico. Secou-se o extrato etéreo com sulfato de magnésio anidro. O éter foi removido e o produto, destilado a pressão reduzida. Na redestilação do produto, obtiveram-se 9,3 g (73,4%) de composto cromatograficamente puro de PE 73,5 - 4°C/13 mmHg (PE idêntico ao anteriormente obtido, em nosso laboratório, por C. C. Sancho)⁹⁸.

R.M.N. (τ): 6,40 (q,1H); 7,20 (q,2H); 8,50 (d,3H); 8,75 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2237 cm^{-1} ; $\omega_{\text{CH}_2\text{S}}$ (filme)¹²⁷: 1270 cm^{-1} .

Análise elementar*

Calculado para C_5H_9NS : C: 52,13% H: 7,87%

Encontrado C: 52,43% H: 7,99%

3.5.4.9. Etilselenoacetonitrila (19)

a) Disseleneto de etila¹²² - A uma suspensão de 23,5 g (0,297 moles) de selênio em 207 ml de água, foram adicionados, em atmosfera de nitrogênio, 22,5 g (0,595 moles) de hidreto de sódio e boro em 176 ml de água. A mistura foi agitada até adquirir coloração avermelhada, sendo adicionados, em seguida, 23,5 g (0,297 moles) de selênio. A agitação foi prolongada até a dissolução completa do selênio. A solução assim preparada, foram adicionados 92,6 g (0,595 moles) de iodeto de etila à temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 19 horas até total desaparecimento da cor avermelhada. O óleo formado foi separado e secado com sulfato de sódio anidro. A fase aquosa foi extraída com clorofórmio e o extrato, após remoção do clorofórmio, foi reunido ao óleo anteriormente separado. O produto foi destilado a pressão reduzida, recolhendo-se 47,6 g (37,7%) de composto de PE 75°C/14 mmHg (lit.¹²³ 85-6/21mmHg)

b) Etilselenoacetonitrila (19)¹²⁴ - Foram adicionados, em condições anidras, 13,8 g (0,129 moles) de brometo de etila a 3,1 g (0,129 moles) de magnésio em raspas, suspensos em 170 ml de éter etílico, agitando-se até total dissolução do magné

* Amostra de C.C. Sancho

sio. Em seguida, foram adicionados, lentamente, sob atmosfera de nitrogênio, 27,6 g (0,129 moles) de disseleneto de etila. À solução resultante, foram gotejados 9,81 g (0,129 moles) de cloroacetonitrila, refluxando-se por duas horas. A mistura de reação foi jogada em água gelada e o sal formado, dissolvido após a adição de cloreto de amônio cristalizado. A camada etérea foi separada e secada com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto bruto foi submetido a destilação a pressão reduzida, recolhendo-se 10,5 g de uma fração de PE 76 - 84°C/11 mmHg.

R.M.N. (τ): 6,4 (q); 6,85 (s); 7,1 (q); 8,3 (t); (8,7 (m).

I.V.: ν_{CN} (filme) 2250 cm^{-1} .

Cromatografia gasosa: 73% de produto principal

A purificação da fração obtida foi executada por separação cromatográfica em coluna de sílica-gel, utilizando-se como solventes, o benzeno e o éter de petróleo. De cada fração recolhida, foi obtido o espectro de infravermelho e efetuada a aplicação em cromatografia de placa. Da fração de maior proporção de produto, removeu-se o solvente após secagem com sulfato de sódio e destilou-se o produto, obtendo-se 2,3 g (12%) de composto cromatograficamente puro de PE 84°C/11 mmHg.

R.M.N. (τ): 6,85 (s,2H); 7,05 (q,2H); 8,45 (t,3H).

I.V.: ν_{CN} (CCl_4)⁹³: 2250 cm^{-1}

Análise elementar

Calculado para $\text{C}_4\text{H}_7\text{NSe}$: C: 32,46% H: 4,77%

Encontrado C: 32,61% H: 4,80%

3.6. ESPECTROS

Figura 14 - Espectros de r.m.n. do sistema propionitri -
 la(2)-p-clorofenol-tetracloroeto de carbono; $M_{\text{RCN}} = 0,060$
 (A); $M_{\text{RCN}} = 0,150$ (B) e $M_{\text{RCN}} = 0,300$ (C)

Figura 15 - Espectros de r.m.n. de sistemas nitrila-fenol-tetracloreto de carbono a $M_{RCN} = 0,150$; (A)- butironitri - la(3); (B)- metiltioacetoneitrila(12); (C)- terc-butiltioa- cetoneitrila(17)

RESUMO

Neste trabalho, é investigado o efeito exercido por grupos alquiltio, sobre a basicidade de nitrilas alifáticas. Com esta finalidade, foi estudada uma extensa série de nitrilas alquiltio-substituídas em posição α , β , γ e δ , juntamente com nitrilas não substituídas, escolhidas para efeito de comparação. O conjunto de compostos investigados foi o seguinte: acetonitrila, propionitrila, butironitrila, valeronitrila, hexanonitrila, heptanonitrila, octanonitrila, isobutironitrila, 2-metilvaleronitrila, pivalonitrila, 2,2'-dimetilvaleronitrila, metiltioacetona, α -metiltiopropionitrila, etiltioacetona, α -etiltiopropionitrila, α -etiltioisobutironitrila, terc-butiltioacetona, β -etiltiopropionitrila, β -etiltiobutironitrila, γ -etiltiobutironitrila, δ -etiltiovaleronitrila e etilselenoacetona.

É apresentada inicialmente, uma revisão bibliográfica sobre vários aspectos eletrônicos e estruturais do ciano grupo, incluindo potenciais de ionização e participação de orbitais moleculares na formação de pontes de hidrogênio. São também apresentados métodos utilizados para a determinação de constantes de associação aceptor-doador pela ressonância magnética nuclear.

São fornecidos os resultados de basicidade relativa das nitrilas não substituídas e α -alquiltio-nitrilas. Tais dados foram obtidos através de medidas dos deslocamentos químicos, na r.m.n., dos protons de doadores, fenol e p-clorofenol, em sistemas ternários nitrila-doador fenólico-tetracloreto de carbono. São apresentados também, valores de constantes de associação para os mesmos sistemas, determina

dos pelo emprego do método de Benesi e Hildebrand.

São apresentados os dados de deslocamentos químicos e de constante de associação para as β -, γ - e δ -etil-tio-nitrilas e nitrilas não substituídas correspondentes pelo estudo de sistemas ternários nitrila-doador fenólico-tetracloreto de carbono. São fornecidos os deslocamentos químicos do próton etinílico do fenilacetileno associado às nitrilas β -, γ - e δ -etil-tio-substituídas e nitrilas não substituídas correspondentes, em sistema binário.

São descritas as preparações de nove nitrilas a saber: butironitrila, octanonitrila, isobutironitrila, metiltioacetoneitrila, α -etil-tiopropionitrila, β -etil-tiopropionitrila, β -etil-tiobutironitrila, δ -etil-tiovaleronitrila e etilselenoacetoneitrila, das quais, três são compostos novos.

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- a) a associação com doador de protons, em α -alquiltionitrilas, ocorre no ciano grupo e não no enxofre;
- b) as nitrilas α -alquiltio-substituídas apresentam uma diminuição de basicidade com relação aos análogos não substituídos;
- c) as nitrilas β -etil-tio-substituídas, estudadas nos sistemas ternários, apresentam basicidade ligeiramente menor do que as correspondentes não substituídas;
- d) a substituição de um grupo metileno em posições afastadas (γ e δ), em relação ao ciano grupo, por enxofre, não conduz a alteração de basicidade quando as medidas são efetuadas em sistemas ternários e provoca um aumento da basicidade quando se trabalha em sistemas binários.

São discutidas as causas da diminuição de basicidade em α -alquiltio-nitrilas. A influência dos efeitos estérico e indutivo, como únicos determinantes desta diminuição, é excluída devido à diminuição de frequência de estiramento do ciano grupo nestes compostos e ao resultado de basicidade e frequência da etilselenoacetoneitrila.

Discute-se a divergência de resultados na série de nitrilas β -, γ - e δ -etiltio-substituídas, nos sistemas ternários e binários. É sugerida a hipótese da transferência de carga intra ou intermolecular, envolvendo o enxofre e o ciano grupo, em tais compostos.

Finalmente, é proposta a interação entre enxofre e ciano grupo, como causa preponderante para a diminuição de basicidade em α -alquiltio-nitrilas. É também sugerido, que a pequena diminuição de basicidade, observada para as β -etil-tio-nitrilas, em sistema ternário, seja devida ao efeito indutivo do enxofre.

ABSTRACT

The effects of alkylthio groups on the basicities of aliphatic nitriles have been investigated. A large number of unsubstituted and alkylthio-nitriles have been studied, including the following compounds: acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, valeronitrile, hexanenitrile, heptanenitrile, octanenitrile, isobutyronitrile, 2-methylvaleronitrile, trimethylacetonitrile, 2,2'-dimethylvaleronitrile, methylthioacetonitrile, α -methylthiopropionitrile, ethylthioacetonitrile, α -ethylthiopropionitrile, α -ethylthioisobutyronitrile, tert-butylthioacetonitrile, β -ethylthiopropionitrile, β -ethylthiobutyronitrile, δ -ethylthiovaleronitrile and ethylselenoacetonitrile.

A literature review on several electronic and structural aspects of the cyano-group, in aliphatic nitriles, like its ionization potentials and its hydrogen bonding ability as measured by n.m.r. spectroscopy, is presented, as well as the methods of determination of association constants by n.m.r. spectroscopy.

The relative basicities data measured from hydrogen chemical shifts of phenol and p-chlorophenol associated to the above nitriles, in ternary systems, using carbon tetrachloride as solvent, are reported. The association constants for the same systems, determined by Benesi-Hildebrand method are given.

The relative basicities data of β -, γ - and δ -alkylthio-nitriles measured from chemical shifts of phenylacetylene, in binary systems, are presented.

The syntheses of the following nitriles: butyronitrile, octanenitrile, isobutyronitrile, methylthioacetoneitrile, α -ethylthiopropionitrile, β -ethylthiopropionitrile, β -ethylthiobutyronitrile, δ -ethylthiovaleronitrile and ethylselenoacetoneitrile, are described.

The following conclusions and suggestions are presented:

1) in α -alkylthio-nitriles, the association with proton donors, takes place on the cyano group instead of on the sulphur; 2) the α -alkylthio-nitriles are weaker bases than the corresponding unsubstituted nitriles; 3) in ternary systems, β -alkylthio-nitriles are slightly less basic than the corresponding unsubstituted compounds; 4) in binary systems β -alkylthio-nitriles are stronger bases than the corresponding unsubstituted compound; 4) in ternary systems, γ - and δ -alkylthio-nitriles do not show any change in basicity in confront with unsubstituted compounds, but an increase in basicity is observed in binary systems.

The hypothesis of the steric hindrance to proton donor association and the one of the inductive effect of the sulfur atom, as the only factors responsables for the decrease of cyano-group basicity in α -alkylthio-nitriles, have been excluded.

The divergency of the relative basicities of β -, γ - and δ -alkylthio-nitriles, obtained by measurements in ternary and binary systems is attributed to an intra- or intermolecular charge transfer involving the sulphur atom and the cyano-group.

Lastly, an interaction between the cyano-group

and the sulphur atom is suggested as responsible for the decrease of the basicity observed for the α -alkylthio-nitriles. The slight decrease of basicity observed for the β -derivatives in ternary systems, is attributed to the inductive effect of the sulphur atom.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.B. Moffat, Canad. J. Chem., 1964, 42, 1323.
2. E.Clementi e D. Klint, J. Chem. Phys., 1969, 50, 4899.
3. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 1955, 23, 1833.
4. M.J.S. Dewar e M.C. Kohn, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 2704.
5. Tae-Kyu Ha, J. Mol. Structure, 1972, 11, 185.
6. J.B. Moffat e K.F. Tang, Theor. Chim. Acta, 1973, 32, 171.
7. L. Paoloni e S. Hauser, Bull. Soc. Chim. belges, 1975, 84, 219.
8. G.W. Van Dine e R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3227.
9. D.H. Liskow, C.F. Bender e H.F. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 5178.
10. H. Stafast e H. Bock, Chem. Ber., 1974, 107, 1882.
11. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker e C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Willey-Interscience, London, 1970.
12. H. Bock e P.D. Mollère, J. Chem. Educ., 1974, 51, 506.
13. C. Baker e D.W. Turner, Proc. Roy. Soc., 1968, 308(A), 19.
14. R.F. Lake e H. Thompson, Proc. Roy. Soc., 1970, 317(A), 187.
15. D.C. Frost, F.G. Herring, C.A. McDowell e I.A. Stenhouse, Chem. Phys. Letters, 1970, 4, 533.

16. T. Fujikawa, T. Ohta e H. Kuroda, Chem. Phys. Letters , 1974, 28, 433.
17. H. Stafast e H. Bock, Z. Naturforsch, 1973, 28(B), 746.
18. M.A.S. Richards, "Tese de Doutorado", Universidade de Nontheastern, Boston, Massachussetts, 1974.
19. L. Pauling, H.D. Springall e K.J. Palmer, J. Amer.Chem. Soc., 1939, 61, 926.
20. N. Muller e D.E. Pritchard, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 3483.
21. R.L. Livingston e R.C.R. Rao, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3584.
22. Y. Morino, K. Kuchitsu, Y. Hori e M. Tanimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 2349.
23. K. Karakida, T. Fukuyama e K. Kuchitsu, Bull. Chem.Soc. Japan, 1974, 47, 299.
24. M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo e W. Gordy, Phys. Rev., 1950, 79, 54.
25. T. Sparstad e E. Amble, J. Chem. Phys., 1957, 27, 317.
26. R.G. Lerner e B.P. Dailey, J. Chem. Phys., 1957, 26, 678.
27. J.D. Graybeal, J. Chem. Phys., 1960, 32, 1258.
28. K. Wada, Y. Kikuchi, C. Matsumura, E. Hirota, e Y. Mori no, Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 337.
29. A.G. Maki, J. Chem. Phys., 1965, 43, 3193.
30. S.S. Mitra, J. Chem. Phys., 1962, 36, 3286
31. A. Allerhand e P. Von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 371.

32. A. Allerhand e P. Von R. Shleyer, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 866.
33. S.C. White e H.W. Thompson, Proc. Roy. Soc., 1966, 291 (A), 460.
34. T.D. Epley e R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5770.
35. E.M. Arnett, Progr. Phys. Org. Chem., 1963, 1, 223.
36. N.C. Deno, R.W. Gaugler e M.J. Wisotky, J. Org. Chem., 1966, 31, 1967.
37. J. Grudnes e P. Klaboe, "The chemistry of cyano group", Interscience, London, 1970, pág. 136.
38. G.J. Korinek e W.G. Schneider, Canad. J. Chem., 1957, 35, 1157.
39. P.J. Berkley e M.W. Hanna, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 2990.
40. P.J. Berkley e M.W. Hanna, J. Phys. Chem., 1963, 67, 846.
41. W. Lin e S. Tsay, J. Chem. Phys., 1970, 74, 1037.
42. B. Lemanceau, C. Lussan e N. Souty, J. Chim. Phys., 1962, 59, 148.
43. J.R. Holmes, D. Kilvenson e W.C. Drinkard, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 4677.
44. C.S. Springer e D.W. Week, J. Phys. Chem., 1966, 70, 481.
45. A. Loewenstein e Y. Margalit, J. Phys. Chem., 1965, 69, 4152.
46. D.P. Eyman e R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88,

1617.

47. G. Socrates, Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1083.
48. P.A. Clarke e N.F. Hepfinger, J. Org. Chem., 1970, 35, 3249.
49. B. Castagna e M. Gomel, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 2691.
50. C.H. Townes e B.P. Dailey, J. Chem. Phys., 1949, 17, 782.
51. C. Pigenet e H. Lumbroso, Compt. rend., 1966, 262, 1221.
52. D.M. Bertin e H. Lumbroso, Compt. rend., 1966, 263(C), 181.
53. M.I. Baraton, J. Gerbier e V. Lorenzelli, Compt. rend. 1971, 272(B), 750.
54. M.I. Baraton, J. Mol. Structure, 1971, 10, 231.
55. M.I. Baraton, J. Gerbier e S. Besnainou, Compt. rend., 1973, 276(B), 797.
56. A.S.N. Murthy, S.N. Bhat e C.N.R. Rao, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1251.
57. J.E. Del Bene e F.T. Marchese, J. Chem. Phys., 1973, 58, 926.
58. J.E. Del Bene, Chem. Phys. Letters, 1974, 24, 203.
59. P.A. Kollman, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1837.
60. D. Bonchev e P. Cremaschi, Gazzetta, 1974, 104, 1195.
61. R. Foster e C.A. Fyfe, Prog. Nucl. Magn. Resonance, 1969, 4, 1.

62. H.A. Benesi e J.H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2703.
63. R. Mathur, E.D. Becker, R.B. Bradley e N.C. Li, J. Phys. Chem., 1963, 67, 2190.
64. R. Mathur, S.M. Wang e N.C. Li, J. Phys. Chem., 1964, 68, 2140.
65. M.W. Hanna e A.L. Ashbaugh, J. Phys. Chem., 1964, 68, 811.
66. P.J. Trotter e M.W. Hanna, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3724.
67. A.A. Sandoval e M.W. Hanna, J. Phys. Chem., 1966, 70, 1203.
68. F. Takashi e N.C. Li, J. Phys. Chem., 1964, 68, 2136.
69. F. Takashi e N.C. Li, J. Phys. Chem., 1965, 69, 1622.
70. J.C.D. Brand, G. Eglinton e J. Tyrell, J. Chem. Soc., 1965, 5914.
71. S. Carter, J. Chem. Soc. (A), 1968, 404.
72. I.D. Kuntz, F.P. Gasparro, M. D. Johnston e R.P. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4778.
73. J. Homer, M.H. Everdell, C.J. Jackson e P.M. Whitney, J.C.S., Farad II, 1972, 874.
74. M. Goldstein, C.B. Mullins e H.A. Willis, J. Chem. Soc. (B), 1970, 321.
75. G. Scatchard, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1949, 51, 660.
76. R. Foster, D. Hammick e A.A. Wardley, J. Chem. Soc., 1953, 3817.

77. H. Foster e C.A. Fyfe, Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 1626.
78. R. Foster e C.A. Fyfe, Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 1400.
79. W.R. Carper, C.M. Buess e G.R. Hipp, J. Phys. Chem., 1970, 74, 4227.
80. Z.B. Maksimovic, A.M. Spiric e S.V. Ribnikar, J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, 1239.
81. R.L. Scott, Rec. Trav. Chim., 1956, 75, 787.
82. M. Nakano, N.I. Nakano e T. Higushi, J. Phys. Chem., 1967, 71, 3954.
83. D.A. Deranlou, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 4044.
84. M.W. Hanna e D.G. Rose, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 2601.
85. N.J. Rose e R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 6138.
86. N.J. Rose e R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 81, 6141.
87. K. Conrow, G.D. Johnson e R.E. Bowen, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 1025.
88. H.N. Wachter e V. Fried, J. Chem. Educ., 1974, 51, 798.
89. T.F. Bolles e R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 87, 3921.
90. F.L. Slejko e R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 6546.

91. K.F. Wong e S.Ng, J.C.S. Farad II, 1975, 623.
92. K.F. Wong, T.S.Pang e S.Ng, Chem. Phys. Lett., 1975, 30, 309.
93. M.T. Fabi, L. Marzorati, P.R. Olivato, R. Rittner, H. Viertler e B. Wladislaw, J.C.S. Perkin II, 1976, 16.
94. B. Wladislaw, A. Giora e H. Viertler, Anais Acad. Brasil. Cienc., 1971, 43, 381.
95. B. Wladislaw, R. Rittner e H. Viertler, J. Chem. Soc.(B) 1971, 1859.
96. B.T. Buzzi, P.R. Olivato, R. Rittner, C. Trufem. H. Viertler e B. Wladislaw, J.C.S. Perkin II, 1975, 1294.
97. B. Wladislaw, H. Viertler e E. Berthold Demant, J. Chem. Soc. (B), 1971, 565.
98. B. Wladislaw, R. Rittner, P.R. Olivato e C.C. Sancho, J. C.S., Chem. Comm., 1972, 236.
99. V.C.E. Burnop, J. Chem. Soc., 1938, 1614.
100. A.M. Saum, J. Polymer Sci., 1960, 42, 57.
101. W. Danhauser e A.F. Flueckinger, J. Chem. Phys., 1963 , 38, 69.
102. M.Saunders e J.B.Hyne, J. Chem. Phys., 1958. 29, 1319.
103. C.T. Filho, "Tese de Doutorado", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976, a) pág 92; b) pág. 64.

104. R. Gleiter, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, 13, 696.
105. L. Pauling, "The nature of Chemical Bond" 3rd ed. ,
Cornell, New York, 1960.
106. R. Rittner, "Tese de Doutorado", Instituto de Química
da Universidade de São Paulo, 1972, pág. 80.
107. N.J. Leonard, T.W. Willigan e T.L. Brown, J. Amer.Chem.
Soc., 1960, 82, 4075.
108. P.N. Lewis e P.V. Susi, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74 ,
840.
109. D. Star e R.M. Hixon, J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56 ,
1595.
110. A.I. Vogel, "A textbook of Practical Organic Chemistry",
Longman, London, 3rd edn, 1956.
111. G. Newbery e W. Webster, J. Chem. Soc., 1947, 738.
112. R. Dykstra e H.J. Baker, Rec. Trav. Chim., 1954, 73 ,
569.
113. B. Cloke, R.J. Anderson, J. Hachmann e G.E. Smith, J.
Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 2794.
114. L. Field e J.R. Holsten, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77,
1206.
115. C.F. Allen, Org. Synth., 1941, Coll. vol. 1., 156.
116. N.F. Gribbins, U.S.P. 2, 416, 052/1947, (chem. Abs. ,
1947, 41, 5328b).
117. C.D. Hurdis e L.L. Gershbein, J. Amer. Chem. Soc., 1947,

69, 2328.

118. R.E. Kent e S.M. Elvain, Org. Synth., 1955, Coll. vol.
3, 493.
119. A. Mooradian, C.J. Cavallito, A.J. Bergman, E.J. Lawson
e C.M. Suter, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3372.
120. A. Pomerantz e R. Connor, J. Amer. Chem. Soc., 1939 ,
61, 3387.
121. R. Von Braun, Ber., 1934, 67, 1770.
122. D.L. Klayman e T.S. Griffin, J. Amer. Chem. Soc., 1973,
95, 197.
123. M.L. Bird e F.L. Challenger, J. Chem. Soc., 1942, 573.
124. G. Bergson e A.L. Delin, Arkiv Kemi, 1971, 32, 441.
125. F. Einsenlohr, Chem. Ber., 1911, 44, 3188.
126. R. Neu, Chem. Ber., 1939, 72(B), 1505.
127. P.R. Olivato, "Tese de Doutorado", Instituto de Quí-
mica da Universidade de São Paulo, 1972.
128. "Handbook of Chemistry and Physics", Press., 54th edi-
tion.
129. R.A. Smiley e C. Arnold, J. Org. Chem., 1960, 25, 257.
130. N.V. Baafsche Petroleum Maatschappis, Brit. 700, 184 /
1953, Chem. Abs., 1955, 49, 2486e.
131. C. Hoffmann e E. Barbier, Bull. Soc. Chim. Belges, 1936,
45, 565.

132. R.H. Hasek, E.V. Elam e J.C. Martin, J. Org. Chem. ,
1961, 26, 1822.
133. A. Kiprianov, Z.P. Suitinikov e E.D. Suichi, J. Gen.
Chem. (U.S.S.R.), 1936, 6, 576.
134. J.W. Lynn, R.L. Roberts e J.R. Kilsheimer, J. Org.Chem
1962, 26, 4300.
135. K.D. Gundermann e R. Thomas, Chem. Ber., 1956, 89 ,
1263.