**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO DE INTERAÇÕES ENTRE O ÁTOMO DE ENXOFRE
E O GRUPO CARBONILA, EM TIACETONAS, PELO EMPREGO
DO MÉTODO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

CONSTANTINO TRUFEM FILHO

Tese de Doutorado

Tese de Doutorado

orientada pela

Profa. Dra. BLANKA WLADISLAW

São Paulo

1976

À minha mãe e

à memória de meu pai

À Profa. Dra. Blanka Wladislaw
o meu profundo reconhecimento
pela orientação segura, apoio
constante e interesse dispen-
sados à execução desta tese.

Agradecimentos

Aos colegas de laboratório Dr. Hans Viertler, Dr. Paulo Roberto Olivato e Dr. Roberto Rittner pela colaboração, pelo incentivo e pelas doações de algumas de suas amostras.

À Srta. Bernadete Tostões Buzzi pela colaboração, pela execução dos espectros no infravermelho e pela doação de algumas de suas amostras.

Aos colegas Sr. Marino Tadeu Fabi, Srta. Liliana Marzorati, Dra. Vera L. Pardini, Sr. José E. de Oliveira, Sra. Ivani I. Mires, Srta. Isabel C. Coelho e Sr. A.G. Ayrosa pela colaboração.

Aos funcionários do laboratório Sr. Antonio S. Marius, Sr. Larte V. da Silva e Sr. José Neiva pela boa vontade com que nos auxiliaram.

Aos grupos dos professores Dr. Luciano F.P. do Amaral, Dr. Timothy J. Brocksom, Dr. Nicola Petragnani, Dr. Vicente G. Toscano e Dr. Yukino Miyata pelas doações de algumas matérias primas.

À Sandra F. Botelho Trufem pela revisão do manuscrito.

À Sra. Neyde A. Mathias pelo zelo e dedicação na datilografia.

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

ÍNDICE

	Pag.
INTRODUÇÃO.	1
<u>Capítulo 1</u> - INTERAÇÕES INTRAMOLECULARES.	2
1.1. Interações transanulares e homoconjugativas entre o grupo carbonila e outros grupos.	2
1.2. Interações de orbitais	7
1.2.1. Interações de orbitais no espaço.	10
1.2.2. Interações de orbitais através das ligações.	22
1.2.3. Hiperconjugação	29
1.3. Interações entre enxofre e carbonila	34
<u>Capítulo 2</u> - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	40
2.1. Medidas comparativas de basicidade pelo emprego do método de ressonância magnética nuclear.	41
2.2. Discussão dos resultados de medidas de basicidade.	60
2.3. Apresentação de sínteses	77
<u>Capítulo 3</u> - PARTE EXPERIMENTAL	86
3.1. Instrumentos	86
3.2. Medidas comparativas de basicidade de tiaciclano- nas, alquiltiocetonas e compostos relacionados, por ressonância magnética nuclear.	86
Notações	86
Preparação de amostras do sistema ternário doador- aceptor de próton-tetracloreto de carbono.	87
3.2.1. Descrição geral do método empregado nas iden- tificações e medidas dos deslocamentos quí- micos dos prótons hidroxílicos do fenol e do p-clorofenol	88

3.2.2. Análise estatística dos dados experimentais	90
Rejeição dos valores discrepantes e avaliação do erro de medida	90
Coeficiente de correlação e desvio padrão da reta.	91
3.2.3. Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do doador em sistema ternário: doador-acceptor de próton-tetracloreto de carbono.	91
Determinação de $\Delta\nu_0$	91
Determinação de $\Delta\nu'_0$	92
Determinação de $\Delta\nu$	92
3.2.4. Determinação de constante de associação . .	93
Método de Mathur e col.	93
Método de Carper e col.	93
3.2.5. Experiências realizadas	93
Experiência nº 1	
Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol, à diluição infinita, em tetracloreto de carbono	93
Experiência nº 2	
Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol, à diluição infinita, em tetracloreto de carbono.	95
Experiência nº 3	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-ciclopentanona (LXXXIII), em CCl_4	96

Experiência nº 4

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-3-tiaciclo
pentanona (LXXVII), em CCl_4 100

Experiência nº 5

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-ciclohexa-
nona (LXXXIV), em CCl_4 102

Experiência nº 6

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-3-tiaciclo
hexanona (LXXVIII), em CCl_4 103

Experiência nº 7

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-ciclohepta
nona (LXXXV), em CCl_4 105

Experiência nº 8

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-3-tiaciclo
heptanona (LXXIX), em CCl_4 106

Experiência nº 9

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-4-tiaciclo
hexanona (LXXX), em CCl_4 108

Experiência nº 10

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de
associação do sistema: doador de próton-4-tiaciclo
heptanona (LXXXI), em CCl_4 109

Experiência nº 11	
Deslocamento da ponte de hidrogênio; sistema: doador de próton-ciclooctanona (LXXXVI), em CCl_4 . . .	111
Experiência nº 12	
Deslocamento da ponte de hidrogênio; sistema: doador de próton-5-tiaciclooctanona (LXXIII), em CCl_4 . . .	112
Experiência nº 13	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-pentanona (LXXXVII), em CCl_4	113
Experiência nº 14	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-heptanona (LXXXVIII), em CCl_4	114
Experiência nº 15	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-octanona (LXXXIX), em CCl_4	116
Experiência nº 16	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-undecanona (XC), em CCl_4	117
Experiência nº 17	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-metiltioacetona (XCI), em CCl_4	119

Experiência nº 18

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-etiltioacetona (LXXIV), em CCl_4 120

Experiência nº 19

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-4-etiltio-2-butanona (XCII), em CCl_4 122

Experiência nº 20

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-5-etiltio-2-pentanona (XCIII), em CCl_4 123

Experiência nº 21

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-6-etiltio-2-hexanona (XCIV), em CCl_4 125

Experiência nº 22

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-tetrahidrotiofeno (XCV), em CCl_4 126

Experiência nº 23

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-tetrahidrotiofeno (XCV) + ciclopentanona (LXXXIII), em CCl_4 . . . 127

Experiência nº 24

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-3-oxaciclopentanona (XCVI), em CCl_4 128

Experiência nº 25	
Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol - metoxiacetona (XCVII), em CCl_4	130
Experiência nº 26	
Deslocamento da ponte de hidrogênio; sistema: doador de próton-3-ciclohexenona (XV), em CCl_4	131
3.3. Compostos.	132
3.3.1. Reagentes não purificados	132
3.3.2. Reagentes comerciais por nós purificados. .	132
3.3.3. Compostos disponíveis em nossos laboratórios e por nós purificados.	133
3.3.4. Sínteses.	134
3.3.4.1. Cicloheptanona (LXXXV)	134
3.3.4.2. 3-Tiaciclohexanona (LXXVIII)	135
3.3.4.3. 3-Tiacicloheptanona (LXXIX).	137
3.3.4.4. 4-Tiacicloheptanona (LXXXI).	139
3.3.4.5. Ciclooctanona (LXXXVI)	139
3.3.4.6. 5-Tiaciclooctanona (LXXIII).	140
3.3.4.7. 4-Etiltio-2-butanona (XCII).	141
3.3.4.8. 5-Etiltio-2-pentanona (XCIII).	142
3.3.4.9. 6-Etiltio-2-hexanona (XCIV).	143
3.3.4.10. 9-Tiabiciclo(3,3,1)-2-nonanona (C)	144
3.3.4.11. 3-Oxaciclopentanona (XCVI).	147
3.3.4.12. 3-Ciclohexenona (XV).	148
3.4. Espectros.	149
RESUMO.	152
ABSTRACT.	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	160

INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de uma das linhas de pesquisa em desenvolvimento do grupo dirigido pela prof.^a Wladislaw. As interações eletrônicas nos compostos acíclicos contendo o sistema $-S-CH_2-CO-$ tem sido objeto de investigações há algum tempo.^{165,167,168} Mais recentemente, este estudo foi estendido aos compostos contendo o sistema $-S-CH_2-CN$.^{51,164}

A presente tese traz uma contribuição para a referida linha de pesquisa com as investigações do sistema $-S-CH_2-CO-$, em cetonas cíclicas, além do estudo de cetonas cíclicas e acíclicas contendo o átomo de enxofre em posições mais afastadas. Pela primeira vez são apresentadas medidas de constantes de basicidades relativas para tais sistemas.

Esta tese compõe-se de três capítulos. O primeiro traz uma revisão bibliográfica de interações intramoleculares, o segundo contém a apresentação e discussão de resultados e o terceiro capítulo encerra a parte experimental.

CAPÍTULO 1

INTERAÇÕES INTRAMOLECULARES

1.1: INTERAÇÕES TRANSANULARES E HOMOCONJUGATIVAS ENTRE O GRUPO CARBONILA E OUTROS GRUPOS

Em 1950, Alpen e col.³ notaram que compostos carbonílicos acíclicos substituídos em α por grupos fenila (I) apresentavam intensificação da transição $n \rightarrow \pi^*$ em relação aos análogos não substituídos, apesar da não ocorrência de conjugação direta entre os anéis aromáticos e o grupo carbonila. Os autores sugeriram que esta intensificação seria devida à ressonância não ligante entre os grupos fenila e carbonila. O mesmo efeito foi observado por Bennet e Burger,¹³ em 1953, na ciclohexanona substituída em α por grupos fenila (II).

(I)

(II)

Neste mesmo ano (1953), dois grupos de pesquisadores liderados, respectivamente, por Marion¹⁰⁹ e por Robinson,⁵ relataram a existência de interação intramolecular entre o átomo de nitrogênio terciário e o grupo carbonila em moléculas de alcalóides contendo a estrutura (IIIa). Para a explicação desta interação, denominada por Robinson e col.⁵ "neutralização transanular do tipo amídico", foi sugerida a estrutura (IIIb).

(a)

(b)

(III)

Em continuação ao trabalho iniciado por Marion e por Robinson, Leonard e col.^{93,94,96-102} efetuaram estudos em sistemas análogos mais simples, verificando que nestes a interação transanular contribuía, não somente para o estado excitado, mas também para o fundamental.

Assim, em 1954, os referidos autores,^{93,94} estudando aminoaciloinas cíclicas (IV), observaram que no anel de 9 membros (IVb), a frequência de estiramento da carbonila era anormalmente baixa, enquanto que nos outros anéis era normal. Leonard e col.^{93,94} explicaram tal fato como sendo devido à interação transanular que ocorria apenas na aminoaciloina de 9 membros (IVb). Essa evidência experimental, apoiada pelas medidas de pKa em diferentes solventes e pela protonação no oxigênio quando se adicionava HClO_4 , levou os autores a sugerirem que a interação se dava de acordo com a estrutura (V).

$x=2(a)$; $x=3(b)$; $x=4(c)$; $x=5(d)$;

$x=6(e)$; $x=7(f)$; $x=8(g)$; $x=10(h)$

(IV)

(V)

Leonard e col.,^{97,101} estudando a dependência de efeitos estéricos em tais interações, verificaram, posteriormente, que a introdução de grupos volumosos no nitrogênio da aminoaciloina (IVb), impedia a interação transanular. O fenômeno foi atribuído à interação estérica ("F strain") entre os grupos volumosos alquila e o grupo CHOH em α da carbonila.

Em 1955, Leonard e col.¹⁰² relataram a existência de interação transanular entre nitrogênio e carbonila em aminocetonas cíclicas (VIa,b), verificando que este efeito desaparecia modificando-se as posições relativas do nitrogênio e da carbonila (VIc), atribuindo este fato ao impedimento estérico. Posteriormente, observaram^{99,100} que fatores eletrônicos também impediam a interação transanular. Provas adicionais para tal tipo de interação no estado fundamental, foram fornecidas pelos autores⁹⁶ através de medidas do momento dipolar.

(VI)

Leonard e Oki,⁹⁸ em 1955, estudando os espectros no ultravioleta de aminoaciloinas (IVb) e aminocetonas (VIa,b), observaram uma nova banda de absorção de grande intensidade na região de 220-230 nm, ausente na aminoaciloina (IVf). O aparecimento desta banda foi atribuído a uma interação entre o nitrogênio e o grupo carbonila no estado excitado.

Em 1956, Cookson e Wariyar,³⁹ em continuação ao

trabalho iniciado por Alpen e col.,³ estudaram cetonas β,γ -insaturadas e notaram que a intensificação da banda de absorção da transição $n\rightarrow\pi^*$ dependia da conformação da molécula. De duas conformações da ciclohexanona β,γ -insaturada (VIIa,b), somente na de barco distorcida (VIIf) é que ocorreria interação, uma vez que nesta os orbitais "p" dos carbonos 1 e 3 apontavam um para o outro. Confirmação desta idéia foi fornecida pelo estudo de cetonas bicíclicas de conformação barco fixa (VIII e IX), nas quais verificou-se grande intensificação da transição $n\rightarrow\pi^*$.

(a)

(VII)

(b)

(VIII)

(IX)

Labhart e Wagnière⁸⁹ verificaram, posteriormente, que a intensificação da transição $n\rightarrow\pi^*$ não era a única característica de cetonas cíclicas β,γ -insaturadas (VIII,IX). Os espectros no ultravioleta destes compostos mostravam também uma outra banda em aproximadamente 220 nm. Foi sugerido que esta banda correspondia a um estado de transferência de carga, que seria também responsável pela intensificação da transição $n\rightarrow\pi^*$.

Em 1958, Leonard e Owens¹⁰³ relataram que a cetona cíclica (X) apresentava no ultravioleta uma banda de absorção bastante intensa a 260 nm, ausente em compostos análogos não substituídos, atribuindo a nova banda a uma interação transanular entre as duplas olefínica e carbonílica, no estado excitado. Tal banda foi denominada por Kosower e col.⁸⁸ de "foto-

1. Entrosamento ou dos orbitais ψ_1 e ψ_n ou dos orbitais ψ_{-1} e ψ_c .

2. Intensidade das bandas correspondentes a estes dois possíveis estados de transferência de carga.

Os cálculos mostraram que o entrosamento entre ψ_{-1} e ψ_c era maior do que entre ψ_1 e ψ_n , portanto, a banda correspondente ao estado ψ_1^c , deveria ser mais intensa do que a correspondente ao estado ψ_n^{-1} . Em consequência, o autor achou mais provável ser o estado de transferência de carga ψ_1^c o causador do aumento da intensidade da transição $n \rightarrow \pi^*$ (ψ_n^c). Este mesmo estado de transferência de carga seria responsável pela banda em 220 nm.

Em 1965, Ferguson e Nnadi⁵⁵ efetuaram uma revisão de interações eletrônicas entre grupos não conjugados, dividindo-os em dois tipos:

1 - A interação que ocorreria quando o entrosamento entre os orbitais interagentes possuisse caráter π . A esta denominaram "conjugação transanular" e como exemplo citaram as cetonas (VIb) e (X).

2 - A interação que ocorreria quando o entrosamento possuisse caráter σ e a esta denominaram "homoconjugação". Entre os exemplos fornecidos pelos autores, encontram-se os compostos (VIII) e (IX). Como critério para a homoconjugação, Ferguson e Nnadi⁵⁵ sugeriram a intensificação da transição $n \rightarrow \pi^*$.

1.2. INTERAÇÕES DE ORBITAIS

Serão relatados neste subcapítulo trabalhos modernos sobre interações de orbitais. Este assunto tem sido obje-

to de grande interesse nos últimos oito anos, sendo estimulado, principalmente, pelos cálculos teóricos de Hoffmann e col.⁸¹ e pela introdução da espectroscopia fotoeletrônica de alta resolução por Turner e col.,¹⁵¹ constando na literatura várias monografias sobre o assunto.^{16,21,22,57,73,79,104}

Hoffmann e col.,¹⁰⁴ baseados em cálculos EH e STO-3G, distinguem três tipos de interações de orbitais em α -aminoacetonas (XI), que serão definidos para maior clareza de exposição.

(XI)

- 1 - INTERAÇÃO DE ORBITAIS NO ESPAÇO - Ocorre quando há entrosamento direto de dois orbitais, como por exemplo entre os orbitais n do nitrogênio e n do oxigênio. Esta interação, que desdobra os níveis de energia, sempre estabiliza a combinação simétrica (S) e desestabiliza a assimétrica (A) (esquema 2).

- 2 - INTERAÇÃO DE ORBITAIS ATRAVÉS DAS LIGAÇÕES - Dã-se quando o entrosamento entre os orbitais é através de uma ligação de simetria apropriada, como por exemplo entre os orbitais n do oxigênio e n do nitrogênio através da liga-

ção σ central. Esta interação estabiliza a combinação assimétrica (A) e desestabiliza a simétrica (S) (esquema 3).

ESQUEMA 3

- 3 - HIPERCONJUGAÇÃO - Ocorre quando um orbital π interage com um orbital σ apropriado. Após o entrosamento, o nível de menor energia é estabilizado e o de maior energia é desestabilizado. Como exemplo, tem-se a hiperconjugação no estado excitado entre os orbitais σ_{CN}^* e π_{CO}^* (esquema 4).

ESQUEMA 4

Os autores¹⁰⁴ ressaltaram a importância das proximidades e das diferenças de energia entre os orbitais interagentes, na predominância de um tipo de interação sobre outro, a qual será discutida.

Convém ressaltar que numerosos métodos tem sido usados para a detecção de interações de orbitais, entre os quais podem ser destacados: medidas de basicidade⁵⁷ e espectroscopias ultravioleta,⁵⁷ fotoeletrônica⁵⁷ e ressonância magnética nuclear do carbono 13.⁶⁵

1.2.1. Interações de orbitais no espaço

Em 1968, Hoffmann e col.⁸¹ efetuaram cálculos de orbitais em diaminas bícíclicas (XII, XIII) e constataram um desdobramento de 2,87 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio no composto (XII). Segundo os autores, esta separação seria causada pela interação no espaço entre os referidos orbitais. Os cálculos também mostraram que o entrosamento direto seria desprezível para distâncias acima de 2,5Å, portanto, no composto (XIII), cuja distância entre os orbitais n era de 2,5Å, a interação no espaço seria pequena.

(XII)

(XIII)

Foi sugerido o esquema 5 para explicar a interação entre os orbitais n do nitrogênio. Este entrosamento levava a uma estabilização da combinação simétrica (S) e desestabilização da assimétrica (A).

ESQUEMA 5

Em 1969, Stothers e Gurutada,⁶⁵ usando a técnica da ressonância magnética nuclear do carbono 13, observaram blindagens dos carbonos carbonílicos de cetonas β,γ -insaturadas, quando comparadas com as análogas não substituídas. Assim, nas cetonas (XIV) e (XV), as blindagens eram de 1,3 e 1,0 ppm, enquanto que nas cetonas bicíclicas (VIII) e (XVI), as blindagens eram de 1,4 e 10,6 ppm, respectivamente. Os autores sugeriram interação no espaço entre os orbitais π_{CC} e π_{CO} para explicar estas blindagens. Além disso, os resultados mostraram que havia dependência conformacional nestas interações.

(VIII)

(XV)

(XIV)

(XVI)

No período de 1969-1970, Heilbronner e col.,^{17,19} estudando dienos bicíclicos pelo método da espectroscopia fotoeletrônica, relataram desdobramentos dos níveis de energia dos orbitais π no estado fundamental das moléculas (XVII) e (XVIII). Estes desdobramentos eram de 0,86 eV para o composto (XVII) e de 0,58 eV para (XVIII).

(XVII)

(XVIII)

Hoffmann e col.⁸⁰ sugeriram o esquema 6 para explicar estas separações de níveis de energia causadas pela interação no espaço entre os orbitais π , no estado fundamental.

ESQUEMA 6

Em 1971, Weiler e col.,^{34,35} com o emprego da espectroscopia fotoeletrônica em cetonas β,γ -insaturadas, observaram estabilizações do orbital π olefínico de 0,80, 0,65 e 1,13 eV para os compostos (XIV), (XVI) e (VIII), respectivamente, em relação aos análogos não substituídos. Como o efeito indutivo causava um abaixamento de energia no orbital π_{CC} no máximo de 0,25 eV, os autores propuseram que tais estabilizações seriam causadas, principalmente, por interações de orbitais. Nos compostos simétricos (XIV) e (XVI), foi sugerida apenas interação entre π_{CC} e π_{CO}^* , que estabilizava π_{CC} e desestabilizava π_{CO}^* . No composto assimétrico (VIII), além desta, foi pro-

posta interação entre os orbitais π_{CC} e η_0 , que causava uma estabilização extra em π_{CC} e desestabilizava η_0 . Esta interação seria a responsável pela intensificação da transição $n \rightarrow \pi^*$, neste último composto.

Em 1972, Turner e Sweigart¹⁴⁶ relataram a existência de interação no espaço entre os orbitais n dos heteroátomos nos compostos (XIX) e (XX). Os desdobramentos dos níveis de energia de 0,25 eV para (XIX) e de 0,41 eV para (XX), mostraram que o entrosamento no espaço era mais importante no ditiaderivado (XX).

(XIX)

(XX)

Neste mesmo ano, Bock e Wagner²³ notaram separações dos níveis de energia causadas por interações dos orbitais n do enxofre, em dissulfetos (XXI). Os autores verificaram que a interação no espaço, no composto (XXIa), dependia do ângulo entre os orbitais n do enxofre e era máxima para 0° , além do que a introdução de grupos metilênicos (XXIb,c) entre os átomos de enxofre, diminuía o entrosamento no espaço e favorecia interação através das ligações.

(XXI)

Contemporaneamente, Heilbronner e col.,^{27,71} estudando o isopropilidenonorborenadieno (XXII), observaram um des

dobramento de 1,08 eV entre os níveis de energia do orbital π do isopropilideno e da combinação assimétrica dos orbitais π do norbornadieno. Esta separação era causada pela interação através do espaço entre os referidos orbitais. Schweige col.⁸² relataram o mesmo tipo de interação no metilenonorbornadieno (XXIII).

(XXII)

(XXIII)

Heilbronner e col.^{27,71} sugeriram o esquema 7 para explicar tal interação.

ESQUEMA 7

A tentativa de se detectar este tipo de interação no isopropilidenonorborneno (XXIVa) não teve êxito, devido a uma distorção na molécula (XXIVb) que, segundo Heilbronner e col.,⁷¹ causaria uma diminuição da interação através do espaço. Estes pesquisadores sugeriram que a mesma distorção estaria presente na cetona β,γ -insaturada (XVI) e, portanto, a estabilização observada de π_{CC} nesta cetona, seria causada, principalmente, por efeito indutivo do grupo carbonila e não interação entre π_{CC} e π_{CO}^* , originalmente proposta por Weiler e col.^{34,35}

(a)

(b)

(XXIV)

(XXV)

(XXVI)

Heilbronner e col.^{58,59} relataram, posteriormente, interação de orbitais n do nitrogênio no espaço em diazabenzenos (XXV, XXVI). Os desdobramentos dos níveis de energia causados por este tipo de interação eram de 2.0 eV (XXV) e de 1,5 eV (XXVI). Heilbronner e col.^{58,59} sugeriram o esquema 8 para explicar estas separações. O mesmo tipo de interação foi observado pelo mesmo grupo de pesquisadores²⁶ em diazanaftalenos.

ESQUEMA 8

Em 1973, Hoffmann e col.¹⁰⁴ estudaram as interações existentes na aminocetona (XI) em função de três graus de liberdade:

- 1 - Torção descrita pelo ângulo ϕ (XXVIIa), que corresponde à rotação em torno da ligação C(1)-C(2) e é igual a zero quando a ligação C(2)-N eclipsa com C(1)-O.
- 2 - Rotação em torno da ligação C(2)-N, descrita pelo ângulo θ (XXVIIb), que é igual a zero quando o orbital n do nitrogênio eclipsa com a ligação C(1)-C(2).
- 3 - Ângulo da ligação C-C-N.

(XXVII)

Os cálculos mostraram uma interação no espaço entre os orbitais n do oxigênio e n do nitrogênio, que era máxi

ma para $\phi=0$ e $\theta=0$ (XXVIIIa). Um razoável entrosamento entre os mesmos orbitais foi observado, entretanto, para $\theta=180^\circ$ (XXVIIIb). Este fato foi atribuído a uma orientação mais favorável do que a de $\theta=0$ para a interação entre os orbitais, se bem que a pequena amplitude do orbital n do nitrogênio tornava a interação menor do que em (XXVIIIa).

Neste mesmo ano, Johnstone e col.⁴² detectaram interação dos orbitais π através do espaço, no 5-metilenonorborne no (XXIX). Assim, enquanto o orbital π do norborneno (XXX) possuía nível de energia de -8,97 eV e o 2-metilenonorbornano (XXXI) de -9,02 eV, o referido composto (XXIX) possuía os orbitais π em -8,93 eV e -9,31 eV. Houve, portanto, um desdobramento de 0,33 eV em relação às monoolefinas, causado pela interação dos orbitais π no espaço.

Ogata e col.,⁶⁶ em continuação ao trabalho de Hoffmann e col.,⁸¹ estudaram a diamina bicíclica (XXXII) e observaram um desdobramento de 0,71 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio, sugerindo que este desdobra-

mento seria causado pela interação no espaço entre os referidos orbitais.

(XXXII)

Rademacker e col.¹²⁶⁻¹²⁹ e Nelsen e col.^{113,114} verificaram separações entre os níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio em hidrazinas (XXXIII). Estes desdobramentos, causados pelas interações entre os referidos orbitais, eram dependentes do ângulo ϕ (XXXIIIb). Os autores chegaram a esta conclusão estudando hidrazinas de conformações conhecidas. O emprego deste método possibilitou a obtenção de estruturas de várias hidrazinas desconhecidas. Aos mesmos resultados chegaram Batich e Adam,¹¹ em peróxidos, e Bock e Wagner¹⁵⁵ e Guimon e col.,⁶⁴ em dissulfetos.

(a)

(b)

(XXXIII)

Em 1973, Rabalais e Katrib⁸⁵ relataram interação entre os orbitais n e π de alilamina (XXXIVa) e de alilmercaptana (XXXIVb). Como π possuía nível de energia menor do que n em ambos os compostos, o desdobramento causado por esta interação estabilizava π e desestabilizava n em relação aos

análogos não substituídos.

(XXXIV)

Bock e col.,²⁴ em 1974, observaram estabilização do orbital π olefínico e desestabilização do orbital n do enxofre no etileno mono, di e tetrasubstituído pelo grupo metiltio, em relação aos não substituídos, sugerindo o esquema 9 para explicar o observado.

ESQUEMA 9

Schweig e col.,^{110,138} ainda em 1974, relataram interação no espaço entre o orbital n do nitrogênio e a combinação assimétrica dos orbitais $\pi(4\pi_a)$ da parte diolefínica do composto (XXXVa). No derivado sulfurado análogo (XXXVb), entretanto, a interação entre n_S e $4\pi_a$ não foi detectada. Os autores atribuíram este fato à menor diferença de energia entre os referidos orbitais no composto nitrogenado (XXXVa) do que no sulfurado (XXXVb).¹¹⁰

$x = \text{NH}$ (a); $x = \text{S}$ (b); $x = \text{CO}$ (c)

(XXXV)

Ao estudarem o análogo carbonílico (XXXVc), Schweig e col.¹³⁴ notaram interação entre o orbital n do oxigênio carbonílico e a combinação assimétrica dos orbitais π da parte diolefínica, sugerindo o esquema 10 para explicar esta interação.

ESQUEMA 10

Klessinger e col.⁷⁴ estudaram um grande número de cetonas α,β - e β,γ -insaturadas e verificaram que os níveis de energia dos orbitais π_{CC} eram estabilizados de 1,0 e 0,75 eV, respectivamente. Os autores confirmaram aquela sugestão feita por Weiler e col.^{34,35} de que tais estabilizações seriam causadas por interações entre π_{CC} e π_{CO}^* .

Klessinger e Asmus⁷ relataram interações de orbitais no espaço entre as duplas exo e endocíclicas nos compostos (XXXVI) e (XXXVII), confirmando, portanto, os resultados obtidos por Johnstone e col.⁴² no composto (XXIX) (pag. 17).

(XXXVI)

(XXXVII)

Ramsay e col.,¹³⁰ em estudos no acilsilano (XXXVIIIa) e no acilgermânio (XXXVIIIb), pelo método de espectroscopia fotoeletrônica, notaram que os níveis de energia do orbital n do oxigênio eram desestabilizados de 1,1 eV (XXXVIIIa) e 1,2 eV (XXXVIIIb), quando comparados com o do composto carbonílico análogo não substituído. Este fato foi explicado como sendo devido a uma interação entre os orbitais n_O e σ_{C-X} , que estabilizava σ_{C-X} e desestabilizava n_O .

X = Si (a); X = Ge (b)

(XXXVIII)

(XXXIX)

Em 1975, Guimon e col.⁶³ observaram um desdobramento de 1,07 eV entre os orbitais n do enxofre no ditiaderivado (XXXIX), propondo uma interação através do espaço entre os referidos orbitais para explicar tal separação.

Finalmente, neste mesmo ano, Neijzen e col.¹¹² relataram uma interação no espaço entre os orbitais n do oxigênio

nio e π olefínico em éteres metilalílicos. Este tipo de interação causava uma pequena desestabilização em π_{CC} e uma pequena estabilização em n_O .

1.2.2. Interações de orbitais através das ligações

Em 1966, Cookson e col.³⁸ estudaram cetonas γ,δ -insaturadas e β -aminocetonas, nas quais havia dois orbitais "p" separados por três ligações σ (XLa), verificando que estas substâncias apresentavam uma banda de transferência de carga na região do ultravioleta. A transição responsável por esta banda foi denominada "sigma acoplada". A razão desta nomenclatura prendia-se ao fato de que a interação entre os dois orbitais "p", que tornava permissível tal transição, era através da ligação σ central (XLb).

(a)

(b)

(XL)

Em 1968, Hoffmann e col.⁸¹ efetuaram cálculos de orbitais no diazabicyclooctano (XIII), constatando um desdobramento dos níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio (n_N) de 1,57 eV. Neste composto (XIII), a distância entre os orbitais n_N era de 2,5 Å. Os cálculos mostraram que, nesta distância, a interação direta no espaço era desprezível. Baseados neste fato, Hoffmann e seu grupo sugeriram que a interação entre os referidos orbitais se efetuava através de uma ligação σ apropriada, de acordo com o esquema 3 (pag. 9). Verificou-se, neste caso, que a combinação simétrica (S) foi deses-

tabilizada e a combinação assimétrica (A), estabilizada.

No período de 1969-1970, Heilbronner e col.^{18,72} efetuaram medidas dos potenciais de ionização do diazabicyclooctano (XIII) pelo método da espectroscopia fotoeletrônica, observando um desdobramento de 2,13 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio. A análise detalhada do espectro fotoeletrônico desta diamina (XIII), mostrou que o seu nível de menor energia era o de uma combinação assimétrica (A) e o de maior energia, o de uma combinação simétrica (S) dos referidos orbitais. Estes resultados confirmavam aquelas previsões feitas por Hoffmann e col.⁸¹

Hudec,⁸³ em 1970, em continuação ao trabalho iniciado por Cookson e col.,³⁸ observou no ultravioleta que β -aminocetonas de conformações fixas possuíam a banda de absorção da transição sigma acoplada apenas quando as orientações de π_{CO} e n_N permitiam um entrosamento através da ligação σ central. Assim, na aminocetona (XLI), a banda estava presente (221 nm), ao passo que na aminocetona (XLII), estava ausente. Na aminocetona (XLI) a conformação transdiaxial favorecia o entrosamento através das ligações.

(XLI)

(XLII)

Hoffmann e Swenson,¹⁴⁷ ainda em 1970, em cálculos de orbitais de compostos α -dicarbonílicos (XLIII), constataram um desdobramento de 1,46 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do oxigênio. Este desdobramento foi interpretado como sendo devido à interação destes orbitais através da ligação σ central, de acordo com o esquema 3 (pag. 9).

(XLIII)

Em 1971, Heilbronner e col.⁴¹ efetuaram medidas dos potenciais de ionização dos compostos α -dicarbonílicos trans (XLIV), pelo método da espectroscopia fotoeletrônica, observando separações dos níveis de energia dos orbitais n do oxigênio, de 1,6 e 1,9 eV, para (XLIVa) e (XLIVb), respectivamente. Tais desdobramentos, segundo os autores, seriam causados pelas interações entre os referidos orbitais através da ligação σ central, confirmando as previsões de Hoffmann e Swenson.¹⁴⁷

R=H (a); R=CH₃ (b)

(XLIV)

Cerfontain e col.⁸⁶ notaram, posteriormente, que o espectro na região do ultravioleta da dicetona (XLIVb), apresentava duas bandas de absorção, a 425 e 282 nm, de mesma intensidade, atribuindo-as às transições eletrônicas das combinações simétrica (S) e assimétrica (A) do orbital n_0 para $\pi_{C=O}^*$.

Em 1972, Turner e Sweigart¹⁴⁶ relataram a existência de interações através das ligações entre os orbitais n dos átomos de oxigênio e enxofre, nos compostos cíclicos (XLV) e (XLVI). Os desdobramentos dos níveis de energia de 1,22 eV para (XLV), e de 0,45 eV para (XLVI), mostraram que o entrosamento através das ligações era mais importante no dioxaderivado (XLV). O mesmo tipo de interação foi sugerido, contemporaneamente, por Bock e Wagner,²³ para os dissulfetos (XLVII) e (XLVIII).

(XLV)

(XLVI)

(XLVII)

(XLVIII)

Guimon e col.,⁶³ em estudos mais detalhados do mercaptal (XLVII), verificaram, posteriormente, que o desdobramento observado de 0,25 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do enxofre, em (XLVII), era causado pela interação entre os referidos orbitais, através da ligação σ do grupo metileno central, confirmando, portanto, as sugestões de Bock e Wagner.²³

Heilbronner e col.^{58,59} observaram uma separação de 1,72 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio no diazabenzeno (XLIX). Os autores propuseram como causa deste desdobramento, a interação entre os referidos orbitais, através da ligação σ central, de acordo com o esquema 11 e semelhante ao esquema 3 (pag. 9).

(XLIX)

(L)

ESQUEMA 11

Ao estudarem o diazanafthaleno análogo (L), Heilbronner e col.²⁶ verificaram um desdobramento de 1,5 eV entre os níveis de energia dos orbitais n do nitrogênio, causado pelo mesmo tipo de interação.

No período de 1972-1973, Heilbronner e col.^{61,70} relataram separações de 0,18 eV e 0,35 eV entre os níveis de energia dos orbitais π , nos dienos bicíclicos (LI) e (LII), respectivamente, utilizando o método da espectroscopia fotoeletrônica. Os cálculos e as análises dos espectros destes compostos (LI, LII), mostraram que a combinação assimétrica (A) era mais estabilizada do que a simétrica (S). Estes fatos evidenciaram que nestes dienos (LI, LII), as interações entre os orbitais π através das ligações, eram mais importantes do que através do espaço. Convém ressaltar que estes resultados confirmavam sugestões feitas por Heilbronner,⁷⁰ de que o aumento de "n" (LIII) tornava o anel hexadiênico mais planar, o que diminuía a interação no espaço e favorecia a interação através das ligações.

(LI)

(LII)

(LIII)

Em 1973, Hoffmann e col.¹⁰⁴ estudaram as interações existentes na aminocetona (XI) em função do ângulo ϕ (XXVIIa, pag. 16) e do ângulo θ (XXVIIb, pag. 16). Os cálculos mostraram que havia uma interação entre os orbitais n do nitrogênio e n do oxigênio através da ligação σ central, sendo ainda que o entrosamento era independente do ângulo ϕ , variando, entretanto, com o ângulo θ , que era máximo para $\theta = 180^\circ$ e mínimo para $\theta = 90^\circ$.

Neste mesmo ano (1973), Heilbronner e col.⁶⁰ efetuaram um estudo empregando a espectroscopia fotoeletrônica, com a finalidade de obter alguma informação acerca das possíveis interações entre os orbitais π nos dienos (LIV) e (LV), observando separações dos níveis de energia dos referidos orbitais de 0,97 eV para (LIV) e de 0,36 eV para (LV). Em ambos os casos predominava a interação através das ligações. O menor desdobramento verificado no dieno (LV), devia-se ao fato de, também neste, haver interação no espaço.

(LIV)

(LV)

Com o objetivo de obter maiores esclarecimentos acerca da transição sigma acoplada, no período de 1973 - 1974, Verhoeven e col.^{47,157} verificaram que os espectros da aminoolefina (LVIIa) e da aminocetona (LVIIb) de conformações fixas, apresentavam bandas de absorção em 220 nm e 243 nm, respectivamente, inexistentes nos análogos não substituídos. Estas bandas foram atribuídas às transições sigma acopladas. Além disso, utilizando o método da ressonância magnética nuclear do carbono 13, observaram que os carbonos carbonílico e olefínico apresentavam blindagens em relação aos não substituídos. Estes resultados eram indicativos de um aumento da densidade eletrônica da dupla. Com base nestes fatos, Verhoeven e col.¹⁵⁷ propuseram que a transição sigma acoplada possuía natureza de transferência de carga e que esta transição envolvia a passagem de um elétron do orbital n do nitrogênio para o orbital π_{CX} vazio.

X = CH₂ (a); X = O (b)

(LVI)

(LVII)

Finalmente, em 1974, Sasaki e col.¹³³ relataram interação através da ligação σ central entre os orbitais π carbonílico e n do nitrogênio, na aminocetona (LVII). Este tipo de interação causava uma estabilização de 0,18 eV no nível de energia do orbital n do nitrogênio.

1.2.3. Hiperconjugação

Em 1966, Allinger e col.² calcularam os orbitais da ciclohexanona substituída em α por halogênio (LVIII) com a finalidade de explicar a menor energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ da conformação axial (LVIIIa), quando comparada com a da equatorial (LVIIIb). Os resultados obtidos indicaram que havia, na conformação axial, uma interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-X}^* . Como este tipo de interação estabilizava $\pi_{C=O}^*$ (esquema 12), era, portanto, responsável pela diminuição da energia da transição $n \rightarrow \pi^*$.

(LVIII)

ESQUEMA 12

Em 1972, Schweig e Weidner,^{158,159} estudando etileno e derivados e utilizando-se do método da espectroscopia fo

gia do orbital π do propeno ($E = -9,9$ eV), quando comparado com o do etileno ($E = -10,5$ eV). Os autores atribuíram esta desestabilização à interação hiperconjugativa entre os orbitais π e σ metílico, que desestabilizava o primeiro. Além disso, notaram que os orbitais π de derivados vinílico (LIX) e alílico (LXb) do silício, também eram desestabilizados em relação aos do etileno. O orbital π de (LXb) ($E = -9,0$ eV), entretanto, era mais desestabilizado do que o de (LIX) ($E = -9,8$ eV). Schweig e Weidner propuseram a existência de interações hiperconjugativas entre π e σ em ambos os compostos (LIX, LXb), que desestabilizavam o nível de energia do orbital π . No derivado vinílico, além desta interação, havia também um forte entrosamento entre os orbitais π e d_{Si} que estabilizava π (esquema 13) diminuindo, portanto, o efeito da interação hiperconjugativa.

ESQUEMA 13

Paralelamente, Bock e col.¹⁰⁸ relataram interação hiperconjugativa entre os orbitais π e σ_{C-Si} no alilsilano (LXa), semelhante àquela descrita por Schweig e Weidner^{158,159} no aliltrimetilsilano (LXb). Bock e col.¹⁰⁸ sugeriram que a configuração (LXI) seria a responsável pela interação.

Neste mesmo ano (1972), Schweig e Schafer,^{135,136} em estudos de conformações, através da espectroscopia fotoeletrônica, observaram que no sulfeto alilmetílico (LXIIf) e na alilmercaptana (LXIIfa), havia interações hiperconjugativas entre os orbitais π e σ_{C-S} , que seriam responsáveis pelas conformações gauche em ambos os compostos (LXIIfa,b).

(LXII)

Em 1973, utilizando-se do mesmo método, Schweig e Schmidt¹³⁷ relataram a existência de interação hiperconjugativa entre os orbitais π e σ_{C-X} em haletos de alila (LXIII). Os autores propuseram que, também nestes compostos (LXIII), este tipo de interação era importante na determinação da conformação, nos quais a gauche era a mais estável.

(LXIII)

Schweig e col.,¹³⁹ paralelamente, notaram um grande desdobramento entre os níveis de energia dos orbitais π e σ_{C-Hg} no cloreto de alilmercúrio (LXIV), quando comparado com os análogos

logos não substituídos, atribuindo este desdobramento à interação hiperconjugativa entre os referidos orbitais (esquema 14).

ESQUEMA 14

Neste mesmo ano (1973), Schweig e col.¹⁴¹ estudaram alilgermânio (LXVa) e alilestanho (LXVb) pelo método da espectroscopia fotoeletrônica e, analisando os espectros destes compostos (LXVa,b), concluíram que as conformações mais estáveis dos mesmos (LXVI) eram determinadas por hiperconjugação.

O mesmo tipo de interação foi proposto, posteriormente, por Schweig e col.¹⁴⁰ para derivados alílico (LXVII) e vinílico (LXVIII) do fósforo. A interação entre os orbitais π e $\sigma_{\text{C-P}}$ seria, também neste caso, responsável pela conformação gauche destes compostos.

Em 1973, Hoffmann e col.¹⁰⁴ efetuaram cálculos de orbitais em aminocetonas (XI), que indicaram a existência de in-

teração hiperconjugativa entre os orbitais π^* e σ_{C-N}^* , que independia do ângulo θ (XXVIIb, pag. 16), mas variava com ϕ (XXVIIa, pag. 16), sendo o entrosamento máximo para $\phi = 90^\circ$.

Em 1974, Bock e col.⁵⁰ examinaram os níveis de energia dos orbitais σ e π no estado fundamental do acetileno (LXIXa) e seus derivados (LXIXb-e), obtidos de seus espectros fotoeletrônicos. Em todos os derivados, observaram-se desestabilizações dos orbitais π quando comparados com os do acetileno. Os referidos autores sugeriram que estas desestabilizações seriam causadas por interações hiperconjugativas entre os orbitais σ e π (esquema 15).

$R=R'=H$ (a); $R=H, R'=CH_3$ (b); $R=H, R'=SiH_3$ (c); $R=R'=CH_3$ (d); $R=R'=SiH_3$ (e)

(LXIX)

ESQUEMA 15

Este mesmo tipo de interação foi observado, paralelamente, na acetonitrila, por Bock e Stafast.¹⁴⁴

Finalmente, em 1975, Nesmeyanov e col.¹¹⁵ relataram

a existência de interação hiperconjugativa entre os orbitais π_{CO} e σ_{C-Hg} no composto (LXX), usando o método da ressonância magnética nuclear do carbono 13. Entretanto, tal tipo de interação não foi detectado no composto (LXXI) sendo o fato atribuído à conformação fixa, desfavorável ao entrosamento hiperconjugativo.

(LXX)

(LXXI)

1.3. INTERAÇÕES ENTRE ENXOFRE E CARBONILA

Em 1949, Fehnel e Carmack⁵⁴ observaram que cetonas contendo um grupo alquiltio ligado ao carbono α , apresentavam espectros no ultravioleta diferentes de compostos análogos não substituídos. Assim, enquanto os sulfetos absorviam em 210 nm ($\log \epsilon \sim 3,00 - 3,25$) e cetonas na região de 275 - 295 nm ($\log \epsilon = 1,7$), estes α -cetossulfetos absorviam nas regiões de 295 - 300 nm ($\log \epsilon = 2,50$) e 240 - 245 nm ($\log \epsilon = 2,60$). Para a explicação dos espectros anômalos destes α -cetossulfetos, foram sugeridas as existências de interações entre carbonila, enxofre e hidrogênio em α , propondo-se as estruturas (LXXIIa-d) como responsáveis por estes espectros característicos.

(a)

(b)

(c)

(d)

(LXXII)

No período de 1959-1960, Leonard e col.^{91,95} estudaram compostos cíclicos contendo enxofre e carbonila, com a finalidade de obter informações sobre uma possível interação transanular entre estes dois grupos. Os autores verificaram que a tiacetona (LXXIII) apresentava, no espectro de infravermelho, além da banda normal da carbonila (1703 cm^{-1}), uma inflexão em frequência menor (1684 cm^{-1}). Esta evidência experimental, apoiada pela medida do momento dipolar, levou os autores a sugerirem que esta cetona (LXXIII) existe como uma mistura de duas conformações: de não interação e de interação (LXXIIIa, b).

(a)

(b)

(LXXIII)

Leonard e col.⁹⁵ também observaram que o espectro no ultravioleta desta tiacetona (LXXIII) apresentava uma banda de absorção em 237 nm, ausente nos análogos não substituídos. O estudo da influência de solvente nesta banda, mostrou um deslocamento para o visível ao se passar de solventes não polares para polares. Baseando-se neste fato e levando-se em consideração a alta intensidade desta absorção ($\log \epsilon = 3,5$), Leonard e col. concluíram ser o estado excitado mais polarizado que o fundamental.

Em 1962, Bergson e Delin¹⁵ efetuaram um estudo das interações nos estados fundamental e excitado da etiltioacetona (LXXIV). A diminuição da frequência de estiramento da carbonila neste composto (LXXIV) em comparação com o não substi

tuído correspondente, foi por eles atribuída, na base do estudo da influência de solventes, a uma diminuição da constante de força da carbonila. Um estudo semelhante em relação à transição $n \rightarrow \pi^*$, em aproximadamente 300 nm, levou-os a sugerirem que o estado fundamental desta molécula (LXXIV) era mais polar do que o estado excitado. Esta conclusão era contrária à de Leonard e col.⁹⁵ com respeito à tiacetona (LXXIII), na qual o estado excitado mostrou-se mais polar do que o fundamental.

(LXXIV)

Paquette e Wise,¹²⁴ em 1967, sugeriram que a tiacetona (LXXIII) estudada por Leonard e col.,^{91,95} devido à sua mobilidade conformacional, não permitia estabelecer uma relação entre a interação enxofre-carbonila e a distância interatômica entre os dois centros envolvidos e, dessa forma, obter uma compreensão melhor de tal interação eletrônica.

Com o objetivo de obter maiores informações das exigências estruturais para tais interações transanulares S-C_{co}, Paquette e Wise¹²⁴ sintetizaram duas tetrahydro-1,4-tiapiro-*nas* (LXXVa,b), de tal maneira que a tiacetona de seis membros possuía conformação barco rígida. Se bem que os momentos dipolares observados para estes compostos mostraram-se mais elevados do que os de moléculas semelhantes, as medidas no infravermelho não eram conclusivas quanto à existência de interação transanular no estado fundamental. A análise do espectro no ultravioleta destas cetonas (LXXVa,b) mostrou, entretanto, a existência de banda de transferência de carga em aproximadamente 240 nm. Com base no estudo do deslocamento do máximo de

absorção desta banda com a polaridade do solvente, os autores atribuíram esta banda de absorção a uma transferência de carga do enxofre divalente para o grupo carbonila. Posteriormente, Paquette e col.¹²³ mostraram que a interação era mais efetiva em (LXXVb) do que em (LXXVa), devido à menor distância entre os centros envolvidos no primeiro composto, propondo a estrutura (LXXVI) para explicar tal tipo de interação.

$n=1$ (a); $n=2$ (b)

(LXXV)

(LXXVI)

Herzschuh e Borsdorf,⁷⁵ em 1969, efetuaram um estudo polarográfico em 3,4 e 5-tiaciclanonas (LXXVII-LXXXI, LXXIII) e observaram que suas reduções eram consideravelmente mais fáceis do que as de cetonas análogas não substituídas. Além disso, notaram que as 3-tiaciclanonas (LXXVII-LXXIX) eram reduzidas mais facilmente do que as 4-tiaciclanonas (LXXX, LXXXI) e estas mais facilmente do que a 5-tiaciclanona (LXXIII). A comparação de seus potenciais de meia-onda com os respectivos espectros no ultravioleta, levou os autores a sugerirem que a facilidade da redução polarográfica destas tiaciclanonas (LXXVII-LXXXI, LXXIII) devia-se à interação entre enxofre e carbonila.

$x=1, y=2$ (LXXVII); $x=1, y=3$ (LXXVIII); $x=1, y=4$ (LXXIX);

$x=2, y=2$ (LXXX); $x=2, y=3$ (LXXXI); $x=3, y=3$ (LXXIII)

Herzschuh e col.⁷⁶ observaram, posteriormente, que a 4-oxaciclohexanona (LXXXII) também era reduzida mais facilmente do que a análoga não substituída, atribuindo este fato à interação entre oxigênio e carbonila.

No período de 1970-1971, Wladislaw e col.^{165,168} relataram que cetonas substituídas em α por um grupo alquiltio, apresentavam diminuições de basicidade quando comparadas com as análogas não substituídas. Estas diminuições de basicidade eram ainda acompanhadas por diminuições das frequências de estiramento da carbonila. Para explicar estes fatos experimentais, os autores propuseram a existência de transferência de carga do grupo carbonila para um orbital vazio do enxofre. Não foi eliminada, entretanto, a possibilidade de estarem operando efeitos não eletrônicos, tais como impedimento estérico do grupo alquiltio e perturbações mecânicas originárias da substituição do hidrogênio em α por um átomo de enxofre. O impedimento estérico dificultaria a formação da ponte de hidrogênio, causando, conseqüentemente, a diminuição da basicidade. As perturbações mecânicas causariam a diminuição da frequência de estiramento da carbonila.

Wladislaw e col.^{51,164} observaram, posteriormente, diminuições de basicidade acompanhadas das diminuições das frequências de estiramento do grupo ciano, em nitrilas substituídas em α pelo grupo alquiltio, nas quais o impedimento estérico estava ausente. Com base nestes resultados, os autores

propuseram que os efeitos eletrônicos seriam os responsáveis por estas diminuições da basicidade.

Convém ressaltar que a mesma diminuição de basicidade, seguida por diminuição da frequência de estiramento da carbonila, foi observada pelos mesmo autores em (α -alquiltio)-ésteres,¹⁶⁵ -tioésteres^{165,167} e -amidas.¹⁶⁵

Wladislaw e col.^{161,166,167,168} analisaram também os espectros no ultravioleta dos mesmos compostos e verificaram que eram diferentes dos análogos não substituídos, sugerindo interação entre enxofre e carbonila no estado excitado.

CAPÍTULO 2

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS^{29,30,162,163}

O presente capítulo compõe-se de três partes. Na primeira e na segunda, apresentam-se e discutem-se os resultados das medidas relativas de basicidade pelo método de ressonância magnética nuclear de ciclopentanona (LXXXIII), 3-tiaciclopentanona (LXXVII), ciclohexanona (LXXXIV), 3-tiaciclohexanona (LXXVIII), cicloheptanona (LXXXV), 3-tiacicloheptanona (LXXIX), 4-tiaciclohexanona (LXXX), 4-tiacicloheptanona (LXXXI), ciclooctanona (LXXXVI), 5-tiaciclooctanona (LXXIII), 2-pentanona (LXXXVII), 2-heptanona (LXXXVIII), 2-octanona (LXXXIX), 2-undecanona (XC), metiltioacetona (XCI), etiltioacetona (LXXIV), 4-etiltio-2-butanona (XCII), 5-etiltio-2-pentanona (XCIII), 6-etiltio-2-hexanona (XCIV), tetrahidrotiofeno (XCV), 3-oxacicllopentanona (XCVI), metoxiacetona (XCVII) e 3-ciclohexenona (XV). Na terceira parte, relatam-se as sínteses de alguns destes compostos por nós efetuadas.

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

Conforme exposto no capítulo anterior, Wladislaw e col.^{165,168} observaram que as α -alquiltiocetonas alifáticas acíclicas possuíam uma diminuição da habilidade para a formação de pontes de hidrogênio, quando comparadas com as cetonas análogas não substituídas. Era de interesse verificar se a mesma diminuição ocorria em tiaciclanonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono α , já que a inspeção de modelos moleculares mostrava que nestes compostos, devido à rotação restrita, ficava eliminada a possibilidade de impedimento estérico. Convém frisar que Herzs Schuh e Borsdorf⁷⁵ já haviam sugerido interação entre enxofre e carbonila nestas tiaciclanonas, na base de absorção anormal no ultravioleta e ao verificarem que suas reduções polarográficas eram bem mais fáceis do que as de cetonas análogas não substituídas.

As medidas comparativas de basicidade pelo método de

ressonância magnética nuclear^{46,125} até então realizadas em nossos laboratórios,^{132,165,168} foram efetuadas com a utilização do sistema binário doador-aceptor de próton. Achou-se de interesse passar-se para o estudo em sistema ternário doador-aceptor de próton-solvente inerte. Este sistema apresentava diversas vantagens em relação ao anterior, pois, além de diminuir a autoassociação do doador de próton e possibilitar uma melhor comparação com as medidas pelo método no infravermelho, desenvolvido paralelamente em nossos laboratórios, fornecia dados para o cálculo da constante de equilíbrio do complexo doador-aceptor de próton.

O problema inicial a ser solucionado foi a escolha de um doador de próton apropriado. Estudos anteriores deste laboratório^{132,165,168} utilizaram o fenilacetileno e o fenol como doadores de prótons. O fenilacetileno seria o indicado, não só pela sua pouca tendência à autoassociação, como também pela linearidade de sua molécula e pela facilidade de manipulação. Rittner^{132b} verificara, entretanto, que usando-se tal ácido, as diferenças de basicidades não eram significativas na presença de solvente. Em vista disso, foram escolhidos dois doadores de prótons poderosos: o fenol^{44,62} e o p-clorofenol, empregando-se como solvente o tetracloreto de carbono.

Foram primeiramente efetuadas as medidas dos deslocamentos químicos dos prótons hidroxílicos do fenol (exp. nº 1, pag. 93) e do p-clorofenol (exp. nº 2, pag. 95), a diferentes concentrações, em tetracloreto de carbono, com a finalidade de se determinar os valores de seus deslocamentos à diluição infinita ($\Delta\nu_0$).

A seguir passou-se às medidas em sistemas ternários doador-aceptor de próton-tetracloreto de carbono. Os acepto-

res de prótons inicialmente estudados foram as cetonas cíclicas não substituídas (LXXXIII-LXXXV) e as tiaciclanonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono α (LXXVII-LXXIX). Em todas as medidas, a concentração molar do doador de próton foi mantida constante e tão baixa quanto possível, para prevenir autoassociações, dentro do limite de detectabilidade do aparelho de ressonância magnética nuclear. As concentrações dos aceptores de prótons eram variáveis dentro de tal faixa, que um excesso destes era sempre presente com a finalidade de se garantir a associação 1:1.

Os valores de deslocamentos do sinal do próton devidos à associação ($\Delta\nu'_0$) obtidos experimentalmente (exps. nº 3-8, pags. 96-106) e correlacionados com os valores correspondentes de quocientes molares n_{OH}/n_{CO} , pelo emprego de fenol e p-clorofenol, acham-se nas figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 1 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: fenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

Figura 2 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: p-clorofenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

Observa-se nas figuras 1 e 2 que, para cada sistema doador-aceptor, os valores de $\Delta\nu'$ aumentam à medida que aumenta a concentração de cetona (com a diminuição de n_{OH}/n_{CO}). Esta dependência entre valores de $\Delta\nu'$ e concentração de cetona é indicativa da existência de um equilíbrio em solução (equilíbrio 1) que com aumento da concentração de cetona é deslocado para a direita.

Assim, os valores limites de deslocamentos são obviamente alcançados em concentrações mais altas à medida que se aproxima da solução de doador de próton em cetona líquida.

Com os pontos em que as relações entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} pareciam ser lineares, foram calculadas as retas que melhor se ajustaram aos conjuntos de pontos apresentados. As

extrapolações das retas obtidas para $n_{OH}/n_{CO} = 0$ forneceram os valores de $\Delta\nu$ agrupados na tabela 1.

TABELA 1

Valores de $\Delta\nu$ para fenol e p-clorofenol
associados com 3-tiaciclanonas e cetonas
não substituídas correspondentes, em CCl_4

Nº	COMPOSTO	$\Delta\nu$ (Hz)	
		fenol	p-clorofenol
LXXXIII		171	190
LXXVII		107	126
LXXXIV		179	199
LXXVIII		142	167
LXXXV		185	203
LXXIX		141	166

A inspeção dos resultados da tabela 1 sugere que as tiaciclanonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono α , são menos básicas do que as análogas não substituídas. Pode-se observar na figura 3 que há concordância entre os resultados obtidos usando-se como doadores de prótons o fenol e o p-clorofenol.

Figura 3 - $\Delta\nu$ do p-clorofenol vs. $\Delta\nu$ do fenol; sistema: doador-aceptor de próton, em CCl_4 ($r=0,995$).

Considerou-se de interesse passar-se ao cálculo da constante de associação do sistema doador-aceptor de próton em tetracloreto de carbono, por dois métodos descritos na literatura,^{33,106} já que os valores de k_{ass} também são usados para se estimar basicidade.¹⁰⁵ Utilizando-se o primeiro método, desenvolvido por Mathur e col.,¹⁰⁶ correlacionaram-se os valores de $1/\Delta\nu'$ com os de $1/[\text{CO}]$. Foram calculadas as retas que melhor se ajustaram aos conjuntos de pontos detectados e os valores de k_{ass} , obtidos pelas relações entre seus coeficientes lineares e angulares (v. pag. 93), acham-se na tabela 2. Empregando-se o segundo método, desenvolvido por Carper e col.,³³ foram correlacionados os valores de $\Delta\nu'/[\text{CO}]$ com os

de $\Delta\nu'$. Calcularam-se as retas que se ajustaram aos conjuntos de pontos apresentados e os valores de k_{ass} , extraídos diretamente de seus coeficientes angulares (v.pag. 93), encontram-se na tabela 2.

TABELA 2

Valores de k_{ass} para fenol e p-clorofenol associados com 3-tiaciclanonas e cetonas não substituídas correspondentes, em CCl_4

Nº	Composto	$k_{ass}(M^{-1})$			
		Método de Mathur		Método de Carper	
		fenol	p-clorofenol	fenol	p-clorofenol
LXXXIII		8,6	14,4	8,7	14,3
LXXVII		3,2	4,6	3,1	5,0
LXXXIV		10,6	17,3	10,6	17,3
LXXVIII		4,6	7,3	4,7	7,3
LXXXV		10,7	17,4	11,1	17,7
LXXIX		5,5	-	5,6	-

Deixou-se de calcular a constante de associação do sistema p-clorofenol-3-tiacicloheptanona devido aos poucos pontos disponíveis.

Pode-se observar na figura 4 que há concordância entre os valores de k_{ass} usando-se fenol e p-clorofenol como doadores de prótons.

Figura 4 - k_{ass} de p-clorofenol-ciclanonas vs. k_{ass} de fenol-ciclanonas (método de Mathur); solvente: CCl_4 ($r=0,999$).

Os valores de k_{ass} (tabela 2) confirmam os de Δv (tabela 1), indicando que as ciclanonas tiasubstituídas são menos básicas do que as não substituídas.

Os estudos de espectros no ultravioleta⁵⁴ e de reduções polarográficas⁷⁵ sugeriram a possibilidade de tiaciclanonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono β , apresentarem também interações entre enxofre e carbonila. Em vista disso, julgou-se interessante efetuarem-se as medidas de basicidade de tais cetonas. Escolheram-se para este fim dois compostos: 4-tiaciclohexanona (LXXX) (exp. nº 9, pag.108) e 4-tiacicloheptanona (LXXXI) (exp. nº 10, pag.109) já que estes poderiam ser comparados com as cetonas não substituídas já estu-

dadas: ciclohexanona (LXXXIV) e cicloheptanona (LXXXV). As correlações entre $\Delta\nu_{\text{OH}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ pelo emprego de fenol e p-clorofenol podem ser apreciadas nas figuras 5 e 6. Os valores de $\Delta\nu$, obtidos pelas extrapolações das retas calculadas para $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}} = 0$, acham-se na tabela 3.

Figura 5 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: fenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

Figura 6 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: p-clorofenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

TABELA 3

Valores de $\Delta\nu$ para fenol e p-clorofenol associados com 4-tiaciclanonas e cetonas não substituídas correspondentes, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu$ (Hz)	
		fenol	p-clorofenol
LXXXIV		179	199
LXXX		143	172
LXXXV		185	203
LXXXI		153	179

Procedeu-se também neste caso ao cálculo das constantes de associação do sistema doador-aceptor de próton, em tetracloreto de carbono, pelos métodos de Mathur e col.¹⁰⁶ e de Carper e col.³³ Os valores obtidos de k_{ass} encontram-se na tabela 4.

TABELA 4

Valores de k_{ass} para fenol e p-clorofenol associados com 4-tia ciclanonas e cetonas não substituídas correspondentes, em CCl_4

Nº	Composto	$k_{ass} (M^{-1})$			
		Método de Mathur		Método de Carper	
		fenol	p-clorofenol	fenol	p-clorofenol
LXXXIV		10,6	17,3	10,6	17,3
LXXX		5,6	8,5	5,7	8,4
LXXXV		10,7	17,4	11,1	17,7
LXXXI		5,2	8,8	5,3	8,3

Os resultados de $\Delta\nu$ (tabela 3) e de k_{ass} (tabela 4) demonstram que as tiaciclanonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono β (LXXX, LXXXI) possuem as basicidades do grupo carbonila diminuídas quando comparadas com as de cetonas correspondentes não substituídas (LXXXIV, LXXXV). Surpreendentemente, estas diminuições de basicidade são quase da mesma ordem daquelas observadas em tiaciclanonas contendo o enxofre ligado ao carbono α (tabelas 1 e 2).

Em vista disso, nos pareceu importante verificar se ainda haveria alguma alteração da basicidade do grupo carbonila numa tiaciclanona em que o átomo de enxofre e o grupo carbonila fossem separados por três grupos metilênicos. A 5-tiaciclooctanona (LXXIII) seria um composto mais apropriado

para este estudo, pois, conforme já mencionado no capítulo anterior (pag. 35), Leonard e col.^{91,95} sugeriram nesta tiaciclano (LXXIII) uma interação do tipo transanular, com transferência de carga do enxofre para o grupo carbonila. Tal interação deveria causar um aumento de sua basicidade em relação à análoga não substituída, o que seria contrário aos resultados verificados em tiaciclanoas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono α ou ao β , por nós estudadas. Se realmente fossem confirmadas tais expectativas, não somente seria dada mais uma evidência para tal transferência de carga, como também teríamos uma indicação da ocorrência de uma interação diferente nas tiaciclanoas (LXXVII-LXXXI) por nós estudadas.

Passou-se então, ao estudo das basicidades comparativas da ciclooctano (LXXXVI) (exp. nº 11, pag.111) e da 5-tiaciclooctano (LXXIII) (exp. nº 12, pag.112). As curvas de $\Delta\nu$ em função de n_{OH}/n_{CO} usando-se fenol e p-clorofenol, acham-se nas figuras 7 e 8 e os valores de $\Delta\nu$, na tabela 5.

Figura 7 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: fenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

Figura 8 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: p-clorofenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

TABELA 5

Valores de $\Delta\nu$ para fenol e p-clorofenol associados com ciclooctanona e 5-tiaciclooctanona, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu$ (Hz)	
		fenol	p-clorofenol
LXXXVI		198	215
LXXIII		207	231

Os resultados realmente indicam um aumento de $\Delta\nu$ da 5-tiaciclooctanona (LXXIII) em relação ao da ciclooctanona (LXXXVI).

Para se poder avaliar as grandezas das diminuições de basicidade nos sistemas cíclicos e compará-las com as dos acíclicos, tornou-se necessário repetir as medidas em α -alquiltiocetonas^{165,168} nas condições experimentais por nós empregadas e efetuar as medidas com cetonas contendo o grupo alquiltio em posições mais afastadas do grupo carbonila. Procedeu-se então às medidas de basicidades comparativas de 2-pentanona (LXXXVII) (exp. nº 13, pag.113), 2-heptanona (LXXXVIII) (exp. nº 14, pag.114), 2-octanona (LXXXIX) (exp. nº 15, pag.116), 2-undecanona (XC) (exp. nº 16, pag.117), metiltioacetona (XCI) (exp. nº 17, pag.119), etiltioacetona (LXXIV) (exp. nº 18, pag.120), 4-etiltio-2-butanona (XCII) (exp. nº 19, pag.122), 5-etiltio-2-pentanona (XCIII) (exp. nº 20, pag.123) e 6-etiltio-2-hexanona (XCIV) (exp. nº 21, pag.125). Pode-se observar as curvas de $\Delta\nu'$ em função de n_{OH}/n_{CO} nas figuras 9 e 10.

Figura 9 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: fenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

Figura 10 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: p-clorofenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

As extrapolações para $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}} = 0$ das retas calculadas, forneceram os valores de $\Delta\nu$ agrupados na tabela 6. A figura 11 indica que existe uma boa correlação entre os valores de $\Delta\nu$, pelo emprego de fenol e p-clorofenol.

TABELA 6

Valores de $\Delta\nu$ para fenol e p-clorofenol
associados com alquiltio-cetonas e
cetonas não substituídas, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu(\text{Hz})$	
		fenol	p-clorofenol
LXXXVII		171	188
LXXXVIII		173	192
LXXXIX		175	194
XC		176	197
XCI		141	162
LXXIV		139	161
XCII		151	170
XCIII		163	181
XCIV		164	184

Figura 11 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio à diluição infinita do p-clorofenol vs. deslocamentos da ponte de hidrogênio à diluição infinita do fenol; sistema: doador-aceptor de próton, em CCl_4 ($r = 0.993$).

As constantes de associação (K_{ass}) dos sistemas fenol- e p-clorofenol-cetonas alifáticas acíclicas, em tetracloreto de carbono, obtidas pelos métodos de Mathur e col.¹⁰⁶ e de Carper e col.,³³ acham-se na tabela 7 e a correlação entre os valores de k_{ass} na figura 12.

TABELA 7

Valores de k_{ass} para fenol e p-clorofenol associados com alquiltio-cetonas e cetonas não substituídas, em CCl_4

Nº	Composto	$k_{ass}(M^{-1})$			
		Método de Mathur		Método de Carper	
		fenol	p-clorofenol	fenol	p-clorofenol
LXXXVII		7,4	11,2	7,3	11,1
LXXXVIII		7,4	11,4	7,4	11,4
LXXXIX		7,3	11,6	7,3	11,7
XC		7,4	11,4	7,3	11,4
XCI		5,3	7,3	5,3	7,4
LXXIV		5,7	8,3	5,9	8,1
XCII		5,8	8,8	5,7	8,8
XCIII		6,5	9,5	6,5	9,4
XCIV		7,1	10,8	7,1	10,9

Figura 12 - k_{ass} de p-clorofenol-cetonas alifáticas vs. k_{ass} de fenol-cetonas alifáticas (método de Mathur); solvente: CCl_4 ($r = 0,990$).

A inspeção dos resultados das tabelas 6 e 7 sugere que as cetonas alifáticas acíclicas contendo os grupos alquiltio ligados aos carbonos α , β e γ são menos básicas do que as análogas não substituídas.

A comparação entre os valores de $\Delta\nu$ e de k_{ass} dos sistemas doador de próton-ciclanonas (tabelas 1-4) com os das cetonas acíclicas (tabelas 6 e 7) indica que as tiaciclanonas contendo os átomos de enxofre ligados aos carbonos α e β demonstram maior diminuição de basicidade em relação às não subs

tituídas do que as alifáticas acíclicas.

Outro ponto importante a destacar é que enquanto a 5-tiaciclooctanona (LXXIII) que contém o átomo de enxofre ligado ao carbono γ possui o valor de $\Delta\nu$ maior do que o da ciclooctanona (LXXXVI)(tabela 5), a análoga acíclica (XCIII) apresenta diminuição do valor de $\Delta\nu$ em relação à não substituída (LXXXIX)(tabela 6).

2.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE MEDIDAS DE BASICIDADE

Os resultados obtidos pelo emprego de dois doadores de prótons (fenol e p-clorofenol), indicaram que as cetonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono α ou β , possuem menor habilidade para a formação de ponte de hidrogênio do que as correspondentes não substituídas, tanto na série cíclica (tabelas 1, pag. 45, 2, pag. 47, 3, pag.50 e 4, pag.51), como na série acíclica (tabelas 6, pag.56 e 7, pag. 58). Assim, os nossos resultados confirmam os anteriormente obtidos por Wladislaw e col.,^{165,168} em α -alquiltiocetonas, em sistemas binários (fenol-cetona).

Os resultados experimentais não eliminavam, entretanto, a possibilidade de uma competição na complexação com o doador de próton, entre o átomo de enxofre e o grupo carbonila. Esta hipótese é, porém, por nós agora rejeitada, devido aos seguintes fatos experimentais:

- 1 - A basicidade do tetrahidrotiofeno (XCV)(exp. nº 22, pag. 126) nas condições por nós empregadas, mostrou-se baixa e, aliás, bem menor do que a da ciclopentanona (LXXXIII)(figura 13 e tabela 8). Convém ressaltar que numa tiacetona, a basicidade do enxofre deve ser ainda mais diminuída de-

vido ao efeito indutivo da carbonila.

- 2 - A basicidade de uma mistura equimolar de tetrahidrotiofeno (XCV) e de ciclopentanona (LXXXIII)(exp. nº 23, pag.127) mostrou-se semelhante à da ciclopentanona (LXXXIII)(figura 13 e tabela 8).

Pode-se, portanto, concluir que as basicidades observadas nas tiacetonas relacionam-se com o grupo carbonila, ou, mais precisamente, com os elétrons n do oxigênio,¹²² não havendo competição na complexação.

Figura 13 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: p-clorofenol-aceptor de próton, em CCl_4 .

TABELA 8

Valores de $\Delta\nu$ e de k_{ass} para p-clorofenol associado com tetrahidrotiofeno , ciclopentanona e mistura de ambos, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu$ (Hz)	$k_{ass}(M^{-1})$	
			Met.Mathur	Met.Carper
XCV		62	0,7	0,9
LXXXIII		190	14,4	14,3
LXXXIII + XCV		192	14,1	14,1

Os nossos resultados de basicidade na série de ciclanonas não substituídas (tabelas 1, pag.45 e 2, pag.47) indicam uma ordem de basicidade análoga à descrita na literatura^{6,32} (ciclopentanona < ciclohexanona ~cicloheptanona). A diminuição de basicidade da ciclopentanona (LXXXIII) em relação à ciclohexanona (LXXXIV) e à cicloheptanona (LXXXV) foi atribuída por Arnett e col.⁶ à tensão existente no anel pentagonal. Embora a substituição de um grupo metileno por um átomo de enxofre deva diminuir a tensão eclíptica entre hidrogênios adjacentes,^{43,49} pensamos que a diminuição de basicidade das tiaciclanonas em relação às ciclanonas, talvez fosse devida à tensão no anel, resultante da modificação dos ângulos entre as ligações. A confirmação ou exclusão de tal possibilidade poderia ser fornecida pelas medidas das frequências de estiramento da carbonila destes compostos. Caso a introdução do átomo

de enxofre causasse um aumento da tensão do anel, dever-se-ia esperar, nas tiaciclanonas, um aumento considerável da frequência de estiramento da carbonila.¹² As medidas efetuadas por Buzzi^{28,30} indicaram, entretanto, que enquanto as frequências da 3-tiaciclohexanona (LXXVIII) e a da 3-tiacicloheptanona (LXXIX) não mostraram alterações significativas em relação às ciclanonas correspondentes não substituídas, a frequência de estiramento da carbonila da 3-tiaciclopentanona (LXXVII) mostrou-se menor do que a da ciclopentanona (LXXXIII). Estes resultados parecem indicar que, embora a existência da tensão não possa ser completamente eliminada, ela não pode ser o único fator responsável pela diminuição de basicidade em tiaciclanonas.

Comparando-se as propriedades doadoras de tiacetonas cíclicas (tabelas 1, pag. 45 e 2, pag. 47) com as acíclicas (tabelas 6, pag. 56 e 7, pag. 58), observa-se que as diminuições de basicidade sofridas pelas tiacetonas cíclicas, onde há restrição da liberdade rotacional, são bem maiores do que nas acíclicas. Além disso, dentro da série cíclica, constata-se diferenças de diminuição de basicidade, sendo a mais significativa a do anel pentagonal, onde a inspeção de modelos moleculares demonstra a menor liberdade rotacional. Estes resultados parecem indicar que tais diminuições de basicidade possuem dependência conformacional. Em vista disso, houve a necessidade do estudo em sistema de conformação rígida. Assim, nossa atenção recaiu sobre a 9-tiabíciclo(3,3,1)-2-nonanona(C). A impossibilidade de hidrogenação da dupla olefínica de sua precursora, a 9-tiabíciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX)(v. pag. 85), eliminou, entretanto, a viabilidade de tal estudo.

Conforme já foi mencionado (pag. 38), Wladislaw e col.^{165,168} aventaram a hipótese da diminuição da basicidade em α -alquiltiocetona ser devida ao impedimento estérico à aproximação do doador de próton. Entretanto, os mesmos autores,^{51,164} posteriormente, forneceram provas experimentais indicativas da ausência de tal impedimento, ao verificarem que a introdução de um átomo de enxofre no carbono α , em nitrilas, também provocou a diminuição de basicidade. As diminuições das propriedades doadoras por nós encontradas em compostos cíclicos, onde há ausência de tal impedimento estérico,⁷⁸ eliminam definitivamente essa hipótese.

Outra causa da diminuição de basicidade poderia ser o efeito indutivo proveniente da substituição de um grupo metilênico por um átomo de enxofre. Pareceu-nos que um argumento contra ou a favor desta suposição seria fornecido com o estudo de cetonas contendo o átomo de oxigênio ligado ao carbono α . A comparação dos potenciais de ionização de um ditioéter e um diéter com os de um tioéter e um éter cíclicos,¹⁴⁶ (esquema 16) permite avaliar os efeitos indutivos de oxigênio e de enxofre. Pode-se ver que, enquanto o efeito indutivo do enxofre causa uma estabilização do nível de energia médio dos orbitais n_s interagentes (v. pag. 13) de apenas 0,30 eV, o efeito indutivo do oxigênio causa uma estabilização de 0,73 eV no nível de energia médio dos orbitais n_o . A substituição de um grupo metilênico por um átomo de oxigênio na posição 3 de uma cetona deveria, portanto, diminuir a basicidade do grupo carbonila em maior grau do que a substituição por enxofre. Os resultados de medida de basicidade da 3-oxaciclopentanona (XCVI) (exp. nº 24, pag. 128) e da metoxiacetona (XCVII) (exp. nº 25,

pag.130) (figura 14 e tabelas 9 e 10), comparadas com as de 3-tiaciclopentanona (LXXVII) e metiltioacetona (XCI) (tabelas 9 e 10), respectivamente, demonstram, entretanto, que os tia-derivados são menos básicos do que os oxa-análogos. Esta ordem é contrária a do efeito indutivo.

ESQUEMA 16

Figura 14 - Deslocamento da ponte de hidrogênio vs. quociente molar; sistema: doador-aceptor de próton, em CCl_4 ; A = fenol; B = p-clorofenol.

TABELA 9

Valores de $\Delta\nu$ e de k_{ass} para fenol associado com
oxa- e tiacetonas, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu(\text{Hz})$	$k_{\text{ass}}(\text{M}^{-1})$	
			Met. Mathur	Met. Carper
XCVI		123	4,5	4,4
LXXVII		107	3,2	3,1

TABELA 10

Valores de $\Delta\nu$ e de k_{ass} para p-clorofenol associado com
oxa- e tiacetonas, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu(\text{Hz})$	$k_{\text{ass}}(\text{M}^{-1})$	
			Met. Mathur	Met. Carper
XCVI		135	6,7	6,6
LXXVII		126	4,6	5,0
XCVII		170	9,5	9,6
XCI		162	7,3	7,4

Para explicar esta discrepância, é necessário exami-
nar os níveis energéticos dos orbitais n do heteroátomo (n_x)
e n do oxigênio carbonílico ($n_{\text{O}(\text{CO})}$) em tia e oxacetonas,

em comparação com os dos compostos análogos não substituídos. Os dados de potenciais de ionização indicam que, enquanto o nível de energia do orbital n_s de um tioéter¹⁴⁶ é mais elevado, o do orbital n_o de um éter¹⁴⁶ é mais baixo do que o do orbital $n_o(CO)$ de uma cetona não substituída.⁷⁴ Em vista disso, sugerem-se três possibilidades para explicar o fato de oxacetonas serem mais básicas do que as tia-análogas.

1. $n_o(CO)$ de tiacetona seria estabilizado em relação à cetona não substituída por uma quantidade devida ao efeito indutivo do enxofre, acrescida de uma quantidade devida à interação no espaço entre $n_o(CO)$ e n_s (v. pag. 10). Em oxacetona, $n_o(CO)$ seria estabilizado somente pelo efeito indutivo do oxigênio (esquema 17).

ESQUEMA 17

2. $n_o(CO)$ de oxacetona seria desestabilizado devido à interação no espaço entre os orbitais n_o e $n_o(CO)$ e, por isso, a estabilização de $n_o(CO)$ seria menor do que aquela devida apenas ao efeito indutivo do oxigênio. Em tiacetona, $n_o(CO)$

seria estabilizado apenas pelo efeito indutivo do enxofre (esquema 18).

ESQUEMA 18

3. Ocorreria interação entre os orbitais n_S e $n_O(CO)$ em tiacetonas e entre n_O e $n_O(CO)$ em oxacetonas. No primeiro caso, a interação agiria no mesmo sentido do efeito indutivo do enxofre, estabilizando ainda mais $n_O(CO)$. No segundo caso, a interação desestabilizaria $n_O(CO)$, cancelando, em parte, o efeito indutivo do oxigênio e, portanto, resultando uma estabilização menor de $n_O(CO)$ (esquema 19).

ESQUEMA 19

Embora a decisão final entre estas três hipóteses dependa de maiores estudos, principalmente através das medidas dos potenciais de ionização de oxa- e tiacetonas,* existem evidências experimentais que nos fazem optar pela terceira hipótese. Os estudos de correlação entre valores de basicidade de cetonas acíclicas, corrigidos para o impedimento estérico, e os valores correspondentes de σ^* de Taft dos grupos substituintes, efetuados em nossos laboratórios,** demonstraram que, enquanto todas as cetonas não substituídas encontravam-se numa linha reta, as oxa- e as tiacetonas apresentavam-se fora da mesma. Estes resultados demonstram que as diminuições de basicidade nas oxa- e tiacetonas não são determinadas somente pelos efeitos indutivos, sugerindo também a ocorrência de interação no orbital em que está se dando a protonação ($n_O(CO)$). É digno de nota que estes resultados confirmam a previsão de Cocksey e col.,³⁷ de acordo com a qual a existência de uma interação direta entre um heteroátomo do grupo substituinte e oxigênio carbonílico implicaria em falta de correlação entre potenciais de ionização deste último e os valores de σ^* de Taft dos respectivos grupos.

A comparação entre basicidades de éteres, tioéteres e cetonas não substituídas e os respectivos potenciais de ionização permite ver que a ordem de basicidade nestes compostos não concorda com a de potenciais de ionização. Observa-se que as basicidades de tioéteres são bem menores do que as de

* Em estudo

** Comunicação pessoal da profa. B. Wladislaw

cetonas e éteres. Se a ordem de potenciais de ionização concordasse com a de basicidades, os potenciais de ionização de cetonas e éteres deveriam ser menores do que o do tioéter. Isso porém não ocorre, pois o enxofre do tioéter possui potencial de ionização menor do que o do oxigênio de éter e de cetona. A explicação que pode ser fornecida para esta discordância é que basicidade mede associação do próton e potencial de ionização mede nucleofilicidade, o que, especialmente no caso de enxofre, faz muita diferença.⁸⁴ As basicidades e potenciais de ionização são comparáveis, porém, numa mesma classe de compostos, como por exemplo, em cetonas.

Conforme já relatado (pag.59), a substituição de um grupo metileno pelo átomo de enxofre, na série acíclica (tabelas 6, pag.56 e 7, pag. 58), tanto na posição 4, como na 5, em relação ao grupo carbonila de cetonas não substituídas, causa uma diminuição de basicidade, sendo a verificada na posição 4 a mais significativa. É difícil dizer se tais diminuições de basicidade devem-se apenas ao efeito indutivo do enxofre, uma vez que o aumento da cadeia ligada ao grupo carbonila conduz a uma diminuição do potencial de ionização do orbital $n_0(CO)$ ³⁷ e, portanto, a um aumento de basicidade. O enxofre poderia estar destruindo este efeito de cadeia, causando assim, uma diminuição adicional de basicidade. A substituição de um grupo metileno pelo átomo de enxofre na posição 4 de ciclanonas (LXXX e LXXXI) (pag. 51) conduz, surpreendentemente, a uma diminuição de basicidade do grupo carbonila quase da mesma ordem daquela observada em 3-tiaciclanonas correspondentes. Esta diminuição de basicidade, em 4-tiaciclanonas, é considerável e parece pouco provável que seja proveniente apenas do

efeito indutivo do enxofre.

Era de interesse verificar se a introdução de enxofre na posição 5 de uma cetona cíclica provocaria ainda a diminuição de basicidade. Escolheu-se para este estudo a 5-tiaciclooctanona (LXXIII), procedendo-se assim, às medidas comparativas de basicidade desta (LXXIII) e da ciclooctanona (LXXXVI). Pode-se observar nas figuras 7 e 8 (pags. 52 e 53) que, para os dois doadores de prótons (fenol e p-clorofenol), a linha correspondente à 5-tiaciclooctanona (LXXIII) sofre uma maior ascensão com o aumento da concentração da cetona do que a correspondente não substituída (LXXXVI). A explicação que se poderia fornecer para esta diferença de comportamento entre a tiaciclooctanona (LXXIII) e a cetona não substituída (LXXXVI) é que na primeira, à medida que se aumenta a polaridade do meio, deve se formar alguma estrutura mais polarizada. Esses fatos estão de acordo com a existência, proposta por Leonard e col.,^{91,95} de um equilíbrio entre duas conformações, a de não interação (menos polar) e a de interação (mais polar). Assim, a nossa experiência comprova a sugestão dos mesmos autores da ocorrência em 5-tiaciclooctanona (LXXIII) de transferência de carga do enxofre para o grupo carbonila. O aumento de $\Delta\nu$ na 5-tiaciclooctanona (LXXIII) em relação à ciclooctanona (LXXXVI) (tabela 5, pag. 53) indica, não um aumento da basicidade da cetona, mas sim, um aumento da concentração da conformação mais polar. No esquema 20, indicam-se as conformações extremas de não interação (a) e de interação (b) da 5-tiaciclooctanona (LXXIII).

ESQUEMA 20

O nosso método de medida de basicidade pareceu ser de valor para a identificação de uma estrutura com transferência de carga num equilíbrio conformacional. Achamos, porém, necessário testá-lo em outro sistema a fim de comprovar a sua validade. Para esta finalidade, escolhemos um sistema cetônico cíclico contendo uma dupla ligação situada em β, γ em relação ao grupo carbonila. Conforme já mencionado (pag. 20), Klessinger e col.⁷⁴ mediram os potenciais de ionização de tais sistemas, escolhendo vários representantes entre os quais 3-ciclohexenona (XV) e 5-norbornen-2-ona (VIII) (esquema 21). Na 3-ciclohexenona (XV) (esquema 21), os autores verificaram que os níveis de energia dos orbitais $n_O(CO)$ e $\pi_{C=C}$ eram estabilizados em relação aos da ciclohexanona (LXXXIV) e ciclohexeno (XCVIII), respectivamente. Enquanto que a estabilização do orbital $n_O(CO)$ correspondia ao valor esperado do efeito indutivo da dupla olefínica, a estabilização do orbital $\pi_{C=C}$ era maior do que se esperaria do efeito indutivo do grupo carbonila. Esta estabilização de $\pi_{C=C}$ foi considerada como proveniente do efeito indutivo acrescida de uma quantidade devida à interação entre os orbitais $\pi_{C=C}$ e $\pi_{C=O}^*$ (esquema 21) (v. pag. 20). Na 5-norbornen-2-ona (VIII) (esquema 21), onde o anel hexagonal acha-se na conformação barco fixa, os autores observaram uma grande estabilização do orbital $\pi_{C=C}$, não somente

maior do que se esperaria do efeito indutivo do grupo carbonila, mas ainda maior do que a do orbital $\pi_{C=C}$ em 3-ciclohexenona (XV). O nível de energia do orbital $n_O(CO)$ mostrou-se porém, neste composto (VIII), desestabilizado em relação ao da 2-norbornanona (CI). Para explicar estes fatos, Klessinger e col.⁷⁴ confirmaram sugestões anteriores de Weiler e col.³⁵ de que hã ocorrência de duas interações $\pi_{C=C}$ com $\pi_{C=O}^*$ e $\pi_{C=C}$ com $n_O(CO)$. Enquanto ambas interações, reforçando o efeito indutivo da carbonila, seriam responsáveis pela estabilização de $\pi_{C=C}$, a segunda delas desestabilizaria $n_O(CO)$ (v. pag. 12), agindo no sentido contrário do efeito indutivo da dupla olefínica, portanto, cancelando-o.

ESQUEMA 21

Pareceu-nos que na 5-norbonen-2-ona (VIII), em que a ponte metilênica fixa a conformação barco, aproximando os orbitais π olefínico e carbonílico, deveria ocorrer uma forte transferência de carga do orbital $\pi_{C=C}$ para o $\pi_{C=O}^*$ e, ao nosso ver, a desestabilização de $n_O(CO)$ seria causada, em grande parte, por tal tipo de interação. A inspeção do modelo molecular da 3-ciclohexenona (XV) permitiu ver que neste composto, seme

Ihantemente à 5-tiaciclooctanona (LXXIII), havia a possibilidade da existência de um equilíbrio entre dois isômeros conformacionais, de cadeira (a) e de barco (b) (esquema 22), ambos distorcidos. Na conformação barco, os orbitais π olefínico e carbonílico pareciam estar suficientemente próximos para a ocorrência de uma transferência de carga de $\pi_{C=C}$ para $\pi_{C=O}^*$. Aachamos provável que, com o aumento da polaridade do meio, haveria um aumento da população da conformação mais polarizada.

ESQUEMA 22

Para comprovar essa hipótese, efetuamos as medidas de basicidade da 3-ciclohexenona (XV) (exp. nº 26, pag.131) em comparação com as da ciclohexanona (LXXXIV). As figuras 15 e 16 demonstram claramente que as retas correspondentes à 3-ciclohexenona (XV) sofrem maior ascensão à medida que se aumenta a concentração de cetona, confirmando nossas previsões. Constata-se ainda, que a baixas concentrações de cetona os valores de $\Delta\nu'_{CO}$ da 3-ciclohexenona (XV) são menores do que os da ciclohexanona (LXXXIV). Tal fato deve-se à predominância da conformação de não interação (esquema 22a) onde o nível de energia de $n_{O(CO)}$ é estabilizado devido ao efeito indutivo da dupla olefínica. É digno de nota que as medidas de potenciais de ionização deste composto (XV) na fase gasosa (esquema 21), concordam com este fato. Confirma-se assim, a importância do nosso método de medida de basicidade na identificação de estruturas com transferência de carga num equilíbrio conforma-

cional.

Figura 15 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: fenol-cetona cíclica, em CCl_4 .

Figura 16 - Deslocamentos da ponte de hidrogênio vs. quocientes molares; sistema: p-clorofenol-cetona cíclica, em CCl_4 .

TABELA 11

Valores de $\Delta\nu$ para fenol e p-clorofenol associados com ciclohexanona e 3-ciclohexenona, em CCl_4

Nº	Composto	$\Delta\nu$ (Hz)	
		fenol	p-clorofenol
LXXXIV		179	199
XV		181	200

As tiacetonas contendo o átomo de enxofre ligado ao carbono α ou β , não demonstraram qualquer dependência conformational com a variação da polaridade do meio, tendo portanto, comportamentos diferentes daqueles observados na 5-tiaciclooctanona (LXXIII) e na 3-ciclohexenona (XV). Nas tiacetonas assimétricas, além do efeito indutivo do enxofre, há a possibilidade da interação no espaço entre os orbitais n_s e $n_0(\text{CO})$ que estabilizam o nível de energia do $n_0(\text{CO})$ (v.pag. 67) diminuindo, conseqüentemente, suas basicidades. Na 4-tiaciclohexanona (LXXX), esta interação é proibida por simetria. Não se pode excluir, entretanto, a possibilidade que, juntamente com a interação no espaço entre os orbitais n_s e $n_0(\text{CO})$, existam outras interações (v.pag. 7) e que haja inclusive alguma participação de orbitais "d" do enxofre. Maiores esclarecimentos poderão ser obtidos com medidas de potenciais de ionização, estudo de sistemas de conformações mais rígidas e cálculos de orbitais.

2.3. APRESENTAÇÃO DE SÍNTESES

Para as nossas medidas foram necessárias as sínteses dos seguintes compostos: cicloheptanona (LXXXV), ciclooctanona (LXXXVI), 4-tiacicloheptanona (LXXXI), 3-tiaciclohexanona (LXXVIII), 3-tiacicloheptanona (LXXIX), 5-tiaciclooctanona (LXXIII), 3-oxaciclopentanona (XCVI), 4-etiltio-2-butanona (XCII), 5-etiltio-2-pentanona (XCIII), 6-etiltio-2-hexanona (XCIV), 3-ciclohexenona (XV) e 9-tiabicciclo(3,3,1)-2-nonanona (C). Os demais compostos necessários achavam-se disponíveis em nossos laboratórios.

Nestas sínteses, empregaram-se diversos métodos gerais. Assim, nas preparações de cicloheptanona (LXXXV),⁸⁷ ciclooctanona (LXXXVI)⁸⁷ e 4-tiacicloheptanona (LXXXI),¹²⁰ homologaram-se as cadeias de ciclohexanona (LXXXIV) (3.3.4.1., pag. 134), cicloheptanona (LXXXV) (3.3.4.5., pag. 139) e 4-tiaciclohexanona (LXXX) (3.3.4.4., pag. 139), respectivamente. Em todos estes casos fez-se reagir a ciclanona com diazometano, obtido no próprio meio da reação pela decomposição da N-nitroso metiluretana (CIII), a qual foi facilmente preparada a partir de cloroformiato de etila e metilamina (esquema 23).

ESQUEMA 23

A 3-tiaciclohexanona (LXXVIII)⁹² (3.3.4.2., pag.135) a 3-tiacicloheptanona (LXXIX)⁹² (3.3.4.3., pag.137) e a 5-tiaciclooctanona (LXXIII)⁹⁵ (3.3.4.6., pag.140) foram preparadas pelas condensações de Dieckmann dos diésteres correspondentes (CVI, CXII e CXV), seguidas por hidrólises e descarboxilações dos β -cetoésteres formados (CVII, CXIII e CXVI) (esquema 24).

ESQUEMA 24

Nas obtenções dos diésteres (CVI, CXII, CXV), os procedimentos variaram. Assim, o correspondente (CVI) à 3-tiaciclohexanona (LXXVIII) foi preparado a partir de γ -butirolactona e ácido tioglicólico, de acordo com a sequência de reações^{10,92,117} (esquema 25).

1. Esterificação do ácido tioglicólico.

2. Reação de γ -butirolactona com cloreto de hidrogênio e etanol conduzindo ao γ -clorobutirato de etila (CV).
3. Reação deste último (CV) com o sal sódico do tioglicolato de etila, formando o sulfeto de carbetoximetil- γ -carbetoxi propila (CVI).

ESQUEMA 25

O diéster correspondente (CXII) à 3-tiacicloheptana (LXXIX), foi preparado a partir de tetrahydrofurano e tioglicolato de etila (CIV), de acordo com os seguintes passos consecutivos^{92,145} (esquema 26).

1. Reação de tetrahydrofurano com cloreto de hidrogênio, fornecendo o 4-cloro-1-butanol (CVIII).
2. Reação do 4-cloro-1-butanol (CVIII) com tribrometo de fósforo, conduzindo ao clorobrometo de tetrametilena (CIX).
3. Cianetação do clorobrometo de tetrametilena (CIX).
4. Alcoólise da δ -clorovaleronitrila (CX).
5. Reação do δ -clorovalerato de etila (CXI) com o sal sódico do tioglicolato de etila, fornecendo o sulfeto de carbetoximetil- δ -carbetoxibutíla (CXII).

ESQUEMA 26

O diéster de partida (CXV) para a preparação da 5-tiaciclooctanona (LXXIII) foi por nós obtido a partir de γ -butirolactona e sulfeto de hidrogênio, por um processo que envolveu dois passos consecutivos^{90,119} (esquema 27).

1. Obtenção do γ -bromobutirato de etila (CXIV) a partir de γ -butirolactona e brometo de hidrogênio.
2. Reação do γ -bromobutirato de etila (CXIV) com sulfeto de sódio, preparado a partir de sulfeto de hidrogênio e etóxido de sódio, conduzindo ao sulfeto de γ,γ' -bis-butirato de etila (CXV).

ESQUEMA 27

É digno de nota que as condensações dos diésteres (CXII, CXV) conduziram a produtos brutos escuros e viscosos, provavelmente provenientes de suas polimerizações lineares. A tentativa de destilação à pressão reduzida (< 0,5 mmHg) do

β -cetoéster (CXIII), resultou em sua decomposição. Em vista disso, efetuaram-se as hidrólises e descarboxilações dos β -cetoésteres formados (CXIII, CXV), sem prévia purificação. Os rendimentos baixos obtidos são justificados pela dificuldade de ciclização de anéis de mais de seis membros.

A 3-oxaciclopentanona (XCVI) (3.3.4.11., pag. 147) foi obtida pela hidrólise e descarboxilação da 2-carbometoxi-4-oxaciclopentanona (CXXVI).⁵⁶ Este β -cetoéster (CXXVI) foi preparado pela reação de Michael entre acrilato de metila e sal sódico do glicolato de metila, seguida pela condensação do enolato do diéster formado intermediariamente. O esquema 28 indica a sequência de reações envolvidas.

ESQUEMA 28

A 4-etiltio-2-butanona (XCII) foi preparada em apenas uma fase (3.3.4.7., pag. 141) pela reação de Michael entre metilvinilcetona e etanotiol. Seguindo-se, inicialmente, o procedimento de Fehnel e Carmack,⁵⁴ fez-se reagir tais compostos na presença de sódio metálico como catalizador. Este conduziu, entretanto, a um produto de aspecto resinoso que, por destilação, forneceu quantidade insuficiente da tiacetona (XCII),

cromatograficamente impura. Em vista disso, seguiu-se o procedimento de Cain e Cunneen,³¹ que emprega piridina como catalizador, obtendo-se 4-etiltio-2-butanona (XCII), cromatograficamente pura (esquema 29).

ESQUEMA 29

A 5-etiltio-2-pentanona (XCIII) (3.3.4.8., pag.142) e a 6-etiltio-2-hexanona (XCIV) (3.3.4.9., pag.143) foram preparadas pelas reações de bromocetonas correspondentes (CXVII, CXIX) com etilmercapteto de sódio³¹ (esquema 30).

ESQUEMA 30

As bromocetonas (CXVII, CXIX) foram obtidas a partir de 2-acetil-4-butirolactona⁸ (esquema 31) e a partir de acetilacetato de etila e brometo de trimetilena^{1,4} (esquema 32), respectivamente.

ESQUEMA 31

ESQUEMA 32

A 6-etiltio-2-hexanona (XCIV), ainda não descrita na literatura, foi por nós identificada pela análise elementar e pelas análises de seus espectros de infravermelho e de ressonância magnética nuclear.

A 3-ciclohexenona (XV) (3.3.4.12., pag.148) foi preparada a partir de anisol, seguindo-se o procedimento descrito por Noyce e Evett¹¹⁸ (esquema 33).

ESQUEMA 33

A síntese da 9-tiabiciclo (3,3,1) -2-nonanona (C) (3.3.4.10., pag.144) foi por nós planejada através da sequência de reações abaixo indicada^{25,40,121,160} e formulada no esquema 34.

1. Dicloreto de enxofre (CXX) a partir de dicloreto de dióxido de enxofre e cloro.

2. Adição transanular do dicloreto de enxofre (CXX) ao 1,5-ciclooctadieno, conduzindo ao 2,6-dicloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-nonano (CXXI).
3. Eliminação de cloreto de hidrogênio do 2,6-dicloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-nonano (CXXI).
4. 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ol (CXXIII) a partir da reação de 6-cloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-2-noneno (CXXII) com hidróxido de sódio.
5. Oxidação do álcool (CXXIII) com trióxido de crômio, conduzindo à 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX).
6. Hidrogenação da dupla olefínica da 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX).

ESQUEMA 34

Os passos 1, 2 e 3 não apresentaram dificuldades, permitindo obter 6-cloro-9-tiabiciclo(3,3,1)-2-noneno (CXXII) em bom rendimento. A hidrólise deste (CXXII) conduziu ao álcool correspondente (CXXIII), cujo intervalo de fusão, apesar de duas recristalizações de água, era de 5°C. Embora o seu cromatograma apresentasse apenas cerca de 0,5% de impurezas, achamos conveniente identificar o composto (CXXIII) pela transformação em acetato de 9-tiabiciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ila (CXXIV). Verificamos que o ponto de fusão deste último mostrou-se idêntico ao descrito na literatura. O passo seguinte, oxidação do álcool (CXXIII) a cetona (XCIX), também ocorreu normalmente. A reação final de hidrogenação da dupla olefínica da 9-tiabiciclo-(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX) apresentou, entretanto, dificuldades. Por três vezes consecutivas seguimos as especificações de Pawda e Battisti¹²¹ recuperando, todavia, o composto de partida. Uma variação do método original¹²¹ foi testada. Assim, em vez de paládio, resolvemos utilizar cloreto de paládio suportado em carvão. Tal variação também conduziu, infelizmente, a resultados insatisfatórios.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTOS

ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - Foi empregado um espectrômetro "Varian" modelo "T-60", que opera com uma fonte de radiofrequência de 60 MHz.

ESPECTROFOTÔMETRO NO INFRAVERMELHO - Foi utilizado um espectrofotômetro "Perkin Elmer", modelo "457-A".

CROMATÓGRAFO DE GÁS - Com a finalidade de se testar a pureza dos compostos, empregou-se um cromatógrafo "Varian", equipado com um detector de ionização de chama, série "1.800". As colunas empregadas foram: FFAP, Carbowax 20M e SE-30.

CALCULADORA ELETRÔNICA - Foi usada uma calculadora "Hewlett Packard", modelo "9.810A-10".

3.2. MEDIDAS COMPARATIVAS DE BASICIDADE DE TIACICLANONAS, AL-
QUILTIOCETONAS E COMPOSTOS RELACIONADOS, POR RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR

NOTAÇÕES

No presente trabalho foram empregadas as seguintes notações:

$\Delta 1$ - Deslocamento químico total do hidrogênio ácido do doador de próton (em mm), em relação à referência interna, ciclohexano.

- $\Delta\nu'$ - Deslocamento químico total do hidrogênio ácido do doador de próton (em Hz), em relação à referência interna, ciclohexano.
- $\Delta\nu_0$ - Deslocamento químico do hidrogênio ácido do doador (em Hz) em um solvente inerte à diluição infinita, em relação à referência interna, ciclohexano.
- $\Delta\nu'_{\text{H}_2\text{O}}$ - Deslocamento da ponte de hidrogênio (em Hz).
- $\Delta\nu$ - Deslocamento da ponte de hidrogênio (em Hz) à diluição infinita do doador de próton.
- Δ_0 - Deslocamento da ponte de hidrogênio (em Hz) do doador de próton totalmente complexado com a base.
- f - Fator de conversão (Hz/mm).
- k_{ass} - Constante de associação do sistema doador-aceptor de próton, em um solvente inerte, no caso, tetracloreto de carbono.
- r - Coeficiente de correlação da reta.

No que se refere aos índices, "CO" significa uma base carbonílica e "OH", um doador de próton (fenol ou p-clorofenol).

Preparação de amostras do sistema ternário: doador-aceptor de próton-tetracloreto de carbono

Para o estudo deste sistema, eram preparadas soluções-mãe do doador (0,040M para o fenol e 0,060M para o p-clorofenol).

rofenol) e do acceptor de próton (0,60M), ambos em tetracloreto de carbono. Antes de se completar o volume para 10 ml da solução-mãe do doador de próton, adicionava-se cerca de 0,2 ml de ciclohexano (referência interna). Destas soluções-mãe eram feitas as diluições necessárias para a medida (tabela 12).

TABELA 12

Diluições necessárias para as preparações de amostras para medidas de basicidade, e respectivas concentrações

Volume do doador, ml	Volume do acceptor, ml	Volume de CCl ₄ , ml	[CO]	p-clorofenol		fenol	
				[OH]	n _{OH} /n _{CO}	[OH]	n _{OH} /n _{CO}
0,50	0,50	0	0,30	0,030	0,100	0,020	0,067
0,50	0,45	0,05	0,27	0,030	0,111	0,020	0,074
0,50	0,40	0,10	0,24	0,030	0,125	0,020	0,083
0,50	0,35	0,15	0,21	0,030	0,143	0,020	0,095
0,50	0,30	0,20	0,18	0,030	0,167	0,020	0,111
0,50	0,25	0,25	0,15	0,030	0,200	0,020	0,133
0,50	0,20	0,30	0,12	0,030	0,250	0,020	0,167
0,50	0,15	0,35	0,09	0,030	0,333	0,020	0,222

3.2.1. Descrição geral do método empregado nas identificações e medidas dos deslocamentos químicos dos prótons hidroxílicos do fenol e do p-clorofenol

A identificação do sinal do próton hidroxílico, era feita por comparação com os sinais das substâncias puras. O único sinal que sofria uma mudança acentuada na sua posição,

era o do hidrogênio ácido do doador (figura 17). Em alguns sistemas doador-aceptor de próton esta identificação era, entretanto, dificultada devido à superposição do sinal do hidrogênio ácido com os sinais dos prótons do anel aromático do doador. Superava-se esta dificuldade variando-se a concentração do acceptor, o que provocava um deslocamento do sinal do hidrogênio ácido. Outras vezes, este sinal era totalmente obscurecido na presença da base. Após a verificação de que este fato devia-se principalmente à presença de traços de umidade, sanava-se o problema efetuando-se um tratamento prévio com peneiras moleculares 4A. Após a localização inequívoca do sinal do próton hidroxílico do ácido associado no espectro, efetuava-se a leitura de sua posição em relação ao dos hidrogênios do ciclohexano (referência interna). Assim, traçavam-se duas paralelas: uma na posição do máximo do sinal do hidrogênio ácido do doador e a outra na dos hidrogênios de referência (figura 17D). Para se reduzir o erro de paralelismo das retas, procurava-se obter sinais de mesma intensidade (variando-se a sensibilidade do detector), medindo-se a distância entre elas, no máximo a 2 cm acima dos sinais. Lia-se, com a ajuda de um paquímetro, a distância entre estes dois sinais, em mm (Δl). Para cada amostra obtinha-se um valor médio de Δl , pelos registros e medidas de cerca de 6 espectros.

Empregava-se uma largura de varredura de 500 Hz, efetuando-se todas as medidas à temperatura constante de 35°C.

Figura 17 - Técnica de detecção e medida de deslocamento químico; A = cetona; B = ciclohexano (referência); C = p-clorofenol; D = sistema: p-clorofenol-cetona-ciclohexano; solvente: CCl_4 .

3.2.2. Análise estatística dos dados experimentais

Rejeição dos valores discrepantes e avaliação do erro de medi- da

Os dados experimentais sofriam um tratamento estatístico, cuja finalidade era a rejeição de valores discrepantes e a avaliação do erro de medida. Como critério de erro, empregava-se a estimativa do desvio padrão (s) e, para a rejeição das medidas discrepantes, o teste "t" de Student.¹⁵⁶

Assim, analisavam-se as medidas de Δl e, pela aplicação do teste "t", desprezavam-se as que ficavam fora da faixa $\overline{\Delta l} \pm t_s \cdot \sqrt{n}$, para um grau de confiança de 99%.⁴⁵

Verificou-se que a estimativa do desvio padrão (s) para $\overline{\Delta l}$ foi, em média, da ordem de 0,4 mm.

Coefficiente de correlação e desvio padrão da reta

Em todos os gráficos, nos quais a relação entre as variáveis "x" e "y" parecia ser linear, era calculada a reta que melhor se ajustava ao conjunto de pontos apresentados. Para esta finalidade, empregava-se o programa da calculadora Hewlett Packard.⁷⁷ A equação da reta era expressa na forma $y = mx + b$, sendo os valores dos parâmetros "m" e "b", bem como o do coeficiente de correlação "r", fornecidos pelo programa.

O desvio padrão da reta era calculado utilizando-se o programa Stat-Pac IV-10.

3.2.3. Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do doador em sistema ternário: doador-acceptor de próton-tetracloreto de carbono.

Determinação de $\Delta\nu_0$

Mediam-se, diretamente nos espectros, os valores de Δl (v. 3.2.1.). Transformava-se o valor médio de Δl para $\Delta\nu'$ (em Hz), utilizando-se de um fator "f", de acordo com a expressão (1). Correlacionavam-se os valores de $\Delta\nu'$ com os de [doador] obtendo-se, por extrapolação, para [doador] = 0 (diluição infinita), o valor de $\Delta\nu_0$.

$$\Delta\nu' = f \cdot \overline{\Delta l} \quad (1)$$

O valor de "f" utilizado era de 2,00 Hz/mm para a largura de varredura empregada de 500 Hz.

Determinação de $\Delta\nu'_0$

Mediam-se os valores de Δl (em mm), como em 3.2.1. O valor médio de Δl era transformado para $\Delta\nu'$ através da expressão (1). O valor de $\Delta\nu'_0$ era obtido através da expressão (2).

$$\Delta\nu'_0 = \Delta\nu' - \Delta\nu_0 \quad (2)$$

O esquema 35 ilustra as relações existentes entre os deslocamentos químicos acima descritos.

ESQUEMA 35

Determinação de $\Delta\nu$

Construía-se o gráfico de $\Delta\nu'_0$ em função do quociente molar $n_{\text{doador}}/n_{\text{aceptor}}$. Por extrapolação para $n_{\text{doador}}/n_{\text{aceptor}} = 0$ (diluição infinita do doador de próton), obtinha-se o valor de $\Delta\nu$.

Verificou-se que o desvio padrão para $\Delta\nu$ foi, em média, da ordem de 2 Hz.

3.2.4. Determinação de constante de associação (k_{ass})

Método de Mathur e col.¹⁰⁶

Utilizando-se a expressão (3), efetuava-se o gráfico de $1/\Delta\nu'_{O}$ em função de $1/[acceptor]$. A divisão do coeficiente linear pelo coeficiente angular da reta obtida, fornecia o valor de k_{ass} .

$$\frac{1}{\Delta\nu'_{O}} = \frac{1}{\Delta_{O} \cdot k_{ass}} \cdot \frac{1}{[acceptor]} + \frac{1}{\Delta_{O}} \quad (3)$$

Método de Carper e col.³³

Utilizando-se a expressão (4), efetuava-se o gráfico de $\Delta\nu'_{O} / [acceptor]$ em função de $\Delta\nu'_{O}$. Obtinha-se o valor de k_{ass} , diretamente do coeficiente angular da reta obtida.

$$\frac{\Delta\nu'_{O}}{[acceptor]} = - k_{ass} \Delta\nu'_{O} + k_{ass} \Delta_{O} \quad (4)$$

Verificou-se que o desvio padrão para k_{ass} , em ambos os métodos foi, em média, da ordem de $0,3 \text{ M}^{-1}$.

3.2.5. Experiências realizadas

Experiência nº 1

Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol, à diluição infinita, em tetracloreto de carbono

Prepararam-se 10 ml de uma solução de fenol em tetracloreto de carbono, de concentração 0,060M, contendo cerca de 0,2 ml de ciclohexano (referência interna). Desta solução efetuaram-se as diluições necessárias obtendo-se as concentrações reunidas na tabela 13.

As medidas dos deslocamentos químicos foram efetuadas segundo o procedimento descrito em 3.2.1. Os valores de $\Delta\nu'$ (v. 3.2.3.), acham-se na tabela 13.

TABELA 13

Deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol, em CCl_4 , a diferentes concentrações molares

[fenol]	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,00060	168,4
0,015	172,0
0,030	175,4
0,045	178,4
0,060	181,6

Correlacionaram-se os valores de $\Delta\nu'$ com os de [fenol] (figura 18). Calculou-se a reta que melhor se ajustou ao conjunto de pontos apresentados (v. 3.2.2.). A extrapolação para concentração zero do fenol, forneceu o valor:

$$\Delta\nu_0 = 168,5 \text{ Hz}$$

Figura 18 - Deslocamento químico do próton hidroxílico do fenol vs. concentração molar, para soluções de fenol em CCl_4 ($r = 0,999$).

Experiência nº 2Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol, à diluição infinita, em tetracloreto de carbono

Prepararam-se 10 ml de uma solução de p-clorofenol, em tetracloreto de carbono de concentração 0,100M, contendo cerca de 0,2 ml de ciclohexano (referência interna). Desta solução, efetuaram-se as diluições necessárias, obtendo-se as concentrações reunidas na tabela 14.

As medidas dos deslocamentos químicos foram efetuadas segundo o procedimento descrito em 3.2.1. Os valores de $\Delta\nu'$ (v. 3.2.3.) encontram-se na tabela 14.

TABELA 14

Deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol, em CCl_4 , a diferentes concentrações molares

(p-clorofenol)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,0030	180,0
0,010	181,6
0,025	184,0
0,050	188,4
0,070	190,2

Correlacionaram-se os valores de $\Delta\nu'$ com os de [p-clorofenol] (figura 19). Calculou-se a reta que melhor se ajustou ao conjunto de pontos apresentados (v. 3.2.2.). A extrapolação para concentração zero do p-clorofenol, forneceu o valor:

Figura 19 - Deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol vs. concentração molar, para soluções de p-clorofenol em CCl_4 ($r = 0,993$).

Experiência nº 3 -

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-ciclopentanona (LXXXIII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

As amostras foram preparadas como está descrito na pag. 87.

Efetuarão-se as medidas dos deslocamentos químicos do próton hidroxílico do fenol (v. 3.2.1.) e calcularão-se os valores de $\Delta\nu'$ e de $\Delta\nu'_0$ segundo procedimentos descritos em 3.2.3. Os resultados obtidos acham-se na tabela 15.

TABELA 15

Deslocamentos químicos para o sistema fenol-ciclopentanona (LXXXIII), em CCl_4 , a diferentes relações molares

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$
0,067	308,8	140,3
0,074	307,8	139,3
0,083	299,0	130,5
0,095	293,0	124,5
0,111	287,8	119,3
0,133	279,2	110,7
0,167	268,2	99,7
0,222	253,2	84,5

Correlacionaram-se os valores de deslocamento da ponte de hidrogênio ($\Delta\nu'o$) com os de quocientes molares ($n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$) (figura 1, pag. 43) e calculou-se a reta com os pontos em que a relação entre as variáveis pareceu ser linear (v. 3.2.2.) . O valor de $\Delta\nu$, obtido por extrapolação para $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}} = 0$, encontra-se na tabela 1 (pag. 45).

Efetuararam-se os gráficos de $1/\Delta\nu'o$ em função de $1/[\text{co}]$ (figura 20) e de $\Delta\nu'o/[\text{co}]$ em função de $\Delta\nu'o$ (figura 21) (v. 3.2.4.). Calcularam-se as retas que melhor se ajustaram aos conjuntos de pontos apresentados (v. 3.2.2.) obtendo-se os valores de k_{ass} reunidos na tabela 2 (pag. 47).

b) doador de próton: p-clorofenol

As amostras foram preparadas como está descrito na pag. 87.

Efetuaram-se as medidas dos deslocamentos químicos do próton hidroxílico do p-clorofenol (v. 3.2.1.) e calcularam-se os valores de $\Delta\nu'$ e de $\Delta\nu'o$ de acordo com procedimentos descritos em 3.2.3. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 16.

TABELA 16

Deslocamentos químicos para o sistema p-clorofenol-ciclopentanona (LXXXIII), em CCl_4 , a diferentes relações molares

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$
0,100	343,4	163,4
0,111	340,6	160,6
0,125	335,6	155,6
0,143	331,6	151,6
0,167	325,0	145,0
0,200	316,6	136,6
0,250	306,2	126,2
0,333	291,4	111,4

Correlacionaram-se os valores de deslocamento da ponte de hidrogênio ($\Delta\nu'o$) com os de quocientes molares ($n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$) (figura 2, pag. 44) e calculou-se a reta com os pontos em que a relação entre as variáveis pareceu ser linear (v.3.2.2.). O valor de $\Delta\nu$, obtido por extrapolação para $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}} = 0$, encontra-se na tabela 1 (pag. 45).

Efetuararam-se os gráficos de $1/\Delta\nu'o$ em função de $1/[co]$ (figura 20) e de $\Delta\nu'o/[co]$ em função de $\Delta\nu'o$ (figura 21) (v. 3.2.4.). Calcularam-se as retas destas figuras, de acordo com procedimento descrito em 3.2.2., obtendo-se os valores de k_{ass} reunidos na tabela 2 (pag. 47).

A figura 22 (pag.149) mostra os espectros de r.m.n. do sistema ciclopentanona-p-clorofenol, em tetracloreto de carbono, a quocientes molares (n_{OH}/n_{CO}) 0,125 (A), 0,167 (B) e 0,250 (C).

Figura 20 - $1/\Delta\nu'o$ vs. $1/[co]$; sistema: doador de próton-ciclopentanona, em CCl_4 ; A = fenol ($r = 0,999$); B = p-clorofenol ($r = 0,999$).

Figura 21 - $\Delta\nu'_o/[co]$ vs. $\Delta\nu'_o$; sistema: doador de próton-ciclopentanona, em CCl_4 ; A = fenol ($r = 0,998$); B = p-clorofenol ($r = 0,999$).

Experiência nº 4

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-3-tiaciclopentanona (LXXVII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos, cujos resultados acham-se na tabela 17. A correlação entre $\Delta\nu'_o$ e quocientes molares n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 1 (pag. 43) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita do doador de próton ($\Delta\nu$), na tabela 1

(pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., encontram-se na tabela 2 (pag. 47).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos, cujos resultados acham-se na tabela 17. A correlação entre $\Delta\nu'$ e quocientes molares n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 2 (pag. 44) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de p-clorofenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

TABELA 17

Deslocamentos químicos para o sistema doador de próton-3-tiaciclopentanona (LXXVII), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	249,6	81,1	0,100	278,8	98,8
0,074	246,0	77,5	0,111	275,8	95,8
0,083	239,6	71,1	0,125	270,2	90,2
0,095	233,2	64,7	0,143	265,0	85,0
0,111	228,6	60,1	0,167	258,8	78,8
0,133	222,0	53,5	0,200	250,8	70,8
0,167	214,4	45,9	0,250	234,2	60,8
0,222	207,4	38,9	--	--	--

Experiência nº 5

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-ciclohexanona (LXXXIV), em tetra cloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos cujos resultados acham-se na tabela 18. A correlação entre $\Delta\nu'$ e quocientes molares n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 1 (pag. 43) e o valor do deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de fenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., encontram-se na tabela 2 (pag. 47).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos cujos resultados encontram-se na tabela 18. A correlação entre $\Delta\nu'$ e quocientes molares n_{OH}/n_{CO} acha-se na figura 2 (pag. 44) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de p-clorofenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

A figura 23A (pag. 150) mostra o espectro de r.m.n. do sistema: ciclohexanona-p-clorofenol, em CCl_4 , a quociente molar $(n_{OH}/n_{CO}) = 0,167$.

TABELA 18

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-ciclohexanona (LXXXIV), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$
0,067	318,4	149,9	0,100	354,2	174,2
0,074	315,2	146,7	0,111	351,2	171,2
0,083	310,8	142,3	0,125	347,6	167,6
0,095	307,0	138,5	0,143	343,0	163,0
0,111	298,8	130,3	0,167	337,2	157,2
0,133	289,6	121,1	0,200	330,2	150,2
0,167	279,4	110,9	0,250	380,2	140,2
0,222	262,6	94,1	0,333	306,6	126,6

Experiência nº 6

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-3-tiaciclohexanona (LXXVIII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos, cujos resultados encontram-se na tabela 19. A correlação entre $\Delta\nu'o$ e quocientes molares $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ acha-se na figura 1 (pag. 43) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de fenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos, cujos resultados encontram-se na tabela 19. A correlação entre $\Delta\nu'$ e quocientes molares n_{OH}/n_{CO} acha-se na figura 2 (pag. 44) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de p-clorofenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

A figura 23B (pag.150) mostra o espectro de r.m.n. do sistema 3-tiaciclohexanona-p-clorofenol, em tetracloreto de carbono, a quociente molar (n_{OH}/n_{CO}) = 0,167.

TABELA 19

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-3-tiaciclohexanona (LXXVIII), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	279,4	110,9	0,100	319,0	139,0
0,074	275,4	106,9	0,111	313,8	133,8
0,083	270,0	101,5	0,125	307,0	127,0
0,095	262,2	93,7	0,143	302,4	122,4
0,111	258,0	89,5	0,167	293,6	113,6
0,133	247,4	78,9	0,200	286,0	106,0
0,167	238,6	70,1	0,250	274,0	94,0
0,222	224,4	55,9	0,333	260,0	80,0

Experiência nº 7

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-cicloheptanona (LXXXV), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 20. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 1 (pag. 43) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de fenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 20. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 2 (pag. 44) e o valor do deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de p-clorofenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos de acordo com os métodos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

TABELA 20

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-ciclo heptanona (LXXXV), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$
0,067	324,4	155,9	0,100	359,6	179,6
0,074	320,4	151,9	0,111	356,6	176,6
0,083	314,6	146,1	0,125	352,0	172,0
0,095	309,6	141,1	0,143	348,2	168,2
0,111	301,4	132,9	0,167	340,6	160,6
0,133	293,8	125,3	0,200	335,0	155,0
0,167	280,6	112,1	0,250	322,6	142,6
0,222	272,0	103,5	0,333	311,2	131,2

Experiência nº 8

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-3-tiacicloheptanona (LXXIX), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 21. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_{\text{o}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 1 (pag. 43) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de fenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimen-

tos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 2 (pag. 47).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 21. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_{\text{O}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 2 (pag. 44) e o valor de deslocamento da ponte de hidrogênio à diluição infinita de p-clorofenol ($\Delta\nu$), na tabela 1 (pag. 45).

TABELA 21

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-3-tia cicloheptanona (LXXIX), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'_{\text{H}}(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{O}}(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'_{\text{H}}(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{O}}(\text{Hz})$
0,074	275,8	107,3	0,125	311,0	131,0
0,083	271,0	102,5	0,143	305,6	125,6
0,095	265,8	97,3	0,200	289,0	109,0
0,111	258,6	90,1	0,250	276,0	96,0
0,133	250,4	81,9	--	--	--
0,167	240,6	72,1	--	--	--
0,222	228,2	59,3	--	--	--

Experiência nº 9

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-4-tiaciclohexanona (LXXX), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados acham-se na tabela 22. O gráfico de $\Delta\nu'$ em função de n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 5 (pag. 49) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 3 (pag. 50).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 4 (pag. 51).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados acham-se na tabela 22. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 6 (pag. 49) e o valor de $\Delta\nu$ na tabela 3 (pag. 50).

Os valores de k_{ass} , obtidos de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 4 (pag. 51).

A figura 23C (pag. 150) mostra o espectro de r.m.n. do sistema 4-tiaciclohexanona-p-clorofenol, em tetracloreto de carbono a quociente molar (n_{OH}/n_{CO}) = 0,167.

TABELA 22

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-4-tia
ciclohexanona (LXXX), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$
0,067	280,2	111,7	0,100	316,8	136,8
0,074	276,6	108,1	0,111	312,6	132,6
0,083	271,6	103,1	0,125	307,2	127,2
0,095	264,6	96,1	0,143	301,6	121,6
0,111	258,6	90,1	0,167	294,6	114,6
0,133	248,6	80,1	0,200	287,6	107,6
0,167	240,6	72,1	0,250	274,8	94,8
0,222	228,6	60,1	0,333	262,6	82,6

Experiência nº 10

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação
do sistema: doador de próton-4-tiacicloheptanona (LXXXI), em
tetracloroeto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 23. O gráfico de correlação de $\Delta\nu'_{\text{o}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 5 (pag. 49) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 3 (pag. 50).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 4 (pag. 51).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 23. O gráfico de correlação de $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 6 (pag. 49) e o valor de $\Delta\nu$ na tabela 3 (pag. 50).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 4 (pag. 51).

TABELA 23

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-4-tia cicloheptanona (LXXXI), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	292,0	123,5	0,100	332,0	152,0
0,074	286,8	118,3	0,111	326,8	146,8
0,083	281,6	113,1	0,125	320,2	140,2
0,095	275,8	107,3	0,143	314,4	134,4
0,111	267,8	99,3	0,167	307,2	127,2
0,133	258,2	89,7	0,200	301,0	121,0
0,167	246,4	77,9	0,250	286,0	106,0

Experiência nº 11

Deslocamento da ponte de hidrogênio; sistema: doador de próton-ciclooctanona (LXXXVI), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados encontram-se na tabela 24. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} acha-se na figura 7 (pag. 52) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 5 (pag. 53).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 24. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 8 (pag. 53) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 5 (pag. 53).

TABELA 24

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-ciclooctanona (LXXXVI), em CCl_4 , a diferentes relações molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	338,4	169,9	0,100	370,6	190,6
0,074	334,2	165,7	0,111	368,2	188,2
0,083	329,0	160,5	0,125	363,0	183,0
0,095	323,6	155,1	0,143	359,8	179,8
0,111	316,8	148,3	0,167	354,0	174,0
0,133	306,4	137,9	--	--	--
0,167	296,4	127,9	--	--	--

Experiência nº 12

Deslocamento da ponte de hidrogênio; sistema: doador de próton-5-tiaciclooctanona (LXXIII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 25. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 7 (pag. 52) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 5 (pag. 53).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 25. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 8 (pag. 53) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 5 (pag. 53).

TABELA 25

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-5-tiaciclooctanona (LXXIII), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	335,6	167,1	0,100	377,6	197,6
0,074	330,8	162,3	0,111	373,2	193,2
0,083	324,8	156,3	0,125	368,6	188,6
0,095	319,6	151,1	0,143	362,8	182,8
0,111	308,8	140,3	0,200	350,2	170,2

Experiência nº 13

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-pentanona(LXXXVII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 26. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

A figura 24A (pag.151) mostra o espectro de r.m.n. do sistema fenol-2-pentanona, em tetracloreto de carbono, a quociente molar (n_{OH}/n_{CO}) = 0,111.

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 26. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 26

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-2-pentanona (LXXXVII), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$
0,067	305,6	137,1	0,100	344,4	164,4
0,074	299,8	131,3	0,111	342,2	162,2
0,083	295,2	126,7	0,125	335,6	155,6
0,095	287,4	118,9	0,143	328,2	148,2
0,111	281,8	113,3	0,167	321,6	141,6
0,133	271,4	102,9	0,200	314,0	134,0
0,167	261,2	92,7	0,250	302,8	122,8
0,222	247,6	79,1	0,333	287,2	107,2

Experiência nº 14

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-heptanona (LXXXVIII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 27. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_{\text{o}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 27. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 27

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-2-heptanona (LXXXVIII) em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	306,2	137,7	0,100	343,8	163,8
0,074	301,8	133,3	0,111	339,8	159,8
0,083	296,6	128,1	0,125	335,6	155,6
0,095	289,0	120,5	0,143	329,4	149,4
0,111	282,8	114,3	0,167	324,0	144,0
0,133	274,2	105,7	0,200	314,4	134,4
0,167	261,8	93,3	0,250	302,0	122,0
0,222	248,6	80,1	--	--	--

Experiência nº 15

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-octanona (LXXXIX), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 28. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 28. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 28

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-2-octanona (LXXXIX), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$
0,067	307,0	138,5	0,100	344,0	164,0
0,074	302,3	133,8	0,111	340,4	160,4
0,083	297,7	129,2	0,125	335,8	155,8
0,095	292,8	124,3	0,143	326,8	146,8
0,111	281,2	112,7	0,167	323,6	143,6
0,133	275,0	106,5	0,250	303,0	123,0
0,167	262,6	94,1	0,333	288,0	108,0
0,222	248,8	80,3	--	--	--

Experiência nº 16

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-2-undecanona (XC), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 29. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_{\text{o}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 29. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 29

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-2-undecanona (XC), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	306,8	138,3	0,100	345,0	165,0
0,074	302,0	133,5	0,111	341,6	161,6
0,083	297,4	128,9	0,125	337,6	157,6
0,095	292,8	124,3	0,143	330,0	150,0
0,111	280,8	112,3	0,167	324,0	144,0
0,133	274,8	106,3	0,200	314,6	134,6
0,167	263,0	94,5	0,250	303,8	123,8
0,222	248,8	80,3	--	--	--

Experiência nº 17

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-metiltioacetona (XCI), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 30. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 30. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 30

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-metil
tioacetona (XCI), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$
0,067	280,0	111,5	0,100	312,4	132,4
0,074	274,4	105,9	0,111	307,2	127,2
0,083	270,8	102,3	0,125	302,6	122,6
0,095	263,8	95,3	0,143	296,2	116,2
0,111	257,2	88,7	0,167	289,8	109,8
0,133	248,4	79,9	0,200	280,4	100,4
0,167	239,0	70,5	0,250	271,2	91,2
0,222	227,2	58,7	0,333	256,0	76,0

Experiência nº 18

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação
do sistema: doador de próton-etiltioacetona (LXXIV), em tetra
cloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 31. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'o$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

A figura 24B (pag.151) mostra o espectro de r.m.n. do sistema etiltioacetona-fenol, em tetracloreto de carbono, a quociente molar (n_{OH}/n_{CO}) = 0,111.

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 31. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 31

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-etiltioacetona (LXXIV), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	276,6	108,1	0,100	309,0	129,0
0,074	270,0	101,5	0,125	300,0	120,0
0,083	266,8	98,3	0,143	293,2	113,2
0,095	259,8	91,3	0,167	287,8	107,8
0,111	251,8	83,3	0,200	280,0	100,0

Experiência nº 19

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-4-etiltio-2-butanona (XCII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 32. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

A figura 24C (pag. 151) mostra o espectro do sistema: fenol-4-etiltio-2-butanona, em tetracloreto de carbono, a quociente molar $(n_{OH}/n_{CO}) = 0,111$.

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 32. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4. acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 32

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-4-etiltio-2-butanona (XCII), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_{\text{o}}(\text{Hz})$
0,067	285,4	116,9	0,100	322,0	142,0
0,074	281,8	113,3	0,111	316,6	136,6
--	--	--	0,125	312,8	132,8
0,095	269,8	101,3	0,143	306,2	126,2
0,111	263,0	94,5	0,167	300,0	120,0
0,133	253,4	84,9	0,200	291,0	111,0
0,167	244,4	75,9	--	--	--
--	--	--	0,333	266,2	86,2

Experiência nº 20

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-5-etiltio-2-pentanona (XCIII), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 33. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_{\text{o}}$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 33. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 33

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-5-etiltio-2-pentanona (XCIII), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	296,4	127,9	0,100	332,6	152,6
0,074	292,0	123,5	0,111	326,8	146,8
0,083	286,2	117,7	0,125	322,4	142,4
0,095	279,6	111,1	0,143	316,2	136,2
0,111	273,0	104,5	0,167	309,8	129,8
0,133	263,6	95,1	0,200	299,2	119,2
0,167	253,4	84,9	0,250	289,6	109,6
0,222	239,8	71,3	0,333	274,4	94,4

Experiência nº 21

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-6-etiltio-2-hexanona (XCIV), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 34. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 9 (pag. 54) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 34. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 10 (pag. 55) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 6 (pag. 56).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 7 (pag. 58).

TABELA 34

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-6-etiltio-2-hexanona (XCIV), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'o(\text{Hz})$
0,067	301,6	133,1	0,100	336,2	156,2
0,074	296,0	127,5	0,111	332,4	152,4
0,083	291,8	123,3	0,125	329,2	149,2
0,095	284,8	116,3	0,143	321,8	141,8
0,111	277,8	109,3	0,167	317,8	137,8
0,133	268,0	99,5	0,200	309,0	129,0
0,167	258,4	89,9	0,250	296,0	116,0
0,222	244,6	76,1	0,333	281,0	101,0

Experiência nº 22

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-tetrahidrotiofeno (XCV), em tetracloreto de carbono

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 35. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'o$ e n_{OH}/n_s encontra-se na figura 13 (pag. 61) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 8 (pag. 62).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 8 (pag. 62).

TABELA 35

Deslocamentos químicos para o sistema: p-clorofenol-tetrahidrotiofeno (XCV), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

$n_{\text{OH}}/n_{\text{S}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_0(\text{Hz})$
0,100	225,8	45,8
0,111	222,8	42,8
0,143	216,2	36,2
0,167	212,2	32,2
0,200	207,0	27,0
0,250	201,6	21,6
0,333	196,2	16,2

Experiência nº 23

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-tetrahidrotiofeno (XCV) + ciclopentanona (LXXXIII), em tetracloreto de carbono

Prepararam-se 10 ml de solução do acceptor de próton contendo concentrações 0,60M de ciclopentanona e 0,60M de tetrahidrotiofeno, em CCl_4 . Desta solução foram feitas as diluições necessárias (v. pag. 88).

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 36. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_0$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 13 (pag. 61) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 8 (pag. 62).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 8 (pag. 62).

TABELA 36

Deslocamentos químicos para o sistema: p-clorofenol-tetrahidrotiofeno (XCV) + ciclopentanona (LXXXIII), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu'(\text{Hz})$	$\Delta\nu'_o(\text{Hz})$
0,100	344,8	164,8
0,111	341,8	161,8
0,125	338,2	158,2
0,143	333,2	153,2
0,167	327,0	147,0
0,200	317,8	137,8
0,250	308,0	128,0
0,333	294,6	114,6

Experiência nº 24

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: doador de próton-3-oxaciclopentanona (XCVI), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 37. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'_o$ e $n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$ encontra-se na figura 14 (pag. 65) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 9 (pag. 66).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 9 (pag. 66).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 37. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 14 (pag. 65) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 10 (pag. 66).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 10 (pag. 66).

TABELA 37

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-3-oxa ciclopentanona (XCVI), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'(OH)$	$\Delta\nu'o(OH)$	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'(OH)$	$\Delta\nu'o(OH)$
0,067	260,4	91,9	0,100	286,2	106,2
0,074	257,0	88,5	0,111	283,4	103,4
0,083	251,8	83,3	0,125	278,0	98,0
0,095	245,8	77,3	0,143	273,2	93,2
0,111	240,2	71,7	0,167	267,2	87,2
0,133	233,2	64,7	0,250	248,8	68,8
0,167	230,6	62,1	--	--	--

Experiência nº 25

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-metoxiacetona (XCVII), em tetracloreto de carbono

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 38. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 14 (pag. 65) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 10 (pag. 66).

Os valores de k_{ass} , obtidos segundo os procedimentos descritos em 3.2.4., acham-se na tabela 10 (pag. 66).

TABELA 38

Deslocamentos químicos para o sistema: p-clorofenol-metoxiacetona (XCVII), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,100	319,6	139,6
0,111	315,8	135,8
0,125	312,2	132,2
0,143	305,4	125,4
0,167	299,4	119,4
0,200	292,2	112,2
0,250	281,0	101,0
0,333	267,0	87,0

Experiência nº 26

Deslocamento da ponte de hidrogênio; sistema: doador de próton-3-ciclohexenona (XV), em tetracloreto de carbono

a) doador de próton: fenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3a, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 39. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 15 (pag. 75) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 11 (pag. 76).

b) doador de próton: p-clorofenol

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 3b, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos. Os resultados obtidos acham-se na tabela 39. O gráfico de correlação entre $\Delta\nu'$ e n_{OH}/n_{CO} encontra-se na figura 16 (pag. 75) e o valor de $\Delta\nu$, na tabela 11 (pag. 76).

TABELA 39

Deslocamentos químicos para o sistema: doador de próton-3-ciclohexenona (XV), em CCl_4 , a diferentes quocientes molares

fenol			p-clorofenol		
n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)	n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu'$ (Hz)	$\Delta\nu'o$ (Hz)
0,067	311,5	143,0	0,100	346,5	166,5
0,074	309,0	140,5	0,111	342,5	162,5
0,083	301,5	133,0	0,125	337,0	157,0
0,095	294,5	126,0	0,143	331,0	151,0
0,111	287,4	118,9	0,167	324,0	144,0
0,133	278,0	109,5	0,200	315,5	135,5
0,167	266,5	98,0	0,250	306,0	126,0

3.3. COMPOSTOS

3.3.1. Reagentes não purificados

Ciclohexano (Merck, uvasol)

Tetracloroeto de carbono (Merck, uvasol)

3.3.2. Reagentes comerciais por nós purificados

Fenol (Merck) - Secou-se em dissecador à pressão reduzida, sobre pentóxido de fósforo, durante 3 dias. Destilou-se, recolhendo-se a fração de PE 91,0 - 91,5°C/25 mmHg (lit.⁴⁸ PE 91,4°C/25 mmHg).

p-Clorofenol (Carlo Erba) - Secou-se em dissecador a pressão reduzida, sobre pentóxido de fósforo, durante uma noite. Destilou-se, recolhendo-se a fração de PE 216°C (lit.¹¹⁶ PE 216-7°C).

Ciclopentanona (LXXXIII) (BDH) - Secou-se com sulfato de sódio anidro e submeteu-se à destilação fracionada, recolhendo-se a fração de PE 131°C (lit.¹⁴⁹ PE 131°C).

Ciclohexanona (LXXXIV) (B&A) - Secou-se com sulfato de sódio anidro. Destilou-se, recolhendo-se a fração de PE 47°C/15 mmHg (lit.^{67a} PE 47°C/15 mmHg).

2-Pentanona (LXXXVII) (Eastman Kodak) - Secou-se com carbonato de sódio anidro e submeteu-se à destilação fracionada, recolhendo-se a fração de PE 102°C (lit.¹⁴² PE 102°C).

2-Heptanona (LXXXVIII) (BDH) - Secou-se com sulfato de sódio anidro. Destilou-se, recolhendo-se a fração de PE 147°C (lit.¹⁴² PE 151°C).

2-Octanona (LXXXIX) (BDH) - Secou-se com sulfato de sódio anidro e submeteu-se à destilação fracionada, recolhendo-se a fração de PE 171°C. Redestilação PE 44°C/3 mmHg (lit.¹⁴² PE 173°C).

2-Undecanona (XC) (Eastman Kodak) - Secou-se com sulfato de sódio anidro. Destilou-se, recolhendo-se a fração de PE 112°C/11 mmHg (lit.¹⁴² PE 108°C/9 mmHg).

Tetrahidrotiofeno (XCV) (Aldrich) - Secou-se com sulfato de sódio anidro e submeteu-se à destilação fracionada, recolhendo-se a fração de PE 120°C (lit.¹⁵⁰ PE 119-120°C).

3.3.3. Compostos disponíveis em nossos laboratórios e por nós purificados

3-Tiaciclopentanona (LXXVII) - PE 65,5 - 66,0°C/7 mmHg. Redestilação PE 65,5 - 66,0°C/7 mmHg (lit.¹⁶⁹ PE 60,5°C/8 mmHg).
R.M.N. (τ): 6,90(s,2H); 7,00(t,2H); 7,51(t,2H).
I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.742 cm^{-1} .

4-Tiaciclohexanona (LXXX) - PF 64 - 6°C (lit.¹⁴ PF 65 - 6°C).
R.M.N. (τ): 6,93 - 7,27(m,4H); 7,27 - 7,60(m,4H).
I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.717 cm^{-1} .

Metiltioacetona (XCI) - PE 53 - 5°C/11 mmHg. Redestilação PE 53°C/11 mmHg (lit.⁹ PE 152,5 - 153,0°C).
R.M.N. (τ): 6,95(s,2H); 7,75(s,3H); 7,95(s,3H).
I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.710 cm^{-1} .

Etiltioacetona (LXXIV) - PE 63,5°C/13 mmHg. Redestilação PE 64°C/13 mmHg (lit.^{132a} PE 63,5°C/13 mmHg).

R.M.N. (τ): 6,93(s,2H); 7,42(q,2H); 7,76(s,3H); 8,76(t,3H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.713 cm^{-1} .

Metoxiacetona (XCVII) - PE 112°C . Redestilação PE 112°C (lit.¹³¹ PE $114 - 6^\circ\text{C}$).

R.M.N. (τ): 6,22(s,2H); 6,62(s,3H); 7,90(s,3H).

As purezas de todos estes compostos foram testadas cromatograficamente.

3.3.4. Sínteses

3.3.4.1. Cicloheptanona (LXXXV)

a) N-Metilcarbamato de etila (CII)⁶⁸ - Numa mistura de 225 ml de éter etílico e 137 g de solução aquosa de metilamina a 33%, gelada, adicionaram-se 80 g (0,74 mol) de cloroformiato de etila e a seguir mais 80 g (0,74 mol) deste, simultaneamente com 148 g de NaOH a 40%. Deixou-se em repouso durante 15 minutos. Destilou-se o produto bruto, à pressão reduzida, obtendo-se 114 g (63%) de N-metilcarbamato de etila (CII), PE 59 - $62^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$ (lit.⁶⁸ PE 55 - $60^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$).

b) N-Nitrosometiluretana (CIII)⁶⁹ - A 114 g (0,93 mol) de N-metilcarbamato de etila (CII) em 340 ml de éter etílico, foram adicionados 360 g de nitrito de sódio dissolvidos em 550 ml de água gelada. A seguir, jogaram-se cautelosamente, 664 g de ácido nítrico a 35%, gelado. Manteve-se a temperatura abaixo de 15°C , até que a camada etérea tornou-se verde. Após a destilação à pressão reduzida, obteve-se 119 g (97%) da N-nitrosometiluretana (CIII), PE 60,5 - $62,0^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$ (lit.⁶⁹ PE 59 - $61^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$).

c) Cicloheptanona (LXXXV)⁸⁷ - Numa mistura de 39 g (0,40 mol) de ciclohexanona (LXXXIV), 40 ml de metanol e 0,2 g de carbonato de sódio, adicionaram-se 49 g (0,37 mol) de N-nitrosometiluretana (CIII), mantendo-se a temperatura na faixa de 20 a 25°C. Evaporou-se o metanol e submeteu-se o resíduo à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 15 g (35%) da cicloheptanona (LXXXV), de PE 64 - 5°C/15 mmHg (lit.¹⁵⁴ PE 65-6°C/15 mmHg). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 7,40 - 7,83(m,4H); 7,83 - 8,57(m,8H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.705 cm^{-1} .

3.3.4.2. 3-Tiaciclohexanona (LXXVIII)

a) Tioglicolato de etila (CIV)¹⁰ - A 86 g (0,93 mol) de ácido tioglicólico, juntaram-se 115 ml de álcool etílico absoluto, 173 ml de benzeno seco e 12 ml de ácido sulfúrico concentrado. Refluxou-se por 16 horas, extraíndo-se a água formada através de um "Soxlet" munido de um cartucho contendo sulfato de magnésio anidro. Submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 84 g (75%) de tioglicolato de etila (CIV), PE 63 - 4°C/20 mmHg (lit.¹⁰ PE 63°C/20 mmHg).

b) γ -Clorobutirato de etila (CV)¹¹⁷ - A 37 g (0,43 mol) de γ -butirolactona, foram adicionados 250 ml de álcool etílico absoluto. Saturou-se a mistura com cloreto de hidrogênio e deixou-se em repouso por 48 horas. Jogou-se a mistura em gelo e água e separou-se a camada orgânica. Submeteu-se o produto bruto à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 55 g (84%) de γ -clorobutirato de etila (CV), PE 95 - 6°C/37 mmHg (lit.¹¹⁷ PE 94 - 5°C/37 mmHg).

c) Sulfeto de carbetoximetil- γ -carbetoxipropila (CVI)⁹² - A 310 ml de etanol absoluto, adicionaram-se 8,4 g de sódio e após a reação, 43 g (0,36 mol) de tioglicolato de etila, traços de iodeto de potássio e 54 g (0,36 mol) de γ -clorobutirato de etila (CV). Refluxou-se por duas horas. Removeu-se o sal por filtração e submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 53 g (63%) do sulfeto de carbetoximetil- γ -carbetoxipropila (CVI), PE 141 - 2°C/4 mmHg (lit.⁵² PE 139-142°C/4 mmHg).

d) 2-(CVIIa) e/ou 6-Carbetoxi-3-tiaciclohexanona (CVIIb)⁹² - A 80 ml de etanol absoluto, adicionaram-se 530 ml de tolueno seco e 5,2 g (0,23 mol) de sódio. Após a reação, destilou-se o azeotrópico tolueno-etanol até que a temperatura atingiu 105°C. Adicionaram-se às gotas, na mistura, 53 g (0,23 mol) de sulfeto de carbetoximetil- γ -carbetoxipropila (CVI), dissolvidos em 200 ml de tolueno seco. Destilou-se o azeotrópico tolueno-etanol até que a temperatura atingiu 106°C. Esfriou-se e jogou-se a mistura em 265 g de gelo e 40 ml de ácido clorídrico 12N. Extraíu-se com éter etílico. Secou-se o extrato etéreo com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Submeteu-se o resíduo à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 27 g (65%) do 2-(CVIIa) e/ou 6-carbetoxi-3-tiaciclohexanona (CVIIb) PE 119 - 121°C/4 mmHg (lit.⁵² PE 117 - 120°C/4 mmHg).

e) 3-Tiaciclohexanona (LXXVIII)⁹² - A 27 g (0,14 mol) de 2-(CVIIa) e/ou 6-carbetoxi-3-tiaciclohexanona (CVIIb), adicionaram-se 90 ml de ácido sulfúrico 2N. Refluxou-se por 9 horas. Extraíu-se com cloreto de metileno, secou-se com sulfato de magnésio anidro, evaporou-se o solvente e submeteu-se o resí-

duo à destilação, obtendo-se 11 g (66%) da 3-tiaciclohexanona (LXXVIII), PE 78 - 9°C/4 mmHg (lit.⁹² PE 80°C/4 mmHg). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 6,88(s,2H); 7,10-7,40(m,2H); 7,47-7,70(m,4H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.723 cm^{-1} .

3.3.4.3. 3-Tiacicloheptanona (LXXIX)

a) 4-Cloro-1-butanol (CVIII)¹⁴⁵ - Aqueceram-se 720 g (10 mōis) de tetrahidrofurano até a ebulição. Passou-se uma corrente de cloreto de hidrogênio sob refluxo até que a temperatura atingiu 106°C. Submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 545 g (50%) de 4-cloro-1-butanol (CVIII), PE 82,0-82,5°C/14 mmHg (lit.¹⁴⁵ PE 81 - 2°C/14 mmHg).

b) Clorobrometo de tetrametilena (CIX)¹⁴⁵ - A 681 g de tribrometo de fósforo frio, adicionaram-se, às gotas, 545 g (5,0 mōis) de 4-cloro-1-butanol (CVIII). Aqueceu-se a mistura por 10 horas. O produto bruto foi submetido à destilação, fornecendo 669 g (78%) de clorobrometo de tetrametilena (CIX), PE 171-3°C (lit.¹⁴⁵ PE 175 - 6°C).

c) δ -Clorovaleronitrila (CX)¹⁴⁵ - Numa solução de 320 g de cianeto de potássio em 400 ml de água, foram adicionados 1.350 ml de álcool etílico a 95% e 669 g (3,90 mōis) de clorobrometo de tetrametilena (CIX). Refluxou-se por 15 horas. O produto bruto foi submetido à destilação a pressão reduzida, fornecendo 236 g (51%) de δ -clorovaleronitrila (CX), PE 110 - 2°C/16 mmHg (lit.¹⁴⁵ PE 100 - 110°C/16 mmHg).

d) δ -Clorovalerato de etila (CXI) - Efetuou-se uma adaptação de um método descrito na literatura,^{153b} para a preparação do

valerato de etila. Assim, numa mistura de 500 ml de etanol a 95% e 218 ml de ácido sulfúrico concentrado, adicionaram-se 236 g (2,0 mōis) de δ -clorovaleronitrila (CX). Refluxou-se por 10 horas. Submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 268 g (82%) do δ -clorovalerato de etila (CXI), PE 84 - 5⁰C/8 mmHg (lit.³⁶ PE 83,5 - 85,0⁰C/8 mmHg).

e) Sulfeto de carbetoximetil- δ -carbetoxibutila (CXII)⁹² - A 1.400 ml de etanol absoluto, adicionaram-se 37 g (1,6 mōis) de sódio e após a reação, 196 g (1,62 mōis) de tioglicolato de etila (CIV), contendo traços de iodeto de sódio e 268 g (1,62 mōis) de δ -clorovalerato de etila (CXI). Refluxou-se por 2 horas. O produto bruto foi destilado, fornecendo 290 g (72%) do sulfeto de carbetoximetil- δ -carbetoxibutila (CXII), PE 103 - 4⁰C/0,2 mmHg (lit.⁹² PE 106⁰C/0,2 mmHg).

f) 3-Tiacicloheptanona (LXXIX) - Seguiu-se o método descrito por Leonard e col.⁹² introduzindo-se pequenas modificações. Assim, numa suspensão de 27 g (1,2 mōis) de sódio em 2.700 ml de tolueno seco, adicionaram-se cautelosamente, 340 ml de etanol absoluto. O excesso de álcool foi destilado como azeotrópico etanol-tolueno, até que a temperatura atingiu 105⁰C. Adicionaram-se 290 g (1,2 mōis) de sulfeto de carbetoximetil- δ -carbetoxibutila (CXII), vagarosamente. A seguir, destilou-se o azeotrópico etanol-tolueno, até que a temperatura atingiu 106⁰C. Jogou-se a mistura em 1.350 g de gelo e 204 ml de ácido clorídrico 12N. Extraiu-se com éter etílico, lavou-se com água, secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Ao resíduo, adicionaram-se 600 ml de ácido sulfúrico 2N. Refluxou-se por 9 horas, esfriou-se e extraiu-se com cloreto de

metilena. Lavou-se com água, secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Submeteu-se o resíduo à destilação, a pressão reduzida, obtendo-se 12 g (7,2%) de 3-tiacicloheptanona (LXXIX), PE 56°C/0,4 mmHg (lit.⁹² PE 54°C/0,55 mmHg). Purificou-se esta cetona pela técnica da cromatografia de coluna, usando-se como fase móvel o éter de petróleo e como fase estacionária, sílicagel.

R.M.N. (τ): 6,71(s,2H); 7,23(t,4H); 7,60 - 8,63(m,4H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.706 cm^{-1} .

3.3.4.4. 4-Tiacicloheptanona (LXXXI)

Seguindo-se o procedimento indicado por Overberger e Katchman,¹²⁰ alcalinizou-se uma mistura de 24 g (0,21 mol) de 4-tiaciclohexanona (LXXX) e 50 ml de metanol, com óxido de bário. Adicionaram-se cautelosamente 28 g (0,21 mol) da N-nitrosometiluretana (CIII) (v. 3.2.4.1.a,b). Agitou-se durante uma hora. Filtrou-se e evaporou-se o metanol. Adicionou-se éter etílico e secou-se com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o éter e submeteu-se o produto bruto à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 7,1 g (26%) da 4-tiacicloheptanona (LXXXI), PE 73 - 5°C/2 mmHg (lit.¹²⁰ PE 72,5°C/2 mmHg). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 6,83 - 7,76(m,8H); 7,76 - 8,67(m,2H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.712 cm^{-1} .

3.3.4.5. Ciclooctanona (LXXXVI)

Seguindo-se o procedimento indicado por Kohler e col.⁸⁷ numa mistura de 35 g (0,31 mol) de cicloheptanona (LXXXV), 31 ml de metanol e 0,5 g de carbonato de sódio, adicionaram-se

63 g de N-nitrosometiluretana (CIII) (v.3.2.4.1.a,b), mantendo-se a temperatura em torno de 30°C. Agitou-se por 4 horas. Evaporou-se o metanol e submeteu-se o produto bruto à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 19 g (47%) de ciclooctanona (LXXXVI), PE 72-3°C/12 mmHg (lit.^{67b} PE 74°C/12 mmHg). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 7,43 - 7,87(m,4H); 7,97 - 8,80(m,10H).

I.V.: ν_{CO} (CCl₄): 1.704 cm⁻¹.

3.3.4.6. 5-Tiaciclooctanona (LXXIII)

a) γ -Bromobutirato de etila (CXIV)⁹⁰ - Uma solução de 250 g (2,9 mōis) de γ -butirolactona em 470 ml de etanol foi saturada com brometo de hidrogênio obtido a partir da reação de tetralina com bromo.^{153a} Deixou-se em repouso por 24 horas. Adicionaram-se gelo e água na mistura e extraiu-se com brometo de etila. Submeteu-se o produto à destilação, obtendo-se 459 g (81%) de γ -bromobutirato de etila (CXIV), PE 98 - 9°C/25 mmHg (lit.⁹⁰ PE 97 - 9°C/25 mmHg).

b) Sulfeto de γ,γ' -bis-butirato de etila (CXV)¹¹⁹ - A 425 ml de etanol absoluto, foram adicionados 24 g (1,03 mōis) de sódio e após a reação, passou-se uma corrente de sulfeto de hidrogênio por um período de 10 horas. Jogou-se, nesta mistura, uma solução de etóxido de sódio preparada através da reação de 24 g (1,03 mōis) de sódio com etanol absoluto (425 ml). Refluxou-se por 2 horas. A seguir, adicionaram-se 400 g (2,05 mōis) de γ -bromobutirato de etila (CXIV). Refluxou-se por 5 horas. O produto bruto foi submetido à destilação, fornecendo 158 g (58%) de sulfeto de γ,γ' -bis-butirato de etila (CXV), PE 186 - 7°C/11 mmHg (lit.¹¹⁹ PE 185°C/11 mmHg).

c) 5-Tiaciclooctanona (LXXIII)⁹⁵ - A 3.200 ml de xileno e 400 ml de terc-butanol, adicionaram-se 38 g (0,96 mol) de potássio, sob atmosfera de nitrogênio e em seguida, outra porção de 1.600 ml de xileno. O excesso de terc-butanol foi destilado como azeotrópico xileno-álcool. Ajustou-se o volume para 4,8 litros com xileno e jogaram-se 138 g (0,53 mol) de sulfeto de γ,γ' -bisbutirato de etila (CXV), dissolvidos em 1.600 ml de xileno, por um período de 110 horas. Lavou-se a mistura sucessivamente com ácido clorídrico aquoso 2,5N, solução aquosa de bicarbonato de sódio a 5% e finalmente com água. Removeu-se o xileno por destilação a pressão reduzida. No resíduo, adicionaram-se 760 ml de ácido clorídrico 6N. Refluxou-se a mistura por três horas. Neutralizou-se com hidróxido de potássio, numa temperatura inferior a 15°C. Extraíu-se com éter etílico, lavou-se com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. A destilação do produto bruto forneceu 2,5 g (3,2%) da 5-tiaciclooctanona (LXXIII), PE 120 - 1°C/20 mmHg e PF 53 - 4°C (lit.¹¹⁹ PE 120 - 3°C/19 mmHg e lit.⁹⁵ PF 53,2 - 54,2°C).

R.M.N. (τ): 7,20 - 7,50(m,4H); 7,50 - 8,00(m,8H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.705 cm^{-1} .

3.3.4.7. 4-Etiltio-2-butanona (XCII)

Procedendo-se de acordo com as indicações de Cain e Cunneen,³¹ a 19,6 g (0,19 mol) de metilvinilcetona em 17,4 g de etanotiol, adicionaram-se 4 gotas de piridina. Aqueceu-se a 60°C, mantendo-se esta temperatura por 40 minutos. Esfriou-se, lavou-se com solução aquosa de ácido sulfúrico a 0,5% e a seguir com água. Secou-se com sulfato de magnésio anidro

e submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 6,0 g de 4-etiltio-2-butanona (XCII) de PE 77 - 8°C/10 mmHg. Purificou-se esta cetona pelo emprego do método de cromatografia de coluna, utilizando-se como fase estacionária sílicagel e como fase móvel, acetato de etila a 15% em tetracloreto de carbono. Obteve-se 3,0 g (12%) da 4-etiltio-2-butanona (XCII), PE 80°C/10 mmHg (lit.³¹ PE 78 - 9°C/10 mmHg).

R.M.N. (τ): 7,35(s,4H); 7,50(q,2H); 7,88(s,2H); 8,75(t,3H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.724 cm^{-1} .

3.3.4.8. 5-Etiltio-2-pentanona (XCIII)

a) 5-Bromo-2-pentanona (CXVII)⁸ - Aqueceu-se até à ebulição, ácido bromídrico diluído (36 ml de ácido bromídrico de densidade 1,48 com 29 ml de água). Adicionaram-se, às gotas, 30 g (0,23 mol) da 2-acetil-4-butirolactona, removendo-se a bromo-cetona, à medida que se formava, pela destilação com vapor. A destilação do produto forneceu 22 g (57%) de 5-bromo-2-pentanona (CXVII), PE 80 - 1°C/20 mmHg (lit.⁸ PE 78 - 9°C/20 mmHg).

b) 5-Etiltio-2-pentanona (XCIII) - Procedendo-se de acordo com as sugestões de Cain e Cunneen,³¹ adicionaram-se 8,7 g (0,14 mol) de etanotiol ao etóxido de sódio obtido pela reação de 2,9 g (0,13 mol) de sódio e 98 ml de etanol absoluto. Refluxou-se por 20 minutos. Juntaram-se às gotas e a frio, 21 g (0,13 mol) de 5-bromo-2-pentanona (CXVII) e refluxou-se por mais 20 minutos. Esfriou-se e jogou-se em água. A solução aquosa foi saturada com cloreto de sódio e extraída com éter etílico. Lavou-se a solução etérea com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. Submeteu-se o resíduo à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 9,0 g (48%) da 5-etiltio-2-pentanona (XCIII), PE 108 - 9°C/20 mmHg (lit.¹⁴⁸

PE 107 - 110°C/20 mmHg). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 7,30 - 7,77(m,6H); 7,93(s,3H); 8,23(q,2H); 8,78 (t,3H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4): 1.722 cm^{-1} .

3.3.4.9. 6-Etiltio-2-hexanona (XCIV)

a) 2-Metil-3-carbetoxi-5,6-dihidropirano (CXVIII)¹ - A 265 ml de etanol, 212 g de carbonato de potássio e 98 g (0,75 mol) de acetilacetato de etila, adicionaram-se 152 g (0,75 mol) de brometo de trimetilena e aqueceu-se a 60°C. Refluxou-se por 5 horas. A destilação do produto bruto forneceu 90 g (71%) do 2-metil-3-carbetoxi-5,6-dihidropirano (CXVIII), PE 105 - 6°C/14 mmHg (lit.¹ PE 105 - 8°C/14 mmHg).

b) 6-Bromo-2-hexanona (CXIX)⁴ - A 270 g de ácido bromídrico a 48%, recentemente destilados, adicionaram-se, às gotas, 90 g (0,53 mol) de 2-metil-3-carbetoxi-5,6-dihidropirano (CXVIII). Agitou-se por 4 horas à temperatura ambiente e refluxou-se a seguir por 3 horas. Submeteu-se o produto bruto à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 51 g (53%) de 6-bromo-2-hexanona (CXIX), PE 107 - 9°C/17 mmHg (lit.⁴ PE 104 - 5°C/15 mmHg).

c) 6-Etiltio-2-hexanona (XCIV) - Seguindo-se as sugestões de Cain e Cunneen,³¹ preparou-se etóxido de sódio a partir de 6,7 g (0,25 mol) de sódio e 230 ml de etanol absoluto. Nesta mistura foram adicionados 19 g (0,31 mol) de etanotiol. Refluxou-se por 20 minutos. Jogaram-se às gotas, e a frio 51 g (0,29 mol) de 6-bromo-2-hexanona (CXIX) e refluxou-se por mais 20 minutos. Esfriou-se, jogou-se em água, saturou-se com clo-

reto de sódio e extraiu-se com éter etílico. Lavou-se com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. Submeteu-se o resíduo à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 34 g (68%) da 6-etiltio-2-hexanona (XCIV), PE 111⁰C/9 mmHg e 93⁰C/3 mmHg. Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 7,27(m,6H); 7,93(s,3H); 8,20 - 8,57(m,4H); 8,80 (t,3H).

I.V.: ν_{CO} (CCl_4) : 1.723 cm^{-1} .

Análise elementar

Calculado para $C_8H_{16}OS$: C: 59,94% H: 10,06%

Encontrado C: 59,94% H: 10,45%

3.3.4.10 9-Tiabiciclo(3,3,1)-2-nonanona (C)

a) Dicloreto de enxofre (CXX)²⁵ - Saturou-se com cloro, sob atmosfera de nitrogênio, uma mistura de 250 g (1,85 mōis) de dicloreto de dienxofre de 0,1 g de ferro. Deixou-se em repouso por 1 hora. A destilação do produto bruto forneceu 339 g (89%) de dicloreto de enxofre (CXX), PE 57 - 8⁰C (lit.²⁵ PE 60⁰C).

b) 2,6-Dicloro-9-tiabiciclo(3,3,1)-nonano (CXXI)⁴⁰ - Numa mistura de 139 g (1,28 mōis) de 1,5-ciclooctadieno em 1,25 litros de cloreto de metilena, a -50⁰C e sob atmosfera de nitrogênio, adicionaram-se 134 g (1,30 mōis) de dicloreto de enxofre (CXX), dissolvidos em 600 ml de cloreto de metilena. Deixou-se em repouso por 30 minutos. Obteve-se uma massa de 250 g (92%) do 2,6-dicloro-9-tiabiciclo (3,3,1)-nonano (CXXI), PF 98 - 100⁰C (lit.⁴⁰ PF 98,1 - 99,6⁰C).

c) 6-Cloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-2-noneno (CXXII)¹⁶⁰ - 250 g (1,18 m^{ois}) de 2,6-dicloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-nonano (CXXI) foram aquecidos a 166 - 184°C, sob atmosfera de nitrogênio. Assim que findou a liberação de cloreto de hidrogênio (20 horas), o líquido residual foi destilado à pressão reduzida, fornecendo 190 g (92%) do 6-cloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-2-noneno (CXXII), PE 96 - 7°C/2 mmHg (lit.¹⁶⁰ PE 64-9°C/0,3 mmHg).

d) 9-Tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ol (CXXIII)¹⁶⁰ - A 190 g (1,09 m^{ois}) de 6-cloro-9-tiabicciclo(3,3,1)-2-noneno (CXXII), dissolvidos em 360 ml de 1,2-dimetoxietano, adicionaram-se 430 ml de solução aquosa de hidróxido de sódio a 10%. Refluxou-se por 24 horas. Evaporou-se o solvente e recristalizou-se o sólido de água quente, obtendo-se 90 g (53%) de 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ol (CXXIII). Identificou-se este álcool na forma de acetato de 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ila (CXXIV). Efetuou-se uma adaptação de um método descrito na literatura¹⁵² para a sua preparação. Assim, 5 g do 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ol (CXXIII), 10 g de anidrido acético e 10 g de piridina foram deixados em repouso por 19 horas. Adicionou-se água fria para decompor o excesso de anidrido e extraiu-se com benzeno. Lavou-se sucessivamente com solução diluída de ácido sulfúrico, solução de bicarbonato de sódio e água. Secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o benzeno. O sólido obtido foi recristalizado de ácido acético. O acetato de 9-tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ila (CXXIV) tinha PF 52 - 3°C (lit.¹⁶⁰ PF 52 - 3°C).

e) 9-Tiabicciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX)¹²¹ - Numa mistura de 107 g de trióxido de crômio e 1550 ml de piridina, a 0°C,

adicionaram-se, às gotas, uma solução de 54 g (0,35 mol) de 9-tiabiciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ol (CXXIII) em 170 ml de piridina. Agitou-se por 20 horas. Jogaram-se 3.500 ml de éter etílico. Filtrou-se a mistura, lavou-se a camada com solução aquosa de ácido clorídrico a 5% e depois com água. Secou-se com sulfato de magnésio anidro, evaporou-se o solvente e submeteu-se o produto bruto à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 16,3 g de 9-tiabiciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX) de PE 90 - 2°C/1 mmHg. Verificou-se, entretanto, que esta cetona não se mostrou cromatograficamente pura. Procedeu-se à sua purificação, pelo método da cromatografia em coluna, utilizando-se como fase estacionária, sílicagel e como fase móvel clorofórmio. Obteve-se 13 g (24%) da cetona pura de PF 78 - 9°C (lit.¹²¹ PF 79 - 81°C).

f) 9-Tiabiciclo(3,3,1)-2-nonanona (C)¹²¹ - Partiu-se de 1,0 g de paládio sobre carvão a 5%. Adicionou-se 500 mg de 9-tiabiciclo(3,3,1)-6-nonen-2-ona (XCIX) em 200 ml de metanol absoluto. Ambos foram agitados sob atmosfera de hidrogênio a 50 p.s.i. num "Shaker de Paar" por 24 horas. Removeu-se o catalizador usando-se um funil de vidro sinterizado, à pressão reduzida. Evaporou-se o solvente e analisou-se o produto. Este era o de partida. Efetuou-se, por mais duas vezes, tal tentativa de hidrogenação variando-se as ordens de adição dos reagentes. Em ambas as tentativas recuperou-se o produto de partida. Numa variação do método original¹²¹ resolvemos utilizar cloreto de paládio suportado em carvão como catalizador. Tal variação também conduziu, infelizmente, a resultados insatisfatórios.

3.3.4.11. 3-Oxaciclopentanona (XCVI)

a) Glicolato de metila (CXXV) - Efetuou-se uma adaptação de um método descrito na literatura.¹⁴³ Assim, a 50 g (0,66 mol) de ácido glicólico, adicionaram-se 150 ml de solução de cloreto de hidrogênio a 4,6% em metanol. Refluxou-se por 7 horas. Submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 41 g (70%) do glicolato de metila (CXXV), PE 80 - 1°C/61 mmHg (lit.¹⁴³ PE 76 - 80°C/60 - 5 mmHg).

b) 2-Carbometoxi-4-oxaciclopentanona (CXXVI)⁵⁶ - Numa suspensão de 16 g (0,71 mol) de sódio, em 500 ml de éter absoluto, foram adicionados 64 g (0,70 mol) de glicolato de metila (CXXV) e a seguir 74 g (0,86 mol) de acrilato de metila dissolvidos em 350 ml de dimetilsulfóxido, a frio. Agitou-se durante 45 minutos, acidulou-se com ácido clorídrico diluído e extraiu-se com éter etílico. O resíduo da solução etérea foi destilado à pressão reduzida, fornecendo 43 g (42%) da 2-carbometoxi-4-oxaciclopentanona (CXXVI), PE 60 - 1°C/0,3 mmHg (lit.⁵⁶ PE 57 - 8°C/0,15 mmHg).

c) 3-Oxaciclopentanona (XCVI)⁵⁶ - A 43 g (0,30 mol) da 2-carbometoxi-4-oxaciclopentanona (CXXVI), adicionaram-se 200 ml de ácido sulfúrico a 10%. Refluxou-se por 1 hora, esfriou-se, extraiu-se com éter etílico, lavou-se com solução aquosa de carbonato de sódio e depois com água. Secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. A destilação do produto bruto forneceu 4,5 g (17%) da 3-oxaciclopentanona (XCVI), PE 139 - 140°C (lit.⁵⁶ PE 139 - 140°C). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 5,83(t,2H); 6,28(s,2H); 7,61(t,2H).

I.V.: $\nu_{\text{CO}}(\text{CCl}_4)$: 1.766 cm^{-1} .

3.3.4.12. 3-Ciclohexenona (XV)

a) 1-Metoxi-1,4-ciclohexadieno (CXXVII)²⁰ - A 520 ml de amônia líquida, adicionaram-se 28 g (0,26 mol) de anisol, 60 g de etanol e 28 g de sódio. Após o término da reação, jogou-se água e extraiu-se com éter etílico. Submeteu-se o produto bruto à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 21 g (73%) do 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno (CXXVII), PE 45 - 7°C/15 mmHg (lit.²⁰ PE 45 - 6°C/15 mmHg).

b) 3-Ciclohexenona (XV)¹¹⁸ - A 20 g (0,18 mol) de 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno (CXXVII), foram adicionados 50 ml de tetracloreto de carbono, 125 ml de água e 10 gotas de ácido perclórico a 70%. Agitou-se vigorosamente esta mistura, seguindo-se a reação através do desaparecimento do sinal do próton metílico de $\tau = 6,55 \text{ ppm}$, por ressonância magnética nuclear. Separou-se a fase orgânica e extraiu-se a fase aquosa com tetracloreto de carbono. As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água e secas com sulfato de magnésio anidro. Evaporou-se o solvente e submeteu-se o produto bruto à destilação, obtendo-se 8,0 g (46%) da 3-ciclohexenona (XV), PE 45 - 6°C/4 mmHg (lit.¹⁰⁷ PE 43,5°C/3,5 mmHg). Esta cetona mostrou-se cromatograficamente pura.

R.M.N. (τ): 4,18(d,2H); 7,20(d,2H); 7,58(d,4H).

I.V.: $\nu_{\text{CO}}(\text{CCl}_4)$: 1.726 cm^{-1} .

3.4. ESPECTROS

2

Figura 22 - Espectros de r.m.n. do sistema:
 ciclopentanona-p-clorofenol-CCl₄; $n_{OH}/n_{CO} =$
 0,125(A); $n_{OH}/n_{CO} = 0,167$ (B); $n_{OH}/n_{CO} = 0,250$ (C).

Figura 23 - Espectros de r.m.n. do sistema: p-clorofenol-ciclanona, em CCl_4 ($n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}} = 0,167$); A = ciclohexanona; B = 3-tiacciclohexanona; C = 4-tiacciclohexanona.

Figura 24 - Espectros de r.m.n. do sistema: fenol-cetona, em CCl_4 ($n_{OH}/n_{CO} = 0,111$) ; A = 2-pentanona; B = etiltioacetona; C = 4-etiltio-2-butanona.

RESUMO

Este trabalho investiga as interações entre o átomo de enxofre e o grupo carbonila nos seguintes compostos: 3-tia ciclopentanona (II), 3-tiaciclohexanona (IV), 4-tiaciclohexanona (V), 3-tiacicloheptanona (VII), 4-tiacicloheptanona (VIII), 5-tiaciclooctanona (X), metiltioacetona (XV), etiltioacetona (XVI), 4-etiltio-2-butanona (XVII), 5-etiltio-2-pentanona (XVIII) e 6-etiltio-2-hexanona (XIX).

(I)

(II)

(III)

(IV)

(V)

(VI)

(VII)

(VIII)

(IX)

(X)

(XI)

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)

(XVI)

(XVII)

(XVIII)

(XIX)

(XX)

(XXI)

(XXII)

(XXIII)

(XXIV)

São apresentados:

Revisão bibliográfica sobre interações eletrônicas intramoleculares.

As sínteses dos seguintes compostos: 3-tiaciclohexanona (IV), cicloheptanona (VI), 3-tiacicloheptanona(VII), 4-tiacicloheptanona (VIII), ciclooctanona (IX), 5-tiaciclooctanona (X), 4-etiltio-2-butanona (XVII), 5-etiltio-2-pentanona (XVIII), 6-etiltio-2-hexanona (XIX), 3-oxaciclopentanona (XX), 3-ciclohexenona (XXII) e 9-tiabiciclo(3,3,1)-2-nonanona(XXIII), A 6-etiltio-2-hexanona (XIX), composto ainda não descrito na literatura, foi por nós caracterizado.

Os dados de basicidades relativas ($\Delta\nu$) de cetonas cíclicas e acíclicas (I-XXII), pelo emprego do método de ressonância magnética nuclear. Estes dados foram obtidos através de medidas dos deslocamentos das posições dos sinais dos prótons ácidos de fenol e de p-clorofenol associados, em complexo 1:1, com aceptores de prótons, em tetracloreto de carbono.

As constantes de equilíbrio (k_{ass}) dos complexos doador-aceptor de próton, associados por pontes de hidrogênio, em tetracloreto de carbono.

A presente tese permite apresentar as seguintes sugestões e conclusões:

A comparação das basicidades da ciclopentanona (I), e tetrahidrotiofeno (XXIV), isoladamente e em mistura, com a basicidade da 3-tiaciclopentanona (II), indica que os valores de $\Delta\nu$ e de k_{ass} para tiacetonas são medidas de basicidade do oxigênio carbonílico e não do enxofre.

As tiacetonas contendo o átomo de enxofre ligado ao

carbono α ou β são menos básicas do que as cetonas análogas não substituídas, tanto na série cíclica, como na acíclica.

As diminuições de basicidade das tiacetonas cíclicas não são devidas nem ao impedimento estérico para a aproximação do doador de próton e nem, pelo menos exclusivamente, a uma tensão que poderia ser causada pela introdução do átomo de enxofre no anel.

As oxacetonas contendo o átomo de oxigênio ligado ao carbono α (XX) e (XXI) são mais básicas do que as tia-análogas (II) e (XV), entretanto, menos básicas do que as cetonas correspondentes não substituídas (I) e (XI). Esta ordem é contrária à esperada dos efeitos indutivos dos dois heteroátomos.

Eliminados o impedimento estérico, a tensão do anel e os efeitos indutivos, apresenta-se a possibilidade de uma interação no espaço entre os orbitais n do oxigênio carbonílico e n do enxofre como responsável pela diminuição de basicidade do grupo carbonila, através de considerações de potenciais de ionização e de resultado de correlação entre k_{ass} e de σ^* de Taft de grupos substituintes.

A 5-tiaciclooctanona (X) e a 3-ciclohexenona (XXII) apresentam, em solução de tetracloreto de carbono, aumentos anômalos de basicidade com o aumento da concentração de cetona, quando comparados com as outras cetonas estudadas. A explicação que se poderia fornecer para este comportamento é que ambas as cetonas (X, XXII) existem, em solução, como misturas de conformações, de não interação (menos polar) e de interação (mais polar), sendo que a concentração desta última aumenta com o aumento da concentração de cetona. Os nossos resultados apoiam a hipótese sugerida na literatura da existência, na

5-tiaciclooctanona (X), de uma transferência de carga do enxofre para o grupo carbonila. Semelhantemente, uma transferência de carga da dupla olefínica para o grupo carbonila é por nós proposta para a 3-ciclohexenona (XXII).

O nosso método de medida de basicidade relativa mostrou-se útil para a identificação de estruturas com transferência de carga em equilíbrios conformacionais.

ABSTRACT

This thesis investigates the interactions between the sulphur atom and the carbonyl group in the following compounds: 3-thiacyclopentanone (II), 3-thiacyclohexanone (IV), 4-thiacyclohexanone (V), 3-thiacycloheptanone (VII), 4-thiacycloheptanone (VIII), 5-thiacyclooctanone (X), 4-thiapentan-2-one (XV), 4-thiahexan-2-one (XVI), 5-thiaheptan-2-one (XVII), 6-thiaoctan-2-one (XVIII) and 7-thianonan-2-one (XIX).

It contains:

A review on the intramolecular electronic interaction described in the literature.

The syntheses of the following compounds: 3-thiacyclohexanone (IV), cycloheptanone (VI), 3-thiacycloheptanone (VII), 4-thiacycloheptanone (VIII), cyclooctanone (IX), 5-thiacyclooctanone (X), 5-thiaheptan-2-one (XVII), 6-thiaoctan-2-one (XVIII), 7-thianonan-2-one (XIX), 3-oxacyclopentanone (XX), cyclohex-3-enone (XXII) and 9-thiabicyclo(3,3,1)nonan-2-one (XXIII). The thianonan-2-one (XIX), not yet reported in the literature, was characterized.

The data of relative basicities ($\Delta\nu$) for cyclic and open-chain ketones (I-XXII), obtained from the measurements of chemical shifts of hydroxylic proton of phenol and p-chlorophenol associated to the ketones (1:1), in carbon tetrachloride.

The equilibrium constants (k_{as}) for the same complexes.

The following conclusions and suggestions are presented:

The $\Delta\nu$ and k_{as} values for thiaketones express the basicity of carbonyl oxygen and not that of the sulphur, as indicated by the comparative basicities measurements for cyclopentanone (I), tetrahydrothiophene (XXIV) and 3-thiacyclopentanone (II).

Thiaketones, with sulphur atom and carbonyl group apart by one or two methylene groups, in cyclic as well as in the open-chain series, show a decrease of basicity in comparison to the corresponding unsubstituted ketones.

The decrease of basicity of the cyclic thiaketones

cannot be attributed either to the steric hindrance to hydrogen bonding with phenol and p-chlorophenol or to some strain due to the introduction of sulphur atom into the ring.

The oxaketones (XX) and (XXI), in which the oxygen atom is separated from the carbonyl group by one methylene group, though of lower basicity than the corresponding unsubstituted ketones, show an increased basicity when compared to the thia-analogues (II) and (XV). The basicity order $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}- > -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}- > -\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ is contrary to that expected from the inductive effect of the heteroatoms involved. Therefore, the inductive effect of sulphur cannot be responsible for the decrease in basicity of the thiaketones.

The data of the ionization potentials and the result of the correlation between k_{as} and σ^* Taft for the substituents suggest through-space interaction as responsible for the decrease of the carbonyl-group basicity.

The 5-thiacyclooctanone (X) and cyclohex-3-enone (XXII) show an abnormal raise of basicity with increased concentration in carbon tetrachloride solution, when compared to the other ketones studied. The existence of a mixture of conformations, the non-interacted (less polar) and interacted (more polar), is proposed to be responsible for these data, as the increase of concentration would lead to an increase of the more polar conformation. Our results give a support to the existence of charge-transfer from sulphur to the carbonyl group in the 5-thiacyclooctanone (X) suggested in the literature. Similarly, a charge-transfer from the $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ to the $\pi_{\text{C}=\text{O}}$ system is now proposed for the cyclohex-3-enone (XXII).

Our method of relative basicity measurements show to

be useful for the identification of the structures, in which a charge-transfer occurs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Albert, W., Neth.Appl. 6.511.581, Chem.Abstr., 1966, 65, 20.151d.
2. Allinger, N.L., Tai, J.C. e Miller, M.A., J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 4495.
3. Alpen, E.L., Kumler, W.D. e Strait, L.A., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 4558.
4. Anderson, E.P., Crawford, J.V. e Sherrill, M.L., J.Amer.Chem.Soc., 1946, 68, 1294.
5. Anet, F.A.L., Bailey, A.S. e Robinson, R., Chem.Ind., 1953, 944.
6. Arnett, E.D., Quirk, R.P. e Larsen, J.W., J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 3977.
7. Asmus, P. e Klessinger, M., Tetrahedron, 1974, 30, 2447.
8. Bacchetti, T. e Fiechi, A., Gazz.Chim.Ital., 1953, 83, 1037.
9. Badsher, C.K., Brown, F.C. e Granthan, R.J., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 114.
10. Baker, B.R., Querry, M.V., Safir, S.R. e Bernstein, S., J.Org.Chem., 1947, 12, 138.
11. Batich, C. e Adam, W., Tetrahedron Letters, 1974, 1467.
12. Bellamy, L.D. e Pace, R.J., Spectrochim.Acta, 1963, 19, 1831.
13. Bennet, W.B. e Burger, A., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 84.
14. Bennett, G.M. e Scorah, L.V.D., J.Chem.Soc., 1927, 194.

15. Bergson, G. e Delin, A.L., Arkiv Kemi, 1962, 18, 489.
16. Betteridge, D. e Thompson, M., J.Mol.Structure, 1974, 21, 341.
17. Bishof, P., Hashmall, J.A., Heilbronner, E. e Hornung, V., Helv.Chim.Acta, 1969, 52, 1745.
18. Bishof, P., Hashmall, J.A., Heilbronner, E. e Hornung, V., Tetrahedron Letters, 1969, 4025.
19. Bishof, P., Hashmall, J.A., Heilbronner, E. e Hornung, V., Tetrahedron Letters, 1970, 1033.
20. Birch, A.J., J.Chem.Soc., 1946, 593.
21. Bock, H. e Mollere, P.D., J.Chem.Educ., 1974, 51, 506.
22. Bock, H. e Ramsey, B.G., Angew.Chem.Internat.Edn., 1973, 12, 734.
23. Bock, H. e Wagner, G., Angew.Chem.Internat.Edn., 1972, 11, 150.
24. Bock, H., Wagner, G., Wittel, K., Sauer, J. e Seebach, D., Chem.Ber., 1974, 107, 1869.
25. Brauer, G., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Acad.Press., N.Y.-London, 1963, pag. 370.
26. Brogli, F., Heilbronner, E. e Kobayashi, T., Helv.Chim.Acta, 1972, 55, 274.
27. Brogli, F., Heilbronner, E. e Ipaktschi, J., Helv.Chim.Acta, 1972, 55, 2447.
28. Buzzi, B.T., "Tese de Doutorado" a ser apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

29. Buzzi, B.T., Fabi, M.T., Marzorati, L., Olivato, P.R., Rittner, R., Trufem, C., Viertler, H. e Wladislaw, B., Rev.Latinoamer.Quim., no prelo.
30. Buzzi, B.T., Olivato, P.R., Rittner, R., Trufem, C., Viertler, H. e Wladislaw, B., J.C.S. Perkin II, 1975, 1294.
31. Cain, M.E. e Cunneen, J.I., J.Chem.Soc., 1962, 2959.
32. Campbell, H.J. e Edward, J.T., Can.J.Chem., 1960, 38, 2109.
33. Carper, W.R., Buess, C.M. e Hipp, G.R., J.Phys.Chem., 1970, 74, 4229.
34. Chadwick, D., Frost, D.C. e Weiler, L., J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 4320.
35. Chadwick, D., Frost, D.C. e Weiler, L., J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 4962.
36. Cheney, L.C. e Piening, J.R., J.Amer.Chem.Soc., 1945, 67, 731.
37. Cocksey, B.J., Eland, J.H.D. e Danby, C.J., J.Chem.Soc.(B), 1971, 790.
38. Cookson, R.C., Henstock, J. e Hudec, J., J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 1060.
39. Cookson, R.C. e Wariyar, N.S., J.Chem.Soc., 1956, 2302.
40. Corey, E.J. e Block, E., J.Org.Chem., 1966, 31, 1663.
41. Cowan, D.O., Gleiter, R., Hashmall, J.A., Heilbronner, E. e Hornung, V., Angew.Chem.Internat.Edn., 1971, 10, 401.
42. Cowling, S.A., Johnstone, R.A.W., Gorman, A.A. e Smith, P.G., J.C.S. Chem.Comm., 1973, 627.
43. Cox, J.D., Tetrahedron, 1963, 19, 1175.

44. Dale, A.J. e Gramstad, T., Spectrochim.Acta, 1972, 28A, 639.
45. Davies, O.L., "Statistical Methods in Research and Production", Oliver and Boyd, London, 1961, pag. 53.
46. Davis, J.C. e Deb, K.K., Advan.Magn.Resonance, 1970, 4, 201.
47. Dekkers, A.W.J.D., Verhoeven, J.W. e Speckamp, W.N., Tetrahedron, 1973, 29, 1691.
48. Einsenlohr, F., Chem.Ber., 1911, 44, 3188.
49. Eliel, E.L., "Stereochemistry of Carbon Compounds", Mc Graw Hill, 1962, pag. 248.
50. Ensslin, W., Bock, H. e Becker, G., J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 2757.
51. Fabi, M.T., Marzorati, L., Olivato, P.R., Rittner, R., Viertler, H. e Wladislaw, B., J.C.S. Perkin II, 1976, 16.
52. Fehnel, E.A., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 1569.
53. Fehnel, E.A. e Carmack, M., J.Amer.Chem.Soc., 1948, 70, 1813.
54. Fehnel, E.A. e Carmack, M., J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 84.
55. Ferguson, L.N. e Nnadi, J.C., J.Chem.Educ., 1965, 42, 529.
56. Gianturco, M.A., Friedel, P. e Giammarino, A.S., Tetrahedron, 1964, 20, 1763.
57. Gleiter, R., Angew.Chem.Internat.Edn., 1974, 13, 696.
58. Gleiter, R., Heilbronner, E. e Hornung, V., Angew.Chem. Internat.Edn., 1970, 9, 901.
59. Gleiter, R., Heilbronner, E. e Hornung, V., Helv.Chim. Acta, 1972, 55, 255.

60. Gleiter, R., Heilbronner, E., Kekman, M. e Martin, H.D., Chem.Ber., 1973, 106, 28.
61. Goldstein, M.G., Natowsky, S., Heilbronner, E. e Hornung, V., Helv.Chim.Acta, 1973, 56, 294.
62. Gramstad, T. e Becker, E.D., J.Mol.Structure, 1970, 5, 253.
63. Guimon, C., Guimon, M.F. e Guillouzo, G.P., Tetrahedron Letters, 1975, 1413.
64. Guimon, M.F., Guimon, C. e Guillouzo, G.P., Tetrahedron Letters, 1975, 441.
65. Gurutada e Stothers, J.B., Can.J.Chem., 1969, 47, 3601.
66. Hamada, Y., Hirakawa, A.Y., Tsuboi, M. e Ogata, H., Bull. Chem.Soc.Japan, 1973, 46, 2244.
67. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., 1973-4, pag. C-258(a), pag. C-260(b).
68. Hatmann, W.W. e Brethen, M.R., Org.Synth., 1943, Coll. vol. II, 278.
69. Hartman, W.W. e Phillips, R., Org.Synth., 1943, Coll.vol. II, 464.
70. Heilbronner, E., Israel J.Chem., 1972, 10, 143.
71. Heilbronner, E. e Martin, H.D., Helv.Chim.Acta, 1972, 55, 1490.
72. Heilbronner, E. e Muszkat, K.A., J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 3818.
73. Heilbronner, E. e Schmelzer, A., Helv.Chim.Acta, 1975, 58, 936.

74. Hentrich, G., Gunkel, E. e Klessinger, M., J.Mol.Structure, 1974, 21, 231.
75. Herzs Schuh, R. e Borsdorf, R., J.Electroanalyt.Chem.Interfacial Electrochem., 1969, 23, 55.
76. Herzs Schuh, R., Hoa, L.C., Borsdorf, R., Remane, H. e Muhlstadt, M., J.Electroanalyt.Chem.Interfacial Electrochem., 1972, 39, 195.
77. "Hewlett Packard Calculator", 9.810A, Model 10, "Operating Manual", pag. 4-4.
78. Hoeke, M. e Koevoet, A.L., Rec.Trav.chim., 1962, 82, 7.
79. Hoffmann, R., Accounts Chem.Res., 1971, 4, 1.
80. Hoffmann, R., Heilbronner, E. e Gleiter, R., J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 706.
81. Hoffmann, R., Imamura, A. e Hehre, W.J., J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 1499.
82. Hoffmann, R.W., Schuttler, R., Schafer, W. e Schweig, A., Angew.Chem.Internat.Edn., 1972, 11, 512.
83. Hudec, J., J.C.S.Chem.Comm., 1970, 829.
84. Jansen, M.J., em "The Chemistry of Carboxylic Acid and Esters", Ed. Patai, S., Interscience Publ., 1969, pag. 711.
85. Katrib, A. e Rabalais, J.W., J.Phys.Chem., 1973, 77, 2358.
86. Kelder, J., Cerfontain, H., Higginson, B.R. e Lloyd, D.R., Tetrahedron Letters, 1974, 739.
87. Kohler, E.P., Tishler, M., Potter, H. e Thompson, H.T., J.Amer.Chem.Soc., 1939, 61, 1059.

88. Kosower, E.M., Closson, W.D., Goering, H.L. e Gross, J.C., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 2013.
89. Labhart, H. e Wagniere, G., Helv.Chim.Acta, 1959, 42, 2219.
90. Lavety, J. e Proctor, R.R., Org.Synth., 1965, 45, 42.
91. Leonard, N.J., Brown, T.L. e Milligan, T.W., J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 504.
92. Leonard, N.J. e Figueras Jr., J., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 917.
93. Leonard, N.J., Fox, R.C., Oki, M. e Chiavarelli, S., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 630.
94. Leonard, N.J., Fox, R.C. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 5708.
95. Leonard, N.J., Milligan, T.W. e Brown, T.L., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82, 4075.
96. Leonard, N.J., Morrow, D. F. e Rogers, M.T., J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 5476.
97. Leonard, N.J. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 3463.
98. Leonard, N.J. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6239.
99. Leonard, N.J. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6241.
100. Leonard, N.J. e Oki, M., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6245.
101. Leonard, N.J., Oki, M., Brader, J. e Boaz, H., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6237.
102. Leonard, N.J., Oki, M. e Chiavarelli, S., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6234.
103. Leonard, N.J. e Owens, F.H., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 6039.

104. Levin, C.C., Hoffmann, R., Hehre, W.J. e Hudec, J., J.C.S. Perkin II, 1973, 210.
105. Maksimovic, Z.B., Miksa-Spiric, A. e Ribnikav, S.V., J.Inorg.Nuclear Chem., 1973, 35, 1239.
106. Mathur, R., Becker, E.D., Bradley, P.B. e Li, N.C., J.Phys.Chem., 1963, 67, 2190.
107. Millward, B.B., J.Chem.Soc., 1960, 26.
108. Mollère, P.D., Bock, H., Becker, G. e Fritz, G., J.Organometallic Chem., 1972, 46, 89.
109. Mottus, E.H., Schwarz, H. e Marion, L., Can.J.Chem., 1953, 31, 1144.
110. Muller, C., Schweig, A., Anastassiou, A.G. e Wetzel, J.C., Tetrahedron, 1974, 30, 4089.
111. Murrell, J.N., "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", John Willey & Sons Inc., N. York, 1963, pag. 165.
112. Neijzen, B.J.M., Schmitz, R.F., Klumpp, G.W. e Lange, C. A., Tetrahedron, 1975, 31, 873.
113. Nelsen, S.F. e Buschek, J.M., J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 2011.
114. Nelsen, S.F., Buschek, J.M. e Hintz, P.J., J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 2013.
115. Nesmeyanov, A.N., Blinova, V.A., Fedin, E.I., Kritskaya, I.I. e Fedorov, L.A., Dokl.Akad.Nauk, SSSR, 1975, 220, 1336.
116. Neu, R., Chem.Ber., 1939, 72B, 1505.

117. Noyce, D.S. e Canfield, J.H., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 3630.
118. Noyce, D.S. e Evett, M., J.Org.Chem., 1972, 37, 394.
119. Overberger, C.G., Barkan, P., Lusi, A. e Ringsdorf, H., J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 2814.
120. Overberger, C.G. e Katchman, A., J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 1965.
121. Padwa, A. e Battisti, A., J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 521.
122. Palm, V.A., Haldna, V.L. e Talvik, A.J., em "The Chemistry of the Carbonyl group", Ed. Patai, S., Interscience Publ., 1966, pag. 421.
123. Paquette, L.A., Meehan, G.V. e Wise, L.D., J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 3231.
124. Paquette, L.A. e Wise, L.D., J.Amer.Chem.Soc., 1967, 89, 6659.
125. Pople, J.A., Schneider, W.G. e Bernstein, H.J., "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw Hill, N.Y., 1959, pag. 400.
126. Rademacher, P., Angew.Chem.Internat.Edn., 1973, 12, 408.
127. Rademacher, P., Chem.Ber., 1975, 108, 1548.
128. Rademacher, P., Tetrahedron Letters, 1974, 83.
129. Rademacher, P. e Koopmann, H., Chem.Ber., 1975, 108, 1557.
130. Ramsey, B.G., Brook, A., Bassindale, A.R. e Bock, H., J. Organometallic Chem., 1974, 74, C41.
131. Reppe, W., Ann., 1955, 596, 62.

132. Rittner, R., "Tese de Doutorado", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972, pag. 128(a), pag. 35(b).
133. Sasaki, T., Eguchi, S., Kiriyama, T., Sakito, Y. e Kato, H., J.C.S.Chem.Comm., 1974, 725.
134. Schafer, W., Schmidt, H. e Schweig, A., Tetrahedron Letters, 1974, 1953.
135. Schafer, W. e Schweig, A., J.C.S.Chem.Comm., 1972, 824.
136. Schafer, W. e Schweig, A., Tetrahedron Letters, 1972, 5205.
137. Schmidt, H. e Schweig, A., Angew.Chem.Internat.Edn., 1973, 12, 307.
138. Schmidt, H. e Schweig, A., J.C.S.Chem.Comm., 1974, 218.
139. Schmidt, H., Schweig, A. e Manuel, G., J.Organometallic Chem., 1973, 55, C1.
140. Schmidt, H., Schweig, A., Mathey, F. e Muller, G., Tetrahedron, 1975, 31, 1287.
141. Schweig, A., Weidner, U. e Manuel, G., J.Organometallic Chem., 1973, 54, 145.
142. Shenton, T. e Smith, J.C., Chem.Ind., 1958, 1510.
143. Sporzinski, A., Kokay, W. e Briscoe, H.V.A., Rec.Trav. chim., 1949, 68, 613.
144. Stafast, H. e Bock, H., Chem.Ber., 1974, 107, 1882.
145. Starr, D. e Hixon, R.M., J.Amer.Chem.Soc., 1934, 56, 1596.
146. Sweigart, D.A. e Turner, D.W., J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 5599.
147. Swenson, J.R. e Hoffmann, R., Helv.Chim.Acta, 1970, 53, 2331.

148. Thompson, R.B., Chenicek, J.A. e Symon, T., Ind.Eng.Chem., 1952, 44, 1659.
149. Thorpe, J.F. e Kon, G.A.R., Org.Synth., 1941, Coll.vol.I, 192.
150. Torbell, D.S. e Weaver, C., J.Amer.Chem.Soc., 1941, 63, 2939.
151. Turner, D.W., Baker, C., Baker, A.D. e Brundle, C.R., "Molecular Protoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970.
152. Turner, R.B., Mattox, V.R., Engel, L.L., Mckenzie, B.F. e Kendall, E.C., J.Biol.Chem., 1946, 162, 571.
153. Vogel, A.I., "Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 1967, pag. 182(a), pag. 389(b).
154. Vogel, I., J.Chem.Soc., 1928, 2033.
155. Wagner, G. e Bock, H., Chem.Ber., 1974, 107, 68.
156. Walker, H.M. e Lev, J., "Elementary Statistical Methods", Holt, Rinehart e Winston, N.Y., 1958, pag. 221.
157. Worrell, C., Verhoeven, J.W. e Speckamp, W.N., Tetrahedron, 1974, 30, 3525.
158. Weidner, U. e Schweig, A., Angew.Chem.Internat.Edn., 1972, 11, 146.
159. Weidner, U. e Schweig, A., J.Organometallic Chem., 1972, 39, 261.
160. Weil, E.D., Smith, K.J. e Gruber, R.J., J.Org.Chem., 1966, 31, 1669.

161. Wladislaw, B., Giora, A. e Viertler, H., Anais Acad. brasil.Ciênc., 1971, 43, 381.
162. Wladislaw, B., Olivato, P.R., Rittner, R., Trufem, C. e Buzzi, B.T., Anais Acad.brasil.Ciênc., 1972, 44, 599.
163. Wladislaw, B., Olivato, P.R., Trufem, C. e Buzzi, B.T., "VI International Symposium on Organic Sulphur Chemistry", Bangor, Inglaterra, 1974.
164. Wladislaw, B., Rittner, R., Olivato, P.R. e Sancho, C.C., J.C.S.Chem.Comm., 1972, 236.
165. Wladislaw, B., Rittner, R. e Viertler, H., J.Chem.Soc.(B), 1971, 1859.
166. Wladislaw, B., Viertler, H., Andrade, F.A.C. e Demant, E.B., Int.J.Sulfur Chem."A", 1972, 2, 161.
167. Wladislaw, B., Viertler, H. e Demant, E.B., J.Chem.Soc.(B), 1971, 565.
168. Wladislaw, B., Viertler, H., Rittner, R. e Berthold, E., Quart.Reports Sulphur Chem., 1970, 5, 242.
169. Woodward, R.B. e Eastman, R.H., J.Amer.Chem.Soc., 1946, 68, 2229.