

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Paulo Irajara Borba Carneiro e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 22.03.91

Roberto Rittner Neto

"EFEITOS EMPÍRICOS DOS SUBSTITUINTES EM RMN
DE CARBONO-13. CORRELAÇÕES COM PARÂMETROS
ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS DOS SUBSTITUINTES"

Paulo Irajara Borba Carneiro

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Roberto Rittner Neto

Orientador

1991

B09105506

A Claudia e Caroline
minhas filhas

A Eliana
Adorável esposa

Dedico esta Tese
fruto de muito trabalho

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roberto Rittner Neto pela amizade, orientação, incentivo e apoio em minha formação.

Aos Professores e Diretores do Instituto de Química, pelas oportunidades concedidas.

A Direção e colegas da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo incentivo e apoio recebidos.

A Prof^a Dr^a Anita Marsaioli, a Sonia e a Paula, pelo registro dos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H .

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pelo apoio na realização dos cálculos das regressões.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato, pelas informações fornecidas.

Ao Dr. Marino Tadeu Fabi, pelas amostras concedidas.

Aos colegas e funcionários do Instituto de Química

A CAPES e CNPQ pelas bolsas concedidas.

A FAPESP pelo auxílio concedido.

	página
Sumario.....	1
Summary.....	3

Capítulo 1

Introdução.....	5
Objetivos.....	10

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Espectroscopia de RMN de ^{13}C	15
. Deslocamento químico.....	15
. Constante de blindagem.....	16
. Efeitos químicos.....	20
. Efeitos empíricos.....	23
. Efeito alfa.....	25
. Efeito beta.....	29
. Efeito gama.....	30
. Efeito delta.....	35
Métodos Empíricos de Determinação de Deslocamentos Químicos de ^{13}C em Carbonos sp^3	38
. Método de Grant e Paul.....	38
. Método de Ejchart.....	39

. Método do Efeito Global.....	41
. Método de Djerassi-Eggert.....	42
. Método de Maciel	43

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

Efeitos dos Substituintes.....	45
Efeitos Eletrônicos dos Substituintes.....	48
. Efeito da Polarizabilidade do Substituinte.....	50
. Efeito de Campo Elétrico do Substituinte.....	55
. Efeito da Eletronegatividade de Grupos.....	65
. Efeito de Ressonância.....	70
Efeito Estérico do Substituinte.....	76
. Efeito Estérico do Substituinte, segundo Taft.....	78
. Efeito Estérico do Substituinte, segundo Charton.....	81
Outras Escalas de Parâmetros Eletrônicos dos Substituintes.....	84
. Efeito Polar e Indutivo do Substituinte, segundo Taft.....	88
. Efeito Polar Localizado do Substituinte, segundo Charton.....	92
. Efeito de Campo Eletrostático, segundo Swain-Lupton.....	95
. Parâmetro Indutivo do Substituinte, segundo Inamoto.....	99
. Parâmetro Indutivo do Substituinte, segundo Adcock.....	103
. Parâmetro Indutivo do Substituinte, segundo Knorr.....	107
. Parâmetro Indutivo do Substituinte, segundo Altona.....	111

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

I. Síntese dos Compostos.....	114
1. Síntese de Ácidos Carboxílicos	114
2. Síntese de Haletos de Acila.....	115
2.1 Síntese de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.....	116
2.2 Síntese de Amidas Primárias.....	116
2.2.1 Síntese de Nitrilas.....	117
2.3 Síntese de Amidas Terciárias.....	118
2.3.1 Síntese de N,N-Dimetilalquilamidas.....	118
2.3.2 Síntese de N,N-Dietilalquilamidas.....	118
2.4 Síntese de Tioésteres Metílicos.....	119
II. Determinação dos Espectros de RMN.....	122
1. Espectros de RMN de Hidrogênio-1.....	122
2. Espectros de RMN de Carbono-13.....	122
III. Atribuição de Sinais nos Espectros de RMN.....	123
1. Espectros de RMN de Hidrogênio-1.....	123
1.1 Deslocamento Induzido por Lantanídeos.....	128
2. Espectros de RMN de Carbono-13.....	139
IV. Cálculos Empíricos dos Deslocamentos Químicos de ^{13}C	153
1. Método de Djerassi-Eggert.....	153
2. Método do Efeito Global.....	156
3. Método de Maciel.....	158

V. Determinação dos efeitos empíricos em sistemas alifáticos não ramificados.....	160
VI. Interpretação da variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica.....	183
VII. Correlações entre os efeitos empíricos e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	191
1. Determinação e triagem dos dados para as correlações.....	192
2. Matriz de correlação.....	196
3. Regressão simples.....	197
4. Análise de regressão.....	206
5. Regressão múltipla.....	209
6. Correlações entre o efeito alfa e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	211
7. Correlações entre o efeito beta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	213
8. Correlações entre o efeito gama e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	215
9. Correlações entre o efeito delta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	218
VIII. Estimativa da Eletronegatividade de Grupos por RMN de ^{13}C	220
IX. Conclusões.....	225

Capítulo 5

Parte Experimental

1. Instrumentação Geral.....	229
1.1 Espectros de RMN de Hidrogênio-1.....	229
1.2 Espectros de RMN de Carbono-13.....	229
1.3 Espectro Bidimensional.....	230
1.4 Experimento de Deslocamento Induzido por Lantanídeo.....	230
1.5 Cálculos.....	231
1.6 Gráficos.....	231
2. Preparação das Amostras.....	232
2.1 RMN de Hidrogênio-1.....	232
2.2 RMN de Carbono-13.....	232
3. Solventes.....	232
4. Reagentes.....	233
5. Compostos.....	233
6. Compostos Sintetizados.....	239
Referências Bibliográficas.....	266
Apêndices.....	280

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Rotas preparativas para a obtenção de amidas, nitrilas, ácidos e ésteres carboxílicos, tioésteres e cloretos de acila.....	121
---	-----

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Correlação entre o efeito alfa e a eletronegatividade de Allred e Rochow em Compostos MeX	7
Figura 2. Correlação entre o efeito beta e a eletronegatividade de Allred e Rochow em Adamantanos-2-substituídos.....	7
Figura 3. Correlação entre o deslocamento químico do carbono beta e o efeito estérico de Taft, em éteres alquilvinílicos.....	8
Figura 4. Correlação entre o deslocamento químico de ^{13}C e a densidade de carga total de carbonos sp^3 em alcanos alifáticos.....	8
Figura 5. Variação do efeito alfa em função do número de átomos da cadeia carbônica para os halogênios em 1-haloalcanos.....	14
Figura 6. Transferência hiperconjugativa de densidade de carga dos elétrons não ligantes do substituinte X para o carbono γ -anti.....	33
Figura 7. Correlação entre $-\Delta G^{\circ}_{(g)}$ e σ_{α}	52
Figura 8. Correlação entre $-\Delta G^{\circ}$ e σ_F	59
Figura 9. Correlação entre os valores calculados e valores experimentais de σ_F	62
Figura 10. Correlações entre σ_x com a eletronegatividade de Allred e Rochow e a eletronegatividade de Wells.....	68
Figura 11. Correlação entre o deslocamento químico de ^{13}C do carbono para de benzenos monossustituídos e a densidade de carga π	72

Figura 12. Correlação entre $\Sigma\Delta q_n$ de benzenos e etilenos monossu- bstituídos.....	74
Figura 13. Correlação entre as escalas de efeito estérico ν e E_s	79
Figura 14. Regiões de blindagem e desblindagem no espaço, em torno do grupo carboxamido.....	124
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H expandido, da 3-Heptanona em CCl_4	129
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H da 3-Heptanona em CCl_4 , com adição de $\text{Eu}(\text{fod})_3$	130
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H expandido da 3-Heptanona em CCl_4 , com adição de $\text{Eu}(\text{fod})_3$	131
Figura 18. Espectro bidimensional da 2-Hexanona em CCl_4	145
Figura 19. Correlação entre os δ_C^α calculados e experimentais em alcanos monossubstituídos.....	156
Figura 20. Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para <u>grupos alquila</u> <u>lineares</u> em alcanos não ramificados.....	175
Figura 21. Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para <u>grupos alquila</u> <u>ramificados</u> , em alcanos não ramificados.....	176
Figura 22. Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para os <u>halogênios</u> em alcanos-1-substituídos correspondentes.....	177
Figura 23. Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para <u>grupos contendo</u> <u>oxigênio</u> <u>divalente</u> em alcanos-1-substituídos correspondentes.....	178

Figura 24.	Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para os <u>grupos contendo carbono sp^2 e sp</u> em alcanos-1-substituídos correspondentes.....	179
Figura 25.	Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para os <u>grupos nitrogenados</u> em alcanos-1-substituídos correspondentes.....	180
Figura 26.	Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para os <u>grupos carbonila, carboxila e carboxialquila</u> em alcanos-1-substituídos correspondentes.....	181
Figura 27.	Variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica, para <u>derivados do enxofre</u> em alcanos-1-substituídos correspondentes.....	182
Figura 28.	Correlação entre σ_x e Δt	198
Figura 29.	Correlação entre σ_F e σ_I	201
Figura 30.	Correlação entre ν e E_s	203
Figura 31.	Correlação entre $\bar{\alpha}$ e σ_x	207
Figura 32.	Correlação entre $\bar{\alpha}$ e σ_x	208
Figura 33.	Correlação entre $\bar{\alpha}_x$ com σ_x e σ_α	213
Figura 34.	Correlação entre $\bar{\gamma}$ e σ_x	215
Figura 35.	Correlação entre $\bar{\gamma}$ com σ_x e σ_F	217
Figura 36.	Correlação entre a frequência de estiramento do grupo carbonila, dos rotâmeros gauche nos compostos $MeCOCH_2X$, e a eletronegatividade de grupos.....	224

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Efeitos empíricos dos substituintes em compostos alifáticos não ramificados.....	12
Tabela 2. Efeitos empíricos dos substituintes em compostos alifáticos não ramificados.....	13
Tabela 3. Efeitos eletrônicos primários dos substituintes.....	48
Tabela 4. Parâmetros dos efeitos da polarizabilidade dos substituintes.....	54
Tabela 5. Parâmetros do efeito de campo elétrico do substituinte	64
Tabela 6. Parâmetros dos efeitos da eletronegatividade de grupos	69
Tabela 7. Parâmetros do efeito de ressonância dos substituintes.	75
Tabela 8. Parâmetros do efeito estérico do substituinte, segundo Taft.....	80
Tabela 9. Parâmetros do efeito estérico do substituinte segundo Charton.....	83
Tabela 10. Outras escalas de parâmetros eletrônicos dos substituintes.....	84
Tabela 11. Parâmetros do efeito indutivo do substituinte, segundo Taft.....	91
Tabela 12. Parâmetros do efeito polar localizado do substituinte, segundo Charton.....	94
Tabela 13. Parâmetros do efeitos de campo elétrico do substituinte, segundo Swain-Lupton.....	98
Tabela 14. Parâmetros do efeito indutivo do substituinte, segundo Inamoto.....	102
Tabela 15. Parâmetros do efeito indutivo do substituinte, segundo Adcock.....	106

Tabela 16.	Parâmetros do efeito indutivo do substituinte, segundo Knorr.....	110
Tabela 17.	Parâmetros do efeito indutivo do substituinte, segundo Altona.....	113
Tabela 18.	Ácidos e ésteres de ácidos carboxílicos. Constantes físicas e rendimentos.....	115
Tabela 19.	Cloretos de acila. Constantes físicas e rendimentos..	116
Tabela 20.	Amidas primárias. Constantes físicas e rendimentos...	117
Tabela 21.	Nitrilas. Constantes físicas e rendimentos.....	117
Tabela 22.	Amidas terciárias. Constantes físicas e rendimentos..	119
Tabela 23.	Tioésteres metílicos. Constantes físicas e rendimentos.	120
Tabela 24.	Deslocamentos químicos de ^1H de Ácidos e ésteres de ácidos carboxílicos.....	133
Tabela 25.	Deslocamentos químicos de ^1H de Cloretos de acila....	133
Tabela 26.	Deslocamentos químicos de ^1H de Amidas primárias.....	134
Tabela 27.	Deslocamentos químicos de ^1H de Nitrilas.....	134
Tabela 28.	Desl. químicos de ^1H de N.N-Dimetilalquilamidas.....	135
Tabela 29.	Desl. químicos de ^1H de N.N-Dietilalquilamidas.....	135
Tabela 30.	Deslocamentos químicos de ^1H de Tioésteres metílicos.	136
Tabela 31.	Deslocamentos químicos de ^1H de Fluoroalcanos.....	136
Tabela 32.	Deslocamentos químicos de ^1H de Metilcetonas.....	137
Tabela 33.	Deslocamentos químicos de ^1H de Etilcetonas.....	137
Tabela 34.	Deslocamentos químicos de ^1H de Butilcetonas.....	138
Tabela 35.	Desl. químicos de ^{13}C de Ésteres de ácidos carboxílicos.	149
Tabela 36.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloretos de acila...	149
Tabela 37.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Amidas primárias....	149
Tabela 38.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitrilas.....	150

Tabela 39.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilalquilamidas.....	150
Tabela 40.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dietilalquilamidas.....	151
Tabela 41.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioésteres metílicos	151
Tabela 42.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Fluoroalcanos.....	151
Tabela 43.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilcetonas.....	152
Tabela 44.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etilcetonas.....	152
Tabela 45.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Butilcetonas.....	152
Tabela 46.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos.....	154
Tabela 47.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos.....	155
Tabela 48.	Desl. químicos de ^{13}C de Etano 1,2-dissubstituídos...	159
Tabela 49.	Efeito alfa em compostos alifáticos não ramificados..	162
Tabela 50.	Efeito beta em compostos alifáticos não ramificados..	163
Tabela 51.	Efeito gama em compostos alifáticos não ramificados..	164
Tabela 52.	Efeito delta em compostos alifáticos não ramificados.	165
Tabela 53.	Efeito epsilon em compostos alifáticos não ramificados	166
Tabela 54.	Efeito alfa em compostos alifáticos não ramificados..	168
Tabela 55.	Efeito beta em compostos alifáticos não ramificados..	169
Tabela 56.	Efeito gama em compostos alifáticos não ramificados..	170
Tabela 57.	Efeito delta em compostos alifáticos não ramificados.	171
Tabela 58.	Efeito epsilon em compostos alifáticos não ramificados	172
Tabela 59.	Valores médios dos efeitos empíricos dos substituintes em compostos alifáticos não ramificados.....	173
Tabela 60.	Barreiras rotacionais em haloetanos.....	187
Tabela 61.	Parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.	193
Tabela 62.	Parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.	194
Tabela 63.	Parâmetros da eletronegatividade de grupos.....	195
Tabela 64.	Parâmetros da eletronegatividade de grupos.....	196

Tabela 65.	Análise dos resultados da regressão linear simples entre os parâmetros da eletronegatividade de grupos..	199
Tabela 66.	Análise dos resultados da regressão linear simples entre os parâmetros de campo elétrico.....	202
Tabela 67.	Análise dos resultados da regressão linear simples entre os parâmetros do efeito estérico.....	204
Tabela 68.	Análise dos resultados das regressões múltiplas entre o efeito alfa e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	212
Tabela 69.	Análise dos resultados das regressões múltiplas entre o efeito beta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	214
Tabela 70.	Análise dos resultados das regressões múltiplas entre o efeito gama e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	216
Tabela 71.	Análise dos resultados das regressões múltiplas entre o efeito delta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.....	219
Tabela 72.	Eletronegatividade de grupos.....	221
Tabela 73.	Banda de frequência de estiramento da carbonila, no espectro infravermelho de cetonas α -monossustituídas	222
Tabela 74.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcanos.....	344
Tabela 75.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de 2-Metilalcanos.....	345
Tabela 76.	Desl. químicos de ^{13}C de 2,2-Dimetilalcanos.....	346
Tabela 77.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Fluoralcanos.....	347
Tabela 78.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloroalcanos.....	348
Tabela 79.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Bromoalcanos.....	349

Tabela 80.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Iodoalcanos.....	350
Tabela 81.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcoóis.....	351
Tabela 82.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metoxialcanos.....	352
Tabela 83.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etoxialcanos.....	353
Tabela 84.	Desl. químicos de ^{13}C de Acetatos de alquila.....	354
Tabela 85.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioalcanos.....	355
Tabela 86.	Desl. químicos de ^{13}C de Ácidos sulfínicos.....	356
Tabela 87.	Desl. químicos de ^{13}C de Ácidos sulfônicos.....	357
Tabela 88.	Desl. químicos de ^{13}C de Cloretos de sulfinila.....	358
Tabela 89.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metiltioalcanos.....	359
Tabela 90.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etiltioalcanos.....	360
Tabela 91.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilsulfóxidos.....	361
Tabela 92.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilsulfonas.....	362
Tabela 93.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aminas	363
Tabela 94.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos.....	364
Tabela 95.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos.....	365
Tabela 96.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitroalcanos.....	366
Tabela 97.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcenos.....	367
Tabela 98.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aldeídos.....	368
Tabela 99.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilcetonas.....	369
Tabela 100.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etilcetonas.....	370
Tabela 101.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Propilcetonas.....	371
Tabela 102.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Butilcetonas.....	372
Tabela 103.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcinos.....	373
Tabela 104.	Desl. químicos de ^{13}C de Ácidos carboxílicos.....	374
Tabela 105.	Desl. químicos de ^{13}C de Ésteres metílicos.....	375
Tabela 106.	Desl. químicos de ^{13}C de Ésteres etílicos.....	376

Tabela 107.	Desl. químicos de ^{13}C de Cloretos de acila.....	377
Tabela 108.	Desl. químicos de ^{13}C de Tioésteres metílicos.....	378
Tabela 109.	Desl. químicos de ^{13}C de Amidas primárias.....	379
Tabela 110.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilamidas.....	380
Tabela 111.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dietilamidas.....	381
Tabela 112.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dipropilamidas.....	382
Tabela 113.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dibutilamidas.....	383
Tabela 114.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitrilas.....	384
Tabela 115.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alquilbenzenos.....	385
Tabela 116.	Parâmetros para o cálculo dos deslocamentos químicos de Carbono-13 de Aminas terciárias.....	388
Tabela 117.	Parâmetros empíricos para o cálculo dos deslocamen tos químicos de Etanos 1,2-dissubstituídos.....	399

ABREVI AÇÕES

aq.	aquoso
ASTM	"American Society for Testing Materials" (Sociedade Americana de Normas Técnicas).
col.	colaboradores
d:	dublete
imp.	impurezas
i.v	infravermelho
lit.	literatura
m	multiplete
p.	página
p.a.	para análise
p.e.	ponto de ebulição
p.f.	ponto de fusão
pp.	páginas
p/v	peso por volume
q	quartete
R	grupo alquila (texto), sinal da referência TMS (espectros)
Ref.	Referência bibliográfica
r.m.n	ressonância magnética nuclear
RMN	ressonância magnética nuclear
s	singlete
sa	singlete alargado
st	sexteto
S	sinal do solvente (espectros)
t:	triplete
TMS	Tetrametilsilano
X	substituente qualquer

Abreviações já consagradas em Química Orgânica ou na literatura científica, tais como Me (metila), vs (contra, do latim versus), etc., não foram incluídas na lista acima.

Glossário estatístico

CL: limite de confiança, nível de significância (confidence limits). Diz a probabilidade da ocorrência da correlação.

DF: graus de liberdade (degree freedom).

Teste F: avalia o nível da significância global da regressão.

f = (goodness of fit) é o teste de qualidade da correlação (f = 0-0,10 = excelente, f = 0,10-0,20 = moderada; f = >0,20 = ruim).

MSE: erro médio quadrado (mean square error)

r : coeficiente de correlação, cuja significância deve ser assegurada em relação ao número de dados n e ao número de variáveis k. (DF = n - 1 - k).

100 r^2 : mostra a fração da variância de dados de Y explicados pela equação da regressão.

SE: o erro padrão (standard error), mede a variação não explicada da variável dependente Y pela equação da regressão. Corresponde ao desvio padrão (SD: standard deviation) nas figuras das regressões.

Teste t: avalia os coeficientes individuais da regressão, mede a contribuição marginal de cada variável (avalia ρ em $\rho\alpha$).

SUMARIO

Este trabalho objetiva reavaliar os efeitos empíricos dos substituintes nos deslocamentos químicos de Carbono-13 de compostos alifáticos não ramificados, sua variação em função do número de átomos da cadeia carbônica, e eventual dependência de alguns parâmetros eletrônicos e estéricos do substituinte.

Os efeitos empíricos foram determinados a partir dos dados de deslocamento químico dos carbonos de compostos alifáticos monofuncionais, por comparação com os dados dos carbonos correspondentes de alcanos não ramificados.

Uma minuciosa pesquisa bibliográfica, mostrou que não existia dados relativos a alguns substituintes ($X = iPr, t-Bu, NMe_2, NEt_2, EtCO, CONMe_2, CONEt_2, SOCl, SOMe, SO_2Me, SO_2H, SO_3H, COSMe$) principalmente para os compostos onde a cadeia de carbono contém 5 ou 6 átomos (Tabela 59, p. 173).

Utilizando-nos de rotas reacionais relativamente simples de seguir pelos métodos convencionais, sintetizamos 26 compostos (RX) onde R pode ser ser alternativamente um grupo: etila, propila, butila, pentila ou hexila, e $X = CO_2H, COCl, CO_2Et, CONH_2, CN, CONMe_2, CONEt_2, COSMe$.

Foram determinados os efeitos empíricos para 42 grupos funcionais a partir dos dados da literatura e dos dados por nós obtidos, merecendo destaque os valores obtidos para grupos como: $iPr, t-Bu, NMe_2, NEt_2, EtCO, CONMe_2, CONEt_2, SOCl, SOMe, SO_2Me, SO_2H, SO_3H$ e $COSMe$, cujos valores são inéditos.

Nos compostos N,N -dimetilaminoalcanos e N,N -dietilaminoalcanos, foi aplicado o método de Djerassi-Eggert no cálculo do

deslocamento químico dos carbonos da cadeia alquílica. Nos etanos 1,2-dissubstituídos foi aplicado o método de Maciel no cálculo do deslocamento químico dos carbonos metilênicos. Em ambos os casos, foi verificado que o método do efeito global é mais preciso.

A variação do efeito alfa é discutida brevemente em termos de barreiras rotacionais, e comparado com alguns parâmetros físico-químicos dos substituintes, por análise de regressão, verificando-se boa correlação simples com a eletronegatividade, e boa correlação múltipla com a eletronegatividade e polarizabilidade de grupos.

Boa correlação simples também foi obtida entre o efeito gama e a eletronegatividade, e correlação múltipla com os parâmetros da eletronegatividade e de campo elétrico dos substituintes.

As boas correlações simples obtidas entre os efeitos alfa, gama e a eletronegatividade de grupos foi utilizada para estimar valores da eletronegatividade para 19 substituintes. Correlação entre alguns desses valores, e outros da literatura, com o estiramento da frequência do grupo carbonila, em cetonas α -monossusstituídas, indicou que todos os pontos jazem dentro do limite de confiança estabelecido para a correlação (CL = 95%), indicando que a RMN de ^{13}C pode ser utilizada na estimativa das constantes dos substituintes.

Foi mostrado que os efeitos estéricos não são importantes nos sistemas alifáticos de cadeia aberta, onde o arranjo molecular preferido é o antiperiplanar. Nenhuma correlação satisfatória foi obtida entre o efeito beta e os parâmetros eletrônicos e estéricos do substituinte.

SUMMARY

The aim of this work has been to reevaluate the empirical effects of the substituents in the Carbon-13 chemical shifts, in non-branched aliphatic compounds, their changes according the number of carbon atoms in the alkyl chain and their eventual dependence on the electronic and steric parameters of the substituents.

The empirical effects were determined from the carbon chemical shifts of monofunctional aliphatic compounds, in comparison with the data for the corresponding carbon atom, in non-branched alkanes.

A detailed bibliografic survey has shown that there were not available data for some substituents ($X = iPr, t-Bu, NMe_2, NEt_2, ELCO, CONMe_2, CONEt_2, SOCl, SOMe, SO_2Me, SO_2H, SO_3H, COSMe$), mostly for compounds where the alkyl chain had either 5 or 6 carbon atoms (Table 59, p. 173).

Twenty six compounds (RX) where R was an alkyl group: ethyl, propyl, butyl, amyl or hexyl, and $X = CO_2H, COCl, CO_2Et, CONH_2, CN, CONMe_2, CONEt_2$ and $COSMe$, were obtained through relatively simple synthetic routes, on using conventional methods.

The empirical effects for 42 functional groups were estimated from literature data and from our data. It should be noted that the empirical effects for the substituents: $iPr, t-Bu, NMe_2, NEt_2, ELCO, CONMe_2, CONEt_2, SOCl, SOMe, SO_2Me, SO_2H, SO_3H$, and $COSMe$ are unpublished values.

The Djerassi-Eggert's method has been applied to evaluate the alkyl carbon chemical shifts for both the N,N -dimethylaminoalkanes

as for the N,N-diethylaminoalkanes. For 1,2-disubstituted ethanes, the Maciel method has been applied to evaluate the methylene carbons chemical shifts. However, similar calculations through the global effect method have led to more precise values.

Changes in the alpha effect is briefly discussed in relation to rotational barriers, and in comparison with some physicochemical parameters of the substituents, by linear regression analysis, where a good simple correlation with the substituent's electronegativity and a good multiple correlation with the group electronegativity and polarizability parameters were found. A good simple correlation have also been showed between the gamma effect and the electronegativity, and multiple correlation with the electronegativity and electrical field parameters were found.

The good simple correlations obtained with the alpha and gamma effects and the group electronegativity, has been utilized for the estimation of electronegativity values for 19 substituents. A Correlation, between some of the news electronegativity values and others from the literature, with the frequencies of the carbonyl stretching band for α -substituted ketones has been found, with all points lying in the confidence limits of 95%. This denotes that the ^{13}C NMR data can be utilized for the estimation of the substituents constants.

Here, it has been showed that the steric effects are not important for the open chain aliphatic systems, where the antiperiplanar molecular array is the preferred one. A satisfactory correlation between the beta effect and the electronic and steric parameters was not found.

Capítulo 1

Introdução

Na última década a Físico-Química Orgânica teve um grande desenvolvimento, destacando-se a criação do periódico: The Journal of Physical Organic Chemistry (Willey), e do International Group for Correlation Analysis in Organic Chemistry (John Shorter), do qual fazemos parte.

Nosso interesse pela RMN e pela Físico-Química Orgânica, motivou-nos o desenvolvimento de uma linha de pesquisa que reunisse as informações de ambas as áreas, numa tentativa de nos aprofundarmos no conhecimento do seu relacionamento recíproco, bem como da sua contribuição ao estudo dos efeitos dos substituintes nas propriedades dos compostos orgânicos, ou seja, no estudo da sua estrutura molecular.

No início dos anos 70, a espectroscopia de RMN de Carbono-13 emergiu do seu estado inicial de um campo de estudo altamente especializado, para tornar-se uma poderosa ferramenta de análise em Química Orgânica, tendo provido informações únicas sobre moléculas.

Embora usada amplamente para elucidação de estruturas moleculares, o seu potencial no tratamento de questões de estrutura eletrônica e natureza das ligações químicas, não foi ainda completamente utilizado. Isso decorre das dificuldades inerentes de uma teoria que correlacione os dados de RMN com o ambiente eletrônico de cada carbono, e a transmissão do efeito dos substituintes ao longo da cadeia molecular.

A evolução do conhecimento sobre a blindagem nuclear, os deslocamentos químicos e os dados de constantes de acoplamento, poderão conduzir a uma completa compreensão do ambiente eletrônico do núcleo magnético.

Entretanto, tem se tornado evidente que relações entre deslocamento químico de Carbono-13 e estrutura eletrônica não são tão simples como se supunha originalmente.

Por outro lado seria errôneo ignorar o seu potencial para obter informações em situações suficientemente restritas, onde comparações válidas podem ser feitas.

Nas últimas décadas surgiram diversos trabalhos procurando correlacionar efeitos empíricos do substituinte X, ou os deslocamentos químicos de Carbono-13 da cadeia molecular, particularmente nos sistemas aromáticos substituídos, e em menor quantidade nos sistemas alifáticos, com diversas propriedades tais como: eletronegatividade, efeito de campo elétrico, efeito de ressonância, efeito estérico, etc, obtendo-se em muitos deles excelentes correlações lineares com os deslocamentos químicos de Carbono-13 da molécula estudada.

Duddeck³⁴, em revisão da literatura até 1983, sobre a dependência dos parâmetros espectrais de Carbono-13 com a estrutura eletrônica, revelou que há poucos estudos sobre os sistemas alifáticos. A razão é óbvia: é mais fácil interpretar as correlações dos deslocamentos químicos de Carbono-13 com cálculos ou parâmetros físicos para o sistema π , do que para o sistema σ .

Para ilustrar, as Figuras 1 a 4 exibem boas correlações lineares entre deslocamento químico de carbono-13 e alguns parâmetros físico-químicos⁹⁶.

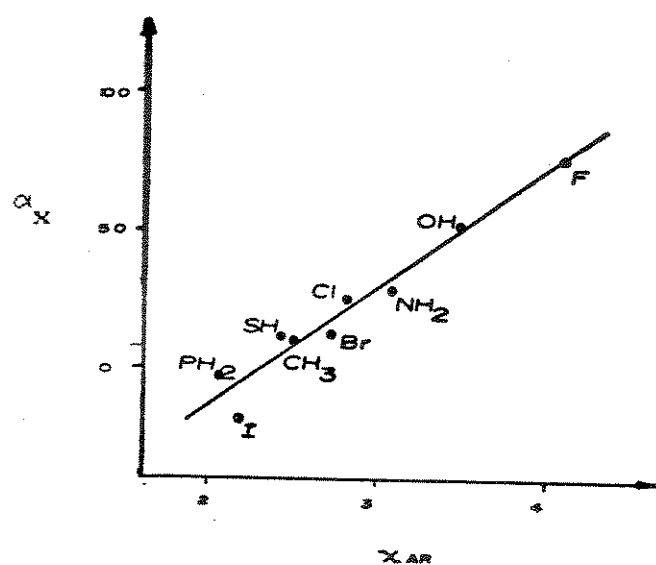


Figura 1. Correlação entre o efeito alfa (α_X) e a eletronegatividade de Allred e Rochow³⁴ (χ_{AR}) em compostos MeX.

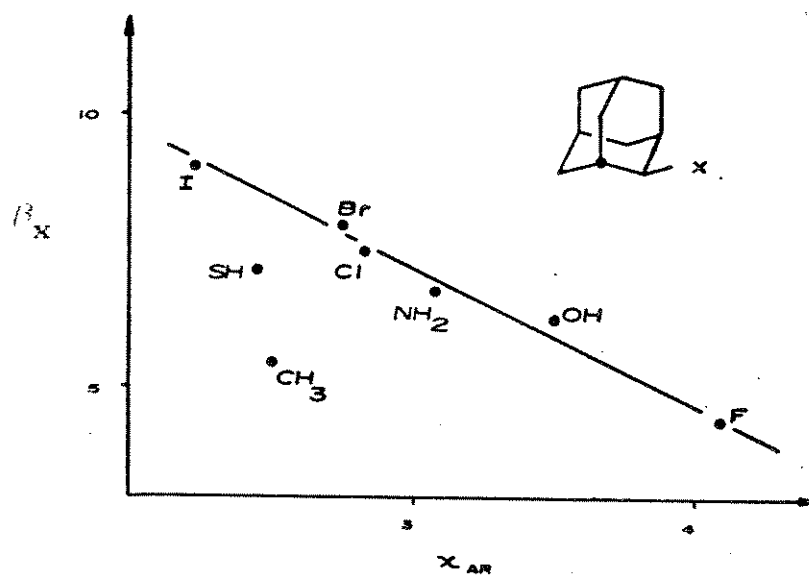


Figura 2. Correlação entre o efeito beta (β_X) e a eletronegatividade de Allred e Rochow³⁴ (χ_{AR}) em Adamantanos-2-substituídos.

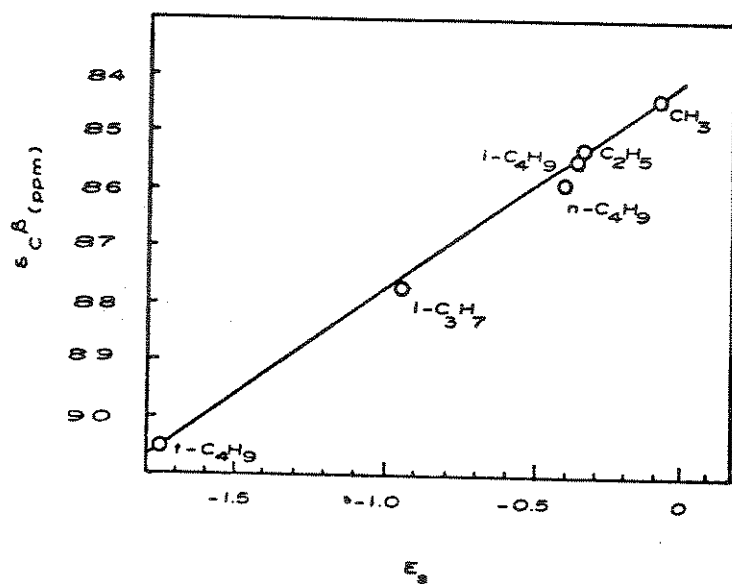


Figura 3. Correlação entre o deslocamento químico do carbono beta e o efeito Estérico (E_s) de Taft em éteres alquilvinílicos⁹⁶

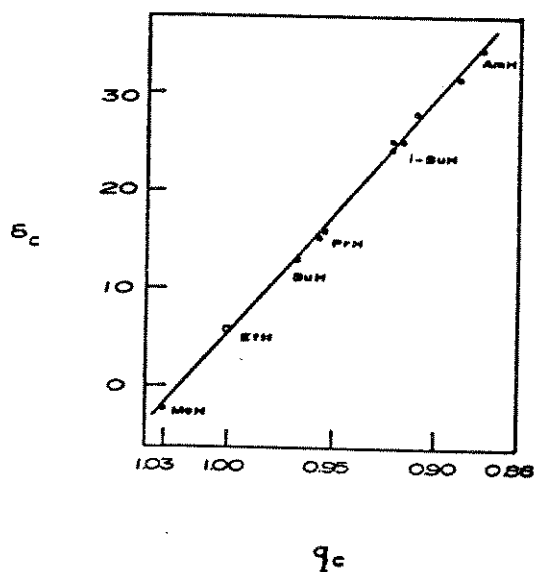


Figura 4. Correlação entre o deslocamento químico de ^{13}C e a densidade de carga total de carbonos sp^3 em alcanos alifáticos⁴⁵

As dificuldades encontradas na previsão dos valores de deslocamentos químicos conduziram a criação de métodos de cálculo empírico e consequentemente a definição de efeitos empíricos dos substituintes.

Esses métodos de cálculos empíricos desempenham um papel de importância fundamental na espectroscopia de Carbono-13. O número de publicações usando valores empíricos tem aumentado, chegando a uma situação onde a compreensão física está sendo esquecida em detrimento da massa opressiva de dados interpretados empiricamente³⁴.

Dos diversos tipos de métodos, os mais largamente utilizados são os que derivam do método clássico de Grant e Paul⁵².

De uma maneira geral a estimativa formal do deslocamento químico de um dado carbono com hibridização sp^3 se utiliza dos efeitos α , β , γ etc, do substituinte, embora muitas vezes esses efeitos apareçam em algumas expressões de cálculos com outras denominações.

Esses efeitos foram tabelados por diversos autores, conforme se acha exemplificado nas Tabelas 1 e 2.

A aparente discrepância que se observa ao analisar-se essas tabelas, a algo significativa não uniformidade e a ausência de valores para grupos específicos, indicam que se torna necessária uma reavaliação desses efeitos quer através de uma pesquisa bibliográfica exaustiva e atualizada, quer através da síntese de algumas séries de compostos e da determinação de seus deslocamentos químicos de Carbono-13.

Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é reavaliar os efeitos empíricos já conhecidos, e determinar os efeitos empíricos ainda não descritos, para um número significativo de substituintes em carbonos com hibridização sp^3 , compreendendo os principais grupos funcionais dos compostos orgânicos.

Outro aspecto bastante relevante e que constitui também um dos objetivos deste trabalho é o estudo da variabilidade desses efeitos em função do número de átomos de carbono da cadeia carbônica (Figura 5)^{19,22,39,78,86,101,119,137}

Para a determinação dos efeitos empíricos dos substituintes, é extremamente importante a atribuição correta dos sinais dos espectros por nós obtidos, bem como a exatidão das atribuições existentes na literatura. Com essa finalidade, é necessário o uso de cálculos empíricos confiáveis, para verificar a autoconsistência dos valores dos efeitos empíricos obtidos.

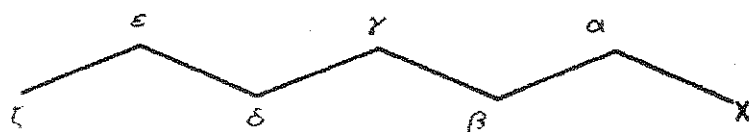
Em seguida, nós procuraremos verificar se há algum paralelismo entre os valores desses efeitos, uma vez que se propõe correlações entre deslocamentos químicos e estrutura eletrônica, e parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

Assim, organizamos a presente tese de doutorado de modo a conter uma introdução à espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Carbono-13, na qual são discutidas os diversos efeitos estruturais que afetam os deslocamentos químicos, bem como os efeitos empíricos dos substituintes e alguns métodos de cálculo empírico desses deslocamentos químicos.

Em seguida apresentamos uma análise dos parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes mais utilizados. Uma vez caracterizados os efeitos empíricos e os parâmetros eletrônicos e estéricos com os quais procuraremos correlacioná-los, apresentaremos os resultados obtidos e a sua discussão, bem como as conclusões obtidas.

Finalmente, descreveremos o trabalho experimental realizado e incluiremos nos Apêndices os espectros e tabelas, apresentados em separado para não sobrecarregar o texto principal.

Tabela 1. Efeitos empíricos dos substituintes em compostos alifáticos não ramificados.



X^c	α	β	γ	δ	ϵ	Ref.
Me	9,0	10,0	-2,0			b
F	70,0	8,0	-7,0	0,0	0,0	a
	68,0	9,0	-4,0			b
Cl	31,0	10,0	-5,0	-0,5	0,0	a
	31,0	11,0	-4,0			b
Br	20,0	10,0	-4,0	-0,5	0,0	a
	20,0	11,0	-3,0			b
I	-7,0	11,0	-1,5	-1,0	0,0	a
	-6,0	11,0	-1,0			b
OH	49,0	10,0	-6,0	0,0	0,0	a
	48,0	10,0	-5,0			b
OCOMe	52,0	6,5	-4,0	0,0	0,0	a
	51,0	6,0	-3,0			b
SH	10,5	11,5	-3,5	0,0	0,0	a
	11,0	12,0	-4,0			b
SMe	20,5	6,5	-2,5	0,0	0,0	a
	20,0	7,0	-3,0			b
NH ₂	28,5	11,5	-5,0	0,0	0,0	a
	29,0	11,0	-5,0			b
NR ₂	40,5	5,0	-4,5	-0,5	0,0	a
	42,0	6,0	-3,0			b
NO ₂	61,5	3,0	-4,5	-1,0	-0,5	a
	63,0	4,0				b
CH ₂ =CH	20,0	6,0	-0,5	0,0	0,0	a
CHO	30,0	-0,5	-2,5	0,0	0,0	a
	31,0	0,0	-2,0			b
MeCO	29,0	3,0	-3,5	0,0	0,0	a
	30,0	1,0	-2,0			b
HC≡C	4,5	5,5	-3,5	0,5	0,0	a
COOH	20,0	2,0	-3,0	0,0	0,0	a
	21,0	3,0	-2,0			b
COOMe	22,5	2,5	-3,0	0,0	0,0	a
	20,0	3,0	-2,0			b
COCl	33,0	2,0	-3,5	0,0	0,0	a
CONH ₂	22,0	2,5	-3,0	-0,5	0,0	a
CN	3,0	2,5	-3,0	0,5	0,0	a
	4,0	3,0	-3,0			b
Ph	23,0	9,0	-2,0	0,0	0,0	b

a = em ppm, referência 17. b = em ppm, referência 136. c = átomo ou grupamento substituinte.

Tabela 2. Efeitos empíricos dos substituintes^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	α	β	γ	δ
H	0,0	0,0	0,0	0,0
Me	9,1	9,4	-2,5	0,3
F	70,1	7,8	-6,8	0,0
Cl	31,0	10,0	-5,1	-0,5
Br	18,9	11,0	-3,8	-0,7
I	-7,2	10,9	-1,5	-0,9
OH	49,0	10,1	-6,2	0,0
SH	10,6	11,4	-3,6	-0,4
NH ₂	28,3	11,3	-5,1	0,0
NO ₂	61,6	3,1	-4,6	-1,0
CH ₂ =CH	19,5	6,9	-2,1	0,4
CHO	29,9	-0,6	-2,7	0,0
HC≡C	4,4	5,6	-3,4	-0,6
COOH	20,1	2,0	-2,8	0,0
COCl	33,1	2,3	-3,6	0,0
CONH ₂	22,0	2,6	-3,2	-0,4
CN	3,1	2,4	-3,3	-0,5
Ph	22,1	9,3	-2,6	0,3

a = em ppm, referência 118. b = átomo ou grupamento substituinte.

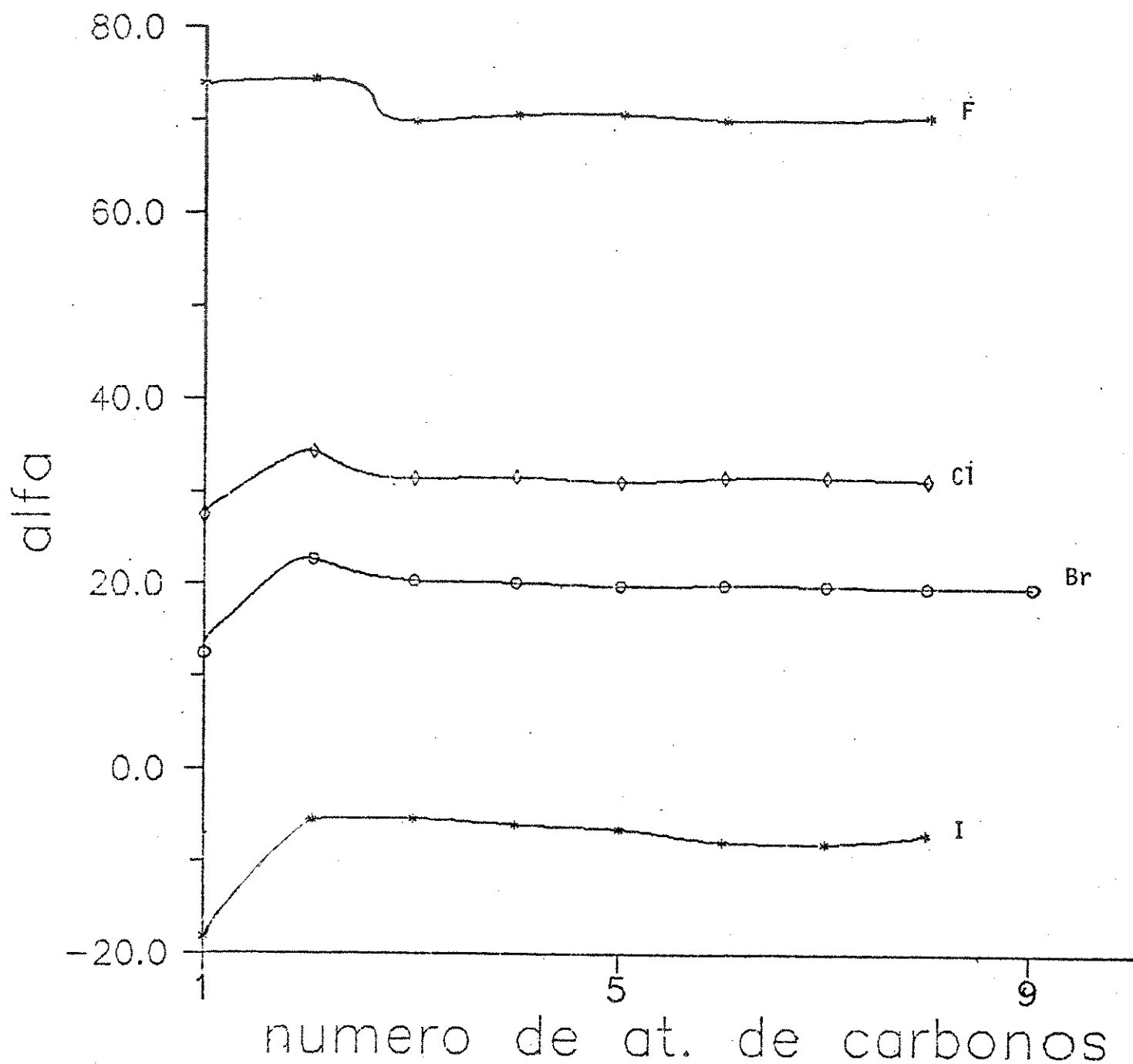


Figura 5. Variação do efeito alfa em função do número de átomos da cadeia carbônica para os halogênios em 1-haloalcanos.

Capítulo 2

Espectroscopia de RMN de Carbono-13

(Revisão Bibliográfica)

Neste capítulo não se pretende duplicar as informações já constantes de inúmeros livros textos⁷⁴ sobre o assunto. Serão abordados brevemente, apenas alguns conceitos diretamente relacionados com o tema desta Tese, para facilitar a sua leitura.

Conceitos básicos

Deslocamento químico¹⁷ de um determinado núcleo ι de uma substância é definido como a diferença de frequência $\Delta\nu_{\iota}$ em Hz entre a sua frequência de ressonância (frequência de Larmor) ν_{ι} e a frequência da referência ν_r , segundo a Equação 1. Esses valores de frequência relacionam-se com o campo magnético estático *H_0 através da Equação 2.

$$\Delta\nu_{\iota} = \nu_{\iota} - \nu_r \quad (1)$$

$$\nu_{\iota} = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \sigma_{\iota}) \quad (2)$$

*Embora⁸² seja usual o emprego de H (intensidade de campo magnético) em lugar de B (densidade de fluxo magnético) a frequência ν_{ι} é uma propriedade que depende de B , e não de H . Ambas são numericamente iguais entre si no sistema de unidades eletromagnéticas, diferindo entretanto no SI por $4\pi \cdot 10^{-7}$

Os valores de deslocamentos químicos podem ser transformados em valores de δ_i , que independem do campo magnético, através da Equação 3, onde ν_1 é a frequência da fonte de radiofrequência do instrumento em Hz.

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_r}{\nu_1} \cdot 10^6 \quad (3)$$

Constante de blindagem^{17,82,87}. O termo σ_i , constante de blindagem, caracteriza a vizinhança química do núcleo i . Entende-se como vizinhança química, a ligação química desse núcleo com o seu vizinho, a influência dos átomos adjacentes e a da proximidade, no espaço de outros átomos ou pares de elétrons. Na verdade, esse termo é usualmente desdobrado em diversas contribuições, que em uma de suas formas mais gerais é apresentado na Equação 4.

$$\sigma_i = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_c + \sigma_s \quad (4)$$

Nessa Equação, o termo σ_d representa a contribuição diamagnética local, σ_p a paramagnética local, σ_a a da anisotropia da vizinhança, σ_c a de campo elétrico e σ_s a do solvente.

A contribuição diamagnética σ_d é devida a circulação de elétrons "s" induzida pelo campo magnético externo, produzindo um campo magnético secundário em oposição ao campo aplicado (Lei de Lenz), resultando em um efeito diamagnético de blindagem.

No caso de uma distribuição esférica de carga, σ_d pode ser expresso pela Equação 5 (fórmula de Lamb). A dependência do inverso da distância torna-o importante apenas para o caso do Hidrogênio-1.

$$\sigma_d \propto r^{-1} \quad (5)$$

O termo paramagnético σ_p refere-se aos efeitos do campo magnético externo sobre a nuvem eletrônica molecular. No caso de uma molécula no interior de um campo magnético, na descrição dos seus orbitais moleculares, deve-se considerar novas funções de onda, obtidas por combinação linear de estados eletrônicos excitados e fundamentais. O cálculo é complexo, podendo ser expresso de acordo com a Equação 6.

$$\sigma_p = - \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2} \Delta E^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{2p} [Q_i + \sum Q_{ij}] \quad (6)$$

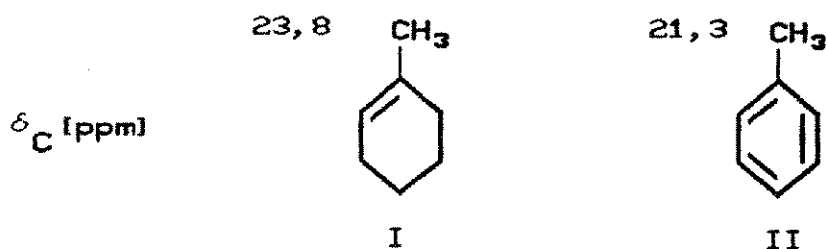
Nessa equação, Q_i refere-se ao número de elétrons ocupando o orbital "p" do núcleo i adjacente ao núcleo j . $\sum Q_{ij}$ refere-se a contribuição de ligações múltiplas entre os núcleos i e j . Esses dois efeitos são incluídos no termo $[Q_i + \sum Q_{ij}]$, que refere-se a densidade de carga do núcleo i .

σ_p aumenta com a diminuição da energia média de excitação eletrônica ΔE , com o inverso do cubo da distância entre o elétron $2p$ e o núcleo, e com a diminuição da densidade de carga nuclear.

σ_p é a contribuição dominante⁸⁷ (ca. 90%) no caso dos núcleos de Carbono-13 e Oxigênio-17. A relação entre σ_p e ΔE pode ser facilmente verificada no caso de Carbono-13, quando se compara os deslocamentos químicos do carbono carbonílico ($\delta > 170$ ppm, $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^* \approx 7\text{ev}$) com os de carbonos olefínicos ($\delta \approx 100\text{-}150$ ppm, $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^* \approx 8\text{ev}$) e com os carbonos de alcanos ($\delta < 50$ ppm, $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma}^* \approx 10\text{ ev}$).

A relação entre σ_p e r_{2p}^{-3} pode ser constatada no caso de compostos aromáticos não benzenóides¹⁷, para os quais se tem $\delta \approx 180$ ppm, densidade de carga $\pi \approx 0,66$ (cátion ciclopropenílico) e $\delta \approx 105$ ppm, densidade de carga $\pi \approx 1,2$ (ânion ciclopentadienílico), com os demais compostos em situação intermediária, todas dentro de uma excelente correlação linear, o que pode ser racionalizado, considerando-se que um aumento na densidade eletrônica conduz a uma repulsão e conseqüente expansão dos orbitais de ligação, aumentando r_{2p} e diminuindo σ_p e a desblindagem.

O termo de anisotropia de vizinhança, σ_a , é devido ao campo associado a circulação eletrônica em átomos vizinhos, induzida pelo campo aplicado, dependendo de quais são esses átomos, e da geometria molecular. Esse termo desempenha papel importante na RMN de Hidrogênio-1, mas é irrelevante na de Carbono-13, [< 2 ppm], como pode ser verificado no caso do deslocamento químico do grupo metila no 1-metilciclohexeno (I) e tolueno (II)



A contribuição devida ao efeito de campo elétrico σ_c é mais significativa. O campo elétrico intramolecular altera a densidade eletrônica dos núcleos mais próximos, podendo conduzir a deslocamentos diamagnéticos ou paramagnéticos.

Por exemplo, no caso do nitrobenzeno, os carbonos em posição orto ao grupo nitro, deveriam sofrer uma desblindagem devido ao efeito $-M$ (efeito mesomérico) do mesmo. Entretanto o que se observa é um efeito resultante de blindagem ($-5,3$ ppm, em relação ao benzeno), o que foi explicado, como devido ao campo elétrico intramolecular do grupo nitro, deslocando a densidade eletrônica da ligação C-H em direção ao carbono.

A contribuição σ_s devida ao solvente é usualmente explicada pelos mesmos mecanismos que operam nos efeitos intramoleculares. Podemos ter efeitos de campo elétrico no caso de solventes polares, efeitos anisotrópicos no caso de solventes que possuem duplas e triplas ligações e efeitos específicos no caso de solventes que interagem quimicamente com o soluto (formação de complexos e pontes de hidrogênio).

Efeitos químicos^{17,87}

Embora a Equação 4 apresente caráter genérico, a constante de blindagem σ_c pode ser discutida de outra forma, em função de efeitos puramente químicos, que alteram a densidade eletrônica do átomo de carbono que está sendo considerado.

Para o caso específico da RMN de Carbono-13 os efeitos mais importantes são os seguintes: hibridização, efeito induzido pela eletronegatividade do substituinte, efeito estérico, efeito de cargas (positivas ou negativas), efeito mesomérico, efeito de átomos pesados, efeito isotópico, etc. Esses efeitos também operam no caso de RMN de outros núcleos.

A hibridização do átomo de carbono, responde em grande parte pelo deslocamento químico observado, apresentando um certo paralelismo com a RMN de Hidrogênio-1.

Assim, carbonos sp^3 exibem deslocamentos químicos entre -20 e 100 ppm; carbonos sp entre 70 e 110 ppm; carbonos sp^2 entre 120-240 ppm.

A eletronegatividade do substituinte responde pelo deslocamento paramagnético exibido pelo carbono alfa, devido ao efeito retirador de elétrons, o que resulta numa diminuição da distância r_{2p} e portanto, num aumento do valor de σ_p , resultando em desblindagem.

Esse efeito é discutido adiante no efeito alfa. A eletronegatividade foi amplamente discutida por Tribble e Traynham¹³¹ em uma extensa revisão sobre correlações lineares dos efeitos dos substituintes em RMN de Hidrogênio-1, Fluor-19 e Carbono-13.

Nessa revisão é relevante a observação da existência de excelente correlação linear entre os deslocamentos químicos de Hidrogênio-1 em compostos alifáticos, corrigidos para a anisotropia dos substituintes, e os valores de σ^* de Taft.

Esses autores ressaltam também a observação de uma correlação entre as variações dos deslocamentos químicos de Carbono-13 de grupos $^{13}\text{CH}_3\text{X}$ com a eletronegatividade de X, contrastando com a de grupos $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ cuja variação é aleatória.

Os efeitos estéricos tem origem na grande proximidade, ou mesmo superposição dos raios de van der Waals de átomos muito próximos. Exemplificando: quando se tem carbonos hidrogenados em posição γ -gauche a repulsão entre os hidrogênios conduz a uma polarização da ligação C-H na direção do carbono, blindando o carbono γ e o carbono de referência, produzindo deslocamento diamagnético⁵¹.

Eliel *et al.*⁴¹ sugeriram que deve existir uma causa comum para explicar as diferenças nos deslocamentos químicos de prótons diastereotópicos, usualmente interpretados como devido a diferenças de anisotropia diamagnética de ligações C-C ou C-X e as diferenças nos deslocamentos químicos de carbonos metílicos diastereotópicos, interpretados em termos de interações estéricas.

Assim o fato de um próton axial, no ciclohexano, entrar em ressonância em campo mais alto do que o próton equatorial correspondente, e o carbono de uma metila axial, em metilciclohexano, também entrar em ressonância em campo mais alto do que uma metila equatorial correspondente, devem ter uma razão comum.

Embora os mecanismos que governam as constantes de blindagem sejam diferentes para Hidrogênio-1 e Carbono-13, esses resultados experimentais sugerem que alguma analogia deva existir.

O efeito de cargas negativas em carbânions, e de cargas positivas em carbocátions produzem deslocamentos diamagnéticos e paramagnéticos, respectivamente, que podem ser racionalizados em termos de densidades de cargas, calculadas por métodos de orbitais moleculares.

O efeito mesomérico manifesta-se de modo marcante em carbonos benzenóides. Assim, no caso de grupos doadores de elétrons (efeito +M) os carbonos orto e para sofrem deslocamentos diamagnéticos, enquanto que grupos retiradores de elétrons (efeito -M) produzem deslocamentos paramagnéticos nesses carbonos. Em dienos o carbono-2 é mais blindado do que o dos alcenos correspondentes, devido a conjugação.

O efeito de átomos pesados como o Iodo, Telúrio etc, foi atribuído¹¹⁹ ao aumento da blindagem diamagnética, causada pela nuvem eletrônica difusa do átomo pesado.

O efeito isotópico produz deslocamentos diamagnéticos, quando um átomo é substituído por seu isótopo mais pesado, devido a um aumento de ΔE e a uma diminuição no comprimento da ligação e consequente redução do termo σ_p .

Efeitos empíricos

A enorme dificuldade em se precisar a influência de cada um desses fatores nos deslocamentos químicos, deu origem as relações empíricas de aditividade que se tornaram extremamente úteis na atribuição dos sinais nos espectros de Carbono-13.

Assim na década de 1970 surgiram dezenas de trabalhos com os mais variados métodos de correlacionar os valores experimentais de deslocamentos químicos, com os efeitos aditivos dos substituintes.

Esses efeitos dependem da posição do substituinte em relação ao carbono que se está considerando, e definidos por uma letra grega (α , β , γ etc) com o subscrito X que indica o substituinte, do grau de hidrogenação desse carbono e da classe de compostos que está sendo analisada.

Na sua atual conceituação, esses parâmetros se referem às diferenças de deslocamentos químicos entre o átomo de carbono de uma determinada molécula RX que contém um substituinte X na posição ι e o respectivo carbono da molécula correspondente não substituída RH, calculados de acordo com a Equação 7.

$$\iota_X = \delta_{C^\iota(RX)} - \delta_{C^\iota(RH)} \quad (7)$$

($\iota = \alpha, \beta, \gamma \dots$)

Um dos aspectos relevantes do estudo da aditividade é paradoxalmente a não aditividade (Non Additivity Effects - NAE). Recentemente, Duddeck³⁴ redefiniu os NAE como ICS (Intramolecular Interaction Chemical Shifts) por analogia aos SCS (Substituent Chemical Shifts). Os efeitos não aditivos, são calculados de acordo com a Equação 8.

$$\Delta\delta_{C^i} = \delta_{C^i}^{\text{exp}} - \delta_{C^i}^{\text{calc}} \quad (8)$$

($i = \alpha, \beta, \gamma \dots$)

Nessa equação, $\Delta\delta_{C^i}$ é a diferença entre o deslocamento químico observado experimentalmente para o carbono i , e o deslocamento químico calculado para o referido carbono. O cálculo é feito pelo uso de algum método que pressuponha a perfeita aditividade dos efeitos empíricos ($\Delta\delta_{C^i} = \text{ICS} = \text{NAE} = 0,0$).

Os efeitos não aditivos do substituinte (NAE), usualmente são observados nos sistemas $X-G-Y$, onde G representa o esqueleto carbônico molecular, X e Y são substituintes próximos que interagem por efeitos eletrônicos ou estéricos. Essas interações alteram os efeitos empíricos de X e Y individualmente, bem como o deslocamento químico do carbono observado em G .

Foram propostas duas razões para a observação de "ICS": a) a presença de interações estéricas, devido a presença simultânea de mais de um substituinte no esqueleto carbônico; b) a ocorrência de interações eletrônicas, através das ligações ou através do espaço, entre os substituintes.

Os deslocamentos químicos são sensíveis a densidade de carga e a geometria molecular. A ocorrência de efeitos intramoleculares como os NAE, propicia informações valiosas sobre a distribuição eletrônica molecular.

Consequentemente, do ponto de vista da Química Orgânica, a observação da não aditividade dos efeitos dos substituintes conduz a conclusões importantes sobre a estrutura molecular de compostos orgânicos.

Efeito alfa

O efeito alfa de um substituinte (α_x), é calculado subtraindo-se o deslocamento químico do carbono alfa de RX, do valor do carbono correspondente de RH de acordo com a Equação 9.

$$\alpha_x = \delta_{C^{RX}}^{\alpha} - \delta_{C^{RH}}^{\alpha} \quad (9)$$

Cálculos³⁴ SCF-MO *ab initio* e semi-empíricos (INDO, CNDO/2, MINDO/3), mostram que o efeito alfa é determinado pela eletronegatividade do substituinte e secundariamente, pela contribuição de outros efeitos como a polarizabilidade, efeitos estéricos e de campo elétrico, dependendo do sistema em estudo. Esses efeitos operam simultaneamente na determinação do efeito observado.

A variação do efeito alfa é de -7,0 a 70,0 ppm. Esses valores são um pouco menores (10 a 20%) no caso de carbonos secundários, em relação aos primários.

Valores do efeito alfa para diversos substituintes estão registrados nas Tabelas 1 e 2 (pp. 12 e 13). Embora não seja mencionado expressamente, estes valores provavelmente referem-se a valores médios obtidos de dados de deslocamentos químicos de compostos com quatro ou mais átomos de carbono, visto que em compostos contendo de um a três átomos de carbono os valores desses efeitos não são constantes.

Ainda que esse fato transparecesse nos trabalhos de Grant e Paul⁵² e de Tanaka e col¹²⁶, dos gráficos de variação de deslocamentos químicos versus número de átomos de carbono da cadeia carbônica, para o caso de haletos de alquila (Figura 5 p.14), nenhuma menção sobre a variabilidade do efeito alfa foi feita em nenhum desses trabalhos e aparentemente em nenhum outro.

Embora existam na literatura algumas considerações específicas para certos substituintes e no caso de algumas classes de compostos, a grande maioria de trabalhos apresentam apenas os seus valores numéricos e as vezes, comparações qualitativas em termos de aumento ou diminuição desses efeitos.

Em outras palavras, não se encontra uma teoria bem definida em torno de qualquer um desses efeitos que permita fazer previsões dos deslocamentos químicos e com fundamentos nas teorias estruturais da Química Orgânica ou da RMN.

Todavia, mencionaremos a seguir algumas conclusões que servem para uma avaliação do atual conhecimento que se dispõe desses efeitos.

Constatou-se²⁰ que em compostos do tipo $(CH_3)_nM$ o confronto de deslocamentos químicos de Carbono-13 com os de Hidrogênio-1, conduz a duas correlações lineares: uma para os elementos do segundo período da Tabela Periódica (C, N, O, F), e outra para os halogênios (F, Cl, Br, I). Isto poderia sugerir que o efeito alfa para elementos de eletronegatividade semelhante, poderia depender do número de pares eletrônicos não compartilhados.

Todavia no caso específico dos halogênios, surgiram diversas interpretações para os valores observados^{79,95}, sendo a mais recente a de Wiberg, Pratt e Bailey^{12,13,137} onde esses autores utilizando técnica fatorial, desdobraram os efeitos α , β , γ etc, dos halogênios em três fatores: (a) um termo constante para todos os halogênios atribuído ao efeito polar do halogênio relativo ao hidrogênio. (b) um fator que aumenta na relação de 1:2:3:4 para a série do Fluor ao Iodo respectivamente, e atribuído a liberdade dos elétrons de valência. (c) um fator menos significativo e bem menos definido do que os outros dois.

Em compostos de enxofre¹⁴ os efeitos α , β e γ do átomo de enxofre são da mesma ordem que os do átomo de carbono. A transformação de um tiol em sulfeto de metila conduz a uma desblindagem de cerca de 10 ppm interpretável como uma transmissão do efeito beta do grupo metila via enxofre.

Inamoto⁶² obteve boa correlação entre o efeito alfa do substituinte, e a eletronegatividade de grupos ($\Delta\epsilon$) para grupos MeX e ELX.

Analisando-se a Tabela 1 (p. 12) dos valores do efeito alfa de um substituinte, verificamos entretanto que não são fornecidos valores específicos para diversos grupos como CONMe₂, COSMe etc, além do que, alguns desses valores são um tanto divergentes (e.g. NR₂ 40,5 ppm¹³⁶ e 42,0 ppm¹⁷; NO₂ 61,5 ppm¹³⁶ e 63,0 ppm¹⁷).

A Figura 5 (p. 14) mostra claramente que o efeito alfa varia muito com o tamanho da cadeia carbônica (e.g. Iodoalcanos: C-1: -18,2 ppm, C-2: -5,5 ppm, C-3: -5,40 ppm, C-4: -6,0 ppm, C-5: -6,5 ppm, C-6: -7,8 ppm, C-7: -8,0 ppm, C-8: -7,0 ppm).

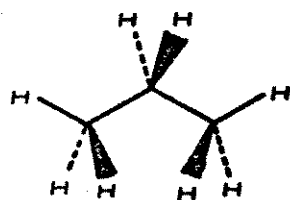
Nenhum trabalho discute detalhadamente a variação do efeito alfa ao longo da cadeia carbônica, o que é uma tarefa difícil, tentar apresentar as possíveis causas dessa variabilidade.

Foi proposto^{68,139} que no caso do primeiro composto de cada série, ou seja, no CH_3X o valor do efeito alfa seja em essência, o reflexo do efeito indutivo devido a eletronegatividade do substituinte. Para os demais membros de cada uma das séries homólogas, são introduzidas interações entre diversos átomos denominadas de interações gauche que podem ser as responsáveis pelas variações do efeito alfa dentro de cada série.

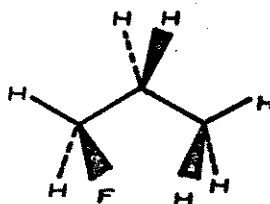
Assim, quando se passa do fluorometano para o fluoroetano, o deslocamento químico de C-1 vai de 71,6 ppm para 80,0 ppm com o efeito alfa do fluor variando de 73,9 para 74,3 ppm, aumentando a barreira rotacional¹²⁸ de 2,88 no etano, para 3,3 kcal/mol no fluoroetano. Isto conduz a interações diferentes e portanto a efeitos alfa diferentes, o que significa que as interações gauche no etano e fluoroetano são muito semelhantes.

Quando se passa ao fluoropropano (δ C-1 = 85,2 ppm, α_F = 69,8 ppm) observa-se uma redução do efeito alfa que se mantém aproximadamente constante para os demais compostos da série. Essa redução tem sido atribuída¹²⁸ as diferenças conformacionais entre o propano (III) e o fluoropropano (IV), pois sabe-se que o primeiro ocorre predominantemente na conformação totalmente dispersa, enquanto que o segundo ocorre na conformação gauche.

Essas conformações aparentemente idênticas diferem no fato de que em (IV) existem forças de van der Waals repulsivas entre o fluor e os hidrogênios do grupo metila que devem blindar C-1 reduzindo o efeito alfa do fluor.



III



IV

Quando se considera os homólogos superiores a constância do efeito alfa tem sido atribuída¹⁵ ao fato de que a substituição de um hidrogênio da metila terminal por um grupo metila não introduz novas interações no conformero mais estável.

Efeito beta

Calculado de modo análogo ao efeito alfa, seus valores variam de -2,0 a 12,0 ppm, sendo praticamente constantes (6 a 11 ppm) para a maioria dos substituintes, exceto para grupos ramificados, carbonila e nitro, que exibem valores menores (V. Tab. 1, p. 12).

O efeito beta pode ser parcialmente interpretado em termos de variação da energia de excitação eletrônica média (ΔE), ou da variação da carga nuclear efetiva, devido a influência do substituinte na parte radial do orbital atômico 2p. Em alcanos ramificados, se pode esperar valores de ΔE menores, que podem ser mensuráveis pelos potenciais de ionização, considerados como medida^{11,141} de ΔE .

A relação entre o potencial de ionização (PI) e o efeito beta pode ser aproximadamente verificada^{11,141}, por exemplo, no metano (PI = 12,95 eV, $\beta_{Me} = 9,4$ ppm), no etano (PI = 11,65 eV, $\beta_{Et} = 6,8$ ppm), no propano (PI = 11,08 eV, $\beta_{Pr} = 7,1$ ppm), no butano (PI = 10,65 eV, $\beta_{Bu} = 7,1$ ppm), e no pentano (PI = 10,33 eV, $\beta_{Am} = 7,2$ ppm). O aumento da carga nuclear efetiva e a diminuição de ΔE , provocam o pequeno deslocamento paramagnético observado no efeito beta.

Embora algumas explicações tenham sido aventadas⁵¹, o efeito beta ainda não pode ser explicado teoricamente¹⁷, podendo-se presumir que deve resultar do efeito indutivo residual, devido a eletronegatividade, que causa o deslocamento paramagnético usualmente observado no efeito beta.

A sua variação aparentemente aleatória não tem encorajado tentativas de estudos sistemáticos e interpretações do seu significado físico.

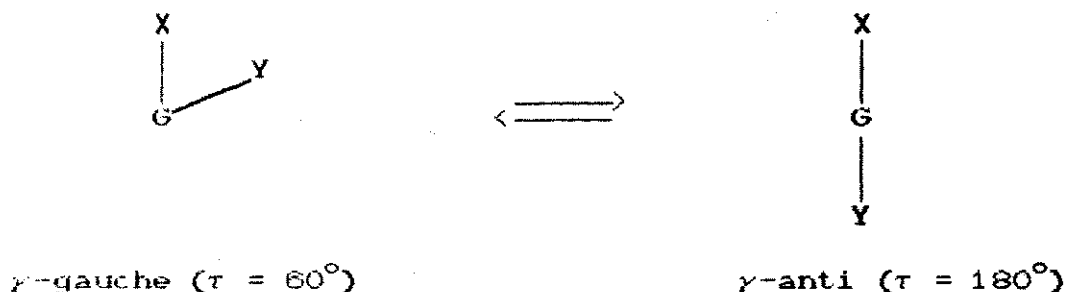
Efeito gama

O efeito gama é calculado de modo análogo ao efeito alfa e ainda que de valor numérico pequeno (-6 a -1 ppm) tem grande importância nos estudos de estereoquímica, como o foi amplamente demonstrado por Wilson e Stothers¹³⁸.

Havendo 3 ligações entre o substituinte X e o carbono em observação (C- γ), a relação geométrica entre os dois átomos é definida pelo comprimento e ângulo da ligação, e pelo ângulo torcional (ou ângulo diedro τ) entre a ligação $C_{\alpha}-X$ e $C_{\beta}-C_{\gamma}$.

Em 1977 diversos autores mostraram que a magnitude do efeito gama é função do ângulo torcional, com ótimo efeito de desblindagem ocorrendo na orientação antiperiplanar³⁴ ($\tau = 180^\circ$), onde o efeito observado é menor.

No caso dos derivados de conformação dispersa do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$, são possíveis duas orientações diferentes entre o substituinte X e o carbono- γ , (o grupo de prova Y da molécula XGY, onde G representa a cadeia carbônica entre X e Y), mostrados no equilíbrio conformacional abaixo.



Nos sistemas saturados¹⁷ cíclicos, os efeitos estéricos entre os hidrogênios de carbonos γ -gauche (interação 1,3 diaxial), provocam efeito gama maiores.

Nos compostos saturados de cadeia aberta e móvel, a conformação preferida é γ -anti, onde o efeito gama é menor. Em alcanos, se a população de rotâmeros γ -gauche for igual $\approx 30\%$, a blindagem resultante¹⁷ é de aproximadamente $-2,0$ ppm.

Repulsões estéricas e interações polares fazem a conformação γ -gauche ser significativamente mais instável que a conformação γ -anti. Os valores listados na Tabela 1 (v. p. 12) indicam deslocamento diamagnético, em contraste aos efeitos α e β .

Efeitos de blindagem maiores são observados em anéis rígidos³⁴, envolvendo interações de conformações *gauche* ou eclipsadas. Por exemplo, o efeito γ -*gauche*, situa-se entre -4 a -8 ppm nesses compostos, sendo considerável em ciclohexanos (-5 a -7 ppm) e norbornanos (-8 a -10 ppm).

O efeito γ -*gauche* foi interpretado por Eliel⁴⁰ como resultante de interações estéricas entre o substituinte e o hidrogênio do carbono que está sendo considerado, que alterariam a polarização da ligação C-H desse carbono, provocada pela compressão estérica, resultando em deslocamentos diamagnéticos.

Nos compostos de anéis rígidos, o efeito γ -*anti* é desprezível, pois os efeitos estéricos estão praticamente ausentes nas conformações com ângulo torcional de 180° ou 120°.

O efeito γ -*anti* tem sido difícil de compreender em termos de mecanismo de transmissão³⁴, pois na origem desse efeito é difícil vislumbrar alguma propriedade molecular envolvida, podendo-se excluir efeitos estéricos, e de compressão de van der Waals entre o substituinte X, e o carbono γ -*anti* sob consideração.

O efeito γ -*anti* é pequeno, e intrinsicamente um efeito de campo baixo³⁴. Substituintes posicionados em carbonos primário e secundário, induzem progressiva contribuição para campo alto, provocada pela presença de interação 1,3-diáxial entre os hidrogênios dos carbonos α e γ .

Estudos⁴⁰ realizados em compostos saturados cíclicos, para esclarecer a natureza do efeito gama permitiram verificar que o efeito γ -*anti*, diamagnético, apresentado pelos heteroátomos do 2º período da Tabela Periódica (N, O, F) fosse interpretado como

consequente de interações hiperconjugativas entre os pares eletrônicos não compartilhados do heteroátomo, com a ligação $C_\alpha-C_\beta$, acompanhada de alteração subsequente na densidade de carga do carbono γ -anti. Esse entrosamento de orbitais é particularmente favorecido para esses heteroátomos pois a ligação $C-X$ é curta e o raio atômico desses átomos é semelhante ao do carbono.

Outrossim, no caso de átomos como Cl, S (do 3º período), que exibem raio covalente bem maior, o entrosamento dos orbitais $p\pi$ do carbono com os orbitais $p\pi$ ou $d\pi$ do heteroátomo é dificultado (Figura 6). Praticamente não exercem nenhum efeito γ -anti, e em todos os casos observados o efeito γ -anti era sempre menor que o efeito γ -gauche.

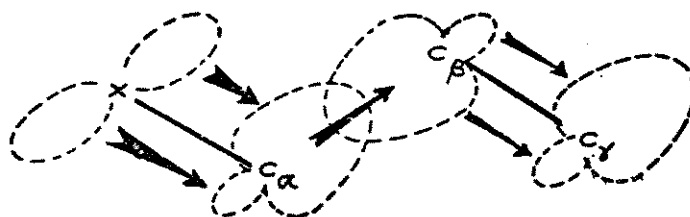


Figura 6. Transferência hiperconjugativa de densidade de carga, dos elétrons não ligantes do substituinte X para o carbono γ -anti⁴⁰

O efeito γ -anti não requer um caminho rígido para a sua transmissão. O efeito é transmitido via ligações sigma em arranjo "zig-zag", mostrando dependência angular, sendo sensível aos efeitos polares do substituinte na ligação $C-\overset{\sigma}{X}$.

O componente polar do efeito γ -anti, resulta da sobreposição de orbitais sigma paralelos, apropriadamente posicionados (deslocalização sigma ou hiperconjugação)³⁴ o que permite comunicação eletrônica dentro da cadeia molecular, especialmente na conformação γ -anti que jaz num plano simples, onde a sobreposição de orbitais é efetiva. Esses orbitais tem sua posição modulada por rotação interna.

A variação da geometria³⁴ é consistente com o mecanismo de transmissão devido a hiperconjugação, desde que ângulos de torção diferentes de 180° implicam em orientação de orbitais menos favorável a sobreposição. O decréscimo do ângulo de ligação dentro da conformação coplanar γ -anti resultaria no aumento da interação entre as ligações $C-X$ e $C_\beta-C_\gamma$ devido a proximidade entre ambas.

Excepcional verificação dessa predição foi obtida por Della e colaboradores³², ao demonstrar que os deslocamentos químicos induzidos pelo fluor no carbono γ -anti (efeito γ -anti do substituinte), estão correlacionados linearmente com as constantes de acoplamento $[^3J_{CF}]$, que também dependem do ângulo torcional τ .

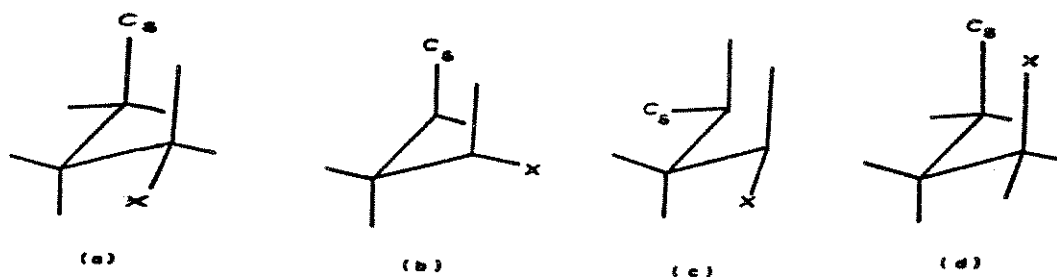
Nesse trabalho, foram usados compostos cíclicos como os derivados do adamantano, biciclooctano, bicicloheptano etc, com o substituinte e o carbono gama, ambos posicionados em carbonos cabeça de ponte. Nessa situação, o carbono γ -anti mostrou-se fortemente blindado e também fortemente acoplado ao fluor.

Qualquer discussão sobre a natureza do efeito γ -anti só pode ser semiquantitativa, porque um método teórico para caracterizá-lo (pequeno e longa extensão) é superficial, especialmente na falta de proximidade espacial entre os grupos interagentes.

Efeito delta

O efeito delta é calculado de modo análogo ao efeito alfa, sendo pouco importante nos compostos alifáticos de cadeia aberta, onde esse efeito é muito pequeno ($\pm 0,5$ ppm, v. Tabela 1, p. 12). Porém apresenta alguma importância nos compostos cíclicos onde esse efeito é maior.

Se o substituinte X e o carbono- δ estiverem separados por 4 ligações, em arranjo syn-axial, o efeito delta resultante é de desblindagem. Foram encontrados valores de +2 a +3,5 ppm em compostos cíclicos para esse tipo de arranjo (V-d), e valores menores quando o arranjo é diferente desse (V-a).



V

Isso contrasta fortemente e em direção oposta, ao efeito γ -gauche, cujo efeito de blindagem foi associado ao efeito de compressão estérica por Grant-Cheney⁵¹.

Assim, conforme salientou Stothers et.al⁵³, o modelo de polarização estérica do efeito gama não é aplicável ao efeito delta observado para arranjos syn-axial.

Efeitos do substituinte X em carbonos distanciados de até 4 ou mais ligações, são desprezíveis em compostos alifáticos saturados, pois as conformações energeticamente favorecidas (Va-c), não apresentam interações, e a população de rotâmeros syn-axial (V-d) é muito pequena nesses compostos, devido ao impedimento estérico. Consequentemente, o efeito delta¹³⁶ observado é muito pequeno.

Nos alcanos de cadeia aberta, por exemplo, o pequeno efeito delta de desblindagem²⁶ resulta da contribuição das diferentes conformações da molécula. Para o pentano, se somente a conformação de menor energia (trans) for utilizada, o efeito delta predito é pequeno, e de blindagem. Por outro lado, os cálculos usando a conformação gauche, predizem um pequeno efeito delta de desblindagem.

Como as energias dessas duas conformações diferem muito pouco, o cálculo supondo que a população de conformação gauche seja 1/3 da população total, mostra que o efeito delta calculado é +0,1 ppm (o valor experimental é +0,50 ppm).

Nos compostos cíclicos, onde a conformação syn-axial (V-d) ocorre e é estericamente mais impedida que a γ -gauche, deslocamento paramagnético é observado se a distância entre o substituinte e o carbono delta for menor que na interação 1,3 diaxial.

Na interação syn-axial, as distâncias interatômicas entre os átomos não ligados quimicamente entre si, são semelhantes aquelas das configurações γ -gauche (blindagem por compressão estérica), porém o deslocamento é paramagnético.

Provavelmente⁵⁰, a ocorrência de distorção (diminuição) do ângulo de ligação, minimize a interação estérica, o que explicaria o deslocamento paramagnético observado.

Assim, efeitos³⁴ conformacionais (possíveis distorções dos ângulos de ligação) e eletrônicos são transmitidos ao carbono- δ .

A variabilidade dos efeitos empíricos (α , β , γ , δ e ϵ), associado ao fato de encontrar-se apenas valores médios para certos grupos, e a falta de valores para outros grupos, sugeriu-nos a investigação mais detalhada sobre os valores individuais para cada um dos substituintes em estudo.

Métodos Empíricos de Determinação de Deslocamentos Químicos de Carbono-13 em Carbonos sp^3 .

É possível estimar os deslocamentos químicos de ^{13}C dos carbonos α , β , γ , δ , ϵ de compostos alifáticos saturados, através de cálculos empíricos derivadoss do método de Grant e Paul⁵².

Geralmente tais métodos utilizam-se, ou da combinação de efeitos empíricos aditivos (os efeitos α , β , γ , δ , ϵ), ou de relações lineares, ou ainda de cálculos mais elaborados.

Método de Grant e Paul

Em 1964 Grant e Paul⁵² propuseram um método de cálculo empírico de deslocamentos químicos para os átomos de carbono de alcanos de cadeia ramificada ou não, baseado na aditividade de parâmetros associados as características estruturais, conforme a Equação 10.

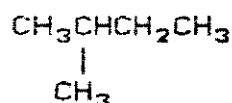
$$\delta_C(k) = B + \sum_l A_l \cdot n_{kl} + \sum S_{kl} \quad (10)$$

Nessa Equação $\delta_C(k)$ é o deslocamento químico do carbono k-ésimo considerado, B é uma constante para todos os alcanos ramificados ou não (é o deslocamento químico do metano = -2,30 ppm). A_l é o parâmetro aditivo para o carbono em posição l ($l = \alpha$, β , γ ...), n_{kl} é o número de átomos de carbonos na posição l em relação ao carbono k-ésimo, S_{kl} é o termo de correção estérica devido a ramificação, referindo-se o índice l ao carbono adjacente ao carbono k-ésimo.

Os valores de A_1 são os seguintes: $A_\alpha = 9,10$; $A_\beta = 9,40$; $A_\gamma = -2,50$; $A_\delta = 0,30$ e $A_\epsilon = 0,10$. Os valores de S_{kl} são inúmeros, podendo ser encontrados no trabalho original⁵².

Na verdade esses termos A_1 correspondem aos valores dos efeitos α , β e γ (v. Tabela 1). Essa Equação fornece valores de deslocamentos químicos bem próximos dos valores experimentais (desvio < 1 ppm). Embora a sua aplicação seja relativamente simples, os termos definidos são válidos apenas para alcanos.

Exemplo: cálculo empírico do deslocamento químico do carbono metílico em posição 1 de 2-metilbutano.



$$\delta_{\text{C}(1)} = B + A_\alpha \cdot 1 + A_\beta \cdot 2 + A_\gamma \cdot 1 + S_{12}(3^\circ)$$

$$\delta_{\text{C}(1)} = -2,30 + 9,10 + 9,40 \cdot 2 - 2,50 - 1,12 = 21,98 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental}^{52} \delta_{\text{C}(1)} = 21,90 \text{ ppm.}$$

Método de Ejchart

Em 1980 Ejchart³⁷ propôs um método empírico para o cálculo dos deslocamentos químicos de carbono sp^3 com o substituinte ligado a carbono primário conforme a Equação 11.

$$\delta_{\text{RX}} = a_x \cdot \delta_{\text{RH}} + A(1-a_x) \quad (11)$$

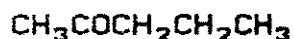
Nessa equação o termo A é uma constante ($A = 125,89$), a_x é o coeficiente angular para cada substituinte, obtido de análise de regressão linear, e que pode ser encontrado no trabalho de Ejchart³⁷, cuja utilização converte o deslocamento químico do alcano correspondente no do composto desejado.

Cada substituinte X diferente do hidrogênio, foi considerado como um átomo de carbono, no alcano usado como referência ao cálculo dos deslocamentos químicos. Por exemplo, Cloro foi tratado como metila, e MeCO como MeCHMe .

O método tem o mérito de ser utilizável a diversos grupos de substituintes, embora seu uso seja limitado ao cálculo satisfatório de deslocamentos químicos de carbono alfa, exibindo desvios significativos quando usado para os demais carbonos.

Em compostos com o substituinte ligado a carbono secundário³⁶ foi utilizada uma correlação semelhante, obtendo-se valores de a_x maiores do que no caso dos carbonos primários, o que indica diferenças de densidades eletrônicas entre os carbonos CHX e CH_2X .

Exemplo: cálculo empírico do deslocamento químico do carbono metilênico em posição 3, de 2-pentanona.



$$\delta_{\text{C}}(3) = a_{\text{MeCO}} \cdot \delta_{\text{RH}} + A (1 - a_{\text{MeCO}})$$

$$\delta_{\text{C}}(3) = 0,948 \cdot 41,90 + 125,89 (1 - 0,948) = 46,27 \text{ ppm}$$

$$\text{Valor experimental}^{37} \delta_{\text{C}}(3) = 45,68 \text{ ppm}$$

Método do Efeito Global

Em 1983, foi proposto o método do efeito global¹¹¹ para o cálculo empírico dos deslocamentos químicos de qualquer carbono da cadeia alifática, os quais podem ser estimados pelo uso da Equação 12.

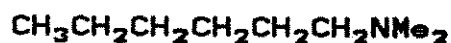
$$\delta_{C^l(RX)} = \delta_{C^l(RH)} + \sum \iota_{\bar{X}} \quad (12)$$

Nessa Equação, $\delta_{C^l(RX)}$ é o deslocamento químico do carbono na posição l relativa ao substituinte X ($l = \alpha, \beta, \gamma, \dots$). $\sum \iota_{\bar{X}}$ representa o somatório dos efeitos médios (efeitos $\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}, \dots$), exercidos pelo substituinte X na posição l . $\iota_{\bar{X}}$ é numericamente igual a diferença entre os deslocamentos químicos do composto substituído RX e não substituído RH .

Essa expressão é aplicável a praticamente todos os sistemas alifáticos, alicíclicos e ramificados, desde que se defina os parâmetros para esses grupos. A Equação 12 prevê a definição de parâmetros globais para os substituintes, em oposição ao somatório de parâmetros usados até então.

Assim, por exemplo, o grupo etoxila é aqui considerado como uma entidade e não como a soma de um grupo oximetilênico e uma metila. Além de sua simplicidade o método tem a vantagem da caracterização do efeito alfa do substituinte como um todo e não para fragmentos de grupos, podendo assim, ser comparado com parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

Exemplo: cálculo empírico do deslocamento químico dos carbonos metilênicos nas posições 1 e 4 de N,N-dimetil-N-hexilamina.



$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}}(1) &= \delta_{\text{CH}_2} + \bar{\alpha}_{\text{NMe}_2} + \bar{\alpha}_{\text{Am}} \\ \delta_{\text{C}}(1) &= -2,30 + 46,4 + 16,5 = 60,60 \text{ ppm.} \\ \text{Valor experimental}^{35} \delta_{\text{C}}(1) &= 60,10 \text{ ppm.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}}(4) &= \delta_{\text{C}}(1)_{(\text{n-BuH})} + \bar{\alpha}_{\text{EL}} + \bar{\delta}_{\text{NMe}_2} \\ \delta_{\text{C}}(4) &= 13,10 + 18,50 + 0,0 = 31,60 \text{ ppm.} \\ \text{Valor experimental}^{35} \delta_{\text{C}}(4) &= 32,30 \text{ ppm.}\end{aligned}$$

Método de Djerassi-Eggert

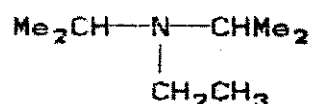
Em 1973, Eggert e Djerassi³⁵ propuseram um método para o cálculo empírico dos deslocamentos químicos de ^{13}C de aminas alifáticas, segundo a Equação 13. Esse método considera a aditividade dos efeitos, e as predições são bem sucedidas para os carbonos α , β e γ de aminas não ramificadas, porém menos preciso quando usado no cálculo de carbonos distantes do grupo amino, ou em compostos ramificados.

Os desvios observados nos compostos ramificados constituem o parâmetro C de correção estérica a ser incluído nos cálculos, o qual varia em função da ramificação e do grau de substituição do nitrogênio, residindo aí a dificuldade do método, a escolha dos parâmetros adequados.

$$\delta_{C^L[RN]} = A \cdot \delta_{C^L[RH]} + B + C \quad (13)$$

Nessa equação, $\delta_{C^L[RN]}$ é o deslocamento químico do carbono ι da amina RN , e $\delta_{C^L[RH]}$ é o deslocamento químico do carbono ι do alcano correspondente. Os parâmetros A e B dependem da posição relativa do carbono ι ao nitrogênio ($\iota = \alpha, \beta, \gamma, \dots$). Os valores de A e B são diferentes, dependendo tratar-se de uma amina primária, secundária ou terciária.

Exemplo: cálculo empírico do deslocamento químico do carbono metínico em posição 1 da N -etil- N,N -diisopropilamina.



$$\delta_{C^1[RN]} = A_{(\alpha)}^{\alpha} \cdot \delta_{C^1[RH]} + B_{(\alpha)}^{\alpha} + C$$

$$\delta_{C^1[RN]} = 0,914 \cdot 29,0 + 22,62 - 4,50 = 44,63 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental}^{35} \delta_{C^1[RN]} = 48,27 \text{ ppm.}$$

Método de Maciel

Em 1972, Maciel e colaboradores⁸⁴ exploraram o princípio da aditividade. Utilizando dados de deslocamentos químicos de 54 derivados de etanos 1,2-dissubstituídos (VI), eles determinaram os efeitos α e β de 12 substituintes ($X = Y = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}\equiv\text{C}, \text{CN}, \text{Ph}, \text{MeCO}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} \text{ e } \text{NO}_2$).



A análise da regressão simples, dos deslocamentos químicos dos carbonos metilênicos, conduziu a Equação 14, onde δ_{C^i} é o deslocamento químico do carbono α ou β em relação ao substituinte X ou Y sob consideração, e $\delta_{C^i[EtH]}$ é o deslocamento químico do carbono do etano, obtido por regressão simples e igual a 8,41 ppm. α e β são os efeitos empíricos dos substituintes X ou Y, também obtidos por regressão simples (SD < 2,50 ppm).

$$\delta_{C^i} = \delta_{C^i[EtH]} + \alpha + \beta \quad (14)$$

(i = α , β)

Os resultados obtidos mostram que dos 54 compostos estudados, 43 apresentaram desvios inferiores a 3,0 ppm. Os maiores desvios foram observados com os derivados do iodo e hidrogênio. No caso do iodo os desvios podem ser atribuídos a efeitos anisotrópicos (efeito do átomo pesado¹³⁶), e no caso do hidrogênio, a ausência de interações X/Y existentes nos demais compostos.

Exemplo: cálculo empírico do deslocamento químico dos carbonos 1 e 2 do 1-Iodopropano:



$$\delta_{C^1} = \delta_{C^1[EtH]} + \alpha_I + \beta_{Me}$$

$$\delta_{C^1} = 8,41 - 4,40 + 8,16 = 12,17 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental}^{19} \delta_{C^1} = 10,00 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = \delta_{C^1[EtH]} + \beta_I + \alpha_{Me}$$

$$\delta_{C^2} = 8,41 + 14,04 + 8,55 = 31,00 \text{ ppm}$$

$$\text{Valor experimental}^{19} \delta_{C^2} = 27,60 \text{ ppm}$$

Capítulo 3.

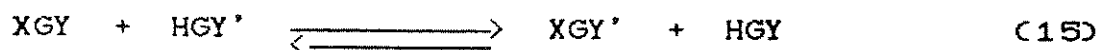
Efeitos dos Substituintes

(Revisão Bibliográfica)

As relações quantitativas entre estrutura, atividade e reatividade molecular na análise e previsão de propriedades físico-químicas, apresentam grande interesse⁴⁹.

Considere a molécula ideal e arbitrária XGY, onde X representa o substituinte (átomo ou grupamento de átomos), G é o esqueleto molecular (estruturas de ligações carbono-carbono) geometricamente fixo, Y é o grupo de prova responsável pelo fenômeno observado, é o sítio de reação. Nessa molécula, o substituinte de referência padrão é o hidrogênio (X = H).

Substituintes diferentes do hidrogênio, induzem alterações na energia eletrônica do estado fundamental¹²⁴ (E_{el}°), possivelmente associadas a interações eletrônicas e estéricas entre o substituinte e o grupo de prova, e que podem ser determinadas do Equilíbrio representado pelas Equações 15-17



$$\Delta E_{el}^{\circ} = (E_{XGY'}^{\circ} + E_{HGY}^{\circ}) - (E_{XGY}^{\circ} + E_{HGY'}^{\circ}) \quad (16)$$

$$\Delta E_{el}^{\circ} = (E_{XGY'}^{\circ} - E_{HGY'}^{\circ}) - (E_{XGY}^{\circ} - E_{HGY}^{\circ}) \quad (17)$$

A Equação 16 pode ser rearranjada na forma descrita pela Equação 17, cujos termos mostram que as diferenças de energias do estado eletrônico fundamental, entre os compostos substituídos e não substituídos, respondem pela variação observada. Essa variação [$\iota_X = \Delta E_{el}^{\circ}$] é função dos efeitos exercidos pelo substituinte X, descritos pela Equação 18.

$$\iota_X = \Delta E_{el}^{\circ} = \Sigma (F + P + R + X + S + \dots) \quad (18)$$

Nessa Equação, F, P, R, X e S, representam as contribuições dos efeitos de campo elétrico, polarizabilidade, ressonância, eletronegatividade, estéricos, etc., respectivamente.

Usando o formalismo da Equação de Hammett [$\log k/k_0 = \rho\sigma$], e considerando a aditividade dos efeitos, a Equação 19 é indicada para representar os efeitos exercidos pelo substituinte no grupo de prova.

$$\iota_X = \rho_F \sigma_F + \rho_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \rho_R \sigma_R + \rho_X \sigma_X + \rho_S \sigma_S + \dots \quad (19)$$

Nessa Equação, ι_X representa uma quantidade medida qualquer, sendo usualmente alguma propriedade física, química ou espectroscópica do substituinte, por exemplo, o efeito do substituinte X na posição ι . ρ é a constante de susceptibilidade do substituinte aos efeitos indicados no subscrito. σ representa o parâmetro do efeito de campo elétrico, polarizabilidade, ressonância, eletronegatividade e estérico do substituinte, respectivamente.

Os efeitos eletrônicos e estéricos, diferem em sua origem e no seu modo de transmissão, podendo ser conduzidos através das ligações do esqueleto molecular ou através do espaço.

Muitas evidências indicam¹²⁵ que os efeitos dos substituintes na variação da energia livre padrão [ΔG°] do grupo de prova, são determinados por variações da energia eletrônica do estado fundamental [ΔE_{el}°], que podem ser preditas por cálculos *ab initio* da teoria dos orbitais moleculares. Os cálculos reproduzem muitos dos efeitos observados na variação de energia.

Os dados experimentais, deverão ser obtidos em escalas de energia¹²⁴, tais como ΔG° , ΔH° , ΔS° , ΔE° , $\log (k/k_0)$ para constante de velocidade, $\log (K/K_0)$ para constante de equilíbrio, $\nu - \nu_0$ para frequência de infravermelho, densidade eletrônica, $\Delta \nu$ ou $\Delta \delta$ para resultados de RMN.

Valores de σ caracterizam um dado substituinte, e o potencial do substituinte em exercer cada um das 4 espécies de efeitos eletrônicos em qualquer série de processos. Para melhor caracterizá-los, costuma-se separar os efeitos dos substituintes em Efeitos Eletrônicos e Efeitos Estéricos.

Efeitos Eletrônicos dos Substituintes

As 4 espécies de efeitos eletrônicos primários do substituinte, seus símbolos, símbolo do parâmetro, se ocorre ou não significativa transferência de carga do substituinte, e o alcance relativo do efeito estão indicados na Tabela 3. Outras escalas de parâmetros de menor importância serão discutidos numa seção a parte (v. pg. 84).

Tabela 3. Efeitos eletrônicos primários dos substituintes.

Efeito	Símbolo	Parâmetro do Substituinte	Transf. Carga Substit.	Alcance
Polarizabilidade	P	σ_{α}	não	curta
Campo Elétrico	F	σ_F	não	longa
Eletronegatividade	χ	σ_{χ}	sim	curta
Ressonância	R	σ_R	sim	longa

Nos compostos alifáticos saturados, com hibridização sp^3 os únicos efeitos eletrônicos observados são os efeitos de campo elétrico, de polarizabilidade e os devidos a eletronegatividade do substituinte, pois nesses sistemas inexiste os efeitos de ressonância.

Infelizmente é difícil encontrar moléculas e propriedades para as quais, os resultados experimentais espelhem apenas um dos 4 efeitos do substituinte, pois eles operam simultaneamente na determinação dos efeitos observados¹²⁴.

Uma boa maneira de se estudar os efeitos eletrônicos exercidos pelo substituinte, é o equilíbrio da transferência de próton em fase gasosa. A análise dos resultados por esse processo suportam a idéia que os efeitos do substituinte observados devem-se a contribuições potencialmente aditivas e independentes dos diversos efeitos que estão operando no grupo de prova estudado. Os coeficientes de correlação linear¹²⁴ entre cada par, dentre os 4 parâmetros (Tabela 3) dos substituintes ($n = 25$), são muito pequenos, indicando forte evidência de que eles agem independentemente. Exemplos: $r = (\sigma_{\alpha} \times \sigma_F) 0,143$; $r = (\sigma_F \times \sigma_R) 0,367$; $r = (\sigma_R \times \sigma_N) -0,428$; $r = (\sigma_F \times \sigma_N) 0,337$; $r = (\sigma_{\alpha} \times \sigma_N) 0,701$; e $r = (\sigma_{\alpha} \times \sigma_R) -0,269$.

Escalas de efeitos de campo e ressonância foram obtidos originalmente por Taft¹²⁵ por separação dos resultados experimentais em componentes, e posteriormente foram determinadas por cálculos *ab initio*. Na época, não havia escala experimental satisfatória para a eletronegatividade e polarizabilidade direcional.

Resultados mais recentes^{91,105} de cálculos *ab initio*, sugerem que os efeitos polares (de campo e indutivo), provavelmente devam ser considerados como dois efeitos primários independentes.

Atualmente¹²⁴, podem ser feitos cálculos teóricos *ab initio*, em modelos de sistemas para os quais medidas experimentais não são viáveis. Tais cálculos são o único modo para se obter escalas inerentes aos efeitos eletrônicos dos substituintes (σ_{α} , σ_F , σ_R e σ_N).

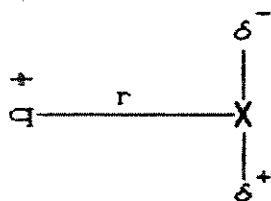
Efeito da Polarizabilidade do Substituinte

A origem do efeito da polarizabilidade, é a interação de estabilização da carga (ou dipolo) localizado no grupo de prova Y, pelo dipolo induzido no substituinte X, da molécula XGY. O grupo de prova polariza o substituinte, cuja polarizabilidade transmitida através do espaço, interage com o grupo de prova, conduzindo a uma estabilização do dipolo induzido no substituinte¹²⁴.

A polarizabilidade α do substituinte é determinada pela carga nuclear efetiva do grupo de prova que atua sobre o total de elétrons do substituinte⁵⁸. Aqui, é o grupo de prova que perturba o substituinte antes que o inverso, como nos demais mecanismos¹⁰⁵. A polarizabilidade pode ser melhor observada em fase gasosa, pois em solução o solvente abrande o efeito.

A extensão da interação é curta. Alcança C-1 e eventualmente C-2 do esqueleto molecular. Em sistemas conjugados, a extensão da interação é maior. Não há transferência de carga do substituinte, e a energia de interação é somente de estabilização molecular.

A interação eletrostática entre o substituinte e a carga pontual q de um grupo de prova (VII) é descrita pela Equação 20.



VII

$$\Delta E = \frac{-\alpha \cdot q^2}{2Dr^4} \quad (20)$$

Nessa Equação, E é a energia de estabilização, α é a polarizabilidade do substituinte, q é a carga efetiva do grupo de prova Y que atua no total de elétrons do substituinte X . D é a constante dielétrica do meio, e r é a distância entre a carga localizada no grupo de prova Y e o centro de polarizabilidade do substituinte X .

A estabilização da carga no grupo de prova é altamente dependente de r^{-4} . Sabendo-se que $q = Z.e$; a Equação 20 pode ser escrita como $\Delta E = Z^2 e^2 \alpha / 2Dr^4$. Para $D = 1$; $\alpha = 10.10^{-24} \text{ cm}^3$ ($\alpha_H \ll 10.10^{-24}$); $Z = \pm 1$ e $r = 4.0.10^{-8} \text{ cm}$, a energia de estabilização será $E = 5.8 \text{ kcal.Mol}^{-1}$. A curta distância, o efeito da polarizabilidade é tão grande ou maior em magnitude, que o efeito de campo elétrico da interação dipolo-dipolo em moléculas neutras¹²⁵ (v. pg 57).

O efeito da polarizabilidade decai rapidamente, de r^{-4} ou r^{-6} se o grupo de prova estiver carregado ou for um dipolo, respectivamente¹²⁴. A incerteza da distribuição exata das cargas, inviabiliza um cálculo rigoroso da polarizabilidade pelo uso da Equação 20.

Experimentalmente, é difícil encontrar dados que pudessem prover uma escala universal de efeitos da polarizabilidade. Entretanto, a acidez e basicidade relativas dos grupos alquila, aminas, mercaptanas, álcoois e fenóis, são fortemente dominados pelos dipolos induzidos por cargas, para estabilizar o íon formado na protonação ou desprotonação⁵⁸.

Assim, medidas dos efeitos de grupos alquila não conjugados na acidez em fase gasosa, são medidas diretas dos efeitos da polarizabilidade¹²⁴, pois as constantes de susceptibilidades (ρ) a eletronegatividade, ressonância e campos elétricos nesses grupos, é aproximadamente zero.

A Figura 7 ilustra as excelentes correlações obtidas entre os efeitos ($-\Delta G_{(g)}^{\circ}$) exercidos pelos substituintes alquila não conjugados, na acidez em fase gasosa e o parâmetro σ_{α} da polarizabilidade.

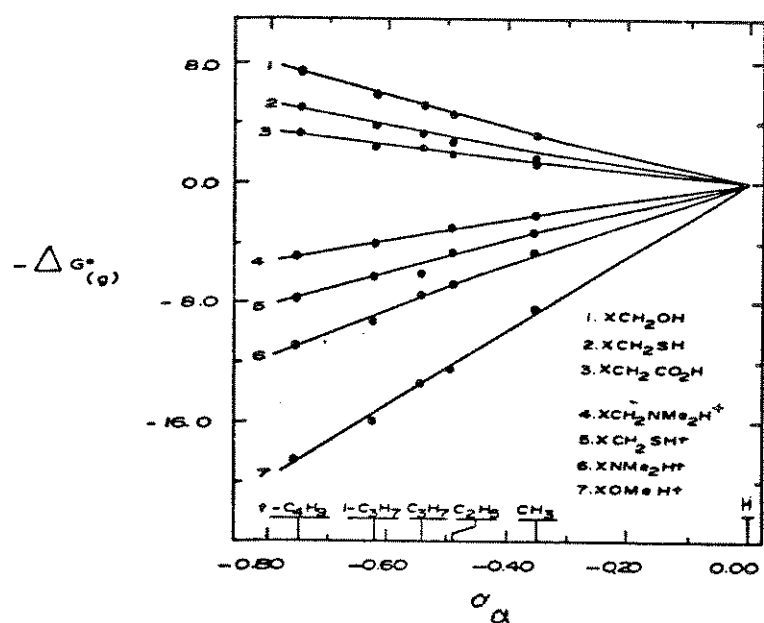
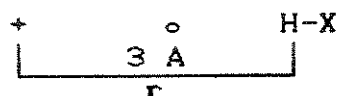


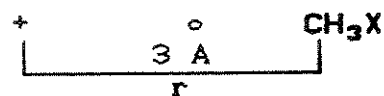
Figura 7. Correlação¹²⁴ entre $-\Delta G_{(g)}^{\circ}$ e σ_{α}

Em 1986 Hehre, Headley, Taft e Topsom⁵⁸ publicaram uma escala de parâmetros da polarizabilidade do substituinte, derivada teoricamente do Potencial de Polarização. Utilizando cálculo *ab initio* a nível 3-21G//3-21G e 3-21G*//3-21G*, eles determinaram o Potencial de Polarização do substituinte (PP), provocado por uma

carga positiva posicionada no grupo de prova Y, a uma distância relativa predeterminada de 3 Å do átomo de hidrogênio ou de carbono em HX (VIII) ou MeX (IX), respectivamente.



VIII



IX

Os valores do Potencial de Polarizabilidade também são calculados relativos ao Hidrogênio (X = H) para se obter valores de APP tabelados. Os valores obtidos para os substituintes a esta distância foram aproximadamente lineares contra valores calculados para moléculas HX a outras distâncias (2,0; 3,0 e 4,0 Å).

Os valores dos potenciais de polarizabilidade obtidos dos sistemas (VIII) e (IX) estão linearmente correlacionados ($r = 0,972$)⁵⁸. Esses autores⁵⁸ usaram a Equação 21 para gerar a escala de valores de σ_α no sistema CH₃X (IX), listados na Tabela 4.

$$\sigma_\alpha \equiv \Delta PP = PP_{[\text{CH}_3\text{-X}]} - PP_{[\text{CH}_3\text{-H}]} \quad (21)$$

Tabela 4. Parâmetros^a dos efeitos da polarizabilidade dos substituintes

X ^b	σ_α	X ^b	σ_α
H	0,0	SOCl	
Me	-0,35	SO ₃ H	
Et	-0,49	NH ₂	-0,16
n-Pr	-0,54	NMe ₂	-0,44
n-Bu	-0,57	NEt ₂	
n-Am		NO ₂	-0,26
i-Pr	-0,62	CH=CH ₂	-0,50
t-Bu	-0,75	CHO	-0,46
F	-0,13	MeCO	-0,55
Cl	-0,43	EtCO	
Br		C≡CH	-0,60
I		COOH	-0,42
OH	-0,03	COOMe	-0,49
OMe	-0,17	COOEt	
OEt	-0,23	COCl	
OCOMe		COSMe	
SH	-0,55	CONH ₂	
SMe	-0,68	CONMe ₂	
SEt		CONEt ₂	
SOMe	-0,65	CN	-0,46
SO ₂ Me	-0,62	Ph	-0,81
SO ₂ H			

a: referências 58, 124. b: átomo ou grupamento substituinte.

Efeito de Campo Elétrico do Substituente

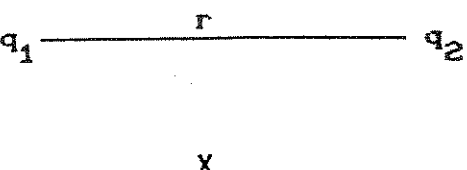
Quando o Hidrogênio da molécula HGY é trocado pelo substituinte X gerando a molécula XGY, há alteração no dipolo local de X interagindo com o grupo de prova Y, pois as ligações entre a maioria dos átomos não são completamente covalentes, porém possuem algum caráter iônico parcial, o que impõe assimetria elétrica também nas ligações dentro do substituinte. Isto resulta em diferenças entre as energias eletrônicas do estado fundamental do composto substituído e não substituído.

A origem do efeito é a interação carga-carga, carga-dipolo ou dipolo-dipolo entre o substituinte, e o grupo de prova, transmitida a longas distâncias através do espaço¹²⁴. Durante o processo não há transferência de carga do substituinte. A energia de interação pode ser estabilizante ou desestabilizante, dependendo da orientação do dipolo do substituinte em relação a carga do grupo de prova¹²⁴.

Se a distribuição de carga for conhecida¹²⁴, o efeito de campo pode ser calculado pelas equações eletrostáticas 22, 23 e 24, dependendo da interação entre o substituinte e o grupo de prova, como ilustrado em X, XI e XII.

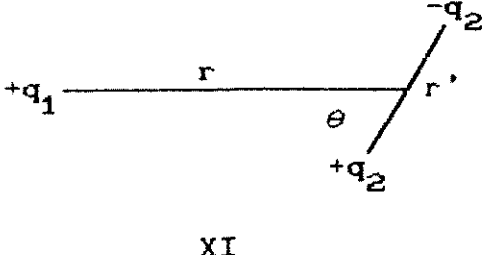
As equações 22, 23 e 24 mostram que o efeito de campo diminui com a distância, e exhibe pronunciada dependência angular, o que possibilita a obtenção de valores invertidos em algumas moléculas¹⁰⁵.

Interação carga-carga



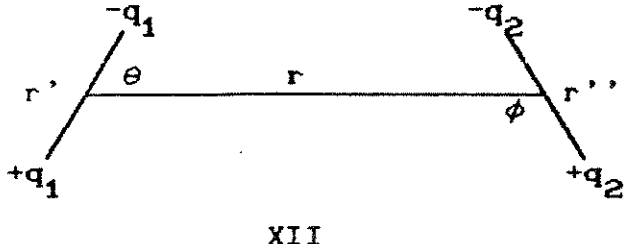
$$\Delta E = \frac{q_1 \cdot q_2}{Dr} \quad (22)$$

Interação carga-dipolo



$$\Delta E = \frac{q_1 \cdot \mu \cdot \cos \theta}{Dr^2} \quad (23)$$

Interação dipolo-dipolo



$$\Delta E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos \theta \cdot \cos \phi}{Dr^3} \quad (24)$$

A Equação 22 ilustra a interação eletrostática entre duas cargas q_1 e q_2 , localizadas no grupo de prova Y e no substituinte X respectivamente, separadas pela distância r num meio de

constante dielétrica efetiva D . Sabendo-se que $q_1 = Z_1 \cdot e$; a equação 22 pode ser escrita como: $\Delta E = Z_1 Z_2 e^2 / Dr$. Para $D = 1,0$ (vácuo), $Z_1 = Z_2 = \pm 1,0$; e $r = 4 \cdot 10^{-8}$ cm, a energia¹²⁵ de interação será igual a $E = 76,1 \text{ kcal.Mol}^{-1}$ (proporcional a r^{-1}).

A Equação 23 ilustra a interação eletrostática entre uma carga pontual q_1 do grupo de prova, e o dipolo induzido no substituinte, representado por μ , o momento de dipolo da ligação ou do grupo ($\mu_2 = q_2 \cdot r'$). θ é o ângulo formado pela junção da linha da carga do grupo de prova, com o centro da linha do dipolo do substituinte, e r é a distância da linha de carga do grupo de prova ao centro da linha do dipolo. Sabendo-se que $q_1 = Z_1 \cdot e$; a equação 23 pode ser escrita como $E = Z_1 e \mu \cos \theta / Dr^2$. Para $\theta = 0$; $\mu = 4,8 \cdot 10^{-18}$; $D = 1,0$; $r = 4 \cdot 10^{-8}$ cm, a energia¹²⁵ de interação será igual a $\Delta E = 15,9 \text{ kcal.Mol}^{-1}$ (proporcional a r^{-2}).

A Equação 24 ilustra a interação eletrostática entre o dipolo do grupo de prova e o dipolo do substituinte. ϕ e θ são os ângulos formados pela junção das linhas, do centro do dipolo do grupo de prova, e o centro da linha do dipolo do substituinte. Para $\cos \theta = \cos \phi = 1$; $\mu_1 = \mu_2 = 4 \cdot 10^{-18}$; $D = 1,0$; $r = 4 \cdot 10^{-8}$ cm, a energia¹²⁵ de interação será igual a $\Delta E = 3,6 \text{ kcal.Mol}^{-1}$ (proporcional a r^{-3}).

As dificuldades nos cálculos¹²⁴ pelas equações eletrostáticas, residem na incerteza do valor do ângulo, na distância exata de r entre as cargas, e do valor da constante dielétrica. Alterações conformacionais alteram o valor de σ_F no grupo de prova.

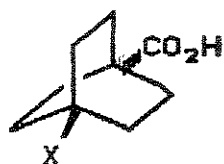
A transmissão do efeito de campo elétrico¹²⁴, envolve linhas de forças através da molécula, onde a constante dielétrica é significativamente maior que 1,0. Sabe-se que em solventes de alta constante dielétrica, as linhas de forças passam em parte, através do solvente, o que aumenta o valor da constante dielétrica.

O valor experimental de σ_F depende marcadamente do solvente utilizado, e muitos de seus valores são incertos por terem sido determinados em solventes diferentes. Seria extremamente valioso, dispor de uma escala de valores de σ_F produzida sob as mesmas condições, e livres dos efeitos do solvente⁹⁰.

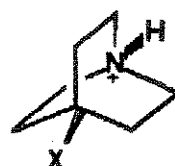
Em substituintes dipolares distantes do grupo de prova, os efeitos de campos elétricos são atualmente considerados^{60,124}, como o mecanismo mais importante de transmissão do efeito eletrônico do substituinte, exceto em moléculas onde o substituinte possa conjugar com sistema de elétrons π .

A origem dos valores de σ_F provém de medidas experimentais do efeito dipolar nas propriedades físicas do substituinte, como o equilíbrio da acidez (pKa), momento dipolar (μ), variação de energia do estado fundamental (ΔE°), potenciais eletrostáticos (EP), intensidade e deslocamento de bandas no infravermelho e deslocamento químico em RMN. Para grupos alquila¹²⁴ os valores de σ_F são -0,01 ou zero, pois nesses grupos $\mu = 0$.

O efeito de campo eletrostático foi estudado⁶⁰ em compostos modelos de conformação rígida, para evitar os problemas resultantes da incerteza quanto a conformação, como os derivados dos ácidos do biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos (XIII) e do íon quinuclidíneo-4-substituído (XIV).



XIII



XIV

Esses sistemas mostram que é σ_F que opera no grupo de prova. Parece que a polarização via ligação sigma não pode competir com a polarização através do espaço, quando o número de ligações entre o substituinte e o grupo de prova for maior que 2.

Estudando a acidez em fase gasosa nos derivados do sistema XIII, Taft¹²⁴ obteve excelente correlação linear ($r = 0,993$) entre $\Delta G^\circ_{(g)}$ e σ_F para 10 substituintes, mostrada na Figura 8. A correlação obtida era esperada, pois há muito se considera, que os efeitos que operam nesses compostos e em sistemas análogos, são efeitos de campo¹²⁴.

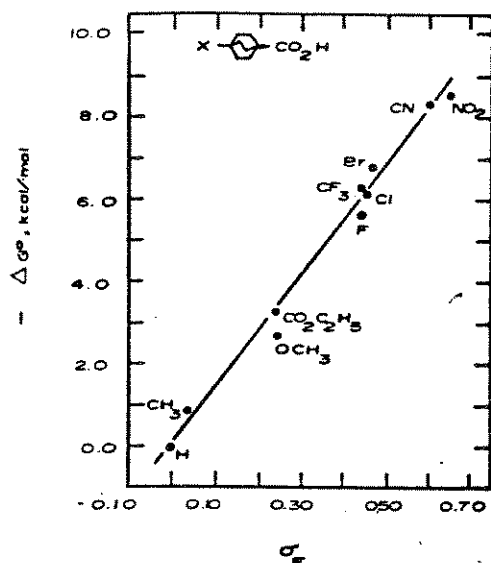


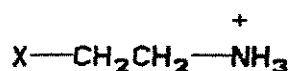
Figura 8. Correlação entre $-\Delta G^\circ$ e σ_F ($r = 0,993$ $n = 10$ $SD = 0,35$ $f = 0,058$)

Em 1984, Marriott e Topsom⁹⁰ observaram que cálculos teóricos poderiam reproduzir os valores inerentes a σ_F . Os efeitos dos substituintes nos valores calculados de ΔE° no equilíbrio da transferência de prótons em fase gasosa, em processos isodésimicos, são bem reproduzidos pelos cálculos *ab initio*¹³⁰ (as diferenças são pequenas, entre 1-2 kcal.Mol⁻¹).

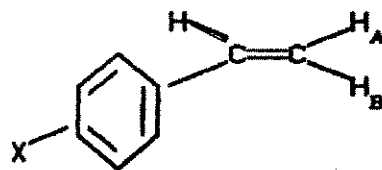
Valores teóricos do efeito de campo elétrico, são baseados no efeito do dipolo induzido pelo substituinte sobre o grupo de prova¹²⁴. Os cálculos *ab initio*, a nível 3-21G, reproduzem o efeito observado dentro de 15 %

Foi obtida boa concordância entre os valores calculados por métodos *ab initio* a nível STO-3G, e os valores determinados experimentalmente, para as reações de trocas induzidas pelo substituinte na população de elétrons dos hidrogênios ácidos dos cátions etilamônio (XV) e quinuclidínio-4-substituídos¹²⁴ (XIV).

As diferenças de população eletrônica dos prótons H_A e H_B dos derivados do estireno-4-substituídos (XVI), foram usadas por Reynolds¹⁰⁸ na obtenção de valores de σ_F e σ_R° .



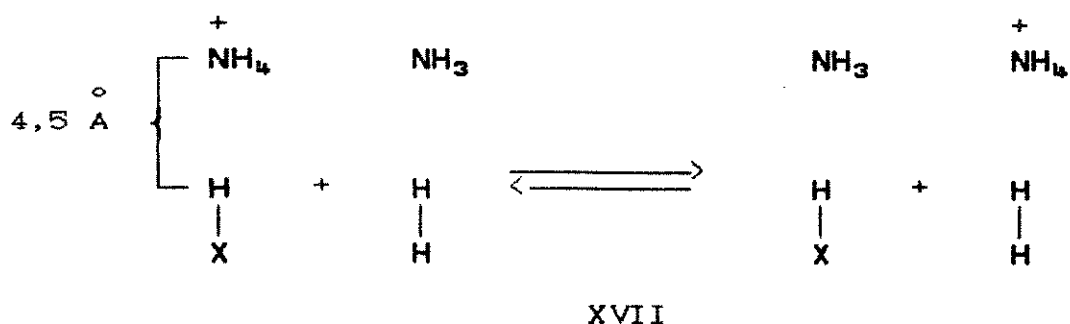
XV



XVI

A influência do efeito indutivo devido a eletronegatividade do substituinte pode ser seguramente excluída, pelo uso da técnica "molécula isolada" que só é possível por cálculos teóricos^{90,124}. Nessa técnica, o grupo de prova e o substituinte são posicionados em moléculas separadas, a distância de 4,5 Å, de modo que os efeitos eletrônicos do substituinte só podem ser transmitidos através do espaço.

O efeito do substituinte nos valores de ΔE° , pode então ser calculado, pois as duas moléculas de cada série (XVII), são mantidas relativamente fixas e distantes, e nesse sistema são evitados os efeitos da polarizabilidade¹³⁰.



Nesses processos⁹⁰ os cálculos *ab initio* a nível 4-31G, mostram excelente concordância com os valores previamente publicados de σ_F de alguns substituintes, para os quais esses valores são bem estabelecidos, conforme o demonstra a Figura 9.

Os valores de ΔE° obtidos podem ser convertidos em valores de σ_F pelo uso da Equação 25, os quais concordam com os dados experimentais disponíveis para σ_F segundo a Equação 26 ($r = 0,986$ Figura 9).

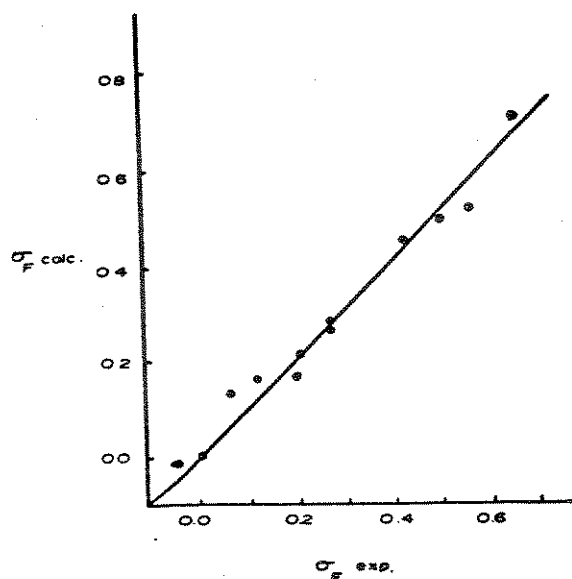
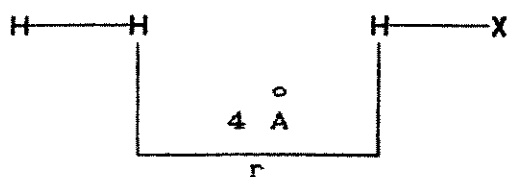


Figura 9. Correlação entre os valores calculados e valores experimentais de σ_F ($r = 0,986$).

$$\sigma_{F(\text{calc})} = - 0,074 \Delta E^{\circ} \quad (25)$$

$$\sigma_{F(\text{calc})} = 0,93\sigma_{F(\text{exp})} + 0,03 \quad (26)$$

Outra alternativa⁹⁰ consiste em medir a polarização relativa produzida pela molécula isolada HX na ligação da molécula de H₂ ou do sistema etileno. No sistema (XVIII) os cálculos *ab initio* ao nível 4-31G, mostram que a variação da população eletrônica num dos átomos da molécula de hidrogênio segue exatamente os valores experimentais de σ_F de acordo com a Equação 27.

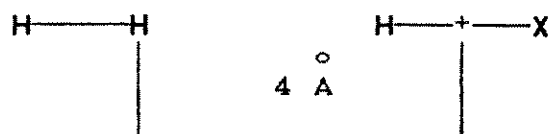


(XVIII)

$$\sigma_F = - 35,5 \Delta q_{(H_{\alpha})} \quad (27)$$

Nessa equação, o átomo de hidrogênio de H_2 próximo a HX é designado por α . A concordância entre os dois métodos é geralmente excelente⁹⁰.

Em 1986 Hehre, Headley, Taft e Topsom⁵⁸ usaram os Potenciais Eletrostáticos (EP) obtidos da interação de cargas de íons posicionadas a uma determinada geometria no eixo da molécula HX (XIX) para calcular σ_F . A distância de 4 Å estão livres dos efeitos da polarizabilidade e só respondem aos efeitos do campo elétrico. Os valores calculados de σ_F segundo a Equação 28 concordam com os valores experimentais.



XIX

$$\sigma_{F(\text{calc})} = 0,0635 \text{ EP} \quad (28)$$

Compostos MeX não foram usados, pois nesses sistemas pode haver efeitos secundários de hiperconjugação. O substituinte¹²⁴ troca 1 hidrogênio da ligação $\sigma(sp^3-s)$ $C-\overset{\sigma}{H}$. Essa ligação atua como um pseudo-orbital π que pode ser envolvido em hiperconjugação. Em moléculas saturadas esses efeitos são esperados nos valores experimentais de σ_F .

Valores dos parâmetros dos efeitos de campo elétrico, determinados por cálculos da acidez em fase gasosa, e alguns determinados experimentalmente, constam na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros^a do efeito de campo elétrico do substituinte

X^b	σ_F	X^b	σ_F
H	0,0	SOCl	
Me	0,0	SO ₃ H	
Et	0,0	NH ₂	0,14
n-Pr	0,0	NMe ₂	0,10
n-Bu	0,0	NEt ₂	
n-Am	0,0	NO ₂	0,65
i-Pr	0,0	CH=CH ₂	0,06
t-Bu	0,0	CHO	0,31
F	0,44	MeCO	0,26
Cl	0,45	EtCO	
Br	0,45	C≡CH	0,17
I	0,43	COOH	0,27
OH	0,30	COOMe	0,24
OMe	0,25	COOEt	0,23
OEt	0,25	COCl	
OCOMe	0,41	COSMe	
SH	0,28	CONH ₂	0,28
SMe	0,25	CONMe ₂	0,19
SEt	0,25	CONEt ₂	
SOMe	0,40	CN	0,60
SO ₂ Me	0,59	Ph	0,06
SO ₂ H			

a: referências 3,5,90,106,124. b: átomo ou grupo substituinte.

Efeito da Eletronegatividade de Grupos

A origem do efeito¹²⁴ está na diferença de eletronegatividade entre o substituinte X e o átomo de carbono da ligação sigma polarizada $C \overset{\sigma}{-} X$ do esqueleto molecular G, ao qual o substituinte está ligado na molécula XGY.

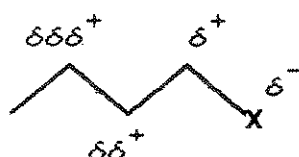
O efeito é transmitido por polarização da ligação $C \overset{\sigma}{-} X$ e talvez^{105,124}, por sucessivas polarizações de outras ligações $C \overset{\sigma}{-} C$ do esqueleto molecular. A magnitude do efeito decresce de átomo para átomo ao longo da cadeia molecular, diminuindo de $(\sigma_n \propto \sum_m \epsilon^{-n})$, onde ϵ é o coeficiente de transmissão por átomo, n é o número de ligações entre o substituinte e o grupo de prova, m é o número de caminhos ou modos de transmissão do efeito.

Há transferência de carga eletrônica sigma do substituinte, ao carbono-1, que decai com a distância, sendo menos efetiva aos carbonos C-2 e C-3. A energia da interação pode ser estabilizante ou desestabilizante, dependendo da carga elétrica do substituinte. A extensão da interação é curta, geralmente concentrada no carbono-1. Ao efeito da eletronegatividade, dá-se o símbolo χ .

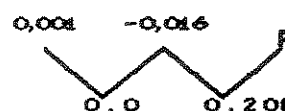
Historicamente se acreditava que o efeito era transmitido por polarização sucessiva e decrescente, das ligações sigma da cadeia carbônica como ilustrado em (XX).

Em 1967, Pople e Gordon¹⁰⁴ utilizando cálculos semiempíricos (CNDO/2), mostraram que a distribuição de carga na cadeia carbônica nos compostos $X-(CH_2)_nMe$ é alternada. Isso pode ser uma propriedade intrínseca dos efeitos eletrônicos na molécula.

Topsom^{124,130} mostrou que os cálculos teóricos ao nível STO-3G, suportam a idéia que o efeito diminui rapidamente dentro da cadeia carbônica, como o demonstra as diferenças de populações eletrônicas dos átomos de carbonos do 1-fluorobutano (XXI), em unidades elétricas. Isto sugere que a transmissão do efeito através da cadeia carbônica, não é importante além do carbono-2.



XX



XXI

Os primeiros estudos sobre a importância relativa dos efeitos da eletronegatividade e de campo elétrico, foram efetuados em compostos modelos contendo diferentes números de caminhos para a transmissão do efeito. Os resultados geralmente indicam que o efeito da eletronegatividade é pouco importante a certa distância, quando comparado aos efeitos de campos elétricos¹²⁴.

O parâmetro do efeito da eletronegatividade é σ_x , ainda que primeiramente tenha sido referido e impropriamente, como efeito indutivo σ_I . Parte do problema foi a semântica usada¹⁰⁵, pois o termo efeito indutivo tem diversos significados para os diferentes autores. Embora esta consideração¹²⁴ seja discutível, evidências teóricas e em geral, todos os dados experimentais disponíveis, indicam que o efeito da eletronegatividade só é importante no átomo de carbono-1, onde o substituinte está ligado.

A magnitude do efeito da eletronegatividade é extremamente difícil de determinar de dados experimentais. Diversos esquemas empíricos foram propostos para calcular valores de σ_x baseados em cargas, hibridização ou potencial covalente de fronteira, porém todos revelaram-se limitados¹²⁴.

Os cálculos *ab initio* podem ser usados diretamente para derivar escala teórica de parâmetros da eletronegatividade de grupos⁹¹. O modelo usado calcula a população eletrônica do hidrogênio em H-X, representado por funções gaussianas referidas ao orbital 1s, e portanto livre dos efeitos de transferência de cargas.

Em 1982, Marriott, Reynolds, Taft e Topsom^{91,107,130}, mostraram que a população eletrônica do átomo de hidrogênio em moléculas HX provê excelente medida da eletronegatividade de grupos. Os valores são obtidos com otimização de geometria por cálculos *ab initio* aos níveis STO-3G, 4-31G e 6-31G^{*}//6-31G^{*}, que mostram a carga transferida através da ligação H ^{σ} -X comparada a H ^{σ} -H que é zero. Assim, $1-q_H$ (q = quantidade de carga) no composto H-X, provê medida direta¹²⁴ de σ_x de acordo com a Equação 29.

$$\sigma_x = 1 - q_{H[HX]} \quad (29)$$

O método descrito pela Equação 29, é considerado como o melhor procedimento para determinar valores de σ_x . Os valores obtidos são consistentes e constam na Tabela 6.

A principal vantagem¹³⁰ na determinação de σ_X em sistemas HX sobre CH_3X , reside no fato de o hidrogênio não ter nenhum pseudo-orbital π que possa estar envolvido em interação de hiperconjugação com o substituinte X em HX.

É difícil encontrar alguma propriedade física que esteja correlacionada somente com a eletronegatividade. Os deslocamento químico de Carbono-13 do carbono-1 de compostos metílicos (MeX), e as constantes de acoplamento ($^1J_{\text{CC}}$) de compostos vinílicos ou fenílicos (C-1 e C-2), dão boas correlações com a eletronegatividade de grupos⁹¹.

Valores de σ_X de substituintes comuns, mostram-se lineares^{91,107,130} com os valores correspondentes para a eletronegatividade de grupos de Wells (χ_W), bem como com a de Allred e Rochow (χ_{AR}), conforme o demonstra a Figura 10.

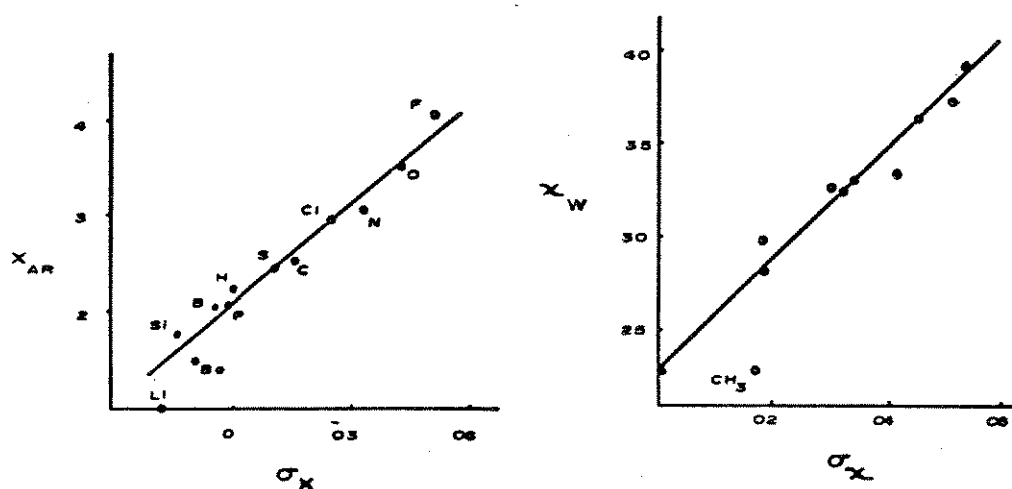


Figura 10. Correlações entre σ_X com a eletronegatividade de Allred e Rochow (χ_{AR}); e a eletronegatividade de Wells (χ_W).

Tabela 6. Parâmetros^a dos efeitos da eletronegatividade de grupos.

X ^b	σ_x	X ^b	σ_x
H	0,0	SOCl	
Me	0,17	SO ₃ H	
Et	0,17	NH ₂	0,33
n-Pr		NMe ₂	0,34
n-Bu		NEt ₂	
n-Am		NO ₂	0,40
i-Pr	0,15	CH=CH ₂	0,17
t-Bu	0,16	CHO	0,14
F	0,52	MeCO	0,14
Cl	0,24	EtCO	
Br		C≡CH	0,28
I		COOH	0,18
OH	0,43	COOMe	0,19
OMe	0,44	COOEt	
OEt	0,44	COCl	
OCOMe	0,46	COSMe	
SH	0,11	CONH ₂	0,14
SMe	0,10	CONMe ₂	
SEt		COOEt ₂	
SOMe		CN	0,31
SO ₂ Me		Ph	
SO ₂ H			

a: referências 91,107,130. b: átomo ou grupamento substituinte.

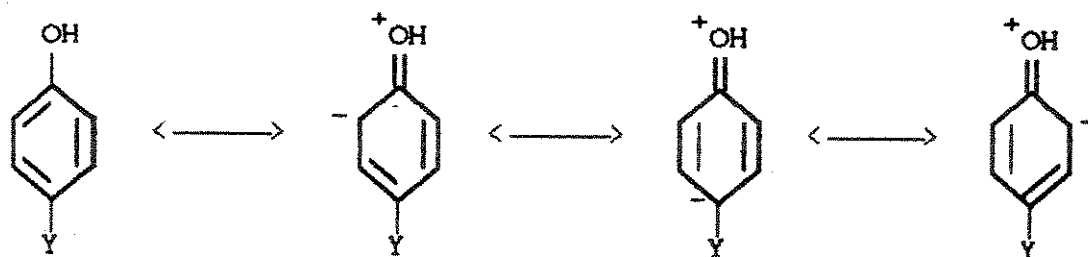
Efeito de Ressonância

A origem do efeito¹²⁴ está na ligação e deslocalização de elétrons π , também conhecida por conjugação, entre um substituinte X (doador ou retirador de elétrons), e o esqueleto molecular G na molécula XGY. O efeito de ressonância é transmitido pelas ligações π do esqueleto molecular. A extensão da interação é longa nos sistemas π conjugados. A transferência de carga do substituinte pode ser negativa ou positiva, dependendo do substituinte ser doador ou retirador de elétrons, respectivamente. A energia da interação é de deslocalização de elétrons π que estabiliza a molécula.

O efeito de ressonância ou mesomérico, envolve a transferência de densidade de elétrons π de um orbital de energia e simetria adequada do substituinte, a outro orbital π do esqueleto molecular, que geralmente é um anel aromático¹⁰⁵.

Dependendo da natureza de X, G e Y, a consequência será significativa contribuição para ΔE° . Assim¹²⁴, em benzenos substituídos, interações de orbitais de simetria adequada do substituinte com os orbitais π do anel, podem conduzir a transferência de carga do substituinte, ou para o substituinte.

Em fenóis substituídos, os cálculos teóricos e as evidências experimentais, mostram que ocorre transferência de carga representada pelas formas canônicas (XXII). A transmissão até o grupo de prova é feito via trocas resultantes na distribuição de elétrons do sistema π .



XXII

Efeitos secundários podem ocorrer. Substituintes saturados como o CH_3 e CF_3 tem orbitais σ de simetria adequada à interação com o sistema de elétrons π do anel aromático. O grupo metila é doador de elétrons σ das ligações $\text{C}-\overset{\sigma}{\text{H}}$. O grupo CF_3 é retirador de elétrons π do anel aromático. Esses efeitos são conhecidos por efeitos de hiperconjugação do substituinte¹²⁴.

O campo elétrico do substituinte através do espaço, pode interagir com o sistema π do esqueleto molecular, afetando a energia eletrônica do estado fundamental.

O efeito de ressonância é difícil de ser quantificado⁸⁹, pois se altera de acordo com a demanda de elétrons π do esqueleto molecular G, ao qual o substituinte está ligado na molécula X-G-Y.

A resposta do substituinte, quando ligado ao sistema π do anel benzênico não perturbado (designado por σ_{R}^0), é consideravelmente diferente⁸⁹ daquela quando está ligado a um esqueleto molecular rico em elétrons π (σ_{R}^-), como na posição para do ânion fenóxido, ou daquela quando ligado a um esqueleto molecular deficiente de elétrons π , como a posição para do cátion benzílico (designada por σ_{R}^+).

O ideal é estudar os efeitos de ressonância em moléculas neutras, como benzenos ou etilenos monossustituídos, em solventes apolares, que minimizam as interações soluto-solvente. Ainda assim, efeitos de campo elétrico estão sempre presentes, qualquer que seja a propriedade medida⁸⁹.

Os deslocamentos químicos de ^{13}C do carbono para em benzenos monossustituídos, em solventes apolares parecem ideal para a determinação experimental de $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ (Figura 11). O carbono de prova na posição para, é parte natural do anel benzênico neutro¹⁸. Nesses compostos, os deslocamentos químicos são dominados por efeitos de ressonância¹⁰⁶.

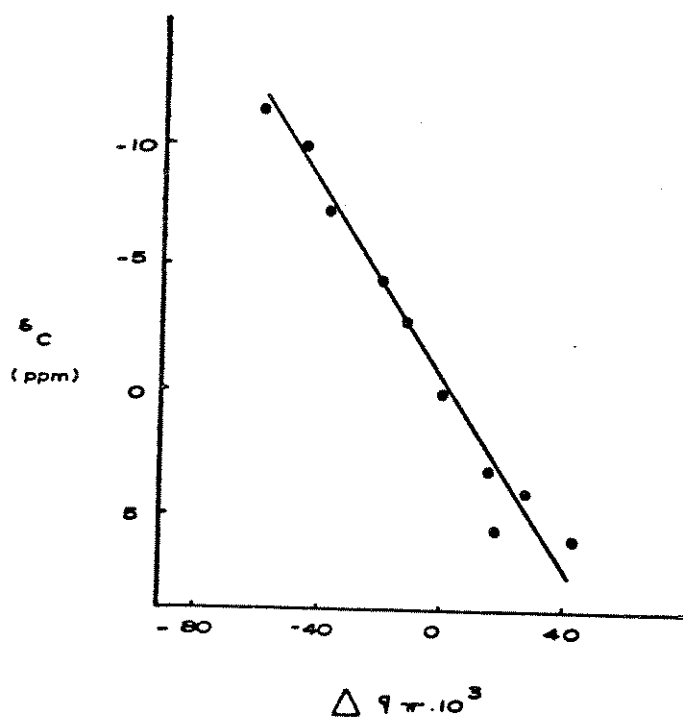
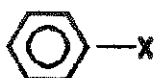
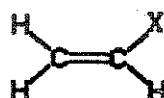


Figura 11. Correlação entre o deslocamento químico de ^{13}C do carbono para de benzenos monossustituídos¹²⁴ e a densidade de carga π .

A parametrização do efeito de ressonância foi feita por cálculos *ab initio* aos níveis STO-3G e 4-31G, da carga total de elétrons π $\left(\sum \Delta q_{\pi}\right)$ transferida entre o substituinte, e o sistema π do anel benzênico (XXIII) ou do sistema etilênico (XXIV), comparando as energias das moléculas substituídas e não substituídas⁸⁹. O método é excelente para determinar valores inerentes a σ_R° .



XXIII



XXIV

Marriott e Topsom⁸⁹ mostraram por cálculos *ab initio* (STO-3G) e semiempíricos (CNDO/2), que os valores calculados para a transferência de elétrons π ($\sum \Delta q_{\pi}$), entre o substituinte e o anel benzeno monossustituído, são proporcionais a σ_R° .

Esses autores⁸⁹ demonstraram que a variação de carga π de etilenos monossustituídos (Equação 30, $r = 0,991$), e de benzenos monossustituídos correspondentes (Equação 31, $r = 0,995$), estão correlacionados segundo a Equação 32 ($r = 0,930$).

A Figura 12 mostra a correlação obtida, segundo a Equação 32. Os valores de σ_R° calculados estão em excelente concordância com os valores da literatura.

$$\sigma_R^{\circ} = 0,0041 \sum \Delta q_{\pi} - 0,044 \quad (30)$$

$$\sigma_R^0 = 0,0040 \Sigma \Delta q_\pi + 0,075 \quad (31)$$

$$\Sigma \Delta q_\pi(\text{Etileno}) = 0,93 \Sigma \Delta q_\pi(\text{Benzeno}) - 6,8 \quad (32)$$

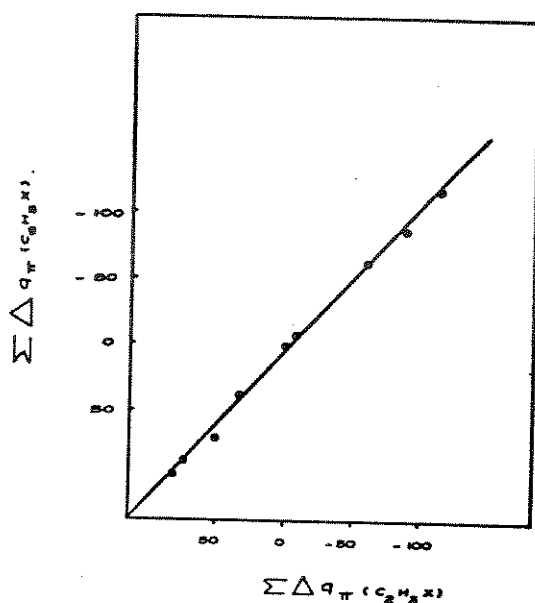


Figura 12. Correlação entre $\Sigma \Delta q_\pi$ de benzenos e etilenos monossustituídos.

A Tabela 7 mostra os valores^{18.89} de σ_R calculados, e alguns obtidos dos deslocamentos químicos de ^{13}C do carbono para de benzenos monossustituídos, em solução diluída de ciclohexano ou tetracloreto de carbono. Os valores são muito semelhantes ($\sigma_R - \sigma_R^0 = \pm 0,03$).

Tabela 7. Parâmetros^a do efeito de ressonância dos substituintes.

X ^b	σ_R	X ^b	σ_R
H	0,0	SOCl	
Me	-0,08	SO ₃ H	
Et	-0,07	NH ₂	-0,52
n-Pr	-0,07	NMe ₂	-0,64
n-Bu		NEt ₂	
n-Am		NO ₂	0,18
i-Pr	-0,07	CH=CH ₂	-0,05
t-Bu	-0,07	CHO	0,19
F	-0,25	MeCO	0,17
Cl	-0,17	EtCO	
Br	-0,16	C≡CH	-0,01
I	-0,12	COOH	0,17
OH	-0,38	COOMe	0,16
OMe	-0,42	COOEt	0,16
OEt	-0,45	COCl	
OCOMe		COSMe	
SH	-0,25	CONH ₂	0,11
SMe	-0,27	CONMe ₂	
SEt		CONEt ₂	
SOMe	0,08	CN	0,10
SO ₂ Me	0,12	Ph	-0,07
SO ₂ H			

a: referências 18,89,106,124. b: átomo ou grupo substituinte.

Efeito Estérico do Substituinte

Efeitos estéricos resultam das repulsões entre átomos não ligados, ou das repulsões dos elétrons de valência, transmitidas através do espaço²³. No processo, não ocorre nenhuma transferência de carga do substituinte X ao grupo de prova Y na molécula XGY. A energia envolvida nessa interação é de estabilização da repulsão, pois o efeito estérico, aumenta a energia do sistema.

Experimentalmente é difícil encontrar um modelo de reação onde o efeito estérico esteja operando independentemente dos efeitos eletrônicos. Embora seja fácil identificar posições na molécula, onde as tensões estejam ausentes (e.g. posições meta e para de compostos aromáticos), é impossível em qualquer caso, ter somente efeitos estéricos operando, sem a intervenção simultânea dos efeitos eletrônicos⁴⁹. Uma possibilidade é utilizar grupos alquila de conhecidos efeitos eletrônicos, e de diferentes tamanhos.

De acordo com o princípio da interação estérica mínima, o substituinte prefere a conformação que minimize as repulsões. Isto implica que o efeito estérico exercido pelo substituinte é o menor possível²³.

No caso da reatividade química, se os efeitos estéricos presentes nos reagentes, forem maiores que nos produtos (ou no estado de transição), a reação é favorecida (argumentos estéricos). Se a repulsão é grande no estado de transição (dados cinéticos), ou no produto (dados termodinâmicos), então o reagente

é mais estável que o produto²³. Estas considerações também são válidas para propriedades físicas como o potencial de ionização.

Há diversos métodos disponíveis à parametriação do efeito estérico. O primeiro método de parametrização dos efeitos estéricos, e durante muitos anos o único bem sucedido, foi o uso da constante E_s de Taft, definida de dados de reatividade química²³.

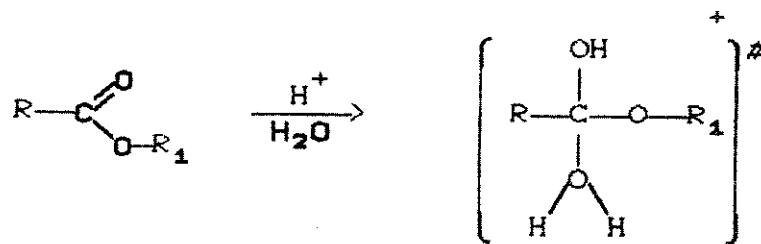
A importância da contribuição de Taft foi selecionar um modelo de reação onde somente os efeitos estéricos operam, e na proposição de uma escala geral de efeitos estéricos⁴⁹.

Charton²⁵ mostrou que os parâmetros estéricos corrigidos de Hancock (E_s^C) e o de Palm (E_s^O), eram desnecessários, por não conterem as correções de hiperconjugação a que se propunham. O parâmetro estérico E_s de Taft era disponível apenas para grupos alquila, seus derivados e hidrogênio²³. Era óbvio que algum progresso posterior, exigiria aproximação diferente.

Efeito Estérico do Substituinte

Segundo Taft

Taft^{25,116} estudando a hidrólise de ésteres e esterificação de derivados do ácido acético, sugeriu que tais reações catalizadas em meio ácido, estão no estado de transição (XXV), mais impedidas, estericamente mais comprimidas do que no estado inicial. Devido a alteração na hibridização do carbono de sp^2 para sp^3 , a repulsão entre os átomos não ligados entre si é aumentada, bem como a interferência mútua de átomos ou grupos de átomos uns sobre os outros. Essas repulsões contribuem para o aumento da energia de ativação do complexo ativado.



XXV

Taft²⁵ determinou as constantes de velocidades dessas reações em meio ácido (A) para o composto substituído (k) e não substituído (k_0), atribuindo ao efeito estérico (E_s) as diferenças observadas. Sugeriu a Equação 33 para o seu cálculo empírico.

$$E_s = \log (k/k_0)_A \quad (33)$$

Gallo⁴⁹, obteve boa correlação entre E_s e ν (parâmetro do efeito estérico de Charton, v. p. 81), utilizando 43 conjuntos de dados disponíveis para ambos os parâmetros, mostrados na Figura 13 ($r = 0,977$). Nenhum desvio superior a 0,10 foi observado. Isto é evidência estatística de que não há diferença entre os dois parâmetros. O parâmetro E_s está correlacionado ao volume do substituinte expressado pelos raios de van der Waals.

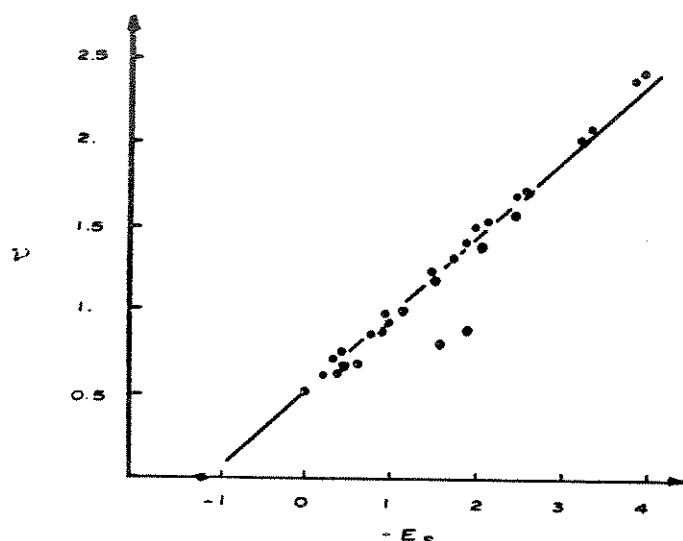


Figura 13. Correlação entre as escalas de efeito estérico ν e $-E_s$.

Boas correlações foram obtidas entre os parâmetros σ^* e E_s de Taft nos sistemas aromáticos, tendo sido muito aplicadas em Química Orgânica, Físico-Química, Biologia, Espectroscopia, em reações de substituição nucleofílica, em reações de eliminação, polimerização, catálise, radicais livres, em carbonos saturados e insaturados⁴⁹. A ampla extensão da aplicabilidade dos Parâmetros de Taft, é provavelmente a melhor evidência de sua validade. Também são conhecidos diversos exemplos onde esses parâmetros são limitados⁴⁹. Valores do Parâmetro E_s constam na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros do efeito estérico do substituinte, segundo Taft^a

X ^b	E _s	X ^b	E _s
H	0,0	SOCl	
Me	-1,24	SO ₃ H	
Et	-1,31	NH ₂	-0,61
n-Pr	-1,60	NMe ₂	
n-Bu	-1,63	NEt ₂	
n-Am	-1,64	NO ₂	-1,01
i-Pr	-1,71	CH=CH ₂	-2,84
t-Bu	-2,78	CHO	
F	-0,46	MeCO	
Cl	-0,97	EtCO	
Br	-1,16	C≡CH	
I	-1,40	COOH	
OH	-0,55	COOMe	
OMe	-0,55	COOEt	
OEt		COCl	
OCOMe		COSMe	
SH	-1,07	CONH ₂	
SMe	-1,07	CONMe ₂	
SEt		COOEt	
SOMe		CN	-0,51
SO ₂ Me		Ph	-1,01
SO ₂ H			

a: referências 85,133. b: átomo ou grupamento substituinte.

Efeito Estérico do Substituente

Segundo Charton

Charton propôs um tratamento quantitativo dos efeitos estéricos baseado nos raios atômicos de van der Waals, considerados como uma medida do tamanho atômico²³.

O trabalho de Charton⁴⁹ desenvolvido na década de 1970 é baseado exclusivamente em análise estatística e é importante contribuição a diversos aspectos da química, como a determinação da natureza do efeito orto, análise do parâmetro estérico de Taft e outros. Charton determinou uma escala de parâmetros ν de efeitos estéricos baseada nos raios de van der Waals.

Na avaliação do efeito estérico, Charton²³ demonstrou que o parâmetro estérico E_s de Taft está linearmente correlacionado com os raios de van der Waals de grupos como CH_2X , CHX_2 , CX_3 e definiu ν como parâmetro estérico pelo uso da Equação 34.

$$\nu_x = r_{\text{vx}} - r_{\text{vh}} \quad (34)$$

Nessa Equação ν_x é o parâmetro do efeito estérico do substituinte X, r_{vx} e r_{vh} são os raios de van der Waals do grupo X e do hidrogênio respectivamente ($r_{\text{vh}} = 1,20 \text{ \AA}$).

Charton²⁵ mostrou que a escala E_s de Taft contém erros, pois as condições experimentais utilizadas na sua determinação não foram as mesmas para todos os substituintes estudados. Taft usou valores de $\log (k/k_0)_A$ obtidos da hidrólise ácida de ésteres

etilicos, derivados do ácido acético em solução aquosa/acetona a 60 e 70% a 25 °C, bem como dados da esterificação de ácidos carboxílicos com metanol e etanol a 25 °C.

Ainda que criticada por Charton, a escala E_s de Taft é basicamente equivalente a escala ν , com as mesmas propriedades e limitações⁴⁹.

Charton concluiu que o parâmetro E_s é função de r_{vx} e obteve excelentes correlações entre r_{vx} e as constantes de velocidades de esterificação de ácidos carboxílicos substituídos, obtendo valores adicionais de ν_x a partir de dados cinéticos. A escala ν é valiosa, estereodependente, boa representação do volume geométrico expressado pelo raio de van der Waals do substituinte⁴⁹.

A orientação do substituinte relativa ao sítio da reação é função da geometria do estado de transição da reação considerada, podendo haver variação nos valores dos parâmetros estéricos, de uma reação para outra. Em grupos assimétricos o efeito estérico depende em algum grau, da conformação²⁴. O volume de um substituinte varia com o fenômeno estudado. O substituinte pode estar comprimido, ou ser comprimido⁴⁹.

Há muito mais valores disponíveis de ν_x , e para maior número de substituintes, do que a escala E_s . Valores do efeito estérico do substituinte, segundo Charton, estão registrados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros^a do efeito estérico do substituinte
segundo Charton

X ^b	ν	X ^b	ν
H	0,0	SOCl	
Me	0,52	SO ₃ H	
Et	0,56	NH ₂	0,35
n-Pr	0,68	NMe ₂	0,43
n-Bu	0,68	NEt ₂	1,37
n-Am	0,68	NO ₂	0,35
i-Pr	0,76	CH=CH ₂	1,51
t-Bu	1,24	CHO	0,50
F	0,27	MeCO	0,50
Cl	0,55	EtCO	0,79
Br	0,65	C≡CH	0,58
I	0,78	COOH	0,50
OH	0,32	COOMe	
OMe	0,36	COOEt	
OEt	0,48	COCl	
OCOMe	0,38	COSMe	
SH	0,60	CONH ₂	0,50
SMe	0,64	CONMe ₂	
SEt	0,94	CONEt ₂	
SOMe		CN	0,40
SO ₂ Me		Ph	0,57

a: referência 23. b: átomo ou grupamento substituinte.

Outras Escalas de Parâmetros Eletrônicos dos Substituintes

Nessa seção, se discute os efeitos eletrônicos do substituinte parametrizados sob as mais diversas denominações e, que podem ser melhor representados pelos 4 parâmetros eletrônicos primários do substituinte (σ_{α} , σ_F , σ_{π} e σ_R), já descritos anteriormente. A Tabela 10 mostra alguns desses parâmetros que serão discutidos aqui.

Tabela 10. Outras escalas de parâmetros eletrônicos dos substituintes.

Efeito	Símbolo	Parâmetro do substituinte
Polar, segundo Taft	*	σ^*
Indutivo, segundo Taft	I	σ_I
Polar localizado, segundo Charton	L	σ_L
Campo elétrico, segundo Swain-Lupton	$\mathcal{F}$	$\mathcal{F}$
Indutivo, segundo Inamoto	ι	$\Delta\iota$
Indutivo, segundo Adcock	χ	$\Delta\chi$
Indutivo, segundo Knorr	I	σ_I^J
Indutivo, segundo Altona	λ	λ^o

As primeiras escalas dos efeitos de campo e ressonância foram obtidos inicialmente por Taft¹²⁵, por separação dos dados experimentais em componentes de ressonância (σ_R) e efeitos indutivos (σ_I).

Roberts e Moreland²⁴, propuseram o uso dos pKa de derivados dos ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos, para definir os efeitos localizados do substituinte, de acordo com a Equação 35.

$$\sigma' = \Delta pK_a / \rho' \quad (35)$$

Nessa equação $\rho' = \rho$ das constantes de ionização dos derivados dos ácidos benzóicos 3-ou 4-substituídos em água/etanol 50% v/v. a 25 °C. Porém esse trabalho mostrava deficiências, pois só estudaram 5 substituintes, quantidade insuficiente para definir um conjunto de efeitos localizados, satisfatoriamente²⁴.

Outros autores²⁴ determinaram os pKa dos derivados monossustituídos do ácido acético, ácido benzóico 3-ou 4-substituído, quinuclidina, e derivados dos ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos, em vários solventes polares próticos, sob diferentes condições. A ionização desses compostos em solventes diferentes, modifica os efeitos do substituinte. Naquela época, eram raros os estudos em solventes apróticos, ou sem solvente como a acidez em fase gasosa.

A falta de uniformidade nos procedimentos utilizados, gerou diversas escalas de parâmetros do efeito localizado, todas contendo alguma contribuição de outros parâmetros. O uso desses valores de pKa, fornecem correlações com inclinações diferentes, variando de 1,45 a 1,67. Holtz e Stock²⁴ obtiveram uma inclinação de 1,65 para a correlação entre σ_I e pKa.

Desse modo, a maioria dos dados acumulados e todas as constantes dos substituintes descritas na literatura, devem ser revisadas e continuamente atualizadas³⁴.

Por exemplo, embora a escala σ_I de Taft fosse originalmente chamada de efeito indutivo, há amplas evidências na literatura¹⁰⁵ de que σ_I é σ_F . A denominação efeito indutivo foi imprópria, pois o efeito indutivo deve-se a eletronegatividade do substituinte, e deveria ter sido denominada de efeito da eletronegatividade do substituinte (σ_N).

Do mesmo modo, há amplas evidências na literatura de que o parâmetro polar localizado de Charton (σ_L), os de Taft (σ^* e σ_I), e o de campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$), são todos efeitos de campo elétrico. Os valores desses parâmetros pouco diferem entre si, conforme se pode observar nas Tabelas 5, 11-13.

As pequenas divergências, quando presentes, decorrem dos procedimentos não homogêneos utilizados na sua determinação. De um modo ou de outro, são todos efeitos de campo elétrico. Provavelmente, qualquer uma dessas escalas possa ser utilizada como parâmetro de campo elétrico.

Na época em que foram estudados, era difícil dizer se o efeito de campo (σ_F) era mais importante que o efeito indutivo devido a eletronegatividade (σ_N), pois o cálculo do efeito de campo era difícil a partir das equações da eletrostática, devido a incertezas do valor da constante dielétrica, e da pronunciada dependência angular desse efeito. Essas dificuldades tornavam impossível separar os dois efeitos, quantitativamente¹⁰⁵.

Diversos trabalhos foram feitos em sistemas alifáticos e policíclicos, focalizando a questão da importância relativa dos efeitos de campo e da eletronegatividade, nas constantes de dissociação de compostos modelos, projetados para testar a dependência angular de σ_F , bem como a predita dependência dos caminhos de transmissão do efeito σ_X . Em geral¹⁰⁵, os resultados mostram o domínio de σ_F sobre σ_X .

Por isso, a maioria dos autores admitiram implicitamente¹⁰⁵, que os dois efeitos estavam relacionados, e que diferiam somente na esperada dependência angular e distância em σ_F , e no modo de transmissão (caminhos diferentes via ligações sigma do esqueleto molecular) em σ_X . Consequentemente ambos os parâmetros seriam preditos por um simples parâmetro do substituinte, o parâmetro do efeito polar localizado (σ_L).

Cálculos *ab initio*^{91,105}, sugerem que os efeitos polares (campo/indutivo), devem ser considerados como dois efeitos primários independentes. Portanto, é necessário construir alguma ordem na confusão que reina nessa área.

Atualmente¹²⁴ podem ser feitos cálculos *ab initio* em sistemas para os quais medidas experimentais não são viáveis. Tais cálculos são o único modo de se obter escalas σ inerentes aos efeitos eletrônicos dos substituintes. Tal procedimento, tornou possível determinar os valores de σ_X , σ_α , σ_F e σ_R , cujos valores calculados são concordantes com os valores experimentais.

O que segue, é uma discussão de outras escalas de parâmetros eletrônicos dos substituintes, compilados da literatura.

Efeito Polar e Indutivo do Substituinte

Segundo Taft

A primeira tentativa de definição do parâmetro do efeito Polar localizado foi a de Taft que propôs a constante σ^* , cujos valores foram obtidos da hidrólise de ésteres de ácidos carboxílicos conduzidas em meio ácido e alcalino²⁴.

Entretanto²⁴ o uso da constante σ^* de Taft apresenta dificuldades decorrentes de sua própria definição, como sendo a diferença entre dois processos: um que envolve efeitos estéricos e efeitos localizados; e outro que envolve tão somente efeitos estéricos. Assim, o parâmetro σ^* de Taft necessita duas medidas para a sua determinação com as dificuldades habituais na obtenção de medidas adequadas e reproduzíveis, e na suposição de que os efeitos estéricos seriam os mesmos quando a hidrólise é catalisada em meio ácido ou alcalino.

Taft¹³³ estudou a cinética de formação e hidrólise de ésteres aromáticos e do ácido acético em meio ácido (A), e alcalino (B), em mesmo solvente e temperatura. Ele determinou as constantes de velocidade do composto substituído (A) e não substituído (k_0), selecionando assim o modelo de reação para avaliar os efeitos do substituinte. Propôs a escala de valores σ^* para representar o efeito polar, e a escala σ_I para representar o efeito indutivo do substituinte. Porém, dados de reatividade de compostos alifáticos e alicíclicos¹¹⁶ mostram que ambas as escalas são parâmetros de campo elétrico, estando correlacionadas segundo a Equação 36.

$$\sigma_1 = 0,45 \sigma^* [XCH_2R] \quad (36)$$

Taft¹³³ mostrou que os efeitos dos substituintes eram muito pequenos sob catálise ácida, porém grandes sob catálise alcalina. Às diferenças de magnitudes das constantes de velocidades do éster substituído e não substituído, em meio ácido e alcalino, ele atribuiu ao efeito polar do substituinte. Sugeriu⁸⁵ a Equação 37 para avaliar o efeito polar do substituinte no éster XCH_2CO_2R .

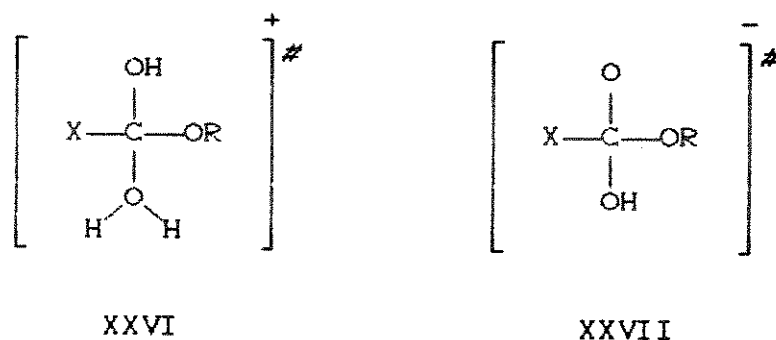
$$\sigma_1 = 0,181 [\log (k/k_0)_B - \log (k/k_0)_A] \quad (37)$$

Nessa Equação 0,181 é uma constante arbitrária, o fator de conversão dos valores obtidos, para posicioná-los nos mesmos valores da escala de Hammett; k e k_0 são as constantes de velocidades dos compostos substituídos e não substituídos, respectivamente. $(k/k_0)_B$ é medida dos efeitos estéricos, polares e de ressonância do substituinte sob hidrólise alcalina, $(k/k_0)_A$ é medida somente dos efeitos estéricos, sob hidrólise ácida¹³³.

Taft¹³³ admitiu que: 1) a energia livre de ativação do complexo ativado ($\Delta G^\ddagger$) pode ser tratada como a soma das contribuições independentes dos efeitos polar, estérico e de ressonância. 2) A constante polar é maior em meio alcalino que em meio ácido, pois as constantes de velocidade em meio alcalino são maiores do que em meio ácido. Os valores da constante de reação ρ , da Equação de Hammett [$\log k/k_0 = \rho\sigma$], para os ésteres derivados do ácido benzóico meta e para substituídos, variam de 0,0 a 0,5 em meio ácido, a 2,2 a 2,8 em meio alcalino. 3) Os efeitos E_s e σ_R

são os mesmos, quer a reação seja catalisada em meio ácido ou alcalino, pois as reações diferem em dois prótons, de pequena exigência estérica, no estado de transição.

Essa suposição é a mais crucial, pois dependendo do solvente, sugere solvatação diferente nos dois estados de transição (XXVI) e (XXVII), carregados diferentemente.



Contudo até a década de 1970, ainda não fora possível apontar a causa dos prováveis erros que deveriam estar contidos nas correlações usando os parâmetros E_s , σ^* ou σ_I . A falha não pôde ainda, ser associada a solvatação do estado de transição¹³³.

Taft obteve boas correlações usando E_s e σ^* para tipos de reações completamente diferentes, comprovando o bom senso de suas suposições¹³³.

Ainda que alguns autores façam objeções as suposições de Taft, por desprezar o efeito do solvente, o fato é que se obteve muito sucesso na correlação empírica da constante polar de Taft com diversas propriedades físicas (e.g. potencial de ionização, momento dipolar, etc). Nós preferimos usar σ_I sobre σ^* por que dispomos de mais valores de σ_I compilados da literatura, e registrados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros^a do efeito indutivo do substituinte
segundo Taft

X ^b	σ_I	X ^b	σ_I
H	0,0	SOCl	
Me	-0,05	SO ₃ H	
Et	-0,05	NH ₂	0,12
n-Pr	-0,06	NMe ₂	0,06
n-Bu	-0,06	NEt ₂	
n-Am	-0,06	NO ₂	0,65
i-Pr	-0,06	CH=CH ₂	0,05
t-Bu	-0,07	CHO	0,31
F	0,50	MeCO	0,28
Cl	0,46	EtCO	
Br	0,44	C≡CH	0,20
I	0,39	COOH	0,30
OH	0,27	COOMe	0,30
OMe	0,27	COOEt	0,30
OEt	0,27	COCl	
OCOMe	0,39	COSMe	
SH	0,25	CONH ₂	0,21
SMe	0,23	CONMe ₂	0,19
SEt	0,19	CONEt ₂	
SOMe	0,50	CN	0,56
SO ₂ Me	0,60	Ph	0,10
SO ₂ H			

a: referências 24,60,85,106,125. b: átomo ou grupo substituinte

Efeito Polar Localizado do Substituente

Segundo Charton

O efeito elétrico localizado do substituinte, é uma combinação dos efeitos indutivos devidos a eletronegatividade (σ_K), através das ligações sigma, e dos efeitos de campo elétrico (σ_F), através do espaço. Os efeitos elétricos localizados²⁴ são os únicos efeitos transmitidos, quando um substituinte está ligado a carbono com hibridização sp^3 .

Diversos autores tentaram definir escalas de σ , porém todas mostraram-se limitadas. Desse modo, grande número de constantes polares do substituinte foram propostas como medida do efeito polar localizado²⁴.

Valores de pKa obtidos por Holtz e Stock²⁴ de derivados dos ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos, e os valores dos pKa dos derivados do ácido acético XCH_2COOH e dos derivados da quinuclidina, foram utilizados por Charton²⁴ para determinar σ_L .

Nesses compostos cíclicos o substituinte está isolado, livre de efeitos estéricos e de ressonância do grupo carboxila. São pois a melhor escolha para definir σ_L . Charton propôs a Equação 38 para calcular σ_L .

$$\sigma_L = \Delta pKa / 1,56 \quad (38)$$

Nessa Equação, σ_L é o parâmetro polar localizado de Charton, ΔpK_a é a diferença entre os pK_a do composto substituído e não substituído; 1,56 é uma constante (valor médio entre a extensão 1,45-1,67) que converte os valores de σ_L para a mesma escala de Hammett (e corrige o efeito do solvente: alguns pK_a foram determinados em água e álcool 1:1, outros em água pura).

Há grande número de pK_a disponíveis na literatura para os derivados do ácido acético substituído, e derivados dos ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos, o que torna a escala σ_L valiosa, pois o seu cálculo exige somente uma determinação de pK_a . A síntese e purificação dos derivados do ácido acético é simples e fácil, e bons valores de pK_a são obtidos²⁴.

Todavia o seu cálculo é dificultado em substituintes retiradores de elétrons, em grupos volumosos, e em substituintes onde possa ocorrer pontes de hidrogénio intramoleculares (Z=F, OH, N).

Valores de σ_L também foram determinandos de dados experimentais de pK_a , $\log k$, ΔG° e ΔH° . Boas correlações foram obtidas entre σ_L e os potenciais de ionização, afinidade eletrônica, deslocamento químico²³ de RMN [Hidrogénio-1 e Fluor-19], e espectroscopia de ressonância eletrônica^{23,124}. Valores de σ_L estão registrados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros^a do efeito polar localizado do substituinte segundo Charton

X^b	σ_L	X^b	σ_L
H	0,0	SOCl	
Me	-0,01	SO ₃ H	
Et	-0,01	NH ₂	0,17
n-Pr	-0,01	NMe ₂	0,17
n-Bu	-0,01	NEt ₂	0,15
n-Am	-0,03	NO ₂	0,67
i-Pr	0,01	CH=CH ₂	0,11
t-Bu	-0,01	CHO	0,30
F	0,54	MeCO	0,30
Cl	0,47	EtCO	
Br	0,47	C≡CH	0,29
I	0,40	COOH	0,30
OH	0,24	COOMe	0,32
OMe	0,30	COOEt	0,30
OEt	0,28	COCl	
OCOMe	0,38	COSMe	
SH	0,27	CONH ₂	0,28
SMe	0,30	CONMe ₂	0,28
SEt	0,26	CONEt ₂	
SOMe	0,54	CN	0,57
SO ₂ Me	0,59	Ph	0,12
SO ₂ H			

a: referências 24,124. b: átomo ou grupamento substituinte.

Efeito de Campo Eletrostático

Segundo Swain-Lupton

A partir de 42 conjuntos de valores, de σ_m e σ_p Swain-Lupton¹²³, demonstraram que dois conjuntos independentes de constantes do substituinte, $\mathcal{F}$ constante de campo elétrico, e $\mathcal{R}$ constante de ressonância, expressavam 43 conjuntos de combinações lineares do substituinte. As constantes $\mathcal{F}$ e $\mathcal{R}$ então propostas, mostraram-se adequadas para correlacionar e prever diversas propriedades físicas dos substituintes (e.g. velocidade e equilíbrio químico).

Swain-Lupton usaram dados de um conjunto de 14 substituintes com valores definidos de $\mathcal{F}$ para obter a Equação 39, que correlaciona os efeitos dos substituintes (σ') às propriedades físico-químicas observadas.

$$\sigma' = f\mathcal{F} + r\mathcal{R} = 1,369 \sigma_m - 0,373 \sigma_p - 0,009 \quad (39)$$

Nessa equação, f e r são as constantes de sensibilidade aos efeitos de campos e ressonância, respectivamente. Como se pode observar, essa equação é semelhante a equação de Hammett adaptada a dois parâmetros. ($\log (k/k_o) = \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R$). Em compostos alicíclicos com hibridização sp^3 , o efeito de ressonância é zero. A Equação 39 é simplificada a $\sigma' = f\mathcal{F}$, na qual $f = 1,0$ de modo que o parâmetro de campo $\mathcal{F}$ representa a propriedade observada, segundo a Equação 40 ($r = 0,992$ $n = 14,0$ $SD = 0,042$).

$$\mathcal{F} = 1,369 \sigma_m - 0,373 \sigma_p - 0,009 \quad (40)$$

Os valores de $\mathcal{F}$ determinados pelo uso dessa equação podem ser imprecisos²⁴, pois 4 dos 14 pKa utilizados foram estimados em outros solventes, e portanto dúbios. Dos 14 grupos incluídos na correlação, 5 tem σ_m e σ_p com erro de 0,2 unidades sigma; e um grupo tem σ_m e σ_p com erro desconhecido. O cálculo de $\mathcal{F}$ exige duas determinações: uma para σ_m e outra para σ_p .

A constante de campo $\mathcal{F}$ também foi determinada a partir dos pKa dos derivados de ácidos benzóicos 3-ou 4-substituídos e dos ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos, considerados como compostos modelos para estudar efeitos localizados de campo elétrico. A maioria dos dados usados por Swain-Lupton foram os pKa obtidos por Holtz e Stock (em solução de água:etanol a 50% p/p)²⁴.

Swain-Lupton¹²³ atribuíram aos efeitos do campo elétrico (efeitos indutivos e ou de campo puro), quaisquer outros efeitos exercidos pelo substituinte que não fossem de ressonância. Determinaram valores de $\mathcal{F}$ pelo uso da Equação 41, onde ΔpKa é a diferença de pKa do composto substituído e não substituído, respectivamente. Essa equação foi modificada por Hansch e colaboradores²⁴ (Equação 42), que introduziram o fator 1,65 para posicionar os valores de $\mathcal{F}$ na mesma escala dos valores de σ_m e σ_p de Hammett.

$$\mathcal{F} = \Delta pKa \quad (41)$$

$$\mathcal{F}_H = \Delta pKa / 1,65 \quad (42)$$

O uso do fator 1,65 é atribuído ao relato de Holtz e Stock que obtiveram uma correlação de seus pK_a versus σ_I de Taft, com uma inclinação de 1,65. Em extensa revisão bibliográfica Charton²⁴ mostrou que o fator 1,65 é incorreto.

Os valores de σ_m e σ_p determinados dos pK_a de derivados de ácidos benzóicos, em solventes diferentes da água, podem ser imprecisos. O efeito de campo elétrico, varia com o solvente utilizado⁵.

Para determinar $\mathcal{F}$ a partir dos valores de pK_a dos derivados de ácidos benzóicos meta e para substituídos, Swain-Lupton admitiram que num anel aromático, um substituinte posicionado em meta ou para, exerce efeito de campo elétrico diferente, pois as constantes de ionização dos derivados do ácido benzóico com o substituinte em meta são muito maiores do que em para. O efeito de ressonância do substituinte, ion trimetilamônio é zero, pois NMe_3^+ não tem par eletrônico disponível, e o nitrogênio sendo um elemento do 2º período, não expande sua camada de valência para acomodar mais de 8 elétrons.

Cálculos¹⁰⁹ SCF-MO de orbitais moleculares, mostram que o grupo NH_3^+ é doador de elétrons por deslocalização. Provavelmente²⁴ o grupo NMe_3^+ também o seja.

Swain-Lupton, admitiram serem desprezíveis quaisquer outros termos que não $\mathcal{F}$ e $\mathcal{R}$ na constante polar σ do substituinte, distanciado de até 3 átomos do grupo de prova. O efeito de campo responde inteiramente pelas K_a dos derivados dos ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos.

Valores dos efeitos de campo elétrico, segundo Swain-Lupton, modificados por Hansch e colaboradores, constam na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros^a do efeito de campo elétrico do substituinte segundo Swain-Lupton.

X ^b	ρ_H	X ^b	ρ_H
H	0,0	SOCl	
Me	-0,04	SO ₃ H	
Et	-0,05	NH ₂	0,02
n-Pr	-0,06	NMe ₂	0,10
n-Bu	-0,06	NEt ₂	0,01
n-Am	-0,06	NO ₂	0,67
i-Pr	-0,05	CH=CH ₂	0,07
t-Bu	-0,07	CHO	0,31
F	0,43	MeCO	0,32
Cl	0,41	EtCO	0,32
Br	0,44	C≡CH	0,19
I	0,40	COOH	0,33
OH	0,29	COOMe	0,33
OMe	0,26	COOEt	0,33
OEt	0,22	COCl	
OCOMe	0,41	COSMe	
SH	0,28	CONH ₂	0,24
SMe	0,20	CONMe ₂	
SEt	0,23	CONEt ₂	
SOMe	0,52	CN	0,51
SO ₂ Me	0,54	Ph	0,08
SO ₂ H			

a: referências 24, 56, modificados por Hansh⁵⁶. b: átomo ou grupamento substituinte.

Parâmetro Indutivo do Substituinte

Segundo Inamoto.

Em 1977 Inamoto^{62,63} propôs um método empírico para o cálculo da eletronegatividade de grupos, usando o método de Gordy^{62,135} baseado nos potenciais covalentes de ligação, segundo a Equação 43. Wilmshurst^{62,135} modificou o método de Gordy, calculando o número de elétrons de valência n^* segundo a Equação 44.

$$\chi_G = 0,31 (n^* + 1)/r + 0,50 \quad (43)$$

$$n^* = (n-m) + 2m \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} + s \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} \quad (44)$$

Wilmshurst¹³⁵ usou dados de r , dos raios covalentes de Pauling, e outros da espectroscopia de microondas. Com os dados de n^* e r assim obtidos, recalculou a eletronegatividade de grupos (χ_w) usando a Equação 43. Inamoto modificou o cálculo do número de elétrons de valência n^* pelo uso da Equação 45.

$$n^* = (N-P) + 2m \frac{\chi_B}{\chi_A + \chi_B} - s \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} \quad (45)$$

Nessa Equação, N é o número de elétrons livres de valência, do átomo central A no grupo AB , P é o número de elétrons de valência incorporados de B , para formar a ligação $A-B$, s é o número de contribuições de ressonância do tipo $\overset{-}{A}-\overset{+}{B}$ ou $\overset{+}{A}-\overset{-}{B}$, m é o número de ligações entre A e B . O uso do terceiro termo da equação é arbitrário e limitado a grupos insaturados.

Inamoto calculou os raios covalentes de Pauling dos átomos A no grupo $-AB$, segundo a Equação 46, de Schomaker-Stevenson⁶². Os resultados mostraram-se concordantes com os determinados pela espectroscopia de microondas.

$$r_A = [r_A + r_B - 0,09 |\chi_A - \chi_B|] r_A / [r_A + r_B] \quad (46)$$

Com esse procedimento empírico, Inamoto recalculou os valores da eletronegatividade de Gordy, usando dados da eletronegatividade de Wilmshurst para os átomos A e B, e as Equações 43, 45 e 46. Designou-a de efeito indutivo do substituinte (ι), estendendo assim os dados disponíveis sobre a eletronegatividade de grupos.

Inamoto⁶² também calculou ι a partir da ionicidade de ligações, da carga nuclear efetiva, e do momento de dipolo. O parâmetro ι foi escalado com fatores diferentes para cada período da Tabela Periódica.

Os valores de ι são relativamente grandes ($\iota_H = 2,0$). Como o procedimento usual é escalar o hidrogênio em zero, os valores que constam na Tabela 14, são valores de $\Delta\iota$. ($\Delta\iota = \iota_X - \iota_H$).

Inamoto⁶² obteve boas correlações entre o parâmetro indutivo $\Delta\iota$, e as constantes de acoplamentos J_{HH}^{trans} de etilenos, segundo a Equação 47 ($r = 0,932$ $n = 21$).

Boa correlação foi obtida entre $\Delta\iota$, e a eletronegatividade de grupos (σ_X), definida de $1-q_H$ por Reynolds, Taft, Marriott e Topsom^{62,91,107,124}, segundo a Equação 48 ($r = 0,965$ $n = 13$).

$$J_{HH}^{trans} = -5,350 \Delta\iota + 18,76 \quad (47)$$

$$\sigma_X = 0,298 \Delta\iota - 0,631 \quad (48)$$

Essa correlação foi obtida com conjuntos limitados de valores de σ_x . Grupos como CHO, COMe, NHX, e NR₂ mostram desvios significativos e em direções opostas. $\Delta\iota$ para Cl e CN estão superestimados⁵ e provavelmente estão incorretos.

Inamoto⁶² obteve boa correlação entre $\Delta\iota$ e a variação do deslocamento químico ($\Delta\delta_{C^t} = \delta_{C^t[RX]} - \delta_{C^t[RH]}$) de ¹³C dos carbonos α nos compostos MeX e MeCH₂X, segundo as Equações 49 ($r = 0,970$ $n = 15$) e 50 ($r = 0,960$ $n = 18$).

$$\alpha_x = -62,12 \Delta\iota - 9,40 \quad (49)$$

$$\alpha_x = -59,40 \Delta\iota - 7,77 \quad (50)$$

Também foram obtidas⁶² boas correlações entre $\Delta\iota$, e diversos parâmetros σ como σ_I , σ_m , σ_p , σ_m^o , e σ_p^o . Com σ_I obteve a correlação definida pela Equação 51 ($r = 0,985$ $n = 10$). Inamoto considera $\Delta\iota$, como uma boa medida da densidade eletrônica nos sistemas saturados.

$$\sigma_I = 0,879 \Delta\iota + 0,006 \quad (51)$$

A correlação com poucos dados de σ_I , que é um parâmetro de campo elétrico, mostra que o parâmetro indutivo $\Delta\iota$ também é uma medida do campo elétrico que o substituinte produz. Os valores de $\Delta\iota$ podem conter alguma contribuição de outros parâmetros. Valores de $\Delta\iota$ estão registrados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros^a do efeito indutivo do substituinte
segundo Inamoto

X ^b	$\Delta\epsilon$	X ^b	$\Delta\epsilon$
H	0,0	SOCl	
Me	0,14	SO ₃ H	
Et	0,14	NH ₂	0,47
n-Pr	0,15	NMe ₂	0,48
n-Bu		NEt ₂	0,48
n-Am		NO ₂	0,74
i-Pr	0,15	CH=CH ₂	0,34
t-Bu	0,16	CHO	0,39
F	1,10	MeCO	0,39
Cl	0,37	EtCO	
Br	0,32	C≡CH	0,52
I	0,15	COOH	0,36
OH	0,79	COOMe	0,37
OMe	0,82	COOEt	0,37
OEt	0,82	COCl	0,30
OCOMe	0,80	COSMe	
SH	0,17	CONH ₂	0,30
SMe	0,16	CONMe ₂	
SEt	0,16	CONEt ₂	
SOMe	0,31	CN	0,61
SO ₂ Me	0,41	Ph	0,29
SO ₂ H			

a: referência 62. b: átomo ou grupamento substituinte.

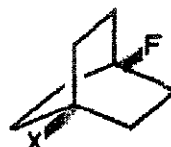
Parâmetro Indutivo do Substituinte

Segundo Adcock

Em 1984 Adcock e colaboradores⁴, estudaram os efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos de RMN de ^{19}F e ^{13}C , dos derivados do 1-fluorobiciclo[2.2.1]heptano-4-substituído (XXVIII) e 1-fluorobiciclo[2.2.2]octano-4-substituído (XXIX).



XXVIII



XXIX

Utilizando a Equação 52 eles investigaram a correlação entre os deslocamentos químicos provocados pelo substituinte ($\Delta\delta_{x^l}$) e os parâmetros de campo elétrico (σ_F) e da eletronegatividade ($\Delta\epsilon$).

$$\Delta\delta_{x^l} = \rho_F \sigma_F + \rho_\epsilon \Delta\epsilon + c \quad (52)$$

Nessa Equação, $\Delta\delta_{x^l}$ é o efeito provocado pelo substituinte X na posição l (α , β , γ etc) da cadeia carbônica, ρ representa a constante de susceptibilidade ao efeito indicado no subscrito. σ_F e $\Delta\epsilon$ representam o efeito de campo elétrico e da eletronegatividade, respectivamente e c é uma constante (o intercepto).

Os valores dos deslocamentos químicos de RMN de ^{19}F obtidos em cicloexano, foram usados nas regressões múltiplas, cuja análise mostrou que a exclusão dos grupos CN e Cl, melhorava a precisão dos resultados. Os parâmetros estatísticos e Equações 53 ($\text{SD} = 1,47$ $r = 0,93$ $r^2 = 0,87$ $F = 34,56$ $n = 13$) e 54 ($\text{SD} = 1,47$ $r = 0,93$ $r^2 = 0,87$ $F = 67,67$ $n = 13$) demonstram isso.

$$\Delta\delta_{\text{X}}^{\text{F}} = -2,59(\pm 2,51) \sigma_{\text{F}} + 9,56(\pm 1,20) \Delta\epsilon + 2,78 \quad (53)$$

$$\Delta\delta_{\text{X}}^{\text{F}} = 9,06(\pm 1,10) \Delta\epsilon + 2,33 \quad (54)$$

Em ambas as equações, o teste de variância F indica claramente que $\Delta\delta_{\text{X}}^{\text{F}}$ depende do termo $\rho_{\text{F}}\Delta\epsilon$, com alguma contribuição do termo $\rho_{\text{F}}\sigma_{\text{F}}$ na Equação 53. Porém, a precisão dos resultados não é boa. A correlação só responde por 87% do efeito observado ($r^2 = 0,87$). Para alguns substituintes como CN e Cl, os valores registrados da eletronegatividade ($\Delta\epsilon$), segundo Inamoto, são incertos, pois não correlacionam bem com os deslocamentos químicos de RMN de ^{19}F ou de ^{13}C .

A correlação pode ser melhorada^{4,5} removendo-se incertezas no parâmetro da eletronegatividade, pelo uso de valores de $\Delta\epsilon$ essencialmente independentes dos efeitos dos solventes. $\Delta\epsilon$ foi fatorado por um método quantitativo, independente da análise de correlação. A contribuição polar do fluor⁴ ($\rho_{\text{F}}\sigma_{\text{F}}$) foi igualada a eletronegatividade relativa do fluor $\Delta\chi_{(\text{F})}$, pelo uso de uma constante. Essa constante foi determinada posicionando-se $\Delta\chi_{(\text{F})} = \Delta\epsilon_{(\text{F})} = 1,05$.

Adcock sugeriu o parâmetro $\Delta\chi$ para representar a eletronegatividade relativa do substituinte.

Refazendo as correlações, agora entre $\Delta\delta_{\text{X}^{\text{I}}}$ e $\Delta\chi$, Adcock e colaboradores obtiveram significativa melhoria na precisão estatística dos resultados, conforme o demonstra, as Equações 55 ($\text{SD} = 0,75$ $r = 0,98$ $r^2 = 0,96$ $F = 154,9$ $n = 15$) e 56 ($\text{SD} = 1,09$ $r = 0,96$ $r^2 = 0,91$ $F = 139,5$ $n = 15$).

$$\Delta\delta_{\text{X}^{\text{I}}} = -4,37(\pm 1,11) \sigma_{\text{F}} + 9,96(\pm 0,57) \Delta\chi + 2,18 \quad (55)$$

$$\Delta\delta_{\text{X}^{\text{I}}} = 9,17(\pm 0,78) \Delta\chi + 1,33 \quad (56)$$

Os resultados indicam que 91% dos efeitos observados, são explicados por $\Delta\chi$ ($r^2 = 0,91$), cujos valores estão registrados na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros^a do efeito indutivo do substituinte
segundo Adcock

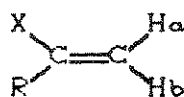
X ^b	$\Delta\chi$	X ^b	$\Delta\chi$
H	0,0	SOCl	
Me	0,51	SO ₃ H	
Et		NH ₂	0,84
n-Pr		NMe ₂	
n-Bu		NEt ₂	
n-Am		NO ₂	0,84
i-Pr		CH=CH ₂	0,33
t-Bu		CHO	
F	1,05	MeCO	0,45
Cl	0,76	EtCO	
Br	0,62	C≡CH	0,36
I	0,27	COOH	0,52
OH	1,00	COOMe	0,51
OMe	0,81	COOEt	
OEt		COCl	
OCOMe	0,72	COSMe	
SH		CONH ₂	0,56
SMe		CONMe ₂	
SEt		CONEt ₂	
SOMe		CN	0,32
SO ₂ Me		Ph	0,40
SO ₂ H			

a: referências 2,4. b: átomo ou grupamento substituinte.

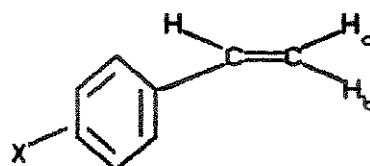
Parâmetro Indutivo do Substituinte

Segundo Knorr

Em 1981 Knorr⁷⁰ determinou o parâmetro indutivo σ_I^J a partir das constantes de acoplamento $^2J_{HH}$ entre prótons geminais de olefinas (XXX e XXXI) por RMN de 1H .



XXX



XXXI

Knorr, baseado em alguns trabalhos, considerou que os acoplamentos geminais de prótons ligados a carbonos sp^2 olefinicos, determinados por RMN de 1H , poderiam ser utilizados no estudo dos efeitos indutivos dos substituintes. Segundo esses trabalhos, as constantes de acoplamento geminais $^2J_{HH}$, são pouco afetadas por contribuição do sistema π .

Knorr exhibe diversos exemplos que mostram a pequena dependência dos valores de $^2J_{HH}$ ao sistema π $\left[\Delta ^2J_{HH} < 1,0 \text{ Hz}\right]$, e aos efeitos dos solventes $\left[\Delta ^2J_{HH} = \pm 0,5 \text{ Hz}\right]$. Os efeitos da temperatura nos valores de $^2J_{HH}$ são extremamente raros.

Knorr sugeriu que os efeitos dos substituintes nas constantes de acoplamento geminais, resultam de interações via ligações σ , que provavelmente operariam de modo exclusivo, e que olefinas como o estireno 4-substituído (XXXI), são ótimos modelos para esses estudos.

Na literatura há diversos trabalhos¹⁸ mostrando que a combinação linear dos parâmetros polar e de ressonância (é a aproximação DSP = dual substituent parameter), é adequada para quantificar os efeitos eletrônicos dos substituintes, segundo a Equação 57.

$$^2J_{HH} = \rho_R \sigma_R + \rho_I \sigma_I \quad (57)$$

Knorr selecionou dados da literatura de σ_R e σ_I para 8 substituintes que apresentavam valores de $\sigma_R < 0,09$ (i.e grupos alquila, para os quais $\sigma_R \approx 0,0$), obtendo boa correlação entre $^2J_{HH}$ e σ_I descrita pela Equação 58 ($n = 8$).

$$\sigma_I^J = 0,15 \left[\Delta ^2J_{HH} \right] \quad (58)$$

Nessa Equação, $\Delta ^2J_{HH}$ é a diferença entre as constantes de acoplamento geminais do etileno (2,4 Hz), e do etileno monossustituído correspondente. Para escalar o hidrogênio com $\sigma_I^J = 0,0$ Knorr usou a constante de acoplamento geminal do etileno como referência.

Knorr considera que o parâmetro σ_I^J representa uma quantidade diferente de σ_I , e que mede diretamente a influência do substituinte no estado eletrônico fundamental, devido a uma perturbação muito pequena na constante de acoplamento geminal. σ_I^J mede a interação dos núcleos de hidrogênios pelo acoplamento de spin-spin modulado pelo substituinte via ligação sigma.

Knorr atribuiu ao efeito de campo elétrico as pequenas variações observadas nas constantes de acoplamento geminais, subestimando os efeitos do sistema π e os do solvente. Porém, não exclui a possibilidade de outros efeitos, como aqueles atribuídos ao sistema π (σ_R), afetarem $^2J_{HH}$ e σ_I^J . Admite que σ_I^J é mais influenciado por efeito indutivo, porém outros mecanismos podem contribuir e superestimar os valores de σ_I^J .

σ_I^J correlaciona pobremente com os parâmetros de campo elétrico σ_F , $\mathcal{F}$ e σ_I . Com σ_I mostra grandes desvios, como era de se esperar. Valores discrepantes são observados com os grupos t-Bu, F e CN, que não estão bem escalados. Os valores experimentais de $^2J_{HH}$ e que definem σ_I^J não seguem σ_F nem σ_K .

As constantes de acoplamento, os potenciais de ionização e os equilíbrios ácido-base são exemplos de propriedades do estado fundamental. Porém, σ_I^J que é determinado a partir das constantes de acoplamento geminais, não correlaciona bem nem com o equilíbrio ácido-base em fase gasosa, ou em solução, nem com os potenciais de ionização.

Knorr reconhece que é necessária a realização de refinamentos teóricos na interpretação de σ_I^J , e de um refinamento experimental na precisão dos valores das constantes de acoplamento geminais. Valores de σ_I^J estão registrados na Tabela 16, com incerteza de $\pm 0,01$ Hz para $^2J_{HH}$, e $\pm 0,02$ para σ_I^J .

Tabela 16. Parâmetros^a do efeito indutivo do substituinte
segundo Knorr

X^b	σ_I^J	X^b	σ_I^J
H	0,0	SOCl	
Me	0,05	SO ₃ H	0,50
Et	0,07	NH ₂	0,36
n-Pr	0,03	NMe ₂	0,36
n-Bu	0,03	NEt ₂	0,36
n-Am	0,03	NO ₂	0,63
i-Pr	0,10	CH=CH ₂	0,10
t-Bu	0,15	CHO	0,21
F	0,84	MeCO	0,18
Cl	0,58	EtCO	0,18
Br	0,63	C≡CH	
I	0,54	COOH	0,09
OH	0,63	COOMe	0,09
OMe	0,68	COOEt	0,09
OEt	0,63	COCl	0,33
OCOMe		COSMe	
SH	0,36	CONH ₂	0,24
SMe	0,36	CONMe ₂	0,13
SEt	0,36	CONEt ₂	0,13
SOMe	0,43	CN	0,22
SO ₂ Me	0,43	Ph	0,20
SO ₂ H			

a: referência 70. b: átomo ou grupo substituinte.

Parâmetro Indutivo do Substituinte

Segundo Altona

Em 1989, Altona e colaboradores⁹ publicaram uma escala de eletronegatividade (λ°), obtida das constantes de acoplamentos de prótons vicinais de derivados do etano mono- e dissustituídos, e de propanos 2-sustituídos.

A presença de um substituinte em compostos do tipo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ ou $\text{CH}_3\text{CHXCH}_3$, afeta o valor da constante de acoplamento dos prótons vicinais $\left(^3J_{\text{HH}}\right)$.

Esses autores encontraram algumas inconsistências nas correlações simples, entre as constantes de acoplamento de prótons vicinais desses compostos, e a escala de eletronegatividade de Huggins. Admitiram que essas inconsistências fossem consequentes de efeitos não aditivos (NAE).

Usando um moderno espectrômetro Bruker de 300 MHz, as constantes de acoplamento vicinal do etano e seus derivados monossustituídos e dissustituídos, foram determinadas com erro $\leq 0,02$ Hz. Algumas constantes de acoplamento foram determinadas por cálculos de orbitais moleculares (EHT).

Os valores recalculados de $^3J_{\text{HH}}$ e a inclusão de um termo considerando os efeitos não aditivos, foram usadas na Equação 59, onde C_{oo} representa a constante de acoplamento vicinal dos prótons do etano. O segundo termo se refere a aditividade dos efeitos induzidos pelos substituintes. O terceiro termo, o produto das eletronegatividades relativas dos substituintes i e j , representa a contribuição não aditiva desses efeitos.

$$\langle {}^3J_{HH} \rangle = C_{oo} + C_{\alpha}(\Delta\chi_i + \Delta\chi_j) + C_{\alpha 12}(\Delta\chi_i \Delta\chi_j) \quad (59)$$

Altona *et al*⁹ usaram valores da eletronegatividade de Huggins ($\Delta\chi$) na Equação 59, fixando $\Delta\chi = \lambda^{\circ} = 0,0$ para o hidrogênio, e 1,40 para os éteres alquílicos, como consta na escala de Huggins.

Os coeficientes dos parâmetros C_{oo} , C_{α} e $C_{\alpha 12}$ foram otimizados por derivação computacional usando programa Fortran. Com esse procedimento, valores atualizados de $\Delta\chi$ foram calculados e denominados de λ° , cujo superscrito $\circ$, indica que foram determinados de ${}^3J_{HH}$ de fragmentos de etanos.

Esses autores obtiveram boa correlação entre ${}^3J_{HH}$ e λ° descritas pela Equação 60 (SD = 0,018 n = 84), onde o parâmetro λ° representa a eletronegatividade de grupos otimizada. Os valores de λ° estão registrados na Tabela 17.

$$\langle {}^3J_{HH} \rangle = 7,84 - 0,59[\lambda_i^{\circ} + \lambda_j^{\circ}] - 0,42[\lambda_i^{\circ} \lambda_j^{\circ}] \quad (60)$$

Nessa equação, o segundo termo se refere a aditividade dos efeitos induzidos pelos substituintes. O terceiro termo representa a contribuição não aditiva desses efeitos.

O parâmetro λ° não correlaciona bem com σ_x nem com as outras escalas de eletronegatividade usuais. Os valores para os grupos carbonílicos, CH_2CH_3 , CH_2CHCl_2 , CH_2CHF_2 e CH_3 mostram-se discrepantes. Altona admite que λ° pode conter outros fatores que afetam ${}^3J_{HH}$, além da eletronegatividade. A escala λ° não parece ser uma boa aproximação do efeito da eletronegatividade.

Tabela 17. Parâmetros^a do efeito da eletronegatividade de grupos
segundo Altona

X^b	λ°	X^b	λ°
H	0,0	SOCl	
Me	0,80	SO ₃ H	
Et	0,74	NH ₂	1,19
n-Pr		NMe ₂	1,12
n-Bu		NEt ₂	1,12
n-Am		NO ₂	0,77
i-Pr	0,60	CH=CH ₂	
t-Bu	0,48	CHO	0,31
F	1,37	MeCO	0,48
Cl	0,94	EtCO	0,48
Br	0,80	C≡CH	
I	0,63	COOH	0,42
OH	1,33	COOMe	0,42
OMe	1,40	COOEt	0,42
OEt	1,40	COCl	0,33
OCOMe	1,17	COSMe	
SH	0,76	CONH ₂	0,42
SMe		CONMe ₂	
SEt		CONEt ₂	
SOMe		CN	0,30
SO ₂ Me		Ph	0,45
SO ₂ H			

a: referência 9. b: átomo ou grupamento substituinte.

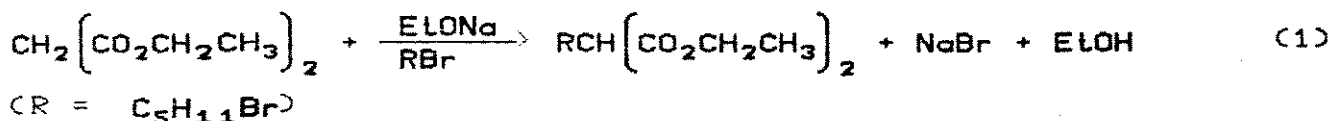
Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

I. Síntese dos Compostos

1. Síntese de Ácidos Carboxílicos

Nós utilizamos a síntese malônica⁴⁸ para preparar o ácido heptanóico. O carbânion obtido da reação entre o malonato de etila e etóxido de sódio, foi alquilado por haleto de alquila adequado, conduzindo a obtenção do pentilmalonato de etila, intermediário à síntese do ácido carboxílico (Reação 1). O etóxido de sódio foi gerado *in situ* por tratamento do etanol, também usado como solvente, por sódio metálico (Reação 2).



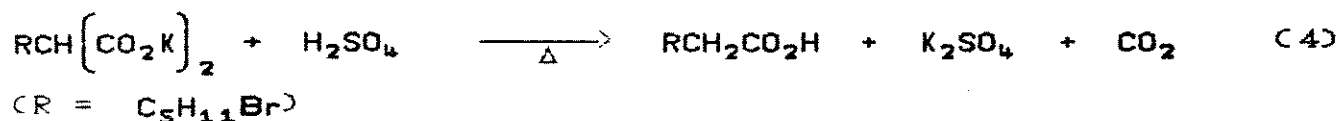
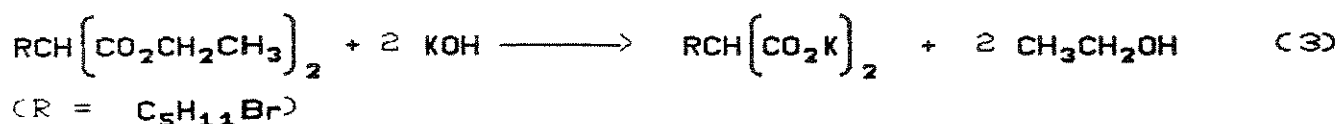
O pentilmalonato de etila foi saponificado por hidróxido de potássio e a seguir, foi hidrolizado em meio ácido e descarboxilado por tratamento com ácido sulfúrico (Reações 3 e 4). Esses compostos encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18. Ácidos e ésteres de ácidos carboxílicos^a.

Constantes físicas e rendimentos

Número	Compostos	p. e. ^b	Rendimento ^c
15	Pentilmalonato de etila	118/8	85,0
16	Ácido heptanóico	98/14	66,0
28	Heptanoato de etila	70/14	75,0

a: compostos já descritos na literatura (Cap. 5). b: °C/Torr. c: em %



2. Síntese de Haletos de Acila

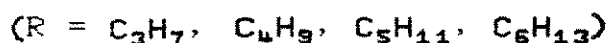
A partir de ácidos carboxílicos foram preparados os haletos de acila correspondentes, para serem convertidos a outros grupos funcionais como as amidas, ésteres e tioésteres (Esquema 1 p. 121).

Os haletos de acila foram preparados de acordo com os procedimentos usuais descritos na literatura⁴⁸, tratando-se os ácidos carboxílicos por cloreto de tionila (Reação 5). Por esse procedimento foram preparados os seguintes compostos intermediários: cloreto de butanoíla, cloreto de pentanoíla, cloreto de hexanoíla e cloreto de heptanoíla (Tabela 19).

Tabela 19. Cloretos de acila^a

Constantes físicas e rendimentos.			
Número	Compostos	p. e. ^b	Rendimento ^c
17	Cloreto de butanoíla	40/60	77,0
18	Cloreto de pentanoíla	65/70	86,2
19	Cloreto de hexanoíla	35/10	78,2
20	Cloreto de heptanoíla	44/60	90,1

a: compostos já descritos na literatura (Cap. 5). b: °C/Torr. c: em %



2.1. Síntese de Ésteres de Ácidos Carboxílicos

Os ésteres de ácidos carboxílicos podem ser preparados com muita eficiência, por alcoólise de haletos de acila⁴⁸. Assim, o heptanoato de etila (Tabela 18) foi obtido por tratamento do cloreto de heptanoíla com etanol (Reação 6).



2.2. Síntese de Amidas Primárias

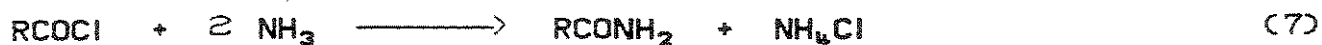
A acilação da amônia, conduz a obtenção de amidas primárias⁹⁷ (Reação 7). Por esse processo foram obtidas os seguintes compostos: propanamida, hexanamida e heptanamida (Tabela 20).

Tabela 20. Amidas primárias^a.

Constantes físicas e rendimentos.

Número	Compostos	p. f. ^b	Rendimento ^c
21	Propanamida	80	60,9
22	Hexanamida	99	62,0
23	Heptanamida	94	56,0

a: compostos já descritos na literatura (Cap. 5). b: °C. c: em %

(R = C₂H₅, C₅H₁₁, C₆H₁₃)

2.2.1. Síntese de Nitrilas

As nitrilas foram obtidas⁴⁸ por desidratação de amidas primárias, usando-se como agente desidratante o cloreto de tionila (Reação 8). Por esse procedimento foram obtidas as seguintes nitrilas: butanonitrila, pentanonitrila, hexanonitrila e heptanonitrila. Esses compostos encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21. Nitrilas^a.

Constantes físicas e rendimentos.

Número	Compostos	p. e. ^b	Rendimento ^c
24	Butanonitrila	40/50	60,8
25	Pentanonitrila	35/20	64,0
26	Hexanonitrila	45/8	85,3
27	Heptanonitrila	72/20	70,0

a: compostos já descritos na literatura (Cap. 5). b: °C/Torr. c: em %



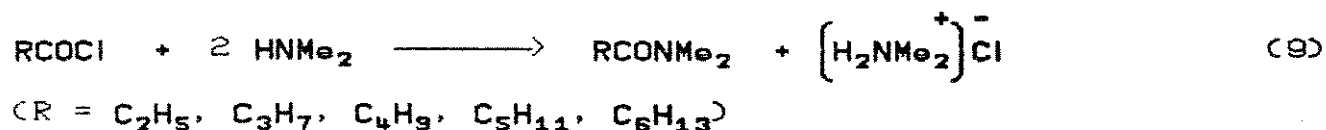
(R = C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃)

2.3. Síntese de Amidas Terciárias

Nós procedemos a acilação de aminas secundárias⁹⁷, de acordo com o procedimento de Schotten-Baumann¹³², onde o meio é alcalinizado pelo excesso da amina utilizada. As amidas terciárias descritas a seguir, encontram-se na Tabela 22.

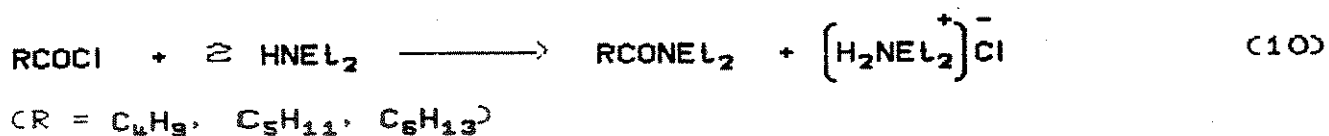
2.3.1. Síntese de N,N-Dimetilalquilamidas

As amidas terciárias foram obtidas por tratamento dos haletos de acila com aminas secundárias¹³². Assim, a dimetilamina foi tratada por cloretos de acila adequados a obtenção dos seguintes compostos: N,N-Dimetilpropanamida, N,N-Dimetilbutanamida, N,N-Dimetilpentanamida, N,N-Dimetilhexanamida e N,N-Dimetilheptanamida (Reação 9).



2.3.2. Síntese de N,N-Dietilalquilamidas

Usando o mesmo procedimento¹³², o tratamento da dietilamina com cloretos de ácidos adequados (Reação 10), conduziu a obtenção dos seguintes compostos: N,N-Dietilpentanamida, N,N-Dietilhexanamida e N,N-Dietilheptanamida.

Tabela 22. Amidas terciárias^a.

Constantes físicas e rendimentos.

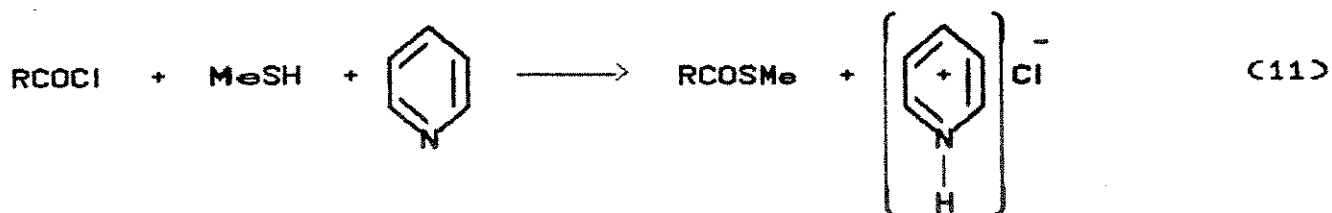
Número	Compostos	p.e. ^b	Rendimento ^c
29	N,N-Dimetilpropanamida	70/20	90,0
30	N,N-Dimetilbutanamida	80/20	93,8
31	N,N-Dimetilpentanamida	100/20	90,0
32	N,N-Dimetilhexanamida	115/20	80,0
33	N,N-Dimetilheptanamida	130/20	92,6
34	N,N-Dietilpentanamida	110/20	95,4
35	N,N-Dietilhexanamida	130/20	96,7
36	N,N-Dietilheptanamida	140/20	86,8

a: compostos já descritos na literatura (Cap. 5). b: °C/Torr. c: em %

2.4. Síntese de Tioésteres Metílicos

Mercaptanas são convertidas a tioésteres, por acilação com haletos de acila catalisada em meio básico^{30,114}, de modo análogo ao procedimento de Schotten-Baumann.

Assim, o metanotiol foi acilado por cloretos de acila adequados a obtenção dos seguintes tioésteres metílicos: propanotioato de S-metila, butanotioato de S-metila, pentanotioato de S-metila e hexanotioato de S-metila (Reação 11). Esses compostos, encontram-se na Tabela 23.



(R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁)

Tabela 23. Tioésteres metílicos^a.

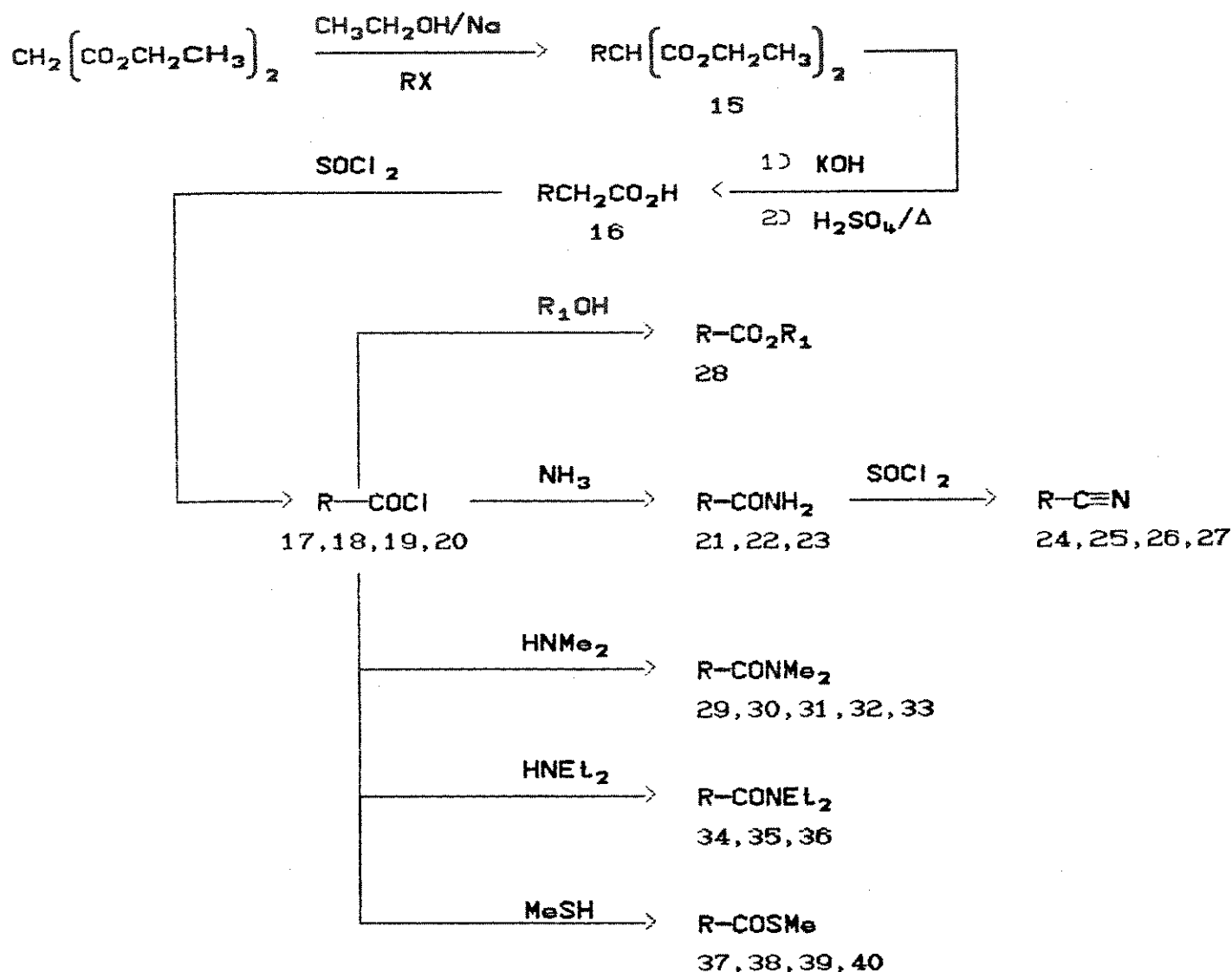
Constantes físicas e rendimentos.

Número	Compostos	p.e. ^b	Rendimento ^c
37	Propanotioato de S-metila	60/110	89,8
38	Butanotioato de S-metila	55/40	93,8
39	Pentanotioato de S-metila	70/30	90,0
40	Hexanotioato de S-metila	70/20	90,7

a: compostos já descritos na literatura (Cap. 5). b: °C/Torr. c: em %

As rotas utilizadas na síntese dos compostos aqui descritos, estão resumidas no Esquema 1.

Esquema 1. Rotas preparativas para a obtenção de amidas, nitrilas, ácidos e ésteres carboxílicos, tioésteres e cloretos de acila.



21, 29, 37

R = etila

17, 24, 30, 38

R = propila

18, 25, 31, 34, 39

R = butila

15, 16, 19, 22, 26, 32, 35, 40

R = pentila

20, 23, 27, 28, 33, 36

R = hexila, R₁ = etila

II. Determinação dos Espectros de RMN

1. Espectros de RMN de Hidrogênio-1

Esses espectros foram determinados da maneira usual, com a finalidade de comprovar a identidade dos compostos obtidos. Os espectros dos compostos obtidos se encontram no Apêndice A, e os dados dos deslocamentos químicos correspondentes, nas Tabelas 24-34 (p. 133-138).

2. Espectros de RMN de Carbono-13

Esses espectros também foram determinados da maneira usual, cujas condições instrumentais se encontram descritas detalhadamente na parte experimental (cap. 5 p. 229) de acordo com as normas da ASTM ^{10,64,65}.

Para uniformizar os resultados, e considerando o fato de alguns compostos se associarem ao clorofórmio através da formação de pontes de hidrogênio⁷¹, nós determinamos os espectros da maioria dos compostos obtidos, em tetracloreto de carbono, um solvente mais inerte.

Os espectros dos compostos obtidos se encontram no Apêndice B e os dados de deslocamentos químicos correspondentes, se encontram nas Tabelas 35-45 (v. p. 149-152).

III. Atribuição de Sinais nos Espectros de RMN

1. Espectros de RMN de Hidrogênio-1

As atribuições dos sinais nos espectros de RMN de Hidrogênio-1 foram realizadas com base nos seguintes critérios: a) deslocamento químico e multiplicidade do sinal. b) Confronto com dados da literatura. c) Intensidade do sinal (integração).

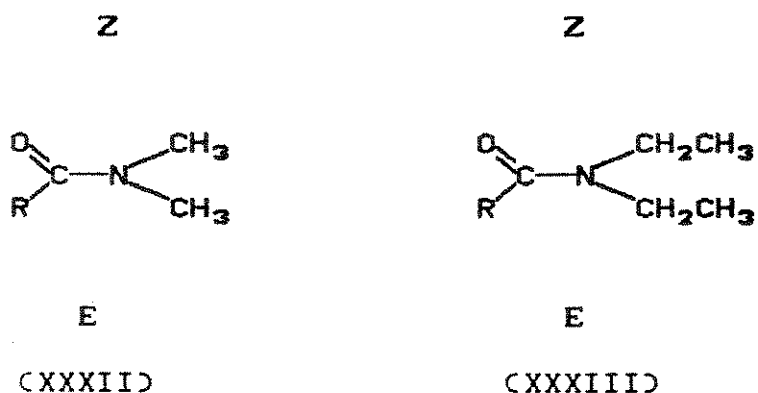
O composto 1-Fluoroexano (Espectro A-2, p.), mostra para o H-1 um dublete de tripletes, cujo deslocamento químico está centrado em 4,40 ppm [$^1J_{\text{HF}} = 46,0 \text{ Hz}$].

Nas amidas primárias, o momento de quadrupolo do nitrogênio afeta o sinal do H-1', que aparece como um singlete alargado centrado em $\approx 5,50$ ppm, com os demais sinais dos hidrogênios da cadeia alifática, em perfeita concordância com aqueles de compostos análogos descritos na literatura.

Nas amidas terciárias, a RMN de H-1 distingue os prótons dos grupos metila Z e E das N,N-Dimetilalquilamidas (XXXII), e curiosamente não distingue os prótons metilênicos dos grupos etila correspondentes nas N,N-Dietilalquilamidas (XXXIII).

A rotação restrita em torno da ligação $-\text{CONMe}_2$ torna os prótons H-1'E e H-1'Z não equivalentes, devido a anisotropia magnética do grupo carbonila.

Nas N,N-Dimetilalquilamidas, a rotação em torno da ligação amídica (XXXII) é suficientemente lenta para permitir a distinção dos grupos E e Z, na escala de tempo da RMN.



Assim, os prótons metílicos terão diferentes deslocamentos químicos, se a velocidade de rotação em torno da ligação -CONMe_2 for mais baixa que a escala de tempo da RMN. O próton mais blindado ($\text{H-1}'\text{Z}$), é o mais próximo ao grupo carbonila, aparecendo em campo alto.

Nas N,N-Dietilalquilamidas (XXXIII), embora a atribuição dos sinais não apresente dificuldades, pois o sinal é intenso para $\text{H-1}'$ e $\text{H-2}'$, não se pode distinguir os prótons metilênicos E ou Z desses compostos. A distinção ou não, dos prótons N-metílicos ou N-metilênicos é explicável pelo modelo anisotrópico de Paulsen e Todt¹⁰⁰ (Figura 14).

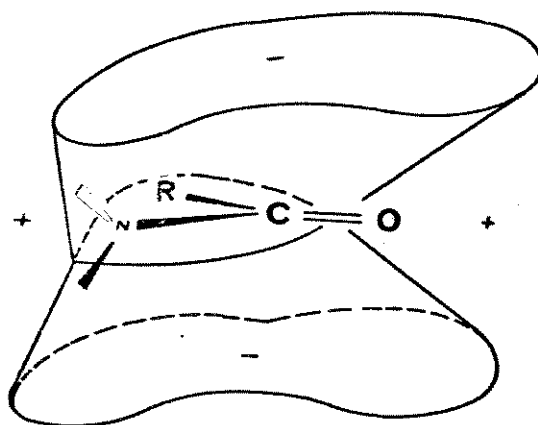
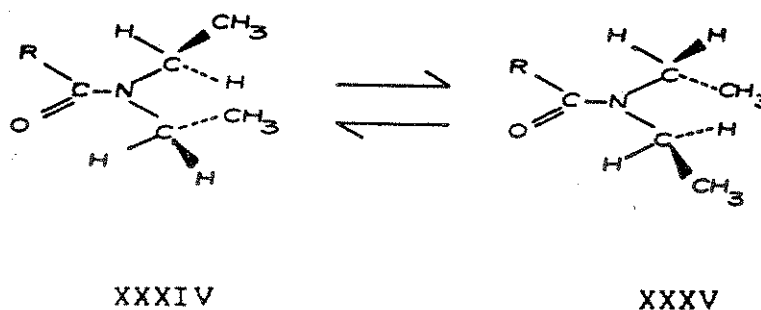
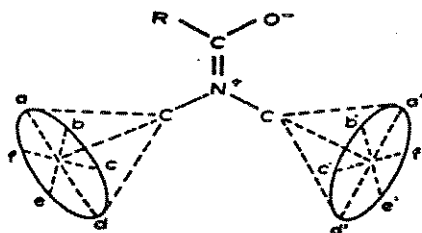


Figura 14. Regiões de blindagem (-) e desblindagem (+) no espaço, em torno do grupo carboxamido.

A anisotropia do grupo amida blinda os prótons localizados na região acima e abaixo do plano da amida (região de blindagem), e desblinda os prótons posicionados no plano da amida. Segundo esse modelo, as N,N-dietilamidas podem ser representadas⁸⁸ pelos confórmeros mais estáveis XXXIV e XXXV.



As prováveis posições dos prótons metilênicos e metílicos são arbitrariamente fixadas e indicadas por a, a', d, d' na região do plano (região de desblindagem) do grupo amida (XXXVI).



XXXVI

Cálculos de anisotropia mostram que as posições a, c' são mais blindados que a', c respectivamente, enquanto que e, e' são equivalentes a c, c' respectivamente. As posições b, b' são equivalentes a f, f' respectivamente.

As posições d, d' são aproximadamente equivalentes, pois estão próximas entre si, na mesma região de desblindagem, e distantes da influência da anisotropia do grupo carbonila.

Como o hidrogênio, do grupo metilênico da N-Et, é menos volumoso que o grupo CH₃ e portanto sofre menor repulsão estérica com o grupo R, será o hidrogênio que ficará no plano da amida e que irá ocupar provavelmente a posição a, que deverá ser menos impedida que a posição d.

O segundo próton metilênico estaria em c ou e, e consequentemente o grupo metila em e ou c, o que obrigaria a outra metila a posicionar-se em c' ou e', devido ao impedimento estérico entre os dois grupos metilas.

Ainda que esse raciocínio explique porque se pode esperar que os conformeros XXXIV e XXXV sejam menos impedidos (de menor energia) do que os outros, devemos recordar que os dois grupos etila rotacionam livremente. Assim, o composto também apresenta outras conformações. Porém, menos importantes, por serem mais impedidas (maior energia).

A blindagem dos prótons E, é a média entre o próton a menos desblindado que a', e o próton c menos blindado que c'. A blindagem dos prótons Z, é a média do próton mais desblindado a', e o próton mais blindado e'.

A rotação do grupo N-Et sobre a ligação C—N, i. e. a conversão do rotâmero XXXIV a XXXV altera a posição do próton, porém não afeta a blindagem resultante, pois ambos os rotâmeros são equivalentes, porque as posições c, e; c', e' são equivalentes.

Em consequência, as diferenças de blindagens entre os prótons metilênicos E ou Z são muito pequenas. No espectro de ^1H , os sinais de ambos aparecem superpostos como um quarteto intenso, cuja integração mostra 4 prótons.

Outrossim, os prótons metílicos do grupo N-Et estão posicionados sempre fora do plano, devido ao impedimento estérico. No grupo N-Et, a ressonância da metila Z deverá ser observada em campo mais alto do que a metila E, o que está em perfeito acordo como o modelo anisotrópico de Paulsen e Todt¹⁰⁰.

Nas N,N-dimetilamidas, a rotação da metila em relação ao nitrogênio, é livre. Quando um dos prótons metílicos estiver posicionado no plano do grupo amida (região de desblindagem), sempre haverá dois prótons posicionados fora do plano (região de blindagem). Na média, isso resulta na blindagem dos prótons metílicos. Portanto, o sinal do próton da metila Z aparece em campo mais alto que o sinal do próton da metila E.

A atribuição dos sinais das etilcetonas (e.g 3-Heptanona) apresentou dificuldades, pois nessas cetonas há dois grupos metilênicos adjacentes a carbonila, e que exibem praticamente os mesmos deslocamentos químicos, o que tornou a atribuição desses sinais bastante difícil (v. Fig. 15, p. 129). O quarteto de H-2 e o triplete de H-4 aparecem em campo baixo, como um multiplete de difícil resolução, pois estão superpostos.

Do mesmo modo, a atribuição dos tripletes das metilas das extremidades da cadeia alquila, e que aparecem em campo alto, é difícil. Isso nos conduziu a efetuar um experimento com reagente de deslocamento induzido por lantanídeos, na tentativa de resolver esses sinais.

1.1. Deslocamento Induzido por Lantanídeos^{1,27,59,92}

Em solução alguns metais de transição interna, os lantanídeos, formam complexos reversíveis com moléculas orgânicas que possuam grupos funcionais contendo elétrons não pareados, disponíveis a complexação (e.g R_2CO , $RCONH_2$, RNH_2 etc).

Tais complexos, provocam deslocamentos paramagnéticos ou diamagnéticos no espectro de 1H , dependendo do metal utilizado. O deslocamento químico resultante da adição do metal ao composto orgânico em solução, é conhecido como deslocamento induzido pelo lantanídeo.

Os reagentes lantanídeos de deslocamento (RDL) mais comuns utilizados em RMN de 1H , são os complexos de β -dicetonas do Európio (Eu) e Praseodímio (Pr). Esses reagentes são solúveis em CCl_4 e $HCCl_3$. Os derivados do Európio são usados para provocar deslocamentos paramagnéticos; e os do Praseodímio, para provocar deslocamentos diamagnéticos.

Os RDL provocam deslocamentos diferenciados dos sinais de alguns núcleos, simplificando os espectros de RMN de 1H , tornando possível a atribuição dos sinais em espectros complicados pela superposição de linhas¹. A análise desses espectros é simplificada devido aos acoplamentos spin-spin serem reduzidos em ordem.

A adição de pequena quantidade de quelato lantanídico produzirá um campo magnético secundário, anisotrópico, interno, adicional com alto poder de resolução. Em cetonas, o deslocamento induzido pelo lantanídeo sobre os diversos CH_2 decresce proporcionalmente a separação dos CH_2 a carbonila.

A Figura 15 mostra o espectro expandido da 3-Heptanona, registrado no espectrômetro Varian-300 modelo Gemini, no qual facilmente se distingue o sexteto do H-6 em 1,30 ppm, e o quinteto de H-5 em 1,52 ppm. Os dois tripletes que se observa em campo alto a 0,92 e 1,0 ppm, pertencem a H-1 e H-7. Porém, não se pode afirmar se é H-1 ou H-7 que aparece em campo mais alto.

O sinal que aparece em campo baixo, entre 2,20-2,40 ppm, resulta da superposição de linhas do triplete de H-4 e do quarteto de H-2, o que torna difícil a atribuição, pois não se pode afirmar com certeza, se é H-2 ou H-4 que aparece em campo mais baixo.

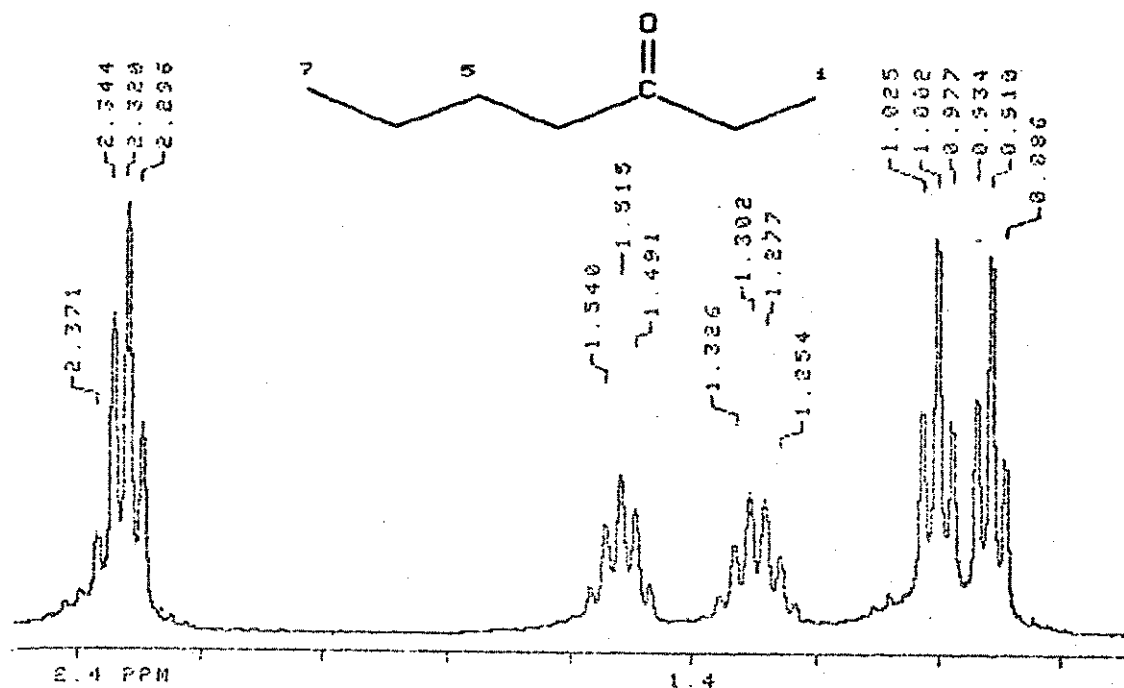


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H expandido, da 3-Heptanona em CCl_4 .

Na Figura 16a-d, estão registrados os espectros da 3-Heptanona após a adição de pequenas quantidades do RDL (7,2 mg; 5,0 mg; 5,4 mg e 4,0 mg, respectivamente).

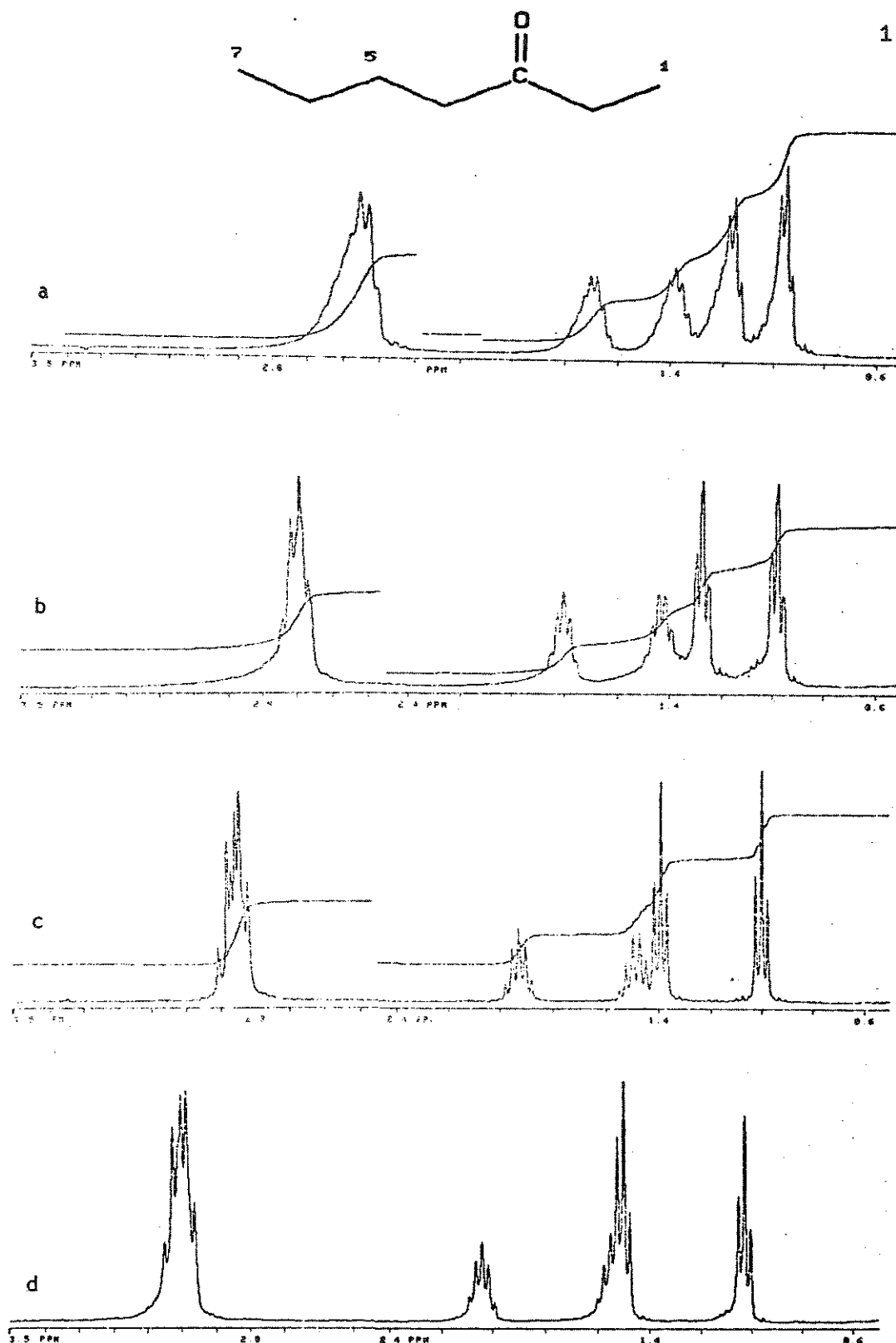


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H da 3-heptanona em CCl_4 , com adição de $\text{Eu}(\text{fod})_3$. a) $\rho = 1,42 \cdot 10^{-2}$. b) $\rho = 2,46 \cdot 10^{-2}$. c) $\rho = 3,48 \cdot 10^{-2}$. d) $\rho = 4,30 \cdot 10^{-2}$.

A análise desses espectros mostra que o tripleto em 1,0 ppm sofre deslocamento paramagnético, aparecendo em 1,50 ppm na figura 16d ($\Delta\delta = 0,50$ ppm), enquanto que o outro tripleto praticamente não muda de local, sofrendo pequeno deslocamento paramagnético de 0,92 para 1,02 ppm ($\Delta\delta = 0,10$ ppm). Isso permite a distinção das metilas, pois a que se desloca mais é a metila que está mais próxima ao grupo carbonila. Assim, o tripleto em 1,0 ppm no espectro da Figura 15 pertence a H-1, e o tripleto em 0,92 ppm pertence a H-7.

O multiplete em 2,20-2,40 ppm da Figura 15, de difícil resolução, pertence a H-2 e H-4, cujos sinais estão superpostos. Esses prótons, sofrem deslocamento paramagnético, conforme demonstra-o a figura 16a-d, aparecendo entre 2,90-3,10 ppm na figura 16d ($\Delta\delta = 0,70$ ppm). Na figura 16c a região entre 2,7-3,0 ppm, onde situa-se esse multiplete, foi expandida sendo mostrada na Figura 17.

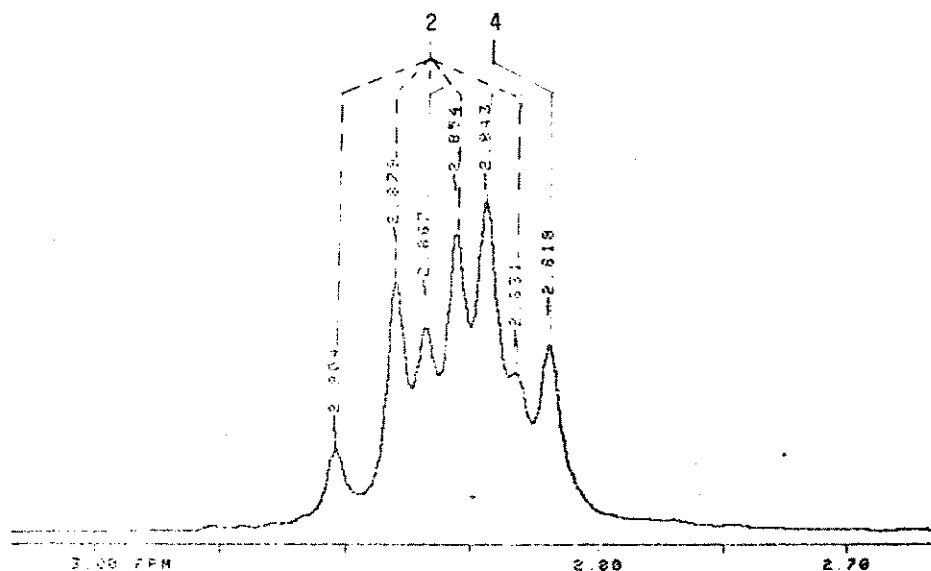


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H expandido da 3-Heptanona em CCl_4 , com adição de Eu(fod)_3 $\left[\rho = 3,48 \cdot 10^{-2}\right]$

A observação da Figura 17 permite a distinção dos prótons α -metilênicos, pois o multiplete está resolvido. O triplete em 2,84 ppm pertence a H-4, e o quarteto em 2,87 ppm pertence a H-2.

Os prótons H-5, H-6 e H-7, que estão mais distantes do grupo carbonila, praticamente não variaram de posição, sofrendo pequeno deslocamento paramagnético, conforme se pode verificar quando se observa as Figuras 16a-d.

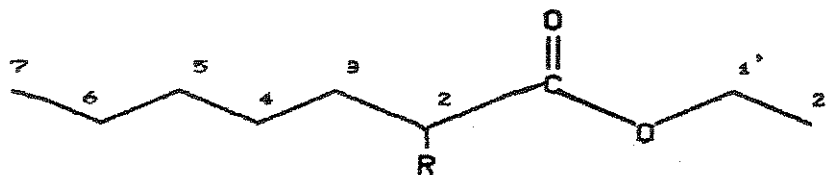
Do exposto se pode generalizar que nas etilcetonas, o triplete da metila mais próximo à carbonila aparece em campo mais baixo. Os sinais dos hidrogênios metilênicos α -carbonílicos podem ser distinguidos, pois o quarteto aparece em campo mais baixo que o triplete.

A atribuição dos sinais das demais etilcetonas foram feitos por comparação com os sinais da 3-Heptanona, estando registrados na Tabela 33, p. 137.

Esses espectros demonstram a importância da utilização de RDL para simplificar espectros complicados pela superposição de linhas, e permitir a atribuição de sinais em RMN de ^1H .

Os espectros dos demais compostos não apresentaram dificuldades. As figuras dos espectros dos compostos preparados ou purificados, se encontram no Apêndice A. Não foram aqui apresentados, visto que não são passíveis de qualquer interpretação mais aprofundada, e os valores dos deslocamentos químicos se encontram nas Tabelas 24-34.

Tabela 24. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Ácidos e ésteres de ácidos carboxílicos.

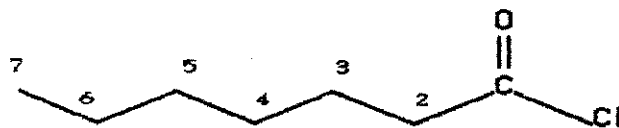


δ (ppm)

Compostos	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-1'	H-2'
Pentilmalonato de etila ^b	3,15 ^t	1,80 ^q	1,10-1,50 ^m			0,90 ^t	4,15 ^q	1,25 ^t
Ácido heptanóico ^c	2,31 ^t	1,05-1,85 ^m				0,90 ^t	12,12 ^s	
Heptanoato de etila ^c	2,20 ^t	1,20-1,80 ^m				0,90 ^t	4,05 ^q	1,20 ^t

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS. ^bR = CO₂Et; ^cR = H. s: singlete, t: triplete, q: quartete, m: multiplete.

Tabela 25. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Cloretos de acila.



δ (ppm)

Compostos	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7
Cloreto de butanoila	2,80 ^t	1,75 st	1,00 ^t			
Cloreto de pentanoila	2,80 ^t	1,15-1,90 ^m		0,92 ^t		
Cloreto de hexanoila	2,85 ^t	1,70 ^m	1,10-1,50 ^m		0,90 ^t	
Cloreto de heptanoila	2,85 ^t	1,70 ^m	1,10-1,50 ^m			0,90 ^t

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS. t: triplete, m: multiplete, st: sexteto.

Tabela 26. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Amidas primárias

Compostos	δ (ppm)						
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-1'
Propanamida	2,25 ^q	1,10 ^t					5,60 ^{sa}
Butanamida ^b	2,20 ^t	1,65 st	0,90 ^t				5,50 ^{sa}
Pentanamida ^b	2,20 ^t	1,10-1,90 ^m		0,90 ^t			5,40 ^{sa}
Hexanamida	2,20 ^t	1,10-2,00 ^m			0,90 ^t		5,50 ^{sa}
Heptanamida	2,20 ^t	1,65 ^m	1,10-1,50 ^m			0,90 ^t	5,50 ^{sa}

a: em clorofórmio deuterado, a partir do TMS. b: disponíveis comercialmente. sa: singlete alargado, t: triplete, q: quartete, st: sexteto, m: multiplete.

Tabela 27. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Nitrilas.

Compostos	δ (ppm)						
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
Acetonitrila ^b	1,90 ^s						
Butanonitrila	2,20 ^t	1,65 st	1,05 ^t				
Pentanonitrila	2,20 ^t	1,20-1,90 ^m		0,95 ^t			
Hexanonitrila	2,20 ^t	1,10-1,85 ^m			0,90 ^t		
Heptanonitrila	2,25 ^t	1,10-1,85 ^m				0,90 ^t	
Octanonitrila ^b	2,25 ^t	1,10-1,90 ^m					0,90 ^t

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS. b: disponíveis comercialmente. t: triplete, st: sexteto, m: multiplete, s: singlete.

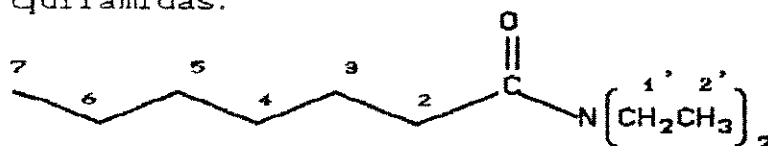
Tabela 28. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de N,N-Dimetilalquilamidas



Compostos	δ (ppm)							
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-1'E	H-1'Z
N,N-Dimetilpropanamida	2,20 ^q	1,00 ^t					2,90 ^s	2,80 ^s
N,N-Dimetilbutanamida	2,20 ^t	1,60 st	0,90 ^t				2,95 ^s	2,85 ^s
N,N-Dimetilpentanamida	2,20 ^t	1,10-1,80 ^m	0,90 ^t				2,95 ^s	2,85 ^s
N,N-Dimetilhexanamida	2,20 ^t	1,10-1,80 ^m			0,90 ^t		2,90 ^s	2,80 ^s
N,N-Dimetilheptanamida	2,20 ^t	1,10-1,80 ^m				0,90 ^t	2,90 ^s	2,80 ^s

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS. s: singlete, t: triplete, q: quartete, st: sexteto, m: multiplete.

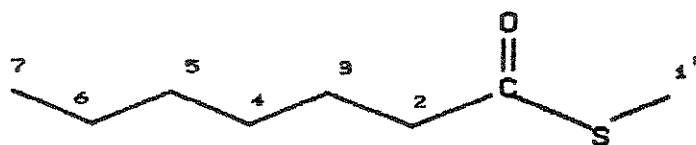
Tabela 29. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de N,N-Dietilalquilamidas.



Compostos	δ (ppm)							
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-1'	H-2'
N,N-Dietilpentanamida	2,20 ^t	0,80-1,80 ^m	0,90 ^t				3,25 ^q	(*)
N,N-Dietilhexanamida	2,20 ^t	0,80-1,80 ^m			0,90 ^t		3,20 ^q	(*)
N,N-Dietilheptanamida	2,20 ^t	0,80-1,80 ^m				0,90 ^t	3,25 ^q	(*)

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS. t: triplete, q: quartete, m: multiplete. (*): 0,80-1,80^m

Tabela 30. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Tioésteres metílicos

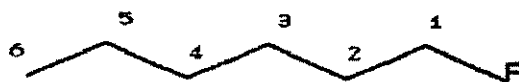


Compostos	δ (ppm)					
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-1'
Propanotioato de S-metila	2,60 ^q	1,20 ^t				2,30 ^s
Butanotioato de S-metila	2,50 ^t	1,70 st	0,95 ^t			2,25 ^s
Pentanotioato de S-metila	2,55 ^t	1,10-1,90 ^m		0,90 ^t		2,25 ^s
Hexanotioato de S-metila	2,50 ^t	1,65 ^m	1,10-1,45 ^m		0,90 ^t	2,25 ^s

a: em clorofórmio deuterado, a partir do TMS. s: singlete, t: triplete
q: quartete, st: sexteto, m: multiplete.

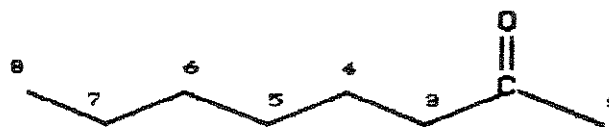
Os compostos disponíveis comercialmente e que foram utilizados nesse trabalho, são descritos a seguir nas Tabelas 31-34.

Tabela 31. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Fluoroalcanos.



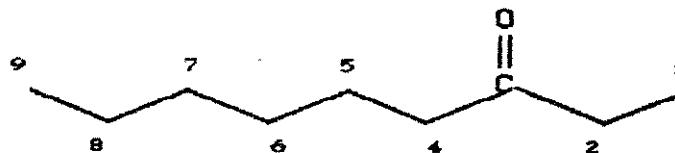
Compostos	δ (ppm)					
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
1-Fluorohexano	4,40 ^{dt}	1,10-2,00 ^m				0,90 ^t

a: em clorofórmio deuterado, a partir do TMS. dt: dublete de triplete,
t: triplete, m: multiplete.

Tabela 32. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Metilcetonas.

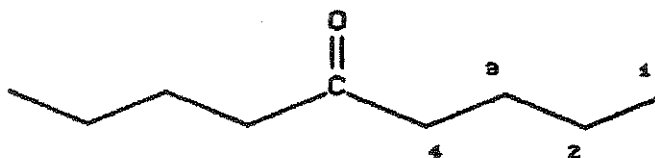
Compostos	δ (ppm)								
	H-1	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-11
2-Pentanona	2,15 ^s	2,40 ^t	1,60 st	0,90 ^t					
2-Hexanona	2,10 ^s	2,40 ^t	1,05-1,70 ^m	0,90 ^t					
2-Octanona	2,12 ^s	2,40 ^t	1,10-1,80 ^m				0,88 ^t		
2-Nonanona	2,10 ^s	2,40 ^t	1,10-1,80 ^m					0,88 ^t	
2-Undecanona	2,10 ^s	2,40 ^t	1,10-1,70 ^m						0,88 ^t

a: em clorofórmio deuterado, a partir do TMS. s: singlete, t: triplete, st: sexteto, m: multiplete.

Tabela 33. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Etilcetonas.

Compostos	δ (ppm)							
	H-1	H-2	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9
3-Hexanona	1,05 ^t	2,20-2,60 ^m		1,60 st	0,90 ^t			
3-Octanona	1,05 ^t	2,20-2,60 ^m		1,20-1,80 ^m			0,90 ^t	
3-Nonanona	1,04 ^t	2,20-2,60 ^m		1,20-1,80 ^m				0,90 ^t

a: em clorofórmio deuterado, a partir do TMS. t: triplete, m: multiplete, st: sexteto.

Tabela 34. Deslocamentos químicos^a de Hidrogênio-1 de Butilcetonas.

Compostos	δ (ppm)			
	H-1	H-2	H-3	H-4
5-Nonanona	0,90 ^t	1,10-1,80 ^m		2,40 ^t

a: em clorofórmio deuterado, a partir do TMS. t: triplete, m: multiple te.

2. Espectros de RMN de Carbono-13

A atribuição dos sinais dos espectros de RMN de Carbono-13 foi feita com base nos seguintes critérios¹⁷: a) intensidade do sinal. b) deslocamento químico e multiplicidade do sinal no espectro parcialmente acoplado (SFORD) e desacoplado (DFL). c) confronto com dados da literatura. d) aditividade dos efeitos dos substituintes.

Os dados de deslocamentos químicos dos compostos preparados para esse trabalho encontram-se nas Tabelas 35-45 (v.p 149-152). Os dados de deslocamentos químicos de Carbono-13 da literatura para os compostos usados na discussão que segue, encontram-se nas tabelas do Apêndice C.

A RMN de Carbono-13 é muito sensível à distribuição de carga nuclear. A distribuição eletrônica é um dos mais importantes fatores influenciando as propriedades físico-químicas da molécula.

A equação da constante de blindagem paramagnética (v. p. 17), que controla os deslocamentos químicos e a constante de blindagem nuclear, contém termos que relatam a dependência de σ_p à densidade de carga, e também a outros fatores.

De acordo com aquela equação, quanto maior for a densidade eletrônica nuclear, maior é a blindagem daquele núcleo, o qual aparecerá em campo mais alto no espectro de ^{13}C .

Embora os deslocamentos químicos também dependam de outros fatores que a distribuição eletrônica, as teorias bem aceitas dos deslocamentos químicos indicam que para algumas séries de compostos a distribuição de carga é fator dominante na

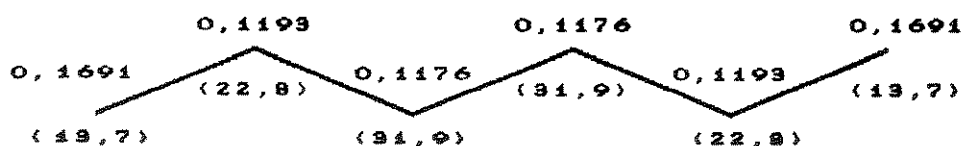
determinação dos deslocamentos químicos. Portanto, em algumas séries de compostos, eles podem ser utilizados como medida experimental da distribuição de carga¹¹⁷.

O deslocamento químico de um núcleo é uma propriedade resultante da interação entre a densidade de carga com o campo magnético externo aplicado sobre aquele núcleo.

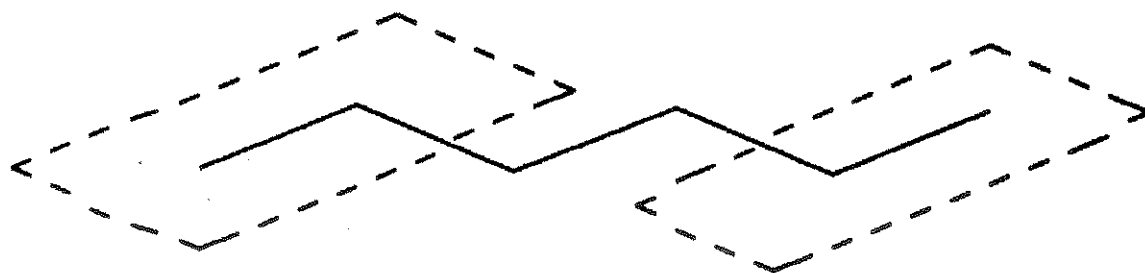
Em 1974, Fliszar Goursot e Dugas⁴⁵ utilizando cálculo *ab initio* de orbitais moleculares a nível STO-3G, encontraram uma correlação perfeita entre deslocamento químico de ^{13}C e densidade de carga em alcanos (v. Fig. 4, p. 8).

Em alguns grupos funcionais, os resultados dos cálculos da mecânica quântica não são isentos de dificuldades, que podem conduzir a densidades de carga que não correlacionam bem com os deslocamentos químicos. Isso decorre da limitação do método de cálculo, e também a outros fatores que também afetam σ_p e os deslocamentos químicos.

A distribuição da carga eletrônica molecular não é homogênea. Nos alcanos, a densidade eletrônica cresce do centro para as extremidades da molécula¹⁴¹. Nesses compostos os cálculos da mecânica quântica indicam que o excesso de densidade de carga eletrônica está linearmente correlacionado com os deslocamentos químicos de Carbono-13. Isso está ilustrado na molécula do hexano, onde são indicadas as densidades de cargas e os deslocamentos químicos de ^{13}C , estando estes últimos entre parênteses.



Nos alcanos, os carbonos das extremidades aparecem em campo alto no espectro de RMN, pois estão mais blindados. Isso indica que deve existir uma polarização da nuvem eletrônica molecular, blindando as extremidades da molécula (região pontilhada).

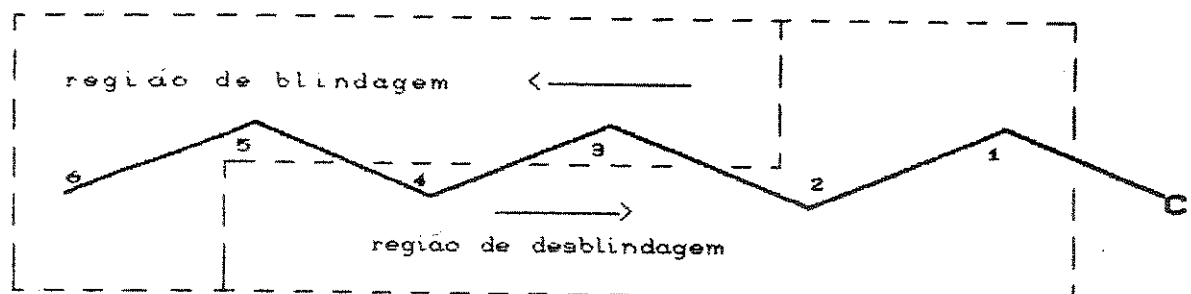


Nos compostos alifáticos não ramificados que apresentam um substituinte X no C-1, os efeitos do substituinte devem ser considerados na predição das atribuições dos sinais. Esses efeitos foram discutidos nos capítulos precedentes e variam de acordo com a natureza do substituinte.

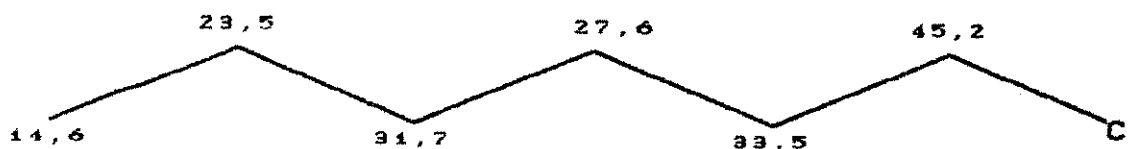
Em geral, o substituinte utilizado é mais eletronegativo do que o carbono a que se liga, desblindando C-1. Assim, o substituinte deve contribuir para a formação de uma região de desblindagem nessa extremidade da molécula, possivelmente por combinação de efeitos, como os efeitos indutivos que atuam até C-1 e C-2 e efeitos de campo elétrico que atuam a distâncias maiores.

No composto 1-Cloroexano, por exemplo, sob efeito do campo magnético externo aplicado, o efeito do substituinte provocaria a polarização da nuvem eletrônica molecular de modo a desblindar os carbonos C-1, C-2 e C-4, que aparecem em campo baixo, com a consequente blindagem de C-6, C-5 e C-3, os quais aparecem em campo alto.

Isso significa que do centro da molécula para as extremidades, cresce a blindagem na região onde situam-se os carbonos C-3, C5 e C-6. Do mesmo modo, cresce a desblindagem do centro para a outra extremidade onde está posicionado o substituinte (C-4, C-2 e C-1).

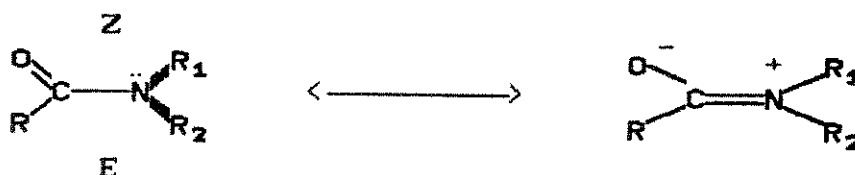


A observação dos deslocamentos químicos no espectro do 1-Clorohexano mostra que isto é o que efetivamente ocorre.



Assim, as atribuições dos sinais de compostos alifáticos com o substituinte posicionado no C-1, podem ser preditas pelo uso dos procedimentos aqui expostos, bem como por cálculos empíricos ou por comparação baseada na reconhecida tendência de um dado carbono no espectro de compostos análogos descritos na literatura.

As N,N-dialquilamidas apresentam a ligação amídica com o caráter de dupla ligação.



Isso conduz a não equivalência geométrica e magnética dos substituintes do nitrogênio mesmo quando $R_1 = R_2$. Esses substituintes não equivalentes podem ser considerados em posição E ou Z em relação à carbonila, devido a alta barreira de rotação em torno da ligação $-\text{CONR}_2$.

A origem da não equivalência magnética tem sido atribuído a perturbações estéricas^{47,138}, ao efeito de campo elétrico⁸³ e a anisotropia do grupo carbonila^{75,100}.

Efeitos anisotrópicos do grupo carbonila sobre o grupo ligado ao nitrogênio provocam o deslocamento diamagnético observado para os carbonos do substituinte Z. O momento quadrupolar do nitrogênio provoca o alargamento do sinal dos carbonos ligados a ele. Assim, a atribuição dos sinais desses compostos foi feita sem maiores dificuldades.

Nas nitrilas, é conhecida a tendência de C-1, o carbono α -metilênico, ser o triplete que aparece em campo mais alto que os demais $-\text{CH}_2$, devido a blindagem anisotrópica do grupo ciano.

A atribuição dos sinais dos tioésteres metílicos não apresentou dificuldades. O sinal da metila ligada ao enxofre aparece em campo mais alto do que a metila do grupo acila, possivelmente devido aos efeitos da polarizabilidade do enxofre, efeitos anisotrópicos e de campo elétrico do grupo carbonila.

No 1-Fluoroexano o sinal do C-1 no espectro parcialmente acoplado (SFORD), mostra um dublete de tripletes, e no espectro desacoplado (DFL), mostra um dublete $\left[{}^1J_{\text{CF}} = 165,0 \text{ Hz}\right]$. C-2 e C-3 também mostram acoplamento com o fluor, o que facilita a sua atribuição $\left[{}^2J_{\text{CF}} = 19,5 \text{ Hz} \text{ e } {}^3J_{\text{CF}} = 4,8 \text{ Hz}\right]$.

A atribuição dos sinais dos carbonos metilênicos dos compostos descritos aqui, foi feita de modo análogo ao descrito para o Cloroexano.

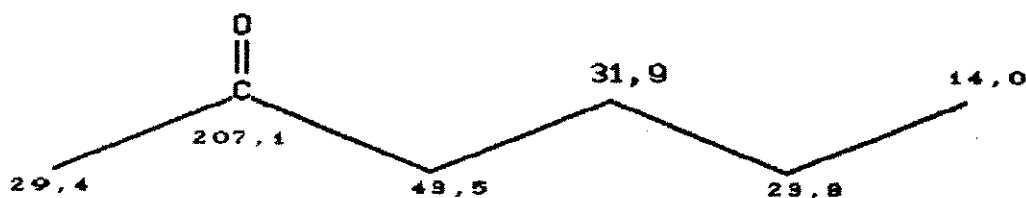
A atribuição dos sinais da 2-Hexanona, como consta na literatura¹²¹, mostra que o sinal do C-4 (31,9 ppm) está incorreto.

De acordo com nossos cálculos o deslocamento do C-4 é 25,70

$$\begin{aligned} \text{ppm: } \delta_C^4 &= \delta_C^2 + \bar{\beta}_{\text{MeCO}} \\ \delta_C^4 &= 24,90 + 0,80 = 25,70 \text{ ppm.} \end{aligned}$$

Nós registramos o espectro bidimensional desse composto (HETCOR-2D, Figura 18) no espectrômetro Varian-300 modelo Gemini, e observamos o sinal do C-4 em 25,2 ppm, confirmando a nossa previsão.

De acordo com a atribuição anterior, os efeitos empíricos calculados são os seguintes: $\alpha = 30,4$ $\beta = 7,0$ e $\gamma = -1,1$ ppm.



De acordo com nossos cálculos, os valores ($\alpha = 29,4$ $\beta = 0,3$ e $\gamma = -3,3$ ppm) são mais consistentes com a tendência geral observada para essa série de compostos, conforme se pode verificar quando se observa os valores dos efeitos beta (0,8 0,8 0,3 1,0 0,9 0,6 1,2 e 0,8) e gama (-2,4 -3,3 -3,1 -3,3 -3,5 -2,7 e -3,2) das Tabelas 55 e 56 (v. p. 169 e 170).

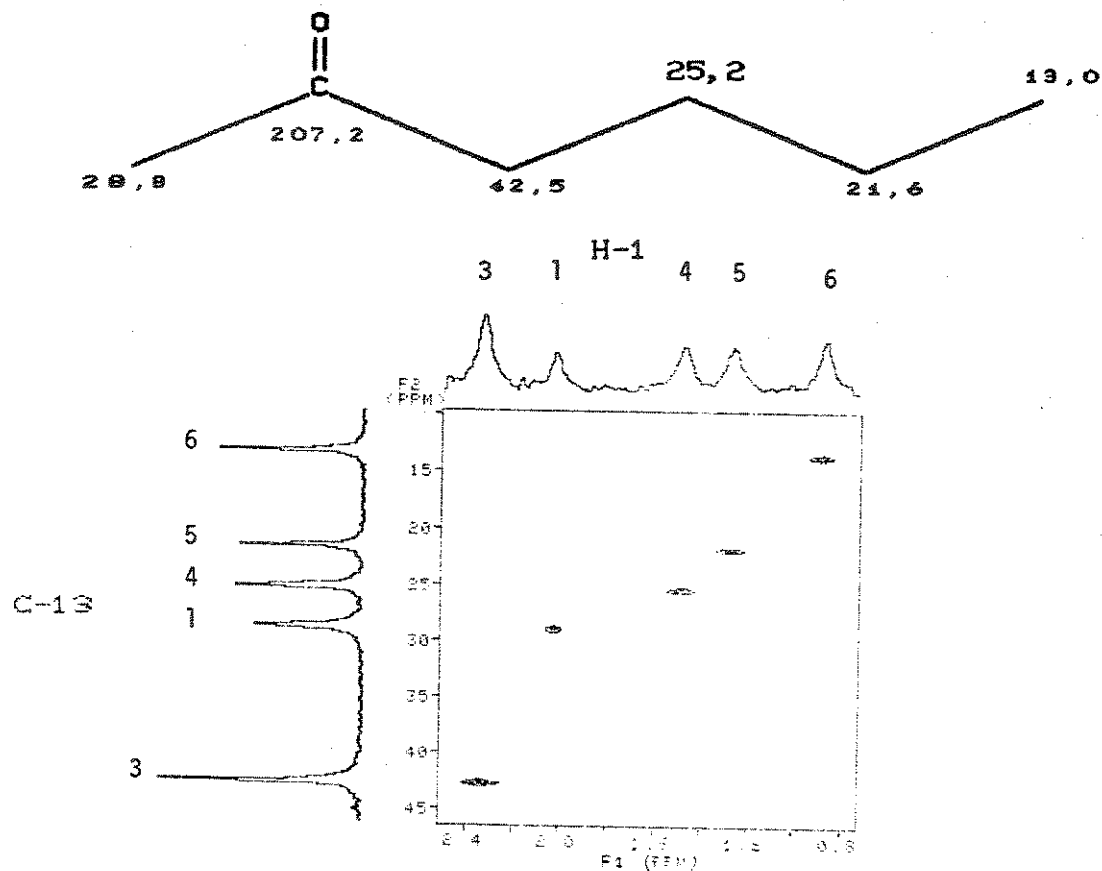
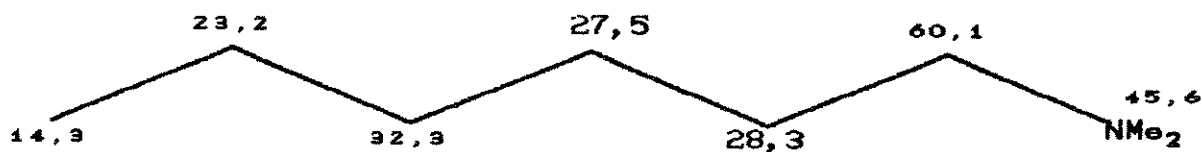


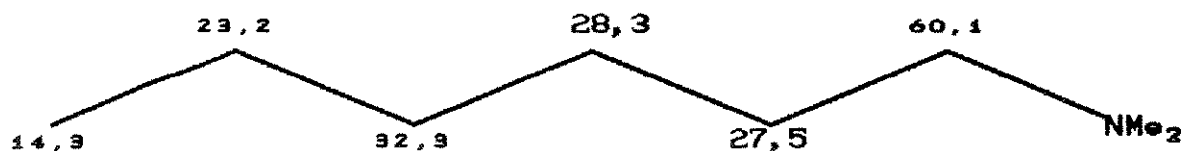
Figura 18. Espectro bidimenssional (HETCOR-2D) da 2-Hexanona em tetracloreto de carbono.

A atribuição dos sinais da N,N-dimetilexilamina feita por Eggert e Djerassi³⁵ mostra que C-2 e C-3 não coincidem com a nossa atribuição. Nós calculamos os efeitos α , β , γ , δ e ϵ nesses compostos e verificamos que C-2 e C-3 estavam trocados.

De acordo com a atribuição de Eggert e Djerassi, os efeitos empíricos calculados são os seguintes: $\beta = 5,5$ e $\gamma = -4,4$ ppm.

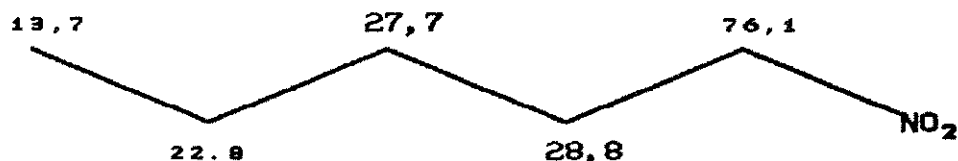


De acordo com nossos cálculos, os valores ($\beta = 4,7$ e $\gamma = -3,6$ ppm) são mais consistentes com a tendência geral observada para essa série de compostos, conforme se pode verificar quando se observa os valores dos efeitos beta (7,1 4,9 4,9 4,7 e 4,7 ppm) e gama (-3,7 -4,5 -5,1 e -3,6 ppm) das Tabelas 55 e 56 (v. p. 169 e 170).



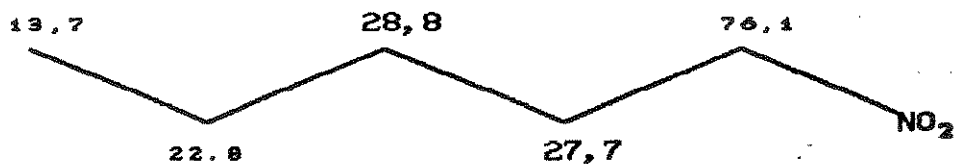
Os deslocamentos químicos dos carbonos β e γ dos compostos 1-Nitropentano, 1-Nitroexano e 1-Nitrooctano, mostram que C-2 e C-3 não coincidem com a nossa atribuição. Nós calculamos os efeitos α , β , γ , δ e ϵ desses compostos e verificamos que C-2 e C-3 estavam trocados.

No 1-Nitropentano, de acordo com a atribuição de Olah, Pfung e Rawdah⁹⁹, os efeitos empíricos calculados são os seguintes: $\beta = 6,2$ e $\gamma = -6,9$ ppm.

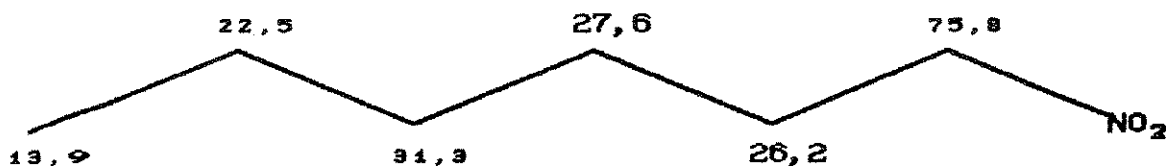


De acordo com nossos cálculos, os valores ($\beta = 5,1$ e $\gamma = -5,8$ ppm) são mais consistentes com a tendência geral observada para essa série de compostos, conforme se pode verificar quando se observa os valores dos efeitos beta (6,6 5,3 4,7 5,1 4,8 e 5,0

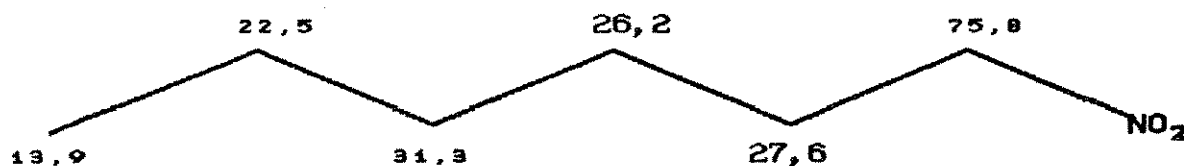
ppm) e gama (-4,6 -5,1 -5,8 -5,7 e -6,0 ppm) das Tabelas 55 e 56 (v. p. 169 e 170).



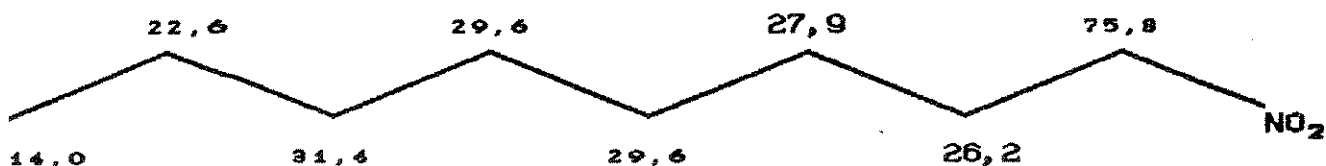
No 1-Nitroexano, de acordo com a literatura¹⁷ os efeitos empíricos calculados são os seguintes: $\beta = 3,4$ e $\gamma = -4,3$ ppm.



De acordo com nossos cálculos, os valores ($\beta = 4,8$ e $\gamma = -5,7$ ppm) são mais consistentes com a tendência geral observada para essa série de compostos.



No 1-Nitrooctano, de acordo com a atribuição de Simon¹¹⁸, os efeitos empíricos calculados são os seguintes: $\beta = 3,3$ e $\gamma = -4,3$ ppm.



De acordo com nossos cálculos, os valores ($\beta = 5,0$ e $\gamma = -6,0$ ppm) são mais consistentes com a tendência geral observada para essa série de compostos.



A atribuição dos sinais dos demais compostos não apresentou dificuldades. As figuras dos espectros dos compostos preparados ou purificados se encontram no Apêndice B. Não foram aqui apresentadas, visto que não são passíveis de qualquer interpretação mais aprofundada. Os valores de deslocamentos químicos, dos compostos preparados para esse trabalho, se encontram nas Tabelas 35-41. As Tabelas 42-45 contém os compostos disponíveis comercialmente, e que foram utilizados nesse trabalho.

Tabela 35. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Ésteres de ácidos carboxílicos.

Compostos	δ (ppm)									
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	C-2'	
Pentilmalonato de etila	168,0	51,5	26,9	28,4	31,4	22,3	13,9	60,3	14,1	
Heptanoato de etila	171,6	33,8	24,7	28,7	31,5	22,6	13,9	59,2	14,2	

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS.

Tabela 36. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Cloretos de acila.

Compostos	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Cloreto de hexanoíla	171,8	46,8	24,6	30,5	22,1	13,8	
Cloreto de heptanoíla	171,8	46,8	24,9	28,0	31,2	22,3	13,9

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS.

Tabela 37. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Amidas primárias

Compostos	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Propanamida	177,2	28,7	9,5				
Butanamida ^{b, c}	179,8	37,1	18,9	12,9			
Pentanamida ^b	176,3	35,6	27,6	22,3	13,7		
Hexanamida	176,5	35,7	25,1	31,2	22,5	13,7	
Heptanamida	176,3	35,8	25,4	28,7	31,4	22,3	13,8

a: em clorofórmio, a partir do TMS. b: disponíveis comercialmente. c: em água.

Tabela 38. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Nitrilas.

Compostos	δ (ppm)							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
Acetonitrila ^b	116,0	1,4						
Butanonitrila	118,8	18,7	19,1	13,1				
Pentanonitrila	118,0	16,6	27,4	21,7	13,3			
Hexanonitrila	118,1	16,9	25,1	30,7	21,9	13,8		
Heptanonitrila	118,2	16,9	25,4	28,2	30,9	22,3	13,9	
Octanonitrila ^b	118,8	16,8	25,5	28,5*	28,4*	31,5	22,5	13,9

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS. b: disponíveis comercialmente. (*) = indistinguíveis.

Tabela 39. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de N,N-Dimetilalquilamidas.

Compostos	δ (ppm)							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'
N,N-Dimetilpropanamida	171,8	26,0	9,2					E 36,6
								Z 34,8
N,N-Dimetilbutanamida	171,0	34,7	18,3	13,9				E 36,7
								Z 35,2
N,N-Dimetilpentanamida	171,0	32,5	27,1	22,5	13,9			E 36,8
								Z 34,8
N,N-Dimetilhexanamida	171,1	32,7	24,6	31,6	22,5	14,0		E 36,7
								Z 34,8
N,N-Dimetilheptanamida	171,0	32,8	24,8	29,1	31,7	22,5	14,0	E 36,8
								Z 34,8

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS.

Tabela 40. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de N,N-Dietilalquil-amidas.

Compostos	δ (ppm)								
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	C-2'
N,N-Dietilpentanamida	170,1	32,3	27,3	22,5	14,0			E 41,6	14,6
								Z 39,7	13,2
N,N-Dietilhexanamida	170,1	32,6	24,8	31,6	22,5	14,0		E 41,5	14,6
								Z 39,7	13,2
N,N-Dietilheptanamida	170,0	32,6	25,1	29,1	31,7	22,5	14,1	E 41,5	14,6
								Z 39,7	13,2

a: em tetracloreto de carbono, a partir do TMS.

Tabela 41. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Tioésteres metílicos.

Compostos	δ (ppm)								C-1'
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6			
Propanotioato de S-metila	198,1	36,6	9,1						10,7
Butanotioato de S-metila	196,5	44,6	18,3	12,4					10,0
Pentanotioato de S-metila	197,6	42,8	27,1	21,5	13,0				10,5
Hexanotioato de S-metila	198,1	43,3	24,9	30,7	21,9	13,3			10,8

a: em clorofórmio, a partir do TMS.

Tabela 42. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Fluoroalcanos.

Compostos	δ (ppm)					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1-Fluorohexano	83,7	30,5	25,0	31,6	22,6	13,8

a: em clorofórmio, a partir do TMS.

Tabela 43. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Metilcetonas.

Compostos	δ (ppm)										
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
2-Pentanona	29,0	207,6	44,9	16,7	13,0						
2-Hexanona	28,8	207,2	42,5	25,2	21,6	13,0					
2-Octanona	29,5	208,7	43,6	23,7	28,6	31,4	22,2	13,7			
2-Nonanona	28,7	207,5	43,1	23,4	28,7	28,7	31,2	22,1	13,5		
2-Undecanona	29,2	208,3	43,5	23,7	29,1	29,1	29,1	29,1	31,7	22,5	13,9

a: em clorofórmio, a partir do TMS.

Tabela 44. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Etilcetonas.

Compostos	δ (ppm)								
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
3-Hexanona	7,0	35,0	209,8	43,4	16,6	13,0			
3-Octanona	6,9	34,9	209,5	41,4	22,9	30,8	21,8	13,1	
3-Nonanona	7,1	35,0	209,7	41,6	23,3	28,4	31,1	21,9	13,3

a: em clorofórmio, a partir do TMS.

Tabela 45. Deslocamentos químicos^a de ^{13}C de Butilcetonas.

Compostos	δ (ppm)								
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
5-Nonanona	13,1	21,8	25,4	41,6	209,2	41,6	25,4	21,8	13,1

a: em clorofórmio, a partir do TMS.

IV. Cálculos Empíricos dos Deslocamentos Químicos de Carbono-13

1. Método de Djerassi-Eggert

Os deslocamentos químicos de aminas terciárias do tipo $RNMe_2$ e $RNEt_2$, onde R é um grupo alquila contendo de 1 a 6 átomos de carbonos, foram calculadas de acordo com o método de Djerassi-Eggert³⁵ usando a Equação 13 (v. p. 43).

Para efeito de cálculos, o nitrogênio da amina é substituído por carbono, e os dados de deslocamentos químicos dos alcanos correspondentes encontram-se no trabalho de Lindeman e Adams⁷⁷.

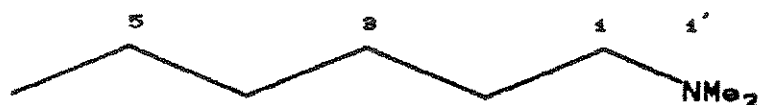
Os valores do parâmetro C de correção estérica devido a ramificação, foram escolhidos considerando-se aqueles que exibiam a melhor semelhança com as estruturas dos compostos estudados.

Devido as limitações do método de Djerassi no cálculo dos deslocamentos químicos dessas N,N-dialquilaminas, nós também incluímos aqui, os resultados desses cálculos usando o método do efeito global¹¹¹, para fins de comparação. Os resultados, estão registrados nas Tabelas 46 e 47.

No apêndice D encontram-se os cálculos efetuados. Os valores de A, B, C constam na Tabela 116, p. 398, e os efeitos empíricos utilizados no método do efeito global, na Tabela 59, p. 173.

Analisando-se as Tabelas 46 e 47 podemos observar que, até onde as limitações do método o permitiram, a concordância é razoável para os carbonos C-1 e C-2. Entretanto, a partir de C-4 o método de cálculo falha, devido a falta de dados do alcano correspondente no trabalho de Lindman e Adams⁷⁷, bem como as dificuldades na escolha do parâmetro C.

Tabela 46. Deslocamento químico de Carbono-13 de N-N-Dimetilamino
alcanos^a



Compostos		δ Exp. ^b	δ calc. ^c	δ calc. ^d	$\Delta\delta^c$	$\Delta\delta^d$
CH_3NMe_2	C-1	47,6	47,3	43,8	0,3	3,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$	C-1	53,2	52,4	51,8	0,8	1,4
	C-2	12,8	13,6	10,5	-0,8	2,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	C-1	61,5	63,4	61,5	-1,9	0,0
	C-2	20,8	22,9	20,7	-2,1	0,1
	C-3	11,7	14,9	11,0	-3,2	0,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	C-1	59,2	60,6	59,2	-1,4	0,0
	C-2	29,8	31,8	29,7	-2,0	0,1
	C-3	20,4	23,0	20,5	-2,6	-0,1
	C-4	14,0		13,1		0,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	C-1	59,5	61,0	59,8	-1,5	-0,3
	C-2	27,3	29,3	27,4	-2,0	-0,1
	C-3	29,5	31,8	30,2	-2,3	-0,7
	C-4	22,6		22,6		0,0
	C-5	14,0		13,7		0,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	C-1	60,1	60,9	59,8	-0,8	0,3
	C-2	27,5	29,5	27,6	-2,0	-0,1
	C-3	28,3	29,3	27,5	-1,0	0,8
	C-4	32,3		31,9		0,4
	C-5	23,2		22,8		0,4
	C-6	14,3		13,7		0,6

a: em ppm, a partir do TMS. b: referências 22, 35. c: método de Djerassi³⁵ (SD = 1,06 n = 15) d: método do efeito global¹¹¹ (SD = 0,99 n = 21) $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc.}}$

Tabela 47. Deslocamento químico de Carbono-13 de N-N-Dietilamino-
alcanos^a



Compostos		δ Exp. ^b	δ calc. ^c	δ calc. ^d	$\Delta\delta^c$	$\Delta\delta^d$
CH ₃ NEt ₂	C-1	41,0	37,7	37,2	3,3	3,8
CH ₃ CH ₂ NEt ₂	C-1	46,9	43,6	45,2	3,3	1,7
	C-2	12,6	12,6	10,2	0,0	2,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NEt ₂	C-1	55,0	53,0	54,9	2,0	0,1
	C-2	20,5	22,1	20,4	-1,6	0,1
	C-3	11,9	14,7	10,9	-2,8	1,0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NEt ₂	C-1	53,2	50,5	52,6	2,7	0,6
	C-2	30,4	31,3	29,4	-0,9	1,0
	C-3	20,9	23,1	20,4	-2,2	0,5
	C-4	14,2		13,1		1,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NEt ₂	C-1	52,8		53,2		-0,4
	C-2	26,9		27,1		-0,2
	C-3	29,7		30,1		-0,4
	C-4	22,6		22,6		0,0
	C-5	14,2		13,7		0,5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NEt ₂	C-1	53,0		53,2		-0,2
	C-2	27,3*		27,3		0,0
	C-3	27,4*		27,4		0,0
	C-4	31,9		31,9		0,0
	C-5	22,7		22,8		-0,1
	C-6	14,0		13,7		0,3

a: em ppm, a partir do TMS. b: referências 22, 35. c: método de Djerassi³⁵ (SD = 2,44 n = 9) d: método do efeito global¹¹¹ (SD = 1,02 n = 21 e SD = 1,21 n = 9) $\Delta\delta = \delta_{exp} - \delta_{calc.}$

(*): indistinguíveis.

2. Método do Efeito Global

Em 1988 nós utilizamos com bastante sucesso²² o método do efeito global¹¹¹ (Equação 12, p. 41), no cálculo dos deslocamentos químicos de 15 carbonos α -metilênicos, de compostos do tipo RX (X = NMe₂, NEt₂, I, OMe, OEt, SH, SEt, e R = Me, Et, Pr, Bu, Am e Hex).

Naquela ocasião, obtivemos excelente correlação linear entre os valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais, conforme o demonstra a Equação 61 ($r = 0,999$ $F = 13044$ $f = 0,008$ $SE = 0,59$ $n = 15$) e Figura 19.

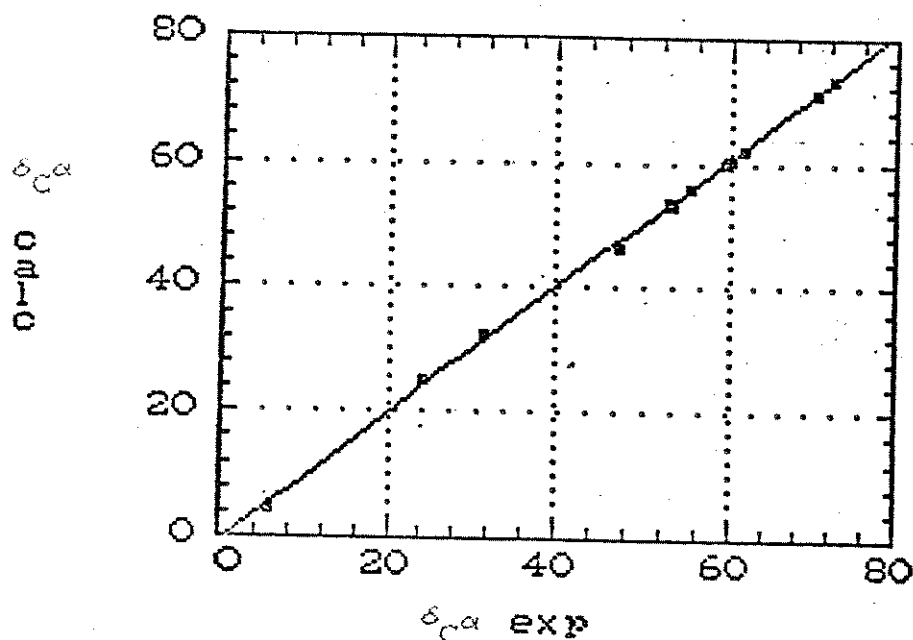


Figura 19. Correlação entre $\delta_{C^{\alpha}}$ calculados e experimentais, em alcanos monossustituídos.

$$\delta_{C^{\alpha}}^{\text{exp}} = 1,02 \delta_{C^{\alpha}}^{\text{calc}} - 0,621 \quad (61)$$

O sucesso da correlação, nos encorajou a utilizar o método no cálculo do deslocamento químico de qualquer carbono da cadeia alifática saturada.

Nós o utilizamos para confirmar atribuições de sinais e exatidão dos dados (v. p. 144). Também o comparamos com outros métodos de cálculos empíricos, para mostrar a sua superioridade. Isso está demonstrado nas Tabelas 46 e 47, onde o método do efeito global mostra-se superior ao método de Djerassi, exibindo maior precisão e desvios menores, explicáveis como consequência dos critérios utilizados na determinação dos efeitos empíricos dos substituintes.

O método é autoconsistente, e mostra que a não aditividade, quando presente, não deve-se a imprecisão dos dados, porém a outros fatores.

O método do efeito global é limitado ao uso exclusivo em compostos saturados mono- ou polissubstituídos, onde tem se mostrado superior aos métodos similares.

O método pressupõe aditividade de efeitos. Portanto, não pode ser usado em compostos dissubstituídos geminais, onde a proximidade entre os substituintes provocam efeitos não aditivos, alterando os efeitos empíricos (v. p. 395).

Para o sucesso do cálculo, impõe-se a necessidade da presença de pelo menos dois grupos metilênicos, entre os substituintes X e Y em moléculas do tipo $X-G-Y$, onde G representa a cadeia carbônica.

O método do efeito global é superior ao método de Maciel no cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos metilênicos dos derivados de etanos 1,2-dissubstituídos, pois exhibe maior precisão e desvios menores (v. Tab. 48, p. 159). Também é mais versátil, pois pode contar com um número maior de substituintes.

Os cálculos efetuados para demonstrar a aplicabilidade do método, encontram-se no Apêndice D, e os efeitos empíricos necessários ao cálculo, na Tabela 59, p. 173.

3. Método de Maciel

O método de Maciel é de uso exclusivo em etanos 1,2-dissubstituídos. Nós calculamos os deslocamentos químicos dos carbonos metilênicos, de compostos do tipo $X-CH_2CH_2-Y$, onde X e Y são substituintes, de acordo com o método de Maciel⁸⁴ (Equação 14, p. 44).

Para fins de comparação, também procedemos os cálculos, usando o método do efeito global¹¹¹ (Equação 12, p. 41). Os resultados obtidos estão registrados na Tabela 48 (v. p. 159).

Para fins de cálculos, foi considerado C-1 o grupo metilênico ligado ao substituinte de maior prioridade, em acordo com o preconizado por Can, Ingold, Prelog²¹.

No apêndice D encontram-se os cálculos efetuados, bem como os valores dos efeitos empíricos derivados por Maciel, registrados na Tabela 117, p. 399. Os efeitos empíricos utilizados no método do efeito global, encontram-se na Tabela 59, p. 173.

Tabela 48. Deslocamento químico de Carbono-13 de Etano 1,2-dissubstituídos^a



X—CH ₂ CH ₂ —Y			δ Exp.	δ calc. ^b	δ calc. ^c	Δδ ^b	Δδ ^c
OMe	OMe	C-1	72,0 ¹³⁴	72,4	72,0	-0,4	0,0
I	Me	C-1	10,0 ⁵⁴	12,2	8,0	-2,2	2,0
		C-2	27,6	31,0	25,8	-3,4	1,8
Br	OH	C-1	35,3 ¹³⁵	34,7	35,5	0,6	-0,2
		C-2	63,3	64,5	64,1	-1,2	-0,8
CN	Me	C-2	18,7 ⁸	21,1	18,4	-2,4	0,3
		C-3	19,1	18,7	17,5	0,4	1,6
OMe	MeCO	C-3	67,6 ²⁴	71,7	65,7	-4,1	1,9
		C-2	43,7	38,4	42,4	5,3	1,3
OH	OH	C-1	64,6 ¹³⁴	65,5	63,8	-0,9	0,8
Ph	Ph	C-1	38,3	37,1	38,0	1,2	0,3

a: em ppm, a partir do TMS. b: método de Maciel⁸⁴ (SD = 2,58 n = 11) c: método do efeito global¹¹¹ (SD = 0,96 n = 11) Δδ = δ_{exp} - δ_{calc.}

V. Determinação dos efeitos empíricos em sistemas alifáticos não ramificados.

Numa primeira etapa, efetuou-se um levantamento bibliográfico exaustivo de dados de deslocamentos químicos de Carbono-13 de compostos alifáticos do tipo $C_nH_{2n+1}X$ onde C_nH_{2n+1} representa uma cadeia carbônica não ramificada, e X um átomo ou grupo de átomos caracterizados usualmente como uma função orgânica (e.g. Br, OMe, OEt, Me, etc). Os valores obtidos deste levantamento se encontram nas Tabelas 74-115 do Apêndice C.

Os dados encontrados foram convertidos para a escala δ tomando-se como referência o sinal do TMS, utilizando-se para essa conversão os valores de deslocamentos químicos das demais referências (CS_2 , C_6H_6 , etc) de acordo com os valores determinados por Levy e Cargioli⁷³.

Como uma primeira conclusão, verificamos uma razoável variabilidade nos dados de deslocamentos químicos em função das condições de determinação (solvente, concentração, temperatura, etc), e de autor para autor.

Assim nos casos de duplicidade de informações, foram escolhidos os dados de espectros determinados em solvente inerte, em maior diluição, mais recentes e mais consistentes.

As referências bibliográficas correspondentes foram reunidas às demais referências deste trabalho e se encontram na secção "Referências Bibliográficas".

A partir dos dados obtidos nesse levantamento bibliográfico, foram calculados os efeitos empíricos (α , β , γ , δ , ϵ) para cada substituinte X, considerando-se sempre o substituinte como um todo, i.e. como uma entidade determinada (e.g. OEt, MeCO, NMe₂, etc), em função do número de átomos de carbono da cadeia, os quais são apresentados nas Tabelas 49-53.

A inspeção das Tabelas 49-53 mostra que há poucos dados na literatura sobre amidas primárias, dimetilamidas, dietilamidas, nitrilas, cetonas e tioésteres metílicos, especialmente os compostos com mais de 4 átomos de carbono para diversas funções simples, correlacionadas através de reações químicas relativamente simples (e.g. $\text{RCOOH} \longrightarrow \text{RCOCl} \longrightarrow \text{RCONH}_2 \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{N}$, etc). Iniciou-se por essa razão a síntese desses compostos, conforme é descrito no início deste capítulo e na secção experimental.

Tabela 49. Efeito alfa^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Me	8,0	10,2	9,5	9,5	9,1	9,1	9,1	9,0	8,9
Et	17,7	19,2	19,2	18,8	18,5	18,5	18,5	18,4	
Pr	15,4	16,9	16,5	16,2	15,8	16,0	16,0		
Bu	16,0	17,1	16,8	16,4	16,3	16,4			
Am	16,0	17,1	16,8	16,6	16,4				
i-Pr	26,6	25,9	26,5	25,8	25,6	25,5			
t-Bu	33,9	30,8	31,9	31,0	30,7				
F	73,9	74,3	69,8	70,5	70,6			70,3	
Cl	27,4	34,2	31,3	31,5	31,0	31,5	31,5	31,2	
Br	12,5	22,6	20,3	20,1	19,8	19,9	19,8	19,6	19,7
I	-18,2	-5,5	-5,4	-6,0	-6,5	-7,8	-8,0	-7,0	
OH	52,2	51,3	48,2	48,3	48,1	48,2	48,1	48,0	48,1
OMe	62,0	62,0	59,3	59,6	59,3	58,7			
OEt	59,8	60,2	57,1	57,4	57,2	56,6			
OCOMe	53,8	54,7	50,7	51,2	50,9				
SH	8,8	13,4	11,0	11,5		10,7		10,8	
SMe	21,6		20,9	21,0				20,6	
SEt		19,8		18,6		17,7			
SOMe	42,4		43,1	41,3					
SO ₂ Me	44,6	42,5	39,9	40,6					
SO ₂ H	46,6	45,6	44,3	44,4					
SOCl	54,7	52,7		51,2					
SO ₃ H	41,4	40,9	38,3	39,0					
NH ₂	30,6	30,6	28,4	28,3	28,9	28,9	28,7	28,6	28,7
NMe ₂	49,9	47,5	46,1	46,1	45,8	46,4			
NEt ₂	43,3	41,2	39,6	40,1	39,1	39,3			
NO ₂	63,7	65,1	62,0	62,5	62,4	62,1		61,9	
CH=CH ₂	21,1	21,0	20,8	20,7	20,3	20,3			
CHO	33,5	31,0	30,3	30,5		31,6		30,1	
MeCO	32,9				30,0			29,8	
EtCO		29,7		29,0				28,2	
PrCO			29,3						
BuCO		30,1							
C≡CH	4,2		4,8	4,8	4,5	4,6		4,4	
COOH	23,1	21,9	20,8	20,9	20,6	20,6	20,5	20,4	20,3
COOMe	22,8	21,8	20,7	20,8	20,5	20,5			
COOEt	23,2	22,1	21,0	21,1	20,7				
COCl	35,5	35,2	33,5	33,8				33,3	
COSMe	32,5								
CONH ₂	27,1								
CONMe ₂	23,6								
CONEt ₂	23,2	20,1	19,7						
CONPr ₂	23,8	20,7	19,7						
CONBu ₂	23,8	20,6	19,7						
CN		4,8						3,3	
Ph	23,6	23,6	23,1	22,9	22,9	22,7			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono alfa.

Tabela 50. Efeito beta^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Me	9,7	9,0	9,7	9,3	9,4	9,4	9,4	9,4
Et	7,4	6,7	7,0	6,7	6,7	6,9	6,9	
Pr	8,0	6,9	7,3	6,9	7,2	7,3		
Bu	8,0	6,9	7,3	7,1	7,3			
Am	8,1	7,0	7,4	7,2				
i-Pr	5,8	4,9	4,8	4,6	4,6			
t-Bu	2,8	2,2	2,1	1,8				
F	10,1	7,7	7,5	8,5			7,7	
Cl	13,0	10,6	10,3	10,3	10,7	11,1	9,9	
Br	14,6	10,9	10,5	10,6	10,2	10,2	10,2	10,1
I	15,9	11,7	11,2	11,3	10,6	10,7	10,8	
OH	11,9	9,9	10,1	9,9	10,0	10,1	10,0	10,0
OMe	9,0	7,3	7,3	7,0	6,7			
OEt	9,7	7,4	7,4	7,3	6,9			
OCOMe	8,6	6,4	6,1	6,0				
SH	14,0	11,7	12,2		10,0		11,3	
SMe		6,3	6,5				6,1	
SEt	9,1		6,3		6,6			
SOMe		0,2	-0,4					
SO ₂ Me	1,0	-0,2	-0,9					
SO ₂ H	-0,3	-2,6	-1,3					
SOCl	0,0		-0,6					
SO ₃ H	3,5	2,9	0,6					
NH ₂	13,2	10,7	10,9	11,7	11,8	11,6	11,5	11,6
NMe ₂	7,1	4,9	4,9	4,7	4,7			
NEt ₂	6,9	4,6	5,5	4,3	4,5			
NO ₂	6,6	5,3	4,7	5,1	4,8		5,0	
CH=CH ₂	7,2	6,5	6,6	6,4	6,3			
CHO	-0,5	-0,2	-0,6		0,8		-0,7	
MeCO				1,0			1,2	
EtCO	2,2		1,3				1,3	
PrCO		1,5						
BuCO	2,1							
C≡CH		5,8	5,4	5,4	5,5		5,5	
COOH	3,2	2,5	2,0	1,9	2,1	2,0	2,0	1,9
COOMe	3,5	2,8	2,4	2,3	2,3			
COOEt	3,5	2,8	2,4	2,2				
COCl	3,8	2,9	2,3					
COSMe							2,2	
CONH ₂								
CONMe ₂								
CONEt ₂	3,7	3,0						
CONPr ₂	4,0	3,0						
CONBu ₂	4,0	3,0						
CN	4,6						2,6	
Ph	11,1	9,3	9,1	9,5	9,5			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono beta.

Tabela 51. Efeito gama^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica						
	3	4	5	6	7	8	9
Me	-2,3	-2,3	-2,7	-2,6	-2,7	-2,5	-2,5
Et	-1,7	-2,1	-2,4	-2,4	-2,2	-2,1	
Pr	-1,7	-2,1	-2,4	-2,2	-2,1		
Bu	-1,6	-2,0	-2,3	-2,1			
Am	-1,5	-2,0	-2,3				
i-Pr	-1,1	-1,9	-2,2	-2,2			
t-Bu	-0,3	-1,2	-1,6				
F	-6,2	-6,6	-6,3			-6,9	
Cl	-3,9	-4,5	-5,2	-4,3	-4,2	-5,2	
Br	-2,2	-3,2	-3,8	-3,9	-3,9	-3,8	-4,0
I	0,8	-0,7	-1,3	-1,7	-1,9	-1,6	
OH	-5,4	-5,8	-6,4	-6,1	-6,1	-6,1	-6,1
OMe	-4,7	-5,3	-6,0	-6,1			
OEt	-4,7	-5,2	-5,8	-6,0			
OCOMe	-5,0	-5,5	-6,2				
SH	-2,8	-2,6		-3,9		-3,7	
SMe	-2,1	-2,9				-2,8	
SEt		-3,0		-3,5			
SOMe	-2,1	-2,9					
SO ₂ Me	-2,6	-3,9					
SO ₂ H	-0,1	-3,0					
SOCl		-3,2					
SO ₃ H	-1,7	-3,6					
NH ₂	-4,3	-5,3	-4,9	-4,8	-4,9	-4,8	-4,9
NMe ₂	-3,7	-4,5	-5,1	-3,6			
NEt ₂	-3,5	-4,0	-4,9	-4,5			
NO ₂	-4,6	-5,1	-5,8	-5,7		-6,0	
CH=CH ₂	-1,8	-2,5	-2,9	-2,6			
CHO	-2,1	-2,5		-1,8		-3,0	
MeCO			-3,1			-2,7	
EtCO		-2,4				-2,4	
PrCO	-1,7						
BuCO							
C≡CH	-2,2	-3,2	-3,8	-3,6		-3,6	
COOH	-1,8	-2,6	-3,2	-3,0	-3,0	-2,9	-3,1
COOMe	-1,6	-2,4	-3,0	-2,8			
COOEt	-1,7	-2,4	-3,1				
COCl	-2,4	-3,2				-3,7	
COSMe							
CONH ₂							
CONMe ₂							
CONEt ₂	-1,4						
CONPr ₂	-1,4						
CONBu ₂	-1,4						
CN						2,3	
Ph	-1,4	-2,0	-3,1	-2,5			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono gama.

Tabela 52. Efeito delta^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica					
	4	5	6	7	8	9
Me	0,6	0,2	0,3	0,2	0,5	0,4
Et	0,6	0,2	0,3	0,4	0,6	
Pr	0,7	0,3	0,4	0,5		
Bu	0,8	0,3	0,4			
Am	0,8	0,2				
i-Pr	0,5	0,2	0,1			
t-Bu	0,8	0,2				
F	0,3	0,6			-0,2	
Cl	0,3	-0,1	-0,2	0,6	-0,5	
Br	0,4	-0,2	-0,8	-0,7	-0,6	-0,8
I	0,6	-0,2	-1,2	-1,3	-0,9	
OH	0,5	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
OMe	0,9	0,1	-0,2			
OEt	0,9	0,2	-0,2			
OCOMe	0,7	-0,1				
SH	0,8		-0,6		-0,3	
SMe	0,6				-0,1	
SEt	0,5		-0,6			
SOMe	0,6					
SO ₂ Me	0,2					
SO ₂ H	0,6					
SOCl	0,5					
SO ₃ H	0,3					
NH ₂	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4
NMe ₂	0,9	0,0	0,4			
NEt ₂	1,1	0,0	0,0			
NO ₂	0,2	0,2	-0,6		0,1	
CH=CH ₂	0,8	0,2	0,2			
CHO	0,7		0,9		-0,3	
MeCO		0,0			0,0	
EtCO	0,7				0,3	
n-PrCO						
n-BuCO						
C≡CH	0,3	-0,6	-0,7		-0,6	
COOH	0,6	-0,2	-0,3	-0,3	-0,1	-0,3
COOMe	0,7	-0,1	-0,2			
COOEt	0,6	-0,2				
COCl	0,4				-0,4	
COSMe						
CONH ₂						
CONMe ₂						
CONEt ₂						
CONPr ₂						
CONBu ₂						
CN					0,4	
Ph	1,0	0,5	-0,2			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono delta.

Tabela 53. Efeito epsilon^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica				
	5	6	7	8	9
Me	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1
Et	0,1	0,1	0,1	0,3	
Pr	0,2	0,1	0,1		
Bu	0,2	0,0			
Am	0,3				
i-Pr	0,1	-0,1			
t-Bu	0,1				
F	0,5			-0,2	
Cl	0,2	0,7	0,9	-0,3	
Br	0,5	-0,2	-0,4	-0,2	-0,5
I	1,0	-0,3	-0,7	-0,4	
OH	0,1	0,0	-0,1	0,1	-0,1
OMe	0,3	-0,2			
OEt	0,4	-0,2			
OCOMe	0,3				
SH		-0,3		-0,4	
SMe				-0,1	
SEt		-0,6			
SOMe					
SO ₂ Me					
SO ₂ H					
SOCl					
SO ₃ H					
NH ₂	0,6	0,3	0,1	0,3	0,1
NMe ₂	0,3	0,4			
NEt ₂	0,5	-0,1			
NO ₂	0,0	-0,3		0,1	
CH=CH ₂	0,4	0,0			
CHO		0,6		-0,1	
MeCO	0,2			0,0	
EtCO				0,3	
PrCO					
BuCO					
C≡CH		-0,4		-0,5	
COOH	0,2	-0,2	-0,4	-0,2	-0,5
COOMe	0,2	-0,1			
COOEt	0,2				
COCl				-0,4	
COSMe					
CONH ₂					
CONMe ₂					
CONEt ₂					
CONPr ₂					
CONBu ₂					
CN				0,4	
Ph	0,6				

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono epsilon.

Assim, numa segunda etapa refez-se as Tabelas 49-53, incluindo-se os novos dados dos efeitos empíricos para os grupos dimetilamida, dietilamida, amidas alifáticas, nitrilas, cetonas e tioésteres metílicos, por nós determinados a partir dos dados das Tabelas 35-45 (v. p. 149-152).

As novas tabelas dos efeitos empíricos, Tabelas 54-58 são apresentadas a seguir. A partir dos dados destas tabelas, determinou-se os valores médios dos efeitos empíricos para os grupos estudados, que são apresentados na Tabela 59.

Os critérios usados para a determinação do valor médio desses efeitos foram: a) os primeiros valores da série foram desprezados, devido à sua grande variabilidade, b) determinou-se por média aritmética a partir de C-3, o valor mais provável para esses efeitos, considerando apenas o conjunto de dados com valores mais próximos entre si.

A segunda conclusão a que se chega é que os efeitos empíricos variam muito para os primeiros membros da série, tornando-se praticamente constantes a partir do 3º, 4º ou 5º composto.

Com a finalidade de analisar mais detalhadamente essas variações procurou-se dividir os substituintes estudados em grupos que apresentassem semelhanças estruturais.

Tabela 54. Efeito alfa^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Me	8,0	10,2	9,5	9,5	9,1	9,1	9,1	9,0	8,9
Et	17,7	19,2	19,2	18,8	18,5	18,5	18,5	18,4	
Pr	15,4	16,9	16,5	16,2	15,8	16,0	16,0		
Bu	16,0	17,1	16,8	16,4	16,3	16,4			
Am	16,0	17,1	16,8	16,6	16,4				
i-Pr	26,6	25,9	26,5	25,8	25,6	25,5			
t-Bu	33,9	30,8	31,9	31,0	30,7				
F	73,9	74,3	69,8	70,5	70,6	70,0		70,3	
Cl	27,4	34,2	31,3	31,5	31,0	31,5	31,5	31,2	
Br	12,5	22,6	20,3	20,1	19,8	19,9	19,8	19,6	19,7
I	-18,2	-5,5	-5,4	-6,0	-6,5	-7,8	-8,0	-7,0	
OH	52,2	51,3	48,2	48,3	48,1	48,2	48,1	48,0	48,1
OMe	62,0	62,0	59,3	59,6	59,3	58,7			
OEt	59,8	60,2	57,1	57,4	57,2	56,6			
OCOMe	53,8	54,7	50,7	51,2	50,9				
SH	8,8	13,4	11,0	11,5		10,7		10,8	
SMe	21,6		20,9	21,0				20,6	
SEt		19,8		18,6		17,7			
SOMe	42,4		43,1	41,3					
SO ₂ Me	44,6	42,5	39,9	40,6					
SO ₂ H	46,6	45,6	44,3	44,4					
SOCl	54,7	52,7		51,2					
SO ₃ H	41,4	40,9	38,3	39,0					
NH ₂	30,6	30,6	28,4	28,3	28,9	28,9	28,7	28,6	28,7
NMe ₂	49,9	47,5	46,1	46,1	45,8	46,4			
NEt ₂	43,3	41,2	39,6	40,1	39,1	39,3			
NO ₂	63,7	65,1	62,0	62,5	62,4	62,1		61,9	
CH=CH ₂	21,1	21,0	20,8	20,7	20,3	20,3			
CHO	33,5	31,0	30,3	30,5		31,6		30,1	
MeCO	32,9	29,6	29,5	29,4	30,0	29,9	29,3	29,8	29,6
EtCO	30,7	29,7	28,0	29,0	27,7	27,9		28,2	
PrCO	31,3	29,3	29,3						
BuCO	31,1	30,1		28,5					
C≡CH	4,2		4,8	4,8	4,5	4,6		4,4	
COOH	23,1	21,9	20,8	20,9	20,6	20,6	20,5	20,4	20,3
COOMe	22,8	21,8	20,7	20,8	20,5	20,5			
COOEt	23,2	22,1	21,0	21,1	20,7	20,1			
COCl	35,5	35,2	33,5	33,8	33,1	33,1		33,3	
COSMe	32,5	30,9	29,2	29,7	29,6				
CONH ₂	27,1	23,0	21,7	22,5	22,0	22,1			
CONMe ₂	23,6	20,3	19,3	19,4	19,0	19,1			
CONEt ₂	23,2	20,1	19,7	19,2	18,9	18,9			
CONPr ₂	23,8	20,7	19,7						
CONBu ₂	23,8	20,6	19,7						
CN	3,7	4,8	3,3	3,5	3,2	3,2	3,0	3,3	
Ph	23,6	23,6	23,1	22,9	22,9	22,7			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono alfa. Os valores em negrito, foram obtidos por nós.

Tabela 55. Efeito beta^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Me	9,7	9,0	9,7	9,3	9,4	9,4	9,4	9,4
Et	7,4	6,7	7,0	6,7	6,7	6,9	6,9	
Pr	8,0	6,9	7,3	6,9	7,2	7,3		
Bu	8,0	6,9	7,3	7,1	7,3			
Am	8,1	7,0	7,4	7,2				
i-Pr	5,8	4,9	4,8	4,6	4,6			
t-Bu	2,8	2,2	2,1	1,8				
F	10,1	7,7	7,5	8,5	7,7		7,7	
Cl	13,0	10,6	10,3	10,3	10,7	11,1	9,9	
Br	14,6	10,9	10,5	10,6	10,2	10,2	10,2	10,1
I	15,9	11,7	11,2	11,3	10,6	10,7	10,8	
OH	11,9	9,9	10,1	9,9	10,0	10,1	10,0	10,0
OMe	9,0	7,3	7,3	7,0	6,7			
OEt	9,7	7,4	7,4	7,3	6,7			
OCOMe	8,6	6,4	6,1	6,0				
SH	14,0	11,7	12,2		10,0		11,3	
SMe		6,3	6,5				6,1	
SEt	9,1		6,3		6,6			
SOMe		0,2	-0,4					
SO ₂ Me	1,0	-0,2	-0,9					
SO ₂ H	-0,3	-2,6	-1,3					
SOCl	0,0		-0,6					
SO ₃ H	3,5	2,9	0,6					
NH ₂	13,2	10,7	10,9	11,7	11,8	11,6	11,5	11,6
NMe ₂	7,1	4,9	4,9	4,7	4,7			
NEt ₂	6,9	4,6	5,5	4,3	4,5			
NO ₂	6,6	5,3	4,7	5,1	4,8		5,0	
CH=CH ₂	7,2	6,5	6,6	6,4	6,3			
CHO	-0,5	-0,2	-0,6		0,8		-0,7	
MeCO	0,8	0,8	0,3	1,0	0,9	0,6	1,2	0,8
EtCO	2,2	0,7	1,3	0,3	0,5		1,3	
PrCO	1,3	1,5						
BuCO	2,1		0,5					
C≡CH		5,8	5,4	5,4	5,5		5,5	
COOH	3,2	2,5	2,0	1,9	2,1	2,0	2,0	1,9
COOMe	3,5	2,8	2,4	2,3	2,3			
COOEt	3,5	2,8	2,4	2,2	1,9			
COCl	3,8	2,9	2,3	2,0	2,1		2,2	
COSMe	3,4	2,4	2,2	2,3				
CONH ₂	3,8	3,0	2,7	2,5	2,6			
CONMe ₂	3,5	2,4	2,2	2,0	2,0			
CONEt ₂	3,7	3,0	2,4	2,2	2,3			
CONPr ₂	4,0	3,0						
CONBu ₂	4,0	3,0						
CN	4,6	3,2	2,5	2,5	2,6	2,7	2,6	
Ph	11,1	9,3	9,1	9,5	9,5			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono beta. Os valores em negrito, foram obtidos por nós.

Tabela 56. Efeito γ em compostos alifáticos não ramificados.

X^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica						
	3	4	5	6	7	8	9
Me	-2,3	-2,3	-2,7	-2,6	-2,7	-2,5	-2,5
Et	-1,7	-2,1	-2,4	-2,4	-2,2	-2,1	
Pr	-1,7	-2,1	-2,4	-2,2	-2,1		
Bu	-1,6	-2,0	-2,3	-2,1			
Am	-1,5	-2,0	-2,3				
i-Pr	-1,1	-1,9	-2,2	-2,2			
t-Bu	-0,3	-1,2	-1,6				
F	-6,2	-6,6	-6,3	-6,9		-6,9	
Cl	-3,9	-4,5	-5,2	-4,3	-4,2	-5,2	
Br	-2,2	-3,2	-3,8	-3,9	-3,9	-3,8	-4,0
I	0,8	-0,7	-1,3	-1,7	-1,9	-1,6	
OH	-5,4	-5,8	-6,4	-6,1	-6,1	-6,1	-6,1
OMe	-4,7	-5,3	-6,0	-6,1			
OEt	-4,7	-5,2	-5,8	-6,0			
OCOMe	-5,0	-5,5	-6,2				
SH	-2,8	-2,6		-3,9		-3,7	
SMe	-2,1	-2,9				-2,8	
SEt		-3,0		-3,5			
SOMe	-2,1	-2,9					
SO ₂ Me	-2,6	-3,9					
SO ₂ H	-0,1	-3,0					
SOCl		-3,2					
SO ₃ H	-1,7	-3,6					
NH ₂	-4,3	-5,3	-4,9	-4,8	-4,9	-4,8	-4,9
NMe ₂	-3,7	-4,5	-5,1	-3,6			
NEt ₂	-3,5	-4,0	-4,9	-4,5			
NO ₂	-4,6	-5,1	-5,8	-5,7		-6,0	
CH=CH ₂	-1,8	-2,5	-2,9	-2,6			
CHO	-2,1	-2,5		-1,8		-3,0	
MeCO	-2,4	-3,3	-3,1	-3,3	-3,5	-2,7	-3,2
EtCO	-2,4	-2,4	-3,8	-3,5		-2,4	
PrCO	-1,7						
BuCO		-3,1					
C≡CH	-2,2	-3,2	-3,8	-3,6		-3,6	
COOH	-1,8	-2,6	-3,2	-3,0	-3,0	-2,9	-3,1
COOMe	-1,6	-2,4	-3,0	-2,8			
COOEt	-1,7	-2,4	-3,1	-3,2			
COCl	-2,4	-3,2	-4,1	-3,9		-3,7	
COSMe	-3,0	-3,4	-3,9				
CONH ₂	-2,5	-2,6	-3,4	-3,2			
CONMe ₂	-1,5	-2,4	-3,0	-2,8			
CONEt ₂	-1,4	-2,4	-3,0	-2,8			
CONPr ₂	-1,4						
CONBu ₂	-1,4						
CN	-2,3	-3,2	-3,9	-3,7	-3,7	-2,3	
Ph	-1,4	-2,0	-3,1	-2,5			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono γ . Os valores em negrito, foram obtidos por nós.

Tabela 57. Efeito delta^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica					
	4	5	6	7	8	9
Me	0,6	0,2	0,3	0,2	0,5	0,4
Et	0,6	0,2	0,3	0,4	0,6	
Pr	0,7	0,3	0,4	0,5		
Bu	0,8	0,3	0,4			
Am	0,8	0,2				
i-Pr	0,5	0,2	0,1			
t-Bu	0,8	0,2				
F	0,3	0,6	-0,3		-0,2	
Cl	0,3	-0,1	-0,2	0,6	-0,5	
Br	0,4	-0,2	-0,8	-0,7	-0,6	-0,8
I	0,6	-0,2	-1,2	-1,3	-0,9	
OH	0,5	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
OMe	0,9	0,1	-0,2			
OEt	0,9	0,2	-0,2			
OCOMe	0,7	-0,1				
SH	0,8		-0,6		-0,3	
SMe	0,6				-0,1	
SEt	0,5		-0,6			
SOMe	0,6					
SO ₂ Me	0,2					
SO ₂ H	0,6					
SOCl	0,5					
SO ₃ H	0,3					
NH ₂	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4
NMe ₂	0,9	0,0	0,4			
NEt ₂	1,1	0,0	0,0			
NO ₂	0,2	0,2	-0,6		0,1	
CH=CH ₂	0,8	0,2	0,2			
CHO	0,7		0,9		-0,3	
MeCO	-0,1	0,0	-0,5	-0,6	0,0	-0,6
EtCO	0,7	-0,8	-0,8		0,3	
n-PrCO						
n-BuCO	0,0					
C≡CH	0,3	-0,6	-0,7		-0,6	
COOH	0,6	-0,2	-0,3	-0,3	-0,1	-0,3
COOMe	0,7	-0,1	-0,2			
COOEt	0,6	-0,2	-0,4			
COCl	0,4	-0,5	-0,7		-0,4	
COSMe	-0,1	-0,7				
CONH ₂	0,6	-0,4	-0,5			
CONMe ₂	0,8	-0,1	-0,2			
CONEt ₂	0,9	-0,1	-0,2			
CONPr ₂						
CONBu ₂						
CN	0,2	-0,7	-1,0	-0,9	0,4	
Ph	1,0	0,5	-0,2			

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono delta. Os valores em negrito, foram obtidos por nós.

Tabela 58. Efeito epsilon^a em compostos alifáticos não ramificados.

X ^b	número de átomos de carbono da cadeia carbônica				
	5	6	7	8	9
Me	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1
Et	0,1	0,1	0,1	0,3	
Pr	0,2	0,1	0,1		
Bu	0,2	0,0			
Am	0,3				
i-Pr	0,1	-0,1			
t-Bu	0,1				
F	0,5	-0,2		-0,2	
Cl	0,2	0,7	0,9	-0,3	
Br	0,5	-0,2	-0,4	-0,2	-0,5
I	1,0	-0,3	-0,7	-0,4	
OH	0,1	0,0	-0,1	0,1	-0,1
OMe	0,3	-0,2			
OEt	0,4	-0,2			
OCOMe	0,3				
SH		-0,3		-0,4	
SMe				-0,1	
SEt		-0,6			
SOMe					
SO ₂ Me					
SO ₂ H					
SOCl					
SO ₃ H					
NH ₂	0,6	0,3	0,1	0,3	0,1
NMe ₂	0,3	0,4			
NEt ₂	0,5	-0,1			
NO ₂	0,0	-0,3		0,1	
CH=CH ₂	0,4	0,0			
CHO		0,6		-0,1	
MeCO	0,2	-0,6	-1,0	0,0	-0,9
EtCO	-0,6	-0,9		0,3	
PrCO					
BuCO					
C≡CH		-0,4		-0,5	
COOH	0,2	-0,2	-0,4	-0,2	-0,5
COOMe	0,2	-0,1			
COOEt	0,2	-0,4			
COCl	0,1	-0,5		-0,4	
COSMe	-0,4				
CONH ₂	0,0	-0,5			
CONMe ₂	0,3	-0,3			
CONEt ₂	0,3	-0,3			
CONPr ₂					
CONBu ₂					
CN	0,1	-0,5	-0,7	0,4	
Ph	0,6				

a: em ppm. b: átomo ou grupo substituinte em carbono epsilon. Os valores em negrito, foram obtidos por nós..

Tabela 59. Valores médios dos efeitos^a empíricos dos substituintes em compostos alifáticos não ramificados.

X^b	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\gamma}$	$\bar{\delta}$	$\bar{\epsilon}$
H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Me	9,2	9,4	-2,6	0,3	0,0
Et	18,5	6,8	-2,2	0,4	0,1
Pr	16,1	7,1	-2,2	0,4	0,1
Bu _c	16,5	7,1	-2,1	0,3	0,1
Am _c	16,6	7,2	-2,1	0,2	0,1
i-Pr	25,6	4,7	-2,1	0,1	0,0
t-Bu	30,9	2,0	-1,4	0,2	0,0
F	70,2	7,6	-6,5	-0,2	0,0
Cl	31,3	10,5	-4,5	0,0	0,4
Br	19,8	10,3	-3,9	-0,7	-0,4
I	-7,1	10,9	-1,6	-1,1	-0,5
OH	48,1	10,0	-6,2	0,1	0,0
OMe	59,2	7,1	-5,8	0,0	0,0
OEt	57,1	7,3	-5,7	0,0	0,0
OCOMe	50,9	6,2	-5,8	0,0	0,0
SH	11,0	11,7	-3,2	-0,4	-0,3
SMe	21,0	6,3	-2,8	0,0	0,0
SEt	18,2	6,5	-3,2	0,0	0,0
SOMe	41,3	-0,4	-2,5	0,0	0,0
SO ₂ Me	40,3	-0,5	-3,3	0,0	0,0
SO ₂ H	44,4	-2,0	-3,0	0,0	0,0
SOCl	51,2	-0,6	-3,2	0,0	0,0
SO ₃ H	38,6	1,8	-3,6	0,0	0,0
NH ₂	28,6	11,7	-4,9	0,4	0,2
NMe ₂	46,1	4,8	-4,4	0,0	0,0
NEt ₂	39,5	4,5	-4,5	0,0	0,0
NO ₂	62,2	5,0	-5,6	0,0	0,0
CH=CH ₂	20,5	6,5	-2,7	0,2	0,0
CHO	30,3	-0,5	-2,5	0,2	0,0
MeCO	29,6	0,8	-3,2	-0,3	-0,5
EtCO	28,2	0,8	-3,0	-0,4	-0,4
C≡CH	4,6	5,5	-3,7	-0,7	-0,5
COOH	20,6	2,0	-3,0	-0,3	-0,3
COOMe	20,6	2,5	-2,7	-0,1	0,0
COOEt	20,9	2,5	-2,9	-0,3	0,0
COCl	33,4	2,3	-3,7	-0,5	-0,4
COSMe	29,5	2,3	-3,4	-0,4	0,0
CONH ₂	22,2	2,7	-3,0	-0,5	-0,2
CONMe ₂	19,2	2,3	-2,7	-0,1	0,0
CONEt ₂	19,2	2,3	-2,7	-0,1	0,0
CN	3,3	2,6	-3,6	-0,9	0,0
Ph	22,9	9,4	-2,5	0,2	0,0

a: em ppm, estimados a partir das Tabelas 54-58 c: Os Valores em itálico são aproximados. b: átomo ou grupo substituinte em carbono alfa.

Assim como primeiro grupo escolheu-se os grupos alquila: Me, Et, Pr, Bu e Am (todos lineares). Como segundo grupo, os grupos alquila com aumento crescente da ramificação: Me, Et, i-Pr e t-Bu. Como terceiro grupo, os halogênios [F, Cl, Br, I]. Como quarto grupo, grupos contendo oxigênio divalente [OH, OMe, OEt, OCOMe]. Como quinto grupo, grupos contendo carbono sp^2 e sp [$HC\equiv C$, $H_2C=CH$, $C\equiv N$, Ph]. Como sexto grupo, grupos nitrogenados [NH_2 , NO_2 , NMe_2 , NEt_2]. Como sétimo grupo, grupos carbonila, carboxila e carboxialquila [CHO , $COCl$, $COSMe$, CO_2H , CO_2Me , CO_2Et]; e como oitavo grupo, os derivados do enxofre [SH , SMe , SEt , $SOMe$, SO_2Me , SO_2H , $SOCl$, SO_3H]. Os gráficos correspondentes são apresentados a seguir.

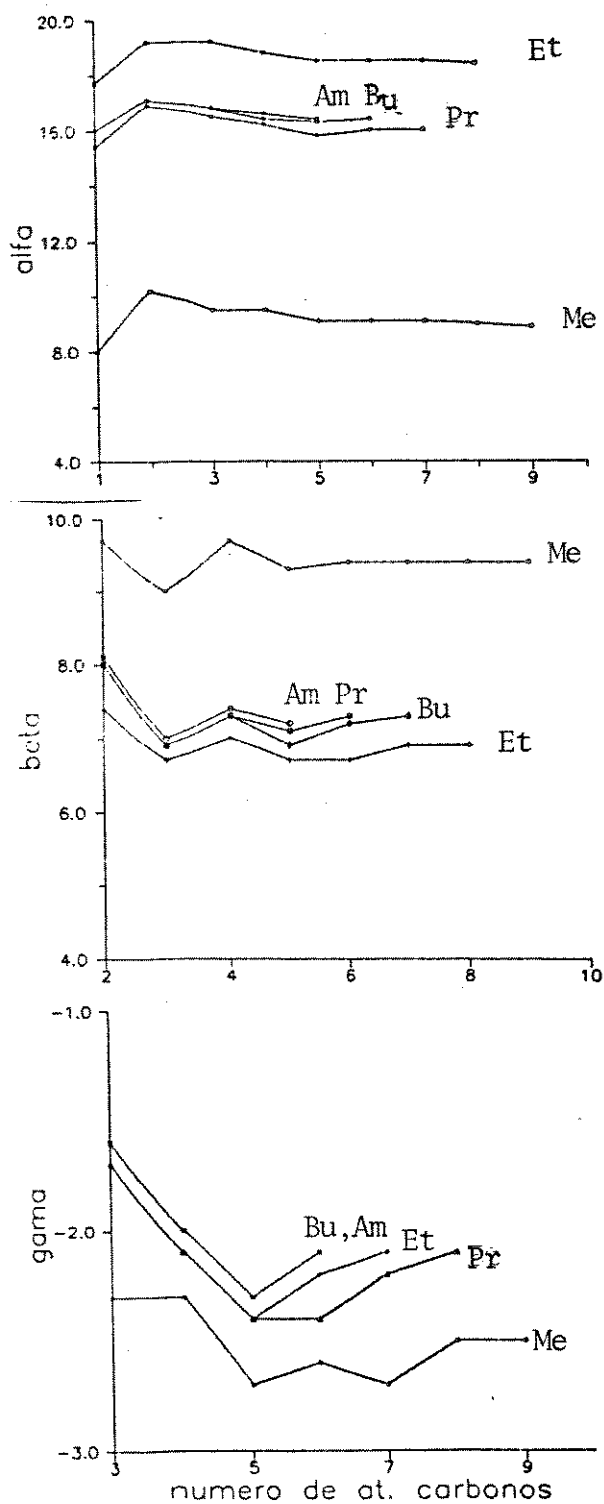


Figura 20. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para grupos alquila lineares em alcanos não ramificados.

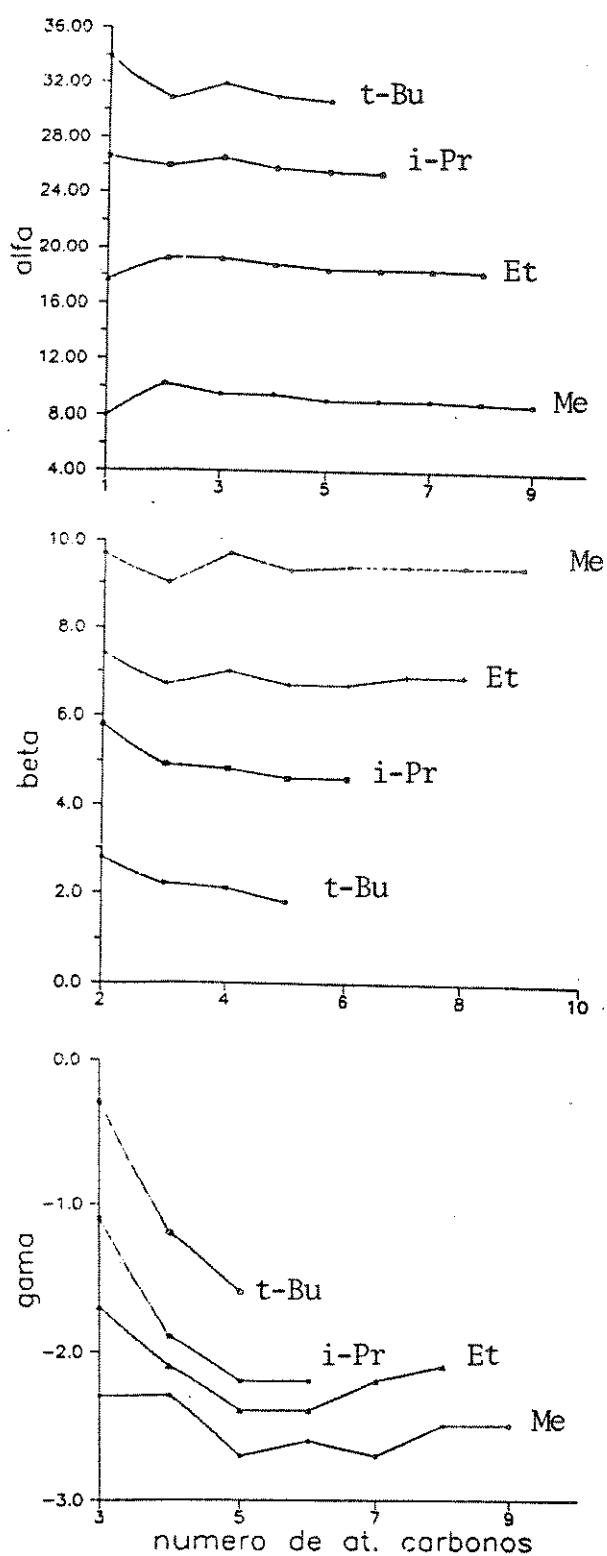


Figura 21. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para grupos alquila ramificados, em alcanos não ramificados.

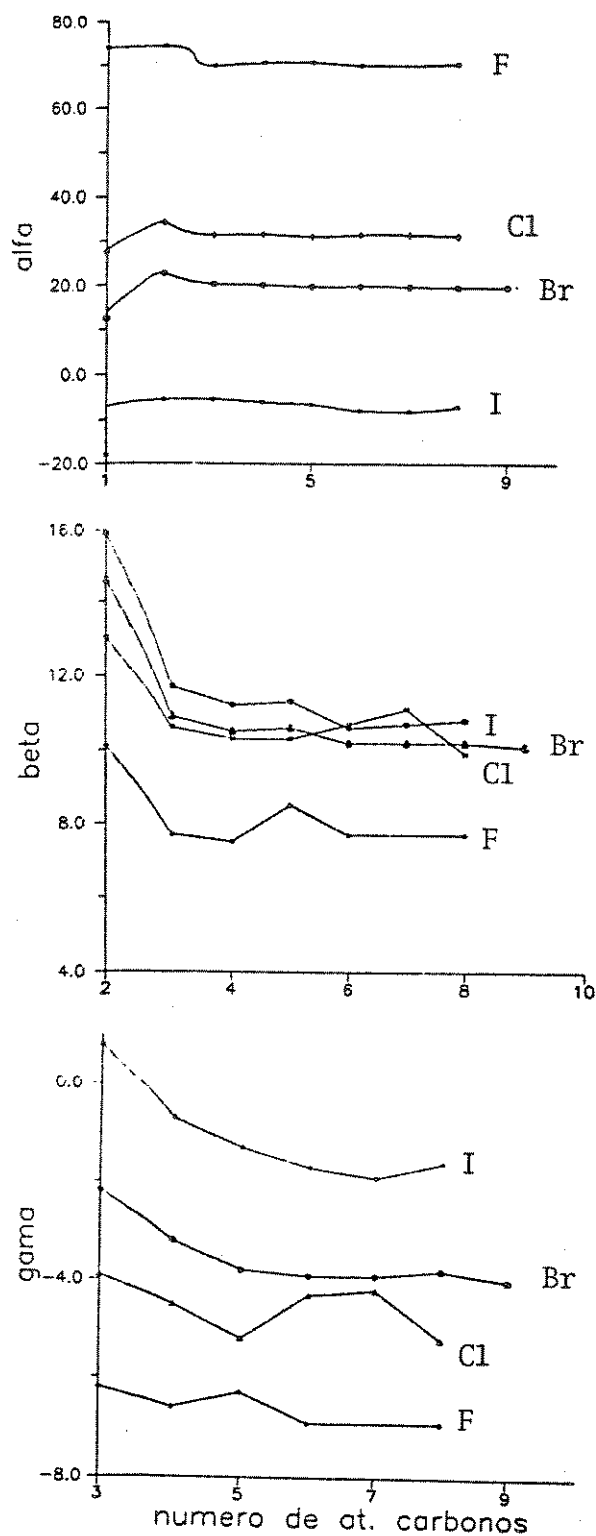


Figura 22. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para os halogênios em alcanos-1-substituídos correspondentes.

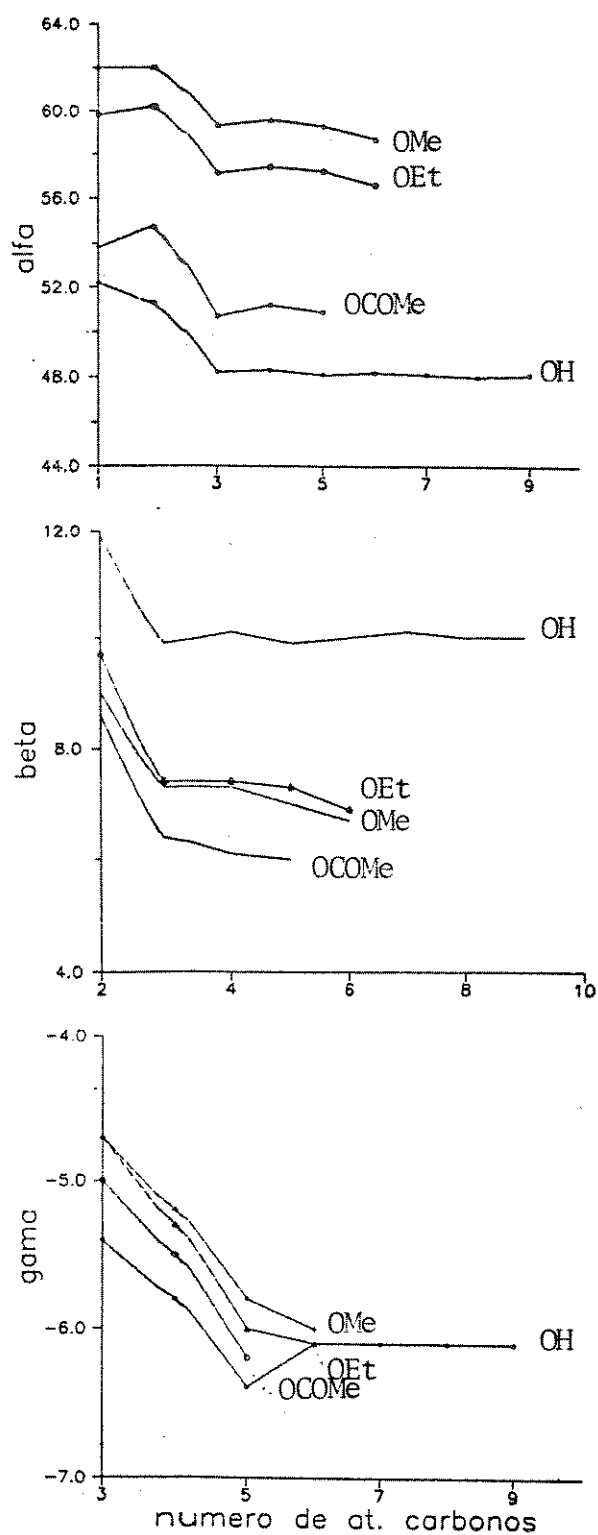


Figura 23. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para grupos contendo oxigênio divalente em alcanos-1-substituídos correspondentes.

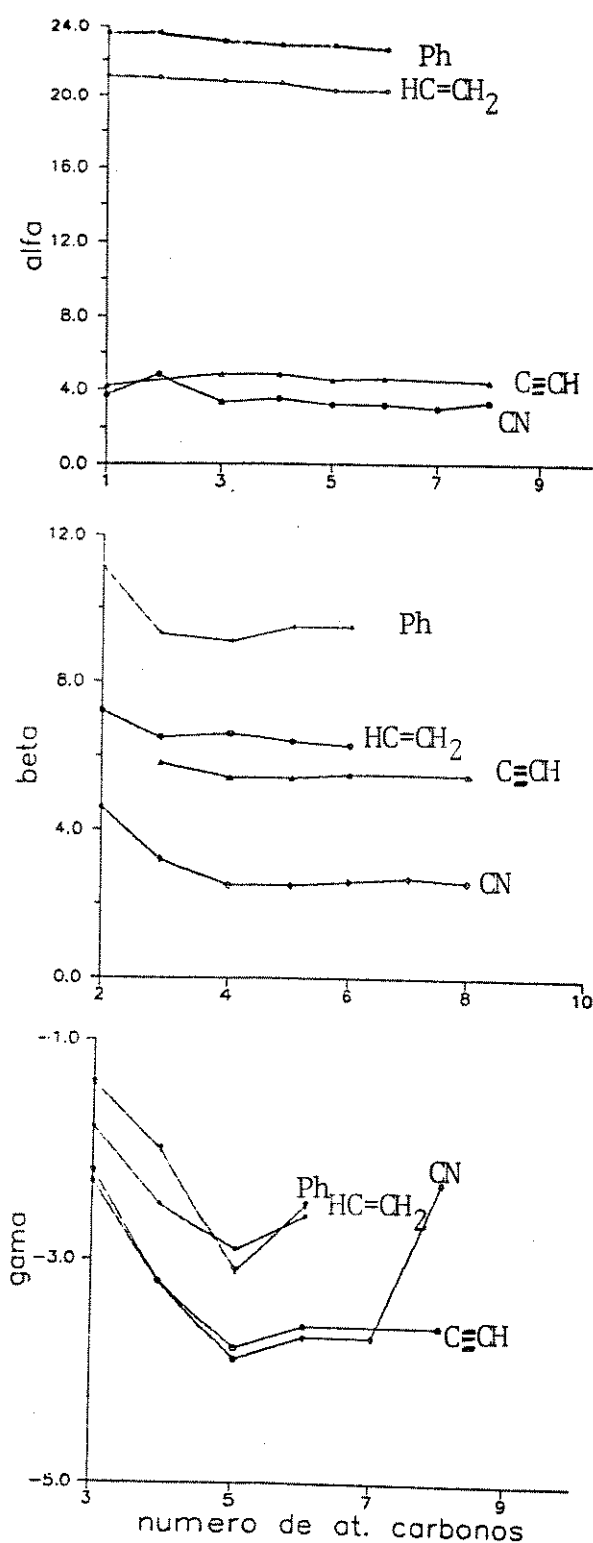


Figura 24. Variação dos efeitos empiricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para grupos contendo carbono sp² e sp em alcanos-1-substituídos correspondentes.

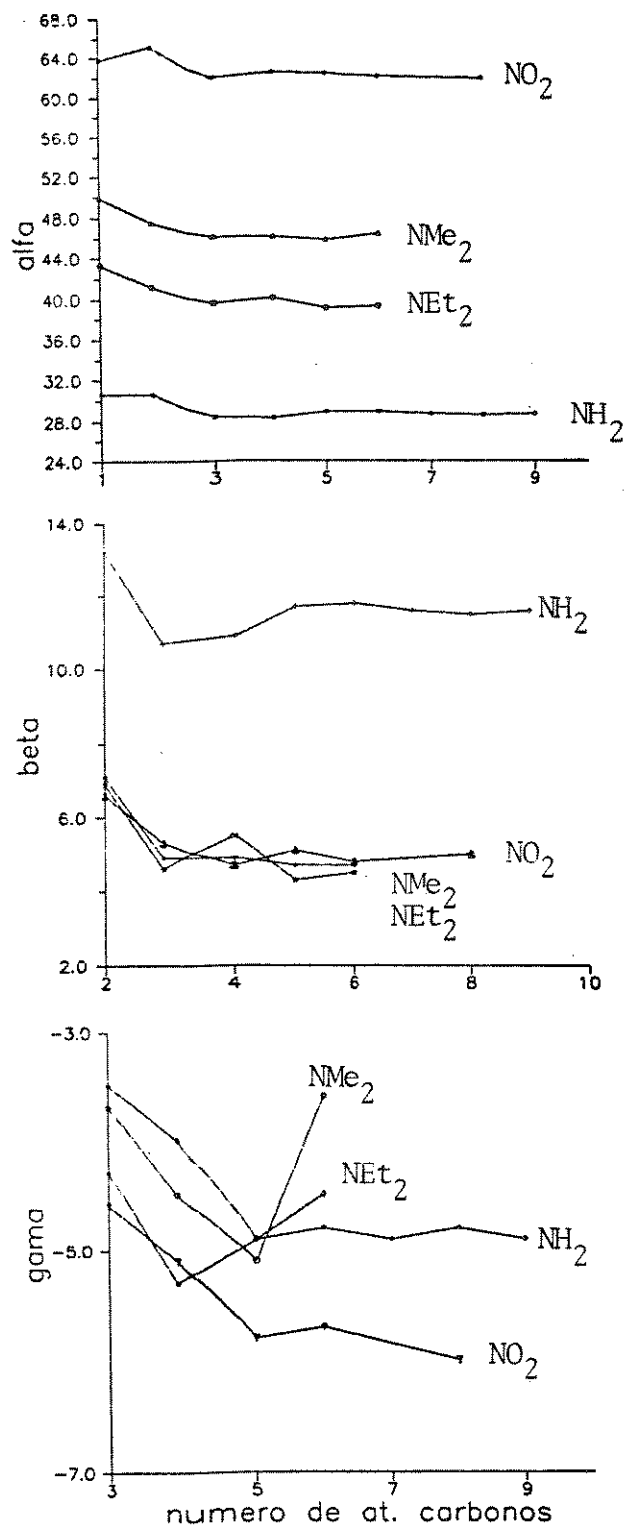


Figura 25. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para grupos nitrogenados em alcanos-1-substituídos correspondentes.

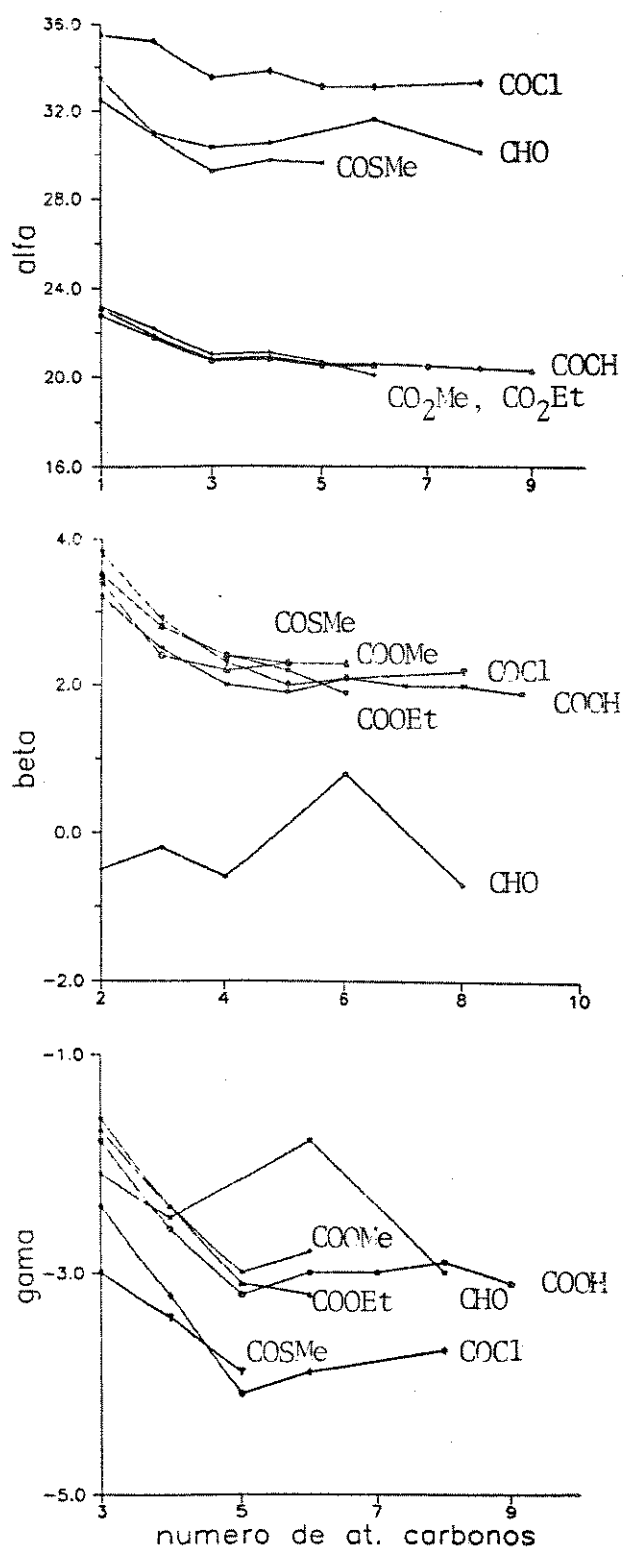


Figura 26. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para grupos carbonila, carboxila e carboxialquila em alcanos-1-substituídos correspondentes.

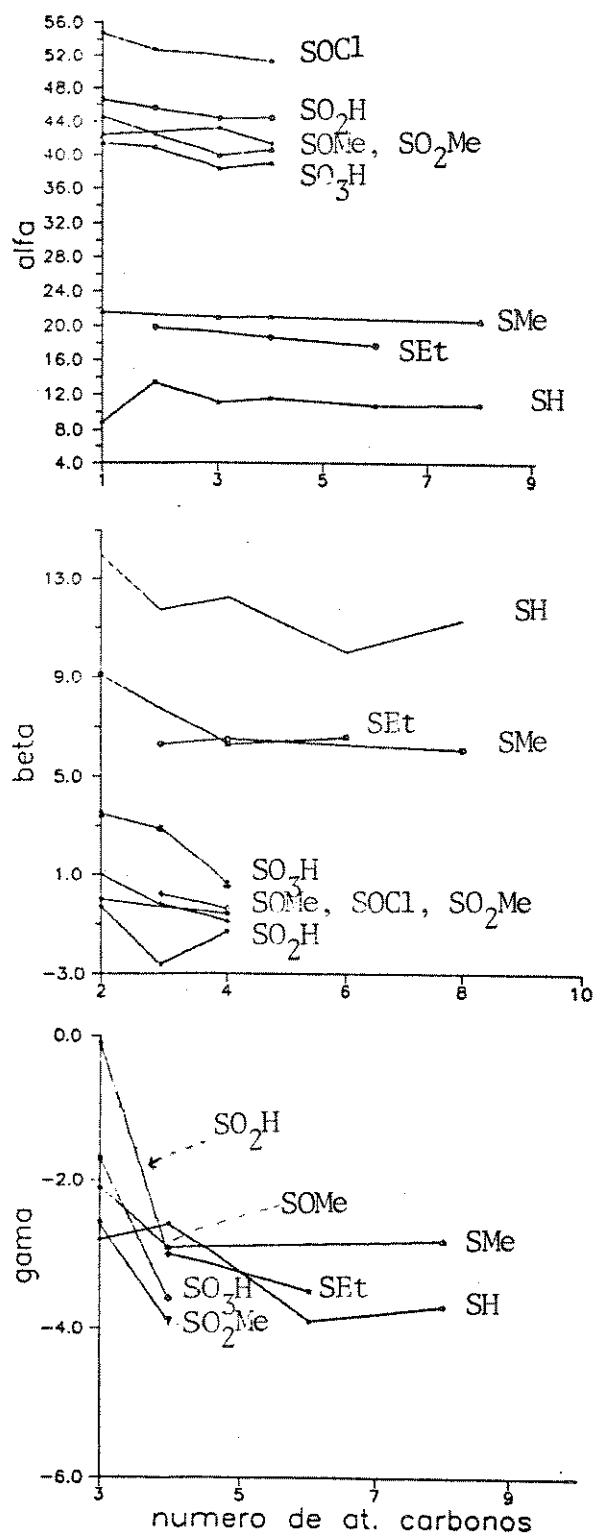


Figura 27. Variação dos efeitos empíricos, em função do número de átomos da cadeia carbônica, para derivados do enxofre em alcanos-1-substituídos correspondentes.

VI. Interpretação da variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica.

A Figura 20 mostra a variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila lineares em alcanos não ramificados. Nessa figura, quando se compara os efeitos empíricos entre os diversos grupos, se observa que a substituição do hidrogênio do metano por um grupo metila, gerando a molécula do etano, introduz um efeito alfa para o grupo metila de 8,0 ppm.

No caso do grupo etila, a substituição de um hidrogênio da metila, por outra metila, gerando a molécula do propano, provoca um aumento do efeito alfa ($\alpha_{Et} = 17,7$ ppm).

Em grupos contendo 3 átomos de carbono ($X = Pr$), interações estéricas entre o substituinte X e a metila (no butano), polarizam as ligações $H-C$ em direção ao carbono metílico, provocando deslocamento diamagnético para o referido carbono, diminuindo o efeito alfa ($\alpha_{Pr} = 15,4$ ppm).

Em grupos contendo 4, 5 ou mais átomos de carbono ($X = Bu, Am, etc$), a situação é semelhante ao caso anterior, de modo que os efeitos eletrônicos e estéricos sobre o carbono alfa são minimizados, e o efeito alfa torna-se praticamente constante ($\alpha_{Bu} = \alpha_{Am} = 16,0$ ppm).

Quando se compara a variação do efeito alfa com o aumento da cadeia carbônica, verifica-se por exemplo, no caso do efeito alfa do grupo metila, que ele aumenta quando se passa do etano ($n = 1$,

$\alpha_{Me} = 8,0$ ppm) para o propano ($n = 2$, $\alpha_{Me} = 10,2$ ppm) e em seguida diminui no caso do butano e pentano ($n = 3$ e 4 , $\alpha_{Me} = 9,5$ ppm) e em seguida se torna praticamente constante para os demais membros da série ($n \geq 5$, $\alpha_{Me} \cong 9,0$ ppm).

Comparando esta variação com os valores das barreiras rotacionais para a ligação C_1-C_2 , onde C_1 representa o grupo metila, verifica-se que se tem também a menor barreira rotacional no caso do etano ($\Delta H^* = 2,88$ kcal/mol), que aumenta ao se passar para o propano ($\Delta H^* = 3,57$ kcal/mol), para em seguida diminuir no caso do butano ($\Delta H^* = 3,25-3,40$ kcal/mol).

Assim, pode-se concluir que com o aumento da cadeia, inicialmente se tem um aumento do efeito alfa, paralelamente a um aumento da barreira rotacional. Em seguida há uma diminuição do efeito alfa e da barreira rotacional.

Quando se considera o efeito alfa do grupo etila, a situação é semelhante. A barreira rotacional C_2-C_3 , onde C_2 pertence ao substituinte etila, aumenta do propano ($\Delta H^* = 3,57$ kcal/mol) para o butano ($\Delta H^* = 3,6$ a $4,2$ kcal/mol), paralelamente ao aumento do efeito alfa do grupo etila de $17,7$ ppm (propano) para $19,2$ ppm (butano).

Pode-se concluir que deve existir uma estreita correlação entre a variação do efeito alfa e as interações eletrônicas e estéricas que governam o isomerismo rotacional nesses compostos.

A Figura 21 mostra a variação dos efeitos empíricos em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila ramificados, em alcanos não ramificados. Nessa figura, quando se compara os efeitos empíricos entre os diversos grupos, se observa que o efeito alfa aumenta com o aumento da ramificação do substituinte X.

No caso do grupo isopropila, a substituição do hidrogênio metilênico do propano por uma metila, gerando o 2-metilpropano, provoca um aumento do efeito alfa ($\alpha_{i-Pr} = 26,6$ ppm).

No caso do grupo tertbutila, a substituição do hidrogênio metínico do 2-metilpropano por outra metila, gerando o 2,2-dimetilpropano, provoca o aumento do efeito alfa ($\alpha_{t-Bu} = 33,9$ ppm).

Quando se compara a variação do efeito alfa desses substituintes volumosos, com o aumento da cadeia carbônica, verifica-se que a variação é na direção oposta ao observado na Figura 20.

O aumento do número de átomos da cadeia carbônica, provoca interações estéricas entre o substituinte e o carbono- α da cadeia alifática, blindando-o. Assim, quando se passa do MeX para ELX, interações estéricas entre o substituinte e a metila de ELX diminuem o efeito alfa.

No caso do grupo isopropila, o efeito alfa diminui quando se passa do 2-metilpropano ($n = 1$, $\alpha_{i-Pr} = 26,6$ ppm), para o 2-metilbutano ($n = 2$, $\alpha_{i-Pr} = 25,9$ ppm), para em seguida se tornar praticamente constante para os demais membros da série ($n \geq 3$, $\alpha_{i-Pr} \cong 26,0$ ppm).

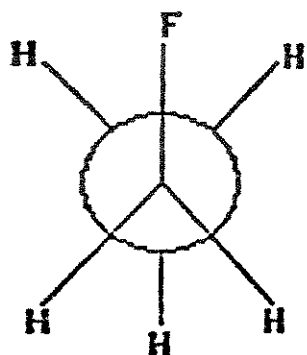
No caso do grupo tertbutila, a situação é semelhante. Assim, quando se passa do 2,2-dimetilpropano ($n = 1$, $\alpha_{\text{t-Bu}} = 33,9$ ppm) para o 2,2-dimetilbutano ($n = 2$, $\alpha_{\text{t-Bu}} = 30,80$ ppm), onde interações estéricas entre o grupo tertbutila e a metila [C-4] estão presentes, o efeito alfa diminui, para em seguida se tornar praticamente constantes para os demais membros da série ($n \geq 3$, $\alpha_{\text{t-Bu}} \cong 31,0$ ppm).

Nas Figuras 22 e 23 onde são apresentadas as variações do efeito alfa para os haloalcanos e compostos com oxigênio divalente com ligações sigma, como álcoois, éteres, e acetatos, respectivamente, as tendências observadas são as mesmas da Figura 20. Portanto, essa variação deve depender dos fatores já discutidos, i.e. dos efeitos eletrônicos e estéricos do substituinte e do restante da molécula.

Entretanto é importante notar que há um aumento do efeito alfa quando se passa por exemplo do fluorometano ($n = 1$, $\alpha_{\text{F}} = 73,9$ ppm), para o fluoroetano (XXXVII), ($n = 2$, $\alpha_{\text{F}} = 74,3$), enquanto que no caso do efeito alfa da metila (Figura 20), isso ocorre quando se passa do etano ($n = 1$) para o propano ($n = 2$).

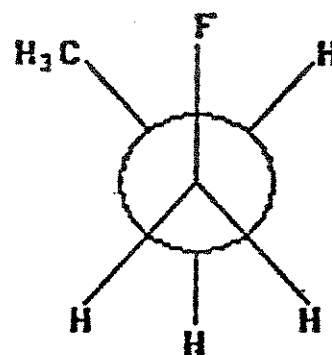
Assim no primeiro caso a introdução de um grupo metila no fluorometano (gerando o fluoroetano), deve resultar numa interação atrativa (efeito de atração gauche⁶⁸), que deve alterar o efeito indutivo do átomo do fluor, aumentando o efeito alfa.

Ao se passar para o fluoropropano (XXXVIII), ($n = 3$, $\alpha_{\text{F}} = 69,8$ ppm), a substituição do hidrogênio por um grupo metila, conduz a interações estéricas repulsivas que devem blindar o C-1, reduzindo o efeito alfa do átomo de fluor.



XXXVII

interação atrativa



XXXVIII

interação repulsiva

Os dados disponíveis das barreiras rotacionais para haloetanos corroboram com essas afirmações qualitativas (Tabela 60).

Tabela 60. Barreiras rotacionais em haloetanos* [CH₃CH₂X]

X	ΔE_j /Mol	ΔE_{cal} /Mol
H	12,1	2,88
F	13,9	3,33
Cl	15,4	3,68
Br	15,4	3,68
I	13,4 $\pm$ 2,1	3,20 $\pm$ 0,5

* : dados da referência 128 p. 88

No caso dos grupos reunidos na Figura 24, que contém um carbono com hibridização sp ou sp^2 , observa-se que a variação do efeito alfa é muito pequena para que se possa concluir algo. Para o grupo vinila varia de 21,1 a 20,3 ppm, para o grupo fenila varia de 23,6 a 22,7 ppm. Para os grupos alcino e nitrila, a variação é igualmente muito pequena ($\leq 1,0$ ppm).

No caso da Figura 25 que apresenta as amins e nitroalcanos observa-se que para os grupos amino e nitro a tendência é a mesma das Figuras 20, 22 e 23. Porém os grupos dimetilamino e dietilamino se comportam de modo análogo aos substituintes volumosos da Figura 21 (isopropila e tert-butila). Nesses compostos, quando se passa do MeX para EtX , a presença de interações estéricas repulsivas entre o substituinte volumoso e a metila do EtX , blindam o C- α .

Na Figura 26 tem-se os grupos carbonila, carboxila e carboxialquila, todos mostrando a mesma regularidade exibida pelos grupos isopropila e tert-butila da Figura 21.

Quando se compara, por exemplo, o efeito alfa do grupo carboximetila no acetato de metila ($n = 1$; $\alpha_{COOMe} = 22,8$ ppm), e no propanoato de metila ($n = 2$; $\alpha_{COOMe} = 21,8$ ppm) verifica-se que a variação é pequena quando comparada, por exemplo, com a variação correspondente no caso do efeito alfa do cloro ($n = 1$; $\alpha_{Cl} = 27,4$ ppm, $n = 2$; $\alpha_{Cl} = 34,2$ ppm).

Por outro lado o efeito observado é na direção oposta ao da maioria dos substituintes, *i.e.* há uma diminuição do efeito alfa de 1,0 ppm. Aqui devemos ter uma situação semelhante ao que ocorre quando se passa do fluoroetano para o fluoropropano onde interações estéricas repulsivas, diminuem o efeito alfa do fluor.

Assim, no acetato de metila teríamos uma interação atrativa entre o oxigênio do grupo carboxialquila e os hidrogênios do grupo metila [C-2]. No propanoato de metila, teríamos uma interação repulsiva entre o oxigênio do grupo carboxialquila e o grupo metila [C-3]. Essa interação repulsiva continua ainda a aumentar no caso do butanoato de metila, para em seguida se tornar constante para os demais membros da série. Comportamento análogo, também é observado com os substituintes volumosos da Figura 21.

No caso da Figura 27, os grupos **SMe** e **SEt** se comportam como os grupos da Figura 24, e os derivados oxigenados do enxofre (**SOCl**, **SO₂H**, **SO₃H**, **MeSO**, **MeSO₂**) se comportam de modo análogo aos grupos da Figura 26.

A análise das Figuras 20-27, também mostra que o efeito beta geralmente decresce quando o efeito alfa cresce, (exceto para os grupos contendo carbono sp ou sp^2 da Figura 24), para um grupo dentro da mesma série de compostos.

Embora ambos os efeitos sejam de desblindagem, o efeito beta é menor, possivelmente devido ao efeito indutivo residual do substituinte, que decai com a distância ao longo da cadeia carbônica.

No caso do efeito beta do grupo metila (Fig. 20), por exemplo, quando se passa do propano ($n = 2$, $\beta_{Me} = 8,7$ ppm), para o butano ($n = 3$, $\beta_{Me} = 9,0$ ppm), observa-se que o efeito beta diminui, enquanto que a barreira rotacional aumenta ($n = 2$, $\Delta H^* = 3,57$ KCal/mol; $n = 3$ $\Delta H^* = 3,60-4,20$ KCal/mol). Assim, pode-se presumir que o efeito beta decresce quando a barreira rotacional aumenta.

As Figuras 20-27 mostram que o efeito gama é de blindagem. Interações estéricas entre o substituinte X e o carbono- γ provocam o deslocamento diamagnético do referido carbono.

No metoxipropano, por exemplo, a interação estérica entre o substituinte e o hidrogênio da metila [C-3] produz um efeito gama de blindagem ($n = 3$, $\gamma_{OMe} = -4,70$ ppm). No metoxibutano, o fato de se ter o grupo metila [C-4] em vez de hidrogênio, deve resultar em interações estéricas maiores, aumentando a blindagem no carbono- γ ($n = 4$, $\gamma_{OMe} = -5,30$ ppm). O efeito gama continua ainda a aumentar para o metoxipentano ($n = 5$, $\gamma_{OMe} = -5,00$ ppm), para em seguida, se tornar praticamente constante para os demais membros da série ($n \geq 5$, $\gamma_{OMe} = -6,00$ ppm).

VII. Correlações entre os efeitos empíricos e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

A investigação da etiologia dos deslocamentos químicos em RMN de Carbono-13 apresenta grande interesse, pois suas medidas são usadas para obter informações relativas ao estado eletrônico fundamental.

A interpretação dos valores dos efeitos empíricos dos substituintes tem sido feita usualmente de modo qualitativo, com base nos efeitos eletrônicos e estéricos descrito pela Química Orgânica.

Um enfoque semi-quantitativo tem sido utilizado por diversos autores, conforme resumido no Capítulo 3, comparando os deslocamentos químicos ou efeitos empíricos, com os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

Esta última abordagem é a que será feita nesta secção, numa tentativa de aproximar os dados obtidos através da RMN de Carbono-13 com os de outras medidas da Físico-Química Orgânica. A intenção é fornecer uma melhor interpretação para os efeitos empíricos dos substituintes.

1. Determinação e triagem dos dados para as correlações

Os valores médios dos efeitos empíricos dos substituintes usados nas correlações, foram obtidos a partir dos dados de deslocamentos químicos de Carvão-13, conforme foi descrito na secção V, p. 160, e registrados na Tabela 59, p. 173.

Na exaustiva revisão bibliográfica que fizemos, e que se acha descrita no Capítulo 3, encontramos várias coleções de dados. Foi necessário escolher uma dada série de dados, usando-se os seguintes critérios para essa escolha: aqueles que apresentassem o maior número de substituintes, mais recentes e de pesquisadores com reconhecida notoriedade na área.

Nas Tabelas 61-64, apresentamos as coleções de dados dos parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes que foram usadas nas correlações.

Essas tabelas contém valores de 4 escalas de parâmetros de campo elétrico (δ_H , σ_I , σ_L , σ_F), 5 escalas de parâmetros indutivos devido a eletronegatividade (σ_X , σ_I^+ , λ° , Δ_L e Δ_X), e 2 escalas de parâmetros do efeito estérico do substituinte (ν e E_s).

Isto tornou imperioso a seleção das escalas de parâmetros a serem utilizados nas correlações com os efeitos empíricos dos substituintes. Nós procuramos incluir o maior número possível de substituintes com dados comuns a todos os parâmetros.

Nós selecionamos os substituintes com dados comuns a todos os parâmetros da eletronegatividade sob consideração. Foram utilizados os dados de 20 substituintes: H, Me, Et, iPr, tBu, F, Cl, OH, OMe, OEt, SH, NH₂, NMe₂, NO₂, CHO, MeCO, COOH, COOMe, CONH₂ e CN.

Tabela 61. Parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes^a

X ^b	σ_H	σ_I	σ_L	σ_F	σ_α	ν	E _S	σ_R
H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Me	-0,04	-0,05	-0,01	0,0	-0,35	0,52	-1,24	-0,08
Et	-0,05	-0,05	-0,01	0,0	-0,49	0,56	-1,31	-0,07
n-Pr	-0,06	-0,06	-0,01	0,0	-0,54	0,68	-1,60	-0,07
n-Bu	-0,06	-0,06	-0,01	0,0	-0,57	0,68	-1,63	
n-Am	-0,06	-0,06	-0,03	0,0		0,68	-1,64	
i-Pr	-0,05	-0,06	0,01	0,0	-0,62	0,76	-1,71	-0,07
t-Bu	-0,07	-0,07	-0,01	0,0	-0,75	1,24	-2,78	-0,07
F	0,43	0,50	0,54	0,44	-0,13	0,27	-0,46	-0,25
Cl	0,41	0,46	0,47	0,45	-0,43	0,55	-0,97	-0,17
Br	0,44	0,44	0,47	0,45		0,65	-1,16	-0,16
I	0,40	0,39	0,40	0,43		0,78	-1,40	-0,12
OH	0,29	0,27	0,24	0,30	-0,03	0,32	-0,55	-0,38
OMe	0,26	0,27	0,30	0,25	-0,17	0,36	-0,55	-0,42
OEt	0,22		0,28	0,25	-0,23	0,48		-0,45
OCOMe	0,41	0,39	0,38	0,41		0,38		
SH	0,28	0,25	0,27	0,28	-0,55	0,60		-0,25
SMe	0,20	0,23	0,30	0,25	-0,68	0,64	-1,07	-0,27
SEt	0,23	0,19	0,26			0,94	-1,07	
SOMe	0,52	0,50	0,54	0,40	-0,65			0,08
SO ₂ Me	0,54	0,60	0,59	0,59	-0,62			0,12
SO ₂ H								
SOCl								
SO ₃ H								

a: Parâmetros dos substituintes: σ_H = Efeito de campo elétrico, segundo Swain-Lupton, modificado por Hansch^{56,60,123}. σ_I = Efeito indutivo, segundo Taft^{24,60,85,106,125}. σ_L = Efeito polar localizado, segundo Charton^{24,124}. σ_F = Efeito de campo elétrico^{3,5,90,106,124}. σ_α = Efeito da polarizabilidade^{58,124}. ν = Efeito estérico, segundo Charton²³. E_S = Efeito estérico, segundo Taft^{60,133}. σ_R = Efeito de ressonância^{18,89,106,124}.

Tabela 62. Parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes^a

X ^b	$\mathcal{F}_H$	σ_I	σ_L	σ_F	σ_α	ν	E _s	σ_R
NH ₂	0,02	0,12	0,17	0,14	-0,16	0,35	-0,61	-0,52
NMe ₂	0,10	0,06	0,17	0,10	-0,44	0,43		-0,64
NEt ₂	0,01		0,15			1,37		
NO ₂	0,67	0,65	0,67	0,65	-0,26	0,35	-1,01	0,18
CH=CH ₂	0,07	0,05	0,11	0,06	-0,50	0,57		-0,05
CHO	0,31	0,31	0,30	0,31	-0,46	0,50		0,19
MeCO	0,32	0,28	0,30	0,26	-0,55	0,50		0,17
EtCO	0,32							
n-PrCO								
n-BuCO								
C≡CH	0,19	0,20	0,29	0,17	-0,60	0,58		-0,01
COOH	0,33	0,30	0,30	0,27	-0,42	0,50		0,17
COOMe	0,33	0,30	0,32	0,24	-0,49			0,16
COOEt	0,33	0,30	0,30	0,23				0,16
COCl								
COSMe								
CONH ₂	0,24	0,21	0,28	0,28		0,50		0,11
CONMe ₂			0,28	0,19				
CONEt ₂								
CONPr ₂								
CONBu ₂								
CN	0,51	0,56	0,57	0,60	-0,46	0,40	-0,51	0,10
Ph	0,08	0,10	0,12	0,06	-0,81	0,57	-1,01	-0,07

a: Parâmetros dos substituintes: $\mathcal{F}_H$ = Efeito de campo elétrico, segundo Swain-Lupton, modificado por Hansch^{56,60,123}. σ_I = Efeito indutivo, segundo Taft^{24,60,85,106,125}. σ_L = Efeito polar localizado, segundo Charton^{24,124}. σ_F = Efeito de campo elétrico^{3,5,90,106,124}. σ_α = Efeito da polarizabilidade^{58,124}. ν = Efeito estérico, segundo Charton²³. E_s = Efeito estérico, segundo Taft^{60,133}. σ_R = Efeito de ressonância^{18,89,106,124}.

Tabela 63. Parâmetros da eletronegatividade de grupos^a

X ^b	$\Delta\epsilon$	$\Delta\chi$	σ_I^J	λ°	σ_x
H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Me	0,14	0,51	0,05	0,80	0,17
Et	0,14		0,07	0,74	0,17
n-Pr	0,15		0,03		
n-Bu			0,03		
n-Am			0,03		
i-Pr	0,15		0,10	0,60	0,15
t-Bu	0,16		0,15	0,48	0,16
F	1,10	1,05	0,84	1,37	0,52
Cl	0,37	0,76	0,58	0,94	0,24
Br	0,32	0,62	0,63	0,80	
I	0,15	0,27	0,54	0,63	
OH	0,79	1,00	0,63	1,33	0,43
OMe	0,82	0,81	0,68	1,40	0,44
OEt	0,82		0,63	1,40	0,44
OCOMe	0,80	0,72		1,17	0,46
SH	0,17		0,36	0,76	0,11
SMe	0,16		0,36		0,10
SEt	0,16		0,36		
SOMe	0,31		0,43		
SO ₂ Me	0,41		0,43		
SO ₂ H					
SOCl					
SO ₃ H			0,50		

a: Parâmetros dos substituintes: $\Delta\epsilon$ = Efeito indutivo, segundo Inamoto^{62,63}. $\Delta\chi$ = Efeito indutivo, segundo Adcock^{2,4}. σ_I^J = Efeito indutivo, segundo Knorr⁷⁰. λ° = Efeito indutivo, segundo Altona⁹. σ_x = Efeito da eletronegatividade^{91,124,130}.

Tabela 64. Parâmetros da eletronegatividade de grupos^a.

X ^b	$\Delta\iota$	$\Delta\chi$	σ_I^J	λ^e	σ_x
NH ₂	0,47	0,84	0,36	1,19	0,33
NMe ₂	0,48		0,36	1,12	0,34
NEt ₂	0,48		0,36	1,12	
NO ₂	0,74	0,84	0,63	0,77	0,40
CH=CH ₂	0,34	0,33	0,10		0,17
CHO	0,39		0,21	0,31	0,14
MeCO	0,39	0,45	0,18	0,48	0,14
EtCO			0,18	0,48	
n-PrCO					
n-BuCO					
C $\equiv$ CH	0,52	0,36			0,28
COOH	0,36	0,52	0,09	0,42	0,18
COOMe	0,37	0,51	0,09	0,42	0,19
COOEt	0,37		0,09	0,42	
COCl	0,30		0,33	0,33	
COSMe					
CONH ₂	0,30	0,56	0,24	0,42	0,14
CONMe ₂			0,13		
CONEt ₂			0,13		
CONPr ₂					
CONBu ₂					
CN	0,61	0,32	0,22	0,30	0,31
Ph	0,29	0,40	0,20	0,45	

a: Parâmetros dos substituintes: $\Delta\iota$ = Efeito indutivo, segundo Inamoto^{62,63}. $\Delta\chi$ = Efeito indutivo, segundo Adcock^{2,4}. σ_I^J = Efeito indutivo, segundo Knorr⁷⁰. λ^e = Efeito indutivo, segundo Altona⁹. σ_x = Efeito da eletronegatividade^{91,124,130}.

2. Matriz de correlação

Esse procedimento gera coeficientes de correlação (r) para um conjunto de variáveis, constituindo-se em útil visualização inicial das relações simples entre as variáveis.

Nós organizamos uma matriz de correlação onde são mostrados os coeficientes de correlações (r) entre as diversas variáveis. Recordamos porém, que somente r não é suficiente para a avaliação da correlação³¹. A melhor correlação é aquela que apresenta o maior teste F , maiores r , $r^2 \cdot 100$ e menores SE e f .

Matriz de Correlação

	$\Delta\epsilon$	σ_I^J	λ°	σ_π
$\Delta\epsilon$	1,00000	0,86683	0,69056	0,94065
σ_I^J	0,86683	1,00000	0,80503	0,86438
λ°	0,69056	0,80503	1,00000	0,83389
σ_π	0,94065	0,86438	0,83389	1,00000

A matriz de correlação dos parâmetros da eletronegatividade mostra que σ_π e $\Delta\epsilon$ estão melhor correlacionados entre si ($r = 0,94065$ $n = 20$), do que com os demais parâmetros. A inclusão de Δ_π na matriz de correlação não modifica a situação: $r = 0,95622$ (σ_π , $\Delta\epsilon$), $n = 13$.

3. Regressão simples

Esse procedimento prepara um modelo de uma variável dependente a outra independente, minimizando o somatório dos quadrados dos resíduos para a linha da reta de regressão.

A regressão pode ser realizada com remoção seletiva de dados fora do limite de confiança predeterminado (e.g. $CL = 95\%$). Após a remoção, uma nova linha reta do melhor conjunto é construída ao longo da linha reta da regressão original, e duas linhas pontilhadas definem o limite de confiança exigido, indicando que os dados jazem no intervalo de confiança predeterminado.

Nós procedemos a diversas regressões simples entre os parâmetros da eletronegatividade, cujos resultados se acham registrados na Tabela 65. Para não sobrecarregar o texto, só incluímos a Figura 28 da melhor correlação que foi a obtida entre σ_x e $\Delta\epsilon$ ao nível de confiança de 95% e definida pela Equação 62.

$$\sigma_x = 0,453 \Delta\epsilon + 0,051 \quad (62)$$

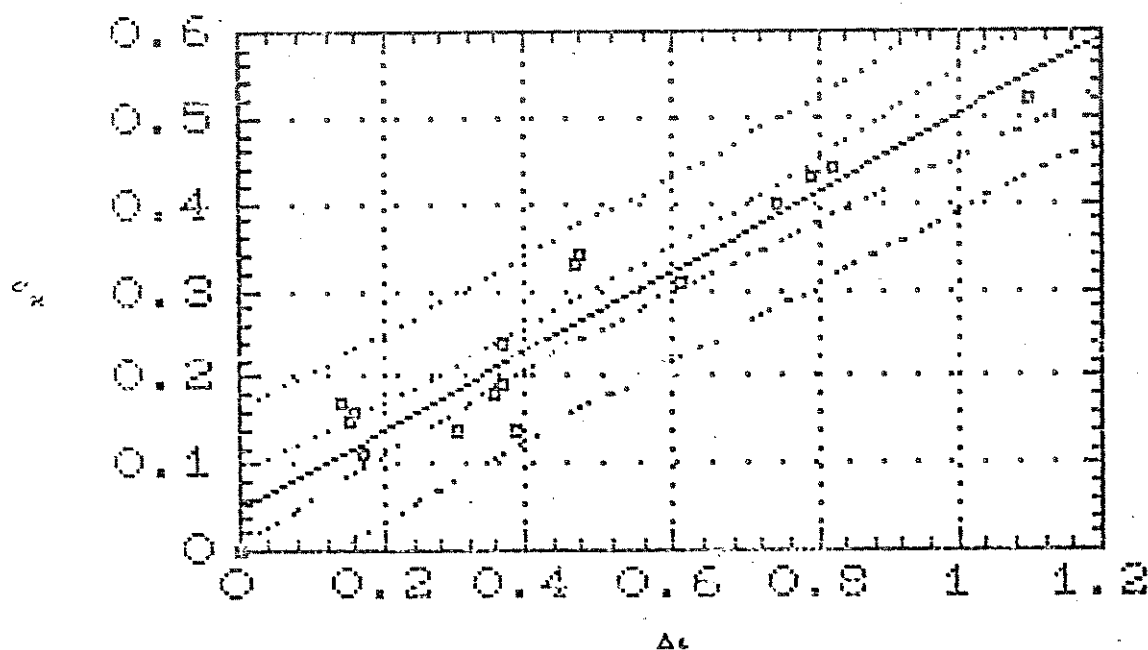


Figura 28. Correlação entre σ_x e $\Delta\epsilon$ ($r = 0,94065$ $SE = 0,049$ $F = 138,279$ $Df = 19$ $f = 0,085$).

Os resultados dessa correlação e o gráfico correspondente (CL = 95%), indicam que os dois parâmetros estão bem correlacionados. Ambos podem ser utilizados como parâmetro da eletronegatividade. Nós preferimos utilizar o parâmetro σ_x cujos valores foram obtidos por cálculos *ab initio*^{91,130}.

Tabela 65. Análise dos resultados da regressão^a linear simples entre os parâmetros da eletronegatividade de grupos.

Y	X	a ₀ ^b	SE ^c	a ₁ ^d	SE ^c	r ^e	SE ^c	100r ²	DF ^f	F ^g	f ^h
σ_x	$\Delta\epsilon$	0,051	0,020	0,453	0,038	0,94065	0,049	88,48	19	138,279	0,085
σ_x	$\Delta\epsilon$	0,044	0,017	0,467	0,034	0,94644	0,046	89,57	23	189,040	0,072
σ_x	σ_I^J	0,095	0,026	0,478	0,065	0,86438	0,072	74,71	19	53,189	0,137
σ_x	λ^e	0,038	0,037	0,277	0,043	0,83388	0,079	69,53	19	41,087	0,156
$\Delta\epsilon$	σ_x	-0,049	0,047	1,951	0,165	0,94065	0,101	88,48	19	138,279	0,085
$\Delta\epsilon$	λ^e	0,074	0,102	0,477	0,117	0,69056	0,216	47,68	19	16,408	0,246
$\Delta\epsilon$	σ_I^J	0,116	0,054	0,994	0,134	0,86682	0,149	75,13	19	54,403	0,135
σ_I^J	λ^e	-0,046	0,073	0,485	0,084	0,80503	0,155	64,80	19	33,147	0,173
σ_I^J	σ_x	-0,067	0,061	1,563	0,214	0,86438	0,131	74,71	19	53,189	0,137
σ_I^J	$\Delta\epsilon$	-0,007	0,053	0,755	0,102	0,86682	0,130	75,13	19	54,403	0,135
λ^e	σ_I^J	0,330	0,094	1,335	0,232	0,80503	0,257	64,80	19	33,147	0,173
λ^e	σ_x	0,136	0,111	2,502	0,390	0,83388	0,239	69,53	19	41,087	0,156
λ^e	$\Delta\epsilon$	0,324	0,126	0,998	0,246	0,69056	0,313	47,68	19	16,408	0,246

a: forma geral da equação da correlação, $Y = a_0 + a_1 X$

b: intercepto. c: erro padrão da estimativa. d: coeficiente dos termos individuais da regressão. e: coeficiente de correlação. f: graus de liberdade. g: Teste F de significância da correlação total. O superscrito indica o nível de confiança do teste, CL = 99,5% h: teste de qualidade da correlação (f = 0-0,10 = excelente, f = 0,10-0,20 = moderada; f ≥ 0,20 = ruim).

Nós selecionamos os substituintes com dados comuns a todos os parâmetros de campo elétrico sob consideração. Foram utilizados os dados de 34 substituintes: H, Me, Et, Pr, Bu, Am, iPr, tBu, F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCOMe, SH, SMe, SEt, SOMe, SO₂Me, NH₂, NMe₂, NO₂, HC=C, CHO, MeCO, HC≡C, COOH, COOMe, COOEt, CONH₂, CN e Ph. A seguir nós organizamos a matriz de correlação, onde são mostrados os coeficientes de correlações (r) entre as diversas variáveis.

A observação dessa matriz mostra que todos os parâmetros de campo elétrico estão bem correlacionados entre si ($r \geq 0,967$), especialmente σ_I e σ_L ($r = 0,99001$).

Matriz de Correlação

	δ_H	σ_I	σ_L	σ_F
δ_H	1,00000	0,98669	0,97685	0,96785
σ_I	0,98669	1,00000	0,99001	0,98066
σ_L	0,97685	0,99001	1,00000	0,97349
σ_F	0,96785	0,98066	0,97349	1,00000

Nós procedemos as regressões simples entre os parâmetros de campo elétrico que se acham registrados na Tabela 66. Para não sobrecarregar o texto, só incluímos a Figura 29 da correlação obtida entre σ_F e σ_I ao nível de confiança de 95% e definida pela Equação 63.

$$\sigma_F = 0,889 \sigma_I + 0,035 \quad (63)$$

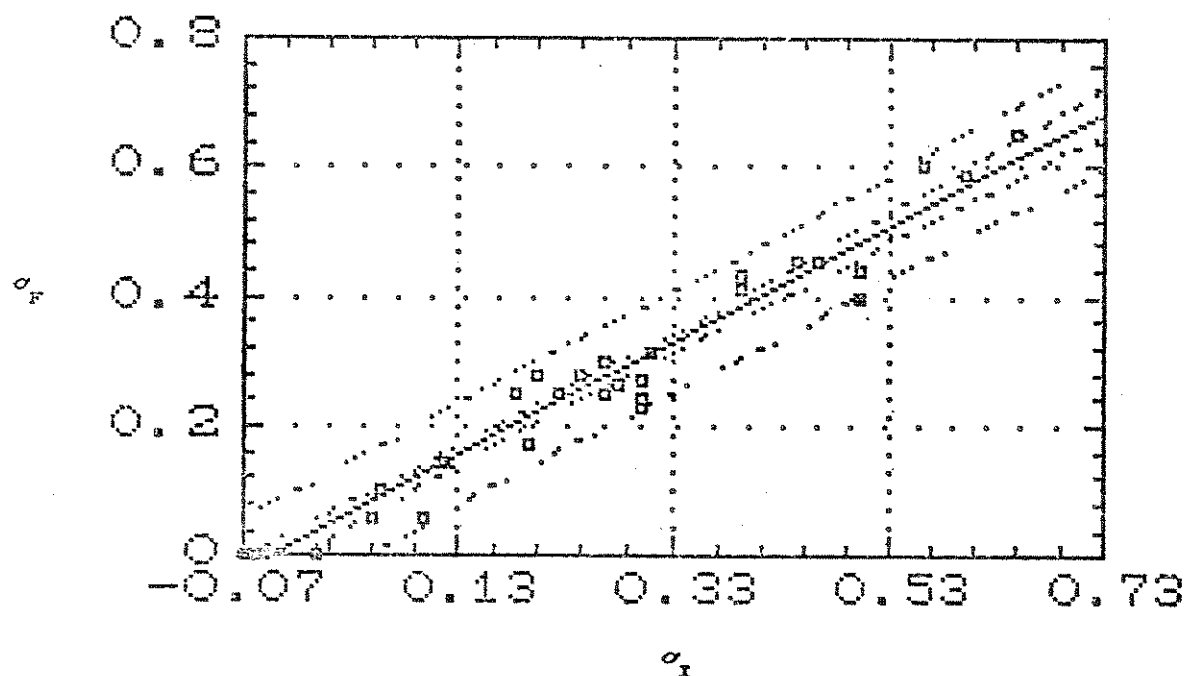


Figura 29. Correlação entre σ_F e σ_I ($r = 0,980859$ $SE = 0,0380$ $F = 803,321$ $Df = 33$ $f = 0,035$).

Os resultados das correlações simples obtidas (CL = 95%) entre os 4 parâmetros de campo elétrico são excelentes. Em todos os casos $f < 0,05$ indicando que as escalas representam a mesma propriedade, o campo elétrico. Todas podem ser utilizados como parâmetro de campo elétrico. Nós preferimos utilizar o parâmetro σ_F porque diversos de seus valores foram obtidos por cálculos *ab initio*^{90,124}.

Tabela 66. Análise dos resultados da regressão^a linear simples entre os parâmetros de campo elétrico

Y	X	a_0^b	SE ^c	a_1^d	SE ^c	r^e	SE ^c	$100r^2$	DF ^f	F ^g	f^h
σ_F	$\mathcal{Y}_H$	0,035	0,012	0,894	0,041	0,96784	0,048	93,67	33	473,781	0,045
σ_F	σ_I	0,035	0,009	0,889	0,031	0,98065	0,038	96,16	33	803,321	0,035
σ_F	σ_L	-0,006	0,012	0,938	0,038	0,97349	0,044	94,76	33	579,698	0,041
σ_L	σ_F	0,019	0,012	1,009	0,041	0,97349	0,046	94,76	33	579,698	0,041
σ_L	σ_I	0,047	0,007	0,931	0,023	0,99001	0,028	98,01	33	1.578,017	0,025
σ_L	$\mathcal{Y}_H$	0,047	0,011	0,936	0,036	0,97684	0,043	95,42	33	667,184	0,038
σ_I	σ_L	-0,045	0,008	1,052	0,026	0,99001	0,030	98,01	33	1.578,017	0,025
σ_I	σ_F	-0,029	0,011	1,081	0,038	0,98065	0,042	96,16	33	803,321	0,035
σ_I	$\mathcal{Y}_H$	0,000	0,000	1,006	0,029	0,98669	0,034	97,35	33	1.178,464	0,029
$\mathcal{Y}_H$	σ_I	0,005	0,008	0,967	0,028	0,98669	0,034	97,35	33	1.178,464	0,029
$\mathcal{Y}_H$	σ_L	-0,038	0,012	1,018	0,039	0,97684	0,045	95,42	33	667,184	0,038
$\mathcal{Y}_H$	σ_F	-0,022	0,014	1,046	0,048	0,96784	0,052	93,67	33	473,781	0,045

a: forma geral da equação da correlação, $Y = a_0 + a_1X$

b: intercepto. c: erro padrão da estimativa. d: coeficiente dos termos individuais da regressão. e: coeficiente de correlação. f: graus de liberdade. g: Teste F de significância da correlação total. O superscrito indica o nível de confiança do teste, CL = 99,5% h: teste de qualidade da correlação (f = 0-0,10 = excelente, f = 0,10-0,20 = moderada; f = $\geq 0,20$ = ruim).

Nós selecionamos os substituintes com dados comuns as duas escalas de parâmetros do efeito estérico sob consideração. Foram utilizados os dados de 21 substituintes: H, Me, Et, Pr, Bu, Am, iPr, tBu, F, Cl, Br, I, OH, OMe, SH, SMe, NH₂, NO₂, HC=C, CN e Ph.

Os resultados das regressões simples entre os parâmetros do efeito estérico ν e E_s , se acham registrados na Tabela 67. A Figura 30 mostra a correlação obtida entre ν e E_s ao nível de confiança de 95% e definida pela Equação 64.

$$\nu = -0,442 E_s + 0,064 \quad (64)$$

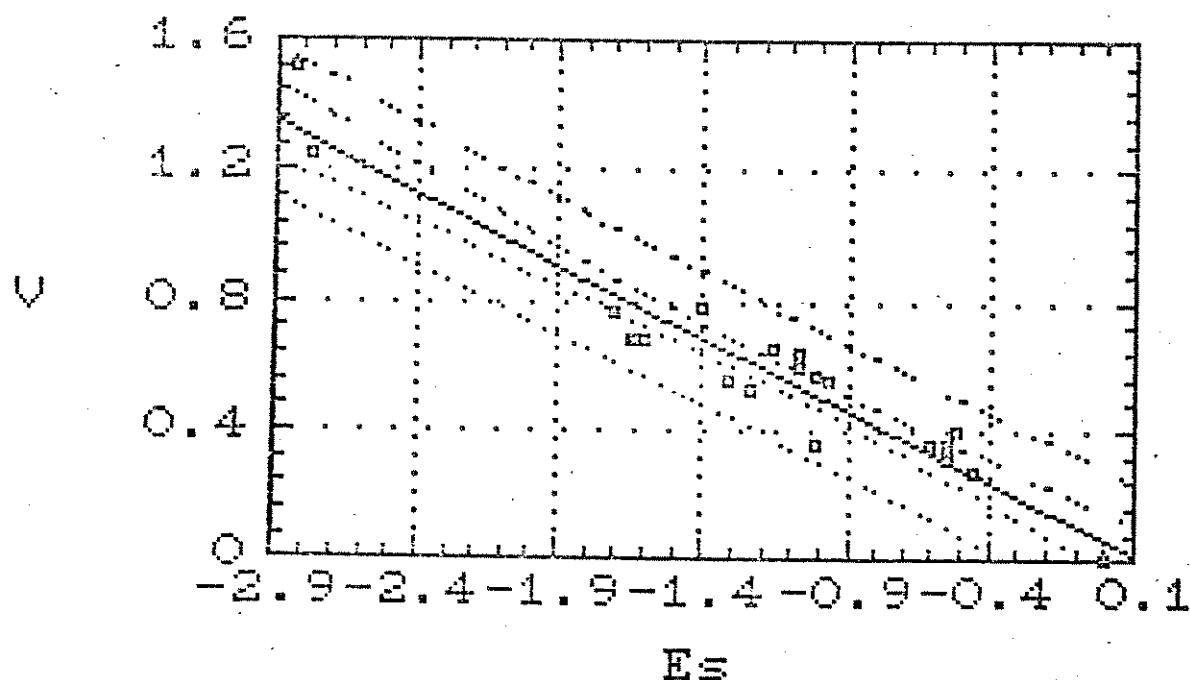


Figura 30. Correlação entre ν e E_s ($r = -0,958484$ $SE = 0,0947$ $F = 214,676$ $Df = 20$ $f = 0,068$).

Tabela 67. Análise dos resultados da regressão^a linear simples entre os parâmetros do efeito estérico

Y	X	a ₀ ^b	SE ^c	a ₁ ^d	SE ^c	r ^e	SE ^c	100r ²	DF ^f	F ^g	f
ν	E _s	0,064	0,041	-0,442	0,030	-0,95848	0,094	91,86	20	214,676	0,068
E _s	ν	0,036	0,095	-2,076	0,141	-0,95848	0,205	91,86	20	214,676	0,068

a: forma geral da equação da correlação, $Y = a_0 + a_1 X$

b: intercepto. c: erro padrão da estimativa. d: coeficiente dos termos individuais da regressão. e: coeficiente de correlação. f: graus de liberdade. g: Teste F de significância da correlação total. O superscrito indica o nível de confiança do teste, CL = 99,5% h: teste de qualidade da correlação (f = 0-0,10 = excelente, f = 0,10-0,20 = moderada; f = ≥ 0,20 = ruim).

Os resultados da correlação entre ν e E_s foram excelentes ($r = 0,068$) e o gráfico correspondente ($CL = 95\%$), indica que os dois parâmetros estão bem correlacionados, podendo ambos serem utilizados como parâmetro do efeito estérico. Nós preferimos utilizar o parâmetro ν para representar o efeito estérico porque há mais valores de ν na literatura.

Assim nós selecionamos os parâmetros eletrônicos (σ_R , σ_F) e estéricos (ν) dos substituintes. Em 1986, foi gerada por cálculo *ab initio*, a única escala disponível da polarizabilidade⁵⁸ do substituinte (σ_α). Assim, os valores de σ_α e aqueles selecionados estatisticamente foram utilizados nas regressões múltiplas com os efeitos empíricos dos substituintes ($\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$, $\bar{\gamma}$ e $\bar{\delta}$), numa tentativa de explicar esses efeitos. Valores de σ_R não foram utilizados porque os compostos RX por nós estudados são todos alifáticos, com hibridização sp^3 e obviamente não exibem ressonância.

A matriz de correlação entre os efeitos eletrônicos e estéricos dos substituintes, mostra que eles devem agir de modo independente, não estão correlacionados, todos os coeficientes de correlação são ruins.

Matriz de Correlação

	σ_R	σ_F	σ_α	ν
σ_R	1,00000	0,49307	0,50010	-0,28865
σ_F	0,49307	1,00000	0,19439	-0,34801
σ_α	0,50010	0,19439	1,00000	-0,67287
ν	-0,28865	-0,34801	-0,67287	1,00000

4. Análise de regressão

Utilizando-nos dos dados das Tabelas 59, 61-64, nós selecionamos os substituintes com dados comuns a todos os parâmetros sob consideração. Foram utilizados os dados de 21 substituintes: H, Me, Et, iPr, tBu, F, Cl, OH, OMe, OEt, SH, SMe, NH₂, NMe₂, NO₂, HC=C, CHO, MeCO, HC≡C, COOH e CN.

Nós organizamos uma matriz de correlação entre os efeitos empíricos e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes

Matriz de Correlação

	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\gamma}$	$\bar{\delta}$
σ_{π}	0,78198	0,37637	-0,93334	-0,09982
σ_F	0,37616	0,04513	-0,59607	-0,51111
σ_{α}	0,39800	0,22472	-0,46782	0,17451
ν	-0,16420	-0,01038	0,31285	0,19210

A observação dessa matriz de correlação mostra que apenas o efeito gama está bem correlacionado com a eletronegatividade de grupos ($r = 0,93334$). Entretanto, há alguns trabalhos na literatura^{34,62} mostrando boa correlação entre o efeito alfa e a eletronegatividade de grupos. Nós procedemos a regressão simples entre $\bar{\alpha}$ e σ_{π} (Figura 31), para verificar porque a correlação não se apresenta satisfatória.

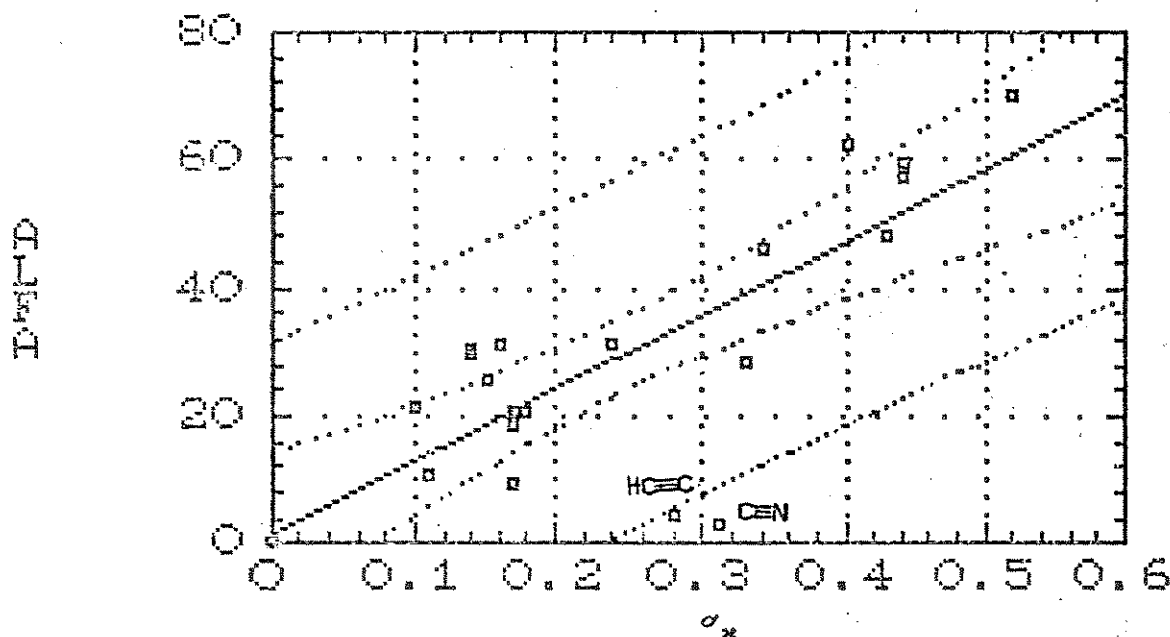


Figura 31. Correlação entre $\bar{\alpha}$ e σ_x ($r = 0,78198$ SE = 13,023 F = 29,9049 Df = 19 f = 0,18286).

A observação da Figura 31, da regressão entre $\bar{\alpha}$ e σ_x processada a CL = 95%, mostra os substituintes C#N e C#C posicionados fora do limite de confiança de 95%.

Isso era esperado, pois sabe-se que os grupos C#N e C#CH mostram propriedades magnéticas especiais. Esses substituintes, usualmente jazem fora da linha de correlação. Na literatura^{2,5,6,7,34} há diversos exemplos mostrando que a remoção desses grupos melhora a correlação.

Em RMN de ^1H , o comportamento anômalo desses grupos, tem sido atribuído^{119,135} a anisotropia das ligações múltiplas. Em 1968 Wells¹³⁵ havia observado que os substituintes HC#C, C#N, HC#C e NO_2 em compostos MeX não eram acomodados na linha de correlação entre os deslocamentos químicos de ^1H , e a eletronegatividade de grupos de Wells.

Em 1961, Spiesecke e Schneider¹¹⁹ observaram o mesmo comportamento para os derivados dos compostos MeX determinados em fase gasosa.

Nós processamos a regressão simples com remoção seletiva de dados dos grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{C}\equiv\text{C}$, por estarem fora do limite de confiança preestabelecido. Obtivemos significativa melhoria na correlação, conforme o demonstra a Figura 32 (Equação 65).

$$\alpha_x = 122,546 \sigma_x + 2,769 \quad (65)$$

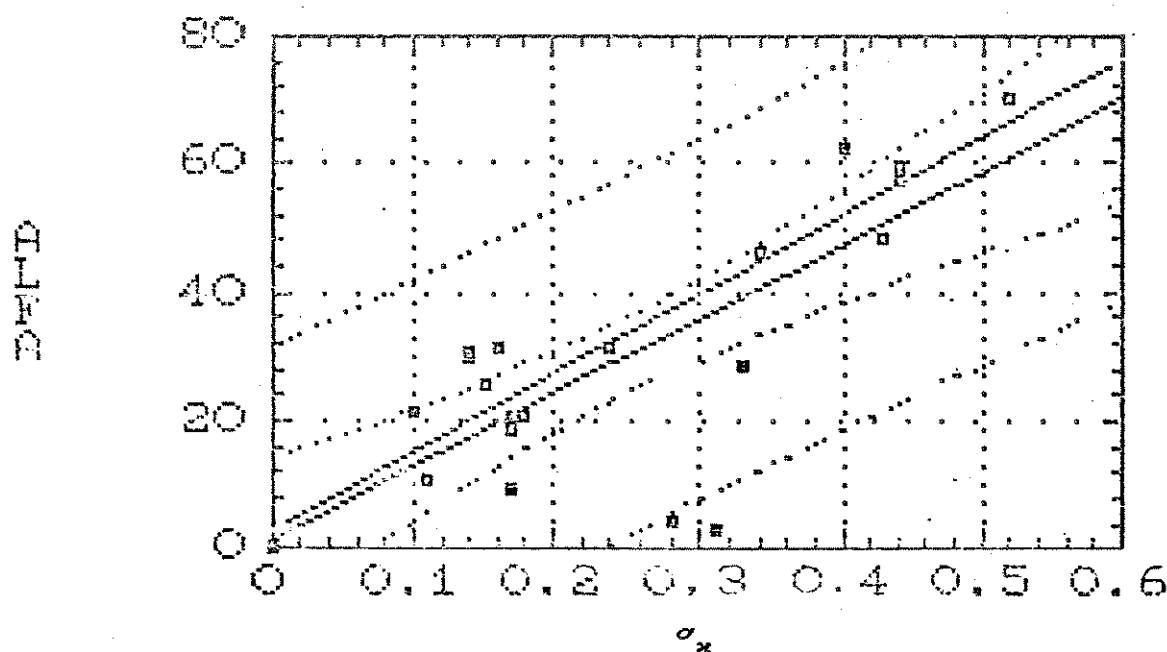


Figura 32. Correlação entre $\bar{\alpha}$ e σ_x ($r = 0,92158$ SE = 7,766 F = 95,91592 Df = 19 f = 0,102).

Nova matriz de correlação obtida entre as diversas variáveis mostra a significativa melhoria no coeficiente de correlação entre $\bar{\alpha}$ e σ_x ($r = 0,92158$), porém pouco afetando o coeficiente de correlação entre $\bar{\gamma}$ e σ_x ($r = -0,93994$). Isso é esperado, pois as propriedades magnéticas dos grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{C}\equiv\text{C}$ que afetam o carbono- α , não devem afetar o carbono- γ .

Matriz de Correlação

	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\gamma}$	$\bar{\delta}$
σ_x	0,92158	0,40908	-0,93994	-0,01963
σ_F	0,60951	0,15013	-0,66895	-0,47154
σ_α	0,35077	0,21445	-0,48276	0,03552
ν	-0,20954	-0,03105	0,31540	0,22096

5. Regressão múltipla

Esse procedimento permite examinar a relação entre a variável dependente Y e duas ou mais variáveis independentes X . Semelhante ao processo da regressão simples, a regressão múltipla usa os mínimos quadrados para estimar o modelo de regressão. Diversos parâmetros estatísticos são calculados simultaneamente com a análise de variância.

No processo da seleção de variáveis por passos, pode-se incluir variáveis significativas, ou excluir variáveis pouco significativas ao modelo de regressão, baseando-se no teste F para limites de confiança prefixados (e.g. $CL = 95\%$).

O computador efetua as regressões, iniciando com a regressão múltipla de todas as variáveis (processo "backward"). A seguir removem-se as variáveis na ordem de relevância decrescente, para níveis de significância predeterminados, até se obter um modelo de regressão com o melhor conjunto de variáveis, as mais significativas.

Opcionalmente também se pode incluir variáveis (processo "forward") na ordem de relevância crescente, para níveis de significância predeterminados, até se obter a melhor regressão.

Esses procedimentos podem ser extremamente úteis na construção do modelo de regressão, quando se dispõe de muitas variáveis independentes e se está inseguro em relação a qual incluir.

O programa STATGRAPHICS faz a seleção das variáveis baseado no teste F (e.g. $F = 4,0$) para limites de confiança previamente estabelecidos, e em cada etapa remove uma variável pouco significativa, segundo o teste F, até se obter o melhor modelo de regressão. Caso a variável removida seja significativa no novo modelo, ela é incluída. Em cada passo, são calculados diversos parâmetros estatísticos para assegurar o sucesso da correlação.

A seguir são apresentadas as melhores regressões simples e múltiplas, entre cada um dos parâmetros empíricos dos substituintes, com os parâmetros eletrônicos e estéricos.

6. Correlações entre o efeito alfa e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

Exceto a boa correlação entre $\bar{\alpha}$ e σ_{κ} ($r = 0,92158$), a falta de correlação linear entre o efeito alfa e os demais parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, isoladamente, indica que só um parâmetro, não responde pelo efeito observado.

Provavelmente, tais parâmetros operam simultaneamente na determinação do efeito alfa. Assim, procedeu-se a regressão múltipla por passos ("stepwise regression"), fixando-se o valor do teste F em 4,0 para a rejeição de variáveis pouco significativas. Os resultados estão registrados na Tabela 68.

A observação da Tabela 68, mostra que a inclusão progressiva de variáveis melhora a correlação. Também mostra que a remoção da variável ν praticamente não afeta o resultado da regressão ($r = 0,95113$) pois as variáveis σ_{κ} , σ_{α} e σ_F explicam 90,5% do efeito alfa observado.

Isso indica que o efeito estérico não é importante na determinação do efeito alfa, nos sistemas alifáticos não ramificados com hibridização sp^3 . Do mesmo modo, a remoção da variável σ_F pouco afeta a regressão ($r = 0,93775$) pois as variáveis σ_{κ} e σ_{α} explicam 87,9% do efeito alfa observado. A diferença percentual de 2,6% atribuível a σ_F está dentro do erro experimental de 5%.

Tabela 68. Análise dos resultados das regressões múltiplas^a entre o efeito alfa e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

y^b	x^c	r^d	$100r^2$	MSE^e	SE^f	DF^g	variável removida
$\bar{\alpha}$	$\sigma_{\pi}, \sigma_{\alpha}, \sigma_F, \nu$	0,95170	90,57	45,812	6,768	14	
	$\sigma_{\pi}, \sigma_{\alpha}, \sigma_F$	0,95113	90,46	43,249	6,576	15	ν
	$\sigma_{\pi}, \sigma_{\alpha}$	0,93775	87,93	51,294	7,161	16	ν, σ_F
	σ_{π}	0,92158	84,93	60,316	7,766	17	$\nu, \sigma_F, \sigma_{\alpha}$

a: por passos, arbitrando-se o teste $F = 4,0$ para a remoção das variáveis pouco significativas ao modelo de regressão. b: variável dependente. c: variável independente. d: coeficiente de correlação. e: erro médio quadrado. f: erro padrão. g: graus de liberdade ($DF = n-1-k$, k é o número de variáveis).

A Figura 33 mostra a melhor regressão múltipla obtida entre o efeito alfa com os parâmetros da eletronegatividade e polarizabilidade do substituinte. A regressão é do tipo DSP (dual substituent parameter), obedecendo a Equação 66, e explica 87,9% do efeito alfa observado, para um nível de confiança de 95%

$$\bar{\alpha}_x = 137,308 \sigma_{\pi} - 18,505 \sigma_{\alpha} - 7,860 \quad (66)$$

De acordo com essa equação, a eletronegatividade responde por 88,1% de $\bar{\alpha}_x$ ($100 \cdot 137,308 / 137,308 + 18,505$), e a polarizabilidade responde somente por 11,9%

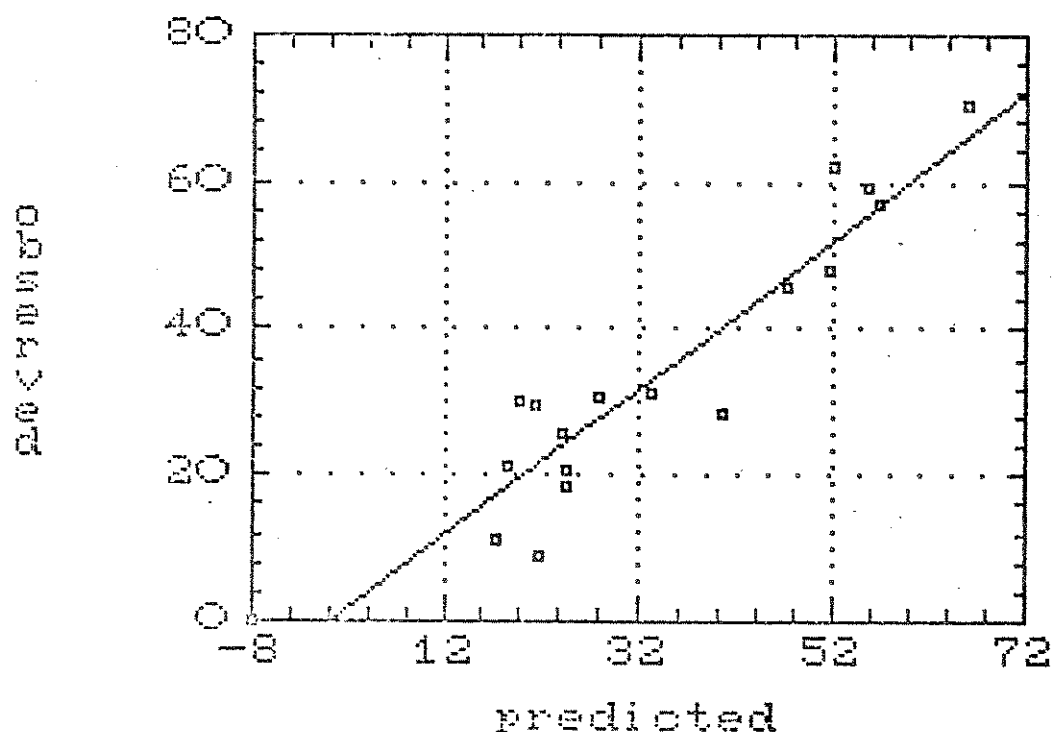


Figura 33. Correlação entre os valores observados e previstos para o efeito alfa [$\bar{\alpha}_x = 137,308 \sigma_x - 18,505 \sigma_\alpha - 7,860$]
 $r = 0,93775$ $SE = 7,161$ $F = 58,330$ $DF = 16$ $f = 0,13$

Correlações múltiplas efetuadas arbitrariamente, entre o efeito alfa com os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, não melhoram os resultados.

7. Correlações entre o efeito beta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

A falta de correlação linear entre o efeito beta com os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, isoladamente (p. 209), indica que só um parâmetro, não responde pelo efeito

observado. Provavelmente, tais parâmetros operam simultaneamente na determinação do efeito beta.

Porém, os resultados registrados na Tabela 69 mostram que nenhuma combinação de parâmetros parece explicar o efeito beta satisfatoriamente, nem mesmo a regressão múltipla tetraparamétrica, que como as demais é pobre, com muito pequeno coeficiente de correlação.

Tabela 69. Análise dos resultados das regressões múltiplas^a entre o efeito beta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

y^b	x^c	r^d	$100r^2$	MSE ^e	SE ^f	DF ^g	variável removida
$\bar{\beta}$	$\sigma_{\pi}, \sigma_{\alpha}, \nu, \sigma_F$	0,42549	18,10	15,246	3,904	14	
	$\sigma_{\pi}, \sigma_{\alpha}, \nu$	0,42454	18,02	14,244	3,774	15	σ_F
	σ_{π}, ν	0,41850	17,51	13,437	3,665	16	$\sigma_F, \sigma_{\alpha}$
	σ_{π}	0,40908	16,73	12,766	3,572	17	$\sigma_F, \sigma_{\alpha}, \nu$

a: por passos, arbitrando-se o teste $F = 4,0$ para a remoção das variáveis pouco significativas ao modelo de regressão. b: variável dependente. c: variável independente. d: coeficiente de correlação. e: erro médio quadrado. f: erro padrão. g: graus de liberdade ($DF = n-1-k$, k é o número de variáveis).

A Tabela 69 mostra que os efeitos eletrônicos e estéricos dos substituintes, não são lineares na determinação do efeito beta, pois não se obtém nenhuma correlação satisfatória que possa ser utilizada para explicá-lo.

8. Correlações entre o efeito gama e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

Exceto a boa correlação entre $\bar{\gamma}_x$ e σ_x ($r = -0,93994$ Equação 67, Figura 34), a falta de correlação linear entre o efeito gama e os demais parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, isoladamente, indica que só um parâmetro, não responde pelo efeito observado. Provavelmente, tais parâmetros operam simultaneamente na determinação do efeito gama. Assim, procedeu-se a regressão múltipla por passos ("stepwise regression"), fixando-se o valor do teste F em 4,0 para a rejeição de variáveis pouco significativas. Os resultados estão registrados na Tabela 70.

$$\bar{\gamma}_x = -11,526 \sigma_x - 0,839 \quad (67)$$

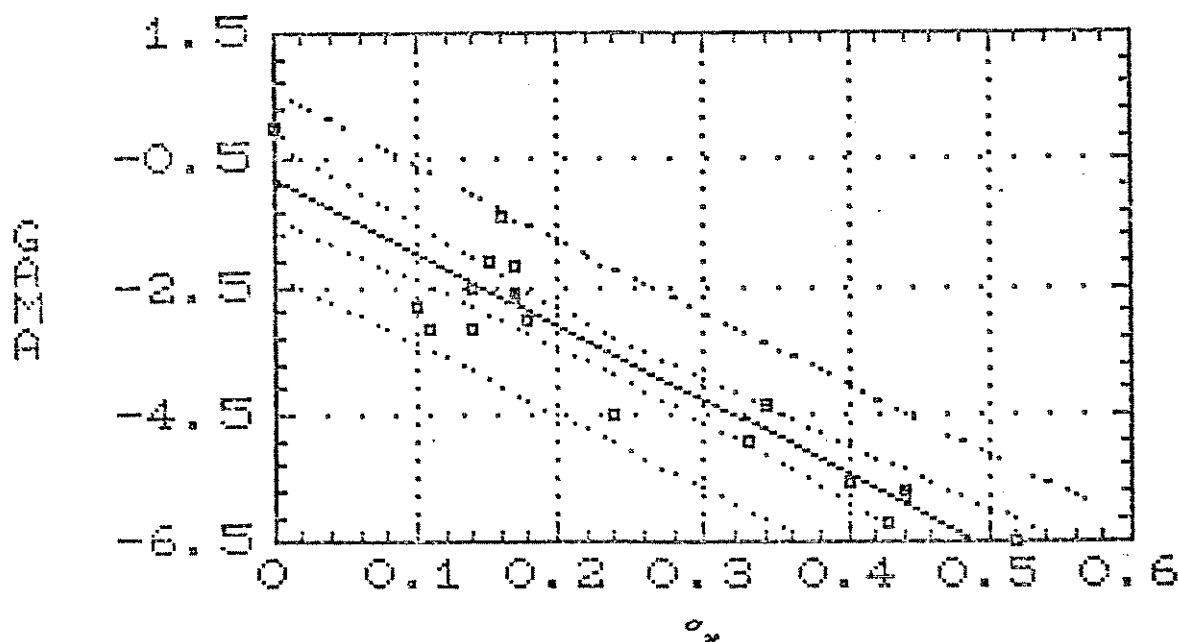


Figura 34. Correlação entre $\bar{\gamma}_x$ e σ_x ($r = 0,93994$ SE = 0,629 F = 128,9186 DF = 17 f = 0,088)

Tabela 70. Análise dos resultados das regressões múltiplas^a entre o efeito gama e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

$\bar{y}^b$	X^c	r^d	$100r^2$	MSE^e	SE^f	DF^g	variável removida
$\bar{Y}$	$\sigma_{\kappa}, \sigma_{\alpha}, \sigma_F, \nu$	0,96648	93,40	0,272	0,521	14	
	$\sigma_{\kappa}, \sigma_{\alpha}, \sigma_F$	0,96629	93,37	0,255	0,505	15	ν
	$\sigma_{\kappa}, \sigma_F$	0,96607	93,33	0,241	0,491	16	ν, σ_{α}
	σ_{κ}	0,93994	88,34	0,39657	0,629	17	$\nu, \sigma_F, \sigma_{\alpha}$

a: por passos, arbitrando-se o teste $F = 4,0$ para a remoção das variáveis pouco significativas ao modelo de regressão. b: variável dependente. c: variável independente. d: coeficiente de correlação. e: erro médio quadrado. f: erro padrão. g: graus de liberdade ($DF = n-1-k$, k é o número de variáveis).

A observação da Tabela 70, mostra que a inclusão progressiva de variáveis melhora a correlação. Também mostra que a remoção da variável ν não afeta o resultado da regressão ($r = 0,96629$) pois as variáveis σ_{κ} , σ_{α} e σ_F explicam 93,4% do efeito gama observado.

Isso indica que o efeito estérico não é importante na determinação do efeito gama nos sistemas alifáticos não ramificados com hibridização sp^3 . Do mesmo modo, a remoção da variável σ_{α} não afeta a regressão ($r = 0,96607$), pois as variáveis σ_{κ} e σ_F explicam 93,3% do efeito gama observado.

Assim, parece que somente a eletronegatividade é importante na determinação do efeito gama ($r = 0,93994$ Figura 34), explicando 88,3% do efeito gama observado. A diferença percentual

de 5,0% está dentro do erro experimental de 5% e atribuível a pequena contribuição do efeito de campo elétrico.

A Figura 35 mostra a melhor regressão múltipla obtida entre o efeito gama com os parâmetros da eletronegatividade e de campo elétrico do substituinte. A regressão DSP obedece a Equação 68, explicando 93,3% do efeito gama observado, para um nível de confiança de 95%

$$\bar{\gamma}_x = -9,916 \sigma_x - 2,547 \sigma_F - 0,693 \quad (68)$$

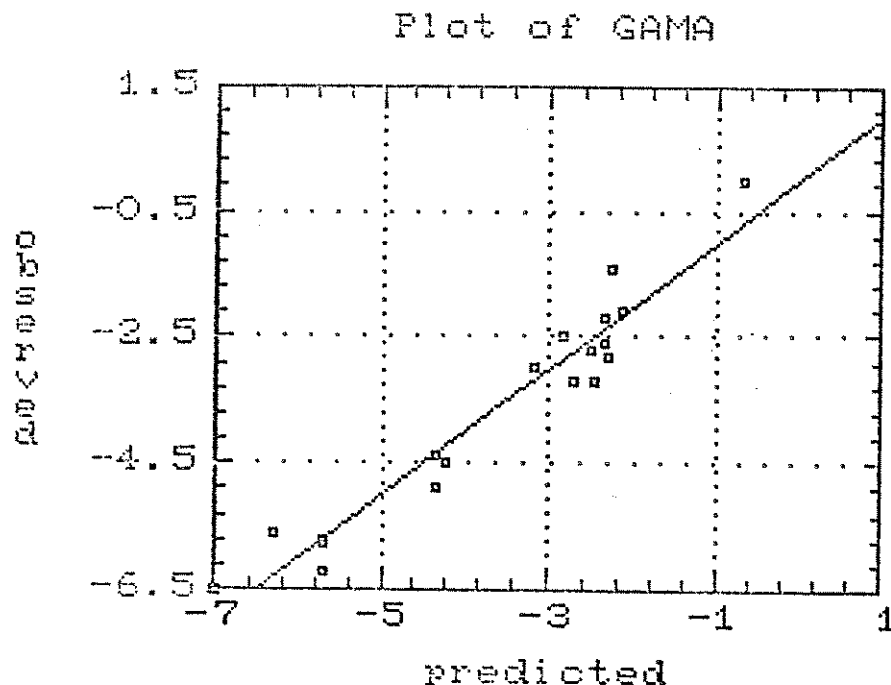


Figura 35. Correlação entre os valores observados e previstos para

o efeito gama [$\bar{\gamma}_x = -9,916 \sigma_x - 2,547 \sigma_F - 0,693$]

$r = 0,9660$ $SE = 0,491$ $F = 111,96$ $DF = 16$ $f = 0,094$

De acordo com a Equação 68, a eletronegatividade responde por 79,6% de $\bar{\gamma}_x$ ($100 \cdot 9,916 / 9,916 + 2,547$), e o campo elétrico responde somente por 20,4%

Esses resultados indicam que o efeito gama, nos sistemas alifáticos não ramificados com hibridização sp^3 , deve ser atribuído ao efeito indutivo devido a eletronegatividade, e ao efeito de campo elétrico do substituinte. Isso concorda com o modelo da hiperconjugação sigma para a conformação antiperiplanar, que deve ser a preferida nesses sistemas (Fig. 6, p. 33).

Correlações múltiplas efetuadas arbitrariamente, entre o efeito gama com os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, não melhoram os resultados.

9. Correlações entre o efeito delta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

Os resultados registrados na Tabela 71, mostram que nenhuma combinação de parâmetros parece explicar o efeito delta satisfatoriamente, nem mesmo a regressão múltipla tetraparamétrica, que como as demais é ruim, com muito pequeno coeficiente de correlação.

A falta de correlação linear, entre o efeito delta com os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, já era esperada pois sua variação é muito pequena ($\delta_x = \pm 0,5$ ppm). Os efeitos empíricos diminuem ao longo da cadeia carbônica molecular.

Tabela 71. Análise dos resultados das regressões múltiplas^a entre o efeito delta e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

y^b	x^c	r^d	$100r^2$	MSE^e	SE^f	DF^g	variável removida
$\bar{\delta}$	$\sigma_{\pi}, \sigma_{\alpha}, \nu, \sigma_F$	0,56586	32,02	0,043	0,209	14	
	$\sigma_{\alpha}, \sigma_F, \nu$	0,54857	30,09	0,042	0,205	15	σ_{π}
	$\sigma_{\alpha}, \sigma_F$	0,49703	24,70	0,042	0,206	16	σ_{π}, ν
	σ_F	0,47154	22,23	0,041	0,203	17	$\sigma_{\pi}, \nu, \sigma_{\alpha}$

a: por passos, arbitrando-se o teste $F = 4,0$ para a remoção das variáveis pouco significativas ao modelo de regressão. b: variável dependente. c: variável independente. d: coeficiente de correlação. e: erro médio quadrado. f: erro padrão. g: graus de liberdade ($DF = n-1-k$, k é o número de variáveis).

VIII. Estimativa da Eletronegatividade de Grupos por RMN de Carbono-13

Nós obtivemos boas correlações entre os efeitos empíricos (α , γ) e a eletronegatividade de grupos, segundo as Equações 65 e 67 (pp. 208 e 215). Utilizando essas equações, nós calculamos os valores do parâmetro σ_x para 19 substituintes: Pr, Bu, Am, Br, I, SEL, SMe, SO₂Me, SO₂H, SO₃H, SOCl, NEt₂, ELCO, CO₂Et, COCl, COSMe, CONMe₂, CONEt₂ e Ph.

Os valores de σ_x por nós estimados, são inéditos, não disponíveis na literatura (v. Tabelas 63 e 64, pp. 195-196). Foram determinados com precisão de $\pm 0,05$ e acham-se registrados na Tabela 72.

Os valores de σ_x da Tabela 72, estimados por RMN de ¹³C, e aqueles registrados nas Tabelas 63 e 64, podem ser utilizados em correlações com alguma propriedade física do substituinte.

Nós procedemos a correlação simples entre os valores das frequências de estiramento do grupo carbonila ⁵⁴ $\left(\nu_{co}\right)$, e os valores da eletronegatividade de grupos (σ_x) das Tabelas 63, 64 e 72. Na Tabela 73, estão registrados os valores de ν_{co} de 9 cetonas α -monossustituídas do tipo MeCO—CH₂—X [X = F, Cl, Br, I, SMe, SEL, OMe, NMe₂ e EL], e que foram utilizadas na correlação.

Tabela 72. Eletronegatividade de grupos^a

X^b	σ_x	X^b	σ_x
Pr	0,11	SOCl	0,39
Bu	0,11	SO ₃ H	0,29
Am	0,11	NEt ₂	0,30
Br	0,14	EtCO	0,21
I	0,07	CO ₂ Et	0,15
SEt	0,12	COCl	0,25
SOMe	0,31	COSMe	0,22
SO ₂ Me	0,31	CONMe ₂	0,13
SO ₂ H	0,34	CONEt ₂	0,13
Ph	0,16		

a: estimada por deslocamento químico de Carbono-13, segundo as

Equações: $\bar{\alpha}_x = 122,546 \sigma_x + 2,769$ e $\bar{\gamma}_x = -11,526 \sigma_x - 0,839$

(SD = $\pm 0,05$). b: átomo ou grupamento substituinte.

Tabela 73. Banda de frequência de estiramento da carbonila^a, no espectro infravermelho de cetonas α -monossustituídas^b.

MeCO—CH ₂ —X			
X ^c	$\nu_{\text{co/cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{co/cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{co/cm}^{-1}}$
	CCl ₄	n-C ₆ H ₁₄	calculado ^d
Et	1720	1726	1717
F	1748	1751	
	1732	1737	1729
MeO	1738	1742	
	1724	1729	1726
NMe ₂	1732	1737	
	1717	1722	1723
Cl	1751	1755	
	1723	1729	1719
Br	1743	1748	
	1719	1723	1716
MeS	1730	1736	
	1714	1717	1714
ELS	1730	1735	
	1709	1714	1715
I	1734	1740	
	1713	1718	1713

a: referência 54. b: os rotâmeros cis apresentam valores maiores de $\nu_{\text{co/cm}^{-1}}$ c: átomo ou grupamento substituinte. d: estimado segundo a Equação: $\nu[\text{co}]_{\text{gauche}} = 35,4 \sigma_{\alpha} + 1710,6$ em CCl₄

A matriz de correlação entre o estiramento da frequência do grupo carbonila, e os parâmetros da eletronegatividade e de campo elétrico, para os rotâmeros *cis* e *gauche* de cetonas α -monossustituídas do tipo $\text{MeCO}-\text{CH}_2-\text{X}$, não mostra boa correlação.

	σ_{H}	σ_{F}
$\nu[\text{CO}]_{\text{cis}}$	0,45131	0,83619
$\nu[\text{CO}]_{\text{gauche}}$	0,82801	0,24725

Entretanto, essa matriz de correlação mostra que a melhor alternativa para verificar a precisão dos valores de σ_{H} é a correlação, algo significativa, obtida com ν_{CO} nos rotâmeros *gauche* ($r = 0,82801$), que explica 68,6% do efeito observado (r^2).

A Figura 36 mostra a regressão simples entre ν_{CO} das cetonas α -monossustituídas e o parâmetro σ_{H} , obedecendo a Equação 69.

$$\nu[\text{CO}]_{\text{gauche}} = 35,4 \sigma_{\text{H}} + 1710,6 \quad (69)$$

A observação da Figura 36, mostra que todos os pontos jazem dentro do limite de confiança estabelecido para a correlação (CL = 95%), inclusive os 3 pontos que foram por nós determinados (I, Br e SEL). Isso indica que os valores de σ_{H} da Tabela 72, determinados por RMN de ^{13}C , complementam as Tabelas 63-64, podendo serem utilizados em correlações com algumas propriedades físicas dos substituintes.

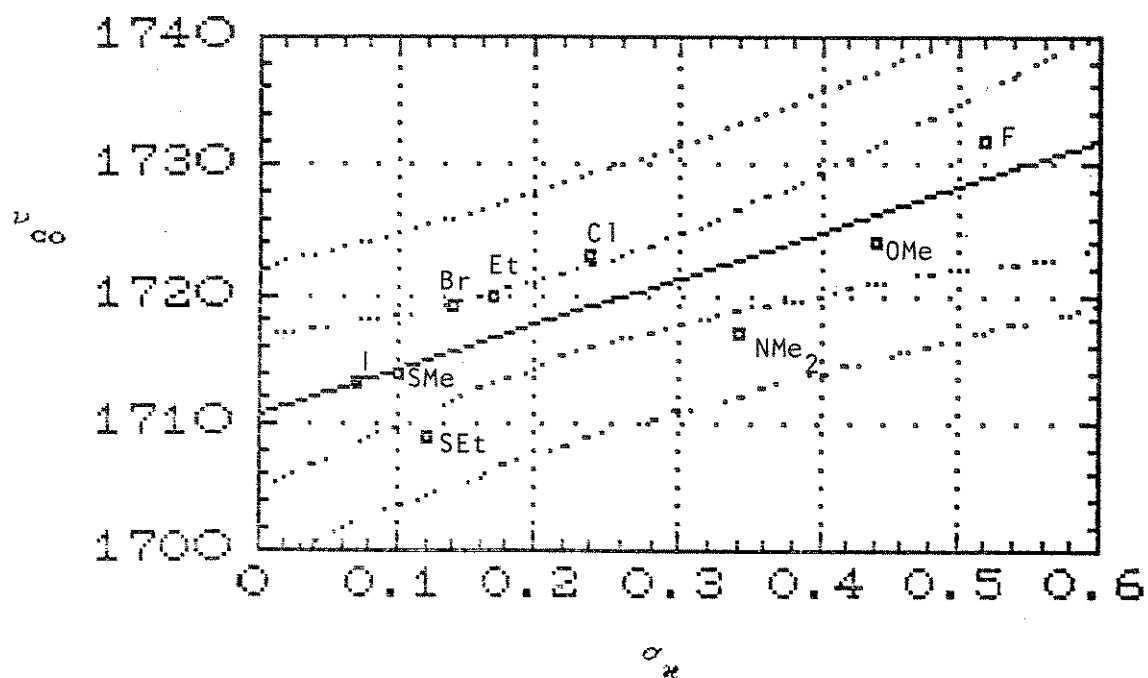


Figura 36. Correlação entre a frequência de estiramento do grupo carbonila, dos rotâmeros gauche nos compostos $\text{MeCO}-\text{CH}_2-\text{X}$, e a eletronegatividade de grupos.

IX. Conclusões

Os resultados desta Tese foram amplamente discutidos no Capítulo 4. Porém é oportuno sumariá-los como segue:

A síntese dos compostos utilizados neste trabalho, não apresentaram dificuldades. A atribuição de sinais nos espectros de RMN de Hidrogênio-1 apresentaram algumas dificuldades, especialmente para as cetonas-3, devido a superposição de sinais dos prótons metilênicos α -carbonílicos. Porém, os experimentos conduzidos com reagente de deslocamento lantanídico (RDL) demonstraram a sua importância na resolução desses espectros, permitindo a distinção dos sinais.

Foi possível apresentar uma tabela ampla (Tabela 59, p. 173) sobre os efeitos empíricos de 42 substituintes, com valores atualizados, mais precisos, contrastando com as Tabelas 1 e 2 das páginas 12 e 13, que apresentam dados da literatura para 20 (Breitmaier¹⁷) ou 18 substituintes (Wehrli¹³⁸, Simon¹¹⁸).

O levantamento bibliográfico efetuado demonstrou que a variação dos efeitos empíricos, com o número de átomos da cadeia carbônica, dependem da natureza do substituinte em questão (Fig. 20-27, p. 175-182), variando muito para os primeiros 3 membros de cada série, permanecendo constante após o 4º ou 5º composto.

Caracterizou-se os efeitos empíricos para os grupos *i*-Pr, *t*-Bu, NMe₂, NEt₂, ELCO, CONMe₂, CONEt₂, SOMe, SO₂Me, SO₃H, até então, ausentes de qualquer compilação da literatura, e que usualmente são definidos em estudos da Físico-Química Orgânica (v.

Tab. 61-64, p. 193-196). Igualmente, caracterizou-se os efeitos empíricos para os grupos COSMe , SO_2H e SOCl , para os quais não há dados definidos de parâmetros eletrônicos ou estéricos na literatura.

Nesta Tese se confirma a utilidade do método do efeito global, uma simplificação dos métodos de cálculos empíricos proposta por Rittner¹¹¹, aplicável a compostos polifuncionais não geminais, e que usa parâmetros globais, i.e. valores médios dos efeitos empíricos dos substituintes, extremamente úteis na previsão dos deslocamentos químicos de qualquer carbono da cadeia alquílica não ramificada.

Foi demonstrado a utilidade do método na previsão dos deslocamentos químicos, e em alguns casos, para detectar erros de atribuição da literatura, como é o caso da 2-Hexanona (v. p. 144) e confirmada por RMN-2D, ou na correção da inversão de sinais dos carbonos C-2 e C-3 dos compostos Nitropentano, Nitroexano, Nitrooctano e N,N-Dimetilhexilamina (v. p. 146-148).

Também foi demonstrado a superioridade do método do efeito global sobre outros métodos de cálculos empíricos similares, como o de Djerassi-Eggert e o de Maciel (v. Tab. 46-48, pp. 154, 155 e 159).

Possivelmente o método possa ser estendido a compostos cíclicos, desde que se incluam parâmetros de correção para os efeitos estéricos e conformacionais, que seguramente estão operando nestes compostos, alterando os efeitos empíricos.

A análise das correlações simples e múltiplas efetuadas entre os efeitos empíricos e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, indicaram que esses efeitos operam simultaneamente na determinação do efeito α e γ , tendo sido encontrado boa correlação entre o efeito α com a eletronegatividade e polarizabilidade, e entre o efeito γ com a eletronegatividade e efeito de campo elétrico.

A boa correlação obtida entre o efeito alfa e a eletronegatividade de grupos foi utilizada para estimar valores de σ_{π} , até então desconhecidos para 19 grupos, alguns dos quais foram utilizados na correlação com a frequência de estiramento do grupo carbonila em cetonas α -monossustituídas. A correlação mostrou que todos os pontos jazem dentro do limite de confiança estabelecido para a regressão (CL = 95 %).

Isso ilustra a utilização da RMN de Carbono-13 no cálculo dos efeitos eletrônicos dos substituintes.

A boa correlação obtida entre o efeito alfa e a eletronegatividade de grupos, sugere que o efeito α depende da natureza do substituinte, especialmente do efeito indutivo devido a eletronegatividade, e do efeito da polarizabilidade.

Foi demonstrado, nos sistemas alifáticos acíclicos não ramificados e com hibridização sp^3 , que os efeitos estéricos não são importantes na determinação dos efeitos empíricos dos substituintes. Isso sugere que a conformação preferida nesses compostos é a antiperiplanar ($\tau \approx 180^\circ$), compatível com o modelo da hiperconjugação (v. Fig. 6, p. 33).

Essa conformação é favorável a sobreposição de orbitais sigma, o que conduz os efeitos eletrônicos até o carbono- γ . Assim, o deslocamento diamagnético observado no efeito gama, depende da natureza do substituinte, especialmente dos efeitos indutivos devido a eletronegatividade e do campo elétrico.

Se a conformação antiperiplanar é a preferida, então a população de rotâmeros em conformação syn-axial é muito pequena, para magnificar algum efeito delta mensurável e que possa correlacionar-se com os efeitos eletrônicos e estéricos dos substituintes. Por isso, o efeito delta ($\delta_x \cong \pm 0,5$ ppm) é desprezível nesses compostos, e não mostrou nenhuma correlação satisfatória.

A natureza do efeito beta não pôde ser caracterizada neste trabalho. Não obtivemos nenhuma correlação satisfatória que o explicasse. O deslocamento paramagnético observado no efeito β , permanece por ser investigado.

Finalizando, demonstra-se que a utilização da espectroscopia de RMN de Carbono-13, conduz a informações importantes sobre a estrutura molecular e aos efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos.

Capítulo 5

PARTE EXPERIMENTAL

1. Instrumentação Geral

1.1 Espectros de RMN de Hidrogênio-1

Os espectros de RMN de Hidrogênio-1 foram determinados no espectrômetro Varian T-60 operando na radiofrequência de 60 MHz e campo magnético de 1,41T e no espectrômetro Bruker AW-80 operando a 80 MHz e campo magnético de 1,879T.

1.2 Espectros de RMN de Carbono-13

Os espectros de RMN de Carbono-13 foram registrados no espectrômetro Varian XL-100, operando sob as seguintes condições de trabalho: trava externa: sinal do ^2H através de um tubo concêntrico à amostra contendo D_2O , tubo da amostra [$\theta = 10 \text{ mm}$], frequência: 25,2 MHz, temperatura: 30°C , velocidade de rotação da amostra: 10 rps, largura de varredura: 6151 Hz, modo: Transformada de Fourier, duração do pulso: $20 \mu\text{s}$, ângulo de tombamento: 45° , intervalo entre dois pulsos consecutivos: 0,3-0,4 s, tempo de aquisição: 0,666 s, número de transientes acumulados: 6000, número de pontos de dados: 8192, desacoplador de prótons: 2-3 ppm abaixo do sinal da referência (TMS), largura da banda de ruído branco: 2,5 KHz, solventes: CCl_4 e CHCl_3 , concentração da amostra: 1 M, referência interna: TMS, erro médio nos valores de $\delta = \pm 0,1 \text{ ppm}$.

1.3. Espectro Bidimensional [HETCOR-2D]

O espectro bidimensional [HETCOR-2D] da 2-Hexanona foi registrado no espectrômetro Varian, modelo Gemini-300 operando em campo constante de 7,05 Tesla. As características essenciais e as condições típicas de trabalho foram as seguintes: modo: Transformada de Fourier 2K x 512, solvente: CCl_4 , amostra: 1 M, referência interna: TMS, temperatura: 20 °C, frequência: 75,462 MHz, largura de varredura 1D (F_2): 18.761,7 Hz, largura de varredura 2D (F_1): 800,0 Hz, tempo de aquisição: 54,6 ms, intervalo: 1,0 s, pulso: 90°, largura de pulso: 19,3 μs , alargamento da linha: 5,0 Hz, número de repetições: 64, número de incrementos na escala F_1 : 128, trava: D_2O , desacoplador de prótons: 20 DB, tempo médio [$J_{\text{CH}}/2$]: 140 Hz (não foram observados acoplamentos J_{CH} a longas distâncias).

1.4. Experimento de Deslocamento Induzido por Lantanídeo

Nas experiências de deslocamento induzido por lantanídeos (DIL) foram utilizadas quatro amostras da 3-Heptanona, para relações molares do Reagente de Deslocamento Lantanídico (RDL): cetona na faixa de 0 a 0,05 em tetracloreto de carbono. As amostras foram preparadas pela adição de incrementos de RDL sobre uma solução da cetona. Todas as operações de transferência foram realizadas em câmara seca.

Dissolveu-se 0,054 g de 3-heptanona em 0,5 ml de CCl_4 no próprio tubo usado para registrar o espectro de ressonância. A

seguir, procedeu-se a adição progressiva de pequenas quantidades do reagente de deslocamento lantanídico (RDL $\approx$ 5,0 mg), de modo a manter aproximadamente constante a concentração da cetona, registrando-se o espectro de ^1H após cada adição. A relação entre o número de moles do RDL e o número de moles da cetona (ρ), variou de 0 a 0,05 e o RDL usado foi o $\text{Eu}(\text{fod})_3$ [tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetiloctanodionato-4,6) de Európio]. A leitura do espectro expandido de ^1H , na 3^a adição do RDL, permitiu a distinção entre os prótons dos carbonos α -metilênicos.

Os espectros foram registrados no espectrômetro Varian, modelo Gemini, operando a 300 MHz em campo constante de 7,05 Tesla, sob as seguintes condições de trabalho: modo: Transformada de Fourier [32K], frequência: 300,075 MHz, largura de varredura: 4.000 Hz, tempo de aquisição: 3,752 s, pulso: 26°, largura da linha: 1,0 Hz, número de repetições: 3-5

1.5. Cálculos

Todas as correlações expostas no texto foram efetuadas em microcomputador Dicom-PC, equipado com impressora Emilia, usando o programa de Análise de Regressão STATGRAPHICS¹⁴³.

1.6. Gráficos

Os gráficos da variação dos efeitos empíricos com o número de átomos da cadeia carbônica, foram efetuados em microcomputador Dicom-PC, equipado com impressora Emilia, usando o programa GRAPHER¹⁴².

2. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas na determinação dos espectros de RMN foram preparadas como segue, dependendo do núcleo observado:

2.1 RMN de Hidrogênio-1

- . solventes: CDCl_3 e CCl_4 contendo 1% (v/v) de TMS.
- . substrato: c.a. 10% (p/v).

2.2 RMN de Carbono-13

- . solventes: CHCl_3 e CCl_4 contendo 1% (v/v) de TMS.
- . substrato: 1 mmol/ml.

3. Solventes

Nas preparações dos compostos foram usados solventes de qualidade técnica ou p.a; purificados segundo métodos usuais^{48,102}. Nas determinações dos espectros foram utilizados solventes para espectroscopia como o CCl_4 (Merck, Uvasol), sem sofrer qualquer tratamento.

4. Reagentes

Acido Capróico (Fluka), Acido Sulfúrico (Merck), Acido Clorídrico (Merck), Acido Propanóico (BDH), Acido Butanoico (Baker), Acido Valérico (Merck), Cloreto de Tionila (Carlo Erba), Etanol (Merck), Malonato de Etila (Carlo Erba), 1-Bromo-n-Pentano (Aldrich), Hidróxido de Amônio (Aldrich), Hidróxido de Potássio (Merck), Hidróxido de Sódio (Merck), Bicarbonato de Sódio (Merck), Piridina (Reagen), Dimetilamina preparada a partir do cloridrato (Aldrich) e previamente ampolada neste laboratório, Diethylamina (Aldrich), Butanamida (Fluka), Valeramida (Aldrich), Metanotiol (gentilmente cedido pela Rhodia), Permanganato de Potássio (Merck), Metabissulfito de Sódio (Merck), Sódio (Aldrich), Drierite (Aldrich), Cloreto de Calcio (Aldrich), Sulfato de Magnésio (Aldrich), Sulfato de Sódio (Riedel), Sulfato de Calcio (Aldrich), Sílica Gel GF₂₅₄ (Merck), Sílica Gel-60 (Merck), Carvão ativo (Baker), Clorofórmio (Merck), Clorofórmio Deuterado (Aldrich), Tetracloroeto de Carbono (Merck), Eter Etilico (Merck), Hexano (Reagen), Benzeno (Merck), Diclorometano (Merck).

5. Compostos

Os compostos mencionados a seguir se achavam disponíveis em nosso laboratório, e foram utilizados sem qualquer purificação prévia, para registro de seus espectros de RMN. Os dados de alguns não constavam na literatura, os de outros foram necessários para uniformização dos resultados (mesmo solvente).

5.1 Nitrilas

Acetonitrila (1)

Espectro A-1: RMN de ^1H [$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$] δ [CCl_4/TMS] 1,90 [s, 3H, H-2]ppm.

Espectro B-1: RMN de ^{13}C δ [CCl_4] 116,0 [C-1], 1,4 [C-2]ppm.

Octanonitrila (2)

Espectro A-1: RMN de ^1H [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$] δ [CCl_4/TMS] 2,25 [t, 2H, H-2], 1,10-1,90 [m, 10 H, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7], 0,90 [t, 3H, H-8]ppm.

Espectro B-2: RMN de ^{13}C δ [CCl_4] 118,8 [C-1], 31,5 [C-6], 28,5 [C-4], 28,4 [C-5], 25,5 [C-3], 22,5 [C-7], 16,8 [C-2], 13,9 [C-8]ppm.

5.2 Fluoroalcanos

1-Fluorooexano (3)

Espectro A-2: RMN de ^1H [$\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$] δ [CDCl_3/TMS] 4,40 [d,t, 2H, H-1, $^1J_{\text{HF}} = 46,0$ Hz], 1,10-2,00 [m, 8H, H-2, H-3, H-4, H-5], 0,90 [t, 3H, H-6]ppm.

Espectro B-3: RMN de ^{13}C δ [CHCl_3] 83,7 [C-1, $^1J_{\text{CF}} = 165,0$ Hz], 31,6 [C-4], 30,5 [C-2, $^2J_{\text{CF}} = 19,5$ Hz], 25,0 [C-3, $^3J_{\text{CF}} = 4,8$ Hz], 22,6 [C-5], 13,8 [C-6]ppm.

5.3 Amidas

Butanamida (4)

Espectro A-2: RMN de ^1H [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$] δ [CDCl_3/TMS] 5,50 [sa, 2H, H-1'], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,65 [st, 2H, H-3], 0,90 [t, 3H, H-4]ppm.

Espectro B-4: RMN de ^{13}C δ [CHCl_3] 179,8 [C-1], 37,1 [C-2], 18,9 [C-3], 12,9 [C-4]ppm.

Pentanamida (5)

Espectro A-3: RMN de ^1H [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$] δ [CDCl_3/TMS] 5,40 [sa, 2H, H-1'], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,10-1,90 [m, 4H, H-3, H-4], 0,90 [t, 3H, H-5]ppm.

Espectro B-5: RMN de ^{13}C δ [CHCl_3] 176,3 [C-1], 35,6 [C-2], 27,6 [C-3], 22,3 [C-4], 13,7 [C-5]ppm.

5.4 Cetonas

2-Pentanona (6)

Espectro A-3: RMN de ^1H [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$] δ [CDCl_3/TMS] 2,40 [t, 2H, H-3], 2,15 [s, 3H, H-1], 1,60 [st, 2H, H-4], 0,90 [t, 3H, H-5]ppm.

Espectro B-6: RMN de ^{13}C δ [CHCl_3] 207,6 [C-2], 44,9 [C-3], 29,0 [C-1], 16,7 [C-4], 13,0 [C-5]ppm.

2-Hexanona (7)

Espectro A-4: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂COCH₃] δ [CDCl₃/TMS] 2,40 [t, 2H, H-3], 2,10 [s, 3H, H-1], 1,05-1,70 [m, 4H, H-4, H-5], 0,90 [t, 3H, H-6]ppm.

Espectro B-7: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 207,2 [C-2], 42,5 [C-3], 28,8 [C-1], 25,2 [C-4], 21,6 [C-5], 13,0 [C-6]ppm.

2-Octanona (8)

Espectro A-4: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COCH₃] δ [CDCl₃/TMS] 2,40 [t, 2H, H-3], 2,12 [s, 3H, H-1], 1,10-1,80 [m, 8H, H-4, H-5, H-6, H-7], 0,88 [t, 3H, H-8]ppm.

Espectro B-8: RMN de ^{13}C δ [CDCl₃] 208,7 [C-2], 43,6 [C-3], 31,4 [C-6], 29,5 [C-1], 28,6 [C-5], 23,7 [C-4], 22,2 [C-7], 13,7 [C-8]ppm.

2-Nonanona (9)

Espectro A-5: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COCH₃] δ [CDCl₃/TMS] 2,40 [t, 2H, H-3], 2,10 [s, 3H, H-1], 1,10-1,80 [m, 10H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8], 0,88 [t, 3H, H-9]ppm.

Espectro B-9: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 207,5 [C-2], 43,1 [C-3], 31,2 [C-7], 28,7 [C-1, C-5, C-6], 23,4 [C-4], 22,1 [C-8], 13,5 [C-9]ppm.

2-Undecanona (10)

Espectro A-5: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COCH₃] δ [CDCl₃/TMS] 2,40 [t, 2H, H-3], 2,10 [s, 3H, H-1], 1,10-1,70 [m, 14H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10], 0,88 [t, 3H, H-11]ppm.

Espectro B-10: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 208,3 [C-2], 43,5 [C-3], 31,7 [C-9], 29,2 [C-1], 29,1 [C-5, C-6, C-7, C-8], 23,7 [C-4], 22,5 [C-10], 13,9 [C-11]ppm.

3-Hexanona (11)

Espectro A-6: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂COCH₂CH₃] δ [CDCl₃/TMS] 2,20-2,60 [m, 4H, H-2, H-4], 1,60 [st, 2H, H-5], 1,05 [t, 3H, H-1], 0,90 [t, 3H, H-6]ppm.

Espectro B-11: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 209,8 [C-3], 43,4 [C-4], 35,0 [C-2], 16,6 [C-5], 13,0 [C-6], 7,0 [C-1]ppm.

3-Octanona (12)

Espectro A-6: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂COCH₂CH₃] δ [CDCl₃/TMS] 2,20-2,60 [m, 4H, H-2, H-4], 1,20-1,80 [m, 6H, H-5, H-6, H-7], 1,05 [t, 3H, H-1], 0,90 [t, 3H, H-8]ppm.

Espectro B-12: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 209,5 [C-3], 41,4 [C-4], 34,9 [C-2], 30,8 [C-6], 22,9 [C-5], 21,8 [C-7], 13,1 [C-8], 5,9 [C-1]ppm.

3-Nonanona (13)

Espectro A-7: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COCH₂CH₃] δ
 [CDCl₃/TMS] 2,20-2,60 [m, 4H, H-2, H-4], 1,20-1,80 [m, 8H, H-5, H-6, H-7, H-8], 1,04 [t, 3H, H-1], 0,90 [t, 3H, H-9]ppm.

Espectro B-13: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 209,7 [C-3], 41,6 [C-4], 35,0 [C-2], 31,1 [C-7], 28,4 [C-6], 23,3 [C-5], 21,9 [C-8], 13,3 [C-9], 7,1 [C-1] ppm.

5-Nonanona (14)

Espectro A-7: RMN de ^1H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂COCH₂CH₂CH₂CH₃] δ
 [CDCl₃/TMS] 2,40 [t, 4H, H-4], 1,10-1,80 [m, 8H, H-2, H-3], 0,90 [t, 6H, H-1]ppm.

Espectro B-14: RMN de ^{13}C δ [CHCl₃] 209,2 [C-5], 41,6 [C-4], 25,4 [C-3], 21,8 [C-2], 13,1 [C-1]ppm.

6. Compostos Sintetizados

Pentilmalonato de etila⁴⁸(15)

Em balão de três bocas de 250 ml protegido contra a umidade, equipado com condensador de refluxo, termômetro, funil de adição, sistema de agitação e aquecimento, contendo 6,9g (0,3 mol) de sódio metálico em pequenos pedaços, adicionou-se via funil de adição 92,0g (2,0 mol) de etanol absoluto, lentamente e com muita agitação até todo o sódio reagir. A seguir adicionou-se 48,0g (0,3 mol) de malonato de etila e 45,3g (0,3 mol) de n-bromopentano, e a mistura reacional foi mantida sob refluxo durante 2 h. Removeu-se todo o etanol no evaporador rotatório, e dissolveu-se o resíduo em 100 ml de água destilada. A fase orgânica foi separada, secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e destilada a pressão reduzida, obtendo-se 58,7g (85%) de um líquido incolor de p.e 118°C/8 Torr. (lit⁶⁹ 130-132°C/12 Torr).

Espectro A-8: RMN de ^1H $\left[\text{CH}_3^7\text{CH}_2^6\text{CH}_2^5\text{CH}_2^4\text{CH}_2^3\text{CH}^2 \left(\text{CO}_2\text{CH}_2^1\text{CH}_3^{1'} \right)_2 \right]$ δ [CCl_4/TMS] 4,15 [q, 4H, H-1']], 3,15 [t, 1H, H-2], 1,80 [q, 2H, H-3], 1,10-1,50 [m, 6H, H-4, H-5, H-6], 1,25 [t, 6H, H-2'], 0,90 [t, 3H, H-7] ppm

Espectro B-15: RMN de ^{13}C δ [CCl_4] 168,0 [C-1], 60,3 [C-1'], 51,5 [C-2], 31,4 [C-5], 28,4 [C-4], 26,9 [C-3], 22,3 [C-6], 14,1 [C-2'], 13,9 [C-7]ppm.

Acido heptanóico⁴⁸(16)

Em balão de quatro bocas de 500 ml equipado com condensador de refluxo, termômetro, funil de adição, sistema de agitação e aquecimento, contendo 34,7g (0,62 mol) de hidróxido de potássio (sol.aq.50%), adicionou-se via funil de adição, 57,6g (0,25 mol) de pentilmalonato de etila, e o sistema reacional foi aquecido cuidadosamente e mantido sob refluxo durante 2h até efetivar-se a saponificação (i.e.: até que uma porção teste fosse totalmente solúvel em água). A seguir toda a água e o etanol foram removidos no evaporador rotatório. O residuo foi dissolvido em 30 ml de água destilada e acidificado com 73,5g (0,75 mol) de ácido sulfúrico (sol.aq.50%). A mistura foi aquecida a 104°C e mantida sob refluxo durante 4h até efetivar-se a descarboxilação. Após resfriar, a fase orgânica foi separada e secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e destilada a pressão reduzida, obtendo-se 21,5g (66,0%) de um liquido incolor de p.e 98°C/14 Torr. (lit⁷⁶ 223-224°C/763 Torr).

Espectro A-8: RMN de ¹H [⁷ CH₃⁶CH₂⁵CH₂⁴CH₂³CH₂²CH₂¹CO₂H] δ [CCl₄/TMS]
 12,12 [s, 1H, H-1'], 2,31 [t, 2H, H-2], 1,05-1,85 [m, 8H, H-3, H-4, H-5, H-6], 0,90 [t, 3H, H-7]ppm.

Cloreto de butanoíla⁴⁰(17)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 40,45g (0,34 mol) de cloreto de tionila, adicionou-se via funil de adição 23,80g (0,27 mol) de ácido butanóico. O balão foi suavemente aquecido, até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e o cloreto de butanoíla foi destilado a pressão reduzida, obtendo-se 22,2g (77,0%) de um líquido incolor de p.e 40°C/60 Torr. (lit⁴⁴ 96-101°C/715 Torr).

Espectro A-9: RMN de ¹H [CH₃⁴CH₂³CH₂²COCl¹] δ [CCl₄/TMS] 2,80 [t, 2H, H-2], 1,75 [st, 2H, H-3], 1,0 [t, 3H, H-4]ppm.

Cloreto de pentanoíla⁴⁸(18)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 32,1g (0,27 mol) de cloreto de tionila, adicionou-se via funil de adição 20,4g (0,20 mol) de ácido pentanóico. O balão foi suavemente aquecido, até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e o cloreto de pentanoíla foi destilado a pressão reduzida, obtendo-se 20,8g (86,2%) de um líquido incolor de p.e 65°C/70 Torr. (lit⁴⁴ 123-127°C/723 Torr).

Espectro A-9: RMN de ¹H [CH₃⁵CH₂⁴CH₂³CH₂²COCl¹] δ [CCl₄/TMS] 2,80 [t, 2H, H-2], 1,15-1,90 [m, 4H, H-3, H-4], 0,92 [t, 3H, H-5]ppm.

Cloreto de hexanoíla⁴⁸(19)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 35,7g (0,30 mol) de cloreto de tionila, adicionou-se via funil de adição 29,0g (0,25 mol) de ácido hexanóico. O balão foi suavemente aquecido, até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e o cloreto de hexanoíla foi destilado a pressão reduzida, obtendo-se 26,30g (78,2%) de um líquido incolor de p.e 35°C/10 Torr. (lit⁴⁴ 150-153°C/724,7 Torr).

Espectro A-10: RMN de ¹H [CH₃⁶CH₂⁵CH₂⁴CH₂³CH₂²COCl¹] δ [CCl₄/TMS] 2,95 (t, 2H, H-2), 1,70 (m, 2H, H-3), 1,10-1,50 (m, 4H, H-4, H-5), 0,90 (t, 3H, H-6)ppm.

Espectro B-16: RMN de ¹³C δ[CCl₄] 171,8 [C-1], 46,8 [C-2], 30,5 [C-4], 24,6 [C-3], 22,1 [C-5], 13,8 [C-6]ppm.

Cloreto de heptanoíla⁴⁸ (20)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 23,8g (0,20 mol) de cloreto de tionila, adicionou-se via funil de adição 19,5g (0,15 mol) de ácido heptanóico. O balão foi suavemente aquecido, até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e o cloreto de heptanoíla foi destilado a pressão reduzida, obtendo-se 20,1g (90,1%) de um líquido incolor de p.e 44°C/6 Torr. (lit.⁴⁴ 59-61°C/11 Torr).

Espectro A-10: RMN de ¹H $\overset{7}{\text{CH}_3}\overset{6}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{COCl}}$, δ [CCl₄/TMS] 2,85 [t, 2H, H-2], 1,70 [m, 2H, H-3], 1,10-1,50 [m, 6H, H-4, H-5, H-6], 0,90 [t, 3H, H-7]ppm.

Espectro B-17: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,8 [C-1], 46,8 [C-2], 31,2 [C-5], 28,0 [C-4], 24,9 [C-3], 22,30 [C-6], 13,9 [C-7]ppm.

Propanamida⁹⁷(21)

Em balão de três bocas de 125 ml equipado com funil de adição, termômetro, sistema de agitação, e mantido a uma temperatura inferior a 15°C, adicionou-se 50 ml de hidróxido de amônio conc. (0,38 mol, 13,3g) e, via funil de adição 10,2g (0,11 mol) de cloreto de propanoíla. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 1 h. O conteúdo do balão foi transferido para um balão de 1 boca, e a água foi evaporada no evaporador rotatório. A propanamida foi recristalizada em benzeno, e mantida seca a pressão reduzida em dessecador, sobre "drierite", obtendo-se 4,9g (60,9%) de cristais brancos de p.f 80°C (lit¹⁰⁸ 80,5-81,5°C).

Espectro A-11: RMN de ¹H [³CH₃²CH₂¹CONH₂^{1'}] δ [CDCl₃/TMS] 5,60 [sa, 2H, H-1'], 2,25 [q, 2H, H-2], 1,10 [t, 3H, H-3]ppm.

Espectro B-1: RMN de ¹³C δ [CHCl₃] 177,2 [C-1], 28,7 [C-2], 9,5 [C-3]ppm.

Hexanamida⁹⁷(22)

Em balão de três bocas de 250 ml equipado com funil de adição, termômetro, sistema de agitação, e mantido a uma temperatura inferior a 15°C, adicionou-se 27,0 ml de hidróxido de amônio conc. (0,20 mol, 7,0 g) e, via funil de adição 9,4g (0,07 mol) de cloreto de hexanoíla. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 1 h. A suspensão foi filtrada e a amida recristalizada em água destilada e mantida em dessecador a pressão reduzida sobre cloreto de cálcio anidro obtendo-se 5,0g (62,0%) de cristais brancos de p.f 99°C (lit⁷² 99-100°C).

Espectro A-11: RMN de ¹H δ [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CONH₂] [CDCl₃/TMS] 5,5 [sa, 2H, H-1'], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,10-2,0 [m, 6H, H-3, H-4, H-5], 0,90 [t, 3H, H-6]ppm.

Espectro B-18: RMN de ¹³C δ [CHCl₃] 176,5 [C-1], 35,7 [C-2], 31,2 [C-4], 25,1 [C-3], 22,2 [C-5], 13,7 [C-6]ppm.

Heptanamida⁹⁷(23)

Em balão de três bocas de 125 ml equipado com funil de adição, termômetro, sistema de agitação, e mantido a uma temperatura inferior a 15°C, adicionou-se 37,0 ml de hidróxido de amônio conc. (0,28 mol, 9,8g) e, via funil de adição 9,66g (0,065 mol) de cloreto de heptanoíla. Após a adição, o balão foi mantido sob agitação durante 1 h. A suspensão foi filtrada e a heptanamida recristalizada em água destilada e mantida em dessecador a pressão reduzida sobre "drierite" obtendo-se 4,7 g (56,0%) de cristais brancos de p.f 94°C (lit⁹³ 94-95°C).

Espectro A-12: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CONH₂] ^{7 6 5 4 3 2 1 1'} δ [CDCl₃/TMS] 5,5 [sa, 2H, H-1'], 2,2 [t, 2H, H-2], 1,65 [m, 2H, H-3], 1,10-1,50 [m, 6H, H-4, H-5, H-6], 0,90 [t, 3H, H-7]ppm.

Espectro B-19: RMN de ¹³C δ [CHCl₃] 176,3 [C-1], 35,8 [C-2], 31,4 [C-5], 28,7 [C-4], 25,4 [C-3], 22,3 [C-6], 13,8 [C-7]ppm.

Butanonitrila⁴⁰(24)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 2,81g (0,03 mol) de butanamida, adicionou-se via funil de adição 4,76g (0,04 mol) de cloreto de tionila. Após a adição, o balão foi suavemente aquecido a 70-90°C até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e a butanonitrila foi destilada a pressão reduzida no Kugelrohr, obtendo-se 1,26g (80,8%) de um líquido incolor de p.e 40°C/50 Torr.(lit.⁴² 116,3-117°C/750 Torr).

Espectro A-12: RMN de ¹H [⁴CH₃³CH₂²CH₂¹CN] δ [CCl₄/TMS] 2,20 [t, 2H, H-2], 1,65 [st, 2H, H-3], 1,05 [t, 3H, H-4]ppm.

Espectro B-4: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 118,8 [C-1], 19,1 [C-3], 18,7 [C-2], 13,1 [C-4]ppm.

Pentanonitrila⁴⁸ (25)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 10,1g (0,10 mol) de pentanamida, adicionou-se via funil de adição 17,8g (0,15 mol) de cloreto de tionila. Após a adição, o balão foi suavemente aquecido a 70-90°C até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e a pentanonitrila foi destilada a pressão reduzida, obtendo-se 5,31g (54,0%) de um líquido incolor de p.e 35°C/20 Torr. (lit¹¹⁵ 129,3-129,5°C/764,3 Torr).

Espectro A-13: RMN de ¹H [CH₃⁵CH₂⁴CH₂³CH₂²CN¹] δ [CCl₄/TMS] 2,20 [t, 2H, H-2], 1,20-1,90 [m, 4H, H-3, H-4], 0,95 [t, 3H, H-5]ppm.

Espectro B-20: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 118,0 [C-1], 27,4 [C-3], 21,7 [C-4], 16,6 [C-2], 13,3 [C-5]ppm.

Hexanonitrila⁴⁸ (26)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 4,6g (0,04 mol) de hexanamida, adicionou-se via funil de adição 7,15g (0,06 mol) de cloreto de tionila. Após a adição, o balão foi suavemente aquecido a 70-90°C até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e a hexanonitrila foi destilada a pressão reduzida, obtendo-se 3,30g (85,3%) de um líquido incolor de p.e 45°C/8 Torr. (lit.¹¹⁵ 154°C/762,1 Torr).

Espectro A-13: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CN], δ [CCl₄/TMS] 2,20 [t, 2H, H-2], 1,10-1,85 [m, 6H, H-3, H-4, H-5], 0,90 [t, 3H, H-6]ppm.

Espectro B-21: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 118,1 [C-1], 30,7 [C-4], 25,1 [C-3], 21,9 [C-5], 16,9 [C-2], 13,8 [C-6]ppm.

Heptanonitrila⁴⁸(27)

Em balão de três bocas de 125 ml protegido contra a umidade, equipado com funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e aquecimento, contendo 3,23g (0,025 mol) de heptanamida, adicionou-se via funil de adição 4,76g (0,04 mol) de cloreto de tionila. Após a adição, o balão foi suavemente aquecido a 70-90°C até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio, e a mistura foi refluxada durante 1 h. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila, e a heptanonitrila foi destilada a pressão reduzida no Kugelrohr, obtendo-se 1,95g (70,0%) de um líquido incolor de p.e 72°C/20 Torr.(lit.⁹⁹ 175-178°C).

Espectro A-14: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CN] δ [CCl₄/TMS] 2,25 [t, 2H, H-2], 1,10-1,85 [m, 8H, H-3, H-4, H-5, H-6], 0,90 [t, 3H, H-7]ppm.

Espectro B-22: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 118,2 [C-1], 30,9 [C-5], 28,2 [C-4], 25,4 [C-3], 22,3 [C-6], 16,9 [C-2], 13,9 [C-7]ppm.

Heptanoato de etila⁴⁸ (28)

Em balão de três bocas de 25 ml protegido contra a umidade, equipado com termômetro, funil de adição, condensador de refluxo ligado a um "trap" para absorção de gases, sistema de agitação e mantido sob refrigeração a 0°C, contendo 0,60g (0,013 mol) de etanol anidro, adicionou-se via funil de adição 1,93g (0,013 mol) de cloreto de heptanoíla. Após a adição, o banho de gelo foi removido e o sistema foi mantido em repouso durante 1 h. A seguir, adicionou-se 5 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica, que foi lavada com 5 ml de solução de bicarbonato de sódio a 5% e novamente com 5 ml de água. A fase orgânica foi separada e secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e destilada no Kugelrohr, obtendo-se 1,543g (75%) de um líquido incolor de p.e 70°C/14 Torr. (lit⁷⁶ 187-188°C/763 Torr).

Espectro A-14: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃] δ [CCl₄/TMS] 4,05 [q, 2H, H-1'], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,20 [t, 3H, H-2'], 1,20-1,80 [m, 8H, H-3, H-4, H-5, H-6], 0,90 [t, 3H, H-7]ppm.

Espectro B-23: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,6 [C-1], 59,2 [C-1'], 33,8 [C-2], 31,5 [C-5], 28,7 [C-4], 24,7 [C-3], 22,4 [C-6], 14,2 [C-2'], 13,9 [C-7]ppm.

N, N-Dimetilpropanamida¹³² (29)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 4,50g (0,10 mol) de dimetilamina seca, previamente ampolada e, via funil de adição 2,79g (0,03 mol) de cloreto de propanoila. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 2,7g (90,0 %) de um líquido incolor de p.e. 70°C/20 Torr. (Lit¹¹³ 175,5 °C/765 Torr).

Espectro A-15: RMN de ¹H [CH₃CH₂CONMe₂] δ [CCl₄/TMS] 2,90 [s, 3H, H-1'E], 2,80 [s, 3H, H-1'Z], 2,20 [q, 2H, H-2], 1,0 [t, 3H, H-3]ppm.

Espectro B-24: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,8 [C-1], 36,6 [C-1'E], 34,8 [C-1'Z], 26,0 [C-2], 9,2 [C-3]ppm.

N,N-Dimetilbutanamida¹³² (30)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 5,75g (0,15 mol) de dimetilamina seca, previamente ampolada e, via funil de adição 5,33g (0,05 mol) de cloreto de butanoila. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sodio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 5,4g (93,8 %) de um líquido incolor de p.e. 80°C/20 Torr. (Lit¹¹³ 124,5 °C/100 Torr).

Espectro A-15: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CONMe₂] δ [CCl₄/TMS] 2,95 [s, 3H, H-1'E], 2,85 [s, 3H, H-1'Z], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,60 [st, 2H, H-3], 0,90 [t, 3H, H-4]ppm.

Espectro B-25: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,0 [C-1], 36,7 [C-1'E], 35,2 [C-1'Z], 34,7 [C-2], 18,3 [C-3], 13,9 [C-4]ppm.

N,N-Dimetilpentanamida¹³² (31)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 5,85g (0,13 mol) de dimetilamina seca, previamente ampolada e, via funil de adição 6,0g (0,05 mol) de cloreto de pentanoila. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 5,8g (90,0 %) de um líquido incolor de p.e. 100°C/20 Torr. (Lit¹¹³ 141 °C/100 Torr).

Espectro A-16: RMN de ¹H $\begin{matrix} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & 1' \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CONMe}_2 \end{matrix}$ δ [CCl₄/TMS] 2,95 [s, 3H, H-1'E], 2,85 [s, 3H, H-1'Z], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,10-1,80 [m, 4H, H-3, H-4], 0,90 [t, 3H, H-5]ppm.

Espectro B-26: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,0 [C-1], 36,8 [C-1'E], 34,8 [C-1'Z], 32,5 [C-2], 27,1 [C-3], 22,5 [C-4], 13,9 [C-5]ppm.

N, N-Dimetilhexanamida¹³² (32)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 7,30g (0,162 mol) de dimetilamina seca, previamente ampolada e, via funil de adição 4,85g (0,036 mol) de cloreto de hexanoíla. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 4,12g (90,0 %) de um líquido incolor de p.e. 115°C/20 Torr. (Lit¹¹³ 158 °C/100 Torr).

Espectro A-16: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CONMe₂] δ [CCl₄/TMS] 2,90 [s, 3H, H-1' E], 2,80 [s, 3H, H-1' Z], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,10-1,80 [m, 6H, H-3, H-4, H-5], 0,90 [t, 3H, H-6]ppm.

Espectro B-27: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,1 [C-1], 36,7 [C-1' E], 34,8 [C-1' Z], 32,7 [C-2], 31,6 [C-4], 24,6 [C-3], 22,5 [C-5], 14,0 [C-6]ppm.

N,N-Dimetilheptanamida¹³² (33)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 3,38g (0,075 mol) de dimetilamina seca, previamente ampolada e, via funil de adição 3,27g (0,022 mol) de cloreto de heptanóila. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 de com tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 3,20g (92,6 %) de um líquido incolor de p.e. 130°C/20 Torr. (Lit¹¹³ 172,5 °C/100 Torr).

Espectro A-17: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CONMe₂] δ [CCl₄/TMS] 2,90 [s, 3H, H-1'E], 2,80 [s, 3H, H-1'Z], 2,20 [t, 2H, H-2], 1,10-1,80 [m, 8H, H-3, H-4, H-5, H-6], 0,90 [t, 3H, H-7]ppm.

Espectro B-28: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 171,0 [C-1], 36,8 [C-1'E], 34,8 [C-1'Z], 32,8 [C-2], 31,7 [C-5], 29,1 [C-4], 24,8 [C-3], 22,5 [C-6], 14,0 [C-7]ppm.

N,N-Dietilpentanamida¹³²(34)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 10,50g (0,145 mol) de dietilamina, e via funil de adição 6,50g (0,054 mol) de cloreto de pentanoíla. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 9,10g (95,4 %) de um líquido incolor de p.e. 110°C/20 Torr. (Lit⁶⁶ 108-110°C/18 Torr).

Espectro A-17: RMN de ¹H $\left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON} \left(\overset{1'}{\text{CH}_2}\overset{2'}{\text{CH}_3} \right)_2 \right]$ δ [CCl₄/TMS] 3,25 (q, 4H, H-1'), 2,20 (t, 2H, H-2), 0,80-1,80 [m, 10 H, H-2', H-3, H-4], 0,90 (t, 3H, H-5)ppm.

Espectro B-29: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 170,1 [C-1], 41,6 [C-1'E], 39,7 [C-1'Z], 32,3 [C-2], 27,3 [C-3], 22,5 [C-4], 14,6 [C-2'E], 14,0 [C-5], 13,2 [C-2'Z]ppm.

N,N-Dietilhexanamida¹²² (35)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 7,80g (0,104 mol) de dietilamina e, via funil de adição 4,30g (0,032 mol) de cloreto de hexanoíla. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 5,30g (95,7 %) de um líquido incolor de p.e. 130°C/20 Torr. (Lit⁶⁶ 95-96°C/5 Torr).

Espectro A-18: RMN de ¹H $\left[\text{CH}_3^6\text{CH}_2^5\text{CH}_2^4\text{CH}_2^3\text{CH}_2^2\text{CON}(\overset{1'}{\text{CH}_2}\overset{2'}{\text{CH}_3})_2 \right]$ δ [CCl₄/TMS] 3,20 (q, 4H, H-1'), 2,20 (t, 2H, H-2), 0,80-1,80 (m, 12H, H-2', H-3, H-4, H-5), 0,90 (t, 3H, H-6)ppm.

Espectro B-30: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 170,1 [C-1], 41,5 [C-1'E], 39,7 [C-1'Z], 32,6 [C-2], 31,6 [C-4], 24,8 [C-3], 22,5 [C-5], 14,6 [C-2'E], 14,0 [C-6], 13,2 [C-2'Z]ppm.

N, N-Dietilheptanamida¹³² (36)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 50 ml de tetracloreto de carbono, mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 5,63g (0,077 mol) de dietilamina e, via funil de adição 3,42g (0,023 mol) de cloreto de heptanoíla. Após a adição o balão foi mantido sob agitação durante 30 min. e permitido atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 20 ml de água destilada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono e os extratos orgânicos foram combinados e secados sobre sulfato de sodio anidro, filtrados e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 3,70g (86,8 %) de um líquido incolor de p.e. 140°C/20 Torr. (Lit¹¹² 257,5-258,5°C/765 Torr).

Espectro A-18: RMN de ¹H $\left[\overset{7}{\text{CH}_3}\overset{6}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{CON}(\overset{1'}{\text{CH}_2}\overset{2'}{\text{CH}_3})_2 \right] \delta$
 [CCl₄/TMS] 3,25 (q, 4H, H-1'), 2,20 (t, 2H, H-2), 0,80-1,80 (m, 14H, H-2', H-3, H-4, H-5, H-6), 0,90 (t, 3H, H-7)ppm.

Espectro B-31: RMN de ¹³C δ [CCl₄] 170,0 [C-1], 41,5 [C-1'E], 39,7 [C-1'Z], 32,6 [C-2], 31,7 [C-5], 29,1 [C-4], 25,1 [C-3], 22,5 [C-6], 14,6 [C-2'E], 14,1 [C-7], 13,2 [C-2'Z]ppm.

Propanotioato de S-metila^{30,114} (37)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 30 ml de clorofórmio mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), dois funis de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 5,30g (0,110 mol) de metanotiol, previamente ampolado. Num funil de adição colocou-se 9,18g (0,116 mol) de piridina em 10 ml de clorofórmio; e no outro, 10,73g (0,118 mol) de cloreto de propanoila em 10 ml de clorofórmio. A seguir procedeu-se a adição simultânea e separadamente da piridina e do cloreto de propanoila ao metanotiol gelado durante 15 minutos. Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação durante 60 minutos a temperatura inferior a 0 °C, e permitindo atingir a temperatura ambiente, na qual foi mantido sob agitação durante 60 minutos. Ao conteúdo do balão adicionou-se 50 ml de água destilada gelada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de clorofórmio. Os extratos orgânicos foram combinados e lavados com 50 ml de solução de ácido clorídrico a 5%, seguido de lavagem com 50 ml de solução de bicarbonato de sódio a 5% e novamente com 50 ml de água destilada. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 10,70g (88,80 %) de um líquido incolor de p.e. 60°C/110 Torr. (Lit^{30,134} 118-120 °C).

Espectro A-19: RMN de ^1H [$\text{CH}_3^3\text{CH}_2^2\text{COSMe}^1$] δ [CDCl_3/TMS] 2,60 [q, 2H, H-2], 2,30 (s, 3H, H-1'), 1,20 [t, 3H, H-3]ppm.

Espectro B-32: RMN de ^{13}C δ [CHCl_3] 198,1 [C-1], 36,6 [C-2], 10,7 [C-1'], 9,1 [C-3]ppm.

Butanotioato de S-metila^{30,114}(38)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 30 ml de clorofórmio mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), dois funis de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 3,85g (0,080 mol) de metanotiol previamente ampolado. Num funil de adição colocou-se 6,33g (0,080 mol) de piridina em 10 ml de clorofórmio; e no outro, 8,52g (0,080 mol) de cloreto de butanoila em 10 ml de clorofórmio. A seguir procedeu-se a adição simultânea e separadamente da piridina e do cloreto de butanoila ao metanotiol gelado durante 15 minutos. Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação durante 50 minutos a temperatura inferior a 0 °C, e permitindo atingir a temperatura ambiente, na qual foi mantido sob agitação durante 60 minutos. Ao conteúdo do balão adicionou-se 50 ml de água destilada gelada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de clorofórmio. Os extratos orgânicos foram combinados e lavados com 50 ml de solução de ácido clorídrico a 5%, seguido de lavagem com 50 ml de solução de bicarbonato de sódio a 5% e novamente com 50 ml de água destilada. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e o

solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 9,50g (99,90 %) de um líquido incolor de p.e. 55°C/40 Torr. (Lit⁶¹ 142-142,5 °C/757 Torr).

Espectro A-19: RMN de ¹H [CH₃³CH₂²CH₂¹COSMe^{1'}] δ [CDCl₃/TMS] 2,50 [t, 2H, H-2], 2,25 (s, 3H, H-1'), 1,70 [st, 2H, H-3], 0,95 [t, 3H, H-4]ppm.

Espectro B-33: RMN de ¹³C δ [CHCl₃] 196,5 [C-1], 44,6 [C-2], 18,3 [C-3], 12,4 [C-4], 10,0 [C-1']ppm.

Pentanotioato de S-metila^{30,114} (39)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 30 ml de clorofórmio mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), dois funis de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 5,30g (0,110 mol) de metanotiol previamente ampolado. Num funil de adição colocou-se 4,90g (0,062 mol) de piridina em 10 ml de clorofórmio; e no outro, 6,75g (0,066 mol) de cloreto de pentanoíla em 10 ml de clorofórmio. A seguir procedeu-se a adição simultânea e separadamente da piridina e do cloreto de pentanoíla ao metanotiol gelado durante 15 minutos. Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação durante 60 minutos a temperatura inferior a 0 °C, e permitindo atingir a temperatura ambiente, na qual foi mantido sob agitação durante 60 minutos. Ao conteúdo do balão adicionou-se 50 ml de água destilada gelada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três

extrações com 10 ml de clorofórmio. Os extratos orgânicos foram combinados e lavados com 50 ml de solução de ácido clorídrico a 5%, seguido de lavagem com 50 ml de solução de bicarbonato de sódio a 5% e novamente com 50 ml de água destilada. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 6,65g (90,0 %) de um líquido incolor de p.e. 70°C/30 Torr. (Lit⁶¹ 165,2-165,4 °C/757 Torr).

Espectro A-20: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂COSMe] δ [CDCl₃/TMS] 2,55 (t, 2H, H-2), 2,25 (s, 3H, H-1'), 1,10-1,90 (m, 4H, H-3, H-4), 0,90 (t, 3H, H-5)ppm.

Espectro B-34: RMN de ¹³C δ [CHCl₃] 197,6 [C-1], 42,8 [C-2], 27,1 [C-3], 21,5 [C-4], 13,0 [C-5], 10,5 [C-1']ppm.

Hexanotioato de S-metila^{30,114}(40)

Em balão de três bocas de 125 ml contendo 30 ml de clorofórmio mantido sob refrigeração a temperatura inferior a 0 °C, equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), dois funis de adição, termômetro a álcool e sistema de agitação, adicionou-se 6,06g (0,126 mol) de metanotiol previamente ampolado. Num funil de adição colocou-se 3,40g (0,043 mol) de piridina em 10 ml de clorofórmio; e no outro, 5,39g (0,040 mol) de cloreto de hexanoila em 10 ml de clorofórmio. A seguir procedeu-se a adição simultânea e separadamente da piridina e do cloreto de hexanoila ao metanotiol gelado durante 15 minutos. Após a adição, a mistura

reacional foi mantida sob agitação durante 60 minutos a temperatura inferior a 0 °C, e permitindo atingir a temperatura ambiente, na qual foi mantido sob agitação durante 50 minutos. Ao conteúdo do balão adicionou-se 50 ml de água destilada gelada e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi submetida a três extrações com 10 ml de clorofórmio. Os extratos orgânicos foram combinados e lavados com 50 ml de solução de ácido clorídrico a 5%, seguido de lavagem com 50 ml de solução de bicarbonato de sódio a 5% e novamente com 50 ml de água destilada. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado no evaporador rotatório. O líquido residual foi destilado a pressão reduzida no Kugelrohr obtendo-se 5,30g (90,7 %) de um líquido incolor de p.e. 70 °C/20 Torr. (Lit¹²⁴ 62 °C/15 Torr).

Espectro A-20: RMN de ¹H [CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂COSMe] δ [CDCl₃/TMS] 2,50 (t, 2H, H-2), 2,25 (s, 3H, H-1), 1,65 (m, 2H, H-3), 1,10-1,45 (m, 4H, H-4, H-5), 0,90 (t, 3H, H-6)ppm.

Espectro B-35: RMN de ¹³C δ [CHCl₃] 198,1 (C-1), 43,3 (C-2), 30,7 (C-4), 24,9 (C-3), 21,9 (C-5), 13,3 (C-6), 10,8 (C-1')ppm.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ABRAHAM, R. J; LOFTUS, P. 1980, "Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy", Heyden, London
2. ADCOCK, W; ABEYWICKREMA A. N; IYER, V. S; KOK, G. B. 1986, Magn. Reson. Chem. 24: 213-220
3. ADCOCK, W; BUTT, G; KOK, G. B; MARRIOTT, S; TOPSOM, R. D. 1985, J. Org. Chem. 50: 2551-2557
4. ADCOCK, W; ABEYWICKREMA, A. N; KOK, G. B. 1984, J. Org. Chem. 49: 1387-1397
5. ADCOCK, W; ABEYWICKREMA, A. N. 1982, J. Org. Chem. 47: 2957-2966
6. ADCOCK, W; ABEYWICKREMA, A. N; KOK, G. B. 1982, tetrahedron Lett. 23(35): 3615-3618
7. ADCOCK, W; ABEYWICKREMA, A. N. 1981, tetrahedron Lett. 22: 1135-1138
8. ALBERTS, V; CUTHBERTSON, M. J; HAWKER, D. W; WELLS, P. R. 1984, Org. Magn. Reson. 22: 556-560

9. ALTONA, C; IPPEL, J. H; ALDERT, J. A; HOEKZEMA, W; ERKELENS, C; GROESBEEK, M; DONDEERS, L. A. 1989, Magn. Reson. Chem. 27: 564-576
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM), 1979. "Standard Definitions of Terms, Symbols, Conventions, and References Relating to High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy". ANSI/ASTM, E386-78. Reprinted for Norell Inc, Landsville
11. ANDO, I; NISHIOKA, A; KONDO, M. 1974. Bull. Chem. Soc. Jpn. 47(15): 1097-1104
12. BAILEY, W; WIBERG, K. B. 1981, J. Org. Chem. 46: 4225-4230
13. BAILEY, W; CIOFFI, E. A; WIBERG, K. B. 1981, J. Org. Chem. 46: 4219-4225
14. BARBARELLA, G; DEMBECH, P; GARBESI, A; FAVA, A. 1976, Org. Magn. Reson. 8: 108-114 (1976).
15. BEIERBECK, H; SAUNDERS, J. K. 1977, Can. J. Chem. 55: 2813-2828
16. BERNASSAU, J. M; BERTRANNE, M; LOLLONGUES, C; FETIZON, M. 1985, Tetrahedron, 41(15): 3063-3069
17. BREITMAIER, E; VOELTER, W. 1987, "Carbon-13 NMR SPECTROSCOPY", 3rd. Ed. Weinheim, N.Y.

18. BROMILOW, J; BROWNLEE, T. C; LOPEZ , V. O; TAFT, R. W. 1979, J. Org. Chem. 44(26): 4766-4770
19. BROWN, T. D. 1965, Tese de Doutorado, Utah-USA
20. BUCCI, P. 1968, J. Am. Chem. Soc. 90: 252-253
21. CAHN, R. S; INGOLD, C; PRELOG, V. 1966, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5: 385-414
22. CARNEIRO, P. I. B. 1988, Tese de Mestrado, Campinas
23. CHARTON, M. et al. 1983, "Topics in Current Chemistry"; Steric effects in Drug Design, Springer-Verlag, Berlin, GDR
24. CHARTON, M. 1981, Prog. Phys. Org. Chem. 13: 119-251
25. CHARTON, M. 1975, J. Am. Chem. Soc. 97: 1552-1556
26. CHESNUT, D. B; LI, S. 1986, Magn. Reson. Chem. 24: 93-100
27. COCKERILL, A. F; DAVIES, G. L. O; HARDEN, R. C; RACKHAM, D. M. 1973, Chem. Rev. 73(6): 553-588 588
28. COUPERUS, P. A; CLAGUE, A. D. H; VAN DONGEN, J. P. C. M. 1978, Org. Magn. Reson. 11: 590-597

29. COUPERUS, P. A; CLAGUE, A. D. H; VAN DONGEN, J. P. C. M.
1976, Org. Magn. Reson. 8: 426-431
30. DAGLI, D. J; YU, P. S; WEMPLE, J. 1975, J. Org. Chem. 40 (22):
3173-3178
31. DAVIS, W. H; PRYER, W. A. 1976, J. Chem. Ed. 53(5): 287-287
32. DELLA, E. W; COTSARIS, E; HINE, P. T. 1981, J. Am. Chem. Soc.
103: 4131-4135
33. DELSETH, C; KINTZINGER, J. P. 1978, Helv. Chim. Acta, 61:
1327-1334.
34. DUDDECK, H. 1986, Top. Stereochem. 16: 219-325
35. EGGERT, H; DJERASSI, C. 1973, J. Am. Chem. Soc. 95: 3710-3718.
36. EJCHART, A. 1981, Org. Magn. Reson. 15: 22-24
37. EJCHART, A. 1980, Org. Magn. Reson. 13: 368-371
38. EJCHART, A. 1977, Org. Magn. Reson. 10: 263-264
39. ELGUERO, J; ESPADA, M. 1979, An. Quim. 75: 771-774

40. ELIEL, E. L; BAILEY, W. F; KOPP, L. D; WILLER, R. L; GRANT, D. M; BERTRAND, R; CHRISTENSEN, k. A; DALLING, D. K; DUCH, M. W; WENKERT, E; SCHELL, F. M; COCHRAN, D. W. 1975, J. Am. Chem. Soc. 97: 322-330
41. ELIEL, E. L; RAO, V. S; VIERHAPPER, F. W; JUARISTI, Z; KENNAN jr, W. R. 1975, Tetrahedron Lett. 4339-4342
42. ERP, M. H. V. 1895, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 14: 1-55
43. FAWCETT, A. H; IVIN, K. J; STEWART, C. D. 1978, Org. Magn. Reson. 11: 360-369
44. FIERZ, H. E. D; KUSTER, W. 1939, Helv. Chim. Acta, 22: 82-112
45. FLISZAR, S; GOURSOT, A; DUGAS, H. 1974. J. Am. Chem. Soc. 96(14): 4358-4363
46. FREEMAN, F; ANGELETAKIS, C. N. 1983, Org. Magn. Reson. 21(2): 86-93
47. FRITZ, H; HUG, P; HANSPETER, S; WINKLER, T. 1977, Org. Magn. Reson. 9(2): 108-112
48. FURNISS, B. S; HANNAFORD, A. J; ROGERS, V; SMITH, P. W. V; TACHEL, A. R. 1978, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4nd. Ed. London

49. GALLO, R. 1983, Prog. Phys. Org. Chem. 14: 115-163
50. GORENSTEIN, D. G. 1977, J. Am. Chem. Soc. 99(7): 2254-2258
51. GRANT, D. M; CHENEY, B. V. 1967, J. Am. Chem. Soc. 89: 5315-5318
52. GRANT, D. M; PAUL, E. G. 1964, J. Am. Chem. Soc. 86: 2984-2990
53. GROVER, S. H; GUTHRIE, J. P; STOTHERS, J. B; TAN, C. T. 1973, J. Mag. Reson. 10: 227-230
54. GUERRERO, S. A; BARROS, J. R; WLADISLAW, B; RITTNER, R; OLIVATO, P. R. 1983, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1053-1058
55. HALL, C. M. 1977, J. Org. Chem. 42: 2118-2123
56. HANSCH, C; LEO, A. 1979, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Willey, N.Y.
57. HASAN, M. U. 1980, Org. Magn. Reson. 14: 447-450
58. HEHRE, W. J; PAU, C. F; HEADLEY, A. D; TAFT, R. W; TOPSOM, R. D. 1986, J. Am. Chem. Soc. 108: 1711-1712
59. HELDMAN, D. A; GILDE, H. G. 1980, J. Chem. Educ. 57(5): 390-391
60. HINE, J. 1975, "Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry", Willey, N.Y.

61. IDOUX, J. P; HWANG, P. T. R; HANCOCK, C. K. 1973, J. Org. Chem. 38(25): 4239-4243
62. INAMOTO, N. 1982, Chem. Lett. 1003-1010
63. INAMOTO, N. 1977, Tetrahedron Lett. 37: 3287-3290
64. IUPAC. WHIFFEN, D. H. (revisor), 1979. "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units". Pure Appl. Chem. 51: 1-41
65. IUPAC. 1979, "Nomenclature of Organic Chemistry. Section H: Isotopically Modified Compounds". Pure Appl. Chem. 51: 353-380
66. IUREV, K; BELIAKOVA, Z. W. 1958, J. Gen. Chem. USSR. 28(1): 1-4
67. JOHNSON, L. R. F; JANKOWSKI, W. 1972, "Carbon-13 NMR Spectra", Wiley, New York
68. JUARISTI, E. 1979, J. Chem. Educ. 56: 438-441
69. KARRER, P; SHIBATA, B; WETTSTEIN, A; JACUBOWICZ, L. 1930, Helv. Chim. Acta. 13(2): 1292-1308
70. KNORR, R. 1981, Tetrahedron, 37: 929-937
71. KORINEK, G. J; SCHNEIDER, W. G. 1957. Can. J. Chem. 35: 1157-1163

72. LEVERING, D. R; GLASEBROOK, A. L. 1958, J. Org. Chem. 23: 1836-1839
73. LEVY, G. C; CARGIOLI, J. D. 1972, J. Magn. Reson. 6: 143-144
74. LEVY, G. C; NELSON, G. L. 1972, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wiley, New York
75. LEVY, G. C; NELSON, G. L. 1972, J. Am. Chem. Soc. 94(12): 4897-4901
76. LIEBEN, A; JANECEK, G. 1877, Justus Liebigs Ann. Chem. 187: 126-152
77. LINDEMAN, L. P; ADAMS, J. Q. 1971, Anal. Chem. 43: 1245-1252
78. LIPPMAA, E; PEHK, T. 1968, Eesti. NSV. Tead. Akkad. Toim. Keem. Geol. 17: 210-216
79. LITCHMAN, W. M; GRANT, D. M. 1968, J. Am. Chem. Soc. 90: 1400-1407
80. LLINARES, J; ELGUERO, J; FAUSE, R; VINCENT, E. J. 1980, Org. Magn. Reson. 14: 20-24
81. LOOTS, M. J; WEINGARTEN, L. R; LEVIN, R. H. 1976, J. Am. Chem. Soc. 98(15): 4571-4577

82. LYNDEN-BELL, R. M; HARRIS, R. K. 1971, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Nelson, Bath
83. MACFARLANE, W. 1970. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 418
84. MACIEL, G. E; SIMERAL, L; ELLIOTT, R. L; KAUFMAN, B; CRIBLEY, K. 1972, J. Phys. Chem. 76(10): 1466-1469
85. MARCH, J. 1985, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed. Willey, N.Y.
86. MARKER, A; DODDREELL, D; RIGGS, N. V. 1972, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 724-725
87. MARTIN, G. J; MARTIN, M. L; ODIOT, S. 1975, Org. Magn. Reson. 7: 2-17
88. MARTINS, M. A. P. 1982, Tese de Doutorado, S. Paulo
89. MARRIOTT, S; TOPSOM, R. D. 1985, J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1045-1047
90. MARRIOTT, S; TOPSOM, R. D. 1984, J. Am. Chem. Soc. 106: 7-10
91. MARRIOT, S; REYNOLDS, W. F; TAFT. R. W; TOPSOM, R. D. 1984, J. Org. Chem. 49: 959-965
92. MAYO, B. C. 1973, Chem. Soc. Rev. 2: 49

93. MEHLIS, T. 1877, Justus Liebigs Ann.Chem. 185: 358-372
94. MONSON, R. S. 1972, "Advanced Organic Synthesis", Academic Press, New York
95. MIYAJIMA, G; NISHIMOTO, K. 1974, Org.Magn.Reson. 6: 313-321
96. NELSON, G. L; WILLIAMS, E. A. 1976, Prog.Phys.Org.Chem. 12: 229-342
97. NOLLER, C. R; FRAZIER, D. 1955, Org.Synth. 3: 490-492
98. OBERMEYER, J. 1887, Ber. 20 (3): 2918-2928
99. OLAH, G; PFUNG, A; RAWDAH, T. N. 1980, J.Org.Chem. 45: 4149-4153
100. PAULSEN, H; TODT, K. 1966, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 5: 899
101. PEHK, T; LIPPMAA, E. 1971, Org.Magn.Reson. 3: 679-687
102. PERRIN, D. D; ARMAREGO, W. L. 1980, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd. Ed. Oxford, Pergamon Press
103. PHILBROOK, G. E. 1954, J.Org.Chem. 19: 623-625
104. POPLE, J. A; GORDON, M. 1967, J. Am. Chem. Soc. 89: 4253

105. REYNOLDS, W. F. 1983, Prog. Phys. Org. Chem. 14: 165-203
106. REYNOLDS, W. F; GOMES, A; MARON, A; MACINTYRE, D. W; TANIN, A; HAMER, G. K; PEAT, I. R. 1983, Can. J. Chem. 61: 2376-2384
107. REYNOLDS, W. F; TAFT, R. W; MARRIOTT, S; TOPSOM, R. D. 1982, Tetrahedron Lett. 23(10): 1055-1058
108. REYNOLDS, W. F; MEZEY, P. G; HAMER, G. 1977, Can. J. Chem. 55: 522-529
109. RICCI, A; BERNARDI, F; DANIELI, R; MACCIANTELLI, D; RIDD, J. H. 1978, Tetrahedron, 34: 193
110. RITTNER, R; VANIN, J. A; WLADISLAW, B. 1988, Magn. Reson. Chem. 26: 51-54
111. RITTNER, R. 1983, Tese de Livre Docencia, Campinas-SP
112. ROMBURGH, P. 1887, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 6: 246-251
113. RUHOFF, J; REID, E. E. 1937, J. Am. Chem. Soc. 59(1): 401-402
114. RYLANDER, P. N; TARBELL, S. 1950, J. Am. Chem. Soc. 72 (2): 3021-3025
115. SCHIFF, R. 1886, Ber. 19 (1): 560-568

116. SHORTER, J. 1973, "Correlation Analysis in Organic Chemistry an Introduction to Linear Free Energy Relationships", Clarendon Press, Oxford
117. SICHEL, J. M; WHITEHEAD, M. A. 1966. Th.Chim.Acta, 5: 35-52
118. SIMON, P. C. S. 1983, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", Springer-Verlag, N.Y.
119. SPIESECKE, H; SCHNEIDER, W. G. 1961, J.Chem.Phys. 35: 722-730
120. STANLEY, R. J; LESLIE, D. R; WILLING, R. I; BISHOP, D. G. 1977, Aust.J.Chem. 30: 813-822 822
121. STOTHERS, J. B. 1972, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York
122. STRONG, A. B; IKENBERRY, D; GRANT, D. M. 1973, J.Magn.Reson. 9: 155
123. SWAIN, C. G; LUPTON, E. C. 1968, J.Am.Chem.Soc. 90(16): 4328-4337
124. TAFT, R. W; TOPSOM, R. D; CHARTON, M. 1987, Prog.Phys.Org.Chem. 16: 1-313
125. TAFT, R. W; TOPSOM, R. D. 1983, Prog.Phys.Org.Chem. 14: 247-346

126. TANAKA, S. et al. 1972, Bunseki Kagaku, 21: 1011-1016
127. TERENCEV, A. B; DOSTOVALOVA, V. I; FREDLINA, R. Kh. 1977, Org. Magn. Reson. 9: 301-307
128. TESTA, B. 1979, "Principles of Organic Stereochemistry". M. Bekker, N.Y.
129. TODA, F; OSHIMA, T; ISHIDA, Y; TAKEHIRA, Y; SAITO, K; TANAKA, K. 1981, "Handbook of ^{13}C NMR Spectra", Sankyo Publ. Inc.
130. TOPSOM, R. D. 1983, Acc. Chem. Res. 16: 292-298
131. TRIBBLE, M. T; TRAYNHAM, J. G. 1972, "Linear Correlations of Substituent Effects in Hydrogen-1, Fluorine-19 and Carbon-13 NMR Spectroscopy" in: N. B. Chapman e J. Shorter (eds), Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum Press, London, Cap. 4, p.143-201
132. TRUITT, P; RICHARDSON, E. E; LONG, L. M; MIDDLETON, W. J. 1949, J. Am. Chem. Soc. 71(3): 3479-3480
133. UNGER, S. H; HANSH, C. 1976, Prog. Phys. Org. Chem. 12: 91-118
134. VINOKUROV, V. A; GAEVOI, E. G. 1987, J. Org. Chem. USSR. 23(10): 1990-1991

135. WELLS, P. R. 1968, Prog. Phys. Org. Chem. 6: 111-145
136. WEHRLI, F. W; WIRTHLIN, T. 1976, "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", London, Heyden & Son Ltd.
137. WIBERG, K. B; PRATT, W. E; BAILEY, W. F. 1980, J. Org. Chem. 45: 4936-4947
138. WILSON, N. K; STOTHERS, J. B. 1974, Top. Stereochem. 8: 1-158
139. WOLFE, S. 1972, Acc. Chem. Res. 5: 102-111
140. YONEMOTO, T. 1973, J. Magn. Reson. 12: 93-101
141. YONEZAWA, T; MORISHIMA, I; KATO, H. 1966. Bull. Chem. Soc. Jpn. 39: 1398-1401
142. GRAPHER, Copyright 1986, Golden Software Inc.
143. STATGRAPHICS, Statistical Graphics System. Copyright 1985, STSC Inc. and Statistical Graphics Corporation.

Paulo Iregara Boia Carneiro

2

"EFEITOS EMPÍRICOS DOS SUBSTITUINTES EM RMN
DE CARBONO-13. CORRELAÇÕES COM PARÂMETROS
ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS DOS SUBSTITUINTES"

CARNEIRO

Apêndices

BC19105506

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Apêndices

Índice

página

Apêndice A

Espectros de RMN de Hidrogênio-1	283
----------------------------------	-----

Apêndice B

Espectros de RMN de Carbono-13	305
--------------------------------	-----

Apêndice C

Tabelas de deslocamentos químicos de ^{13}C	342
--	-----

Apêndice D

Cálculos empíricos dos deslocamentos químicos de ^{13}C	386
Método de Djerassi-Eggert	387
Método do Efeito Global	390
Método de Maciel	396
Tabelas	398

Introdução

Os apêndices A-D contém as informações que suplementam o conteúdo desta Tese. Nos apêndices A e B apresentamos os nossos espectros de RMN de Hidrogênio-1 e de Carbono-13 respectivamente, com a finalidade de documentar os nossos resultados.

No apêndice D são apresentados os cálculos dos deslocamentos químicos de aminas terciárias, etanos 1,2-dissubstituídos e alguns compostos alifáticos. Também contém algumas tabelas, necessárias aos cálculos.

No Apêndice C são apresentados os dados de deslocamentos químicos compilados da literatura, e que foram necessários à elaboração desta Tese. Procuramos organizá-los em tabelas, cada uma em princípio, correspondendo a um substituinte, incluindo apenas os compostos que interessavam ao nosso trabalho.

Essas informações foram utilizadas na discussão dos resultados por nós obtidos, mas são incluídos nesta parte para não sobrecarregar o texto com dados de literatura, e permitir uma maior fluência na discussão.

No caso de compostos em que haviam duplicidade de dados na literatura, foram escolhidos aqueles obtidos em solvente mais inerte, em maior diluição, mais recentes e mais consistentes com os demais.

No que se refere a nomenclatura dos compostos que fazem parte dessas tabelas, não se procurou atribuir nomes rigorosamente de acordo com as normas internacionais. Usou-se um sistema híbrido, procurando-se quando possível, atribuir um nome inequívoco (e.g. butano, hexanol-1, etc), e numa mesma tabela, destacar qual o substituinte que estava sendo considerado.

Assim na Tabela 83, o título Etoxiálcanos na verdade se refere aos éteres alquiletilicos, e embora o nome por exemplo, de etoxipropano seja correto para designar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, o do primeiro termo da série, etoximetano que permite obter o efeito do grupo etoxila sobre o metano, não é correto e deveria ser metoxietano.

Esta forma de denominar os compostos que nós utilizamos, objetiva simplificar a organização dos dados, e facilitar a visualização da variação dos deslocamentos químicos para um mesmo substituinte, com a variação do tamanho da cadeia carbônica.

Apéndice A

Espectros de RMN de Hidrogénio-1

Indice	página
Fig. A-1	Acetonitrila (1)
	Octanonitrila (2)
Fig. A-2	1-Fluoroexano (3)
	Butanamida (4)
Fig. A-3	Pentanamida (5)
	2-Pentanona (6)
Fig. A-4	2-Hexanona (7)
	2-Octanona (8)
Fig. A-5	2-Nonanona (9)
	2-Undecanona (10)
Fig. A-6	3-Hexanona (11)
	3-Octanona (12)
Fig. A-7	3-Nonanona (13)
	5-Nonanona (14)
Fig. A-8	Pentilmalonato de etila (15)
	Ácido heptanóico (16)
Fig. A-9	Cloreto de butanoíla (17)
	Cloreto de pentanoíla (18)
Fig. A-10	Cloreto de hexanoíla (19)
	Cloreto de heptanoíla (20)

Fig. A-11 Propanamida (21)	295
Hexanamida (22)	
Fig. A-12 Heptanamida (23)	296
Butanonitrila (24)	
Fig. A-13 Pentanonitrila (25)	297
Hexanonitrila (26)	
Fig. A-14 Heptanonitrila (27)	298
Heptanoato de etila (28)	
Fig. A-15 N,N-Dimetilpropanamida (29)	299
N,N-Dimetilbutanamida (30)	
Fig. A-16 N,N-Dimetilpentanamida (31)	300
N,N-Dimetilhexanamida (32)	
Fig. A-17 N,N-Dimetilheptanamida (33)	301
N,N-Dietilpentanamida (34)	
Fig. A-18 N,N-Dietilhexanamida (35)	302
N,N-Dietilheptanamida (36)	
Fig. A-19 Propanotioato de S-metila (37)	303
Butanotioato de S-metila (38)	
Fig. A-20 Pentanotioato de S-metila (39)	304
Hexanotioato de S-metila (40)	

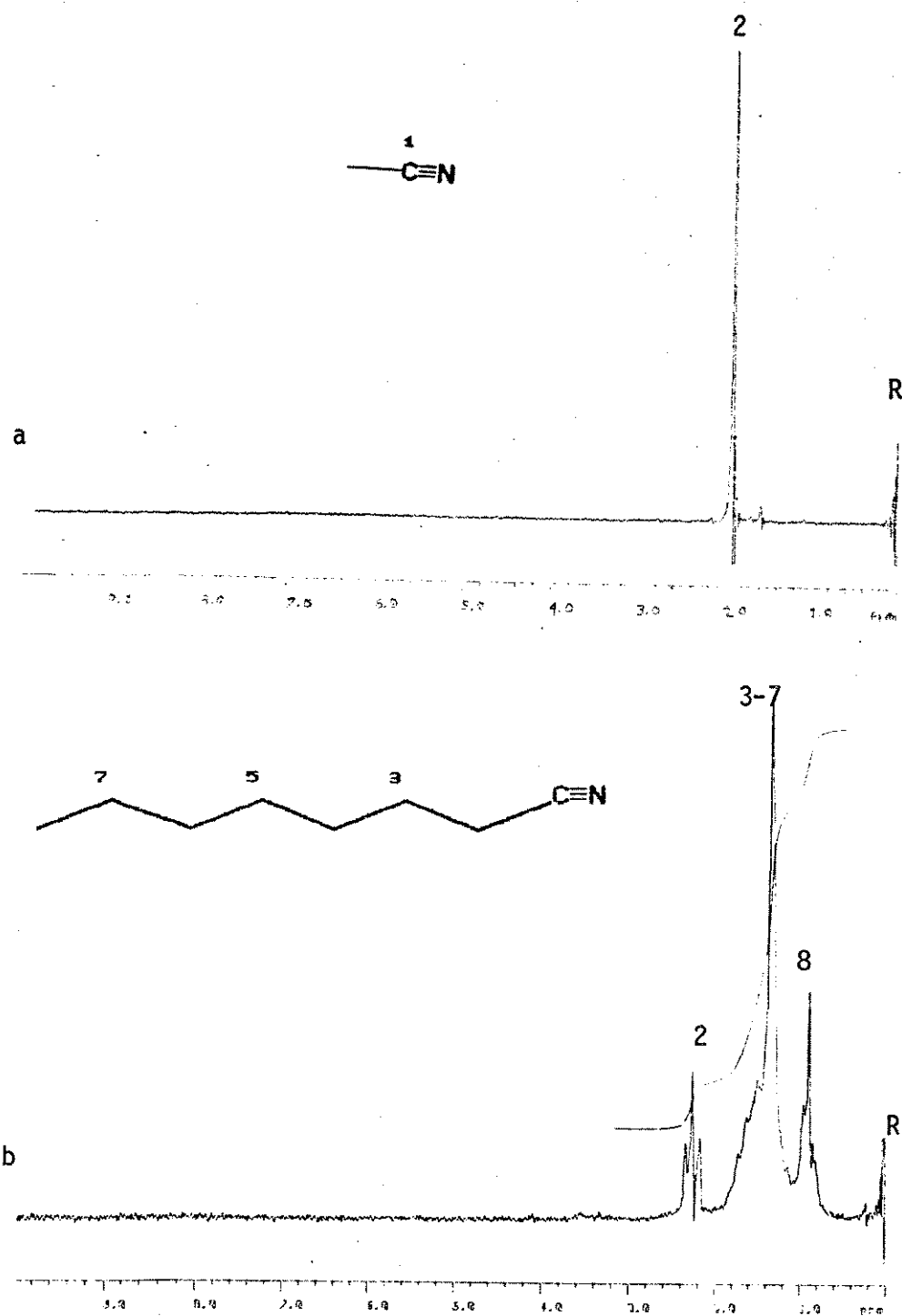


Figura A-1. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Acetonitrila (1)

b) Octanonitrila (2)

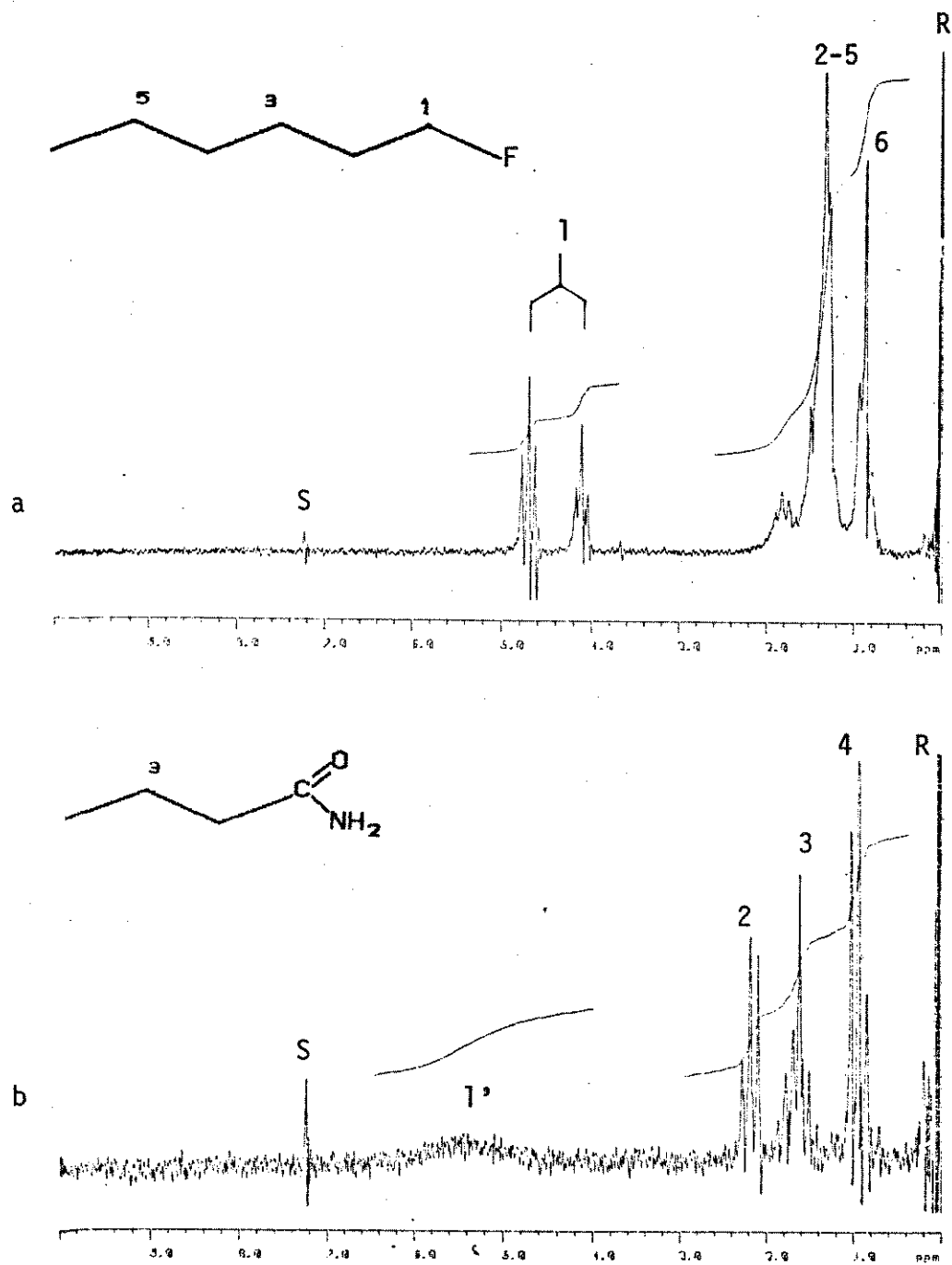


Figura A-2. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) 1-Fluorooexano (3)

b) Butanamida (4)

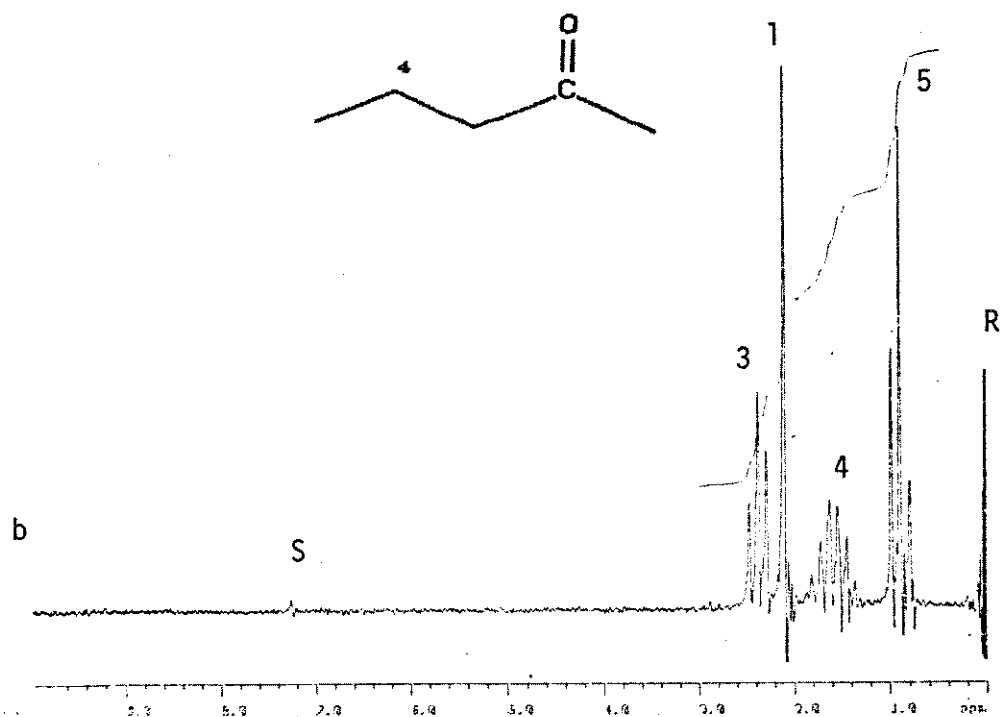
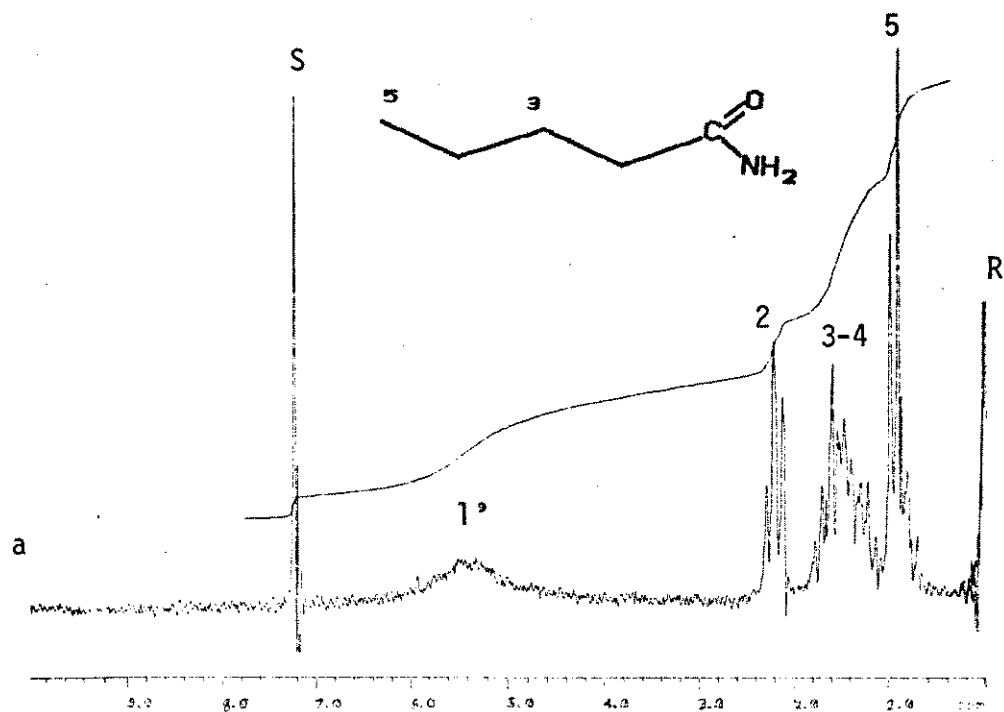


Figura A-3. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Pentanamida (5)

b) 2-Pentanona (6)

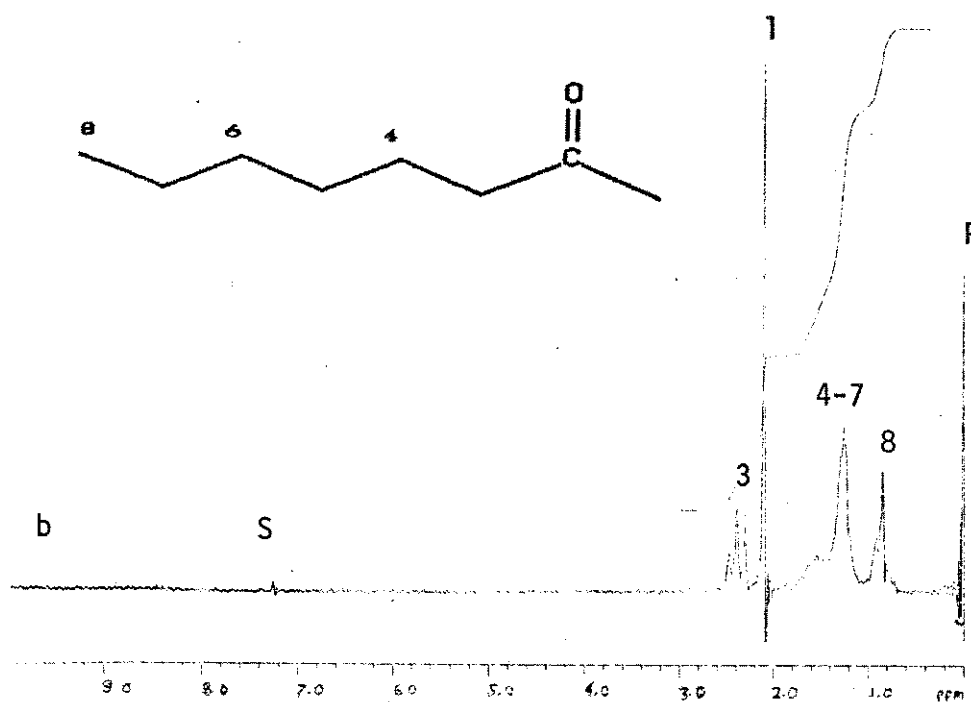
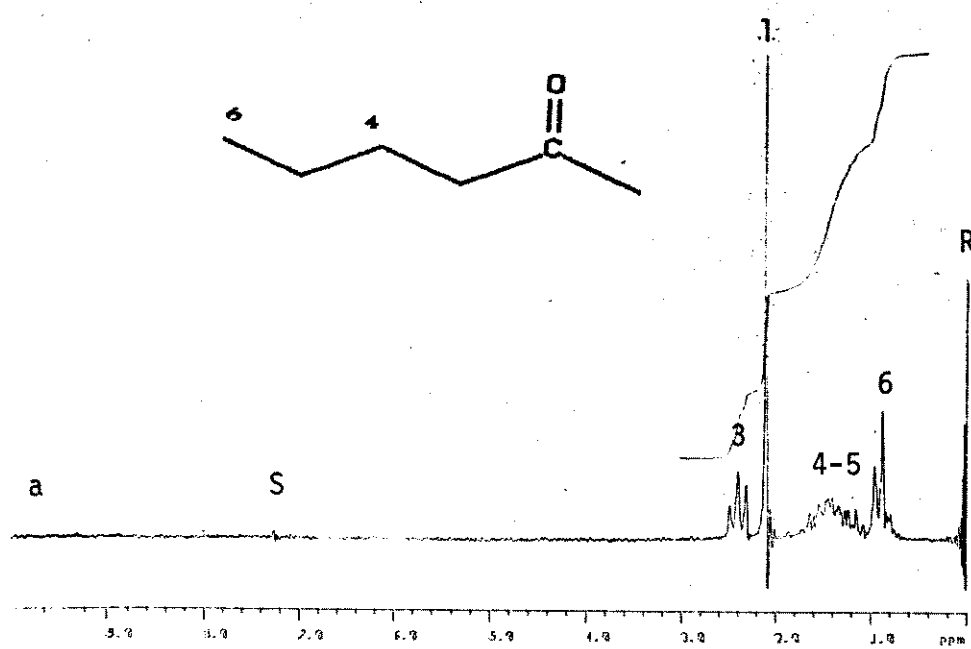


Figura A-4. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) 2-Hexanona (7)

b) 2-Octanona (8)

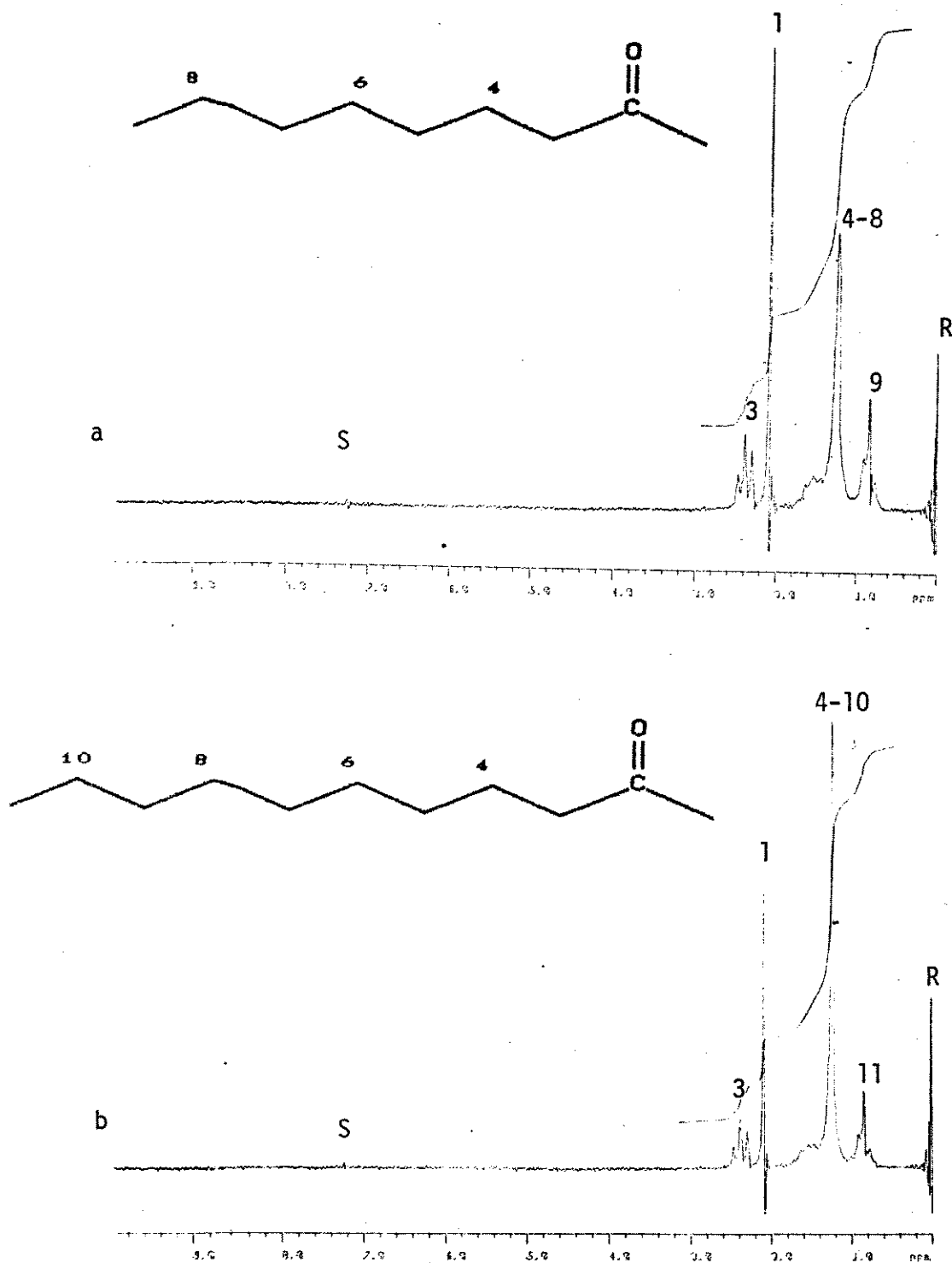


Figura A-5. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) 2-Nonanona (9)

b) 2-Undecanona (10)

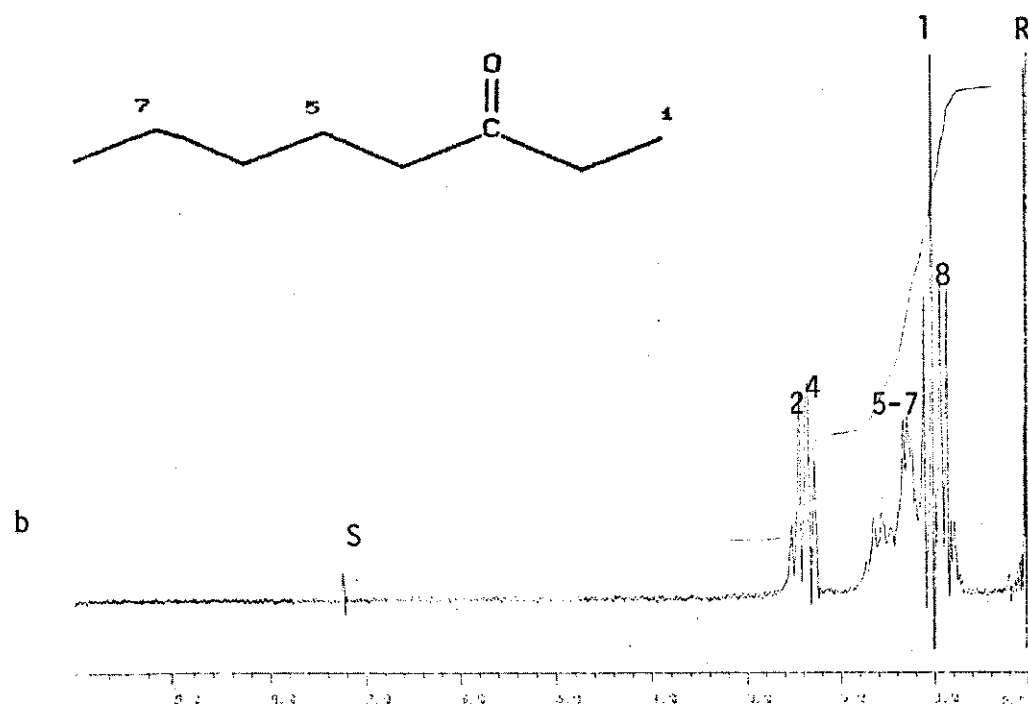
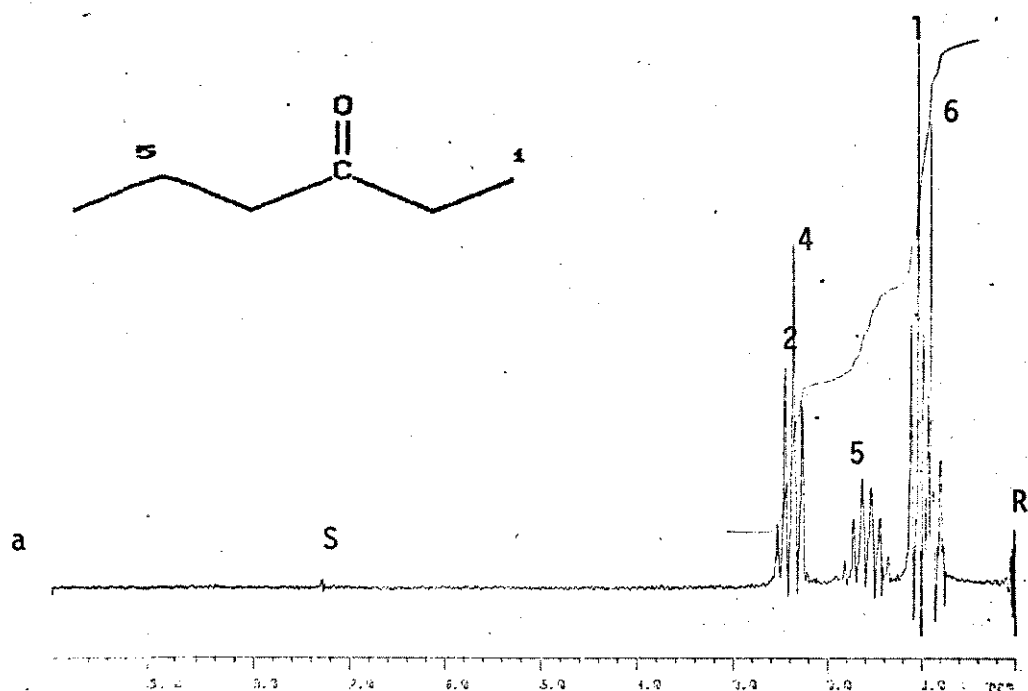


Figura A-6. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) 3-Hexanona (11)

b) 3-Octanona (12)

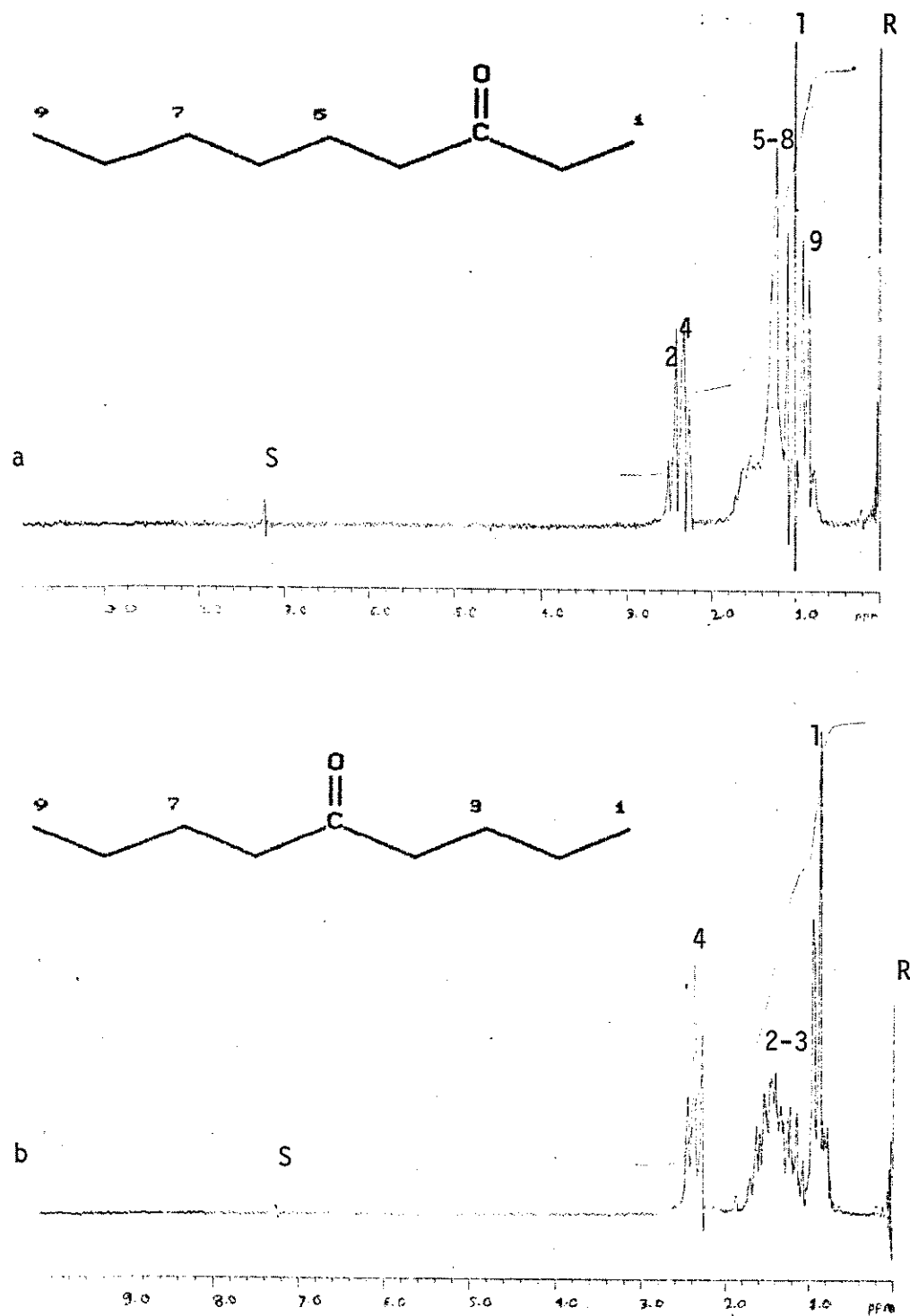


Figura A-7. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) 3-Nonanona (13)

b) 5-Nonanona (14)

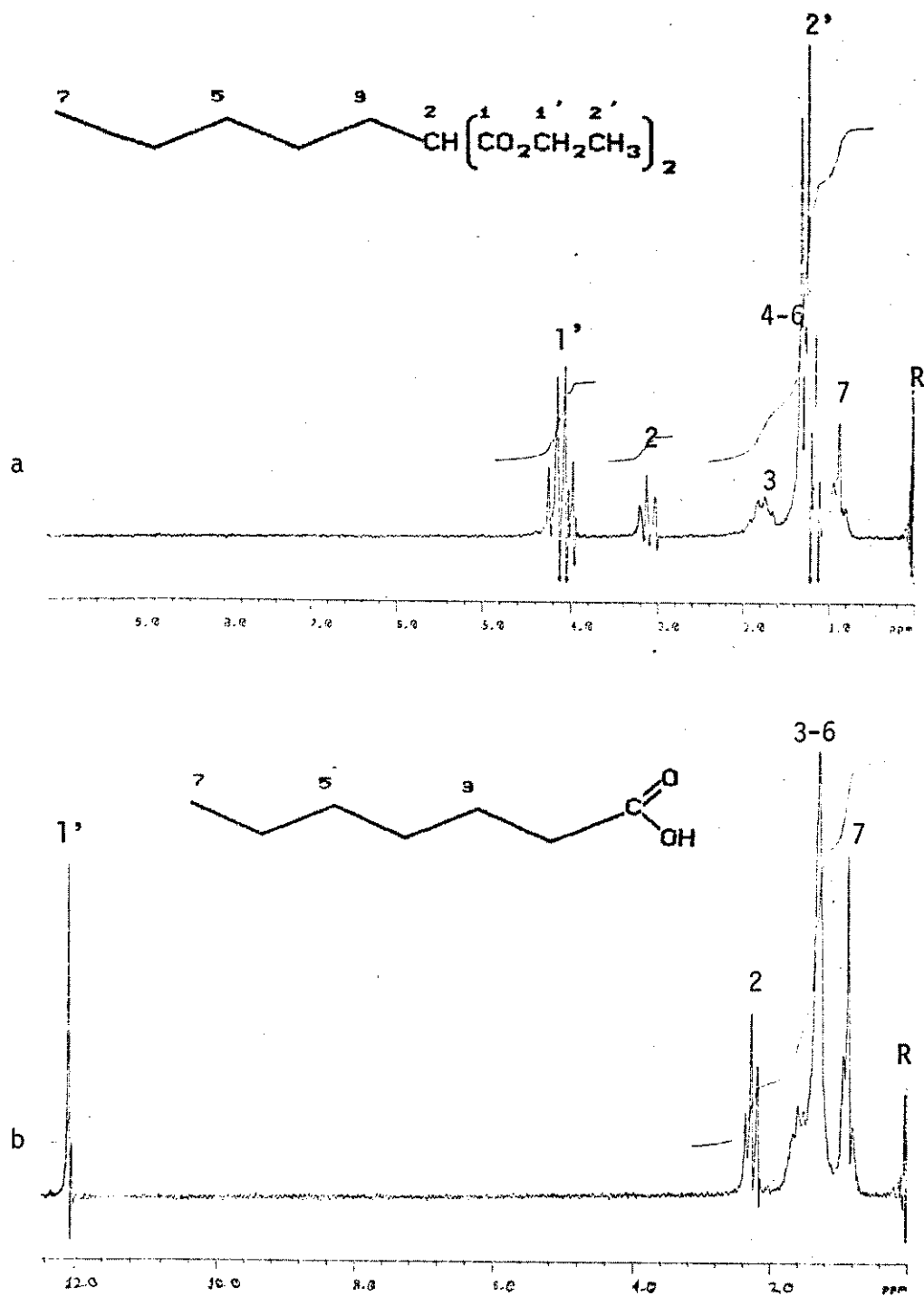


Figura A-8. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Pentilmalonato de etila (15)

b) Ácido heptanóico (16)

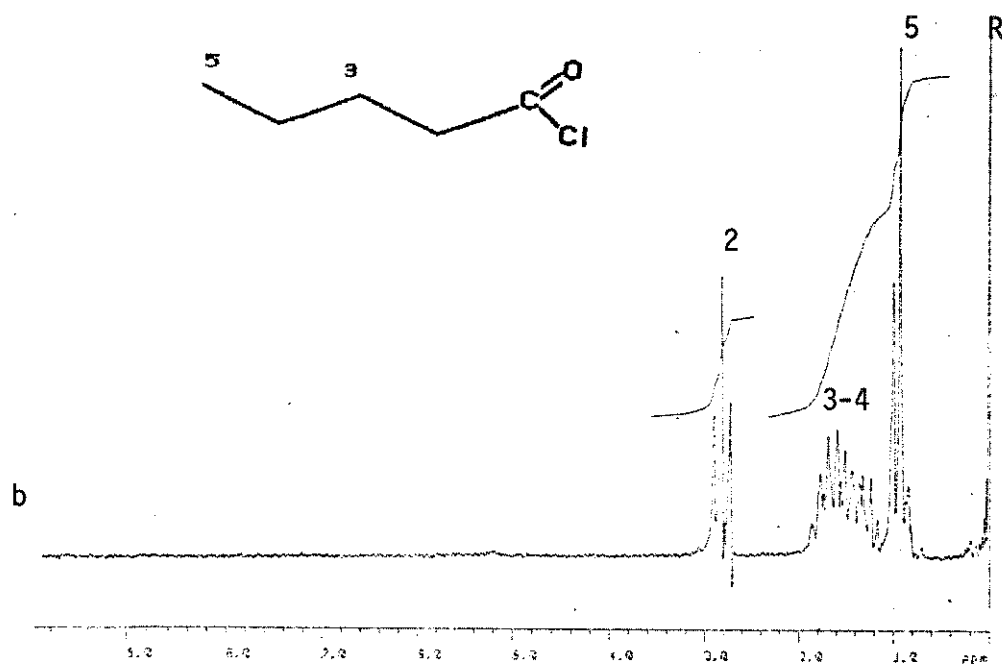
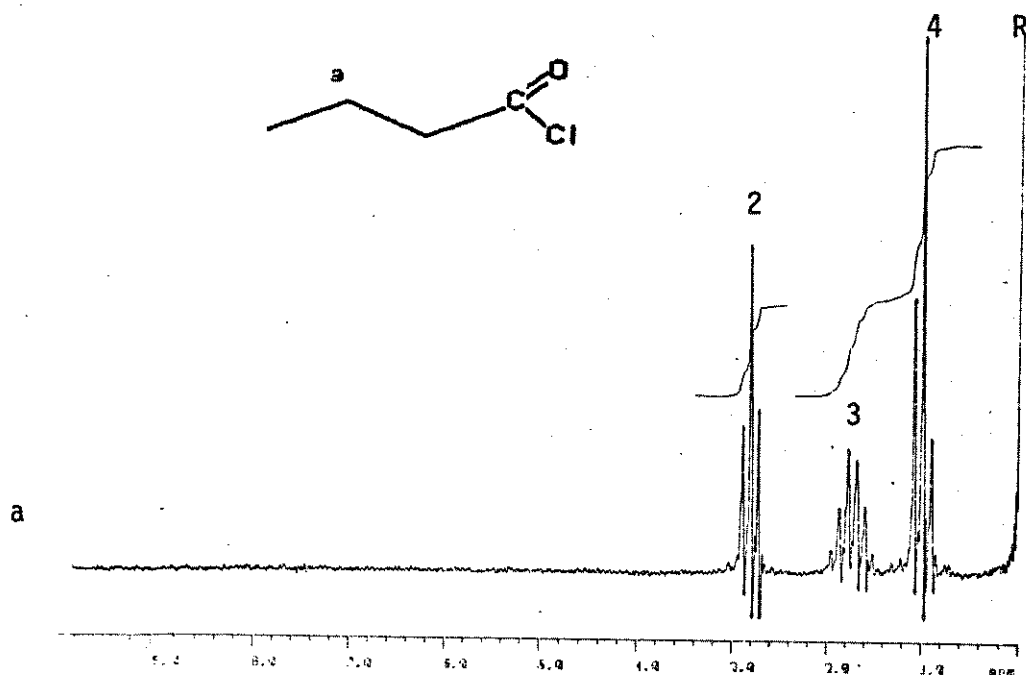


Figura A-9. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de :

a) Cloreto de butanoíla (17)

b) Cloreto de pentanoíla (18)

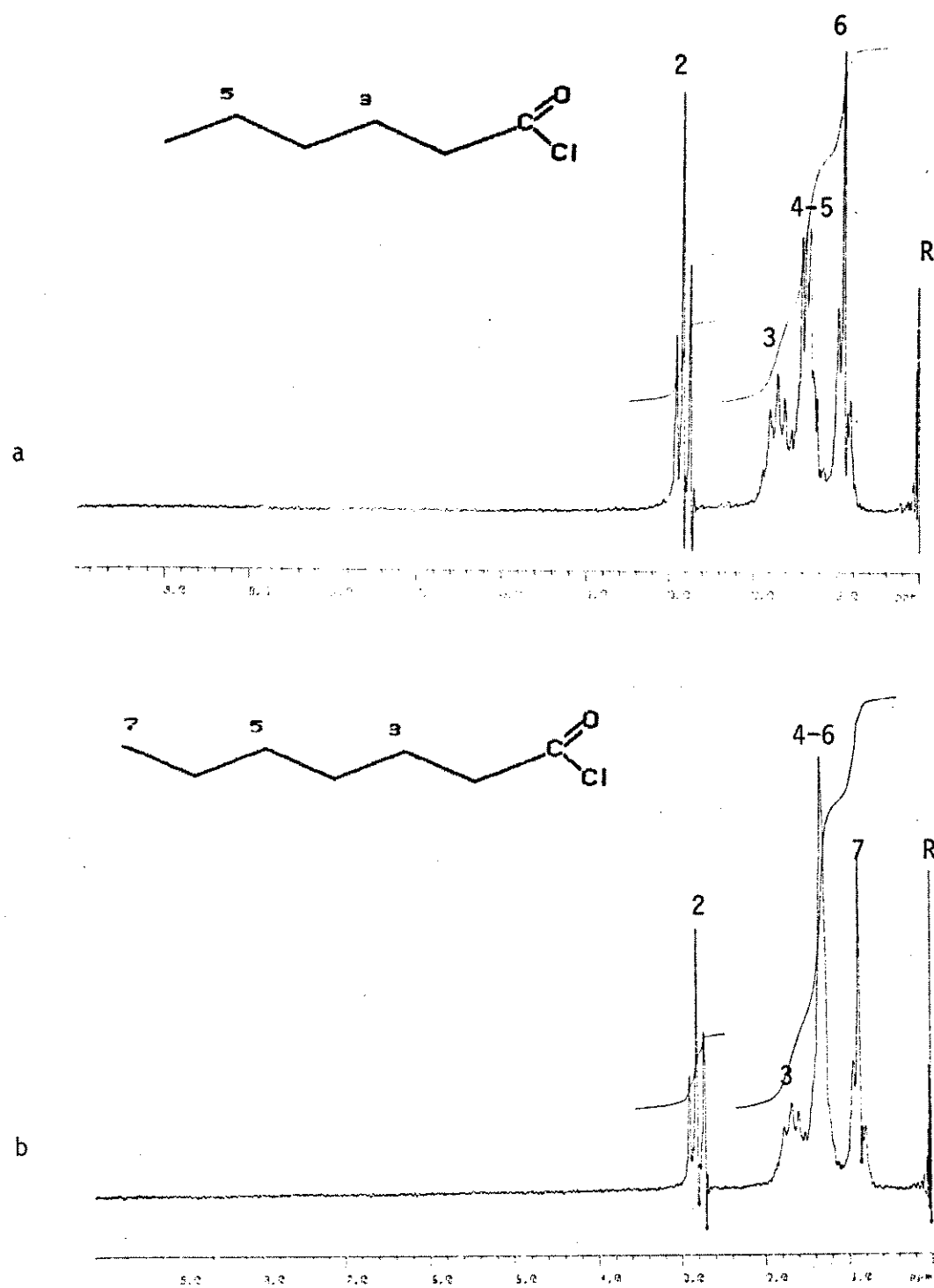


Figura A-10. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Cloreto de hexanoíla (19)

b) Cloreto de heptanoíla (20)

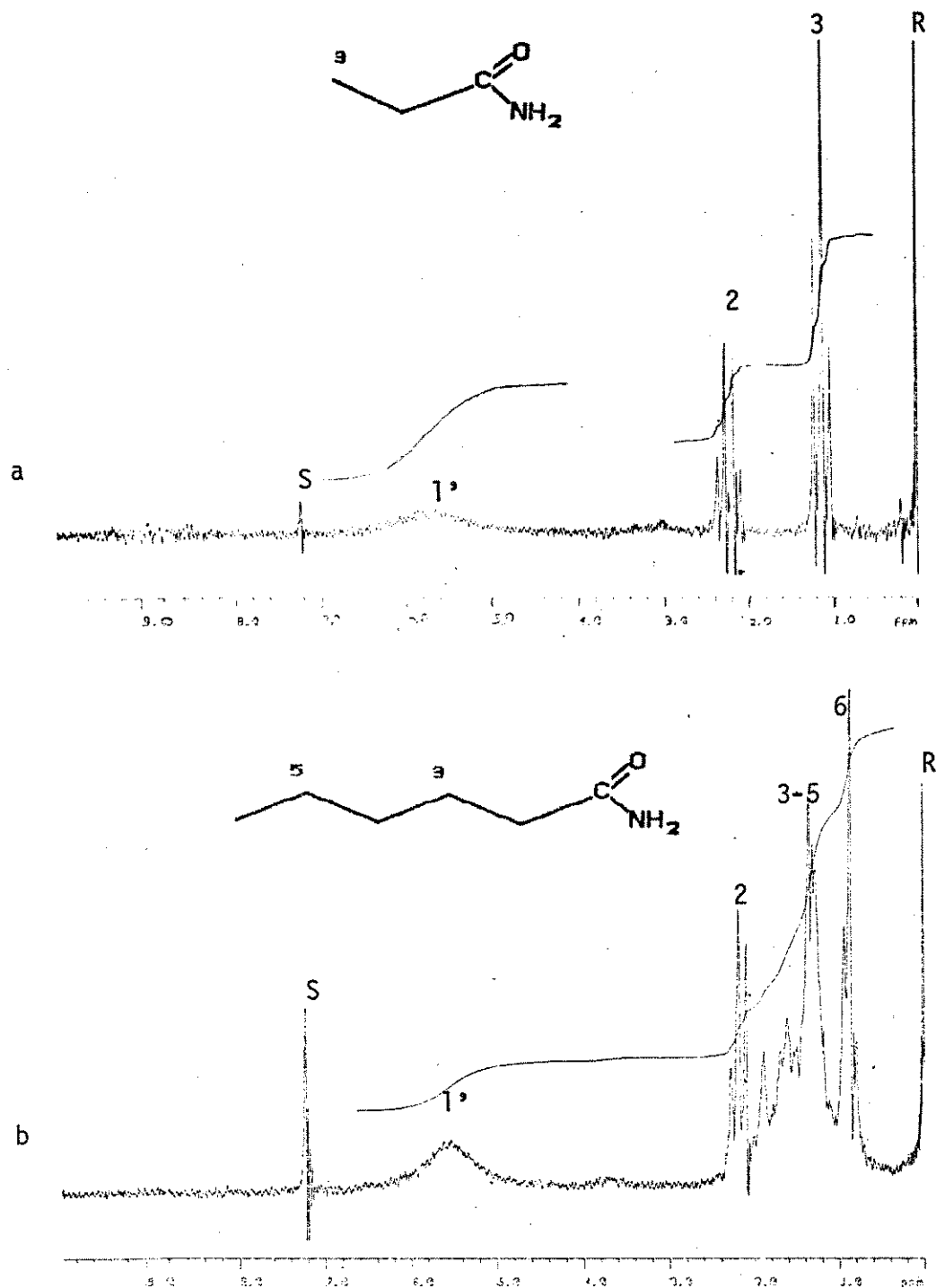


Figura A-11. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Propanamida (21)

b) Hexanamida (22)

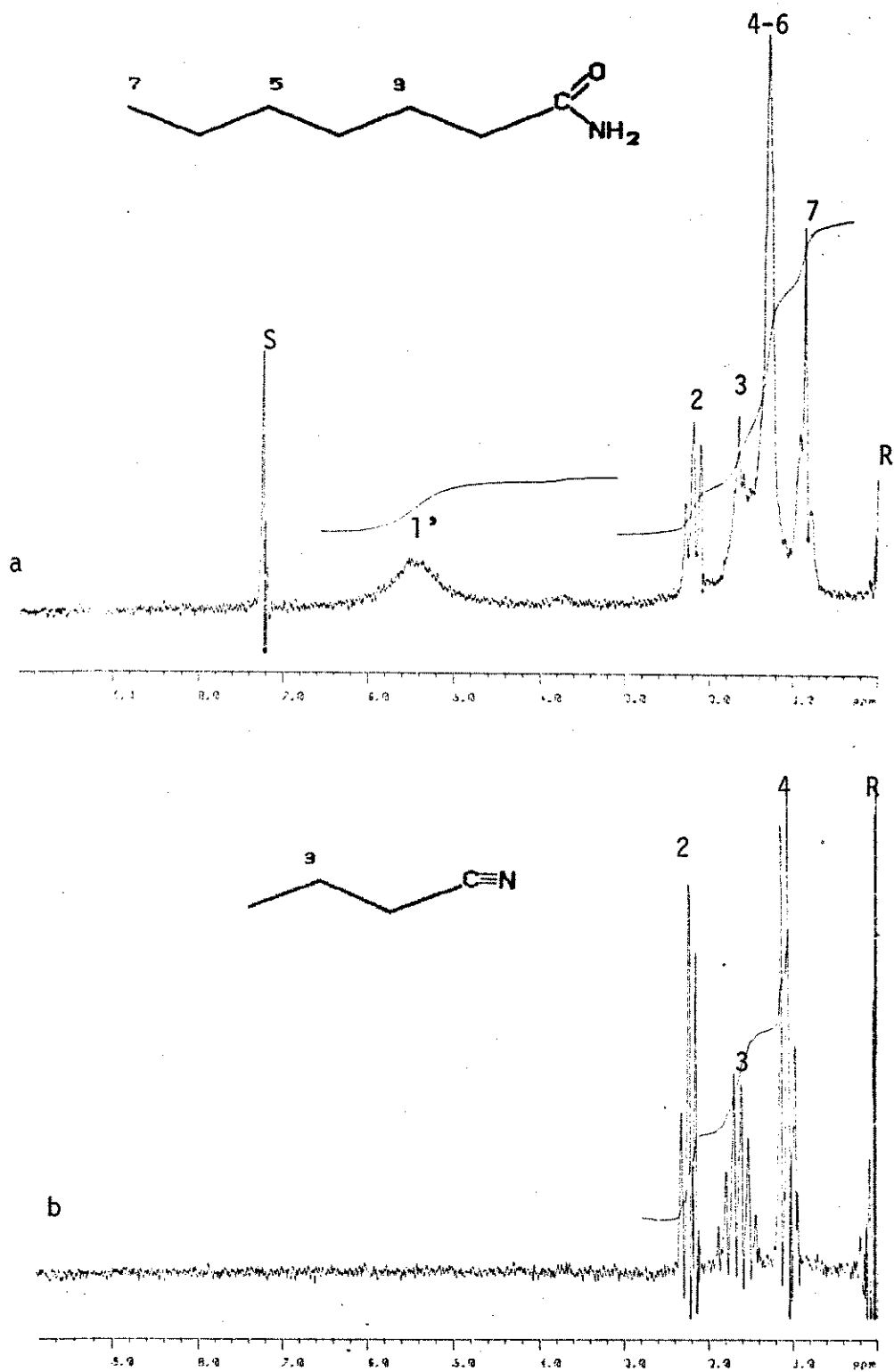


Figura A-12. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Heptanamida (23)

b) Butanonitrila (24)

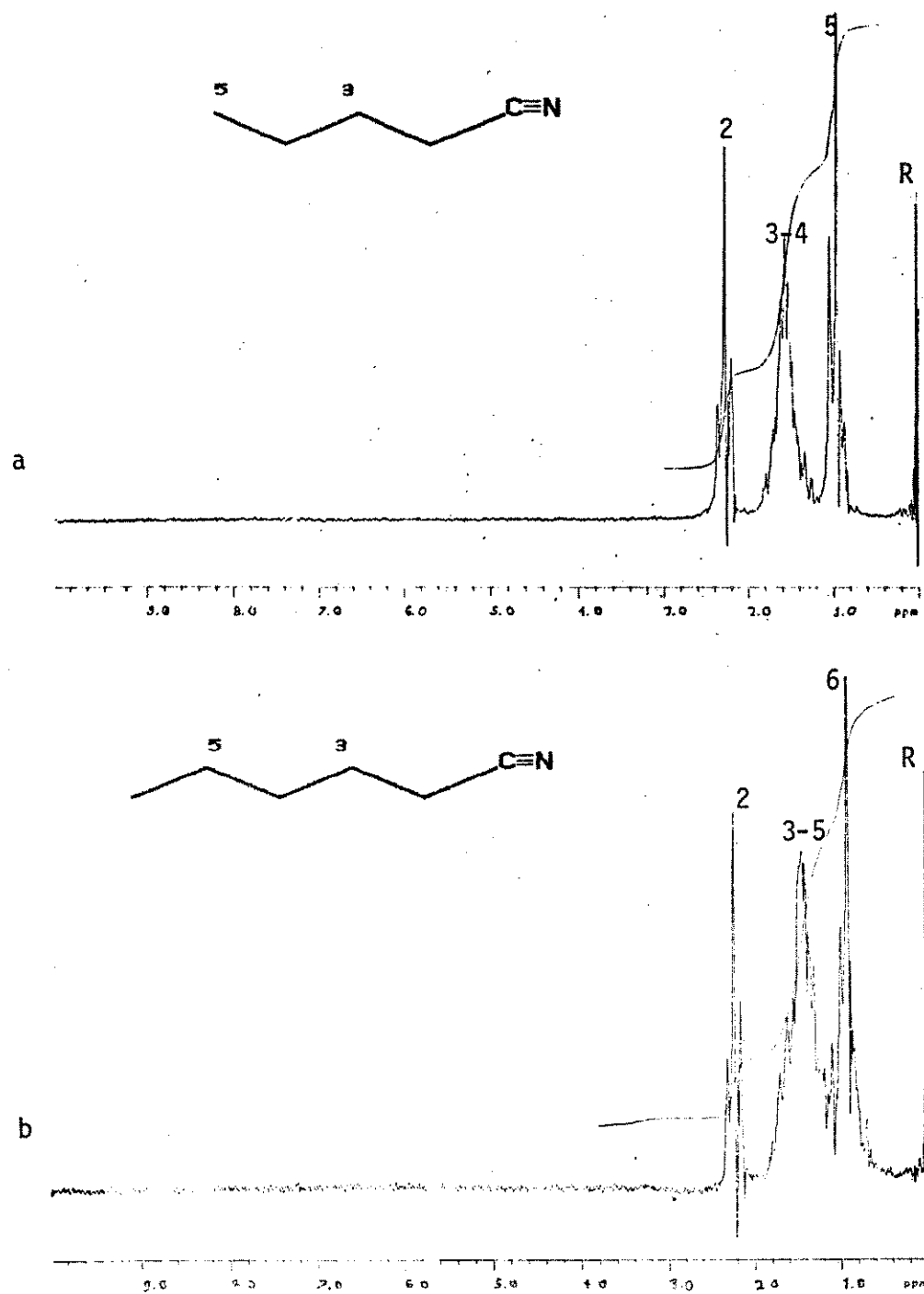


Figura A-13. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Pentanitrila (25)

b) Hexanitrila (26)

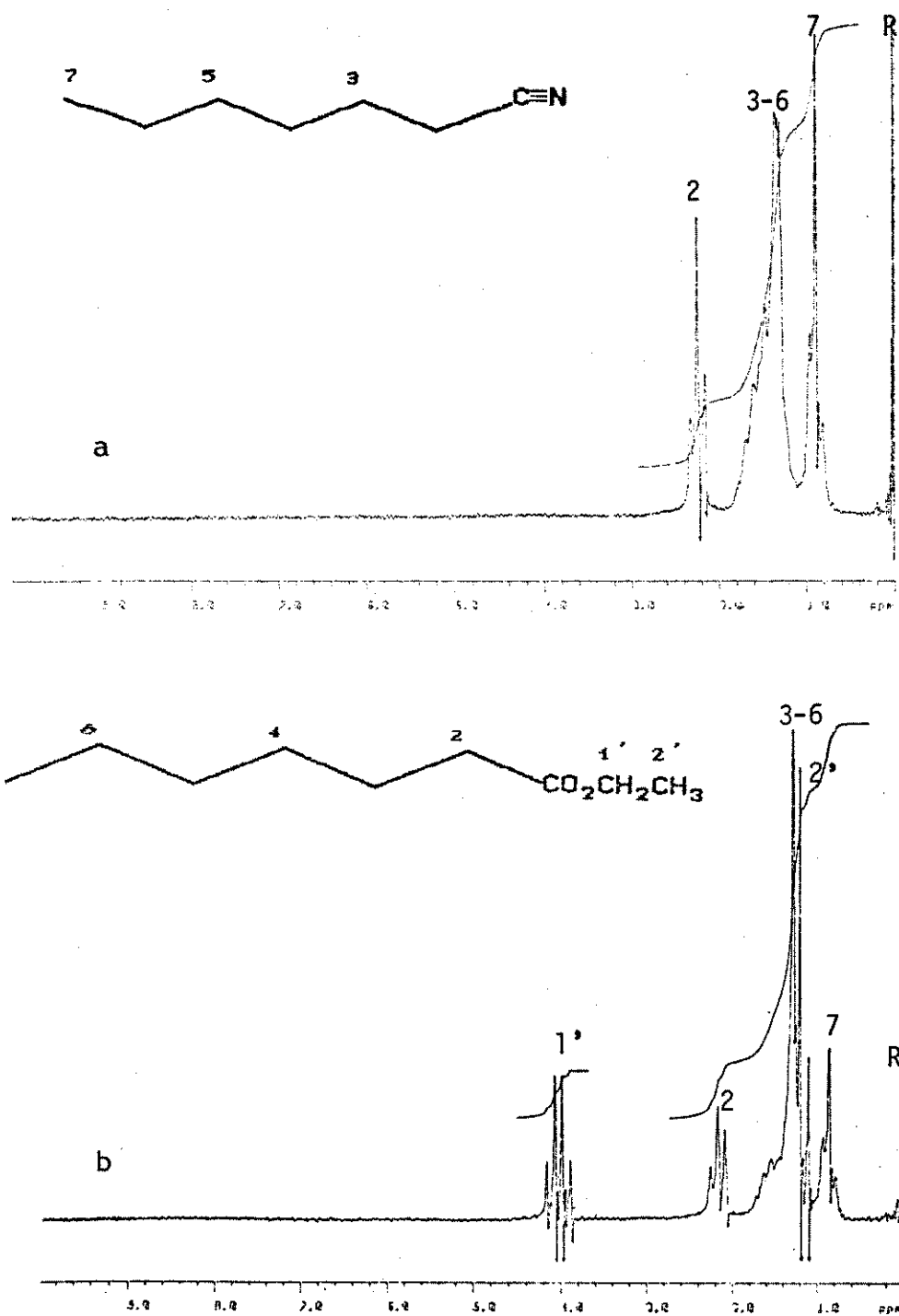


Fig. A-14. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Heptanonitrila (27)

b) Heptanoato de etila (28)

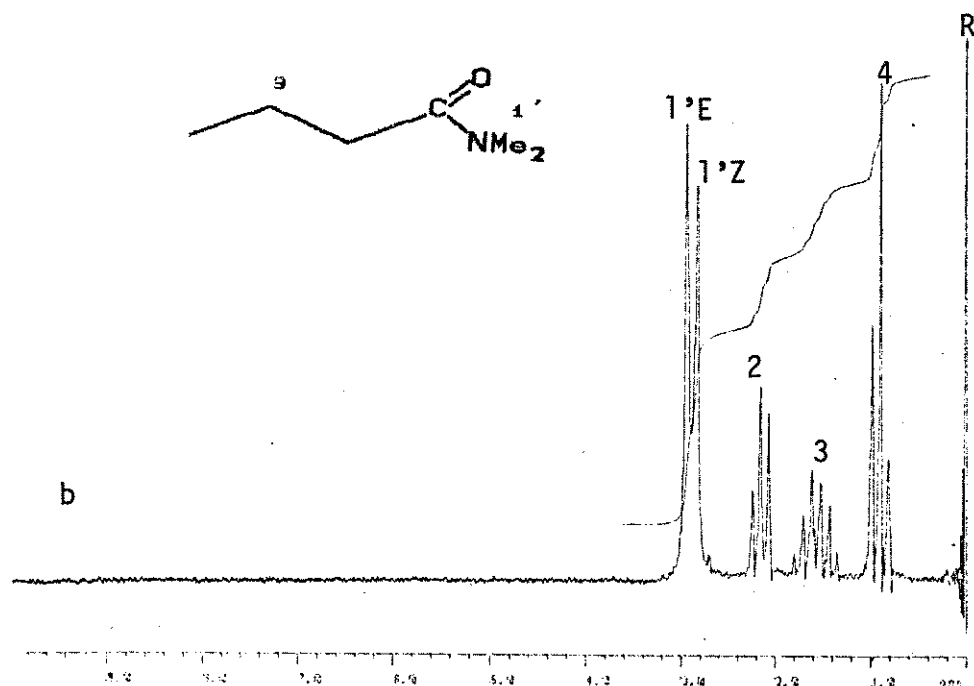
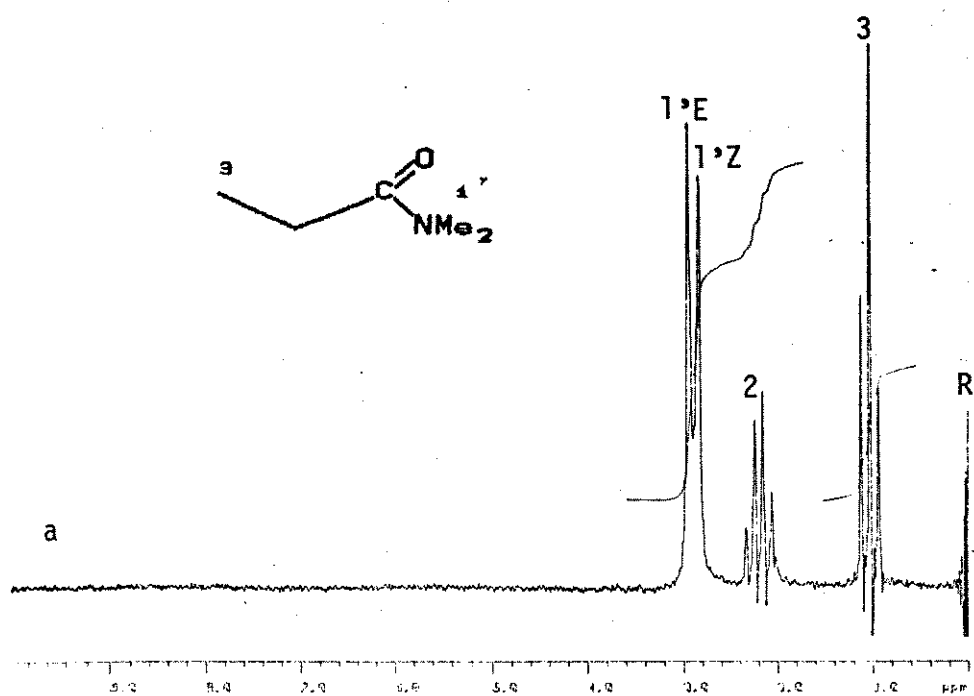


Figura A-15. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) N,N-Dimetilpropanamida (29)

b) N,N-Dimetilbutanamida (30)

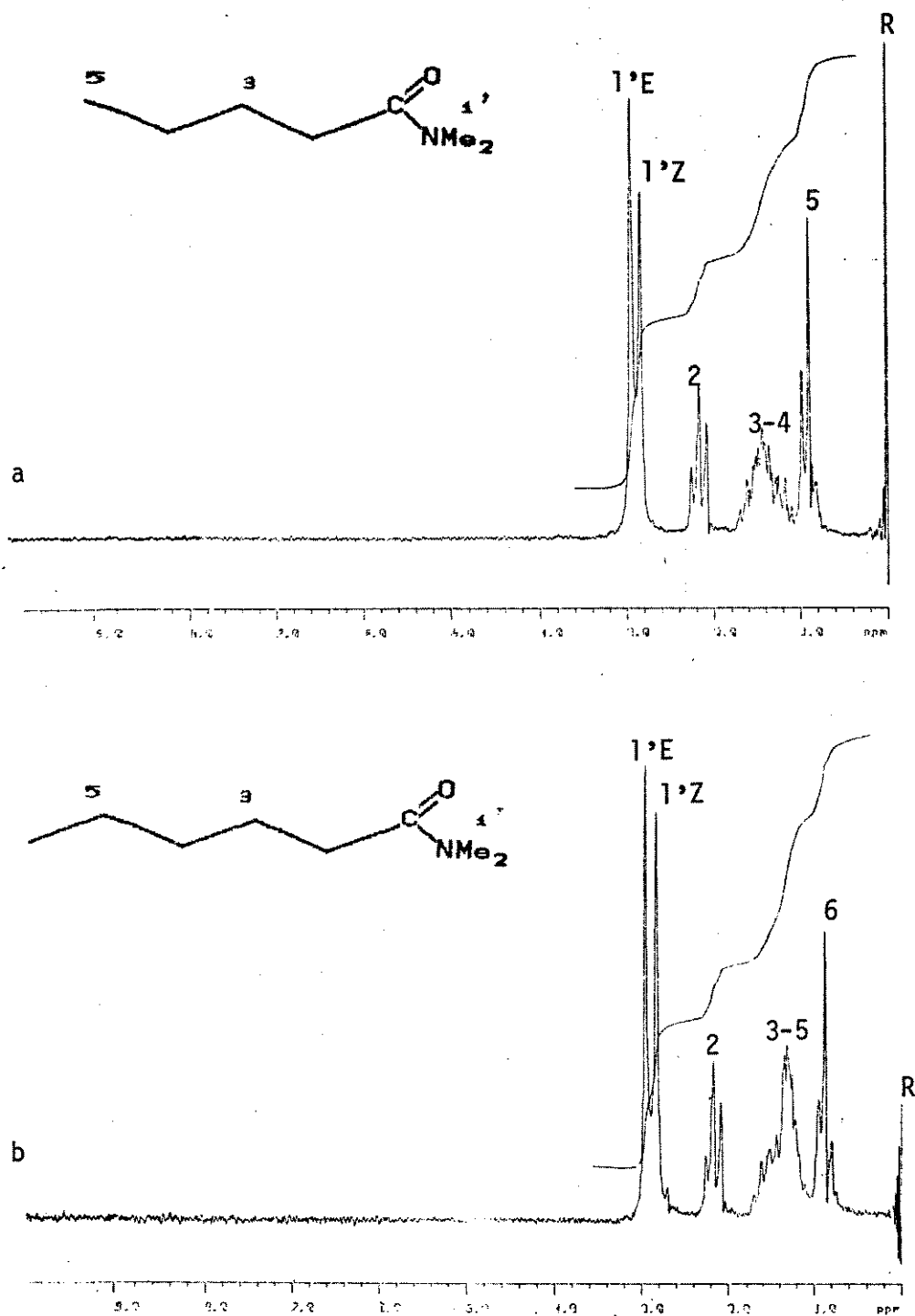


Figura A-16. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) N,N -Dimetilpentanamida (31)

b) N,N -Dimetilhexanamida (32)

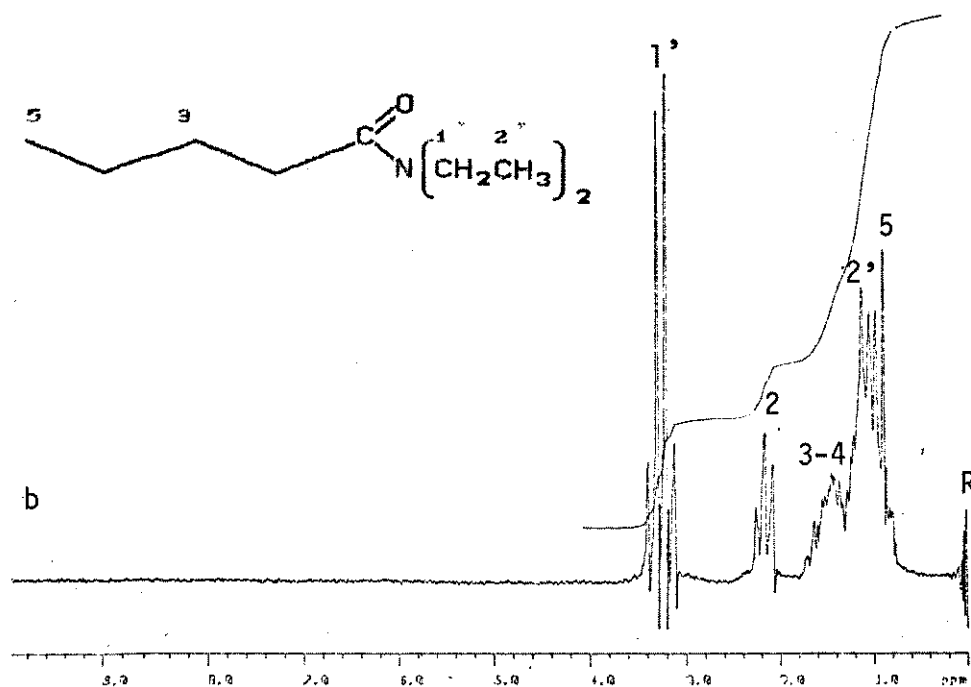
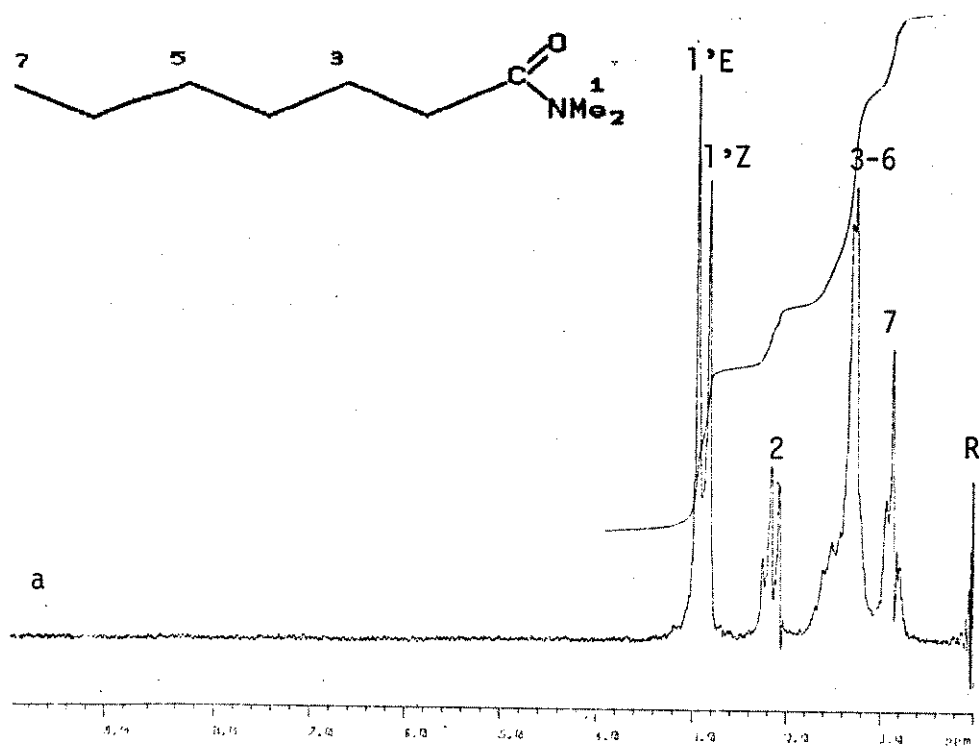


Figura A-17. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) N,N-Dimetilheptanamida (33)

b) N,N-Dietilpentanamida (34)

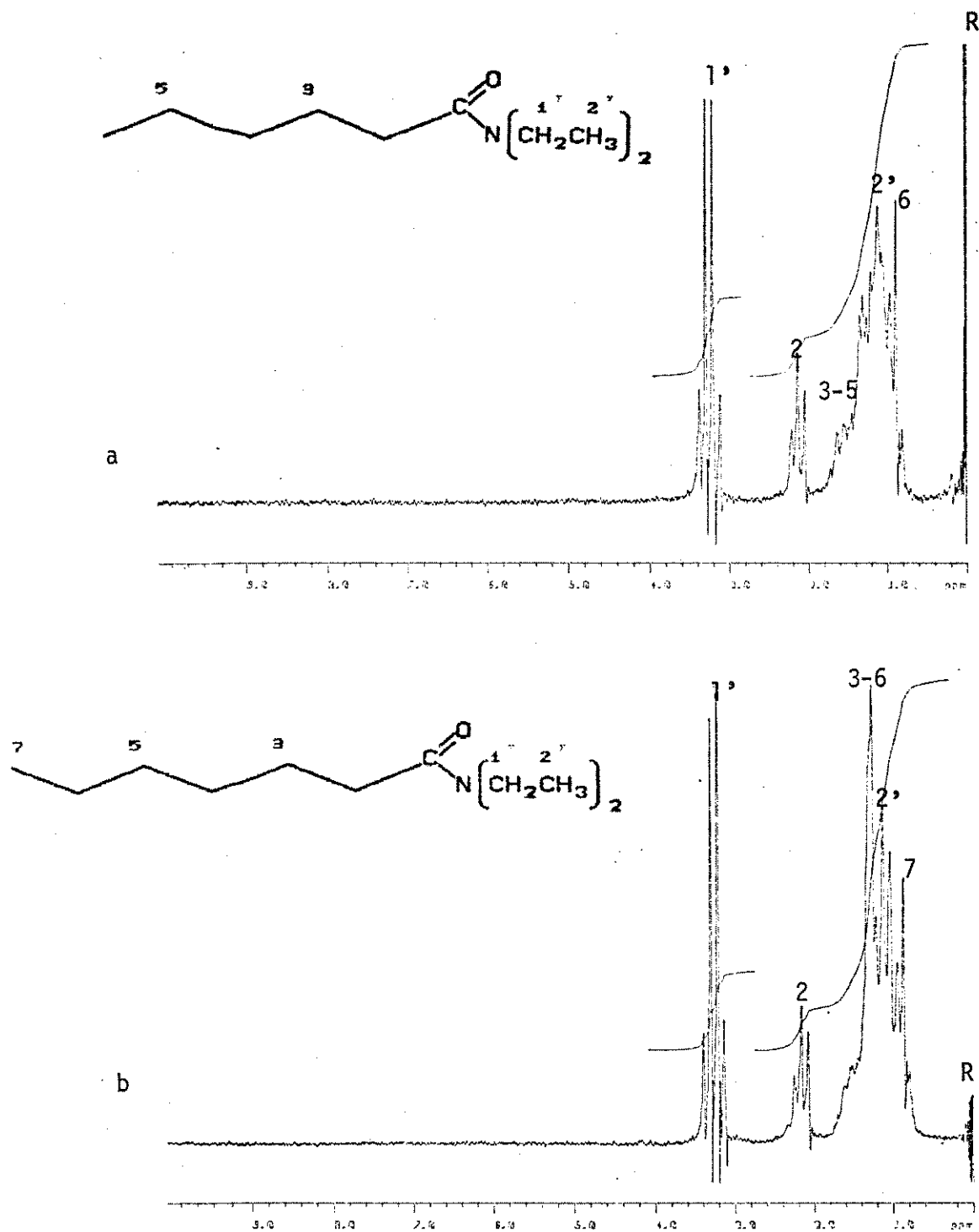


Figura A-18. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) N,N-Dietilhexanamida (35)

b) N,N-Dietilheptanamida (36)

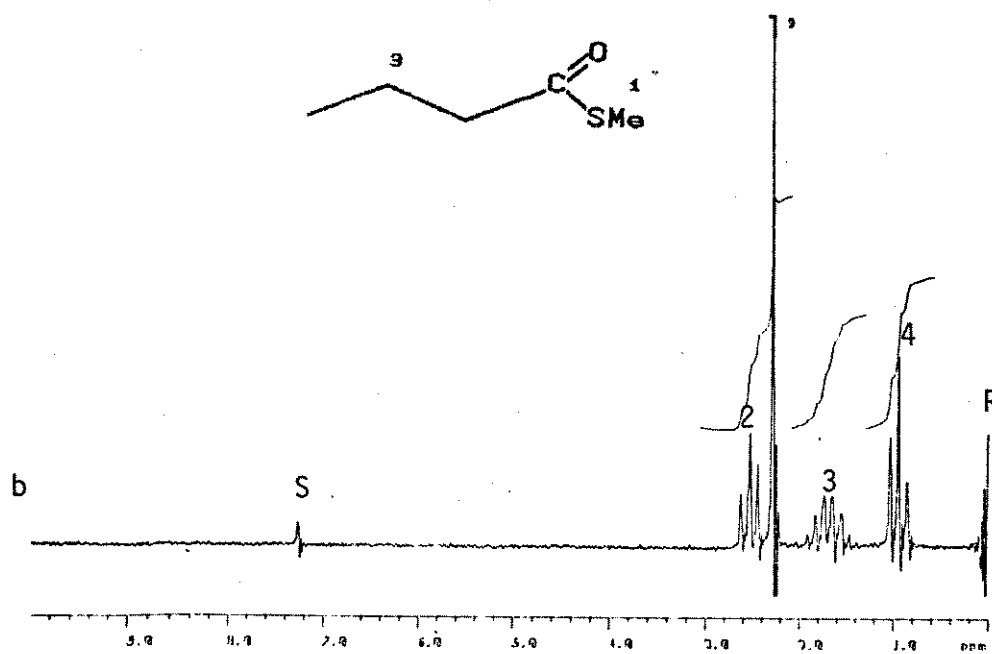
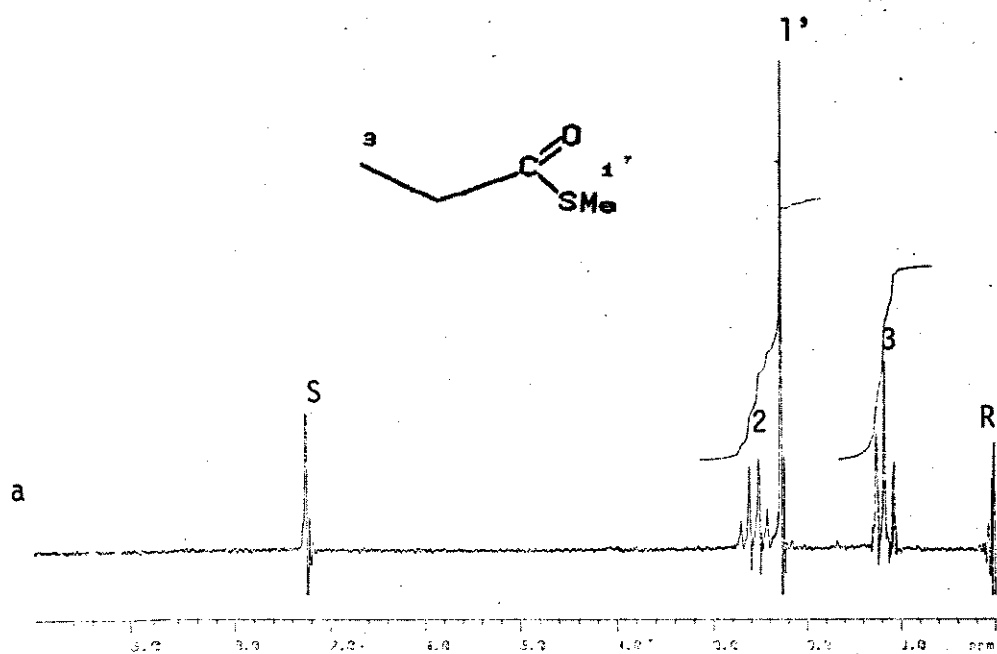


Figura A-19. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Propanotioato de S-metila (37)

b) Butanotioato de S-metila (38)

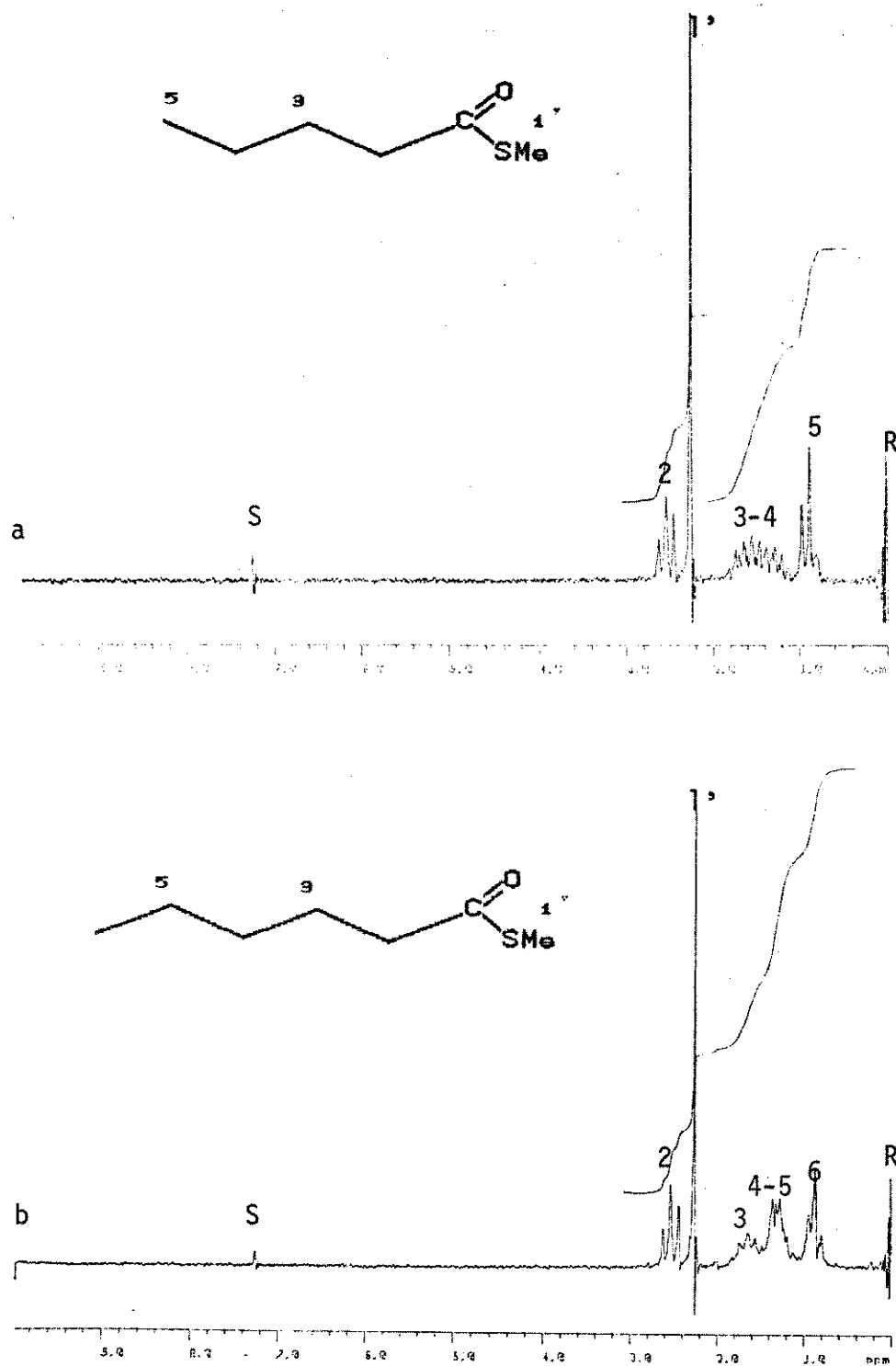


Figura A-20. Espectro de RMN de Hidrogênio-1 de:

a) Pentanotioato de S-metila (39)

b) Hexanotioato de S-metila (40)

Apéndice B

Espectros de RMN de Carbono-13

Indice	página
Fig. B-1 a) Acetonitrila (1)	307
b) Propanamida (21)	
Fig. B-2 Octanonitrila (2)	308
Fig. B-3 1-Fluoroexano (3)	309
Fig. B-4 a) Butanamida (4)	310
b) Butanonitrila (24)	
Fig. B-5 Pentanamida (5)	311
Fig. B-6 2-Pentanona (6)	312
Fig. B-7 2-Hexanona (7)	313
Fig. B-8 2-Octanona (8)	314
Fig. B-9 2-Nonanona (9)	315
Fig. B-10 2-Undecanona (10)	316
Fig. B-11 3-Hexanona (11)	317
Fig. B-12 3-Octanona (12)	318
Fig. B-13 3-Nonanona (13)	319
Fig. B-14 5-Nonanona (14)	320
Fig. B-15 Pentilmalonato de etila (15)	321
Fig. B-16 Cloreto de hexanoíla (19)	322
Fig. B-17 Cloreto de heptanoíla (20)	323
Fig. B-18 Hexanamida (22)	324
Fig. B-19 Heptanamida (23)	325

Fig. B-20	Pentanonitrila (25)	326
Fig. B-21	Hexanonitrila (26)	327
Fig. B-22	Heptanonitrila (27)	328
Fig. B-23	Heptanoato de etila (28)	329
Fig. B-24	N,N-Dimetilpropanamida (29)	330
Fig. B-25	N,N-Dimetilbutanamida (30)	331
Fig. B-26	N,N-Dimetilpentanamida (31)	332
Fig. B-27	N,N-Dimetilhexanamida (32)	333
Fig. B-28	N,N-Dimetilheptanamida (33)	334
Fig. B-29	N,N-Dietilpentanamida (34)	335
Fig. B-30	N,N-Dietilhexanamida (35)	336
Fig. B-31	N,N-Dietilheptanamida (36)	337
Fig. B-32	Propanotioato de S-metila (37)	338
Fig. B-33	Butanotioato de S-metila (38)	339
Fig. B-34	Pentanotioato de S-metila (39)	340
Fig. B-35	Hexanotioato de S-metila (40)	341

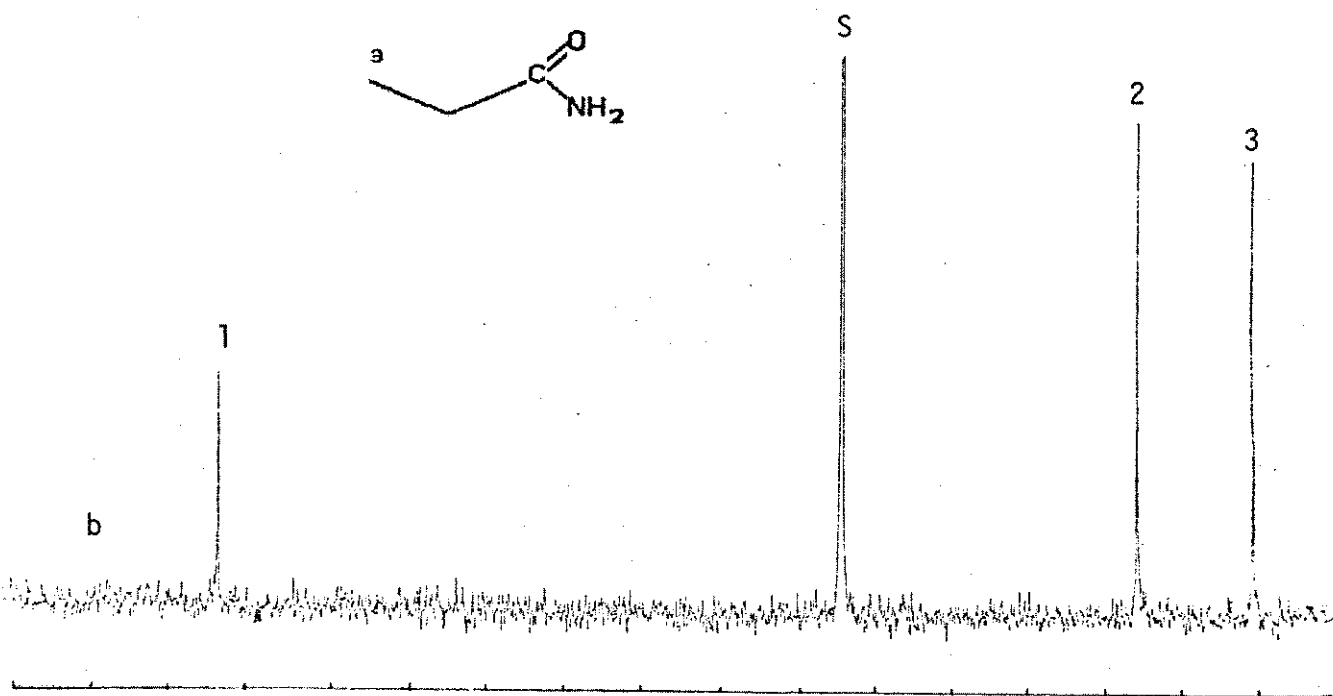
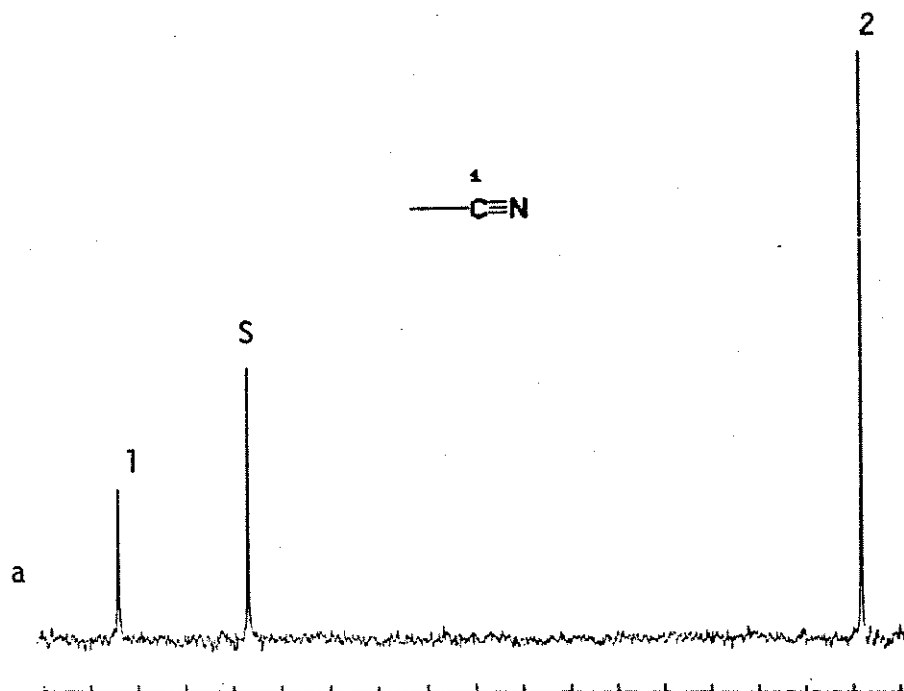


Figura B-1: Espectro de RMN de ^{13}C de:

a) Acetonitrila (1), com desacoplamento de próton

b) Propanamida (21), com desacoplamento de próton

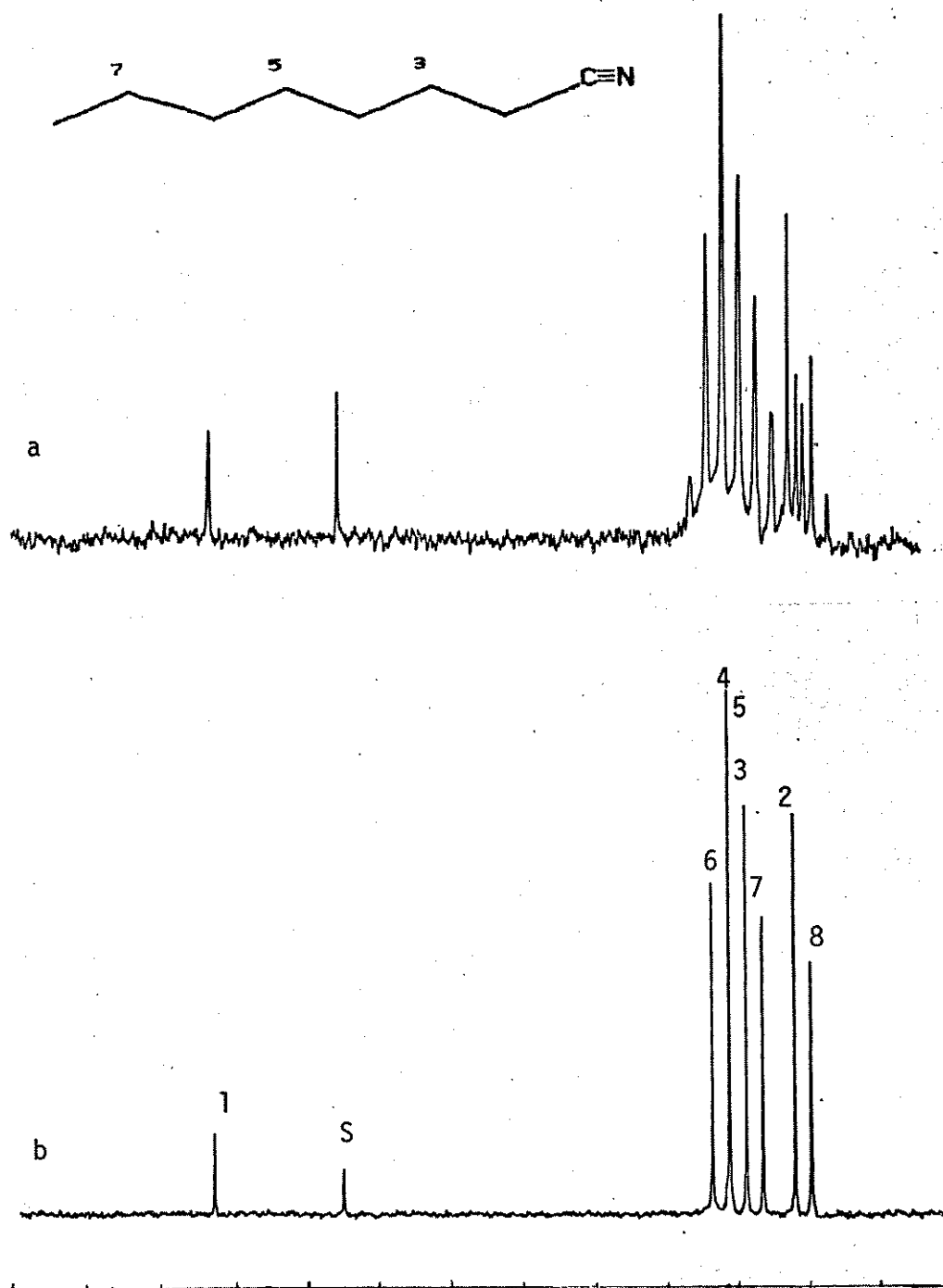


Figura B-2: Espectro de RMN de ^{13}C de Octanonitrila (2):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

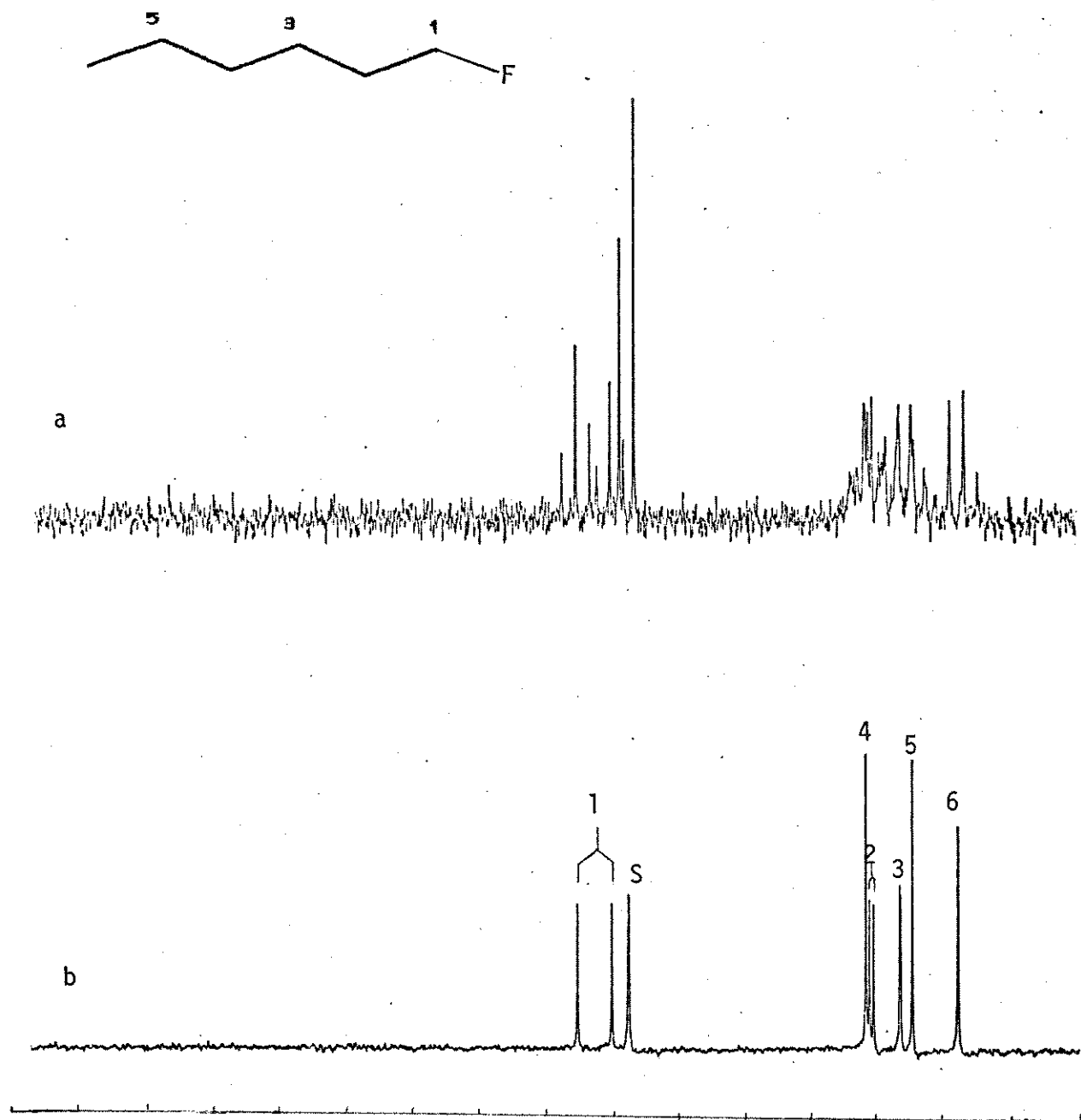


Figura B-3: Espectro de RMN de ^{13}C de 1-Fluorohexano (3):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

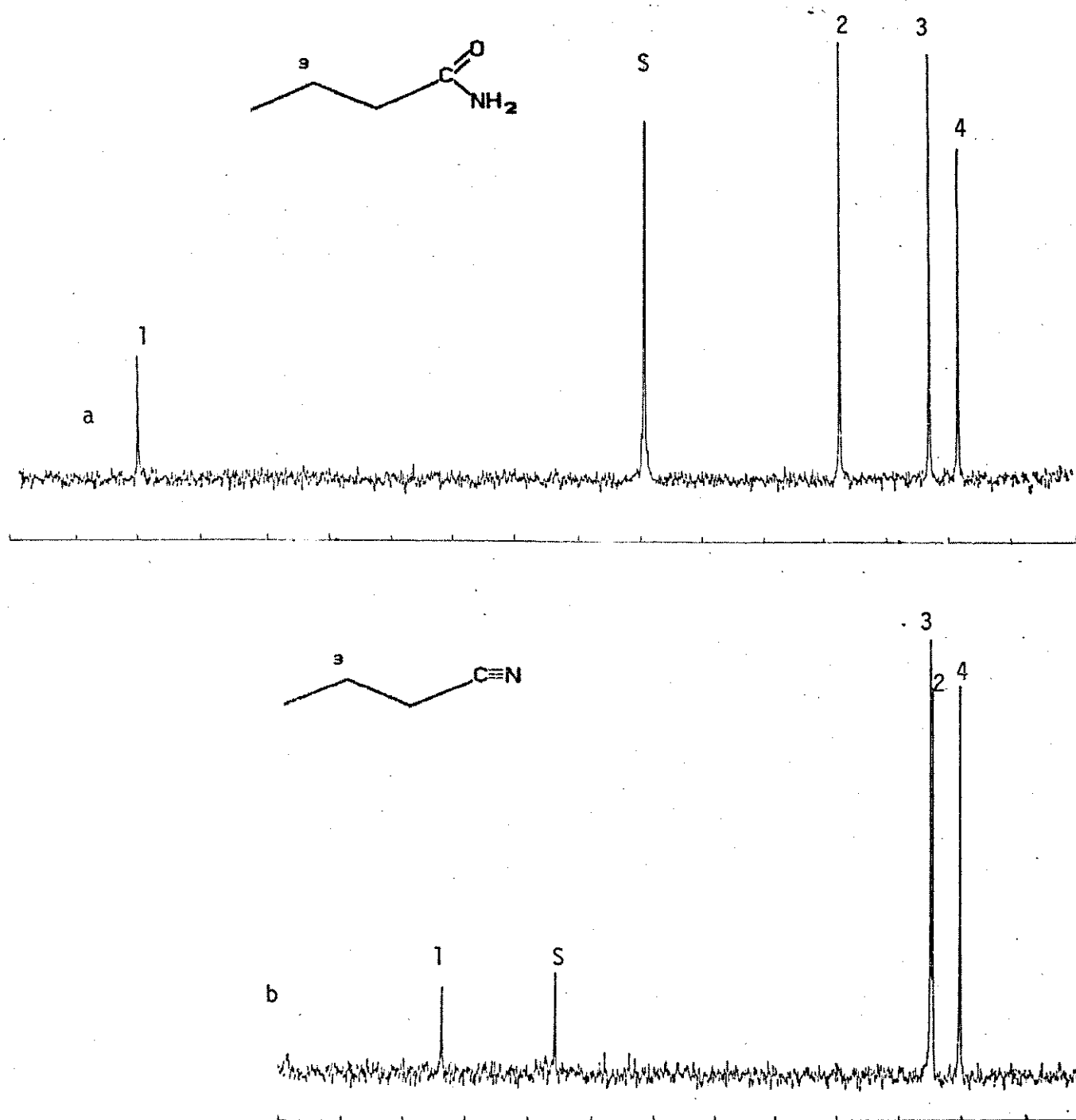


Figura B-4: Espectro de RMN de ^{13}C de:

- a) Butanamida (4), com desacoplamento de próton
- b) Butanonitrila (24), com desacoplamento de próton

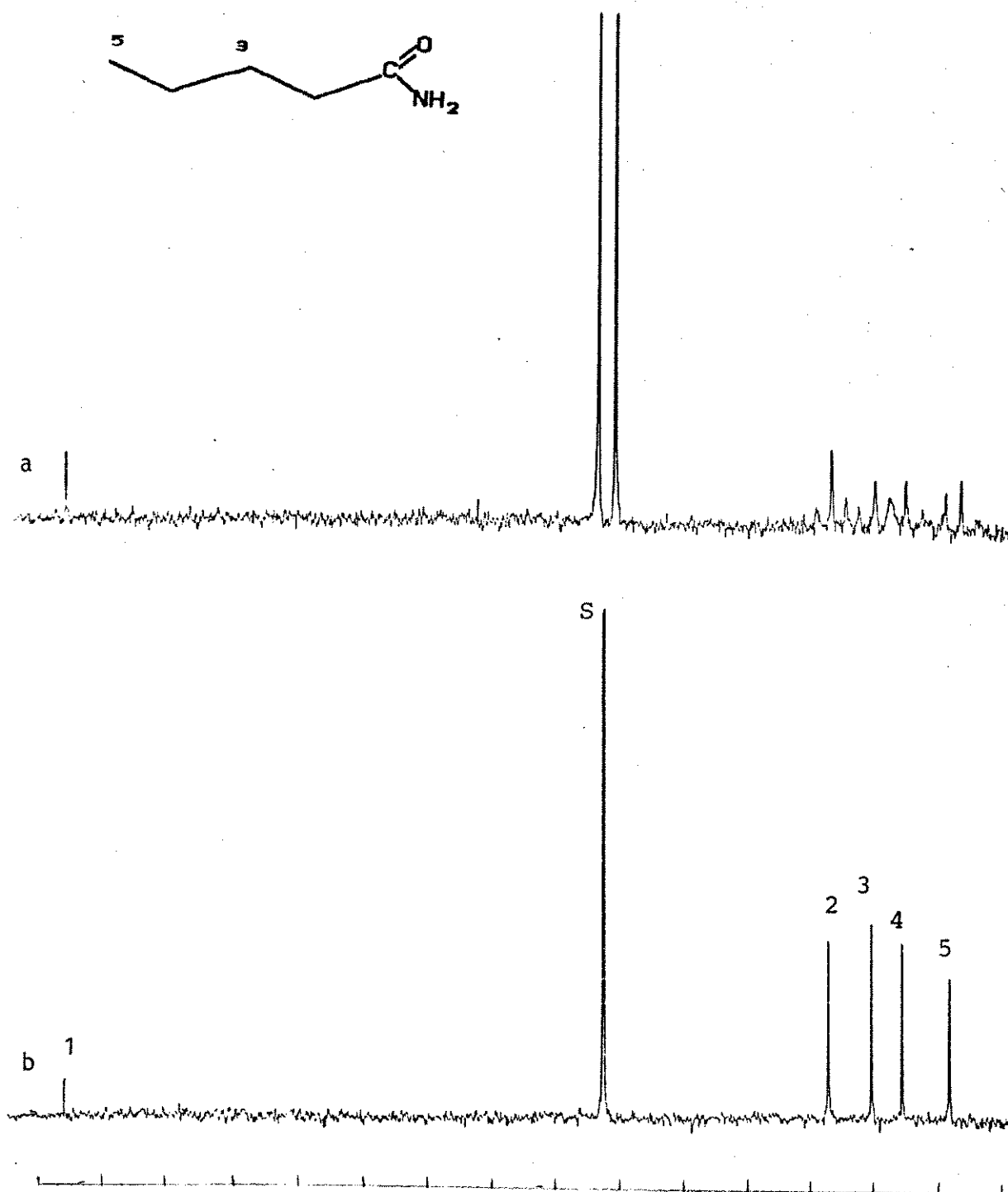


Figura B-5: Espectro de RMN de ^{13}C de Pentanamida (5):

- a) com observação de acoplamento (SFORD)
- b) com desacoplamento de próton

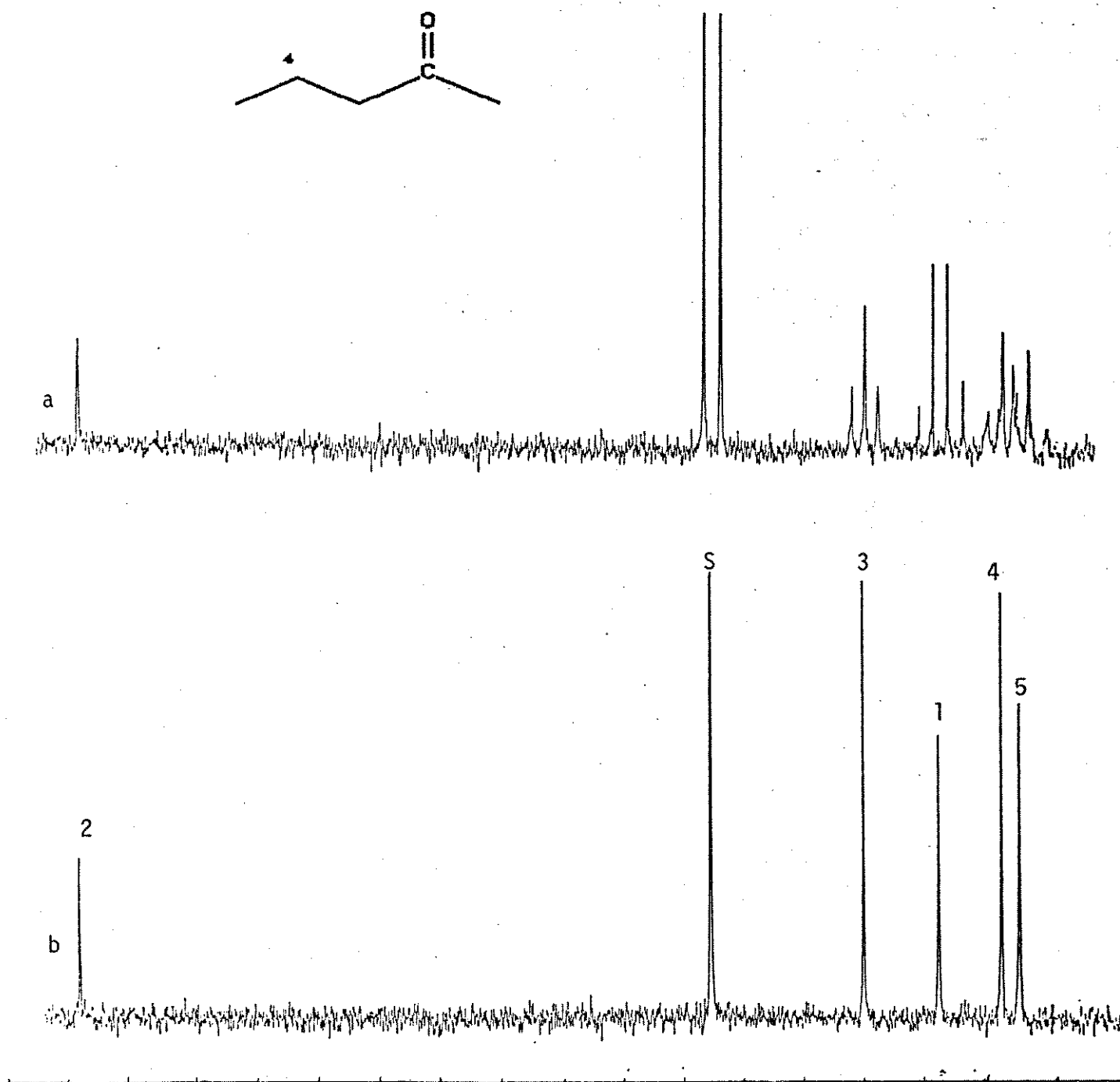


Figura B-6: Espectro de RMN de ^{13}C de 2-Pentanona (6):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

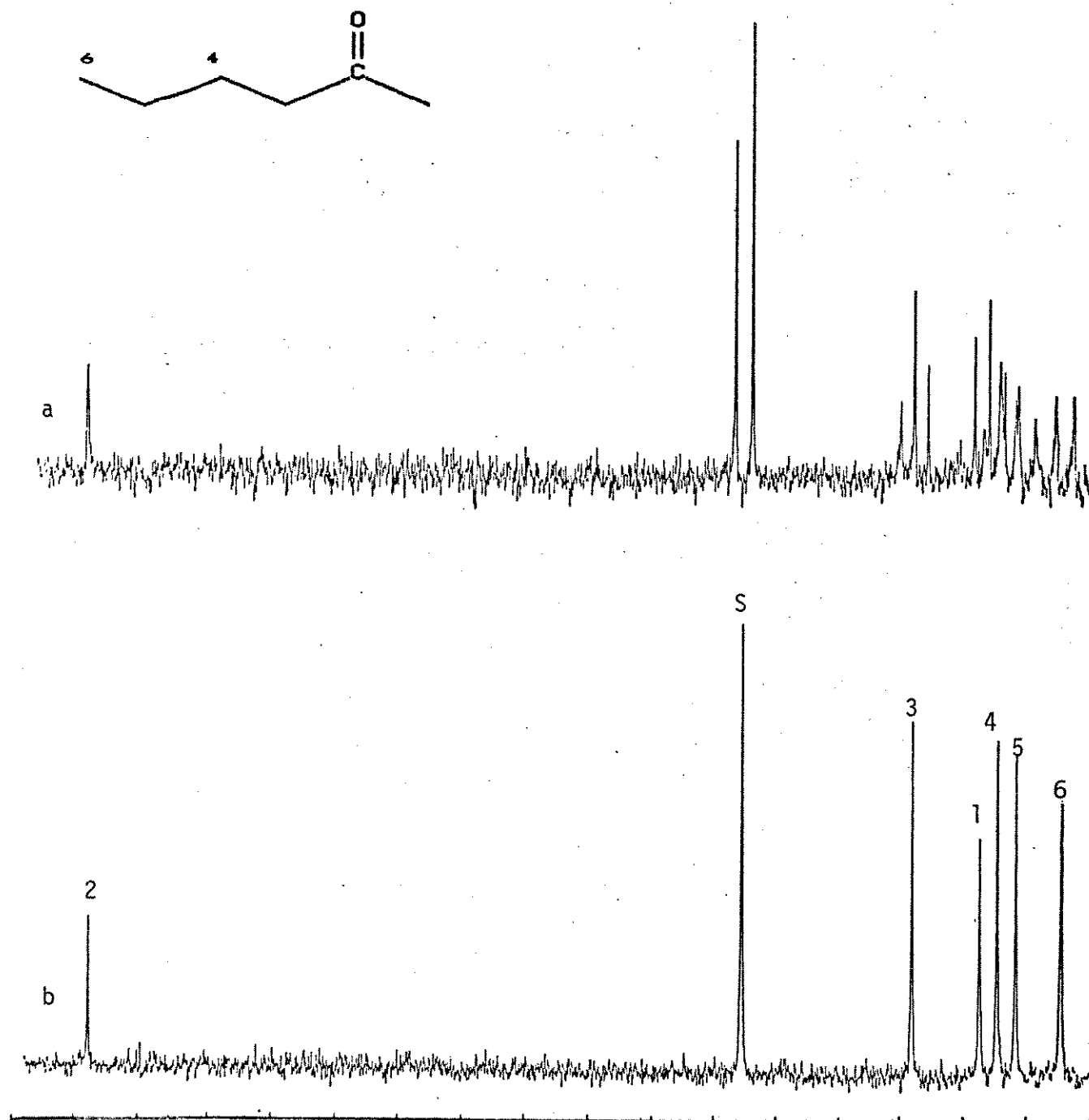


Figura B-7: Espectro de RMN de ^{13}C de 2-Hexanona (7):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

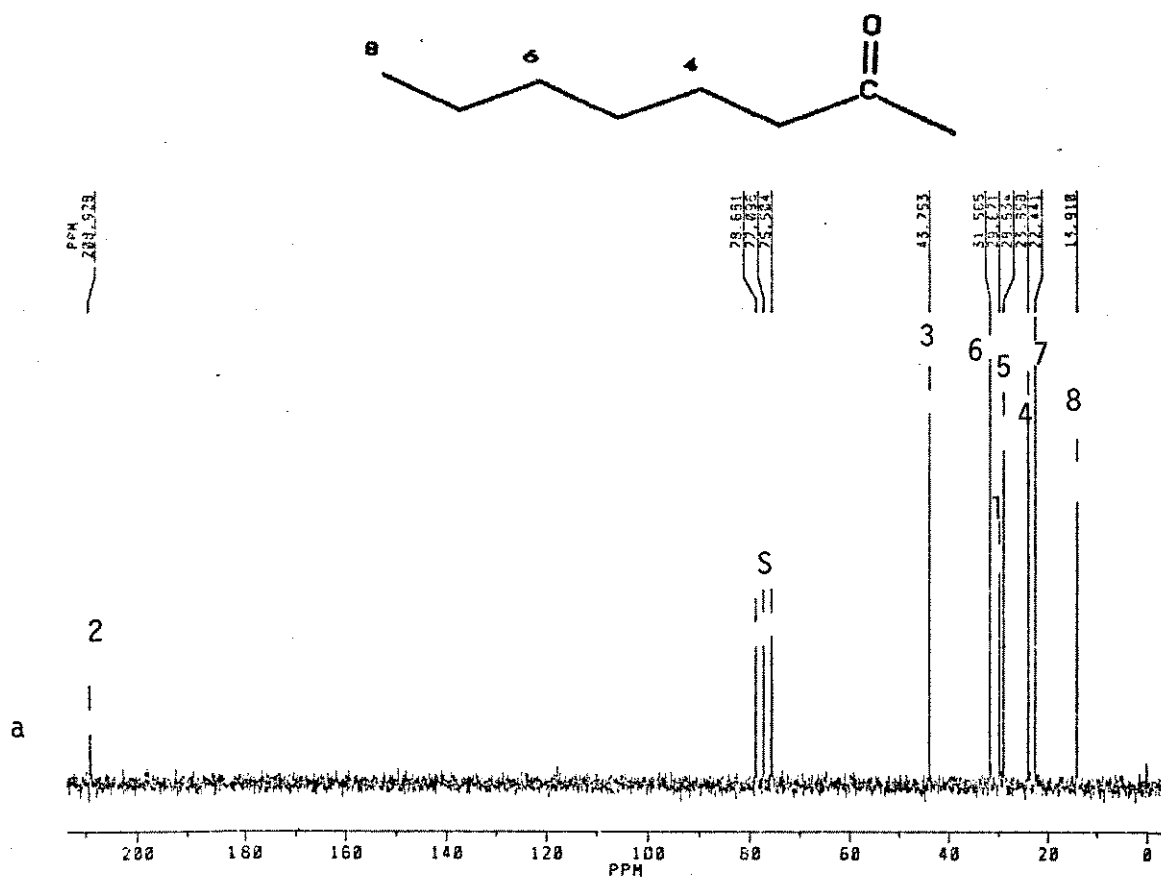


Figura B-8: Espectro de RMN de ^{13}C de 2-Octanona (8):

a) com desacoplamento de próton

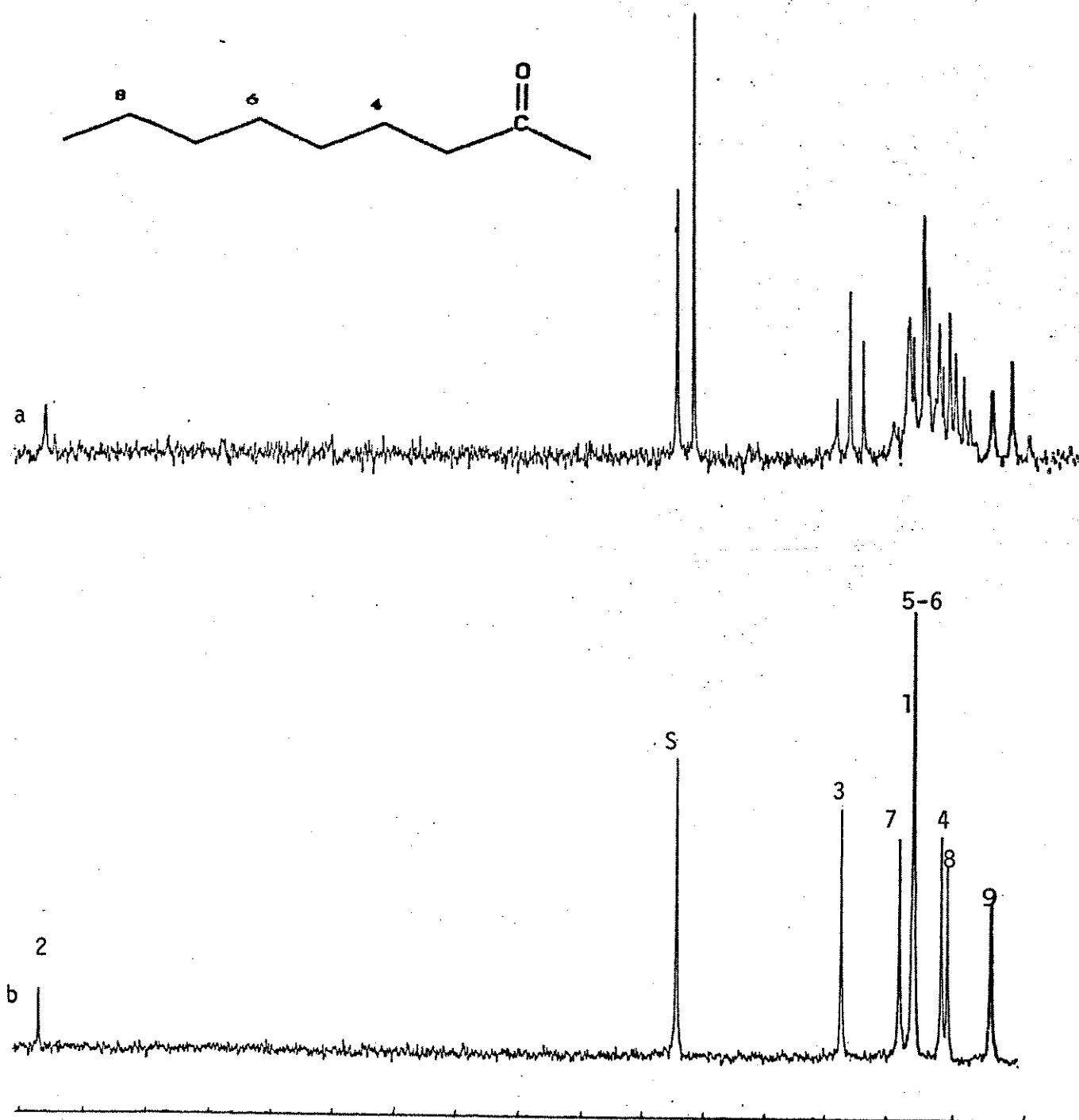


Figura B-9: Espectro de RMN de ^{13}C de 2-Nonanona (9):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

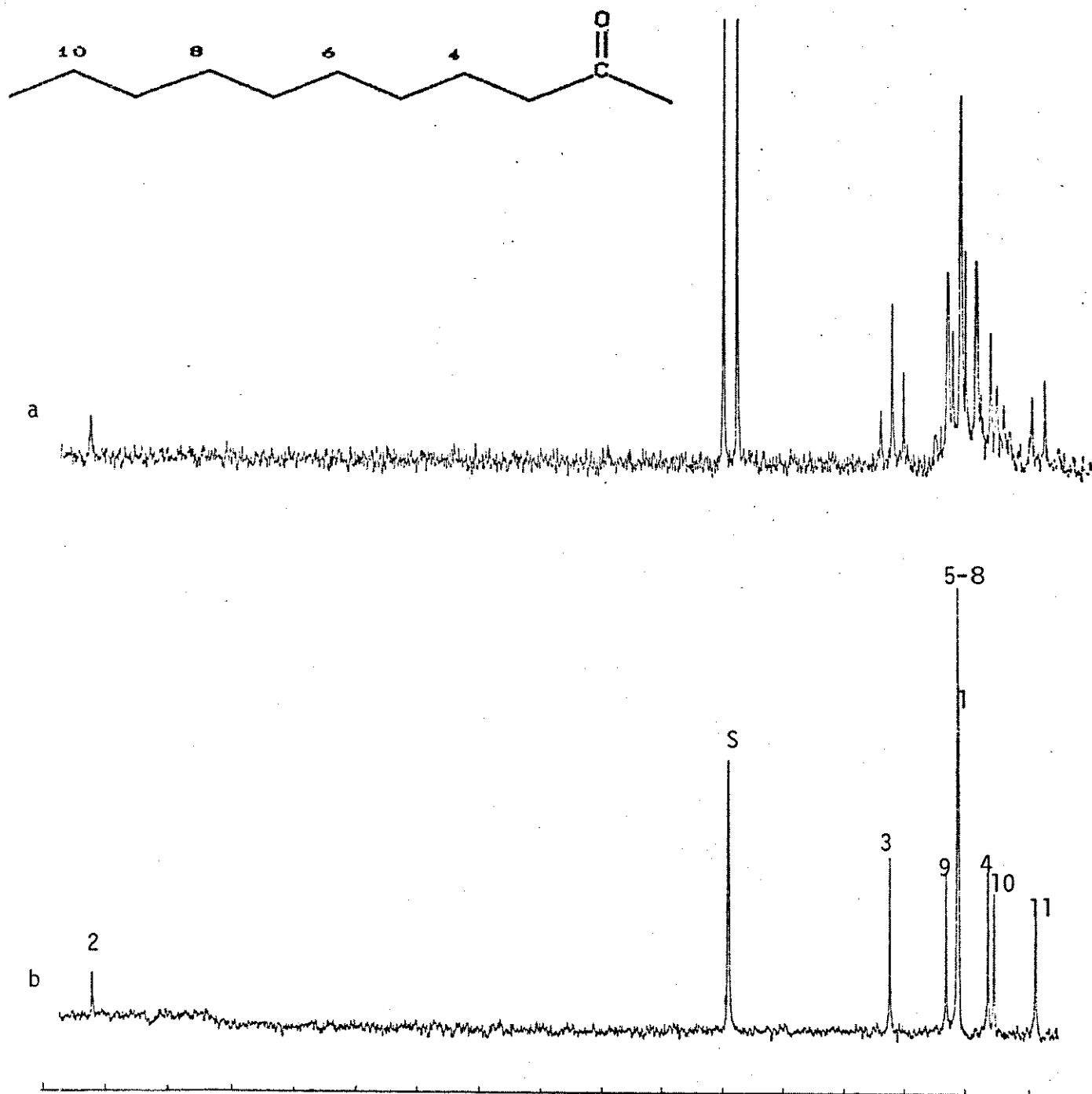


Figura B-10: Espectro de RMN de ^{13}C de 2-Undecanona (10):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

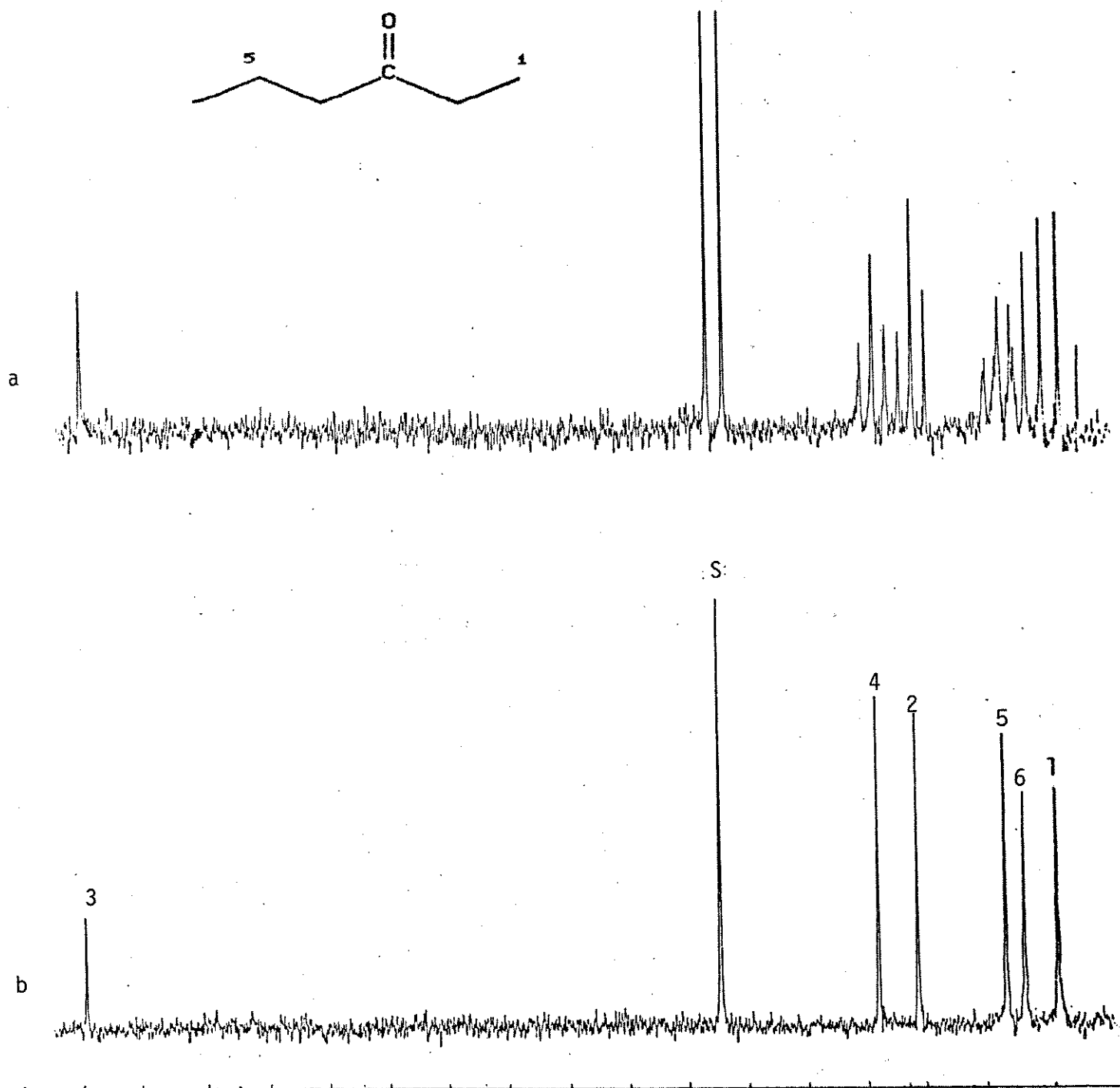


Figura B-11: Espectro de RMN de ^{13}C de 3-Hexanona (11):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

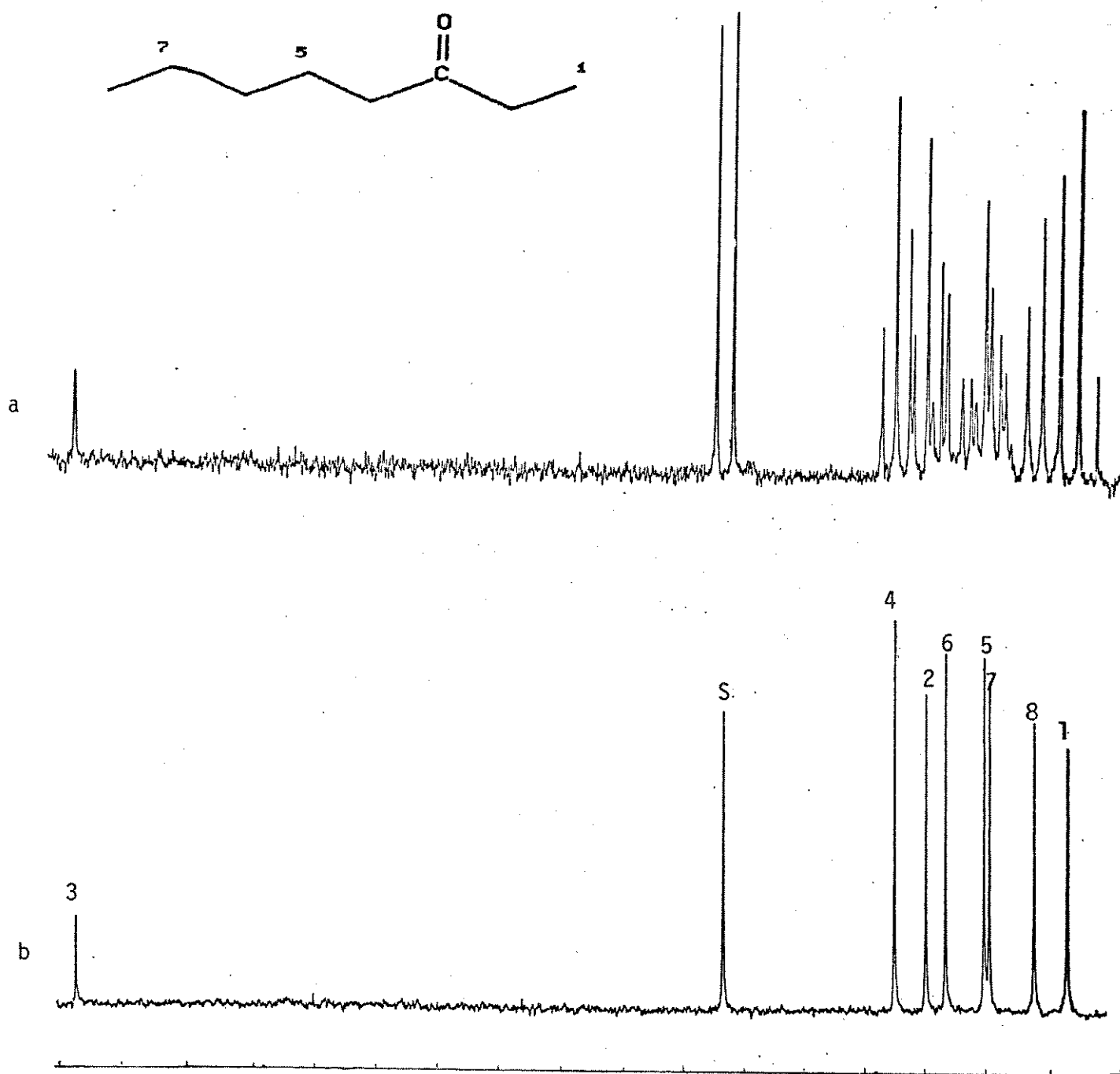


Figura B-12: Espectro de RMN de ^{13}C de 3-Octanona (12):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

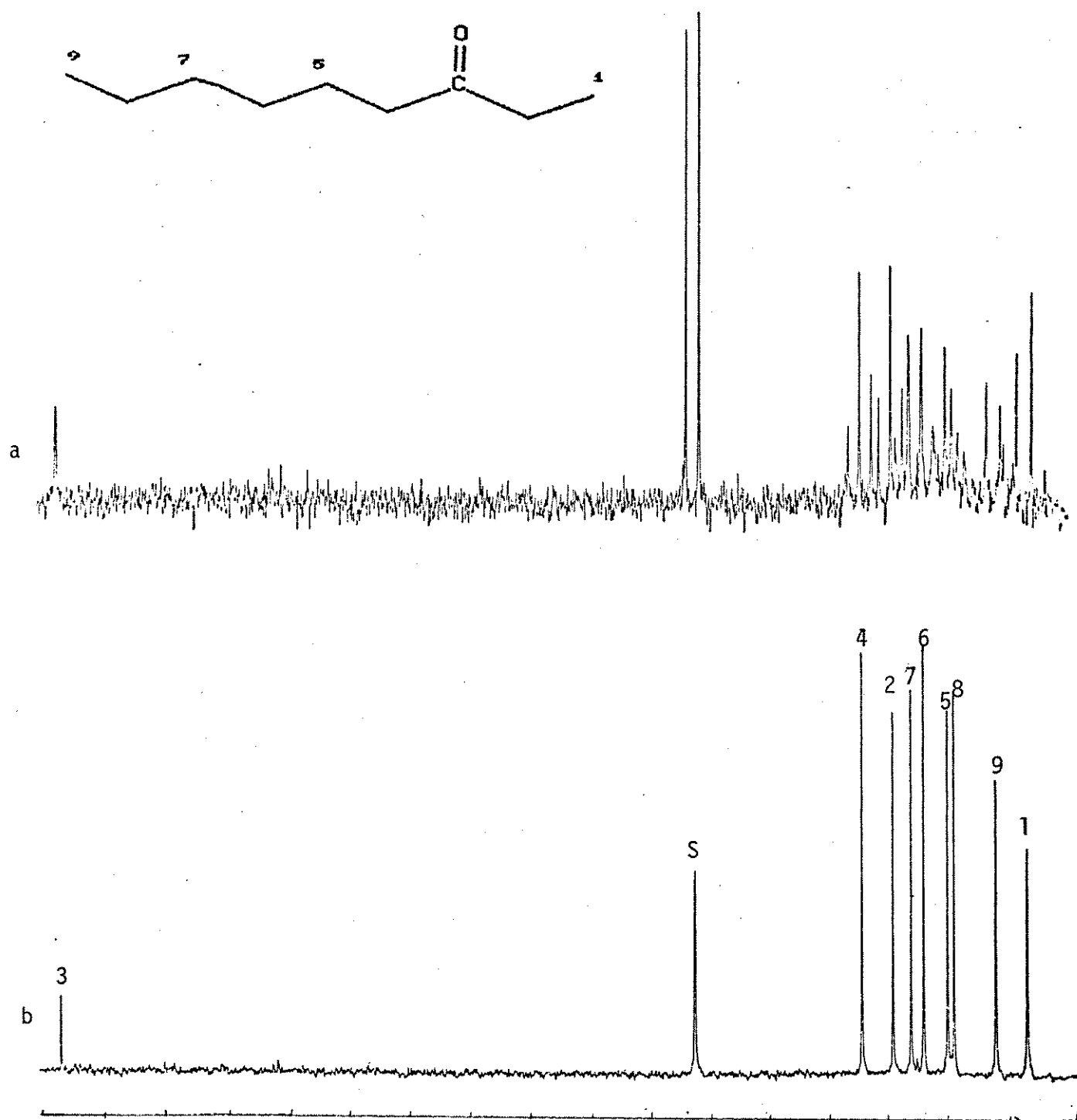


Figura B-13: Espectro de RMN de ^{13}C de 3-Nonanona (13):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

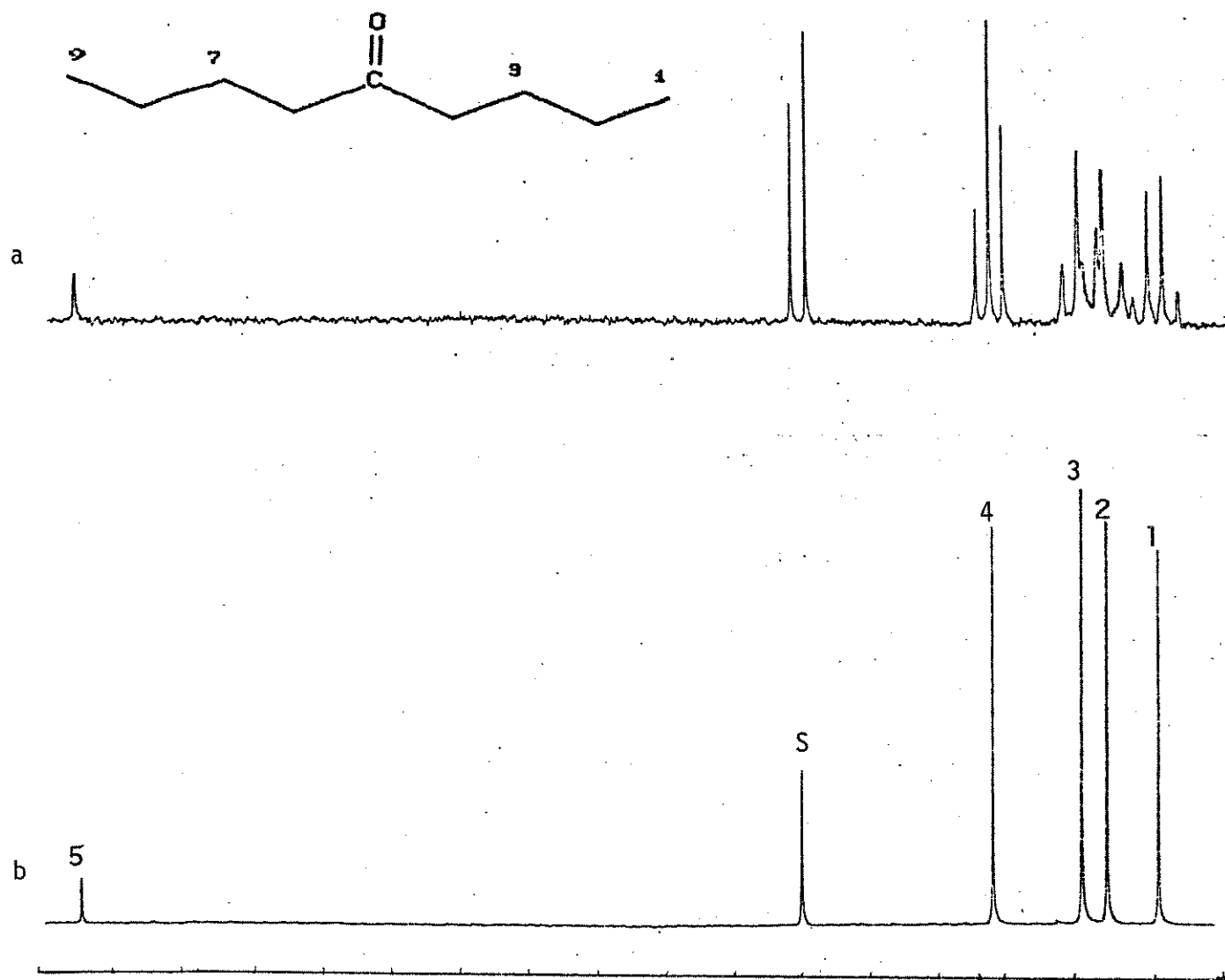
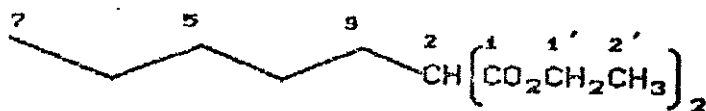


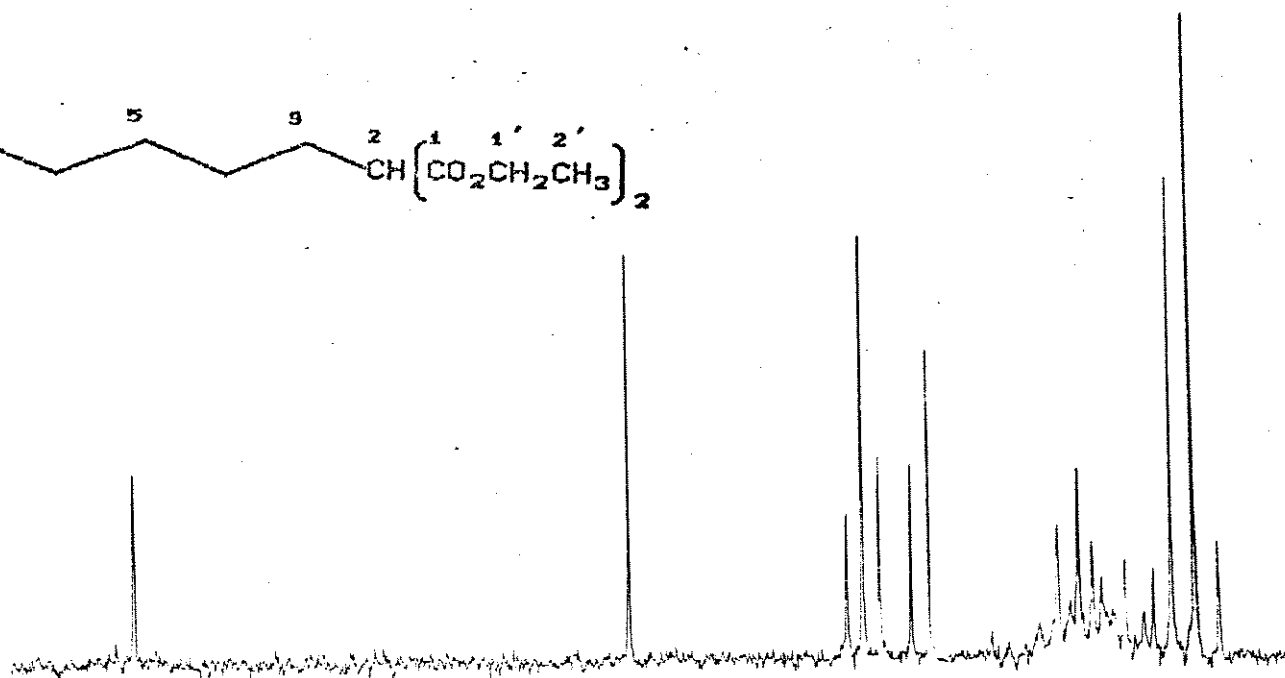
Figura B-14: Espectro de RMN de ^{13}C de 5-Nonanona (14):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton



a



b

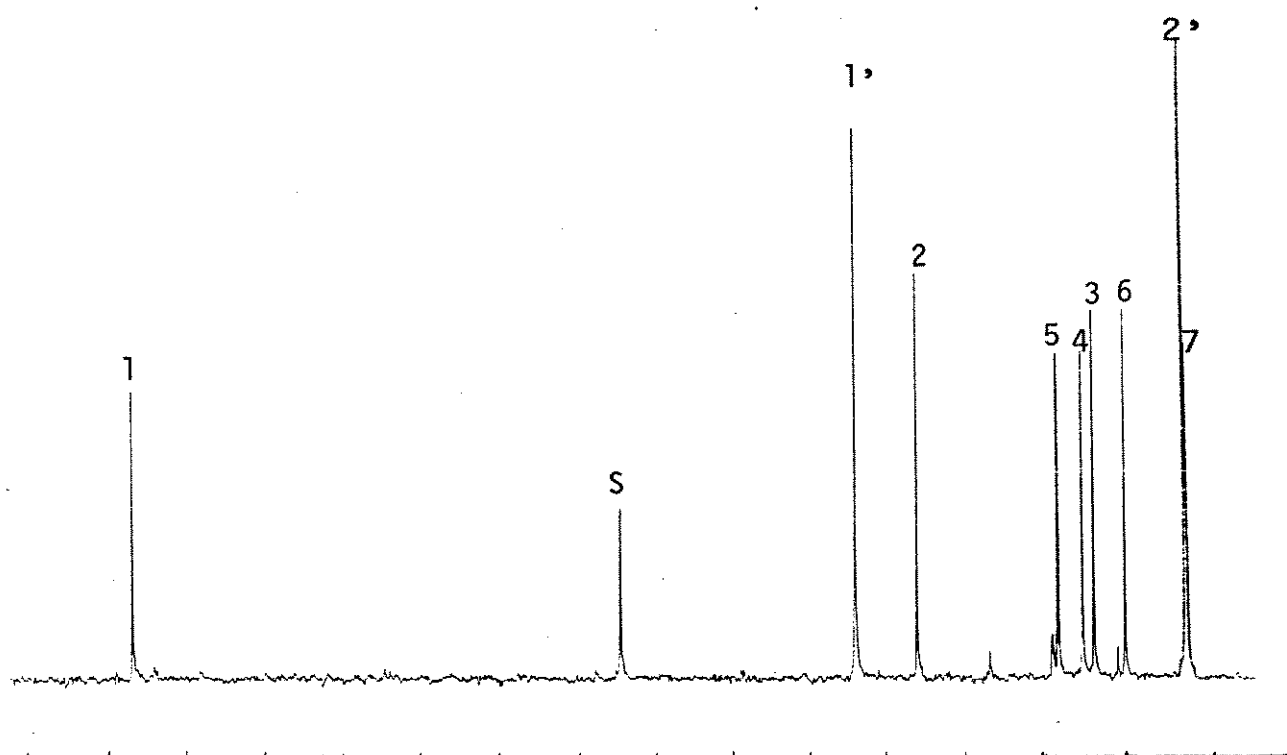


Figura B-15: Espectro de RMN de ¹³C de Pentilmalonato de etila (15):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

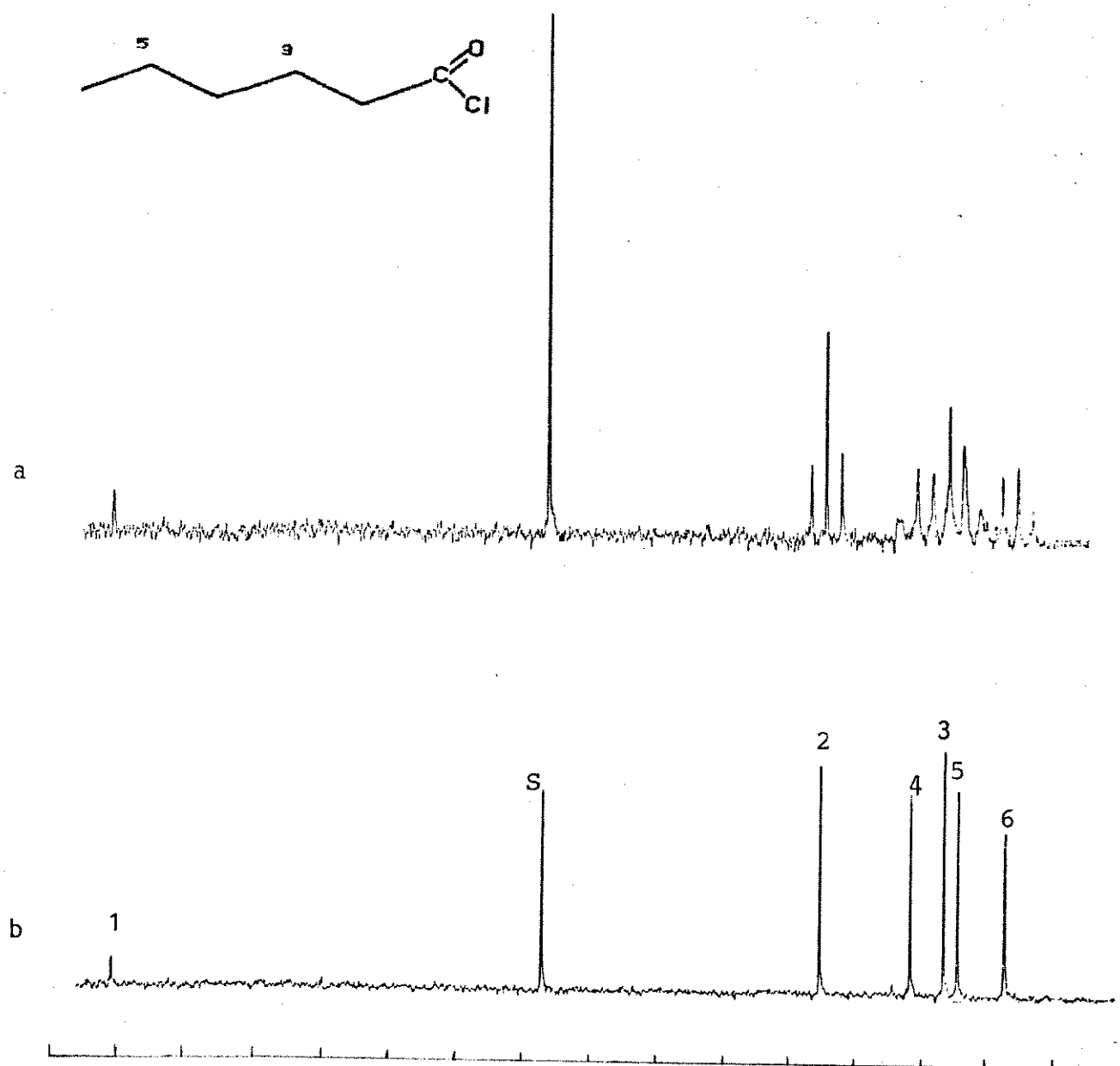


Figura B-16: Espectro de RMN de ^{13}C de Cloreto de hexanoíla (19):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

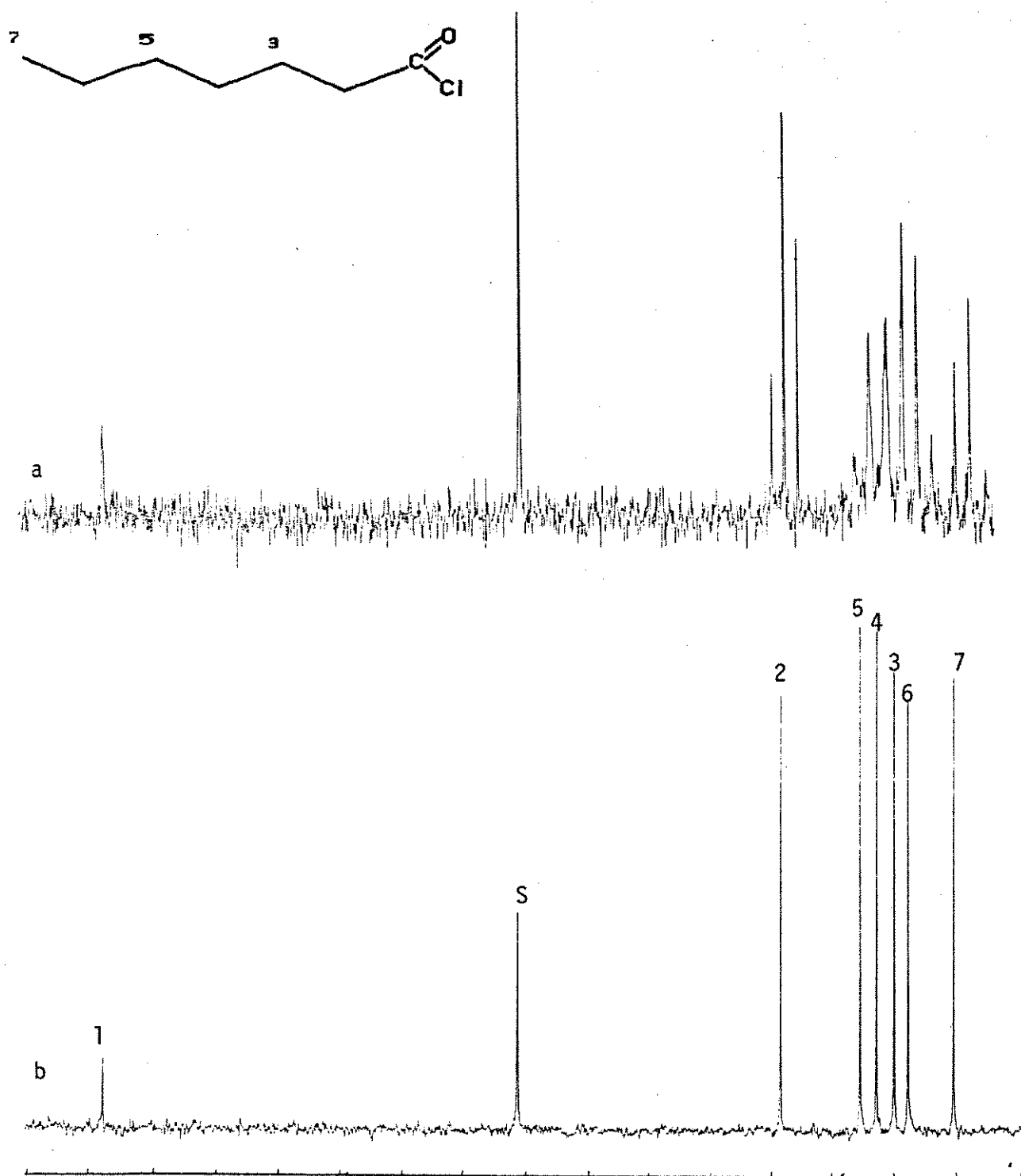


Figura B-17: Espectro de RMN de ^{13}C de Cloreto de heptanoíla (20):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

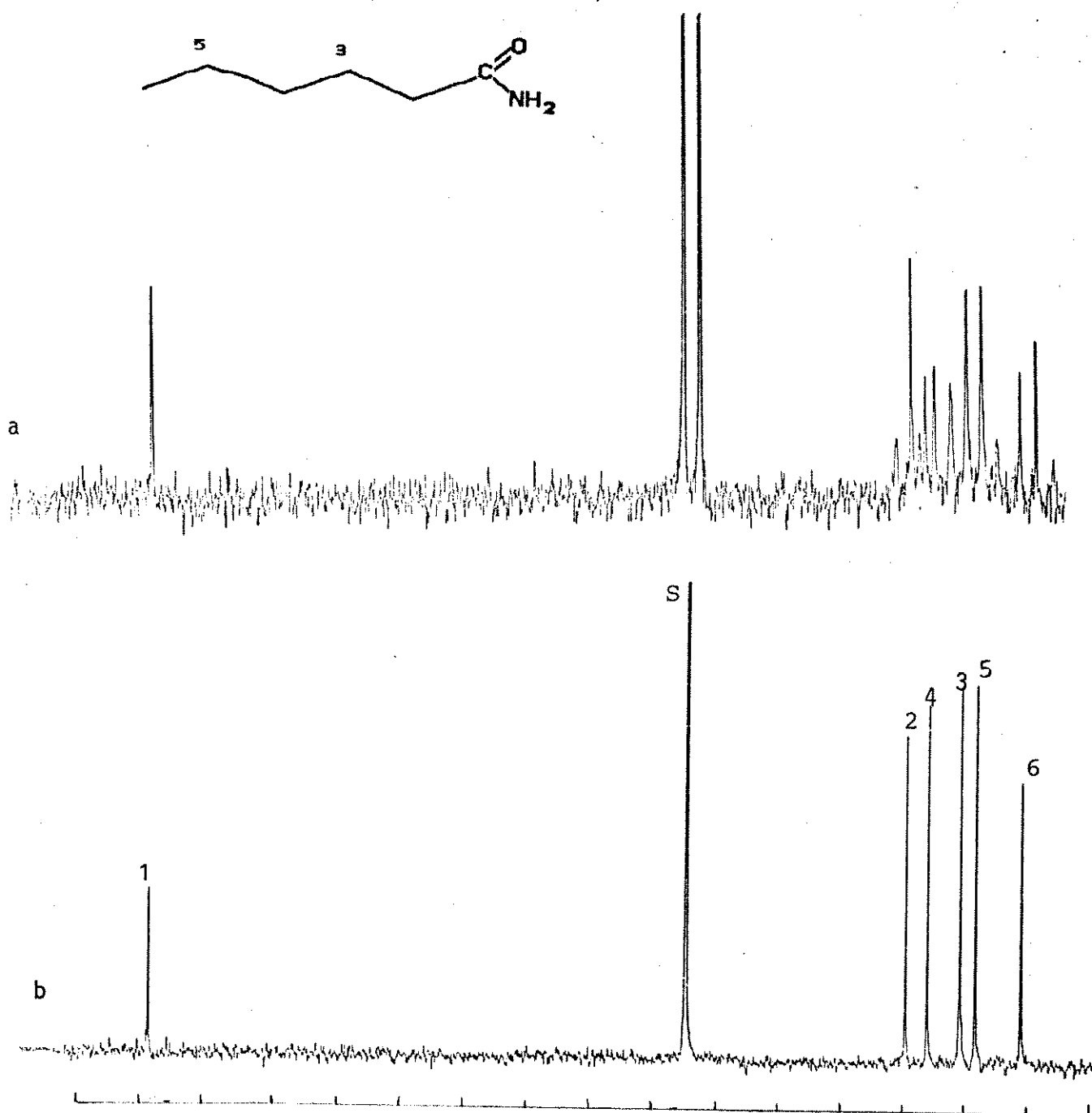


Figura B-18: Espectro de RMN de ^{13}C de Hexanamida (22):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

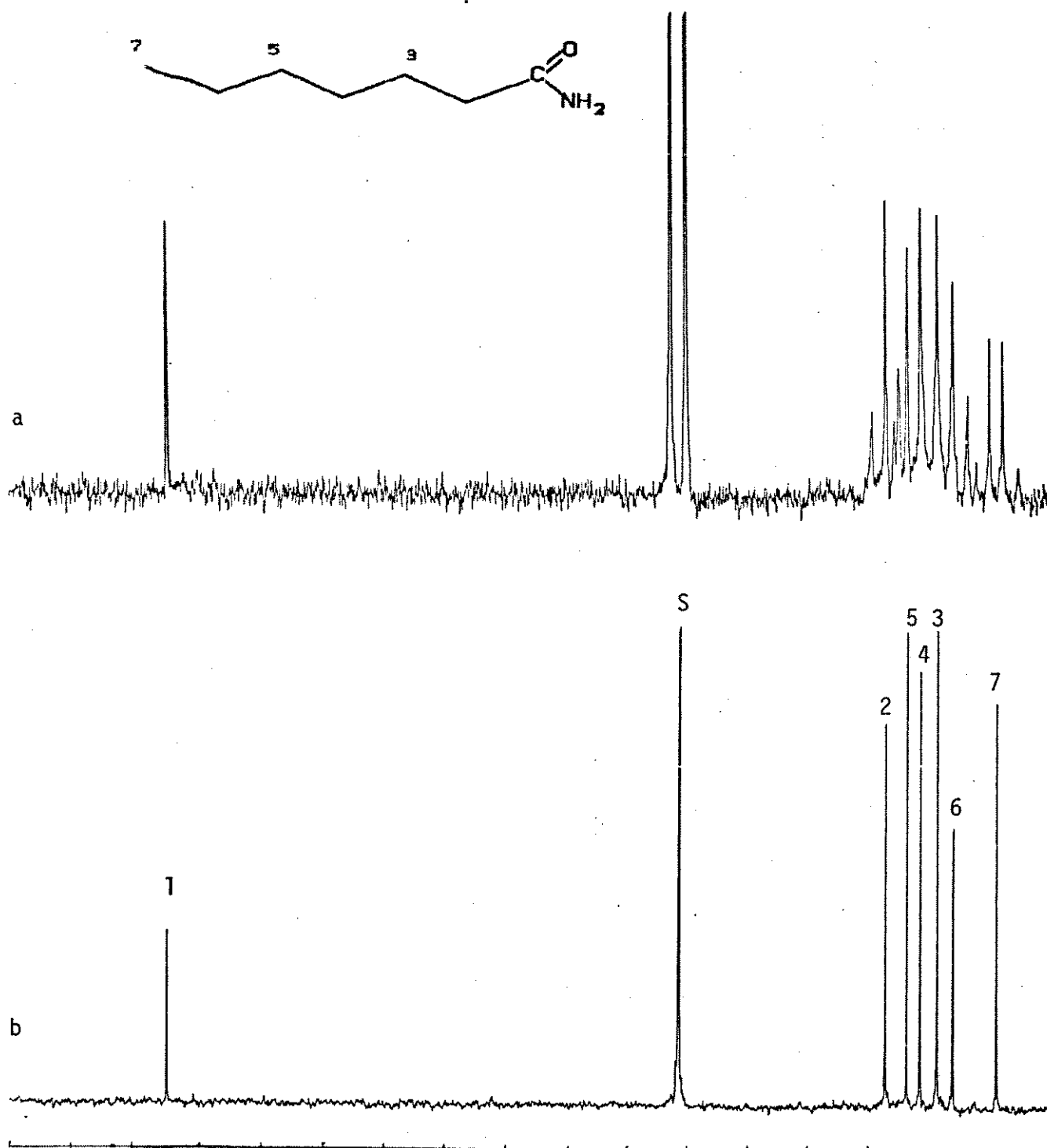


Figura B-19: Espectro de RMN de ^{13}C de Heptanamida (23):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

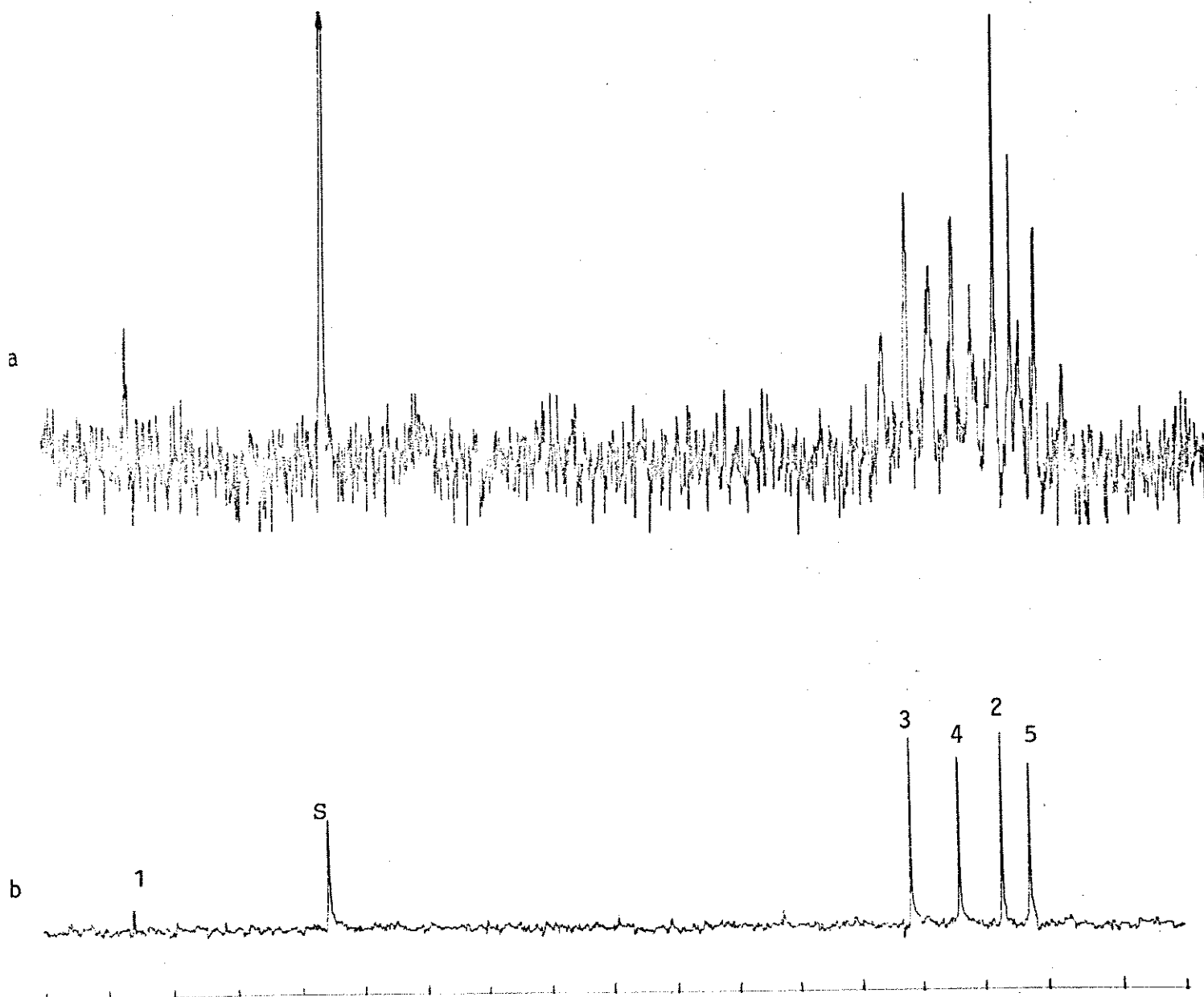


Figura B-20: Espectro de RMN de ^{13}C de Pentanonitrila (25):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

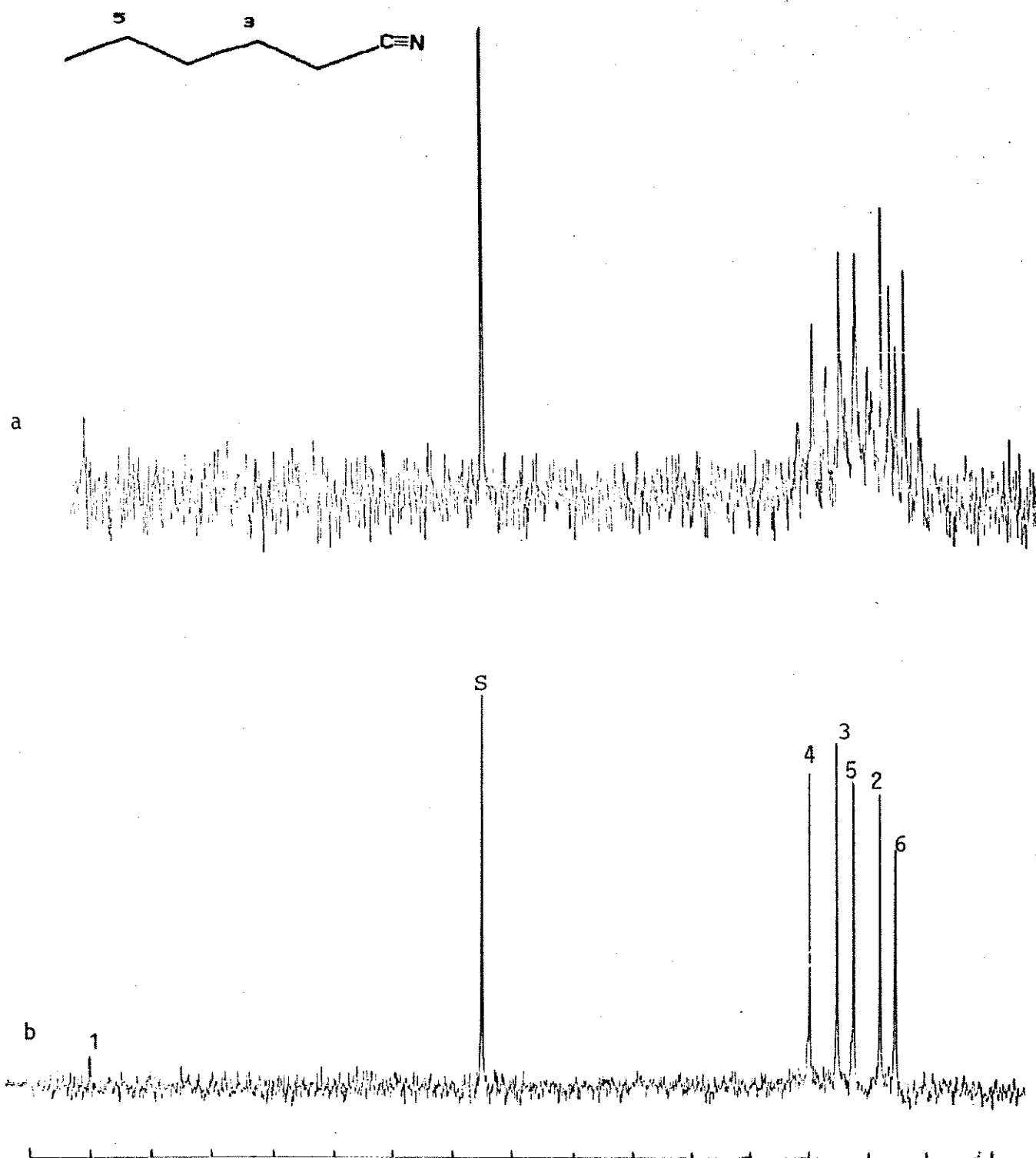


Figura B-21: Espectro de RMN de ^{13}C de Hexanonitrila (26):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

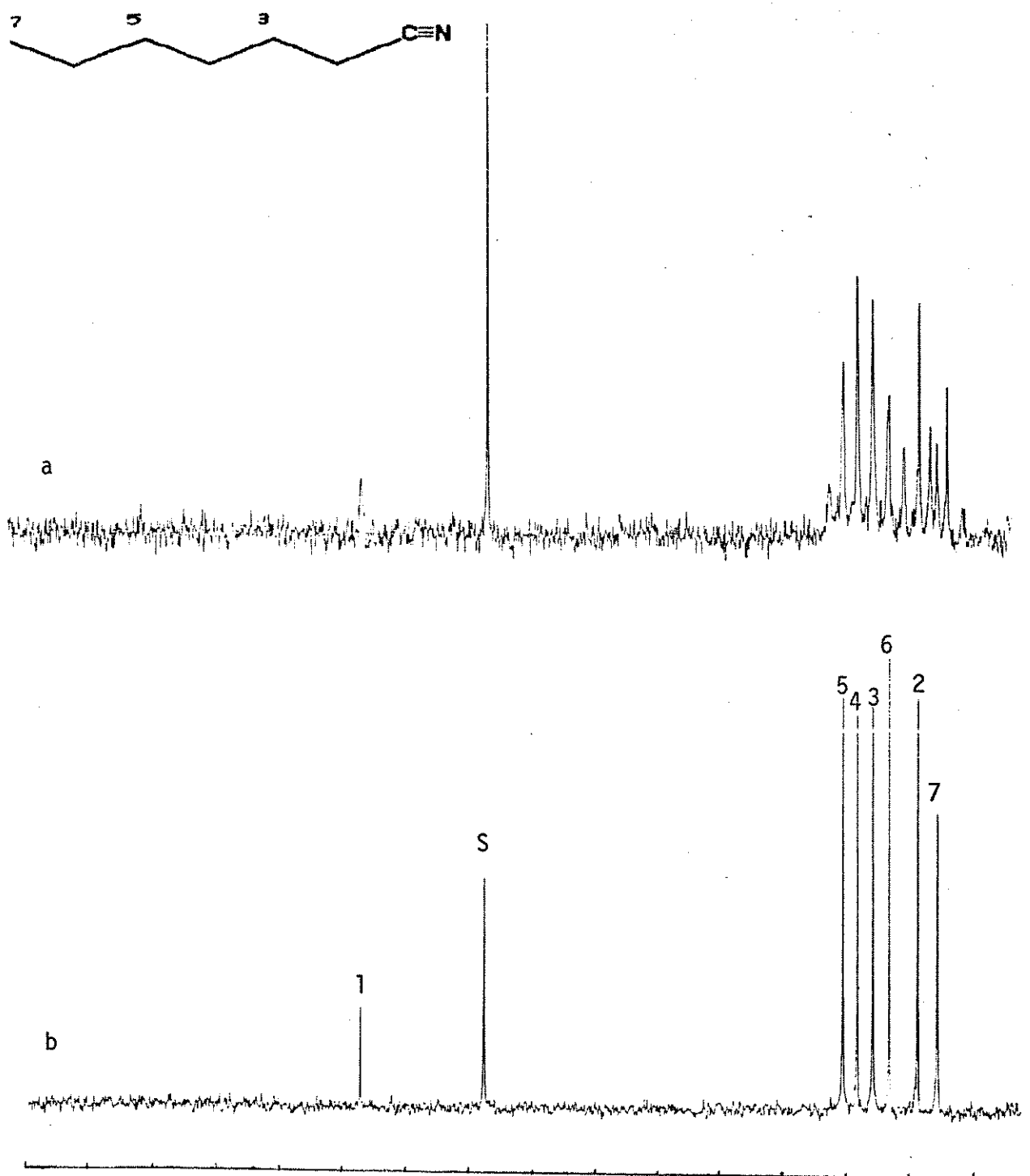


Figura B-22: Espectro de RMN de ^{13}C de Heptanonitrila (27):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

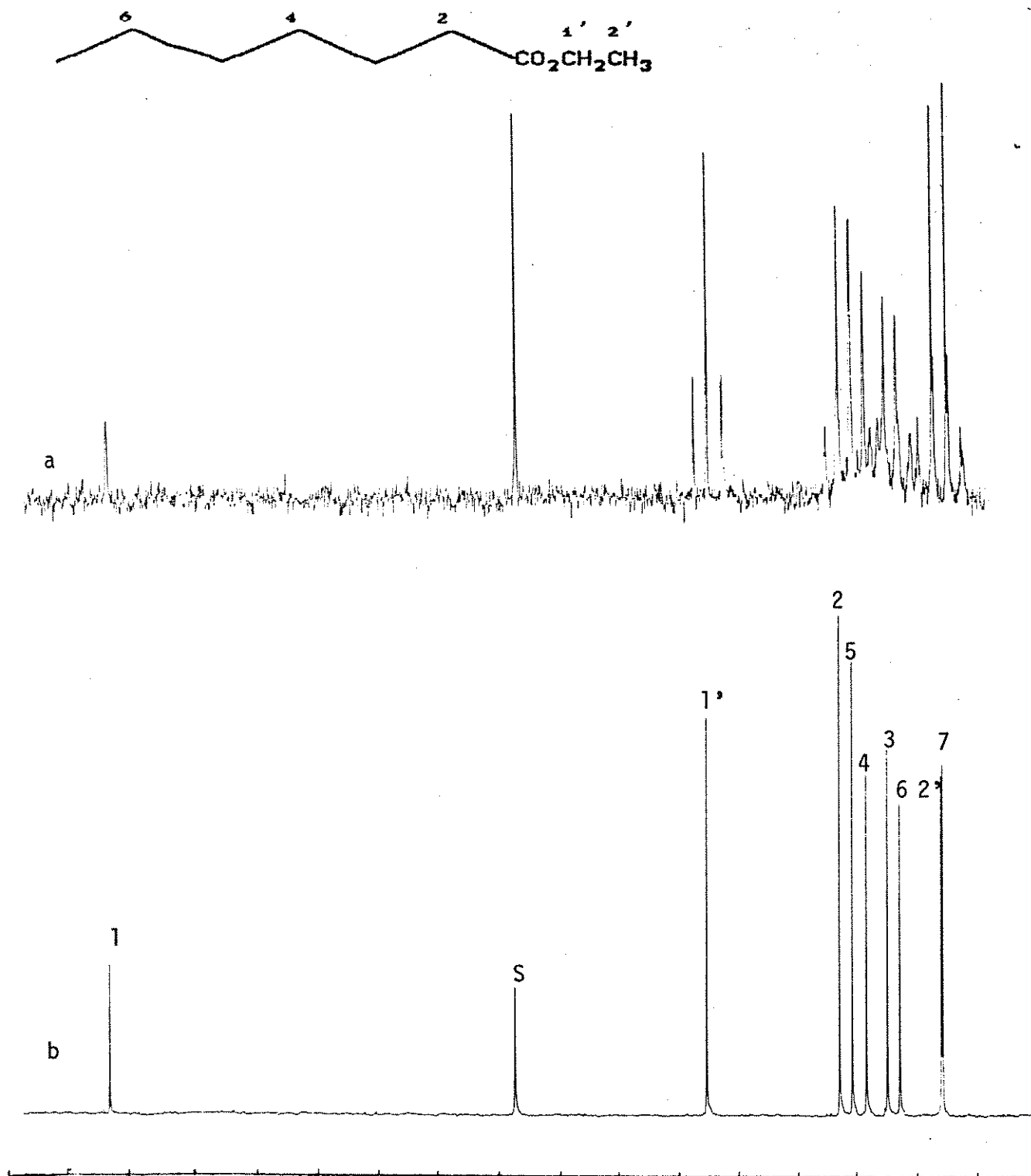


Figura B-23: Espectro de RMN de ^{13}C de Heptanoato de etila (28):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

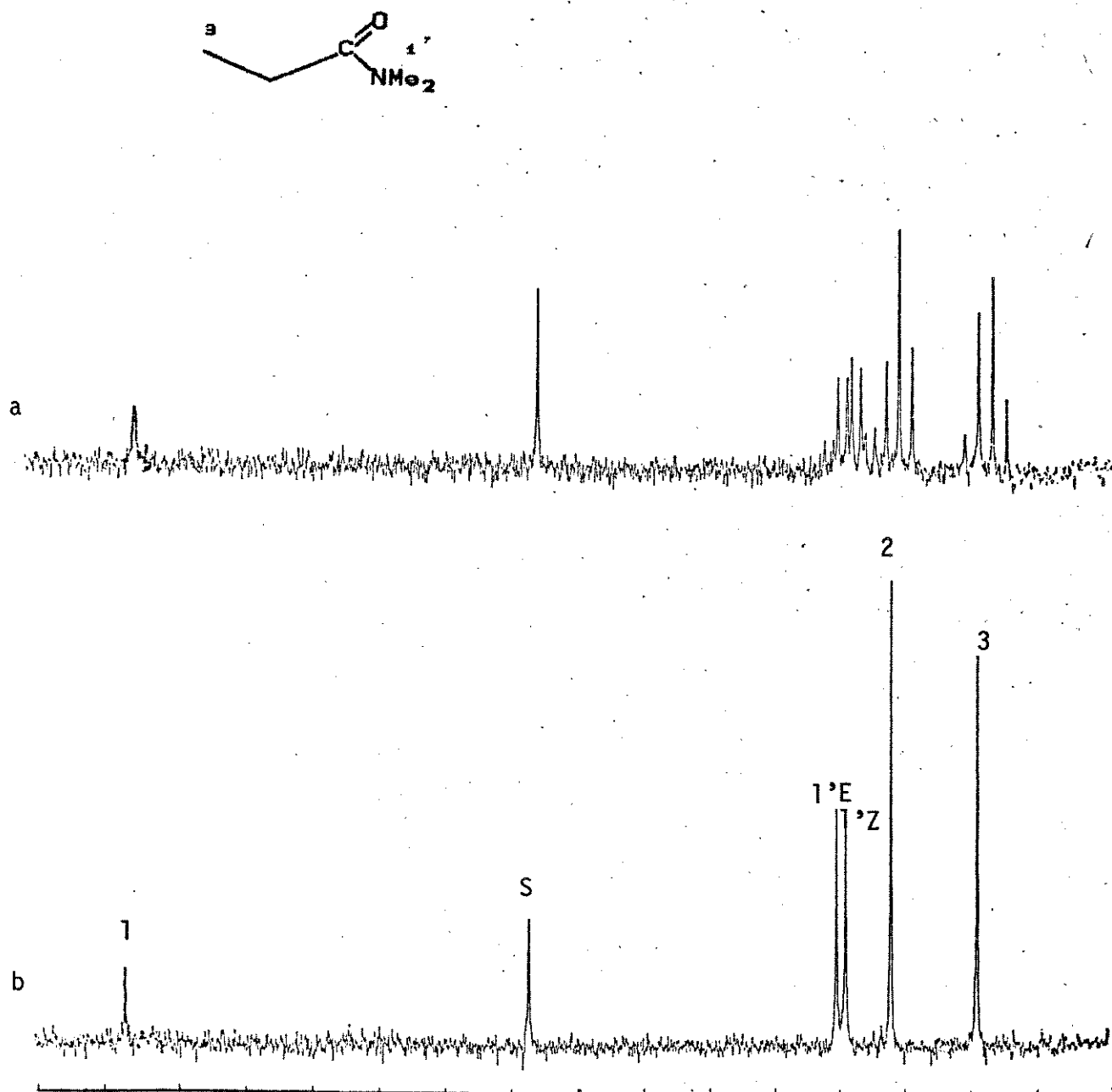


Figura B-24: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dimetilpropanamida (29):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

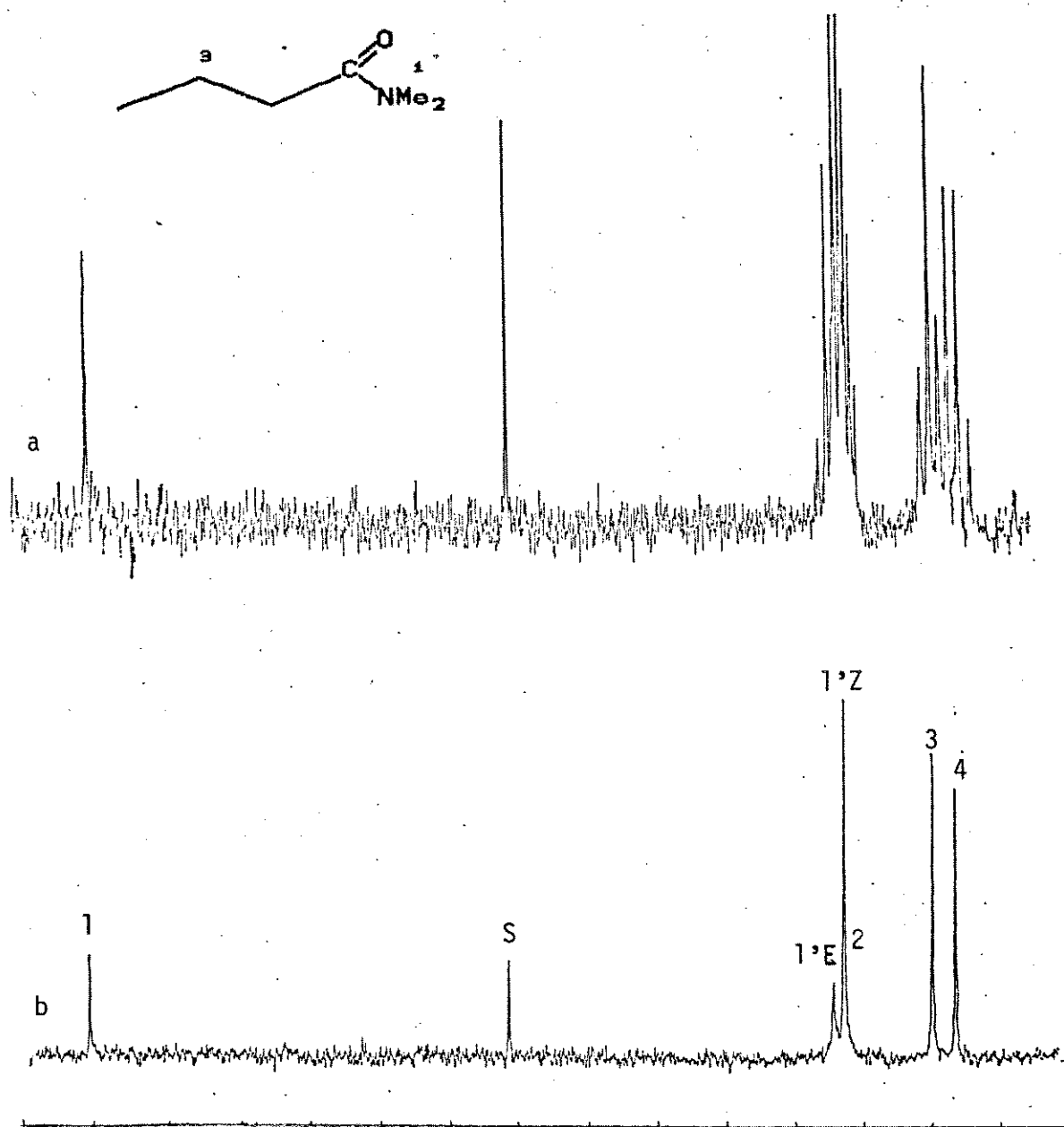


Figura B-25: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dimetilbutanamida (30):
 a) com observação de acoplamento (SFORD)
 b) com desacoplamento de próton

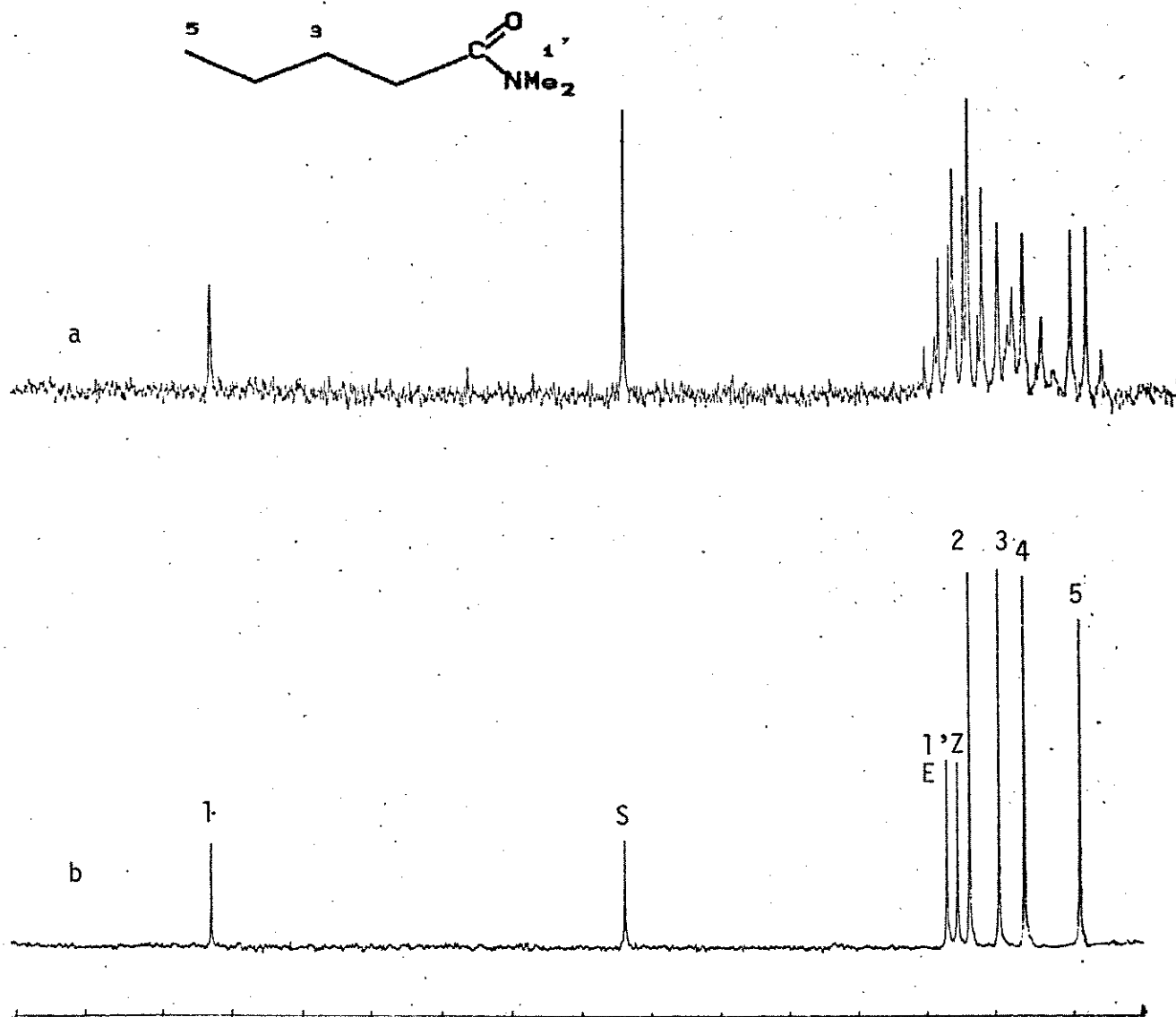


Figura B-26: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dimetilpentanamida (31):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

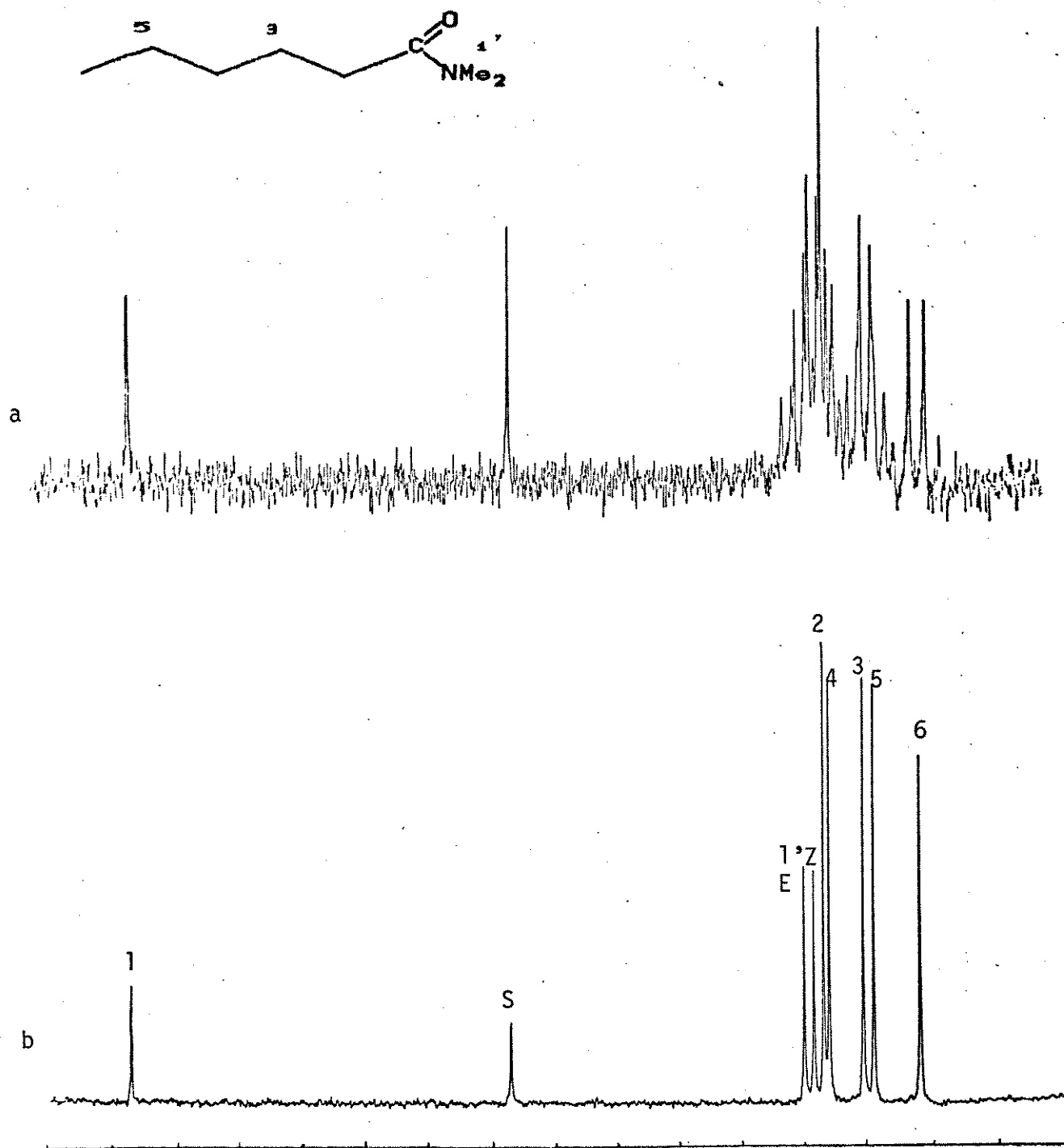


Figura B-27: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dimetilhexanamida (32):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

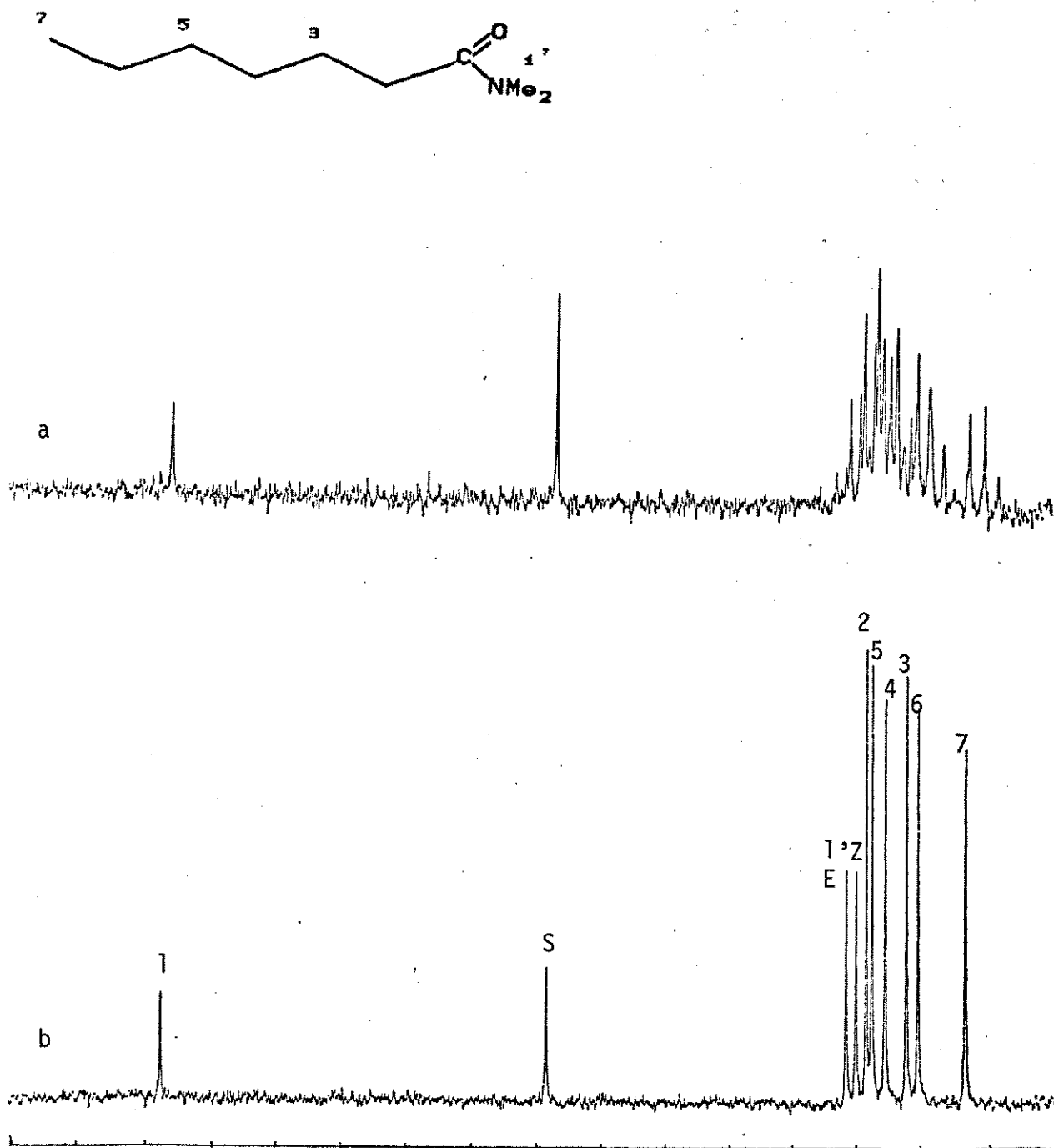


Figura B-28: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dimetilheptanamida (33):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

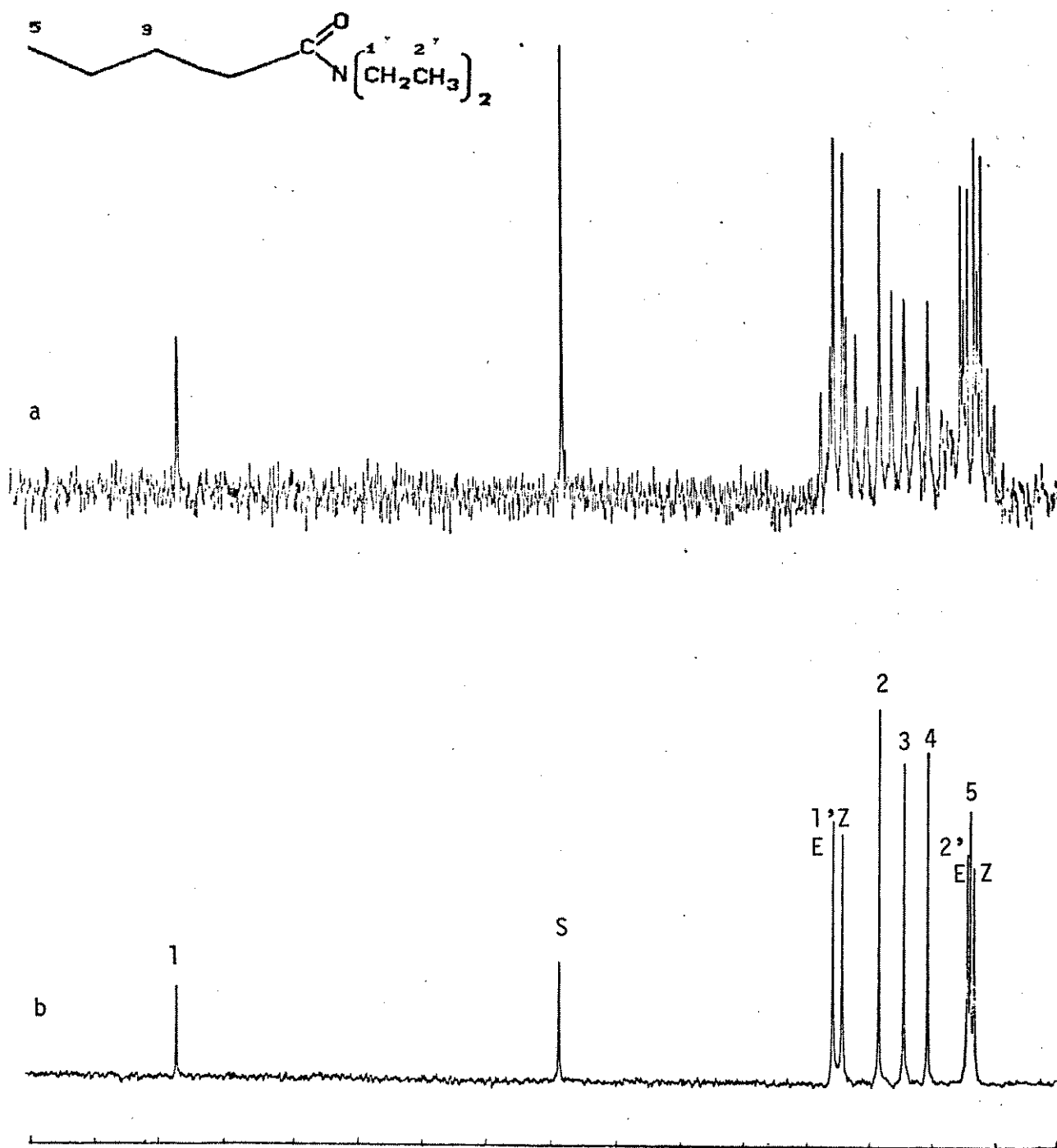


Figura B-29: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dietilpentanamida (34):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

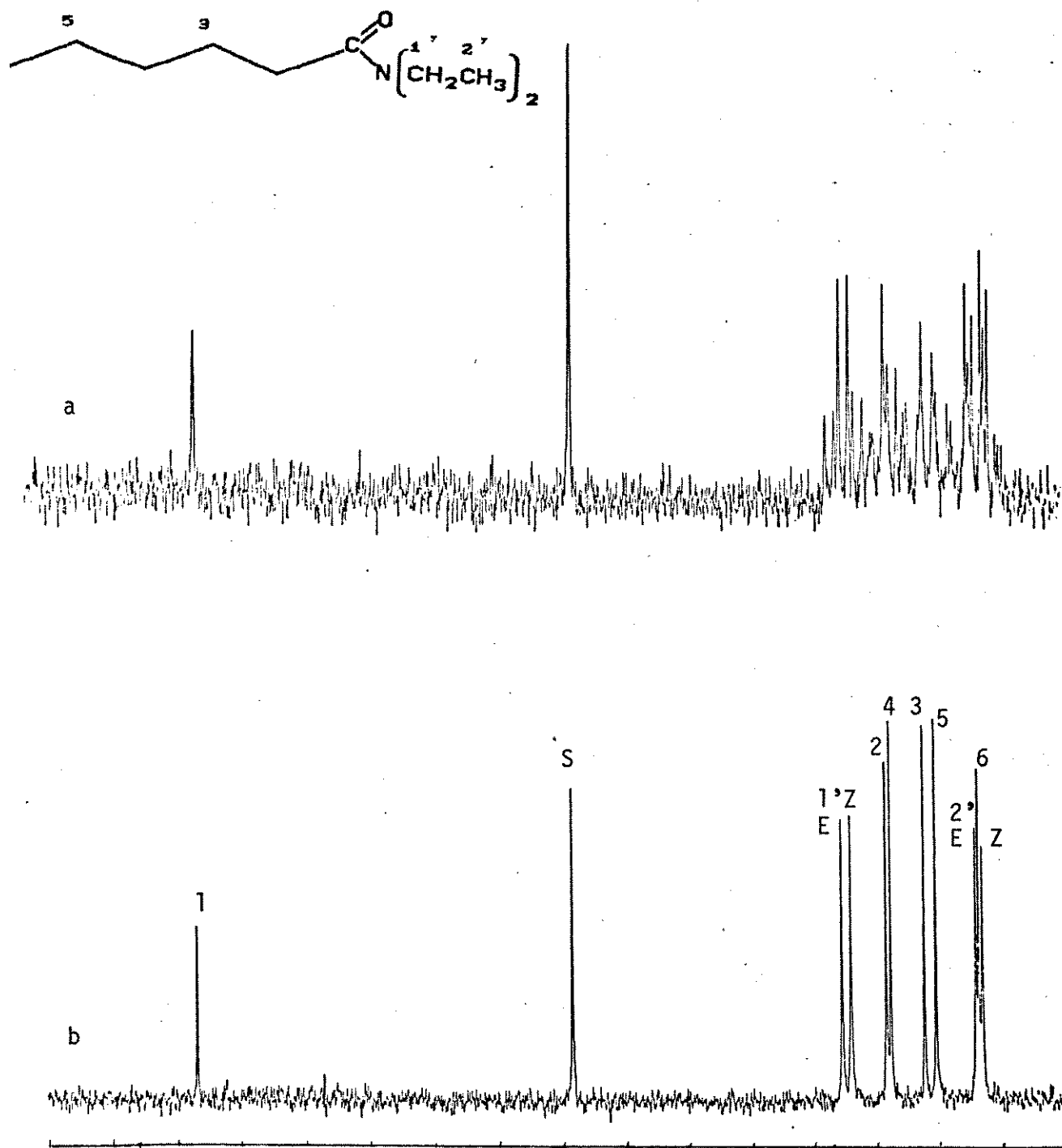


Figura B-30: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dietilhexanamida (35):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

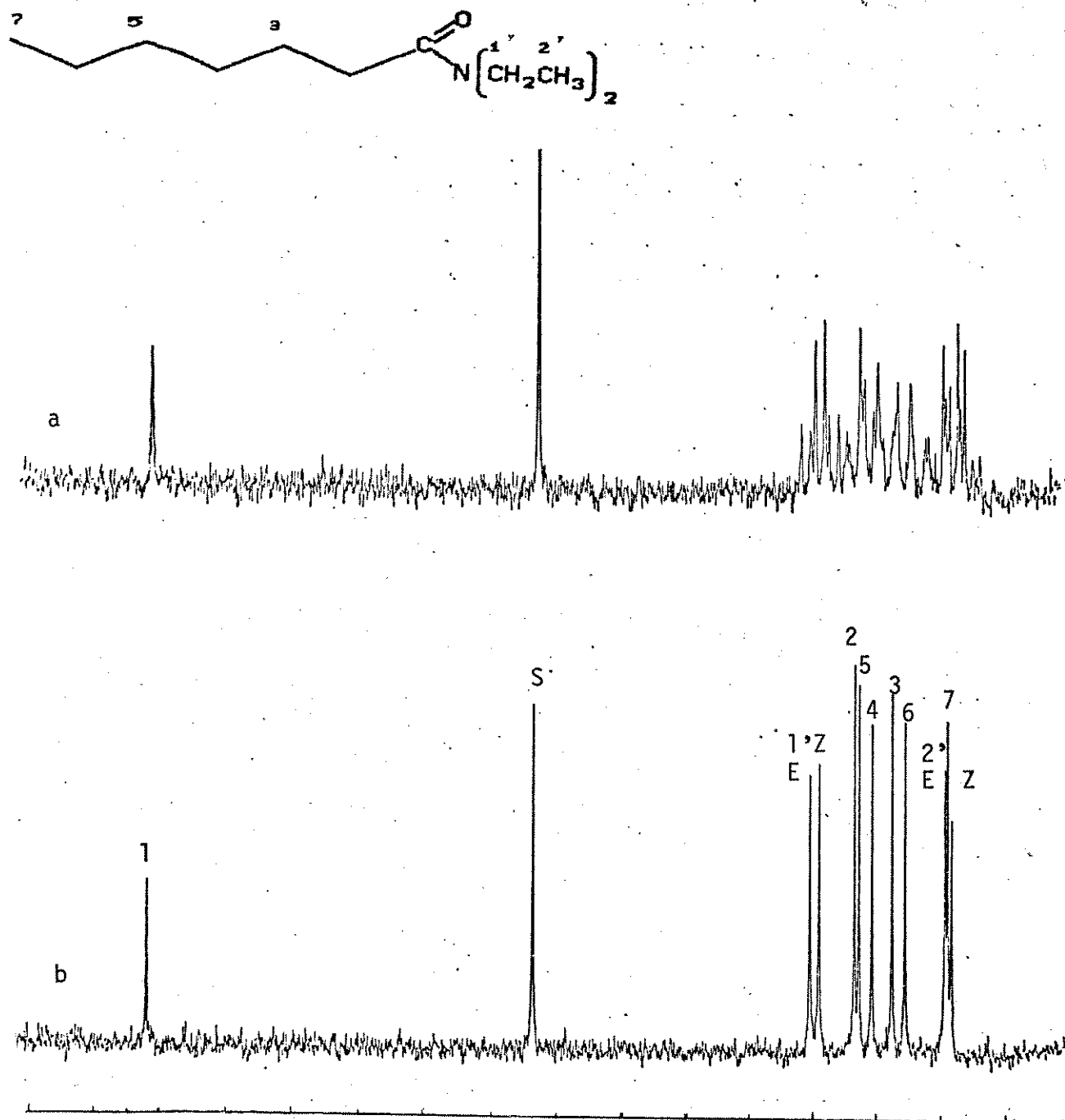


Figura B-31: Espectro de RMN de ^{13}C de N,N-Dietilheptanamida (36):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

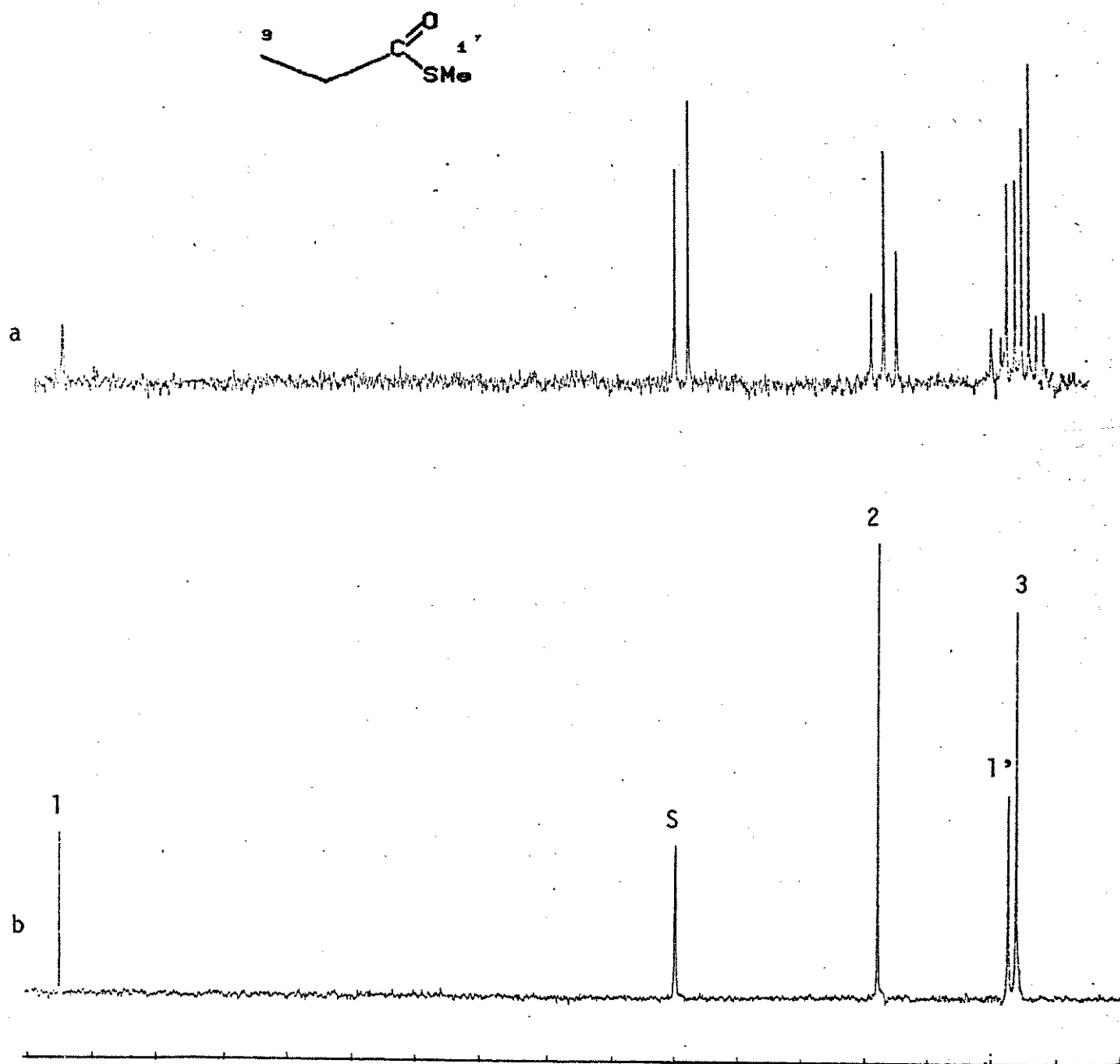


Figura B-32: Espectro de RMN de ^{13}C de Propanotioato de S-metila (37):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

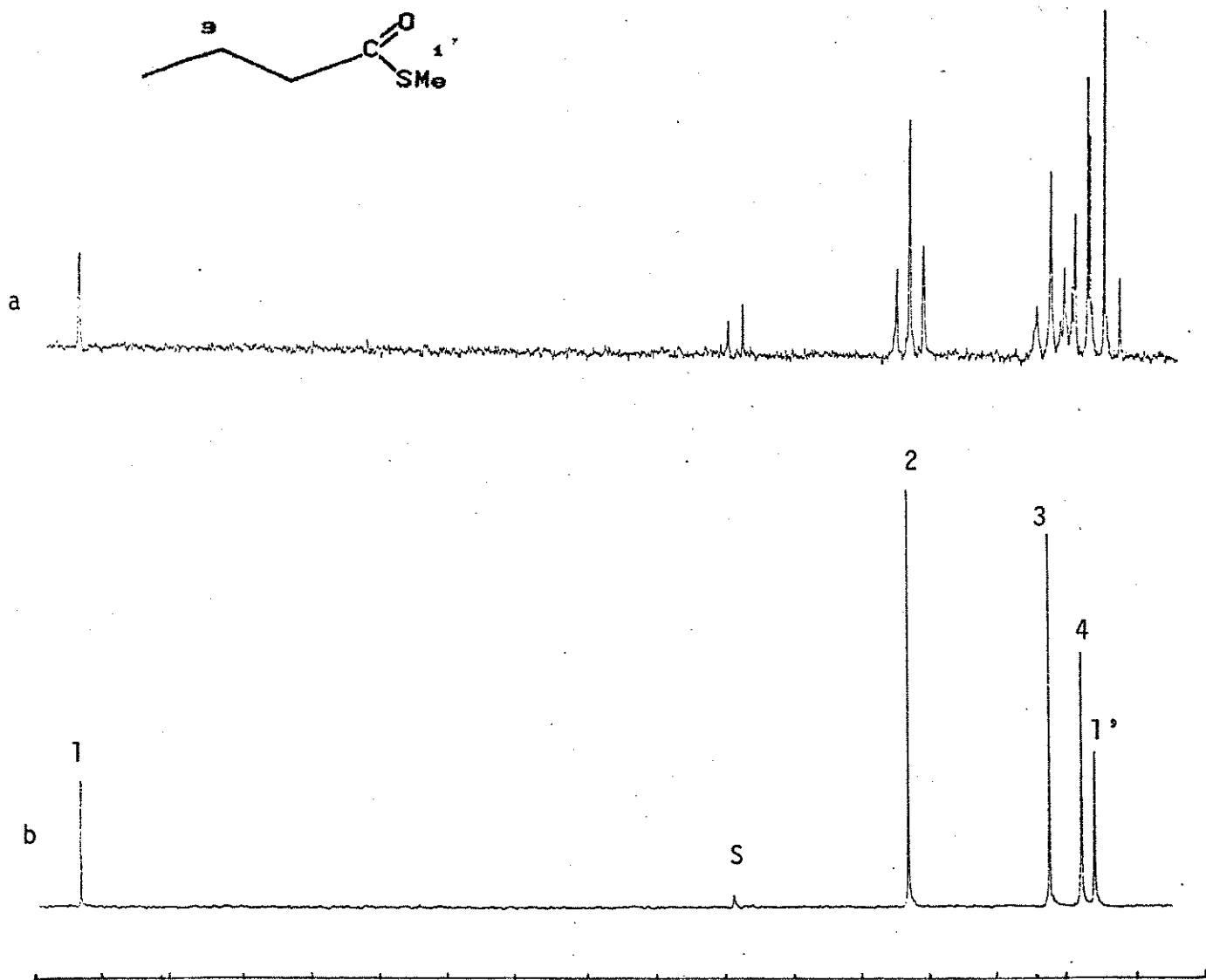


Figura B-33: Espectro de RMN de ^{13}C de Butanotioato de S-metila (38):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

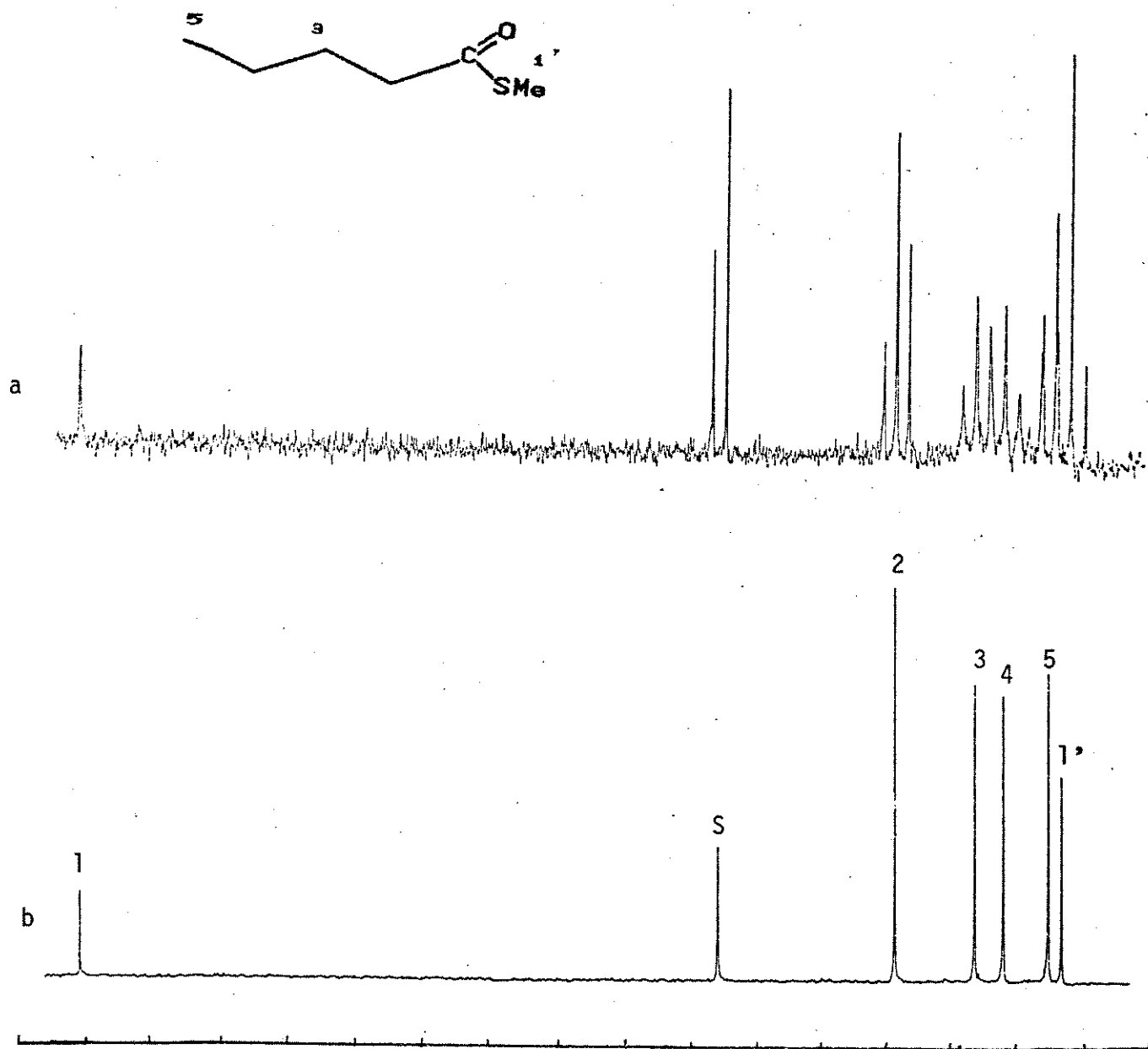


Figura B-34: Espectro de RMN de ^{13}C de Pentanoato de S-metila (39):
a) com observação de acoplamento (SFORD)
b) com desacoplamento de próton

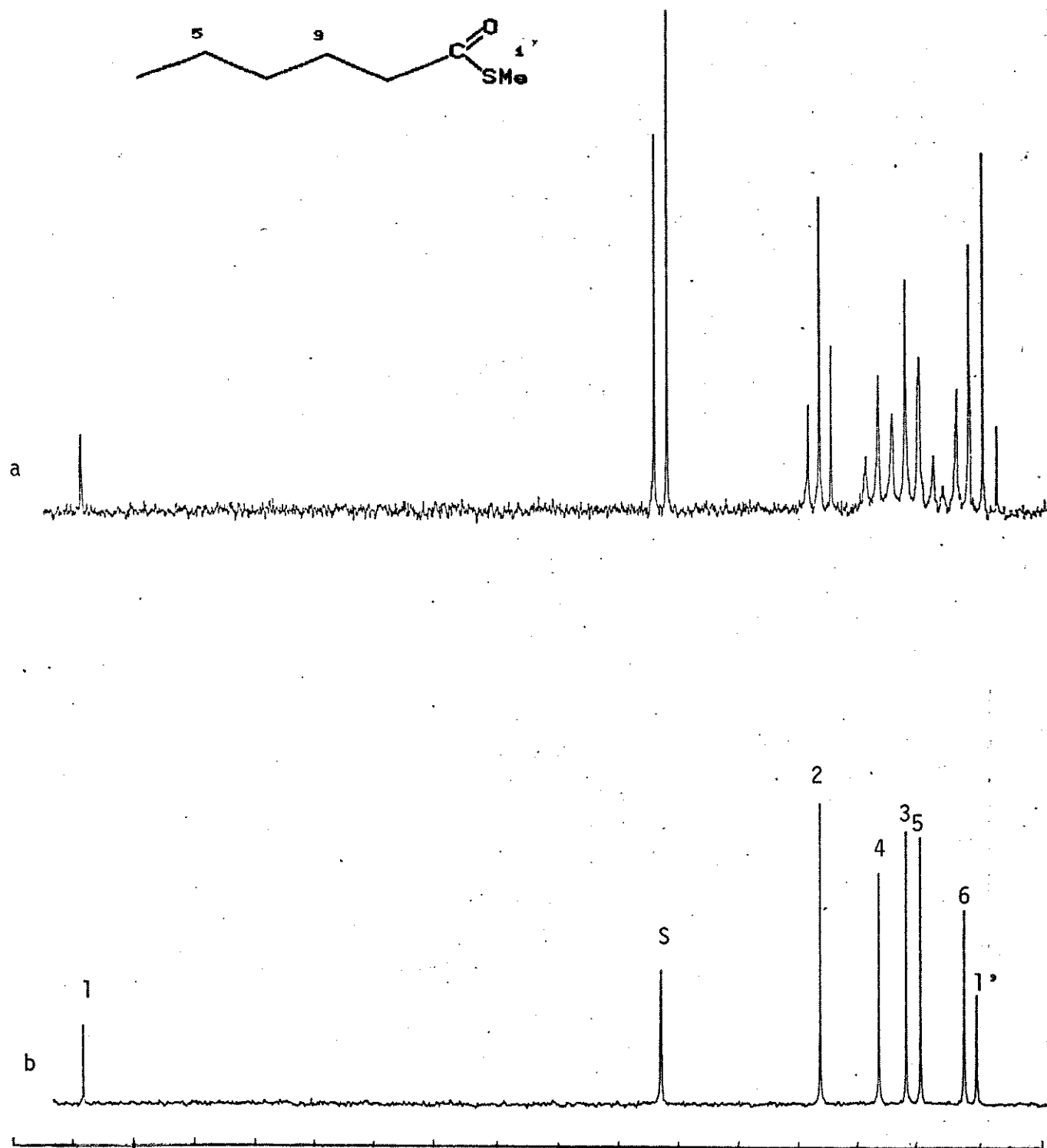


Figura B-35: Espectro de RMN de ^{13}C de Hexanoato de S-metila (40):

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

Apêndice C

Índice

página

Tabelas de deslocamentos químicos de Carbono-13

Tabela 74.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcanos	344
Tabela 75.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de 2-Metilalcanos	345
Tabela 76.	Desl. químicos de ^{13}C de 2,2-Dimetilalcanos	346
Tabela 77.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Fluoralcanos	347
Tabela 78.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloroalcanos	348
Tabela 79.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Bromoalcanos	349
Tabela 80.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Iodoalcanos	350
Tabela 81.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcoois	351
Tabela 82.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metoxialcanos	352
Tabela 83.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etoxialcanos	353
Tabela 84.	Desl. químicos de ^{13}C de Acetatos de alquila	354
Tabela 85.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioalcanos	355
Tabela 86.	Desl. químicos de ^{13}C de Ácidos sulfinicos	356
Tabela 87.	Desl. químicos de ^{13}C de Ácidos sulfônicos	357
Tabela 88.	Desl. químicos de ^{13}C de Cloretos de sulfinila	358
Tabela 89.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metiltioalcanos	359
Tabela 90.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etiltioalcanos	360
Tabela 91.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilsulfóxidos	361
Tabela 92.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilsulfonas	362
Tabela 93.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aminas	363
Tabela 94.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos	364

Tabela 95.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos	365
Tabela 96.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitroalcanos	366
Tabela 97.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcenos	367
Tabela 98.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aldeídos	368
Tabela 99.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilcetonas	369
Tabela 100.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etilcetonas	370
Tabela 101.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Propilcetonas	371
Tabela 102.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Butilcetonas	372
Tabela 103.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcinos	373
Tabela 104.	Desl. químicos de ^{13}C de Ácidos carboxílicos	374
Tabela 105.	Desl. químicos de ^{13}C de Ésteres metílicos	375
Tabela 106.	Desl. químicos de ^{13}C de Ésteres etílicos	376
Tabela 107.	Desl. químicos de ^{13}C de Cloretos de acila	377
Tabela 108.	Desl. químicos de ^{13}C de Tioésteres metílicos	378
Tabela 109.	Desl. químicos de ^{13}C de Amidas primárias	379
Tabela 110.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilamidas	380
Tabela 111.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dietilamidas	381
Tabela 112.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dipropilamidas	382
Tabela 113.	Desl. químicos de ^{13}C de N,N-Dibutilamidas	383
Tabela 114.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitrilas	384
Tabela 115.	Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alquilbenzenos	385

Tabela 74. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcanos

Compostos	$\delta(\text{ppm})$					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	
Metano	-2,3					(52) ^a
Etano	5,7					(52)
Propano	15,4	15,9				(52)
Butano	13,1	24,9				(52)
Pentano	13,7	22,6	34,6			(52)
Hexano	13,7	22,8	31,9			(52)
Heptano	13,8	22,8	32,2	29,3		(52)
Octano	13,9	22,9	32,2	29,5		(52)
Nonano	13,9	22,9	32,3	29,7	30,0	(52)
Decano	14,0	22,8	32,3	29,8	30,1	(52)

a : em benzeno

Tabela 75. Deslocamentos químicos de ^{13}C de 2-Metilalcanos

Compostos $\delta(\text{ppm})$ Ref.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
2-Metilpropano	24,3	25,0	24,3					(119) ^a
2-Metilbutano	21,9	29,9	31,6	11,5				(77) ^b
2-Metilpentano	22,7	27,9	41,9	20,8	14,3			(77)
2-Metilhexano	22,4	28,1	38,9	29,7	23,0	13,6		(77)
2-Metilheptano	22,4	28,1	39,3	27,2	32,4	22,8	13,8	(77)
2-Metiloctano	22,3	28,0	39,2	27,4	29,7	32,0	22,7	(77)

a : em ciclohexano.

b : em dioxano.

Tabela 76. Deslocamentos químicos de ^{13}C de 2,2-Dimetilalcanos

Compostos	$\delta(\text{ppm})$							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
2,2-Dimetilpropano	31,6	28,0	31,6					(77) ^a
2,2-Dimetilbutano	28,7	30,3	36,5	8,5				(77)
2,2-Dimetilpentano	29,5	30,6	47,3	18,1	15,1			(77)
2,2-Dimetilhexano	29,2	30,1	44,1	27,0	23,7	13,9		(77)
2,2-Dimetilheptano	29,2	30,2	44,4	24,4	33,0	22,8	13,8	(77)

a : em dioxano.

Tabela 77. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Fluoroalcanos

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Fluorometano	71,6								(137) ^a
Fluoroetano	80,0	15,8							(137)
1-Fluoropropano	85,2	23,6	9,2						(137)
1-Fluorobutano	83,6	32,4	18,3	13,4					(137)
1-Fluoropentano	84,3	31,1	28,3	23,2	14,2				(137)
1-Fluoroexano	83,7	30,5	25,0	31,6	22,6	13,8			b
1-Fluorooctano	84,2	30,6	25,3	29,3	29,3	31,9	22,7	14,1	(118)

a: em clorofórmio deuterado. b: presente trabalho, em clorofórmio.

Tabela 78. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloroalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Clorometano	25,6								(19) ^a
Cloroetano	39,9	18,7							(119) ^b
1-Cloropropano	46,7	26,5	11,5						(19)
1-Clorobutano	44,6	35,2	20,4	13,4					(19)
1-Cloropentano	44,7	32,9	29,4	22,5	13,9				(19)
1-Clorohexano	45,2	33,5	27,6	31,7	23,5	14,6			(78) ^b
1-Cloroheptano	45,3	33,9	28,0	29,9	33,1	23,9	14,8		(78)
1-Clorooctano	45,1	32,8	27,0	29,0	29,2	31,9	22,8	14,1	(118)

a: em sulfeto de carbono. b: líquido puro

Tabela 79. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Bromoalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Bromometano	10,2								(39) ^a
Bromoetano	28,3	20,3							(39)
1-Bromopropano	35,7	26,8	13,2						(39)
1-Bromobutano	33,2	35,4	21,7	13,5					(39)
1-Bromopentano	33,5	33,2	30,8	22,4	14,2				(39)
1-Bromohexano	33,6	33,0	28,0	31,1	22,6	14,0			(39)
1-Bromoheptano	33,6	33,0	28,3	28,6	31,8	22,7	14,0		(39)
1-Bromooctano	33,5	33,1	28,4	28,9	29,3	31,9	22,8	14,1	(39)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 80. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Iodoalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Iodometano	-20,5								(19) ^a
Iodoetano	0,2	21,6							(19)
1-Iodopropano	10,0	27,6	16,2						(19)
1-Iodobutano	7,1	36,1	24,2	13,7					(19)
1-Iodopentano	7,2	33,9	33,3	22,4	14,7				(19)
1-Iodohexano	5,9	33,4	30,2	30,7	22,5	14,1			(22) ^b
1-Iodoheptano	5,8	33,5	30,3	28,0	31,5	22,3	13,7		(86) ^c
1-Iodooctano	6,9	33,7	30,6	28,6	29,1	31,8	22,6	14,1	(118)

a: em benzeno. b: em tetracloreto de carbono. c: líquido puro

Tabela 81. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcoois.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
Metanol	49,0										(17) ^a
Etanol	57,0	17,6									(17)
1-Propanol	63,6	25,8	10,0								(17)
1-Butanol	61,4	35,0	19,1	13,6							(17)
1-Pentanol	61,8	32,5	28,2	22,6	13,8						(17)
1-Hexanol	61,9	32,8	25,8	32,0	22,8	14,2					(17)
1-Heptanol	61,9	32,9	26,1	29,4	32,1	22,8	13,9				(17)
1-Octanol	61,9	32,9	26,1	29,7	29,6	32,1	22,8	13,9			(17)
1-Nonanol	62,0	32,9	26,2	29,8	29,9	29,6	32,2	22,9	14,0		(17)
1-Decanol	61,9	32,9	26,1	29,8	29,8	29,9	29,6	32,2	22,8	14,0	(17)

a : em dioxano

Tabela 82. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metoxialcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$						Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'
Metoximetano	59,7						59,7 (33) ^a
Metoxietano	67,7	14,7					57,5 (33)
1-Metoxipropano	74,7	23,2	10,7				58,3 (33)
1-Metoxibutano	72,7	32,2	19,6	14,0			58,3 (33)
1-Metoxipentano	73,0	29,6	28,6	22,7	14,0		58,3 (33)
1-Metoxihexano	72,4	29,5	25,8	31,7	22,6	13,9	57,9 (22) ^b

a: em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4/\text{TMS}$ (5:4:1). b: em tetracloreto de carbono.

Tabela 83. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etoxialcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	
Etoximetano	57,5						67,7	14,7	(33) ^a
Etoxietano	65,9	15,4					65,9	15,4	(33)
1-Etoxipropano	72,5	23,3	10,7				66,1	15,3	(33)
1-Etoxibutano	70,5	32,3	19,7	14,0			66,2	15,4	(33)
1-Etoxipentano	70,9	29,9	28,8	22,8	14,1		66,1	15,3	(33)
1-Etoxihexano	70,3	29,7	25,9	31,7	22,6	13,9	65,7	15,1	(22) ^b

a: em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4/\text{TMS}$ (5:4:1). b: em tetracloreto de carbono.

Tabela 84. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Acetatos de alquila.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$							Ref.
	C-1	C-2	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	
Acetato de metila	171,3	20,5	51,5					(28) ^a
Acetato de etila	170,8	20,9	60,4	14,3				(28)
Acetato de propila	170,9	20,8	66,1	22,3	10,4			(28)
Acetato de butila	170,9	20,9	64,3	31,0	19,4	13,8		(28)
Acetato de pentila	170,9	20,8	64,6	28,6	28,4	22,5	14,0	(28)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 85. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Metanotiol	6,5								(46) ^a
Etanotiol	19,1	19,7							(46)
1-Propanotiol	26,4	27,6	12,6						(46)
1-Butanotiol	24,6	37,1	22,3	13,9					(46)
1-Hexanotiol	24,4	32,8	28,0	31,3	22,5	14,0			(22) ^b
1-Octanotiol	24,6	34,2	28,4	29,2	29,1	31,9	22,7	14,1	(67) ^a

a: em clorofórmio deuterado. b: em tetracloreto de carbono.

Tabela 86. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Ácidos sulfinicos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$				Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	
Ácido metanossulfínico	44,3				(46) ^a
Ácido etanossulfínico	51,3	5,4			(46)
Ácido propanossulfínico	59,7	13,3	15,3		(46)
Ácido butanossulfínico	57,5	23,6	21,9	13,7	(46)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 87. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Ácidos sulfônicos

Compostos	$\delta(\text{ppm})$				Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	
Ácido metanossulfônico	39,1				(46) ^a
Ácido etanossulfônico	46,6	9,2			(46)
Ácido propanossulfônico	53,7	18,8	13,7		(46)
Ácido butanossulfônico	52,1	25,5	21,3	13,4	(46)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 88. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloretos de sulfinila.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$				Ref
	C-1	C-2	C-3	C-4	
Cloreto de metilsulfinila	52,4				(46) ^a
Cloreto de etilsulfinila	58,4	5,7			(46)
Cloreto de butilsulfinila	64,3	24,3	21,7	13,6	(46)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 89. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metiltioalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-1'		
Metiltiometano	19,3									19,3	(14) ^a
1-Metiltiopropano	38,3	22,2	13,3							15,2	(111) ^b
1-Metiltiobutano	34,1	31,4	22,0	13,7						15,5	(111)
1-Metiltiooctano	34,5	29,0	29,4	29,4	29,4	31,9	22,8	14,1	15,5		(14) ^c

a: em clorofórmio deuterado. b: em tetracloreto de carbono c: em metanol deuterado.

Tabela 90. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etiltioalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	
Etiltioetano	25,5	14,8					25,5	14,8	(14) ^a
1-Etiltiobutano	31,7	31,2	21,9	13,6			25,8	14,8	(111) ^b
1-Etiltiohexano	31,4	29,4	28,4	31,3	22,2	13,6	25,6	14,5	(22) ^b

a: em clorofórmio deuterado. b: em tetracloreto de carbono.

Tabela 91. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilsulfóxidos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1'	
Dimetilsulfóxido	40,1					(14) ^a
Metilpropilsulfóxido	58,5	16,1	13,3		38,6	(14)
Metilbutilsulfóxido	54,4	24,5	22,0	13,7	38,6	(14)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 92. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilsulfonas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$				Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	
Dimetilsulfona	42,3				42,3 (43) ^a
Metiletilsulfona	48,2	6,7			39,3 (43)
Metilpropilsulfona	55,3	15,7	12,8		40,3 (43)
Metilbutilsulfona	53,7	24,0	21,0	13,3	40,4 (43)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 93. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aminas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
Metilamina	28,3										(80) ^a
Etilamina	36,3	18,9									(80)
Propilamina	43,8	26,6	11,1								(80)
Butilamina	41,4	35,8	19,6	13,5							(80)
Pentilamina	42,6	34,3	29,7	23,1	14,3						(17) ^b
Hexilamina	42,6	34,6	27,1	32,3	23,1	14,2					(17)
Heptilamina	42,5	34,4	27,3	29,7	32,3	23,0	14,2				(17)
Octilamina	42,5	34,4	27,4	30,0	29,8	32,3	23,1	14,2			(17)
Nonilamina	42,6	34,5	27,4	30,1	30,1	29,3	32,4	23,1	14,2		(17)
Decilamina	42,6	34,5	27,4	30,1	30,1	30,1	29,8	32,3	23,0	14,2	(17)

a: em dimetilsulfóxido deuterado. b: em benzeno deuterado.

Tabela 94. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	
Trimetilamina	47,6						47,6	(35) ^a
N,N-Dimetil-N-etilamina	53,2	12,8					44,8	(22) ^b
N,N-Dimetil-N-propilamina	61,5	20,8	11,7				45,1	(22)
N,N-Dimetil-N-butilamina	59,2	29,8	20,4	14,0			45,2	(22)
N,N-Dimetil-N-pentilamina	59,5	27,3	29,5	22,6	14,0		45,2	(22)
N,N-Dimetil-N-hexilamina ^c	60,1	<u>27,5</u>	<u>28,3</u>	32,3	23,2	14,3	45,6	(35)

a: em benzeno deuterado. b: em tetracloreto de carbono. c: as atribuições de C-2 e C-3 da literatura foram corrigidos (v. p. 146).

Tabela 95. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos.

Compostos	δ (ppm)								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	
N,N-Dietil-N-metilamina	41,0						51,4	12,8	a
Trietilamina	46,9	12,6					46,9	12,6	a
N,N-Dietil-N-propilamina	55,0	20,5	11,9				46,9	12,0	b
N,N-Dietil-N-butilamina	53,2	30,4	20,9	14,2			47,4	12,6	a
N,N-Dietil-N-pentilamina	52,8	26,9	29,7	22,6	14,2		46,8	12,0	b
N,N-Dietil-N-hexilamina	53,0	27,3	27,4	31,9	22,7	14,0	46,9	12,1	b

a: em benzeno deuterado, referência 35. b: em tetracloreto de carbono, referência 22.

Tabela 96. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitroalcanos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Nitrometano	61,4								(17) ^a
Nitroetano	70,8	12,3							(38) ^b
1-Nitropropano	77,4	21,2	10,8						(38)
1-Nitrobutano	75,6	29,6	19,8	13,3					(38)
1-Nitropentano ^d	76,1	<u>27,7</u>	<u>28,8</u>	22,8	13,7				(99) ^c
1-Nitrohexano ^d	75,8	<u>27,6</u>	<u>26,2</u>	31,3	22,5	13,9			(17)
1-Nitrooctano ^d	75,8	<u>27,9</u>	<u>26,2</u>	29,6	29,6	31,4	22,6	14,0	(118)

a: em benzeno deuterado. b: em clorofórmio deuterado. c: em acetona deuterada. d: as atribuições de C-2 e C-3 da literatura foram corrigidos (v. pp. 147 e 148).

Tabela 97. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcenos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Propeno	115,6	133,9	18,8						(8) ^a
1-Buteno	113,0	140,6	26,7	12,9					(8)
1-Penteno	114,5	139,0	36,2	22,4	13,6				(29) ^a
1-Hexeno	114,2	139,2	33,8	31,5	22,4	14,0			(29)
1-Hepteno	114,2	139,2	34,0	29,0	31,7	22,8	14,1		(29)
1-Octeno	114,2	139,2	34,0	29,1	29,3	32,0	22,8	14,0	(29)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 98. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aldeídos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9		
Etanal	200,5	31,2									(17) ^a
Propanal	202,7	36,7	15,2								(17)
Butanal	201,6	45,7	15,7	13,3							(17)
Pentanal	201,3	43,6	24,3	22,4	13,8						(17)
Heptanal	201,8	45,3	23,6	30,1	32,8	23,4	15,4				(17)
Nonanal	202,6	44,0	22,2	29,2	29,2	29,4	31,9	22,7	14,1		(17)

a: em sulfeto de carbono.

Tabela 99. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metilcetonas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$											Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	
Propanona	30,6	206,0	30,6									a
2-Butanona	28,4	206,7	35,3	6,5								b
2-Pentanona	29,0	207,6	44,9	16,7	13,0							b
2-Hexanona	28,8	207,2	42,5	25,2	21,6	13,0						b
2-Heptanona	29,6	208,4	43,7	23,6	31,5	22,6	13,9					a
2-Octanona	29,5	208,7	43,6	23,7	28,6	31,4	22,2	13,7				b
2-Nonanona	28,7	207,5	43,1	23,4	28,7	28,7	31,2	22,1	13,5			b
2-Decanona			43,7	24,1	29,5	29,5	29,5	32,0	22,8	14,1		c
2-Undecanona	29,2	208,3	43,5	23,7	29,1	29,1	29,1	29,1	31,7	22,5	13,9	b

a: em clorofórmio deuterado, referência 67. b: presente trabalho, em clorofórmio. c: referência 118.

Tabela 100. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etilcetonas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$											Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	
2-Butanona	28,4	206,7	35,3	6,5								a
3-Pentanona	7,9	35,4	211,4	35,4	7,9							b
3-Hexanona	7,0	35,0	209,8	43,4	16,6	13,0						a
3-Heptanona	7,8	35,8	211,2	42,1	26,2	22,5	13,8					b
3-Octanona	6,9	34,9	209,5	41,4	22,9	30,8	21,8	13,1				a
3-Nonanona	7,1	35,0	209,7	41,6	23,3	28,4	31,1	21,9	13,3			a
3-Undecanona	7,8	35,5	209,0	42,1	24,2	29,8	29,8	29,8	32,2	23,0	14,1	c

a: presente trabalho, em clorofórmio. b: em clorofórmio deuterado, referência 67. c: em dioxano, referência 67.

Tabela 101. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Propilcetonas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
2-Pentanona	29,0	207,6	44,9	16,7	13,0			a
3-Hexanona	7,0	35,0	209,8	43,4	16,6	13,0		a
4-Heptanona	13,7	17,4	44,7	210,6	44,7	17,4	13,7	(67) ^b

a: presente trabalho, em clorofórmio. b: em clorofórmio deuterado.

Tabela 102. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Butilcetonas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$									Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	
2-Hexanona	28,8	207,2	42,5	25,2	21,6	13,0				a
3-Heptanona	7,8	35,8	211,2	42,1	26,2	22,5	13,8			b
5-Nonanona	13,1	21,8	25,4	41,6	209,2	41,6	25,4	21,8	13,1	a

a: presente trabalho, em clorofórmio. b: em clorofórmio deuterado, referência 67.

Tabela 103. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alcinos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
Propino	66,9	79,2	1,9								(122)
1-Pentino	68,0	84,3	20,2	21,7	13,2						(16) ^a
1-Hexino	67,9	84,5	17,9	30,3	21,7	13,4					(16)
1-Heptino	67,9	84,5	18,2	28,0	30,8	22,0	13,8				(16)
1-Octino	67,9	84,6	18,3	28,3	28,3	31,2	22,4	13,9			(16)
1-Decino	67,9	84,6	18,3	28,4	28,6	28,9	29,0	31,7	22,5	13,9	(16)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 104. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Ácidos carboxílicos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$									Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	
Ácido etanóico	176,9	20,8								(94) ^a
Ácido propanóico	181,4	27,6	8,9							(120) ^b
Ácido butanóico	180,6	36,2	18,4	13,6						(94)
Ácido pentanóico	180,7	34,0	26,9	22,3	13,7					(94)
Ácido hexanóico	180,6	34,3	24,5	31,4	22,4	13,9				(94)
Ácido heptanóico	180,5	34,3	24,9	28,9	31,6	22,6	14,0			(94)
Ácido octanóico	180,6	34,3	24,8	29,2	29,0	31,8	22,7	14,0		(94)
Ácido nonanóico	180,5	34,3	24,9	29,3	29,4	29,3	32,0	22,8	14,1	(94)

a: em água, b: em clorofórmio deuterado.

Tabela 105. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Esteres metílicos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	
Acetato de metila	171,3	20,5						51,5	(28) ^a
Propanoato de metila	174,9	27,5	9,2					51,5	(28)
Butanoato de metila	175,0	36,1	18,7	13,8				51,3	(28)
Pentanoato de metila	174,1	33,9	27,3	22,5	13,8			51,3	(28)
Hexanoato de metila	174,1	34,2	24,9	31,6	22,5	13,9		51,3	(28)
Heptanoato de metila	174,1	34,2	25,1	29,1	31,7	22,7	14,1	51,3	(28)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 106. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Esteres etílicos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	C-2'		
Acetato de etila	170,8	20,9						60,4	14,3		^a
Propanoato de etila	174,3	27,8	9,2					60,2	14,3		^b
Butanoato de etila	173,5	36,4	18,7	13,7				60,1	14,4		^b
Pentanoato de etila	173,6	34,2	27,3	22,5	13,7			60,1	14,4		^b
Hexanoato de etila	173,5	34,4	24,8	31,5	22,4	13,9		60,0	14,3		^c
Heptanoato de etila	171,6	33,8	24,7	28,7	31,5	22,4	13,9	59,2	14,2		^d

a: em clorofórmio deuterado, referência 28. b: em clorofórmio deuterado, referência 127. c: em clorofórmio deuterado, referência 67. d: presente trabalho em tetracloreto de carbono.

Tabela 107. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloretos de acila.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$									Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	
Cloreto de acetila	168,4	33,2								a
Cloreto de propanoíla		40,9	9,5							b
Cloreto de butanoíla		46,9	18,8	13,0						b
Cloreto de pentanoíla		46,9	27,2	21,7	13,5					b
Cloreto de hexanoíla	171,8	46,8	24,6	30,5	22,1	13,8				c
Cloreto de heptanoíla	171,8	46,8	24,9	26,0	31,2	22,3	13,9			c
Cloreto de octanoíla		47,2	25,1	26,5	29,1	29,1	31,8	22,7	14,1	d

a: em tetracloreto de carbono, referência 22. b: em clorofórmio deuterado, referência 37. c: presente trabalho, em tetracloreto de carbono. d: referência 118.

Tabela 108. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioesteres metílicos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	
Etanotioato de S-metila	195,4	30,2					11,3 (55)	^a
Propanotioato de S-metila	198,1	36,6	9,1				10,7	^b
Butanotioato de S-metila	196,5	44,6	18,3	12,4			10,0	^b
Pentanotioato de S-metila	197,6	42,8	27,1	21,5	13,0		10,5	^b
Hexanotioato de S-metila	198,1	43,3	24,9	30,7	21,9	13,3	10,8	^b

a: em dimetilsulfóxido deuterado. b: presente trabalho, em clorofórmio.

Tabela 109. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Amidas primarias.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
Acetamida	172,7	24,8						(57) ^a
Propanamida	177,2	28,7	9,5					b
Butanamida	179,8	37,1	18,9	12,9				b
Pentanamida	176,3	35,6	27,6	22,3	13,7			b
Hexanamida	176,5	35,7	25,1	31,2	22,2	13,7		b
Heptanamida	176,3	35,8	25,4	28,7	31,4	22,3	13,8	b

a: em clorofórmio deuterado. b: presente trabalho, em clorofórmio.

Tabela 110. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilamidas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	
N,N-Dimetilacetamida	169,6	21,3							E 37,5 ^a Z 34,5
N,N-Dimetilpropanamida	171,8	26,0	9,2						E 36,6 ^b Z 34,8
N,N-Dimetilbutanamida	171,0	34,7	18,3	13,9					E 36,7 ^b Z 35,2
N,N-Dimetilpentanamida	171,0	32,5	27,1	22,5	13,9				E 36,8 ^b Z 34,8
N,N-Dimetilhexanamida	171,1	32,7	24,6	31,6	22,5	14,0			E 36,7 ^b Z 34,8
N,N-Dimetilheptanamida	171,0	32,8	24,8	29,1	31,7	22,5	14,0		E 36,8 ^b Z 34,8

a: em dioxano, referência 67. b: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Z (*Zusammen*): grupo NMe syn ao oxigênio carbonílico.

E (*Entgegen*): grupo NMe anti ao oxigênio carbonílico.

Tabela 111. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dietilamidas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.	
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	C-2'	
N,N-Dietilacetamida	167,5	20,9						E 42,5	14,4 ^a	
								Z 39,6	13,2	
N,N-Dietilpropanamida	170,7	25,8	9,4					E 41,3	14,4 ^a	
								Z 39,8	13,2	
N,N-Dietilbutanamida	172,2	35,1	18,9	14,0				E 42,0	14,4 ^b	
								Z 40,1	13,2	
N,N-Dietilpentanamida	170,1	32,3	27,3	22,5	14,0			E 41,6	14,6 ^c	
								Z 39,7	13,2	
N,N-Dietilhexanamida	170,1	32,6	24,8	31,6	22,5	14,0		E 41,5	14,6 ^c	
								Z 39,7	13,2	
N,N-Dietilheptanamida	170,0	32,6	25,1	29,1	31,7	22,5	14,1	E 41,5	14,6 ^c	
								Z 39,7	13,2	

a: em tetracloreto de carbono, referência 88. b: em clorofórmio deuterado, referência 47. c: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Z (*Zusammen*): grupo NEt syn ao oxigênio carbonílico.

E (*Entgegen*): grupo NEt anti ao oxigênio carbonílico.

Tabela 112. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dipropilamidas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$				Ref.		
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1'	C-2'	C-3'
N,N-Dipropilacetamida	170,1	21,5			E 50,6	22,2	11,2 (47) ^a
					Z 47,4	21,0	11,4
N,N-Dipropilpropanamida	173,5	26,4	9,7		E 49,6	22,3	11,3 (47)
					Z 47,6	21,0	11,4
N,N-Dipropilbutanamida	172,7	35,1	18,9	14,0	E 49,7	22,4	11,3 (47)
					Z 47,5	21,1	11,4

a: em clorofórmio deuterado.

Z (*Zusammen*): grupo NPr syn ao oxigênio carbonílico.

E (*Entgegen*): grupo NPr anti ao oxigênio carbonílico.

Tabela 113. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dibutilamidas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	
N,N-Dibutilacetamida	169,9	21,5			E 48,6	31,2	20,1	13,8	a
					Z 45,5	30,0	20,3	13,9	a
N,N-Dibutilpropanamida	173,3	26,3	9,7		E 47,7	31,3	20,2	13,9	a
					Z 45,7	30,0	20,3	13,9	
N,N-Dibutilbutanamida	172,5	35,1	18,9	14,0	E 47,8	31,4	20,2	13,9	a
					Z 45,7	30,1	20,3	13,9	

a: em clorofórmio deuterado, referência 47.

Z (*Zusammen*): grupo NBu syn ao oxigênio carbonílico.

E (*Entgegen*): grupo NBu anti ao oxigênio carbonílico.

Tabela 114. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Nitrilas.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$									Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	
Acetonitrila	116,0	1,4								a
Propanonitrila	120,7	10,5	10,3							(127) ^b
Butanonitrila	118,8	18,7	19,1	13,1						a
Pentanonitrila	118,0	16,6	27,4	21,7	13,3					a
Hexanonitrila	118,1	16,9	25,1	30,7	21,9	13,8				a
Heptanonitrila	118,2	16,9	25,4	28,2	30,9	22,3	13,9			a
Octanonitrila	118,8	16,8	25,5	28,5 [*]	28,4 [*]	31,5	22,5	13,9		a
Nonanonitrila		17,2	25,5	29,9	29,9	29,9	31,8	22,7	14,0	(118)

a: presente trabalho. a, b: em tetracloreto de carbono. (*): indistinguíveis.

Tabela 115. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Alquilbenzenos.

Compostos	$\delta(\text{ppm})$						Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
Tolueno	21,3						(121) ^a
Etilbenzeno	29,3	16,8					(121)
Propilbenzeno	38,5	25,2	14,0				(121)
Butilbenzeno	36,0	34,0	22,9	14,1			(121)
Pentilbenzeno	36,6	32,1	31,5	23,1	14,3		(121)
Hexilbenzeno	36,4	32,3	29,4	31,7		13,9	(121)

a: em benzeno.

Apêndice D

Cálculos empíricos dos deslocamentos químicos de Carbono-13,
em carbonos sp^3

1. Método de Djerassi-Eggert

1.1	N,N-dimetilalquilaminas.	387
1.2	N,N-diethylalquilaminas.	389

2. Método do Efeito Global

2.1	N,N-dimetilalquilaminas.	390
2.2	N,N-diethylalquilaminas.	392
2.3	Etanos 1-2-dissubstituídos	393
2.4	Outros compostos	395

3. Método de Maciel

3.1	Etanos 1,2-dissubstituídos.	396
-----	-----------------------------	-----

4. Tabelas

Tabela 116.	Parâmetros para o cálculo dos deslocamentos químicos de ^{13}C de Aminas terciárias.	398
-------------	--	-----

Tabela 117.	Parâmetros empíricos para o cálculo dos deslocamentos químicos de Etanos 1,2-dissubstituídos.	399
-------------	---	-----

1. Método de Djerassi-Eggert³⁵

$$\delta_{C^L[RN]} = A. \delta_{C^L[RH]} + B + C$$

1.1. N,N-Dimetilalquilaminas.



$$\delta_{C^1} = 0,914 \cdot 24,3 + 22,62 + 2,45 = 47,3 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵ : δ 47,6 [C-1]ppm.



$$\delta_{C^1} = 0,914 \cdot 29,9 + 22,62 + 2,45 = 52,4 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = 0,999 \cdot 11,5 + 0,45 + 1,70 = 13,6 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 53,2 [C-1], 12,8 [C-2]ppm.



$$\delta_{C^1} = 0,914 \cdot 41,9 + 22,62 + 2,45 = 63,4 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = 0,999 \cdot 20,8 + 0,45 + 1,70 = 22,9 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^3} = 0,934 \cdot 14,3 - 0,43 + 2,00 = 14,9 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 61,5 [C-1], 20,8 [C-2], 11,7 [C-3]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 38,9 + 22,62 + 2,45 = 60,6 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = 0,999 \cdot 29,7 + 0,45 + 1,70 = 31,8 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = 0,934 \cdot 23,0 - 0,43 + 2,0 = 23,0 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 59,2 [C-1], 29,8 [C-2], 20,4 [C-3], 14,0 [C-4]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 39,3 + 22,62 + 2,45 = 61,0 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = 0,999 \cdot 27,2 + 0,45 + 1,70 = 29,3 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = 0,934 \cdot 32,4 - 0,43 + 2,00 = 31,8 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 59,5 [C-1], 27,3 [C-2], 29,5 [C-3], 22,6 [C-4], 14,0 [C-5]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 39,2 + 22,62 + 2,45 = 60,9 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = 0,999 \cdot 27,4 + 0,45 + 1,70 = 29,5 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = 0,934 \cdot 29,7 - 0,43 + 2,00 = 29,3 \text{ ppm.}$$

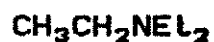
Experimental³⁵ : δ 60,1 [C-1], 27,5 [C-2], 28,3 [C-3], 32,3 [C-4], 23,2 [C-5], 14,3 [C-6]ppm.

1.2. N,N-Dietilalquilaminas.



$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 18,7 + 22,62 - 2,00 = 37,7 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵ : δ 41,0 [C-1]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 25,2 + 22,62 - 2,00 = 43,6 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = 0,999 \cdot 10,5 + 0,45 + 1,70 = 12,6 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵ : δ 46,9 [C-1], 12,6 [C-2]ppm.

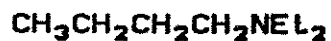


$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 35,4 + 22,62 - 2,00 = 53,0 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = 0,999 \cdot 20,0 + 0,45 + 1,70 = 22,1 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = 0,934 \cdot 14,1 - 0,43 + 2,00 = 14,7 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 55,0 [C-1], 20,5 [C-2], 11,9 [C-3]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = 0,914 \cdot 32,7 + 22,62 - 2,00 = 50,5 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = 0,999 \cdot 29,2 + 0,45 + 1,70 = 31,3 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = 0,934 \cdot 23,1 - 0,43 + 2,00 = 23,1 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵ : δ 53,2 [C-1], 30,4 [C-2], 20,9 [C-3], 14,2 [C-4]ppm.

2. Método do Efeito Global¹¹¹

$$\delta_{C^L[RX]} = \delta_{C^L[RH]} + \sum \rho_X$$

2.1 N,N-dimetilalquilaminas.



$$\delta_{C^1} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NMe}_2} = -2,30 + 46,10 = 43,80 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵ : δ 47,6 [C-1]ppm.



$$\delta_{C^1} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{NMe}_2} = 5,70 + 46,10 = 51,80 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{NMe}_2} = 5,70 + 4,80 = 10,50 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 53,2 [C-1], 12,8 [C-2]ppm.

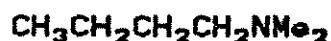


$$\delta_{C^1} = \delta_{C^1[\text{PrH}]} + \alpha_{\text{NMe}_2} = 15,40 + 46,10 = 61,50 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = \delta_{C^2[\text{PrH}]} + \beta_{\text{NMe}_2} = 15,90 + 4,80 = 20,70 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^3} = \delta_{C^1[\text{PrH}]} + \gamma_{\text{NMe}_2} = 15,40 - 4,40 = 11,00 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 61,5 [C-1], 20,8 [C-2], 11,7 [C-3]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{BuH}]} + \alpha_{\text{NMe}_2} = 13,10 + 46,10 = 59,20 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{BuH}]} + \beta_{\text{NMe}_2} = 24,90 + 4,80 = 29,70 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^2[\text{BuH}]} + \gamma_{\text{NMe}_2} = 24,90 - 4,40 = 20,50 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^1[\text{BuH}]} + \delta_{\text{NMe}_2} = 13,10 - 0,00 = 13,10 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 59,2 [C-1], 29,8 [C-2], 20,4 [C-3], 14,0 [C-4]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{AmH}]} + \alpha_{\text{NMe}_2} = 13,70 + 46,10 = 59,80 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{AmH}]} + \beta_{\text{NMe}_2} = 22,60 + 4,80 = 27,40 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^3[\text{AmH}]} + \gamma_{\text{NMe}_2} = 34,60 - 4,40 = 30,20 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^2[\text{AmH}]} + \delta_{\text{NMe}_2} = 22,60 - 0,00 = 22,60 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^5} = \delta_{\text{C}^1[\text{AmH}]} + \varepsilon_{\text{NMe}_2} = 13,70 - 0,00 = 13,70 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 59,5 [C-1], 27,3 [C-2], 29,5 [C-3], 22,6 [C-4], 14,0 [C-5]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{HexH}]} + \alpha_{\text{NMe}_2} = 13,70 + 46,10 = 59,80 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{HexH}]} + \beta_{\text{NMe}_2} = 22,80 + 4,80 = 27,60 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^3[\text{HexH}]} + \gamma_{\text{NMe}_2} = 31,90 - 4,40 = 27,50 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^3[\text{HexH}]} + \delta_{\text{NMe}_2} = 31,90 - 0,00 = 31,90 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^5} = \delta_{\text{C}^2[\text{HexH}]} + \varepsilon_{\text{NMe}_2} = 22,80 - 0,00 = 22,80 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^6} = \delta_{\text{C}^1[\text{HexH}]} + \zeta_{\text{NMe}_2} = 13,70 - 0,00 = 13,70 \text{ ppm.}$$

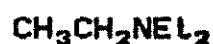
Experimental³⁵ : δ 60,1 [C-1], 27,5 [C-2], 28,3 [C-3], 32,3 [C-4], 23,2 [C-5], 14,3 [C-6]ppm.

2.2. N,N-Dietilalquilaminas.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{CH}_3} + \alpha_{\text{NEt}_2} = -2,30 + 39,50 = 37,20 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵: δ 41,0 [C-1]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{NEt}_2} = 5,70 + 39,50 = 45,20 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{NEt}_2} = 5,70 + 4,50 = 10,20 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵: δ 46,9 [C-1], 12,6 [C-2]ppm.

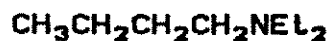


$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{PrH}]} + \alpha_{\text{NEt}_2} = 15,40 + 39,50 = 54,90 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{PrH}]} + \beta_{\text{NEt}_2} = 15,90 + 4,50 = 20,40 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^1[\text{PrH}]} + \gamma_{\text{NEt}_2} = 15,40 - 4,50 = 10,90 \text{ ppm.}$$

Experimental²²: δ 55,0 [C-1], 20,5 [C-2], 11,9 [C-3]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{BuH}]} + \alpha_{\text{NEt}_2} = 13,10 + 39,50 = 52,60 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{BuH}]} + \beta_{\text{NEt}_2} = 24,90 + 4,50 = 29,40 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^2[\text{BuH}]} + \gamma_{\text{NEt}_2} = 24,90 - 4,50 = 20,40 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^1[\text{BuH}]} + \delta_{\text{NEt}_2} = 13,10 - 0,00 = 13,10 \text{ ppm.}$$

Experimental³⁵: δ 53,2 [C-1], 30,4 [C-2], 20,9 [C-3], 14,2 [C-4]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{AmH}]} + \alpha_{\text{NEL}_2} = 13,70 + 39,50 = 53,20 \text{ ppm.}$$

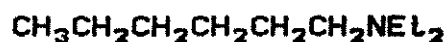
$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{AmH}]} + \beta_{\text{NEL}_2} = 22,60 + 4,50 = 27,10 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^3[\text{AmH}]} + \gamma_{\text{NEL}_2} = 34,60 - 4,50 = 30,10 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^2[\text{AmH}]} + \delta_{\text{NEL}_2} = 22,60 - 0,00 = 22,60 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^5} = \delta_{\text{C}^1[\text{AmH}]} + \varepsilon_{\text{NEL}_2} = 13,70 - 0,00 = 13,70 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 52,8 [C-1], 26,9 [C-2], 29,7 [C-3], 22,8 [C-4], 14,2 [C-5]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{HexH}]} + \alpha_{\text{NEL}_2} = 13,70 + 39,50 = 53,20 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^2[\text{HexH}]} + \beta_{\text{NEL}_2} = 22,80 + 4,50 = 27,30 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^3[\text{HexH}]} + \gamma_{\text{NEL}_2} = 31,90 - 4,50 = 27,40 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^3[\text{HexH}]} + \delta_{\text{NEL}_2} = 31,90 - 0,00 = 31,90 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^5} = \delta_{\text{C}^2[\text{HexH}]} + \varepsilon_{\text{NEL}_2} = 22,80 - 0,00 = 22,80 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^6} = \delta_{\text{C}^1[\text{HexH}]} + \zeta_{\text{NEL}_2} = 13,70 - 0,00 = 13,70 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 53,0 [C-1], 27,3 [C-2], 27,4 [C-3], 31,9 [C-4], 22,7 [C-5], 14,0 [C-6]ppm.

2.3. Etanos 1,2-disubstituídos¹¹¹.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{OMe}} + \beta_{\text{OMe}} = 5,7 + 59,2 + 7,1 = 72,0 \text{ ppm.}$$

Experimental¹²⁹ : δ 72,0 [C-1]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \alpha_{\text{I}} + \beta_{\text{Me}} = 5,7 - 7,1 + 9,4 = 8,0 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \beta_{\text{I}} + \alpha_{\text{Me}} = 5,7 + 10,9 + 9,2 = 25,8 \text{ ppm.}$$

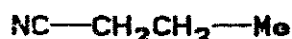
Experimental¹⁹: δ 10,0 [C-1], 27,6 [C-2]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \alpha_{\text{Br}} + \beta_{\text{OH}} = 5,7 + 19,8 + 10,0 = 35,5 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \beta_{\text{Br}} + \alpha_{\text{OH}} = 5,7 + 10,3 + 48,1 = 64,1 \text{ ppm.}$$

Experimental⁸⁴: δ 35,3 [C-1], 63,3 [C-2]ppm.



$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \alpha_{\text{CN}} + \beta_{\text{Me}} = 5,7 + 3,3 + 9,4 = 18,4 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \beta_{\text{CN}} + \alpha_{\text{Me}} = 5,7 + 2,6 + 9,2 = 17,5 \text{ ppm.}$$

Experimental²²: δ 118,8 [C-1], 18,7 [C-2], 19,1 [C-3], 13,1 [C-4]ppm.



$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \alpha_{\text{MeO}} + \beta_{\text{MeCO}} = 5,7 + 59,2 + 0,8 = 65,7 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \beta_{\text{MeO}} + \alpha_{\text{MeCO}} = 5,7 + 7,1 + 29,6 = 42,4 \text{ ppm.}$$

Experimental⁸¹: δ 43,7 [C-3], 67,6 [C-2]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1}[\text{EtH}] + \alpha_{\text{OH}} + \beta_{\text{OH}} = 5,7 + 48,1 + 10,0 = 63,8 \text{ ppm.}$$

Experimental¹²⁹: δ 64,6 [C-1]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{Ph}} + \beta_{\text{Ph}} = 5,7 + 22,90 + 9,40 = 38,0 \text{ ppm.}$$

Experimental⁸⁴ : δ 38,3 [C-1]ppm.

2.4 Outros compostos



$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1[\text{PrH}]} + \alpha_{\text{COOEt}} + \gamma_{\text{OH}} = 15,4 + 20,9 - 6,2 = 30,1 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^2[\text{PrH}]} + \beta_{\text{COOEt}} + \beta_{\text{OH}} = 15,9 + 2,5 + 10,0 = 28,4 \text{ ppm.}$$

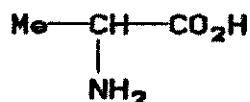
$$\delta_{\text{C}^4} = \delta_{\text{C}^1[\text{PrH}]} + \alpha_{\text{OH}} + \gamma_{\text{COOEt}} = 15,4 + 48,1 - 2,9 = 60,6 \text{ ppm.}$$

Experimental¹²⁹ : δ 174,5 [C-1], 31,1 [C-2], 27,9 [C-3], 61,8 [C-4]ppm.



$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{MeO}} + \alpha_{\text{MeCO}} = -2,3 + 59,2 + 29,6 = 86,5 \text{ ppm.}$$

Experimental¹¹⁰ : δ 204,3 [C-1], 77,8 [C-2]ppm.



$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{COOH}} + \alpha_{\text{NH}_2} = 5,7 + 20,6 + 28,6 = 54,9 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{COOH}} + \beta_{\text{NH}_2} = 5,7 + 2,0 + 11,7 = 19,4 \text{ ppm.}$$

Experimental¹⁷ : δ 174,0 [C-1], 49,6 [C-2], 17,6 [C-3]ppm.

3. Método de Maciel⁸⁴

$$\delta_{C^1} = 8,41 + \alpha + \beta$$



$$\delta_{C^1} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{OMe}} + \beta_{\text{OMe}} = 8,41 + 58,09 + 5,94 = 72,44 \text{ ppm.}$$

Experimental¹²⁹ : δ 72,0 [C-1]ppm.



$$\delta_{C^1} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{I}} + \beta_{\text{Me}} = 8,41 - 4,40 + 8,16 = 12,17 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{I}} + \alpha_{\text{Me}} = 8,41 + 14,04 + 8,55 = 31,00 \text{ ppm.}$$

Experimental¹⁹ : δ 10,0 [C-1], 27,6 [C-2]ppm.



$$\delta_{C^1} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{Br}} + \beta_{\text{OH}} = 8,41 + 17,42 + 8,91 = 34,74 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^2} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{Br}} + \alpha_{\text{OH}} = 8,41 + 7,97 + 48,17 = 64,55 \text{ ppm.}$$

Experimental⁸⁴ : δ 35,3 [C-1], 63,3 [C-2]ppm.



$$\delta_{C^2} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{CN}} + \beta_{\text{Me}} = 8,41 + 4,50 + 8,16 = 21,07 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{C^3} = \delta_{C^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{CN}} + \alpha_{\text{Me}} = 8,41 + 1,73 + 8,55 = 18,69 \text{ ppm.}$$

Experimental²² : δ 118,8 [C-1], 18,7 [C-2], 19,1 [C-3], 13.1 [C-4]ppm.



$$\delta_{\text{C}^3} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{MeO}} + \beta_{\text{MeCO}} = 8,41 + 58,09 + 5,21 = 71,71 \text{ ppm.}$$

$$\delta_{\text{C}^2} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \beta_{\text{MeO}} + \alpha_{\text{MeCO}} = 8,41 + 5,94 + 24,06 = 38,41 \text{ ppm.}$$

Experimental⁸¹ : δ 43,7 [C-3], 67,6 [C-2]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{OH}} + \beta_{\text{OH}} = 8,41 + 48,17 + 8,91 = 65,49 \text{ ppm.}$$

Experimental¹²⁹ : δ 64,6 [C-1]ppm.



$$\delta_{\text{C}^1} = \delta_{\text{C}^1[\text{EtH}]} + \alpha_{\text{Ph}} + \beta_{\text{Ph}} = 8,41 + 22,14 + 6,58 = 37,13 \text{ ppm.}$$

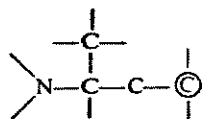
Experimental⁸⁴ : δ 38,3 [C-1]ppm.

4. Tabelas

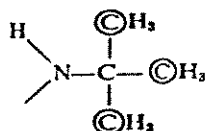
Tabela 116. Parâmetros para o cálculo dos deslocamentos químicos de Carbono-13 de Aminas terciárias³⁵.

R_1-NR_2	C- α	C- β	C- γ	C- δ	C- ϵ
A	0,914	0,999	0,934	1,000	1,000
B	22,620	0,450	-0,430	0,000	0,000

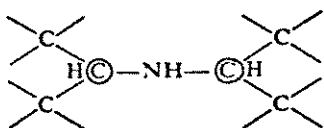
C $\longrightarrow$ Termo de correção estérica devido a ramificação.



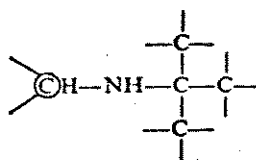
primary amines: +1.80
secondary amines: +0.90
tertiary amines: +2.00



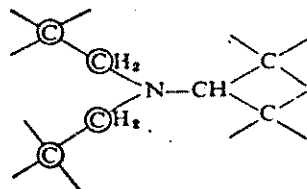
Primary amines: -1.75
Secondary amines: -1.75



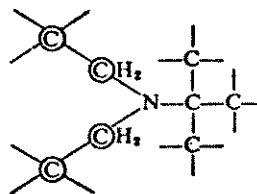
-1.65



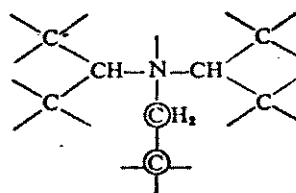
-3.80



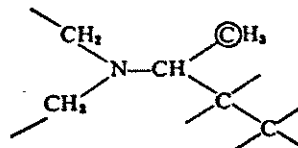
-2.00 ppm to α carbon atoms
(also if one or both are methyl groups)
+1.70 ppm to β carbon atoms



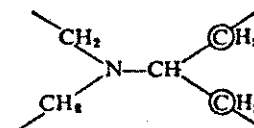
+1.60 ppm to α carbon atoms
+4.10 ppm to β carbon atoms



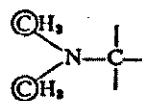
-4.50 ppm to α carbon atoms
+2.95 ppm to β carbon atoms



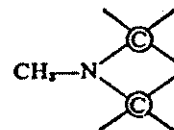
-4.50



-2.15



+2.45



+1.55 ppm (does not apply to methyl groups)

Tabela 117. Parâmetros empíricos para o cálculo dos deslocamentos químicos de Etanos 1,2-dissubstituídos⁸⁴.



	I	C≡N	C≡CH	Me	Br	CH=CH ₂
α	-4,40	4,50	4,59	8,55	17,42	21,87
β	14,04	1,73	8,39	8,16	7,97	3,98
	MeCO	Ph	Cl	OH	OMe	NO ₂
α	24,06	22,14	30,13	48,17	58,09	62,03
β	5,21	6,58	8,09	8,91	5,94	4,23