UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DE INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM ALGUMAS CICLANONAS SUBSTITUÍDAS, POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.

Bernadette Tostões Buzzi

Tese de Doutoramento

Orientador

Prof.ª Dr.ª Blanka Wladislaw

São Paulo

1976

A meus pais,

pelo estímulo constante.

Agradecimento especial

À Profa.Dra.Blanka Wladislaw,
que com interesse e compreensão
orientou o presente trabalho.

Agradeço

Ao Dr. Paulo Roberto Olivato, pelas sugestões valiosas durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Constantino Trufem Filho, pela colaboração, execução dos espectros de ressonância magnética nuclear e doação de algumas de suas amostras.

Aos colegas e funcionários do laboratório, pela colaboração e amizade.

Aos grupos dos professores Dr. O.Sala, Dr. K.Zinner, Dr. V.Toscano e Dr. O.Gottlieb, pela colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Sr. G.Ayrosa, pela assistência técnica dispensada.

Aos professores Dr. N.Petragnani, Dr. T.J.Brocksom, Dr. L. do Amaral, Dr. Y.Miyata, pela doação de algumas matérias primas.

Ao Adriano A.Fiaschi, pelo apoio e pela colaboração na execução do tratamento estatístico dos dados experimentais.

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

À Sra. Aladia T.Buzzi, pela colaboração na revisão deste trabalho.

Ao J.Buzzi Filho, pela impressão desta tese.

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

ÍNDICE

Pag.

Introdução. I

Capítulo 1 - FREQUÊNCIA E HABILIDADE DOADORA DE ELÉTRONS DO GRUPO CARBONÍLICO EM CETONAS. . 1

1.1. Frequência de estiramento do grupo carbonílico em cetonas. 1

1.1.1. Introdução. 1

1.1.2. Cetonas saturadas acíclicas 2

1.1.3. Cetonas saturadas cíclicas. 8

1.1.3.1. Efeito do tamanho do anel. . . . 8

1.1.3.2. Efeito de campo. 12

1.1.3.3. Efeito da Ressonância de Fermi . 15

1.2. Pontes de hidrogênio entre cetonas e doadores de prótons por espectroscopia no infravermelho. . . 18

Capítulo 2 - ESTUDO DE INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM CICLANONAS 27

2.1. 3- e 4-Tiaciclanonas e 3-oxaciclanonas 27

2.1.1. Introdução - Interações eletrônicas em α-alquiltio-cetonas 27

2.1.2. Apresentação dos resultados de basicidades relativas e de frequência de estiramento da carbonila em 3- e 4-tiaciclanonas e 3-oxaciclanonas 31

2.1.3. Discussão dos resultados. 42

2.2. 5-Tiaciclooctanona e 3-ciclohexenona 58

2.2.1. Introdução - Interações transanulares . . 58

2.2.2. Apresentação e discussão dos resultados de basicidades relativas e de frequência de estiramento da carbonila em 5-tiaciclooctanona e 3-ciclohexenona. 62
2.3. Apresentação de sínteses 69
Capítulo 3 - PARTE EXPERIMENTAL 74
3.1. Instrumentos 74
3.2. Medidas comparativas de basicidade por espectroscopia no infravermelho 75
3.2.1. Notações. 75
3.2.2. Preparação de amostras. 75
3.2.3. Procedimento geral. 77
3.2.4. Deslocamentos de frequências de estiramento da hidroxila associada ($\Delta\nu^{o}_{OH}$) nos sistemas doador fenólico - cetona - tetracloreto de carbono 80
Experiência nº 1
Sistemas fenol ou p-clorofenol-ciclopentanona(III)-tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 80
Experiência nº 2
Sistemas fenol ou p-clorofenol-3-tiaciclopentanona(IV)-tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 81
Experiência nº 3
Sistemas fenol ou p-clorofenol-3-oxaciclopentanona(V)-tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}). 82

Experiência nº 4
Sistemas fenol ou p-clorofenol-ciclohexanona (VI) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 83

Experiência nº 5
Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-tiaciclohexanona (VII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}). 84

Experiência nº 6
Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-oxaciclohexanona (VIII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}). 85

Experiência nº 7
Sistemas fenol ou p-clorofenol - cicloheptanona (IX) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 86

Experiência nº 8
Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-tiacicloheptanona (X) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 87

Experiência nº 9
Sistemas fenol ou p-clorofenol - 4-tiaciclohexanona (XI) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}). 88

Experiência nº 10
Sistemas fenol ou p-clorofenol - 4-tiacicloheptanona (XII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}). 89

Experiência nº 11
Sistema p-clorofenol - ciclooctanona (XVIII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 90

Experiência nº 12
Sistema p-clorofenol - 5-tiaciclooctanona (XIV) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 91

Experiência nº 13
Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-ciclohexenona (XVI) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}) 92

3.3. Medidas no infravermelho próximo. Determinação de constantes de associação entre p-clorofenol e cetonas. 93
3.3.1. Notações. 93
3.3.2. Preparação de amostras. 94
3.3.3. Procedimento geral nas medidas. 94
3.3.4. Descrição geral do método empregado na determinação de constantes de associação. . 95
3.3.5. Medidas de absorbância da banda de absorção de O-H livre, em diferentes concentrações de p-clorofenol, em tetracloreto de carbono, a 35,0 $\pm$ 0,2°C 96

3.3.6. Determinação de constantes de associação ($K_{ass.}$) dos complexos entre p-clorofenol e ciclanonas, em tetracloreto de carbono, a 35,0 ± 0,2°C. 98

Experiência nº 14
Constante de associação do complexo p-clorofenol - ciclopentanona (III). 99

Experiência nº 15
Constante de associação do complexo p-clorofenol - 3-tiaciclopentanona (IV). 100

Experiência nº 16
Constante de associação do complexo p-clorofenol - 3-oxaciclopentanona (V) 101

Experiência nº 17
Constante de associação do complexo p-clorofenol - ciclohexanona (VI). 102

Experiência nº 18
Constante de associação do complexo p-clorofenol - 3-tiaciclohexanona (VII). 103

Experiência nº 19
Constante de associação do complexo p-clorofenol - cicloheptanona (IX) 104

Experiência nº 20
Constante de associação do complexo p-clorofenol - 4-tiaciclohexanona (XI) 105

3.4. Medidas de frequência fundamental de estiramento do grupo carbonílico (ν_{CO}) 106
3.4.1. Procedimento geral. 106
3.4.2. Frequências de estiramento do grupo carbonílico de ciclanonas, em tetracloreto de carbono 107
Experiência nº 21
Frequências de estiramento da carbonila de ciclopentanona-d_4 (XIII), em diferentes concentrações 107
Experiência nº 22
Frequências de estiramento da carbonila de 3-tiaciclopentanona (IV), em diferentes concentrações 108
Experiência nº 23
Frequências de estiramento da carbonila de 3-oxaciclopentanona (V), em diferentes concentrações. 109
Experiência nº 24
Frequências de estiramento da carbonila de ciclohexanona (VI), em diferentes concentrações 110
Experiência nº 25
Frequências de estiramento da carbonila de 3-tiaciclohexanona (VII), em diferentes concentrações . . . 111
Experiências nº 26
Frequências de estiramento da carbonila de 3-oxaciclohexanona (VIII), em diferentes concentrações. 112

Experiência nº 27
Frequência de estiramento da carbonila de ciclohepta-
nona (IX) 113

Experiência nº 28
Frequência de estiramento da carbonila de 3-tiaciclo-
heptanona (X) 113

Experiência nº 29
Frequências de estiramento da carbonila de 4-tiaciclo
hexanona (XI), em diferentes concentrações. 114

Experiência nº 30
Frequência de estiramento da carbonila de 4-tiaciclo-
heptanona (XII) 115

Experiência nº 31
Frequências de estiramento da carbonila de cicloocta-
nona (XVIII), em diferentes concentrações 116

Experiência nº 32
Frequências de estiramento da carbonila de 5-tiaciclo
octanona (XIV), em difernetes concentrações 117

Experiência nº 33
Frequências de estiramento da carbonila de 3-ciclohe-
xenona (XVI), em diferentes concentrações 118

3.5. Compostos. 119
3.5.1. Tetracloreto de carbono 119
3.5.2. Reagentes comerciais. 119
3.5.3. Compostos disponíveis em nosso laboratório e purificados 120

3.5.4. Compostos sintetizados. 121

3.5.4.1. 3-Tiaciclohexanona (VII) 121

3.5.4.2. 4-Tiaciclohexanona (XI). 123

3.5.4.3. 3-Tiaciclopentanona (IV) 125

3.5.4.4. 4-Tiacicloheptanona (XII). . . . 127

3.5.4.5. 3-Oxaciclohexanona (VIII). . . . 128

RESUMO. 130

ABSTRACT. 134

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 138

INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de uma das linhas de pesquisa do grupo de Química Orgânica liderado pela Profa.Dra.B. Wladislaw, que trata das interações intramoleculares entre o grupo carbonílico e um heteroátomo ou um grupo insaturado.

Investigações recentes indicaram a existência de uma interação no espaço entre os elétrons n do heteroátomo e do oxigênio carbonílico, em sistemas acíclicos do tipo -Y-CH_2-CO- (Y = S ou O), que se mostrou forte no caso de oxigênio e fraca no caso do enxofre. É digno de nota que as referências sobre este tipo de interação entre os elétrons n de átomos diferentes são bastante escassas na literatura.

A presente tese traz uma contribuição para o conhecimento das interações existentes em sistemas cíclicos do tipo -Y-CH_2-CO- (Y = S,O ou C=C) no estado fundamental, demonstrando que a posição relativa de substituintes e grupo carbonílico é responsável, em grande parte, pela existência de interação, determinando o seu tipo. É proposta a ocorrência de dois tipos de interações no espaço, uma envolvendo orbitais 3p do enxofre ou 2p do oxigênio e 2p do oxigênio carbonílico, semelhante àquela em sistemas acíclicos, e outra entre orbitais 3p do enxofre ou 2pπ da dupla olefínica e π da carbonila. É de grande significação a conclusão apresentada no trabalho,sobre a existência de uma forte interação do primeiro tipo no anel pentagonal.

Ora, as medidas efetuadas neste trabalho - de basicidade e frequência de estiramento - referem-se à ligação

carbonílica. Dada a complexidade dos efeitos que afetam a estrutura desta ligação em cetonas cíclicas, tornou-se necessário, para a melhor compreensão dos resultados obtidos, fornecer uma revisão bibliográfica sobre os aspectos eletrônicos, mecânicos, vibracionais e estéricos envolvidos. Esta revisão, apresentada no primeiro capítulo, mostrou-se de grande utilidade na interpretação dos resultados obtidos. Entretanto, os relatos dos trabalhos da literatura, referentes às interações por nós abordadas, encontram-se no segundo capítulo, precedendo as apresentações e discussões dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 1

FREQUÊNCIA E HABILIDADE DOADORA DE ELÉTRONS DO GRUPO CARBONÍLICO EM CETONAS

1.1. Frequência de estiramento do grupo carbonílico em cetonas

1.1.1. Introdução

As cetonas são caracterizadas por uma forte absorção no infravermelho, na região de 1650 a 1760 cm^{-1}, devida à vibração de estiramento da ligação carbonílica. A posição da banda de absorção de um grupo carbonílico X_2CO depende de um conjunto de diversos fatores.[1-5a,6] Entre estes estão incluídos não só efeitos eletrônicos, tais como indutivo, de ressonância e de campo, que alteram a constante de força da ligação carbonílica, mas também efeitos mecânicos, como os de massa, ângulo, acoplamento vibracional e variação nas constantes de força das ligações adjacentes. Influem, também, na frequência da carbonila, efeitos de solvente, pontes de hidrogênio e mudanças de fase. Trabalhando-se com um mesmo solvente e minimizando-se as possibilidades da existência de pontes de hidrogênio, os fatores atuantes sobre a frequência de estiramento da carbonila (ν_{CO}) de cetonas são os eletrônicos e os mecânicos. No presente capítulo, serão apresentados os trabalhos que tratam do efeito destes fatores sobre as frequências de estiramento da ligação carbonílica de cetonas saturadas acíclicas e cíclicas.

1.1.2. Cetonas saturadas acíclicas

Em 1948, Thompson e col.[7] estudaram a variação da frequência vibracional da ligação carbonílica em alquil- e metil, alquil-cetonas. Os autores constataram que com o alongamento da cadeia alquílica, a posição da banda da carbonila deslocava-se para frequências mais baixas. Os pesquisadores sugeriram que estes deslocamentos eram devidos à contribuição parcial, para a molécula da cetona, de uma estrutura de ressonância polarizada (esquema 1).

ESQUEMA 1

Em 1951, Francis[8] estudou os modos esqueletais da molécula da acetona, através de um tratamento de coordenadas normais. Com base neste estudo, o autor concluiu que a frequência de absorção em 1720 cm^{-1}, embora associada principalmente ao estiramento da ligação C=O, incluía cerca de 20% do estiramento da ligação C-C.

Mizushima e col.[9], em 1953, mediram a posição da banda da carbonila da monocloroacetona, no estado gasoso e em solução. O valor de ν_{CO} observado, maior que o da acetona, foi atribuído pelos autores, ao menor momento dipolar do composto halogenado. A medida do momento dipolar da monocloroacetona, em tetracloreto de carbono, levou Mizushima e col. a sugerirem que a forma termodinamicamente mais estável da ce

tona halogenada correspondia ao isômero de momento dipolar mais elevado. Os dipolos formados pelas ligações C=O e C-Cl seriam quase paralelos. Este isômero desapareceria no estado gasoso.

No período de 1954 - 1955, Josien e col.[10,11] estudaram uma série de cetonas alifáticas e discutiram a posição da banda de absorção da carbonila em função do comprimento e da ramificação das cadeias. Em solução diluída de tetracloreto de carbono, os autores verificaram que: 1) cetonas alifáticas simétricas, não ramificadas, apresentavam uma pequena diminuição no valor da frequência de estiramento da carbonila com o aumento do comprimento da cadeia; 2) na série de metil, alquil-cetonas, os valores de ν_{CO} eram praticamente constantes; 3) a ramificação no carbono α ao ceto grupo provocava uma ligeira diminuição na frequência de estiramento da carbonila, enquanto que a ramificação numa posição mais afastada não afetava a mesma; 4) o grupo carbonílico de cetonas alifáticas simétricas absorvia em frequências menores do que o das metil, alquil-cetonas de mesmo peso molecular.

Em 1956, Halford[12] estudou a influência da variação de massa de substituintes ligados ao carbono carbonílico, em compostos carbonílicos e carboxílicos. O autor demonstrou, por meio de cálculos, que a frequência de absorção da carbonila para um modelo X_2CO, com um ângulo $\widehat{X\ C\ X}$ de 120^o, apresentava uma variação desprezível para massas de X maiores do que doze unidades de peso atômico. No caso de um modelo plano e simétrico $(MC)_2CO$, correspondente a cetonas, no qual MC é uma ligação simples, a frequência de estiramento da carbonila (ν_{CO}) mostrou-se insensível à variação da massa e posi-

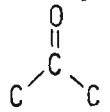
ção de M. O valor muito baixo de ν_{CO} da di-terc-butilcetona, relatado anteriormente na literatura, foi atribuído, pelo autor, a um aumento do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$, devido a fatores estéricos. Halford demonstrou também, por meio de cálculos, que praticamente não havia variação na constante de força da ligação C=O em cetonas saturadas.

Em 1957, Bellamy e Williams[13] estudaram os espectros no infravermelho de uma série de derivados da acetona, com vários graus de cloração, verificando diferenças nas frequências de absorção da carbonila em relação à acetona. Os autores, através de estudos do efeito da polaridade de solventes e temperatura sobre a posição e intensidade das bandas da carbonila, e dos dados de momentos dipolares, verificaram a existência de isomeria conformacional, e atribuíram as frequências observadas a diferentes isômeros. A frequência correspondente à da acetona foi atribuída, pelos pesquisadores, a conformações em que não havia nenhum átomo de cloro em posição cis ao grupo carbonílico. A presença de uma ou duas bandas em frequências mais altas do que a da acetona foi atribuída à existência de conformações com um ou dois átomos de cloro em posição cis, em relação à carbonila. De acordo com os autores, estas conformações seriam mais polares do que aquelas com os átomos de cloro em conformação "gauche". Bellamy e Williams sugeriram que, embora os efeitos indutivos pudessem estar presentes nas cloro-acetonas, um outro efeito intramolecular, dipolar ou de campo, já observado anteriormente em α-halogeno-cetoesteróides, era o responsável pelas bandas de absorção da carbonila em frequências mais altas do que a da acetona.

Entre 1957 e 1958, Josien e col.[14,15] examinaram os espectros no infravermelho da cloroacetona, nos estados líquido, gasoso e em solução de tetracloreto de carbono. Considerando as variações de frequência, normalmente provocadas pela mudança de estado físico, os autores sugeriram que a introdução de um átomo de cloro em α à carbonila teria pequena influência sobre o valor de ν_{CO}, quando os dipolos formados pelas ligações C-Cl e C=O fossem paralelos. Estes pesquisadores sugeriram também, que a configuração mais estável e, portanto, de momento dipolar menor, seria aquela na qual o átomo de cloro estivesse situado em posição cis, em relação ao grupo metílico.

Em 1959, Rao e col.[16] mediram os valores das frequências de estiramento da ligação C=O de várias cetonas alifáticas de cadeia reta e ramificada, em soluções de tetracloreto de carbono. Estes valores mantiveram-se praticamente constantes, exceto nos casos da di-terc-butilcetona e da trifluoroacetona, que apresentavam deslocamentos significativos na frequência da carbonila. Tais deslocamentos foram atribuídos pelos autores, aos efeitos polares dos grupos substituintes.

No período de 1959 - 1961, Bratoz e Besnainou[17-19] procederam a uma análise vibratória aproximada de cetonas α- e/ou α'-halogenadas. Esta análise permitiu uma distinção entre os efeitos vibratórios e eletrônicos, que concorreriam para o aumento de ν_{CO} naquelas cetonas, em comparação com as cetonas saturadas. Os autores, utilizando a teoria da perturbação, determinaram os valores de constantes de força da carbonila (k_{CO}) para cetonas halogenadas, a partir dos dados ex

perimentais de frequência de estiramento (ν_{CO}). Admitindo o valor de k_{CO} constante e igual ao de cetonas saturadas, determinaram-se também os valores de ν_{CO}. Os resultados deste estudo indicaram aos pesquisadores que a perturbação vibratória era fraca, e portanto, as pequenas diferenças de ν_{CO}, observadas entre as cetonas saturadas e halogenadas, refletiam as variações na constante de força da carbonila. Bratoz e Besnainou demonstraram que, para a frequência da carbonila, eram importantes, apenas, as contribuições provenientes dos vibradores do grupo  .

Karabatsos[20], em 1960, verificou que o grupo carbonílico da 2,4-dimetil-3-pentanona, contendo ^{13}C na carbonila, em sulfeto de carbono, absorvia em frequência 37 cm^{-1} menor do que o da 2,4-dimetil-3-pentanona. O autor constatou que este deslocamento era praticamente igual ao que foi calculado a partir das massas reduzidas dos grupos carbonílicos,sem considerar o resto da molécula. Por outro lado, o espectro no infravermelho da 2,4-dimetil-3-pentanona, contendo ^{18}O, mostrou um deslocamento de ν_{CO} de 31 cm^{-1}, que correspondia a 74% do valor calculado. Em consequência disto, Karabatsos concluiu que, para a vibração de estiramento da carbonila de di-isopropilcetonas, havia uma contribuição de cerca de 26% da vibração de estiramento da ligação C-C.

Investigando o efeito da estrutura de cetonas sobre a constante de força da ligação carbonílica (k_{CO}), Daudel[21], em 1962, comparou os valores de k_{CO} da literatura, calculados com base na teoria da perturbação (v.pag. 5), com aqueles por ele determinados a partir dos dados de ν_{CO}. A concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos dife-

rentes, levou o autor a concluir que o efeito indutivo era responsável pelo deslocamento da posição da banda da carbonila nas cloroacetonas.

Em 1967, Morgan e Unwin[22] estudaram a frequência de estiramento da ligação carbonílica, na série de cetonas alifáticas, no estado gasoso e em solução. Os autores verificaram que, com exceção da di-terc-butilcetona, os valores de ν_{CO} diminuíam à medida que aumentava o número dos substituintes metílicos. Estes pesquisadores notaram, no entanto,que as variações das frequências de estiramento da carbonila nesta série, não eram acompanhadas de variação significativa na habilidade de formação de pontes de hidrogênio com doadores de próton. Em consequência disto, Morgan e Unwin atribuíram estas variações de frequência aos efeitos estéricos dos grupos alquílicos.

No mesmo ano, Hirota e col.[23] sugeriram as conformações prováveis em alquil-cetonas, através da inspeção das bandas de absorção do grupo carbonílico nos espectros no infravermelho destes compostos, em tetracloreto de carbono. Os autores verificaram que enquanto as bandas de absorção da carbonila da acetona, metil, terc-butilcetona, di-terc-butilcetona e das demais terc-butil-cetonas eram simétricas, as das outras alquil-cetonas eram assimétricas. Com base nestas observações, os pesquisadores sugeriram que a conformação com dois hidrogênios em α e α', eclipsados com a carbonila, seria a mais favorável, e a com dois metilas na mesma posição, a menos favorável. Os autores constataram que além da forma, também a posição das mesmas bandas dependia, principalmente, dos dois grupos em α e α' que eclipsavam a carbonila.

1.1.3. Cetonas saturadas cíclicas

1.1.3.1. Efeito do tamanho do anel

Em 1952, Fries e Frankenberg[24] mediram os valores de ν_{CO} de ciclanonas contendo quatro a oito átomos de carbono no anel, e verificaram que os mesmos diminuíam com o aumento do tamanho do anel.

Em 1955, Bartlett e Stiles[25] sugeriram que o fato dos valores de ν_{CO} diminuirem na ordem ciclobutanona > ciclopentanona > ciclohexanona = compostos acíclicos, estava ligado à hibridização do átomo de carbono carbonílico. Os autores chegaram a esta hipótese baseando-se na relação do ângulo interorbital com o grau de hibridização, e no fato da força da ligação carbonílica aumentar com o aumento de caráter s dos orbitais híbridos.

Lord e Miller[6], em 1956, verificaram que as cetonas de anel carbocíclico pequeno, como a ciclobutanona e a ciclopentanona, nas quais o ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$ era menor do que 120°, apresentavam um aumento significativo no valor de ν_{CO} em relação às ciclanonas de anel maior. Os autores observaram, entretanto, uma diminuição regular da frequência de estiramento da ligação C-H vizinha da carbonila, à medida que o tamanho do anel carbocíclico diminuía e, consequentemente, o grau de tensão do ângulo $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$ aumentava. Estas observações levaram os pesquisadores à conclusão de que, em cetonas cíclicas, a tensão do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$ tinha efeito definido sobre a força e a frequência de vibração da ligação C=O.

Neste mesmo ano, Halford[12] constatou, através da utilização de um modelo de quatro átomos(C-C(O)-C) e de um tra-

tamento de coordenada normal simples, que a posição das bandas da carbonila em ciclanonas dependia apreciavelmente do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$. Esta dependência foi atribuída, pelo autor, apenas a efeitos mecânicos, sem envolver, portanto, variações nas constantes de força da ligação carbonílica (k_{CO}) ou na hibridização do átomo de carbono carbonílico. Halford verificou também, que para um ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$ constante, k_{CO} era praticamente uma função linear de ν_{CO}, e que para um valor de k_{CO} constante, a relação entre o ângulo e ν_{CO} era praticamente linear.

A importância dos efeitos mecânicos sobre a posição da banda da carbonila nas ciclanonas foi confirmada por Bratoz e Besnainou,[17-19] em 1959, através de cálculos, utilizando a teoria da perturbação. Os resultados destes cálculos demonstraram que havia um aumento no valor de ν_{CO} para as cetonas cíclicas saturadas, quando comparadas com as alifáticas saturadas. Segundo estes pesquisadores, a posição da banda da carbonila nas ciclanonas seria afetada unicamente pelo acoplamento entre o vibrador C=O e os vibradores C-C adjacentes. Este acoplamento sofreria grande influência da variação do ângulo de vibração $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$.

Em 1958, Castinel e col.[26] mediram os valores de ν_{CO} para a série de ciclanonas contendo cinco a dez átomos de carbono no anel. Os autores verificaram que enquanto a carbonila da ciclohexanona absorvia em frequência próxima à da acetona, a da ciclopentanona apresentava-se deslocada, cerca de 30 cm^{-1} para frequências maiores. Inversamente, a carbonila das ciclanonas, contendo sete a dez átomos de carbono, apresentava um deslocamento de aproximadamente 13 cm^{-1} para fre-

quências menores. Castinel e col. atribuíram os deslocamentos de ν_{CO} observados, à variação do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$. Enquanto na ciclopentanona este ângulo diminuía, nas ciclanonas de anéis maiores ele aumentava. Segundo os pesquisadores, este aumento seria devido à repulsão mútua dos átomos de hidrogênio.

Em 1958, Hall e Zbinden[27] verificaram a seguinte ordem de ν_{CO} de ciclanonas: ciclobutanona > ciclopentanona > ciclohexanona = cetona acíclica. De acordo com os autores, o valor elevado de ν_{CO} da ciclopentanona não podia ser atribuído à tensão do anel, pois, a existência de tal tensão resultaria em pequena estabilidade do composto, fato este não observado em anéis pentagonais. Hall e Zbinden propuseram que a frequência de estiramento da carbonila de ciclanonas dependia ou da hibridização do carbono carbonílico, ou do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$. Este último poderia ser maior ou menor do que 120^{o}, sem que houvesse tensão apreciável na molécula.

Alguns anos mais tarde, Bellamy e Pace[62] verificaram, pelo emprego do método de pontes de hidrogênio, que a variação da polaridade e da força da ligação carbonílica em ciclanonas era muito pequena. Segundo os autores, isto significava que a alteração de ν_{CO} com o tamanho do anel de ciclanonas, anteriormente observada, sofria pequena influência do efeito de hibridização e era fundamentalmente devida a efeitos de energia cinética. Assim, enquanto o movimento do átomo de carbono carbonílico ficava mais restrito com a diminuição do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$, a compressão das ligações adjacentes C-C tornava-se mais importante.

Brauman e Laurie[29], em 1968, investigaram os efeitos de energia cinética, provenientes da variação do ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$, e os de energia potencial, que se originavam da mudança na hibridização e da tensão do anel, sobre a frequência da carbonila em ciclanonas. Estes pesquisadores demonstraram, por meio de cálculos, que a variação da frequência de absorção do grupo carbonílico é principalmente devida a um efeito de energia cinética, e que efeitos de energia potencial tendem a cancelar-se.

Em 1971, Wiler e col.[30] mediram os potenciais de ionização de algumas ciclanonas pelo método de espectroscopia fotoeletrônica. Os autores constataram que os valores dos potenciais de ionização dos elétrons n do oxigênio carbonílico diminuíam com o aumento do tamanho do anel da cetona, e que havia uma correlação linear entre estes valores e os de ν_{CO} correspondentes. Em vista disto, Wiler e col. aventaram a hipótese de que o efeito do anel era transmitido através das ligações σ e, consequentemente, os deslocamentos de frequência eram devidos a efeitos de hibridização na estrutura σ do anel.

Em 1973, Colthup e Orloff[31] efetuaram cálculos de orbitais moleculares em acetona, ciclopropanona, ciclobutanona e ciclopentanona. As constantes de força das vibrações de estiramento das ligações C-C (k_{CC}) e C=O (k_{CO}), por eles avaliadas, não variavam na série de compostos estudados, exceto na ciclopropanona, que apresentava k_{CO} cerca de 5% maior e k_{CC} 7% menor. Segundo os autores, estes resultados mostravam que a variação de frequência da carbonila com o tamanho do anel carbocíclico em ciclanonas, não era proveniente de uma variação contínua de k_{CO} com o ângulo de ligação $\widehat{C\text{-}C(O)\text{-}C}$.

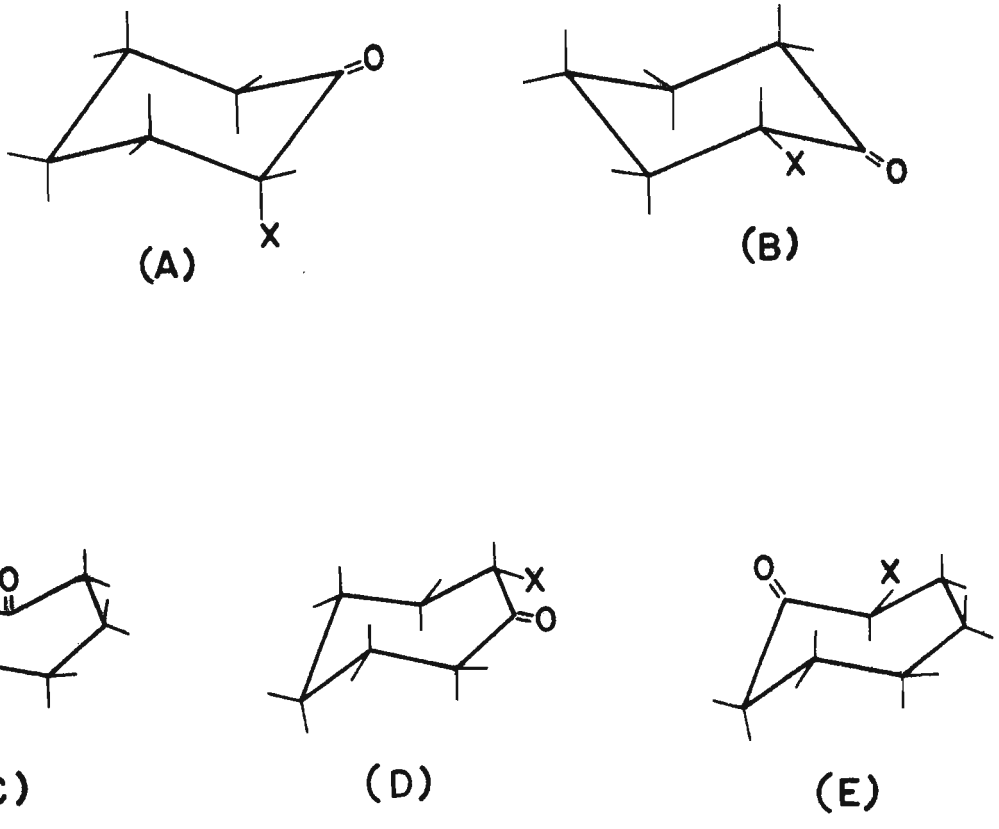
1.1.3.2. Efeito de campo

Em 1952, Jones e col.,[32] relatando seus estudos sobre o efeito da introdução de um átomo de bromo em α, no anel da ciclohexanona na configuração cadeira, em cetoesteróides, sugeriram que somente ocorriam deslocamentos apreciáveis de ν_{CO} para frequências maiores, quando o átomo de bromo ocupava uma posição equatorial. Estes deslocamentos seriam provenientes de um efeito de campo entre os dois dipolos formados pelas ligações C=O e C-Br, alinhados paralelamente. Entretanto, com o bromo em posição axial, na qual os dois dipolos não são coplanares, o efeito de campo seria relativamente pequeno, resultando em variação muito menor na frequência da carbonila.

No período de 1953 - 1955, Corey e col.,[33,34] analisando a forma e a posição das bandas da carbonila de α-halogeno-ciclanonas, em relação às cetonas não halogenadas correspondentes, determinaram as orientações relativas dos dipolos formados pelas ligações C-X e C=O. No caso das α-halogeno-ciclohexanonas, os valores de ν_{CO} observados, menores do que os das α-halogeno-ciclopentanonas correspondentes, e muito menores do que os obtidos anteriormente para os α-bromo-cetoesteróides, indicavam que a conformação mais estável continha os dipolos C-X e C-O não coplanares (A) (esquema 2). A presença de pequeno ombro, em frequência mais alta do que a da banda principal nas α-halogeno-ciclohexanonas, levou os autores a sugerirem que haveria uma pequena contribuição da conformação equatorial (B), que estaria em equilíbrio com a axial (A). No caso das α-halogeno-cicloheptanonas, Corey e col. notaram deslocamentos de ν_{CO} similares aos das ciclopen

tanonas correspondentes e, portanto, intermediários entre os das ciclohexanonas e cetoesteróides. Isto indicava que a orientação relativa dos dipolos C-X e C-O nas α-halogenociclopentanonas e -cicloheptanonas era a mesma. De acordo com os autores, o ângulo entre as projeções dos dipolos, num plano perpendicular à ligação C-C, seria de aproximadamente 60^{o}, de modo que as α-halogeno-cicloheptanonas poderiam existir na forma de uma das três possíveis configurações estericamente menos impedidas (C, D e E) (esquema 2).

ESQUEMA 2



Entre 1957 - 1958, Josien e col.[14,26] verificaram que a α-clorociclohexanona apresentava, no espectro no infravermelho, uma banda da carbonila no estado gasoso, e duas bandas da carbonila tanto no líquido como em tetracloreto de carbono ou benzeno. Em vista disto, os autores sugeriram a existência de dois isômeros conformacionais. Destes, o menos estável seria aquele que absorvia com menor intensidade em frequência mais baixa no líquido e em solução, e que também seria responsável pela absorção na fase gasosa.

No período de 1958 - 1961, Allinger e col.[35-37] relataram seus estudos sobre os equilíbrios conformacionais em α-bromociclohexanona e α-halogeno-ciclohexanonas substituídas por grupos alquílicos, através de análise das bandas na região da carbonila no infravermelho. Em todos os casos, os autores verificaram a presença de duas absorções correspondentes aos isômeros conformacionais. A atribuição foi feita de acordo com a intensidade e a posição dos máximos. O estudo do efeito de solventes demonstrou a existência de um equilíbrio conformacional axial$\rightleftharpoons$equatorial, cuja posição dependia da polaridade do solvente. Assim, um solvente mais polar estabilizava a conformação equatorial (B) (esquema 2).

Em 1964, Stradling e Tarbell[38] investigaram o efeito da introdução de um grupo metoxílico em posição α à carbonila de cetocolestanos, sobre a frequência de estiramento da mesma. Os autores verificaram que analogamente ao bromo, em α-bromo-ciclanonas, enquanto um grupo metoxílico equatorial deslocava a banda da carbonila para frequências mais altas, o mesmo grupo, em posição axial, não apresentava um efeito significativo sobre a frequência desta banda.

1.1.3.3. Efeito da Ressonância de Fermi

Em 1952, Gray e col,[39] estudando o espectro no infravermelho da ciclopentanona, verificaram a existência de duas bandas na região de absorção da carbonila. De acordo com os autores, estas bandas eram devidas a um acoplamento eletrostático que ocorria, parcialmente, entre os grupos C=O das moléculas de ciclopentanona. Três anos mais tarde, Gray e col,[40] baseados na existência do equilíbrio ceto-enólico em cetonas, interpretaram as duas bandas da ciclopentanona como provenientes do efeito da associação por ponte de hidrogênio entre os grupos C=O e O-H. Esta associação ocorreria numa pequena parte das moléculas de cetona, dando origem à banda em frequência mais baixa.

A existência de duas bandas da carbonila em ciclopentanona foi observada também, por Jones e Sandorfy,[5b] em 1956. Os autores, através do estudo destas bandas em vários solventes, sugeriram que o desdobramento da banda da carbonila da ciclopentanona era devido a um acoplamento da vibração fundamental de estiramento da ligação carbonílica com o primeiro harmônico de uma vibração de frequência mais baixa.

Neste mesmo ano, Baker[41] observou que das duas bandas da carbonila da ciclopentanona, a intensidade daquela em frequência mais baixa diminuía com a diminuição da concentração da ciclanona em tetracloreto de carbono. Devido a este fato, o autor sugeriu que esta absorção era proveniente de um acoplamento dos dipolos formados pelas ligações carbonílicas.

Em 1958, Josien e col.,[26] ao observarem que a ciclopentanona exibia duas bandas na região de absorção do grupo carbonílico no estado líquido e em solução, mas, somente uma

banda no estado gasoso, sugeriram a existência de dois isômeros, sem, entretanto, especificar as suas estruturas.

No ano seguinte, Angell e col.,[42] comparando os espectros no infravermelho da ciclopentanona e ciclopentanona $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-deuterada, observaram que o desdobramento da banda da carbonila da ciclopentanona não ocorria no espectro do composto deuterado. De acordo com os autores, este fato indicava que um tal desdobramento era de origem intramolecular e vibracional, provavelmente proveniente de um efeito de ressonância de Fermi, que envolveria uma banda de combinação ou um harmônico envolvendo as vibrações de deformação dos grupos metilênicos em α.

Em 1960, Allen e col.[43] apresentaram várias possibilidades para a causa do desdobramento da banda da carbonila da ciclopentanona, tais como: 1) associação por ponte de hidrogênio do tipo $\rangle CH_2 \cdots O{=}C\langle$, 2) associação dipolo - dipolo, 3) existência de uma "hot band", 4) ressonância de Fermi e 5) isômeros conformacionais diferentes. Entretanto, o efeito de temperatura observado, relativamente pequeno, e a ausência do desdobramento da banda da carbonila no composto correspondente α,α'-deuterado, em vários solventes, indicaram aos autores a existência de um acoplamento por ressonância de Fermi.

Bertran e col.,[44] em 1968, confirmaram, por meio de cálculos, que a banda dupla da carbonila da ciclopentanona era proveniente de um acoplamento vibracional por ressonância de Fermi. Entretanto, não podendo identificar a natureza dos níveis vibracionais que estariam interagindo, os autores sugeriram que a ressonância de Fermi poderia ocorrer entre o

primeiro nível vibracional excitado do estiramento da ligação carbonílica e alguma combinação de modos vibracionais da molécula.

Em 1969 - 1971, Ginzburg e Klevnyuk[45,46] forneceram provas para a existência de ressonância de Fermi na ciclopentanona. Os autores verificaram que tanto a intensidade relativa dos componentes da banda dupla da carbonila, como sua posição, dependiam do solvente, o que foi atribuído à variação na posição do nível vibracional do grupo carbonílico, devido ao efeito de solvatação do mesmo grupo. Assim, o enfraquecimento significativo observado no componente de frequência baixa da banda dupla, em solventes inertes, seria proveniente do aumento do nível vibracional da carbonila. Finalmente, a deuteração em $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ conduziu a bandas da carbonila simples em vários solventes. As frequências destas bandas mostraram-se concordantes com as calculadas a partir dos dados experimentais obtidos para as bandas duplas da ciclopentanona não deuterada, em solventes correspondentes. Ginzburg e Klevnyuk, ao examinarem os espectros da ciclopentanona e da ciclopentanona $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-$d_4$, no estado gasoso, constataram que as bandas da carbonila eram semelhantes. Este fato, indicativo da ausência de ressonância de Fermi em ambos os compostos, foi explicado pelos autores, como resultante de um aumento significativo no nível vibracional da carbonila da ciclopentanona no estado gasoso, em relação ao líquido.

Em 1971, Cataliotti e Jones,[47] examinando o espectro no infravermelho da ciclopentanona enriquecida com ^{18}O em 55%, verificaram que o grupo carbonílico contendo ^{18}O apresentava uma banda de absorção simples. Estes pesquisadores ve

rificaram também, que em ciclopentanona no estado gasoso, o componente da banda dupla, em frequência menor, era de intensidade extremamente baixa. Em consequência disto, os autores sugeriram que tanto a massa aumentada do oxigênio, como o estado gasoso, provocavam, se bem que em sentidos opostos, um deslocamento na frequência de estiramento fundamental da carbonila, desacoplando os níveis "quasi-degenerados", que davam origem à ressonância de Fermi.

Mais recentemente, Kidd e Jones,[48] estudando as bandas de estiramento fundamental das carbonilas da ciclopentanona e da ciclopentanona $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-deuterada, verificaram que não somente no primeiro composto, mas também no segundo, se bem que em grau menor, existia ressonância de Fermi. Os autores sugeriram que esta, no caso da ciclopentanona, provavelmente envolveria a vibração fundamental de estiramento da carbonila e uma banda de combinação envolvendo a vibração "wag" do grupo carbonílico.

1.2. Pontes de hidrogênio entre cetonas e doadores de prótons por espectroscopia no infravermelho

Embora existam várias monografias[49-54] sobre medidas de basicidade de compostos carbonílicos, através da habilidade de formação de pontes de hidrogênio com doadores de prótons, nenhuma delas trata exclusivamente de cetonas e do método espectroscópico no infravermelho, em particular.

O estudo de sistemas doador-aceptor de próton, por espectroscopia no infravermelho, foi iniciado por Gordy e col.,[55-57] entre 1939 e 1941. Estes pesquisadores examinaram a força de associação entre algumas cetonas e metanol-d, atra

vês da magnitude dos deslocamentos na frequência de estiramento da ligação O-D. Os autores sugeriram a possibilidade deste método ser utilizado para a avaliação das forças relativas de bases orgânicas.

Constantes de dissociação dos complexos formados entre fenol e algumas cetonas, em soluções diluídas de tetracloreto de carbono, foram determinadas quinze anos mais tarde, por Widom, Phillippe e Hobbs.[58] Os valores das constantes dos complexos 1:1 para a acetona, metil, etilcetona, dietilcetona, 4-heptanona e acetofenona foram computados a partir de medidas efetuadas na região de estiramento fundamental da ligação O-H do fenol. A observação de que no caso da acetofenona, o valor desta constante de dissociação era maior do que os valores correspondentes às demais cetonas estudadas, levou os autores a sugerirem a existência de impedimento estérico, o que dificultava a formação do complexo fenol-acetofenona.

Em 1958, Cook[59] examinou as características doadoras de elétrons de algumas cetonas, através de dados de frequência de estiramento da carbonila (ν_{CO}), de frequências de estiramento das ligações H-Cl do cloreto de hidrogênio (ν_{HCl}) e C-H do fenilacetileno (ν_{CH}) associados à acetona, metil, etilcetona, metil, propilcetona, metil, butilcetona e ciclohexanona, e de potenciais de ionização dos elétrons n do oxigênio carbonílico. O autor, verificando a existência de correlações lineares entre os valores de ν_{CH} ou ν_{HCl} e os de potenciais de ionização, sugeriu a utilização destes dados como medidas independentes da força doadora de elétrons em cetonas .

No ano seguinte, Tamres e Searles[60] estudaram, pelo método de pontes de hidrogênio, o efeito do tamanho do anel de ciclanonas, com quatro a sete átomos de carbono, sobre a habilidade doadora de elétrons do oxigênio carbonílico. Os pesquisadores, empregando metanol-d como doador, observaram que os deslocamentos na frequência de estiramento da ligação O-D e, portanto, as basicidades correspondentes, diminuíam com o tamanho do anel.

No período de 1959 - 1963, Bellamy e col.[61,62] investigaram o poder aceptor de próton do par de elétrons isolados do átomo de oxigênio carbonílico da acetona, acetofenona e benzofenona, utilizando o pirrol como doador. Os valores dos deslocamentos na frequência de estiramento de N-H do pirrol, em tetracloreto de carbono, obtidos por estes pesquisadores, mostraram, entretanto, que contrariamente ao que era esperado na base do efeito mesomérico, a acetona era mais básica do que a acetofenona, e esta, aproximadamente tão básica quanto a benzofenona. De acordo com os autores, estes dados indicavam que a conjugação exercia um efeito pequeno sobre a habilidade de formação de pontes de hidrogênio.

Em 1960, Chiurdoglu e col.[63] mediram as constantes de dissociação (K) dos complexos de ponte de hidrogênio formados entre fenol e ciclanonas com cinco a dezessete átomos de carbono, em tetracloreto de carbono. Os autores constataram que os valores de pK, computados através de medidas efetuadas na região de estiramento fundamental de O-H do fenol, podiam ser enquadrados, de acordo com a força de associação, em dois grupos distintos. As ciclanonas de cinco a nove e de doze átomos de carbono apresentavam associação mais forte com

fenol do que as de dez, onze, treze e dezessete átomos de carbono. Esta diferença de comportamento foi atribuída pelos autores ao efeito estérico, que no caso das ciclanonas do segundo grupo, dificultava a formação de pontes de hidrogênio.

Em 1961, Becker[64] relatou seus estudos espectroscópicos na região de absorção da hidroxila em sistemas doador-aceptor de próton, utilizando metanol, etanol e terc-butanol como doadores e acetona e benzofenona como aceptores. O autor determinou tanto as constantes de associação ($K_{ass.}$) dos complexos 1:1, como os parâmetros termodinâmicos das pontes de hidrogênio. A comparação dos valores de $K_{ass.}$ para os diversos sistemas, que diferiam apenas no doador alcoólico, com os de constantes de equilíbrio ($K_{eq.}$) da dimerização dos álcoois correspondentes, indicou que os valores de $K_{ass.}$ diminuíam na ordem inversa dos de $K_{eq.}$. Este fato, segundo os autores, era consistente com os conceitos de acidez e basicidade.

Em 1963, Hoeke e Koevoet[65] estudaram a associação por ponte de hidrogênio entre n-butanol e cetonas alifáticas, fenil, alquil-cetonas e ciclanonas, em tetracloreto de carbono. Estes pesquisadores verificaram que, enquanto a introdução de grupos metílicos em cetonas alifáticas provocava um aumento regular no valor da constante de associação ($K_{ass.}$), a introdução de grupos fenílicos conduzia a uma diminuição tanto nos valores de $K_{ass.}$ como nos dos deslocamentos da frequência de estiramento de O-H do butanol ($\Delta\nu_{OH}$). Segundo os autores, estes fatos experimentais eram devidos ao efeito indutivo destes grupos, o que afetaria a carga formal negativa do oxigênio carbonílico, e, consequentemente, a energia eletros

tática da ligação por ponte de hidrogênio. Hoeke e Koevoet observaram, porém, que no caso da di-isopropilcetona e metil, etilcetona, os valores de $K_{ass.}$ eram da mesma ordem, indicando que nestes compostos, o efeito indutivo era compensado pelo impedimento estérico. Finalmente, um exame dos dados de $K_{ass.}$ e $\Delta\nu_{OH}$ demonstrou que estes eram mais elevados para as ciclanonas. Este fato foi explicado pelas condições estéricas favoráveis à formação de pontes de hidrogênio existentes nas ciclanonas. O valor de $K_{ass.}$ da ciclopentanona, que se mostrou o mais baixo da série de cetonas cíclicas estudadas, foi atribuído pelos autores à menor polaridade do grupo carbonílico.

No mesmo ano, Gramstad[66] estudou a associação 1 : 1 entre fenol e uma série de cetonas alifáticas e aromáticas, em tetracloreto de carbono. O autor mediu os deslocamentos de frequência de O-H do fenol associado ($\Delta\nu_{OH}$), na região de estiramento fundamental. Ele mediu, também, a absorbância da banda de estiramento O-H do fenol livre, na região do primeiro harmônico, determinando as constantes de associação ($K_{ass.}$), a energia livre (ΔF^{o}) e a entropia (ΔS^{o}) de formação de pontes de hidrogênio nos sistemas estudados. Gramstad, verificando a existência de correlações lineares entre os valores de log K_{ass}, $\Delta\nu_{OH}$, ΔF^{o} e ΔS^{o}, concluiu que os efeitos que afetavam a habilidade de formação de pontes de hidrogênio em cetonas, não podiam ser identificados.

Em 1966, Rao e col.[67,68] verificaram que no caso de complexos de associação por ponte de hidrogênio entre fenol e benzofenonas substituídas por cloro, metoxila ou metila, os valores de constantes de associação e deslocamentos da fre

quência de estiramento da ligação O-H variavam com a habilidade doadora de elétrons destes substituintes. Um aumento desta habilidade provocava um aumento de basicidade do grupo carbonílico, o que favorecia a formação da ponte -O-H···O=C<.

No mesmo ano, Sriraman e Sabesan[69] determinaram as constantes de associação dos complexos 1:1 e 1:2, formados entre fenol e metil,etilcetona e acetofenona. Os pesquisadores verificaram que os valores destas constantes eram menores para a cetona aromática do que para a alifática saturada, atribuindo tal fato a fatores estéricos.

Morgan e Unwin,[22] em 1967, estudando a associação por ponte de hidrogênio entre fenilacetileno e uma série de cetonas alifáticas, constataram que as posições das bandas de absorção dos complexos formados eram idênticas dentro do erro experimental. O mesmo foi observado quando o pirrol foi empregado como doador de próton, exceto com a di-terc-butilcetona, que formava ponte de hidrogênio mais fraca. Entretanto, quando foi utilizado o fenol, as posições das bandas de O-H associado demonstraram que a basicidade das cetonas alifáticas diminuía com o aumento do tamanho da cadeia e da ramificação no carbono α. Em vista disto, Morgan e Unwin sugeriram que o impedimento estérico dificultava a formação de pontes de hidrogênio na série de cetonas estudadas.

Em 1969, Morrison e col.[70] determinaram as basicidades relativas de ciclanonas com cinco a oito átomos de carbono no anel e das benzociclanonas correspondentes, e também de metil, alquil-cetonas e fenil, alquil-cetonas correspondentes, através de medidas dos deslocamentos da frequência de estiramento de O-H do fenol ($\Delta\nu_{OH}$), em tetracloreto de carbo-

no. Os autores verificaram que, enquanto na série das ciclanonas, o valor de $\Delta\nu_{OH}$ aumentava, na das benzociclanonas, diminuía com o aumento do tamanho do anel. Em vista destes resultados, Morrison e col. concluíram que a basicidade relativa de uma benzociclanona dependia do tamanho do anel carbocíclico e do grau de conjugação entre o anel benzênico e grupo carbonílico. O aumento do ângulo entre os planos do anel benzênico e da carbonila destruiria a coplanaridade, resultando numa diminuição da ressonância. Morrison e col. constataram, também, que enquanto os valores de $\Delta\nu_{OH}$ observados na série de fenil, alquil-cetonas apresentavam um decréscimo significativo com o aumento do tamanho do grupo alquílico, na série de metil, alquil-cetonas, este decréscimo era bem menos sensível. Esta maior sensibilidade, no caso de fenil, alquil-cetonas, foi atribuída, pelos autores, ao fato de o aumento do tamanho dos grupos alquílicos provocar um deslocamento do grupo fenílico para fora do plano da carbonila, resultando numa diminuição de ressonância.

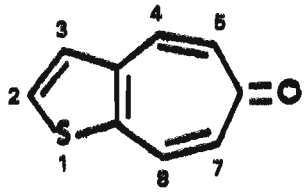
No ano seguinte, Bellamy e Pace,[28] estudando as associações por ponte de hidrogênio (1:1) entre fenol e benzofenona, acetona, ciclopentanona e ciclohexanona, verificaram que os valores de $\Delta\nu_{OH}$ de fenol não se correlacionavam com os deslocamentos da frequência de estiramento da carbonila. Em consequência disto, os autores observaram que não se deve avaliar as basicidades do grupo carbonílico em cetonas diferentes, apenas com base nos valores de deslocamentos de frequência da carbonila.

Em 1972, Kelm e Brauer[71] estudaram a influência da estrutura da cetona sobre a habilidade do grupo carbonílico

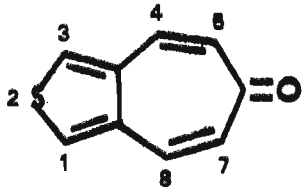
para a formação de pontes de hidrogênio, empregando o fenol como doador de próton. Os pesquisadores determinaram os deslocamentos da frequência de estiramento de O-H do fenol ($\Delta\nu_{OH}$) e as constantes de associação (K_{ass}) para os complexos formados entre fenol e cetonas alifáticas, acíclicas e cíclicas, e aromáticas, em solução de tetracloreto de carbono. Com base nestes dados, os autores verificaram que as ciclanonas com cinco a sete átomos de carbono apresentavam maior habilidade para a formação de pontes de hidrogênio do que as cetonas alifáticas, e estas, por sua vez, mostraram maior tendência à associação do que as cetonas aromáticas. Esta ordem foi atribuída ao impedimento estérico à formação de pontes de hidrogênio. Assim, nas cetonas cíclicas haveria maior disponibilidade do grupo carbonílico para a associação. Foi sugerido, também, que a ordem de basicidades relativas na série de cetonas aromáticas com substituintes metílicos ou fenílicos em α,α', indicava a influência de dois efeitos, indutivo e estérico.

Em 1974, Saumagne e col.[72] determinaram as constantes de associação (K_{ass}) dos complexos 1:1 e 1:2 entre as 6-cicloheptatiofenonas (I e II) e seus derivados metilados em posições vizinhas à carbonila (5 e/ou 7) e p-clorofenol em tetracloreto de carbono. Os valores de K_{ass} dos complexos 1:1 demonstraram que os compostos de estrutura simétrica (II) eram menos básicos do que os de estrutura assimétrica (I), o que indicava que a conjugação de elétrons π era mais importante nos compostos assimétricos (I). Estes pesquisadores verificaram também, que a introdução de um ou dois grupos metílicos em ambas as cicloheptatiofenonas (I e II), provocava uma di-

minuição de basicidade, o que foi atribuído ao fato de o efeito estérico dos grupos metílicos superar o indutivo. Saumagne e col., comparando as basicidades de cicloheptatiofenonas com as de acetona, ciclohexanona e undecanona, relatados na literatura, constataram que as primeiras eram mais básicas. Este fato foi explicado pela deslocalização dos elétrons π, que aumentaria a carga formal negativa do oxigênio carbonílico, resultando num valor de K_{ass} mais elevado.



(I)



(II)

CAPÍTULO 2

ESTUDO DE INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM CICLANONAS

2.1. 3- e 4-Tiaciclanonas e 3-oxaciclanonas

2.1.1. Introdução - Interações eletrônicas em α-alquiltio-cetonas

Wladislaw e col.,[73] ao efetuarem um estudo comparativo de basicidades e frequências de estiramento do grupo carbonílico de α-alquiltio-cetonas, verificaram certas anomalias. A substituição do grupo metilênico, em posição β à carbonila, por enxofre, conduzia à diminuição tanto de basicidade como de frequência de estiramento da carbonila. Os autores aventaram a hipótese de que estas modificações seriam provenientes da transferência de densidade eletrônica do grupo carbonílico para o átomo de enxofre, com a provável participação do orbital vazio deste último átomo. Entretanto, Wladislaw e col. não afastaram, por completo, a possibilidade de que as diminuições de basicidade e de frequência fossem causadas por efeitos não eletrônicos, como o impedimento estérico para a formação de pontes de hidrogênio e perturbações mecânicas decorrentes da substituição de um grupo metilênico por enxofre.

Posteriormente, Wladislaw e col.[74,75] verificaram, no entanto, que as α-alquiltio-nitrilas apresentavam, semelhantemente, uma diminuição de basicidade do grupo ciano acompanhada por uma diminuição da frequência de estiramento do mesmo. Dada a natureza eletrônica diferente deste grupo, era difícil de se admitir os efeitos estéricos e vibracio-

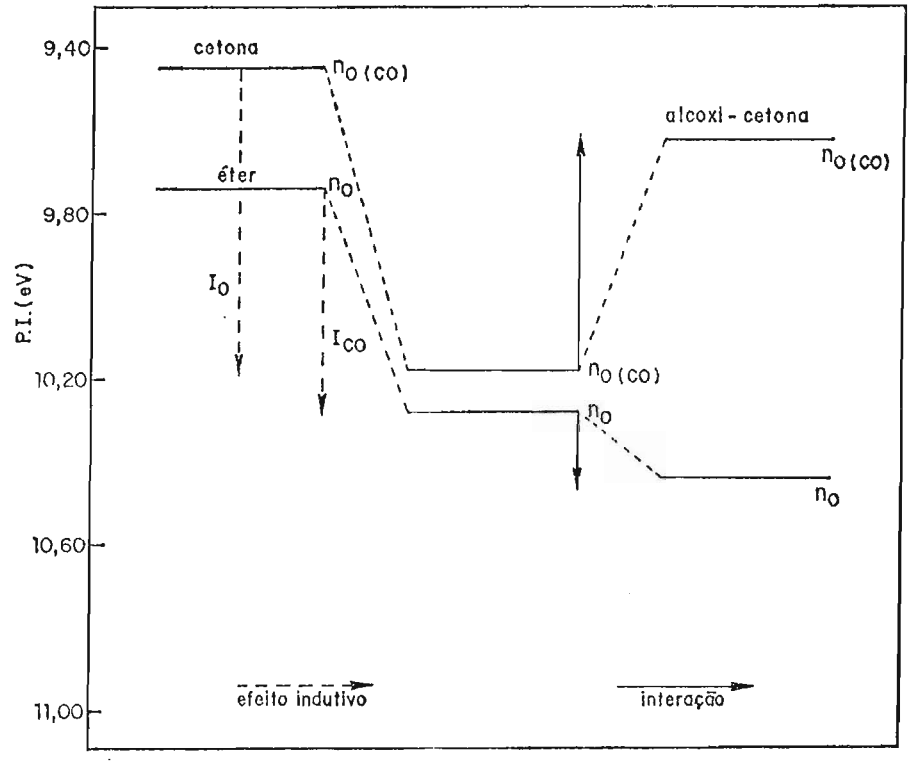
nais como responsáveis por estas alterações.

Se bem que, em vista das evidências obtidas, a hipótese de transferência de densidade eletrônica parecesse bastante viável, as diminuições de basicidade e frequência de estiramento da carbonila, por si só, não se constituíam em dados suficientes para a identificação do tipo de interação eletrônica e dos orbitais nela envolvidos. Era necessário verificar não somente as alterações ocorrentes no grupo carbonílico, mas, também no átomo de enxofre.

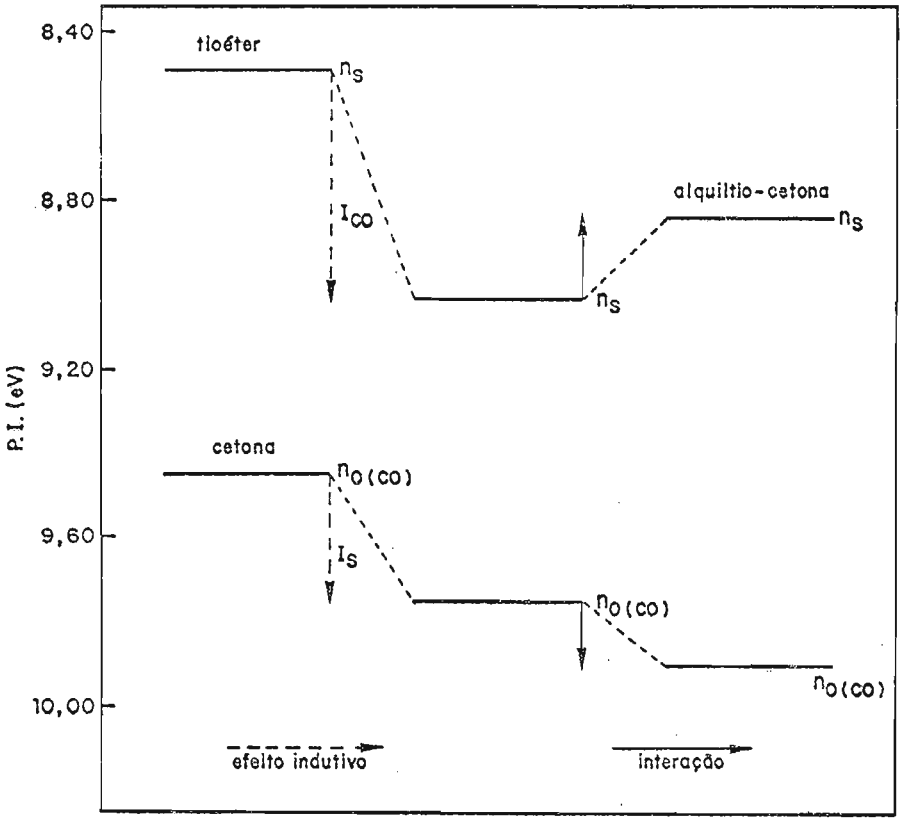
A compreensão das interações ocorrentes nestes compostos foi obtida, posteriormente, dos dados de potenciais de ionização fornecidos pela espectroscopia fotoeletrônica.[76] Os resultados obtidos através do estudo de uma série de cetonas alifáticas substituídas em posição 3 pelos grupos tiometílico e metoxílico, e da cetona, tioéter e éter simples correspondentes, indicaram que tanto no caso da metiltioacetona, como no da metoxiacetona, havia estabilização dos níveis de energia dos orbitais do par solitário de elétrons do oxigênio carbonílico ($n_{O(CO)}$) e do heteroátomo (n_S ou n_O). Estas estabilizações mostraram-se, porém, diferentes daquelas que seriam esperadas dos efeitos indutivos recíprocos do grupo carbonílico e do enxofre ou oxigênio. Além disso, havia divergências entre os dois compostos estudados. Assim, na tiacetona, o nível de energia de $n_{O(CO)}$ mostrou-se mais estabilizado e o de n_S menos estabilizado do que se esperaria dos efeitos indutivos de enxofre e carbonila, respectivamente. Entretanto, na oxacetona, o nível de energia de $n_{O(CO)}$ mostrou-se menos estabilizado e o de n_O mais estabilizado do que se esperaria dos efeitos indutivos de oxigênio e carbonila,

respectivamente. Foi possível fornecer uma explicação para estes dados através de considerações, tanto das possibilidades de interações entre os orbitais envolvidos, como das posições relativas dos níveis de n_S e $n_{O(CO)}$ e de n_O e $n_{O(CO)}$. A aplicação do conceito de interações no espaço e através das ligações entre os orbitais de dois átomos idênticos,[77] para átomos diferentes,[78] implica que, enquanto a interação no espaço estabiliza o nível de energia mais baixo e desestabiliza o mais elevado, a interação através das ligações causa uma desestabilização do nível de energia mais baixo e uma estabilização do mais elevado. Wladislaw, Sandorfy e col., levando em consideração as posições relativas dos níveis de energia dos orbitais envolvidos, mais alto no enxofre e mais baixo no oxigênio, em relação à carbonila, sugeriram, através dos dados experimentais obtidos, a possibilidade da existência de interação no espaço, que seria intensa em oxacetona e fraca em tiacetona. Assim, enquanto no primeiro caso (esquema 3) a interação no espaço enfraqueceria o efeito indutivo do heteroátomo, no segundo caso (esquema 4) ela o reforçaria.

ESQUEMA 3



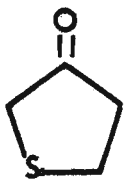
ESQUEMA 4

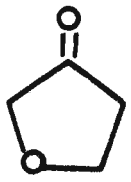


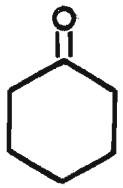
2.1.2. Apresentação dos resultados de basicidades relativas e de frequência de estiramento da carbonila em 3- e 4-tiaciclanonas e 3-oxaciclanonas

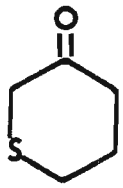
Foram estudadas as seguintes cetonas: ciclopentanona (III), 3-tiaciclopentanona (IV), 3-oxaciclopentanona (V), ciclohexanona (VI), 3-tiaciclohexanona (VII), 3-oxaciclohexanona (VIII), cicloheptanona (IX), 3-tiacicloheptanona (X), 4-tiaciclohexanona (XI) e 4-tiacicloheptanona (XII).

(III)

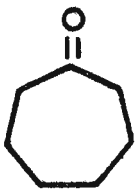

(IV)

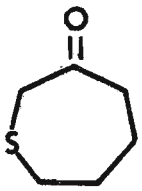

(V)

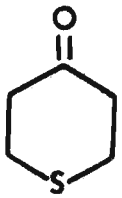

(VI)

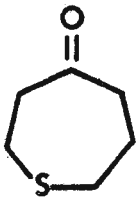

(VII)

(VIII)


(IX)


(X)


(XI)


(XII)

O estudo de basicidades do grupo carbonílico destas cetonas era uma consequência lógica dos estudos anteriores de basicidades e potenciais de ionização de cetonas de cadeia aberta correspondentes, relatados em 2.1.1. Em vista do fato das ciclanonas contendo cinco a sete átomos de carbono, apresentarem maior habilidade para a formação de pontes de hidrogênio do que as cetonas alifáticas (v.pags.22 e 25), o impe-

dimento estérico nestes compostos deveria ser bastante minimizado (v.pag. 21). Além disso, parecia-nos que nos compostos de cadeia aberta, com oxigênio ou enxofre ligado ao carbono α, haveria a possibilidade da ocorrência do efeito de campo (v. pags. 4 e 5), o qual, ao diminuir a contribuição da estrutura polarizada para o híbrido de ressonância (v. pag. 2) do grupo carbonílico, poderia, eventualmente, conduzir a uma diminuição de basicidade, independentemente do efeito indutivo existente na molécula. Ora, a existência do efeito de campo em ciclanonas substituídas, nas quais não haveria a possibilidade da existência de dipolos paralelos (v.1.1.3.2., pag. 12), seria pouco provável.

As basicidades dos compostos (III) - (XII) foram por nós determinadas, através de medidas da habilidade de formação de pontes de hidrogênio com doadores de prótons, pelo emprego do método de espectroscopia no infravermelho. Estas medidas seriam, posteriormente, comparadas com medidas semelhantes, obtidas pelo método de ressonância magnética nuclear, em desenvolvimento paralelo no nosso laboratório. Escolheram-se para este estudo dois doadores de prótons: fenol, já utilizado nos trabalhos anteriores, e p-clorofenol. As medidas foram efetuadas em sistemas ternários, empregando-se como solvente o tetracloreto de carbono.

Inicialmente, procedeu-se às determinações dos deslocamentos da frequência de estiramento das ligações O-H dos doadores fenólicos ($\Delta\nu_{OH}$), em associação com a carbonila das cetonas (III) - (XII). Estes deslocamentos foram obtidos subtraindo-se os valores medidos das frequências de estiramento de O-H do doador associado (ν_{OH}), do valor da frequência de

estiramento de O-H do doador correspondente não associado, à diluição infinita (ν^{o}_{OH}) (v. 3.2.3., pag. 77). Nas medidas de ν_{OH}, a concentração molar do doador foi mantida constante e tão baixa quanto possível para evitar a auto-associação do mesmo e dentro do limite de detecção do espectrômetro. As concentrações de cetonas eram variadas de modo a manter sempre um excesso das mesmas em relação ao doador, com a finalidade de garantir a associação na proporção 1:1 (v. 3.2.2., pag.75). Além disso, as soluções eram suficientemente diluídas para minimizar o efeito da polaridade do meio.[79]

Entretanto, a localização da banda de O-H associado à carbonila mostrou-se difícil, devido a ocorrência da superposição desta banda com a do primeiro harmônico da vibração fundamental de estiramento da carbonila. Porém, esta dificuldade foi por nós contornada pelo emprego da técnica de compensação (v. 3.2.2., pag. 75) (figura 1).

Os valores de $\Delta\nu_{OH}$ foram correlacionados com os das relações molares doador fenólico/aceptor cetônico (n_{OH}/n_{CO}) correspondentes. As retas assim obtidas, extrapoladas para $n_{OH}/n_{CO}=0$, forneceram os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ (exps. nº 1 - 10, pags. 80-89). As correlações de $\Delta\nu_{OH}$ em função de n_{OH}/n_{CO} para as cetonas em estudo (III) - (XII), empregando-se fenol e p-clorofenol, são apresentadas nas figuras 2 e 3, respectivamente.

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ encontram-se na tabela 1. A inspeção destes dados indica, claramente, que há diminuição de basicidade introduzindo-se na ciclopentanona, ciclohexanona e cicloheptanona, um átomo de enxofre em posição 3 ou 4 e de oxigênio em posição 3, tanto pelo emprego de fenol como de p-clorofenol.

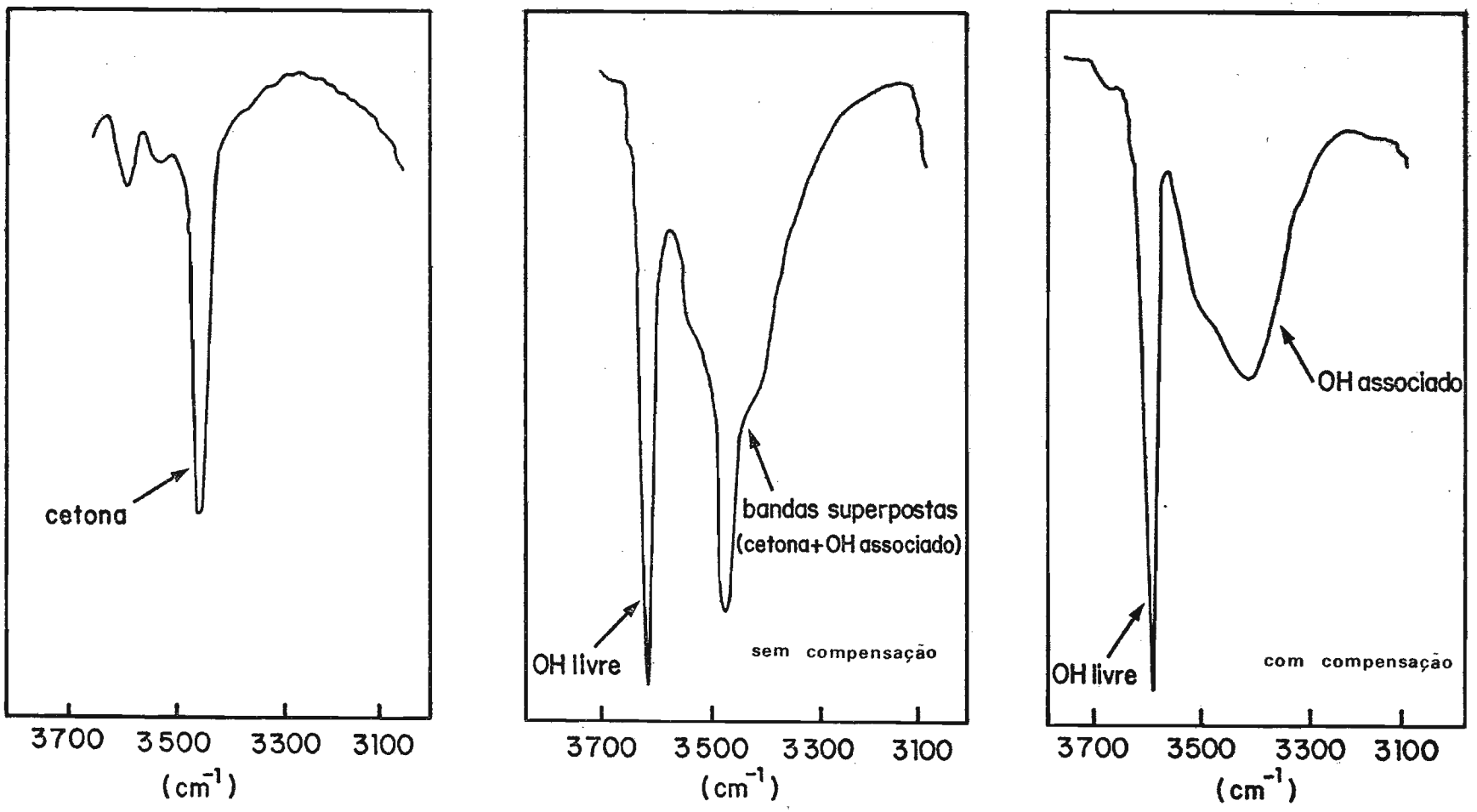


Figura 1 - Bandas do primeiro harmônico de ν_{CO} em cetonas e ν_{OH}(fenólico) livre e associado à carbonila, em CCl_4

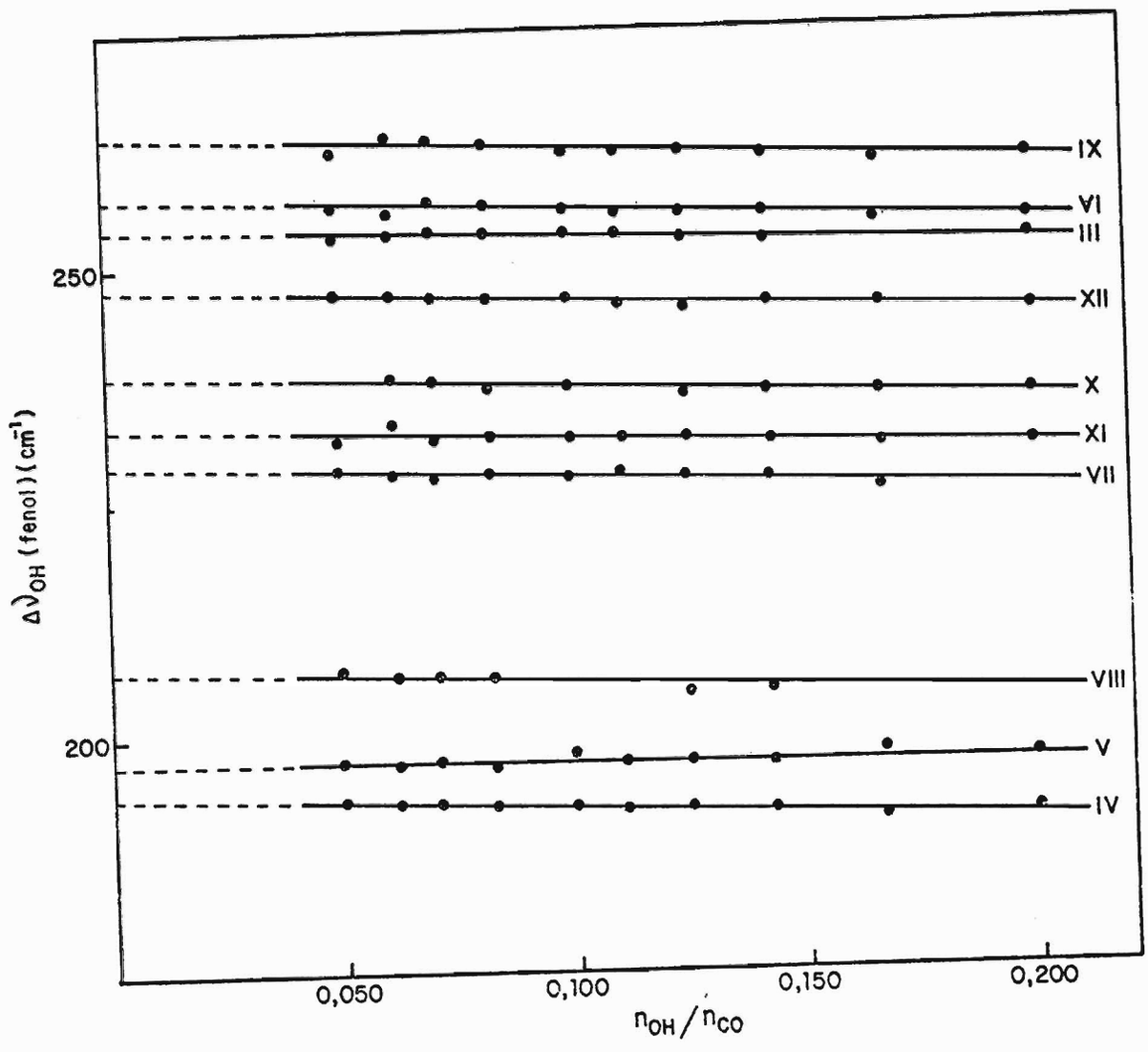


Figura 2 - Deslocamentos da frequência de estiramento da hidroxila vs. relações molares; sistema: fenol - aceptor cetônico, em CCl_4.

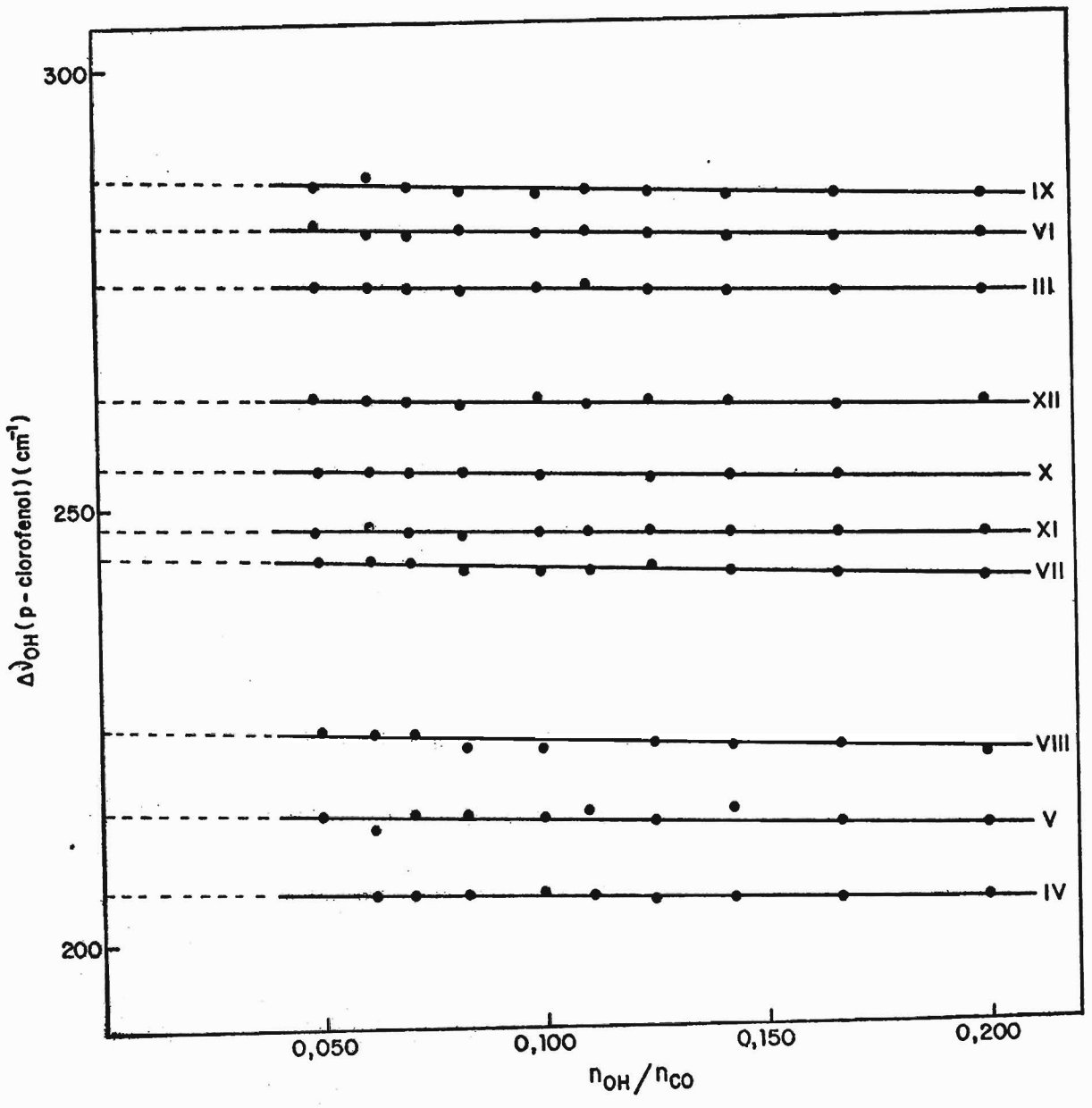


Figura 3 - Deslocamentos da frequência de estiramento da hidroxila vs. relações molares; sistema: p-clorofenol - aceptor cetônico, em CCl_4.

Achou-se de interesse determinar também, as constantes de associação (K_{ass}) para os sistemas estudados. O método empregado foi o de White e Thompson,[79] descrito para os sistemas fenol-nitrilas-tetracloreto de carbono. Foi necessária, entretanto, a introdução de uma modificação. As determinações das concentrações de OH livre foram efetuadas na região de absorção do primeiro harmônico da vibração fundamental de estiramento de O-H do doador, no infravermelho próximo (v.3.3.4. pag. 95) e não na região da vibração fundamental do mesmo grupo. Esta modificação foi necessária por dois motivos: 1) dificuldades provenientes de uma certa superposição das bandas de OH livre e associado (figura 1, v.pag. 34) e dificuldades na obtenção de um bom controle de temperatura em celas de sais, usadas na região da vibração fundamental de O-H, e facilidade de um tal controle pelo emprego de celas de quartzo, utilizadas no infravermelho próximo. Nestas medidas, foi usada uma concentração constante de p-clorofenol, na qual numa experiência preliminar (v.3.3.5., pag. 96) não se verificou auto-associação . As concentrações de cetonas eram variadas dentro de uma certa faixa que permitia a presença de excesso das mesmas, com a finalidade de se garantir a associação cetona - p-clorofenol na proporção 1:1 (v.3.3.2., pag. 94). Desta maneira, os equilíbrios estudados eram do tipo :

$$-O-H + O=C\lesssim \rightleftharpoons -O-H\cdots O=C\lesssim$$

Os valores de K_{ass} obtidos para os compostos (III) - (VII), (IX) e (XI) (exps. nº 14 - 20, pags. 99-105) acham-se incluídos na tabela 1. Estes dados indicam novamente que as 3- e 4-tiaciclanonas e 3-oxaciclanonas são menos básicas do que as ciclanonas não substituídas correspondentes.

É digno de nota que a comparação dos resultados de basicidade ($\Delta\nu^{o}_{OH}$) pelo emprego de fenol com os de p-clorofenol fornece uma correlação linear (figura 4). O mesmo foi verificado, quando se comparou os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ com os de log K_{ass}, pelo emprego de p-clorofenol (figura 5).

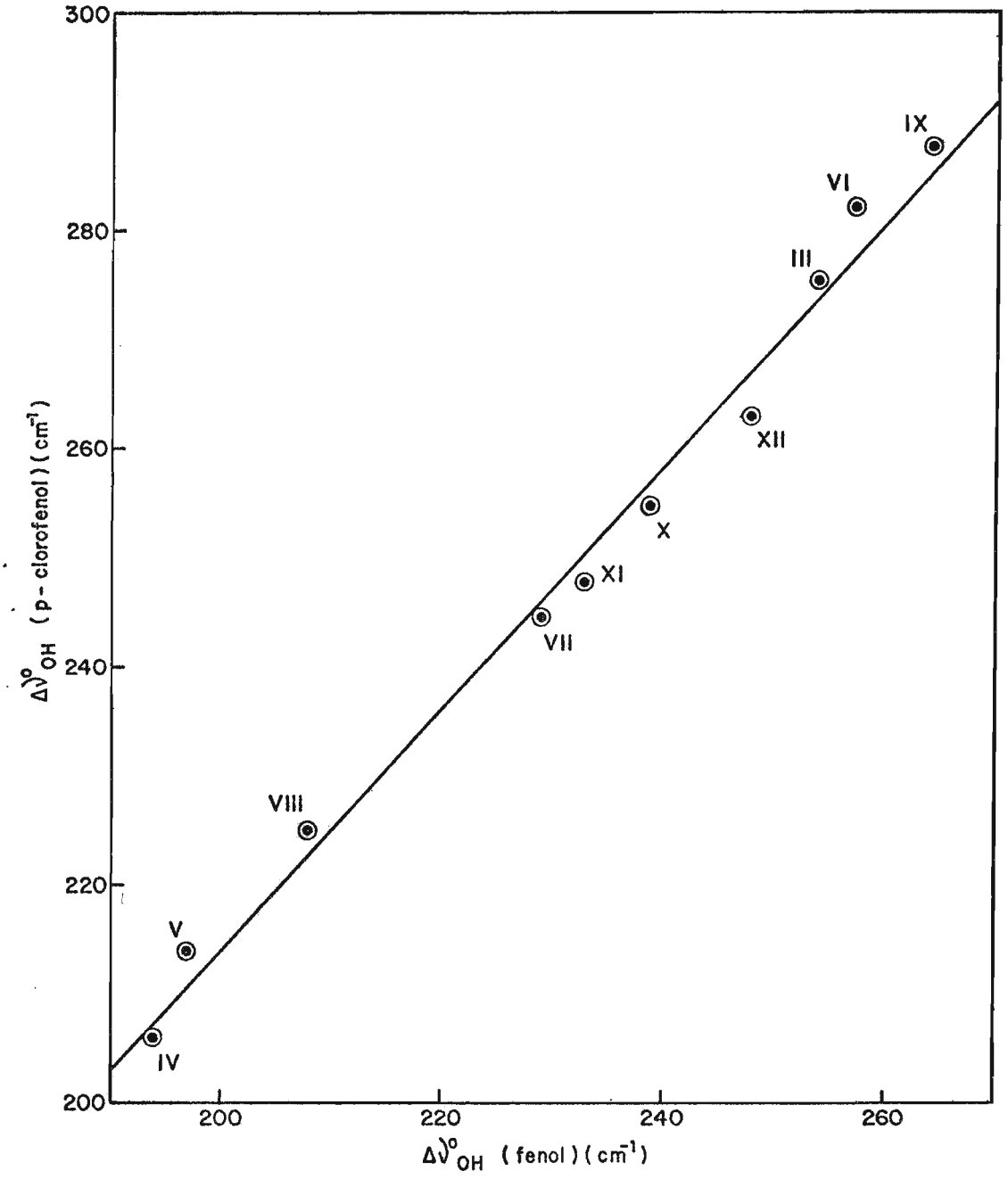


Figura 4 - $\Delta\nu^{o}_{OH}$ do p-clorofenol vs. $\Delta\nu^{o}_{OH}$ do fenol; sistema doador fenólico - aceptor cetônico, em CCl_4 ($r = 0{,}994$).

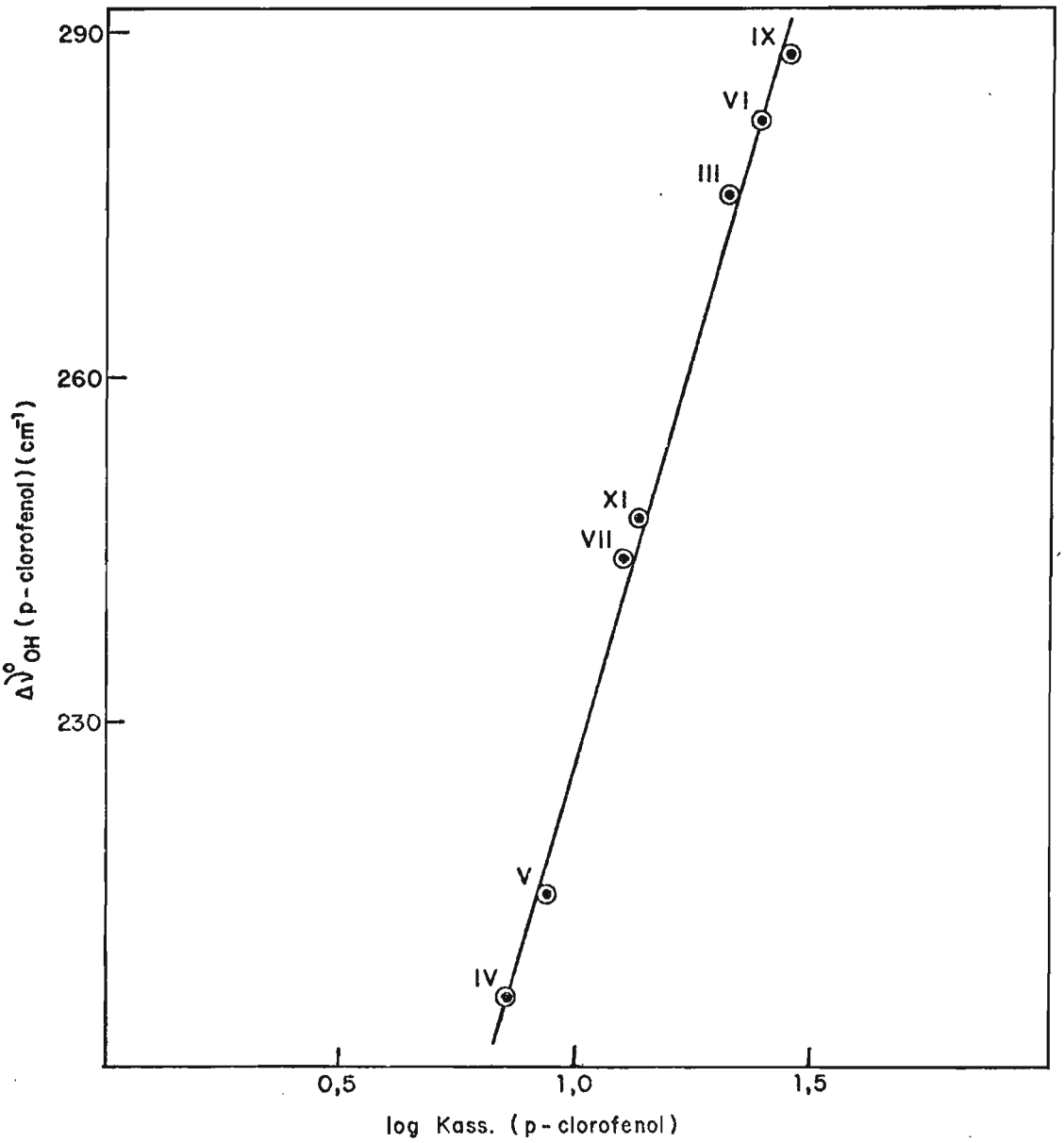
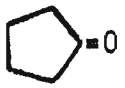
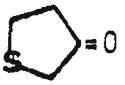
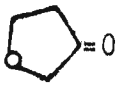
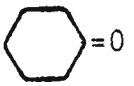
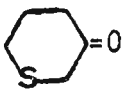
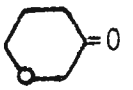
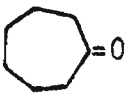
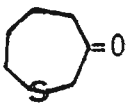
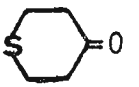
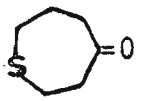


Figura 5 - $\Delta\nu^{o}_{OH}$ vs. log $K_{ass.}$ para o sistema p-clorofenol - doador cetônico, em CCl_4 (r = 0,996).

Era de interesse verificar quais seriam as modificações na frequência de estiramento do grupo carbonila nas ciclanonas, ao se substituir um grupo metilênico por enxofre ou oxigênio. As medidas de ν_{CO} foram efetuadas em tetracloreto de carbono, numa faixa de concentração suficientemente baixa para evitar os efeitos da auto-associação (v.3.4.1.,pag.106) (exps. nº 21 - 30, pags. 107-115). Convém frisar que substituímos a ciclopentanona (III) cuja vibração de estiramento da carbonila é afetada por ressonância de Fermi (v.1.1.3.3.,pag. 15), por $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-ciclopentanona-$d_4$ (XIII) (exp.nº 21,pag. 107). Os resultados obtidos para as dez ciclanonas estudadas encontram-se na tabela 1, juntamente com os dados de basicidade. A inspeção dos valores de ν_{CO} indica que enquanto a introdução do átomo de oxigênio em posição 3 provoca um aumento de frequência, a introdução do átomo de enxofre, seja em posição 3 ou 4, não causa modificação significativa na mesma.

TABELA 1

Basicidades relativas ($\Delta\nu^{o}_{OH}$ e K_{ass}) e frequências de estiramento da carbonila de ciclanonas

Nº	Cetona	C_6H_5OH	p-Cl-C_6H_4OH		
		$\Delta\nu^{o}_{OH}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu^{o}_{OH}$ (cm^{-1})	K_{ass} [a] (1 mol^{-1})	ν_{CO} (cm^{-1})
III		254	276	21,1	1746 [c]
IV		194	206	7,3	1742
V		197	215	8,8	1766
VI		257	282	24,9	1718
VII		229	245	12,7	1722
VIII		208	225	9,8 [b]	1731
IX		264	288	27,7	1705
X		239	255	15,7 [b]	1706
XI		233	248	13,5	1717
XII		248	263	16,4 [b]	1712

[a] Desvio máximo 0,8 1 mol^{-1}. [b] Interpolado da correlação $\Delta\nu^{o}_{OH}$ vs. log K_{ass} (Figura 5, pag. 39). [c] Medida para ciclopentanona-d_4 (XIII).

2.1.3. Discussão dos resultados

Os dados de basicidade (v.tabela 1, pag. 41), obtidos pelo emprego de fenol e p-clorofenol como doadores de prōtons, indicaram que 3- e 4-tiaciclanonas e 3-oxaciclanonas possuem menor habilidade para a formação de pontes de hidrogênio do que as ciclanonas não substituídas correspondentes. Estes resultados confirmam os obtidos paralelamente para os mesmos compostos por Trufem,[80a] através do método de ressonância magnética nuclear. A correlação linear entre os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ em cm^{-1} e os correspondentes em Hz, pelo emprego do mesmo doador de prōtons - p-clorofenol - comprova este fato (figura 6).

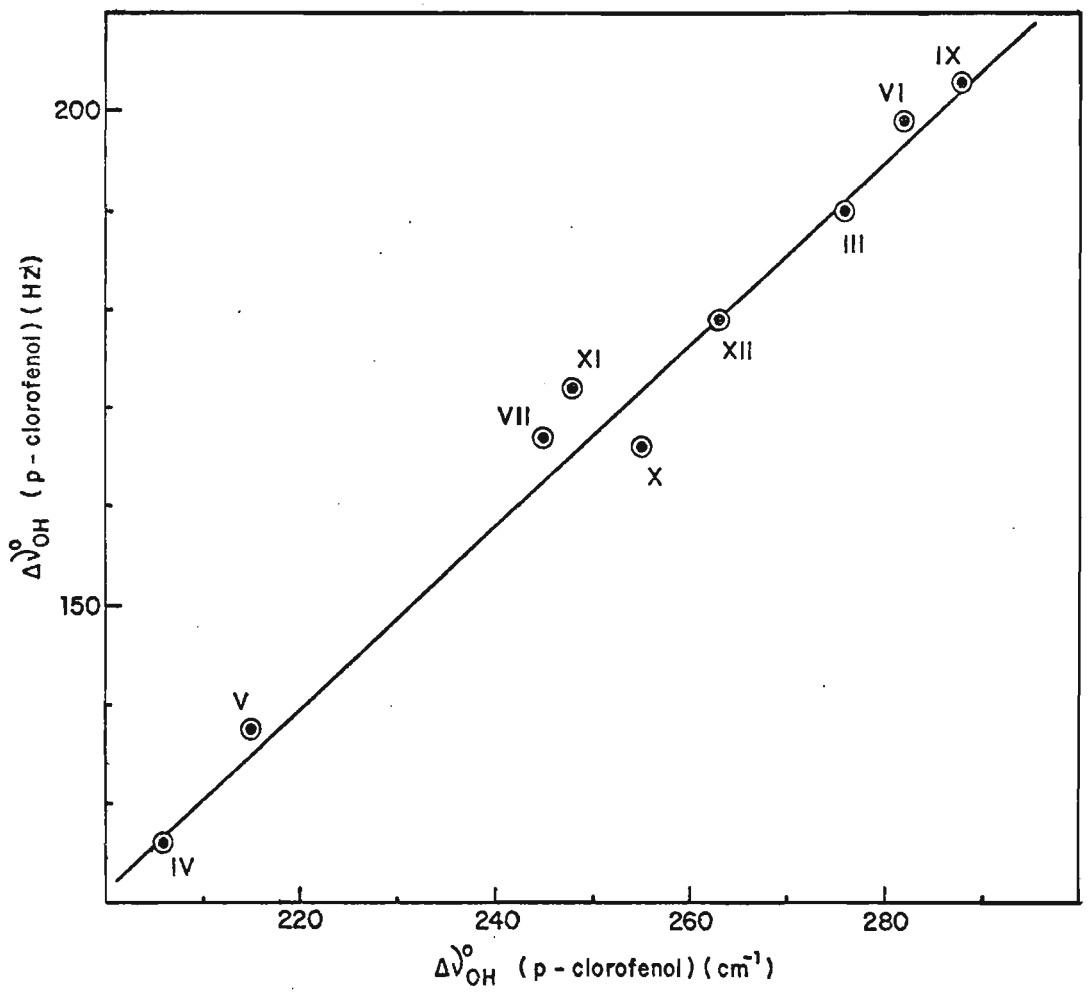


Figura 6 - $\Delta\nu^{o}_{OH}$ (cm^{-1}) vs. $\Delta\nu^{o}_{OH}$ (Hz); sistema: p-clorofenol - aceptor cetônico, em CCl_4 (r = 0,991).

Na interpretação dos resultados obtidos, tomamos por base os dados de p-clorofenol, os quais, devido à maior acidez deste doador em comparação com fenol, são mais significativos.

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ demonstram que ocorre uma grande diminuição de basicidade em 3-tiaciclopentanona (IV), praticamente duas vezes maior (70 cm^{-1}) do que em 3-tiaciclohexanona (VII) (37 cm^{-1}) e 3-tiacicloheptanona (X) (33 cm^{-1}). Já que todos estes compostos, (IV), (VII) e (X), contêm o mesmo heteroátomo, a pequena modificação na posição relativa deste não justificaria tal diferença na base do efeito indutivo. A nosso ver, há três explicações possíveis para as diferenças mencionadas:

1) existência de uma forte interação no espaço em 3-tiaciclopentanona (IV), conduzindo a uma diminuição de basicidade e ausência ou presença de fraca interação no espaço em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X)(v.pag. 29);

2) ausência de qualquer interação em 3-tiaciclopentanona (IV) e ocorrência de interação através das ligações em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X), conduzindo a um aumento de basicidade (v.pag. 29);

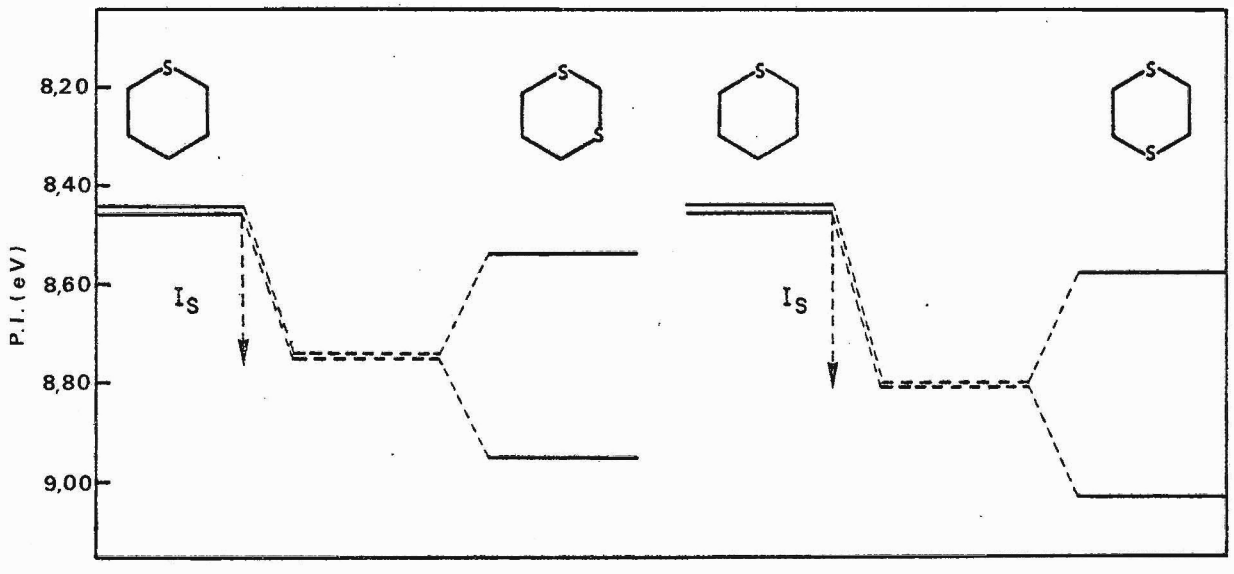
3) existência de interação no espaço em 3-tiaciclopentanona (IV) e de interação através das ligações em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X).

A escolha entre estas três explicações mostrou-se possível através da comparação dos abaixamentos de basicidade nas 3- e 4-tiaciclanonas (VII), (X), (XI) e (XII) (v.tabela 1, pag. 41). Verifica-se que as diminuições de basicidade

em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X), de 37 e 33 cm^{-1} respectivamente, são da mesma ordem da observada em 4-tiaciclohexanona (XI), que é de 34 cm^{-1}.

Ao se investigar as causas destas diminuições de basicidade, torna-se necessária, em primeiro lugar, a comparação entre as grandezas do efeito indutivo resultante da substituição dos grupos metilênicos por enxofre no anel da ciclohexanona em posições 3 e 4. A avaliação destes dados, em eV, é possível pela comparação entre os potenciais de ionização dos elétrons n_S em anéis hexagonais, contendo dois átomos de enxofre em posição 1,3 ou 1,4 e um átomo de enxofre[77] (esquema 5). Pode-se ver que o efeito indutivo do enxofre em posições 1,3 e 1,4 causam uma estabilização do nível de energia médio dos orbitais n_S envolvidos de 0,30 e 0,36 eV, respectivamente (esquema 5). A pequena diferença observada indica que o efeito indutivo do enxofre é praticamente independente da posição relativa deste átomo no anel.

ESQUEMA 5



Em vista da pequena diferença entre o efeito indutivo do enxofre em 3 e em 4, se houvesse interação através das ligações, atuando em sentido contrário ao destes efeitos (v. pag. 29), esta interação deveria ser da mesma intensidade nas 3- e 4-tiaciclanonas (VII), (X) e (XI), para justificar a mesma ordem das diminuições de basicidade. Isto, porém, nos parece pouco provável, devido à posição relativa diferente do átomo de enxofre e da carbonila nestes compostos. Assim, ficam eliminadas as duas últimas hipóteses por nós sugeridas (2 e 3) (v.pag. 43), que implicam a existência da interação através das ligações em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiaciclohexanona (X). Resta, portanto, a primeira explicação, que sugere a ocorrência da interação no espaço em 3-tiaciclopentanona (IV) e a ausência ou presença de uma fraca interação no espaço em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiaciclohexanona (X), como responsáveis pela maior diminuição de basicidade em (IV) do que em (VII) e (X).

A possibilidade da ocorrência de uma interação no espaço significativa, em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiaciclohexanona (X), é eliminada por causa da semelhança entre as grandezas de diminuição de basicidade nestes compostos e na 4-tiaciclohexanona (XI) (v.pag. 44), na qual o entrosamento direto dos orbitais n_S e $n_{O(CO)}$ mostra-se improvável a partir da inspeção do seu modelo molecular. Entretanto, não se pode eliminar a possibilidade da existência de uma interação no espaço fraca, nestes compostos (VII) e (X), já que ela se mostrou presente em metiltioacetona (v.pag. 29).

A ausência de interações significativas através das ligações e no espaço, nas 3- e 4-tiaciclohexanonas (VII) e (XI)

e 3-tiaciclohептanona (X), sugere que o efeito indutivo do enxofre é o fator preponderante, responsável pelas diminuições de basicidade semelhantes nestes compostos. O abaixamento de basicidade, ligeiramente menor, observado em 4-tiaciclohептanona (XII) (25 cm^{-1}) (v.tabela 1, pag. 41) é provavelmente devido ao menor efeito indutivo do átomo de enxofre, que neste composto deve atuar unilateralmente. Pode-se concluir, portanto, que, de todas as tiaciclanonas estudadas (IV), (VII), (X), (XI) e (XII), a 3-tiaciclopentanona (IV) é a única em que uma interação no espaço entre n_S e $n_{O(CO)}$ parece ser significativa.

As diminuições de basicidade em 3-oxaciclopentanona (V) e 3-oxaciclohexanona (VIII), em relação às ciclanonas não substituídas correspondentes (III) e (VI), de 61 e 57 cm^{-1}, respectivamente, (v.tabela 1, pag. 41), poderiam ser consideradas, à primeira vista, como provenientes do efeito indutivo, que resultaria da substituição de um grupo metilênico, em posição 3, por oxigênio. Entretanto, um fato estranho é notado ao se comparar as basicidades de ciclopentanona (III), 3-tiaciclopentanona (IV) e 3-oxaciclopentanona (V). As diminuições de basicidade observadas, de 70 cm^{-1} para (IV) e 61 cm^{-1} para (V) (v.tabela 1, pag. 41), estão na ordem inversa da esperada das eletronegatividades dos respectivos heteroátomos.[81] Além disso, é também significativa a diferença entre a relação aproximada dos abaixamentos de basicidade para os tia- e oxa-derivados e a dos aumentos de potenciais de ionização para os mesmos compostos (~0,30 e 0,81 eV[77] para(IV)e(V), respectivamente), provenientes dos efeitos indutivos, que resultam ao se substituir o grupo metilênico pelo heteroátomo cor

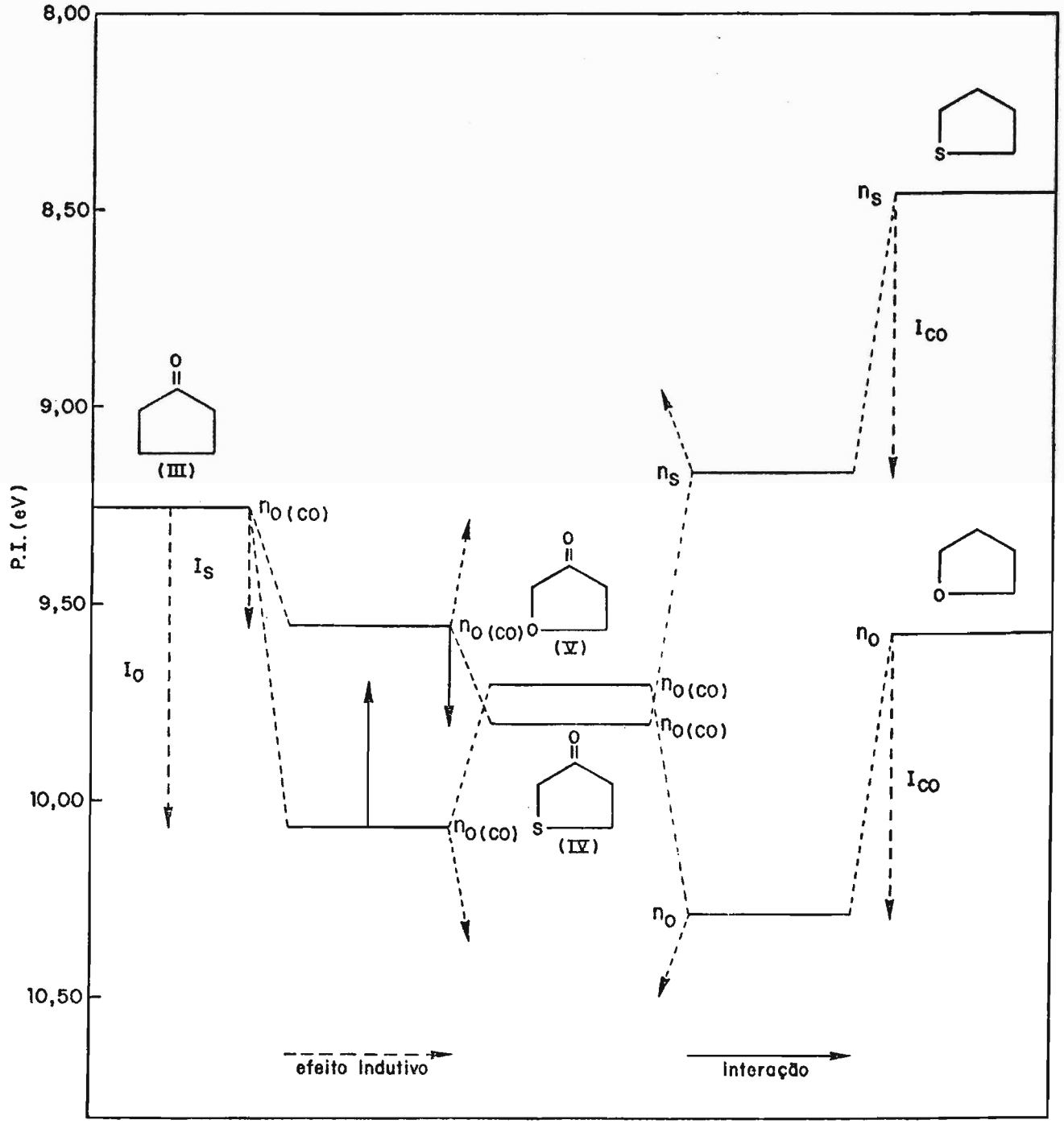
respondente (v.pag. 44).

Relação de abaixamentos de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ (p-clorofenol) - S : O ≅ 1:1.
Relação de aumentos de potencial de ionização - S : O ≅ 1:2,5.

O fato destas relações divergirem indica que além do efeito indutivo, outros efeitos tais como interações no espaço ou através das ligações devem estar presentes (v.pag. 29). A possibilidade da existência de interação no espaço, tanto entre n_S e $n_{O(CO)}$ em 3-tiaciclopentanona (IV), como entre n_O e $n_{O(CO)}$ em 3-oxaciclopentanona (V), parece viável a partir das considerações dos níveis de energia envolvidos (v.pag. 29). No caso da 3-tiaciclopentanona (IV), a interação no espaço, que aliás, já foi indicada para este composto (v.pag. 46), resultaria em estabilização do nível de energia do orbital $n_{O(CO)}$ maior do que se esperaria do efeito indutivo do átomo de enxofre. Entretanto, no caso da 3-oxaciclopentanona (V), esta mesma interação deveria provocar uma estabilização do nível de $n_{O(CO)}$ menor do que a esperada do efeito indutivo do átomo de oxigênio (v.pag. 29). O esquema 6, no qual os níveis de energia de $n_{O(CO)}$, n_S e n_O são corrigidos para os efeitos indutivos do enxofre ou oxigênio (~0,30 ou 0,81 eV)[77] e da carbonila (0,71 eV),[82] ilustra estes fatos e demonstra que a interação no espaço em 3-tiaciclopentanona (IV) e 3-oxaciclopentanona (V) poderia ser responsável pelo mais baixo nível de $n_{O(CO)}$ em (IV) do que em (V), o que concordaria com a ordem de basicidades observadas. Entretanto, convém frisar que a mesma ordem de basicidades seria possível se ocorresse a interação no espaço somente em 3-tiaciclopentanona (IV). É evidente que neste caso, ela teria que ser mais intensa do

que se ocorresse em ambos os compostos.

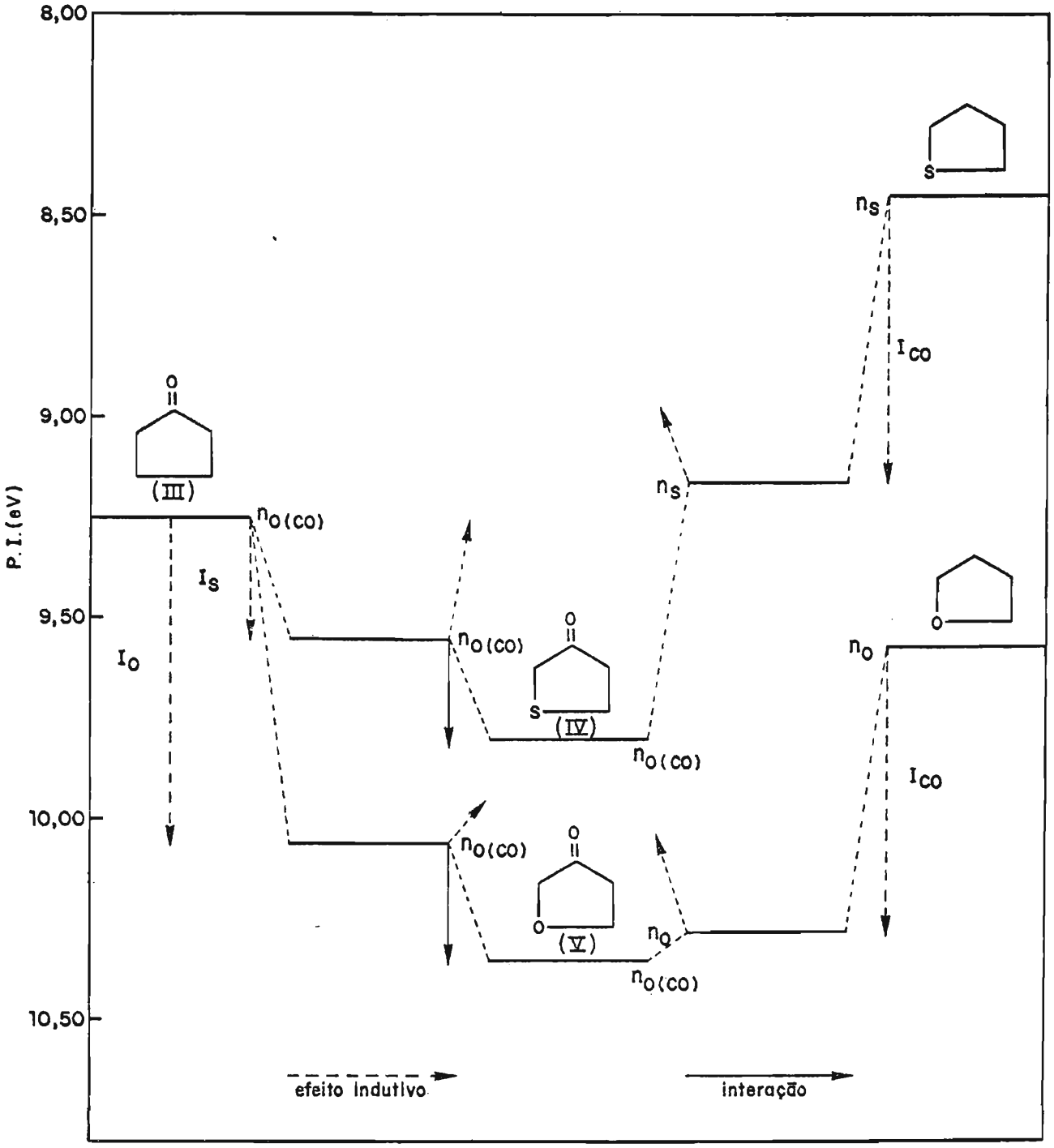
ESQUEMA 6



A possibilidade de que a diminuição de basicidade em 3-oxaciclopentanona (V) seja devida a uma interação através das ligações, parece-nos pouco provável. Considerando-se os níveis de energia dos orbitais envolvidos, $n_{O(CO)}$ e n_O, e os efeitos indutivos atuantes (v.pag. 47), pode-se prever (v. pag. 29) que tal interação deveria atuar no mesmo sentido do efeito indutivo do oxigênio reforçando a estabilização do nível de $n_{O(CO)}$. Desta maneira (esquema 7), o nível de $n_{O(CO)}$, em 3-oxaciclopentanona (V), se afastaria do nível de $n_{O(CO)}$ em 3-tiaciclopentanona (IV), determinado por pequeno efeito indutivo do átomo de enxofre e interação no espaço (esquema 6, pag. 48). O esquema 7 sugere que caso haja interação através das ligações em (V), a condição para que $n_{O(CO)}$ em 3-tiaciclopentanona (IV) esteja abaixo de $n_{O(CO)}$ em 3-oxaciclopentanona (V), concordando assim com a ordem de basicidade observada, é que a interação no espaço em (IV) seja muito forte. Entretanto, parece-nos pouco viável uma interação no espaço tão intensa em 3-tiaciclopentanona (IV) e uma interação preponderante através das ligações no análogo oxigenado (V), em vista da diferença entre os níveis de n_S e $n_{O(CO)}$ ser maior do que a diferença entre os de n_O e $n_{O(CO)}$ (esquema 7).

Considerada pouco provável a possibilidade de interação através das ligações, fica ainda em aberto a questão se em 3-oxaciclopentanona (V) o efeito indutivo, por si só ou em conjunto com a interação no espaço, é responsável pela diminuição de basicidade observada.

ESQUEMA 7


8,00
8,50
9,00
9,50
10,00
10,50
P.I.(eV)
(III)
(IV)
(V)
$n_{O(CO)}$
n_S
n_O
I_S
I_O
I_{CO}
efeito indutivo
interação

A existência de um outro efeito, além do indutivo, também pode ser notada em 3-oxaciclohexanona (VIII), quando se analisa os dados de basicidade para a ciclohexanona (VI), 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-oxaciclohexanona (VIII) (v.tabela 1, pag. 41). À primeira vista, as diminuições de basicidade observadas para (VII) e (VIII), de 37 e 57 cm^{-1}, respectivamente, parecem seguir a ordem dos efeitos indutivos dos heteroátomos correspondentes. Entretanto, a comparação entre a relação aproximada dos abaixamentos de basicidade para os tia- e oxa-derivados e a dos aumentos de potenciais de ionização para os mesmos compostos (0,30 e 0,73 eV[77] para (VII) e (VIII), respectivamente), provenientes dos efeitos indutivos que resultam da substituição do grupo metilênico pelo heteroátomo correspondente (v.pag. 44), demonstra o contrário.

Relação de abaixamentos de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ (p-clorofenol) - S : O ≅ 1:1,5.
Relação de aumentos de potenciais de ionização - S : O ≅ 1:2,5.

Examinaremos para as 3-tia- e 3-oxaciclohexanonas (VII) e (VIII), da mesma forma como no caso de cetonas contendo anel pentagonal, (III), (IV) e (V) (v.pag.47), as duas possibilidades de interação - no espaço e através das ligações. A ocorrência da interação no espaço, em ambos os compostos (VII) e (VIII), deve ser eliminada, pois, implicaria a inversão dos níveis de energia de $n_{O(CO)}$ (v.esquema 6, pag. 48), resultando numa ordem contrária à das basicidades acima indicadas. Entretanto, não se pode excluir a possibilidade da existência de interação no espaço somente numa das ciclanonas substituídas em posição 3, (VII) ou (VIII). Em vista das evidências da ausência de uma interação significativa no espaço em 3-tiaciclohexanona (VII) (v.pag.45), ela poderia

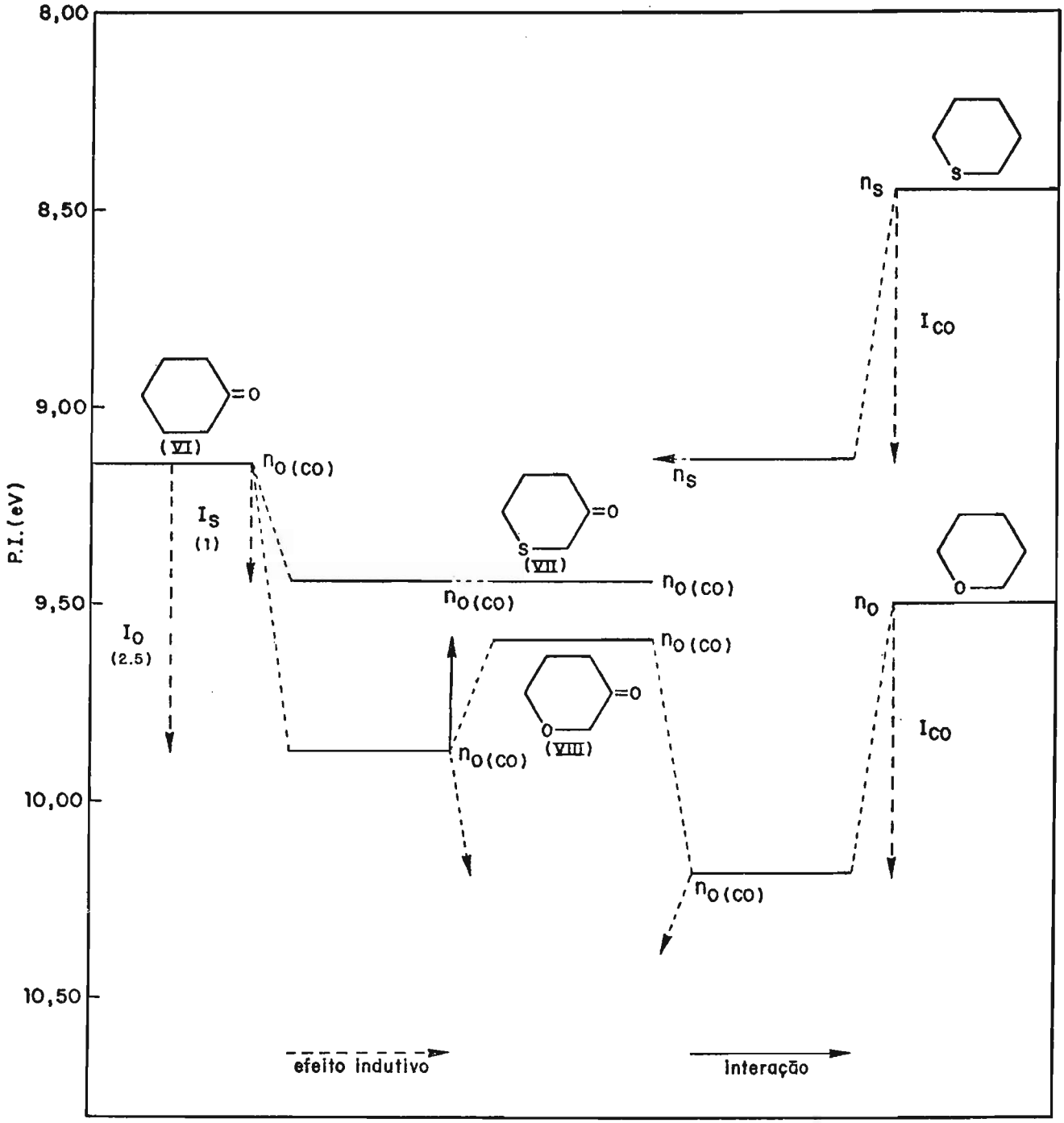
ocorrer somente em 3-oxaciclohexanona (VIII).

A possibilidade da existência de interação através das ligações em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-oxaciclohexanona (VIII), já eliminada para o caso do primeiro composto (v. pag. 45), deve ser considerada apenas para o segundo. Neste, a interação através das ligações, da mesma forma como foi admitido para a 3-oxaciclopentanona (V), conduziria a uma estabilização do nível de $n_{O(CO)}$ (v.pag. 49). A posição relativa dos níveis de $n_{O(CO)}$ em 3-tia- e 3-oxaciclohexanonas (VII) e (VIII) pode ser examinada no esquema 7 para as ciclopentanonas correspondentes (v.pag. 50). Considerando-se que o nível de $n_{O(CO)}$ em 3-tiaciclohexanona (VII) seria determinado somente pelo efeito indutivo do enxofre, a ordem dos níveis de $n_{O(CO)}$ estaria de acordo com a de basicidades, para estes compostos.

Pelo exposto, pode-se concluir que existem duas possibilidades, igualmente viáveis, para o tipo de interação que predominaria em 3-oxaciclohexanona (VIII) - no espaço ou através das ligações. Entretanto, a decisão entre a predominância de uma delas é possibilitada pela inspeção das relações dos abaixamentos de basicidade (S: O ≃ 1 : 1,5) e dos aumentos de potenciais de ionização (S: O ≃ 1:2,5) para 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-oxaciclohexanona (VIII) (v.pag. 51). Com base nestas relações, o fato da diminuição de basicidade em 3-tiaciclohexanona (VII) ser devida, principalmente, ao efeito indutivo do enxofre (v.pag. 45), indica que o abaixamento de basicidade em 3-oxaciclohexanona (VIII) é menor do que se esperaria do efeito indutivo do oxigênio. Esta diminuição menor de basicidade, no composto oxigenado (VIII), só pode ser ex-

plicada pela ocorrência da interação no espaço e não através das ligações (esquema 8).

ESQUEMA 8



Esta importante conclusão, de que existe interação no espaço em 3-oxaciclohexanona (VIII), nos permite prever que o mesmo tipo de interação também deveria ocorrer em 3-oxaciclopentanona (V), já que os dois compostos, (V) e (VIII), apresentam diminuições de basicidade semelhantes, de 61 e 57 cm^{-1}, respectivamente (v.tabela 1, pag. 41). Dada a semelhança das grandezas do efeito indutivo do átomo de oxigênio nestes compostos,[77] parece-nos razoável concluir que caso exista num deles algum outro efeito, ele também deverá existir no outro composto. Assim, a existência da interação no espaço em (VIII) implica a ocorrência da mesma em (V).

É digno de nota que a existência da interação no espaço, tanto em tia- (V) como em oxaciclopentanona (VIII), confirma o esquema 6, proposto anteriormente (v.pag. 48).

A ocorrência da interação no espaço em 3-tia- e 3-oxaciclopentanonas (IV) e (V) e 3-oxaciclohexanona (VIII) também é coerente com os seguintes fatos[83]: a interação no espaço depende da diferença entre os níveis de energia dos orbitais que interagem entre si, da sua proximidade no espaço e da geometria favorável para o entrosamento dos orbitais envolvidos. Realmente, a inspeção dos modelos moleculares indica que na 3-tiaciclopentanona (IV), devido à restrição da liberdade rotacional, o átomo de enxofre encontra-se mais próximo do grupo carbonílico do que na 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X). Da mesma forma, a diferença entre 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-oxaciclopentanona (V) ou 3-oxaciclohexanona (VIII) também é justificada, já que os níveis de energia de n_O e $n_{O(CO)}$ acham-se mais próximos do que os de n_S e $n_{O(CO)}$.

É necessário, porém, chamar a atenção para o fato de que estas conclusões somente seriam válidas se tivéssemos a certeza de que as basicidades das tia- e oxaciclanonas medidas referiam-se ao grupo carbonila e não ao heteroátomo. No caso das tiaciclanonas, a possibilidade de competição do átomo de enxofre na complexação foi eliminada por uma série de experiências,[80b] através das quais se comparou a basicidade de uma tiaciclanona com as do tioéter e da cetona não substituída correspondentes. Destas experiências ficou patente que, embora as basicidades do tioéter e da cetona difiram bastante, o que concorda com os dados de potenciais de ionização, a ordem de basicidades é inversa a de potenciais de ionização. Isto significa que o enxofre, apesar de possuir potencial de ionização menor do que o do oxigênio carbonílico, ou seja, apesar de ser mais nucleófilo que este último, tem menor habilidade para a associação com doadores de prótons. É digno de nota que estes resultados concordam com a afirmação de Cook, de que qualquer comparação entre medidas de basicidade e de potenciais de ionização, só pode ser feita entre compostos pertencentes à mesma classe (v.pag. 19).

Não foi possível, por meio de experiências semelhantes, provar que no caso de oxaciclanonas as basicidades também se referem ao grupo carbonílico. No entanto, foi fornecida uma evidência de que, não somente nas cetonas com enxofre em posição 3, mas também nos análogos oxigenados, ocorre associação no oxigênio carbonílico, quando foi verificada a existência de uma correlação linear entre as basicidades de cetonas, não substituídas, alquiltio- e alcoxi-, e os respectivos potenciais de ionização dos elétrons $n_{O(CO)}$.[76]

Como já foi mencionado anteriormente, (v.pag. 27), estudos efetuados em nosso laboratório indicaram que a diminuição de basicidade do grupo carbonila ou ciano, devida à introdução de enxofre em posição 3, em compostos de cadeia aberta, era acompanhada por uma diminuição na frequência de estiramento do mesmo grupo. Entretanto, nossos resultados na série de 3-tiaciclanonas (IV), (VII) e (X) (v.tabela 1, pag. 41), não indicam a ocorrência de uma tal modificação. Este fato, aparentemente estranho, está de acordo com a já observada falta de correlação entre basicidades e frequências do grupo carbonílico em cetonas diferentes (v. pag. 24).

Uma provável causa da não diminuição da frequência da carbonila nestes compostos poderia residir na ocorrência de certas alterações no anel, tais como tensão ou modificações dos ângulos, provenientes da substituição de um grupo metilênico por enxofre, que conduziriam a um aumento de frequência (v.1.1.3.1., pag. 8), anulando assim, o efeito da interação. É necessário frisar que tais alterações, se bem que modifiquem a frequência da carbonila, não poderiam ser responsáveis pelas diminuições de basicidade observadas (v. pag. 10). Aliás, este fato é confirmado por nossos dados experimentais para a série de ciclanonas não substituídas (v.tabela 1, pag. 41). Assim, passando-se da ciclohexanona (VI) para a ciclopentanona (III), a um aumento de frequência de 28 cm^{-1} corresponde uma diminuição de basicidade de apenas 6 cm^{-1}. Em vista disto, a tão grande diminuição de basicidade observada em tiaciclanonas, em relação às ciclanonas não substituídas correspondentes (30 - 70 cm^{-1}), não pode ser proveniente das alterações no anel acima mencionadas. Estas

afetariam, principalmente, a frequência de estiramento da carbonila.

Um outro fator que poderia ser responsável pelo aumento na frequência de estiramento da carbonila, contrabalançando a diminuição de frequência por interação, seria o efeito indutivo do enxofre. Entretanto, em vista da ocorrência de uma interação forte em 3-tiaciclopentanona (IV), mas ausência ou presença de uma interação fraca em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X), este efeito indutivo, que não deve variar sensivelmente nas 3-tiaciclanonas estudadas, não pode ser o único responsável pela não modificação da frequência da carbonila em todas as tiacetonas estudadas. Parece-nos razoável sugerir que uma provável diminuição de frequência em 3-tiaciclopentanona (IV), proveniente da interação, poderia ser anulada pelo deslocamento da frequência em sentido contrário, decorrente das alterações causadas pela introdução de enxofre no anel da ciclopentanona.

No caso das oxaciclanonas (V) e (VIII), os aumentos de frequência observados, de 20 e 13 cm^{-1}, respectivamente (v.tabela 1, pag. 41), são, provavelmente, provenientes do efeito indutivo do oxigênio que, sendo mais forte do que o do enxofre, cancelaria apenas parcialmente o efeito da interação no espaço sugerida para estes compostos (v.pag. 54). Convém ressaltar que não encontramos na literatura nenhuma referência da influência do efeito indutivo,devido à substituição de um grupo metilênico no anel por oxigênio,sobre a frequência de estiramento da carbonila.

Parece-nos pouco provável que o efeito de campo, observado em α-halogeno- e α-alcoxi-cetonas (v.1.1.3.2., pag. 12)

contribua para este aumento de frequência. É digno de nota que a inspeção dos modelos moleculares das 3-oxaciclanonas(V) e (VIII) indica que a posição do oxigênio no anel, em relação ao grupo carbonílico, assemelha-se a do mesmo átomo numa α-alcoxi-ciclohexanona axial(v.pag. 14).

Apesar de termos consciência do caráter especulativo da discussão apresentada, parece-nos razoável admitir que existem fortes indicações da ocorrência de interação no espaço significativa em 3-tiaciclopentanona (IV), 3-oxaciclopentanona (V) e 3-oxaciclohexanona (VIII) e ausência da mesma em 3-tiaciclohexanona (VII) e 3-tiacicloheptanona (X). Não se pode, porém, excluir a possibilidade da existência de uma fraca interação no espaço, não detectável pelo método de medidas de basicidade relativa, nos dois últimos compostos.

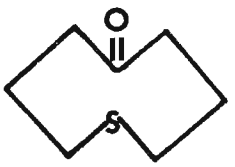
Prevê-se que futuros estudos de espectroscopia fotoeletrônica e cálculos de orbitais moleculares poderão trazer maiores esclarecimentos sobre as interações ocorrentes em tiaciclanonas e oxaciclanonas.

2.2. 5-Tiaciclooctanona e 3-ciclohexenona

2.2.1. Introdução - Interações transanulares

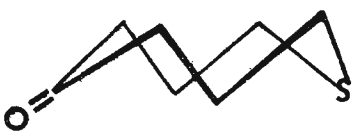
Em 1959 - 1960, Leonard e col.,[84,85] em continuação as suas investigações sobre interação transanular no estado fundamental e excitado, entre nitrogênio e a carbonila, estudaram a interação correspondente entre enxofre e carbonila. O composto por eles escolhido foi a 5-tiaciclooctanona (XIV), que possuía dois grupos funcionais, enxofre e carbonila, diametralmente opostos. Os autores, tendo constatado a existência de transferência de carga no estado excitado desta ceto-

na, prosseguiram com a investigação do estado fundamental. Eles verificaram que a cetona estudada apresentava no espectro infravermelho, além da banda normal da carbonila para uma cetona cíclica, uma inflexão em frequência menor. Este dado experimental, apoiado pela medida de momento dipolar, permitiu a Leonard e col. concluirem que a 5-tiaciclooctanona (XIV) existe na forma de uma mistura de conformações, com interação transanular (B) e sem interação transanular (A) (esquema 9). Os autores observaram que ao se passar de solventes não polares para os de polaridade moderada e, finalmente, para solventes próticos, a pequena inflexão, devida à conformação de interação, tornava-se maior e, finalmente, predominante. Com base nestes resultados, os autores concluíram que o deslocamento do equilíbrio conformacional é função da polaridade do meio.

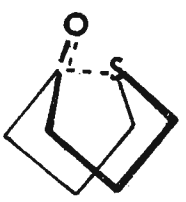


(XIV)

ESQUEMA 9



(A)



(B)

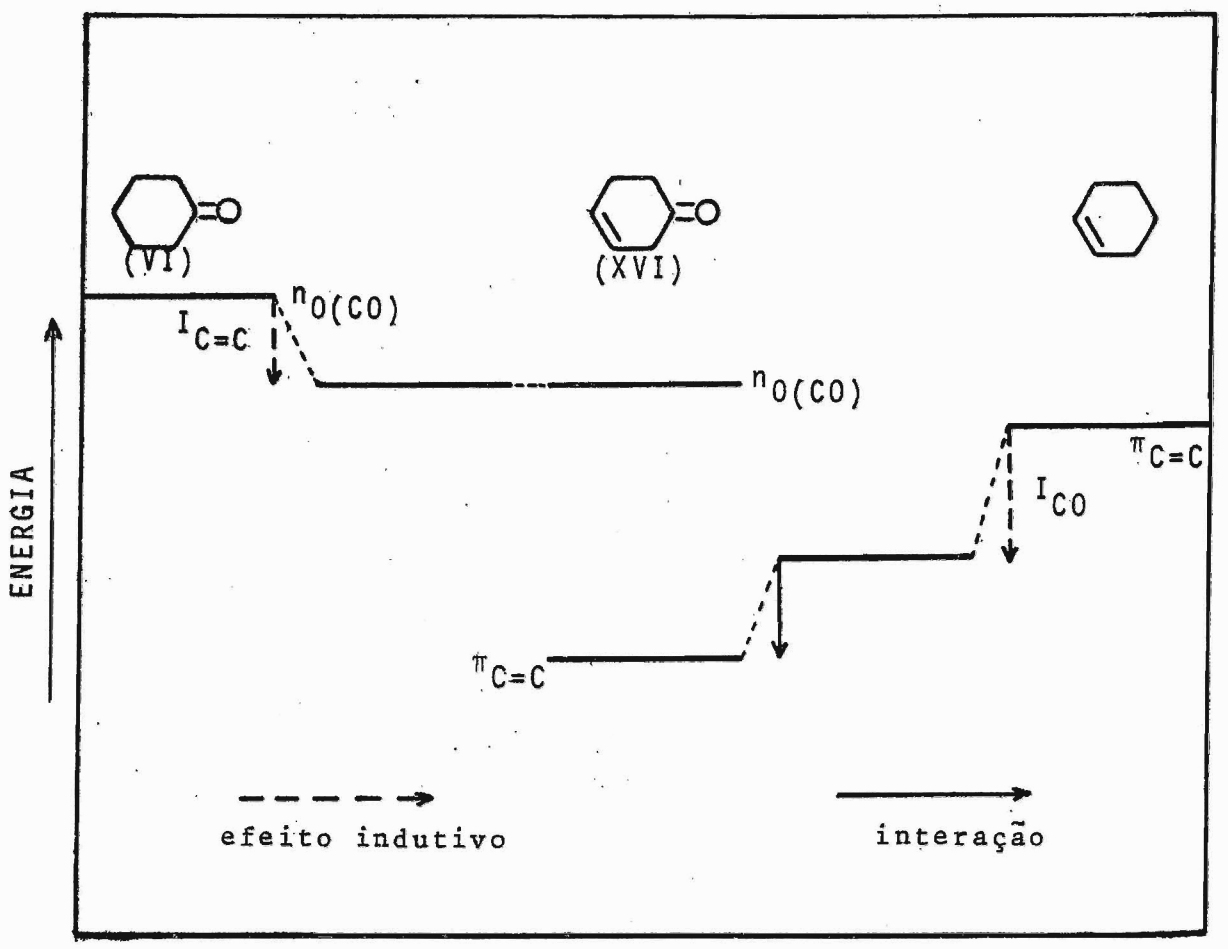
Embora Leonard[86] tenha verificado a existência de interação transanular no estado excitado em 4-ciclooctenona(XV), não encontrou evidências da presença de tal interação no estado fundamental.

(XV)

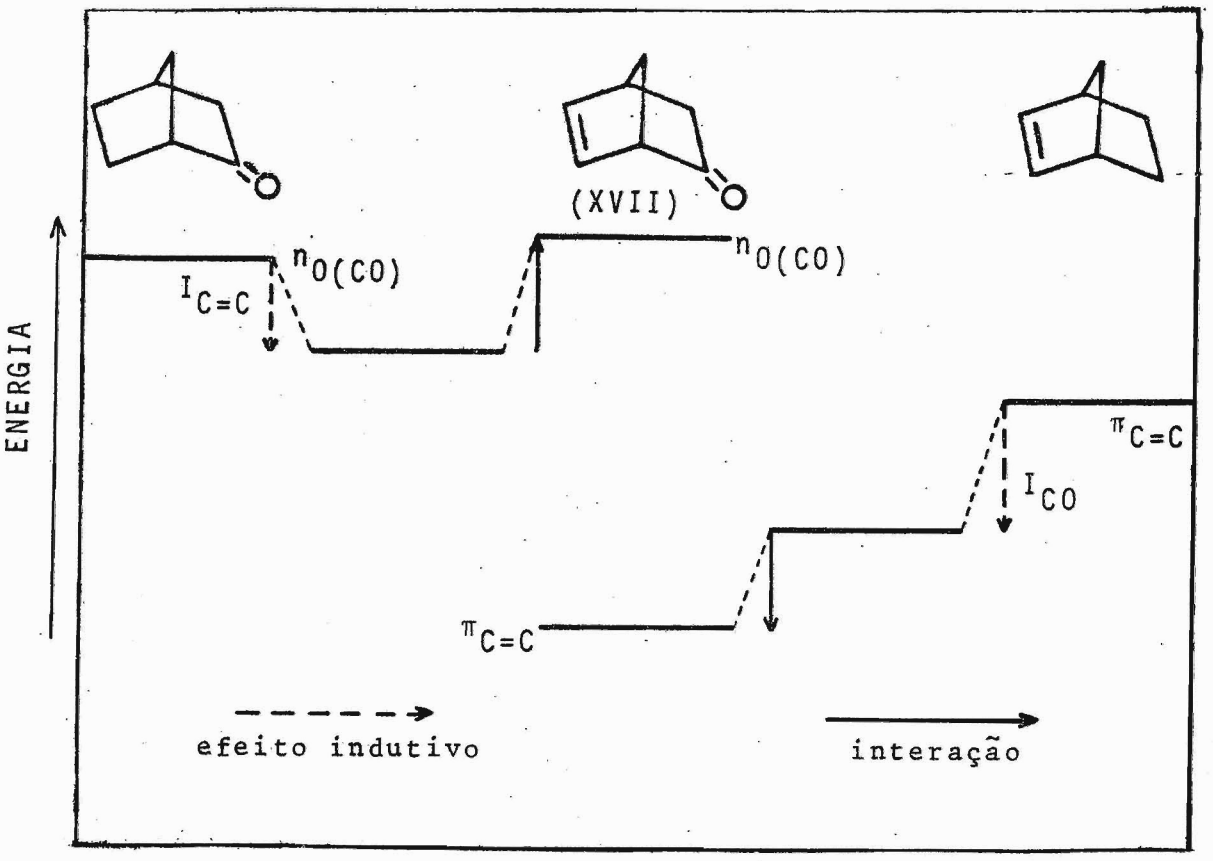
Mais recentemente, Klessinger e col.[87] estudaram a transferência de carga em 3-ciclohexenona (XVI), à luz de interações de orbitais, através de medidas de potenciais de ionização. Os autores provaram a existência da transferência de carga no estado excitado deste composto. Klessinger e col. consideraram como prova da ocorrência de interação entre $\pi_{C=C}$ e $\pi^*_{C=O}$ e não entre $\pi_{C=C}$ e $n_{O(CO)}$, a verificação de que não havia alteração no nível de energia de $n_{O(CO)}$ no sentido contrário ao do efeito indutivo da dupla olefínica, mas apenas uma estabilização do nível de $\pi_{C=C}$, reforçando o efeito indutivo da carbonila (esquema 10).

Os mesmos pesquisadores verificaram no entanto, que em 5-norbornen-2-ona (XVII), em que a ponte metilênica fixando a conformação barco aproxima as duplas olefínica e carbonílica, havia não somente estabilização do nível de energia de $\pi_{C=C}$, como também desestabilização do nível de energia de $n_{O(CO)}$. Este fato indicava a ocorrência de transferência de carga da dupla olefínica para a carbonila (esquema 11).

ESQUEMA 10



ESQUEMA 11



2.2.2. Apresentação e discussão dos resultados de basicidades relativas e de frequência de estiramento da carbonila em 5-tiaciclooctanona e 3-ciclohexenona

Inicialmente, nossas investigações tinham por finalidade comprovar, pelo emprego do método de associação por ponte de hidrogênio, a existência de interação com transferência de carga no estado fundamental (interação transanular) em 5-tiaciclooctanona (XIV) (v.pag. 59). Caso nosso método se mostrasse satisfatório, a possibilidade da existência da mesma interação em 3-ciclohexenona (XVI), na qual somente a transferência de carga no estado excitado foi identificada (v.pag. 60), deveria ser investigada.

É digno de nota que a transferência de carga do átomo de enxofre para a carbonila deveria causar, ao contrário do que foi observado em 3- e 4-tia- e 3-oxaciclanonas, um aumento de basicidade do grupo carbonílico.

As medidas comparativas de basicidade de cicloctanona (XVIII) e 5-tiaciclooctanona (XIV) foram por nós efetuadas, pelo emprego de p-clorofenol como doador de prótons(exps. nº 11 e 12, pags. 90 e 91)e seguindo método idêntico ao utilizado nas medidas anteriores (v.pag. 32). A figura 7 apresenta a correlação entre os valores de $\Delta\nu_{OH}$ e os de n_{OH}/n_{CO}. A extrapolação das retas para $n_{OH}/n_{CO} = 0$ forneceu os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$, que se encontram na tabela 2.

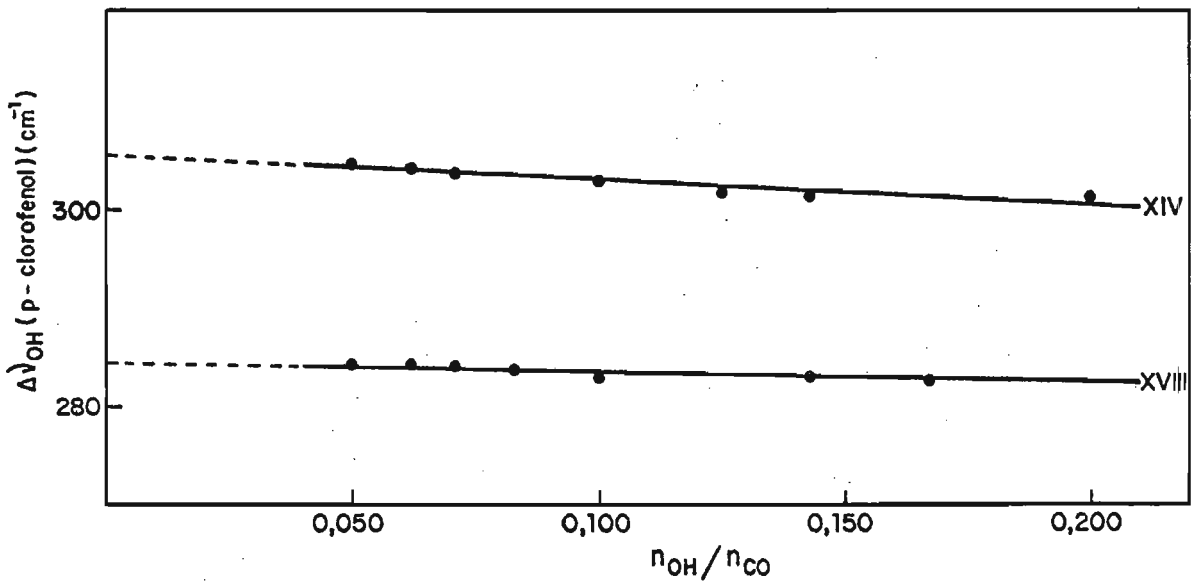
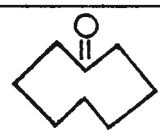
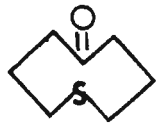


Figura 7 - Deslocamentos da frequência de estiramento da hidroxila vs. relações molares; sistemas p-clorofenol-ciclooctanona (XVIII) ou 5-tiaciclooctanona (XIV), em CCl_4.

TABELA 2

Valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ para p-clorofenol associado à ciclooctanona e 5-tiaciclooctanona em CCl_4

Nº	Cetona	$\Delta\nu^{o}_{OH}(cm^{-1})$ p-Clorofenol
XVIII		285
XIV		306

Examinando-se os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$, verifica-se que há um aumento de basicidade de 21 cm^{-1} em 5-tiaciclooctanona (XIV) em relação à cetona não substituída correspondente (XVIII). Entretanto, uma informação mais valiosa é obtida quando se analisa a figura 7. Observa-se que a inclinação da reta correspondente à tiaciclanona (XIV) é maior do que a da ciclanona não substituída (XVIII), comportamento este não encontrado nas demais tiaciclanonas por nós estudadas (v.figuras 2 e 3, pags. 35 e 36).

O aumento mais rápido de $\Delta\nu_{OH}$ com o aumento da concentração de 5-tiaciclooctanona (XIV) e, portanto, da polaridade do meio, está de acordo com a existência de uma estrutura mais polar, com transferência de carga, em equilíbrio com uma outra menos polar, sem tal interação, proposta por Leonard (v.pag. 59) e com a sua sugestão de que o deslocamento de um tal equilíbrio seja função da polaridade do solvente.

Em vista dos resultados obtidos, efetuamos estudo de basicidade semelhante com 3-ciclohexenona (XVI) e ciclohexanona (VI), empregando-se como doadores de prótons fenol e p-clorofenol. Como se pode ver nas figuras 8 e 9 e na tabela 3, o comportamento deste composto (XVI) é semelhante ao da 5-tiaciclooctanona (XIV) (v. figura 7 e tabela 2, pag. 63).

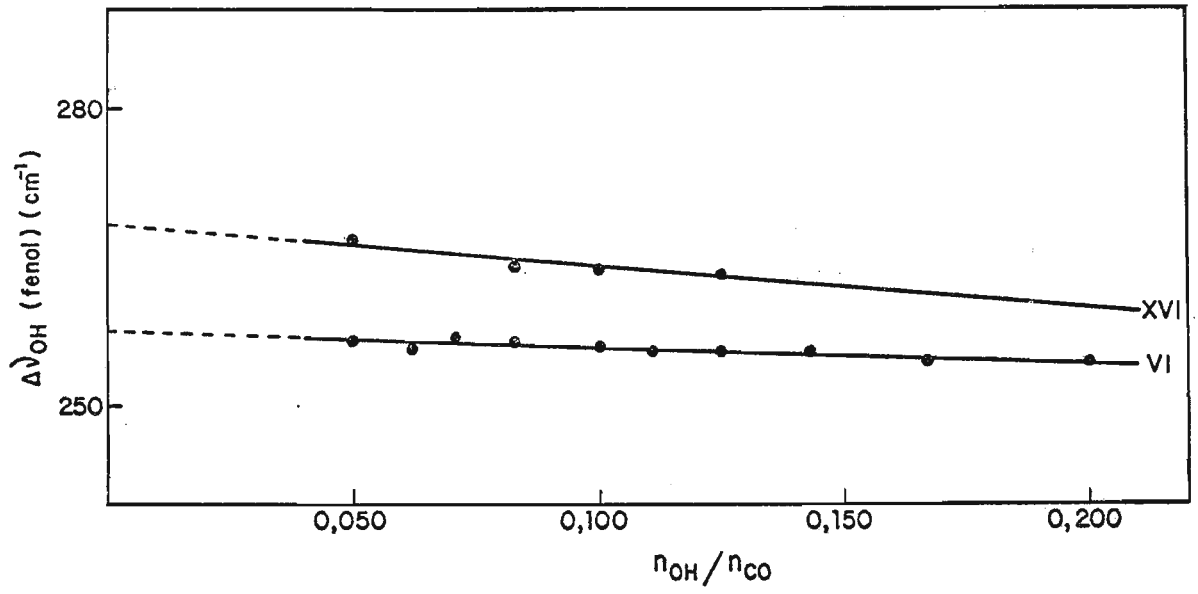


Figura 8 - Deslocamentos da frequência de estiramento da hidroxila vs. relações molares; sistemas fenol - ciclohexanona (VI) ou 3-ciclohexenona (XVI), em CCl_4.

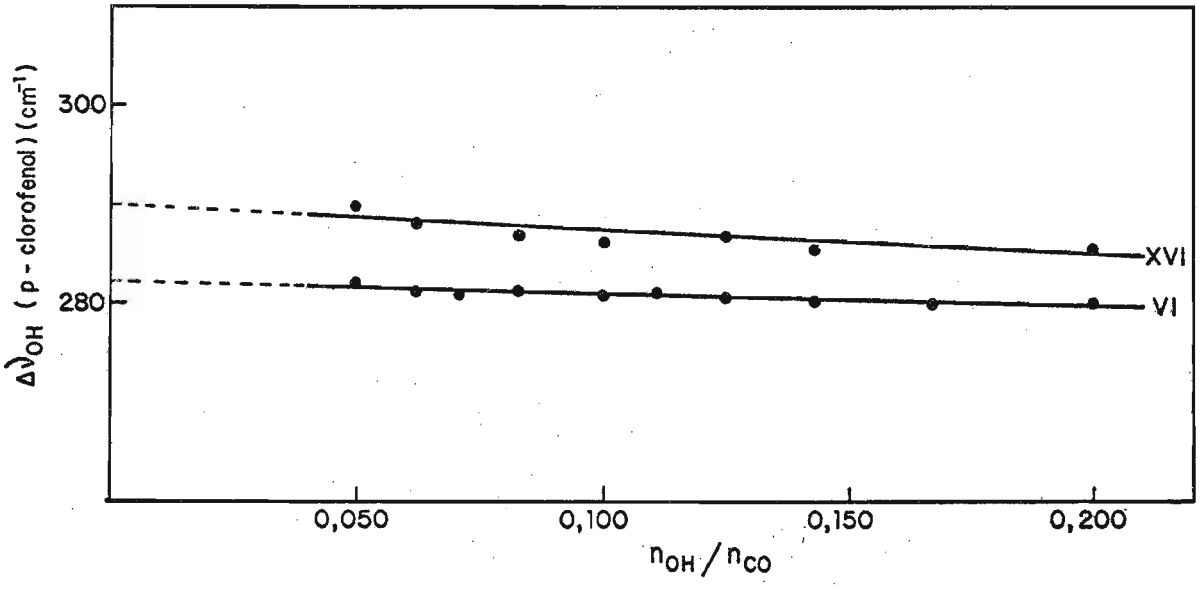
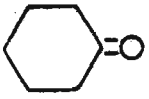
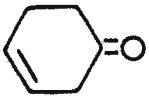


Figura 9 - Deslocamentos da frequência de estiramento da hidroxila vs. relações molares; sistemas p-clorofenol - ciclohexanona (VI) ou 3-ciclohexenona (XVI), em CCl_4.

TABELA 3

Valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ para fenol e p-clorofenol associados à ciclohexanona e 3-ciclohexenona, em CCl_4

Nº	Cetona	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$ Fenol	p-Clorofenol
VI		257	282
XVI		268	290

Este fato sugere que também na 3-ciclohexenona (XVI) existe em solução, um equilíbrio entre dois isômeros conformacionais, um em que ocorre transferência de carga da dupla olefínica para o grupo carbonílico, e outro em que esta não ocorre. Parece-nos razoável admitir, em analogia com o que foi proposto para a 5-tiaciclooctanona (XIV)(v.pag. 64), que estas conformações seriam: uma semelhante a da 5-norbornen-2-ona (XVII) (v.pag. 60), com os orbitais π olefínicos e carbonílicos mais próximos (B), e outra do tipo cadeira (A) com os mesmos orbitais mais afastados (esquema 12).

ESQUEMA 12

(A) (B)

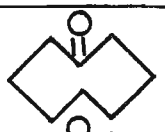
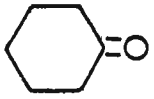
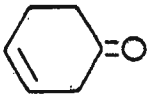
Convêm ressaltar que os nossos resultados de medidas de basicidade para a 5-tiaciclooctanona (XIV) e 3-ciclohexenona (XVI) confirmam os obtidos paralelamente, por Trufem[80c] para os mesmos compostos, pelo emprego do método de ressonância magnética nuclear.

As medidas de frequência de estiramento da carbonila, efetuadas em tetracloreto de carbono, pelo procedimento usual (v.pag. 40)(exps. nº 31 - 33 e 24, pags. 116 - 118 e 110) com os dois compostos estudados (XIV) e (XVI) e em comparação com as cetonas não substituídas correspondentes (XVIII) e (VI), encontram-se na tabela 4. Os dados obtidos para a 5-tiaciclo octanona (XIV) concordam com os indicados na literatura (v. pag. 59). No caso da 3-ciclohexenona (XVI), nota-se a presença de uma banda em frequência maior do que aquela em ciclohexanona (VI), acompanhada por uma inflexão, cuja posição exata não era possível localizar. Parecia-nos justificável interpretar o aumento da frequência de estiramento da carbonila de 8 cm^{-1}, como proveniente do efeito indutivo da dupla olefínica, presente no anel, mas, a atribuição da inflexão não nos era possível.

Entretanto, os estudos efetuados, paralelamente, por Wladislaw e col.,[88] indicaram que esta inflexão, em solventes mais polares, sofre um deslocamento para frequências menores e é intensificada, tornando-se mais fácil a sua localização. Em analogia com a 5-tiaciclooctanona (XIV), para a qual foi observado o mesmo comportamento (v.pag. 59), a presença da inflexão em 3-ciclohexenona podia ser atribuída à existência da conformação com transferência de carga.

TABELA 4

Valores de ν_{CO} para 5-tiaciclooctanona, 3-ciclohexenona e ciclanonas não substituídas correspondentes, em CCl_4

Nº	Cetona	$\nu_{CO}(cm^{-1})$
XVIII		1704
XIV		1705 1689(inflexão)
VI		1718
XVI		1726 1720(inflexão)

É digno de nota que Wladislaw e col., através de estudo do espectro no ultravioleta da 3-ciclohexenona(XVI), forneceram também evidências da transferência de carga neste composto no estado excitado, cuja existência fora cogitada anteriormente (v.pag. 66). Os autores verificaram que, além da banda $n \longrightarrow \pi^*$ normal, existe uma banda de absorção em comprimento de onda menor, que com o aumento da polaridade do solvente desloca-se para o visível.

Podemos portanto concluir que tanto os estudos de basicidades relativas do grupo carbonílico, pelos métodos de espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, como os da influência da polaridade do solvente sobre a frequência de estiramento do mesmo grupo e a absorção no ultravioleta, evidenciam a existência de transferência de carga em 3-ciclohexenona no estado fundamental e no estado excitado.

2.3. Apresentação de sínteses

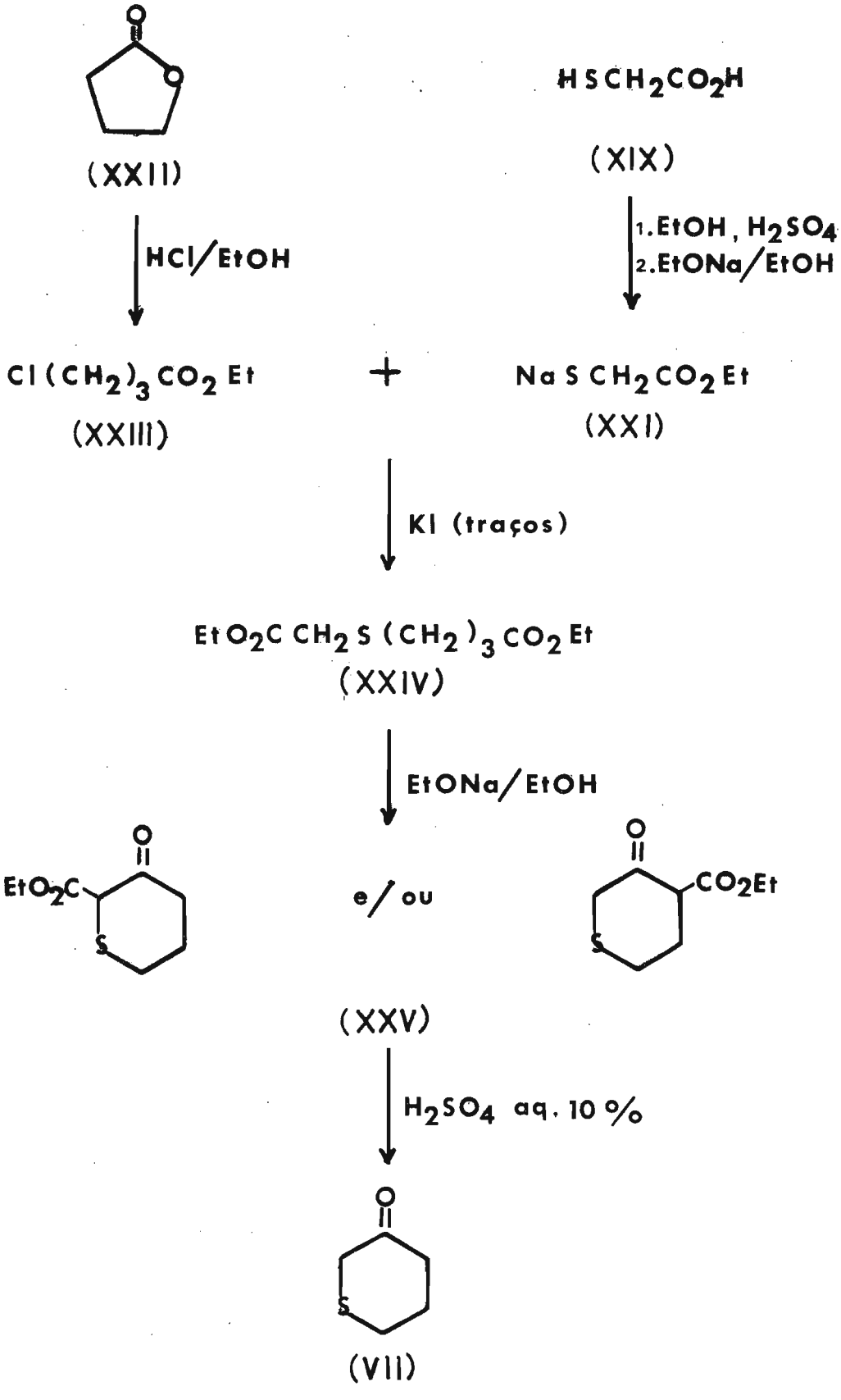
Para as nossas medidas foi necessário sintetizar as seguintes cetonas: 3-tiaciclopentanona (IV), 3-tiaciclohexanona (VII), 3-oxaciclohexanona (VIII), 4-tiaciclohexanona (XI) e 4-tiacicloheptanona (XII). Os demais compostos a serem estudados encontravam-se disponíveis em nosso laboratório.

As sínteses das cetonas (IV) (VII) e (XI) consistiram na obtenção intermediária de β-cetoésteres cíclicos (XXIX), (XXV) e (XXVIII), que eram submetidos, posteriormente, à hidrólise ácida e descarboxilação.[89-91]

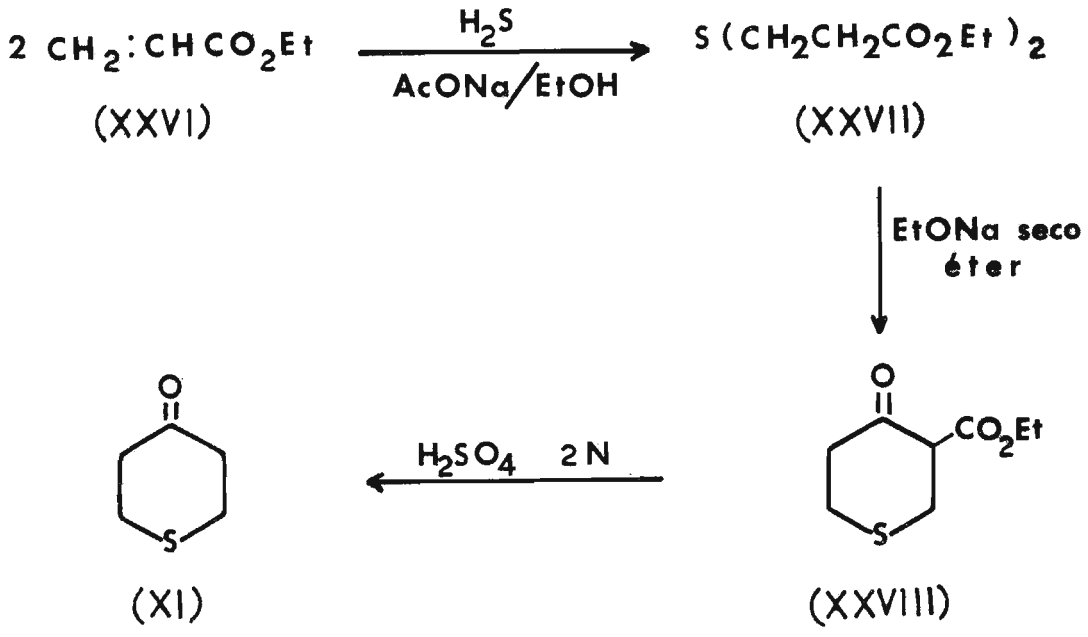
No caso da 3-tiaciclohexanona (VII) (v.3.5.4.1., pag. 121) e da 4-tiaciclohexanona (XI) (v.3.5.4.2., pag. 123), os β-cetoésteres correspondentes, (XXV) e (XXVIII), foram obtidos[90,92] pela condensação de Dieckmann de dicarbetoxi-sulfetos (XXIV) e (XXVII) (esquemas 13 e 14). Além destas reações, encontram-se também, nos mesmos esquemas, as etapas que conduziram à formação destes dicarbetoxi-sulfetos intermediários (XXIV) e (XXVII). Assim, o sulfeto de carbetoximetil-γ-carbetoxipropila (XXIV), na síntese de 3-tiaciclohexanona (VII) (esquema 13), foi obtido[90] por uma reação de substituição nucleofílica, a partir do γ-clorobutirato de etila (XXIII) e do sal sódico do tioglicolato de etila (XXI), sendo o primeiro preparado[93] partindo-se da γ-butirolactona (XXII) e o segundo[94] do ácido tioglicólico (XIX).

O dicarbetoxi-sulfeto (XXVII), intermediário na síntese de 4-tiaciclohexanona (XI) (esquema 14), foi preparado[95] pela adição de sulfeto de hidrogênio ao acrilato de etila (XXVI).

ESQUEMA 13

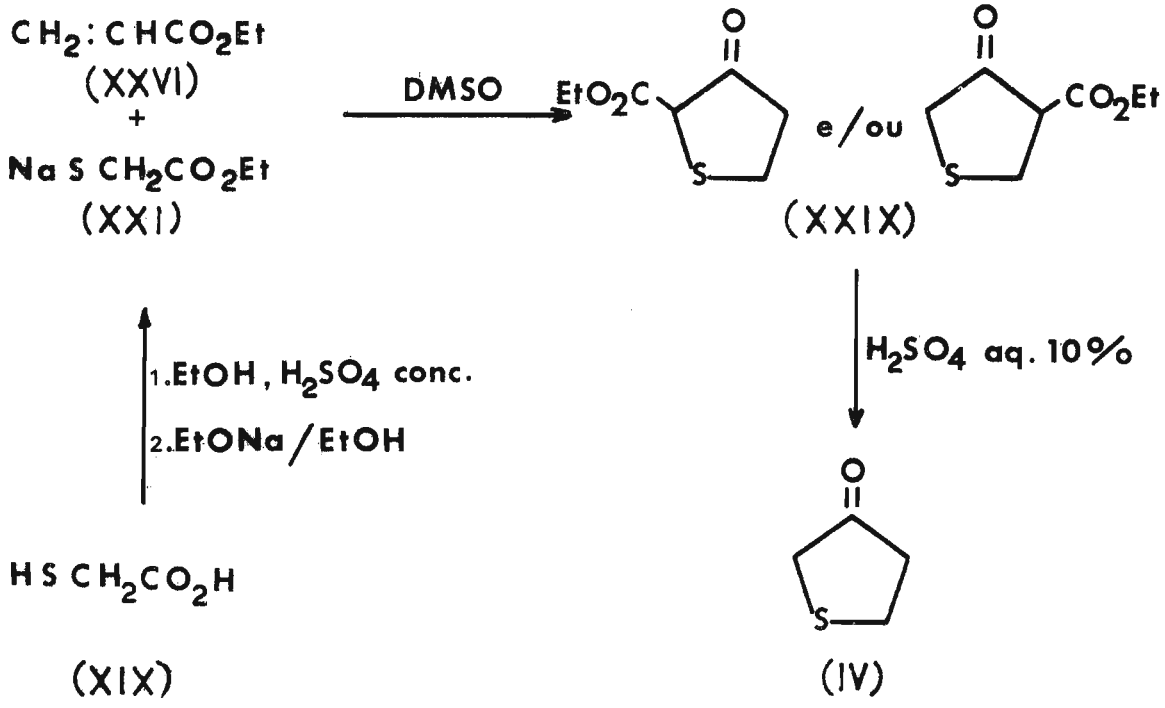

(XXII)
HCl/EtOH
Cl(CH2)3CO2Et
(XXIII)
HSCH2CO2H
(XIX)
1.EtOH, H2SO4
2.EtONa/EtOH
NaSCH2CO2Et
(XXI)
KI (traços)
EtO2C CH2 S (CH2)3 CO2Et
(XXIV)
EtONa/EtOH
EtO2C
e/ou
CO2Et
(XXV)
H2SO4 aq. 10 %
(VII)

ESQUEMA 14



Na síntese da 3-tiaciclopentanona (IV) (v.3.5.4.3., pag. 125), o β-cetoéster (XXIX) foi obtido[96] por um procedimento diferente daquele utilizado nas sínteses de 3- e 4-tiaciclohexanona (VII) e (XI). Este β-cetoéster foi preparado pela reação de adição de tioglicolato de etila sódico(XXI)[94,96] ao acrilato de etila (XXVI), em dimetilsulfóxido, sem se isolar o dicarbetoxi-sulfeto intermediário (esquema 15).

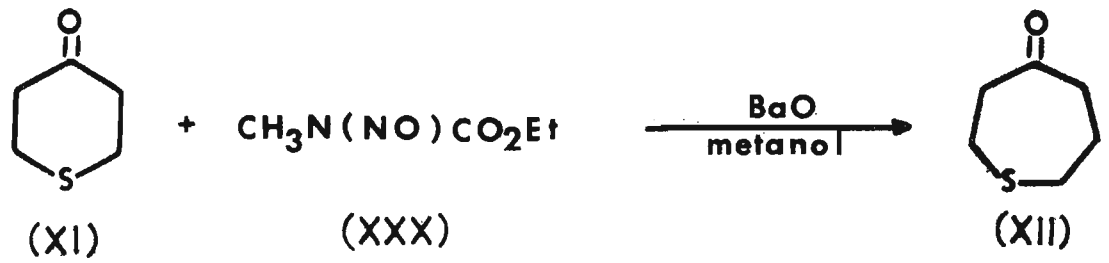
ESQUEMA 15



É necessário ressaltar que as misturas de dois isômeros, que provavelmente constituíram os produtos de condensação (XXV) e (XXIX), nas sínteses de 3-tiaciclohexanona(VII) e 3-tiaciclopentanona (IV), foram transformadas, sem separação prévia em seus componentes, em compostos únicos - tiaciclanonas correspondentes (VII) e (IV).

A 4-tiacicloheptanona (XXII)(v.3.5.4.4.,pag.127)foi sintetizada em apenas uma etapa, pela reação de homologação da cadeia de 4-tiaciclohexanona (XI). Seguindo-se o procedimento de Overberger e Katchman,[97] fez-se reagir o composto (XI), obtido anteriormente, com diazometano gerado "in situ" pela decomposição da N-nitrosometiluretana (XXX) em meio básico (esquema 16).

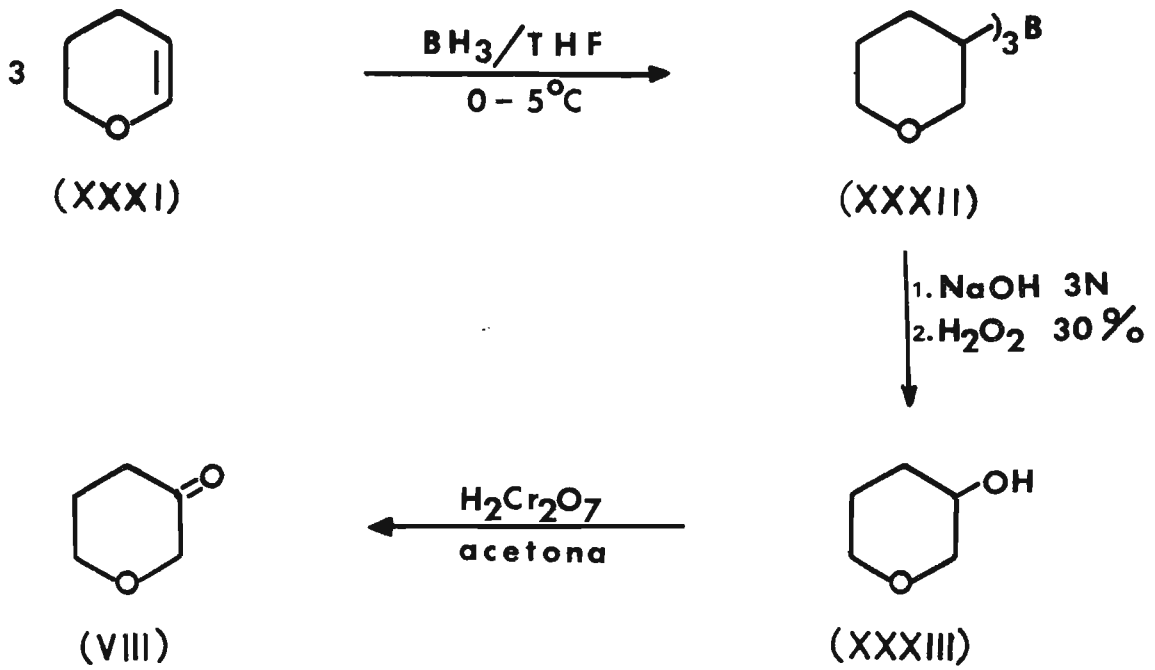
ESQUEMA 16



(XI) (XXX) (XII)

Finalmente, a 3-oxaciclohexanona (VIII) (v.3.5.4.5., pag. 128) foi sintetizada, a partir do dihidropirano(XXXI) por uma sequência de três passos[98-99] (esquema 17). Estes envolveram a reação com diborano,[100] oxidação do tri-3-oxaciclohexilborano (XXXII) formado ao álcool (XXXIII), empregando-se álcali e peróxido de hidrogênio, e oxidação do álcool com reagente de Jones.[101]

ESQUEMA 17



(XXXI) (XXXII) (XXXIII) (VIII)

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentos

Os espectros no infravermelho foram registrados num espectrofotômetro "Perkin Elmer" modelo 457-A, munido de grade de difração.

Para a obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear, foi utilizado um espectrômetro "Varian", modelo T-60, com fonte de radiofrequência de 60 MHz.

Os espectros no infravermelho próximo foram registrados num espectrômetro "Carl Zeiss" modelo DMR-21 de feixe luminoso duplo, equipado com um banho e circulador de água termostatizado da "Forma Scientific", modelo Forma Temp.Jr. .

Com a finalidade de testar a pureza dos compostos, empregou-se um cromatógrafo "Varian", equipado com um detector de ionização de chama, série "1800" e um integrador digital eletrônico, modelo 480. As colunas utilizadas foram: FFAP, Carbowax 20M e SE-30. O gás de arraste era o nitrogênio.

As determinações de massas foram efetuadas numa balança "Mettler H-34".

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

O tratamento estatístico dos dados experimentais foi realizado nas calculadoras "Hewlett Packard", modelos 45 e 9820A.

3.2. Medidas comparativas de basicidade por espectroscopia no infravermelho

3.2.1. Notações

ν^{o}_{OH} - Frequência fundamental de estiramento (em cm^{-1}) da ligação O-H do doador de próton, em tetracloreto de carbono, à diluição infinita.

ν_{OH} - Frequência fundamental de estiramento (em cm^{-1}) da ligação O-H do doador de próton associado à carbonila, em tetracloreto de carbono.

$\Delta\nu_{OH}$ - Deslocamento da frequência fundamental de estiramento (em cm^{-1}) da ligação O-H do doador de próton, devido à associação com a carbonila, em tetracloreto de carbono.

$\Delta\nu^{o}_{OH}$ - Deslocamento da frequência fundamental de estiramento (em cm^{-1}) da ligação O-H do doador de próton, devido à associação com a carbonila, à diluição infinita do doador, em tetracloreto de carbono.

n_{OH}/n_{CO} - Relação molar doador fenólico/aceptor cetônico.

3.2.2. Preparação de amostras

As amostras a serem medidas para o estudo dos sistemas ternários: doador fenólico - aceptor cetônico - tetracloreto de carbono, eram preparadas por diluições convenientes das soluções-mãe do doador de próton (0,020 mol l^{-1}) e da cetona (0,40 mol l^{-1} e 0,20 mol l^{-1}), em tetracloreto de carbono. Mantinha-se a concentração do doador constante em 0,010 mol l^{-1},

variando-se a relação molar doador fenólico / aceptor cetônico (n_{OH}/n_{CO}) de 0,050 a 0,200 (tabela 5).

Para a compensação da banda do primeiro harmônico da vibração fundamental de estiramento da carbonila, no feixe de referência, preparavam-se soluções de cetona em tetracloreto de carbono, nas mesmas concentrações das amostras medidas, por diluições sucessivas de uma solução-mãe 0,20 mol l^{-1} (tabela 6).

TABELA 5

Diluições necessárias para a preparação das amostras dos sistemas ternários e concentrações dos seus componentes

n_{OH}/n_{CO}	[OH] (mol l^{-1})	[CO] (mol l^{-1})	Volume do doador (ml)	Volume do aceptor (ml)	Volume de CCl_4 (ml)	Volume total (ml)
0,050	0,010	0,20	2,5	2,5[a]	-	5,0
0,062	0,010	0,16	4,0	3,2[a]	0,8	8,0
0,071	0,010	0,14	4,0	2,8[a]	1,2	8,0
0,083	0,010	0,12	4,0	2,4[a]	1,6	8,0
0,100	0,010	0,10	4,5	4,5[b]	-	9,0
0,111	0,010	0,09	5,0	4,5[b]	0,5	10,0
0,125	0,010	0,08	5,0	4,0[b]	1,0	10,0
0,143	0,010	0,07	5,0	3,5[b]	1,5	10,0
0,167	0,010	0,06	5,0	3,0[b]	2,0	10,0
0,200	0,010	0,05	5,0	2,5[b]	2,5	10,0

[a]Solução-mãe 0,40 mol l^{-1}. [b]Solução-mãe 0,20 mol l^{-1}.

TABELA 6

Diluições necessárias para a preparação das amostras de referência

[CO] (mol l^{-1})	Volume do aceptor (ml)	Volume de CCl_4 (ml)	Volume total (ml)
0,20	5,0	-	5,0
0,16	6,4	1,6	8,0
0,14	5,6	2,4	8,0
0,12	4,8	3,2	8,0
0,10	4,5	4,5	9,0
0,09	4,5	5,5	10,0
0,08	4,0	6,0	10,0
0,07	3,5	6,5	10,0
0,06	3,0	7,0	10,0
0,05	2,5	7,5	10,0

3.2.3. Procedimento geral

Os espectros foram registrados na faixa de 3.650 - 3.100 cm^{-1}, com velocidade de varredura lenta e fenda normal (N), à temperatura média de 23°C. Utilizaram-se duas celas de brometo de potássio de espessura variável, variando-se, convenientemente, o caminho ótico de 3,0 a 6,0 mm.

Para cada sistema, foram medidas 8-10 amostras com

as respectivas referências (v.3.2.2.), sendo que a absorção correspondente a cada amostra era registrada cinco vezes. As posições das bandas de absorção de O-H do doador associado (ν_{OH}) eram determinadas medindo-se a distância entre os seus máximos e o da banda de poliestireno de referência (2850,7 cm^{-1}), em milímetros (Δl) (figura 10), com a utilização de um paquímetro e transformando-se o valor obtido para a escala de número de onda. Estes cinco valores de ν_{OH}, obtidos para cada amostra, forneceram os valores de $\Delta\nu_{OH}$ correspondentes, quando foram subtraídos do valor da frequência fundamental de estiramento da ligação O-H livre à diluição infinita, em tetracloreto de carbono[102] (ν^{o}_{OH} fenol = 3616,0 cm^{-1}; ν^{o}_{OH} p-clorofenol = 3614,5 cm^{-1}), de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta\nu_{OH} = \nu^{o}_{OH} - \nu_{OH}$$

Calculou-se o desvio-padrão da média (S') para os valores de $\Delta\nu_{OH}$, obtidos para cada amostra, aplicando-se o teste "t" de Student para a rejeição dos dados discrepantes. Assim, desprezaram-se os valores que ficavam fora da faixa de $\Delta\nu_{OH} + t \cdot S'/\sqrt{n}$ — $\Delta\nu_{OH} - t \cdot S'/\sqrt{n}$, para um grau de confiança de 99%. A média dos dados não rejeitados correspondia ao valor de $\Delta\nu_{OH}$ num determinado valor de n_{OH}/n_{CO}. Os valores de $\Delta\nu_{OH}$, para cada sistema, em função dos valores de n_{OH}/n_{CO}, resultavam numa reta, cuja extrapolação a $n_{OH}/n_{CO} = 0$ (diluição infinita do doador fenólico) fornecia o valor de $\Delta\nu^{o}_{OH}$. A reta que melhor se ajustava ao respectivo conjunto de pontos era calculada utilizando-se um programa de regressão linear, que dava os valores do coeficiente linear da reta ($\Delta\nu^{o}_{OH}$) e do desvio padrão correspondente a este parâmetro (S).

A precisão das medidas de basicidade está relacionada com o erro do aparelho, especificado em $\pm$ 4 cm^{-1}, na região espectral de 4.000 a 2.000 cm^{-1}.

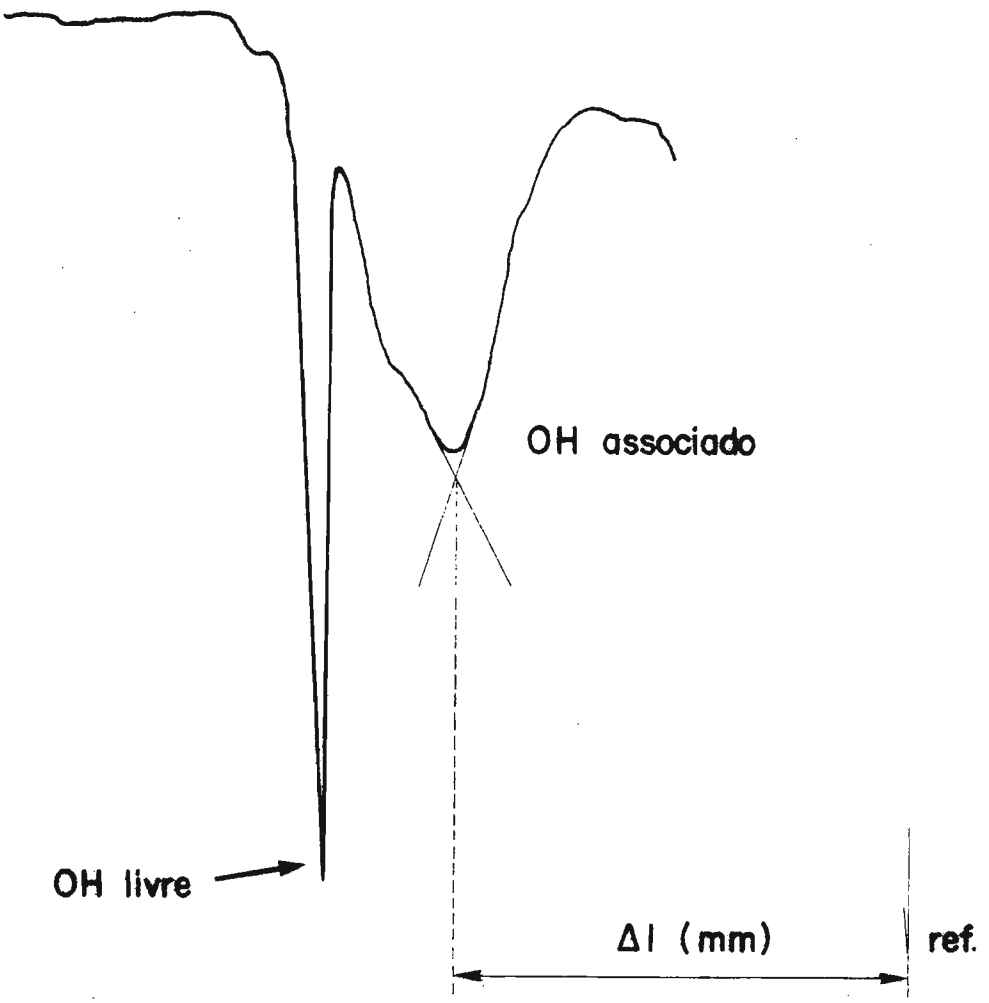


Figura 10 - Distância (Δl) entre o máximo da banda de absorção de O-H do doador associado ao aceptor e o da banda de poliestireno de referência.

3.2.4. Deslocamentos de frequências de estiramento da hidroxila associada ($\Delta\nu^{o}_{OH}$) nos sistemas doador fenólico - cetona - tetracloreto de carbono

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ (cm^{-1}), obtidos pelo método descrito em 3.2.3., são apresentados nas experiências de nº 1 a 13. As tabelas de nº 7 a 19 fornecem os valores de $\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$.

Experiência nº 1

Sistemas fenol ou p-clorofenol - ciclopentanona (III) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 7

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	253,2	275,3
0,062	253,5	274,9
0,071	253,8	274,8
0,083	253,4	274,6
0,100	253,5	274,7
0,111	253,3	275,1
0,125	252,8	274,2
0,143	252,3	273,9
0,167	-	273,8
0,200	252,4	273,5

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $254,1 \pm 0,3$ e $275,7 \pm 0,2$, respectivamente.

Experiência nº 2

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-tiaciclopentanona (IV) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 8

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	193,3	-
0,062	193,1	205,2
0,071	193,1	205,3
0,083	192,7	205,3
0,100	192,4	205,4
0,111	192,2	205,0
0,125	192,3	204,4
0,143	192,1	204,4
0,167	191,1	204,3
0,200	191,4	204,3

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $194,0 \pm 0,2$ e $205,9 \pm 0,2$, respectivamente.

Experiência nº 3

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-oxaciclopentanona (V) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 9

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	197,4	214,6
0,062	197,2	213,1
0,071	197,5	214,6
0,083	196,8	214,5
0,100	198,2	214,1
0,111	197,2	214,7
0,125	197,3	213,5
0,143	196,9	214,7
0,167	198,2	213,0
0,200	197,5	212,5

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $197,1 \pm 0,4$ e $215,0 \pm 0,6$, respectivamente.

Experiência nº 4

Sistemas fenol ou p-clorofenol - ciclohexanona (VI) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 10

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	256,4	282,3
0,062	255,8	281,2
0,071	256,9	281,0
0,083	256,5	281,4
0,100	255,9	281,1
0,111	255,6	281,2
0,125	255,6	280,8
0,143	255,5	280,2
0,167	254,5	280,0
0,200	254,4	280,1

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $257,4 \pm 0,3$ e $282,3 \pm 0,3$, respectivamente.

Experiência nº 5

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-tiaciclohexanona (VII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 11

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	228,6	243,7
0,062	228,1	243,8
0,071	227,6	243,6
0,083	228,1	242,6
0,100	227,6	242,3
0,111	227,9	242,2
0,125	227,4	242,7
0,143	227,3	242,1
0,167	226,1	241,6
0,200	-	240,8

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \mp S$ de fenol e p-clorofenol são $229,2 \pm 0,3$ e $244,6 \pm 0,3$, respectivamente.

Experiência nº 6

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-oxaciclohexanona (VIII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 12

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	207,2	224,3
0,062	206,4	223,8
0,071	206,6	223,7
0,083	206,3	222,1
0,100	-	221,8
0,111	-	-
0,125	204,5	222,3
0,143	204,7	221,9
0,167	-	221,8
0,200	-	220,6

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $208,5 \pm 0,4$ e $224,8 \pm 0,5$, respectivamente.

Experiência nº 7

Sistemas fenol ou p-clorofenol - cicloheptanona (IX) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 13

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	262,4	286,8
0,062	264,0	287,7
0,071	263,6	286,5
0,083	262,9	286,1
0,100	262,1	285,5
0,111	262,0	285,9
0,125	262,0	285,6
0,143	261,4	285,1
0,167	260,8	285,0
0,200	261,0	284,5

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $264,3 \pm 0,5$ e $287,8 \pm 0,3$, respectivamente.

Experiência nº 8

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-tiacicloheptanona (X) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 14

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	-	254,0
0,062	238,3	254,0
0,071	237,7	253,7
0,083	237,1	253,8
0,100	237,3	253,3
0,111	-	-
0,125	236,3	252,7
0,143	236,4	252,9
0,167	236,3	252,7
0,200	236,0	-

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $238,7 \pm 0,4$ e $254,7 \pm 0,2$, respectivamente.

Experiência nº 9

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 4-tiaciclohexanona (XI) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 15

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	231,6	247,3
0,062	233,2	247,7
0,071	231,5	247,1
0,083	231,8	246,6
0,100	231,4	246,8
0,111	231,5	246,8
0,125	231,5	246,8
0,143	230,8	246,6
0,167	230,2	246,2
0,200	230,0	245,9

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $233,1 \pm 0,4$ e $247,8 \pm 0,2$, respectivamente.

Experiência nº 10

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 4-tiacicloheptanona (XII) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 16

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	247,2	262,6
0,062	246,9	262,2
0,071	246,8	261,9
0,083	246,6	261,4
0,100	246,6	262,2
0,111	245,7	261,4
0,125	245,3	261,7
0,143	245,8	261,4
0,167	245,3	260,7
0,200	244,5	261,0

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $248,0 \pm 0,2$ e $262,8 \pm 0,3$, respectivamente.

Experiência nº 11

Sistema p-clorofenol - ciclooctanona (XVIII)- tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 17

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1}$ p-Clorofenol
0,050	284,5
0,062	284,6
0,071	284,2
0,083	284,0
0,100	283,1
0,111	-
0,125	-
0,143	283,3
0,167	282,7
0,200	-

O valor de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de p-clorofenol é 285,3 $\pm$ 0,3.

Experiência nº 12

Sistema p-clorofenol - 5-tiaciclooctanona (XIV) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 18

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$ p-Clorofenol
0,050	304,8
0,062	304,2
0,071	303,7
0,083	-
0,100	303,1
0,111	-
0,125	301,7
0,143	301,6
0,167	-
0,200	301,3

O valor de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de p-clorofenol é $305,5 \pm 0,5$.

Experiência nº 13

Sistemas fenol ou p-clorofenol - 3-ciclohexenona (XVI) - tetracloreto de carbono, em diferentes relações molares (n_{OH}/n_{CO}).

TABELA 19

n_{OH}/n_{CO}	$\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$	
	Fenol	p-Clorofenol
0,050	266,7	289,7
0,062	-	288,2
0,071	-	-
0,083	264,0	287,0
0,100	263,8	286,3
0,111	-	-
0,125	263,3	287,1
0,143	-	285,6
0,167	-	-
0,200	-	285,5

Os valores de $\Delta\nu^{o}_{OH} \pm S$ de fenol e p-clorofenol são $268,5 \pm 0,9$ e $289,7 \pm 0,8$, respectivamente.

3.3. Medidas no infravermelho próximo. Determinação de constantes de associação entre p-clorofenol e cetonas

3.3.1. Notações

C^{o}_{OH} - Concentração (mol l^{-1}) de p-clorofenol na amostra.

C^{o}_{CO} - Concentração (mol l^{-1}) de cetona na amostra.

$[OH]$ - Concentração (mol l^{-1}) de p-clorofenol livre no equilíbrio.

$[CO]$ - Concentração (mol l^{-1}) de cetona livre no equilíbrio.

$[OH---OC]$ - Concentração (mol l^{-1}) do complexo formado entre p-clorofenol e cetona, no equilíbrio.

A_{OH} - Absorbância da banda do primeiro harmônico da vibração fundamental de estiramento de O-H do p-clorofenol não associado.

K'_{ass} - Constante de associação (l mol^{-1}) do complexo formado entre p-clorofenol e cetona, em tetracloreto de carbono, a 35,0 $\pm$ 0,2°C, para uma determinada concentração da cetona.

K_{ass} - Constante de associação (l mol^{-1}) do complexo formado entre p-clorofenol e cetona, em tetracloreto de carbono, a 35,0 $\pm$ 0,2°C.

S - Desvio-padrão da média.

r - Coeficiente de correlação linear.

3.3.2. Preparação de amostras

As amostras a serem medidas, para o estudo dos sistemas ternários : p-clorofenol-cetona-tetracloreto de carbono, eram preparadas a partir de soluções-mãe de p-clorofenol 6,0 x 10^{-2} mol l^{-1} e de cetona, aproximadamente, 1,0 mol l^{-1}, ambas em tetracloreto de carbono. Pipetavam-se volumes de 1,0 ml da solução de p-clorofenol e de 0,7 , 0,8 , 0,9 , 1,0 e 1,1 ml da solução de cetona em balões volumétricos de 10 ml, completando-se o volume com tetracloreto de carbono. A concentração de p-clorofenol era mantida constante em 6,0 x 10^{-3} mol l^{-1} (C^{o}_{OH}) e a concentração da cetona (C^{o}_{CO}) variada, aproximadamente, de 6,0 x 10^{-2} - 1,1 x 10^{-2} mol l^{-1}.

As amostras de referência eram preparadas por diluições da solução-mãe de cetona em tetracloreto de carbono, em concentrações idênticas às de cetona nas amostras medidas.

A temperatura ambiente, durante a preparação das amostras, variou entre 25 e 30°C.

3.3.3. Procedimento geral nas medidas

Os espectros foram registrados na região espectral de 6.800 - 7.300 cm^{-1} e na faixa de absorbância de 0 - 0,1,com ampliação 1-1, velocidade de registro 20 mm/min., e velocidade de variação de comprimento de onda 0,3 nm/seg. Utilizaram-se duas celas de quartzo de 5,0 cm de caminho ótico, nas quais a temperatura das amostras era mantida constante em 35,0 $\pm$ 0,2°C, por meio de um banho e circulador de água termostatizado.

Para cada sistema p-clorofenol-cetona-tetracloreto de carbono, foram medidas 3-5 amostras, que diferiam na con-

centração da cetona, com as soluções de referência, contendo a cetona correspondente em tetracloreto de carbono, na mesma concentração da amostra medida (v.3.3.2.). A absorção da banda de O-H do p-clorofenol não associado era registrada três vezes para cada amostra. A absorbância destas bandas (A_{OH})era determinada medindo-se a altura das mesmas em milímetros, com a utilização de um paquímetro e transformando-se, convenientemente, o valor obtido em absorbância.

3.3.4. Descrição geral do método empregado na determinação de constantes de associação

A constante de associação do complexo formado entre p-clorofenol e cetona, em tetracloreto de carbono, para cada amostra medida (K'_{ass}), foi calculada pelo emprego da equação:

$$K'_{ass} = \frac{[OH---OC]}{[OH]\ [CO]}$$

Os valores de $[OH]$ foram determinados da seguinte maneira:

1) construiu-se uma curva de calibração da absorbância (A_{OH}) em função da concentração de p-clorofenol não auto-associado $[OH]$, em tetracloreto de carbono (figura 11);

2) para cada amostra medida do sistema p-clorofenol-cetona-tetracloreto de carbono, determinava-se a absorbância das bandas de O-H não associado à cetona (A_{OH}) (v. 3.3.3.);

3) a partir dos valores de A_{OH}, obtidos para cada amostra, determinavam-se as concentrações de OH livre corres

pondentes ($[OH]$), utilizando-se a curva de calibração construída inicialmente.

Conhecidos os valores de $[OH]$, C^o_{OH} (v.3.3.2.) e C^o_{CO} (v.3.3.2.), calculavam-se os de $[OH---OC]$ e $[CO]$ pelas diferenças indicadas abaixo:

$$[OH----OC] = [OH] - C^o_{OH}$$

$$[CO] = [OH---OC] - C^o_{CO}$$

Para cada sistema estudado, calculou-se a média dos valores de K'_{ass} obtidos e o desvio padrão da média (S). Utilizando-se o teste "t" de Student, desprezaram-se os dados que ficavam fora da faixa $K'_{ass} + t \cdot S/\sqrt{n} - K'_{ass} - t \cdot S/\sqrt{n}$, para um grau de confiança de 99%. A média dos resultados não rejeitados forneceu o valor de K_{ass}, cuja faixa de dispersão é medida pelo valor de S. Os valores de K_{ass} obtidos estão afetados de um desvio de $\pm$ 0,4, devido à variação da temperatura ambiente entre 25 e 30°C, durante a preparação das amostras.

3.3.5. Medidas de absorbância da banda de absorção de O-H livre, em diferentes concentrações de p-clorofenol, em tetracloreto de carbono, a 35,0 $\pm$ 0,2°C

Prepararam-se sete amostras contendo p-clorofenol em tetracloreto de carbono, na faixa de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ - $7,0 \times 10^{-3}$ mol l^{-1}. Para cada amostra, utilizando-se tetracloreto de carbono no feixe de referência, registrou-se a banda de absorção de O-H livre e determinou-se o valor de A_{OH} correspondente, de acordo com o procedimento geral das medidas no infravermelho próximo, descrito em 3.3.3. Os dados de A_{OH}

obtidos encontram-se na tabela 20. A correlação destes valores com os das concentrações de p-clorofenol em tetracloreto de carbono ($[OH]$) é apresentada na figura 11.

TABELA 20

Valores de absorbância da banda de O-H livre em diferentes concentrações de p-clorofenol, em CCl_4

$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$
1,0	1,210
2,0	2,514
3,0	3,722
4,0	5,019
5,0	6,194
6,0	7,484
7,0	8,611

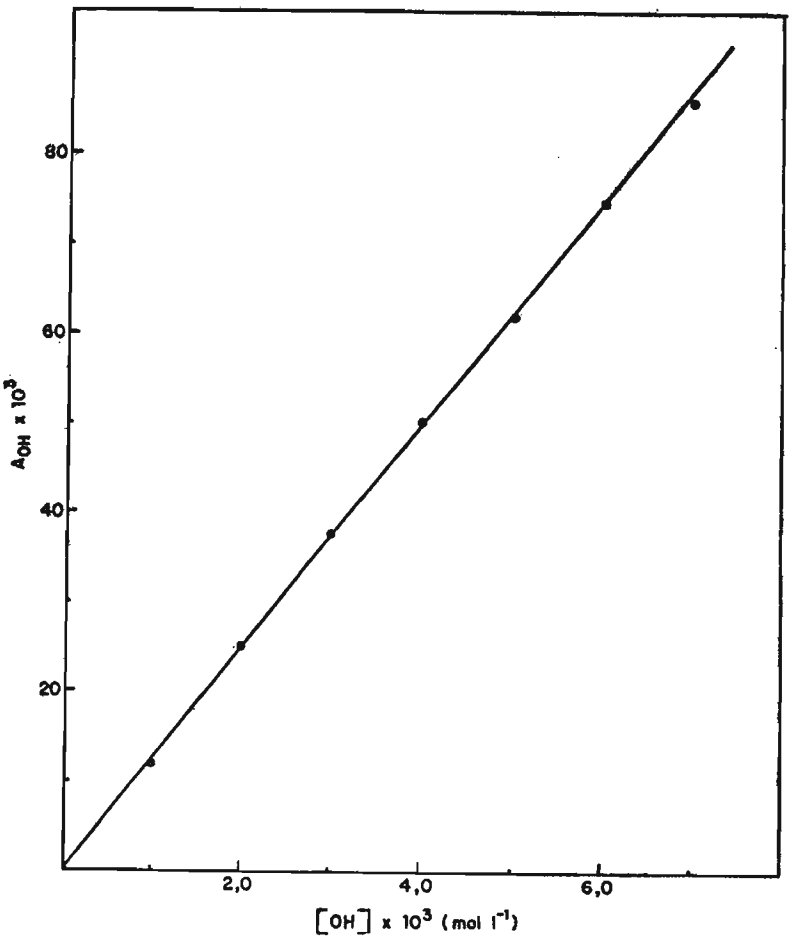


Figura 11 - Absorbâncias da banda de O-H livre vs. concentrações molares de p-clorofenol em CCl_4 (r = 0,999).

3.3.6. Determinação de constantes de associação (K_{ass}) dos complexos entre p-clorofenol e ciclanonas, em tetracloreto de carbono, a 35,0 ± 0,2°C

Os valores de K_{ass} (l mol^{-1}), calculados pelo método descrito em 3.3.4., são apresentados nas experiências de nº 14 a 20. As tabelas 21 a 27 fornecem os dados de C^o_{OH} e C^o_{CO} (mol l^{-1}) das amostras preparadas segundo o procedimento descrito em 3.3.2., os dados de A_{OH}, obtidos conforme descrito em 3.3.3. e os valores de $[OH]$ (mol l^{-1}), $[OH\text{----}OC]$(mol l^{-1}), $[CO]$ (mol l^{-1}) e K'_{ass} (l mol^{-1}), determinados pelo método citado em 3.3.4.

Experiência nº 14

Constante de associação do complexo p-clorofenol - ciclopentanona (III)

TABELA 21

Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^o_{OH} \times 10^3$ (mol l^{-1})	$C^o_{CO} \times 10^2$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$	$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^2$ (mol l^{-1})	$K'_{ass.}$ (l mol^{-1})
6,0	7,059	3,086	2,50	3,50	6,71	20,9
		3,094	2,50	3,50	6,71	20,9
		3,116	2,52	3,48	6,71	20,6
6,0	8,067	2,801	2,27	3,73	7,69	21,4
		2,807	2,27	3,73	7,69	21,4
		2,837	2,30	3,70	7,70	20,9
6,0	9,076	2,597	2,10	3,90	8,69	21,4
		2,635	2,13	3,87	8,68	21,2
		2,624	2,12	3,88	8,69	21,1
6,0	10,02	2,425	1,96	4,04	9,62	21,4
		2,453	1,98	4,02	9,62	21,1
		2,442	1,98	4,02	9,62	21,1
6,0	11,02	2,304	1,86	4,14	10,6	21,0
		2,298	1,86	4,14	10,6	21,0
		2,315	1,87	4,13	10,6	20,8

O valor de $K_{ass.}$ é 21,1 $\pm$ 0,2 l mol^{-1}.

Experiência nº 15

Constante de associação do complexo p-clorofenol - 3-tiaciclopentanona (IV)

TABELA 22

Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^o_{OH} \times 10^3$ (mol l^{-1})	$C^o_{CO} \times 10^2$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$	$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^2$ (mol l^{-1})	K'_{ass} ($l\ mol^{-1}$)
6,0	7,091	4,906	3,97	2,03	6,89	7,42
		4,942	4,00	2,00	6,89	7,26
		4,936	3,99	2,01	6,89	7,31
6,0	9,218	4,461	3,61	2,39	8,98	7,37
		4,506	3,65	2,35	8,98	7,17
		4,486	3,63	2,37	8,98	7,27
6,0	9,927	4,359	3,53	2,47	9,68	7,23
		4,378	3,54	2,46	9,68	7,18
		4,378	3,54	2,46	9,68	7,18
		4,365	3,53	2,47	9,68	7,23

O valor de $K_{ass.}$ é $7,3 \pm 0,1\ l\ mol^{-1}$.

Experiência nº 16

Constante de associação do complexo p-clorofenol - 3-oxaciclopentanona (V)

TABELA 23

Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^{o}_{OH} \times 10^{3}$ (mol l^{-1})	$C^{o}_{CO} \times 10^{2}$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^{2}$	$[OH] \times 10^{3}$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^{3}$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^{2}$ (mol l^{-1})	K'_{ass} ($l\ mol^{-1}$)
6,0	7,0	4,605	3,73	2,27	6,77	8,99
		4,632	3,75	2,25	6,77	8,86
		4,619	3,74	2,24	6,78	8,84
6,0	8,0	4,373	3,54	2,44	7,76	8,89
		4,348	3,52	2,48	7,75	-
6,0	9,0	4,221	3,42	2,58	8,74	8,63
		4,218	3,42	2,58	8,74	8,63
		4,224	3,42	2,58	8,74	8,63
6,0	10,0	3,961	3,20	2,80	9,72	9,00
		4,039	3,27	2,73	9,73	8,58
		4,039	3,27	2,73	9,73	8,58
6,0	11,0	3,834	3,10	2,90	10,7	8,73
		3,887	3,14	2,86	10,7	-
		3,884	3,14	2,86	10,7	-

O valor de $K_{ass.}$ é $8,8 \pm 0,2\ l\ mol^{-1}$.

Experiência nº 17

Constante de associação do complexo p-clorofenol - ciclohexanona (VI)

TABELA 24

Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^o_{OH} \times 10^3$ (mol l^{-1})	$C^o_{CO} \times 10^2$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$	$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^2$ (mol l^{-1})	K'_{ass} (l mol^{-1})
6,0	7,0	2,787	2,25	3,75	6,62	25,2
		2,779	2,25	3,75	6,62	25,2
		2,840	2,30	3,70	6,63	24,3
6,0	8,0	2,569	2,08	3,92	7,61	24,8
		2,574	2,08	3,92	7,61	24,8
		2,574	2,08	3,92	7,61	24,8
6,0	9,0	2,271	1,84	4,16	8,58	-
		2,265	1,83	4,17	8,58	-
		2,293	1,86	4,14	8,59	25,9
6,0	10,0	2,182	1,77	4,23	9,58	25,0
		2,204	1,78	4,22	9,58	24,8
		2,180	1,76	4,24	9,58	25,2
6,0	11,0	2,069	1,67	4,33	10,6	24,5
		2,058	1,67	4,33	10,6	24,5
		2,069	1,67	4,33	10,6	24,5

O valor de $K_{ass.}$ é 24,9 $\pm$ 0,4 l mol^{-1}.

Experiência nº 18

Constante de associação do complexo p-clorofenol - 3-tiaciclohexanona (VII)

TABELA 25
Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^o_{OH} \times 10^3$ (mol l^{-1})	$C^o_{CO} \times 10^2$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$	$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^2$ (mol l^{-1})	K'_{ass} ($l\ mol^{-1}$)
6,0	7,006	3,925	3,18	2,82	6,72	13,2
		3,931	3,18	2,82	6,72	13,2
		3,925	3,18	2,82	6,72	13,2
6,0	8,007	3,762	3,04	2,96	7,71	12,6
		3,768	3,05	2,95	7,71	12,5
		3,776	3,06	2,94	7,71	12,5
6,0	9,008	3,555	2,88	3,12	8,70	12,5
		3,569	2,89	3,11	8,70	12,4
		3,572	2,89	3,11	8,70	12,4
6,0	10,01	3,351	2,71	3,29	9,68	12,5
		3,356	2,72	3,28	9,68	12,5
		3,340	2,70	3,30	9,68	12,6
6,0	11,01	3,174	2,57	3,43	10,7	12,5
		3,168	2,56	3,44	10,7	12,6
		3,166	2,56	3,44	10,7	12,6

O valor de $K_{ass.}$ é 12,7 $\pm$ 0,3 $l\ mol^{-1}$.

Experiência nº 19

Constante de associação do complexo p-clorofenol - cicloheptanona (IX)

TABELA 26

Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^o_{OH} \times 10^3$ (mol l^{-1})	$C^o_{CO} \times 10^2$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$	$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^2$ (mol l^{-1})	K'_{ass} ($l\ mol^{-1}$)
6,0	7,015	2,619	2,12	3,88	6,63	27,6
		2,624	2,12	3,88	6,63	27,6
		2,652	2,15	3,85	6,63	27,0
6,0	8,017	2,359	1,91	4,09	7,61	28,1
		2,365	1,91	4,09	7,61	28,1
		2,412	1,95	4,05	7,61	27,3
6,0	9,019	2,168	1,75	4,25	8,59	28,3
		2,207	1,79	4,21	8,60	27,4
		2,207	1,79	4,21	8,60	27,4
6,0	10,02	2,000	1,62	4,38	9,58	28,2
		2,008	1,62	4,38	9,58	28,2
		2,039	1,65	4,35	9,59	27,5
6,0	11,02	1,906	1,54	4,46	10,6	27,4
		1,881	1,52	4,48	10,6	27,9
		1,878	1,52	4,48	10,6	27,9

O valor de $K_{ass.}$ é $27,7 \pm 0,4\ l\ mol^{-1}$.

Experiência nº 20

Constante de associação do complexo p-clorofenol - 4-tiaciclohexanona (XI)

TABELA 27

Dados para o cálculo de K_{ass}

$C^o_{OH} \times 10^3$ (mol l^{-1})	$C^o_{CO} \times 10^2$ (mol l^{-1})	$A_{OH} \times 10^2$	$[OH] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[OH---OC] \times 10^3$ (mol l^{-1})	$[CO] \times 10^2$ (mol l^{-1})	K'_{ass} ($l\ mol^{-1}$)
6,0	6,037	4,162	3,37	2,63	5,77	13,5
		4,162	3,37	2,63	5,77	13,5
		4,162	3,37	2,63	5,77	13,5
6,0	7,204	3,809	3,08	2,92	6,91	13,7
		3,826	3,10	2,90	6,91	13,5
6,0	8,371	3,600	2,91	3,09	8,06	13,2
		3,598	2,91	3,09	8,06	13,2
		3,584	2,90	3,10	8,06	13,3
6,0	9,538	3,325	2,69	3,31	9,21	13,4
		3,305	2,67	3,33	9,20	13,5
		3,308	2,68	3,32	9,21	13,5
6,0	10,63	3,030	2,45	3,55	10,3	14,1
		3,052	2,47	3,53	10,3	13,9

O valor de $K_{ass.}$ é 13,5 $\pm$ 0,3 $l\ mol^{-1}$.

3.4. Medidas de frequência fundamental de estiramento do grupo carbonílico (ν_{CO})

3.4.1. Procedimento geral

As amostras medidas constituíam-se de sistemas binários cetona-tetracloreto de carbono, na faixa de concentração $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-3}$ mol l^{-1}.

Os espectros de 4-5 amostras de concentrações diferentes eram registrados na região de 1850 - 1630 cm^{-1}, com velocidade de varredura lenta e fenda normal (N). Para a obtenção dos espectros, utilizaram-se celas de cloreto de sódio de 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0 mm de caminho ótico, conforme a concentração da amostra.

A absorção correspondente a cada amostra era registrada três vezes. As posições das bandas de carbonila (ν'_{CO}) eram determinadas medindo-se a distância entre os seus máximos e o da banda de poliestireno de referência (1601,4 cm^{-1}), em milímetros, com a utilização de um paquímetro e transformando-se o valor obtido para a escala de número de onda. A média dos valores de ν'_{CO}, obtidos em diferentes concentrações de cetona em tetracloreto de carbono, forneceu o valor de ν_{CO} para cada cetona estudada, sendo o desvio-padrão da média (S) a medida da dispersão dos dados de ν'_{CO}.

A exatidão das medidas está relacionada com o erro do aparelho, especificado em $\pm$ 2 cm^{-1}, na região espectral de 2000 - 650 cm^{-1}.

3.4.2. Frequências de estiramento do grupo carbonílico de ciclanonas, em tetracloreto de carbono.

Os valores de $\nu_{CO}(cm^{-1})$, obtidos pelo procedimento descrito em 3.4.1. são apresentados nas experiências de nº 21 a 33. As tabelas 28 a 40 fornecem os valores de $\nu'_{CO}(cm^{-1})$.

Experiência nº 21

Frequências de estiramento da carbonila de ciclopentanona-d_4 (XIII), em diferentes concentrações.

TABELA 28

CO (mol l^{-1})	$\nu'_{CO}(cm^{-1})$
$5,0 \times 10^{-2}$	1745,5
	1745,5
	1745,0
$3,0 \times 10^{-2}$	1745,3
	1746,1
	1745,5
$1,0 \times 10^{-2}$	1746,1
	1745,5
	1745,5
$5,0 \times 10^{-3}$	1745,8
	1745,5
	1746,1

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1745,6 \pm 0,3\ cm^{-1}$.

Experiência nº 22

Frequências de estiramento da carbonila de 3-tiaciclopentanona (IV), em diferentes concentrações.

TABELA 29

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$1,0 \times 10^{-1}$	1742,3
	1742,3
	1742,8
$5,0 \times 10^{-2}$	1742,3
	1742,3
	-
$3,0 \times 10^{-2}$	1742,3
	1742,5
	1742,5
$1,0 \times 10^{-2}$	1742,3
	1742,3
	1742,5
$5,0 \times 10^{-3}$	1742,5
	1742,3
	1742,0

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1742,4 \pm 0,2$ cm^{-1}.

Experiência nº 23

Frequências de estiramento da carbonila de 3-oxaciclopentanona (V), em diferentes concentrações.

TABELA 30

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$1,0 \times 10^{-1}$	1765,9
	1765,2
	1765,9
$5,0 \times 10^{-2}$	1764,9
	1765,7
	1765,7
$3,0 \times 10^{-2}$	1765,4
	1765,2
	1765,9
$1,0 \times 10^{-2}$	1765,2
	1765,4
	1765,7
$5,0 \times 10^{-3}$	1765,9
	1765,9
	1765,2

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1765,5 \pm 0,3$ cm^{-1}.

Experiência nº 24

Frequências de estiramento da carbonila de ciclohexanona (VI), em diferentes concentrações.

TABELA 31

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$5,0 \times 10^{-2}$	1718,4
	1717,9
	1718,1
$3,0 \times 10^{-2}$	1717,4
	1717,9
	1717,4
$1,0 \times 10^{-2}$	1717,4
	1717,9
	1717,4
$5,0 \times 10^{-3}$	1717,9
	1717,9
	1718,1

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1717,8 \pm 0,3$ cm^{-1}.

Experiência nº 25

Frequências de estiramento da carbonila de 3-tiaciclohexanona (VII), em diferentes concentrações.

TABELA 32

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$1,0 \times 10^{-1}$	1722,9
	1722,7
	1722,7
$5,0 \times 10^{-2}$	1722,2
	1722,4
	1721,9
$3,0 \times 10^{-2}$	1722,7
	1722,7
	1722,7
$1,0 \times 10^{-2}$	1722,7
	1722,7
	1721,9
$5,0 \times 10^{-3}$	1723,2
	1722,2
	1722,4

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1722,5 \pm 0,4$ cm^{-1}.

Experiência nº 26

Frequências de estiramento da carbonila de 3-oxaciclohexanona (VIII),em diferentes concentrações.

TABELA 33

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$1,0 \times 10^{-1}$	1731,2
	1731,0
	1730,5
$5,0 \times 10^{-2}$	1730,7
	1731,0
	1731,2
$3,0 \times 10^{-2}$	1731,5
	1731,5
	1730,7
$1,0 \times 10^{-2}$	1730,5
	1731,2
	1731,2
$5,0 \times 10^{-3}$	1731,0
	1731,0
	1731,0

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1731,0 \pm 0,3$ cm^{-1}.

Experiência nº 27

Frequência de estiramento da carbonila de cicloheptanona(IX).

TABELA 34

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
	1704,1
$1,0 \times 10^{-1}$	1705,1
	1705,4
	1705,1

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1704,9 \pm 0,6$ cm^{-1}.

Experiência nº 28

Frequência de estiramento da carbonila de 3-tiacicloheptanona (X).

TABELA 35

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
	1705,6
	1705,6
$1,0 \times 10^{-1}$	1705,6
	1705,6
	1705,6

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1705,6 \pm 0,0$ cm^{-1}.

Experiência nº 29

Frequências de estiramento da carbonila de 4-tiaciclohexanona (XI), em diferentes concentrações.

TABELA 36

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$1,0 \times 10^{-1}$	1717,4
	1717,1
	1717,4
$5,0 \times 10^{-2}$	1717,4
	1717,4
	1718,1
$3,0 \times 10^{-2}$	1717,4
	1717,4
	1717,4
$1,0 \times 10^{-2}$	1717,6
	1717,6
	1716,9
$5,0 \times 10^{-3}$	1717,6
	1716,6
	1717,6

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1717,4 \pm 0,3$ cm^{-1}.

Experiência nº 30

Frequência de estiramento da carbonila de 4-tiacicloheptanona (XII).

TABELA 37

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
	1712,2
	1712,2
$1,0 \times 10^{-1}$	1712,2
	1712,2
	1712,2

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é 1712,2 ± 0,0 cm^{-1}.

Experiência nº 31

Frequências de estiramento da carbonila de ciclooctanona (XVIII), em diferentes concentrações.

TABELA 38

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$1,0 \times 10^{-1}$	1704,0
	1704,5
	1704,0
$5,0 \times 10^{-2}$	1704,0
	1703,8
	1704,0
$3,0 \times 10^{-2}$	1704,3
	1704,3
	1703,8
$1,0 \times 10^{-2}$	1704,5
	1704,0
	1704,3
$5,0 \times 10^{-3}$	1704,0
	1704,0
	1704,0

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1704,1 \pm 0,2$ cm^{-1}.

Experiência nº 32

Frequências de estiramento da carbonila de 5-tiaciclooctanona (XIV), em diferentes concentrações.

TABELA 39

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})	
	Banda	Inflexão
$1,0 \times 10^{-1}$	1705,0	1689,2
	1704,8	1689,4
	1705,0	1689,7
$5,0 \times 10^{-2}$	1705,0	1689,4
	1705,0	1689,4
	1705,0	1689,4
$3,0 \times 10^{-2}$	1704,5	1689,7
	1705,0	1689,7
	1705,0	1689,2
$1,0 \times 10^{-2}$	1705,5	1690,2
	1705,0	1690,0
	1705,3	1690,0
$5,0 \times 10^{-3}$	1704,5	1689,4
	1705,0	1689,2
	1704,5	1689,2

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é $1704,9 \pm 0,3$ cm^{-1} e $1689,5 \pm 0,3$ cm^{-1} (inflexão).

Experiência nº 33

Frequências de estiramento da carbonila de 3-ciclohexenona (XVI), em diferentes concentrações.

TABELA 40

CO (mol l^{-1})	ν'_{CO} (cm^{-1})
$5,0 \times 10^{-2}$	1725,9
	1725,7
	1726,4
$3,0 \times 10^{-2}$	1725,7
	1726,4
	1726,2
$1,0 \times 10^{-2}$	1726,2
	1726,4
	1725,9
$5,0 \times 10^{-3}$	1726,2
	1725,9
	1725,9

O valor de $\nu_{CO} \pm S$ é 1726,1 $\pm$ 0,3 cm^{-1}.

3.5. Compostos

3.5.1. Tetracloreto de carbono (Merck, Uvasol e Mallinckrodt, SpectrAR)

3.5.2. Reagentes comerciais purificados

Diglima (Aldrich) - Foi guardada sobre hidreto de cálcio durante 12 horas, decantada e destilada de hidreto de lítio e alumínio, recolhendo-se a fração de P.E. 62-3°C/15 mm Hg (lit.[103] P.E.62-3°C/15 mm Hg).

Eterato de trifluoreto de boro (Aldrich) - Foi tratado com 1,0 ml de éter absoluto e destilado de hidreto de cálcio, recolhendo-se a fração de P.E. 46°C/10 mm Hg (lit.[103] P.E. 46°C/10 mm Hg).

Tetrahidrofurano (Aldrich) - Foi refluxado sobre hidreto de lítio e alumínio durante 4 horas e destilado de hidreto de lítio e alumínio, recolhendo-se a fração de P.E. 66-7°C (lit.[104] P.E.66-7°C) sobre hidreto de sódio e boro.

Acetona (Herzog) - Foi refluxada com pequenas quantidades de permanganato de potássio até persistir a cor violeta, seca sobre sulfato de cálcio anidro, filtrada e destilada, recolhendo-se a fração de P.E. 55°C (lit.[105a] P.E. 56,2°C/760 mm Hg).

Fenol (Merck) - Secou-se em dessecador contendo pentóxido de fósforo, sob pressão reduzida e proteção da luz, durante três dias. Destilou-se, recolhendo-se a fração de P.E. 91,0-91,5°C/25 mm Hg (lit.[106] P.E. 91,5°C/25 mm Hg) e se-

cou-se novamente.

p-Clorofenol (Carlo Erba) - Secou-se em dessecador contendo pentóxido de fósforo, sob pressão reduzida e proteção da luz, durante 1 dia. Destilou-se, recolhendo-se a fração de P.E. 216°C (lit.[107a] P.E. 217°C) e secou-se novamente.

Ciclopentanona (III) (BDH) - Foi seca sobre carbonato de potássio anidro e submetida à destilação fracionada, recolhendo-se a fração de P.E. 131°C (lit.[107b] P.E. 130,65°C/760 mm Hg).

Ciclohexanona (VI) (B & A) - Foi seca sobre sulfato de sódio anidro e destilada à pressão reduzida, recolhendo-se a fração de P.E. 47°C/15 mm Hg (lit.[107c] P.E. 47°C/15 mm Hg).

Cicloheptanona (IX) (Koch Light) - Foi seca sobre sulfato de sódio anidro e destilada à pressão reduzida, recolhendo-se a fração de P.E. 64-5°C/15 mm Hg (lit.[108] 65-6°C / 15 mm Hg).

3.5.3. Compostos disponíveis em nosso laboratório e purificados

3-Oxaciclopentanona (V) - P.E. 139-140°C. Redestilação P.E. 139-140°C (lit.[96] P.E. 139-140°C).

3-Tiacicloheptanona (X) - P.E. 56°C/0,4 mm Hg. (lit.[90] 54°C/0,55 mm Hg). Foi purificada por cromatografia em camada delgada, empregando-se placas preparativas de sílica e uma mistura benzeno-acetato de etila (2:8).

Ciclooctanona (XVIII) - P.E. 72-3°C/12 mm Hg. Redestilação P.E. 73°C/12 mm Hg (lit.[107d] P.E. 74°C/12 mm Hg).

5-Tiaciclooctanona (XIV) - P.E. 120-1°C/20 mm Hg e P.F. 53-4°C. Redestilação P.E. 120-1°C/20 mm Hg, P.F. 53-4°C. (lit.[109] P.E. 120-3°C/19 mm Hg e lit.[110], P.F. 53,2-54,2°C).

3-Ciclohexenona (XVI) - P.E. 45-6°C/4 mm Hg. Redestilação P.E. 45°C/4 mm Hg (lit.[111] 43,5°C/3,5 mm Hg).

3.5.4. Compostos sintetizados

3.5.4.1. 3-Tiaciclohexanona (VII)

a) Tioglicolato de etila (XX)[94] - Uma mistura de 180,0 g (1,95 mol) de ácido tioglicólico (XIX), 240 ml de álcool etílico absoluto, 240 ml de benzeno seco e 24 ml de ácido sulfúrico concentrado, foi refluxada por 16 horas. A água que se formou durante o refluxo foi extraída através de um "Soxhlet", munido de um cartucho contendo 90,0 g de sulfato de magnésio anidro. A mistura de reação foi lavada com água e o solvente eliminado. O resíduo foi destilado, recolhendo-se 203,8 g (86,7%) da fração de P.E. 63-4°C/20 mm Hg (lit.[94] P.E. 63°C/20 mm Hg).

b) γ-Clorobutirato de etila (XXIII)[93] - Uma solução de 344,0 g (4,0 moles) de γ-butirolactona (XXII) em 1540 ml de álcool etílico absoluto foi saturada com cloreto de hidrogênio. Após 96 horas de repouso, o álcool foi eliminado à pressão reduzida e o resíduo jogado em 1540 ml de água gelada. A camada orgânica foi separada da aquosa, sendo esta última submetida à extração com éter. O produto orgânico e o extrato

etéreo combinados foram secos sobre sulfato de sódio anidro e o éter foi evaporado. A destilação do óleo residual forneceu 383,0 g (63,5%) do produto de P.E. 76-7°C/10 mm Hg (lit.[107e] 77°C/10 mm Hg).

c) Sulfeto de carbetoximetil - γ-carbetoxipropila (XXIV)[90] - A uma solução de etóxido de sódio em álcool etílico absoluto, preparada a partir de 16,0 g (0,69 átomo-grama) de sódio e 600 ml de etanol absoluto, juntaram-se 83,4 g (0,69 mol) de tioglicolato de etila (XX), traços de iodeto de potássio e 104,4 g (0,69 mol) de γ-clorobutirato de etila (XXIII). A mistura de reação foi aquecida sob refluxo, durante 2 horas e resfriada à temperatura ambiente. O sólido formado foi removido por filtração e o álcool eliminado sob pressão reduzida. O resíduo foi diluído em 210 ml de clorofórmio e a solução resultante lavada com água. Após a eliminação do clorofórmio, o óleo residual foi destilado, recolhendo-se 92,0 g (57%) do produto de P.E. 140°C/4 mm Hg (lit.[112] P.E. 139-142°C/4 mm Hg).

d) Ciclização do sulfeto de carbetoximetil-γ-carbetoxipropila para a obtenção do β-cetoéster (XXV)[90] - A uma suspensão de 9,0 g (0,39 átomo-grama) de sódio em 900 ml de tolueno seco, foram adicionados, cautelosamente, 115 ml de álcool etílico absoluto. Após a reação, destilou-se o azeotrópico tolueno-etanol até que a mistura atingiu 105°C, quando se adicionou, lentamente, uma solução de 90,0 g (0,39 mol) de sulfeto de carbetoximetil-γ-carbetoxipropila (XXIV) em 338 ml de tolueno seco. Destilou-se o azeotrópico tolueno-etanol até que a mistura atingisse 106°C, resfriou-se a mesma à tempera

tura ambiente, jogando-se em seguida, em 15 ml de ácido clorídrico 12N e 100 g de gelo. A camada orgânica foi extraída com éter e o extrato etéreo seco sobre sulfato de sódio anidro. Após a evaporação do solvente, submeteu-se o resíduo à destilação sob pressão reduzida, recolhendo-se 53,0 g (73,1%) da fração de P.E.118-121°C/4 mm Hg (lit.[112] 117-120°C/4 mm Hg).

e) 3-Tiaciclohexanona (VII)[90] - A 52,0 g (0,27 mol) do produto obtido em d, adicionaram-se 167 ml de ácido sulfúrico 2N. A mistura de reação foi refluxada durante 9 horas e o produto da reação extraído com cloreto de metilena. Após a eliminação do solvente, o óleo residual foi destilado sob pressão reduzida, fornecendo 20,0 g (62,5%) da fração de P.E. 78-9°C/4 mm Hg (lit.[90] 80°C/4 mm Hg). Este composto mostrou-se cromatograficamente puro.

I.V.(filme): 1712 cm^{-1} (C=O); 760 cm^{-1} (C-S-C);
$\nu_{CO}(CCl_4)$: 1724 cm^{-1}.

R.M.N. (CCl_4) (τ) : 6,88 (s,2H); 7,10 - 7,40 (m,2H); 7,47-7,70 (m,4H).

3.5.4.2. 4-Tiaciclohexanona (XI)

a) β,β'-Tiodipropionato de etila (XXVII)[95] - Uma mistura de 58,0 g (0,58 mol) de acrilato de etila (XXVI)(contendo hidroquinona), 33,3 g (0,24 mol) de acetato de sódio trihidratado e 267 ml de álcool etílico 95%, foi aquecida até a dissolução completa. Borbulhou-se gás sulfídrico na solução em ebulição durante 8 horas e 30 minutos (3 - 4 bolhas/min.). O solvente, juntamente com o acrilato de etila (XXVI) que não reagira foram eliminados à pressão reduzida e o sólido resi-

dual foi tratado com 180 ml de água. Extraiu-se a camada orgânica em éter, secou-se o extrato etéreo sobre sulfato de sódio anidro e eliminou-se o solvente. O resíduo foi fracionado à pressão reduzida, fornecendo 61,5 g (44,8%) do produto de P.E. 174°C/15 mm Hg (lit.[113] P.E. 174°C/15 mm Hg).

b) Etóxido de sódio seco[105b,c] - A 16,0 g (0,70 átomo-grama) de sódio juntaram-se 120 ml de xileno seco. Esta suspensão foi aquecida em banho de óleo, até a fusão do sódio, que após a decantação do xileno, foi lavado com éter absoluto. O sódio molecular resultante foi coberto com 250 ml de éter absoluto, adicionando-se, em seguida, às gotas e sob agitação, 41 ml de álcool etílico absoluto. A mistura de reação foi aquecida sob refluxo, durante 8 horas e o éter evaporado, obtendo-se um sólido branco residual.

c) 2-Carbetoxi-4-tiaciclohexanona (XXVIII) - Seguiu-se o procedimento descrito para a obtenção do carbometoxi derivado correspondente.[92] A mistura de 82,0 g (0,35 mol) de β,β'-tiodipropionato de etila (XXVII) com o etóxido de sódio seco obtido em b, foi refluxada com agitação, durante 4 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi jogada numa solução gelada de 49,5 ml de ácido acético em 250 ml de água. A camada orgânica foi separada da aquosa, sendo esta última submetida à extração com éter. O produto orgânico e o extrato etéreo combinados foram lavados com solução aquosa de bicarbonato de sódio 3% e com água. Após secagem do extrato etéreo, o éter foi evaporado e o resíduo fracionado à pressão reduzida, recolhendo-se 33,4g(48,6%) da fração de P.E. 130-7°C/5 mm Hg (lit.[113] P.E. 110°C/1 mm Hg).

R.M.N. (CCl_4) (τ): 5,78 (q,2H - OCH_2); 8,65 (t,3H - CH_3), 6,66 (s,1H - CH); 6,98 - 7,60 (m,6H - $2SCH_2$, $C(O)CH_2$)

d) 4-Tiaciclohexanona (XI)[91] - 66,0 g (0,35 mol) de 2-carbetoxi-4-tiaciclohexanona (XXVIII), em 540 ml de uma solução aquosa de ácido sulfúrico 2N, foram aquecidos sob refluxo durante 5 horas. A mistura de reação foi imediatamente resfriada, havendo precipitação de um sólido branco em forma de placas. Separou-se o sólido por filtração e submeteu-se o filtrado à extração com éter. Juntou-se o sólido, obtido pela evaporação do éter, ao separado inicialmente. Duas recristalizações sucessivas de benzeno e éter de petróleo forneceram 26,0 g (62,8%) do sólido branco de P.F. 64-6°C (lit.[91] P.F. 65-7°C). Este composto mostrou-se cromatograficamente puro.

I.V. (nujol): 1725 cm^{-1} (C=O); 730 cm^{-1} (C-S-C)

$\nu_{CO}(CCl_4)$: 1718 cm^{-1}

R.M.N. (CCl_4) (τ): 6,93 - 7,27 (m,4H); 7,27 - 7,60 (m,4H).

3.5.4.3. 3-Tiaciclopentanona (IV)

a) Tioglicolato de etila (XX)[94] - (v.3.5.4.1. a)

b) Sal sódico do tioglicolato de etila (XXI) - Seguiu-se o procedimento descrito para a obtenção do sal sódico do tioglicolato de metila.[96] A uma solução de etóxido de sódio em etanol absoluto, preparada a partir de 23,0 g (1,0 átomo-grama) de sódio e 570 ml de álcool etílico absoluto, adicionaram-se 120,2 g (1,0 mol) de tioglicolato de etila (XX) às gotas e sob agitação. Após a eliminação do solvente, à

pressão reduzida, obteve-se um sólido amarelo claro.

c) Condensação entre tioglicolato de etila sódico e acrilato de etila e ciclização (XXIX) - Seguiu-se o procedimento descrito para os derivados metílicos correspondentes.[96] O sal sódico do tioglicolato de etila (XXI), obtido em b, foi dissolvido em 500 ml de dimetilsulfóxido. A essa solução, adicionaram-se 120,0 g (1,20 mol) de acrilato de etila (XXVI) (contendo hidroquinona) às gotas e sob resfriamento com banho de água e gelo. A mistura de reação foi agitada por meia hora à temperatura ambiente e, em seguida, jogada numa solução aquosa gelada de ácido sulfúrico 10%, tornando a mistura fortemente ácida. O produto da reação foi extraído em éter e o extrato etéreo seco sobre sulfato de sódio anidro. Após a evaporação do solvente, o resíduo viscoso resultante foi destilado à pressão reduzida, recolhendo-se 45,4 g (26%) da fração de P.E. 98-106°C/7 mm Hg (lit.[89] P.E. 124-129°C/11 mm Hg).

I.V. (filme): 1750 cm^{-1} (C=O); 1728 cm^{-1} (C=O); 1668 cm^{-1} (C=C).

R.M.N. (CCl_4) (τ): 5,90 (q,2H - OCH_2); 7,10 - 7,75 (m,5H - $2CH_2$,CH); 8,75 (t,3H - CH_3)

d) 3-Tiaciclopentanona (IV)[89] - Uma mistura de 45,4g (0,26 mol) do produto obtido em c, 410 ml de uma solução aquosa de ácido sulfúrico 10% foi aquecida sob refluxo durante 4 horas. A mistura foi saturada com cloreto de sódio e o produto da reação extraído em éter. O extrato etéreo, depois de seco, foi submetido à evaporação e o óleo residual destilado, recolhendo-se 18,5 g (69,2%) do produto de P.E. 65,5 - 66,0°C/7 mm Hg (lit.[114] P.E. 71,0 - 72,5/13 mm Hg). Este composto mos

trou-se cromatograficamente puro.

I.V. (filme): 1725 cm^{-1} (C=O); 763 cm^{-1} (C-S-C)

$\nu_{CO}(CCl_4)$: 1742 cm^{-1}.

R.M.N. (CCl_4) (τ): 6,90 (s,2H); 7,00 (t,2H); 7,51 (t,2H)

Preparação da semicarbazona: Seguindo-se o procedimento usual,[105d] obteve-se um sólido de P.E. 192°C, com decomp. (lit.[89] P.F. 191-2°C, com decomp.)

3.5.4.4. 4-Tiaciclohepta**n**ona (XII)[97] - A uma mistura de 23,2g (0,20 mol) de 4-tiaciclohexanona (XI) (v.3.5.4.2.) e 50 ml de álcool metílico, adicionou-se óxido de bário até tornar a mistura alcalina. Após a adição cuidadosa de 27,0 g (0,20 mol) de N-nitrosometiluretana* (XXX), a mistura de reação foi agitada durante 1 hora e filtrada. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o óleo residual diluído com 200 ml de éter, havendo separação de um óleo escuro e viscoso. O extrato etéreo foi seco sobre sulfato de sódio anidro, filtrado e evaporado. O resíduo resultante foi fracionado sob pressão reduzida, recolhendo-se o produto de P.E. 72-5°C/1 mm Hg (lit.[97] P.E. 72-5°C/1,5 mm Hg). Este composto mostrou-se cromatograficamente puro.

I.V. (filme): 1705 cm^{-1} (C=O)

ν_{CO} (CCl_4): 1712 cm^{-1}

R.M.N. (CCl_4) (τ): 6,83 - 7,76 (m,8H); 7,76 - 8,67 (m,2H).

*Cedida por C.Trufem Filho.[80d]

3.5.4.5. 3-Oxaciclohexanona (VIII)

a) Trifluoreto de boro em diglima (aprox. 3,65M)[115]
Este reagente foi obtido pela adição de 31,6 ml de eterato de trifluoreto de boro a 63,0 ml de diglima, com resfriamento em banho de água e gelo, e remoção do éter sob pressão reduzida.

b) Diborano em tetrahidrofurano (aprox. 2,0N)[100] - Adicionou-se o trifluoreto de boro em diglima, obtido em a, a uma solução de 4,7 g (0,12 mol) de hidreto de sódio e boro 98% em 10 ml de diglima. O diborano gerado foi borbulhado numa solução de hidreto de sódio e boro, e, em seguida, dissolvido em 70 ml de tetrahidrofurano.

c) 3-Oxaciclohexanol (XXXIII)[98] - 35 ml da solução de borano em tetrahidrofurano, obtida em b, foram adicionados a uma solução de 16,8 g (0,20 mol) de dihidropirano (XXXI) em 120 ml de tetrahidrofurano, mantendo-se a temperatura entre 0-5°C. A mistura de reação foi agitada por 3 horas, a 0°C e por mais 2 horas, a 25°C. Após a adição de 36 ml de uma solução de 6 g de hidróxido de sódio em 50 ml de água e de 24 ml de peróxido de hidrogênio 30%, às gotas e à temperatura entre 30-50°C, a mistura foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e saturada com cloreto de sódio. A camada orgânica foi separada da aquosa, e esta última submetida à extração com éter. O produto orgânico e o extrato etéreo, combinados, foram secos sobre sulfato de magnésio anidro. Após a eliminação do solvente, o resíduo foi fracionado, obtendo-se 6,0 (25%) do produto de P.E. 90°C/21 mm Hg (lit.[98] 90°C/21 mm Hg).

d) 3-Oxaciclohexanona (VIII)[99] - A uma solução de 5,5 g (0,05 mol) de 3-oxaciclohexanol (XXXIII) em 250 ml de acetona, adicionou-se, às gotas e sob agitação, uma solução preparada a partir de 13,4 g de trióxido de crômio, 25 ml de água e 12 ml de ácido sulfúrico concentrado, até persistir a coloração marrom do líquido sobrenadante. Após a destruição desta coloração, com algumas gotas de isopropanol, a solução acetônica foi neutralizada e seca com carbonato de potássio anidro, permanecendo em repouso por uma noite. A acetona foi removida e o óleo residual destilado sob pressão reduzida, recolhendo-se 4,0 g (80%) da fração de P.E. 61,0-61,5°C/15 mm Hg (lit.[99] 61°C/15 mm Hg). Este composto mostrou-se cromatograficamente puro.

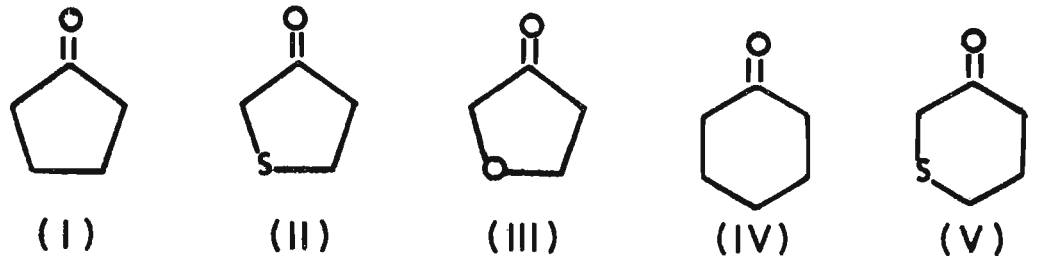
I.V. (filme): 1722 cm^{-1} (C=O); 1100 cm^{-1} (C-O-C)

ν_{CO} (CCl_4): 1731 cm^{-1}.

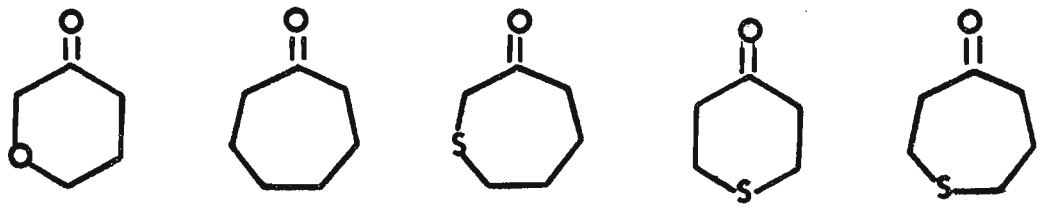
R.M.N. (CCl_4) (τ): 6,40 - 6,00 (3 bandas, 2H); 8,10 - 7,40 (m, 4H).

RESUMO

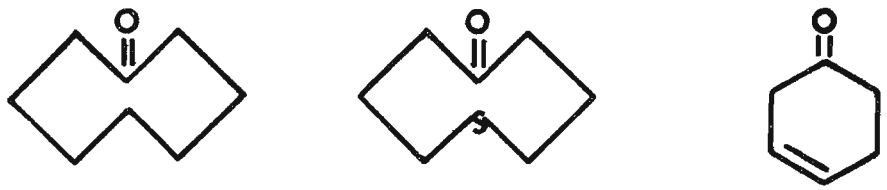
Este trabalho investiga as interações entre o grupo carbonílico e enxofre, oxigênio ou dupla olefínica, através do estudo dos seguintes compostos: ciclopentanona (I), 3-tiaciclopentanona (II), 3-oxaciclopentanona (III), ciclohexanona (IV), 3-tiaciclohexanona (V), 3-oxaciclohexanona (VI), cicloheptanona (VII), 3-tiacicloheptanona (VIII), 4-tiaciclohexanona (IX), 4-tiacicloheptanona (X), ciclooctanona (XI), 5-tiaciclooctanona (XII) e 3-ciclohexenona (XIII).



(I) (II) (III) (IV) (V)



(VI) (VII) (VIII) (IX) (X)



(XI) (XII) (XIII)

É fornecida uma revisão bibliográfica, na qual são apresentados os trabalhos sobre frequência de estiramento e basicidade relativa do grupo carbonílico de cetonas por espectroscopia no infravermelho, sendo destacados alguns aspectos mais intimamente ligados a este trabalho. Entre estes aspectos, podem ser enumerados: ressonância de Fermi na ciclopentanona, efeito de campo, efeito do tamanho do anel sobre a frequência e basicidade da carbonila, e impedimento estérico nas ciclanonas.

São descritas as sínteses de algumas das cetonas da série estudada, a saber: 3-tiaciclopentanona (II), 3-tiaciclohexanona (V), 3-oxaciclohexanona (VI), 4-tiaciclohexanona (IX) e 4-tiacicloheptanona (X).

São fornecidos os dados das medidas de deslocamentos das frequências de estiramento das hidroxilas de fenol e de p-clorofenol, em associação (1:1) com as treze cetonas cíclicas estudadas, à diluição infinita do doador em tetracloreto de carbono ($\Delta\nu^{o}_{OH}$).

São determinadas as constantes de associação (K_{ass}) dos complexos formados entre p-clorofenol e cetonas (1:1), em tetracloreto de carbono, no infravermelho próximo, para as 3- e 4-tiaciclanonas (II), (V), (VIII), (IX) e (X), 3-oxaciclanonas (III) e (VI) e cetonas não substituídas correspondentes (I), (IV) e (VII).

São apresentadas as frequências de estiramento do grupo carbonílico (ν_{CO}) das treze cetonas cíclicas estudadas, em tetracloreto de carbono.

Os resultados de $\Delta\nu^{o}_{OH}$ e K_{ass} para as ciclanonas substituídas em posições 3 e 4 por enxofre ou oxigênio, em compa

ração com as ciclanonas não substituídas correspondentes, indicam que:

1) 3-tiaciclanonas (II), (V) e (VIII) apresentam uma diminuição de basicidade;

2) a ordem de diminuição de basicidade em 3-tiaciclanonas é: 3-tiaciclopentanona (II) > 3-tiaciclohexanona (V)= 3-tiacicloheptanona (VIII);

3) 4-tiaciclohexanona (IX) e 4-tiacicloheptanona (X) mostram uma diminuição de basicidade comparável à das 3-tiaciclanonas correspondentes;

4) 3-oxaciclopentanona (III) e 3-oxaciclohexanona (VI) apresentam uma diminuição de basicidade, que é da mesma ordem de grandeza em ambos os compostos;

5) a diminuição de basicidade em 3-oxaciclopentanona (III) é menor e em 3-oxaciclohexanona (VI) é maior do que nas tiaciclanonas correspondentes.

As medidas de frequência de estiramento da carbonila (ν_{CO}) para as mesmas ciclanonas demonstram que:

1) não há diferenças significativas entre as frequências da carbonila de tiaciclanonas e ciclanonas não substituídas correspondentes;

2) há um aumento na frequência da carbonila, passando-se das ciclanonas não substituídas (I) e (IV) para as 3-oxaciclanonas correspondentes (III) e (VI)

É apresentada uma discussão, em que a existência de possíveis interações é examinada pela interpretação dos dados experimentais, à luz dos efeitos indutivos e de campo,

alterações no anel provenientes da introdução de um heteroátomo, e níveis de energia, proximidade e posição geométrica dos orbitais interagentes.

É sugerida a ocorrência de uma interação no espaço significativa entre o heteroátomo e o grupo carbonílico em 3-tiaciclopentanona (II), 3-oxaciclopentanona (III) e 3-oxaciclohexanona (VI), e a ausência de uma tal interação significativa em 3-tiaciclohexanona (V) e 3-tiacicloheptanona (VIII). Não se elimina, porém, a possibilidade da existência de uma fraca interação no espaço nos dois últimos compostos.

O estudo de basicidade de 5-tiaciclooctanona (XII) e 3-ciclohexenona (XIII) indica:

1) um aumento na basicidade em relação às cetonas não substituídas correspondentes;

2) um aumento de basicidade anormal com o aumento de concentração das cetonas em tetracloreto de carbono.

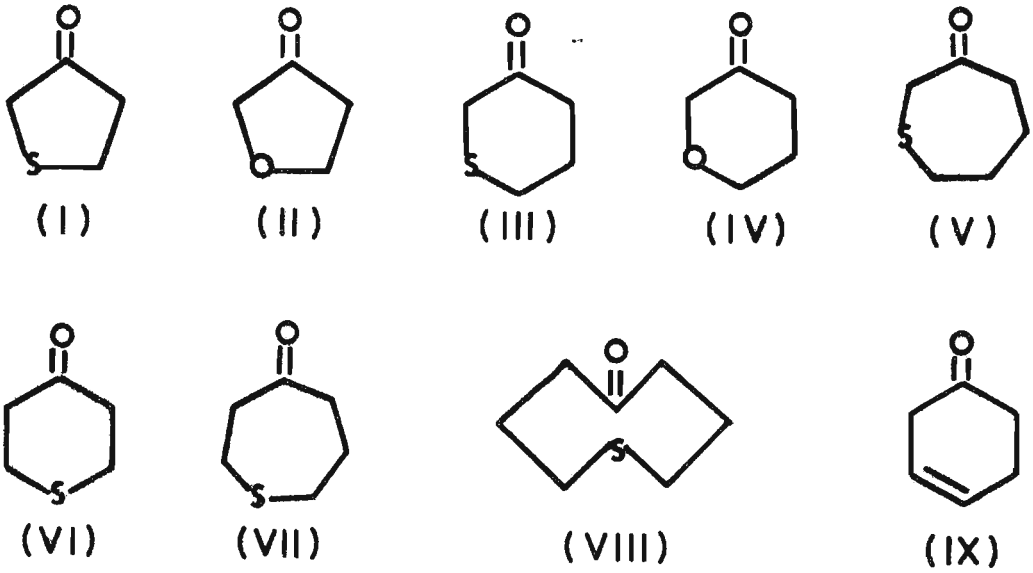
Os dados de basicidade, em conjunto com os estudos efetuados paralelamente por Wladislaw e col. e com os resultados de outras medidas da literatura, permitem sugerir para a 5-tiaciclooctanona (XII) e 3-ciclohexenona (XIII):

1) a ocorrência de transferência de carga no estado fundamental;

2) a existência, em solução, de um equilíbrio entre duas conformações, uma em que há transferência de carga de enxofre ou dupla olefínica para a carbonila, e outra em que esta transferência é ausente.

ABSTRACT

This thesis investigates the interactions between the carbonyl group and sulphur, oxygen or ethylene double bond, in the following compounds: 3-thiacyclopentanone (I), 3-oxacyclopentanone (II), 3-thiacyclohexanone (III), 3-oxacyclohexanone (IV), 3-thiacycloheptanone (V), 4-thiacyclohexanone (VI), 4-thiacycloheptanone (VII), 5-thiacyclooctanone (VIII) and 3-cyclohexenone (IX), by comparison with the corresponding unsubstituted compounds.



The thesis contains:

A literature review on the stretching frequencies and relative basicities of the carbonyl group in ketones, in which some aspects connected with the present work, such as cyclopentanone Fermi ressonance, field effect, ring size influence and steric hindrance are emphasized.

The syntheses of 3-thiacyclopentanone (I), 3-thia-

cyclohexanone (III), 3-oxacyclohexanone (IV), 4-thiacyclohexanone (VI) and 4-thiacycloheptanone (VII).

The $\Delta\nu^{o}_{OH}$ data, as measured by i.r. shifts of OH stretching vibration of phenol and p-chlorophenol associated to the ketones studied (1:1), in carbon tetrachloride.

The equilibrium constants ($K_{as.}$) for the association complexes (1:1) between p-chlorophenol and 3- and 4-thiacyclanones (I), (III), (V), (VI) and (VII) and 3-oxacyclanones (II) and (IV) and the corresponding unsubstituted ketones, in carbon tetrachloride, obtained from near infra-red measurements.

The carbonyl stretching frequencies (ν_{CO}) for the ketones studied, in carbon tetrachloride.

The basicities measurements data indicate that:

3-Thiacyclanones (I), (III) and (V) are less basic than the corresponding unsubstituted ketones.

The basicities decrease order in 3-thiacyclanones is: 3-thiacyclopentanone (I) > 3-thiacyclohexanone (III) = 3-thiacycloheptanone (V).

The basicity decrease in the 4-thiacyclohexanone (VI) and 4-thiacycloheptanone (VII) is similar to that obtained for the corresponding 3-thiacyclanones.

3-Oxacyclopentanone (II) and 3-oxacyclohexanone (IV) show similar basicity decrease.

The basicities of 3-oxacyclopentanone (II) and 3-oxacyclohexanone (IV) are, respectively lower and higher than those of the corresponding thia analogues.

5-Thiacyclooctanone (VIII) and 3-cyclohexenone (IX) are more basic than the corresponding unsubstituted ketones.

An abnormal raise of basicity occurs in 5-thiacyclooctanone (VIII) and 3-cyclohexenone (IX) with the increase of concentration in carbon tetrachloride.

The carbonyl stretching frequency measurements (ν_{CO}) show that:

The ν_{CO} values for thiacyclanones do not differ significantly from those for the corresponding unsubstituted ketones.

3-Oxacyclanones exhibit higher ν_{CO} values than the corresponding unsubstituted ketones.

A discussion is presented, in which:

The possibility of through-space and through-bond interactions in the 3- and 4-substituted cyclanones is considered by examination of experimental data in the light of the possible effects described in the literature review, energy levels, proximity and geometry of the interacting orbitals.

The possibility of a charge transfer from the sulphur atom or ethylene double bond to the carbonyl group in 5-thiacyclooctanone (VIII) and 3-cyclohexenone (IX) is examined by comparison of the experimental data of the present thesis with those reported in the literature and those obtained by B.Wladislaw et al.

The following conclusions are presented:

A significant through-space interaction between sulphur or oxygen atoms and carbonyl group takes place in the 3-thiacyclopentanone (I), 3-oxacyclopentanone (II) and 3-oxacyclohexanone (IV).

There is no evidence for a significant through-space

interaction between sulphur atom and carbonyl group in 3-thiacyclohexanone (III) and 3-thiacycloheptanone (V), though a weak interaction may be present.

5-Thiacyclooctanone (VIII) and 3-cyclohexenone (IX) exist in solution, as an equilibrium mixture of two conformations, one in which charge transfer occurs and another in which it is absent.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bellamy, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall Ltd., London, 1975, pag. 149.
2. Bellamy, L.J., "Advances in Infrared Group Frequencies", Chapman and Hall Ltd., London, 1975, pag. 123.
3. Avram, M. e Mateescu, G.D., "Infrared Spectroscopy" John Wiley & Sons Inc., N.York, 1972, pag. 342.
4. Bellamy, L.J., J.Chem.Soc., 1955, 4221.
5. Jones, R.N. e Sandorfy, C., "Technique of Organic Chemistry", Weissberger, A., 1956, vol. IX, pag. 152 (a), pag. 487 (b), pag. 479 (c).
6. Lord, R.C., Miller, F.A., Appl.Spectroscopy, 1956, 10, 115.
7. Hartwell, E.J., Richards, R.E. e Thompson, H.W., J.Chem. Soc., 1948, 1436.
8. Francis, S.A., J.Chem.Phys., 1951, 19, 942.
9. Mizushima, S.-I., Shimanouchi, T., Miyazawa, T., Ichishima, I., Kuratani, K., Nakagawa, I. e Shido, N., J.Chem. Phys., 1953, 21, 815.
10. Fuson, N., Josien, M.L. e Shelton, E.M., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 2526.
11. Lascombe, J. e Josien, M.L., Bull.Soc.chim.France, 1955, 1227.
12. Halford, J.O., J.Chem.Phys., 1956, 24, 830.

13. Bellamy, L.J. e Williams, R.L., J.Chem.Soc., 1957, 4294.

14. Josien, M-L., Castinel, C., Chiurdoglu, G. e Vanlanduyt, E., Compt. rend., 1957, 244, 2383.

15. Pineau, P., Fuson, N. e Josien, M-L., J.Chim.phys., 1958, 55, 464.

16. Rao, C.N.R., Goldman, G.K. e Lurie, C., J.Phys.Chem., 1959, 63, 1311.

17. Bratoz, S. e Besnainou, S., Compt. rend., 1959, 248, 546.

18. Bratoz, S. e Besnainou, S., J.Chim.phys., 1959, 56, 555.

19. Bratoz, S. e Besnainou, S., J.Chem.Phys., 1961, 34, 1142.

20. Karabatsos, G.J., J.Org.Chem., 1960, 25, 315.

21. Daudel, R., Tetrahedron, 1962, 17, 243.

22. Morgan, K.J. e Unwin, N., J.Chem.Soc.(B), 1967, 1336.

23. Hirota, M., Hagiwara, T. e Satonaka, H., Bull.Chem.Soc. Japan, 1967, 40, 2439.

24. Fries, S.L. e Frankenberg, P.E., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 2679.

25. Bartlett, P.D. e Stiles, M., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77. 2806.

26. Castinel, C., Chiurdoglu, G., Josien, M-L., Lascombe, J. e Vanlanduyt, E., Bull.Soc.chim.France, 1958, 807.

27. Hall Jr., H.K. e Zbinden R., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80. 6428.

28. Bellamy, L.J. e Pace, R.J., Spectrochim. Acta, 1970, 705.

29. Brauman, J.I. e Laurie, V.W., Tetrahedron, 1968, 24, 2595.

30. Chadwick, D., Frost, D.C. e Weiler, L., Tetrahedron Letters, 1971, 47, 4543.

31. Colthup, N.B. e Orloff, M.K., Chem.Phys.Letters, 1973, 19, 298.

32. Jones, R.N., Ramsay, D.A., Herling, F. e Dobriner, K., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 2828.

33. Corey, E.J., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2301.

34. Corey, E.J. e Burke, H.J., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 5418.

35. Allinger, N.L. e Allinger, J., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5476.

36. Allinger, J. e Allinger, N.L., Tetrahedron, 1958, 2, 64.

37. Allinger, J., Allinger, N.L., Geller, L.E. e Djerassi,C., J.Org.Chem., 1961, 25, 3521.

38. Stradling, S.S. e Tarbell, D.S., J.Org.Chem., 1964, 29, 1170.

39. Taboury, F.J. e Gray, E., Compt. rend., 1952, 234, 2181.

40. Gray, E. e Bottreau, M.-M., Compt. rend., 1955, 240, 2134.

41. Baker, A.W., J.Phys.Chem., 1956, 60, 1660.

42. Angell, C.L., Krueger, P.J., Lauzon, R., Leitch, L.C., Noack, K., Smith, R.D. e Jones, R.N., Spectrochim.Acta, 1959, 15, 926.

43. Allen, G., Ellington, P.S. e Meakins, G.D., J.Chem.Soc., 1960, 1909.

44. Bertran, J.F., Ballester, L., Dobrihalova, L., Sanchez, N. e Arrieta, R., Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 1765.

45. Ginzburg, I.M. e Khlevnyuk, V.S., Optics and Spectroscopy, 1969, 26, 98.

46. Ginzburg, I.M. e Khlevnyuk, V.S., Optics and Spectroscopy, 1971, 31, 169.

47. Cataliotti, R. e Jones, R.N., Spectrochim.Acta, 1971, 27A, 2011.

48. Kidd, K.G. e Jones, R.N., Acta Phys.Acad.Sci.Hung., 1974, 35, 261.

49. Arnett, E.M., Progr.Phys.Org.Chem., 1963, 1. 223.

50. Hadzi, D., "Hydrogen Bonding", Pergamon Press - N.Y., 1959, pag. 169.

51. Pimentel, G.C. e McClellan, A.L., "The Hydrogen Bonding", Freeman - San Francisco, 1960, pag. 67.

52. Rao, C.N.R. e Murthy, A.S.N., Developments Appl.Spectroscopy, 1970, 7B, 54.

53. Vinogradov, S.N. e Linnell, R.H., "Hydrogen Bonding", Van - Nostrand - Reinhold, N.Y., 1971, pags. 47 e 114.

54. Arnett, E.M., Mitchell, E.J. e Murthy, T.S.S.R., J.Amer. Chem.Soc., 1974, 96, 3875.

55. Gordy, W., J.Chem.Phys., 1939, 7, 93.

56. Gordy, W. e Stanford, S.C., J.Chem.Phys., 1940, 8, 170.

57. Gordy, W. e Stanford, S.C., J.Chem.Phys., 1941, 9, 204.

58. Widom, J.M., Philippe, R.J. e Hobbs, M.E., J.Amer.Chem. Soc., 1957, 79, 1383.

59. Cook, D., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 49.

60. Tamres, M. e Searles Jr., S., J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 2100.

61. Bellamy, L.J. e Williams, R.L., Trans.Faraday Soc., 1959, 55, 14.

62. Bellamy, L.J. e Pace, R.J., Spectrochim.Acta, 1963, 19, 1831.

63. Chiurdoglu, G., Doehaerd, T. e Tursch, B., Bull.Soc.chim. France, 1960, 1322.

64. Becker, E.D., Spectrochim.Acta, 1961, 17, 436.

65. Hoeke, M. e Koevoet, A.L., Rec.Trav.chim., 1963, 82, 17.

66. Gramstad, T., Spectrochim.Acta, 1963, 19, 497.

67. Singh, S. , Murthy, A.S.N. e Rao, C.N.R., Trans.Faraday Soc., 1966, 62, 1056.

68. Singh, S. e Rao, C.N.R., J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88,2142.

69. Sriraman, S. e Sabesan, R., J.Chim.phys., 1966, 63, 716.

70. Morrison, J.D., Salinger, R.M. e Pilar, F.L., J.Org.Chem., 1969, 34, 1497.

71. Kelm, H. e Brauer, H.-D., Z.phys.Chem., 1972, 78,S. 225.

72. Saumagne, P., Cozien, Y., Lauransan, J. e Guilard, R., J.Chim.phys., 1974, 71, 93.

73. Wladislaw, B., Rittner, R. e Viertler, H., J.Chem.Soc.(B), 1971, 1859.

74. Wladislaw, B., Rittner, R., Olivato, P.R. e Sancho, C.C., J.C.S. Chem.Comm., 1972, 236.

75. Fabi, M.T., Marzorati, L., Olivato, P.R., Rittner, R., Viertler, H. e Wladislaw, B., J.C.S. Perkin II, 1976, 16.

76. Olivato, P.R., Viertler, H. e Wladislaw, B.; Cole, K.C. e Sandorfy, C., Canad.J.Chem., no prelo.

77. Sweigart, D.A. e Turner, D.W., J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 5599.

78. Chadwick, D., Frost, D.C. e Weiler, L., J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 4962.

79. White, S.C. e Thompson, H.W., Proc.Roy.Soc., 1966, 291A, 460.

80. Trufem, C., "Tese de Doutoramento", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976, pag.41(a); pag. 60(b); pag. 71(c); pag. 134(d).

81. Pauling, L., "The Nature of Chemical Bond", Cornell University Press, London, 1948, pag. 60.

82. Houk, K.N., Davis, L.P., Newkome, G.R., Duke Jr., R.E. e Nauman, R.V., J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 8364.

83. Levin, C.C., Hoffmann, R., Hehre, W.J. e Hudec, J., J.C.S. Perkin II, 1973, 210.

84. Leonard, N.J., Brown, T.L. e Milligan, T.W., J.Amer.Chem. Soc., 1959, 81, 504.

85. Leonard, N.J., Milligan, T.W. e Brown, T.L., J.Amer.Chem. Soc., 1960, 82, 4075.

86. Leonard, N.J. e Owens, F.H., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 6039.

87. Hentrich, G., Gunkel, E. e Klessinger, M., J.Mol.Structure, 1974, 21, 231.

88. Buzzi, B.T., Olivato, P.R., Rittner, R., Trufem, C., Viertler, H. e Wladislaw, B., J.C.S.,Perkin II, 1975 , 1294.

89. Karrer, P. e Schmid, H., Helv.Chim.Acta, 1944, 27, 116.

90. Leonard, N.J. e Figueras Jr., J., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 917.

91. Naylor, R.F., J.Chem.Soc., 1949, 2749.

92. Fehnel, E.A. e Carmack, M., J.Amer.Chem.Soc., 1948, 70, 1813.

93. Noyce, D.S. e Canfield, J.H., J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 3630.

94. Baker, B.R., Querry, M.V., Safir, S.R. e Bernstein, S., J.Org.Chem., 1947, 12, 138.

95. Fehnel, E.A. e Carmack, M., Org.Synth., 1963, Coll. vol. IV, 669.

96. Gianturco, M.A., Friedel, P. e Giammarino, A.S., Tetrahedron, 1964, 20, 1763.

97. Overberger, C.G. e Katchman, A., J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 1965.

98. Zweifel, G. e Plamondon, J., J.Org.Chem., 1970, 35, 898.

99. Gore, J. e Guigues, F., Bull.Soc.chim.France, 1970, 10, 3521.

100. Zweifel, G. e Arzoumanian, H., J.Amer.Chem.Soc., 1967 , 89, 291.

101. Monson, R.S., "Advanced Organic Synthesis - Methods and techniques", Academic Press, N.Y., 1971, pag. 3.

102. Marzorati, L., "Tese de Doutoramento", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976, pag. 60.

103. Brown, H.C., Org.Reactions, 1963, 13, 28.

104. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. e Perrin, D.R., "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, N.Y., 1966, pag. 262.

105. Vogel, A.I., "Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 1967, pag. 171(a), pag. 193-met.2(b), pag. 863(c), pag. 344(d), pag. 518(e), pag. 613(f).

106. Einsenlohr, F., Chem.Ber., 1911, 44, 3188.

107. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., 1974-1975, pag. C-423(a), pag. C-261(b), pag. C-258(c), pag. C-260(d), pag. C-217(e).

108. Vogel, A.I., J.Chem.Soc., 1928, 2033.

109. Overberger, C.G., Barkan, P., Lusi, A. e Ringsdorf, H., J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 2814.

110. Leonard, N.J., Milligan, T.W. e Brown, T.L., J.Amer. Chem.Soc., 1960, 82, 4075.

111. Millward, B.B., J.Chem.Soc., 1960, 26.

112. Fehnel, E.A., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 1569.

113. Cardwell, H.M.E., J.Chem.Soc., 1949, 715.

114. Weiland, J.H.S., Rec.Trav.chim., 1964, 83, 81.

115. Brown, H.C. e Zweifel, G., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83 , 1241.