UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**MODIFICAÇÕES NO CIANO GRUPO, EM NITRILAS
ALIFÁTICAS, PELA SUBSTITUIÇÃO DE α , β , γ , δ
METILENAS POR ENXOFRE. FREQUÊNCIAS DE
ESTIRAMENTO E BASICIDADES RELATIVAS PELA
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.**

LILIANA MARZORATI
Tese de Doutorado

Orientada pela
Profa. Dra. BLANKA WLADISLAW

São Paulo
1976

A meus pais,
pela compreensão e
constante incentivo

À Profa.Dra. Blanka Wladislaw
o meu profundo reconhecimento pela
orientação segura e, em especial,
pelo apoio, estímulo e interesse
durante a elaboração desta tese.

Agradecimentos

Ao Dr. Paulo R.Olivato, pelas valiosas sugestões e estímulo transmitidos durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Hans Viertler, Dra. Vera Lúcia Pardini, Dr. Roberto Rittner e aos colegas de laboratório Srta. Bernadette T.Buzzi, Sr. Constantino Trufem Filho e Sra. Ivani I. Mires, pela constante colaboração e amizade.

Ao colega Marino Tadeu Fabi, pela colaboração, execução de alguns espectros de ressonância magnética nuclear e doação de algumas de suas amostras.

À Sra. Neyde A.Mathias, pelo zelo e dedicação na dactilografia.

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

Ao Sr. Luiz Carlos Roque, pela execução de alguns espectros de ressonância magnética nuclear.

A minha irmã e cunhado, pela amizade e apoio contínuo.

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

ÍNDICE

	Pag.
INTRODUÇÃO.	I
<u>Capítulo I</u> - CARACTERÍSTICAS ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NITRILAS.	1
1. Estrutura eletrônica do ciano grupo.	1
1.1. Introdução.	1
1.2. Orbitais moleculares em ciano compostos . . .	1
2. Momentos dipolares	4
2.1. Medidas na fase gasosa.	4
2.2. Medidas em solução e determinação de polariza bilidade.	8
2.3. Cálculos relacionados ao momento dipolar. . .	10
3. Estudos conformacionais.	13
4. Auto-associação.	17
4.1. Modelos de auto-associação.	18
4.1.1. Modelo de Murray e Schneider.	18
4.1.2. Modelo de dipolos anti-paralelos.	19
4.1.3. Modelo de agregados moleculares	24
5. Medidas de pontes de hidrogênio entre nitrilas e doadores de prótons, pela espectroscopia no infra- vermelho	26
6. Frequência de estiramento do ciano grupo	33
<u>Capítulo II</u> - APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS.	37
1. Introdução	37
2. Medidas de basicidade e frequência do ciano grupo e discussão dos resultados	38
3. Apresentação de sínteses	51

<u>Capítulo III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	54
1. Instrumentos	54
2. Notações	55
3. Métodos de medida no infravermelho	55
3.1. Descrição geral do procedimento	55
3.2. Procedimento na determinação do deslocamento espectral da frequência de estiramento da li- gação O-H do doador de próton (fenol e p-clo- rofenol), em presença de nitrilas ($\Delta\nu_{OH}$). . .	56
3.3. Procedimento na determinação do deslocamento espectral da frequência de estiramento da li- gação O-H do fenol e p-clorofenol à diluição infinita da nitrila ($\Delta\nu_{O(OH)}$).	57
3.4. Procedimento na determinação da frequência fun- damental de estiramento do ciano grupo ($\nu_{O(CN)}$)	59
4. Determinação da frequência fundamental de estira- mento da ligação O-H do doador de próton em tetra- cloreto de carbono ($\nu_{O(OH)}$).	60
Experiência nº 1	
Fenol em tetracloreto de carbono.	60
Experiência nº 2	
p-Clorofenol em tetracloreto de carbono	61
5. Medidas de deslocamento espectral ($\Delta\nu_{OH}$) nos siste- mas nitrila-doador de próton-tetracloreto de car- bono	63
Experiência nº 3	
Sistema acetonitrila-fenol-tetracloreto de carbono. .	63
Experiência nº 4	
Sistema acetonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de car- bono.	64

Experiência nº 5	
Sistema propionitrila-fenol-tetracloreto de carbono .	65
Experiência nº 6	
Sistema propionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	66
Experiência nº 7	
Sistema butironitrila-fenol-tetracloreto de carbono .	67
Experiência nº 8	
Sistema butironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de car bono.	68
Experiência nº 9	
Sistema valeronitrila-fenol-tetracloreto de carbono .	69
Experiência nº 10	
Sistema valeronitrila-p-clorofenol-tetracloreto de car bono.	70
Experiência nº 11	
Sistema hexanonitrila-fenol-tetracloreto de carbono .	71
Experiência nº 12	
Sistema hexanonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de car bono.	72
Experiência nº 13	
Sistema heptanonitrila-fenol-tetracloreto de carbono.	73
Experiência nº 14	
Sistema heptanonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	74
Experiência nº 15	
Sistema octanonitrila-fenol-tetracloreto de carbono .	75
Experiência nº 16	
Sistema octanonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de car bono.	76
Experiência nº 17	
Sistema isobutironitrila-fenol-tetracloreto de carbo- no.	77
Experiência nº 18	
Sistema isobutironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	78

Experiência nº 19	
Sistema 2-metilvaleronitrila-fenol-tetracloreto de carbono.	79
Experiência nº 20	
Sistema 2-metilvaleronitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	80
Experiência nº 21	
Sistema pivalonitrila-fenol-tetracloreto de carbono .	81
Experiência nº 22	
Sistema pivalonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono.	82
Experiência nº 23	
Sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila-fenol-tetracloreto de carbono.	83
Experiência nº 24	
Sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono.	84
Experiência nº 25	
Sistema metiltioacetonitrila-fenol-tetracloreto de carbono.	85
Experiência nº 26	
Sistema metiltioacetonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	86
Experiência nº 27	
Sistema α -metiltiopropionitrila-fenol-tetracloreto de carbono	87
Experiência nº 28	
Sistema α -metiltiopropionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	88
Experiência nº 29	
Sistema etiltioacetonitrila-fenol-tetracloreto de carbono.	89
Experiência nº 30	
Sistema etiltioacetonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono.	90

Experiência nº 31	
Sistema α -etiltiopropionitrila-fenol-tetracloreto de carbono	91
Experiência nº 32	
Sistema α -etiltiopropionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	92
Experiência nº 33	
Sistema α -etiltioisobutironitrila-fenol-tetracloreto de carbono.	93
Experiência nº 34	
Sistema α -etiltioisobutironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono.	94
Experiência nº 35	
Sistema α -terc-butiltioacetoneitrila-fenol-tetracloreto de carbono	95
Experiência nº 36	
Sistema α -terc-butiltioacetoneitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	96
Experiência nº 37	
Sistema β -etiltiopropionitrila-fenol-tetracloreto de carbono	97
Experiência nº 38	
Sistema β -etiltiopropionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	98
Experiência nº 39	
Sistema β -etiltiobutironitrila-fenol-tetracloreto de carbono	99
Experiência nº 40	
Sistema β -etiltiobutironitrila-clorofenol-tetracloreto de carbono	100
Experiência nº 41	
Sistema γ -etiltiobutironitrila-fenol-tetracloreto de carbono	101

Experiência nº 42	
Sistema γ -etiltiobutironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	102
Experiência nº 43	
Sistema δ -etiltiovaleronitrila-fenol-tetracloreto de carbono	103
Experiência nº 44	
Sistema δ -etiltiovaleronitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono	104
6. Medidas de frequência de estiramento do ciano grupo (ν_{CN}) de nitrilas em tetracloreto de carbono. .	105
Experiência nº 45	
Acetonitrila.	105
Experiência nº 46	
Propionitrila	106
Experiência nº 47	
Butironitrila	107
Experiência nº 48	
Valeronitrila	108
Experiência nº 49	
Hexanonitrila	109
Experiência nº 50	
Heptanonitrila.	110
Experiência nº 51	
Octanonitrila	111
Experiência nº 52	
Isobutironitrila.	112
Experiência nº 53	
2-Metilvaleronitrila.	113
Experiência nº 54	
Pivalonitrila	114
Experiência nº 55	
2,2'-Dimetilvaleronitrila	115

Experiência nº 56	
Metiltioacetonitrila.	116
Experiência nº 57	
α -Metiltiopropionitrila	117
Experiência nº 58	
Etiltioacetonitrila	118
Experiência nº 59	
α -Etiltiopropionitrila.	119
Experiência nº 60	
α -Etiltioisobutironitrila	120
Experiência nº 61	
α -Terc-butiltioacetonitrila	121
Experiência nº 62	
β -Etiltiopropionitrila.	122
Experiência nº 63	
β -Etiltiobutironitrila.	123
Experiência nº 64	
γ -Etiltiobutironitrila.	124
Experiência nº 65	
γ -Etiltiovaleronitrila.	125
7. Compostos purificados.	126
8. Sínteses	126
Experiência nº 66	
Preparação da hexanonitrila	127
Experiência nº 67	
Preparação da heptanonitrila	128
Experiência nº 68	
Preparação da 2,2'-dimetilvaleronitrila	128
Experiência nº 69	
Síntese da etiltioacetonitrila.	129
Experiência nº 70	
Síntese da α -etiltioisobutironitrila.	130

Experiência nº 71	
Síntese da γ -etiltiobutironitrila	132
Experiência nº 72	
Síntese da 2-metilvaleronitrila	135
RESUMO.	137
ABSTRACT.	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	142

INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de uma linha geral de pesquisa do grupo orientado pela Profa. Dra. B.Wladislaw, que trata das interações eletrônicas intramoleculares entre enxofre e grupos insaturados não ligados diretamente. Trata-se de um estudo de habilidade para a formação de pontes de hidrogênio e de frequências no infravermelho, do ciano grupo em uma série de α -, β -, γ - e δ -alquiltio nitrilas em comparação com nitrilas não substituídas.

Esta tese se subdivide em três capítulos:

O primeiro capítulo contém uma revisão bibliográfica de estrutura e propriedades físicas de nitrilas. A ênfase é dada para a estrutura eletrônica, constante de força, polaridade e basicidade do ciano grupo. Os aspectos conformacionais e a auto-associação em nitrilas são também relatados. Convém ressaltar que estes tópicos estão diretamente ligados com a pesquisa desenvolvida.

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

A parte experimental do trabalho está contida no terceiro capítulo.

CAPÍTULO I

CARACTERÍSTICAS ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NITRILAS

1. Estrutura eletrônica do ciano grupo

1.1. Introdução

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

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

1.2. Orbitais moleculares em ciano compostos

Em 1964, Moffat¹, utilizando o método de LCAO-MO, calculou o comprimento e a ordem das ligações C-C e C $\equiv$ N, além da densidade eletrônica π dos átomos de carbono e nitrogênio em algumas nitrilas, incluindo a acetonitrila e a propionitrila. Com base nos resultados obtidos, os autores sugeriram que a nuvem π do ciano grupo se estende por toda a molécula.

Clementi e Klint², em 1969, estudaram a estrutura eletrônica do ciano grupo, por cálculos de ab initio SCF HF, inicialmente no ciano composto mais simples, o cianeto de hidrogênio, que, no estado fundamental, possui a configuração eletrônica $1\sigma^2, 2\sigma^2, 3\sigma^2, 4\sigma^2, 5\sigma^2, 1\pi^4$. Os autores analisa-

ram a contribuição dos orbitais dos átomos constituintes da molécula para todos os orbitais moleculares e concluíram que os dois orbitais moleculares mais internos têm 100% de caráter $1s$ do carbono e do nitrogênio, que o orbital 3σ é constituído principalmente pelos orbitais atômicos $2s$ do carbono e do nitrogênio e que tanto o orbital 4σ como o 5σ contribuem para o par isolado do nitrogênio e para a ligação C-H. No que se refere aos elétrons π , os autores concluíram que três deles provêm do nitrogênio e um do carbono.

Clementi e Klint² calcularam os valores de energia de todos os orbitais moleculares do íon cianeto (CN^-), que foi considerado como modelo isoeletrônico do grupo ciano para ciano compostos (RCN) e estudaram a variação na energia dos orbitais e na população eletrônica dos átomos, em presença de cargas puntuais positivas e negativas, colocadas a distâncias variáveis com relação ao ciano grupo. Os autores propuseram que tais cargas puntuais servem como aproximação para os efeitos eletrostáticos exercidos pelo grupo R e demonstraram que, na presença de cargas elétricas, a energia de todos os orbitais é modificada, diminuindo sob a ação de cargas positivas e aumentando sob o efeito de cargas negativas. A maior variação energética foi verificada para os orbitais 4σ e 5σ .

Clementi e Klint² evidenciaram a dupla tendência do ciano grupo, que tanto pode ser um doador como aceptor de elétrons, com relação ao grupo R, podendo tal efeito ocorrer seja através dos elétrons π , seja através dos elétrons σ . Estudando as populações eletrônicas de todos os orbitais atômicos, na molécula de acetonitrila, pelo método de análise populacional de Mulliken³, os autores concluíram que os três hidrogê-

nios do grupo metila e o carbono do ciano grupo atuam como doadores σ e π , que o carbono do grupo metila e o nitrogênio são aceptores σ e π e que os dois carbonos da molécula funcionam como transmissores de carga σ e π . Como resultado final desta análise, foi proposta para a molécula de acetonitrila, uma estrutura com carga alternadas, do tipo $(H_3)^+ - C^- - C^+ - N^-$, para a qual os autores atribuíram um caráter polar representado por $(H_3C)^{+0,088} (CN)^{-0,088}$, este último resultante de uma doação σ e π global dirigida do grupo metila para o ciano grupo.

As conclusões de Clementi e Klint² foram qualitativamente ratificadas por outros autores, utilizando variados métodos de cálculo e análise populacional de Mulliken. Assim, Dewar e Kohn⁴, em 1972, utilizando cálculos de MINDO/2, Tae-Kyu Ha⁵, no mesmo ano, utilizando ab initio SCF, Moffat e Tang⁶, em 1973, utilizando cálculos de CNDO/2 e finalmente Paoloni e Hauser⁷, em 1975, também por CNDO/2, confirmaram a estrutura de cargas alternadas. Cumpre realçar que Van Dine e Hoffmann⁸, em 1968 e Liskow e col.⁹, em 1972, propuseram para a acetonitrila, estruturas de dipolo ponta a ponta do tipo $(H_3)^+ - C^+ - C^+ - N^-$ e $(H_3)^+ - C^- - C^- - N^-$, respectivamente.

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

É de fundamental importância ressaltar que todos os autores, embora tenham adotado diferentes métodos de cálculo, concordaram quanto à ordem de energia dos orbitais moleculares dos ciano compostos. Os orbitais π do ciano grupo seriam mais energéticos do que o orbital molecular cuja densidade ele

trônica é centrada no nitrogênio e que é denominado, classicamente, de orbital n .

2. Momentos dipolares

Medidas experimentais têm evidenciado o alto caráter polar de ciano compostos. Esta comprovação experimental resultou da determinação do momento dipolar destas substâncias na fase gasosa¹¹⁻¹⁸ e em solução¹⁹⁻²², utilizando basicamente dois métodos, quais sejam medidas de constante dielétrica e polarização e o efeito de Stark na espectroscopia de microondas.

2.1. Medidas na fase gasosa

Smyth e McAlpine¹⁵, em 1934, determinaram o momento dipolar do cianeto de hidrogênio. Esta determinação foi executada calculando-se a polarização molar do cianeto de hidrogênio, a diversas temperaturas, a partir de valores experimentais de constante dielétrica. Um gráfico de polarização molar em função do inverso da temperatura absoluta forneceu, através do coeficiente angular, o valor experimental do momento dipolar de tal composto.

Groves e Sugden^{16,17}, em 1935 e 1937, determinaram os momentos dipolares da acetonitrila, propionitrila, butironitrila e valeronitrila, a partir de valores de polarização molar, utilizando a linha D de sódio e assumindo uma relação constante entre a polarização atômica e a polarização eletrônica, para os três primeiros compostos e constantes dielétricas a diversas temperaturas no caso da valeronitrila. Com base nos resultados obtidos, Groves e Sugden observaram que a alteração na cadeia carbônica tem pequena influência sobre a

magnitude do momento dipolar da nitrila.

Hurdis e Smyth¹⁸, em 1943, determinaram o momento dipolar da propionitrila, acrilonitrila e trans-crotononitrila, a partir de medidas de constante dielétrica. Os autores, referindo-se a valores experimentais obtidos anteriormente^{15,17}, discutiram o aumento do momento dipolar na acetonitrila com relação ao cianeto de hidrogênio, atribuindo-o à existência de hiperconjugação envolvendo os hidrogênios α e o ciano grupo. Comparando o momento dipolar da propionitrila com aquele da acetonitrila¹⁷, os autores justificaram a ligeira diferença observada, com base no efeito de indução do ciano grupo sobre o grupo alquila. Utilizando valores de momento dipolar obtidos para a acrilonitrila e trans-crotononitrila, os autores atribuíram a significativa diferença observada, quando da substituição do hidrogênio em posição β ao ciano grupo por um grupo metila, à possibilidade de contribuição de estruturas de hiperconjugação.

Smith¹³, em 1955, coletando e analisando valores de momento dipolar de nitrilas, existentes na literatura, propôs uma explicação para o fato de o momento dipolar de ciano compostos alifáticos ser praticamente independente da extensão da cadeia, baseando-se na contraposição de dois fatores, quais sejam o efeito hiperconjugativo que diminui ao se homologar a cadeia e a indução que aumenta ao se substituir um hidrogênio em posição α , na acetonitrila, por grupos alquila.

No que se refere à determinação de momento dipolar de ciano compostos, em fase gasosa, pela espectroscopia de microondas, utilizando o efeito de Stark, relataremos três trabalhos que se devem a Pierce e col.¹², Pickett¹¹ e Kewley¹⁴.

Pierce e col.¹², em 1965, estudaram a estrutura molecular e a importância da retro-doação entre enxofre e ciano grupo no dicianosulfeto e determinaram o momento dipolar deste composto sem comentar o resultado obtido.

Pickett¹¹, em 1973, determinou a estrutura e o momento dipolar da aminoacetonitrila, sendo que este último concordou, em magnitude e direção, com o valor calculado a partir da soma dos momentos dipolares da acetonitrila e da metil amina.

Kewley¹⁴, em 1974, no seu estudo conformacional da metoxiacetonitrila, através da espectroscopia de microondas, determinou o momento dipolar da forma dispersa deste composto, ressaltando não ser possível obter o valor do momento dipolar do isômero conformacional anti, pelo método empregado, em virtude da baixa intensidade das linhas correspondentes a tal rotâmero, no espectro de microondas.

Os valores de momento dipolar obtidos para os vários compostos, nos trabalhos relatados, estão reunidos na tabela 1.

TABELA 1

Valores de momento dipolar de alguns ciano
compostos na fase gasosa

Composto	μ (D)	Referência
Cianeto de hidrogênio	2,93	15
Acetonitrila	3,94	17
Propionitrila	4,08	17
	4,00	18
Butironitrila	4,05	17
Valeronitrila	4,09	16
Acrilonitrila	3,88	18
Trans-crotononitrila	4,50	18
Metoxiacetonitrila	$2,98 \pm 0,07$	14
Aminoacetoneitrila	2,64	11
Dicianosulfeto	$3,04 \pm 0,03$	12

2.2. Medidas em solução e determinação de polarizabilidade

Smith e Witten²⁰, em 1951, determinaram o momento dipolar da acetonitrila em n-hexano, tetracloreto de carbono e benzeno, através de medidas de polarização molar. Os autores observaram que o momento dipolar em solução é sempre menor que o valor obtido na fase gasosa, sendo uma função da natureza do solvente, e comentaram que, neste caso, o valor do momento dipolar obtido é função direta do poder dissociativo do solvente sobre os agregados moleculares da acetonitrila.

Le Fèvre e col.^{22,19}, em 1965 e 1967, determinaram, a partir de dados de polarização molar, os valores de momento dipolar da acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, pivalonitrila, 2-metilbutironitrila, cloroacetonitrila e metoxiacetonitrila, em tetracloreto de carbono.

Cumper e col.²¹, em 1973, determinaram o momento dipolar de uma série de nitrilas saturadas e insaturadas, em benzeno, através de medidas de polarização molar. Os autores comentaram que o momento dipolar da acetonitrila deveria ser menor que o da propionitrila e atribuíram o resultado anômalo obtido, ao efeito de solvente.

Os valores de momento dipolar, para os vários compostos, em diferentes solventes, obtidos nos trabalhos relatados, estão reunidos na tabela 2.

TABELA 2

Valores de momento dipolar de alguns ciano compostos em solução

Compostos	Solvente	μ (D)	Referência
Acetonitrila	n-hexano	3,35	20
	tetracloreto de carbono	3,43	20
	tetracloreto de carbono	3,38	22
	benzeno	3,47	20
	benzeno	3,53	21
Propionitrila	benzeno	3,50	21
	tetracloreto de carbono	3,53	22
Butironitrila	benzeno	3,50	21
	tetracloreto de carbono	3,53	19
Isobutironitrila	tetracloreto de carbono	3,62	22
Pivalonitrila	tetracloreto de carbono	3,68	22
2-Metilbutironitrila	tetracloreto de carbono	3,63	19
Metoxiacetonitrila	tetracloreto de carbono	2,99	19
Cloroacetonitrila	tetracloreto de carbono	2,97	22

Le Fèvre e col.²², em 1965, determinaram as polarizabilidades anisotrópicas do grupo C-C≡N na acetonitrila, propionitrila, isobutironitrila, pivalonitrila e cloroacetonitrila, a partir de determinações de constantes de Kerr e medidas de momento dipolar em solução de tetracloreto de carbono. Os

autores observaram um aumento regular na anisotropia do grupo $C-C\equiv N$, a partir da acetonitrila, com crescente substituição de hidrogênios por grupos metila. Estes pesquisadores realçaram que as moléculas de acetonitrila e pivalonitrila, que apresentam simetria C_{3v} , comportam-se como elipsóides de revolução nos quais o tensor de polarizabilidade é constituído de dois componentes (b_2 e b_3) iguais e de um terceiro (b_1) de maior intensidade, dirigido ao longo do eixo $C-C-N$ e coincidente com a direcção do momento dipolar. No caso da propionitrila e da isobutironitrila foram obtidos parâmetros de polarizabilidade que indicaram que o componente de maior magnitude ainda é aquele coincidente com o eixo $C-C-N$, embora a assimetria da molécula aumente da propionitrila para a isobutironitrila. No caso da cloroacetonitrila, os autores, utilizando o valor de momento dipolar determinado para tal composto, obtiveram componentes do tensor de polarizabilidade que confirmaram a assimetria da molécula, sendo o componente mais intenso dirigido ao longo das ligações $C-C\equiv N$. Os autores realçaram que a polarizabilidade anisotrópica da cloroacetonitrila é comparável à da isobutironitrila.

2.3. Cálculos relacionados ao momento dipolar

Soundararajan²³, em 1963, utilizando o método de Smith e col.²⁴, calculou a distribuição de cargas sobre cada átomo ou grupo para algumas nitrilas alifáticas saturadas e insaturadas. A partir destes dados e fazendo uso das distâncias interatômicas determinadas por outros autores, obteve, por cálculo, os momentos dipolares para tais ciano compostos e os comparou com os dados experimentais de literatura. A diferença entre os valores experimentais de momento dipolar e

os calculados foi denominada "momento mesomérico". O autor comentou que os efeitos de hiperconjugação e conjugação clássicas seriam os únicos responsáveis pelo momento mesomérico, desde que o método de cálculo utilizado leva em consideração, exclusivamente, o efeito indutivo do substituinte. No caso da acetonitrila, o valor de momento mesomérico de 0,96 D foi atribuído principalmente ao efeito hiperconjugativo do grupo metila. Soundararajan realçou que o efeito hiperconjugativo dos hidrogênios em posição α está também presente na propionitrila e butironitrila, sendo primordialmente responsável pelos momentos mesoméricos obtidos que são respectivamente, 0,51 D e 0,56 D. Esta atribuição foi confirmada quando se verificou que os momentos mesoméricos da isobutironitrila e da pivalonitrila, em que não pode haver contribuição da hiperconjugação são de pequena magnitude (0,03 D).

No mesmo trabalho, Soundararajan apresentou, também, valores de cálculo e resultados experimentais para a cloroacetona, cloroacetona, dicloroacetona e tricloroacetona que se mostraram decrescentes (0,19D; 0,08D e 0,03D, respectivamente). O autor realçou que tais valores resultam da contraposição dos efeitos mesoméricos dos grupos $C\equiv N$ e $C-Cl$. O valor mais elevado de momento mesomérico na crotonitrila (1,05D), em comparação com a acrilonitrila (0,39D), foi atribuído ao efeito de hiperconjugação do grupo metila terminal. O autor advertiu que as conclusões gerais obtidas são valiosas, embora, sob o ponto de vista quantitativo, pudessem ser passíveis de crítica, já que os valores calculados foram comparados, indiscriminadamente, com os valores experimentais na fase gasosa e em diferentes solventes.

Clementi e Klint², em 1969, efetuaram um estudo teórico da influência do efeito eletrostático sobre o momento dipolar de ciano compostos. Inicialmente, os autores estabeleceram a premissa de que o momento dipolar global é constituído de dois componentes, um deles proveniente de cargas nucleares e o outro de cargas eletrônicas. Os autores estudaram a influência de cargas puntuais positivas e negativas, colocadas a distâncias variáveis do átomo de carbono do ciano grupo e simulando grupos substituintes, sobre o momento dipolar eletrônico do íon cianeto. Concomitantemente, foram analisadas as influências de tais cargas puntuais sobre o momento dipolar eletrônico inerente aos orbitais moleculares 4σ , 5σ e 1π do íon cianeto. Os autores ressaltaram que a variação observada no momento dipolar eletrônico reflete a propriedade de transferência de carga σ e π característica do ciano grupo. Com base nos cálculos efetuados, Clementi e Klint² afirmaram que, enquanto uma carga positiva (grupo substituinte doador de elétrons) aumenta o momento dipolar, uma carga negativa (grupo substituinte atraente de elétrons) diminui o momento dipolar.

A análise na variação do momento dipolar eletrônico dos orbitais moleculares, pela perturbação de cargas puntuais, levou Clementi e Klint a concluir que, embora os elétrons π possuam extrema mobilidade, não se lhes pode atribuir mais de 50% da variação total do momento dipolar, sendo o restante devido aos elétrons σ .

Tae-Kyu Ha⁵, em 1972, avaliou o momento dipolar da acetonitrila através da distribuição de carga eletrônica obtida por cálculos de LCAO-MO-SCF. O valor calculado (4,410D) mostrou uma discrepância de apenas 10% com relação ao valor expe

rimental de literatura²⁰.

3. Estudos conformacionais

Relataremos trabalhos referentes ao estudo conformacional de nitrilas alifáticas, pelo emprego de diferentes métodos. Serão inicialmente apresentadas discussões e conclusões relativas a nitrilas alifáticas primárias, secundárias e terciárias de cadeia reta e ramificada^{19,25,26}. A seguir, serão citados trabalhos relativos a nitrilas substituídas por heteroátomo em posição α ^{11,14,19,27-29} e β ³⁰⁻².

Hirota²⁵, em 1962, interpretando o espectro de microondas da butironitrila, observou que tal molécula existe na forma de dois isômeros rotacionais, correspondentes à conformação anti e à conformação dispersa. O autor comparou as intensidades relativas dos espectros correspondentes aos dois isômeros e concluiu que a barreira rotacional entre eles era pequena, possivelmente inferior a 1 Kcal/mol. Do espectro o autor inferiu que o ângulo diédrico (θ) entre os planos CCCN e CCC é ligeiramente maior que 60° .

Le Fèvre e col.¹⁹, em 1967, estudaram a conformação de uma série de nitrilas, comparando as medidas de constantes de Kerr, em tetracloreto de carbono, com os resultados de cálculo correspondentes às conformações possíveis. No caso da butironitrila, os autores compararam o valor da constante de Kerr molar com os valores de cálculo para os rotâmeros anti ($\theta = 180^\circ$) e disperso ($\theta = 60^\circ$) concluindo que, em solução de tetracloreto de carbono, tal nitrila existe na forma de uma mistura de equilíbrio que contém cerca de 30% da conformação anti e 70% da dispersa.

Lucier e col.²⁶, em 1968, efetuaram um estudo con-

formacional de nitrilas alifáticas de cadeia reta e ramificada, através da análise dos espectros no infravermelho, focalizando, primordialmente, a região de 625 a 525 cm^{-1} , caracterizada pelas vibrações de deformação do ângulo CCC que envolve o carbono do ciano grupo e os dois carbonos adjacentes a este. Os autores atribuíram cada absorção registrada a uma determinada conformação e a confirmação das atribuições e a identificação do isômero mais estável foi feita através da análise de espectros, na mesma região, a baixa temperatura e das intensidades relativas das absorções registradas. Os autores verificaram que para nitrilas primárias o isômero conformacional anti é o mais estável, já que, embora no estado líquido existam bandas atribuíveis à conformação anti e à conformação dispersa, as únicas que persistem no estado sólido são aquelas correspondentes à conformação anti.

No que diz respeito a nitrilas secundárias, Lucier e col. verificaram que para todas as nitrilas estudadas a conformação em que o ciano grupo está anti a dois hidrogênios é a mais estável (S_{HH}).

Ao estudarem nitrilas terciárias, Lucier e col. verificaram a existência de bandas atribuíveis à conformação em que o ciano grupo está anti a três hidrogênios (T_{HHH}) e bandas correspondentes à conformação em que o ciano está em anti a dois hidrogênios e a um carbono (T_{CHH}). Os autores concluíram, através de considerações estéricas e intensidade relativa das absorções, que o isômero T_{CHH} é o mais estável para nitrilas terciárias.

É de interesse realçar estudos conformacionais relativos a nitrilas substituídas por um heteroátomo, dentre os quais relataremos aqueles referentes à metoxiacetonitrila, hi

droxiacetoneitrila e aminoacetoneitrila. Jones e Orville-Thomas²⁷, em 1964, interpretaram o espectro no infravermelho da metoxiacetoneitrila no estado de vapor e compararam as diferenças de frequência entre as bandas laterais e as absorções fundamentais na região de 1350 a 920 cm^{-1} , que contém as vibrações de deformação dos grupos metila e metilena e de estiramento simétrico e assimétrico do grupo C-O-C, com os valores calculados para os isômeros conformacionais possíveis. Os autores concluíram que a metoxiacetoneitrila existe, na fase de vapor, primordialmente numa forma muito próxima à conformação anti, na qual o ângulo diédrico entre os planos COC e OCCN é aproximadamente de 180°.

Le Fèvre e col.¹⁹, em 1967, discordaram das conclusões de Jones e Orville-Thomas²⁷, já que suas medidas e cálculos de constante de Kerr molar para a metoxiacetoneitrila conduziram à conclusão de que tal composto, em solução de tetracloreto de carbono, existe numa conformação dispersa, em que o ângulo diédrico entre os planos COC e OCCN é de cerca de 70°.

Kewley¹⁴, em 1974, empregando o método de espectroscopia de microondas ao estudo conformacional da metoxiacetoneitrila, concluiu que a conformação anti é pouco abundante e que a barreira rotacional entre as conformações anti e dispersa é de $1,3 \pm 0,4$ Kcal/mol. O ângulo diédrico, por ele determinado na conformação dispersa, a partir dos valores de constantes rotacionais observados, era da ordem de 69°.

Charles e col.²⁸, em 1974, reestudaram os espectros no infravermelho da metoxiacetoneitrila, nos estados de vapor, líquido e sólido e concluíram que na fase vapor, a forma dis-

persa é predominante, que no estado líquido ambas as formas coexistem e que a forma menos estável (anti) desaparece na fase sólida cristalina.

Tyler e Lister²⁹, em 1971, estudando o espectro de microondas da hidroxiacetonitrila, concluíram que os grupos hidroxila e ciano adotam, preferencialmente, uma orientação dispersa. Os autores estimaram a barreira rotacional eclíptica-dispersa, para tal ciano composto, obtendo um valor superior a 90 cm^{-1} .

Pickett¹¹, em 1973, do seu estudo da aminoacetoni-trila por espectroscopia de microondas, concluiu que tal composto assume uma conformação rígida em que ambos os hidrogênios amínicos se colocam em posição dispersa ao ciano grupo. O autor atribuiu a maior estabilidade desta conformação à formação de ponte de hidrogênio intramolecular entre os hidrogênios do amino grupo e os elétrons π da tripla ligação. De acordo com Pickett, uma explicação semelhante deveria ser dada para a estabilidade da conformação dispersa da hidroxiacetonitrila, relatada por Tyler e Lister²⁹.

Rouvier e col.^{30,31,32}, em 1972 e 1974, efetuaram estudos conformacionais, por ressonância magnética nuclear, de propionitrilas substituídas em posição β por grupos tais como: amino, alquiltio e alcoxi. Os pesquisadores verificaram que, em todos os casos, a conformação em que os substituintes estão anti ao ciano-grupo é mais estável do que a dispersa, sendo responsável por este fato fatores estéricos e fatores eletrônicos relacionados com os pares de elétrons isolados dos heteroátomos.

4. Auto-associação

As nitrilas apresentam altos pontos de ebulição, viscosidade e calores de vaporização superiores aos dos hidrocarbonetos correspondentes, o que sugere que tais compostos se associam intermolecularmente³⁷.

Burnop³³, em 1938, aplicou a várias nitrilas alifáticas de cadeia reta, de dois a dez átomos de carbono, um método de avaliação do grau de associação intermolecular no equilíbrio líquido-vapor. Segundo o autor, o grau de associação corresponde ao quadrado do quociente do ponto de ebulição experimental sobre o calculado. Este último seria avaliado utilizando-se uma função aditiva que relaciona a temperatura de ebulição e o peso molecular. O autor obteve, para os primeiros membros da série, um decréscimo do grau de associação com o aumento da cadeia carbônica e um valor constante para os homólogos superiores.

Saum³⁷, em 1960, interpretou dados de viscosidade para várias nitrilas alifáticas de dois a oito átomos de carbono e concluiu que a acetonitrila a 30°C apresenta-se 96% dimerizada e que o grau de associação decresce gradualmente com o aumento da cadeia, atribuindo 56% para a octanonitrila.

Danhauser e Flueckinger^{39,40}, em 1963 e 1964, aplicando métodos dielétricos a nitrilas na fase líquida, obtiveram, por exemplo para a propionitrila, um grau de associação de 25%, sugerindo que as proporções de dímeros, em nitrilas alifáticas, são inferiores às anteriormente relatadas por Burnop³³ e Saum³⁷.

O estudo da auto-associação de ciano compostos e a geometria dos complexos intermoleculares tem se baseado na

proposição de modelos, sendo que os principais propostos envolvem a formação de ponte de hidrogênio, a interação dipolar ou a formação de agregados moleculares de características poliméricas.

4.1. Modelos de auto-associação

4.1.1. Modelo de Murray e Schneider

Murray e Schneider³⁴, em 1955, estudaram os diagramas de ponto de fusão de misturas binárias de nitrilas alifáticas e doadores de prótons, tais como clorofórmio e cloreto de hidrogênio. A análise de tais diagramas conduziu à conclusão de que as nitrilas estudadas formam complexos intermoleculares de proporção 1:1, exceto o sistema acetonitrila-clorofórmio. Este comportamento anômalo da acetonitrila foi interpretado, pelos autores, como resultado da auto-associação da acetonitrila, que compete com a associação com clorofórmio. No caso da propionitrila e butironitrila, esta competição seria suprimida devido ao caráter menos positivo do carbono do ciano grupo, que sofre o efeito indutivo dos grupos etila e n-propila. No que diz respeito à formação de complexos de auto-associação, Murray e Schneider propuseram um modelo segundo o qual o orbital n do nitrogênio de uma molécula de acetonitrila estaria dirigido para o átomo de carbono do ciano grupo de outra molécula, formando um dímero que assumiria a geometria de um T distorcido. Os autores consideraram pouco provável a associação por dipolos anti-paralelos, devido à mútua repulsão das densidades eletrônicas na região da tripla ligação, que resultaria de um tal arranjo molecular.

4.1.2. Modelo de dipolos anti-paralelos

Lambert e col.³⁵, Saum³⁷, Danhauser e Flueckinger^{39,40}, Buckingham e Raab³⁸, Freedman e Nixon⁴¹ e Saito e col.⁴² apresentaram evidências experimentais para a associação de nitrilas por interação de dipolos anti-paralelos.

Lambert e col.³⁵, em 1949, mediram as compressibilidades do vapor de acetonitrila a pressões abaixo de uma atmosfera, na faixa de temperaturas de 40 a 130°C, utilizando estes dados para obter os valores experimentais do segundo coeficiente virial (B_0) da equação de Berthelot, comparando-os com os valores obtidos a partir das constantes críticas. Os autores observaram que o valor experimental supera o calculado em mais de 100% a baixas temperaturas e com base em tal comportamento anômalo, sugeriram que a acetonitrila existe, no estado de vapor, em um equilíbrio monômero-dímero. A partir dos valores experimentais do segundo coeficiente virial, os mesmos autores obtiveram, por cálculo, as constantes de equilíbrio e a partir destas, a entalpia de dimerização da acetonitrila ($\Delta H = -5,2$ Kcal/mol). Este valor corresponde, aproximadamente, à energia de interação de dois dipolos anti-paralelos de momento dipolar 3,5D a uma distância de 3,1 Å.

Rowlinson³⁶, em 1949, utilizando os valores do segundo coeficiente virial da equação de Berthelot para a acetonitrila, obtidos por Lambert e col.³⁵ e baseado em moléculas esféricas com dipolos pontuais centrais, propôs um modelo alternativo para a interação neste compostos e calculou a energia de associação e a distância de equilíbrio, obtendo para tais parâmetros os valores de -4,64 Kcal/mol e 4,07 Å.

Saum³⁷, em 1960, estudou os tipos de interações intermoleculares responsáveis pela auto-associação de nitrilas

alifáticas. A partir de dados de viscosidade e de entalpia de vaporização, o autor concluiu que o ciano grupo tende a se associar aos pares, por interação dipolar, conduzindo a uma parcial dimerização. Os dímeros apresentariam uma estrutura de dipolos anti-paralelos, em que a energia de interação entre os dois ciano grupos seria da ordem de -8 Kcal/mol. Tal valor foi obtido a partir de dados de momento dipolar da acetonitrila e de distância interatômica entre os ciano grupos estimada pela soma dos raios de Van der Waals dos átomos de carbono e nitrogênio. Saum propôs que, na série de nitrilas alifáticas estudadas, a dependência do grau de auto-associação com o comprimento da cadeia se deve à existência de um equilíbrio de dois tipos de interação de dipolos anti-paralelos, quais sejam, a interação entre dois dipolos $C\equiv N$ e aquela entre os dipolos $C\equiv N$ e $C-H$. A energia deste último tipo de associação foi avaliada em $-0,95$ Kcal/mol. Comparando os valores de ponto de ebulição de isômeros de cadeia da valeronitrila com aqueles dos hidrocarbonetos de mesma cadeia carbônica, o autor observou que a diferença entre o ponto de ebulição da nitrila e do hidrocarboneto correspondente se mantém constante. Esta verificação experimental lhe permitiu eliminar a hipótese de auto-associação em nitrilas por ponte de hidrogênio envolvendo o ciano grupo e hidrogênios em posição α .

Danhauser e Flueckinger^{39,40}, em 1963 e 1964, através de medidas de constantes dielétricas a várias temperaturas, investigaram os tipos de associações intermoleculares em alguns ciano compostos. Utilizando valores de constante dielétrica, momento dipolar e densidade, os autores calcularam, a cada temperatura, o parâmetro g denominado coeficiente de cor

relação de Kirkwood. Tal fator, que leva em consideração orientações dipolo-dipolo devidas a forças intermoleculares tais como ponte de hidrogênio e auto-associação por interação dipolar, é uma medida do grau de polimerização. Os autores concluíram que o cianoacetileno associa-se, primordialmente, na forma de dímeros lineares através de pontes de hidrogênio do tipo CH...N. Os valores de g , obtidos para o cianoacetileno eram superiores à unidade e inversamente proporcionais ao aumento de temperatura. No caso de nitrilas alifáticas, os valores de g obtidos mostraram-se sempre inferiores à unidade, aumentando com o aumento de temperatura, o que levou os autores a concluir que as nitrilas não se associam através de ponte de hidrogênio, mas sim pelo alinhamento de dipolos anti-paralelos. Assumindo que o fator g é igual à unidade para moléculas monômeras e é nulo para dímeros de dipolos anti-paralelos, Danhauser e Flueckinger calcularam as constantes de associação e os parâmetros termodinâmicos para as nitrilas estudadas, obtendo, para a entalpia de dimerização, um valor de $-1,0$ Kcal/mol.

Analisando o modelo de Murray e Schneider³⁴, Danhauser e Flueckinger rejeitaram-no, com base em considerações estéricas e optaram pelo modelo de dipolos anti-paralelos que melhor se adaptava aos seus resultados experimentais.

Anteriormente, em 1955, Cole⁴³ havia estudado a dependência da constante dielétrica do cianeto de hidrogênio com a temperatura e avaliado o parâmetro g de Kirkwood. Com base nos valores obtidos e em considerações de equilíbrio, o autor concluiu que um modelo envolvendo moléculas de cianeto de hidrogênio, linearmente associadas por ponte de hidrogênio, se

adaptava ao comportamento experimental da constante dielétrica com a temperatura. Os valores médios de $\underline{g}$, obtidos pelo autor, permitiram-lhe propor que a associação ocorre preferencialmente na forma de trímeros lineares.

Buckingham e Raab³⁸, em 1961, estudaram a dependência da polarização total da acetonitrila em relação à densidade, na fase de vapor, e de 80 a 160°C e concluíram que a acetonitrila forma um dímero fracamente associado, com ΔH de dimerização de -3,8 Kcal/mol a 100°C. Os autores não assumiram uma geometria definida para o complexo de associação, mas o sinal do segundo coeficiente virial da expansão da polarização total em função da densidade foi considerado como evidência de associação por alinhamento de dipolos anti-paralelos. Os autores avaliaram o momento dipolar do dímero de acetonitrila em 3,4D e observaram que este valor cresce com o aumento de temperatura, o que seria esperado para um dímero fracamente associado.

Freedman e Nixon⁴¹, em 1972, por meio de uma análise vibracional do espectro no infravermelho da acetonitrila em matrizes de argônio sólido a 20K, identificaram as bandas correspondentes a espécies monoméricas e diméricas. Para distinguir entre absorções atribuíveis a monômero ou dímero, os autores estudaram a variação da absorbância relativa das bandas em função da relação molar nitrila-argônio, atribuindo um caráter de monômero às bandas cuja absorbância relativa aumentava em função da diluição e um caráter de dímero às bandas de absorbância praticamente constante, em função da concentração.

Freedman e Nixon relacionaram as bandas, correspondentes à forma dimérica da acetonitrila, com as simetrias dos

modelos propostos e concluíram que o dímero é formado por alinhamento anti-paralelo de dipolos. A partir da diferença de frequência entre as absorções do monômero e dímero e de cálculos de constante de força, os autores concluíram que a associação ocorre na região $C\equiv N$ e que embora a associação seja fraca, dá-se um enfraquecimento da tripla ligação.

Buckingham e col.⁴⁴, em 1960, estudaram, por ressonância magnética nuclear protônica, a influência do efeito polar sobre o deslocamento químico do hidrogênio metílico em sistemas binários de acetonitrila em diversos solventes. Através de um gráfico de deslocamento químico do próton metílico em função de uma relação envolvendo a constante dielétrica do solvente os autores concluíram que o efeito polar do solvente é responsável pela variação da constante de blindagem e que tal variação é função da constante dielétrica do meio.

Saito e col.⁴², em 1973, efetuaram um estudo da auto-associação da acetonitrila e da propionitrila, em tetracloreto de carbono, pela ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Os autores observaram que com o aumento da concentração, os sinais do carbono do ciano grupo se deslocavam para campo mais baixo e os dos carbonos dos grupos metila e metilena para campo mais alto. Utilizando o modelo de equilíbrio monômero-dímero, os mesmos pesquisadores avaliaram a constante de equilíbrio de associação para a acetonitrila e propionitrila e a partir destes dados, por meio de cálculos, conseguiram reproduzir as curvas experimentais de deslocamento químico em função da concentração.

Saito e col. verificaram que existe uma correlação linear entre os deslocamentos químicos de ^{13}C do ciano-grupo

da acetonitrila em vários solventes, e uma relação envolvendo a constante dielétrica dos solventes correspondentes. Este fato lhes permitiu concluir que os deslocamento químicos observados são causados por uma interação de dipolos anti-paralelos que por um efeito de campo elétrico de indução conduz a uma estrutura polar do tipo $H_3^+ - C^- - C^+ - N^-$.

Bulkin⁴⁵, em 1969, estudando as absorções de nitrilas alifáticas, de dois a seis átomos de carbono, em filme, no infravermelho longínquo, observou que tais ciano-compostos apresentam uma intensa absorção abaixo de 100 cm^{-1} , que permanece inalterada por deuteração e que tende a desaparecer em solução. O autor atribuiu tais fatos experimentais à vibrações advindas de complexos dipolo-dipolo de equilíbrio monômero-dímero, sem porém propor uma geometria definida.

4.1.3. Modelo de agregados moleculares

Griffiths⁴⁶, em 1973, estudando a reorientação molecular da acetonitrila, por espectroscopia Raman, obteve valores de constante de difusão de rotação perpendicular e barreira energética de reorientação molecular que lhe permitiram sugerir que na acetonitrila, no estado líquido, a existência de dímeros de associação de dipolos anti-paralelos é pouco provável. Entretanto, a presença de estruturas secundárias nas bandas de absorção correspondentes aos estiramento $C\equiv N$ e $C-C$ levou os autores a sugerirem a existência de fortes interações intermoleculares envolvendo a região $C-C\equiv N$.

Loewenschuss e Yellin⁴⁷, em 1975, visando elucidar a natureza das interações intermoleculares da acetonitrila, estudaram o efeito de temperatura, diluição e natureza do solvente sobre a frequência, intensidade e formato das bandas de

absorção dos estiramentos $C\equiv N$ e $C-C$ neste composto, no Raman e infravermelho. Os autores observaram que as duas absorções analisadas apresentavam estruturas secundárias e que, enquanto a absorção do estiramento $C\equiv N$ era assimétrica na região de baixa frequência, a banda correspondente ao estiramento $C-C$ era assimétrica em frequência mais alta. A decomposição computacional de ambas as bandas mostrou serem formadas por dois componentes, um alargado e outro fino. Os quocientes entre as áreas destes dois componentes, para as duas absorções, foram relacionadas com a assimetria das mesmas. Os autores observaram que enquanto a assimetria da banda de estiramento $C\equiv N$ não se alterava com a temperatura, a do estiramento $C-C$ aumentava com a temperatura e diminuía com a diluição. Loewenschuss e Yellin ressaltaram que tais resultados são incompatíveis com os modelos que supunham equilíbrio entre formas monoméricas e poliméricas, já que, com o aumento da temperatura, esperar-se-ia uma diminuição da assimetria. Os autores propuseram, então, um novo modelo para a auto-associação, em que a acetonitrila existiria, na fase líquida, na forma de agregados, interligados na região $C-C\equiv N$ da molécula. A diferente disposição e vizinhança da molécula em tais agregados, causaria o aparecimento de estruturas secundárias nas bandas de estiramento $C-C$ e $C\equiv N$. As pequenas alterações, observadas nestas bandas, foram atribuídas a deformações sofridas pelo agregado molecular que existiria mesmo a altas diluições.

Paoloni e Hauser⁷, em 1975, estudaram os modelos de auto-associação de dipolos anti-paralelos e T distorcido, para a acetonitrila, através de cálculos de orbitais moleculares. No que diz respeito ao modelo de dipolos anti-paralelos,

os cálculos conduziram a uma entalpia de dimerização de $-4,5$ Kcal/mol, para uma distância de $2,35 \text{ \AA}$ entre os dipolos. Os autores concluíram que a distribuição de carga, em tal dímero, difere pouco daquela da molécula livre, sendo os orbitais p_y , do carbono e do nitrogênio, os mais afetados. Cálculos baseados no modelo de T distorcido, realizados pelos mesmos autores, conduziram a um valor de entalpia de dimerização de $-42,5$ Kcal/mol, a uma distância de contacto de $1,6 \text{ \AA}$ e um ângulo de distorção de 10° . O cálculo de distribuição de cargas, para tal modelo, revelou que existiria uma transferência de carga considerável de uma a outra molécula associada, o que as tornaria não equivalentes. Este fato, segundo os autores, representaria uma restrição básica à aceitação de tal modelo. Em vista disso, Paoloni e Hauser propuseram um novo modelo, em que o átomo de nitrogênio terminal de uma molécula de acetonitrila atuaria como nucleófilo com relação ao átomo de carbono do ciano grupo de outra molécula, conduzindo à formação de cadeia polimérica.

Sterk e June⁴⁸, em 1968, estudando o espectro no infravermelho da metoxiacetonitrila, atribuíram o fato de não se detectar uma banda atribuível ao estiramento $C\equiv N$, no líquido puro ou em solventes apolares, a uma possível interação intermolecular. Tal interação envolveria o oxigênio etérico e o ciano grupo. Uma evidência para tal associação resultou do aparecimento da referida banda quando a medida foi efetuada em clorofórmio.

5. Medidas de pontes de hidrogênio entre nitrilas e doadores de prótons, pela espectroscopia no infravermelho

Se bem que a ressonância magnética nuclear e deter-

minações calorimétricas têm sido empregadas em grande número de trabalhos⁴⁹⁻⁵², no estudo da formação de ponte de hidrogênio entre nitrilas e doadores de prótons, a técnica mais empregada no estudo sistemático do poder aceptor de prótons de nitrilas tem sido a espectroscopia no infravermelho. Relataremos, a seguir, alguns trabalhos concernentes a tal estudo.

Gordy e Stanford⁵³, em 1941, estudaram a habilidade de formação de pontes de hidrogênio de diversas bases orgânicas, medindo os deslocamentos de frequência de estiramento da ligação O-D, do metanol deuterado. No que se refere a nitrilas alifáticas e aromáticas, os autores concluíram que sua basicidade é comparável à de ésteres de ácidos carboxílicos.

Em 1958, Saumagne e Josien⁵⁴ estudaram as frequências de estiramento do grupo O-H da água em presença de diversos solventes orgânicos. Os autores verificaram que no caso de acetonitrila havia um desvio da correlação existente entre os deslocamentos espectrais e a constante dielétrica dos solventes empregados. Este desvio foi por eles atribuído à associação intermolecular entre água e acetonitrila.

Os sistemas ternários água-base orgânica-tetracloreto de carbono foram estudados, vários anos mais tarde, por Mohr e col.⁵⁵. Os autores analisaram as absorções na região de 3μ , o que lhes permitiu concluir que a acetonitrila se associa à água, através de ponte de hidrogênio, formando complexos de associação 1:1 e de duas moléculas de base e uma de água, em baixa e alta concentração de base, respectivamente. Para complexos unitários de associação, os autores registraram duas absorções na região de estiramento do grupo hidroxila, uma correspondente ao OH livre, outra ao OH ligado por pon

te de hidrogênio.

Tsubomura⁵⁶, em 1955, determinou, pela espectroscopia no infravermelho, as constantes de associação dos complexos de fenol com vários aceptores de prótons, entre eles a acetonitrila, em sistema ternário, empregando como solvente o n-hexano. O autor, mantendo constante a concentração de fenol e variando a concentração dos aceptores de prótons, mediu os coeficientes de extinção molar das bandas de absorção do OH fenólico associado e, a partir dos valores obtidos, determinou as constantes de associação.

Bellamy e col.^{57,58}, em 1958 e 1959, observaram deslocamentos das bandas de estiramento dos grupos NH e OH do pirrol e fenol, respectivamente, em presença de acetonitrila, em sistemas binários e em ternários em que o solvente era benzeno ou tetracloreto de carbono. Os deslocamentos observados foram atribuídos a uma interação entre os dipolos $C\equiv N$ e O-H ou N-H.

Caldow e Thompson⁵⁹, em 1960, estudaram a formação de pontes de hidrogênio entre fenilacetileno e algumas nitrilas alifáticas saturadas e insaturadas de cadeia reta e várias nitrilas substituídas por grupos fenila, etoxi e cloro, em ausência de solvente. Os autores afirmaram que existe uma boa correlação entre os valores de σ^* de Taft do grupo ligado ao ciano grupo e os valores de frequência de estiramento do grupo C-H do fenilacetileno, ligado por ponte de hidrogênio, ao ciano grupo. Entretanto, a etoxiacetonitrila constituiu-se em exceção à regra geral, o que foi atribuído, pelos autores, a uma maior associação com o átomo de oxigênio do substituinte do que com o nitrogênio do ciano-grupo.

Em 1962, Mitra⁶⁰ investigou a habilidade de formação de ponte de hidrogênio do ciano grupo de diversas nitrilas alifáticas, saturadas e insaturadas, utilizando como doadores de próton fenol, pirrol e metanol. Foram efetuadas medidas de deslocamento da frequência fundamental de estiramento ($\Delta\nu$), das ligações O-H e N-H dos doadores, para sistemas binários e ternários. Em sistemas binários, em que o doador era o soluto e a nitrila o solvente, o autor observou uma única banda de OH ou NH na região considerada e cuja intensidade aumentava linearmente com o aumento da concentração do doador de próton, na faixa de concentrações estudada. Mitra atribuiu tal absorção à vibração do grupo OH ou NH associados. Considerando que soluções de fenol, metanol ou pirrol em tetracloreto de carbono apresentavam mais de uma absorção na região estudada, devido à existência de espécies auto-associadas, mesmo em altas diluições, os autores ressaltaram que a única banda registrada em sistemas binários, nitrila-doador de próton, seria indicativa de que, nestes as interações soluto-nitrila seriam mais fortes do que interações soluto-soluto e de que haveria formação de ponte de hidrogênio resultando em um complexo de proporção unitária.

Ao estudar sistemas ternários e mantendo a concentração de doador de próton suficientemente baixa para minimizar efeitos de auto-associação, Mitra observou a presença de duas bandas, livre e associada, na região de estiramento OH ou NH, cuja intensidade variava com a concentração de nitrila. O autor ressaltou que a intensidade da banda associada diminuía com o aumento da temperatura. Mitra observou que havia dependência entre o valor de $\Delta\nu$ e a concentração de nitrila, desde

um valor mínimo, obtido pela extrapolação dos dados experimentais à diluição infinita, até um valor máximo, obtido em sistema binário, em que a nitrila funcionava como solvente. Esta variação foi atribuída, pelo autor, ao efeito eletrostático da vizinhança, que se relacionaria com a alta constante dielétrica da nitrila.

Mitra observou, também, que os valores de $\Delta\nu$ tendiam a aumentar com o tamanho da cadeia alifática da nitrila e recomendou que todo e qualquer estudo relativo à formação de ponte de hidrogênio, por espectroscopia no infravermelho, fosse efetuado em sistema ternário com a utilização de um solvente inerte, em que o efeito de vizinhança seria minimizado e constante.

Allerhand e Schleyer^{61,62}, em 1962 e 1963, mediram os valores de $\Delta\nu$ observados na frequência de estiramento da ligação hidroxílica de fenol e metanol em associação com nitrilas. Este estudo, além de abranger um grande número de nitrilas alifáticas de cadeia reta e ramificada como também aromáticas, não substituídas e substituídas, foi efetuado em sistemas ternários, empregando o tetracloreto de carbono como solvente. Os autores observaram que para a maioria dos compostos, os valores de $\Delta\nu$ se correlacionavam com os valores de σ^* de Taft dos grupos substituintes ligados ao ciano grupo. Alguns desvios da linearidade foram atribuídos, pelos autores, a efeitos mesoméricos, especialmente atuantes no caso de bromocianogênio, iodocianogênio e nitrilas insaturadas e outros à influência da concentração de nitrila. Os autores realçaram que, idealmente, um tal estudo deveria basear-se em valores de $\Delta\nu_0$, obtidos pela extrapolação dos valores de $\Delta\nu$ à diluição infinita.

ta do aceptor.

Allerhand e Schleyer⁶³, em 1963, estudando a associação nitrila-fenol, pelo infravermelho, notaram que os dados de $\Delta\nu$ obtidos em sistema binário diferiam notoriamente daqueles obtidos em sistema ternário em que se utilizasse um solvente inerte. Os resultados obtidos em sistema ternário, para acetonitrila, cianeto de ciclohexila e pivalonitrila, concordaram com a ordem de basicidade relativa esperada, para tais compostos, considerando-se o efeito indutivo do substituinte ligado ao ciano grupo. Os autores enfatizaram a dependência entre os valores de $\Delta\nu$ e a concentração de aceptor de próton, afirmando que é sempre preferível efetuar medidas de $\Delta\nu$ em sistema ternário, com o emprego de um solvente inerte, mantendo-se a concentração de aceptor tão baixa quanto possível e extrapolando os dados experimentais à diluição infinita.

Estudando especificamente o sistema acetonitrila-fenol-tetracloroeto de carbono, os autores realçaram que a frequência de estiramento do grupo OH associado ($\nu_{OH...B}$) varia linearmente com $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$. Este fato indica que a dependência entre $\nu_{OH...B}$ e a concentração de nitrila poderia ser devida à grande diferença entre as constantes dielétricas dos dois solventes, acetonitrila e tetracloroeto de carbono.

White e Thompson⁶⁴, em 1966, determinaram os deslocamentos espectrais no infravermelho ($\Delta\nu$) e as constantes de formação para vários complexos fenol-nitrila, estudando sistemas ternários em que o solvente era o tetracloroeto de carbono. Os autores observaram que a associação nitrila-fenol, por ponte de hidrogênio, resultava no aparecimento de uma banda larga em frequência mais baixa que a de estiramento do grupo O-H

fenólico livre e cuja intensidade aumentava com o aumento da concentração de acceptor de prótons. A posição do máximo de tal absorção, atribuída à espécie associada, se deslocava para frequências gradativamente menores à medida que aumentava a concentração de nitrila, o que resultou em um aumento praticamente linear dos valores de $\Delta\nu$ com o aumento da concentração de acceptor de prótons. Estes valores de $\Delta\nu$ foram extrapolados à diluição infinita dos aceptores, dando os valores de $\Delta\nu_0$ que se correlacionavam linearmente com os valores de σ^* de Taft dos grupos substituintes nas nitrilas estudadas. Foi também observada correlação linear entre os valores de $\Delta\nu_0$ e os logaritmos das constantes de equilíbrio para os complexos de associação estudados, calculados a partir das intensidades relativas das bandas livres e associada.

No mesmo trabalho, White e Thompson estudaram, também, o efeito da associação entre nitrilas e fenol sobre a banda da vibração de estiramento do ciano grupo, observando que existia um deslocamento desta para frequências mais altas. Os autores sugeriram que tal deslocamento seria devido à associação com o par isolado do nitrogênio, o que resultaria num rearranjo da nuvem π do ciano grupo.

Lopes e Thompson⁶⁵, em 1968, mediram os valores das constantes de equilíbrio (K) para os complexos de associação de algumas nitrilas com fenol, terc-butanol ou 2,6-di-terc-butilfenol, em tetracloroetileno. A partir de valores de K para os sistemas estudados, a várias temperaturas, os autores obtiveram os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔF e ΔS . Lopes e Thompson realçaram que os valores de K e de ΔH para a acetonitrila e benzonitrila em associação com 2,6-di-terc-butilfenol

eram inferiores aos obtidos quando da associação com fenol, o que foi atribuído à formação de pontes de hidrogênio mais fracas com o doador fenólico estericamente impedido.

6. Frequência de estiramento do ciano grupo

Kitson e Griffith⁶⁶, em 1952, verificaram que mono-nitrilas saturadas absorvem a $2250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ e atribuíram esta absorção ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Os autores observaram que ciano compostos substituídos em posição α por alcoxi grupos apresentavam uma sensível diminuição na intensidade de absorção do ciano grupo, ou mesmo uma completa ausência de tal banda. No que diz respeito a compostos substituídos em posição β por grupos eletronegativos, foi observado um deslocamento, na frequência de estiramento do ciano grupo, para valores mais altos.

Em 1955, Skinner e Thompson⁶⁷, observaram que a frequência média de estiramento do ciano grupo em nitrilas alifáticas saturadas de cadeia reta é 2250 cm^{-1} e que uma eventual conjugação do ciano grupo com um anel aromático pode baixar tal valor para 2230 cm^{-1} .

Sensi e Gallo⁶⁸, no mesmo ano, estudaram a variação da frequência de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ em função de grupos substituintes como halogênio, amino e hidroxí grupos, no carbono α ao ciano grupo, observando que a posição do máximo de absorção variava de um valor mínimo de 2242 cm^{-1} para a aminoacetoneitrila até um valor máximo de 2259 cm^{-1} para a cloroacetoneitrila.

Jesson e Thompson⁶⁹, em 1958, mediram a frequência de estiramento de uma série de nitrilas alifáticas de cadeia reta, na fase de vapor e em solução de tetracloreto de carbono.

no e clorofórmio. Comparações de dados obtidos nas mesmas condições, conduziram à conclusão de que a frequência de vibração do ciano grupo praticamente não é afetada por alterações na estrutura molecular, a menos que exista uma conjugação direta. Os autores observaram, também, que para todos os compostos estudados, a frequência registrada em solução de tetracloreto de carbono ou clorofórmio era ligeiramente mais baixa com relação àquela observada na fase de vapor é praticamente a mesma em ambos os solventes.

Bayliss e col.⁷⁰, em 1959, verificaram que a frequência de estiramento do ciano grupo é praticamente independente do solvente utilizado, apresentando, sempre, considerável abaixamento com relação à frequência registrada na fase gasosa. Os autores sugeriram que as ligeiras variações na posição do máximo de absorção, observadas em diferentes solventes, não seriam devidas ao efeito dielétrico clássico, mas provenientes de uma polarização das moléculas de solvente imediatamente vizinhas ao ciano grupo. Isto destruiria a homogeneidade dielétrica do meio, gerando um campo elétrico local que seria responsável pelas propriedades observadas.

Pala e Bruzzese⁷¹, em 1964, determinaram a frequência de estiramento da ligação $C\equiv N$ de uma grande série de nitrilas alifáticas, no estado líquido, concluindo que a ramificação sucessiva em posição α ao ciano grupo, na acetonitrila, provoca um abaixamento de frequência que será tanto maior quanto maior for o grau de substituição. Os autores observaram que enquanto as nitrilas mono-substituídas absorvem em média em 2251 cm^{-1} e as nitrilas di-substituídas em 2240 cm^{-1} , as tri-substituídas apresentam um valor médio de estiramento de

2232 cm^{-1} . A análise dos fatores que poderiam afetar a frequência de estiramento do ciano grupo, nos compostos em estudo, conduziu os autores à conclusão de que o efeito de campo, ao lado do efeito indutivo exercido pelos substituintes, tem relevante importância. Pala e Bruzzese observaram que as frequências de estiramento do ciano grupo das nitrilas estudadas se correlacionam com os valores de momento dipolar, exceto no caso da acetonitrila, sendo tal desvio atribuído ao efeito hiperconjugativo especialmente atuante em tal composto.

Brown e Sheppard⁷², em 1967, atribuíram as bandas laterais associadas na região de baixa frequência da absorção correspondente ao estiramento do ciano grupo de nitrilas, a uma mudança de hibridização durante a vibração, o que sugeria forte interação entre o modo vibracional de estiramento do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ e o de deformação do grupo $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, de mais baixa frequência.

Em 1969, Thomas e Orville-Thomas⁷³ analisaram o efeito de mudança de fase ou de solvente sobre a frequência de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ de alquil-nitrilas, observando que enquanto no estado líquido é obtido o valor mínimo, no estado de vapor a frequência de estiramento tem um valor máximo. Valores intermediários entre estes dois extremos são obtidos em solução. Os autores propuseram que no estado líquido os deslocamentos de frequência podem ser atribuídos a efeitos de auto-associação. No que diz respeito ao efeito do solvente sobre a frequência de estiramento do ciano grupo, os autores observaram que o efeito dielétrico do solvente não é suficiente para justificar os deslocamentos observados e que os desvios da relação de Kirkwood-Magat são causados, provavelmente, por

fatores inerentes à molécula de soluto e à interação soluto-solvente.

Deady e col.⁷⁴, em 1973, estudando soluções de benzo nitrila em tetracloreto de carbono, observaram que existe dependência entre o valor da frequência de estiramento do ciano grupo e a concentração de soluto.

CAPÍTULO II

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS1. Introdução

O estudo de basicidades relativas em nitrilas α - e β -alquiltio-substituídas constitui uma continuação da linha de pesquisa iniciada por Wladislaw e col.⁷⁵ com os compostos contendo o sistema $-SCH_2CO-$. Pensou-se que caso se registrasse diminuição de basicidade do ciano grupo nas nitrilas, ela seria indicativa de uma interação eletrônica entre enxofre e ciano grupo, já que a linearidade deste último eliminaria a possibilidade de impedimento estérico para a aproximação dos doadores de próton empregados.

Wladislaw e col.⁷⁶, em uma comunicação prévia, relataram os resultados de basicidade relativa e de frequência de estiramento do ciano grupo de algumas nitrilas alifáticas não substituídas e alquiltio-substituídas em posição α e β . As basicidades foram determinadas em sistemas binários nitrila-fenilacetileno, através do deslocamento químico do próton etínico. A pequena magnitude obtida pelos autores nas diferenças de deslocamento espectral limitou-os ao emprego de sistemas binários. Entretanto, sabe-se (vide pg. 31) que tais sistemas apresentam a desvantagem de conduzir a resultados anômalos devido à auto-associação da nitrila e sua alta constante dielétrica. Tornar-se-ia necessário, portanto, o emprego de doadores mais poderosos, que permitissem efetuar medidas de basicidade em sistemas ternários, na presença de solvente inerte. Escolhemos dois doadores de próton: fenol e p-clorofenol. O tetracloreto de carbono pareceu-nos um solvente apropriado, já

que não apresentava absorções nas regiões espectrais de interesse. A associação entre nitrilas e os dois doadores seria analisada através dos deslocamentos de frequência do grupo hidroxila do doador, pela espectroscopia no infravermelho. Convém frisar que a associação, entre algumas nitrilas alifáticas e fenol, tem sido detalhadamente estudada por diversos autores (vide pg. 29), não sendo, porém, conhecido qualquer estudo correlato utilizando o p-clorofenol como doador de próton.

Wladislaw e col.⁷⁶ mediram as frequências de estiramento do ciano grupo numa solução concentrada de nitrilas em tetracloreto de carbono, de maneira análoga como tem sido descritas as determinações na literatura (vide pg. 33). O caráter comparativo do presente estudo exigiu que fossem realizadas determinações em solução, nas mesmas condições. Para evitar a influência da auto-associação, os resultados deveriam ser extrapolados à diluição infinita.

O tamanho e a ramificação da cadeia, além da transferência de carga interna observada em nitrilas, têm influência sobre a basicidade do ciano grupo (vide pg.30,3). Assim sendo, o estudo da habilidade de formação de ponte de hidrogênio de nitrilas alquila-substituídas deveria ser feito pela comparação de cada composto com o seu análogo não substituído, em que um grupo metileno estava no lugar do átomo de enxofre.

2. Medidas de basicidade e frequência do ciano grupo e discussão dos resultados

Inicialmente, procedemos ao estudo de algumas nitrilas α - e β -alquila-substituídas, que foram comparadas com as nitrilas não substituídas correspondentes. Desta forma, foi es

tudada a basicidade relativa dos seguintes pares: butironitrila(III)-metiltioacetonitrila(XII), valeronitrila(IV)-etiltioacetonitrila(XIV), 2-metilvaleronitrila(IX)- α -etiltiopropionitrila(XV), 2,2'-dimetilvaleronitrila(XI) - α -etiltioisobutironitrila(XVI) e hexanonitrila(V)- β -etiltiopropionitrila(XVIII).

Nas medidas que realizamos, a concentração de doador de próton foi mantida tão baixa quanto possível para minimizar efeitos de auto-associação e a concentração de nitrila foi variada numa faixa de concentração apropriada para garantir associação 1:1 com o doador de próton. Para eliminar a influência da concentração da nitrila sobre a basicidade do ciano grupo (vide pg. 30), os valores de deslocamento espectral da frequência de estiramento da ligação O-H do doador ($\Delta\nu_{\text{OH}}$), para cada nitrila, foram extrapolados para a concentração zero de nitrila, obtendo-se valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ (exp. 3 a 44, pg. 63 a 104). Os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ de fenol e p-clorofenol para a série de nitrilas α - e β -alquiltio-substituídas e de nitrilas não substituídas acima mencionadas, encontram-se na tabela 3. Para completar a série de nitrilas não substituídas, com a finalidade de comparação com os resultados da literatura, incluímos, também, os resultados por nós obtidos para acetonitrila(I), propionitrila(II), heptanonitrila(VI), isobutironitrila(VIII) e pivalonitrila(X).

TABELA 3

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

Nº	Composto	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}} (\text{cm}^{-1})$	
	R do RCN	Fenol	p-Clorofenol
(I)	CH_3	$160,5 \pm 0,6$	$172,8 \pm 0,2$
(II)	CH_3CH_2	$164,4 \pm 1$	$177,1 \pm 0,5$
(III)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$	$164,6 \pm 0,3$	$178,6 \pm 2$
(IV)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	$165,9 \pm 1$	$177,7 \pm 0,6$
(V)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	$166,9 \pm 1$	$178,9 \pm 1$
(VI)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	$165,8 \pm 1$	$178,4 \pm 0,8$
(VIII)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$167,9 \pm 0,5$	$179,4 \pm 0,3$
(IX)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	$167,7 \pm 1$	$180,3 \pm 0,7$
(X)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$169,9 \pm 0,8$	$182,9 \pm 2$
(XI)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$169,4 \pm 0,6$	$182,7 \pm 2$
(XII)	CH_3SCH_2	$139,4 \pm 1$	$152,5 \pm 2$
(XIII)	$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)$	$142,9 \pm 2$	$155,3 \pm 0,3$
(XIV)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2$	$146,0 \pm 2$	$159,1 \pm 1$
(XV)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)$	$153,1 \pm 1$	$167,9 \pm 1$
(XVI)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}(\text{CH}_3)_2$	$155,9 \pm 2$	$170,1 \pm 1$
(XVII)	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2$	$149,1 \pm 1$	$161,3 \pm 0,6$
(XVIII)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2$	$157,6 \pm 1$	$172,5 \pm 1$
(XIX)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	$157,9 \pm 2$	$172,8 \pm 0,7$

Os dados para a série de nitrilas não substituídas, tanto com fenol como com p-clorofenol, indicam que há um gradativo aumento de basicidade do ciano grupo com o aumento do número de grupos metileno(I)-(VI). Um aumento mais pronunciado é verificado quando da introdução progressiva de grupos metila no carbono α (II), (VIII) e (X) ou (IV), (IX) e (XI). Estes dados estão de acordo com os relatos da literatura (vide pg. 30) e indicam que, nas condições experimentais por nós empregadas e pela utilização de fortes doadores de próton, a associação doador-aceptor parece ser predominante sobre a auto-associação das nitrilas. É digno de nota que, analogamente, um aumento de basicidade com a introdução de grupos metila no carbono α , pode ser verificado na série de α -alquiltio-nitrilas(XIV)-(XVI) ou (XII) e (XIII). Este fato indica que também nesta série as diferenças em valores de $\Delta\nu_{O(OH)}$ se correlacionam diretamente com o efeito indutivo que aumenta com a ramificação.

A inspeção dos valores de $\Delta\nu_{O(OH)}$ em cada par de nitrilas, substituída e não substituída correspondente, mostra que os compostos α -alquiltio-substituídos apresentam diminuição de basicidade. Verificam-se as seguintes diferenças de $\Delta\nu_{O(OH)}$, para fenol e p-clorofenol, respectivamente: butironitrila(III)-metiltioacetonnitrila(XII) ($25,2\text{ cm}^{-1}$; $26,1\text{ cm}^{-1}$), valeronitrila(IV)-etiltioacetonnitrila(XIV) ($19,9\text{ cm}^{-1}$; $18,6\text{ cm}^{-1}$), 2-metilvaleronitrila(IX) - α -etiltiopropionitrila (XV) ($14,6\text{ cm}^{-1}$; $12,4\text{ cm}^{-1}$) e 2,2'-dimetilvaleronitrila(XI)- α -etiltioisobutironitrila(XVI) ($13,5\text{ cm}^{-1}$; $12,6\text{ cm}^{-1}$).

A comparação semelhante, para o caso de nitrilas β -alquiltio-substituídas mostra que tais compostos ainda apre-

sentam um decréscimo de basicidade que, no entanto, é menor que o observado para as α -alquiltio-nitrilas. Assim, por exemplo, para o par hexanonitrila(V)- β -etiltiopropionitrila(XVIII), em associação com fenol, verificou-se uma diferença de $9,3 \text{ cm}^{-1}$.

Em vista de nitrilas β -alquiltio-substituídas ainda apresentarem diminuição de basicidade com relação aos compostos não substituídos correspondentes, achamos de interesse verificar se a substituição de grupos metileno mais afastados do ciano grupo também conduziria a um decréscimo de basicidade. Procedemos, portanto, ao estudo da basicidade relativa da γ -etiltiobutironitrila(XX) e da δ -etiltiovaleronitrila(XXI) (exp. 41 a 44, pg. 101 a 104).

Os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ para estes compostos, pelo emprego de fenol e p-clorofenol, estão na tabela 4. Com finalidade comparativa, foram incluídos os resultados obtidos para os compostos heptanonitrila(VI) e octanonitrila(VII).

TABELA 4

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

Nº	Composto R do RCN	$\Delta\nu_{\text{O(OH)}} (\text{cm}^{-1})$	
		Fenol	p-Clorofenol
(VI)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	$165,8 \pm 1$	$178,4 \pm 0,8$
(VII)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	$168,3 \pm 0,8$	$179,6 \pm 0,3$
(XX)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_3$	$166,6 \pm 2$	$179,0 \pm 0,3$
(XXI)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_4$	$165,4 \pm 3$	$178,9 \pm 0,7$

A inspeção da tabela 4 indica que os compostos alquiltio-substituídos nas posições γ e δ apresentam basicidade comparável à de seus análogos não substituídos. Conclue-se, portanto, que a substituição de grupos metileno em γ e δ não afeta a basicidade de nitrilas.

Cumprê realçar que em todos os casos apresentados (tabelas 3 e 4), os desvios no parâmetro experimental $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ são menores do que o erro especificado para o aparelho na faixa de frequências consideradas e que as diferenças experimentais consideradas excedem, em todos os casos, o erro experimental.

Se bem que os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ pelo emprego de p-clorofenol, doador de próton mais forte, sejam mais elevados que os obtidos com fenol, verificamos que há uma boa concordância entre as duas séries de resultados (fig. 1).

Figura 1 - Correlação entre os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}(\text{cm}^{-1})$ de fenol e p-clorofenol para os sistemas nitrila-doador de próton-tetracloreto de carbono ($r = 0,993$).

Poderia surgir uma dúvida sobre a interpretação dos dados de basicidade das nitrilas contendo na molécula um átomo de enxofre. Sabe-se (vide pg. 27) que o ciano grupo apresenta uma basicidade moderada em comparação com outras bases orgânicas e, portanto, as medidas de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ poderiam expressar tanto a basicidade do ciano grupo como a do sulfeto. Entretanto, esta possibilidade torna-se pouco provável diante de dados de constantes de associação com fenol, obtidos no nosso laboratório⁷⁷, para a octanonitrila ($K = 4,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$) e di-n-butilsulfeto ($K = 1,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$) que indicam que a basicidade do ciano grupo é ainda bastante superior à do enxofre. A ausência de competição entre os dois centros básicos é comprovada pelo fato de as basicidades de γ - e δ -alquiltio-nitrilas serem da mesma ordem que as de nitrilas não substituídas correspondentes. Além disso, a ocorrência da associação "ciano-doador" de preferência à "enxofre-doador" parece-nos bastante razoável, levando-se em consideração a pequena tendência que o enxofre apresenta, apesar de bastante nucleófilo, de adicionar os prótons ácidos⁷⁸.

A diminuição de basicidade de nitrilas, em que o grupo metileno em α é substituído por um átomo de enxofre, observada nas medidas em sistemas ternários pelo emprego de doadores de prótons poderosos, confirma os resultados anteriormente obtidos por Wladislaw e col.⁷⁶, pelo estudo de sistemas binários e emprego de um doador de próton mais fraco (fenilacetileno). Aliás, semelhante diminuição de basicidade foi descrita, também, para sistemas $-\text{SCH}_2\text{CO}-$ ^{79,80}.

Entre as possíveis causas da diminuição de basicidade do ciano grupo em α -alquiltio-nitrilas, o efeito de impedimento estérico pode ser eliminado. A linearidade e a disponibilidade eletrônica do ciano grupo (vide pg. 1) garantem a formação de ponte de hidrogênio, sem que intervenham problemas estéricos para a aproximação do próton. Além disso, a inspeção de modelos moleculares mostrou que os compostos não substituídos e α -alquiltio-substituídos, que constituem os pares estudados, são comparáveis sob o ponto de vista estérico.

Não poderia ser eliminada, a priori, a possibilidade de o efeito indutivo do enxofre ser responsável pela diminuição de basicidade do ciano grupo. Tal efeito indutivo deveria conduzir a um aumento de frequência de estiramento do ciano grupo (vide pg. 33). Se bem que no trabalho anterior⁷⁶ foi relatada uma diminuição de frequência para algumas α -alquiltio-nitrilas, era necessário estender este estudo à série de compostos por nós investigados. Os resultados obtidos, à diluição infinita (exp. 45 a 61) encontram-se na tabela 5.

TABELA 5

Frequência fundamental de estiramento do ciano grupo $\nu_{\text{O}}(\text{CN})$
de nitrilas α -alquiltio-substituídas e não substituídas

Nº	Composto R do RCN	$\nu_{\text{O}}(\text{CN})$ (cm^{-1})
(I)	CH_3	2253,6
(II)	CH_3CH_2	2250,6
(III)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$	2251,6
(IV)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	2248,9
(V)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	2245,9
(VI)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	2246,8
(VII)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	2246,4
(VIII)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	2247,2
(IX)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	2240,8
(X)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	2237,5
(XI)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2236,3
(XII)	CH_3SCH_2	2243,6
(XIII)	$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)$	2238,7
(XIV)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2$	2244,9
(XV)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)$	2236,8
(XVI)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}(\text{CH}_3)_2$	2230,0
(XVII)	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2$	2244,7

A inspeção da tabela 5 indica que na série de nitrilas não substituídas há uma diminuição de frequência com a ramificação no carbono α (IX), (X) e (XI). Este fato está de acordo com a indicação na literatura (vide pg. 34). O mesmo efeito é produzido na série de α -alquiltio-nitrilas (XIII), (XV) e (XVI).

A comparação das frequências fundamentais de estiramento do ciano grupo de nitrilas α -alquiltio-substituídas com aquelas das nitrilas não substituídas correspondentes, mostra um decréscimo de 4 a 9 cm^{-1} quando da substituição do grupo metileno ligado ao carbono α ao ciano grupo, por um átomo de enxofre. Esta diminuição de frequência não pode ser atribuída ao efeito de massa, pois sabe-se que alterações de massa não afetam a frequência do ciano grupo, se as massas forem superiores a doze⁸². Existe, portanto, uma relação anômala entre os valores de frequência do ciano grupo passando-se de nitrilas não substituídas a α -alquiltio-nitrilas⁸³. É digno de nota que semelhante divergência entre basicidade e frequência foi observada em α -alquiltio-cetonas, ésteres, lactonas, tioésteres e amidas e considerada como resultante da interação entre enxofre e carbonila^{75,79-81}. As medidas de potenciais de ionização de α -alquiltio-cetonas, além de confirmarem a diminuição de basicidade do grupo carbonila, indicaram claramente que tal diminuição é maior do que aquela que se esperaria pela simples ação do efeito indutivo do substituinte*. Se bem que o problema no caso de α -alquiltio-nitrilas pareça ser semelhante, uma comprovação por medidas de potenciais de ionização se

* Comunicação pessoal da Profa.Dra. Blanka Wladislaw

faz necessária.

A ligeira diminuição de basicidade da β -etiltiopropionitrila (XVIII) em comparação com a nitrila correspondente não substituída (V), (tabela 3) deve ser proveniente do efeito indutivo do enxofre. Entretanto, os nossos resultados para β -etiltio-nitrilas divergem dos relatados anteriormente, pelo emprego de fenilacetileno, em sistema binário, que demonstraram um aumento de basicidade para estes compostos⁷⁶. É digno de nota que os nossos resultados para γ - e δ -etiltio-nitrilas (tabela 4) também não concordam com os dados de deslocamento químico do próton do fenilacetileno associado a tais nitrilas, em ausência de solvente, obtidos recentemente⁷⁷. Enquanto nossas determinações, em sistema ternário, mostram que a substituição de grupos metileno em γ e δ por enxofre não provoca qualquer alteração de basicidade, os resultados de fenilacetileno indicam, analogamente ao caso de β -etiltio-nitrilas, um aumento de basicidade do ciano grupo.

Para explicar o aumento de basicidade da β -etiltio-nitrila foi sugerida a ocorrência de transferência de carga do enxofre para o ciano grupo⁷⁶. Poderíamos admitir, agora, a existência de um equilíbrio conformacional entre as formas anti (A) e dispersa (B) (esquema 1), sendo esta última, em que o enxofre e o ciano grupo estão próximos, responsável pelo aumento de basicidade. No sistema binário, em que a grande concentração de nitrila tornaria o meio altamente polar (vide pg. 4) haveria maior contribuição da forma dispersa (B), à qual a transferência de carga confere um maior caráter polar. Isso não ocorreria no sistema ternário em que não se nota aumento de basicidade.

ESQUEMA 1

Depõe contra esta hipótese, o relato da literatura (vide pg. 16) de que a conformação mais estável da β -etilitionitrila é a conformação anti (A). Se este fosse o caso, obviamente a transferência de carga não seria possível. Uma outra explicação para as diferenças de basicidades relativas em β , γ e δ -etilitionitrilas, medidas em sistema binário e ternário, seria que o aumento de basicidade, que ocorre no primeiro, seria devido a uma associação intermolecular entre enxofre e o ciano grupo. No sistema ternário, em alta diluição, esta associação seria dificultada. Entretanto, a ordem de aumento de basicidade obtida⁷⁷ - $\delta > \gamma > \beta$ - não parece dar apoio à segunda hipótese, de associação intermolecular. Enquanto o aumento de cadeia deveria dificultar esta associação (vide pg. 17) é provável que o mesmo possa conduzir a uma geometria mais favorável para a transferência de carga intramolecular.

Com o intuito de obter dados adicionais, que pudessem trazer algum esclarecimento para os resultados de basicidade obtidos, medimos as frequências de estiramento do ciano grupo em β -, γ - e δ -etilitionitrilas (exp.62 a 65, pg. 122 a

125). Os valores obtidos, em tetracloreto de carbono, acham-se na tabela 6, que também contém os dados obtidos para os compostos não substituídos.

TABELA 6

Frequência fundamental de estiramento do ciano grupo $\nu_{\text{O(CN)}}$ de nitrilas β -, γ - e δ -alquiltio-substituídas e não substituídas correspondentes

Nº	Composto	$\nu_{\text{O(CN)}} (\text{cm}^{-1})$
	R do RCN	
(V)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	2245,9
(VI)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	2246,8
(VII)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	2246,4
(XVIII)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2$	2249,8
(XIX)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	2248,7
(XX)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_3$	2247,7
(XXI)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_4$	2247,5

Observa-se que os valores de frequência fundamental de estiramento do ciano grupo de nitrilas etiltio-substituídas nas posições β , γ e δ não apresentam alterações significativas com relação aos compostos não substituídos correspondentes. Isso parece ser justificável dado o fato de as medidas de frequência de estiramento serem realizadas em alta diluição, em meio inerte e não polar, o que tanto exclui a associação, como torna mais difícil a transferência de carga. Em vista disso, a decisão entre as duas hipóteses apresentadas para explicar os resultados de basicidade de β , γ e δ -etiltio-

nitrilas, parece ser difícil no presente estágio.

3. Apresentação de sínteses

Foram por nós sintetizadas algumas nitrilas utilizadas no estudo de basicidade, a saber: hexanonitrila (V), heptanonitrila (VI), 2-metilvaleronitrila (IX), 2,2'-dimetilvaleronitrila (XI), etiltioacetonnitrila (XIV), α -etiltioisobutironitrila (XVI) e γ -etiltiobutironitrila (XX).

A hexanonitrila (V) e heptanonitrila (VI) foram preparadas pelo método usual, que consiste na reação dos respectivos haletos de alquila com cianeto de sódio em solução metanol-água (exp. 66 e 67).

A 2,2'-dimetilvaleronitrila (XI) foi preparada pela α -alquilação da isobutironitrila, empregando-se amideto de sódio em amônia líquida (exp. 68).

O método utilizado na preparação da 2-metilvaleronitrila (IX), etiltioacetonnitrila (XIV), α -etiltioisobutironitrila (XVI) e γ -etiltiobutironitrila (XX), pode ser esquematizado da seguinte maneira:

R = $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (IX); $\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ (XIV); $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SC}_2\text{H}_5$ (XVI);
 $(\text{CH}_2)_3\text{SC}_2\text{H}_5$ (XXI).

Entretanto, os ácidos de partida foram preparados por procedimentos diferentes. Assim, o ácido 2-metilvalérico, matéria prima para a preparação da 2-metilvaleronitrila (IX), foi obtido pela dialquilação do éster malônico (esquema 1), primeiramente com brometo de n-propila e em seguida com iodeto de metila. Após a dialquilação procedeu-se à hidrólise e

descarboxilação (exp.72.3).

ESQUEMA 2

O ácido etiltioacético, matéria prima para a síntese da etiltioacetoneitrila (XIV), foi preparado a partir do ácido cloroacético, pela substituição nucleófila por etilmercapteto em solução alcalina (exp.69.1).

Para a obtenção do ácido α -etiltioisobutírico, matéria prima para a síntese da α -etiltioisobutironitrila (XVI), partimos do α -etiltioisobutirato de metila, que foi preparado pela substituição nucleófila por etilmercapteto, no α -bromo-isobutirato de metila, por sua vez obtido pela bromação do ácido isobutírico. Este procedimento é ilustrado pelo esquema 3.

ESQUEMA 3

O ácido γ -etiltiobutírico, matéria prima para a sín

tese da γ -etiltiobutironitrila (XX), foi obtido a partir da γ -butirolactona, pela série de reações indicadas no esquema 4.

ESQUEMA 4

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL1. Instrumentos

Os espectros no infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro de grade de difração PERKIN ELMER 457 A. Para as medidas em solução foram utilizadas celas com janelas de cloreto de sódio de espessura de 0,1 a 3.0 mm e para os espectros em filme foram empregadas pastilhas de cloreto de sódio ou brometo de potássio.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em espectrômetro VARIAN T-60, operando na frequência de 60 MHz.

Para as análises cromatográficas foi utilizado um instrumento VARIAN, modelo 1868-40, com detectores de dois tipos, sendo um deles de ionização de chama e outro de condutividade térmica, equipado com integrador digital eletrônico, modelo 480.0 gás de arraste empregado era o nitrogênio.

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

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

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

O tratamento estatístico dos dados experimentais foi realizado em calculadora HEWLET-PACKARD 9820A.

2. Notações

ν'_{OH} = Frequência de estiramento da ligação O-H livre do fenol ou p-clorofenol em tetracloreto de carbono.

$\nu_o(OH)$ = Frequência fundamental de estiramento da ligação O-H do fenol ou p-clorofenol em tetracloreto de carbono.

ν_{OH} = Frequência de estiramento da ligação O-H do fenol ou p-clorofenol, em solução de tetracloreto de carbono, na presença de nitrila.

$\Delta\nu_{OH}$ = Deslocamento espectral da frequência fundamental de estiramento da ligação O-H do fenol ou p-clorofenol, em solução de tetracloreto de carbono, na presença de nitrila.

$\Delta\nu_o(OH)$ = Deslocamento espectral da frequência fundamental de estiramento da ligação O-H do fenol ou p-clorofenol, em solução de tetracloreto de carbono, na concentração zero de nitrila.

ν_{CN} = Frequência de estiramento da ligação C $\equiv$ N de nitrilas, em solução de tetracloreto de carbono.

$\nu_o(CN)$ = Frequência fundamental de estiramento da ligação C $\equiv$ N de nitrilas em tetracloreto de carbono.

s = Desvio padrão

3. Métodos de medida no infravermelho

3.1. Descrição geral do procedimento

As amostras foram preparadas por pesagem e dilui-

ções sucessivas, utilizando-se balões volumétricos e pipetas graduadas, eliminando-se traços de umidade pela utilização de peneiras moleculares.

Os espectros foram registrados, à temperatura ambiente, na velocidade mínima do aparelho, com a fenda em posição normal e usando como referência a frequência $2850,7\text{ cm}^{-1}$, do filme de poliestireno. A precisão das medidas está relacionada com o erro do aparelho, especificado em $\pm 4\text{ cm}^{-1}$, na região de 4000 a 2000 cm^{-1} .

A distância entre o máximo de absorção das bandas consideradas e o pico de referência foi medida em milímetros, com a utilização de paquímetro e convenientemente transformada para a escala de número de onda.

A absorção correspondente a cada amostra foi registrada cinco vezes e o correspondente conjunto de cinco medidas de deslocamento espectral ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) foi submetido a um tratamento estatístico adequado.

3.2. Procedimento na determinação do deslocamento espectral da frequência de estiramento da ligação O-H do doador de próton (fenol e p-clorofenol), em presença de nitrilas ($\Delta\nu_{\text{OH}}$).

As soluções ternárias de doador de próton e nitrila em tetracloreto de carbono foram preparadas mantendo constante a concentração de doador em soluções de diferentes concentrações de nitrila. A concentração de fenol utilizada foi $3,00 \times 10^{-2}\text{ M}$ e a de p-clorofenol $2,57 \times 10^{-2}\text{ M}$. A faixa de relações molares nitrila-doador de próton utilizada foi de 1 a 10, sendo preparadas, para cada sistema, aproximadamente oito amostras de diferentes concentrações. Os espectros foram re-

gistrados na região de 3800 a 3200 cm^{-1} . A absorção correspondente a cada amostra foi registrada cinco vezes, obtendo-se as frequências de estiramento da ligação O-H (ν_{OH}) para cada amostra.

Os deslocamentos espectrais para cada amostra ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) foram obtidos pela diferença entre a frequência fundamental de estiramento da ligação hidroxílica do doador $\nu_{\text{O(OH)}}$ determinada pelo método descrito nas experiências 1 e 2 (pg. 60 e pg. 61) e as frequências determinadas (ν_{OH}). A expressão ($\Delta\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{O(OH)}} - \nu_{\text{OH}}$) ilustra este procedimento.

Para a obtenção do valor de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ correspondente a cada concentração, aplicou-se o teste T de rejeição aos cinco valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ obtidos para cada amostra. O grau de confiança adotado foi 95%. Cada valor de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ foi calculado pela média dos resultados não rejeitados, obtidos para cada amostra, avaliando-se, concomitantemente, o respectivo desvio-padrão (s).

3.3. Procedimento na determinação do deslocamento espectral da frequência de estiramento da ligação O-H do fenol e p-clorofenol à diluição infinita da nitrila ($\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$)

Os valores de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ foram obtidos extrapolando-se, à diluição infinita, os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ obtidos após o tratamento estatístico (3.2). Aplicou-se um programa de regressão linear que forneceu o coeficiente linear ($\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$) e o desvio inerente a este parâmetro da reta.

As figuras 2 e 3 ilustram graficamente este método tomando como exemplo os sistemas isobutironitrila-fenol-tetracloreto de carbono e isobutironitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono.

Figura 2 - Correlação entre valores de $\Delta \nu_{OH} (cm^{-1})$ do fenol em associação com isobutironitrila em tetracloreto de carbono e concentrações molares de isobutironitrila.

Figura 3 - Correlação entre valores de $\Delta \nu_{OH} (cm^{-1})$ do p-clorofenol em associação com isobutironitrila em tetracloreto de carbono e concentrações molares de isobutironitrila.

3.4. Procedimento na determinação da frequência fundamental de estiramento do ciano grupo ($\nu_{\text{O(CN)}}$)

As amostras para o sistema binário nitrila-tetracloreto de carbono foram preparadas na faixa de concentrações de $6,00 \times 10^{-2}$ a $6,00 \times 10^{-1}$ M. Foram preparadas, para cada composto, aproximadamente sete amostras de diferentes concentrações. Os espectros foram registrados na região de $2600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ e os valores de frequência de estiramento do ciano grupo (ν_{CN}), obtidos para as diferentes amostras, foram extrapolados para a concentração zero de nitrila, obtendo-se, assim, a frequência fundamental de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ das nitrilas em estudo. O programa de regressão linear aplicado forneceu o coeficiente linear ($\nu_{\text{O(CN)}}$).

A figura 4 ilustra graficamente este procedimento.

Figura 4 - Correlação entre valores de $\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$ da pivalonitrila em tetracloreto de carbono e concentrações molares de pivalonitrila.

4. Determinação da frequência fundamental de estiramento da ligação O-H do doador de próton em tetracloreto de carbono
 $(\nu_{\text{O(OH)}})$

Experiência nº 1

Fenol em tetracloreto de carbono

A preparação das soluções de fenol em tetracloreto de carbono foi executada como descrito em 3.1., sendo a faixa de concentrações utilizada de $3,00 \times 10^{-3}$ a $6,00 \times 10^{-2}$ M. Os espectros foram registrados na região de 3800 a 3200 cm^{-1} . Os valores de frequência de estiramento da ligação O-H (ν'_{OH}), obtidos para as diversas concentrações de fenol em tetracloreto de carbono, foram graficamente extrapolados à diluição infinita de fenol, obtendo-se, assim, a frequência fundamental de estiramento da ligação O-H do fenol ($\nu_{\text{O(OH)}}$).

Os valores de ν'_{OH} , assim obtidos, encontram-se na tabela 7.

TABELA 7

Frequências de estiramento da ligação O-H do fenol em tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (10^{-2} M)	$\nu'_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$
6,00	3615,3
4,00	3615,7
3,00	3615,6
2,00	3615,7
1,00	3615,9
0,300	3615,7

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{OH})}$ obtido foi $3616,0 \text{ cm}^{-1}$.

A figura 5 ilustra a extrapolação gráfica dos resultados da tabela 7.

Figura 5 - Correlação entre valores de $\nu'_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$ do fenol em tetracloreto de carbono e concentrações molares.

Experiência nº 2

p-Clorofenol em tetracloreto de carbono

Os valores de ν'_{OH} para o p-clorofenol em tetracloreto de carbono foram obtidos como descrito para o fenol, em tetracloreto de carbono, sendo a faixa de concentrações utilizada de $2,00 \times 10^{-3}$ a $400 \times 10^{-3} \text{ M}$. Os valores assim obtidos encontram-se na tabela 8.

TABELA 8

Frequências de estiramento da ligação O-H do p-clorofenol em tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (10^{-3}M)	$\nu'_{\text{OH}}(\text{cm}^{-1})$
2,00	3614,5
10,0	3614,5
40,0	3614,4
50,0	3614,2
200	3613,7
300	3613,9
400	3613,7

O valor de $\nu_{\text{O}}(\text{OH})$ obtido foi $3614,5 \text{ cm}^{-1}$.

A figura 6 ilustra a extrapolação gráfica dos resultados da tabela 8.

Figura 6 - Correlação entre valores de $\nu'_{\text{OH}}(\text{cm}^{-1})$ do p-clorofenol em tetracloreto de carbono e concentrações molares.

5. Medidas de deslocamento espectral ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) nos sistemas nitrila-doador de próton-tetracloroeto de carbono

Experiência nº 3

Sistema acetonitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 9.

TABELA 9

Deslocamentos espectrais para o sistema acetonitrila - fenol - tetracloroeto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0900	162,0 $\pm$ 0,6
0,120	161,3 $\pm$ 0
0,150	162,3 $\pm$ 0
0,180	160,8 $\pm$ 0
0,210	163,0 $\pm$ 1
0,240	163,3 $\pm$ 0
0,270	165,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $160.5 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 4Sistema acetonitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 10.

TABELA 10

Deslocamentos espectrais para o sistema acetonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0514	$172,8 \pm 1$
0,0771	$173,5 \pm 0,3$
0,103	$172,3 \pm 0$
0,128	$172,3 \pm 0$
0,154	$170,8 \pm 0,5$
0,179	$172,3 \pm 1$
0,231	$172,2 \pm 0,3$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $172,8 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 5Sistema propionitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 11.

TABELA 11

Deslocamentos espectrais para o sistema propionitrila - fenol-tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0300	170,8 $\pm$ 1
0,0600	169,3 $\pm$ 0,5
0,0900	166,3 $\pm$ 0
0,120	164,8 $\pm$ 0
0,150	166,6 $\pm$ 1
0,180	166,0 $\pm$ 1
0,210	166,3 $\pm$ 0,7
0,240	166,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 164,4 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 6Sistema propionitrila-p-clorofenol-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 12.

TABELA 12

Deslocamentos espectrais para o sistema propionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0514	$176,7 \pm 1$
0,0771	$178,3 \pm 0,5$
0,103	$177,3 \pm 0$
0,128	$177,8 \pm 0,6$
0,154	$174,5 \pm 2$
0,179	$178,3 \pm 0,9$
0,206	$179,8 \pm 0$
0,231	$180,3 \pm 0,5$
0,257	$178,8 \pm 0,6$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $177,1 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 7Sistema butironitrila-fenol-tetracloroeto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 13.

TABELA 13

Deslocamentos espectrais para o sistema butironitrila - fenol - tetracloroeto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,120	$163,3 \pm 0$
0,150	$164,0 \pm 1$
0,180	$163,6 \pm 0,3$
0,210	$163,3 \pm 0$
0,240	$162,6 \pm 0,6$
0,270	$163,3 \pm 0$
0,300	$163,1 \pm 1$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $164,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 8Sistema butironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 14.

TABELA 14

Deslocamentos espectrais para o sistema butironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,103	182,3 $\pm$ 0
0,128	179,8 $\pm$ 0
0,154	181,8 $\pm$ 0
0,179	181,6 $\pm$ 0,3
0,206	185,8 $\pm$ 0
0,231	182,8 $\pm$ 0
0,257	184,9 $\pm$ 0,8

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $178,6 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 9Sistema valeronitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 15.

TABELA 15

Deslocamentos espectrais para o sistema valeronitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0600	167,3 $\pm$ 0
0,120	166,8 $\pm$ 0,6
0,180	166,3 $\pm$ 0,9
0,210	168,3 $\pm$ 0,6
0,240	168,2 $\pm$ 2
0,300	167,6 $\pm$ 0,3

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 165,9 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 10Sistema valeronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 16.

TABELA 16

Deslocamentos espectrais para o sistema valeronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0257	175,9 $\pm$ 0,8
0,0514	178,9 $\pm$ 0,3
0,0771	179,1 $\pm$ 0,6
0,103	178,8 $\pm$ 0
0,128	179,5 $\pm$ 0,5
0,154	179,8 $\pm$ 0
0,179	182,1 $\pm$ 0,3
0,206	180,8 $\pm$ 0
0,231	182,3 $\pm$ 1
0,257	182,0 $\pm$ 0,3

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 177,7 $\pm$ 0,6 cm^{-1} .

Experiência nº 11Sistema hexanonitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 17.

TABELA 17

Deslocamentos espectrais para o sistema hexanonitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0600	170,3 $\pm$ 0
0,120	167,7 $\pm$ 0,8
0,180	168,0 $\pm$ 0,8
0,210	168,3 $\pm$ 0
0,240	167,3 $\pm$ 0
0,300	169,0 $\pm$ 0,8

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 166,9 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 12Sistema hexanonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 18.

TABELA 18

Deslocamentos espectrais para o sistema hexanonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0514	$180,8 \pm 0$
0,0771	$180,8 \pm 0$
0,128	$181,8 \pm 0$
0,154	$182,1 \pm 0,5$
0,179	$181,8 \pm 1$
0,206	$184,3 \pm 1$
0,231	$183,8 \pm 0$
0,257	$182,3 \pm 0,7$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $178,9 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 13Sistema heptanonitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 19.

TABELA 19

Deslocamentos espectrais para o sistema heptanonitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0600	167,8 $\pm$ 0
0,120	166,3 $\pm$ 0
0,180	167,3 $\pm$ 0,7
0,210	167,1 $\pm$ 1
0,240	168,3 $\pm$ 0
0,300	170,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 165,8 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 14Sistema heptanonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 20.

TABELA 20

Deslocamentos espectrais para o sistema heptanonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0257	$180,3 \pm 0,7$
0,0514	$179,5 \pm 0,3$
0,0771	$179,8 \pm 0,9$
0,103	$179,1 \pm 2$
0,128	$182,2 \pm 0,3$
0,154	$181,6 \pm 0,3$
0,179	$181,1 \pm 0,3$
0,206	$180,5 \pm 0,9$
0,231	$183,8 \pm 1$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $178,4 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 15Sistema octanonitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 21.

TABELA 21

Deslocamentos espectrais para o sistema octanonitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,150	$166,8 \pm 0$
0,180	$167,3 \pm 0$
0,210	$168,6 \pm 0,9$
0,240	$166,4 \pm 0,2$
0,270	$165,3 \pm 0$
0,300	$165,4 \pm 0,2$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $168,3 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 16Sistema octanonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 22.

TABELA 22

Deslocamentos espectrais para o sistema octanonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0257	$180,0 \pm 0,3$
0,0514	$180,5 \pm 0,8$
0,0771	$179,8 \pm 0$
0,103	$181,1 \pm 0,8$
0,128	$178,8 \pm 0,6$
0,154	$180,8 \pm 0,5$
0,178	$181,8 \pm 0,9$
0,206	$183,3 \pm 1$
0,231	$180,8 \pm 0,5$
0,257	$183,5 \pm 1$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $179,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 17Sistema isobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 23.

TABELA 23

Deslocamentos espectrais para o sistema isobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0900	168,2 $\pm$ 0,3
0,120	168,0 $\pm$ 1
0,180	167,6 $\pm$ 0,6
0,210	168,3 $\pm$ 1
0,240	168,7 $\pm$ 0,7
0,270	168,1 $\pm$ 0,8

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 167,9 $\pm$ 0,5 cm^{-1} .

Experiência nº 18Sistema isobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono
no

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 24.

TABELA 24

Deslocamentos espectrais para o sistema isobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0514	$179,5 \pm 1,4$
0,0771	$180,3 \pm 0$
0,128	$180,3 \pm 0$
0,154	$179,8 \pm 0$
0,206	$180,8 \pm 0$
0,257	$181,3 \pm 0,9$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $179,4 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 19Sistema 2-metilvaleronitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 25.

TABELA 25

Deslocamentos espectrais para o sistema 2-metilvaleronitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,120	165,3 $\pm$ 0
0,150	166,0 $\pm$ 0,6
0,180	165,3 $\pm$ 0
0,210	165,6 $\pm$ 0,3
0,240	164,3 $\pm$ 0,5
0,270	163,8 $\pm$ 0
0,300	164,6 $\pm$ 1

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 167,7 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 20Sistema 2-metilvaleronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 26.

TABELA 26

Deslocamentos espectrais para o sistema 2-metilvaleronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0771	$180,8 \pm 0$
0,103	$180,4 \pm 1$
0,128	$182,8 \pm 0,5$
0,154	$182,1 \pm 0,3$
0,179	$184,1 \pm 0,3$
0,206	$183,1 \pm 0,5$
0,257	$183,4 \pm 0,5$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $180,3 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 21Sistema pivalonitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 27.

TABELA 27

Deslocamentos espectrais para o sistema pivalonitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,120	$173,1 \pm 0,5$
0,150	$171,2 \pm 0,2$
0,180	$172,3 \pm 0$
0,210	$173,0 \pm 0,3$
0,240	$172,4 \pm 0$
0,270	$173,2 \pm 0,5$
0,300	$173,2 \pm 0,2$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $169,9 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 22Sistema pivalonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 28.

TABELA 28

Deslocamentos espectrais para o sistema pivalonitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,103	$186,6 \pm 0,8$
0,128	$183,5 \pm 0$
0,154	$184,4 \pm 0,5$
0,179	$185,2 \pm 0,6$
0,206	$186,9 \pm 0,2$
0,231	$187,8 \pm 0$
0,257	$187,0 \pm 0,3$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $182,9 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 23Sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 29.

TABELA 29

Deslocamentos espectrais para o sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0900	170,9 $\pm$ 0,5
0,120	170,8 $\pm$ 0
0,150	169,6 $\pm$ 1
0,180	172,7 $\pm$ 0,5
0,210	173,1 $\pm$ 0,3
0,240	171,7 $\pm$ 0,2
0,270	174,2 $\pm$ 0,5
0,300	173,6 $\pm$ 0,3

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 169,4 $\pm$ 0,6 cm^{-1} .

Experiência nº 24Sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 30.

TABELA 30

Deslocamentos espectrais para o sistema 2,2'-dimetilvaleronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0771	184,8 $\pm$ 0
0,103	186,1 $\pm$ 0,3
0,128	188,2 $\pm$ 1
0,154	185,8 $\pm$ 2
0,179	188,8 $\pm$ 0
0,206	189,3 $\pm$ 0,6
0,231	188,8 $\pm$ 0
0,257	188,8 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 182,7 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 25Sistema metiltioacetoneitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 31.

TABELA 31

Deslocamentos espectrais para o sistema metiltioacetoneitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,120	140,0 $\pm$ 1
0,150	138,8 $\pm$ 0
0,180	140,3 $\pm$ 0
0,210	139,8 $\pm$ 0,9
0,240	139,8 $\pm$ 1,4
0,270	147,1 $\pm$ 0,8
0,300	146,6 $\pm$ 1,5

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 139,4 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 26Sistema metiltioacetoneitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 32.

TABELA 32

Deslocamentos espectrais para o sistema metiltioacetoneitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,103	153,0 $\pm$ 2
0,128	153,1 $\pm$ 1
0,154	151,3 $\pm$ 1
0,179	151,5 $\pm$ 0,6
0,206	155,3 $\pm$ 0
0,231	155,5 $\pm$ 0,3
0,257	152,7 $\pm$ 0,3

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 152,5 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 27Sistema α -metiltiopropionitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 33.

TABELA 33

Deslocamentos espectrais para o sistema α -metiltiopropionitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,120	147,6 $\pm$ 0,3
0,150	146,3 $\pm$ 1
0,180	148,0 $\pm$ 0,3
0,210	150,0 $\pm$ 0,3
0,240	152,3 $\pm$ 0
0,270	150,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 142,9 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 28Sistema α -metiltiopropionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 34.

TABELA 34

Deslocamentos espectrais para o sistema α -metiltiopropionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,103	158,8 $\pm$ 0,8
0,128	161,3 $\pm$ 0
0,154	160,8 $\pm$ 0
0,179	161,8 $\pm$ 0,9
0,206	159,1 $\pm$ 0,3
0,231	163,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 155,3 $\pm$ 0,3 cm^{-1} .

Experiência nº 29Sistema etiltioacetoneitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 35.

TABELA 35

Deslocamentos espectrais para o sistema etiltioacetoneitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,150	148,3 $\pm$ 0
0,180	150,0 $\pm$ 0,5
0,210	147,7 $\pm$ 1
0,240	149,6 $\pm$ 0,3
0,270	148,6 $\pm$ 0,1
0,300	150,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 146,0 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 30Sistema etiltioacetoneitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 36.

TABELA 36

Deslocamentos espectrais para o sistema etiltioacetoneitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,128	160,8 $\pm$ 1
0,154	162,1 $\pm$ 0,5
0,179	161,8 $\pm$ 0
0,206	161,0 $\pm$ 0,3
0,231	161,8 $\pm$ 0
0,257	162,8 $\pm$ 0,5

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 159,1 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 31Sistema α -etilpropionitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 37.

TABELA 37

Deslocamentos espectrais para o sistema α -etilpropionitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0900	153,0 $\pm$ 0,6
0,150	156,3 $\pm$ 0
0,180	155,0 $\pm$ 0,3
0,210	156,5 $\pm$ 0,6
0,270	155,8 $\pm$ 0,5
0,300	156,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 153,1 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 32Sistema α -etiltiopropionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 38.

TABELA 38

Deslocamentos espectrais para o sistema α -etiltiopropionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0771	170,1 $\pm$ 0,3
0,103	167,6 $\pm$ 1
0,128	170,3 $\pm$ 0
0,154	170,0 $\pm$ 0,3
0,179	170,1 $\pm$ 0,9
0,206	170,5 $\pm$ 0,6
0,231	170,5 $\pm$ 0,3
0,257	169,8 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 167,9 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 33Sistema α -etiltioisobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 39.

TABELA 39

Deslocamentos espectrais para o sistema α -etiltioisobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,150	157,6 $\pm$ 1
0,180	158,3 $\pm$ 0,3
0,210	156,7 $\pm$ 1
0,240	158,8 $\pm$ 0
0,270	158,3 $\pm$ 0
0,300	158,6 $\pm$ 1

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 155,9 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 34Sistema α -etiltioisobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 40.

TABELA 40

Deslocamentos espectrais para o sistema α -etiltioisobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0257	$177,8 \pm 0$
0,0514	$173,8 \pm 0$
0,0771	$174,8 \pm 0$
0,103	$172,8 \pm 0$
0,128	$173,8 \pm 0$
0,154	$176,3 \pm 0$
0,179	$175,8 \pm 0,5$
0,206	$175,8 \pm 0$
0,231	$176,9 \pm 0,5$
0,257	$174,6 \pm 0,3$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $170,1 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 35Sistema α -terc-butiltioacetonitrila-fenol-tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 41.

TABELA 41

Deslocamentos espectrais para o sistema α -terc-butiltioacetonitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0900	149,8 $\pm$ 0
0,150	149,4 $\pm$ 0,7
0,180	148,7 $\pm$ 0,8
0,210	150,0 $\pm$ 0,6
0,240	147,6 $\pm$ 0,6
0,300	150,0 $\pm$ 0,6

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 149,1 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 36Sistema α -terc-butiltioacetoneitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 42.

TABELA 42

Deslocamentos espectrais para o sistema α -terc-butiltioacetoneitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0771	$162,6 \pm 0$
0,103	$162,7 \pm 1$
0,128	$162,8 \pm 0,3$
0,154	$159,8 \pm 0$
0,179	$162,5 \pm 1$
0,206	$161,8 \pm 0$
0,257	$161,8 \pm 0$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $161,3 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 37Sistema β -etiltiopropionitrila

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 43.

TABELA 43

Deslocamentos espectrais para o sistema β -etiltiopropionitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,120	156,1 $\pm$ 0,8
0,150	159,0 $\pm$ 0,3
0,180	157,8 $\pm$ 0,7
0,210	159,3 $\pm$ 0,9
0,240	160,1 $\pm$ 1
0,270	162,0 $\pm$ 1
0,300	160,7 $\pm$ 0,6

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 157,6 $\pm$ 1 cm^{-1} .

Experiência nº 38Sistema β -etiltiopropionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 44.

TABELA 44

Deslocamentos espectrais para o sistema β -etiltiopropionitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,103	$173,8 \pm 0,9$
0,128	$173,0 \pm 1$
0,154	$174,3 \pm 0,5$
0,179	$176,3 \pm 0$
0,206	$174,3 \pm 1$
0,231	$176,3 \pm 2$
0,257	$174,4 \pm 1$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $172,5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 39Sistema β -etiltiobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 45.

TABELA 45

Deslocamentos espectrais para o sistema β -etiltiobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,150	157,1 $\pm$ 0,4
0,180	158,1 $\pm$ 0,3
0,210	157,8 $\pm$ 0,5
0,240	158,3 $\pm$ 0
0,270	156,8 $\pm$ 0
0,300	160,9 $\pm$ 0,3

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 157,9 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 40Sistema β -etiltiobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 46.

TABELA 46

Deslocamentos espectrais para o sistema β -etiltiobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,128	173,3 $\pm$ 0
0,154	173,8 $\pm$ 1
0,179	173,3 $\pm$ 2
0,206	173,5 $\pm$ 0
0,231	174,4 $\pm$ 2
0,257	173,8 $\pm$ 2

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $172,8 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 41Sistema γ -etiltiobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 47.

TABELA 47

Deslocamentos espectrais para o sistema γ -etiltiobutironitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,150	164,3 $\pm$ 0
0,180	165,5 $\pm$ 0,3
0,210	168,0 $\pm$ 0,3
0,240	166,7 $\pm$ 3
0,270	166,3 $\pm$ 0
0,300	165,9 $\pm$ 1

O valor de $\Delta\nu_{\text{O}(\text{H})}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 166,6 $\pm$ 2 cm^{-1} .

Experiência nº 42Sistema γ -etiltiobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 48.

TABELA 48

Deslocamentos espectrais para o sistema γ -etiltiobutironitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,0257	$179,6 \pm 1$
0,0514	$179,8 \pm 0,5$
0,0771	$179,6 \pm 0,8$
0,103	$178,6 \pm 0,3$
0,128	$179,8 \pm 0$
0,154	$182,1 \pm 0,3$
0,206	$181,1 \pm 0,3$
0,231	$181,8 \pm 1$

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi $179,0 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 43Sistema δ -etiltiovaleronitrila - fenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 49.

TABELA 49

Deslocamentos espectrais para o sistema δ -etiltiovaleronitrila - fenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{\text{OH}} \pm s$ (cm^{-1})
0,150	166,8 $\pm$ 0
0,180	165,6 $\pm$ 0,6
0,210	168,8 $\pm$ 0,5
0,240	167,8 $\pm$ 0
0,270	167,0 $\pm$ 0,8

O valor de $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 165,4 $\pm$ 3 cm^{-1} .

Experiência nº 44Sistema δ -etiltiovaleronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu_{OH}$, obtidos pelo método descrito em 3.2., encontram-se na tabela 50.

TABELA 50

Deslocamentos espectrais para o sistema δ -etiltiovaleronitrila - p-clorofenol - tetracloreto de carbono em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\Delta\nu_{OH} \pm s$ (cm^{-1})
0,0257	178,1 $\pm$ 0,5
0,0514	179,8 $\pm$ 0
0,0771	179,8 $\pm$ 0
0,103	180,2 $\pm$ 0,3
0,128	181,4 $\pm$ 0,3
0,154	180,8 $\pm$ 0
0,179	178,4 $\pm$ 1
0,206	180,2 $\pm$ 2
0,231	180,3 $\pm$ 0

O valor de $\Delta\nu_{O(OH)}$, obtido conforme descrito em 3.3. foi 178,9 $\pm$ 0,7 cm^{-1} .

6. Medidas de frequência de estiramento do ciano grupo (ν_{CN}) de nitrilas, em tetracloreto de carbono

Experiência nº 45

Acetonitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de $\nu_{(\text{CN})}$, obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 51.

TABELA 51

Frequências de estiramento da acetonitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,120	2253,8
0,180	2253,8
0,240	2254,5
0,360	2253,7
0,480	2254,9
0,600	2254,6

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi $2253,6 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 46Propionitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 52.

TABELA 52

Frequências de estiramento da propionitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,120	2251,4
0,180	2248,5
0,240	2248,9
0,360	2248,3
0,480	2247,4
0,600	2247,9

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2250,6 cm^{-1} .

Experiência nº 47Butironitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 53.

TABELA 53

Frequências de estiramento da butironitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2250,7
0,120	2251,7
0,180	2251,6
0,240	2252,0
0,360	2250,7
0,480	2250,7

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi $2251,6 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 48Valeronitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 54.

TABELA 54

Frequências de estiramento da valeronitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,120	2248,8
0,180	2249,7
0,240	2249,7
0,480	2249,6
0,600	2250,4

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2248,9 cm^{-1} .

Experiência nº 49Hexanonitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 55.

TABELA 55

Frequências de estiramento da hexanonitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2246,2
0,120	2245,7
0,180	2246,4
0,240	2247,1
0,360	2247,5
0,480	2246,9
0,600	2247,5

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2245,9 cm^{-1} .

Experiência nº 50Heptanonitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 56.

TABELA 56

Frequências de estiramento da heptanonitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2246,7
0,120	2246,7
0,180	2247,2
0,240	2248,3
0,360	2247,7
0,480	2247,7
0,600	2247,9

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2246,8 cm^{-1} .

Experiência nº 51Octanonitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 57.

TABELA 57

Frequências de estiramento da octanonitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2244,9
0,120	2246,7
0,180	2248,7
0,240	2249,2
0,360	2249,0
0,480	2249,2
0,600	2248,6

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2246,4 cm^{-1} .

Experiência nº 52Isobutironitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 58.

TABELA 58

Frequências de estiramento da isobutironitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2247,3
0,120	2247,2
0,180	2246,2
0,240	2246,0
0,360	2246,5
0,480	2245,9

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2247,2 cm^{-1} .

Experiência nº 532-Metilvaleronitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 59.

TABELA 59

Frequências de estiramento da 2-metilvaleronitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2238,7
0,120	2242,2
0,180	2242,2
0,240	2240,2
0,360	2240,2
0,480	2240,2

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2240,8 cm^{-1} .

Experiência nº 54Pivalonitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 60.

TABELA 60

Frequências de estiramento da pivalonitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2237,2
0,120	2237,3
0,180	2237,0
0,240	2237,5
0,360	2236,5
0,480	2236,5
0,600	2236,0

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2237,5 cm^{-1} .

Experiência nº 552,2'-Dimetilvaleronitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 61.

TABELA 61

Frequências de estiramento da 2,2'-dimetilvaleronitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$
0,0600	2235,7
0,120	2237,0
0,180	2237,2
0,240	2237,2
0,360	2238,3
0,480	2237,2

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2236,3 cm^{-1} .

Experiência nº 56Metiltioacetonitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 62.

TABELA 62

Frequências de estiramento da metiltioacetonitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2243,7
0,120	2243,7
0,180	2243,8
0,240	2245,2
0,360	2244,7
0,480	2244,7

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2243,6 cm^{-1} .

Experiência nº 57 α -Metiltiopropionitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 63.

TABELA 63

Frequências de estiramento da α -metiltiopropionitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2238,7
0,120	2238,7
0,180	2238,7
0,240	2238,7
0,360	2238,7
0,480	2237,3

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2238,7 cm^{-1} .

Experiência nº 58Etiltioacetoneitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 64.

TABELA 64

Frequências de estiramento da etiltioacetoneitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2244,3
0,120	2245,1
0,180	2245,8
0,240	2245,8
0,360	2246,2
0,480	2245,9
0,600	2245,6

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2244,9 cm^{-1} .

Experiência nº 59 α -Etiltiopropionitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 65.

TABELA 65

Frequências de estiramento da α -etiltiopropionitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	ν_{CN} (cm^{-1})
0,0600	2235,6
0,120	2237,1
0,180	2237,2
0,240	2237,7
0,360	2236,9
0,480	2237,4
0,600	2236,2

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi $2236,8 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência nº 60 α -Etiltioisobutironitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 66.

TABELA 66

Frequências de estiramento da α -etiltioisobutironitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2227,7
0,120	2231,5
0,180	2231,2
0,240	2231,2
0,360	2232,4
0,480	2232,3
0,600	2231,8

O valor de $\nu_{\text{O(CN)}}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2230,0 cm^{-1} .

Experiência nº 61 α -Terc-butiltioacetoneitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 67.

TABELA 67

Frequências de estiramento da α -terc-butiltioacetoneitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2244,7
0,120	2244,7
0,180	2244,7
0,240	2244,7
0,360	2244,7
0,480	2244,7

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2244,7 cm^{-1} .

Experiência nº 62 β -Etiltiopropionitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 68.

TABELA 68

Frequências de estiramento da β -etiltiopropionitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2251,3
0,120	2248,9
0,180	2249,8
0,240	2250,4
0,360	2251,5
0,480	2251,6
0,600	2251,2

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2249,8 cm^{-1} .

Experiência nº 63 β -Etiltiobutironitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 69.

TABELA 69

Frequências de estiramento da β -etiltiobutironitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,120	2248,6
0,180	2248,3
0,240	2249,2
0,360	2248,9
0,480	2250,0
0,600	2248,0

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2248,7 cm^{-1} .

Experiência nº 64 γ -Etiltiobutironitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 70.

TABELA 70

Frequências de estiramento da γ -etiltiobutironitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,120	2247,6
0,180	2247,9
0,240	2248,1
0,360	2248,4
0,480	2247,5
0,600	2248,3

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi 2247,7 cm^{-1} .

Experiência nº 65 δ -Etiltiovaleronitrila em tetracloreto de carbono

Os valores de ν_{CN} , obtidos pelo método descrito em 3.4., encontram-se na tabela 71.

TABELA 71

Frequências de estiramento da δ -etiltiovaleronitrila em solução de tetracloreto de carbono, em diferentes concentrações

Conc. (M)	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$
0,0600	2247,1
0,120	2247,2
0,180	2248,7
0,240	2248,4
0,360	2248,7
0,480	2248,8
0,600	2248,4

O valor de $\nu_{\text{O}(\text{CN})}$, obtido como descrito em 3.4., foi $2247,5 \text{ cm}^{-1}$.

7. Compostos purificados

Acetonitrila, valeronitrila e pivalonitrila, de procedência Aldrich e propionitrila, de procedência Carlo-Erba, foram purificadas pela secagem com pentóxido de fósforo e destilação sobre drierite^{84a}.

Butironitrila, octanonitrila, isobutironitrila, metiltioacetona, α -metiltiopropionitrila, α -etiltiopropionitrila, α -terc-butiltioacetona, β -etiltiopropionitrila, β -etiltiobutironitrila e δ -etiltiovaleronitrila, sintetizadas em nosso laboratório, foram purificadas pela destilação sobre drierite^{84a}.

Fenol de procedência Merck, p.a. e p-clorofenol de procedência Carlo-Erba, foram secados em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo e purificados pela destilação fracionada a pressão reduzida^{84b}.

8. Sínteses

Descrição do procedimento geral de síntese de nitrilas a partir de ácidos carboxílicos:

A - Obtenção de cloretos de ácidos carboxílicos⁸⁵

Aqueceu-se uma mistura de ácido carboxílico e excesso de cloreto de tionila, até cessar a evolução de gás clorídrico, mantendo-se o sistema protegido contra a umidade. O excesso de cloreto de tionila, após a adição de benzeno anidro, foi removido por destilação a pressão reduzida.

B - Obtenção de amidas a partir de cloretos de ácidos carboxílicos⁸⁶

Em um balão imerso em mistura refrigerante e manti-

do a temperatura abaixo de 15°C , gotejou-se, sob agitação, cloreto de ácido carboxílico sobre um excesso de hidróxido de amônio 25%. Após o término da adição de cloreto de ácido, continuou-se a agitação durante duas horas. Em seguida, removeu-se a água por destilação a pressão reduzida. O produto foi recristalizado de solvente apropriado.

C - Obtenção de nitrilas a partir de amidas⁸⁷

Misturou-se a amida seca e finamente pulverizada com oxicloreto de fósforo e aqueceu-se lentamente até 75°C , em um sistema protegido contra a umidade, mantendo-se esta temperatura até cessar o desprendimento de gás clorídrico. A mistura de reação foi jogada em água, o produto extraído em éter e o extrato lavado com várias porções de água. Secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. O resíduo do éter foi destilado a pressão reduzida.

Experiência nº 66

Preparação da hexanonitrila⁸⁸

A uma solução de 18,0g (0,367 mols) de cianeto de sódio em 20 ml de água, foram adicionados 42,5 g (0,281 mols) de brometo de amila, dissolvidos em 70 ml de metanol. Após refluxo de 30 horas, a fase líquida foi separada do sólido formado, destilando-se o metanol em coluna de Vigreux. Após adicionar 300 ml de água, destilou-se o produto com vapor. O produto bruto, separado da camada aquosa, foi secado com sulfato de magnésio anidro e destilado a pressão reduzida, sobre drierite, obtendo-se 20,0 g (72,9%) de um líquido de P.E. $80,0 - 82,0^{\circ}\text{C}/48 \text{ mmHg}$ (P.E. indicado⁸⁹ $80,0^{\circ}\text{C}/48 \text{ mmHg}$).

Experiência nº 67Preparação da heptanonitrila⁸⁸

A uma solução de 18,0 g (0,367 mols) de cianeto de sódio em 20 ml de água, foram adicionados 46,4 g (0,281 mols) de brometo de n-hexila, dissolvidos em 90 ml de metanol. Empregando-se o procedimento descrito na preparação da hexanonitrila, foram obtidos 26,4 g (84,3%) de um líquido de P.E. 72,0 - 74,0°C/14 mmHg (P.E. indicado⁹⁰ 72,0°C/14 mmHg).

Experiência nº 68Preparação da 2,2'-dimetilvaleronitrila⁹¹

Em um balão de quatro bocas, equipado com tubos para borbulhamento de gases, foram colocados 15,0 g (0,652 mols) de sódio, 10,0 g (0,024 mols) de nitrato férrico cristalizado e introduziu-se amônia sob resfriamento em banho de acetona-gelo seco. Ao sal formado, após evaporar a amônia residual, foram adicionados 34,5 g (0,499 mols) de isobutironitrila e gotejados, sob atmosfera de nitrogênio, 72,0 g (0,585 mols) de brometo de n-propila. A mistura de reação foi refluxada durante oito horas a 80,0°C, após o que foi jogada em água e extraída em éter. O extrato foi secado com sulfato de magnésio. O éter foi removido e o produto destilado, recolhendo-se a fração de P.E. 138,0 - 142,0°C, que foi redestilada, obtendo-se 21,0 g (37,6%) de P.E. 139,0 - 140,0°C (P.E. indicado⁹² 148,0 - 149,5°C).

Experiência nº 69Síntese da etiltioacetônitrila69.1. Ácido etiltioacético⁸⁵

Misturaram-se 87,3 g (0,923 mols) de ácido cloroacético dissolvidos em 400 ml de hidróxido de sódio 18% e 62,1 g (1,00 mol) de etanotiol dissolvidos em 800 ml de hidróxido de sódio 18%. A mistura de reação foi aquecida em banho de vapor por duas horas e, em seguida, acidulada com ácido sulfúrico 10%. O óleo formado foi extraído três vezes com éter. O extraído foi lavado com água e secado com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 54,3 g (48,8%) de um líquido de P.E. 118 - 119°C/11 mmHg (P.E. indicado⁹³ 118°C/11 mmHg).

69.2. Cloreto do ácido etiltioacético⁸⁵

A partir de uma mistura de 54,3 g (0,451 mols) de ácido etiltioacético e 119 g (1,00 mol) de cloreto de tionila seguindo o procedimento geral (A), foram obtidos 43,3 g (69,1%) de cloreto do ácido etiltioacético, de P.E. 68,0 - 69,0°C/15 mmHg (P.E. indicado⁸⁵ 61,0 - 64,0°C/14 mmHg).

69.3. Etiltioacetamida⁸⁶

A partir de 116 ml de hidróxido de amônio 25% e 43,3 g (0,312 mols) de cloreto de ácido etiltioacético e seguindo o procedimento geral (B), foram obtidos 23,7 g (73,3%) de etiltioacetamida. Esta, recristalizada de benzeno e éter de petróleo, apresentou P.F. 49,0 - 51,0°C (P.F. indicado⁹⁴ 50,5 - 51,0°C).

69.4. Etiltioacetonitrila⁸⁷

A partir de 23,7 g (0,229 mols) de etiltioacetamida e 20,0 g (0,130 mols) de oxicloreto de fósforo e seguindo o procedimento geral (C), foram obtidos 10,9 g (47,0%) de etiltioacetonitrila de P.E. 64,0°C/9,5 mmHg (P.E. indicado ^{95,93} 104-5°C/50 mmHg; 72 - 3°C/13 mmHg).

Experiência nº 70

Síntese da α -etiltioisobutironitrila

70.1. α -Bromoisobutirato de metila⁹⁶

A uma mistura de 12,5 g (0,403 mols) de fósforo vermelho seco e 70,4 g (0,799 mols) de ácido isobutírico, foram adicionados, lentamente, 319,6 g (2,00 mols) de bromo seco, sob resfriamento. A mistura de reação foi aquecida em banho de vapor durante seis horas. Após resfriar a solução, foram adicionados 160 ml de metanol. A mistura de reação foi jogada sobre uma solução aquosa de carbonato de sódio, sob resfriamento. O óleo formado foi extraído em éter. O extrato foi lavado com uma solução de bissulfito de sódio 10%, com uma solução diluída de carbonato de sódio e, finalmente, com água. O extrato lavado foi secado com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 101 g (69,7%) de um líquido de P.E. 53,0 - 56,5°C/21 mmHg (P.E. indicado ⁹⁶ 53 - 55°C/21 mmHg).

70.2. α -Etiltioisobutirato de metila⁹⁷

A uma solução preparada a partir de 10,0 g (0,434 mols) de sódio em 150 ml de metanol, contendo 29,2 g (0,470 mols) de etanol, foram adicionados, sob agitação e resfriamento, 81,0 g (0,447

móis) de α -bromoisobutirato de metila. A mistura de reação foi refluxada por duas horas e, em seguida, jogada em água gelada. O óleo formado foi extraído em éter, o extrato lavado com água e secado com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 66,0 g (90,8%) de um líquido de P.E. 82,0 - 83,0°C/21 mmHg (P.E. idêntico ao anteriormente obtido, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

70.3. Ácido α -etiltioisobutírico⁹⁸

Uma mistura de 35,0 g (0,215 moles) de α -etiltioisobutirato de metila e 96 ml de uma solução de hidróxido de sódio 10% foi agitada por dezessete horas e meia. O éster não hidrolizado foi removido por extração com éter. A fase aquosa foi acidulada com ácido clorídrico e saturada com sulfato de sódio cristalizado. O óleo formado foi extraído com éter, o extrato lavado com água e secado com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 24,8 g (77,6%) de um líquido de P.E. 132,0 - 133,0°C / 20 mmHg (P.E. indicado⁹⁹ 132 - 3°C/20 mmHg).

70.4. Cloreto do ácido α -etiltioisobutírico⁸⁵

A partir de 24,8 g (0,167 moles) de ácido etiltioisobutírico e 40,0 g (0,336 moles) de cloreto de tionila e seguindo o procedimento geral (A), foram obtidos 22,4 g (80,2%) de cloreto de ácido α -etiltioisobutírico, de P.E. 80,5 - 81,0°C / 23 mmHg (P.E. idêntico ao anteriormente obtido, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

70.5. α -Etiltioisobutiramida⁸⁶

Partindo-se de 56,6 ml de hidróxido de amônio 25% e

22,4 g (0,134 mols) de cloreto de ácido α -etiltioisobutírico e seguindo-se o procedimento geral (B), foram obtidos 17,2 g (86,5%) de α -etiltioisobutiramida de P.E. 93,0 - 94,0°C (P.F. indicado⁹⁴ 93,5 - 94,0°C).

70.6. α -Etiltioisobutironitrila⁸⁷

Misturando-se 17,2 g (0,116 mols) de α -etiltioisobutiramida e 5,67 g (0,036 mols) de oxícloreto de fósforo e seguindo o procedimento geral (C), foram obtidos 9,00 g (60,0%) de α -etiltioisobutironitrila de P.E. 53,5 - 56,0°C/6 mmHg (P.E. idêntico ao anteriormente obtido, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

Análise:*

Calculado para $C_6H_{11}NS$ - C = 56,26% H = 8,60%

Encontrado: C = 55,81% H = 8,52%

Experiência nº 71

Síntese da γ -Etiltiobutironitrila

71.1. γ -Clorobutirato de etila¹⁰⁰

Borbulhou-se cloridreto em uma solução resfriada de 88,5 g (1,02 mols) de butirolactona em 600 ml de etanol anidro até a saturação. A mistura de reação foi deixada em repouso durante 48 horas à temperatura ambiente e, em seguida, foi jogada em água gelada. O óleo formado foi extraído em clorofórmio. O extrato foi lavado com uma solução aquosa de bicarbonato de potássio 10%, com água e secado com sulfato de sódio

* Amostra de C.C.Sancho

ânidro. O clorofórmio foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 119,6 g (77,8%) de P.E. $94^{\circ}\text{C}/37$ mmHg (P.E. indicado¹⁰⁰ $94 - 95^{\circ}\text{C}/37$ mmHg).

71.2. γ -Etiltiobutirato de etila⁹⁷

A uma solução de mercapteto de sódio em etanol., obtida a partir de 17,5 g (0,761 mols) de sódio, 47,2 g (0,759 mols) de etanotiol e 735 ml de etanol, foram adicionados 115,0g (0,764 mols) de γ -clorobutirato de etila sob agitação e resfriamento. Empregando-se o procedimento anteriormente descrito para a obtenção do α -etiltioisobutirato de metila, (exp. 68.2) foram obtidos 106,5 g (79,5%) de γ -etiltiobutirato de etila, de P.E. $102,0 - 104,0^{\circ}\text{C}/5$ mmHg (P.E. idêntico ao anteriormente obtido, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

71.3. Obtenção do ácido γ -etiltiobutírico⁹⁸

Uma mistura de 106,5 g (0,604 mols) de γ -etiltiobutirato de etila e 290 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10% foi agitada por oito horas. Empregando-se o procedimento de hidrólise do ácido α -etiltioisobutírico (exp. 68.3), foram obtidos 77,0 g (85,9%) de ácido γ -etiltiobutírico de P.E. $150,0 - 151,0^{\circ}\text{C}/13$ mmHg (P.E. indicado¹⁰¹ $152,5^{\circ}\text{C}/13$ mmHg).

71.4. Cloreto do ácido γ -etiltiobutírico¹⁰²

Uma mistura de 77 g (0,519 mols) de ácido γ -etiltiobutírico e 287 g (2,09 mols) de tricloreto de fósforo foi aquecida, sob agitação, em banho de vapor, por duas horas, em sistema protegido contra a umidade. O produto bruto foi separado por decantação e destilado a pressão reduzida, recolhendo-se uma fração de P.E. $107,0 - 111,0^{\circ}\text{C}/11$ mmHg. Esta fração foi re

destilada, sendo obtidos 72,5 g (83,6%) de P.E. 108,0 - 109,0°C/11 mmHg (P.E. idêntico ao obtido anteriormente, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

71.5. γ -Etiltiobutiramida⁸⁶

A partir de 72,5 g (0,434 mols) de cloreto do ácido γ -etiltiobutírico e 314 ml de hidróxido de amônio 25% e seguindo-se o procedimento geral (B), foram obtidos 43,0 g (67,2%) de γ -etiltiobutiramida. Esta, recristalizada de benzeno e éter de petróleo apresentou P.F. 68,0 - 70,0°C (P.F. idêntico ao obtido anteriormente, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

Análise* :

Calculado para $C_6H_{13}NOS$: C = 49,09% H = 8,54%

Encontrado: $C_6H_{11}NS$: C = 48,97% H = 8,84%

71.6. γ -Etiltiobutironitrila⁸⁷

A partir de uma mistura de 43,0 g (0,292 mols) de γ -etiltiobutiramida e 26,2 g (0,171 mols) de oxicloreto de fósforo e seguindo-se o procedimento geral (C), foram obtidos 26,9 g (71,2%) de um líquido de P.E. 9,30 - 94,0°C/2,5 mmHg (P.E. idêntico ao anteriormente obtido, em nosso laboratório, por C.C.Sancho).

Análise* :

Calculado para $C_6H_{11}NS$: C = 55,52% H = 8,45%

Encontrado C = 55,81% H = 8,52%

* Amostra de C.C.Sancho

Experiência nº 72Síntese da 2-metilvaleronitrila72.1. n-Propilmalonato de etila^{88b}

A uma solução de etóxido de sódio em etanol, preparada a partir de 114,9 g (5,00 mols) de sódio, foram adicionados 800 g (5,00 mols) de malonato de etila e 615 g (5,00 mols) de brometo de n-propila, com resfriamento e sob agitação. A mistura foi aquecida e agitada até o meio se tornar neutro. O etanol foi removido e a seguir adicionou-se água, separando-se a camada de éster. O óleo separado foi fracionado a pressão reduzida, obtendo-se 547,0 g (54%) de produto cromatograficamente puro, de P.E. 82,0 - 84,5°C/5 mmHg (P.E. indicado^{88b} 219,5-221,5°C).

72.2. Metil, n-propilmalonato de etila^{88b}

Fazendo-se reagir 547 g (2,70 mols) de n-propilmalonato de etila com 384,5 g (2,70 mols) de iodeto de metila e utilizando-se o mesmo procedimento empregado na obtenção do n-propilmalonato de etila, foram obtidos 399 g (68,1%) de produto cromatograficamente puro, de P.E. 115,0°C/19 mmHg (P.E. indicado¹⁰³ 114 - 120°C/19 mmHg).

72.3. Ácido 2-metilvalérico^{88b}

A mistura de 399,0 g (1,84 mols) de metil, n-propilmalonato de etila e 399,0 g (7,25 mols) de hidróxido de potássio foi aquecida, por três horas. O etanol formado foi removido, o meio acidulado pela adição de ácido sulfúrico 30% e a mistura foi refluxada por cinco horas. Foram obtidos 205,0 g (1,28 mols) de ácido metil, n-propilmalônico de P.F.

103,0 - 106,0°C (P.F. indicado¹⁰⁴ 103 - 105°C). O ácido dicarboxílico foi aquecido durante duas horas, na ausência de solvente, ocorrendo evolução de gás carbônico. O produto da descarboxilação foi fracionado a pressão reduzida, obtendo-se 133,6 g (62,5%) de produto cromatograficamente puro, de P.E. 102,0°C/20 mmHg (P.E. indicado¹⁰³ 101 - 103°C/20 mmHg).

72.4. Cloreto do ácido 2-metilvalérico⁸⁵

A partir de uma mistura de 133,6 g (1,15 mols) de ácido 2-metilvalérico e 393 g (3,30 mols) de cloreto de tionila, empregando-se o procedimento geral (A), foram obtidos 111,0 g (71,6%) de cloreto do ácido 2-metilvalérico, de P.E. 140,0°C (P.E. indicado¹⁰⁵ 140 - 141°C).

72.5. 2-Metilvaleramida⁸⁶

A partir de 250 ml de hidróxido de amônio 25% e 111,0 g (0,824 mols) de cloreto de ácido 2-metilvalérico e empregando-se o procedimento geral (B), foram obtidos 61,0 g (64,1%) da 2-metilvaleramida. Esta recristalizada de benzeno e éter de petróleo apresentou P.F. 80°C (P.F. indicado¹⁰⁵ 79,6°C).

72.6. 2-Metilvaleronitrila⁸⁷

A partir de 61,0 g (0,529 mols) de 2-metilvaleramida e 48,0 g (0,313 mols) de oxicloreto de fósforo e empregando-se o procedimento geral (C), foram obtidos 26,5 g (51,4%) de produto de P.E. 146,0°C (P.E. indicado¹⁰⁶ 146,6°C/750,5 mmHg).

RESUMO

Neste trabalho investigamos a influência de alquiltio grupos sobre a basicidade e frequência de estiramento do ciano grupo de nitrilas alifáticas. Com esta finalidade foi estudada uma grande série de nitrilas alquiltio-substituídas em posição α , β , γ e δ , além de nitrilas não substituídas, incluídas para efeito de comparação. A série completa compõe-se dos seguintes compostos: acetonitrila, propionitrila, butironitrila, valeronitrila, hexanonitrila, heptanonitrila, octanonitrila, isobutironitrila, 2-metilvaleronitrila, pivalonitrila, 2,2'-dimetilvaleronitrila, metiltioacetona, α -metiltiopropionitrila, etiltioacetona, α -etiltiopropionitrila, α -etiltioisobutironitrila, α -terc-butiltioacetona, β -etiltiopropionitrila, β -etiltiobutironitrila, γ -etiltiobutironitrila e δ -etiltiovaleronitrila.

É apresentada uma revisão bibliográfica na qual são abordados aspectos de estrutura, características espectrais e habilidade de formação de ponte de hidrogênio do ciano grupo de nitrilas, além de serem relatados trabalhos concernentes à auto-associação e momento dipolar de tais compostos.

São fornecidos os dados de medidas de deslocamentos da frequência do grupo hidroxila do fenol e p-clorofenol ($\Delta\nu_{\text{O}(\text{OH})}$) em complexo 1:1 com as nitrilas estudadas, em tetracloreto de carbono, pelo emprego da espectroscopia no infravermelho.

São apresentadas as frequências de estiramento do ciano grupo ($\nu_{\text{O}(\text{CN})}$) das mesmas nitrilas, em tetracloreto de carbono.

São descritas as sínteses de algumas das nitrilas da série estudada, a saber: hexanonitrila, heptanonitrila, 2-metilvaleronitrila, 2,2'-dimetilvaleronitrila, etiltioacetoni-trila, α -etiltioisobutironitrila e γ -etiltiobutironitrila.

Feita uma análise dos resultados das medidas realizadas, conclue-se que: 1) as nitrilas α -alquiltio-substituídas apresentam uma diminuição da basicidade e uma diminuição da frequência de estiramento do ciano grupo, com relação aos compostos análogos não substituídos; 2) as nitrilas β -etiltio-substituídas apresentam uma ligeira diminuição de basicidade em comparação com os compostos não substituídos correspondentes; 3) a introdução de um etiltio grupo nas posições γ e δ não produz qualquer alteração na basicidade do ciano grupo.

Uma discussão é apresentada, focalizando-se a validade dos resultados de basicidade obtidos, assim como a sua atribuição. É eliminada a possibilidade da competição do átomo de enxofre na medida de basicidade do ciano grupo. São excluídas, também, as hipóteses de o impedimento estérico e o efeito indutivo do enxofre serem os únicos efeitos responsáveis pela diminuição de basicidade do ciano grupo, observada em α -alquiltio-nitrilas.

Os resultados relatados para as α -, β -, γ -e δ -alquiltio-nitrilas, investigadas pelo emprego de sistema ternário, são comparados com os anteriormente obtidos por B.Wladislaw e col, em sistema ternário. Observa-se concordância no caso de nitrilas α -alquiltio-substituídas, mas não no de nitrilas com enxofre em posições mais afastadas, para as quais, em sistema binário, foi relatado um aumento de basicidade. Discutem-se as

divergências observadas, sugerindo-se a possibilidade da ocorrência, no caso de sistema binário, de uma associação intra ou intermolecular envolvendo o enxofre e o ciano-grupo.

Finalmente, é sugerida a interação entre enxofre e ciano grupo como provável causa da diminuição de basicidade em α -alquiltio-nitrilas. É aventada a hipótese de que a ligeira diminuição de basicidade em β -etiltio-nitrilas, observada em sistema ternário, seja proveniente do efeito indutivo do enxofre.

ABSTRACT

This thesis investigates the influence of alkylthio-groups on the basicities and stretching frequencies of the cyano-group of aliphatic nitriles. A large series of alkylthio- and unsubstituted nitriles was studied, including the following compounds: acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, valeronitrile, capronitrile, heptanenitrile, octanenitrile, isobutyronitrile, 2-methylvaleronitrile, trimethylacetonitrile, 2,2'-dimethylvaleronitrile, methylthioacetonitrile, α -methylthiopropionitrile, ethylthioacetonitrile, α -ethylthiopropionitrile, α -ethylthioisobutyronitrile, α -tert-butylthioacetonitrile, β -ethylthiopropionitrile, β -ethylthiobutyronitrile, γ -ethylthiobutyronitrile and δ -ethylthiovaleronitrile.

The thesis contains:

A literature review on the structure, polarity and hydrogen bonding ability of the cyano-group of aliphatic nitriles, as well as self-association and dipolar moments of the same compounds.

The data of relative basicities ($\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$) of the cyano-group as measured by i.r. shifts of OH stretching vibration of phenol and p-chlorophenol associated to the above mentioned nitriles (1:1), in carbon tetrachloride.

The stretching frequencies ($\nu_{\text{O(CN)}}$) of the cyano-group for the same nitriles, in carbon tetrachloride.

The syntheses of the following compounds: capronitrile, heptanenitrile, 2-methylvaleronitrile, 2,2'-dimethylvaleronitrile, ethylthioacetonitrile, α -ethylthioisobutyronitrile and γ -ethylthiobutyronitrile.

The $\Delta\nu_{\text{O(OH)}}$ measurements show that:

1) the α -alkylthio-nitriles are less basic than the corresponding unsubstituted nitriles; 2) there is a slight decrease of the cyano-group basicity when the β -methylene-group is replaced by a sulphur atom; 3) the nitriles, in which sulphur atom and cyano-group are apart by three or four methylene-groups, do not undergo any change in the basicity.

Several aspects are discussed in the light of the obtained data. Thus, evidences are provided that the decrease of basicity observed is a measure of the cyano-group basicity, without any competition of the sulphur atom. The hypotheses of steric hindrance and inductive effect as responsible for the decrease of the cyano-group basicity in the α -alkylthio-nitriles are excluded.

The basicity data obtained for α -, β -, γ - and δ -alkylthio-nitriles, in ternary system, are compared with those reported, previously, by B.Wladislaw et al., for binary system. While our results for the α -derivatives are in accord with the previous ones, those for the nitriles with sulphur further removed from the cyano-group are contrasting. The increase of basicity for the latter compounds, observed previously, is tentatively explained by intra- or intermolecular association involving the cyano-group and sulphur atom.

Finally, an interaction between cyano-group and sulphur is suggested as responsible for the decrease of basicity in the α -alkylthio-nitriles. The slight decrease of basicity, observed for the β -derivatives, is suggested to be best explained as due to the inductive effect of sulphur atom.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.B.Moffat, Canad.J.Chem., 1964, 42, 1323.
2. E.Clementi e D.Klint, J.Chem.Phys., 1969, 50, 4899.
3. R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 1955, 23, 1833.
4. M.J.S.Dewar e M.C.Kohn, J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 2704.
5. Tae-Kyu Ha, J.Mol.Structure, 1972, 11, 185.
6. J.B.Moffat e K.F.Tang, Theor.Chim.Acta, 1973, 32, 171.
7. L.Paoloni e S.Hauser, Bull.Soc.chim.belges, 1975, 84, 219.
8. G.W.Van Dine e R.Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 3227.
9. D.H.Liskow, C.F.Bender e H.F.Schaefer, J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 5178.
10. H.Stafast e H.Bock, Chem.Ber., 1974, 107, 1882.
11. H.M.Pickett, J.Mol.Spectroscopy, 1973, 46, 335.
12. L.Pierce, R.Nelson e C.Thomas, J.Chem.Phys., 1965, 43, 3423.
13. J.W.Smith, "Electric Dipole Moments", Butterworths Sc.Pub., London, 1955, pg. 194.
14. R.Kewley, Canad.J.Chem., 1974, 52, 509.
15. C.P.Smyth e K.B.Mc.Alpine, J.Amer.Chem.Soc., 1934, 56, 1697.
16. L.G.Groves e S.Sugden, J.Chem.Soc., 1935, 971.
17. L.G.Groves e S.Sugden, J.Chem.Soc., 1937, 158.
18. E.C.Hurdis e C.P.Smyth, J.Amer.Chem.Soc., 1943, 65, 89.
19. R.J.W.Le Fèvre, G.L.D.Ritchie e P.J.Stiles, J.Chem.Soc.(B), 1967, 819.

20. J.W.Smith e L.B.Witten, Trans.Faraday Soc., 1951, 47, 1304.
21. C.W.N.Cumper, S.K.Dev e S.R.Landor, J.C.S.,Perkin II, 1973, 537.
22. R.J.W.Le Fèvre, B.J.Orr e G.L.D.Ritchie, J.Chem.Soc., 1965, 2499.
23. S.Soundararajan, Indian J.Chem., 1963, 1, 503.
24. R.P.Smith, T.Ree, J.L.Magee e H.Eyring, J.Amer.Chem.Soc., 1951, 73, 2263.
25. E.Hirota, J.Chem.Phys., 1962, 37, 2918.
26. J.J.Lucier, E.C.Tuazon e F.F.Bentley, Spectrochimica Acta, 1968, 24(A), 771.
27. R.G.Jones e W.J.Orville-Thomas, J.Chem.Soc., 1964, 692.
28. S.W.Charles, F.C.Cullen, G.I.L.Jones e N.L.Owen, J.C.S., Faraday II, 1974, 70, 758.
29. J.K.Tyler e D.G.Lister, Chem.Comm., 1971, 1350.
30. E.Rouvier, J. Musso e A.Cambon, Bull.Soc.chim.France, 1972, 5, 1806.
31. G.George, E.Rouvier, J.Musso, A.Cambon e R.Fellous, Bull. Soc.chim.France, 1972, 12, 4622.
32. E.Rouvier, R.Pastor, J.Musso e A.Cambon, Org.Magnetic Resonance, 1974, 6, 640.
33. V.C.E.Burnop, J.Chem.Soc., 1938, 1614.
34. F.E.Murray e W.G.Schneider, Canad.J.Chem., 1955, 33, 797.
35. J.D.Lambert, G.A.H.Roberts, J.S.Rowlinson e V.J.Wilkinson, Proc.Roy.Soc., 1949, 196 (A), 113.

36. J.S.Rowlinson, Trans.Faraday Soc., 1949, 45, 974.
37. A.M.Saum, J.Polymer Sci., 1960, 42, 57.
38. A.D.Buckingham e R.E.Raab, J.Chem.Soc., 1961, 5511.
39. W.Danhauser e A.F.Flueckinger, J.Chem.Phys., 1963, 38, 69.
40. W.Danhauser e A.F.Flueckinger, J.Phys.Chem., 1964, 68, 1814.
41. T.B.Freedman e E.R.Nixon, Spectrochimica Acta, 1972, 28(A), 1375.
42. H.Saito, Y.Tanaka, S.Nagata e K.Nukada, Canad.J.Chem., 1973, 51, 2118.
43. R.H.Cole, J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 2012.
44. A.D.Buckingham, T.Schaefer e W.G.Schneider, J.Chem.Phys., 1960, 32, 1227.
45. B.J.Bulkin, Helv.Chim.Acta, 1969, 52, 1348.
46. J.E.Griffiths, J.Chem.Phys., 1973, 59, 751.
47. A.Loewenschuss e N.Yellin, Spectrochimica Acta, 1975, 31(A), 207.
48. H.Sterk e H.Junek, Monatsh., 1968, 99, 810.
49. G.J.Korinek e W.G.Schneider, Canad.J.Chem., 1967, 35, 1157.
50. G.Socrates, Trans.Farad.Soc., 1967, 63, 1083.
51. P.A.Clarke e N.F.Hepfinger, J.Org.Chem., 1970, 35, 3249.
52. T.D.Epley e R.S.Drago, J.Amer.Chem.Soc., 1967, 89, 5570.
53. W.Gordy e S.C.Stanford, J.Chem.Phys., 1941, 9, 204.
54. P.Saumagne e M-L.Josien, Bull.Soc.chim.France, 1958, 813.

55. S.C.Mohr, W.D.Wilk e G.M.Barrow, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 3048.
56. H.Tsubomura, J.Chem.Phys., 1955, 23, 2130.
57. L.J.Bellamy, H.E.Hallam e R.L.Williams, Trans.Faraday Soc., 1958, 54, 1120.
58. L.J.Bellamy e H.E.Hallam, Trans.Faraday Soc., 1959, 55, 220.
59. G.L.Caldow e H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc., 1960, 254(A), 1.
60. S.S.Mitra, J.Chem.Phys., 1962, 36, 3286.
61. P. Von R.Schleyer e A.Allerhand, J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 1322.
62. A.Allerhand, P. Von R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 866.
63. A.Allerhand e P. Von R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 371.
64. S.C.White e H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc., 1966, 291(A), 460.
65. M.C.S.Lopes e H.W.Thompson, Spectrochimica Acta, 1968, 24(A), 1367.
66. R.E.Kitson e N.E.Griffith, Analyt.Chem., 1952, 24, 334.
67. M.W.Skinner e H.W.Thompson, J.Chem.Soc., 1955, 487.
68. P.Sensi e G.G.Gallo, Gazzetta, 1955, 85, 224.
69. J.P.Jesson e H.W.Thompson, Spectrochimica Acta, 1958, 13, 217.
70. N.S.Bayliss, A.R.H.Cole e L.H.Little, Spectrochimica Acta, 1959, 12.

71. G.Pala e T.Bruzzese, Ann.Chim.(Italy), 1964, 54, 349.
72. J.K.Brown e N.Sheppard, Spectrochimica Acta, 1967, 23(A), 129.
73. B.H.Thomas e W.J.Orville-Thomas, J.Mol.Structure, 1969, 3, 191.
74. L.Deady, A.R.Katritzky, R.A.Shanks e R.D.Thopson, Spectrochimica Acta, 1973, 29(A), 115.
75. B.Wladislaw, A.Giora e H.Viertler, Anais Acad.brasil.Cienc., 1971, 43, 381.
76. B.Wladislaw, R.Rittner, P.R.Olivato e C.C.Sancho, J.C.S., Chem.Comm., 1972, 236.
77. M.T.Fabi, "Tese de Doutorado" a ser apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
78. M.J.Jansen em "The Chemistry of Carboxylic Acid and Esters", Ed.Patai, S., Interscience Publ., 1969, pg. 711.
79. B.Wladislaw, R.Rittner e H.Viertler, J.Chem.Soc.(B), 1971, 1859.
80. B.T.Buzzi, P.R.Olivato, R.Rittner, C.Trufem, H.Viertler e B.Wladislaw, J.C.S.,Perkin II, 1975, 1294.
81. B.Wladislaw, H.Viertler e E.Berthold Demant, J.Chem.Soc.(B), 1971, 565.
82. L.J.Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen, London, 1968, pg. 68.
83. M.T.Fabi, L.Marzorati, P.R.Olivato, R.Rittner, H.Viertler e B.Wladislaw, J.C.S.,Perkin II, 1976, 16.

84. D.D.Perrin, W.L.F.Armarego e D.R.Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, Oxford, 1966, a) pg. 356, b) pg. 32.
85. A.Mooradian, C.J.Cavallito, A.J.Bergman, E.J.Lawson e C. M.Suter, J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 3372.
86. R.E.Kent, S.M.Mc.Elvain, Org.Synth., 1955, Coll.vol.3, 493.
87. R. Von Braun, Ber., 1934, 67, 1770.
88. A.I.Vogel, "A textbook of Practical Organic Chemistry" , Longman, London, 3rd edn, 1956, a) pg. 406, b) pg. 486.
89. R.A.Smiley e C.Arnold, J.Org.Chem., 1960, 25, 257.
90. N.V.Bataafsche Petroleum Maatschappij, Brit. 700,184/1953. (Chem.Abs., 1955, 49, 2486e).
91. A. Van Cauwenbergue e J.P.Branquet, G.P. 2,157,545/1972, (Chem.Abs., 1972, 77, 100861q).
92. R.H.Hasek, E.V.Elam e J.C.Martin, J.Org.Chem., 1961, 26, 1822.
93. H.Böhme, Ber., 1936, 69(B), 1610.
94. A.Pomerantz e R.Connor, J.Amer.Chem.Soc., 1939, 61, 3387.
95. A.I.Kiprianov, Z.P.Suitinikov e E.D.Suich, J.Gen.Chem., (U.S.S.R.), 1936, 6, 576.
96. B.C.Saunders e G.J.Stacey, J.Chem.Soc., 1948, 1773.
97. R.Dykstra e H.J.Baker, Rec.Trav.chim., 1954, 73, 569.
98. J.M.Petersen, Org.Synth., 1973, Coll.vol.5, 762.

99. E.Larsson e L.Monies, Trans.chalmers. Univ.Technol.,
Göthenburg, 1945, 47, 9.
100. D.S.Noyce e J.H.Canfield, J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76,
3630.
101. G.Kresze, W.Schramm e G.Cleve, Chem.Ber., 1961, 94. 2060.
102. F.Kogl e C.A.Salemink, Rec.Trav.chim., 1955, 74, 221.
103. L.I.Smith e J.S.Swenson, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 2962.
104. S.C.J.Olivier, Rec.Trav.chim., 1936, 55, 1030.
105. H.Hommelen, Bull.Soc.chim.belges, 1933, 42, 243.
106. C.Hoffmann e E.Barbier, Bull.Soc.chim.belges, 1936, 45,
565.