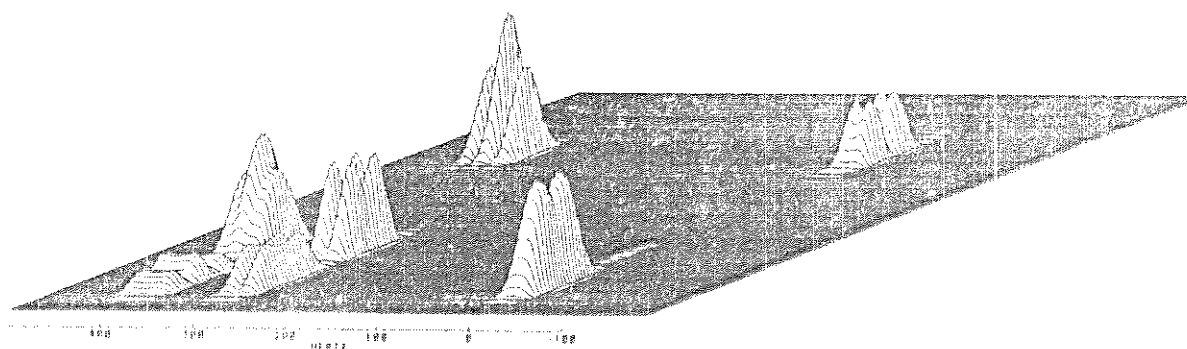




ESTUDOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE
2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUIDOS

MARA ELISA FORTES BRAIBANTE

Tese de Doutorado

B731e

8003/BC

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Mara Elisa Fortes Braibante e Aprovada pela Comissão Julgadora.

22 de abril de 1987



ESTUDOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE.
2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUIDOS

MARA ELISA FORTES BRAIBANTE

Tese de doutoramento

Prof.Dr. ROBERTO RITTNER NETO

orientador

CAMPINAS
1987

UNICAMP

*Ao Hugo
Maura e Henrique
por todo carinho, apoio
e compreensão.*

A memória de meus pais.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner , pela orientação, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.
- Aos professores do IQ, em particular pela colaboração dos professores: Prof.Dr. Fred Y.Fujiwara.
Profª.Drª. Anita J. Marsaioli.
Prof. Rogério Custódio, pelos cálculos teóricos de orbital molecular.
- Ao Carlos Kaiser pelo registro dos espectros de ^1H e ^{13}C
- A Profª. Drª Dora G.de Kowalewski, da Universidade de Buenos Aires pelo interesse e colaboração.
- A Paula Pilli e demais funcionários pela colaboração.
- A CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas.
- A Angela Custódio pela simulação dos espectros de ^1H .
- Aos colegas de laboratório, em particular ao Ernani.
- A Bruker da Alemanha pelos espectros à 250 MHz.
- A todos colegas e amigos do IQ, pela amizade.
- Às "avós" pelo carinho e estímulo.

ÍNDICE

	Página
Resumo	XX
Summary	XXII
Abreviações	XXIV
Introdução e Objetivos	1

PARTE I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 1. ASPECTOS GERAIS DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS	5
1.1-Reações	9
1.1.2-Reações Aliílicas.....	10
CAPÍTULO 2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	14
2.1-Introdução	14
2.2-Fenômeno de Ressonância	15
2.3-Parâmetros da Ressonância Magnética Nuclear ..	16
2.3.1-Deslocamento Químico	16
2.3.2.-Acoplamento spin-spin	17
CAPÍTULO 3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DE OLEFINAS	19
3.1-Deslocamento Químico	19
3.2-Atribuição dos sinais de hidrogênios olefínicos	21
3.2.1-Efeito Nuclear Overhauser (NOE)	22
3.2.2-Deslocamento Induzido por Lantanídeos...	24
3.3-Constantes de Acoplamento	31
CAPÍTULO 4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE OLEFINAS	38
4.1-Deslocamento Químico	38
4.2-Constantes de Acoplamento $^{13}\text{C-H}$	40
4.3-Efeitos Empíricos dos Substituintes	43

	Página
4.3.1- Efeito α	43
4.3.2- Efeito β	44
4.3.3- Efeito γ	45
4.4-Métodos Empíricos de cálculo	45
4.4.1-Carbonos olefínicos	45
4.4.2-Carbonos sp^3	48
CAPÍTULO 5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE OLEFI NAS	51
5.1-Isomerismo Rotacional de compostos metálicos por infravermelho	52

PARTE II

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CAPÍTULO 1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS	58
1.1-Introdução	58
1.2-Compostos Metálicos Halogenados	60
1.3-Compostos Metálicos Oxigenados	61
1.4-Compostos Metálicos com Enxofre	62
1.5-Compostos Metálicos Nitrogenados	63
1.6-Cianeto de Metalila	64
1.7-Intermediários Sintéticos	65
CAPÍTULO 2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DE 2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUIDOS	67
2.1-Atribuição dos sinais de ^1H	67
2.1.1-Deslocamento Induzido por Lantanídeo	68
2.1.2-Efeito Nuclear Overhauser	78
2.2-Interpretação dos dados de r.m.n. de ^1H	80
2.2.1-Deslocamentos Químicos	80
2.2.2-Constantes de Acoplamento	86
CAPÍTULO 3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE 2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUIDOS	123
3.1-Interpretação dos dados de r.m.n. de ^{13}C	123
3.2-Efeitos Empíricos dos Substituintes nos Desloca mentos Químicos de ^{13}C	130

	Página
3.3-Correlação entre Deslocamentos Químicos de ^{13}C e parâmetros eletrônicos e estéricos	134
3.3.1- Efeito Polar de Charton	134
3.3.2- Efeito Estérico de Charton	135
3.3.3- Efeito Polar e Estérico de Charton ...	137
3.3.4- Efeito de Campo de Swain-Lupton	139
3.4-Correlações entre os Deslocamentos Químicos de compostos metalílicos e propanonas α -monossu bst ituídas	140
3.4.1- Carbono-1	140
3.4.2- Carbono-2	140
3.4.3- Carbono-3	140
3.4.4- Carbono-4	141
3.5-Métodos Empíricos de Cálculo	142
3.5.1-Carbono α -Metilênico(C-3)	142
3.5.2-Carbonos Olefínicos (C-1 e C-2)	147
3.6-Constantes de Acoplamento ^{13}C -H	151
3.6.1-Acoplamento através de uma ligação	152
3.6.2-Acoplamento através de duas ligações...	154
3.6.3-Acoplamento através de tres ligações ..	156
CAPÍTULO 4. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE 2-METIL-PROPENOS 3-SUBSTITUIDOS	174
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	183

PARTE III

PARTE EXPERIMENTAL

1. Instrumentação Geral	187
2. Preparação das Amostras	188
3. Solventes	189
4. Compostos Purificados ou Sintetizados	189
4.1-Compostos Purificados	189

	Página
4.2-Compostos Sintetizados	190
APÊNDICE	201
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	211

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estrutura do etileno	5
Figura 2. Elementos de simetria do etileno	5
Figura 3. Distribuição da densidade eletrônica no centro da ligação dupla etilênica. (a)-densidade eletrônica total. (b)-densidade de elétrons σ . (c)-densidade de elétrons π	6
Figura 4. Orbitais de fronteira do etileno	7
Figura 5. Orbitais de fronteira do propeno	7
Figura 6. Estereoquímica da adição à dupla ligação..	9
Figura 7. Estado de transição na reação SN_2 em C- α de sistemas alílicos.....	12
Figura 8. Estado de transição SN_2	12
Figura 9. Representação esquemática da precessão de Larmor	15
Figura 10. Representação esquemática do efeito de anisotropia magnética da ligação dupla, carbono-carbono (-desproteção; +proteção)	21
Figura 11. Reagentes Lantanídicos	26
Figura 12. Campo dipolar de simetria axial. Os lóbulos positivos indicam deslocamento induzido para campo baixo e os negativos para campo -alto	28
Figura 13. Valores calculados da contribuição "indireta" do acoplamento spin-spin à longa distância envolvendo o grupo metila.....	34
Figura 14. Dependência do acoplamento alílico com o ângulo diedro	35
Figura 15. Orbitais no fragmento da molécula de propeno	37
Figura 16. Definição do efeito do substituinte usado no cálculo do deslocamento químico do C_k ..	46

	Página
Figura 17. Rotação da ligação simples sp^2-sp^3	53
Figura 18. Isômeros rotacionais dos compostos metalílicos	53
Figura 19. Espectro de i.v. do cloreto e brometo de metalila. a- porção do i.v. do $CH_2C(CH_3)CH_2Cl$ líquido. b- $CH_2C(CH_3)CH_2Br$ em fase líquida, c- solução de CS_2 , d- solução de CH_3CN , e- temperatura do N_2 líquido	55
Figura 20. Mecanismo SN_2 e SN_2^+ em compostos metalílicos 3-substituídos	58
Figura 21. Modelo "stick-ball" da molécula dos compostos metalílicos	69
Figura 22. Espectro de r.m.n. de 1H do álcool metalílico (3) em CCl_4 , (b) a (f) com incrementos adicionais de $Pr(fod)_3$	70
Figura 23. Espectro de r.m.n. de 1H do éter metalílico (11), em CCl_4 , (b) a (f) com incrementos adicionais de $Pr(fod)_3$	71
Figura 24. Espectro de r.m.n. de 1H do éter metalílico (11), em CCl_4 , (b) a (f) com incrementos adicionais de $Eu(fod)_3$	73
Figura 25. Variação dos deslocamentos químicos induzidos com a relação molar $[RD] / [S]$ para os hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno na presença de $Pr(fod)_3$	74
Figura 26. Variação dos deslocamentos químicos induzidos com a relação molar $[RD] / [S]$ para os hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno na presença de $Eu(fod)_3$	75
Figura 27. Variação dos deslocamentos químicos induzidos com a relação molar $[RD] / [S]$ para os hidrogênios do 2-metilpropen-3-ol na presença de $Pr(fod)_3$	76
Figura 28. NOE para os hidrogênios olefínicos do 3-cloro-2-metilpropeno, em CCl_4 (a) integração normal (b) irradiando o grupo CH_3	79

	Página
Figura 29. NOE diferencial para o álcool metálico.	81
Figura 30. Sinal de ressonância dos hidrogênios olefínicos (a) para 3-etiltio-2-metilpropeno (7) (b) para 3-N,N-dimetilamino-2-metilpropeno	83
Figura 31. Conformações dos 2-metilpropenos 3-substituídos	84
Figura 32. Campo magnético induzido para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ quando um campo H_0 é aplicado	85
Figura 33. Acoplamentos entre os ^1H dos 2-metilpropenos 3-substituídos	87
Figura 34. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-iodo-2-metilpropeno (4), (a)- H_A (b)- H_B , (c)-grupo CH_3 , (d)-grupo CH_2	90
Figura 35. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-cloro-2-metilpropeno (1), (a)- H_A (b)- H_B , (c)-grupo CH_3 , (d)-grupo CH_2	91
Figura 36. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 2-metilpropen-3-ol (3). (a)-hidrogênios olefínicos, (b)-grupo CH_3 , (c)-grupo CH_2	92
Figura 37. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno (11). (a) sinais dos hidrogênios olefínicos, (b) grupo CH_3 , (c) grupo CH_2	92
Figura 38. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-etóxi-2-metilpropeno (12). (a) sinais dos hidrogênios olefínicos, (b) grupo CH_3 , (c)-grupo CH_2	93
Figura 39. Expansão à 40 Hz dos sinais dos hidrogênios do 2-metilpropen-3-ol (3), na parte superior espectros experimentais, na parte inferior espectros simulados	95
Figura 40. Expansão à 40 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno, na parte superior espectros experimentais, na parte inferior espectros simulados	96

- Figura 41. Expansão à 40 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-etóxi-2-metilpropeno (12), na parte superior espectros experimentais, na parte inferior espectros simulados 97
- Figura 42. Sinais expandidos dos hidrogênios olefínicos do 3-tiol-2-metilpropeno (9), (b) espectro simulado 98
- Figura 43. Sinais expandidos dos hidrogênios do 3-N, N-Dimetilamino-2-metilpropeno (5), (b) espectro simulado 99
- Figura 44. Sinais expandidos dos hidrogênios olefínicos do 3-N, N-Dietilamino-2-metilpropeno - (6), (b) espectro simulado 100
- Figura 45. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-N, N-Dietilamino-2-metilpropeno (12) (80MHz) com dupla ressonância. 1-sinal expandido dos hidrogênios olefínicos, (a) normal (b) irradiando o CH_3 (c) irradiando o CH_2 . 2-sinais dos grupos CH_3 e CH_2 (d) normal (e) irradiando os hidrogênios olefínicos. 101
- Figura 46. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-tiol-2-metilpropeno (9) (80MHz) com dupla ressonância. 1-sinal expandido dos hidrogênios olefínicos (a) irradiando o CH_3 (b) irradiando o CH_2 . 2-sinais dos grupos CH_3 e CH_2 (c) normal (d) irradiando os hidrogênios olefínicos 102
- Figura 47. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-metiltio-2-metilpropeno (8) (80MHz) com dupla ressonância. 1-sinal dos hidrogênios olefínicos (a) normal (b) irradiando o CH_3 . 2-sinais dos grupos CH_3 e CH_2 (c) normal (d) irradiando os hidrogênios olefínicos 103
- Figura 48. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-cloro-2-metilpropeno (1) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz. 106
- Figura 49. Espectro de r.m.n. de ^1H do 2-metilpropenoato de metila (2) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz. 107

Figura 50. Espectro de r.m.n. de ^1H do 2-metilpropeno 3-ol (<u>3</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz.....	108
Figura 51. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-iodo-2-metilpropeno (<u>4</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz	109
Figura 52. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-N,N-Dimetil-amino-2-metilpropeno (<u>5</u>) em CCl_4 (100MHz) , (b) Expansão à 50 Hz	110
Figura 53. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno (<u>6</u>) em CCl_4 (100MHz), - (b) Expansão à 50Hz	111
Figura 54. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-etiltio-2-metilpropeno (<u>7</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz	112
Figura 55. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-metiltio-2-metilpropeno (<u>8</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.	113
Figura 56. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-tiol-2-metilpropeno (<u>9</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz	114
Figura 57. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-bromo-2-metilpropeno (<u>10</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz	115
Figura 58. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-metóxi-2-metilpropeno (<u>11</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz.	116
Figura 59. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-etóxi-2-metilpropeno (<u>12</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz	117
Figura 60. Espectro de r.m.n. de ^1H do metanossulfonato de 2-metil-3-propenila (<u>13</u>) em CCl_4 (100 MHz), (b) Expansão à 50 Hz.....	118
Figura 61. Espectro de r.m.n. de ^1H do 1-ciano-2-metilpropeno (<u>14</u>) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz	119

Figura 63. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno em CHCl_3 (250MHz), (b) sinais expandidos	120
Figura 64. Espectro de r.m.n. de ^1H do 2-metilpropeno 3-ol em acetona $-\text{d}_6$ (250MHz), (b) sinais expandidos	121
Figura 65. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-cloro-2-metilpropeno em CHCl_3 , (250MHz), (b) sinais expandidos	122
Figura 66. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-1 de compostos alílicos e metalílicos(em ppm)	125
Figura 67. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-2 de compostos alílicos e metalílicos (em ppm)	126
Figura 68. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-3 de compostos alílicos e metalílicos (em ppm)	127
Figura 69. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-3 de propanos substituídos e de 2-metilpropenos 3-substituídos	129
Figura 70. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-1 de compostos metalílicos e o parâmetro polar de Charton. (σ)	136
Figura 71. Correlação entre os deslocamentos químicos corrigidos de C-1 e o parâmetro polar	138
Figura 72. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-1 de compostos metalílicos e o efeito de campo ($\mathcal{F}$)	139
Figura 73. Correlação entre os deslocamentos químicos de ^{13}C do C-3 de 2-metilpropenos 3-substituídos e propanonas α -monossustituídas	141
Figura 74. Correlação entre os deslocamentos químicos e os efeitos dos substituintes	147

	Página
Figura 75. Notação utilizada para o cálculo de deslocamento químico dos carbonos 1 e 2 ...	148
Figura 76. Notação para os parâmetros a_a e a'_a ($\underline{a}$ e $\underline{b}$) e a_β e a'_β ($\underline{c}$ e $\underline{d}$)	150
Figura 77. Correlação entre a constante de acoplamento J_{CH} do carbono 3, em Hz, e o efeito de campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$).....	153
Figura 78. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono olefínico quaternário(C-2), dos compostos metalílicos com (a) I (b) NEt_2 (c) OMe ligados ao carbono-3, espectro obtido à 100MHz	155
Figura 79. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono olefínico quaternário(C-2), dos compostos metalílicos com (a)OH (b) NEt_3 (c) Cl ligados ao carbono 3, espectro obtido à 250 MHz.	155
Figura 80. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono (C-3) dos compostos metalílicos com (a)-Cl, (b)-OH e (c)- NEt_2 ligados a este carbono, espectros acoplados obtidos à 250 MHz	157
Figura 81. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono(C-4) dos compostos metalílicos com (a)Cl, (b)- NEt_2 e (c)OH ligados ao carbono-3, espectros obtidos à 250 MHz	158
Figura 82. Expansão do sinal de ^{13}C do C-1 dos compostos metalílicos com (a)Cl (b) NEt_2 e (c) OH ligados ao carbono-3, espectros obtidos à 250 MHz	159
Figura 83. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-cloro-2-metilpropeno(<u>1</u>), em $CHCl_3$ (100MHz), (a) acoplado com próton(DA) e (b)desacoplado (DFL)	160
Figura 84. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 2-metilpropenoato de metila (<u>2</u>) em $CHCl_3$ (100MHz) (a) acoplado com próton (DA) e (b)desacoplado (DFL).	161

	Página
Figura 85. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 2-metilpropen-3-ol (<u>3</u>), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton(DA) e (b)-desacoplado - (DFL)	162
Figura 86. Espectro de r.m.n. de ^{13}C de 3- iodo-2-metilpropeno (<u>4</u>), em CHCl_3 (100MHz), (a) acoplado com próton(DA) e (b) desacoplado (DFL)	163
Figura 87. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-N,N-Dimetilamino-2-metilpropeno (<u>5</u>) em CHCl_3 (100 MHz), (a) acoplado com próton(DA) e (b)-desacoplado (DFL)	164
Figura 88. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno (<u>6</u>) em CHCl_3 (100MHz) (a) acoplado com próton (DA), (b) desacoplado(DFL)	165
Figura 89. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-etiltio-2-metilpropeno (<u>7</u>), em CHCl_3 (100 MHz), (a) acoplado com próton (DA) e (b)desacoplado ..	166
Figura 90. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-metiltio-2-metilpropeno(<u>8</u>) em CHCl_3 (100MHz), (a)acoplado com próton (DA) e (b)desacoplado ..	167
Figura 91. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-tiol-2-metilpropeno (<u>9</u>), em CHCl_3 (100MHz), (a)acoplado com próton (DA) e (b)desacoplado ...	168
Figura 92. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-bromo-2-metilpropeno (<u>10</u>) em CHCl_3 (100MHz), (a)acoplado(DA) e (b)desacoplado (DFL)	169
Figura 93. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-metóxi-2-metilpropeno (<u>11</u>), em CHCl_3 (100MHz), (a)acoplado com próton(DA) e (b)desacoplado(DFL) ..	170
Figura 94. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-etóxi-2-metilpropeno (<u>12</u>) em CHCl_3 (100MHz), (a)acoplado com próton(DA) e (b)desacoplado(DFL). ..	171
Figura 95. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do metanossulfonato de 2-metil-3-propenila (<u>13</u>) em CHCl_3 , (100MHz) (a)acoplado com próton e (b)desacoplado (DFL)	172

	Página
Figura 96. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 1-ciano-2-metilpropeno (<u>14</u>) em CHCl_3 (100MHz), (a) acoplado com próton (DA) e (b) desacoplado....	173
Figura 97. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-cloro-2-metilpropeno (<u>1</u>)	177
Figura 98. Espectro de I.V. (CCl_4) do 2-metilpropenoato de metila (<u>2</u>)	177
Figura 99. Espectro de I.V. (CCl_4) do 2-metilpropen-3-ol (<u>3</u>)	177
Figura 100. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-iodo-2-metilpropeno (<u>4</u>)	178
Figura 101. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-N,N-Dimetilamino-2-metilpropeno (<u>5</u>)	178
Figura 102. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno (<u>6</u>)	178
Figura 103. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-metiltio-2-metilpropeno (<u>7</u>)	179
Figura 104. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-etiltio-2-metilpropeno (<u>8</u>)	179
Figura 105. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-tiol-2-metilpropeno (<u>9</u>)	179
Figura 106. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-bromo-2-metilpropeno (<u>10</u>)	180
Figura 107. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-metóxi-2-metilpropeno (<u>11</u>)	180
Figura 108. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-etóxi-2-metilpropeno (<u>12</u>)	180
Figura 109. Espectro de I.V. (CCl_4) do metanossulfonato de 2-metil-3-propenila (<u>13</u>)	181
Figura 110. Espectro de I.V. (CCl_4) do 1-ciano-2-metilpropeno (<u>14</u>)	181

APÊNDICE

	Página
Figura 1. Geometria molecular obtida para o 2-metilpropen-3-ol, à partir dos dados das coordenadas x,y e z da Tabela 4.	208
Figura 2. Geometria molecular obtida para o 3-metóxi-2-metilpropeno, à partir dos dados das coordenadas x,y e z da Tabela 5	208
Figura 3. Geometria molecular obtida para o 3-metóxi-2-metilpropeno, à partir dos dados das coordenadas x,y e z da Tabela 6.	209

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Constantes de acoplamento alílico em prope nos 3-substituídos (em Hz)	37
Tabela 2. Valores médios do efeito alfa em compostos Alílicos não ramificados	44
Tabela 3. Parâmetros empíricos para o cálculo do des locamento químico de carbonos olefínicos, - usando a Eq.(18)	47
Tabela 4. Parâmetros empíricos para o cálculo do des locamento químico de carbonos olefínicos - para substituintes em α e α'	47
Tabela 5. Propriedades físicas dos compostos metalí licos	66
Tabela 6. Deslocamentos químicos induzidos por $\text{Pr}(\text{fod})_3$ para 2-metilpropen-3-ol em CCl_4	77
Tabela 7. Deslocamentos químicos induzidos por $\text{Pr}(\text{fod})_3$ para 3-metóxi-2-metilpropeno em CCl_4	77
Tabela 8. Deslocamentos químicos induzidos por $\text{Eu}(\text{fod})_3$ para 3-metóxi-2-metilpropeno em CCl_4	78
Tabela 9. Deslocamentos químicos (em ppm) dos ^1H para 2-metilpropeno 3-substituídos	82
Tabela 10. Constantes de acoplamento (em Hz), dos 2-me tilpropenos 3-substituídos	88
Tabela 11. Deslocamentos químicos de ^{13}C (em ppm)	124
Tabela 12. Deslocamentos químicos de ^{13}C para compostos alílicos	128
Tabela 13. Deslocamentos químicos de ^{13}C para o C-3 em propenos substituídos (em ppm)	129
Tabela 14. Efeitos dos substituintes para os carbonos de 2-metilpropenos 3-substituídos (em ppm)	131
Tabela 15. Coeficientes de correlação para $\delta^{13}\text{C}$ vs σ , nos compostos metálicos	135

	Página
Tabela 16. Coeficientes de correlação para $\delta^{13}\text{C}$ <u>vs</u> ν_s nos compostos metálicos	136
Tabela 17. Coeficientes de correlação multilinear entre $\delta-\gamma_{1/2}$ <u>vs</u> σ_1	137
Tabela 18. Deslocamentos químicos experimentais e corrigidos para o C-1 de 2-metilpropenos 3-substituídos e os parâmetros estérico e polar de Charton	138
Tabela 19. Deslocamentos químicos de ^{13}C , calculados e experimentais do carbono α -metilênico em 2-metilpropenos 3-substituídos	144
Tabela 20. Diferença entre os deslocamentos químicos de ^{13}C experimentais e calculados para o carbono α -metilênico, conforme Eq.27, para propanonas α -monossubstituídas e <u>N,N</u> -dietilacetamidas α -monossubstituídas.	146
Tabela 21. Parâmetros β e β' para o cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos....	149
Tabela 22. Deslocamentos químicos calculados e experimentais par $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Z}$ em ppm	151
Tabela 23. Constantes de acoplamento $^1J_{\text{CH}}$ de 2-metilpropenos 3-substituídos	152
Tabela 24. Frequências de absorção no infravermelho em cm^{-1} de 2-metilpropenos 3-substituídos $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Z}$	175

APÊNDICE

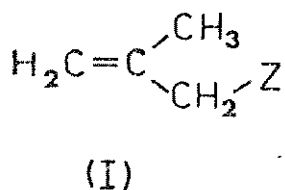
Tabela 1. Dados de carga líquida e densidade eletrônica para o 2-metilpropen-3-ol (<u>3</u>)	202
Tabela 2. Dados de carga líquida e densidade eletrônica para os átomos do 3-metóxi-2-metilpropeno(<u>11</u>)	203
Tabela 3. Dados de carga líquida e densidade eletrônica para os átomos do 3-etóxi-2-metilpropeno(<u>12</u>).	204
Tabela 4. Dados de calor de formação, potencial de ionização, momento dipolar, comprimento e ângulo das ligações e a geometria molecular do 2-metilpropen-3-ol (<u>3</u>)	205

Tabela 5. Dados de calor de formação, potencial de ionização, momento dipolar, comprimento e ângulo das ligações e a geometria molecular do 3-metóxi-2-metilpropeno(<u>11</u>).....	206
Tabela 6. Dados de calor de formação, potencial de ionização, momento dipolar, comprimento e ângulo das ligações e a geometria molecular do 3-etóxi-2-metilpropeno (<u>12</u>).....	207
Tabela 7. Energia dos orbitais moleculares de fronteira em eV, para os compostos metálicos	209

RESUMO

A presente tese tem como objetivo, o estudo, dos efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos de -Carbono-13 e Hidrogênio-1 em 2-metilpropenos 3-substituídos (I), que apresentam a geometria mais próxima da geometria das propanonas α -monossustituídas.

Os seguintes compostos (I) foram preparados, através da adaptação e aprimoramento de métodos usuais, obtendo-se resultados satisfatórios. Tentativas de obtenção dos compostos com Z= F e CN , por diferentes métodos não tiveram êxito.



Z= Cl(1), Br(10), I(4)
OH(3), OMe(11), OEt(12)
SH(9), SMe(8), SEt(7)
NMe₂(5) e NEt₂(6).

A interpretação dos dados de Carbono-13 em termos de efeitos dos substituintes foi efetuada através de efeitos usuais descritos pela Física-Química Orgânica, com o auxílio de correlações entre parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes e efeitos empíricos.

O cálculo empírico dos deslocamentos químicos do carbono α -metilênico, através de uma relação do tipo - Grant e Paul¹⁴⁹ , apresentou desvios no caso de alguns substituintes (Z= halogênios e grupos oxigenados). No caso dos carbonos olefínicos, utilizou-se o método de Roberts¹⁴². Numa etapa inicial, determinou-se os valores dos parâmetros- β e β' e os de interação $\alpha\alpha$, $\alpha'\alpha'$, $\alpha\beta$ e $\alpha'\beta'$. No cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos obteve-se uma excelente concordância com os valores experimentais.

Paralelamente é também proposta a análise dos espectros de r.m.n. de Hidrogênio-1, em termos de atribuição dos prótons olefínicos e de determinação das constantes de acoplamento.

Na atribuição dos sinais dos hidrogênios olefínicos, utilizou-se o efeito nuclear Overhauser e os deslocamentos químicos induzidos por reagentes lantanídicos.

Foram determinadas as constantes de acoplamento- $^4J_{HH}$ cisóide e transóide, cujos valores foram utilizados - na simulação de espectros para confirmar as atribuições.

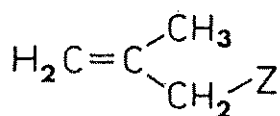
Cálculos teóricos de orbitais moleculares, pelo método MNDO^{3,4} (*Modified neglect of diatomic overlap*), foram feitos para os compostos contendo oxigênio (3, 11 e 12) fornecendo os valores de carga líquida, densidades eletrônicas e a geometria molecular para estes compostos, os quais foram incluídos no Apêndice deste trabalho.

SUMMARY

The aim of the present work has been the investigation of the substituent effects in the Carbon-13 and Hydrogen-1 chemical shifts of some 3-substituted 2-methylpropenes (I), which bear a closely related geometry to α -substituted propanones.

The following compounds (I) have been obtained in good yields, through usual methods, where changes were introduced either to improve the yields or to prepare unknown derivatives.

Attempts to obtain the 3-fluor and the 3-cyano-2-methylpropene were unsuccessful.



(I)

Z = Cl(1), Br(10), I(4)
 OH(3), OMe(11), OEt(12)
 SH(9), SMe(11), SEt(7)
 NMe₂(5) and NEt₂(6).

The interpretation of the substituent effects in the Carbon-13 n.m.r. chemical shifts were performed on the grounds of the usual concepts of Physical Organic Chemistry, through empirical correlations with substituents electronic and steric effects and also with substituents empirical effects.

Empirical calculations for the α -methylene carbon chemical shift, through a Grant and Paul¹⁴⁹ relationship have shown deviations for some substituents (Z = halogens - and oxygen bearing groups). Roberts' method¹⁴² has been applied to estimate the chemical shifts of the olefinic carbons. The β and β' parameters and the $\alpha'\alpha'$, $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ and $\alpha'\beta'$ interaction terms were determined. The olefinic car-

bons calculated chemical shift were in close agreement with the experimental values.

The Hydrogen-1 n.m.r. spectra were also fully analyzed. The olefinic protons signals were assigned and the couplings constants measured.

The nuclear Overhauser effect and the lanthanide-induced shifts allowed the protons chemical shifts assignments.

The $^4J_{HH}$ cisoid and transoid coupling constants were carefully measured and their values were used for the spectra simulation to make sure the chemical shifts were correctly assigned..

MNDO^{3,4} (Modified neglect of diatomic overlap) molecular orbital calculation were performed for the Oxygen-bearing compounds (3, 11 and 12) yielding the net charge and electronic charge densities as well as data for the molecular geometry of these compounds. Data tables were included in the Appendix.

ABREVIACÕES

col.	colaboradores
d	duplete
DA	desacoplado alternadamente
DFL	desacoplado em faixa larga
dpm	dipivaloilmetanoato
fhd	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluor-2,4-heptadiona
fod	1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimetil-4-6-octanodionato
HOMO	orbital molecular mais alto ocupado
I.V.	infravermelho
LIS	Deslocamento Induzido por Lantanídeo
LUMO	orbital molecular mais baixo desocupado
m	multiplete
NOE	Efeito Nuclear Overhauser
p.e.	ponto de ebulição
q	quarteto
r	coeficiente de correlação
RD	Reagente de Deslocamento
r.m.n.	ressonância magnética nuclear
S	substrato
s	singlete
sl	singlete largo
t	triplete
v/v	volume por volume

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O estudo da estrutura eletrônica é uma das grandes questões da Química Orgânica. Durante muitas décadas, os conceitos foram reformulados, como as ligações químicas, representadas no passado por simples e duplas ligações para elétrons compartilhados entre dois átomos, que foram redefinidas por Hund como orbitais σ e π na década de 30. O conceito de hibridização veio justificar a geometria tetraédrica, trigonal ou linear de grupos atômicos.

A proposta de Mülliken de utilizar orbitais não híbridos na década de 40, conduziu Pople, nos anos 50, a desenvolver a idéia de orbitais não equivalentes para os pares eletrônicos não compartilhados na molécula de água.

Esse conjunto de idéias permitiram à Hoffmann dar um passo decisivo na criação do conceito de interação de orbitais.

Os conceitos sobre estrutura eletrônica foram sendo desenvolvidos, e a Físico-Química Orgânica deu seus primeiros passos com a introdução de parâmetros empíricos para quantificar os efeitos indutivos, mesoméricos e estéricos dos substituintes, sendo definidos os parâmetros σ e ρ por Hammett que deram origem às Relações Lineares de Energia Livre (LFER) que até hoje são amplamente estudadas.

Entretanto, foi com a descoberta da Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e mais tarde multinuclear, atualmente utilizada rotineiramente pelos Químicos Orgânicos, que surgiu mais uma ferramenta útil e indispensável para a elucidação da estrutura eletrônica.

Dentro desse quadro, o estudo de correlações entre estrutura eletrônica, dados de deslocamentos químicos e

constantes de acoplamento de ^1H e ^{13}C , desempenham um papel fundamental.

O objetivo principal deste trabalho, é o estudo - do efeito dos substituintes nos deslocamentos químicos de - 2-metilpropenos 3-substituídos, através de um estudo sistemático destes compostos. Desde que a importância em avaliar, o efeito do substituinte e os seus dados espectroscópicos, cresce devido a grande utilização deste tipo de composto como intermediários sintéticos em reações de ciclização bem como pelo aumento da reatividade e pela facilidade com que sofrem isomerização alílica¹.

Este trabalho segue a linha de pesquisa, desenvolvida neste laboratório, que iniciou com cetonas, propanonas α -monossustituídas², em que interações eletrônicas entre o substituinte e o átomo de Oxigênio parecem ser o fator principal, para as pequenas variações observadas nos deslocamentos químicos de ^{13}C para grupos mais eletronegativos.

Na tentativa de elucidar tais fatores, surgiu o - interesse pelos 2-metilpropenos 3-substituídos, cuja geometria molecular é semelhante a dos compostos carbonílicos, - anteriormente estudados, substituindo-se o Oxigênio carbonílico pelo carbono olefínico e a densidade eletrônica do carbono que foi substituído, pode ser analisada por r.m.n. de ^{13}C .

Além do interesse no estudo de r.m.n. de ^{13}C , os compostos metalílicos apresentaram aspectos interessantes - em r.m.n. de ^1H , o que nos permitiu fazer um estudo mais detalhado de r.m.n. de ^1H desses compostos, analisando a variação dos deslocamentos químicos, determinando suas constantes de acoplamento e atribuindo os sinais dos hidrogênios olefínicos.

O material descrito nesta tese se encontra distribuído em tres partes. Na Parte I, é apresentada uma revisão

são bibliográfica restrita a espectroscopia de compostos relacionados com este trabalho, na Parte II, a apresentação e discussão dos resultados obtidos, e na Parte III, Parte Experimental, são descritos os métodos utilizados para a ob-tenção dos compostos metálicos.

Era nossa intenção incluir na discussão os cálculos efetuados pelo método MNDO^{3,4}, mas os constantes problemas com o computador utilizado, retardaram esses cálculos, estando os dados obtidos, listados no Apêndice desta tese.

Parte I

Revisão Bibliográfica

Capítulo 1

ASPECTOS GERAIS DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS

A unidade estrutural fundamental presente em hidrocarbonetos olefínicos ou alcenos é a ligação dupla carbono-carbono, que os caracteriza como grupo funcional, pois é um sítio específico de muitas reações.

A estrutura geométrica da olefina mais simples, - o etileno, é bem conhecida através de métodos espectroscópicos e de difração de elétrons, resultando valores de ângulos e comprimento de ligações conforme Figura 1⁵.

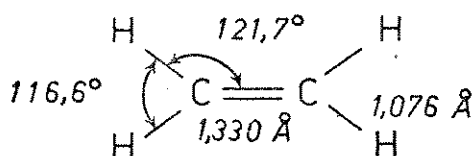


Figura 1. Estrutura do Etileno.

A geometria da molécula do etileno é plana, definida por tres elementos de simetria, o plano molecular, e dois planos que cortam a molécula (Figura 2).

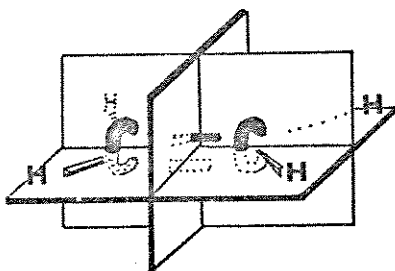


Figura 2. Elementos de simetria do Etileno

Os orbitais moleculares do etileno são constituídos pelo orbital 1s dos átomos de hidrogênio e os orbitais 2s, 2p_x e 2p_y do carbono, formando o chamado "esqueleto σ" que originam orbitais de baixa energia, e pelos orbitais -

$2p_z$ dos átomos de carbono, que são perpendiculares ao plano dos seis átomos e paralelos entre si, originando regiões de interação, acima e abaixo do plano molecular, formando a chamada ligação π , resultando orbitais com energia mais alta.

Um aspecto importante da ligação dupla etilênica, pode ser observado pelo diagrama de contorno da densidade eletrônica, obtido pelo corte no plano perpendicular à ligação dupla, Fig.3. Cada linha do diagrama representa um valor específico da densidade eletrônica. A densidade de elétrons σ , Fig.3b, apresenta uma simetria quase cilíndrica, não totalmente, devido a repulsão pelos elétrons π . Na Fig.3c, temos a densidade de elétrons π , que é muito menor que a densidade de elétrons σ , tendo um leve caráter oval.

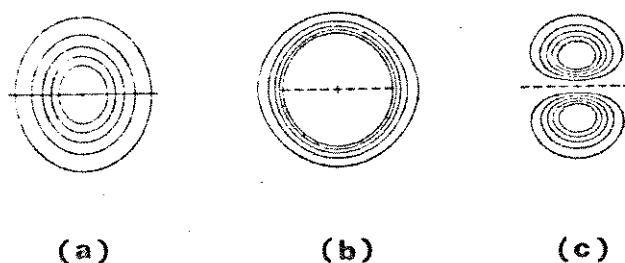


Figura 3. Distribuição da densidade eletrônica no centro da ligação dupla etilênica⁵.
(a)-densidade eletrônica total. (b)-densidade de elétrons σ . (c)- densidade de elétrons π .

Na descrição da teoria de orbital molecular^{6,7}, as moléculas nas quais o número de par de elétrons ligantes excede o número de uniões entre os átomos, os elétrons adicionais, geralmente ocupam orbital molecular de maior energia. Os orbitais de maior energia são as ligações duplas da teoria clássica da estrutura eletrônica. Estes orbitais tem um plano nodal, que contém os átomos ligados pe

los orbitais tipo π .

Moléculas insaturadas, que apresentam somente - uma ligação dupla, como etileno e propeno, tem sua química dominada por dois orbitais de fronteira, o HOMO (orbital - molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular - mais baixo desocupado).

As Figuras 4 e 5 mostram um diagrama destes orbitais para o etileno e propeno. Os orbitais de fronteira do propeno são associados com os átomos de carbono que compartilham quatro elétrons, havendo pouca densidade eletrônica associada com o grupo CH_3 , e o HOMO e LUMO são semelhantes aos orbitais correspondentes do etileno.

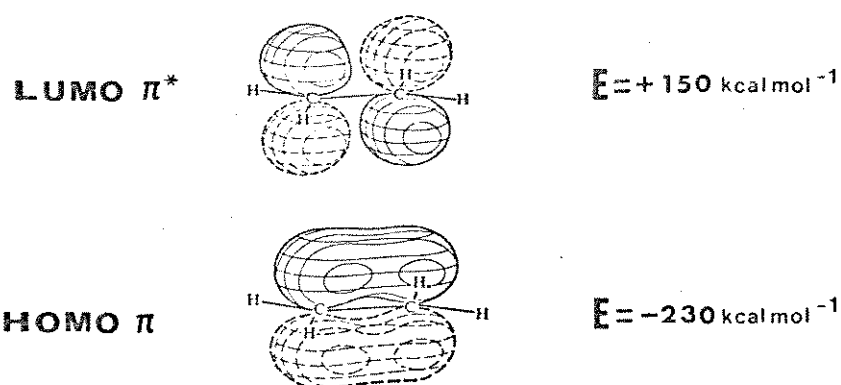


Figura 4. Orbitais de fronteira do etileno⁶ .

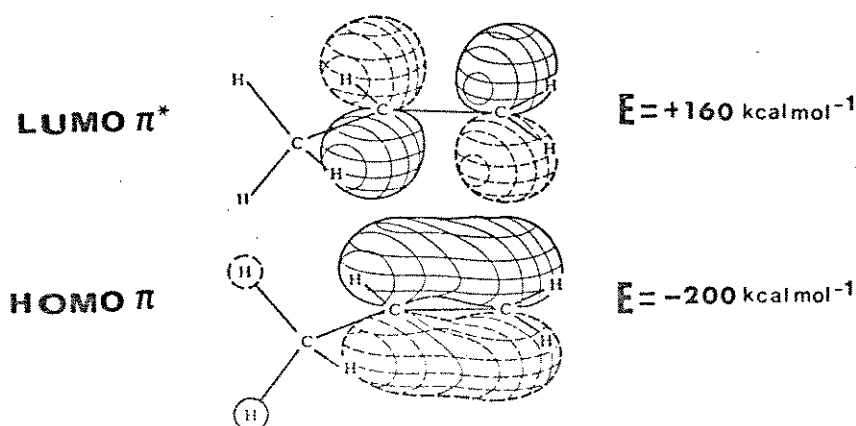
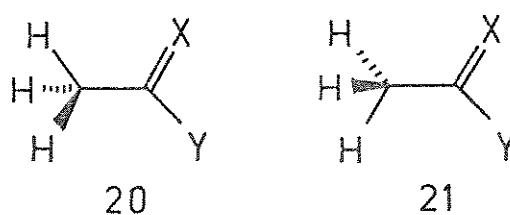
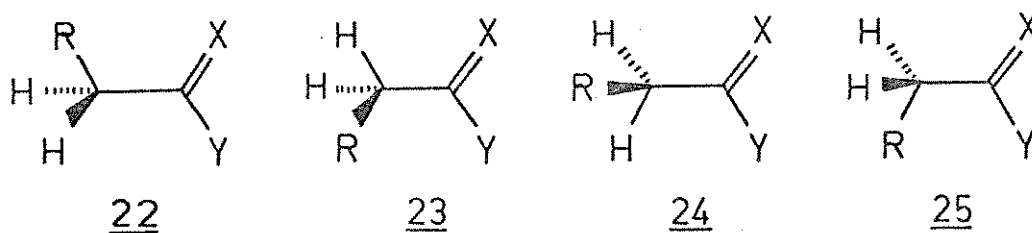


Figura 5. Orbitais de fronteira do propeno⁶ .

Outro aspecto dos compostos olefínicos a abordar é o isomerismo rotacional, devido a ligação simples carbono-carbono sp^2-sp^3 . Em tais sistemas, dois rotâmeros são possíveis, o rotâmero 20 que envolve a ligação simples eclipsada com a ligação dupla, e outro 21 que apresenta a ligação simples eclipsada com outra ligação simples. Desde que a unidade estrutural principal é a ligação dupla, - os confôrmeros são chamados de eclipsados e bissectados⁸⁻¹⁰.



Se os sistemas insaturados contêm substituintes diferentes do hidrogênio no carbono sp^3 , quatro rotâmeros são possíveis, (22 a 25), sendo 22 e 23 eclipsados e 24 e 25 bissectados.



Para o buteno-1, o confôrmero com o hidrogênio eclipsado com a ligação dupla (23), é cerca de $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que o outro confôrmero eclipsado (22).

A população dos rotâmeros está relacionada com o tamanho do substituinte R. Para grupos pequenos ou hidrogênio, a forma eclipsada com a dupla é favorecida (23).

Poucos estudos tem sido feito para investigar o tamanho de Y, na distribuição dos rotâmeros, mas com o aumento do tamanho do substituinte Y nesta posição, uma deses

tabilização em todas formas bissectadas (25) pode ser esperada¹⁰, devido a interação estérica pela proximidade de Y e R.

1.1. REAÇÕES.

A região acima e abaixo da ligação dupla é rica em elétrons devido a ligação π e conseqüentemente a ligação dupla pode agir como base de Lewis e reagir com reagentes eletrofílicos através de Reações de Adição Eletrofílica.

A dupla ligação carbono-carbono pode sofrer vários tipos de reações de adição, que envolvem a quebra da ligação dupla e formação de duas novas ligações simples.

Algumas adições à ligação dupla, envolvem intermediários iônicos, podendo outras procederem através de radicais livres como intermediários.

As reações de adição podem ocorrer por diferentes mecanismos, entretanto somente duas conseqüências estereoquímicas são consideradas⁹, onde os dois grupos podem ser adicionados do mesmo lado do sistema insaturado (Fig.6a) ou do lado oposto (Fig.6b). Sendo conhecidas como adição-*syn* e adição-*anti* que irão depender do tipo de reagente a serem adicionados e da estrutura da olefina.

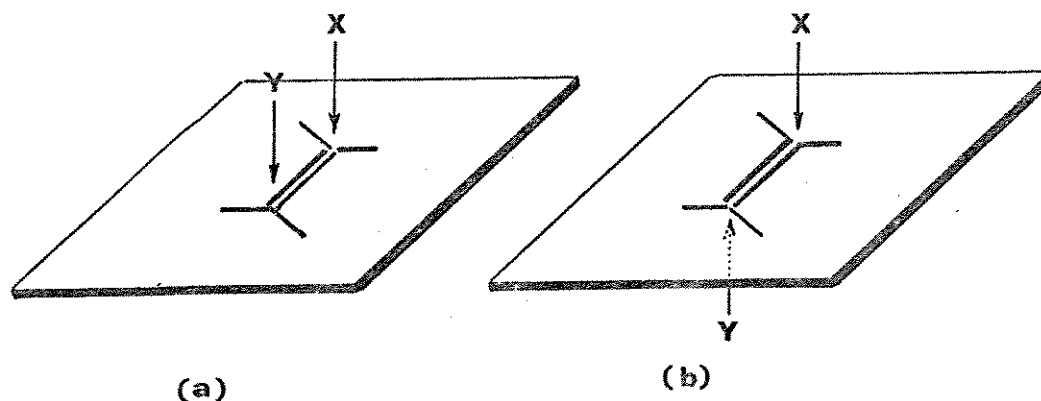


Figura 6. Estereoquímica da adição à dupla ligação.

A ligação dupla carbono-carbono pode influenciar profundamente na reatividade de um substituinte ou grupo funcional presentes na molécula insaturada.

O efeito da ligação olefínica nas propriedades químicas de grupos adjacentes, são de grande importância para os químicos sintéticos, e a natureza e causa destes efeitos são de considerável interesse aos químicos teóricos.

Em compostos insaturados, contendo um grupo funcional ou heteroátomo, a reatividade frente a reações de substituição é influenciada pela posição da ligação dupla em relação aos grupos a serem substituídos, principalmente para compostos vinílicos e alílicos.

A seguir procuraremos abordar, de maneira geral, reações de substituição em sistemas alílicos, que são de interesse para os compostos metálicos sintetizados neste trabalho.

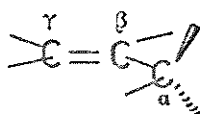
1.1.2. REAÇÕES ALÍLICAS¹

Compostos alílicos, nos quais o grupo a ser substituído está no átomo de carbono saturado, ligado ao carbono olefínico, exibem grande reatividade em relação a seus análogos saturados. Não só o aumento na reatividade caracteriza os compostos alílicos em reações de substituição, mas também pela possibilidade de isomerização alílica, levando a um rearranjo parcial ou completo.

O efeito do substituinte, nos três átomos de carbono de um sistema alílico na reatividade e mecanismo de reações alílicas, levou os derivados de compostos alílicos acíclicos a serem chamados de α -, β - e γ -substituídos, conforme Estrutura 26, ficando assim indicada a posição dos grupos ligados ao esqueleto alílico.

Reações do tipo SN_1 e SN_2 , podem ocorrer em sistemas alílicos e a preferência por um ou por outro mecanismo

mo, depende de fatores estruturais principalmente dos grupos que estão ligados nos carbonos γ e α .

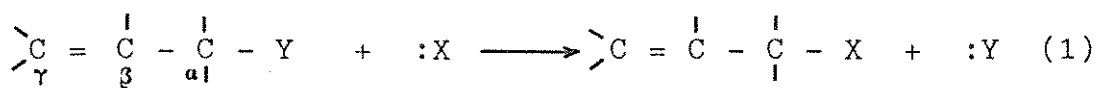


26

Substituintes alquila ou arila ligados no carbono α , irão favorecer o mecanismo SN_1 , devido a estabilização do ion de carbônio que se forma pela saída do substituinte do carbono α .

REAÇÕES SN_2 EM COMPOSTOS ALÍLICOS.

Para reações de substituição nucleofílica (SN_2) no carbono- α de sistemas alílicos, existem dois mecanismos propostos¹. O mecanismo de substituição nucleofílica normal, SN_2 , que envolve um ataque concertado do nucleófilo ao átomo de carbono- α do sistema alílico e saída do grupo abandonador, resultando em um produto não rearranjado, e o mecanismo no qual o nucleófilo ataca o carbono γ do sistema alílico, deslocando o substituinte em α , num processo concertado que é chamado de SN_2' . (Reações 1 e 2).



Em uma reação alílica $SN_2(1)$, a conformação de mais baixa energia para o estado de transição é aquela em que, o grupo abandonador (Y), o carbono α e o nucleófilo (X), estão em uma linha perpendicular ao plano formado pelos átomos de carbono α , β e γ ^{11,12}. Sendo que esta -

configuração permite uma interação de ressonância da ligação dupla com o desenvolvimento do orbital π no carbono - α , conforme Figura 7. Devido a geometria do estado de transição, reações SN_2 alílicas não devem sofrer impedimento estérico pela presença de substituintes em β e γ , e o efeito estérico destes substituintes na reatividade pode ser desprezível.

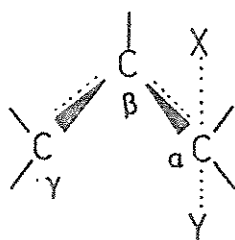


Figura 7. Estado de transição na reação SN_2 em C_α de sistemas alílicos.

Quando há substituintes grandes no átomo de C_α , o deslocamento por SN_2 não é observado, favorecendo um mecanismo SN_2' , por fatores estruturais.

O mecanismo SN_2' ¹³ (2), envolve o movimento simultâneo de tres pares de elétrons, envolvendo a quebra da ligação do C_α e a formação de uma ligação no átomo de carbono- γ . No estado de transição todos os tres átomos de carbono do sistema alílico estão hibridizados trigonalmente, o nucleófilo e o grupo abandonador estão em um plano perpendicular, como é demonstrado na Figura 8.

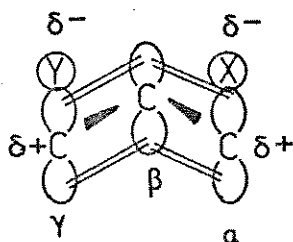


Figura 8. Estado de transição SN_2' .

A existência do mecanismo SN_2' foi demonstrada - inicialmente por Young, Webb e Goering¹³, através da reação do cloreto de α -metalila com dietilamina. De La Mare e Vernon^{14,15}, publicaram uma série de trabalhos de reações SN_2' para cloretos de alila onde o C- α estava estericamente impedido.

O número de reações alílicas que envolvem o mecanismo SN_2' é muito grande, entretanto em poucos casos a cinética é bem estabelecida para provar definitivamente este mecanismo.

Capítulo 2

ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

2.1. INTRODUÇÃO.

A Ressonância Magnética Nuclear, vem se desenvolvendo de maneira espetacular, desde a sua descoberta a - mais de quarenta anos.

A sua importância é notória devido a grande aplicação, abrangendo além da química orgânica, também a inorgânica, bioquímica e mais recentemente as ciências biomédicas.

O sucesso da r.m.n., está no contínuo progresso, tanto na instrumentação, quanto na metodologia, sendo uma ferramenta muito útil na investigação da estrutura molecular, que é uma das grandes questões da Química Orgânica.

O primeiro sinal de r.m.n., foi observado em - 1946, independentemente por Purcell¹⁶ (Harvard) e Bloch¹⁷ - (Stanford).

O primeiro espectrômetro comercial de r.m.n. foi produzido em 1953, desde então espectrômetros de próton de onda contínua (CW), começaram a fazer parte dos laboratórios.

O grande problema associado com a r.m.n. de ^{13}C , principalmente devido a baixa sensibilidade deste núcleo - em abundância natural, não foi satisfatoriamente superado - até a introdução de espectrômetros comerciais, operando - com Transformada de Fourier (FT), por volta de 1970. Tornou-se assim possível a detecção do sinal de r.m.n. da maioria dos núcleos que possuem momento magnético.

O histórico e o desenvolvimento da r.m.n., podem ser encontrados , na maioria dos livros de espectroscopia¹⁸⁻²³ sendo muitos destes, considerados como livros texto clássi

cos de r.m.n., os quais discutem amplamente seus fundamentos e conceitos básicos. Portanto, procuraremos dirigir esta revisão, nos capítulos seguintes, a problemas relacionados com os compostos apresentados neste trabalho.

Neste capítulo, mencionaremos brevemente alguns conceitos básicos julgados necessários, de maneira bastante simplificada.

2.2. FENÔMENO DA RESSONÂNCIA²⁴

O fenômeno da r.m.n., baseia-se na interação entre o momento magnético nuclear μ , que precessa em volta de um campo magnético B_0 , a uma frequência de Larmor ν_0 (Equação 1), e uma pequena indução magnética B_1 , perpendicular a B_0 e girante a uma frequência ν_1 , na mesma direção que μ (Fig.9).

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (1)$$

Na prática B_1 é um campo oscilante de radiofrequência, na direção x ou y. Porém tal campo pode ser considerado como um par de componentes circularmente polarizadas, girando no plano xy com igual velocidade angular, mas com direção oposta. Somente o componente que gira na mesma direção que o momento magnético μ é capaz de influenciar no seu movimento.

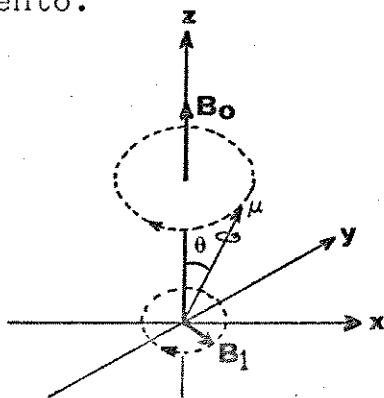


Figura 9. Representação esquemática da precessão de Larmor.

A ressonância ocorre quando a frequência de B_1 é exatamente igual a ν_0 ($\nu_1 = \nu_0$).

Em termos de energia podemos considerar que o campo B_1 , de frequência ν_1 induz a transição entre os níveis de spin nuclear, com energia $h\nu_1$, igual a diferença entre os níveis adjacentes $\Delta E = \gamma \hbar B_0$, isto é quando a condição da Equação 1 é satisfeita.

2.3. PARÂMETROS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Os conceitos de deslocamento químico e acoplamento spin-spin são atualmente bastante familiares aos químicos orgânicos, e serão abordados de maneira bastante rápida e simplificada.

2.3.1. DESLOCAMENTO QUÍMICO.^{19,24}

O deslocamento químico é um parâmetro espectral, que reflete a distribuição eletrônica nas vizinhanças do núcleo observado, sendo sensível a características configuracionais e conformacionais da molécula.

Devido ao efeito magnético de elétrons nas vizinhanças, o campo experimentado por um núcleo i , não é exatamente B_0 , mas B_i , onde:

$$B_i = B_0 - \sigma_i B_0 \quad (2)$$

sendo σ_i a constante de blindagem que caracteriza a distribuição eletrônica ao redor de i .

Em moléculas não esfericamente simétricas, a blindagem eletrônica é anisotrópica. Entretanto devido a existência do rápido movimento molecular em líquidos, detecta-se um valor médio de σ_i .

Em um campo B_1 , a frequência de ressonância de um núcleo i é:

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_i = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma_i) B_0 \quad (3)$$

Conforme a Equação 3, núcleos com diferentes ambientes precessam a diferentes frequências de Larmor. O deslocamento da frequência de Larmor devido a não equivalên química dos núcleos é chamado de deslocamento químico.

As posições dos vários sinais são usualmente comparadas com a ressonância de substâncias padrões (referência) e o deslocamento químico pode ser definido como:

$$\delta_i = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu} \quad (4)$$

δ_i é um parâmetro adimensional, que não depende da frequência ν do espectrômetro, sendo expresso em unidades de 10^6 (ppm).

2.3.2. ACOPLAMENTO SPIN-SPIN.^{24,25}

Teoricamente dois tipos de interações magnéticas entre núcleos, podem ser consideradas: a) interação dipolo-dipolo, que depende da distância internuclear, interagindo diretamente através do espaço e b) o acoplamento indireto - transmitido através de elétrons ligantes.

Em líquidos a interação dipolo-dipolo pode ser ignorada porque o movimento Browniano leva esta interação a zero. Entretanto em sólidos e cristais líquidos a interação dipolar é responsável pela estrutura fina observada.

A estrutura fina observada no espectro de líquidos é resultante da interação através da ligação (acoplamento indireto). Tal acoplamento envolve algum tipo de interação núcleo-elétron que são funções um tanto complicadas da distribuição eletrônica por intermédio das ligações.

A magnitude da interação J_{ij} é expressa em Hertz,

depende da razão magnetogírica do núcleo i e j.

$$\frac{J_{ij}}{J'_{ij}} = \frac{\gamma_i}{\gamma'_i} \quad (5)$$

A constante de acoplamento J_{ij} pode ser positiva ou negativa dependendo se o arranjo antiparalelo de spins-nucleares i e j, tem mais baixa ou mais alta energia que a orientação paralela.

Aspectos teóricos bastante detalhados do acoplamento spin-spin, são encontrados em revisões publicadas por Grinter²⁶.

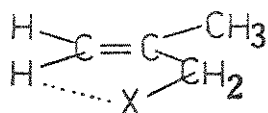
Capítulo 3

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DE OLEFINAS.

3.1. DESLOCAMENTO QUÍMICO.

A dependência do deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos com a estrutura química foi objeto de investigações por volta de 1960, em etilenos substituídos^{27,28} e compostos vinílicos²⁹. Nestes estudos foram feitas tentativas de correlacionar o deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos com constantes do tipo Hammet e eletronegatividade do substituinte conforme proposto anteriormente por Dailey e Shoolery³⁰ para hidrogênios ligados a carbono sp^3 . A falta de correlação observada foi atribuída a efeitos que também podem estar contribuindo para a modificação dos deslocamentos químicos, como a possibilidade de ressonância dos elétrons π da ligação dupla com o substituinte ligado diretamente ao carbono insaturado.

Whipple^{31,32} em estudos de r.m.n. de ^1H de propenos substituídos ($\text{CH}_2=\text{CY}-\text{CH}_3$), observaram uma grande sensibilidade do deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos com o substituinte Y, atribuindo esta sensibilidade a efeitos indutivos e mesoméricos, não observando entretanto nenhuma correlação precisa entre o deslocamento químico e constantes tipo Hammet³³, concluindo que estas constantes não são apropriadas para estes sistemas, e que provavelmente outras considerações importantes devem ser feitas a respeito da blindagem dos hidrogênios olefínicos, como por exemplo, uma interação direta entre substituintes não lineares, observada em haletos de metalila onde $\text{Y}=\text{CH}_2\text{X}$ e $\text{X}=\text{halogênio}$, conforme estrutura 27.



Vários trabalhos foram publicados, na tentativa de elucidar a variação dos deslocamentos químicos dos hidrogênios olefínicos, fazendo correlações com momento dipolar de grupos³⁴, observando certa linearidade para etilenos substituídos, ($\text{CH}_2=\text{CHX}$, onde $\text{X} = \text{CH}_3$, OCH_3 , CN e C_6H_5).

O efeito da substituição *gem*, *cis* e *trans* nos deslocamentos químicos dos hidrogênios olefínicos em buteno-1 e hexeno-1, e o efeito do isomerismo rotacional devido a ligação $\text{sp}^2\text{-sp}^3$, também foram investigados^{35,36}. As modificações observadas nos deslocamentos químicos foram atribuídas a alguns fatores como: a proximidade de grupos-doadores ou aceptores de elétrons que atuam tanto por efeito indutivo como por efeito de ressonância e a presença de campos elétricos permanentes, que podem distorcer orbitais moleculares nas vizinhanças dos prótons.

Kasiwagi e Niwa³⁷, estudando compostos do tipo-*trans*-estirenos *w*-substituídos (R-CH=CH-X , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) e propenos 1-substituídos, observaram uma certa correlação do deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos com constantes de Hammett, argumentando que a introdução de um segundo substituinte (R), favorece a conjugação da ligação dupla, não somente com o anel ou grupo metila, mas também com o substituinte X, em uma direção uniforme.

Após vários estudos sobre a variação do deslocamento químico foi possível determinar que a ressonância dos hidrogênios olefínicos ocorrem normalmente na região de 4,5-6,5 ppm³⁸, dependendo da substituição no resto da molécula. A grande desproteção destes hidrogênios é atribuída geralmente a anisotropia magnética da ligação dupla (Figura 10).

O exame dos valores de deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos, levaram Matter, Pascual e Simon^{39,40} a postular regras de aditividade para o cálculo do deslocamento

mento químico dos hidrogênios olefínicos, obtendo valores que diferem de $\pm 0,3$ ppm dos valores experimentais, utilizando a seguinte expressão:

$$\delta = \delta_{\text{ref}} + \sum Z_i \quad (6)$$

onde δ_{ref} é o deslocamento químico do etileno e $\sum Z_i$ é o somatório dos incrementos para os substituintes (R) nas posições *gem*, *cis* e *trans* em relação ao hidrogênio. Deslocamentos químicos excepcionais, resultantes do cálculo, tem sido interpretados, em termos de fenômenos tais como: inibição estérica, incorporação de anéis impedidos, e efeitos a longa distância, devido a conformações não usuais, - todos os quais parecem afetar o deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos.

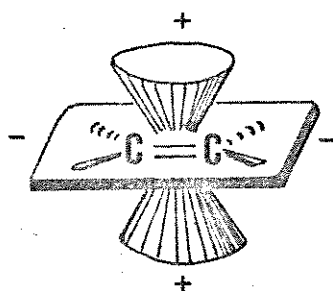


Figura 10. Representação esquemática do efeito de anisotropia magnética da ligação dupla, carbono-carbono (- desproteção; + proteção).

3.2. ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DE HIDROGÊNIO OLEFÍNICOS.

A frequente não equivalência dos hidrogênios olefínicos, que resulta em sinais distintos, em muitos casos - originando multipletes complexos, tornam duvidosa sua atribuição pela simples inspeção espectral, fazendo-se necessário o uso de técnicas especiais para atribuir inequivocamente seus sinais.

Existem inúmeros métodos para a atribuição dos -

sinais nos espectros de r.m.n. de ^1H de compostos olefínicos. A medida do Efeito Nuclear Overhauser⁴¹⁻⁴³ e o uso de Reagentes de Deslocamento^{44,45} são métodos que têm sido utilizados com êxito.

3.2.1. EFEITO NUCLEAR OVERHAUSER (NOE).

O termo "Efeito Overhauser" foi originalmente referido a polarização dinâmica de núcleos em metais⁴⁶, quando a ressonância de spin de elétrons era saturada.

A primeira aplicação deste efeito em sistemas - contendo somente um spin nuclear foi feito por Solomon e Bloembergen⁴⁷ em estudos sobre troca química em HF.

O Efeito Nuclear Overhauser (NOE), é observado - pela variação na intensidade da integração da absorção de r.m.n. quando um outro spin nuclear é saturado. Esta técnica teve por algum tempo, seu uso limitado ao estudo de - cinética química, sendo mais tarde utilizada para atribuição de sinais em espectros de r.m.n. O interesse no NOE - aumentou grandemente devido a informações quantitativas e - qualitativas sobre a configuração e conformação molecular - que esta técnica pode fornecer.

Bell e Saunders⁴⁸ estudaram a relação entre o - aumento do efeito NOE e as distâncias internucleares, sendo demonstrado por Schirmer e col.⁴⁹ que a distância inter - nuclear pode ser determinada quantitativamente por medidas de NOE em um sistema contendo tres ou mais spins.

O Efeito Nuclear Overhauser está diretamente re - lacionado com processos de relaxação.

Considerando um sistema de dois prótons A e X - que podem ou não estar acoplado entre si, quando o núcleo A é irradiado na sua frequência de ressonância, e X é - observado, o simples processo de relaxação longitudinal, T_1 não é eficiente para restaurar o equilíbrio populacional -

de A, o qual transfere energia a X pelo mecanismo de interação dipolo-dipolo. Como resultado desta interação temos um aumento na relaxação de X, que é observado pelo aumento na intensidade do sinal deste núcleo. A contribuição para T_1 , devido a interação dipolo-dipolo dos núcleos A e X é dada pela Equação 7.⁴²

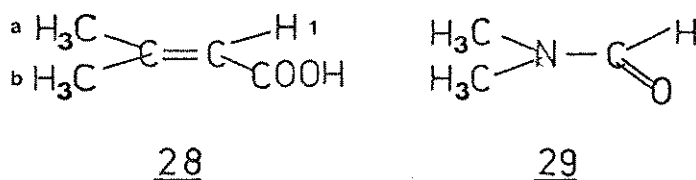
$$\frac{1}{T_1^{AX}} = \frac{\gamma_A^2 \gamma_X^2 \tau}{d^6} \quad (7)$$

onde T_1^{AX} é a contribuição para T_1 dos núcleos A e X, τ é o tempo de correlação para a rotação molecular ao acaso e d é a distância internuclear entre A e X.

Se $1/T_1^A = 1/T_1^X$ a completa saturação de X resultará num aumento de 50% na integração do sinal de A, resultando num Efeito Nuclear Overhauser máximo. Sua magnitude é determinada pela distância entre os núcleos.

Numerosas aplicações da medida do NOE, são descritas por Kennewell⁵⁰ e Bachers e Schaefer⁵¹.

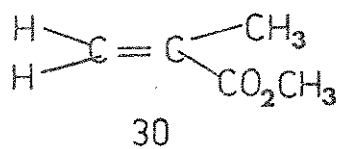
A primeira investigação do NOE em compostos orgânicos foi feita por Anet e Bourn⁴², utilizando-se da medida do NOE para atribuir os sinais dos grupos metila no ácido dimetil acrílico (28) e na dimetilformamida (29).



No composto (28), observou um aumento de 17% na integração do H(1), quando o grupo metila de campo mais alto(a) era irradiado, concluindo que o sinal de campo mais alto correspondia ao grupo metila *cis* ao H(1).

Quando há mais de uma contribuição intramolecular para a relaxação, o NOE poderá ser reduzido, isto é observado quando se compara o aumento de 17% na integração

do H olefínico em (28) com o aumento de somente 9% para o H olefínico *cis* ao grupo metila no éster metaacrilato de metila (30), quando a ressonância do CH₃ é saturada⁴¹, por que neste caso o H olefínico também relaxa pelo outro próton geminal.



Porque o NOE envolve processos de relaxação de vários prótons, cuidados devem ser tomados na preparação da amostra, para minimizar todos os possíveis efeitos de relaxação intramolecular que tendem a reduzir o NOE. Além disso deve-se inicialmente excluir impurezas paramagnéticas⁵² que a amostra possa conter.

A remoção do oxigênio molecular é uma precaução muito importante que deve ser tomada, desde que esta espécie é eficiente na relaxação de prótons. Esta remoção do oxigênio pode ser feita congelando e descongelando sucessivamente a amostra sob vácuo⁵³.

A amostra submetida ao NOE deve ter um mínimo de concentração para que a relação sinal/ruído seja adequada, esta concentração deve ser em torno de 5 a 10% (v/v)⁵⁴.

Solventes magneticamente inertes devem ser usados para as experiências de NOE, tais como CS₂, CCl₄⁴³ ou também muito utilizados são os solventes deuterados CDCl₃⁵⁵ que podem conter até 1% de hidrogênio que não interferem nas experiências com NOE.

3.2.2. DESLOCAMENTOS INDUZIDOS POR LANTANÍDEOS (LIS).

Reagentes de deslocamentos, são usados na espectroscopia de r.m.n., para ampliar a faixa de variação dos deslocamentos químicos por alterar seu ambiente magnético com conseqüente simplificação de espectros.

O estudo de complexos lantanídicos como reagentes de deslocamento em r.m.n. iniciou-se em 1969 com Hinckley⁵⁶, usando $\text{Eu(dpm)}_3\text{Py}_2$. Após esta contribuição inicial, foram feitas tentativas no sentido de aperfeiçoar o reagente de deslocamento, mudando tanto o metal^{57,58} quanto o ligante^{59,60} e explorar a sua aplicabilidade a uma variedade de funções orgânicas.

REAGENTE DE DESLOCAMENTO LANTANÍDICO.

O uso de $\text{Eu(dpm)}_3\text{Py}_2$, como reagente de deslocamento, primeiramente empregado por Hinckley, não é recomendado⁵⁹, desde que a piridina compete efetivamente com o substrato pelo sítio de coordenação do reagente.

Sanders e Willians⁶¹, na procura de bons reagentes testaram alguns β -dicetonatos de lantanídeos.

Horrocks e Sipe⁶², compararam o deslocamento induzido de complexos dpm^- (dipivaloilmetanoato) de vários lantanídeos e observaram que Tb(dpm)_3 e Dy(dpm)_3 , induzem grandes deslocamentos, mas causam sérios alargamentos de linhas; por outro lado Pr(dpm)_3 e Eu(dpm)_3 , induzem deslocamento para campo alto e campo baixo respectivamente sem causarem apreciável alargamento de linhas.

A formação do complexo, entre o reagente de deslocamento e o substrato, é uma reação de um ácido de Lewis (RD) e uma base de Lewis (S) e consequentemente se procura utilizar reagentes de deslocamentos fortemente ácidos no sentido de aumentar essa interação.

A introdução de átomos de fluor em ligantes β -dicetonatos, aumentam a acidez do ion lantanídeo, causando forte associação do RD com o S.

A aplicação de reagentes de deslocamento do tipo Ln(fod)_3 ⁶⁰, Ln(fhd)_3 ⁶³ e Ln(tfn)_3 ⁶⁴, (Figura 11), vem sendo utilizada, pois estes reagentes, além de apresentarem mai

or solubilidade que $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, são bastante úteis para substratos fracamente básicos, devido a força aceptora de elétrons dos grupos perfluorados.

Na prática complexos dpm^- e fod^- com Eu^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} são os mais utilizados.

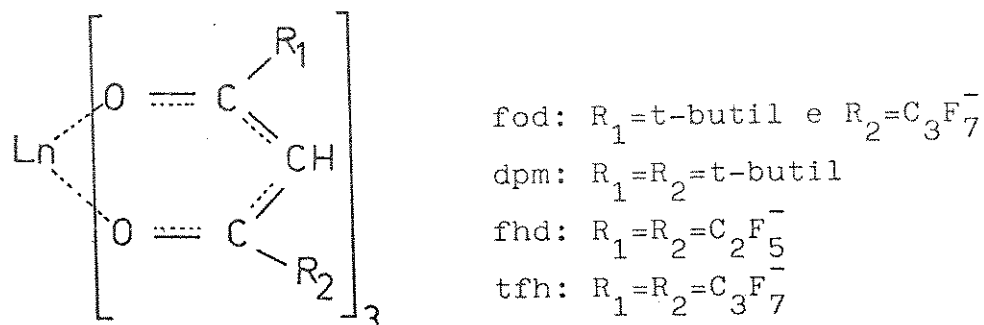


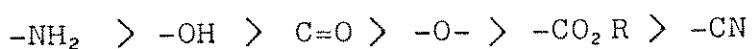
Figura 11. Reagentes lantanídicos.

SUBSTRATO.

Os substratos que apresentam polaridade e grupos funcionais com pares de elétrons disponíveis são susceptíveis a investigação pelo uso de reagente de deslocamento.

Embora a basicidade seja um critério muito importante para se julgar a efetividade do substrato, outros fatores como impedimento estérico não devem ser ignorados.

Considerando grupos funcionais mais comuns, foi proposta⁶² a seguinte ordem para a complexação.



Esta ordem reflete a constante de dissociação do aduto substrato-reagente, e também em menor extensão a geometria (ângulo e distância) dos prótons com respeito ao íon lantanídico central. A ordem citada é útil somente como regra geral, desde que os grupos funcionais apresentam uma variação no seu comportamento devido a efeitos estruturais. Estes efeitos podem ser ilustrados na comparação entre éter, cetona e éster⁶⁵ cuja ordem sugerida é a seguinte: éter > cetona = éster, com o éster coordenando via oxigênio carbonílico.

No caso de substratos polifuncionais constituídos

de dois possíveis doadores, a coordenação ocorre normalmente com o oxigênio⁶⁶, quando este está presente.

SOLVENTES.

Os solventes utilizados em experiências com Reagentes de Deslocamento, devem ser selecionados de acordo com a solubilidade e estabilidade frente ao quelato e substrato, e entre o complexo formado pelos dois, sem interagir efetivamente com o quelato. CCl_4 e CDCl_3 , são os mais utilizados, sendo que o CCl_4 é o melhor, desde que o CDCl_3 pode conter ou desenvolver traços ácidos que causam a decomposição do β -dicetonato.

Menos comumente usados, encontram-se CD_3CN ⁶², C_6D_6 , CS_2 ⁶⁷, $\text{C}_6\text{D}_5\text{I}$ ⁶².

3.2.2.1. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.

DESLOCAMENTO INDUZIDO.⁴⁵

O deslocamento induzido por lantanídeo (LIS) é definido como a diferença entre a frequência de ressonância do aduto formado pelo reagente lantanídico-substrato (LS) e a do substrato (S).

$$\Delta i = \nu_{\text{LS}} - \nu_{\text{S}} \quad (8)$$

Sendo Δi o deslocamento induzido observado, representando a média do sinal para o substrato complexado e não complexado (trocas rápidas de L e S com LS ocorrem dentro da escala de tempo de r.m.n.), sendo Δi proporcional a concentração do reagente (L) em solução.

MECANISMO DE INTERAÇÃO.

Dois tipos de mecanismos de interação entre o cátion metálico e o ligante são responsáveis pelo deslocamento induzido resultante⁶⁸: interações de contato e de pseu

docontato.

A interação de contato ou contato de Fermi, considera a possível deslocalização de spin dentro do complexo, atuando através das ligações.

A interação dipolar ou de pseudocontato inclui todas as interações tipo magnético-dipolar, resultante de um campo magnético secundário, gerado pelo momento magnético do ion, atuando através do espaço.

O deslocamento induzido observado (Δi), corresponde principalmente a interação de pseudocontato.

Para a extração do parâmetro geométrico, Mc Connell e Robertson⁶⁹ propuseram uma apropriada formulação do termo de pseudocontato, onde a Equação 9 é usada.

$$\Delta i = \frac{K (3 \cos^2 \theta_i - 1)}{r_i^3} \quad (9)$$

Esta equação é baseada na suposição de uma simetria axial de um campo magnético dipolar do aduto LS, a qual mostra a relação entre o deslocamento químico induzido de um núcleo i (Δi) e a localização deste núcleo.

Na Equação 9, K é a constante de anisotropia magnética, r_i é a distância do núcleo i ao ion lantanídico e θ_i é o ângulo entre o eixo magnético principal do complexo, supondo-se que seja colinear ao eixo da ligação lantanídeo-substrato, e a linha que passa no núcleo de interesse e no ion lantanídico (Figura 12).

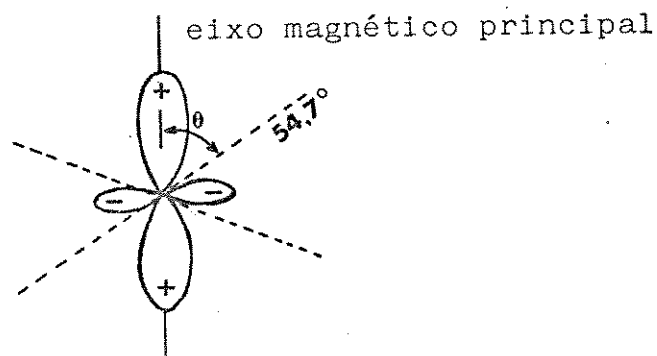


Figura 12.⁴⁵ Campo dipolar de simetria axial. Os lóbulos positivos indicam deslocamento induzido para campo baixo e os negativos para campo alto.

O termo $(3 \cos^2 \theta_1 - 1)$ é positivo para valores de θ de 0 a 54° e de 126 a 180° e um positivo Δi (deslocamento para campo baixo) é observado, entretanto quando θ_1 tem um valor entre 55 e 125° , o termo do ângulo e Δi são negativos (isto é o deslocamento para campo alto é observado).

INTERPRETAÇÃO GRÁFICA DO DESLOCAMENTO INDUZIDO.

Embora muitas informações possam ser colhidas de uma análise visual de vários espectros obtidos por adição-incremental do reagente de deslocamento (RD), a informação pode ser expressa mais convenientemente de forma gráfica⁴⁴, usualmente correlacionando o deslocamento induzido e a relação molar $[RD]/[S]$.

Na maioria dos casos estes gráficos não são lineares, sendo observados desvios a baixas concentrações de reagente de deslocamento lantanídico $[RD]$ e atribuídos a competição entre o substrato e traços de água ou impurezas ácidas do RD. Desvios a altas relações $[RD]/[S]$ também são observados, devido a incompleta dissolução do RD no meio e efeitos de associação.

Na realidade os deslocamentos induzidos não são diretamente proporcionais a simples relação $[RD]/[S]$ experimental, porque estas concentrações não podem ser determinadas com tanta precisão quanto os deslocamentos induzidos e porque estes dependem da fração do substrato complexado ($[RDS]/[S]$), conduzindo a gráficos não lineares.

Estes fatores foram considerados por ApSimon e Beierbeck^{70,71} na elaboração de uma fórmula que fornece um valor "corrigido" de relação molar que é proporcional ao somatório dos deslocamentos químicos em cada espectro, (Eq. 10).

$$C_j = (C_n - C_1) \cdot \frac{(\sum \delta_{ij} - \sum \delta_{i1})}{(\sum \delta_{in} - \sum \delta_{i1})} + C_1 \quad (10)$$

onde C_j é a relação molar corrigida, C_1 e C_n são as relações molares experimentais para a primeira e a última amostra, sendo constantes; $\sum \delta_{i1}$ e $\sum \delta_{in}$ as somatórias dos deslocamentos químicos de todos os prótons do primeiro e último espectro respectivamente.

Os deslocamentos químicos induzidos são correlacionados graficamente com a relação molar "corrigida" através da Equação 10, obtendo-se relações lineares⁷¹.

CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS.

Muitos trabalhos obtém o deslocamento químico induzido por adição incremental de pesos conhecidos do RD à solução do substrato, agitando ou aquecendo lentamente⁴⁴. A variação de volume causada pela adição do RD é desprezível.

Outros trabalhos preferem a adição do RD na forma de uma solução^{72,73}. Para manter constante a concentração do substrato este procedimento necessita de algumas alíquotas do substrato com diferentes concentrações de RD, requerendo grande quantidade de substrato.

Outro procedimento⁷⁴ envolve a adição incremental do substrato a uma solução de RD. Esta técnica não é muito recomendada pois observa-se no espectro inicial ressonância fraca e larga dos ^1H , não podendo ser relacionada com o deslocamento químico original para auxiliar na atribuição.

Para estudos em solventes orgânicos, traços de água ou impurezas ácidas, podem levar a formação de adutos lantanídicos hidratados, insolúveis, resultando em uma pobre resolução espectral.

Os reagentes de deslocamento lantanídicos são higroscópicos, sendo os deslocamentos induzidos reduzidos pela absorção de umidade, devido a formação de ligações com-

petitivas da água com o sítio de coordenação do RD, devendo-se assim, deixar o RD sob pentóxido de fósforo, em dessecador sob vácuo.

LIS EM OLEFINAS.

Reagentes lantanídicos não podem ser usados, para simplificar o espectro de moléculas nas quais a dupla ligação é a única função⁶¹. Entretanto o uso de uma mistura equimolar de $\text{Ln}(\text{fod})_3$ e $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}_2\text{Ag}$ pode agir como reagente de deslocamento para olefinas. Evans e col.⁷⁵, utilizaram esta mistura em 4-metilestireno, tendo observado que a Ag^+ coordena preferencialmente com a dupla terminal, e o deslocamento induzido observado é muito pequeno.

Outros complexos binucleares de Ln^{3+} e Ag^+ , foram testados mais tarde para tentar desenvolver reagentes de deslocamento para olefinas^{76,77}, variando tanto o metal quanto o ligante.

A natureza da interação entre Ag^+ e Ln^{3+} nestes complexos ainda não está bem esclarecida, podendo a pratar formar ponte com o lantanídeo, através do mesmo tipo de coordenação dos ligantes ou a interação pode ser puramente eletrostática⁷⁸.

3.3. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO.

Além do deslocamento químico, há um outro parâmetro que contribui para a aparência característica do espectro de ^1H , pelo acoplamento de spins de núcleos com a vizinhança. Este efeito é transmitido através de elétrons ligantes.

A seguir abordaremos, acoplamentos geminais e acoplamento à longa distância em compostos olefínicos que são de interesse para o estudo proposto por este trabalho.

ACOPLAMENTO GEMINAL ATRAVÉS DE CARBONO sp^2 . (J_{gem})

O acoplamento geminal é definido como a interação spin-spin, entre hidrogênios ligados a um mesmo átomo.

Para a maioria dos compostos orgânicos a constante de acoplamento através de carbono com hibridização sp^2 variam de +2 a -2 Hz¹⁸, embora grandes valores positivos⁷⁹ e grandes valores negativos⁷⁰ sejam encontrados. Estes valores não usuais são correlacionados com fatores estruturais. Na prática, pequenos valores de constantes de acoplamento geminais são característicos para grupos $C = CH_2$.

Em compostos vinílicos ($X-CH=CH_2$)⁸⁰⁻⁸³ a constante de acoplamento geminal apresenta uma forte dependência com a eletronegatividade de X e correlações razoáveis são obtidas.

Em derivados do etileno ($CH_2=CXY$), o J_{gem} é relacionado com a natureza dos substituintes em β (X e Y) e seus efeitos são relativamente aditivos. Essa correlação⁸¹ pode ser expressa através da Equação 11, onde E_x e E_y representam as eletronegatividades dos substituintes X e Y. Esta relação foi sugerida com base em uma série limitada de dados, necessitando de novas considerações teóricas.

$$J_{gem} = -a(E_x + E_y) + b \quad (11)$$

Uma outra relação foi sugerida⁸⁴, onde J_{gem} varia com o inverso da soma das eletronegatividades dos substituintes, através da Equação 12.

$$J_{gem} = \frac{61,6}{E_x - E_y} - 12,9 \quad (12)$$

A dependência teórica da magnitude de J_{gem} com a eletronegatividade do substituinte, foi amplamente discutida por Pople e Bothner-By⁸⁵, observando uma boa concor

dância com os valores experimentais. Neste estudo, são discutidas as interações de orbitais σ e π da dupla etilênica de olefinas terminais com os orbitais do substituinte, observando-se que a contribuição para a magnitude do J_{gem} depende principalmente dos efeitos transmitidos através das ligações σ .

A pouca influência da contribuição π ⁸⁵, também observada por outros tratamentos teóricos⁸⁶, levou Knorr⁸⁷ a propor uma nova constante para o substituinte σ_I^J que mede somente a transmissão do efeito do substituinte pela ligação sigma, a partir de valores de J_{gem} . O uso desta constante é restrito à olefinas terminais do tipo $CH_2=CRX$.

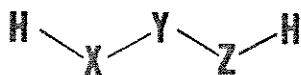
ACOPLAMENTO À LONGA DISTÂNCIA.

O acoplamento à longa distância é definido como o acoplamento entre prótons separados por mais que três ligações¹⁸.

Dados experimentais^{18, 88} e considerações teóricas e semiempíricas⁸⁸⁻⁹⁰ sugerem que a interação spin-spin através de mais de três ligações são dependentes do arranjo do núcleo e das ligações, ou seja, do caminho favorável para o acoplamento.

ACOPLAMENTO ATRAVÉS DE QUATRO LIGAÇÕES SIMPLES. ($^4J_{HH}$)

Prótons separados por quatro ligações em arranjo em zig-zag, normalmente chamado como configuração "W" ou "M" podem acoplar, independentemente da natureza de X, Y ou Z (31).



Barfield⁸⁹, através de métodos empíricos estimou a contribuição "indireta" para o acoplamento de configuração "W" chegando a valores positivos. Resultados com sistemas alílicos⁸⁶ com acoplamento transóide e $\theta = 0^\circ$ possibilitaram generalizar para sistemas flexíveis, que o sinal para o acoplamento através de ligações sigma em configuração "W" é de fato positivo, de acordo com o mecanismo de Barfield.

A análise do efeito estérico no acoplamento à longa distância do fragmento 31 leva a considerar dois ângulos diedros entre $H_A-X-Y-Z$ e $X-Y-Z-H_B$, isto é, a rotação em torno de duas ligações, X-Y e Y-Z. Barfield⁸⁹ obteve uma correlação entre o ângulo e a magnitude do acoplamento fixando um dos ângulos e variando o outro de 0 a 360° , o ângulo fixado é um valor médio para prótons com livre rotação, isto é, grupo CH_3 para o caso do fragmento $H-X-Y-CH_3$. Resultando para o acoplamento indireto um máximo valor positivo para um ângulo diedro de 180° , definido pela rotação X-Y (Figura 13)

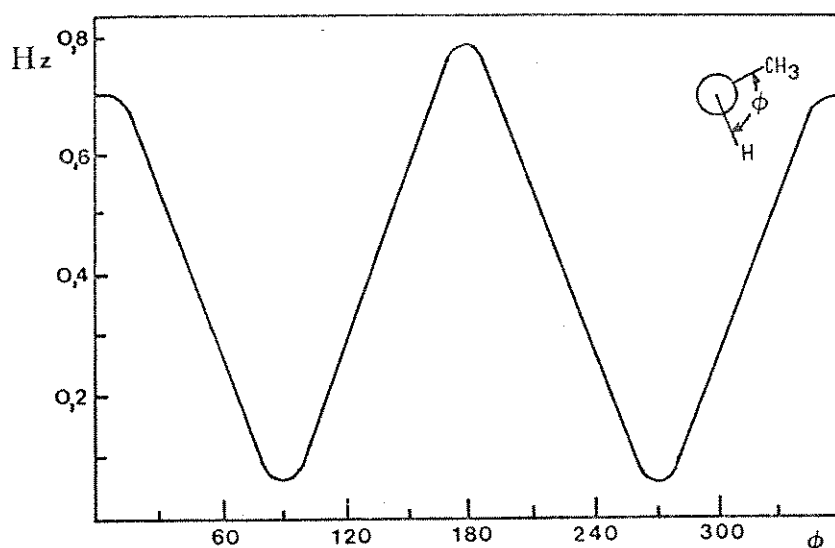


Figura 13.⁸⁹ Valores calculados da contribuição "indireta" do acoplamento spin-spin à longa distância envolvendo o grupo metila.

Para os sistemas onde o carbono central (Y no -
fragmento 31) é sp^2 , existem alguns exemplos⁹¹ nos quais
ocorre o acoplamento de configuração "W", com a magnitude-
do acoplamento variando de 0,4-1,2 Hz, cujos valores pare-
cem ser dependentes da substituição, podendo ou não serem-
observados⁹². Em sistemas do tipo $\text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, este acopla-
mento varia de 0,3-0,6 Hz.

ACOPLAMENTO ALÍLICO.⁹³

O acoplamento entre prótons através de tres sim-
ples ligações e uma ligação dupla, é designado acoplamento
alílico ($4J_{HH}$). Existem dois fatores geométricos a serem-
considerados; primeiro, se os prótons acoplados estão *cis*
ou *trans* em relação a ligação dupla, e segundo, o ângulo-
diedro ϕ entre a ligação C-H e o plano que contém os
tres átomos de carbono (C_1, C_2 e C_3), conforme Figura 14.

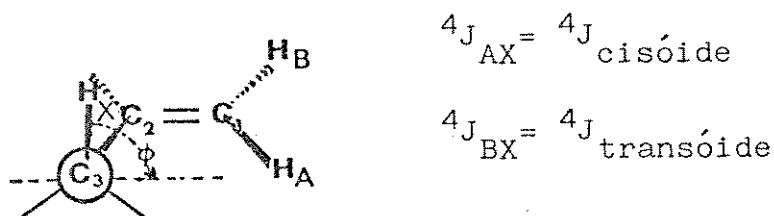


Figura 14. Dependência do acoplamento alílico com o ângulo diedro.

Além destes fatores, há um número de outras va-
riáveis, tais como: o substituinte no C_1 , C_2 ou C_3 , a or-
dem da ligação dupla, etc., que levam a variações no acopla-
mento alílico. Apesar disto, cálculos teóricos^{89,94-96} e
resultados empíricos⁹⁷⁻⁹⁹, estabeleceram correlações ge-
rais entre a magnitude do acoplamento alílico e o ângulo-
diedro.

A dependência do 4J alílico, com a mudança do ângulo diedro ϕ (Fig. 14), dificulta a avaliação do efeito do substituinte no acoplamento alílico em compostos acíclicos substituídos no C-3, como propenos e 2-butenos, uma vez que a população dos diferentes rotâmeros depende do substituinte. Apesar destas limitações, alguns estudos foram feitos^{100,101}, para propenos 2-substituídos, isobutílenos 2-substituídos e 2-butenos, onde em virtude da simetria do grupo metila, as modificações conformacionais são pequenas, e as variações do acoplamento alílico com a substituição são interpretadas em termos da força aceptora do substituinte em relação a contribuição σ e π , que determina a magnitude do acoplamento.

Em compostos acíclicos⁹³, o valor relativo de $^4J_{\text{transóide}}$, pode ser menor¹⁰², maior¹⁰³ ou igual¹⁰⁴ ao $^4J_{\text{cisóide}}$ (em valor absoluto), devido a dependência com as mudanças populacionais dos rotâmeros.

Em propenos substituídos as constantes de acoplamento variam de -0,4 a -1,8 Hz⁹⁹.

Para a interpretação das constantes de acoplamento alílico, a consideração do mecanismo sigma e pi¹⁰⁵ é muito útil. Podendo-se considerar a interação spin-spin como a soma das duas contribuições $^4J(\sigma)$ e $^4J(\pi)$, que são transmitidas via elétrons sigma e pi respectivamente.

O mecanismo do acoplamento alílico, foi discutido amplamente em revisões feitas por Barfield^{93,99}. Considerando que a contribuição de elétrons pi é que confere o sinal negativo ao $^4J_{\text{HH}}$ total e a ocorrência de constantes de acoplamento positivas em certas conformações são consistentes somente com a contribuição do esqueleto sigma.

O mecanismo para elétrons pi do acoplamento alílico são discutidas em termos do fragmento propênico (Figura 15).

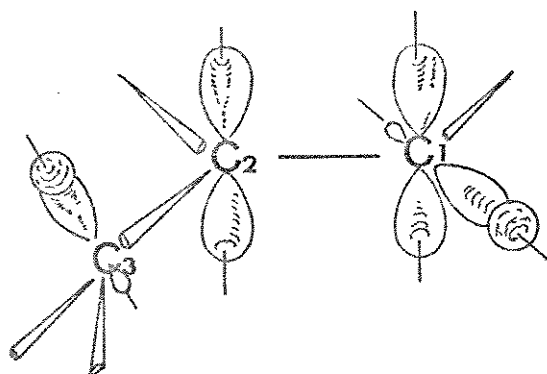


Figura 15.⁹⁹ Orbitais no fragmento da molécula de propeno.

Cálculos pela teoria da ligação de valência (*Valence Bond*) chegaram a Equação 13 para a contribuição π , na qual o máximo valor negativo para esta contribuição é quando $\phi = 90^\circ$. (Fig.14).

$$^4J_{HH}^{\pi} = - 3,36 \sin^2 \phi \quad (13)$$

Para moléculas acíclicas onde os prótons podem assumir todas conformações de equilíbrio possíveis para o grupo metila, é usado um valor médio em relação a população dos rotâmeros.

A seguir apresentaremos alguns valores de acoplamentos alílicos para propenos 3-substituídos (Tabela 1).

Tabela 1. Constantes de acoplamento alílico em propenos 3-substituídos. (em Hz)^a

$\begin{array}{c} \text{H}_A \backslash \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{X} \\ \text{H} \end{array} \\ \text{H}_B / \end{array}$		
X	$J_{\text{transd.}}$	$J_{\text{cisd.}}$
CH ₃	-1,20	-1,70
F	-1,27	-1,63
Cl	-0,93	-1,41
Br	-0,59	-1,21
I	-0,43	-1,04
OH	-1,25	-1,55
OCH ₃	-1,42	-1,67

^aDados da Ref.93

Capítulo 4

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE OLEFINAS

4.1. DESLOCAMENTO QUÍMICO.

As primeiras investigações, mencionando compostos contendo carbono sp^2 em r.m.n. de ^{13}C , foram feitas por Holm¹⁰⁶ e Lauterbur¹⁰⁷, por volta de 1957, estimando a região de ressonância dos carbonos de alguns grupos funcionais, verificando-se que os carbonos olefínicos e aromáticos absorviam na mesma região.

Mais tarde, Friedel e Retcofski¹⁰⁸, determinaram os espectros de ^{13}C de uma série de olefinas ramificadas. Examinando seus dados de deslocamentos químicos e a substituição dos hidrogênios olefínicos por grupos alquila, observaram grandes variações quando a substituição ocorria no carbono olefínico ou no carbono- α . A substituição direta no carbono sp^2 , causava desproteção no carbono olefínico adjacente, concluindo-se que estes efeitos eram transmitidos através da ligação π ao carbono olefínico adjacente e através da ligação simples ao carbono- α diminuindo de intensidade com a distância. Este estudo forneceu valiosas informações sobre o efeito de blindagem em núcleos de carbonos olefínicos.

Maciel¹⁰⁹, comparando os deslocamentos químicos de ^{13}C dos $\text{C}-\alpha$ e $\text{C}-\beta$ de etilenos monossustituídos ($\text{CH}_2=\text{CHX}$), com o dos carbonos *ipso* e *orto* em benzenos monossustituídos, conseguiu boas correlações lineares. Estas correlações foram interpretadas considerando que efeitos indutivos, de ressonância e de grupos vizinhos eram semelhantes em ambas as séries.

Posteriormente, Miyajima e col.¹¹⁰ chegaram a resultados experimentais semelhantes aos de Maciel, com etil-

lenos substituídos, explicando a variação do deslocamento com o substituinte através de cálculos teóricos de densidade de elétrons sigma e pi nos carbonos destes compostos, correlacionando as densidades de elétrons sigma dos carbonos- α e seus deslocamentos químicos e as densidades de elétrons pi do carbono- β com seus deslocamentos químicos. Observaram desvios para o carbono- α , quando os substituintes eram halogênios, atribuindo estes desvios a não inclusão dos orbitais d no cálculo da densidade de elétrons-sigma.

Um estudo extensivo de r.m.n. de ^{13}C , com cerca de setenta compostos olefínicos foi feito por Couperus¹¹¹, com o objetivo de avaliar a tendência geral na variação do deslocamento químico de carbonos sp^2 , obtendo valores de deslocamentos químicos numa faixa de 110-160 ppm. Esta variação mostrou ser dependente da introdução de carbonos adicionais no esqueleto olefínico, conforme anteriormente já observado por Friedel e Retcofski¹⁰⁸.

O efeito de substituintes nos deslocamentos químicos de carbonos olefínicos foram objeto de estudo de inúmeros trabalhos¹¹²⁻¹¹⁶.

Em compostos alílicos ($\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) estudados por Yonemoto¹¹⁵, o efeito do substituinte X, sobre os carbonos, foi interpretado em função do efeito de campo elétrico para os carbonos insaturados e efeito indutivo para o carbono α ao substituinte.

Shapiro¹¹⁶, analisou o efeito do substituinte em compostos alílicos, usando parâmetros de Swain-Lupton $\mathcal{F}$ e R e parâmetros de Taft σ_I e σ_R . Estes parâmetros foram relacionados com os deslocamentos químicos, através da Equação 14, onde $\Delta\delta$ é a diferença entre o deslocamento químico de um dado carbono em um composto não substituído e o mesmo carbono do composto análogo substituído. A e B

seriam $\mathcal{F}$ e R ou σ_I e σ_R respectivamente. A contribuição para cada um dos fatores de correlação é obtida pela magnitude dos valores absolutos de $\underline{a}$ e $\underline{b}$.

$$\Delta\delta = aA + bB + i \quad (14)$$

Os resultados obtidos por Shapiro confirmam os dados descritos na literatura¹¹⁵, com exceção do cianeto-de alila, onde segundo ele, o valor citado por Yonemoto é um equívoco.

4.2. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO $^{13}\text{C-H}$.^{19,117}

As constantes de acoplamento entre ^{13}C e hidrogênio ($J_{\text{C-H}}$), podem ser relacionadas com inúmeros parâmetros físicos, tais como: hibridização do carbono, ângulo diedro, eletronegatividade do substituinte, etc..

O acoplamento $^{13}\text{C-H}$ através de uma ligação ($^1J_{\text{C-H}}$), depende da distribuição angular e radial de elétrons ligantes que ocupam o orbital molecular. A distribuição angular de elétrons ligantes é expressa em termos de caráter s do orbital híbrido que forma a ligação. Modelos teóricos^{118,119} foram utilizados para explicar sua dependência com a hibridização, pelo fato do valor de $^1J_{\text{C-H}}$, estar relacionado com o caráter s do carbono.

Uma relação originalmente proposta por Müller e Pritchard¹¹⁸ e por Shoolery¹¹⁹, para hidrocarbonetos não substituídos (Equação 15), para determinar a magnitude de 1J apresenta algumas limitações, que tem sido discutidas em trabalhos posteriores^{120,121}.

$$^1J_{\text{C-H}} = 5.(\% s) \text{ Hz} \quad (15)$$

De acordo com a relação acima, os valores de 1J para carbonos sp^3 (25% s) é 125Hz, sp^2 (33% s) é 165Hz e sp (50% s) 250Hz.

Baseado em cálculos INDO-MO de parâmetros de hibridização, uma relação melhorada pode ser obtida¹²². (Eq.16)

$$^1J_{C-H} = 5,7.(\% s) - 18,4 \text{ [Hz]} \quad (16)$$

Sendo a interpretação do $^1J_{C-H}$, somente em termos de caráter s, muito simplificada, surgiram argumentos considerando que outros termos devem ser levados em conta, baseando-se na variação de $^1J_{C-H}$ observada para metanos substituídos.

Dubs e Philipsborn¹²⁴, estudaram constantes de acoplamento $^{13}C-H$ em propenos (32), obtendo $^1J_{1-a} = 153 \text{ Hz}$ e $^1J_{1-b} = 157 \text{ Hz}$, sendo o acoplamento com o H *trans* ao grupo metila, maior que o acoplamento com o H *cis*, conforme já havia sido observado por Goldstein e col.¹²⁵. Devido a aditividade observada pelo efeito do grupo metila na magnitude de 1J nestes compostos, Dubs e Philipsborn, propuseram o uso de incrementos para o grupo metila nas posições *gem*, *cis* e *trans* em relação a ligação C-H, obtendo $^1J_{gem-Me} = -4,5 \text{ Hz}$, $^1J_{trans-Me} = 0,6 \text{ Hz}$ e $^1J_{cis-Me} = -2,9 \text{ Hz}$. Estes incrementos possibilitam a previsão de valores de 1J em alquenos metil-substituídos.

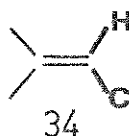
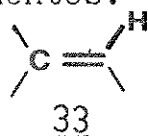
Os acoplamentos $^{13}C-H$ através de duas ligações - ($^2J_{CH}$), também chamado acoplamento geminal, são normalmente pequenos. Entretanto devido a razoável variação na sua magnitude, a previsão de seus valores é muitas vezes dificultada. Observa-se também uma grande dependência com a substituição e hibridização.

O efeito do substituinte no $^2J_{gem}$ depende da orientação da substituição sendo grandemente aumentado para substituição no mesmo plano, do caminho de acoplamento (C-C-H)¹¹⁷. Se ligações pi são envolvidas ($C_{(sp^2)}-C_{(sp^2)}-H$), o $^2J_{C=CH}$ é muito pequeno.

Normalmente valores entre +10 e -20 Hz¹²⁶ são observados, sendo esta variação amplamente discutida em al

gumas revisões¹²⁷⁻¹²⁹.

Esta grande variação observada no acoplamento geminal $^2J_{CH}$, foi explorada por Vogeli, Herz e Philipsborn¹²⁶ que investigaram o efeito do substituinte em etilenos mono di- e trissubstituídos, com o objetivo de aplicar estas constantes de acoplamento em atribuições configuracionais. Neste estudo as constantes de acoplamento geminal, foram discutidas em termos de dois caminhos de acoplamento, 33 e 34, com vários substituintes em tres diferentes posições, - em ambos os fragmentos.



O $^2J_{CH}$ no fragmento 33, pode ser calculado por parâmetros aditivos (j), os quais foram determinados pela diferença entre a constante de acoplamento de etilenos monossubstituídos e a constante de acoplamento do próprio etileno (-2,4 Hz), sendo estes incrementos úteis também na determinação do sinal de 2J . Os valores calculados através destes incrementos para etilenos di- e trissubstituídos apresentam boa concordância com os valores experimentais.

O uso de parâmetros aditivos para o cálculo de 2J , já havia sido aplicado com sucesso por Weigert e Roberts¹³⁰ para etilenos di- e tri-halogenados.

A constante de acoplamento entre carbono e hidrogênio através de tres ligações ($^3J_{CH}$), também chamada acoplamento vicinal, depende de inúmeros fatores estruturais. Variações causadas por heteroátomos no caminho do acoplamento e a dependência do tipo e geometria relativa dos substituintes, mostram ser grandes, entretanto informações geométricas obtidas por $^3J_{CH}$, devem ser interpretadas com cuidado.

Estudos de acoplamento vicinal, em compostos ole

fínicos cíclicos e acíclicos, foram feitos por Anderson¹³¹, Kingsbury e col.¹³² e Ayras¹³³, na tentativa de elucidar o efeito da hibridização na magnitude de $^3J_{CH}$, observando-se uma diminuição nos seus valores com a diminuição do caráter s do carbono envolvido.

Um estudo sistemático de $^3J_{CH}$ em olefinas substituídas foi feito por Vögeli e von Philipsborn¹³⁴, ressaltando vários fatores estruturais, como a ordem da ligação pi, ângulo torcional, eletronegatividade do substituinte e efeitos estéricos na variação do acoplamento vicinal. Observaram que $^3J_{CH}^{trans} > ^3J_{CH}^{cis}$, usando esta desigualdade como critério para distinguir os isômeros E e Z, em alcenos di- e trissubstituídos, comparando resultados experimentais com cálculos teóricos.

4.3. EFEITOS EMPÍRICOS DOS SUBSTITUINTES.¹¹⁷

Os efeitos empíricos dos substituintes, dependem do tipo e da posição do substituinte em relação ao carbono considerado (α , β etc.) e também da classe de compostos - que está sendo analisada.¹³⁵

Em carbonos saturados, a blindagem do carbono, - pode ser dividida em um número de contribuições aditivas, produzidas pelo substituinte nas posições α , β , γ e δ .

A seguir faremos uma breve abordagem sobre cada um destes efeitos.

4.3.1. EFEITO α .

O efeito α de um substituinte Z, diretamente ligado ao carbono de interesse, é calculado pela diferença - entre o valor do deslocamento químico do carbono α de R-Z e o valor do correspondente de R-H, conforme Equação 17.

$$a_Z = \delta_{R-Z} - \delta_{R-H} \quad (17)$$

Os valores de a_Z são dependentes da eletronegatividade de Z, sendo que no caso dos halogênios, o efeito-anisotrópico destes átomos também devem ser considerados.

Para compostos de enxofre, o efeito a do átomo-de enxofre¹³⁶, são da mesma ordem que os do átomo de carbono.

Valores médios do efeito a^{137} , para compostos alifáticos estão descritos na Tabela 2.

TABELA 2. Valores médios do efeito alfa^a em compostos Alifáticos não ramificados.

Z	$\bar{a}_Z$	Z	$\bar{a}_Z$
F	70,5	NEt ₂	40,1
Cl	31,5	Me	9,1
Br	20,0	Et	18,5
I	-10,5	Pr	16,0
OMe	59,5	Bu	16,4
OEt	57,3	Am	16,6
SMe	20,8	HCO	30,3
SEt	18,6	MeCO	30,4
NMe ₂	46,4	EtCO	30,0

^aEm ppm.

4.3.2. EFEITO β .

O efeito β do substituinte sobre um carbono de interesse, é calculado de maneira análoga ao efeito α .

Esse efeito é normalmente constante para a maioria dos substituintes, com exceção dos grupos carbonila e-nitro.

Os valores de β_Z , diminuem com os efeitos estéricos. Algumas tentativas foram feitas para interpretar este efeito^{138,139}, observando-se que o efeito β é uma soma de vários efeitos competitivos.

4.3.3. EFEITO γ .

O efeito gama é também calculado da mesma forma que o efeito alfa. Esse efeito é de grande importância em estudos de estereoquímica, conforme discutido por Wilson e Stothers¹⁴⁰.

O efeito γ *gauche* é interpretado como resultante de interações estéricas entre o substituinte e o hidrogênio do carbono que está sendo considerado, alterando a polarização da ligação C-H desse carbono.

O efeito γ *trans*, para heteroátomos da 1ª fila (F, N e O), foi interpretado como devido a interações hiperconjugativas entre o par de elétrons não compartilhados do heteroátomo com a ligação $C\alpha - C\beta$, resultando uma alteração na densidade eletrônica do carbono γ .

Eliel, Grant e col.¹⁴¹, observaram que heteroátomos da 1ª fila, apresentavam um efeito γ *trans* diamagnético, enquanto que heteroátomos da 2ª fila (S e Cl) o efeito γ *trans* (*anti*) era muito pequeno. Entretanto em todos os casos o efeito γ *trans* observado era sempre menor que o γ *gauche*.

4.4. MÉTODOS EMPÍRICOS DE CÁLCULO.

A previsão do deslocamento químico, baseada em parâmetros empíricos aditivos do substituinte, tem demonstrado ser bastante útil em r.m.n. de ^{13}C . O caminho para tal previsão é a seleção de compostos modelos convenientes com disponibilidade de um número mínimo de substituintes para uma análise regressional.

4.4.1. CARBONOS OLEFÍNICOS.

Em 1971, Roberts e col.¹⁴², propuseram um método de cálculo empírico para carbono sp^2 de olefinas, semelhante ao método inicialmente desenvolvido por Savitsky e

Namikawa¹⁴³, e por Grant e Paul¹⁴⁹ para hidrocarbonetos saturados.

Brower e Stothers¹⁴⁴ no ano seguinte publicaram um método semelhante ao de Roberts, para álcoois alílicos-introduzindo novos parâmetros para os substituintes.

O cálculo para o deslocamento químico dos carbonos olefínicos segundo Roberts, é feito baseado na Equação 18, onde os parâmetros $A_{k_i}(R_i)$ e $A_{k_i'}(R_{i'})$, representam o deslocamento químico adicional pela introdução do substituinte R na posição i, de um carbono k no mesmo lado da ligação dupla e pela introdução do substituinte R' na posição i', através da ligação dupla (Figura 16). Os termos de correções se referem aos efeitos devido a ramificação.

$$\delta_{C(k)} = 122,4 + \sum_i A_{k_i}(R_i) + \sum_{i'} A_{k_i'}(R_{i'}) + \text{termos de correção.} \quad (18)$$

O valor de 122,4, corresponde ao deslocamento - em ppm dos carbonos do etileno, em relação ao TMS, convertido do trabalho original¹⁴², pela relação: $\delta_{TMS} = \delta_{CS_2} - 192,8$ ppm.

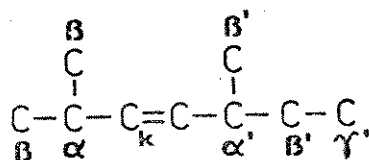


Figura 16. Definição do efeito do substituinte usado no cálculo do deslocamento químico do C_k .

Os valores de A_{k_i} e $A_{k_i'}$, pela introdução de carbonos adicionais no esqueleto etilênico, e apropriados termos de correção, estão listados na Tabela 3.

Para substituintes, diferentes do carbono, introduzidos no esqueleto etilênico, nas posições α e α' , foram determinados alguns parâmetros empíricos para o cálculo dos carbonos olefínicos, conforme Tabela 4.

TABELA 3. Parâmetros empíricos^c para o cálculo do deslocamento químico de carbonos olefínicos, usando a Eq.(18).

	(a)	(b)
α	10,62	
β	7,18	cor. α -4,83
γ	- 1,47	cor. β -2,27
α'	- 7,90	cor. α' 2,51
β'	- 1,84	cor. β' 0
γ'	1,50	cis* -1,12

*o incremento cis , é usado para cada interação cis entre grupos alquilas ligados a dupla.

(a) parâmetros do substituinte.

(b) termos de correção.

^c Dados da Ref. 145

TABELA 4. Parâmetros empíricos^a para o cálculo do deslocamento químico de carbonos olefínicos para substituintes em α e α' .

	α	α'
OR	+29	-39
OAc	+18	-27
COCH ₃	+15	+ 6
CHO	+13	+13
COOH	+ 4	+ 9
COOR	+ 6	+ 7
CN	-16	+15
Cl	+ 3	- 6
Br	- 8	- 1
I	-38	+ 7
C ₆ H ₅	+12	-11

^aDados da Ref.117

Em 1985, Barfield e col.¹⁴⁶ em estudos com olefinas contendo como substituintes o grupo ciano e metoxicarbonila, utilizaram as regras de aditividade para determinar o

deslocamento químico de ^{13}C dos carbonos olefínicos através da Equação 19.

$$\delta_{\text{C}} = 124,61 + \sum_{j=\alpha,\beta} Z_j n_j + \sum'_{i,j} Z_{ij} \quad (19)$$

Onde Z_j é a contribuição de um substituinte na posição j (α, β), n_j é o número de tais substituintes ($n_j=0,1,2$) e Z_{ij} são parâmetros determinados para cada par de substituintes i e j . A inclusão deste último termo de interação de um par de substituintes já havia sido proposta por Vladimiroff e Malinowski^{147,148} para carbonos saturados.

Barfield conseguiu boa concordância dos resultados calculados com os experimentais. Entretanto este método tem a desvantagem da determinação de um grande número de parâmetros Z_{ij} , que não são facilmente interpretados.

4.4.2. CARBONOS sp^3 .

Grant e Paul¹⁴⁹, desenvolveram um método para o cálculo do deslocamento químico de carbonos sp^3 , em hidrocarbonetos lineares ou ramificados, baseado na aditividade do substituinte, que pode ser expresso pela Equação 20.

$$\delta_{\text{C}_k} = C + \sum_i n_{ik} A_i \quad (20)$$

Onde C é uma constante correspondente ao deslocamento químico do composto de referência, k é o átomo de carbono para o qual o deslocamento químico está sendo calculado, A_i é o parâmetro do substituinte, n_{ik} é o número de substituintes na posição i relativa ao k . Obtendo para um carbono alfa $A_1 = +9,1$ ppm, o efeito de um carbono em beta $A_2 = +9,4$ ppm, e para um carbono em gama $A_3 = -2,5$ ppm.

Para compostos mais complexos, onde interações do substituinte tornam-se importantes, termos de correção-

adicionais devem ser usados¹⁴⁵ .

Mais tarde Lindeman e Adams¹⁵⁰ publicaram um método semelhante para alcanos substituídos, utilizando a seguinte relação :

$$\delta_{C_k} = B_s + \sum_{M=2} D_M A_{SM} + \gamma_{s N_{k3}} + \Delta_{s N_{k4}} \quad (21)$$

Na Equação 21, B, A, γ e Δ são constantes, onde o termo A_{SM} descreve o efeito estérico de carbonos vizinhos ; s é o número de carbonos ligados diretamente a k ; D_M é o número de carbonos que estão ligados a k e tem M átomos de carbonos ligados; $N_{k3(4)}$ é o número de carbonos 3(4) ligações - distantes de k.

Um método semelhante ao de Shoolery³⁰ para hidrogênios do grupo metileno é proposto² , para o cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico ($-\text{CH}_2-$). Neste método, considera-se o metano dissustituído ($\text{Y}-\text{CH}_2-\text{X}$), e o deslocamento químico do CH_2 é calculado através da Eq.

$$22. \quad \delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{ref}} + \alpha_Y + \alpha_Z \quad (22)$$

sendo δ_{ref} o deslocamento químico do metano; α_Y e α_Z são os efeitos dos grupos ligados ao metileno e são calculados pela diferença entre o valor do deslocamento químico de R-Y (R-Z) e o valor do correspondente R-H, conforme Eq.

$$23. \quad \begin{aligned} \alpha_Y &= \delta_{\text{R-Y}} - \delta_{\text{R-H}} \\ \alpha_Z &= \delta_{\text{R-Z}} - \delta_{\text{R-H}} \end{aligned} \quad (23)$$

Este método foi utilizado para o cálculo do deslocamento químico do grupo CH_2 em propanonas α -monossustituídas² .

Inúmeros métodos para o cálculo do deslocamento químico de carbonos sp^3 são descritos na literatura¹⁵¹⁻¹⁵⁴ , sendo alguns bastante específicos para determinados siste-

mas, como o método de Bucci¹⁵⁵, para compostos do tipo $(CH_3)_nM$ e $(C_2H_5)_nM$, onde correlacionando o deslocamento químico com a eletronegatividade de Pauling do átomo M e o número de elétrons solitários através de relações empíricas, conseguiu boa concordância, com os dados experimentais, mas seu método não foi aplicado a nenhum outro sistema.

Capítulo 5

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE OLEFINAS

A estrutura olefínica de uma molécula é caracterizada por vários modos vibracionais; vibração de estiramento da ligação C=C, vibração de estiramento da ligação C-H e as respectivas vibrações de deformação no plano e fora do plano.

Bandas de absorção no infravermelho, associadas com vários tipos de duplas ligações, foram extensivamente estudadas^{156,157}.

A vibração de estiramento C=C, fornece bandas fracas em compostos não conjugados, podendo a posição de absorção ser modificada pela natureza do substituinte nos dois átomos de carbonos olefínicos. Em compostos que contêm somente uma dupla isolada, a absorção ocorre normalmente entre $1680\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$.¹⁵⁸

Thompson e Torkington¹⁵⁹ estudaram haletos de alila e álcool alílico, observando sempre a absorção C=C, próxima a 1650 cm^{-1} .

Randell¹⁵⁸ também estudou pequenas moléculas olefínicas, alquil-substituídas, obtendo para a vibração C=C valores entre $1650\text{--}1647\text{ cm}^{-1}$.

Sheppard e Sutherland¹⁶⁰ sugeriram a possibilidade de diferenciar entre os tipos de dupla ligação $\text{RR}_1\text{C}=\text{CH}_2$ e $\text{RR}_1\text{C}=\text{CHR}_2$ através da posição da banda de absorção nesta região, obtendo uma variação de $1655\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ e $1680\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ respectivamente na análise de um grande número de compostos dos dois tipos. Sugeriram também que estes dois tipos de compostos podem ser diferenciados pela intensidade da absorção nesta região, sendo que para a dupla terminal a banda é a mais intensa.

A frequência de estiramento $=\text{CH}_2$, ocorre acima -

de 3000 cm^{-1} , normalmente entre $3092\text{--}3077\text{ cm}^{-1}$.¹⁵⁸ Pela análise destas bandas é possível diferenciar estruturas $\text{C}=\text{CH}_2$ (3079 cm^{-1}) e $\text{C}=\text{CH}$ (3019 cm^{-1}).

Também utilizada para detectar dupla ligação carbono-carbono e diferenciar as várias estruturas é a análise da deformação fora do plano dos hidrogênios ligados ao carbono olefínico, que ocorrem na região de $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, estas bandas costumam ser as mais intensas nos espectros de i.v. de olefinas.

Atribuição detalhada de vários modos vibracionais que produzem estas bandas características foram descritos por Sheppard e Simpson¹⁵⁷.

Em etilenos substituídos assimetricamente¹⁵⁸ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$, a deformação fora do plano das ligações C-H ocorre a 890 cm^{-1} . A introdução no carbono alfa dos grupos Cl, CN, OR e OH normalmente produzem um pequeno deslocamento, sendo a absorção observada em 900 cm^{-1} .

A vibração de deformação $=\text{CH}_2$ no plano, para olefinas substituídas assimetricamente mostra forte absorção entre $1420\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$.¹⁵⁷

5.1. ISOMERISMO ROTACIONAL DE COMPOSTOS METALÍLICOS POR INFRAVERMELHO.

A existência de equilíbrios entre isômeros rotacionais em compostos alílicos do tipo $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ (X= halogênios e CN), foi bem estabelecida, com base na espectroscopia vibracional^{161,162} e microonda¹⁶³.

Compostos metalílicos ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-Z}$), onde o H do grupo metino ($=\text{CH}$) é trocado por um grupo metila, também foram objeto de estudos por infravermelho.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶

Os diferentes isômeros rotacionais destes compostos surgem devido a rotação da ligação simples entre o carbono olefínico (sp^2) e o carbono metileno substituído (sp^3) Fig.17.

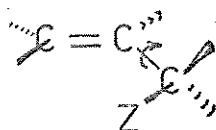


Figura 17. Rotação da ligação simples sp^2-sp^3 .

Pentin e Morozov¹⁶⁴ em estudos de infravermelho de cloreto de metalila ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$), baseados em resultados experimentais da dependência da intensidade de bandas espectrais com a temperatura e através de cálculos de frequências de várias configurações nucleares de equilíbrio, concluíram que o cloreto de metalila existe em equilíbrio de tres isômeros rotacionais, que chamou de *cis*, *trans* e um isômero intermediário não simétrico.

A nomenclatura utilizada pelos autores, foi feita, considerando a posição do heteroátomo Z, em relação ao grupo metileno olefínico ($=\text{CH}_2$). Na Figura 18, *cis* (I), *trans* (III) e intermediária (II). Para estes isômeros rotacionais, a nomenclatura bastante utilizada atualmente¹⁶⁷ é *syn gauche* e *anti*, para as conformações I, II e III respectivamente, em analogia a compostos carbonílicos.

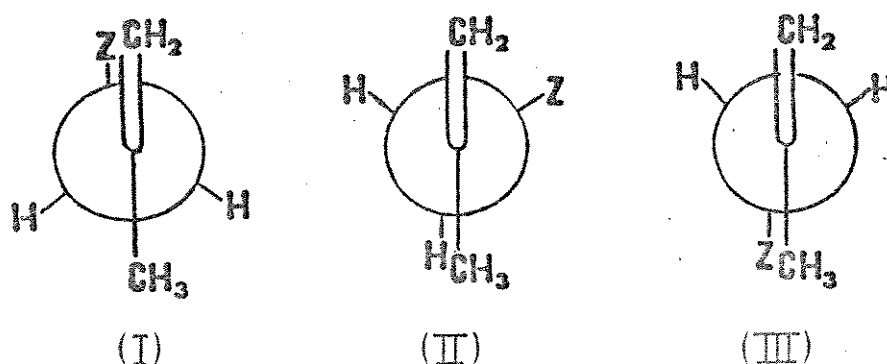
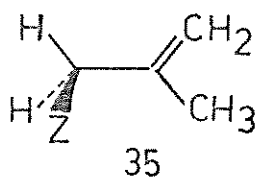


Figura 18. Isômeros rotacionais dos compostos metalílicos.

A existência dos tres isômeros rotacionais para estes compostos, foi criticada por Northam, Oliver e Crowder¹⁶⁸, que propuseram a existência de somente dois rotâmeros, com base em estudos feitos com iodeto de metalila, - onde no estado líquido foi detectada a existência de somente um isômero rotacional (III), e um segundo detectado so mente no estado de vapor a elevadas temperaturas. O isômero III, seria favorecido sobre um menos estável, presumivel^l mente I, por cerca de 4 kcal/mol.

Segundo Karabatsos e Fenoglio¹⁰, a escolha do-rotâmero III, como o mais estável é um pouco intuitiva e ar bitrária, sugerindo que uma estrutura média entre I e III, como 35, deve representar melhor o isômero rotacional mais estável.



Para todas as moléculas metálicas estudadas (Z= Cl, Br, I e CN) por infravermelho, as informações do número - de confôrmeros presentes, foram obtidas pela frequência de- vibração de deformação CH₂ do grupo CH₂X, estas frequências são fortemente dependentes da conformação e ocorrem na regi^l ão de 1300-1200 cm⁻¹.

No caso do CH₂C(CH₃)CH₂Cl¹⁶⁴, as bandas observa^l das em 1290, 1260 e 1220 cm⁻¹, foram atribuídas aos rotâme-ros *cis*, *trans* e intermediário.

Diallo^{165,166}, estudou por infravermelho cianeto- de metalila e brometo de metalila, observando para Z =CN as frequências 1225, 1213 e 1195 cm⁻¹ e para Z=Br 1285, 1260 e 1207 cm⁻¹. Comparando o espectro do brometo de metalila - com o do cloreto de metalila, Figura 19, obervou que as in- tensidades relativas das duas bandas de frequências mais -

baixas eram inversas. Ao variar as condições experimentais, como solvente e temperatura no espectro do brometo de metalila, observou que para soluções diluídas em solvente não polar (CS_2), as duas bandas de frequência mais alta 1285 e 1260 cm^{-1} , mostraram um pequeno decréscimo na intensidade, quando comparadas com o espectro no estado líquido. Em meio polar (CH_3CN), a banda de frequência mais baixa, 1207 cm^{-1} é intensificada.

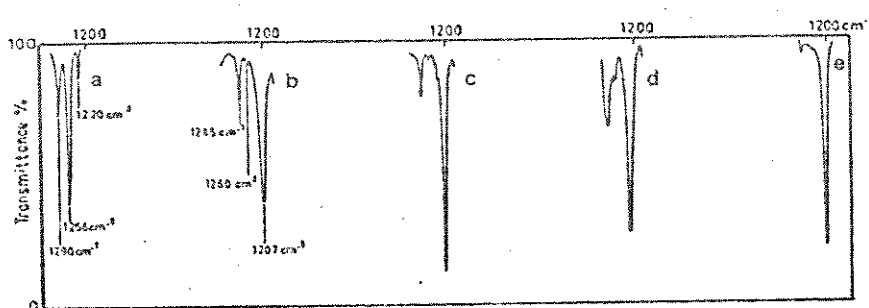


Figura 19.¹⁶⁶ Espectro de i.v. do cloreto e brometo de metalila.
 a- porção do i.v. do $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ líquido.
 b- $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ em fase líquida, c- solução de CS_2 ,
 d- solução de CH_3CN , e- temperatura do N_2 líquido.

Como também foi demonstrado por outros estudos¹⁶⁶ a sensibilidade na intensidade das bandas, indicam no mínimo tres diferentes espécies que podem variar em alguma extensão com a variação da constante dielétrica do meio. A mesma conclusão é tirada no espectro a baixa temperatura, onde a banda em 1207 cm^{-1} , aumenta enquanto que as outras duas absorções 1260 e 1285 cm^{-1} diminuem de intensidade.

A dependência da intensidade com a temperatura, foi usada, nas bandas de absorção de 1285 e 1207 cm^{-1} , para estimar a diferença de energia entre os dois rotâmeros do brometo de metalila no estado líquido. Para determinar ΔE , a relação de intensidade das bandas mencionadas, expressas em termos de área, foram medidas a uma variação de

temperatura de 22 a -80°C , obtendo $\Delta E = 0,35 \text{ kcal/mol}$.

Para o cianeto de metalila, as bandas 1225 e 1213 cm^{-1} , foram usadas para estimar o ΔE entre as duas formas, a temperatura foi variada de -75° até a temperatura ambiente obtendo $\Delta E = 1,40 \text{ kcal/mol}$.

Outros estudos por infravermelho também foram feitos por Conceill e col.¹⁶⁵, para álcoois insaturados, dentre os quais o álcool metalílico. Este estudo não é especificamente sobre isomerismo rotacional, e sim um estudo sobre a influência estérica e eletrônica pela introdução de um grupo metila em várias posições no álcool alílico, - através da variação da absorção da banda do grupo OH, que ocorre na região de 3620 cm^{-1} .

Parte II

Apresentação e Discussão dos Resultados

Capítulo 1

SINTESE DOS COMPOSTOS

1.1. INTRODUÇÃO.

Para o estudo de r.m.n. de ^1H e ^{13}C proposto por este trabalho, foram preparados, uma série de compostos metalílicos (2-metilpropenos 3-substituídos), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{Z}$ onde $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{SH}, \text{SMe}, \text{SEt}, \text{NMe}_2$ e NEt_2 .

Estes compostos foram sintetizados em nosso laboratório (ver parte experimental), conforme indicado no Esquema I, página seguinte.

A substituição nucleofílica em sistemas metalílicos, bem como em sistemas alílicos¹, podem ocorrer via mecanismo bimolecular normal (S_N_2), envolvendo o ataque do nucleófilo ao átomo de carbono que contém o grupo a ser substituído ou um ataque do nucleófilo ao carbono insaturado, deslocando o substituinte num processo concertado, como já foi amplamente discutido no Cap.1, Parte I, página 11.

No caso dos 2-metilpropenos 3-substituídos, ambos mecanismos levam a somente um produto, devido a simetria da molécula, Figura 20, entretanto o mecanismo S_N_2' , parece ser pouco provável pois o carbono alfa, contém além do substituinte, somente hidrogênios, o que favorece o mecanismo S_N_2 .

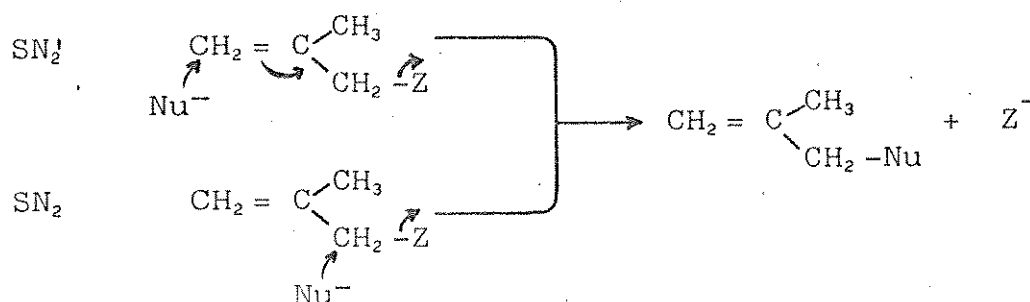
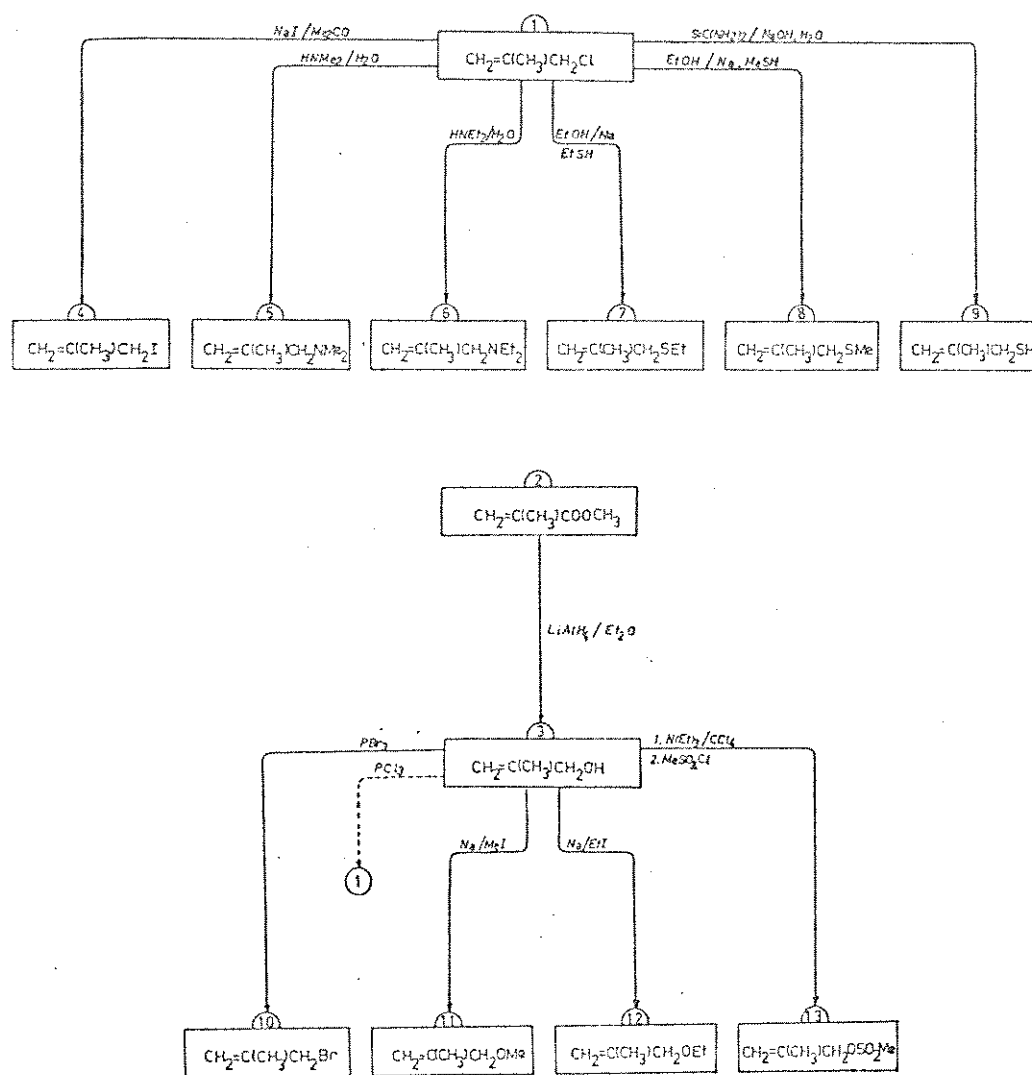


Figura 20. Mecanismo S_N_2 e S_N_2' em compostos metalílicos 3-substituídos.



EQUEMA I. Reações para obtenção dos compostos metálicos.

Para a obtenção dos compostos propostos, partiu-se do cloreto de metalila (1) e do álcool metálico (3).

Devido ao tamanho da cadeia carbônica dos compostos metálicos, com quatro átomos de carbono, e sendo estes insaturados, líquidos, sujeitos a polimerização, sendo alguns instáveis e muito voláteis, os rendimentos nestas reações são moderados.

De maneira geral, todos os compostos metálicos apresentam dificuldades experimentais, necessitando de modificações de alguns métodos mais antigos¹⁷⁰, utilizados para a sua preparação, e de compostos análogos.

A seguir discutiremos a obtenção destes compostos por classe, halogenados, oxigenados, etc., suas modificações e cuidados experimentais.

1.2. COMPOSTOS METÁLICOS HALOGENADOS.

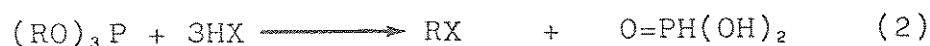
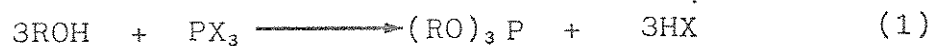
Os compostos metálicos halogenados, preparados em nosso laboratório, foram o 3-cloro-2-metilpropeno (1), 3-bromo-2-metilpropeno (10) e o 3-iodo-2-metilpropeno (4).

Para a obtenção de (4) e (10), com iodo e bromo na posição 3, um método é descrito por Tamele¹⁷⁰, usando cloreto de metalila (1), com iodeto de sódio ou brometo de sódio, sob refluxo em acetona, obtendo rendimentos muito baixos, 15-20% para o 3-bromo-2-metilpropeno (10) e 12% para o 3-iodo-2-metilpropeno (4).

Devido a pouca solubilidade do brometo de sódio em acetona, Brewster¹⁷¹, usou brometo de lítio que é mais solúvel em acetona, obtendo o composto (10) com melhor rendimento.

Usamos a reação de substituição do álcool metálico (3) com haleto de fósforo, tribrometo de fósforo para a obtenção de (10) e tricloreto de fósforo para a obtenção de (1)¹⁹⁰, conseguindo, após purificação por redistila -

ção melhor rendimento que o método de Tamele. A função do haleto de fósforo, nas reações com álcool é converter o grupo hidroxila em um bom grupo abandonador, conforme as Reações 1 e 2 abaixo.¹⁶⁷



O composto (4), com iodo na posição 3, foi obtido com 55% de rendimento, aumentando-se o tempo de reação de 3 horas, conforme Tamele¹⁷⁰, para 24 horas, usando-se o procedimento que Letsinger e Traynham¹⁷² utilizaram para iodeto de alila.

Várias tentativas foram feitas para a obtenção do 2-metilpropeno com fluor na posição 3. Desde a tentativa de modificar o substrato, usando intermediários sintéticos (conforme item 1.7), até métodos alternativos, entre os quais podemos destacar reações em transferência de fase (PTC)¹⁷³, uso de éter de coroa¹⁷⁴, para aumentar a nucleofilicidade do Fluor e resina de troca iônica¹⁷⁵, usando Amberlyste A-26, mas em nenhuma destas tentativas conseguiu-se o composto fluorado.

1.3. COMPOSTOS METALÍLICOS OXIGENADOS.

Foram preparados, o álcool 2-metilpropen-3-ol(3) e os éteres, 3-metóxi-2-metilpropeno (11), 3-etóxi-2-metilpropeno (12).

Os éteres (11) e (12), foram obtidos a partir do álcool metalílico, pela formação do alcóxido de sódio deste álcool (3), e reagindo-se com iodeto de alquila. A reação para obtenção de éteres a partir de álcoois, é conhecida como síntese de Williamson. (Reaç.3).

Devido ao baixo ponto de ebulição dos éteres formados, torna-se difícil a separação por destilação do iode

to de alquila que não reage. Assim usou-se um excesso do álcool metálico, calculando-se o rendimento da reação utilizando o iodeto de alquila como reagente limite.



(11) R = CH₃

(12) R = C₂H₅

(3)

A redução do éster metaacrilato de metila (2), com hidreto de lítio e alumínio, forneceu o álcool metálico (3). Tanto o éster (2), quanto o álcool são compostos facilmente polimerizáveis, portanto na purificação do álcool, foi necessário tomar cuidado com a temperatura.

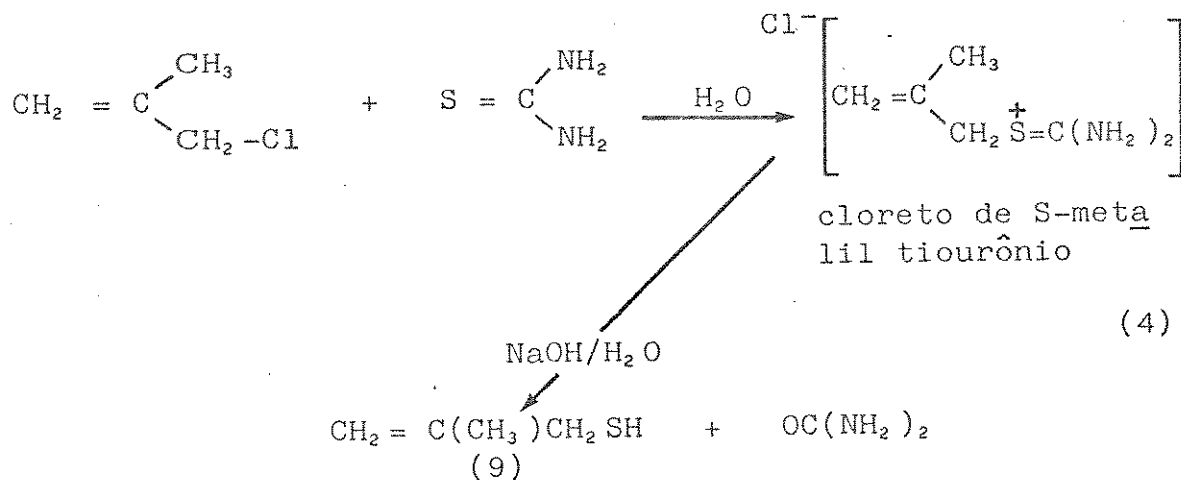
O baixo rendimento desta reação pode ser atribuído ao tipo de precipitado dos complexos de alumínio quando trabalha-se a mistura de reação e a solubilidade do álcool em fase aquosa, bem como sua adsorção no precipitado formado no meio reacional.

1.4. COMPOSTOS METALÍLICOS COM ENXOFRE.

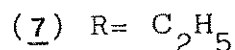
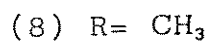
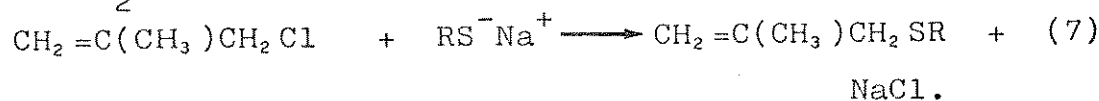
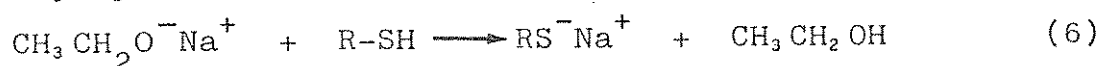
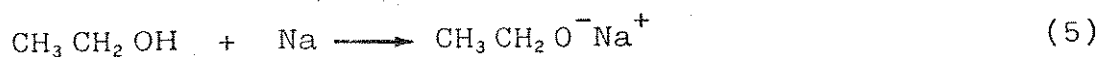
Na preparação do 3-tiol-2-metilpropeno (9), as principais dificuldades experimentais encontradas, foram no controle das reações secundárias, tais como a formação de sulfeto, dissulfeto e oxidação à sulfona.

O uso de bissulfeto de sódio (NaSH), com o cloreto do composto correspondente, produz quantidades apreciáveis de sulfeto, devido a instabilidade do sal intermediário (RS⁻Na⁺) que se forma e reage novamente com o composto clorado. Para minimizar estes problemas, na obtenção do tiol (9), a partir do cloreto de metalila usou-se tiouréia em solução aquosa que produz o sal de tiourônio mais estável, e destilando-se o tiol formado sob atmosfera de nitro

gênio livre de oxigênio, Reação 4. Mesmo usando-se a tiourea, se a destilação não for feita sob atmosfera de nitrogênio obtém-se o dissulfeto.



Os outros compostos metálicos com enxofre na posição 3, ou seja o 3-metiltio-2-metilpropeno (8) e o 3-etiltio-2-metilpropeno (7), foram obtidos pela reação do cloreto de metalila com o ion alquil-mercapteto, que é gerado a partir do tiol que possui suficiente acidez ($\text{pK}_a \sim 10$) para produzir o referido íon na presença de etóxido de sódio, conforme Reações 5, 6 e 7 abaixo esquematizadas.

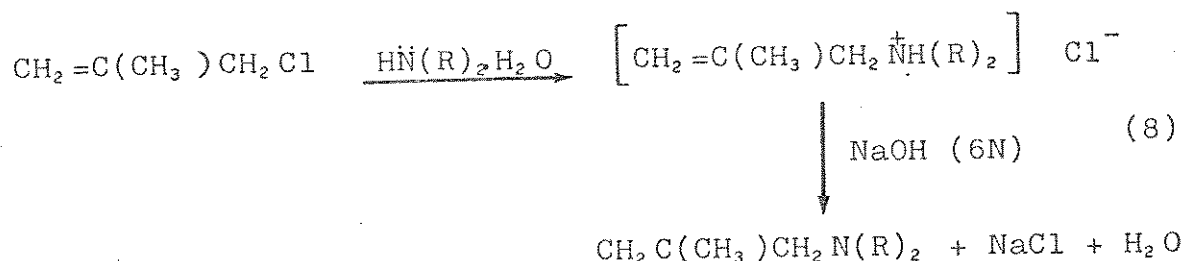


Também estes compostos foram purificados por destilação sob atmosfera de nitrogênio, livre de oxigênio para evitar reações secundárias.

1.5. COMPOSTOS METALÍLICOS NITROGENADOS.

As aminas preparadas em nosso laboratório foram 3-N,N-dimetilamino-2-metilpropeno (5) e 3-N,N-diethylamino-

2-metilpropeno (6), obtidas à partir do cloreto de metalila e solução aquosa de dimetilamina para o composto (5) e dietilamina para o composto (6), Reação 8.



(5) R= CH₃

(6) R= C₂H₅

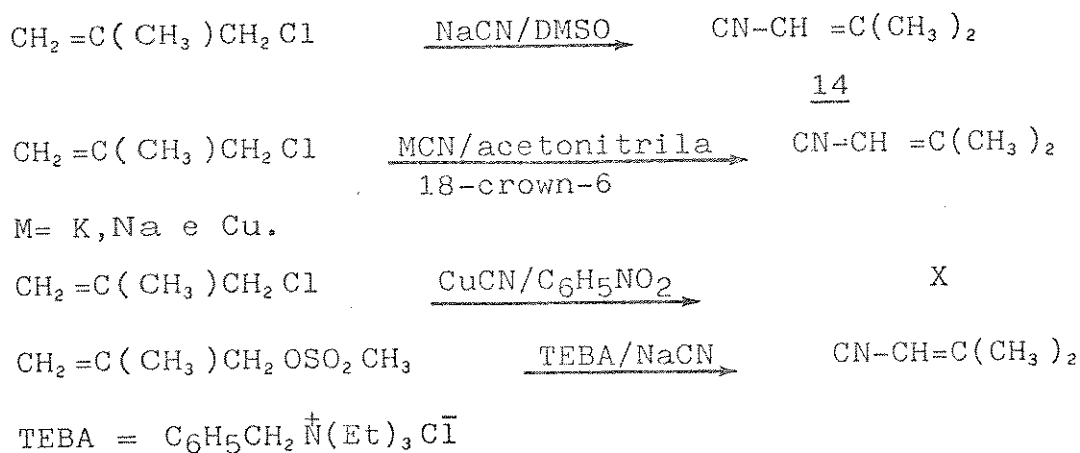
Após a neutralização com hidróxido de sódio, trabalha-se a mistura de reação com éter, e sua purificação é feita por destilação fracionada. Mesmo usando-se coluna de fracionamento, as frações recolhidas continham quantidades variáveis de éter. Com exceção de algumas frações, que apresentaram grau de pureza aceitável. Portanto esse método não é eficiente em termos de rendimento, devido a dificuldade de separação da amina do éter usado como solvente.

1.6. CIANETO DE METALILA.

Para a obtenção da nitrila, com o grupo ciano na posição 3, usou-se o método descrito por Diallo¹⁶⁵, partiu-se do cloreto de metalila (1), reagindo-se com o cianeto de sódio em dimetilsulfóxido previamente tratado, depurando-se com um produto rearranjado, onde o grupo ciano, localizava-se na posição 1, (composto 14).

Outras tentativas para a obtenção do cianeto de metalila foram feitas, desde a modificação do método citado, até a utilização de outros reagentes, obtendo-se quantitativamente o composto 14, (Esquema 2), com exceção da tentativa feita conforme o procedimento descrito por Tamele¹⁷⁰, onde recuperou-se o produto de partida (1). O com-

posto 14 foi caracterizado por r.m.n. de ^1H e ^{13}C .



ESQUEMA II. Reações para obtenção do cianeto de metalila.

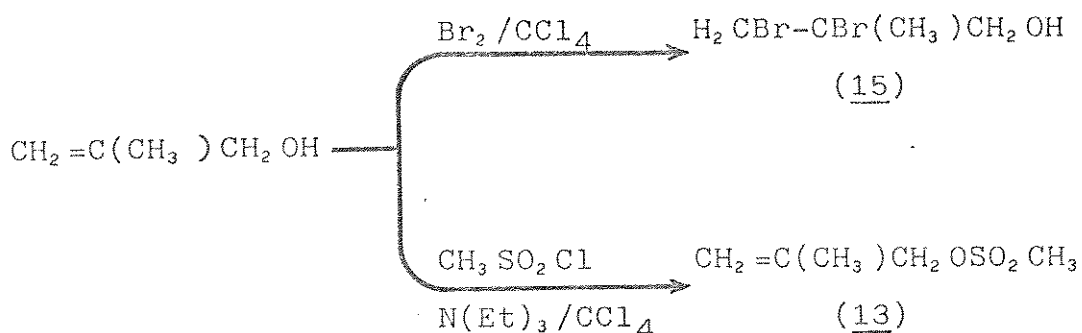
O rearranjo observado leva a um produto mais estável, com possibilidade de ressonância do grupo ciano com os elétrons pi da ligação dupla. Presume-se que o produto 14, possa se formar tanto pela abstração do hidrogênio alfa ao grupo ciano, quanto por isomerização térmica.

A formação de 14, através do intermediário ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$), exige que as condições reacionais sejam suficientemente básicas para abstrair o hidrogênio alfa ao ciano, cujo pKa deve estar entre 25-30 unidades de pKa. O dimetilsulfóxido (pKa $\approx$ 35) explicaria tal condição, mas a acetonitrila (pKa $\approx$ 25) não, e em ambas obteve-se o mesmo produto. A temperatura desenvolvida na reação leva-nos a sugerir uma isomerização térmica.

1.7. INTERMEDIÁRIOS SINTÉTICOS.

Os intermediários sintéticos, 2,3-dibromo-2-metilpropeno-1-ol (15) e metanosulfonato de 2-metil-3-propenila (13), foram sintetizados com o objetivo de adequar, tanto as propriedades físicas do substrato, aumentando seu peso molecular, no caso de 15, quanto para melhorar o gru-

po abandonador para as reações SN_2 , caso de 13.



A tentativa de obter o p-toluenosulfonato de 2-metil-3-propenila (17), $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ à partir do álcool não foi bem sucedida, promoveu-se a adição de Br_2 a ligação dupla do álcool obtendo (15), que também não reagiu com o cloreto de p-toluenosulfonila para fornecer o composto tosilado (17).

Na Tabela 5, encontram-se as propriedades físicas dos compostos metálicos preparados em nosso laboratório.

TABELA 5. Propriedades físicas dos compostos metálicos.

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{Z}$			
Nº	Z	p.e. (°C)	Rendimento (%)
1	Cl	71-72	34
3	OH	114-115	35
4	I	159-160	55
5	NMe ₂	80-83	26*
6	NEt ₂	100-104	50*
7	SEt	-	57
8	SCH ₃	113-114	25*
9	SH	92-94	64*
10	Br	91-92	36
11	OMe	50-52	64
12	OEt	84-86	67
13	OSO ₂ Me	-	62

* percentual isolado, do referido composto com pureza adequada ao estudo espectroscópico.

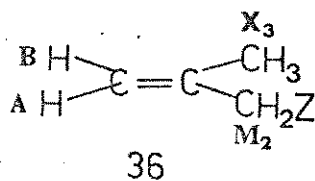
Capítulo 2

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DE 2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUIDOS.

Neste capítulo discutiremos inicialmente a atribuição dos sinais de ^1H dos 2-metilpropenos 3-substituídos. A seguir serão interpretados os dados de r.m.n. de ^1H , dos deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento geminal e à longa distância em função da substituição na posição 3. Os espectros de ^1H encontram-se no final deste capítulo.

2.1. ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DE ^1H .

Os 2-metilpropenos 3-substituídos (36), constituem um sistema de spin do tipo ABM_2X_3 , sendo a parte AB - referente aos hidrogênios olefínicos que podem estar *cis* ou *trans* ao grupo metileno substituído (M_2).



A simples inspeção espectral para os 2-metilpropenos 3-substituídos, mostrou sinais bem distintos para os hidrogênios do grupo metileno substituído (M_2) e do grupo metila (X_3), sendo estes sinais facilmente atribuídos a partir dos espectros normais com o auxílio da integração dos seus sinais.

Embora existam métodos empíricos^{39,40}, para determinar os deslocamentos químicos dos hidrogênios olefínicos H_A e H_B , sabe-se que a não equivalência destes hidrogênios é dependente de muitos fatores, como efeitos conformationais, anisotrópicos, além da eletronegatividade e outros, que nem sempre são previsíveis pelo cálculo.

Utilizamos técnicas experimentais , bem conhecidas e bastante úteis para atribuir os sinais de H_A e H_B , - como; o deslocamento induzido por lantanídeo (LIS) e efeito nuclear Overhauser (NOE) , as quais discutiremos a seguir.

2.1.1. DESLOCAMENTO INDUZIDO POR LANTANÍDEO.(LIS)

A atribuição dos hidrogênios olefínicos (H_A) e (H_B), nos compostos metalílicos, pelo uso de reagentes de deslocamento lantanídicos, foi feita para os compostos da série que apresentam pares de elétrons disponíveis para a complexação com o íon metálico. Os compostos utilizados foram : 2-metilpropen -3-ol(3), 3-N,N -dietilamino-2-metilpropeno (6) e 3-metóxi-2-metilpropeno (11).

Os reagentes de deslocamento lantanídicos utilizados foram $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e $\text{Pr}(\text{fod})_3$, os quais induzem deslocamentos para campo baixo e campo alto respectivamente.

O solvente utilizado nestas experiências foi o- CCl_4 , por ser um solvente inerte e também pela solubilidade dos reagentes de deslocamento neste solvente.

A técnica que usamos, consistiu na adição de incrementos de 2-4 mg de reagente de deslocamento lantanídico à solução do substrato com concentração conhecida, obtendo-se o espectro após cada adição e agitação manual durante alguns minutos. Observando-se que na experiência com $\text{Eu}(\text{fod})_3$ o tempo de agitação requerido é maior a medida que aumentamos sua concentração na amostra.

Não sendo nosso objetivo determinar a geometria do complexo formado e nem fazer um tratamento detalhado pelo uso do reagente de deslocamento lantanídico, nos limitamos a uma análise quantitativa do deslocamento induzido - observado, para a atribuição correta dos hidrogênios olefínicos, através da observação espectral e método gráfico pe

la correlação dos deslocamentos químicos induzidos pelo - lantanídeo vs a razão molar entre o reagente de deslocamento e o substrato ($[RD] / [S]$).

Pela análise espectral, observa-se claramente - que o hidrogênio olefínico que absorve em campo mais baixo (H_A) é o que sofre maior deslocamento induzido.

Na Figura 22, temos os espectros do álcool meta-lílico em diferentes concentrações de $Pr(fod)_3$, observando -se que em (b) os sinais dos hidrogênios olefínicos coalescem, já em (c), o hidrogênio H_A ultrapassa H_B , tornando-se a separação entre os hidrogênios olefínicos cada vez maior, o mesmo se observa para o éter metálico na Figura 23.

O $Eu(fod)_3$ foi utilizado para fins comparativos, desde que ele induz deslocamentos para campo baixo. A Fi-gura 24 apresenta os espectros do éter metálico com dife-rentes concentrações de $Eu(fod)_3$, onde os sinais dos hidro-gênios olefínicos não coalescem, porque ambos deslocam-se para campo baixo, sendo que para H_A o deslocamento é maior.

Embora os grupos OH e OMe que contém sítio para-complexação com o ion metálico estejam em carbono sp^3 , po-dendo estar em várias posições em relação aos hidrogênios olefínicos, Figura 21, em todas as possíveis posições as-sumidas pela livre rotação, a distância com o hidrogênio - cis ao grupo CH_2-Z é sempre menor. É bem estabelecida pe-la Eq. 9 de Mc Connel e Robertson, que o deslocamento indu-zido depende da distância (r^3).

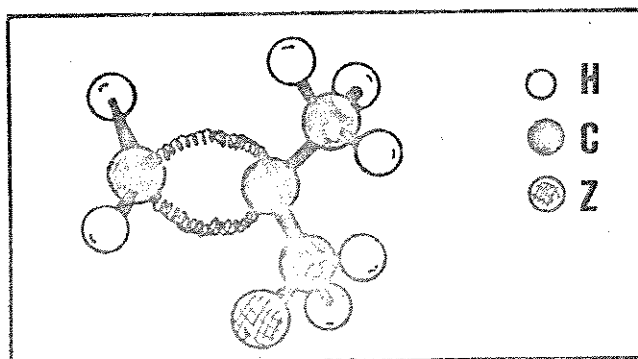


Figura 21. Modelo "stick-ball" da molécula dos compostos metálicos.

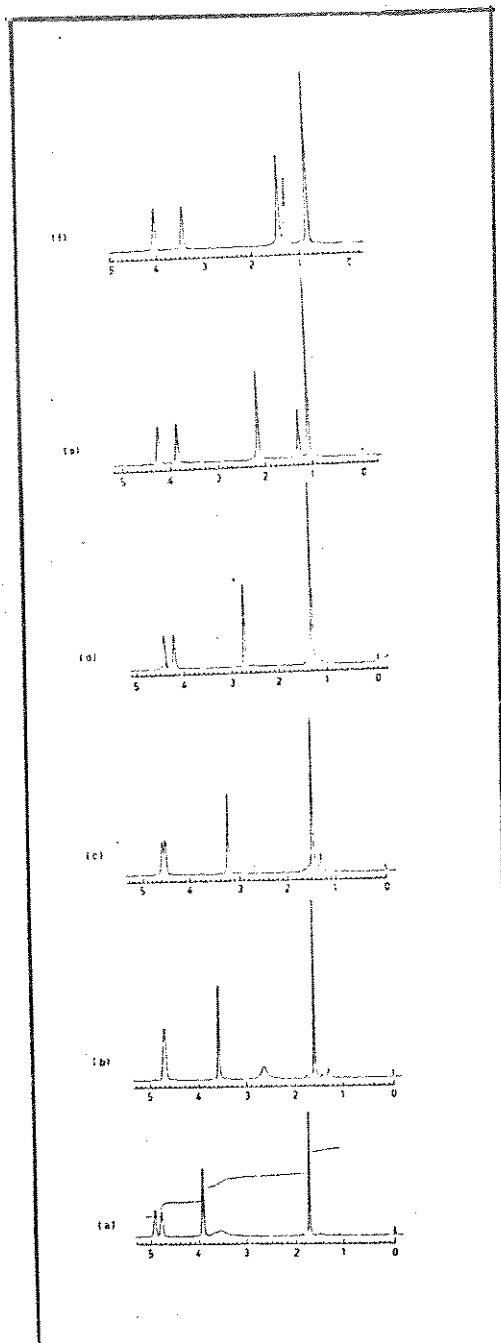


Figura 22. Espectro de r.m.n. de ^1H do álcool metálico(3). em CCl_4 , (b) a (f) com incrementos adicionais de $\text{Pr}(\text{fod})_3$.

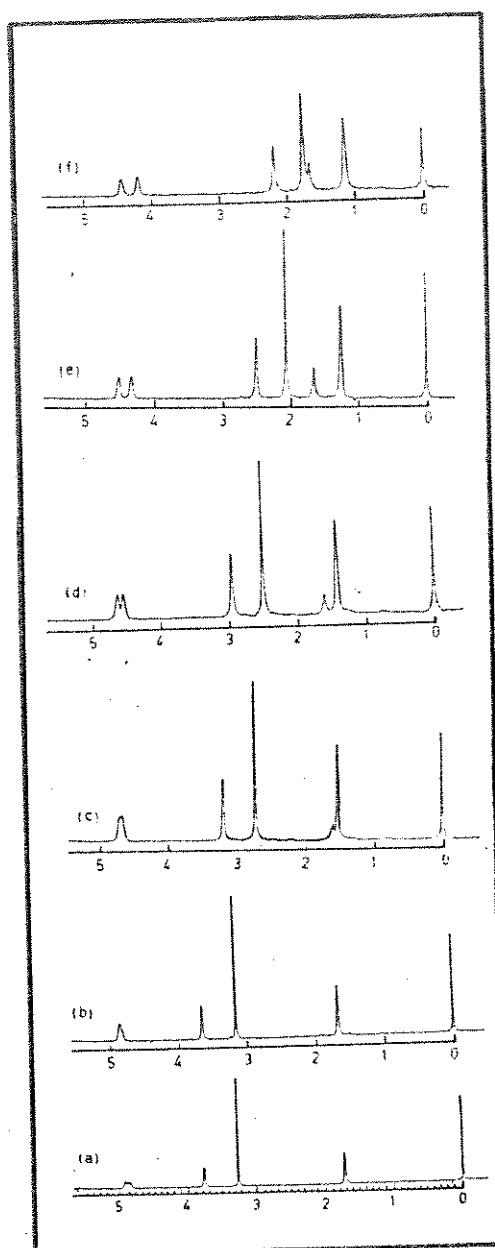


Figura 23. Espectro de r.m.n. de ^1H do éter metálico(11), em CCl_4 , (b) a (f) com incrementos adicionais de $\text{Pr}(\text{fod})_3$.

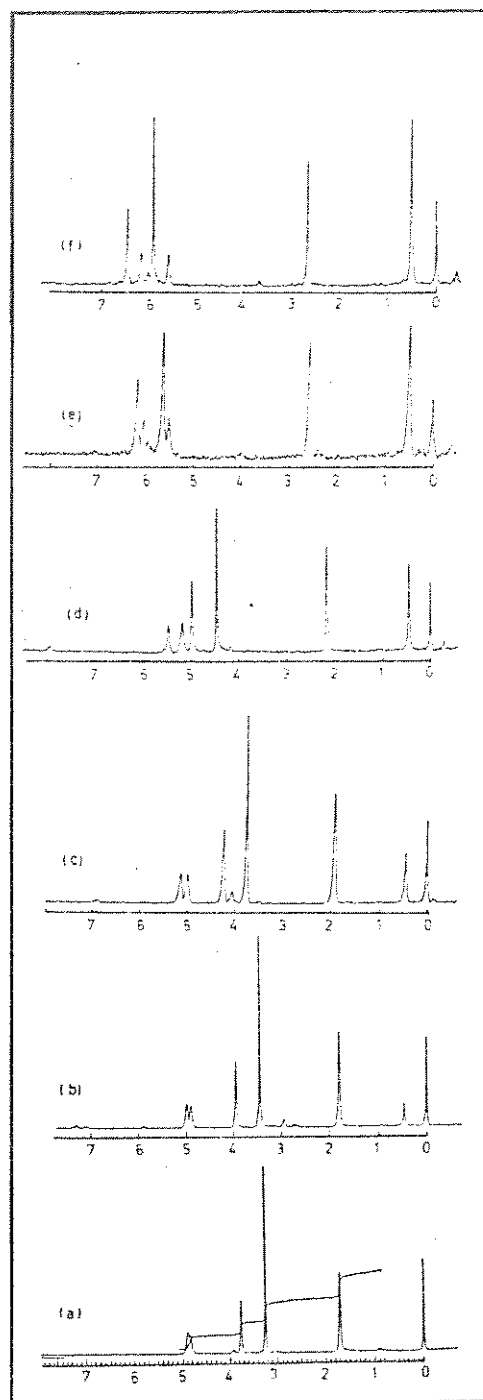


Figura 24. Espectro de r.m.n. de ^1H do éter metálico (11), em CCl_4 , (b) a (f) com incrementos adicionais de $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Concluindo-se que a atribuição correta para os - hidrogênios olefínicos nestes compostos é que H_A , o hidrogênio em campo mais baixo está *cis* ao grupo CH_2-Z e H_B o hidrogênio que absorve em campo mais alto está *trans* a este grupo. (Fig.21).

Além da observação espectral, que foi discutida, usou-se o método gráfico correlacionando os deslocamentos químicos induzidos vs a razão molar entre o reagente de deslocamento e o substrato $[RD] / [S]$.

O método gráfico por nós utilizado está descrito na página 29, Ref. 70 e 71. Este método corrige os desvios da linearidade, utilizando os valores dos deslocamentos químicos, medidos diretamente do espectro, para determinar novas concentrações, chamadas de concentrações "corrigidas".

Estas novas concentrações são determinadas por - que na realidade a simples relação $[RD] / [S]$ experimental não pode ser determinada com precisão, não refletindo a proporcionalidade entre os deslocamentos induzidos e esta relação, conduzindo a gráficos não lineares.

Nas Figuras 25,26 e 27, temos os gráficos obtidos usando os valores "corrigidos", estes gráficos foram - construídos à partir dos dados listados nas Tabelas 6, 7 e 8.

Também foram feitas experiências com 3-N,N-dietil amino-2-metilpropeno (6), com $Pr(fod)_3$, observando-se também um maior deslocamento induzido para o hidrogênio de campo mais baixo, entretanto não usou-se o método gráfico - porque após a quinta adição do reagente de deslocamento os sinais tornaram-se alargados, ficando difícil de determinar exatamente os deslocamentos químicos.

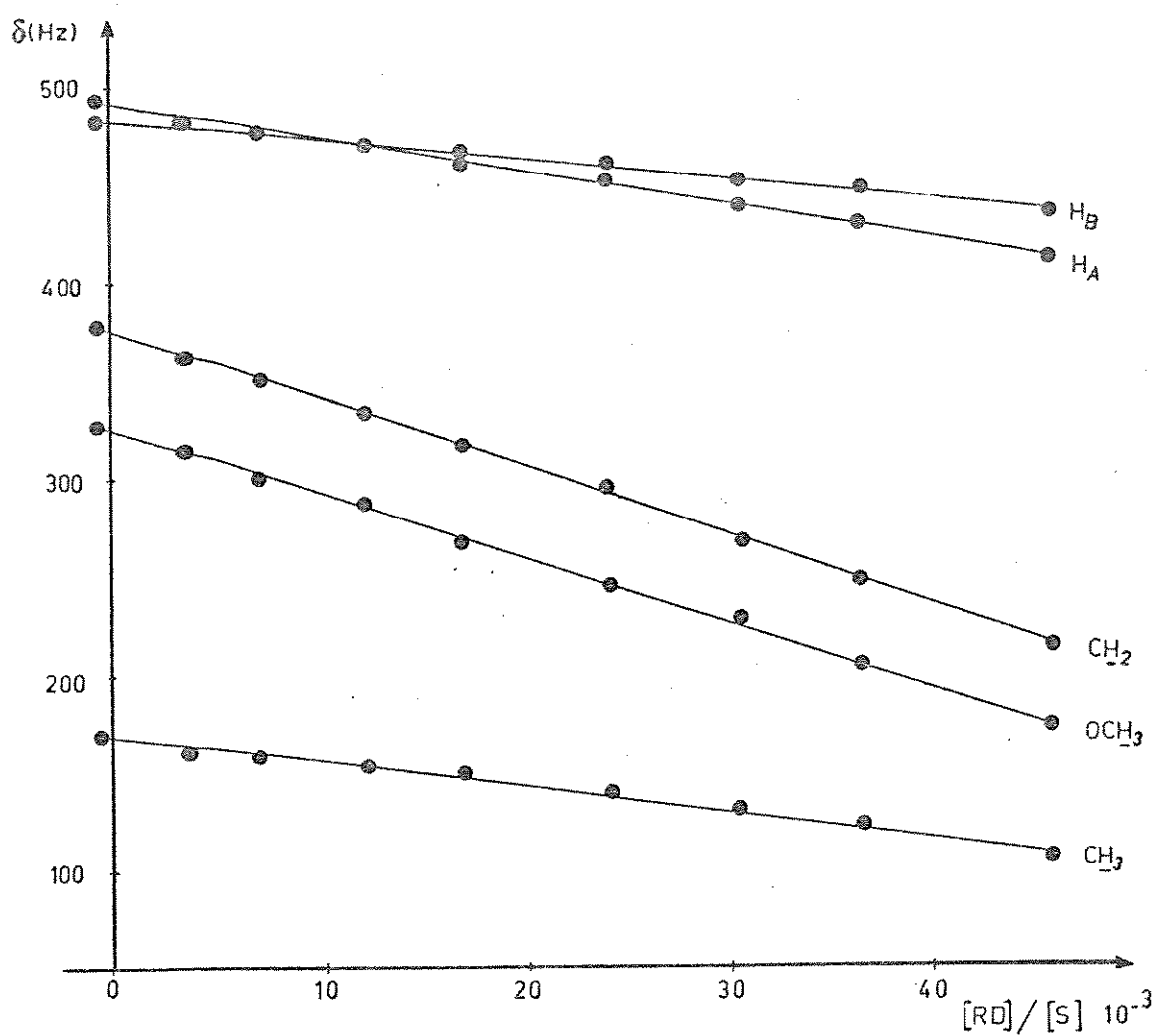


Figura 25. Variaçãodos deslocamentos químicos induzidos com a relação molar $[\text{RD}] / [\text{S}]$ para os hidrogênios-do 3-metóxi-2-metilpropeno na presença de $\text{Pd}(\text{fod})_3$,

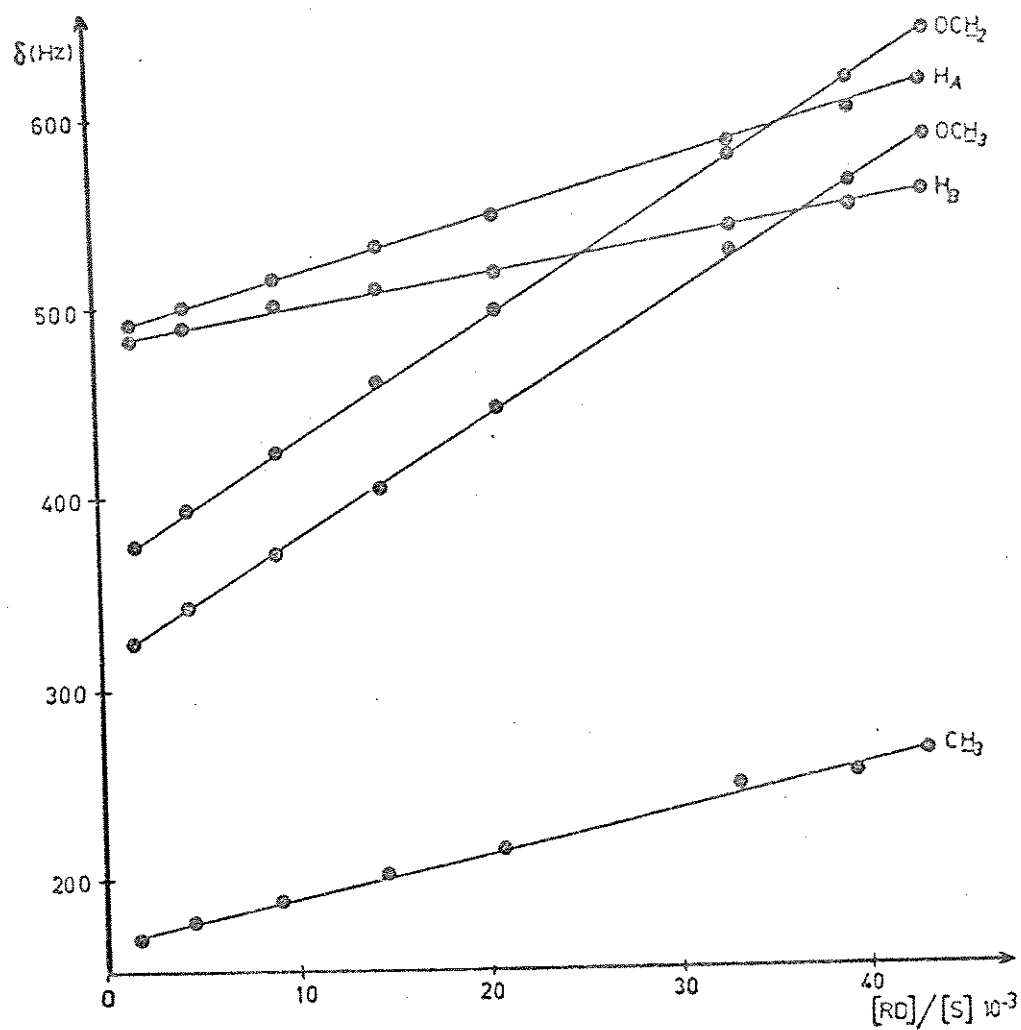


Figura 26. Variação dos deslocamentos químicos induzidos com a relação molar $[RD] / [S]$ para os hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno na presença de Eu(fod)_3 .

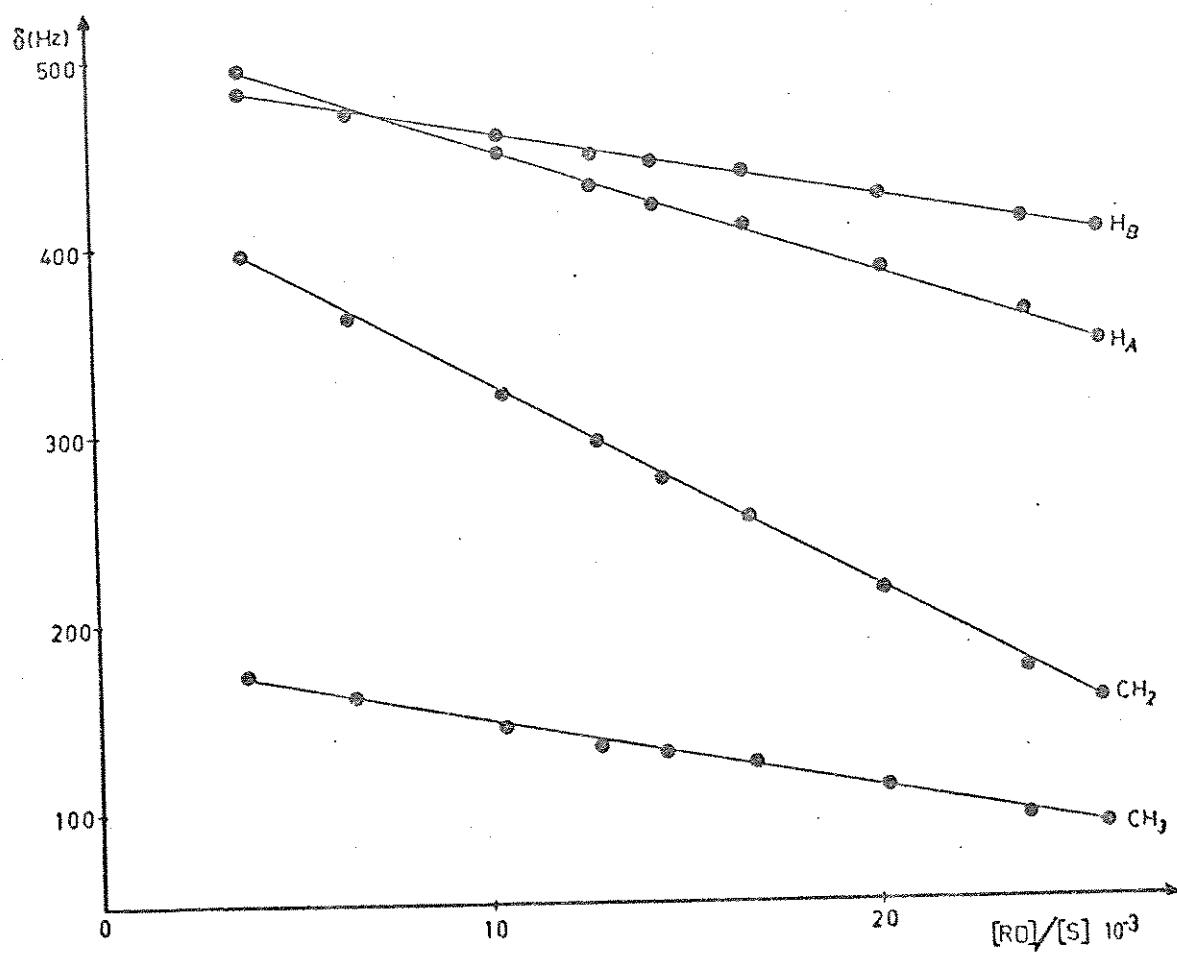
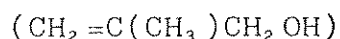


Figura 27. Variação dos deslocamentos químicos induzidos com a relação molar $[RD] / [S]$ para os hidrogênios do 2-metilpropen-3-ol na presença de $Pr(fod)_3$.

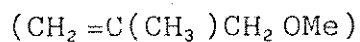
TABELA 6. Deslocamentos químicos induzidos por Pr(fod)_3 para 2-metilpropen-3-ol em CCl_4 .



AMOSTRA	$[\text{RD}]/[\text{S}]^a$ $\times 10^{-3}$	$\Delta\nu(\text{Hz})^c$			
		H_A	H_B	CH_2	CH_3
1 ^b	3,69	493	480	395	174
2	6,55	472	472	360	161
3	10,39	450	457	321	144
4	12,83	434	449	294	136
5	14,57	422	443	274	132
6	16,30	411	438	254	126
7	20,02	386	425	216	112
8	23,82	364	413	174	96
9	25,64	347	406	158	92

^a valor "corrigido" pela Equação (10). ^b amostra sem Pr(fod)_3 .
^c posição do sinal em relação ao sinal do TMS.

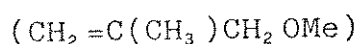
TABELA 7. Deslocamentos químicos induzidos por Pr(fod)_3 para 3-metóxi-2-metilpropeno em CCl_4 .



AMOSTRA	$[\text{RD}]/[\text{S}]^a$ $\times 10^{-3}$	$\Delta\nu(\text{Hz})^c$				
		H_A	H_B	CH_2	OCH_3	CH_3
1 ^b	-0,48	492	486	377	326	170
2	3,35	483	483	364	315	165
3	6,69	479	479	351	302	160
4	12,05	471	471	334	287	154
5	16,81	464	467	317	269	149
6	23,64	452	460	294	247	140
7	30,18	439	453	268	233	130
8	36,63	431	449	247	204	123
9	45,61	417	441	215	173	112

^a valor "corrigido" pela Equação (10). ^b amostra sem Pr(fod)_3 .
^c posição do sinal em relação ao sinal do TMS.

TABELA 8. Deslocamentos químicos induzidos por $\text{Eu}(\text{fod})_3$ para 3-metóxi-2-metilpropeno em CCl_4 .



AMOSTRA	$[\text{RD}] / [\text{S}]^a$ $\times 10^{-3}$	$\Delta\nu(\text{Hz})^c$				
		H_A	H_B	CH_2	OCH_3	CH_3
1 ^b	1,75	492	486	377	326	170
2	4,66	500	490	394	342	178
3	9,18	514	500	423	370	188
4	14,78	531	508	460	406	202
5	14,78	548	518	498	446	216
6	33,87	584	542	582	529	250
7	39,29	604	552	618	564	257
8	43,16	616	558	644	588	266

^a valor "corrigido" pela Equação (10). ^b amostra sem $\text{Eu}(\text{fod})_3$.
^c posição do sinal em relação ao sinal do TMS.

2.1.2. EFEITO NUCLEAR OVERHAUSER.

Na tentativa de utilizar o efeito nuclear Overhauser, para atribuir os hidrogênios olefínicos (H_A e H_B), utilizou-se dois métodos para medidas do NOE:

a) Pela integração dos hidrogênios após o NOE: - nesta técnica promove-se a irradiação de uma das ressonâncias em questão, com um campo secundário, observando simultaneamente a variação na intensidade dos sinais dos outros núcleos através do integrador.

O composto metálico utilizado para esta experiência, foi o 3-cloro-2-metilpropeno, por apresentar uma razoável diferença entre os deslocamentos químicos de seus hidrogênios olefínicos.

A irradiação foi promovida no grupo CH_3 , pois como a magnitude do NOE é também determinada pela distância entre os núcleos, esperaríamos que o hidrogênio olefínico *cis* ao grupo metila, sofresse um maior NOE. Entretanto, como podemos observar na Figura 28, onde temos a integra -

ção normal dos hidrogênios olefínicos (a) e a integração destes, quando o grupo CH_3 é irradiado (b), a variação da integração observada é muito pequena, praticamente desprezível. Neste caso não podemos utilizar a medida do NOE como critério de atribuição, desde que a modificação da integração está dentro do erro experimental do aparelho.

Este resultado insatisfatório, pode ser atribuído a diversos fatores, entre eles, uma possível contribuição intramolecular, que é conhecida⁴¹ por diminuir o NOE, devido a possibilidade de relaxação do H_B pelo H_A que está em uma posição geminal, como também a proximidade da ressonância dos dois hidrogênios olefínicos, que podem ser afetadas quando a ressonância do grupo CH_3 é saturada.

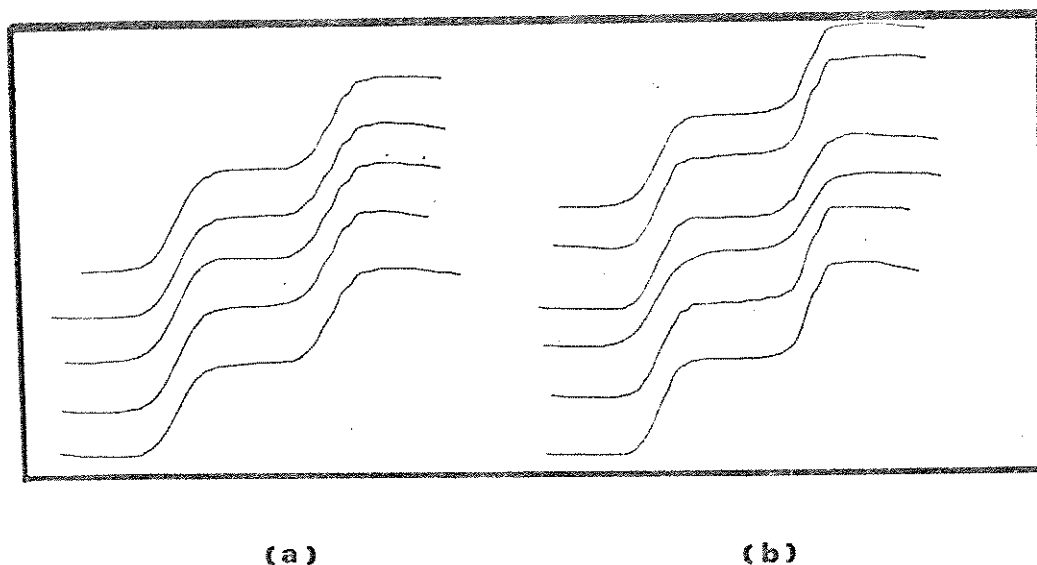


Figura 28. NOE para os hidrogênios olefínicos do 3-cloro-2-metilpropeno, em CCl_4 , (a) integração normal (b) irradiando o grupo CH_3 .

b) NOE diferencial: esta técnica consiste na obtenção de dois espectros, um em condições normais e outro com dupla irradiação, defasados de 180° , e a soma destes espectros resultará na destruição de picos de iguais intensi-

dades e um sinal para as absorções que apresentarem aumento de intensidade, resultado do efeito NOE. Este programa poderá ser repetido n vezes no caso de amostras diluídas. Esta técnica permite observar o efeito NOE com mais precisão do que com o método de integração, e o erro experimental depende do aparelho que está sendo registrado, estando relacionado com a precisão do ajuste de fase.

A técnica de NOE diferencial, foi feita para o 2-metilpropen -3-ol (álcool metalílico), na Bruker, da Alemanha, em um aparelho Bruker a 250 MHz. Conforme Figura 29, - o efeito NOE foi observado para o hidrogênio do grupo OH, - devido sua maior proximidade com o grupo CH₃ irradiado, não sendo observado para os hidrogênios olefínicos.

2.2 INTERPRETAÇÃO DOS DADOS DE RMN DE ¹H.

2.2.1. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS.

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios olefínicos ocorrem na região entre 5,15 a 4,76 ppm em relação ao - sinal do TMS, sofrendo desproteção quando se compara esses valores com os dos deslocamentos químicos do 2-metilpropeno.

Os hidrogênios do grupo metileno sofrem o efeito-direto do substituinte, tendo sua ressonância entre 2,81 a 3,99 ppm, sendo de 1,68 ppm para o composto não substituído.

A variação no deslocamento químico dos hidrogênios do grupo metila, não é tão pronunciada 1,70 a 1,89 ppm, devido a distância do heteroátomo e a posição oposta no plano da molécula.

Na Tabela 9, estão listados os deslocamentos químicos de todos os hidrogênios dos 2-metilpropenos 3-substituídos.

A introdução do substituinte Z, na posição 3, causa uma não equivalência química nos hidrogênios olefínicos-

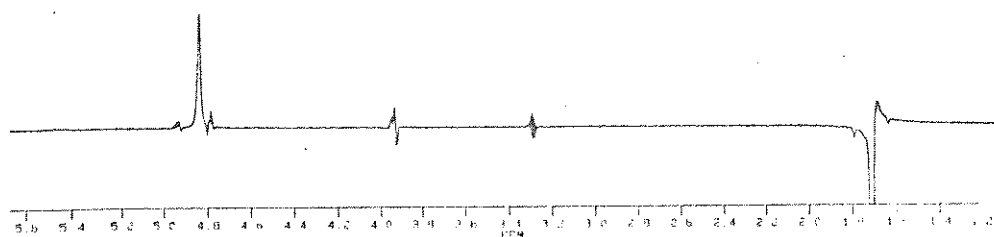
NOE DIFFERENCE SPECTRUM SAMPLE II



PULSE 200
 AU PROG: AU
 NOEDIFF: AU
 DATE 23-10-85
 TIME 9:11

SA:NA TT
 SA:NO NMRD 101
 SOLVENT Aceton
 SF 250.133
 SF0 0.0
 SF02 0.0
 SF2 250.133
 SY 90.1300000
 Q1 4307.200
 S1 65536
 T0 65536
 SW 1148.789
 SW2 1148.789
 HZ/PT 0.035
 VD 0.0

PH 2.0
 RD 0.0
 AS 28.574
 RS 4
 NS 80
 TE 297



SAMPLE II



PULSE 100
 AU PROG: AU
 NOEDIFF: AU
 DATE 23-10-85
 TIME 9:17

SA:NA TT
 SA:NO NMRD 101
 SOLVENT Aceton
 SF 250.133
 SF0 0.0
 SF02 0.0
 SF2 250.133
 SY 90.1300000
 Q1 4307.200
 S1 65536
 T0 65536
 SW 1148.789
 SW2 1148.789
 HZ/PT 0.035
 VD 0.0

PH 2.0
 RD 0.0
 AS 28.574
 RS 4
 NS 80
 TE 297

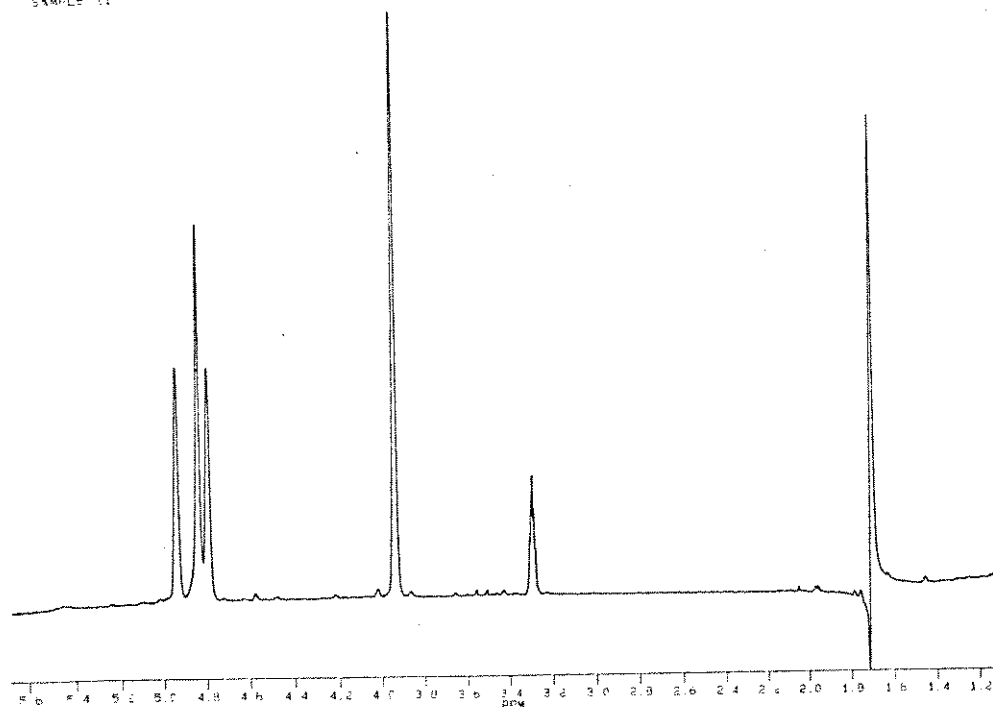


Figura 29. NOE diferencial para o álcool metálico(3).

resultando deslocamentos químicos diferentes para estes hidrogênios. No caso do 3-N,N-dimetilamino-2-metilpropeno (5) e 3-etiltio-2-metilpropeno (7), os sinais destes hidrogênios são tão próximos e estão de tal forma sobrepostos que não é possível distingui-los, ver Figura 30.

TABELA 9. Deslocamentos químicos (em ppm) dos ^1H para 2-metilpropenos-3-substituídos.

$$\begin{array}{c}
 \text{(B) H} \backslash \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 (\text{X}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{Z} \\ (\text{M}_2) \end{array} \\
 \text{(A) H} /
 \end{array}$$

Z	H(A)	H(B)	CH ₂ (M ₂)	CH ₃ (X ₃)	CH ₃	CH ₂
H [⊗]	4,63	4,63	1,68	1,68	-	-
Cl	5,07	4,93	3,99	1,89	-	-
Br	5,13	4,93	3,89	1,86	-	-
I	5,22	4,90	3,89	1,94	-	-
OH	4,94	4,79	3,94	1,72	-	-
OCH ₃	4,92	4,86	3,75	1,70	3,26	-
OCH ₂ CH ₃	4,93	4,84	3,82	1,72	1,18	3,40
N(CH ₃) ₂	4,80	4,80	2,81	1,77	2,19	-
N(CH ₂ CH ₃) ₂	4,84	4,77	2,88	1,71	0,98	2,43
SH*	4,90	4,76	3,12	1,88	-	*1,25
SCH ₃	4,92	4,90	3,08	1,84	1,95	-
SCH ₂ CH ₃	4,76	4,76	3,03	1,80	1,20	2,35
COOCH ₃ ⁺	6,06	5,52	-	1,94	3,75	-
OSO ₂ CH ₃	5,15	5,07	4,60	1,86	2,98	-

+ o grupo COOCH₃ está ligado diretamente no carbono sp².

⊗ Org. Magn. Reson. 19, 37 (1982).

A comparação dos deslocamentos químicos dos hidrogênios dos 2-metilpropenos 3-substituídos, com os hidrogênios do 2-metilpropeno, mostra uma considerável desproteção em todos os hidrogênios, a qual não pode ser atribuída somente ao efeito indutivo do substituinte, desde que tentativas de correlacionar a eletronegatividade dos grupos Z, com

os deslocamentos químicos dos hidrogênios não forneceram nenhuma relação direta.

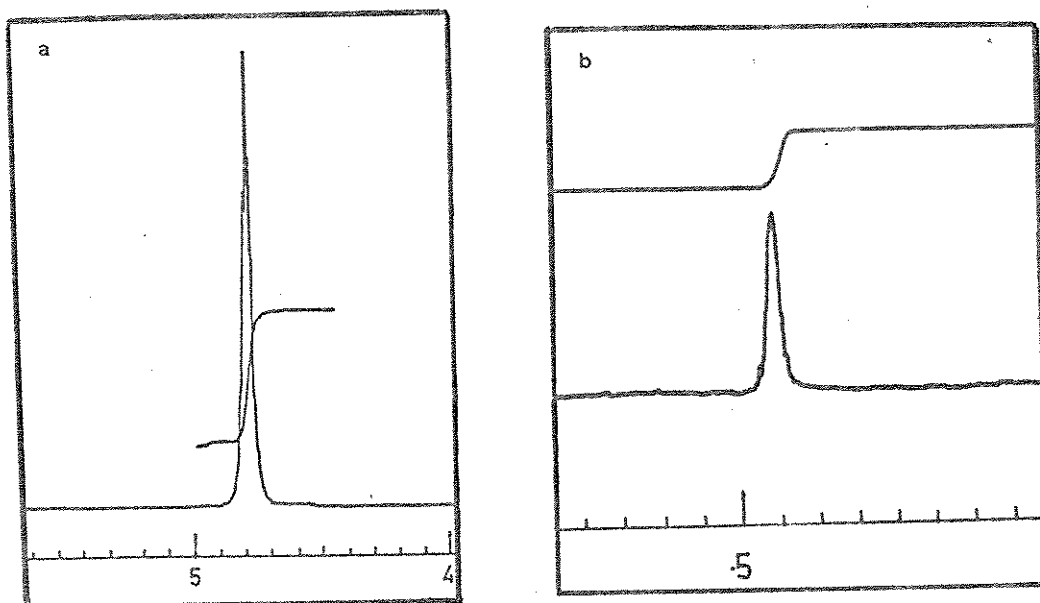


Figura 30. Sinal de ressonância dos hidrogênios defínicos
(a) para 3-etiltio-2metilpropeno (7)
(b) para 3-N,N-dimetilamino-2-metilpropeno(5)

Se considerarmos a eletronegatividade dos heteroátomos, halogênios, oxigênio, enxofre... deveríamos observar uma maior desproteção para os hidrogênios dos compostos oxigenados, o que não ocorre, confirmando que a eletronegatividade não é a única contribuição para a desproteção observada. A anisotropia magnética da ligação dupla e efeitos conformacionais, parecem estar contribuindo para a desproteção dos hidrogênios.

Os 2-metilpropenos 3-substituídos, devido a livre rotação da ligação sp^2-sp^3 do carbono que contém o substituinte (Fig.21), podem assumir as conformações eclipsada (*syn*), *gauche* e bissectada (*anti*).

Neste trabalho, adotaremos a nomenclatura *syn*, *gauche* e *anti*, Figura 31, conforme as regras de Klyne e Prelog⁸, para descrever as possíveis conformações dos compostos metálicos, desde que os ângulos entre o grupo metileno olefínico e o substituinte Z não são conhecidos, e esta nomenclatura é utilizada para cetonas¹⁰,

para indicar a posição do substituinte em relação a ligação C=O.

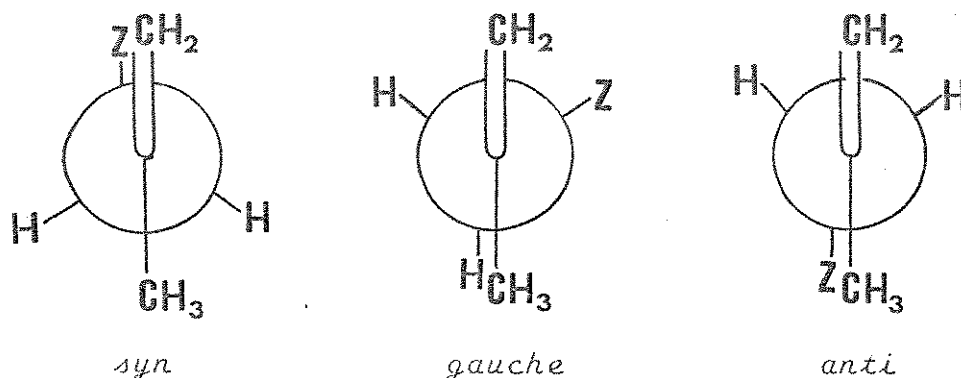


Figura 31. Conformações dos 2-metilpropenos 3-substituídos.

Pela inspeção dos deslocamentos químicos dos hidrogênios olefínicos (Tabela 9), observa-se que na série dos halogênios, o H_A (*cis*), sofre desproteção na seguinte ordem $I > Br > Cl$, sendo o inverso da eletronegatividade.

Embora efeitos conformacionais possam contribuir para esta desproteção, no caso de hidrogênios este efeito deve ser muito pequeno, desde que os deslocamentos químicos de 1H não são tão sensíveis a efeitos conformacionais quanto ^{13}C . Um outro efeito que deve ser considerado é o efeito de anisotropia magnética do heteroátomo, que tem sua origem na circulação de elétrons ao seu redor e induz um campo secundário, que afeta o deslocamento químico dos hidrogênios da sua vizinhança.

A direção resultante do campo elétrico local para cada núcleo de hidrogênio é tal que a ressonância dos hidrogênios se desloca para campo baixo.

No caso de compostos metálicos halogenados a desproteção observada para os hidrogênios, pode ser atribu

ida ao efeito de anisotropia do grupo vizinho. A ordem de desproteção citada anteriormente, pode ser explicada pelo tamanho do halogênio, observa-se que a medida que diminui seu tamanho o efeito de anisotropia também diminui, sendo mais pronunciado para o hidrogênio *cis* ao halogênio.

Spiesecke e Schneider¹⁷⁶, utilizaram um modelo molecular (Figura 32), para explicar o efeito de anisotropia de grupos vizinhos, para etanos substituídos com halogênio, que traduz de maneira bastante satisfatória o observado experimentalmente.

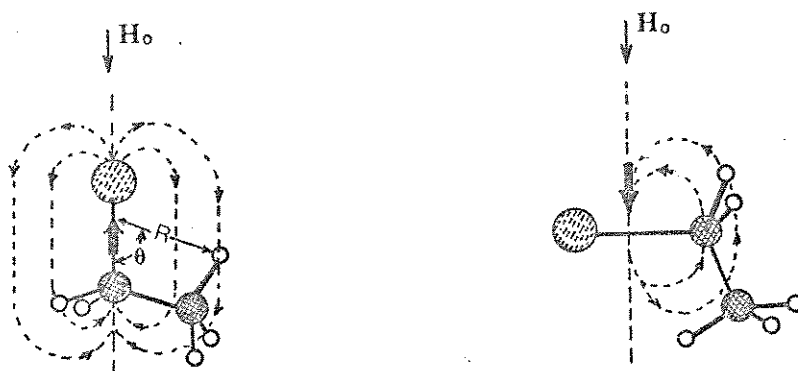


Figura 32.¹⁷⁶ Campo magnético induzido para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ quando um campo H_0 é aplicado.

No entanto para os compostos metálicos oxigenados o H_A (*cis*) não sofre muita variação com o aumento do grupo ligado ao oxigênio, $\text{Z}=\text{OH}$ 4,94 ppm, OMe 4,92 ppm e OEt 4,93 ppm, demonstrando que estes substituintes causam semelhantes efeitos sobre H_A . O mesmo ocorre para o H_B , com uma ligeira diferença no caso do álcool (Tabela 9), em relação aos éteres.

Nos compostos que apresentam nitrogênio, como - por exemplo o grupo dimetilamino, na posição 3, observa-se uma sobreposição nos sinais de H_A e H_B (conforme Fig. 30), - devido aos seus deslocamentos químicos serem muito semelhantes. Quando aumentamos o volume do substituinte ligado ao nitrogênio, ou seja no caso de $\text{Z}=\text{NEt}_2$, os hidrogênios ole

fínicos absorvem à frequências diferentes, podendo-se pensar que ocorram interações entre o grupo metila do composto metálico e os grupos etila. Esta interação no entanto não é observada para $Z = \text{SEt}$, onde também observa-se sobreposição de H_A e H_B (Figura 30), enquanto que para os demais compostos de enxofre (SH e SMe), temos sinais diferentes para estes hidrogênios.

Portanto podemos concluir que dependendo da natureza do heteroátomo e do volume dos grupos alquilas a ele ligados, teremos a predominância do efeito anisotrópico, da eletronegatividade ou do efeito estérico.

2.2.2. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO $^1\text{H}-^1\text{H}$.

Os 2-metilpropenos 3-substituídos, constituem um sistema de spin do tipo ABM_2X_3 , sendo a parte AB, relativa aos hidrogênios olefínicos e M_2X_3 devido aos hidrogênios do grupo metileno substituído e grupo metila.

Estes compostos apresentam os seguintes acoplamentos entre os hidrogênios de sua molécula : acoplamento geminal, J_{gem} , entre os dois hidrogênios olefínicos ; acoplamento alílico, 4J , entre os hidrogênios olefínicos e os hidrogênios do grupo metila e metileno substituído, $^4J_{\text{H,CH}_3}$ e $^4J_{\text{H,CH}_2}$, podendo ser cisóide ou transóide de acordo com a posição em relação ao plano da molécula e o acoplamento à longa distância, através de quatro ligações sigma, entre os hidrogênios do grupo metila e metileno substituído. Estes acoplamentos estão esquematizados na Figura 33.

De maneira geral, estes acoplamentos apresentam valores muito pequenos, entre 2,3 e 0,4 Hz. A introdução do substituinte altera significativamente as constantes de acoplamento, observando-se que pequenas variações já são suficientes para modificar o aspecto dos sinais, e em alguns casos se torna difícil ou mesmo inviável uma análise-

de primeira ordem.

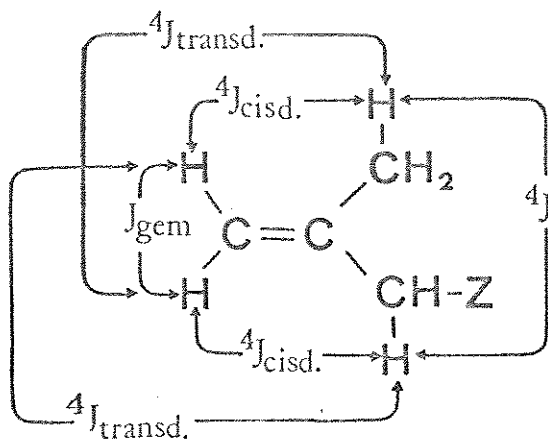


Figura 33. Acoplamentos entre os ^1H dos 2-metilpropenos 3-substituídos.

Na Tabela 10, estão listados os valores obtidos para as constantes de acoplamento entre os hidrogênios dos 2-metilpropenos 3-substituídos.

Os sinais das constantes de acoplamento não foram determinados por este trabalho. Entretanto, os sinais para o acoplamento alílico, foram determinados para sistemas semelhantes como : propenos 2-substituídos¹⁰⁰ ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}$) 2-metilpropenos 1-substituídos¹⁰¹ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHX}$) e propenos 3-substituídos⁹³ ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$), obtendo sempre valores negativos para estes sistemas. Podendo-se por analogia, considerar que para os compostos metálicos, os acoplamentos alílicos ($^4J_{\text{BM}}$, $^4J_{\text{BX}}$, $^4J_{\text{AX}}$ e $^4J_{\text{MX}}$), devam também ser negativos.

Por outro lado, para o acoplamento geminal $^2J_{\text{AB}}$, observa-se que não existe uma tendência geral para um determinado sinal, encontrando-se, por exemplo para compos-

tos vinílicos ($\text{CH}_2=\text{CHX}$)¹⁰⁰, J_{gem} negativos e positivos, - sendo fortemente dependentes de X. Por este motivo não a tribuiremos sinais às constantes ${}^2J_{\text{AB}}$ dos compostos metalí-
licos, considerando os valores tabelados (Tabela 10), como valores absolutos.

TABELA 10. Constantes de acoplamento (em Hz), dos 2-metil-
propenos 3-substituídos.

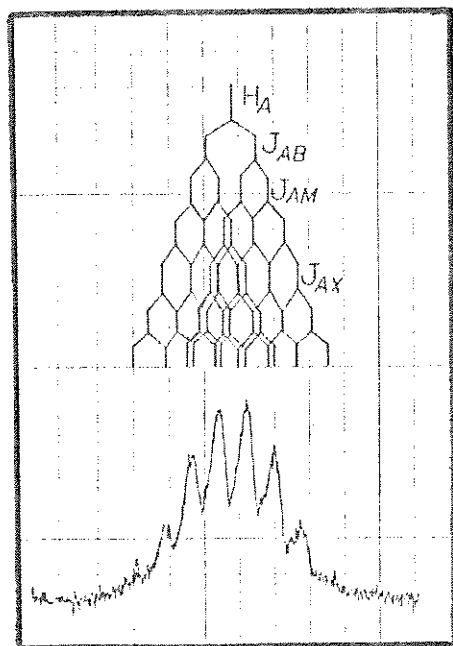
$$\begin{array}{c} \text{(B)H} \diagup \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ (X)} \\ \text{CH}_2\text{-Z} \\ \text{(M)} \end{array} \\ \text{(A)H} \diagdown \end{array}$$

Z	${}^2J_{\text{AB}}$	${}^4J_{\text{trans BM}}$	${}^4J_{\text{cis BX}}$	${}^4J_{\text{trans AX}}$	${}^4J_{\text{cis AM}}$	${}^4J_{\text{MX}}$
H ^a	-	-	1,25	1,25	-	-
Cl	1,60	-	1,40	0,90	0,80	-
Br	1,50	-	1,40	0,90	0,80	-
I	1,50	-	1,40	0,80	0,80	-
OH	2,10	1,10	1,50	0,90	1,55	0,50
OMe	2,25	0,90	1,45	0,95	1,40	0,45
OEt	2,30	0,90	1,50	1,00	1,40	0,50
NMe ₂	2,10	0,80	1,20	1,00	1,10	0,40
NEt ₂	2,30	0,80	1,60	1,00	1,20	0,40
SH	1,60	1,20	1,40	0,80	1,00	-
SMe	1,60	0,80	1,40	0,80	1,00	-
SEt	1,80	0,85	1,40	0,90	0,95	-

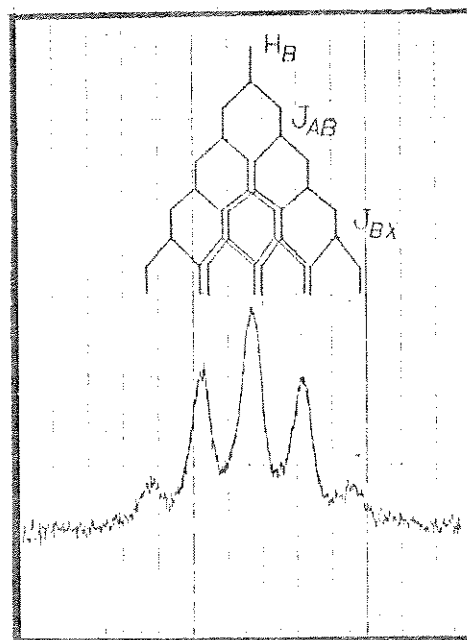
^aDados da Ref. 32

Para os compostos metálicos halogenados (Cl, Br e I), as constantes de acoplamento são facilmente determinadas à partir da expansão de cada sinal, conforme podemos ver pelas Figuras 34 e 35.

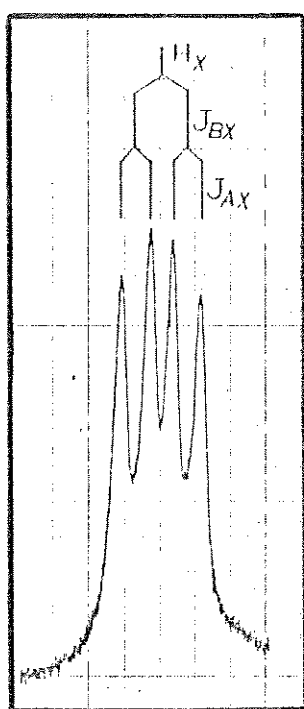
No caso dos compostos metálicos oxigenados, os quais apresentam seus sinais alargados, conforme Figuras 36, 37 e 38, principalmente o álcool alílico, torna-se difícil determinar com precisão os valores das constantes de acoplamento por simples inspeção espectral. Para determinar com certeza os valores das constantes de acoplamento, foi irradiada simultaneamente e sucessivamente as ressonâncias dos grupos CH_2 e CH_3 , mas devido ao aumento da relação sinal/ruído, e a forma irregular e sobreposta das linhas não se pode medir as constantes de acoplamento para calcular o espectro por iteração¹⁷⁷, mesmo tendo-se usado o programa CORREL¹⁷⁸ para a acumulação de espectros, por isto ajustou-se gradualmente os valores das constantes de acoplamento, até reproduzir graficamente os espectros experimentais, mediante o programa NMRCAL. Estas experiências foram efetuadas na Universidade de Buenos Aires. Nas Figuras 39, 40 e 41, temos os espectros para o álcool metálico (3) e para os éteres metálicos (11) e (12), onde podemos ver na parte superior os espectros expandidos obtidos experimentalmente, e na parte inferior os espectros simulados.



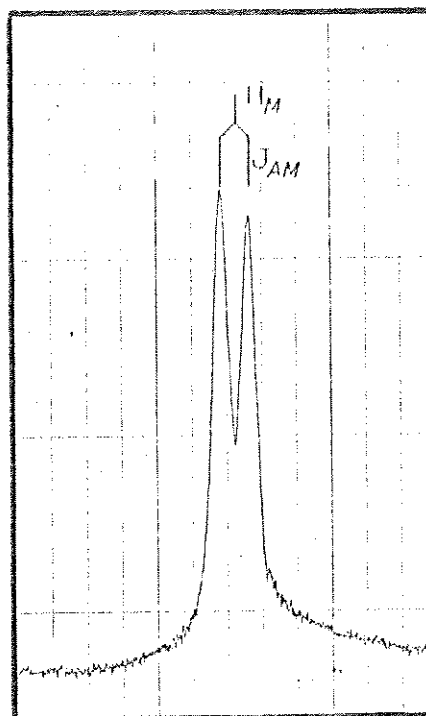
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34. Expansão à 50Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-iodo-2-metilpropeno (4), (a)- H_A , (b)- H_B , (c)- grupo CH_3 , (d)- grupo CH_2 .

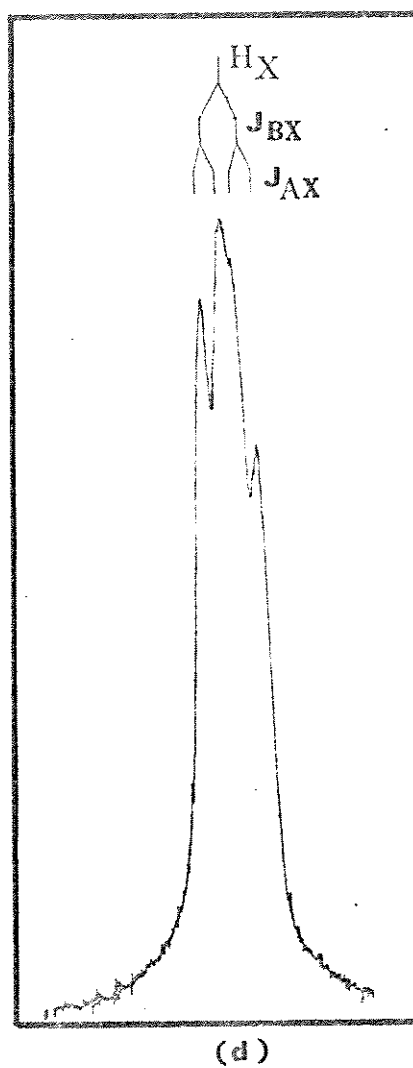
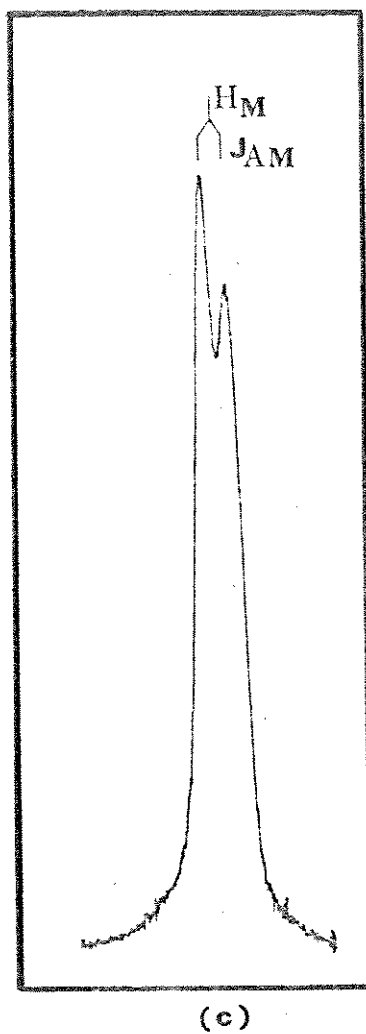
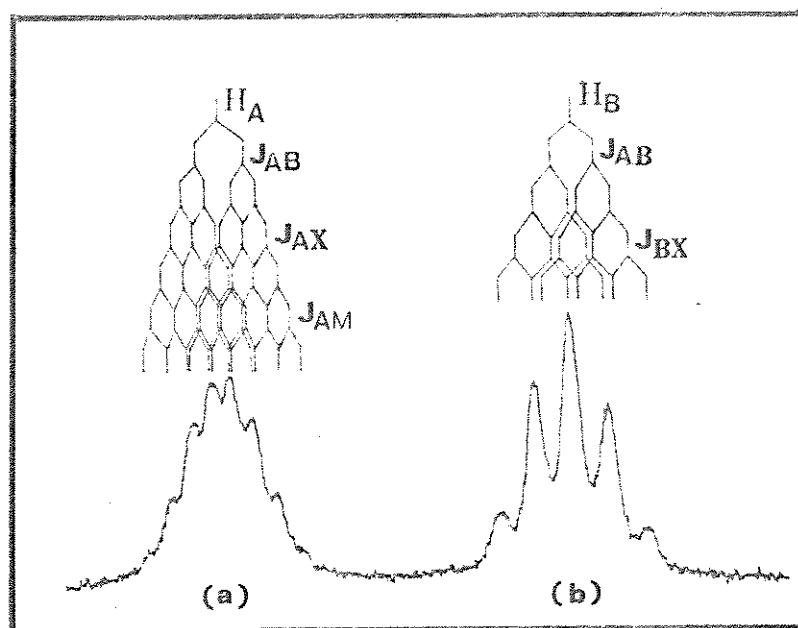


Figura 35. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-cloro-2-metilpropeno (1), (a)- H_A , (b)- H_B ; (c)- grupo CH_3 , (d)- grupo CH_2 .

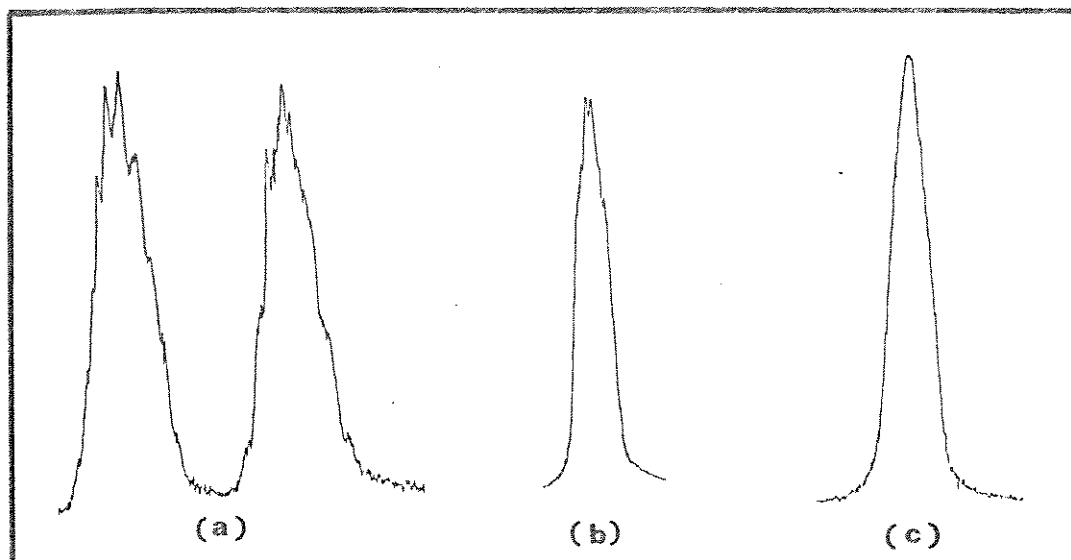


Figura 36. Expansão à 50Hz dos sinais dos hidrogênios do 2-metilpropen-3-ol (3). (a)- hidrogênios olefínicos, (b)- grupo CH_3 , (c)- grupo CH_2 .

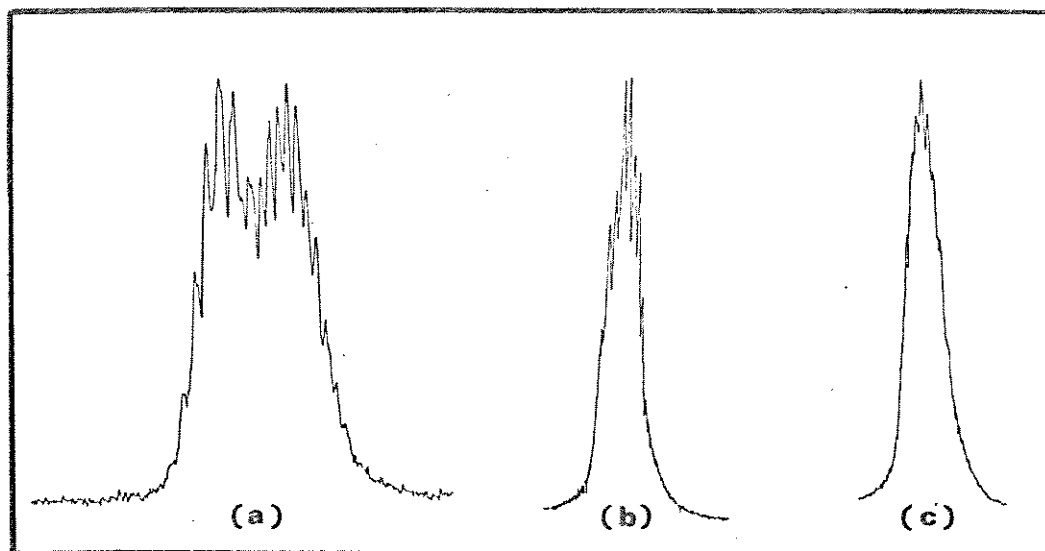


Figura 37. Expansão à 50Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno (11). (a)- sinais dos hidrogênios olefínicos, (b)-grupo CH_3 , (c)-grupo CH_2 .

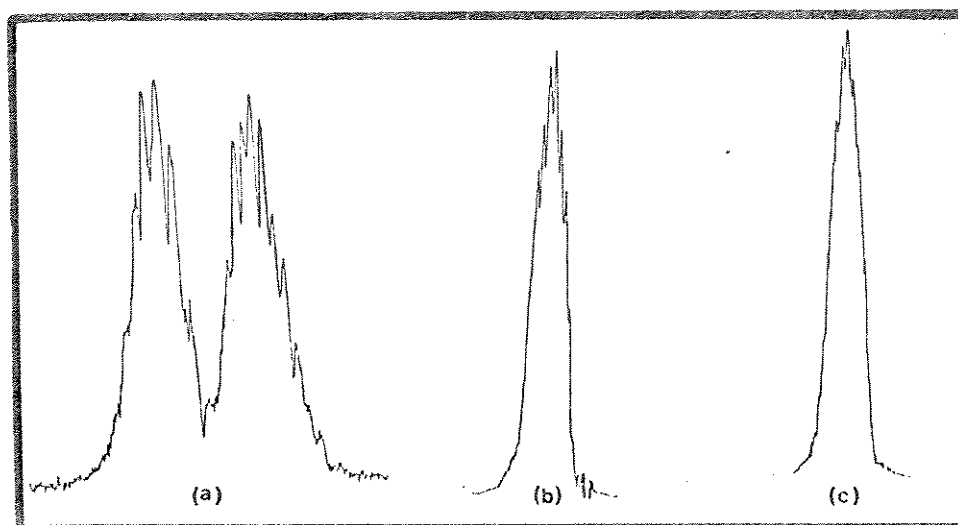


Figura 38. Expansão à 50 Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-etoxi-2-metilpropeno (12). (a)- sinais dos hidrogênios olefínicos, (b)- grupo CH, (c)- grupo CH₂.

Para os demais compostos, os valores das constantes de acoplamento, determinados através do espectro foram usados na simulação de espectros pelo programa UEAITR conforme os exemplos apresentados nas Figuras 42, 43 e 44 para os compostos, 3-tiol-2-metilpropeno (9), 3-N,N-dimetilamino-2-metilpropeno (5) e 3-N,N-dietilamino-2-metilpropeno (6).

Técnicas de dupla ressonância também foram utilizadas para auxiliar na determinação das constantes de acoplamento, conforme podemos ver através das Figuras 45, 46 e 47.

Na Figura 45(a), temos o sinal para os hidrogênios olefínicos de 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno, em (b) o sinal destes hidrogênios com o desacoplador ligado na frequência de ressonância dos hidrogênios do grupo metila e em (c) o sinal dos hidrogênios olefínicos com a frequência do desacoplador centrada nos hidrogênios do grupo metileno -

substituído, observando-se assim a modificação dos sinais - quando se elimina um dos acoplamentos. Ainda na Figura 45- temos os sinais dos hidrogênios dos grupos metila e metile- no substituído, (d) normal e (e) quando a frequência do de- sacoplador é centrada na frequência dos hidrogênios olefíni- cos, observando-se que os sinais coalescem.

Nas Figuras 46 e 47 , temos os sinais para os hi- drogênios do 3-tiol-2-metilpropeno e 3-metiltio-2-metilpro- peno, onde observa-se também a modificação dos sinais.

A experiência de dupla ressonância, foi feita pa- ra os demais compostos metálicos. Esta experiência foi- executada em espectrômetro de 80MHz, o que dificultou em - alguns casos a determinação das constantes de acoplamento - devido a proximidade dos sinais dos hidrogênios olefínicos- havendo sobreposição de linhas, conforme podemos ver nas Fi- guras 46 e 47.

A variação na magnitude do acoplamento alílico - com a natureza do substituinte , é dependente da posição em em que se encontra este substituinte no fragmento alílico,^{93,99,180} (Figura 14), devido a sua grande sensibilidade a efeitos - conformacionais.

Os 2-metilpropenos 3-substituídos estudados neste trabalho, apresentam duas substituições no fragmento alíli- co; o grupo metila no carbono C-2 e o heteroátomo substi- tuinte (Z) no carbono C-3. Estas substituições no fragmen- to alílico, causam variações na magnitude dos acoplamentos alílicos que discutiremos a seguir.

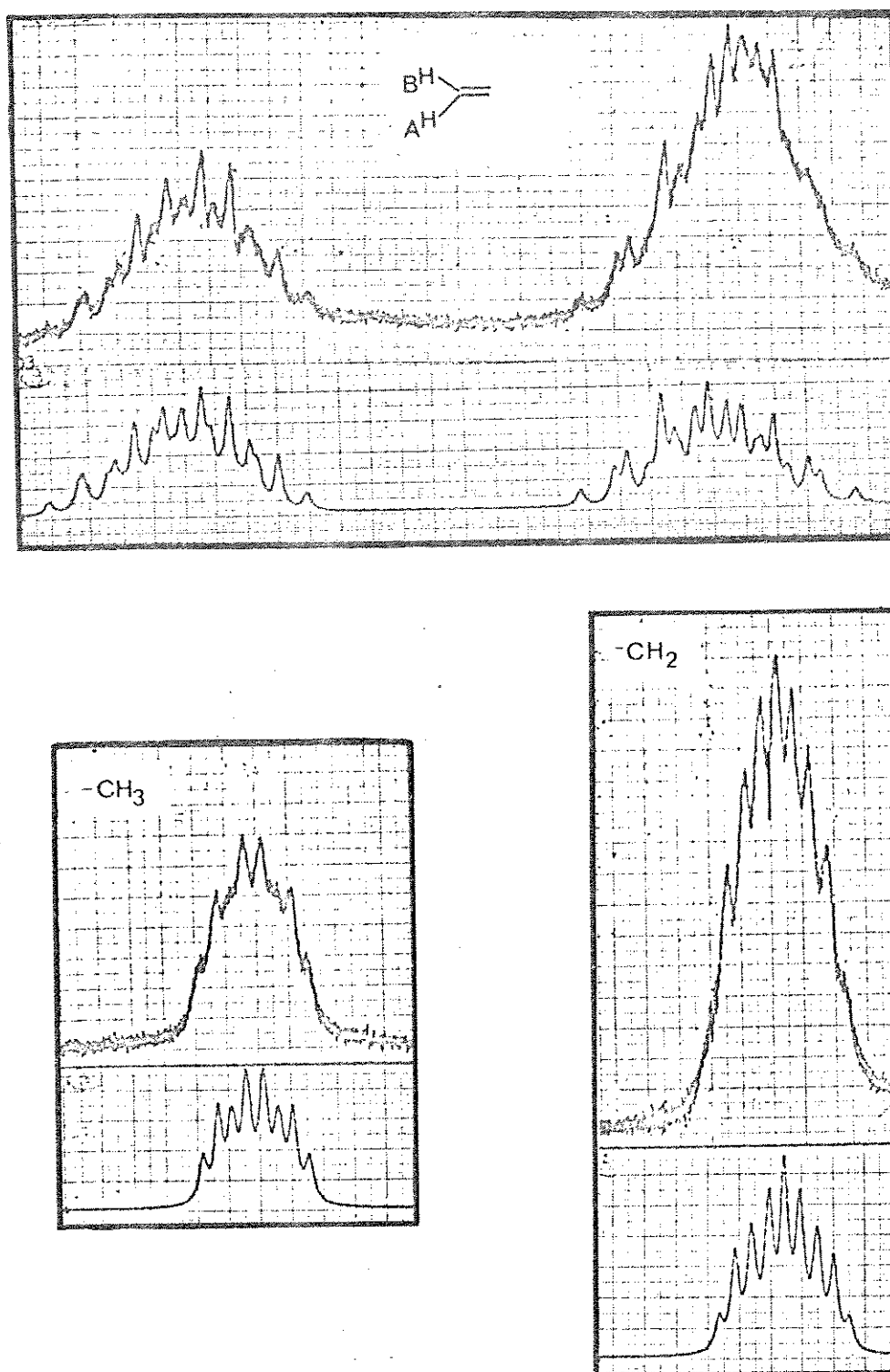


Figura 39. Expansão à 40Hz dos sinais aos hidrogênios do 2-metilpropeno-3-ol (3), na parte superior espectros experimentais, na parte inferior espectros simulados.

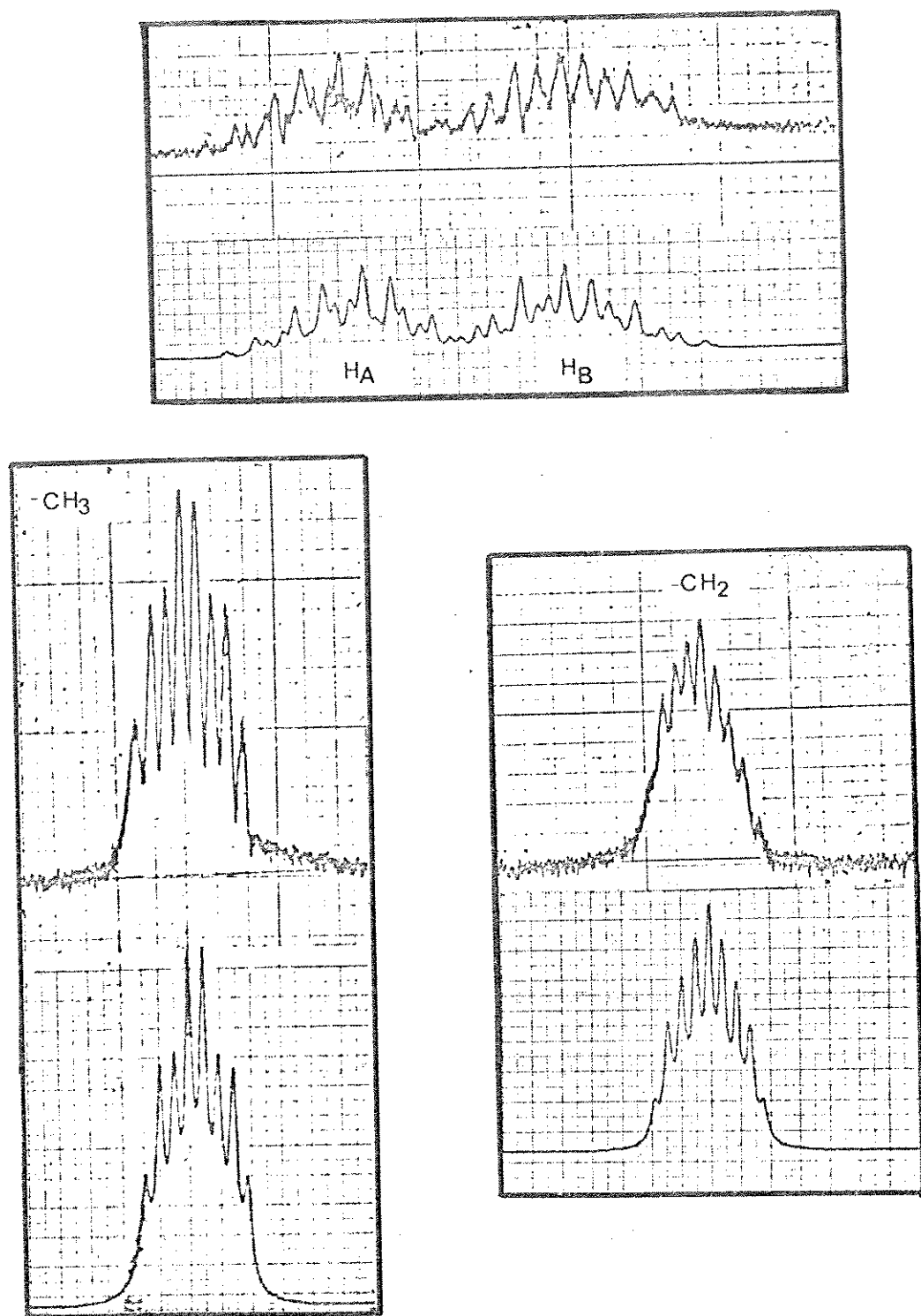


Figura 40. Expansão à 40Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-metóxi-2-metilpropeno, na parte superior espectros experimentais, na parte inferior espectros simulados.

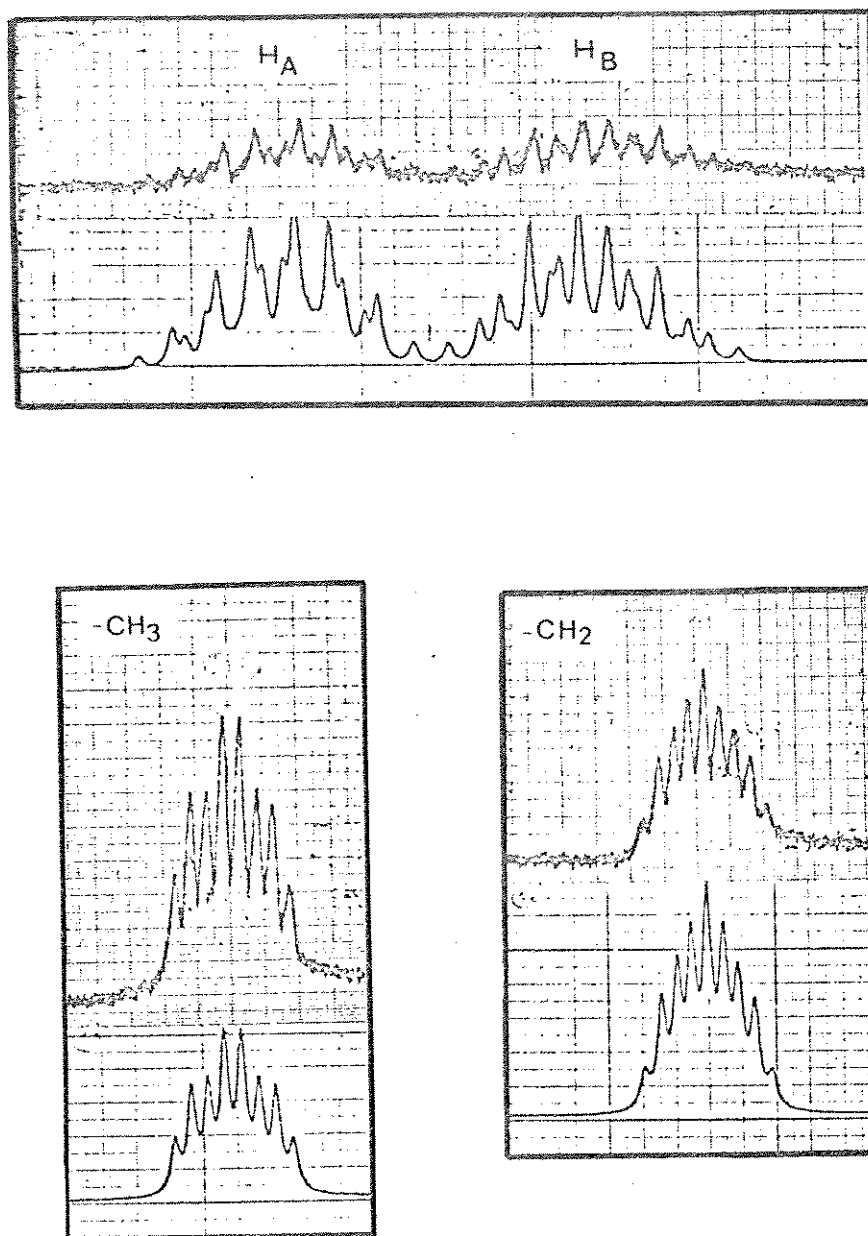


Figura 41. Expansão à 40Hz dos sinais dos hidrogênios do 3-etóxi-2-metilpropeno(12), na parte superior espectros experimentais, na parte inferior espectros - simulados.

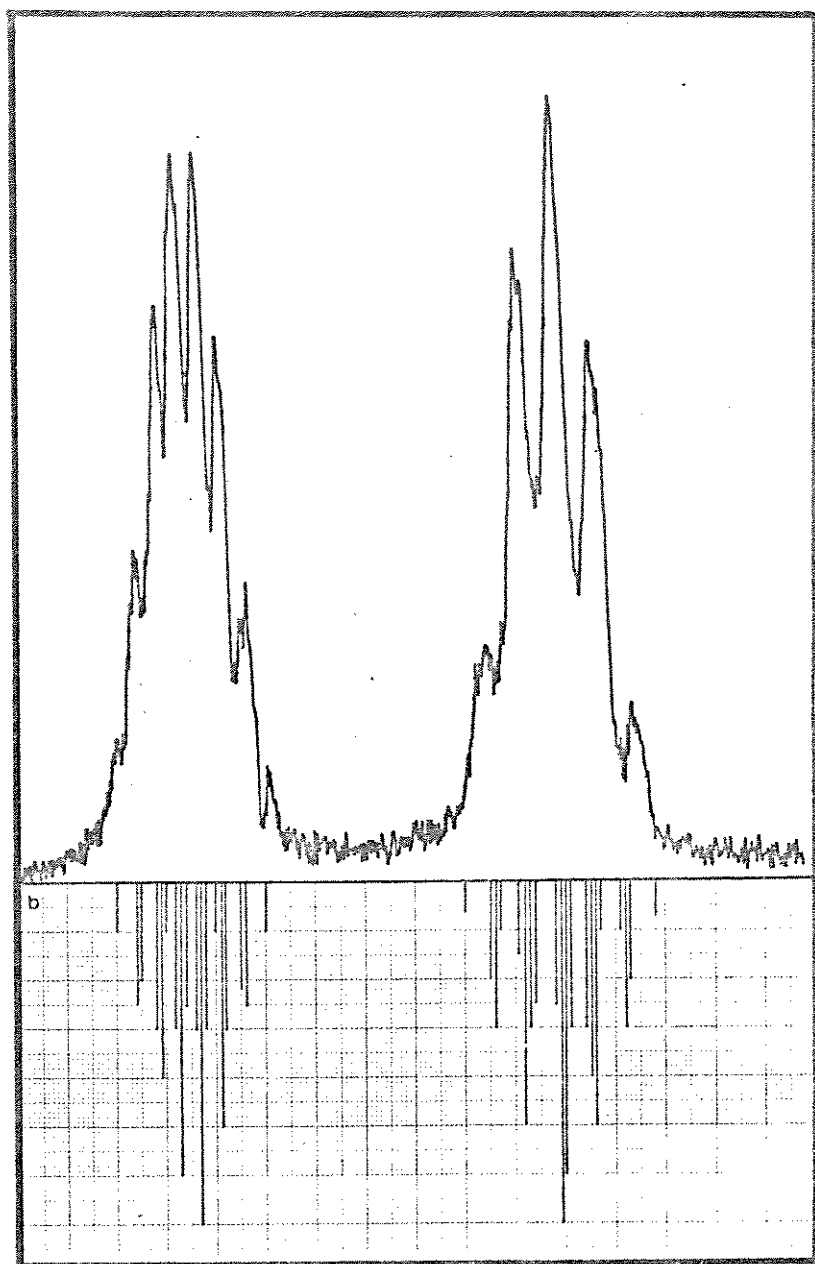


Figura 42. Sinais expandidos dos hidrogênios olefínicos do 3-tiol-2-metilpropeno (9), (b) espectro simulado.

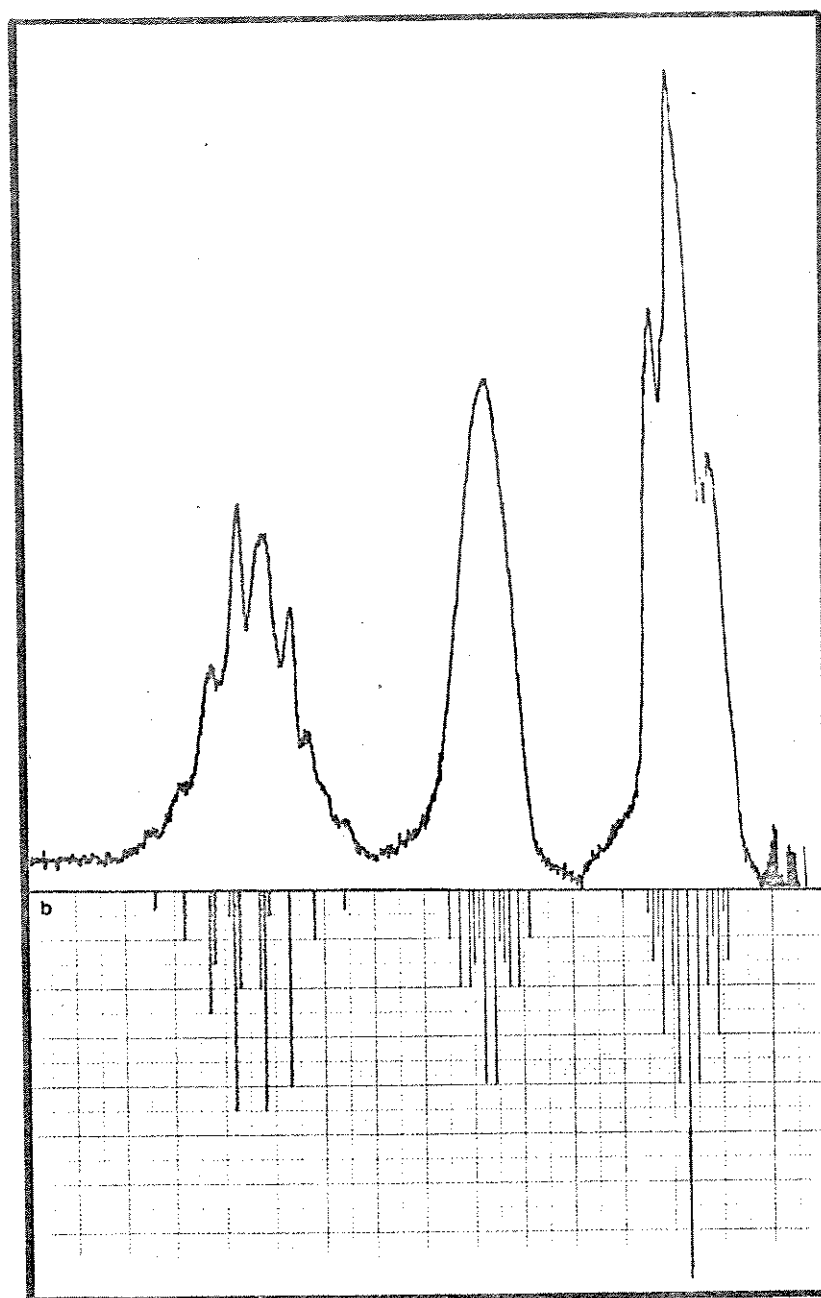


Figura 43. Sinais expandidos dos hidrogênios do 3-*N,N*-Dimetilamino-2-metilpropeno (5), (b) espectro simulado.

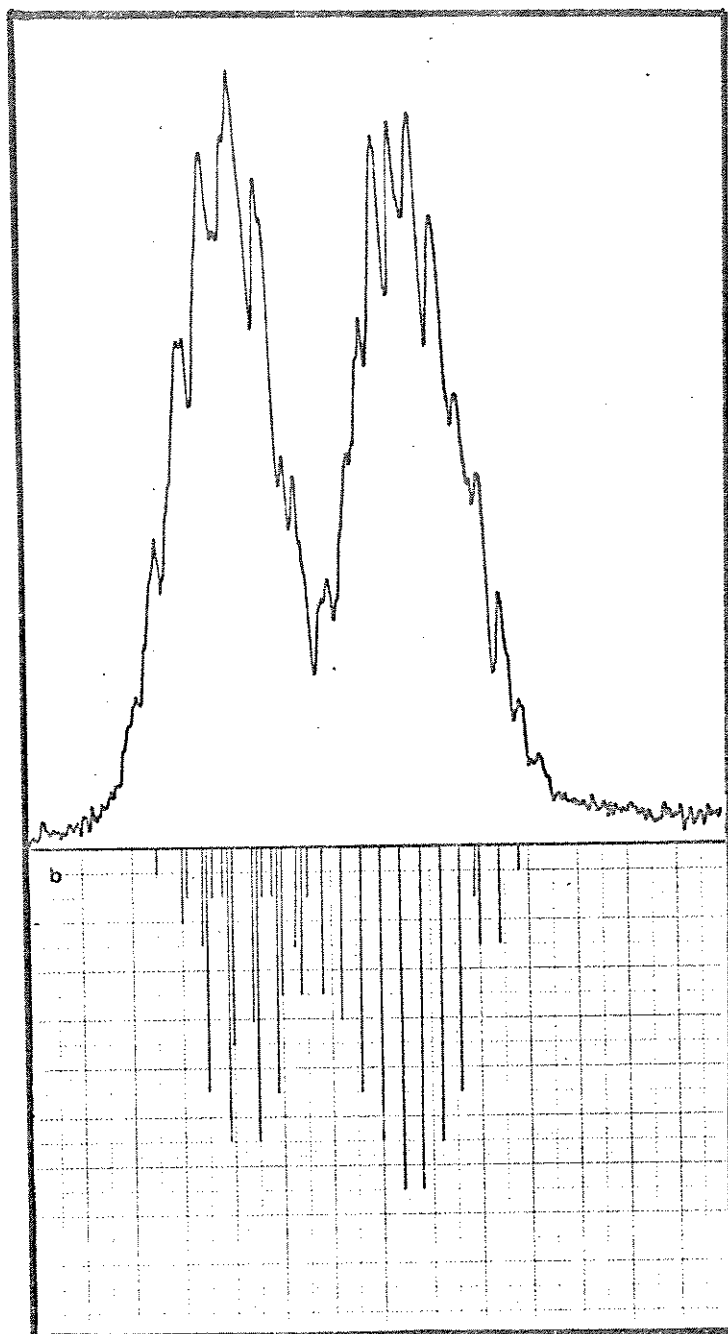


Figura 44. Sinais expandidos dos hidrogênios olefínicos do-
3-N,N-Dietilamino-2-metilproeno (6), (b) espectro
simulado.

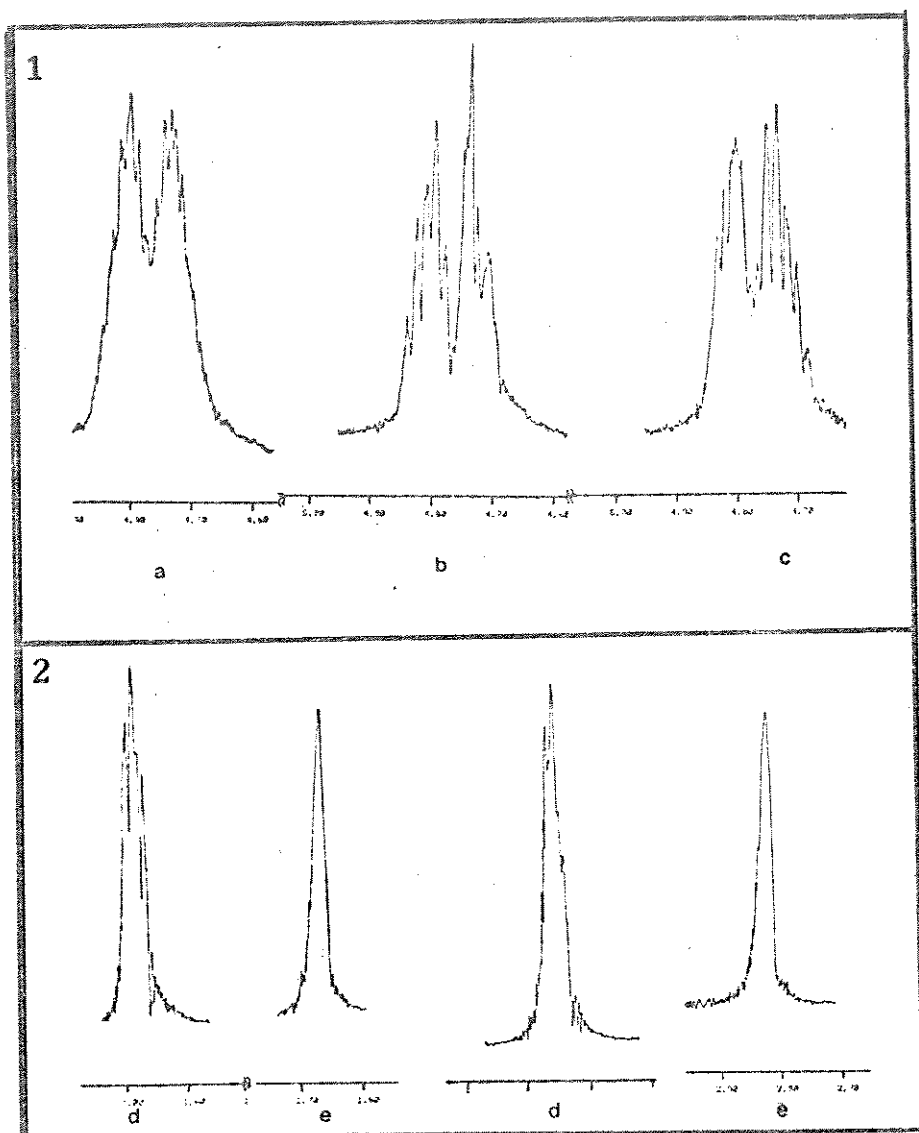


Figura 45. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno(12) (80MHz) com dupla ressonância. 1- sinal expandido dos hidrogênios olefínicos - (a) normal (b) irradiando o CH_3 , (c) irradiando o- CH_2 . 2- sinais dos grupos CH_3 e CH_2 (d) normal (e) irradiando os hidrogênios olefínicos.

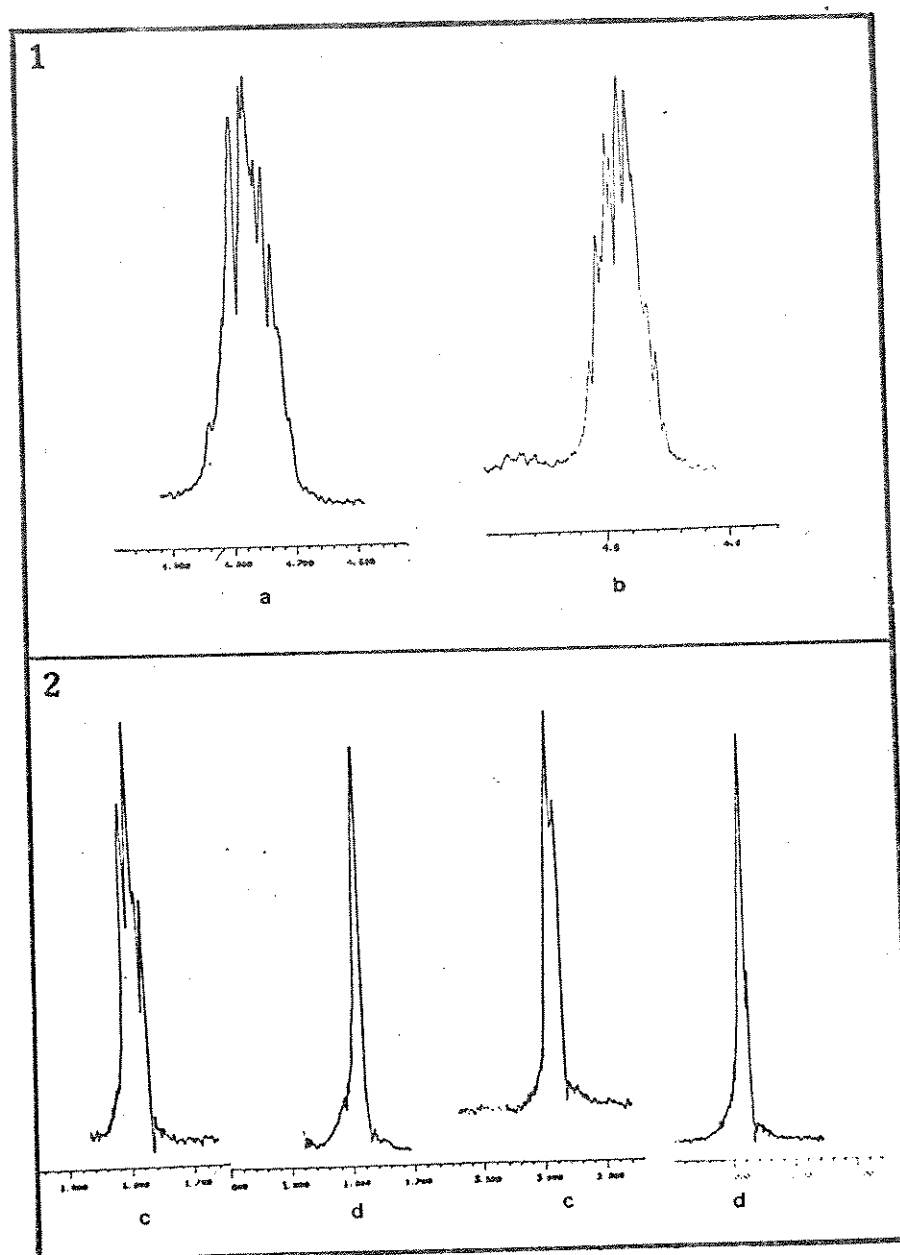


Figura 46. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-tiol-2-metilpropeno (9) (80Mz) com dupla ressonância. 1- sinal expandido dos hidrogênios olefínicos (a) irradiando o CH , (b) irradiando o CH_2 . 2- sinais dos grupos- CH , e CH_2 (c) normal (d) irradiando os hidrogênios olefínicos.

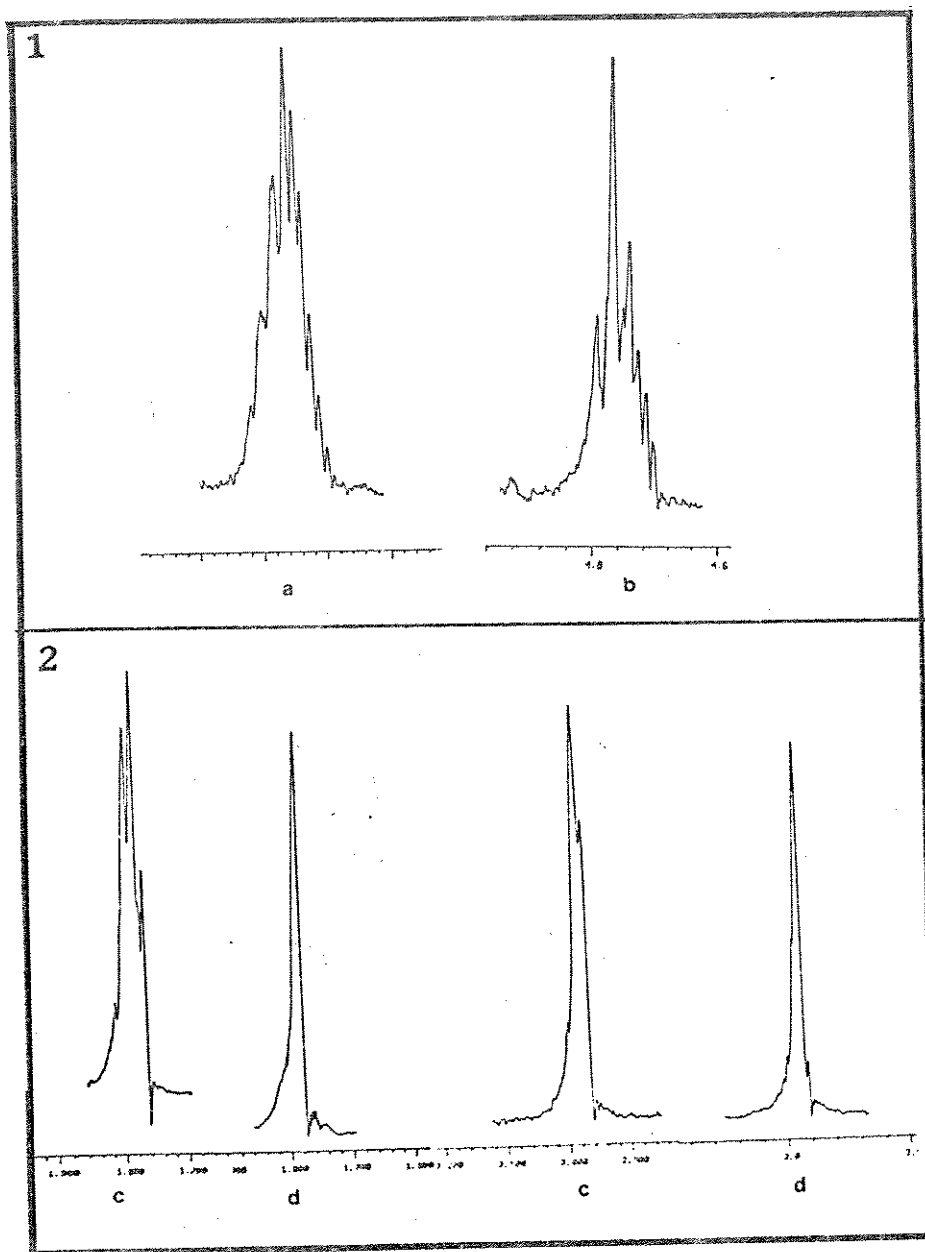


Figura 47. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-metiltio-2-metilpropeno (8) (80MHz) com dupla ressonância. 1- sinal dos hidrogênios olefínicos (a) normal (b) irradiando o CH_3 . 2- sinais aos grupos CH_3 e CH_2 (c) normal (d) irradiando os hidrogênios-olefínicos.

Os acoplamentos alílicos ${}^4J_{BX}$ e ${}^4J_{AX}$, entre os hidrogênios olefínicos e os hidrogênios do grupo metila, não sofrem consideráveis variações nos seus valores, com a introdução de substituintes diferentes na posição 3, conforme podemos observar na Tabela 10, onde seus valores estão entre 1,40 e 1,60 Hz para ${}^4J_{BX}^{cis}$ e 0,9 e 1,0 Hz para ${}^4J_{AX}^{trans}$.

Esta pequena variação é explicada devido ao fato que esse acoplamento alílico, envolvendo o grupo metila é um valor médio para o fragmento $H-C=C-CH_3$, cuja estrutura não depende muito das variações conformacionais do restante da molécula. Por outro lado, os acoplamentos alílicos ${}^4J_{BM}^{trans}$ e ${}^4J_{AM}^{cis}$ observados entre os hidrogênios olefínicos e os hidrogênios do grupo metileno substituído, são influenciados pelo substituinte Z, observando-se variações de 0,8 a 1,2 Hz para ${}^4J_{BM}$ e 0,8 a 1,55 Hz para ${}^4J_{AM}$, havendo neste caso variações devido as contribuições conformacionais, além do efeito da eletronegatividade do substituinte.

Para os compostos metálicos em estudo observou-se que ${}^4J_{cis} > {}^4J_{trans}$, sendo esta observação também encontrada para propenos 2-substituídos.⁹³

Embora teoricamente todos os compostos metálicos possam apresentar acoplamento à longa distância, 4J , através de quatro ligações sigma entre o grupo metila e metileno substituído, (através do esqueleto sigma), somente para os compostos oxigenados e nitrogenados estes acoplamentos foram observados. Este fato nos leva a pensar, que sendo estes substituintes mais volumosos, tenhamos uma conformação preferencial, com considerável população que favorece o caminho de acoplamento, uma vez que estes acoplamen

tos também são dependentes de fatores conformacionais.

A seguir apresentaremos os espectros de r.m.n. $\rightarrow$ de ^1H , à 100 MHz e 250 MHz, espectros normais e expandidos, Figuras 48 a 65. Os sinais expandidos, são referentes somente aos sinais dos hidrogênios olefínicos (H_A e H_B), ao grupo metileno substituído (CH_2Z) e grupo metila (CH_3), - ligado ao carbono olefínico.

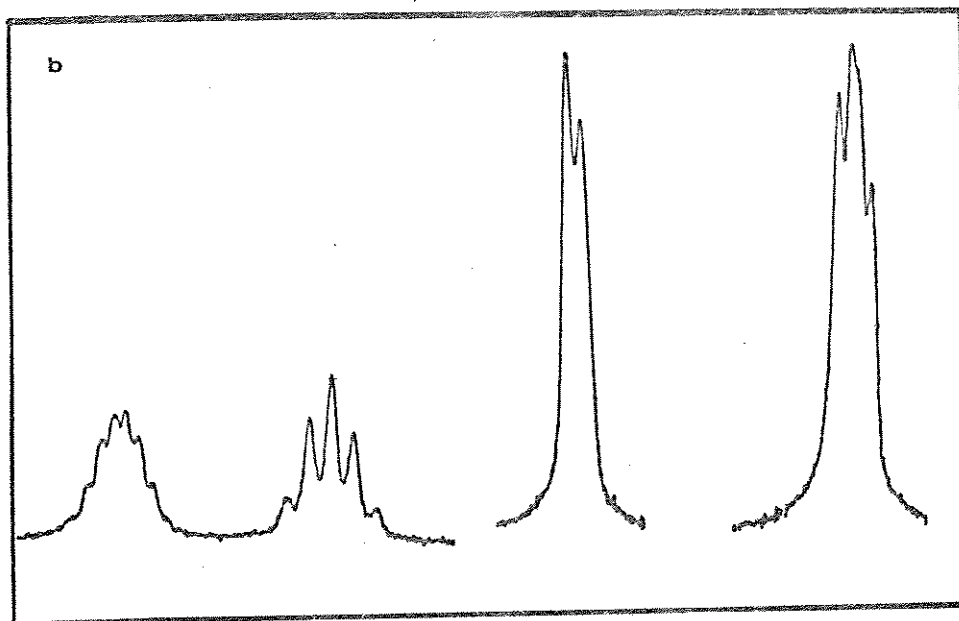
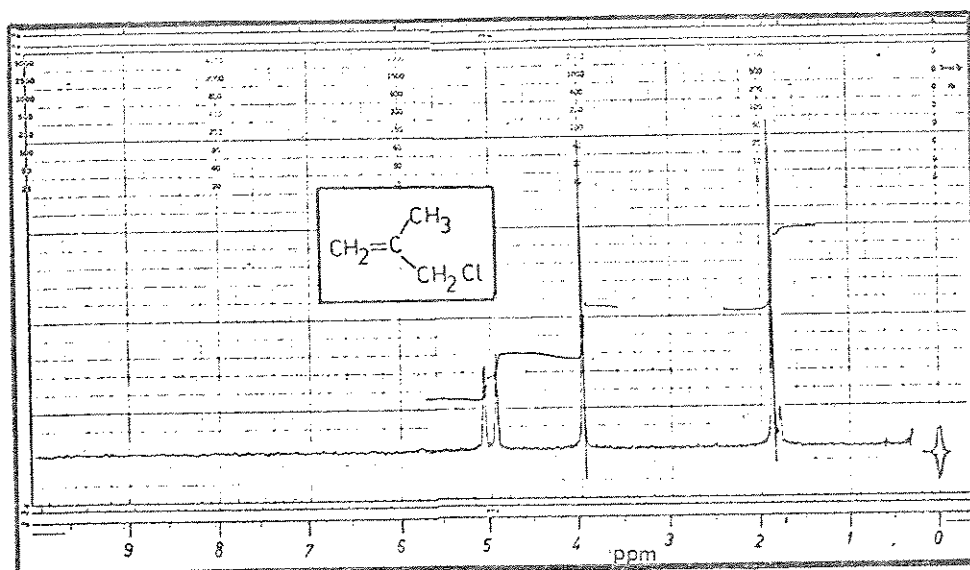


Figura 48. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-cloro-2-metilpropeno (1) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

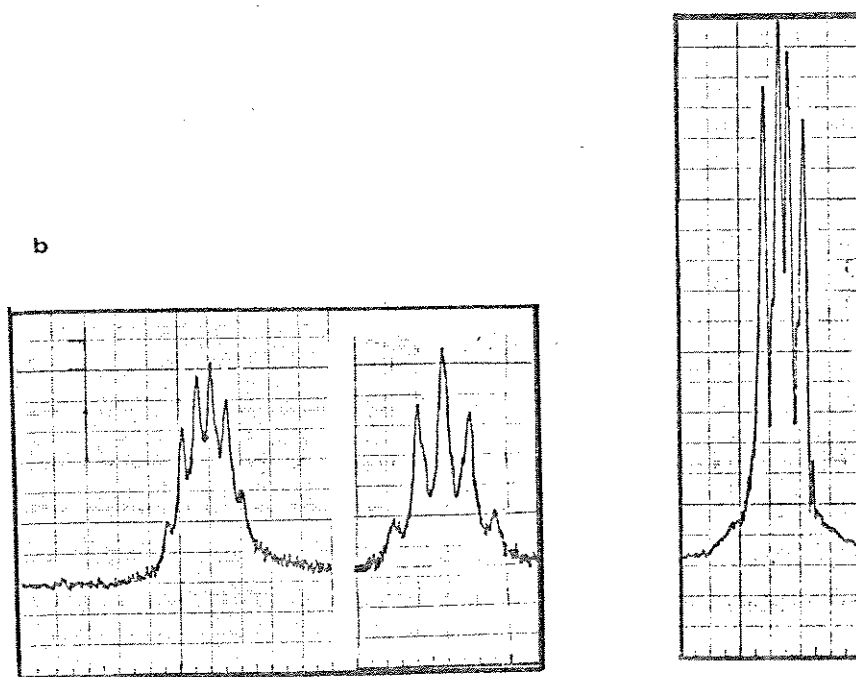
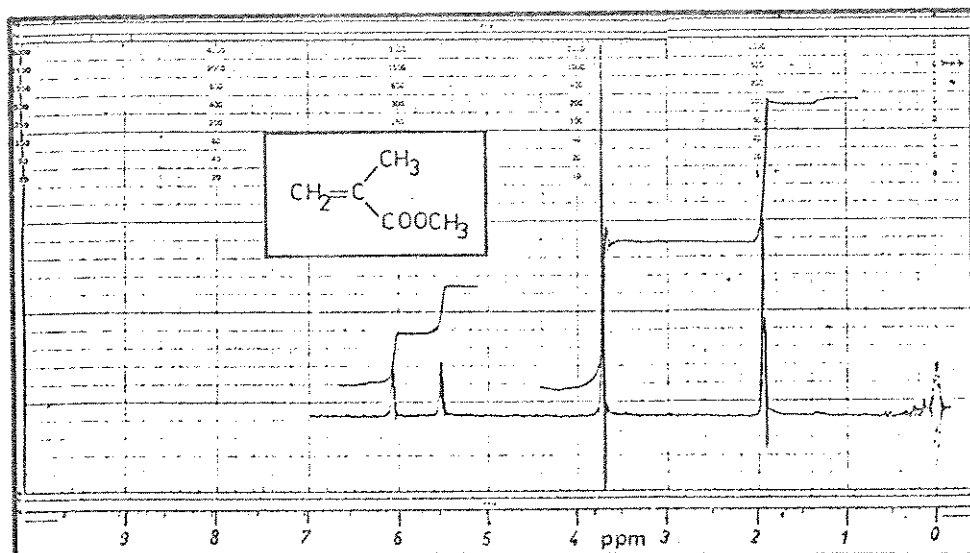


Figura 49. Espectro de r.m.n. de ^1H do 2-metilpropenoato de metila (2) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50 Hz.

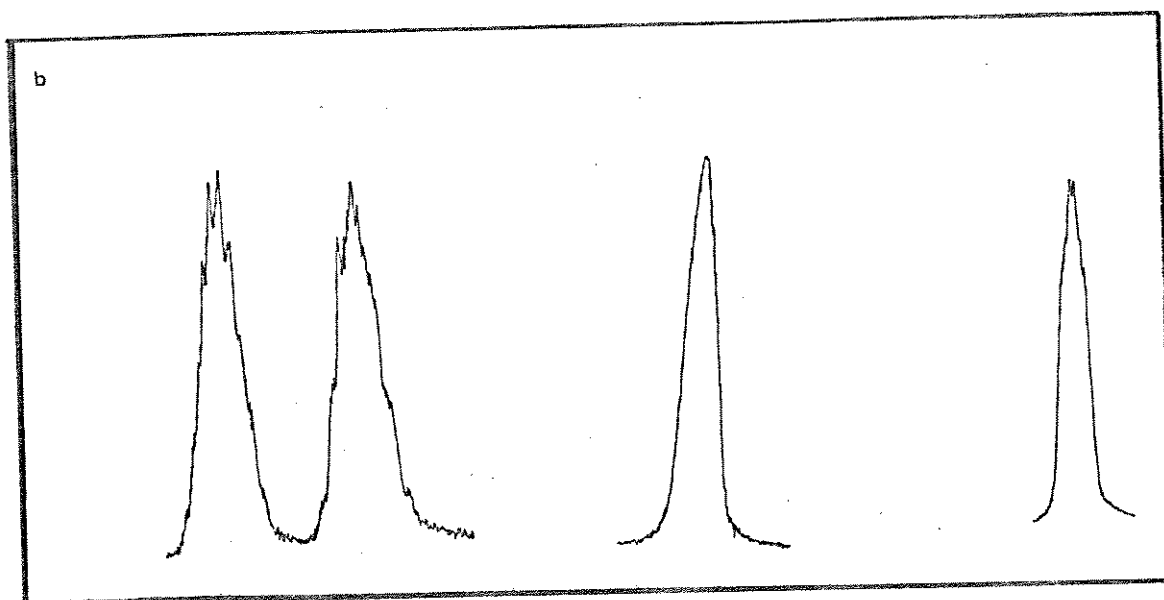
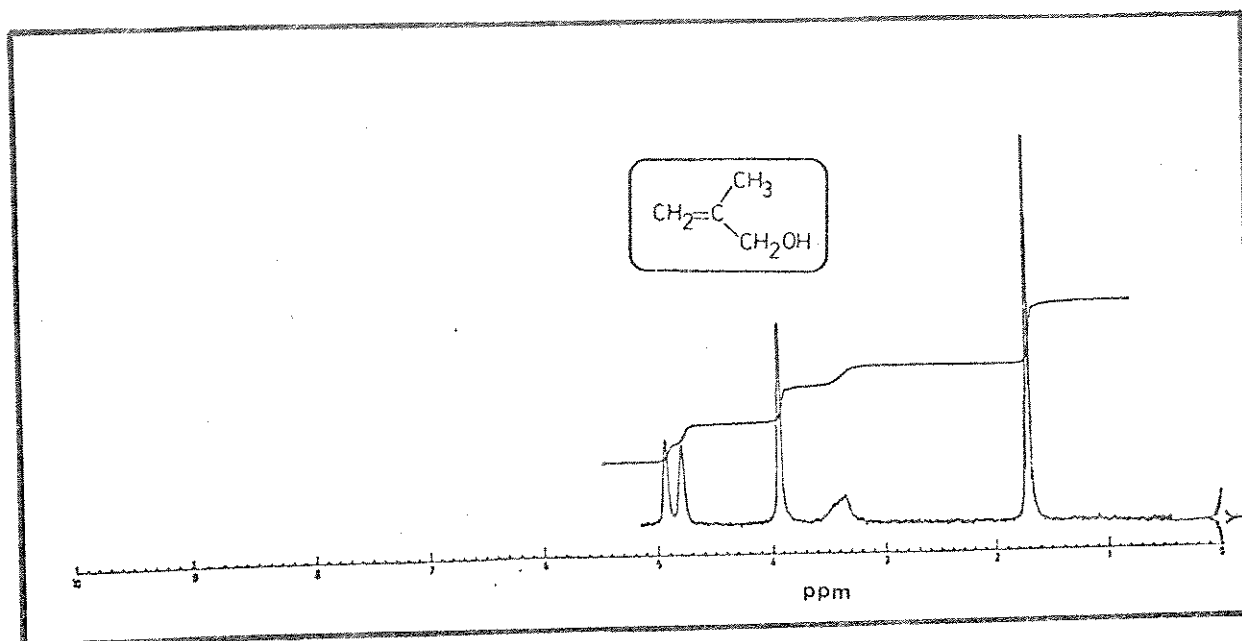


Figura 50. Espectro de r.m.n. de ^1H do 2-metilpropen-3-ol (3) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

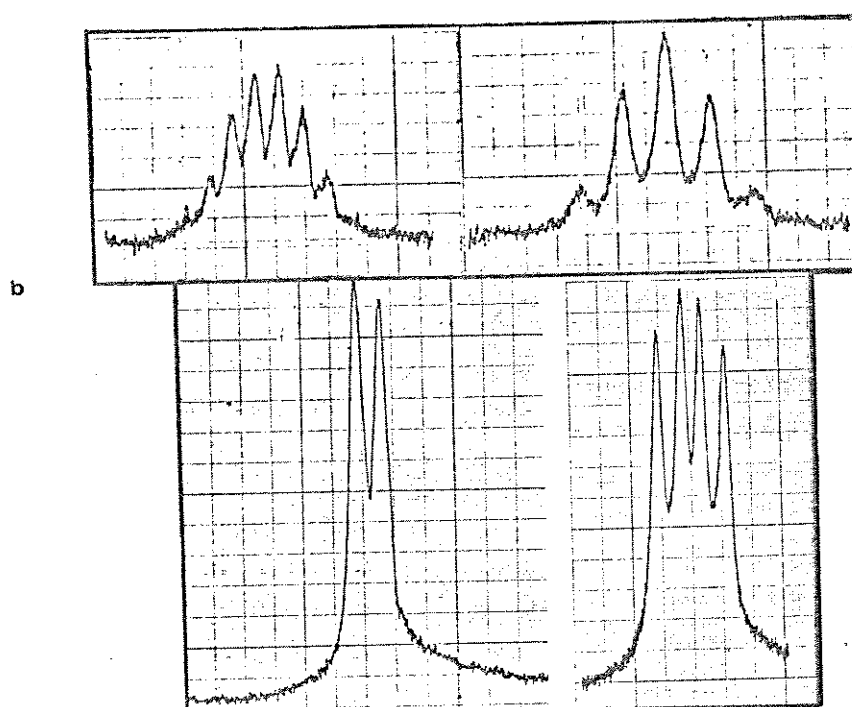
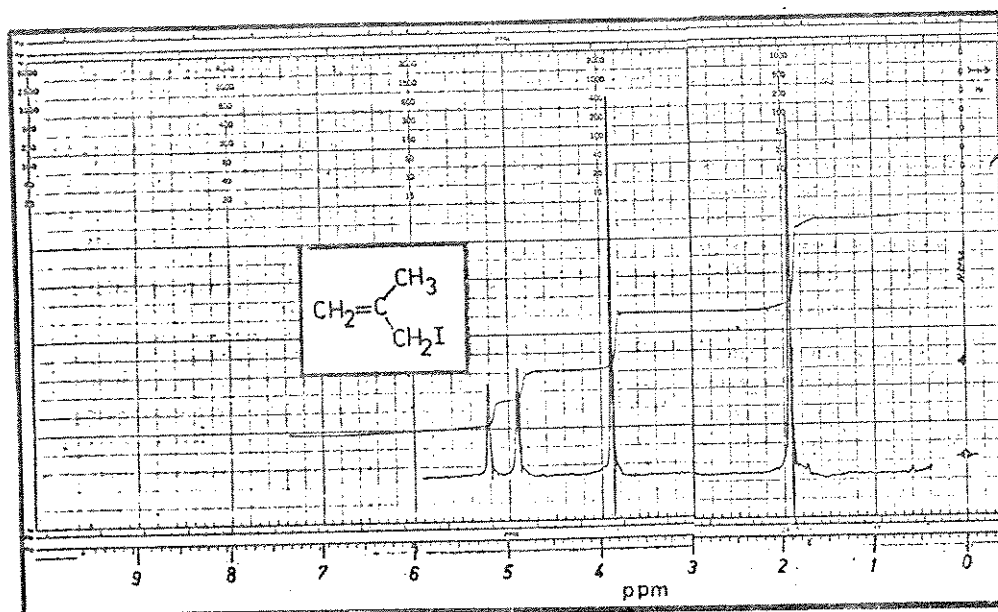


Figura 51. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-iodo-2-metilprope
no (4) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

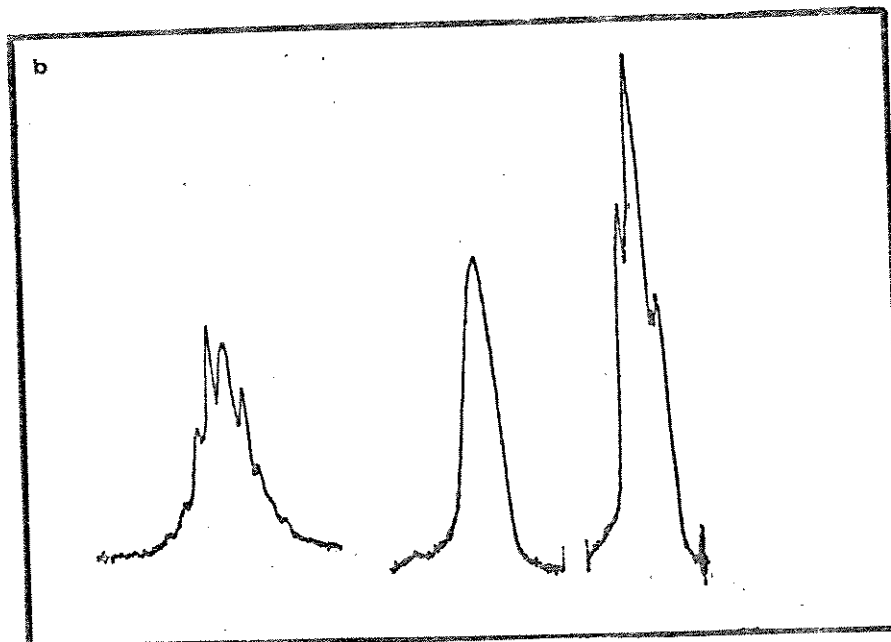
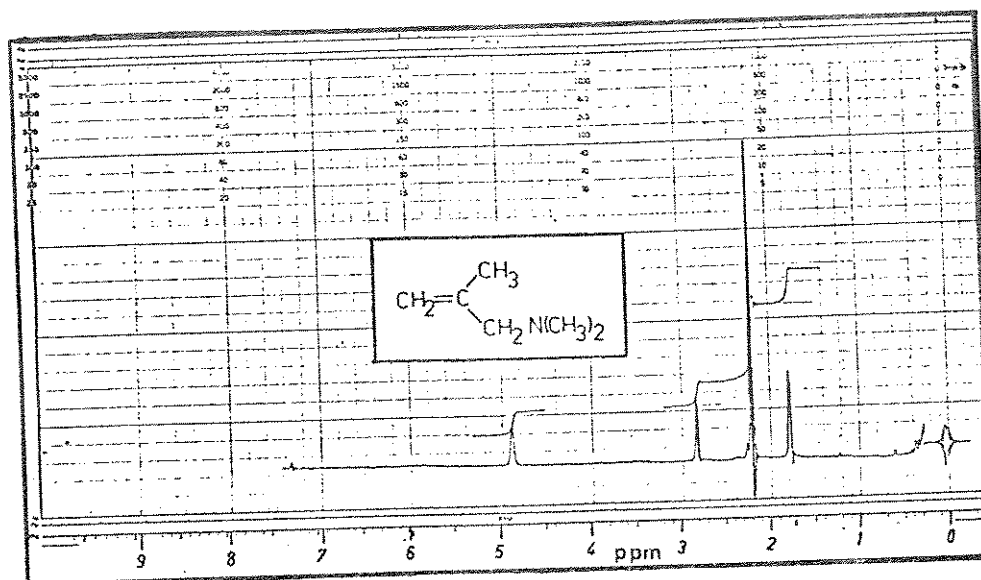


Figura 52. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-N,N-Dimetilamino-2-metilpropeno (5) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

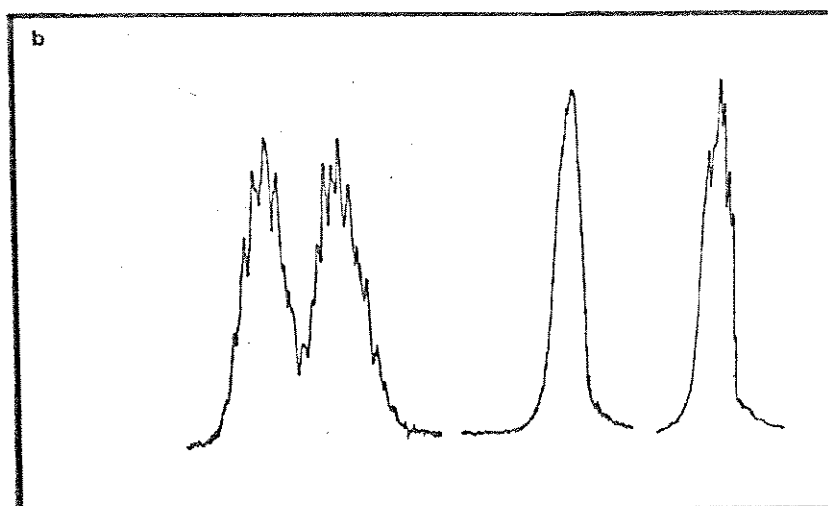
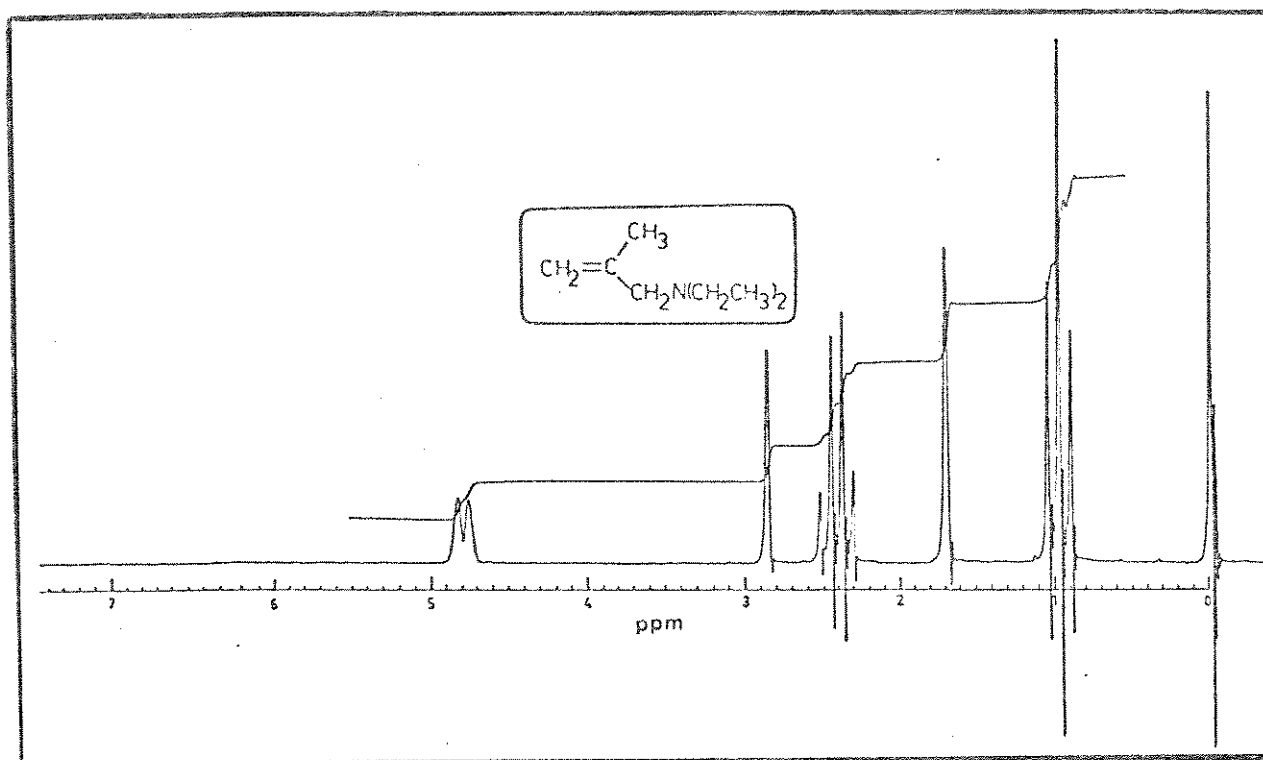


Figura 53. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-*N,N*-Dietilamino-2-metilpropeno (6) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

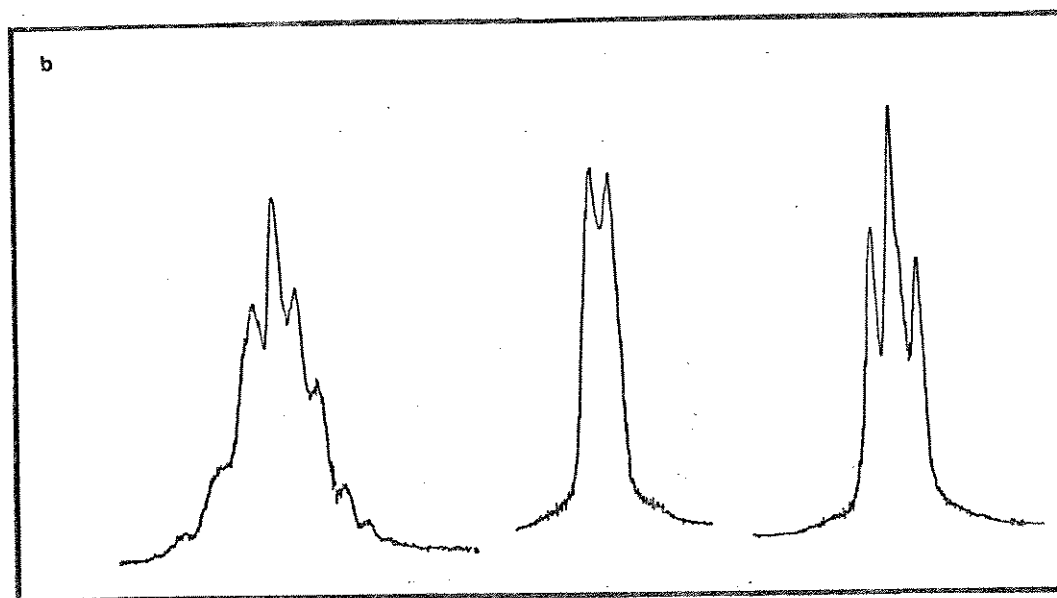
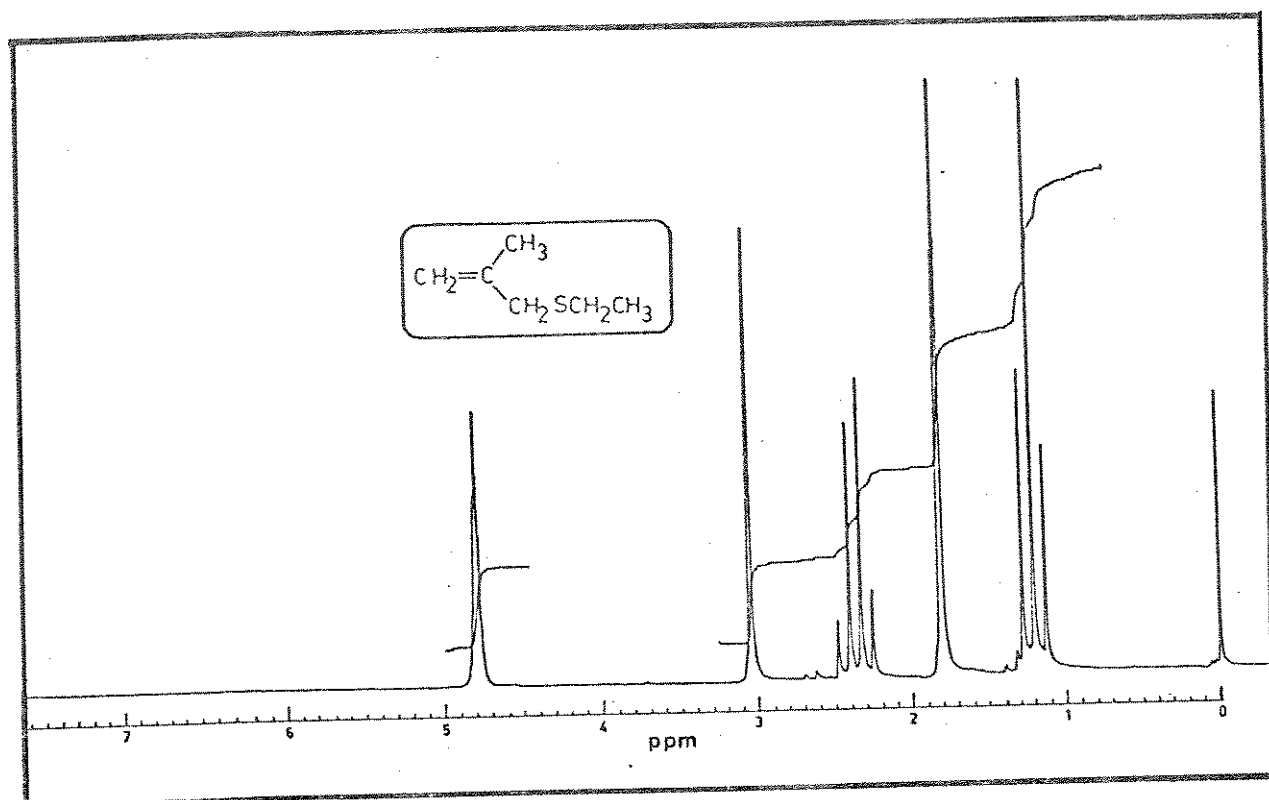


Figura 54. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-etiltio-2-metilpropeno (7) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

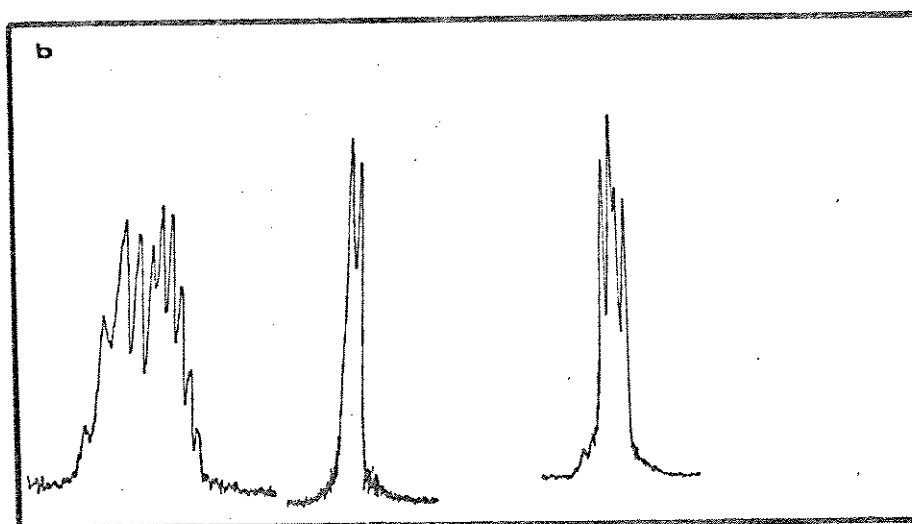
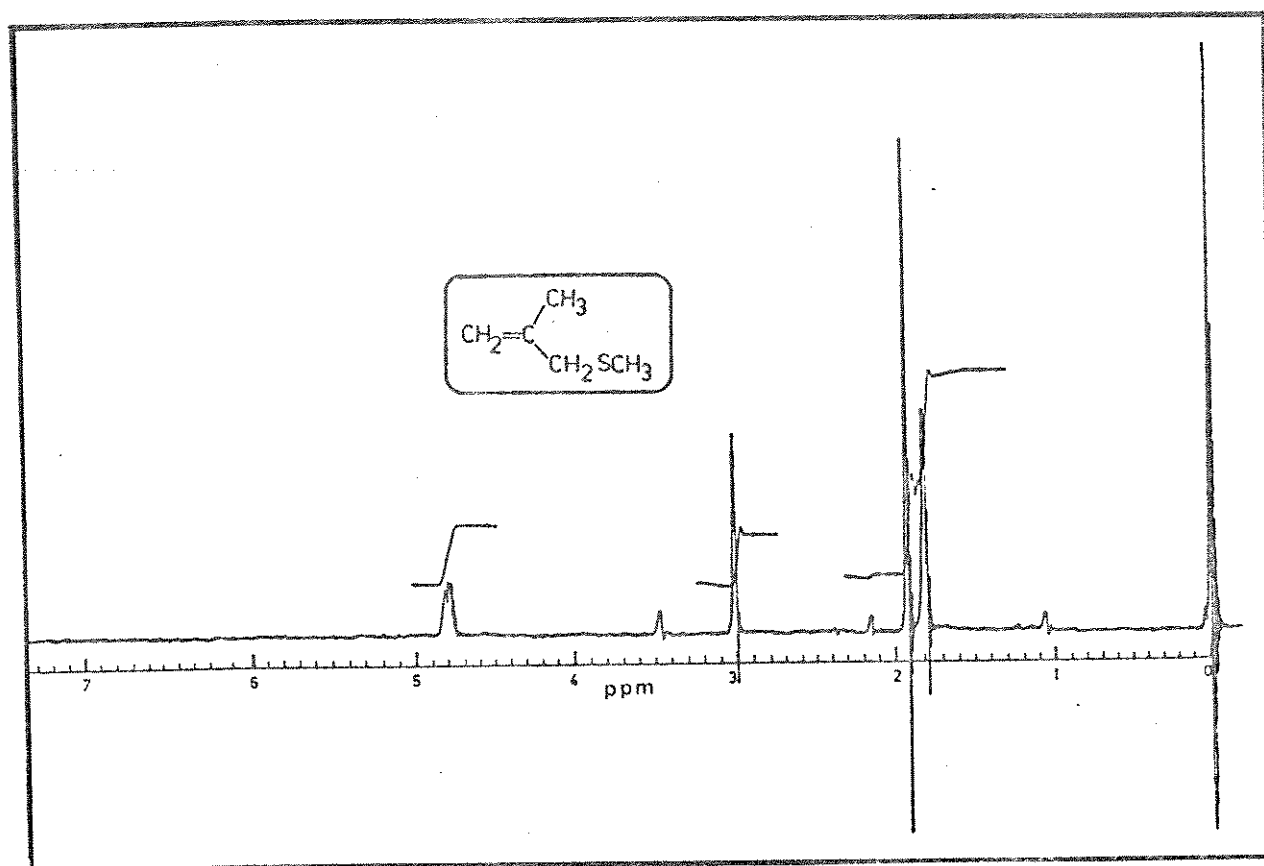


Figura 55. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-metiltio-2-metilpropeno (8) em CCl_4 (100Mg), (b) Expansão à 50Hz.

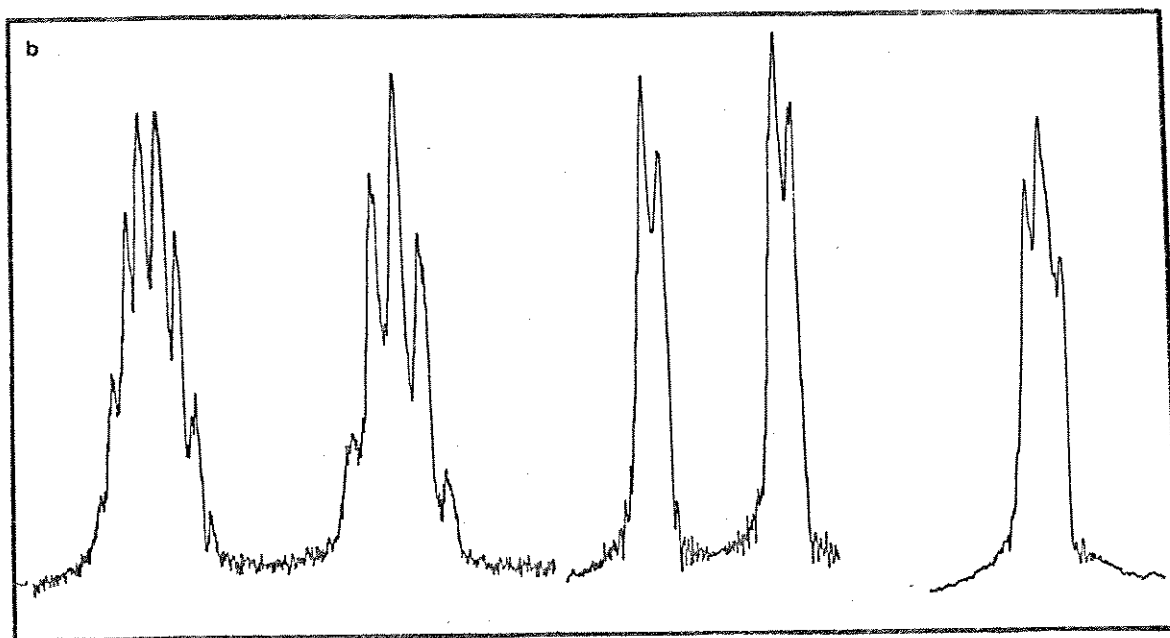
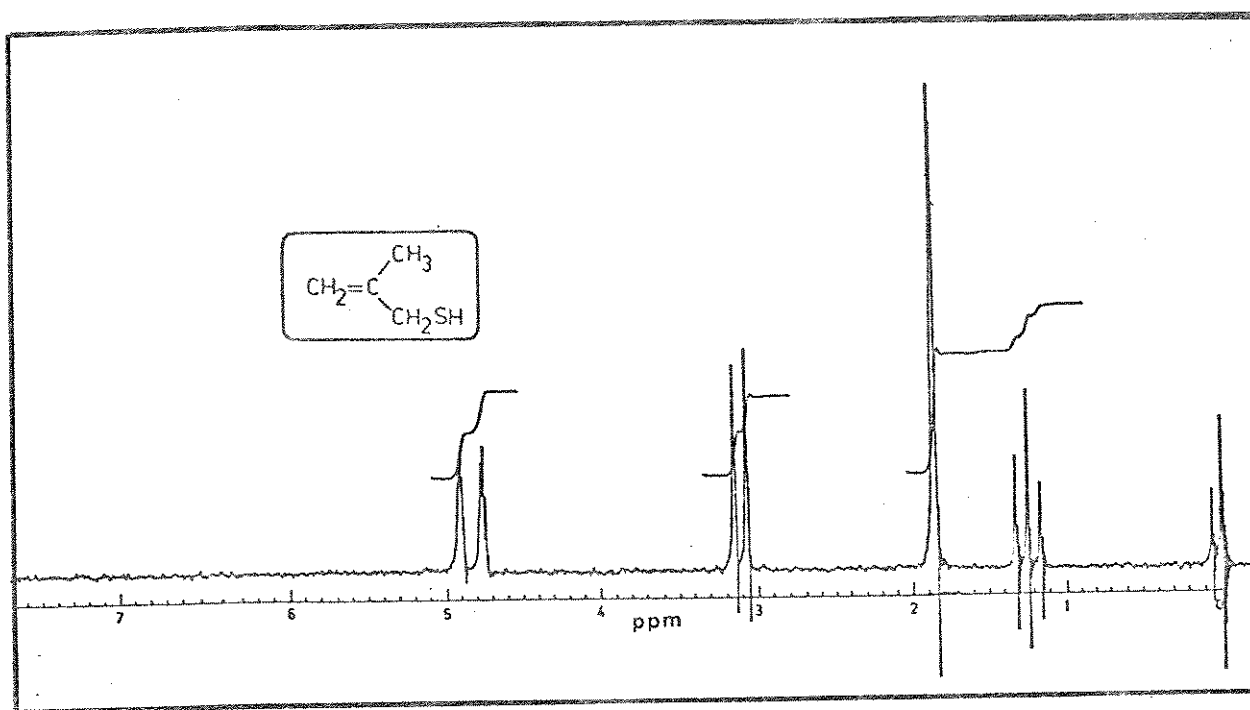


Figura 56. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-tiol-2-metilprope no (9) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

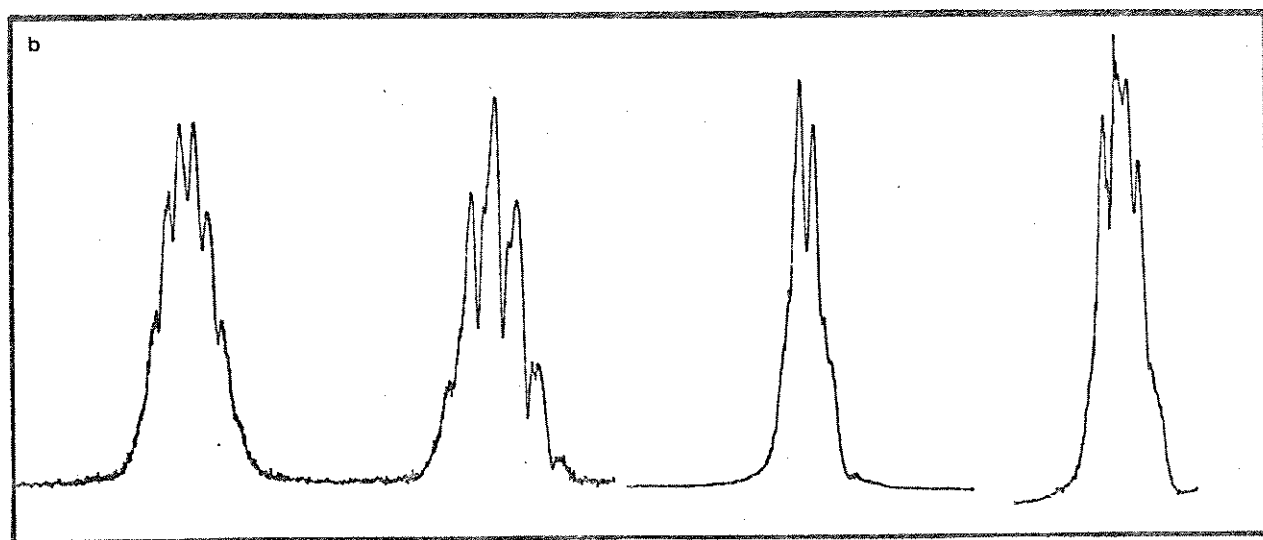
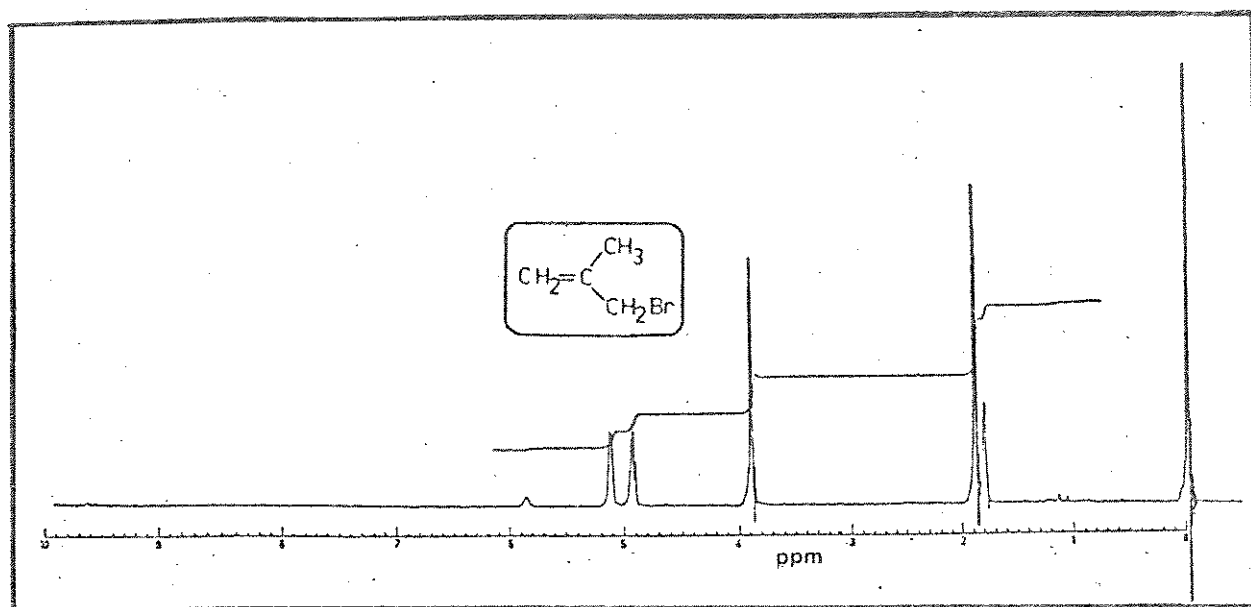


Figura 57. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-bromo-2-metilpropeno (10) em CCl_4 (100M $_\text{z}$), (b) Expansão à 50Hz.

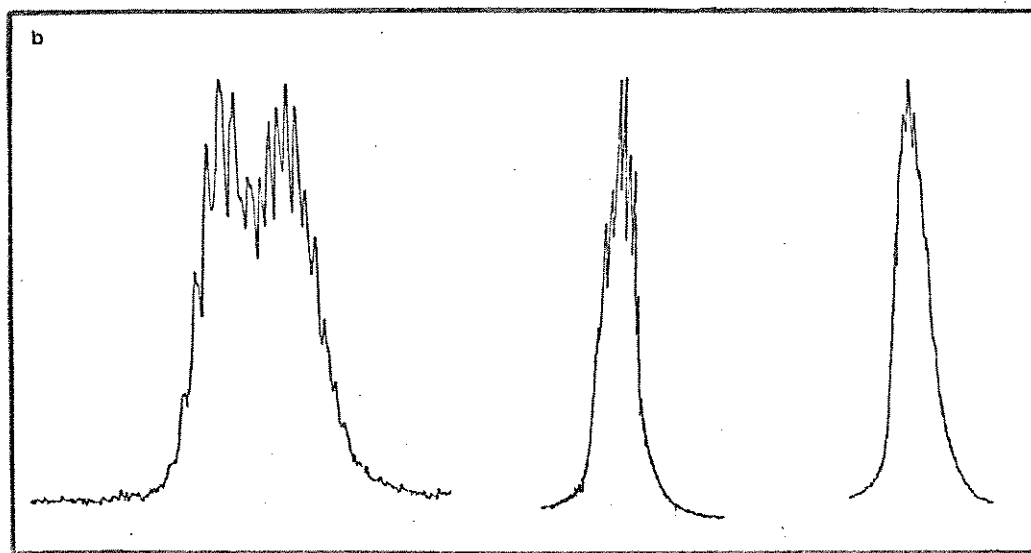
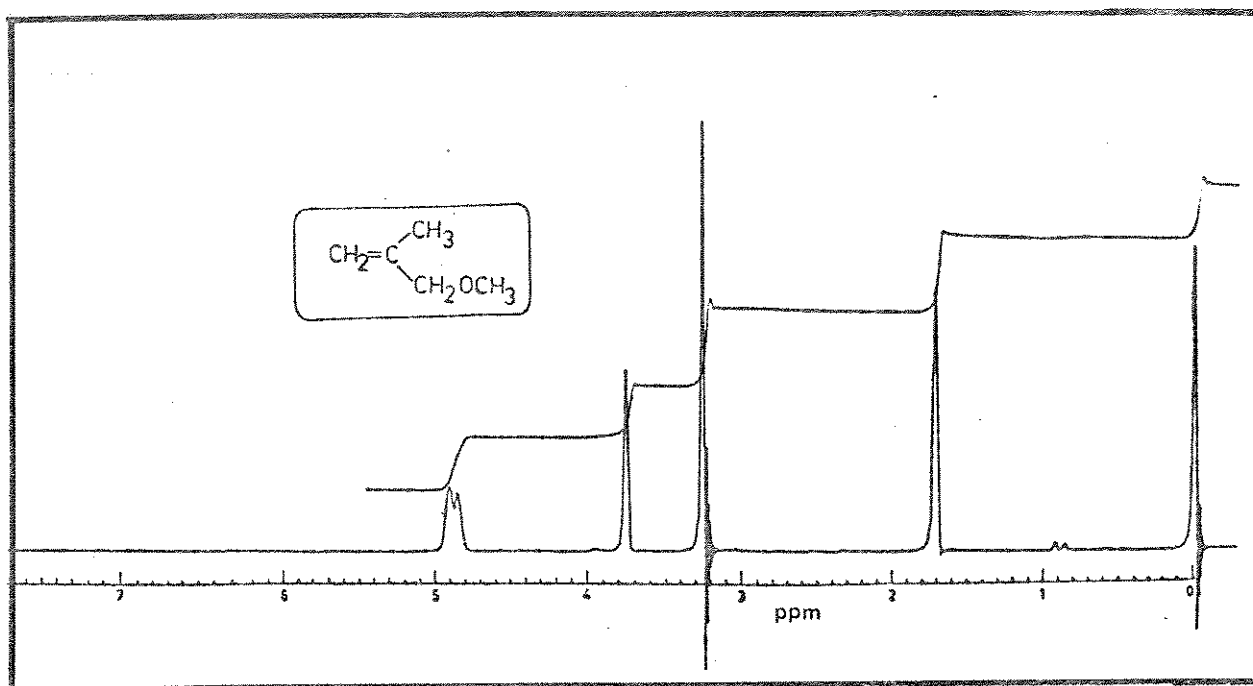


Figura 58. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-metóxi-2-metilpropeno (11) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

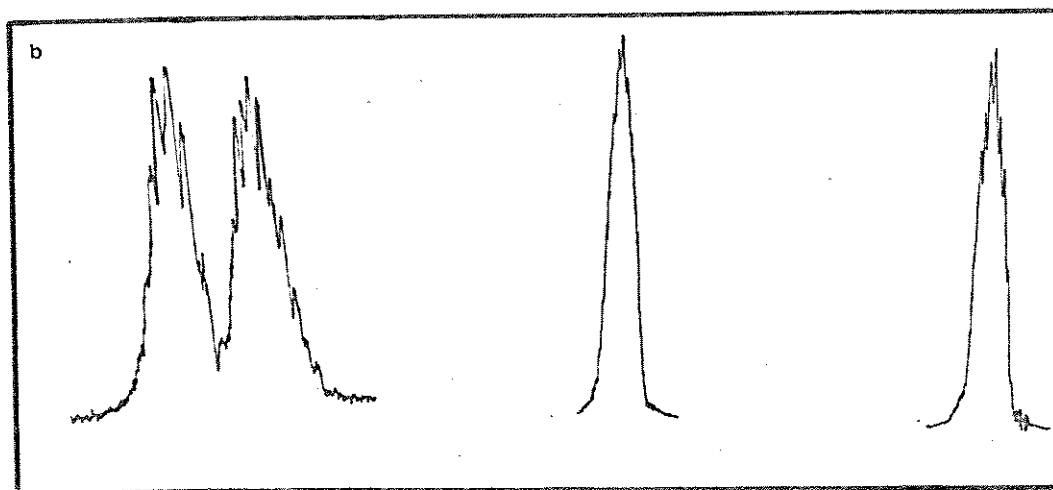
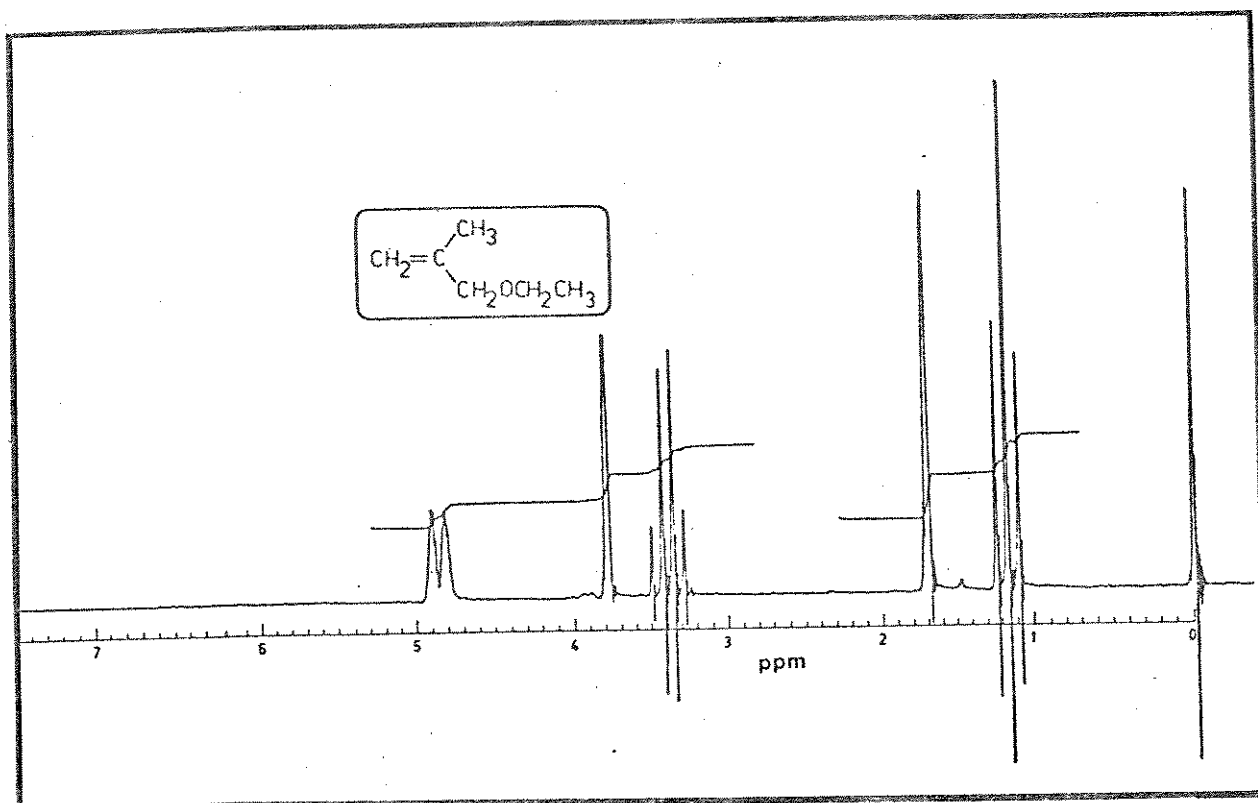


Figura 59. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-etóxi-2-metilpropeno (12) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

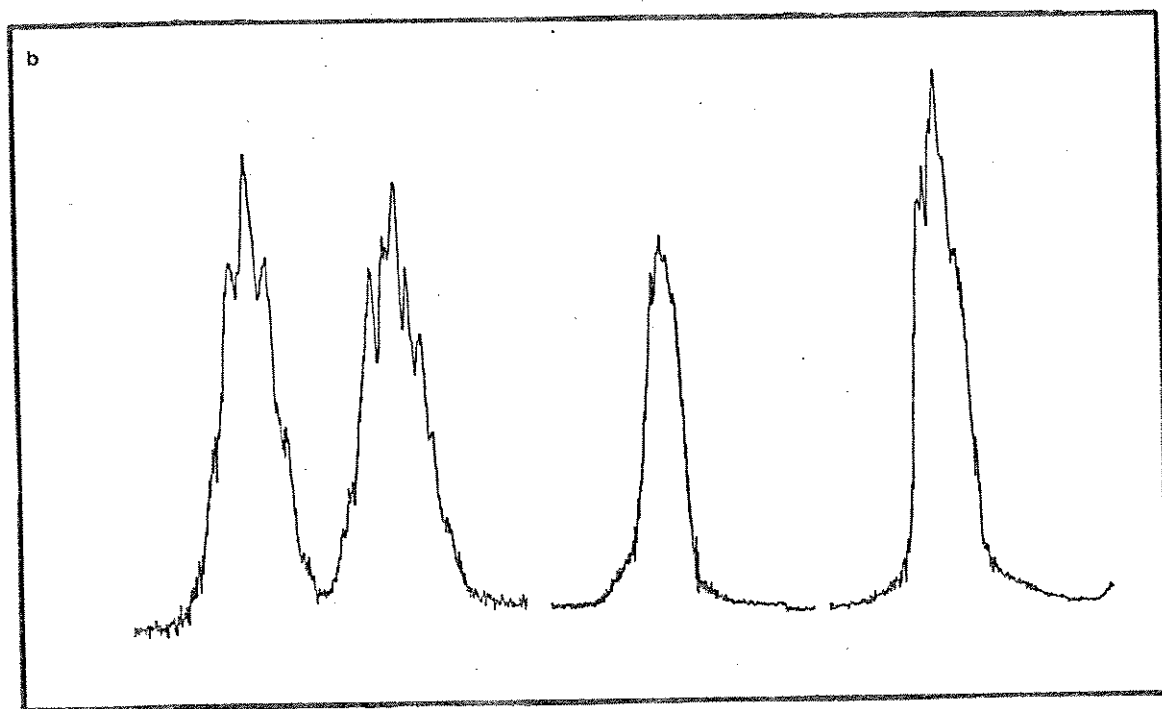
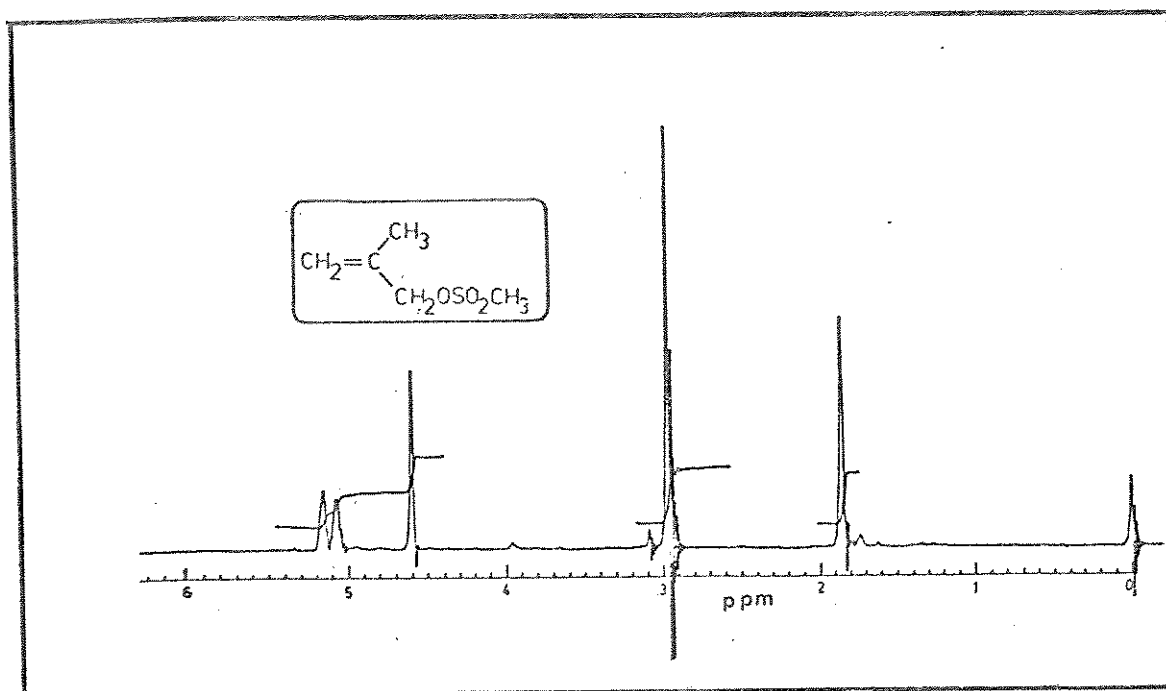


Figura 60. Espectro de r.m.n. de ^1H do metanossulfonato de 2-metil-3-propenila (13) em CCl_4 (100MHz), (b)-Expansão à 50 Hz.

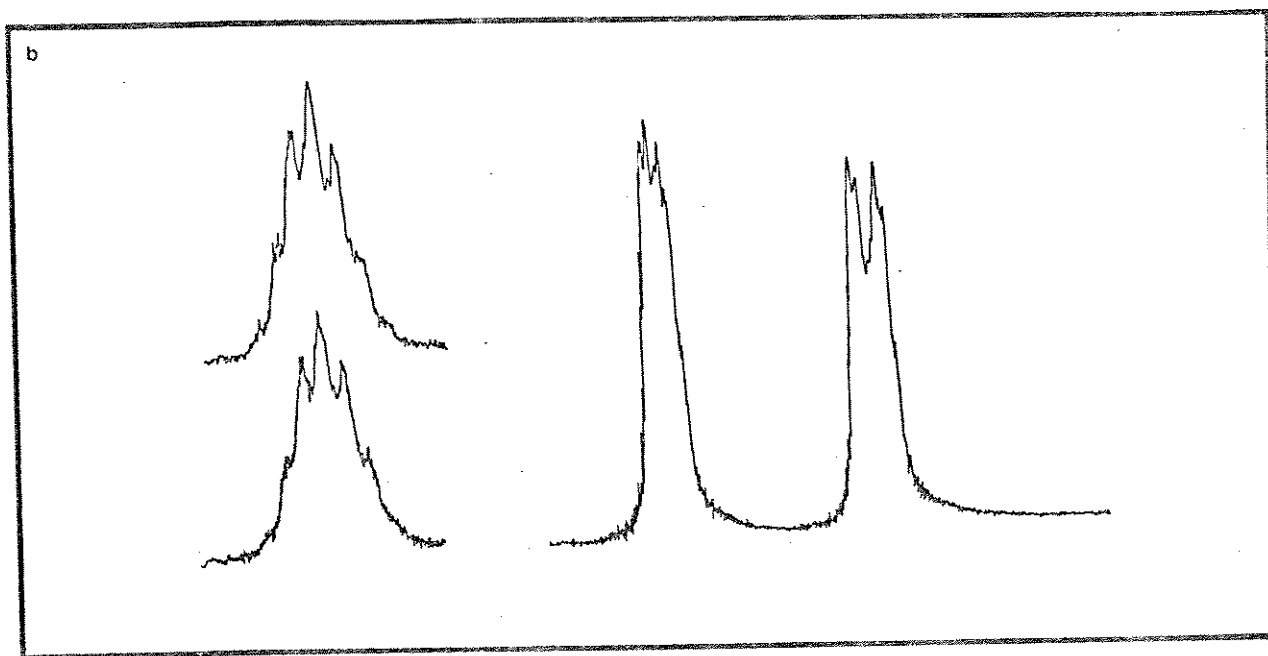
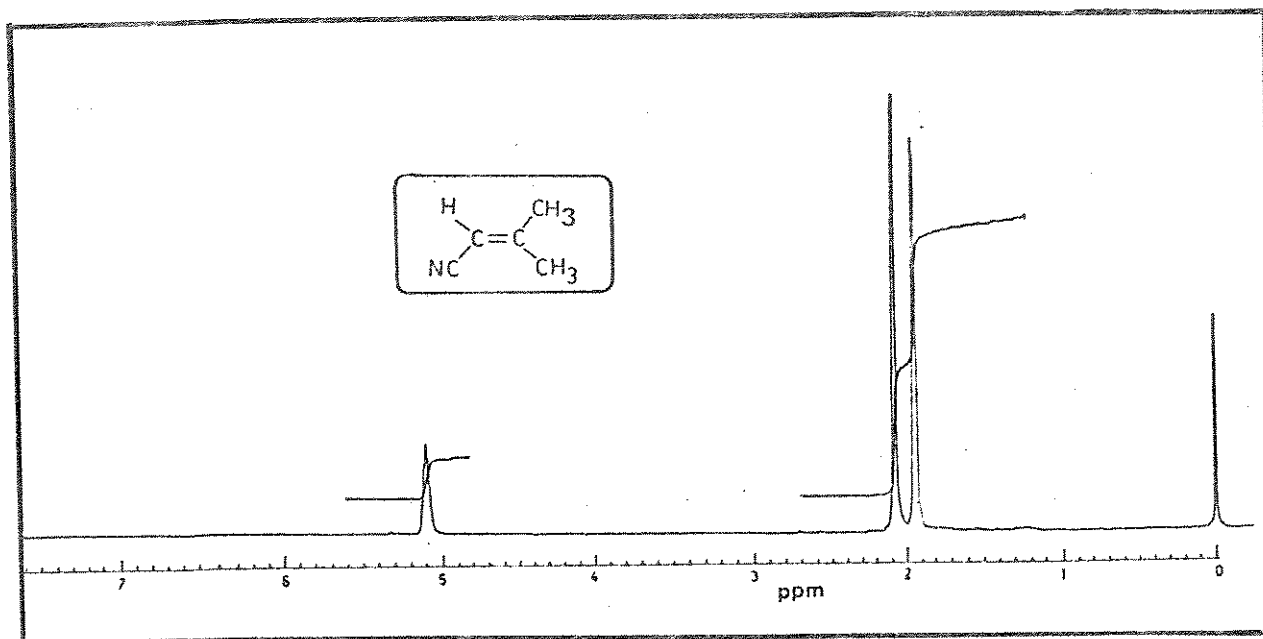


Figura 61. Espectro de r.m.n. de ^1H do 1-ciano-2-metilpropeno (14) em CCl_4 (100MHz), (b) Expansão à 50Hz.

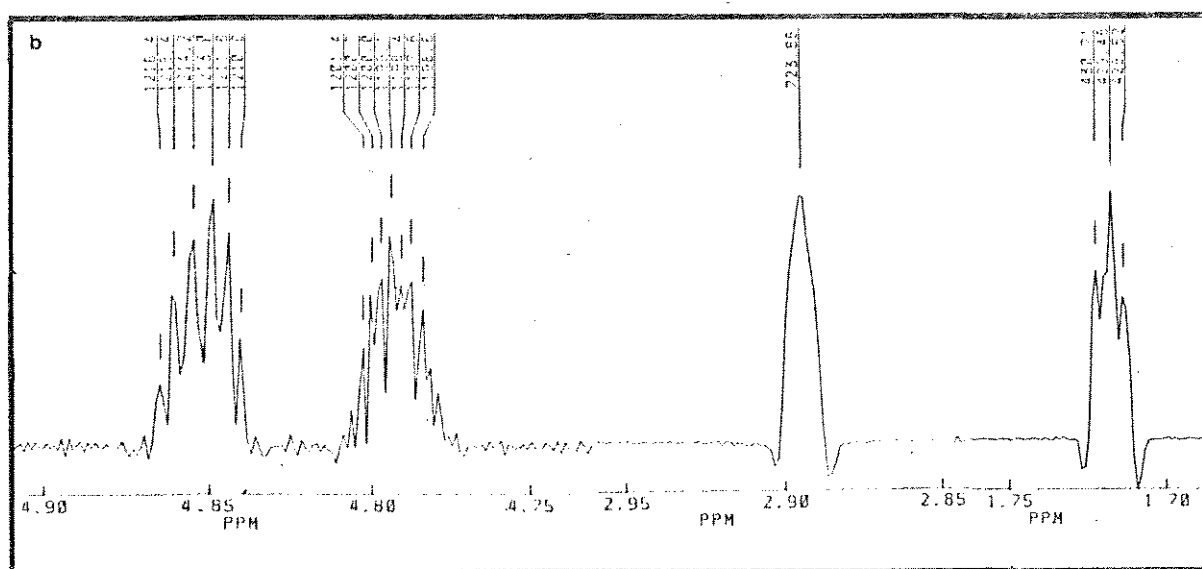
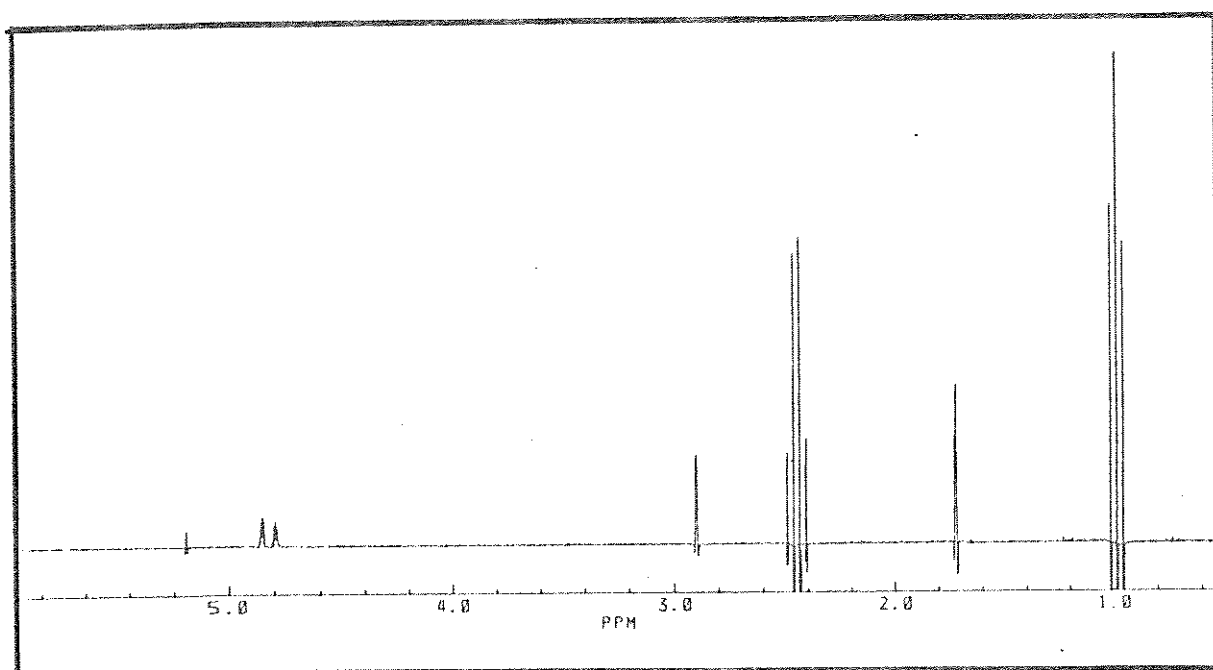


Figura 63. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-*N,N*-Dietilamino-2-metilpropeno em CHCl_3 (250Mz), (b) sinais expandidos.

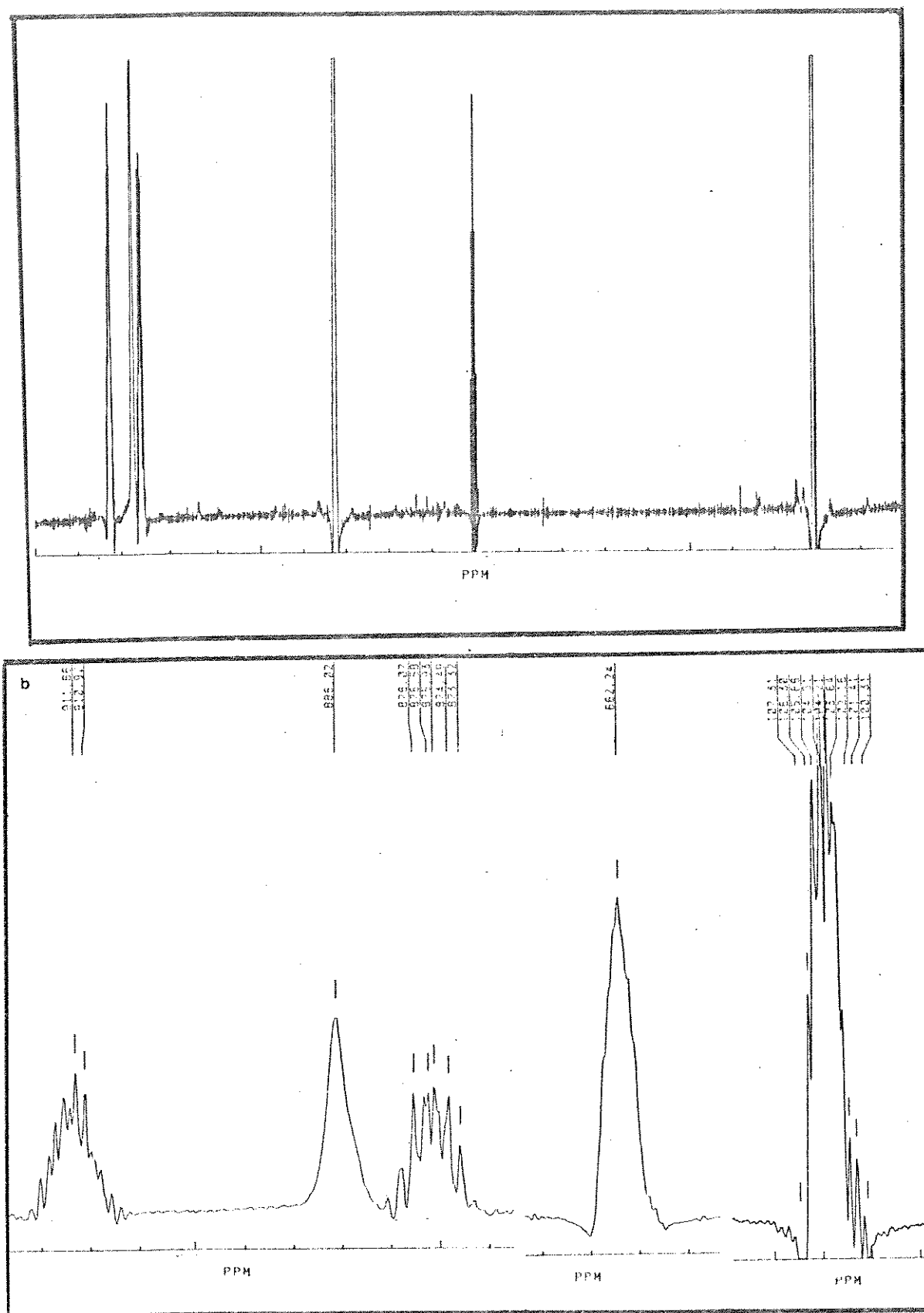


Figura 6 4. Espectro de r.m.n. de ^1H do 2-metilpropen-3-ol em acetona- d_6 (250 MHz), (b) sinais expandidos.

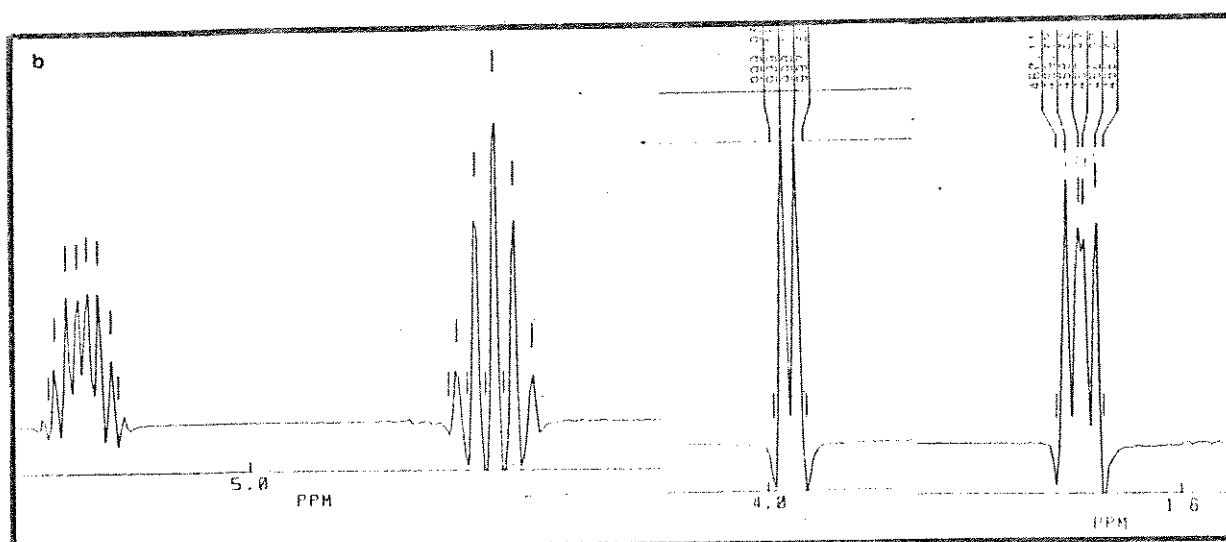
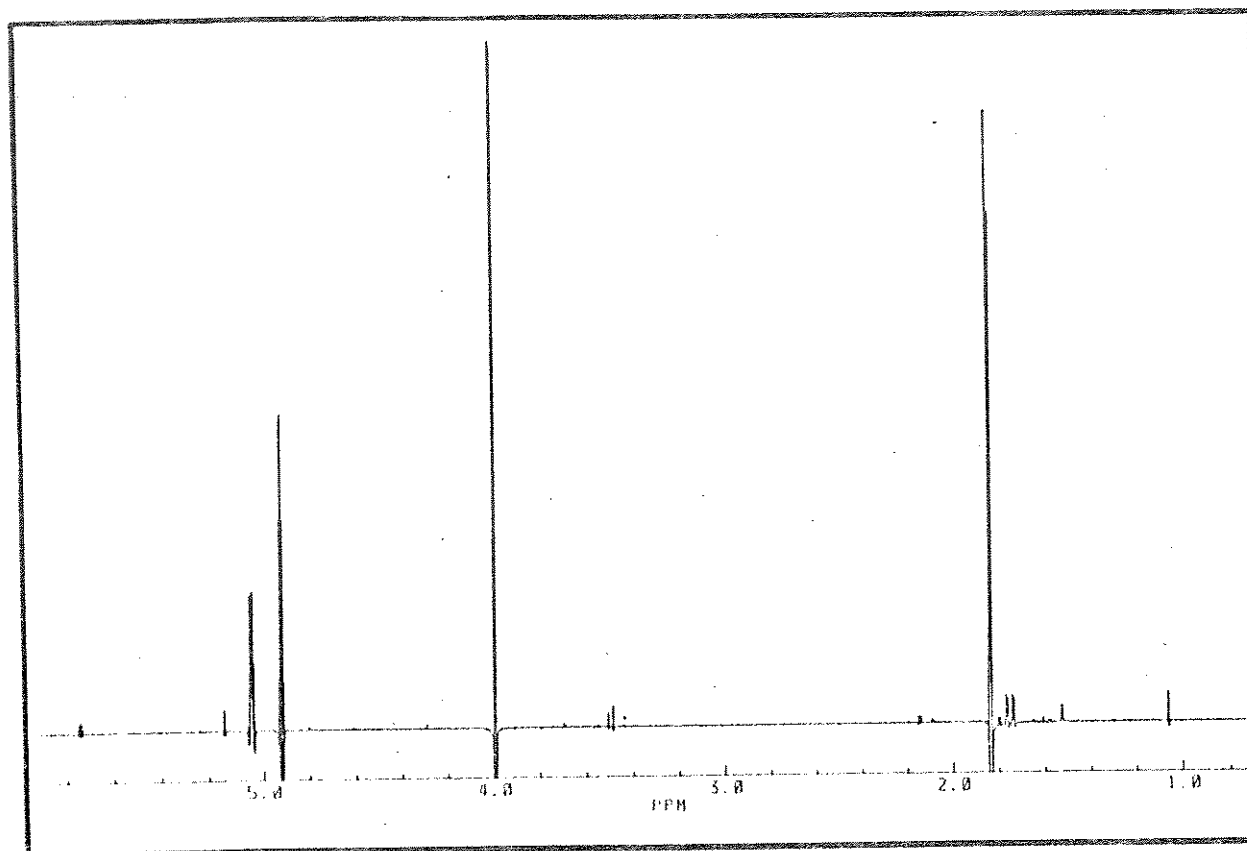


Figura 65. Espectro de r.m.n. de ^1H do 3-cloro-2-metilprope no em CHCl_3 (250MHz), (b) sinais expandidos.

Capítulo 3

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE 2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUIDOS.

Neste capítulo, discutiremos a influência dos substituintes nos deslocamentos químicos de ^{13}C , nas constantes de acoplamento $^{13}\text{C-H}$, nos compostos metálicos, procurando observar correlações com diversos parâmetros eletrônicos do substituinte. Métodos empíricos de cálculo utilizados para determinar os deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos e carbono alfa-metilênico também serão discutidos.

Os espectros de ^{13}C dos 2-metilpropenos-3-substituídos se mostraram simples, com sinais bem distintos para os carbonos nas respectivas regiões, não necessitando de técnicas especiais para a atribuição de seus sinais. Os espectros foram obtidos em solução de clorofórmio (ver parte Experimental), e todos os deslocamentos químicos foram determinados pelo espectro desacoplado de próton (DFL), também chamado "Broad band decoupling" ou "Noise decoupling" e pelo espectro acoplado com próton (DA), "Gated decoupling". Os espectros encontram-se no final deste Capítulo.

3.1. INTERPRETAÇÃO DOS DADOS DE R.M.N. DE ^{13}C .

Os valores obtidos para os deslocamentos químicos dos compostos metálicos, estão relacionados na Tabela 11, sendo os carbonos 5 e 6 pertencentes ao substituinte Z numerados conforme exemplo: OCH_5 , OCH_5CH_6 , ...

TABELA 11. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C (em ppm).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ 1 \end{array} = \begin{array}{c} \text{C} \\ 2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ 4 \\ \text{CH}_2 - \text{Z} \\ 3 \end{array}$$

Z	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
H ^a	110,70	141,70	23,60	23,60	-	-
CH ₃ ^b	108,68	147,63	30,86	22,46	12,46	-
Cl	114,62	141,14	49,20	19,45	-	-
Br	115,59	141,43	38,01	20,18	-	-
I	114,27	142,52	12,01	20,99	-	-
N(Me) ₂	112,67	143,13	66,91	20,62	45,26	-
N(Et) ₂	112,04	144,07	60,31	20,85	46,74	11,67
OH	108,98	144,19	65,47	18,50	-	-
OMe	111,87	141,90	76,41	19,24	57,57	-
OEt	111,53	142,23	74,40	19,40	65,23	15,09
SH	111,96	144,37	31,82	20,59	-	-
SMe	113,21	140,73	41,46	20,57	14,53	-
SEt	112,98	141,29	38,97	20,71	24,85	14,36
OSO ₂ Me	115,58	137,97	73,28	19,04	37,75	-

^a J. Magn. Reson. 7, 36 (1972).^b Org. Magn. Reson. 8, 426 (1976).

Para a interpretação da variação dos deslocamentos químicos de ^{13}C dos compostos metalílicos, com a substituição, inicialmente procuraremos verificar possíveis correlações entre os carbonos destes compostos e os carbonos de compostos alílicos ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Z}$), Tabela 12, com iguais substituintes Z. Estas correlações são apresentadas nas Figuras 66, 67 e 68. Podendo-se verificar uma boa correlação entre os carbonos-3, com o substituinte ligado diretamente neste carbono, observando-se para os carbonos-olefínicos os seguintes coeficientes: para o C-1 $r = 0,942$ e para o C-2 $r = 0,994$.

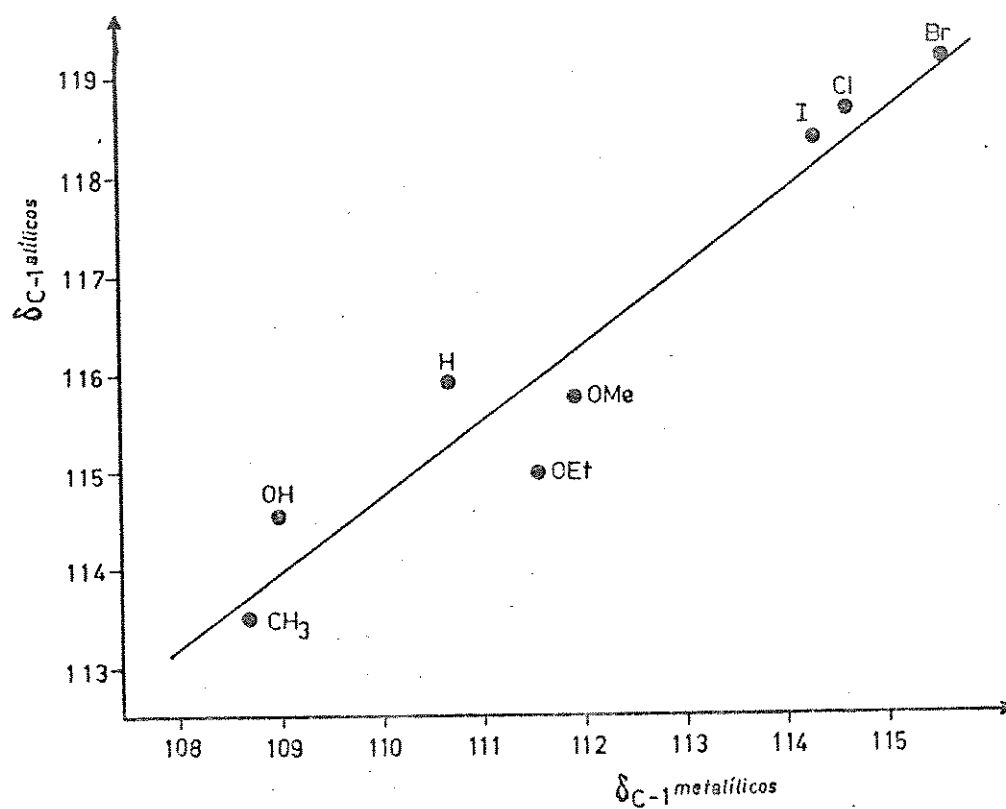


Figura 66. Correlação entre os deslocamentos químicos do .
 C-1 de compostos alílicos e metalílicos (em ppm)
 Equação da reta: $\delta_{C-1} \text{ alil.} = 30,911 + 0,762 \cdot \delta_{C-1} \text{ metalil.}$
 $r=0,942$

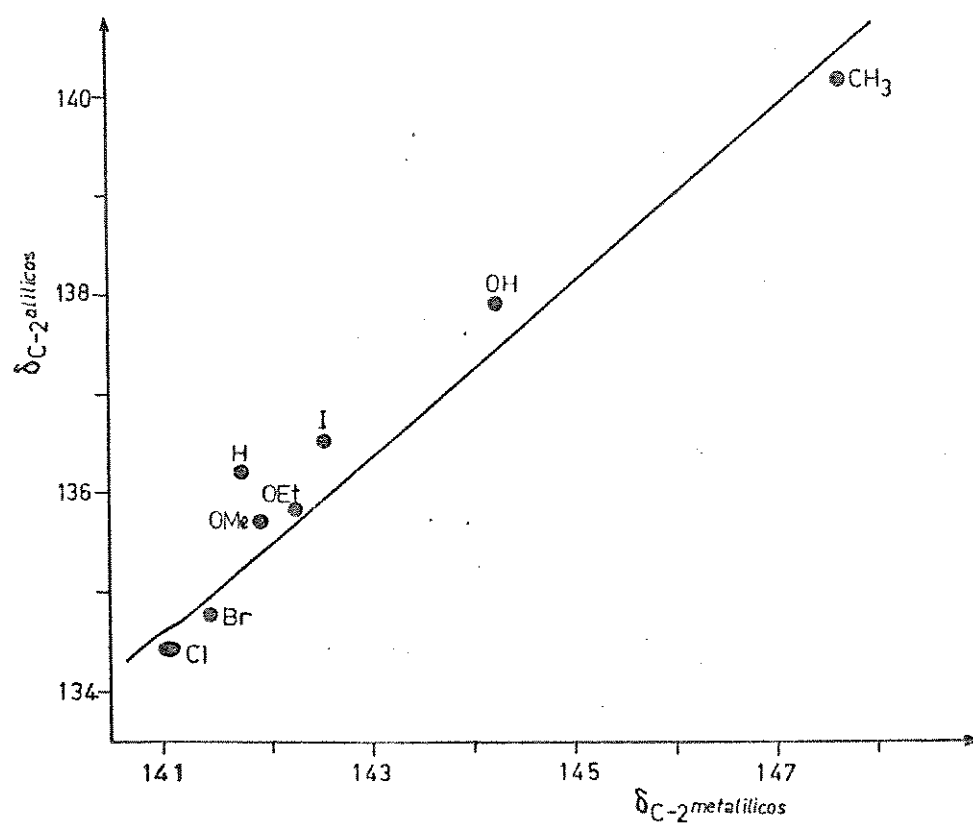


Figura 67. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-2 de compostos alílicos e metalílicos (em ppm).
 Equação da reta : $\delta_{C-2}^{alil.} = 9,404 + 0,888 \cdot \delta_{C-2}^{metalil.}$
 $r = 0,994$

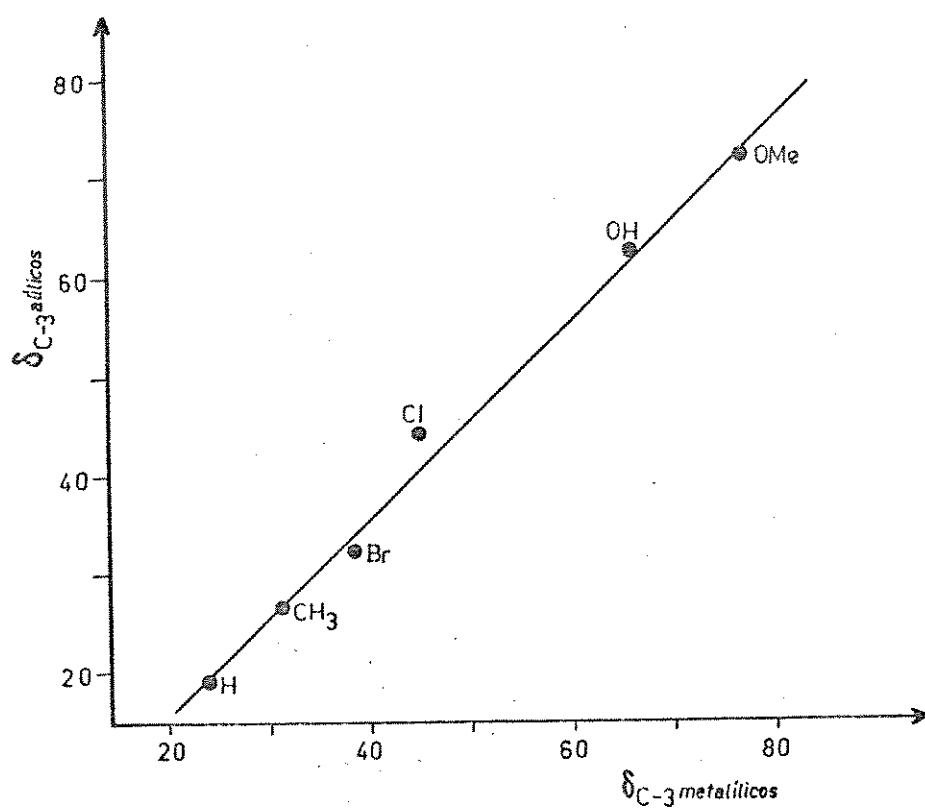


Figura 68. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-3 de compostos alílicos e metálicos (em ppm)
 Equação da reta: $\delta_{C-3 \text{ alil.}} = -5,437 + 1,023 \cdot \delta_{C-3 \text{ metálic.}}$
 $r = 0,999$

TABELA 12 . Deslocamentos químicos de ^{13}C para compostos alílicos^{110,114,115} (em ppm).

$\text{CH}_2 = \underset{1}{\text{CH}} - \underset{2}{\text{CH}} - \underset{3}{\text{CH}_2} - \text{Z}$			
Z	C-1	C-2	C-3
H	115,9	136,2	18,7
CH ₃	113,5	140,2	26,8
Cl	118,7	134,4	44,8
Br	119,2	134,7	32,4
I	118,4	136,6	5,4
OH	114,8	137,9	62,8
OMe	115,7	135,7	72,0
OEt	114,7	135,8	-
NMe ₂	117,3	136,0	63,0
NEt ₂	116,9	136,1	56,4
SH	115,4	137,4	27,6

A boa correlação observada para o carbono -3(alfa substituído) , entre compostos alílicos e metalílicos , demonstra que o efeito da substituição no carbono sp^3 , para as duas séries é o mesmo, e a introdução do grupo metila nos compostos metalílicos, no carbono-2, não produz e feitos consideráveis na densidade eletrônica deste carbono.

A variação no deslocamento químico do carbono-3, para os compostos alílicos foi atribuída por Yonemoto¹¹⁵ , principalmente ao efeito indutivo do substituinte, sendo semelhante ao efeito observado para derivados do metano¹⁹ , com os mesmos substituintes.

Para melhor avaliar o efeito no carbono-3 em compostos metalílicos, fez-se uma correlação entre o deslocamento químico do carbono-3 para propanos substituídos , - ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X}$), listados na Tabela 13, observando-se boa correlação ($r = 0,998$), podendo-se visualizar através da -

Figura 69.

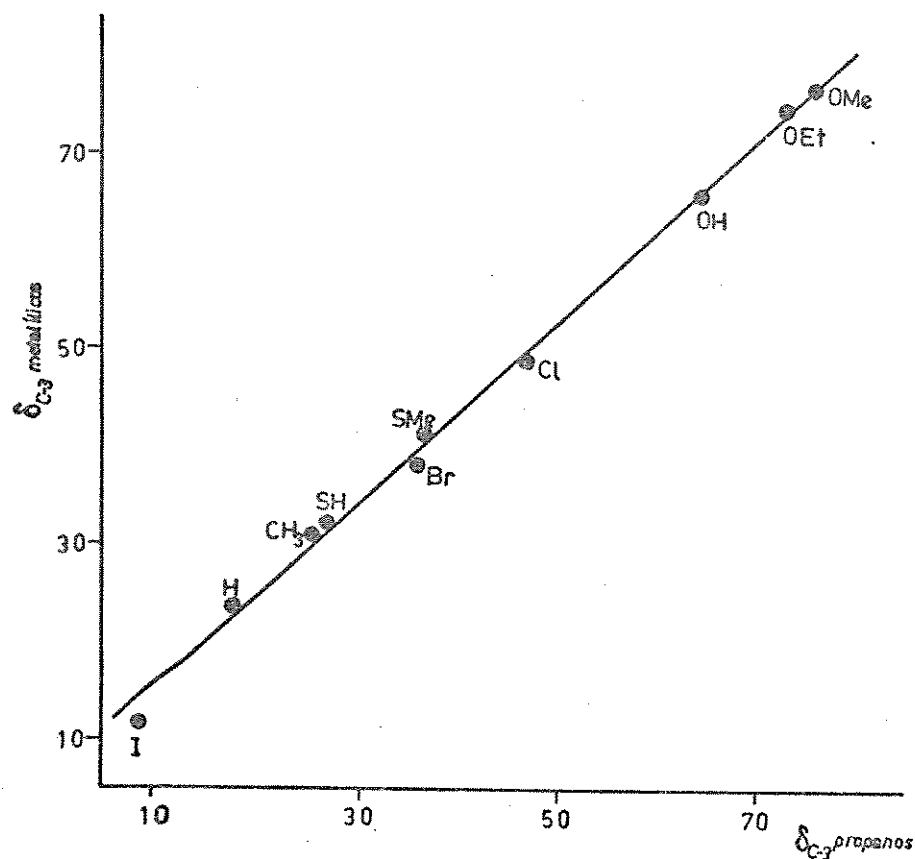


Figura 69. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-3 de propanos substituídos e de 2-metilpropanos 3-substituídos.

TABELA 13. Deslocamentos químicos de ^{13}C para o C-3 em propanos substituídos^a (em ppm).

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Z}$			
Z	C-3	Z	C-3
H	17,4	OEt	72,5
CH ₃	25,0	SH	26,4
Cl	46,6	SM _e	36,3
Br	35,7 ^c	OH	64,2
I	9,2	OCH ₃	75,5

^a medido em relação ao TMS. ^c Ref. 181 $\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{CS}_2} - 192,8$
 Dados das referências 115, 181-183.

Em compostos alílicos¹¹⁵, a variação no deslocamento químico dos carbonos insaturados é atribuída ao efeito de campo elétrico produzido pelo substituinte.

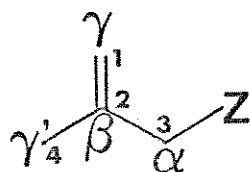
Nas Figuras 66 e 67, que mostram a correlação entre os deslocamentos químicos dos carbonos insaturados (C-1 e C-2) de compostos alílicos e metalílicos observa-se que a introdução do grupo metila no C-2 dos metalílicos, gera outros efeitos além dos observados para os compostos alílicos, que são refletidos pelos valores dos coeficientes de correlação, para o C-1 ($r = 0,942$) e para o C-2 ($r = 0,994$), embora estes coeficientes demonstrem a existência de excelentes correlações lineares.

3.2. EFEITOS EMPÍRICOS DOS SUBSTITUINTES NOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C .

Vários são os fatores que contribuem para a blindagem de núcleos de ^{13}C , que geralmente se combinam de maneira complexa. A natureza do grupo funcional, o número e posição do substituinte em relação ao carbono considerado e a hibridização do carbono, são em parte fatores determinantes.

O uso de correlações empíricas e métodos empíricos de cálculo tem sido utilizado com grande sucesso.

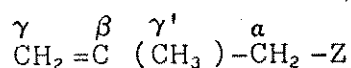
Os compostos metalílicos estudados neste trabalho, apresentam o seguinte esqueleto básico (37);



Os efeitos dos substituintes Z sobre os carbonos do esqueleto acima, podem ser denominados de efeito α , β , γ e γ' , sendo o efeito α sobre o carbono metilênico sp^3 - (C-3), efeito β sobre o carbono olefínico (C-2), o efeito- γ sobre o carbono metilênico olefínico (C-1) e γ' sobre o carbono metílico (C-4). Estes efeitos foram definidos à partir da Equação 23 (página 49), obtendo-se os valores numéricos que estão listados na Tabela 14.

O efeito alfa produzido no C-3 pelo substituinte Z é de desproteção, de maneira semelhante ao observado para compostos saturados¹¹⁷, sendo a eletronegatividade do substituinte e o efeito indutivo os principais fatores para tal desblindagem.

TABELA 14. Efeitos dos substituintes para os carbonos de 2-metilpropeno 3-substituídos. (em ppm).



Z	α	β	γ	γ'
H	0	0	0	0
Cl	+25,60	-0,56	+3,92	-4,15
Br	+14,41	-0,27	+4,89	-3,42
I	-11,59	+0,82	+3,57	-2,61
N(Me) ₂	+43,31	+1,43	+1,97	-2,98
N(Et) ₂	+39,71	+2,37	+1,34	-2,75
OH	+41,87	+2,49	-1,72	-5,10
OMe	+52,81	+0,20	+1,17	-4,36
OEt	+50,80	+0,53	+0,83	-4,20
SH	+ 8,22	+2,67	+1,26	-3,01
SMe	+17,86	-0,97	+2,51	-3,03
SEt	+15,37	-0,41	+2,28	-2,89

No caso dos halogênios (Cl, Br e I), observa-se que o efeito alfa não é proporcional a eletronegatividade do substituinte, quando se compara este efeito com o efeito alfa dos demais heteroátomos da série. O Iodo causa uma proteção de -11,59 ppm, e o efeito de desproteção diminui do cloro para o Bromo, esta variação observada é devido a blindagem diamagnética produzida pelo átomo pesado. O efeito do átomo pesado é proporcional ao tamanho do átomo, sendo para $I > Br > Cl$.

Os efeitos β e γ do substituinte sobre os carbonos olefínicos, seja através da ligação sigma sobre o C-2 ou através da ligação pi sobre o C-1, não variam de maneira regular para os compostos metalílicos. Os dados desses efeitos, mostrados na Tabela 14, nos permitem verificar que para a maioria dos substituintes os dois carbonos olefínicos sofrem desproteção ou seja, as densidades eletrônicas dos dois carbonos olefínicos diminuem.

Com exceção do composto no qual $Z=OH$, o carbono-em gama é desblindado, desblindagem esta que já havia sido observada para compostos alílicos¹¹⁵, mas nenhuma explicação foi sugerida.

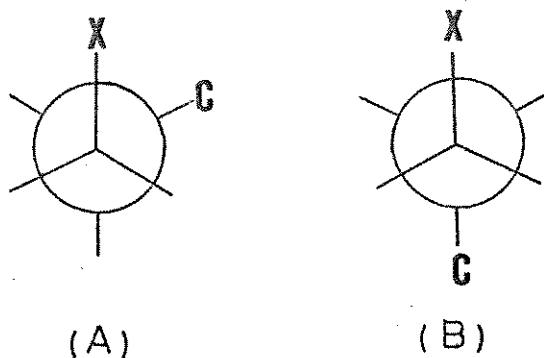
No caso dos compostos metalílicos esta não uniformidade observada na variação dos efeitos beta e gama do substituinte pode ser atribuída provavelmente a efeitos conformacionais, desde que o carbono que contém o heteroátomo é sp^3 , com livre rotação, e a introdução do grupo metila no carbono-2, pode colocar o substituinte *syn*, *gauche* ou *anti* ao grupo metilênico olefínico, causando modificações nas densidades eletrônicas destes carbonos, produzindo efeitos diferentes e dependentes da conformação preferencial dos compostos metalílicos para cada tipo de substituinte.

O isomerismo rotacional dos compostos metalílicos

é discutido no Capítulo 5, Parte I.

O efeito γ' produzido no carbono-4, causa proteção para este carbono em toda a série de metalílicos Z substituídos.

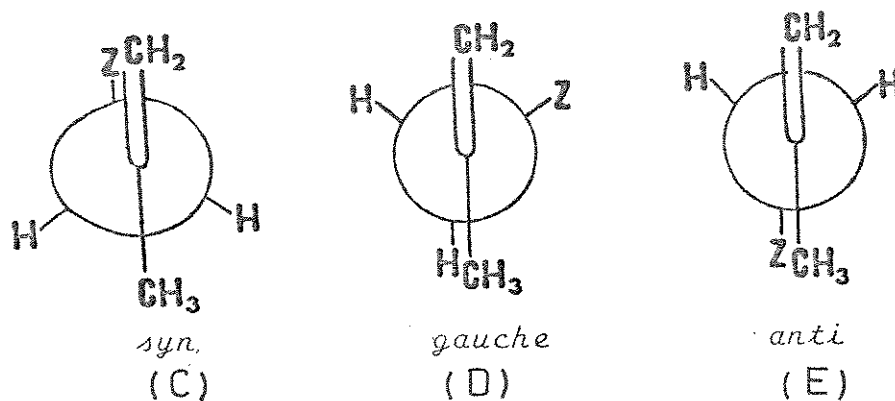
O efeito gama através de somente ligações sigma, já é bem documentado^{140,141}, sendo atribuído a interação estérica entre o substituinte e o H do carbono que está sendo considerado, alterando a polarização da ligação C-H desse carbono, aumentando sua blindagem. Estas interações são atribuídas às posições γ -*gauche* (A) do carbono γ em relação ao heteroátomo, não ocorrendo para o rotâmero γ -*anti* (B).



Nos compostos metalílicos halogenados, observa-se que o efeito γ' sobre o carbono do grupo metila é um efeito de proteção o qual diminui com o tamanho do halogênio, sendo para I = -2,61, Br = -3,42 e Cl = -4,15 ppm. Semelhante tendência é também observada para compostos saturados, sendo esta variação atribuída a efeitos estéricos, onde a população relativa do conformero *gauche* diminui com o tamanho do heteroátomo, diminuindo a magnitude do efeito gama.

Isto nos permite propor que para os compostos metalílicos halogenados, no caso do iodo a conformação mais estável deve ser aquela em que o grupo metila e o átomo de iodo estão numa relação *anti*, que corresponde a conformação denominada *syn* (C), segundo a nomenclatura utilizada-

neste trabalho. Para o Cl e Br o equilíbrio conformacional deve se deslocar em direção ao rotâmero *gauche* (D), o que explicaria a variação do efeito γ' na série dos metalílicos halogenados.



Esta proposição não vem de encontro com o que foi proposto por Northam, Oliver e Crowder¹⁶⁸ para o iodeto de metalila, onde o iodo localizava-se eclipsado com o grupo metila (E).

Para os demais heteroátomos N, O e S também observa-se o efeito γ' de proteção sobre o carbono-4

3.3. CORRELAÇÕES ENTRE DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C E PARÂMETROS ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS.

3.3.1. σ_I -EFEITO POLAR DE CHARTON.¹⁸⁴

De um modo geral não se encontra uma boa correlação entre deslocamento químico de ^{13}C e os valores de σ_I para os quatro carbonos do esqueleto metálico.

Na Tabela 15 apresentamos os valores dos coeficientes $\underline{a}$, $\underline{b}$ e r (coeficiente de correlação) da Equação 24.

$$\delta = a \sigma_I + b \quad (24)$$

TABELA 15. Coeficientes de correlação para $\delta^{13}\text{C}$ vs σ_I nos compostos metálicos.

δ	a	b	r
C-1	108,04	14,51	0,880
C-2	146,42	-12,33	0,803
C-3	42,39	12,84	0,095
C-4	21,37	- 3,91	0,480

A melhor correlação encontrada é entre o deslocamento químico do carbono-1 e o σ_I , que é apresentada na Figura 70. Os demais casos não são mostrados devido aos baixos valores de r e também porque a distribuição dos pontos aparece de forma aleatória no plano xy.

Esses resultados obtidos indicariam que no caso do C-1, os deslocamentos químicos seriam dependentes principalmente do efeito polar enquanto que para os demais carbonos, outros efeitos, tais como estéricos e conformacionais teriam um papel significativo.

3.3.2. ν_S -EFEITO ESTÉRICO DE CHARTON.¹⁸⁴

Praticamente não existe uma correlação linear geral entre o efeito estérico e os deslocamentos químicos dos quatro carbonos do esqueleto metálico. Na Tabela 16 encontram-se os valores de a , b e r da Equação 25.

$$\delta = a \nu_S + b \quad (25)$$

A falta de correlação observada, tanto para o efeito polar de Charton, como para o efeito estérico de Charton, indicam que somente um ou outro efeito não são os responsáveis pela blindagem observada nos deslocamentos

químicos com a mudança do substituinte nos compostos metálicos.

TABELA 16. Coeficientes de correlação para $\delta^{13}\text{C}$ vs ν_s nos compostos metálicos.

δ	a	b	r
C-1	108,40	67,88	0,553
C-2	144,88	-3,67	0,322
C-3	91,66	-78,42	0,703
C-4	18,34	3,21	0,530

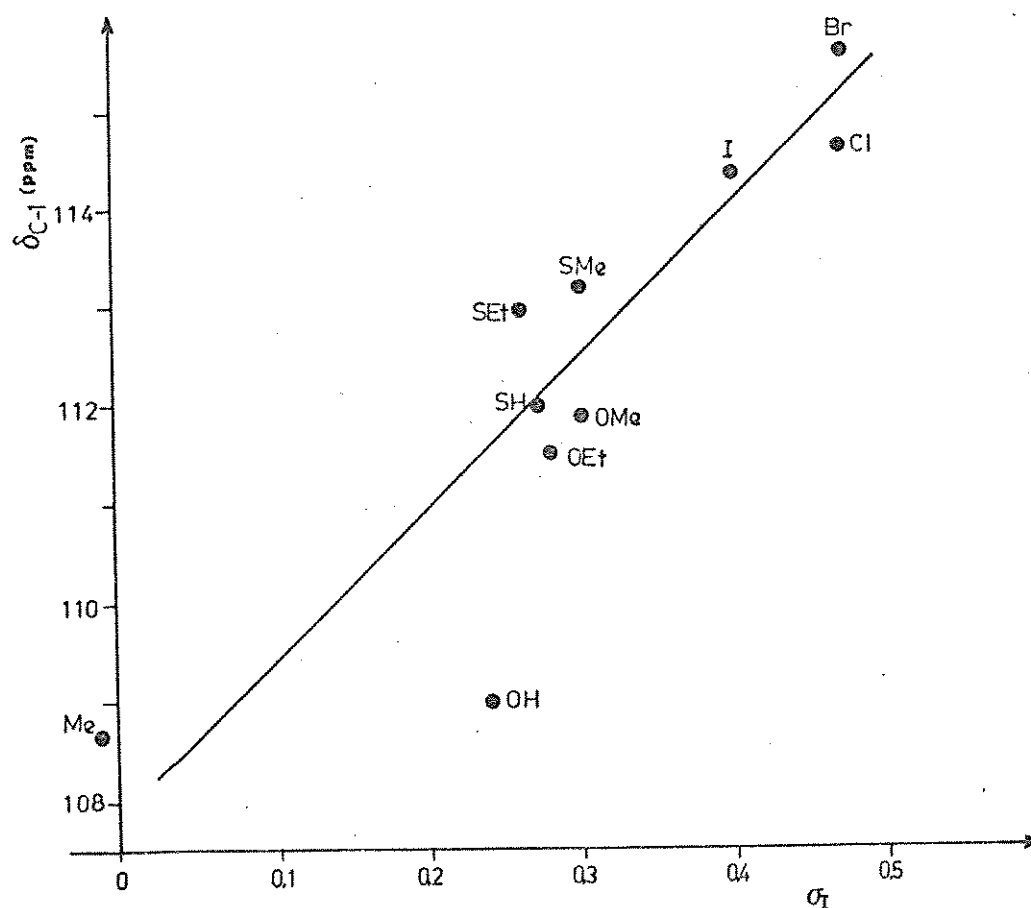


Figura 70. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-1 de compostos metálicos e o parâmetro polar de Charton (σ_I). $r=0,880$.

3.3.3. σ_I e ν_s - EFEITOS POLAR E ESTÉRICO DE CHARTON.

A consideração de ambos efeitos através de relações de regressão multilinear, mostra que se obtém melhores valores no caso dos quatro carbonos considerados. Pode-se mesmo afirmar que no caso do C-1, a correlação é muito boa ($r=0,958$), sendo que se observa também para os demais carbonos uma melhora significativa nos coeficientes de correlação, como se pode observar na Tabela 17. Nesta Tabela, são apresentados os valores de c (constante) ρ e γ (coeficientes de σ_I e ν_s , respectivamente) da Equação 26.

$$\delta = c + \rho \sigma_I + \gamma \nu_s \quad (26)$$

TABELA 17. Coeficientes de correlação multilinear entre $\delta - \gamma \nu_s$ vs σ_I

δ	c	ρ	γ	r
C-1	105,68	13,47	4,74	0,958
C-2	144,33	-11,81	-1,83	0,819
C-3	87,57	19,76	-81,49	0,715
C-4	19,32	-5,03	4,07	0,801

Na Figura 71, é apresentada a correlação entre os deslocamentos químicos corrigidos para o efeito estérico - ($\delta - \gamma \nu_s$) e os valores de σ_I , para o C-1. Os dados e parâmetros utilizados na Figura 71, estão relacionados na Tabela 18.

O fato de se ter $\rho \gg \gamma$, indica, como havia sido concluído no item 3.3.1., que o efeito polar é predominante para o carbono-1, mas existe uma pequena parcela do efeito estérico atuando na variação dos deslocamentos químicos, desde que o r melhora de 0,880 para 0,958, quando se inclui o efeito estérico.

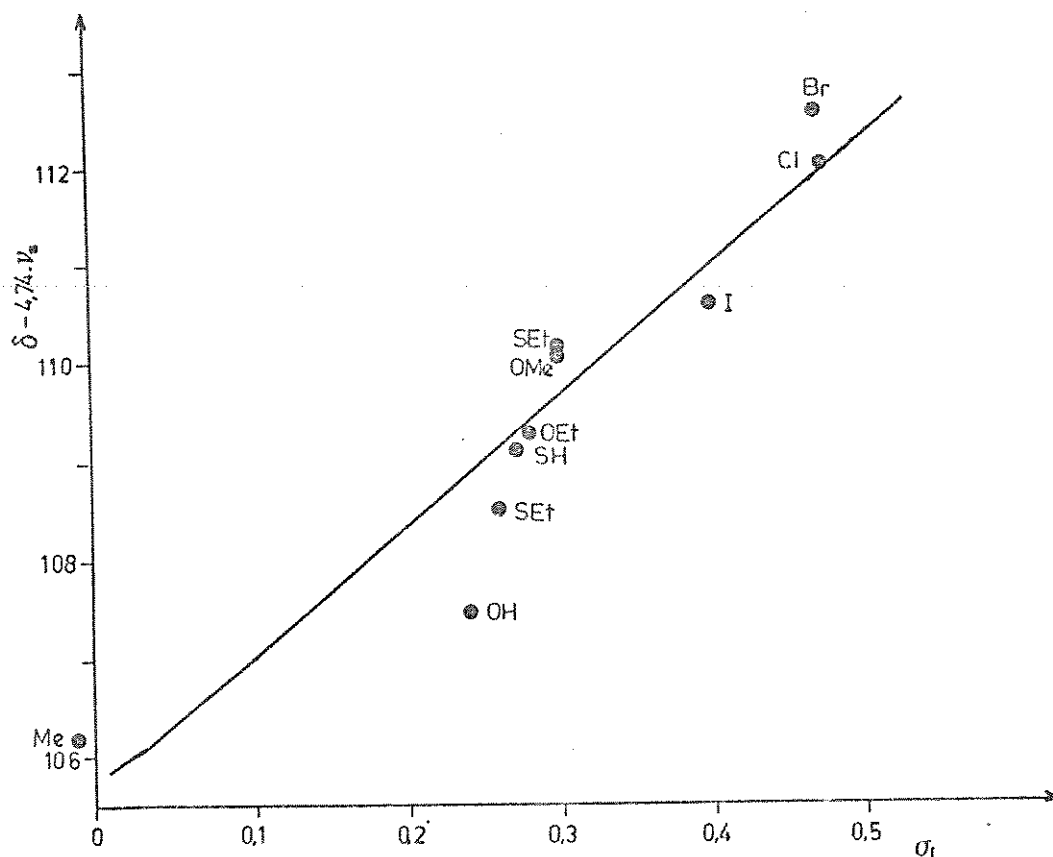


Figura 71. Correlação entre os deslocamentos químicos corrigidos do C-1 e o parâmetro polar σ_I $r=0,958$

TABELA 18. Deslocamentos químicos experimentais (δ) e corrigidos ($\delta - \gamma \nu_s$) para o C-1 de 2-metilpropenos 3-substituídos e os parâmetros estérico (ν_s) e polar de Charton (σ_I).

Z	δ	ν_s	σ_I	$\delta - \gamma \nu_s$
Me	108,68	0,52	-0,01	106,22
Cl	114,62	0,55	0,47	112,01
Br	115,59	0,65	0,47	112,51
I	114,27	0,78	0,40	110,57
OH	108,98	0,32	0,24	107,46
OMe	111,87	0,36	0,30	110,16
OEt	111,53	0,48	0,28	109,25
SH	111,96	0,60	0,27	109,12
SMe	113,21	0,64	0,30	110,18
SEt	112,98	0,94	0,26	108,52

$\gamma = 4,74$ (calculado a partir da Equação 26).

3.3.4. $\mathcal{F}$ -EFEITO DE CAMPO DE SWAIN-LUPTON.¹⁸⁵

Uma boa correlação linear entre o efeito de campo ($\mathcal{F}$) e o carbono-1 foi observada, com coeficiente de correlação $r=0,934$. Não sendo observado portanto nenhuma correlação linear para os demais carbonos do esqueleto metálico com o efeito de campo.

Na Figura 72, temos a correlação obtida entre o Carbono-1 e o efeito de campo de Swain-Lupton.

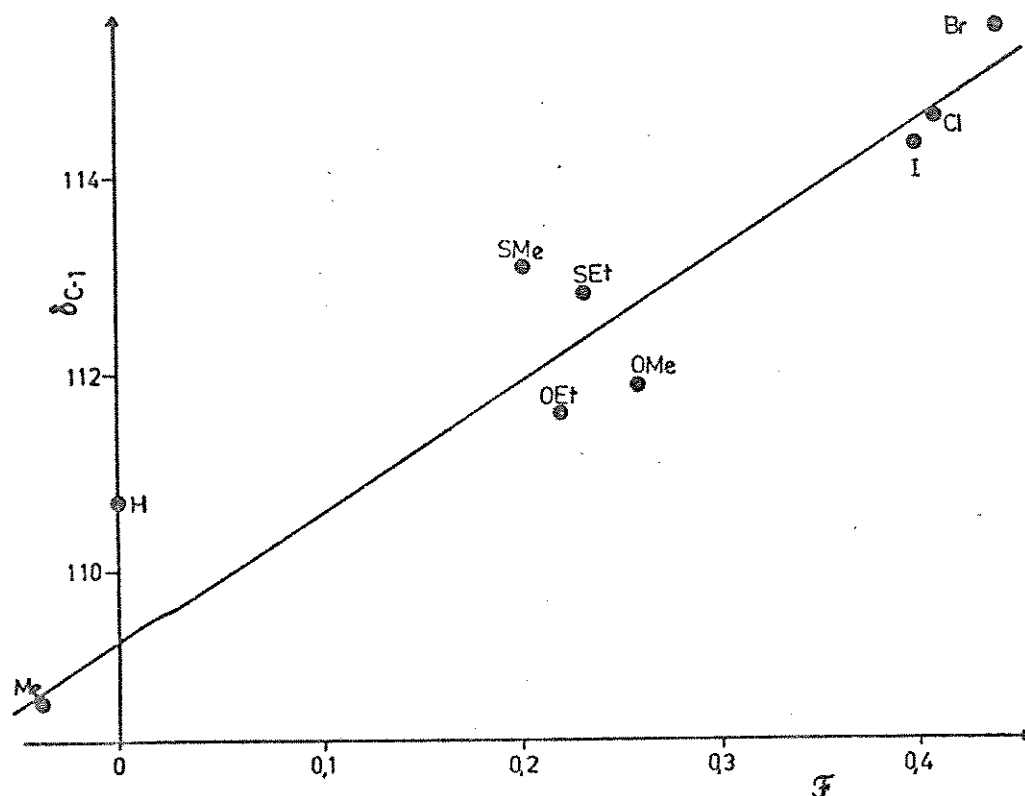


Figura 72. Correlação entre os deslocamentos químicos do C-1 de compostos metálicos e o efeito de campo ($\mathcal{F}$).

Equação da reta: $\delta = 109,83 + 11,77 \cdot \mathcal{F}$ ($r=0,934$)

Os resultados descritos pelas correlações entre os parâmetros dos substituintes e os deslocamentos químicos dos carbonos do esqueleto metalílico indicam que a variação observada para o C-1 é resultante da contribuição de todos esses efeitos (ν_s , σ_i e $\mathcal{F}$), desde que somente para este carbono boas correlações foram obtidas, confirmando por outro lado que o efeito de campo responsável pela variação nos deslocamentos químicos do C-1 em compostos alílicos é também observado nos compostos metálicos.

3.4. CORRELAÇÕES ENTRE OS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE COMPOSTOS METALÍLICOS E PROPANONAS α -MONOSSUBSTITUIDAS.

3.4.1. CARBONO-1.

O núcleo correspondente ao carbono C-1 de 2-metilpropenos 3-substituídos é o átomo de Oxigênio das propanonas α -monossubstituídas. Embora se dispusesse de poucos dados para os deslocamentos químicos de ^{17}O , a correlação obtida, entre cinco pontos, nos forneceu um bom coeficiente de correlação ($r = 0,920$).

3.4.2. CARBONO-2.

Os núcleos que se correspondem são o carbono olefínico quaternário e o carbono carbonílico. Observa-se que os deslocamentos químicos de ^{13}C desses dois núcleos efetivamente não se correlacionam, o que é refletido pelo baixo coeficiente de correlação ($r = 0,497$).

3.4.3. CARBONO-3.

Os núcleos que se correspondem são os carbonos ligados ao substituinte Z e ao carbono sp^2 . Verifica-se neste caso, uma excelente correlação ($r = 0,986$) entre ambos o que indica que mesmo que ocorram interações de orbitais no caso de cetonas, esta interação não modifica muito

o efeito do heteroátomo neste carbono, mas sim a densidade eletrônica no grupo carbonila. Na Figura 73 apresentamos a correlação entre os deslocamentos químicos deste carbono para os compostos metálicos e as propanonas α -substituídas.

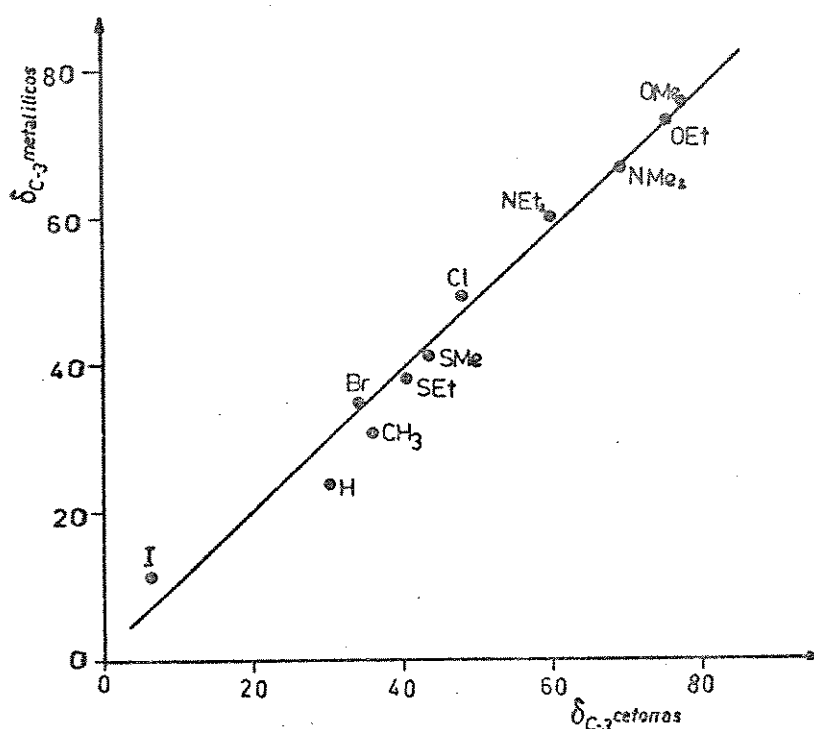


Figura 73. Correlação entre os deslocamentos químicos de ^{13}C do C-3 de 2-metilpropenos 3-substituídos e propanonas α -monossubstituídas. ($r=0,986$).

3.4.4. CARBONO-4.

Os núcleos que se correspondem são os carbonos metálicos ligados ao carbono sp^2 . Verifica-se também aqui uma boa correlação ($r=0,908$), que só não é expressa por um

melhor coeficiente de correlação devido a pequena variabilidade dos valores de deslocamentos químicos nas cetonas.

Em resumo, esses resultados indicam que existe - uma certa correlação entre os deslocamentos químicos de ^{13}C dos compostos metalílicos e das propanonas monossustituídas, observando-se no entanto que as densidades eletrônicas no C-2, sofrem influências diferentes do substituinte, indicando que no caso das cetonas provavelmente deva mesmo ocorrer interação entre o oxigênio e o heteroátomo, como foi - proposto², pois esta interação reflete diretamente sobre a densidade eletrônica do carbono carbonílico(C-2).

3.5. MÉTODOS EMPÍRICOS DE CÁLCULO.

Métodos empíricos foram utilizados para calcular o deslocamento químico dos carbonos nos compostos metalílicos, na tentativa de elucidar a influência do substituinte e observar a aplicabilidade das regras de aditividade, quando se calcula os deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos e carbono α -metilênico.

3.5.1. CARBONO α -METILÊNICO.(C-3)

Para calcular o deslocamento químico de carbonos- sp^3 , existem vários métodos, conforme descrito na Parte I,- Capítulo 4. Neste trabalho utilizamos o método onde considera-se o carbono alfa, como o metano dissustituído, - $\text{MV} - \text{C} - \text{Z}$, onde MV(metilvinil) é o grupo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ e Z é o heteroátomo substituinte, obtendo-se o deslocamento químico do carbono alfa metilênico através da Equação 27, sendo -2,3 o deslocamento químico em ppm do metano, a_{MV} é o - efeito alfa do grupo metilvinila e a_{Z} é o efeito alfa do substituinte Z.

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{Z}} = -2,3 + \alpha_{\text{MV}} + \alpha_{\text{Z}} \quad (27)$$

Os valores de α_{Z} , listados na Tabela 19, foram obtidos de um exaustivo levantamento² de dados de deslocamentos químicos das funções, cujos efeitos do substituinte em alfa foram determinados. Através deste levantamento foi observado que o efeito alfa do substituinte torna-se constante à partir do terceiro membro da série, sendo o efeito- α_{Z} determinado à partir do valor médio entre os últimos valores de cada série.

Para o α_{MV} , calculado de maneira análoga, obteve-se o valor de 24,08 ppm, que também é um valor médio calculado à partir do 2-metilpropeno, 2-metilbuteno, etc..

Os valores de deslocamentos químicos do metileno, calculados pela Equação 27, encontram-se na Tabela 19 e sua comparação com valores experimentais forneceram os valores de $\Delta\delta$.

Do ponto de vista empírico, poderíamos utilizar os valores de $\Delta\delta$, como termos de correção, utilizando para cada grupo de substituintes um valor médio, por exemplo, no caso de Z= Oxigênio 4,7ppm, Z=Enxofre 1,3ppm, etc., transformando-se a Equação 27 na Equação 28, que seria válida para 2-metilpropenos 3-substituídos.

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{Z}} = -2,3 + \alpha_{\text{MV}} + \alpha_{\text{Z}} + \Delta\delta \quad (28)$$

Estudos semelhantes feitos com cetonas α -monossubstituídas e N,N-dietilcetamidas α -monossubstituídas¹⁸⁶ utilizando o mesmo método de cálculo do metileno alfa substituído conduziram a grandes divergências entre os valores calculados e experimentais, Tabela 20, principalmente quando Z= halogênios, Oxigênio e Enxofre.

TABELA 19. Deslocamentos químicos de ^{13}C , calculados e experimentais do carbono α -metilênico em 2-metilpropenos 3-substituídos.

Z	α_Z	$\delta_{\text{calc.}}^a$	$\delta_{\text{exp.}}$	$\Delta\delta^b$
Cl	31,5	53,28	49,20	-4,08
Br	20,0	41,78	38,01	-3,77
I	-10,5	11,28	12,01	+0,73
N(Me) ₂	46,4	68,18	69,91	+1,73
N(Et) ₂	40,1	61,88	60,31	-1,57
OH	48,3	70,08	65,47	-4,61
OMe	59,5	81,28	76,41	-4,87
OEt	57,3	79,08	74,40	-4,68
SH	11,1 ^c	32,88	31,82	-1,06
SMe	20,8	42,58	41,46	-1,12
SEt	18,6	40,38	38,97	-1,41
Me	9,1	30,88	30,86	-0,02
Et	18,5	40,28	40,29	+0,01

a- $\delta_{\text{calc.}}$, a partir da Equação 27. b- $\Delta\delta$ foram calculados como a diferença entre $\delta_{\text{calc.}}$ e $\delta_{\text{exp.}}$, c- Org. Magn. Reson. 8, 108, (1976).

A não aditividade do substituinte, observada para amidas e cetonas foi atribuída a interações eletrônicas e estéricas entre o substituinte e o grupo carbonila.

As dificuldades de interpretação dos resultados com amidas e cetonas, nos levaram a usar o mesmo método para o cálculo do deslocamento químico do carbono alfa metilê

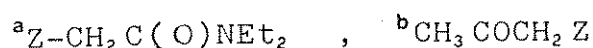
nico de compostos metálicos. Estes compostos apresentam geometria do carbono beta, semelhante às cetonas alfa monossubstituídas, diferindo no tipo de ligação deste carbono. No caso das cetonas temos uma dupla ligação polarizada, do grupo carbonila, ($C=O \leftrightarrow \overset{+}{C}-\overset{-}{O}$), além disto o oxigênio possui um par de elétrons não ligantes que pode interagir com o substituinte, resultando a não aditividade computada pelo cálculo.

Em compostos metálicos, não temos a polarização da dupla ligação e nem elétrons não ligantes no grupo metilvinila, observando-se pela Tabela 19, que os valores calculados do carbono alfa metilênico não diferem muito dos valores experimentais, mostrando uma certa aditividade do substituinte metilvinila e do heteroátomo ligados no mesmo carbono. Entretanto os valores de $\Delta\delta$ para compostos metálicos halogenados e oxigenados, são maiores que os demais, indicando que o carbono alfa para estes compostos é mais blindado que o esperado pelo cálculo, podendo-se eventualmente atribuir essas diferenças a interações entre o heteroátomo Z e o grupo metilvinila, alterando a densidade eletrônica do carbono alfa metilênico, de maneira menos acentuada que nas cetonas.

Por outro lado sabe-se que não existe uma teoria bem definida sobre os mecanismos de blindagem de r.m.n. de ^{13}C , não sendo possível determinar dados de deslocamentos químicos a partir de estrutura molecular. Assim, a introdução simultânea de dois substituintes no mesmo carbono, poderá conduzir a efeitos nem sempre aditivos e nem sempre previsíveis.

TABELA 20. Diferença entre os deslocamentos químicos de ^{13}C experimentais e calculados para o carbono α -metilênico, conforme Eq.27, para propanonas α -monossustituídas^b e N,N-dietilacetamidas α -monossustituídas^a.

	amidas ^a	cetonas ^b
Z	$\Delta\delta$	$\Delta\delta$
H	0,3	-2,0
Cl	11,9	11,6
Br	15,4	13,6
I	14,3	11,6
OMe	8,5	9,8
SMe	7,7	5,8
NMe ₂	5,1	5,1
Me	4,5	0,9
Et	4,8	1,4



Um outro tratamento que pode ser feito para tentar fatorar os efeitos dos substituinte α_Z e α_{MV} , é através do uso de correlações lineares, igualando-se os valores de deslocamentos químicos experimentais aos calculados, conforme Equação 29.

$$\delta_{\text{exp.}} = -2,3 + a \alpha_Z + b \alpha_{MV} \quad (29)$$

Os valores de a e b da Equação 29, são interpretados como efeitos de atenuação dos substituintes.

A resolução desta Equação, utilizando os valores da Tabela 19, nos fornece $a=1,01$ e $b=0,91$ ($r=0,997$).

O valor $a=1,01$, indica que o efeito do substituinte Z, não varia muito na presença do grupo metilvinila, - enquanto que $b=0,91$ demonstra uma diminuição no efeito do - metilvinila (~10%), devido a presença do heteroátomo Z.

A Figura 74 ilustra a correlação linear obtida entre o deslocamento químico de ^{13}C e o efeito dos substituintes ($r=0,997$).

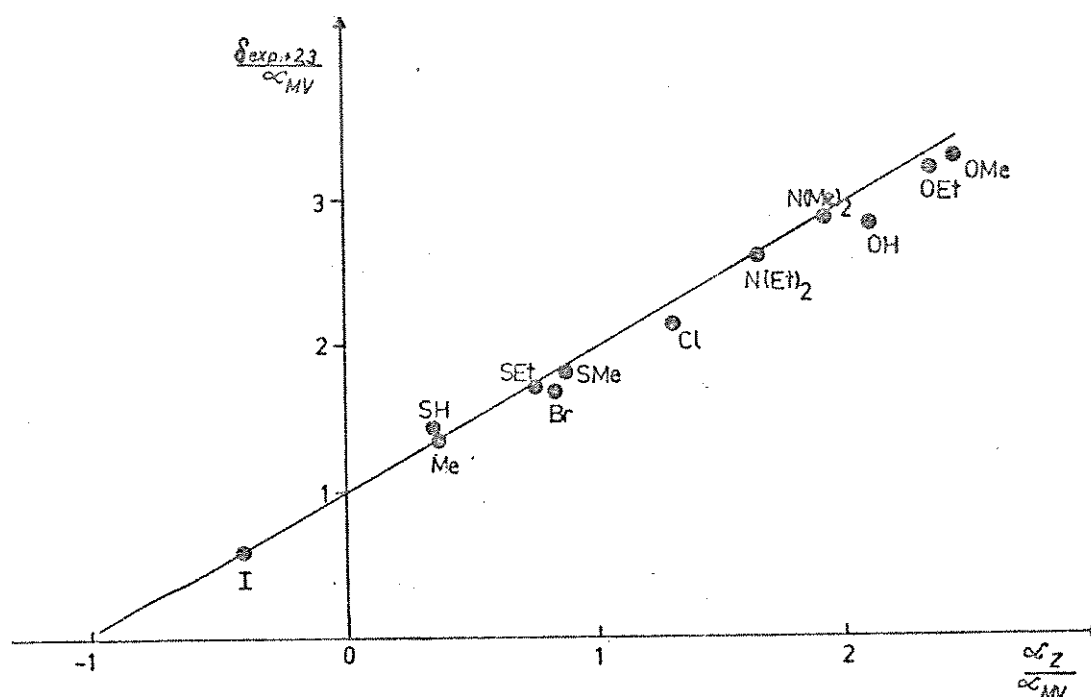


Figura 74. Correlação entre os deslocamentos químicos e os efeitos dos substituintes.

3.5.2. CARBONOS OLEFÍNICOS. (C-1 e C-2)

O cálculo do deslocamento químico de ^{13}C dos carbonos sp^2 dos compostos metálicos, foi feito utilizando-se o método de Roberts¹⁴², descrito na página 46, através da Equação 18, fazendo-se as modificações necessárias para-

o sistema proposto por este trabalho, que serão discutidas a seguir.

A notação utilizada para os substituintes nos compostos metálicos está representada na Figura 75, onde os substituintes localizados no mesmo lado da ligação dupla - são representados pelos símbolos α e β e quando atra - vés da ligação dupla são designados por α' e β' .

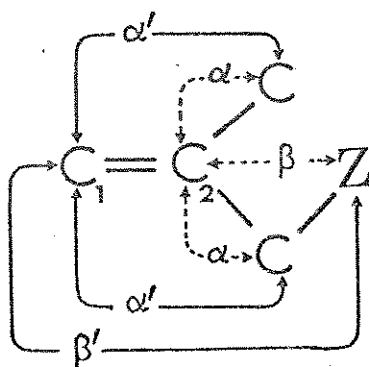


Figura 75. Notação utilizada para o cálculo do deslocamento químico dos carbonos 1 e 2.

O método desenvolvido por Roberts se aplica para olefinas simples ou ramificadas, onde os parâmetros são tabelados para poucos heteroátomos, e os efeitos de um substituinte em alfa e beta são gerais (p.ex. beta para OR), - conforme Tabela 21. Portanto neste estudo determinamos os parâmetros β e β' para cada substituinte, através de dados de deslocamentos químicos de ^{13}C de compostos alílicos existentes na literatura^{110,115}, conforme exemplo a seguir.

$$\begin{aligned} & \text{H}_2\text{C}^1 = \text{CH}^2 - \text{CH}_2 - \text{Z} \\ \text{C}_1 \quad & \delta_{\text{exp.}} = 122,4 + \alpha' + \beta'_Z \\ & \beta'_Z = \delta_{\text{exp.}} - 122,4 - \alpha' \\ \text{C}_2 \quad & \delta_{\text{exp.}} = 122,4 + \alpha + \beta_Z \\ & \beta_Z = \delta_{\text{exp.}} - 122,4 - \alpha \end{aligned}$$

Os parâmetros beta assim determinados , estão -
listados na Tabela 21.

TABELA 21. Parâmetros^a β e β' para o cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos.

Z	Parâmetros deste trabalho		Parâmetros de Roberts ^b	
	β	β'	β	β'
H	0	0		
CH ₃	7,18	-1,13	7,2	-1,8
Cl	1,38	4,20	-1,0	2,0
Br	1,68	4,70	0	2,0
I	3,58	3,90		
OH	4,88	0,30	6,0	-1,0
OMe	2,68	1,20	2,0 ^c	-1,0 ^c
OEt	2,78	0,20		
NMe ₂	3,28	0,40		
NEt ₂	3,28	0,40		
SH	1,98	1,90		

^aem ppm ^bDados das Referências 142 e 19. ^cvalores para OR.

Os fatores de correção devido a ramificação na cadeia que contém os carbonos olefínicos também foram revisados por nós. A interação $\alpha\alpha$ e $\alpha'\alpha'$ foi determinada usando-se como referência o 2-metilpropeno, obtendo-se os valores de -1,94ppm e 4,1ppm respectivamente para estes parâmetros, Figura 76 a e b. Esta interação é semelhante aos fatores de correção corr. α e corr. α' referidos por Roberts, (pg. 47).

Para a correção devido a interação $\alpha\beta$ e $\alpha'\beta'$ usou-se como referência o 2-metilbuteno, resultando -1,25ppm e -0,18ppm respectivamente para estes fatores, Figura 76 c e d.

Os valores de alfa utilizados no cálculo, tanto para o grupo metila como para o grupo metileno substituídos, foram os mesmos de Roberts¹⁴⁵, $\alpha = +10,62$ e $\alpha' = -7,90$.

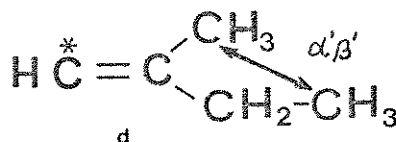
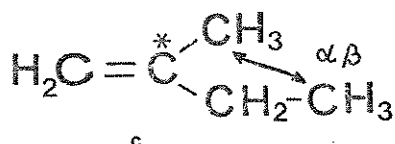
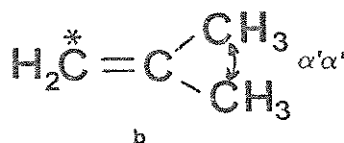
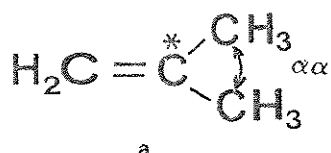


Figura 76. Notação para os parâmetros $\alpha\alpha$ e $\alpha'\alpha'$ (a e b) e $\alpha\beta$ e $\alpha'\beta'$ (c e d).

Os dados obtidos para o deslocamento químico dos carbonos sp^2 dos compostos metálicos, calculados pela Eq. 18 estão na Tabela 22.

Os deslocamentos químicos para os carbonos 1 e 2 calculados desta maneira, apresentam boa concordância com os valores experimentais, com $\Delta\delta$ médio de 0,85ppm, indicando a validade deste método para estimar os deslocamentos químicos dos carbonos sp^2 em compostos metálicos.

A concordância obtida indica que existe uma grande diferença de comportamento entre os compostos carbonílicos e olefinas. No caso dos compostos carbonílicos, os deslocamentos químicos de ^{13}C do carbono carbonílico de cetonas e amidas não podiam ser calculados através de regras

de aditividade^{2,186}, pois as discrepâncias ($\Delta\delta$) eram maiores que os próprios efeitos dos parâmetros utilizados no cálculo.

TABELA 22. Deslocamentos químicos calculados e experimentais para $\text{CH}_2 = \underset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)\underset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{Z}$ em ppm

Z	C-2			C-1		
	δ_{calc}	δ_{exp}	$\Delta\delta$	δ_{calc}	δ_{exp}	$\Delta\delta$
CH ₃	147,63	147,63	0,00	109,39	108,68	0,71
Cl	141,83	141,14	0,69	114,63	114,62	0,01
Br	142,13	141,43	0,70	115,22	115,59	0,37
I	144,03	142,52	1,51	114,42	114,27	0,15
OH	145,33	144,19	1,14	110,82	108,98	1,84
OMe	143,13	141,90	1,23	111,72	111,87	0,15
OEt	143,23	142,23	1,00	110,72	111,53	0,81
NMe ₂	143,83	143,13	0,70	110,72	112,67	1,95
NEt ₂	143,73	144,07	0,34	110,92	112,04	1,12
SH	142,43	144,37	1,94	112,42	111,96	0,46

Assim enquanto no caso dos compostos carbonílicos α -monossustituídos as interações de orbitais entre o heteroátomo e o grupo carbonila são importantes, no caso de compostos metálicos as interações entre o heteroátomo e a dupla olefínica são menos significativas.

3.6. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO $^{13}\text{C-H}$.

As constantes de acoplamento, carbono-hidrogênio-para a série de compostos metálicos deste trabalho, foram obtidas a partir dos dados espectrais fornecidos pelos espectros de carbono-13 acoplado com próton, portanto os valores de $^1J_{\text{C,H}}$ apresentados a seguir são valores médios.

3.6.1. ACOPLAMENTO ^{13}C -H ATRAVÉS DE UMA LIGAÇÃO. ($^1J_{\text{CH}}$).

Os valores obtidos para o acoplamento através de uma ligação, estão listados na Tabela 23.

TABELA 23. Constantes de acoplamento $^1J_{\text{CH}}$ de 2-metilpropenos 3-substituídos.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_2 - \text{Z} \end{array} \\ \text{1} \qquad \text{2} \qquad \text{3} \qquad \text{4} \end{array}$$

Z	$^1J_{\text{C-H}} \text{ (Hz)}$				
	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₄ -H	C ₅ -H	C ₆ -H
H	157,00	126,00	126,00	-	-
Cl	155,87	146,53	125,75	-	-
Br	157,31	154,10	124,45	-	-
I	156,64	148,60	126,67	-	-
OH	155,95	142,45	126,47	-	-
OMe	157,31	141,48	126,18	141,42	-
OEt	155,98	138,43	125,63	140,06	124,82
SH	156,00	138,00	126,00	-	-
SMe	154,45	135,71	123,80	138,43	-
SEt	155,86	134,69	127,30	138,10	126,00
N(Me) ₂	153,90	130,92	125,92	133,57	-
N(Et) ₂	153,70	130,33	122,35	132,99	124,95

Conforme os valores tabelados para $^1J_{\text{CH}}$, podemos observar que o efeito do substituinte para os carbonos 1 e 4 é muito pequeno, estando estes valores entre 153 e 157Hz para o C-1, e entre 122 e 127Hz para o C-4. Esta pequena variação, também observada para os deslocamentos químicos destes mesmos carbonos, já era prevista, devido a distância do substituinte em relação a estes carbonos.

Por outro lado, o carbono 3, apresenta uma grande variação nos valores de $^1J_{\text{C}_3\text{H}}$, que é observada quando se compara o $^1J_{\text{C}_3\text{H}}$ de 126Hz do 2-metilpropeno, com os demais compostos da série. Esta variação reflete a direta substitui

ção, o que proporciona uma modificação na carga efetiva do carbono.

Sabe-se que além da hibridização, um dos principais fatores que afetam a magnitude de $^1J_{CH}$ é a eletronegatividade do substituinte, entretanto, para os compostos metálicos, tentativas de correlacionar a eletronegatividade de Pauling¹⁸⁷ do substituinte com $^1J_{C_3H}$, não forneceram nenhuma correlação linear geral. Por outro lado, observa-se uma correlação para $^1J_{C_3H}$ com o efeito de campo de Swain - Lupton¹⁸⁵ ($\mathcal{F}$), que é uma medida para o efeito indutivo exercido pelo substituinte, Figura 77.

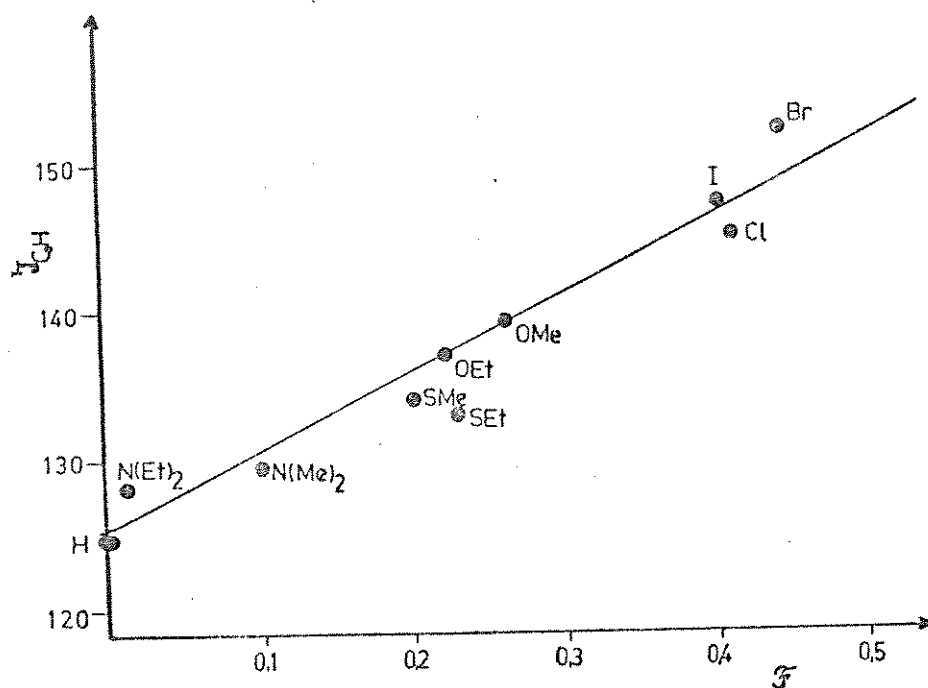


Figura 77. Correlação entre a constante de acoplamento $^1J_{CH}$ do carbono 3, em Hz, e o efeito de campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$)

Equação da reta: $^1J_{C,H} = 126,32 + 54,46.\mathcal{F} \quad r=0,963$

Na correlação obtida na Figura acima, todos os pontos são considerados, a análise de regressão obtida não considerando os pontos para NEt₂ e SEt, nos fornece um coeficiente de correlação $r=0,993$, indicando que para es -

tes substituintes, outros fatores, além do efeito de campo devem ter significativa importância, o que faz com que estes substituintes caiam fora da reta.

Foram feitas, outras tentativas de correlacionar o $^1J_{C_3H}$, por exemplo com os deslocamentos químicos de ^{13}C , não fornecendo nenhuma correlação linear geral.

3.6.2. ACOPLAMENTO $^{13}C-H$ ATRAVÉS DE DUAS LIGAÇÕES. ($^2J_{CH}$)

O acoplamento geminal $^2J_{CH}$ é normalmente pequeno¹²⁴, sendo muitas vezes sua determinação dificultada pela pouca resolução na expansão dos sinais.

Para os compostos metálicos, somente o carbono 2 apresenta acoplamento geminal, através da ligação pi, - com os hidrogênios olefínicos e através de ligações sigma- com os hidrogênios dos grupos metila e metileno substituído.

Seus valores não foram determinados devido a baixa resolução dos seus sinais, pela expansão à partir de espectros à 100MHz sendo praticamente impossível a determinação mesmo que aproximada para este acoplamento. Em espectros obtidos na Bruker para alguns compostos à 250MHz, observa-se o desdobramento das linhas no sinal do carbono 2, Nas Figuras 78 e 79, temos o sinal do carbono 2 expandido, para alguns compostos metálicos, demonstrando a dificuldade em determinar os valores para $^2J_{C_2H}$, através de um ou de outro caminho de acoplamento, desde que a forma do sinal, com sobreposição de linhas, indicam que os valores - destes acoplamentos além de serem pequenos são diferentes.

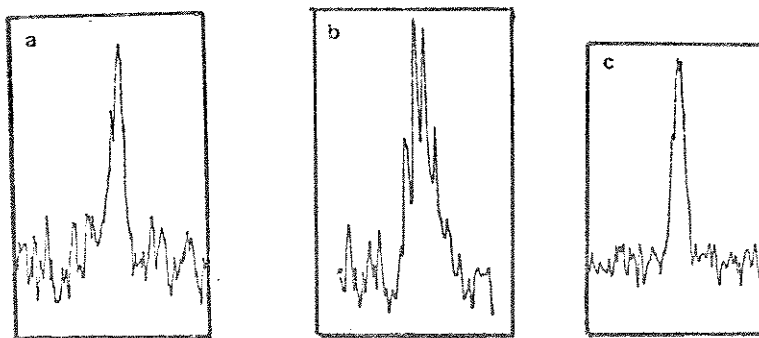


Figura 78. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono olefínico quaternário (C-2), dos compostos metalílicos - com (a) I (b) NEt_2 (c) OMe ligados ao carbono 3, espectro obtido à 100 MHz.

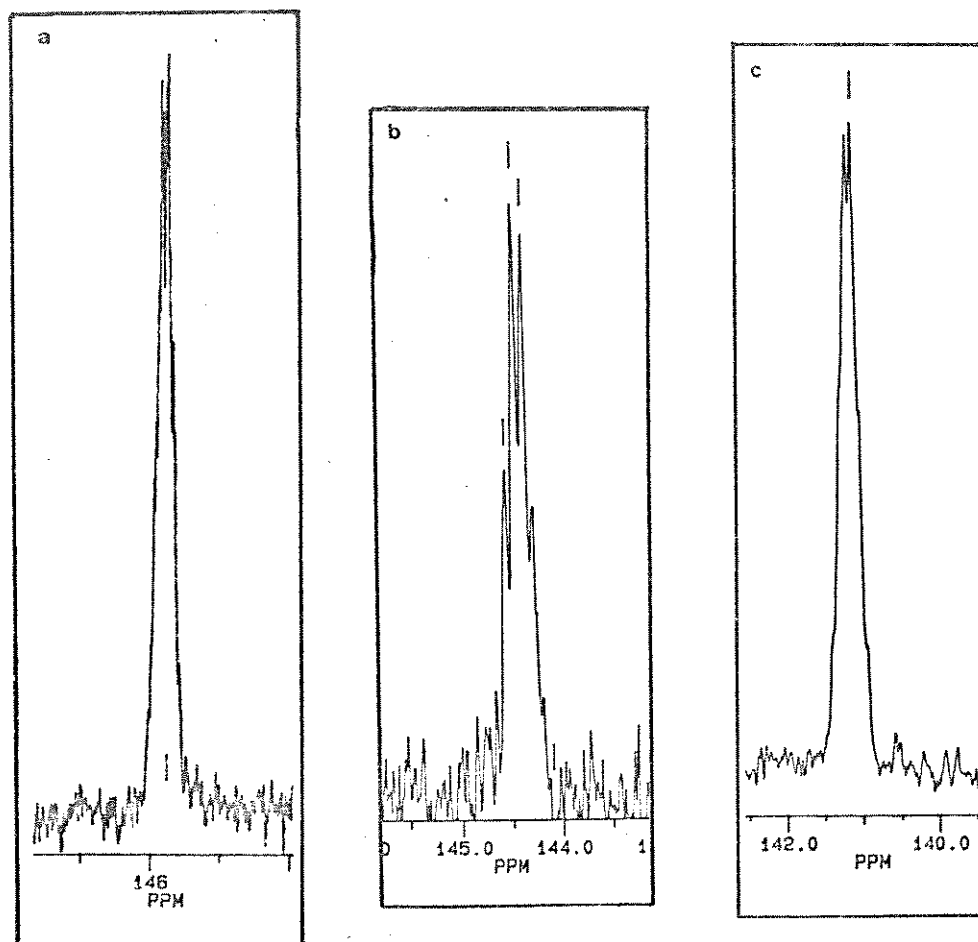


Figura 79. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono olefínico quaternário (C-2), dos compostos metalílicos - com (a) OH (b) NEt_2 (c) Cl ligados ao carbono-3, espectro obtido à 250 MHz.

3.6.3. ACOPLAMENTO ^{13}C -H ATRAVÉS DE TRES LIGAÇÕES. ($^3J_{\text{CH}}$)

O acoplamento vicinal entre carbono-hidrogênio para os compostos metálicos é observado para os carbonos C-1, C-3 e C-4, sendo que o carbono C-1 acopla com os hidrogênios do grupo metila e os hidrogênios do grupo metileno substituído, resultando num sexteto. Os carbonos C-3 e C-4 acoplam com os hidrogênios olefínicos e com os hidrogênios do grupo metila e metileno substituído, respectivamente, observando-se que para estes carbonos os sinais são mais complexos, os multipletos observados através da expansão do espectro de ^{13}C acoplado com próton, mostram que estes acoplamentos são diferentes, conforme podemos visualizar pelas Figuras 80 e 81; em que os sinais assimétricos demonstram a dificuldade em se medir estes acoplamentos.

Tentativas de aplicar técnicas experimentais, como o desacoplamento seletivo de prótons e a observação dos demais sinais de ^{13}C acoplado com os demais prótons não forneceram bons resultados devido a capacidade do aparelho a disposição (XL-100).

Na Figura 82, temos os sinais para o carbono C-1 apresentando um sexteto, em que os valores médios obtidos para todos os substituintes estão em torno de 5Hz.

A seguir apresentaremos os espectros de r.m.n. de ^{13}C , desacoplado e acoplado com próton obtidos à 100 MHz para os compostos metálicos, Figuras 83 à 96.

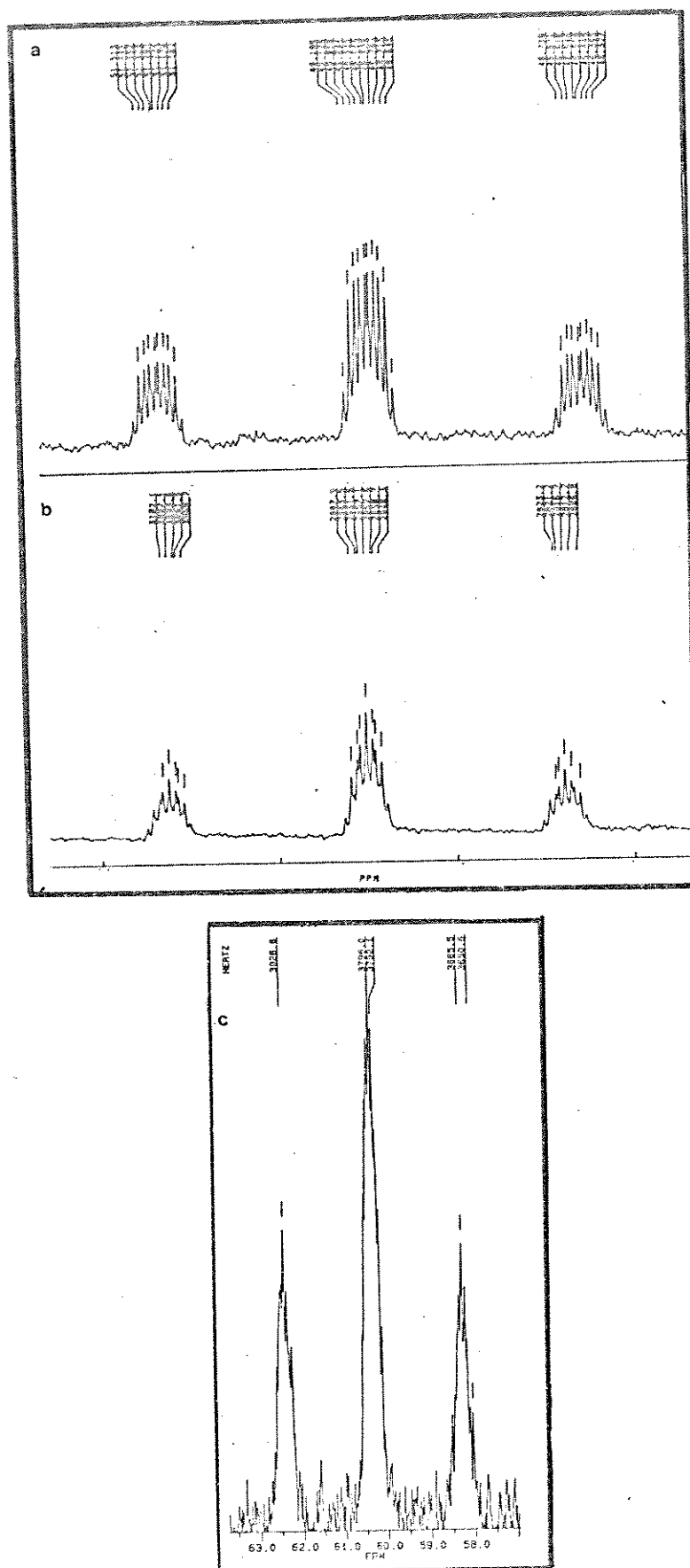


Figura 80. Expansão do sinal de ^{13}C do carbono (C-3) dos compostos metálicos com (a)-Cl, (b)-OH, e (c)- NEt_2 ligados a este carbono, espectros acoplados, obtidos à 250MHz.

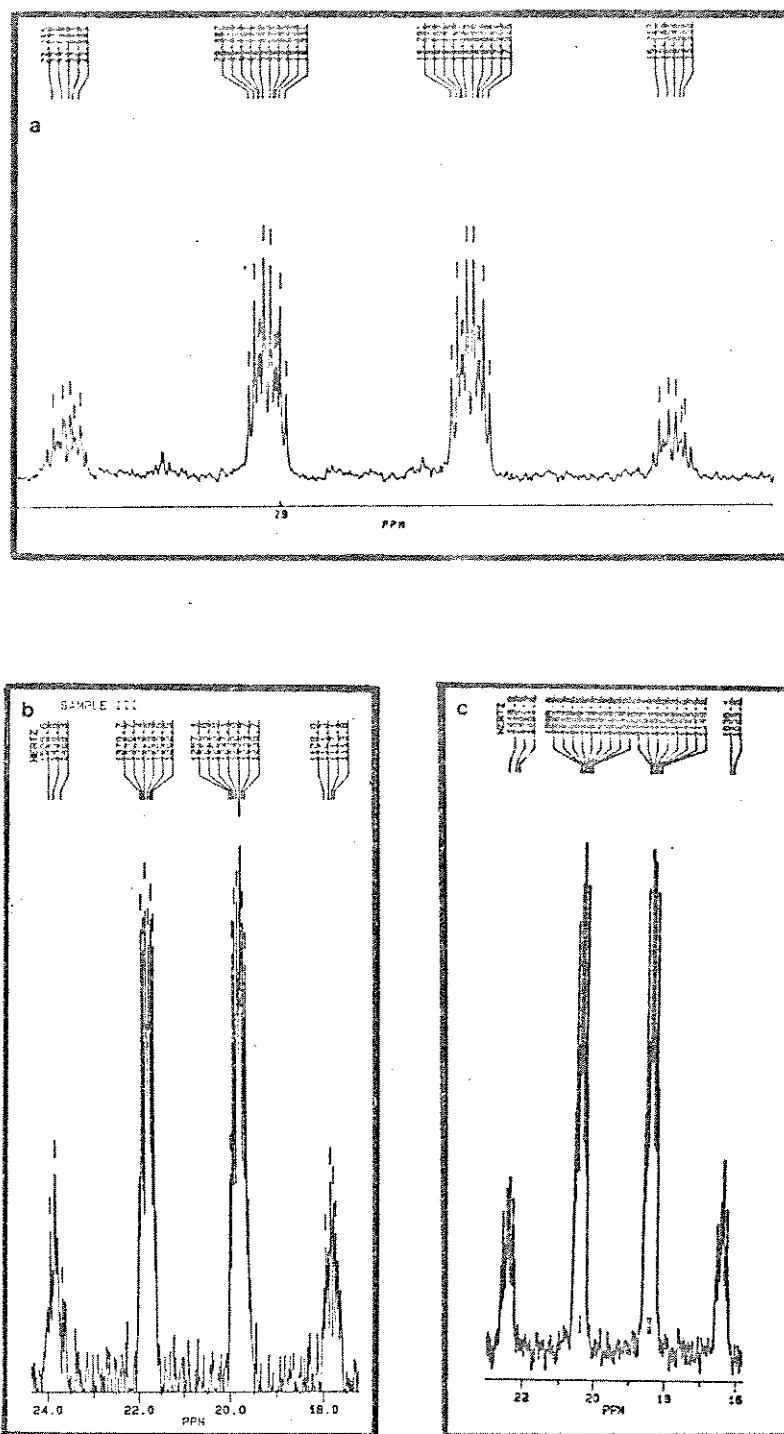


Figura 81. Expansão do sinal de ^{13}C ao carbono(C-4) aos compostos metalílicos com (a)-Cl, (b)- NEt_2 e (c)-OH ligados ao carbono-3, espectros acoplados obtidos à 250MHz.

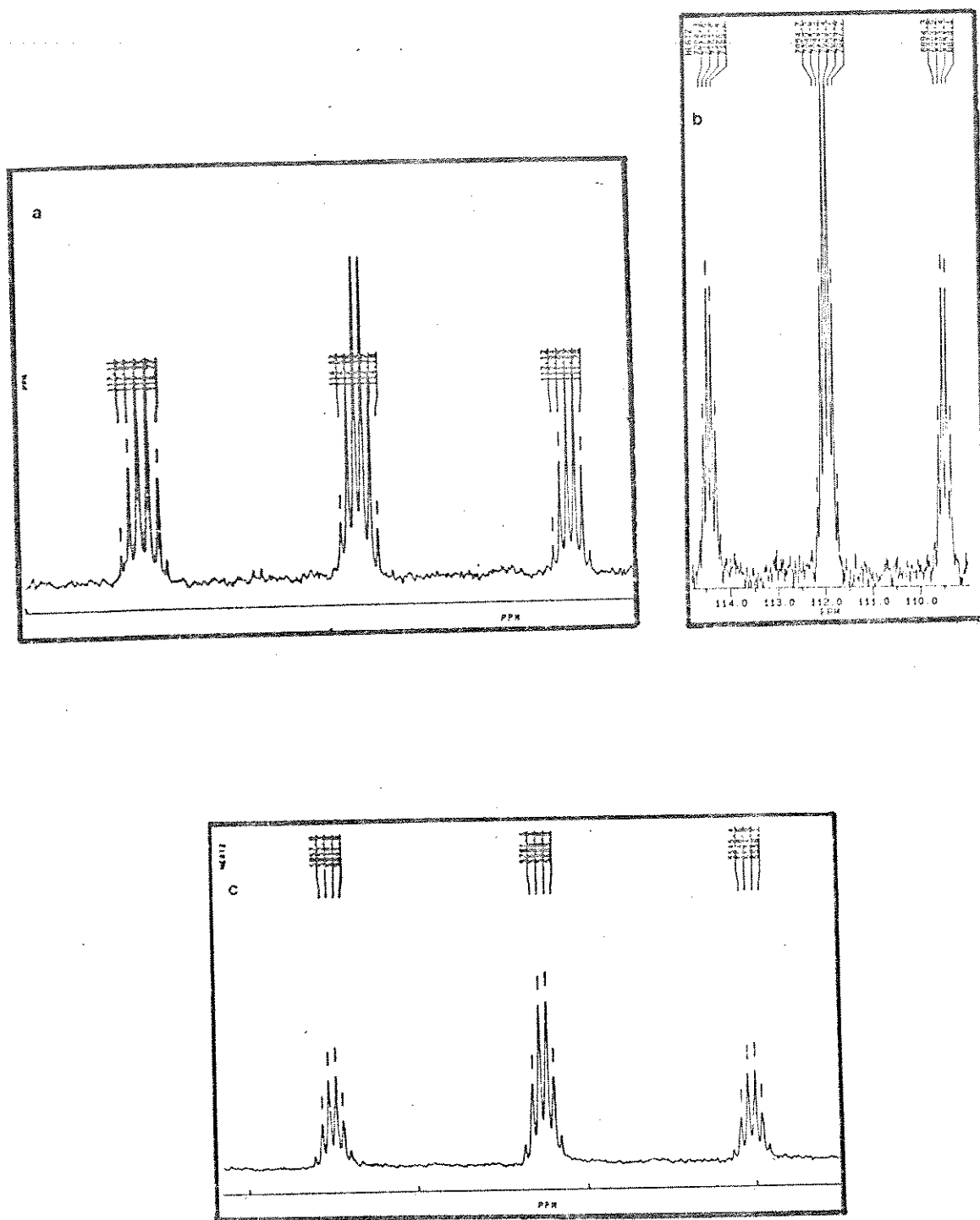


Figura 82. Expansão do sinal de ^{13}C do C-1 dos compostos metálicos com (a)-Cl, (b)- NEt_3 e (c)-OH ligados ao carbono-3, espectros acoplados obtidos à 250MHz.

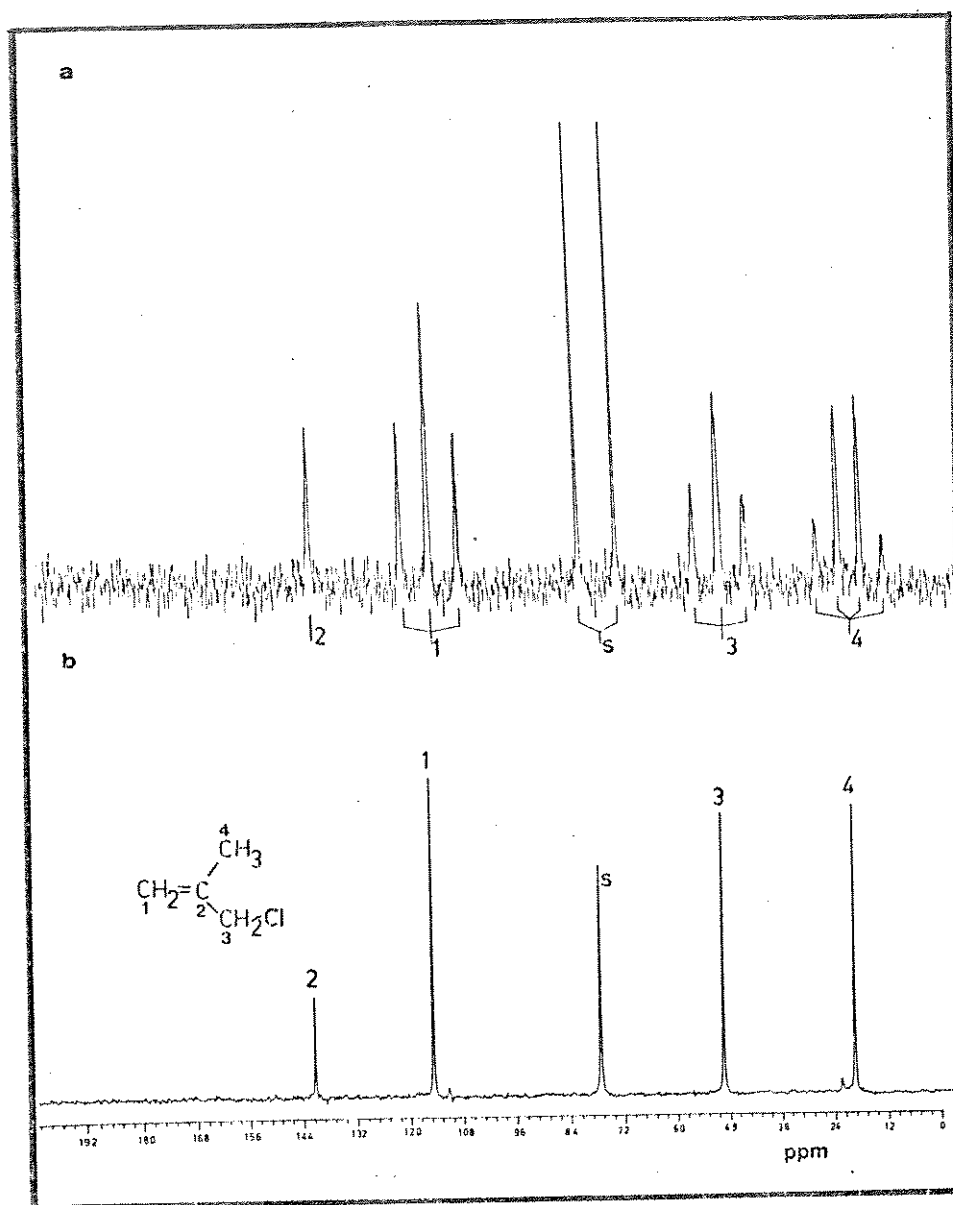


Figura 83. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-cloro-2-metilpropeno (1), em CHCl_3 , (100MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

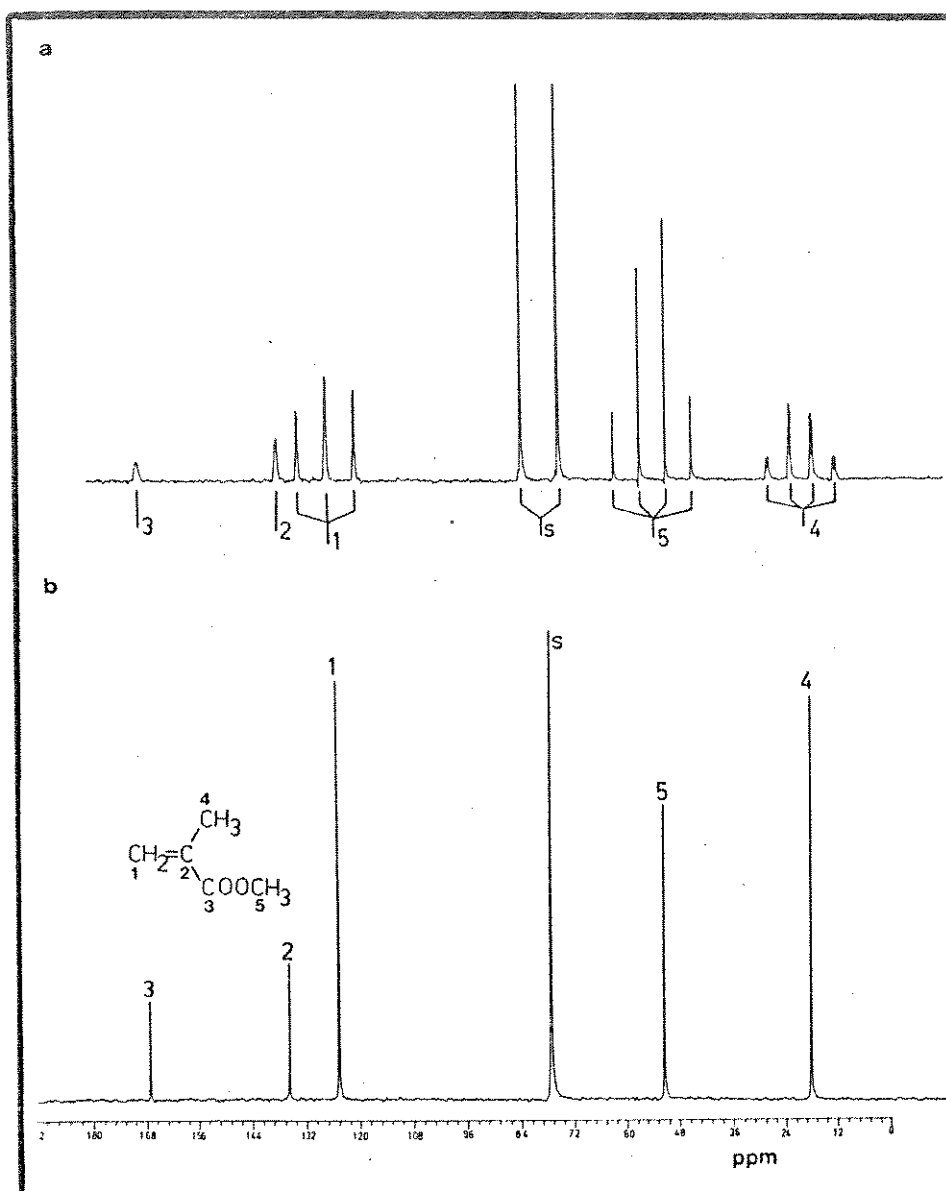


Figura 84. Espectro de r.m.n. de ^{13}C ao 2-metilpropenoato de metila (2), em CHCl_3 (100 MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

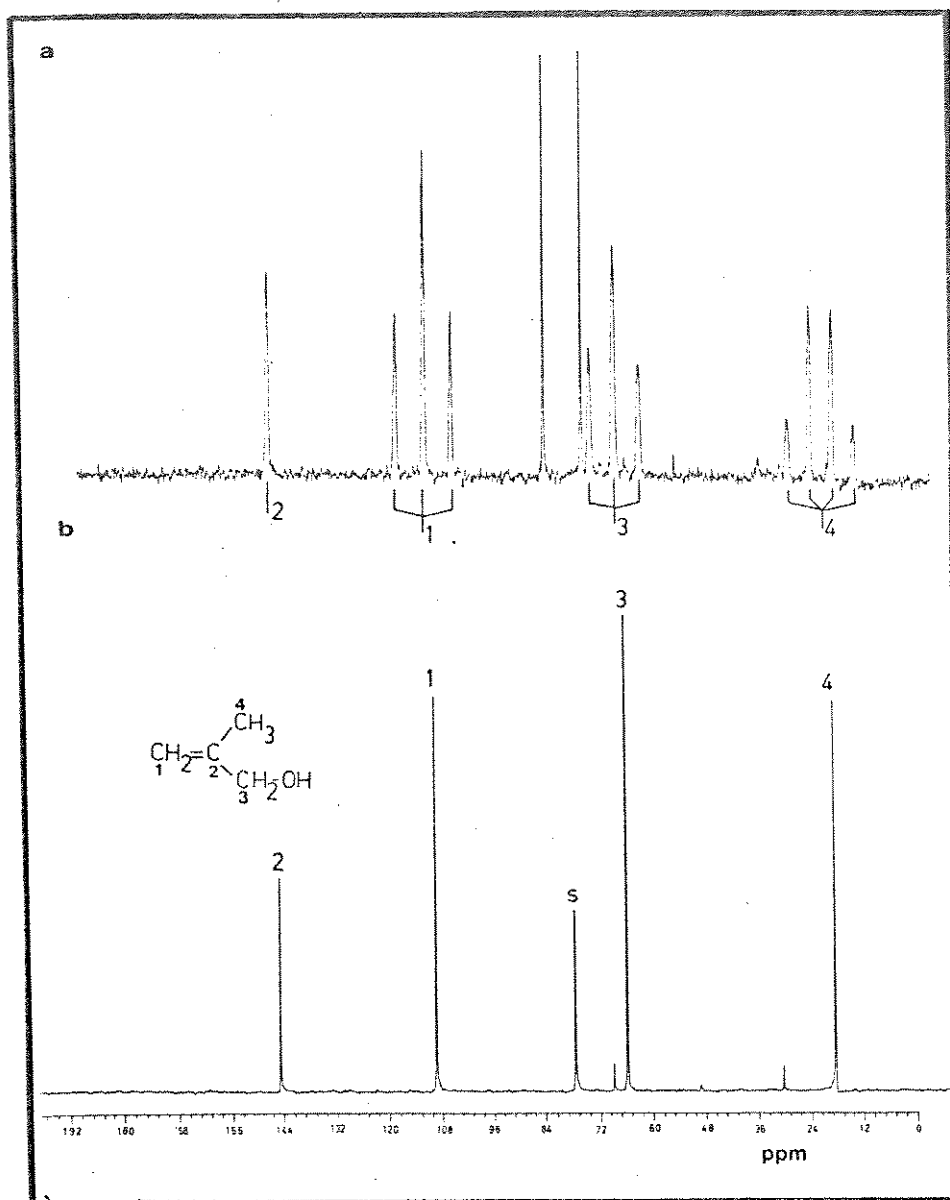


Figura 85. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 2-metilpropen-3-ol (3), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

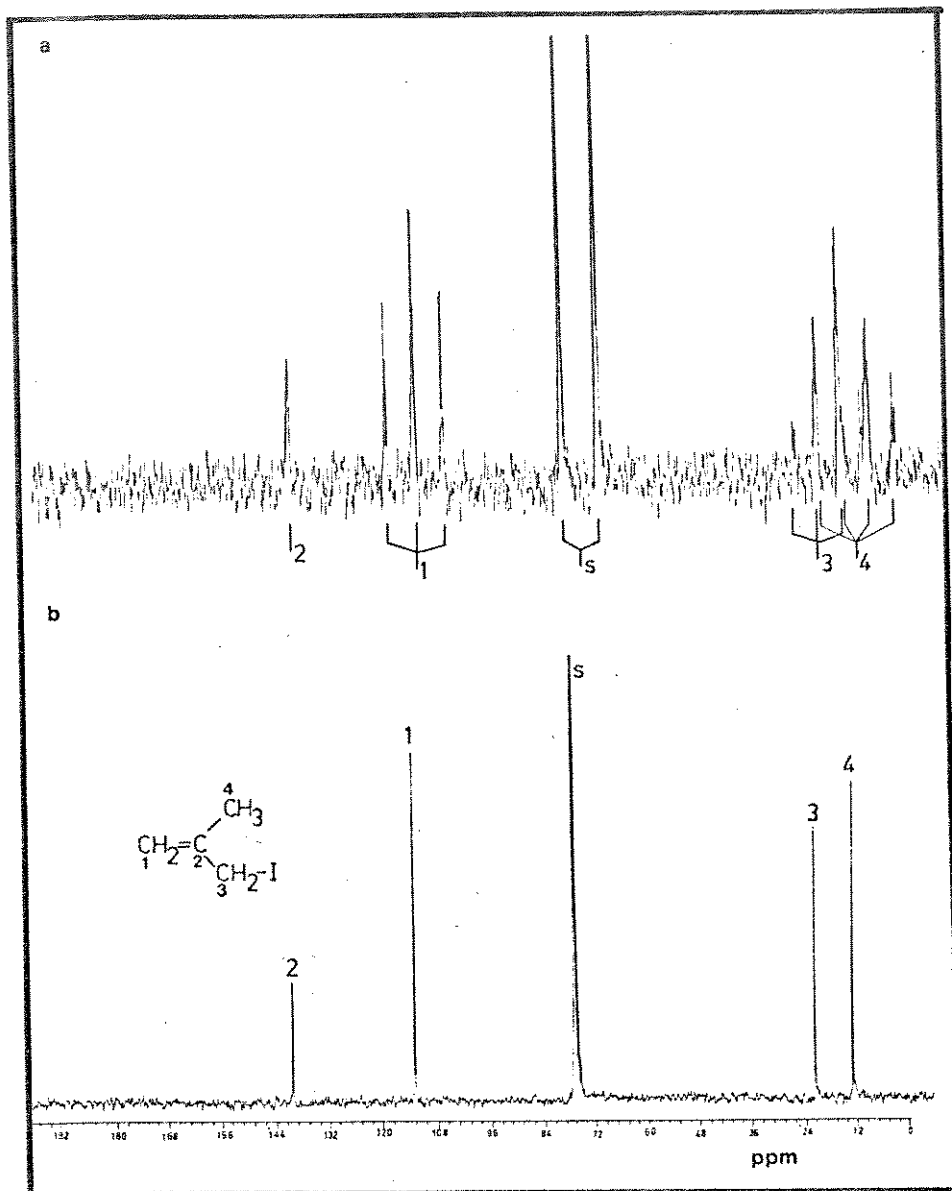


Figura 86. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-iodo-2-metilpropeno (4), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

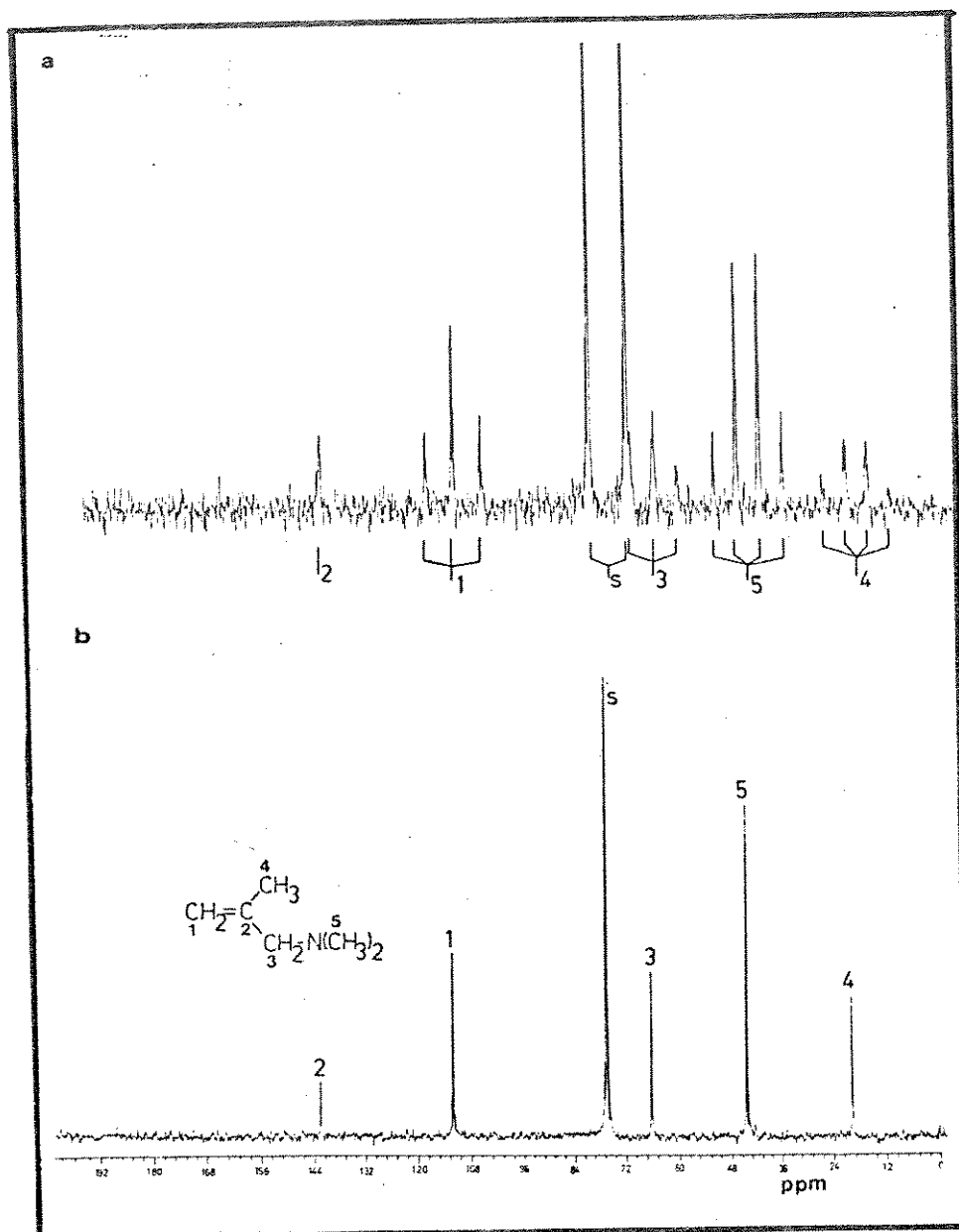


Figura 87. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-*N,N*-Dimetilamino-2-metilpropeno (5) em CHCl_3 (100 MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

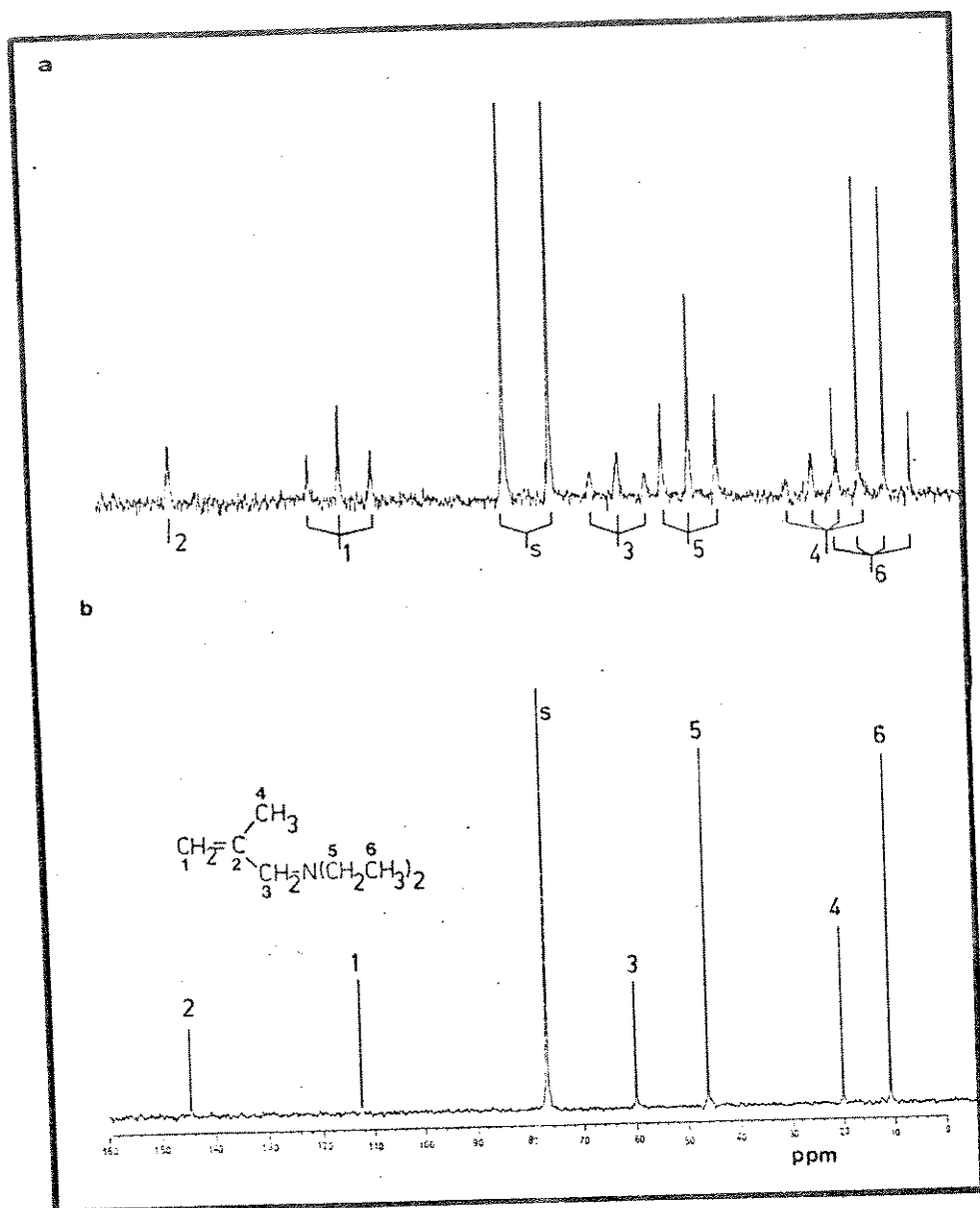


Figura 88. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno (6), em CHCl_3 (100 MHz), (a)-acoplado com próton (DA), (b)-desacoplado (DFL).

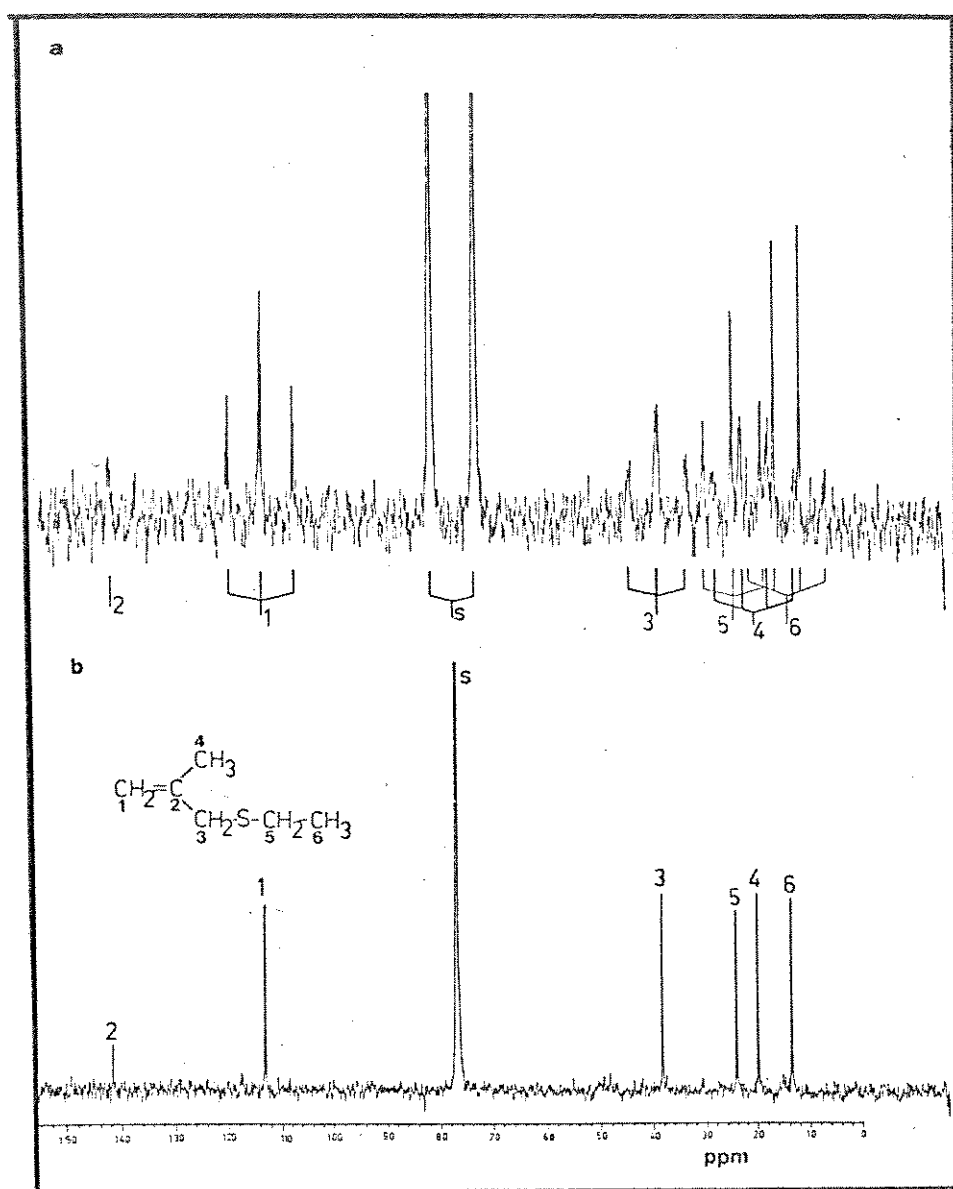


Figura 89. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-etiltio-2-metilpropeno (7), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DFA) e (b)-desacoplado (DFL).

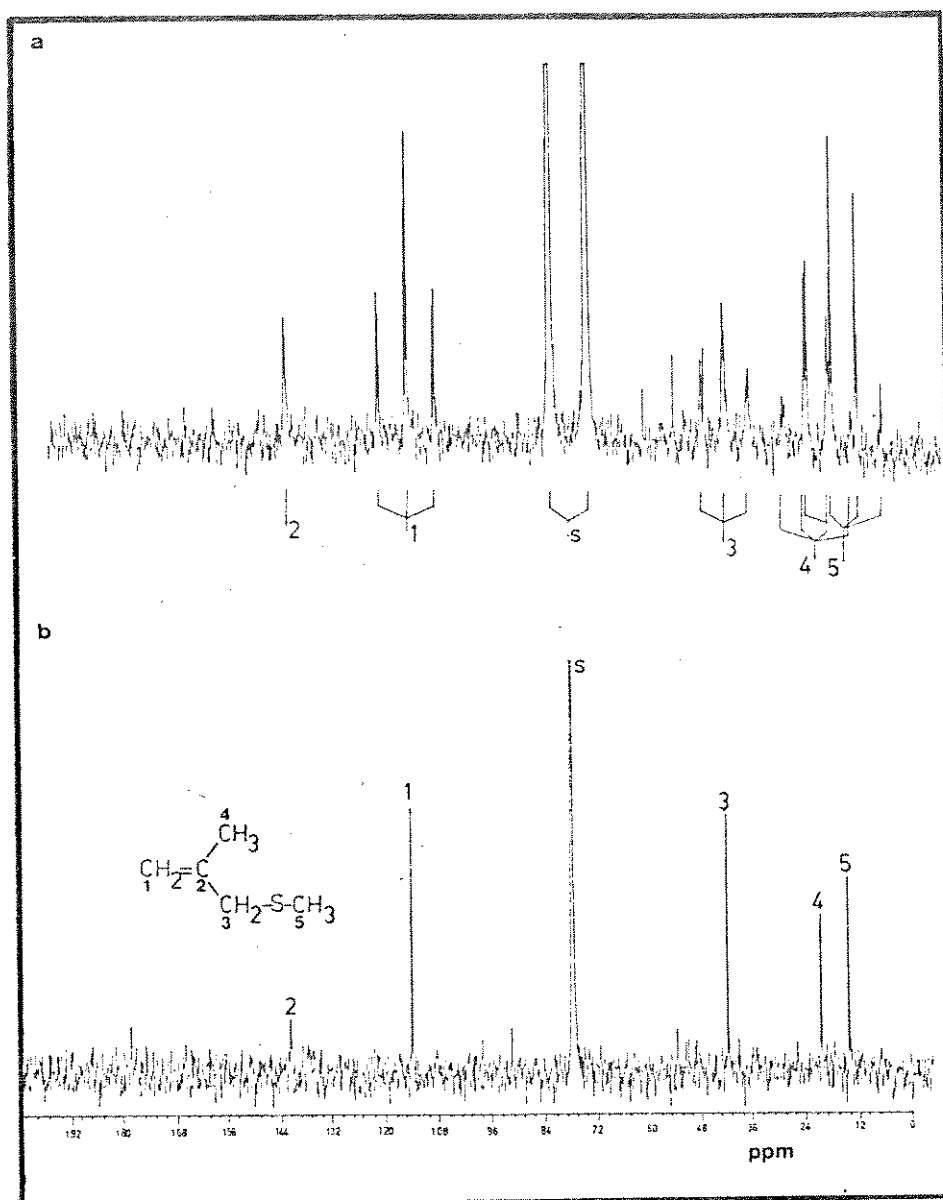


Figura 90. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-metiltiltio-2-metilpropeno (3) em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DFA) e (b)-desacoplado (DFL).

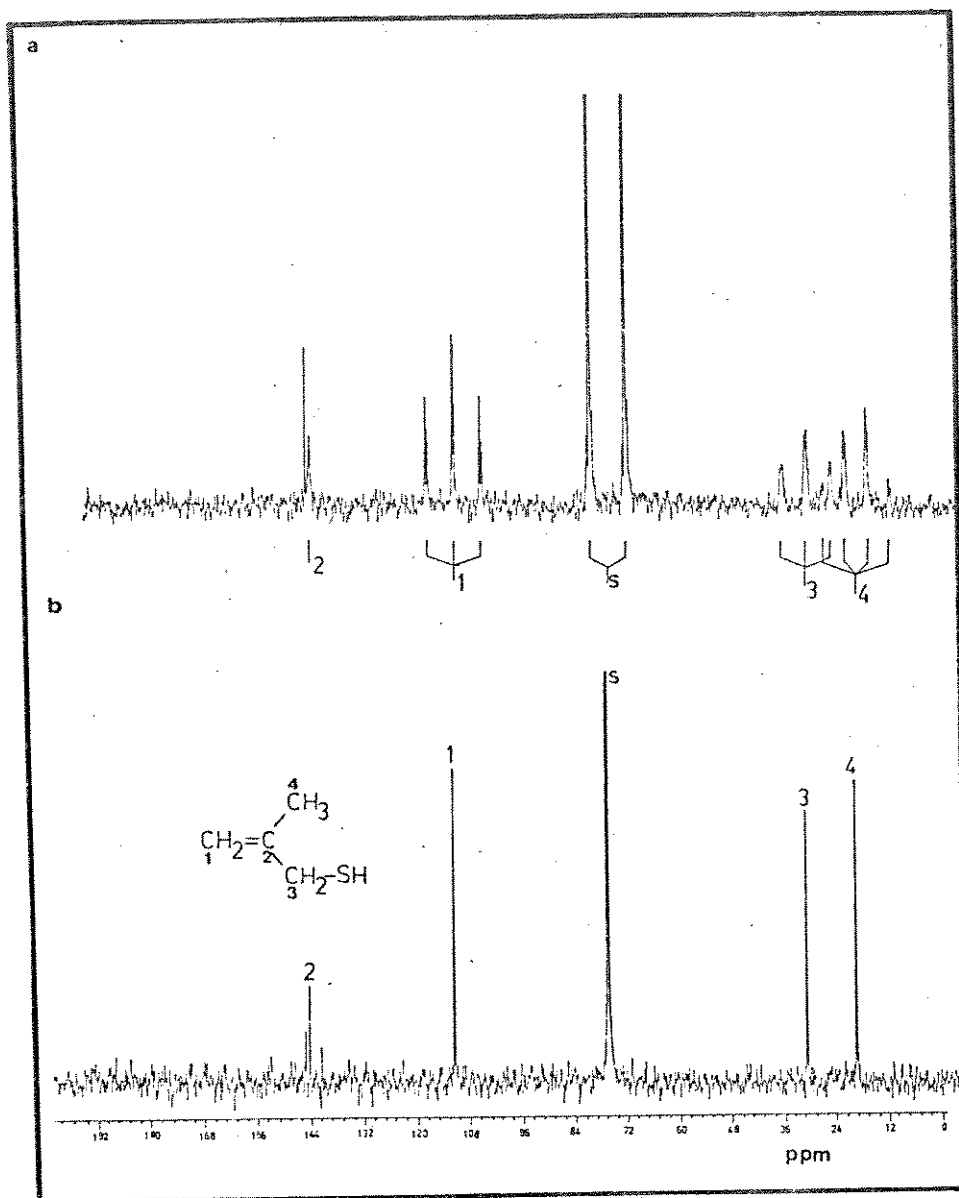


Figura 91. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-tiol-2-metilpropeno (9), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com-próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

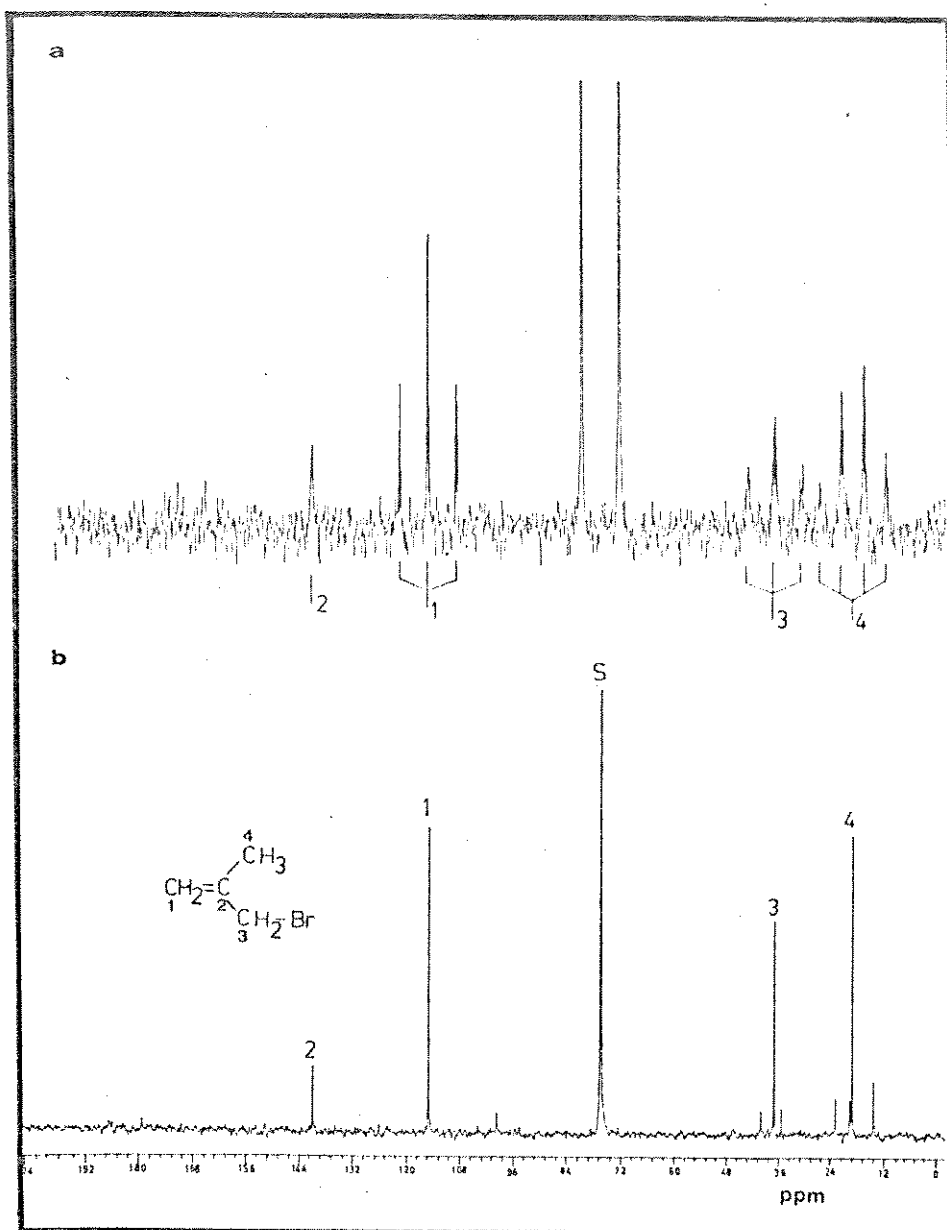


Figura 92. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-bromo-2-metilpropeno (10), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

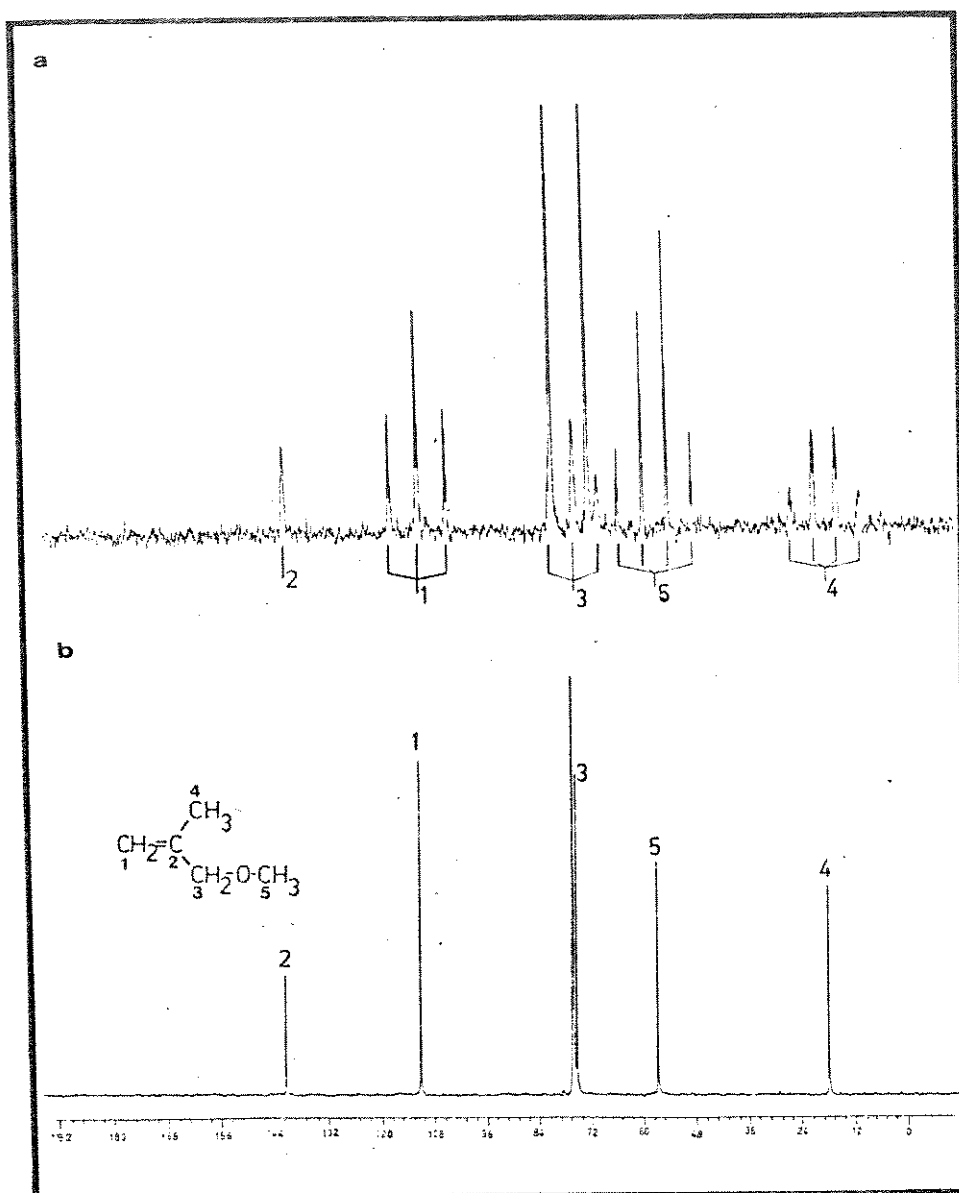


Figura 9.3. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-metóxi-2-metilpropeno (11), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

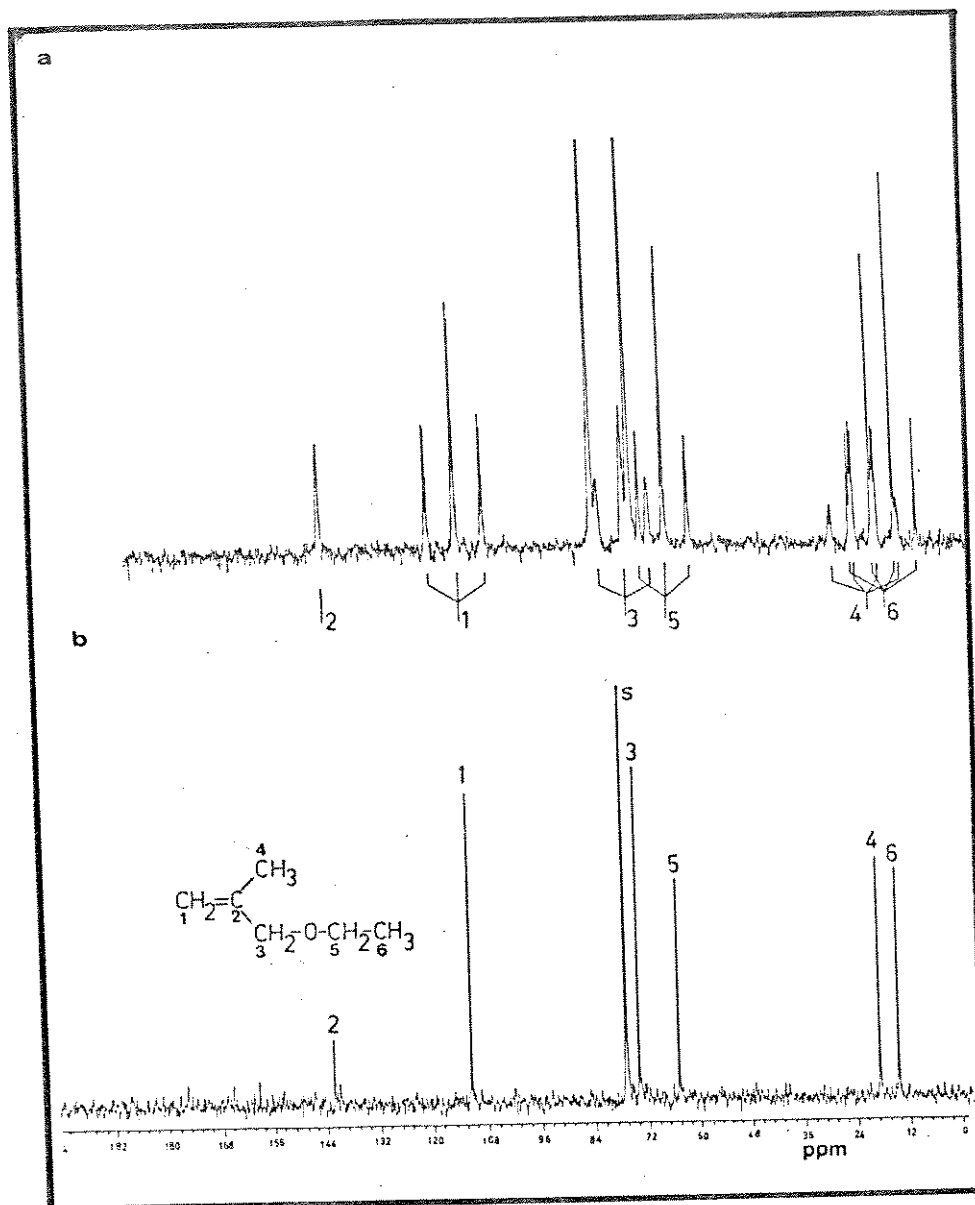


Figura 9.4. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 3-etóxi-2-metilpropeno (12), em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

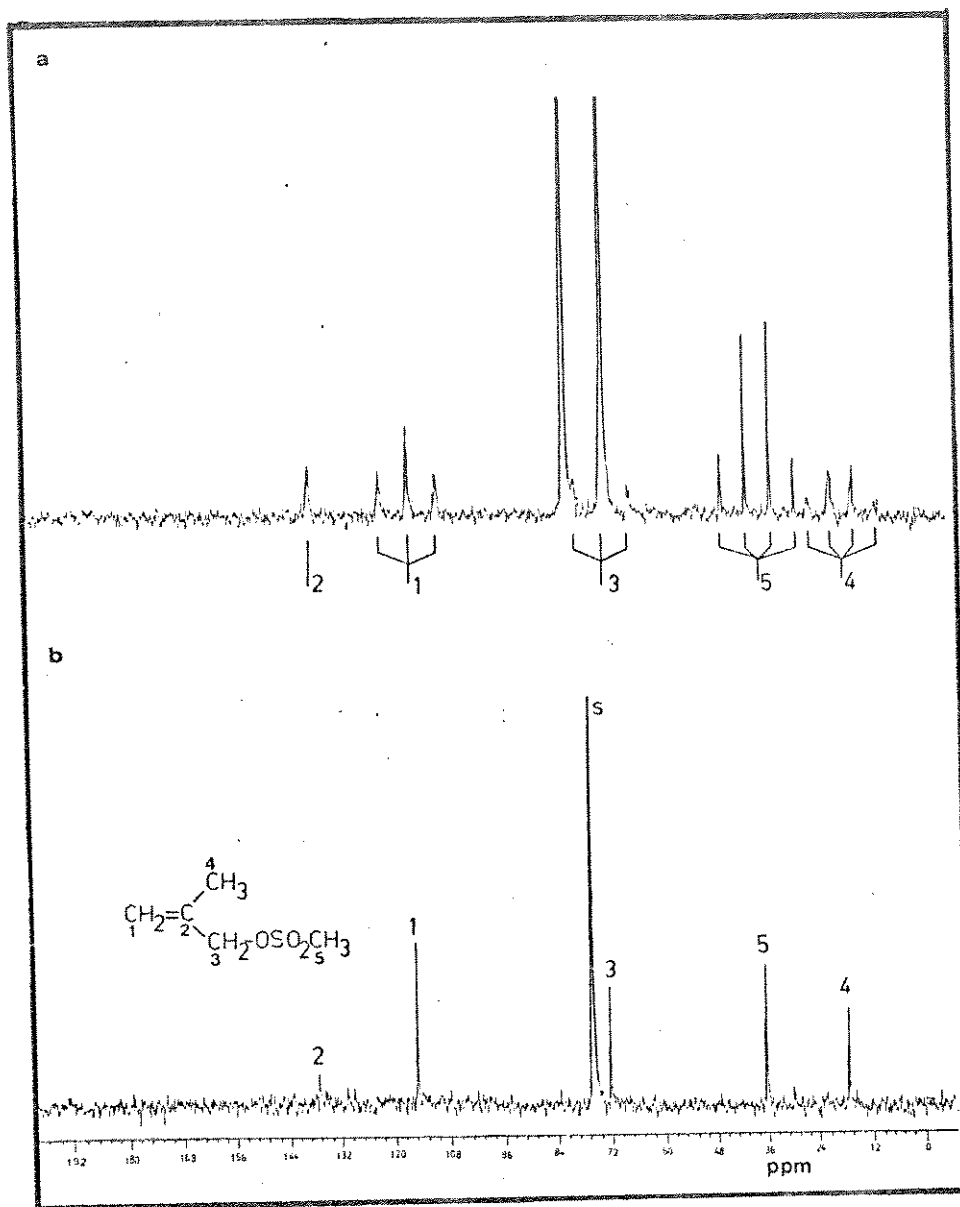


Figura 95. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do metanossulfonato de 2-metil-3-propenila (13), em CHCl_3 (100 MHz), (a)-acoplado com próton (DA) e (b)-desacoplado - (DFL).

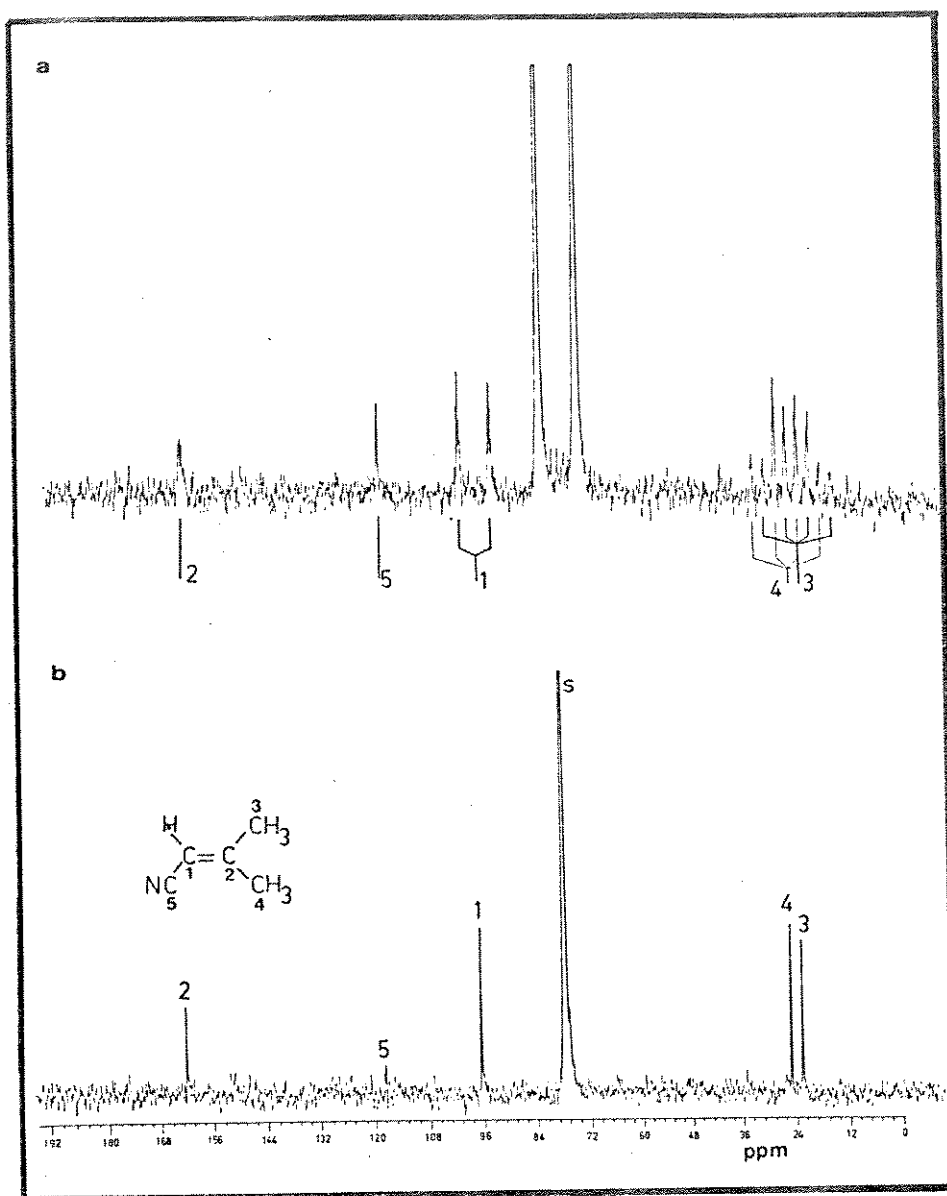


Figura 96. Espectro de r.m.n. de ^{13}C do 1-ciano-2-metilpropeno (14) em CHCl_3 (100MHz), (a)-acoplado com -próton (DA) e (b)-desacoplado (DFL).

Capítulo 4

ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE 2-METILPROPENOS 3-SUBSTITUÍDOS.

Neste capítulo faremos uma breve análise das bandas características dos espectros de infravermelho dos 2-metilpropenos 3-substituídos, visto que estes espectros foram obtidos como complemento na caracterização dos compostos obtidos experimentalmente.

Os espectros de i.v. foram obtidos em solução de CCl_4 , conforme descrito na Parte Experimental.

Em compostos olefínicos, a absorção característica é a vibração de estiramento da ligação dupla ($\text{C}=\text{C}$). Nos 2-metilpropenos 3-substituídos, esta absorção ocorre entre $1660\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$, com intensidade média.

A vibração de estiramento $=\text{C-H}$ destes compostos é também bem característica ocorrendo entre $3090\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$. As frequências de estiramento C-H dos grupos CH_2 e CH_3 ocorrem sempre a frequências menores que 3000 cm^{-1} . Observando-se para os compostos que contém o grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ e OCH_3 , um desdobramento nas bandas nesta região. Estes desdobramentos das bandas C-H foram observados¹⁸⁸ em compostos que contém Oxigênio e Nitrogênio ligados a CH_2 e CH_3 , - onde o par de elétrons destes átomos não está deslocalizado. O que ocorre é uma interação do par de elétrons do Oxigênio ou Nitrogênio com a ligação C-H , levando esta a uma posição *trans* a do heteroátomo, como resultado desta interação, - uma não equivalência das ligações C-H do mesmo átomo de carbono é observada, sendo refletida no espectro de infravermelho pelo desdobramento das bandas.

Outra banda característica é a deformação fora do plano para o grupo $=\text{C-H}$, de intensidade forte, observando-se

que para os compostos metálicos seu valor praticamente - não varia para a maioria dos compostos, (conforme Tabela 24 coluna b) .

Na Tabela 24, estão listadas as principais bandas que caracterizam os 2-metilpropenos 3-substituídos.

TABELA 24. Frequências de absorção no infravermelho em cm^{-1} de 2-metilpropenos 3-substituídos: $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Z}$

Z	C=C ^c	=C-H		C-Z
		(a)	(b)	
Cl	1650	3080	910	660
Br	1655	3090	910	615
I	1640	3090	910	570
OH	1660	3090	900	1020
OMe	1655	3080	910	1120
OEt	1650	3080	900	1120
NMe ₂	1640	3070	900	1450
NEt ₂	1650	3080	900	1450
SH	1650	3090	900	-
SMe	1640	3090	900	-
SEt	1650	3090	900	-

vibração de: (a) estiramento C-H (b) deformação fora do plano, ^c estiramento C=C.

Na Tabela 24 as frequências para a absorção da - ligação C-S não estão listadas, porque estas absorções são fracas e ocorrem normalmente na região de $715\text{--}620\text{ cm}^{-1}$, embora se observe absorções nesta região para $\text{Z}=\text{SH}$ e SEt , procuramos não atribuir, desde que nesta região também temos a absorção do solvente CCl_4 , em que foram obtidos os espectros.

Nas Figuras 97 a 110 , encontram-se os espectros de infravermelho dos compostos metálicos. Também encontram-se os espectros de infravermelho para os compostos auxiliares sintetizados neste trabalho, como o 2-metilpropenoato de metila(3), metanosulfonato de 2-metil-3-propenila(13) e 1-ciano-2-metilpropeno(14).

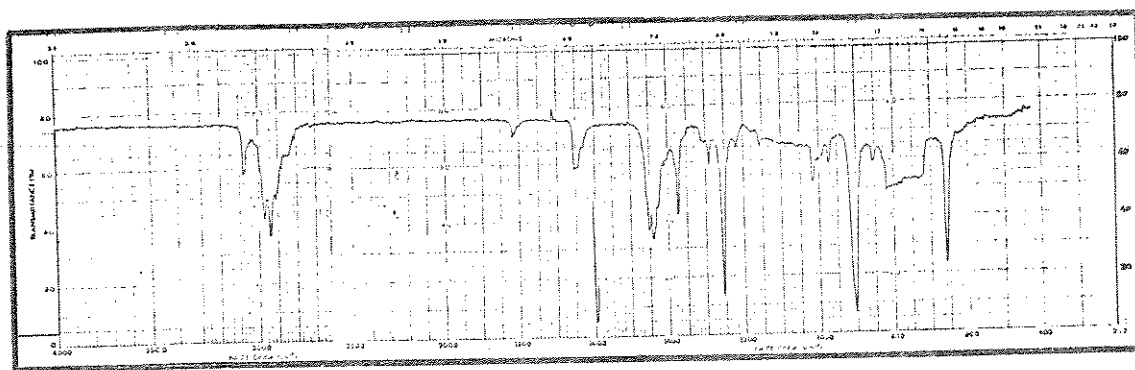


Figura 97. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-cloro-2-metilpropeno (1).

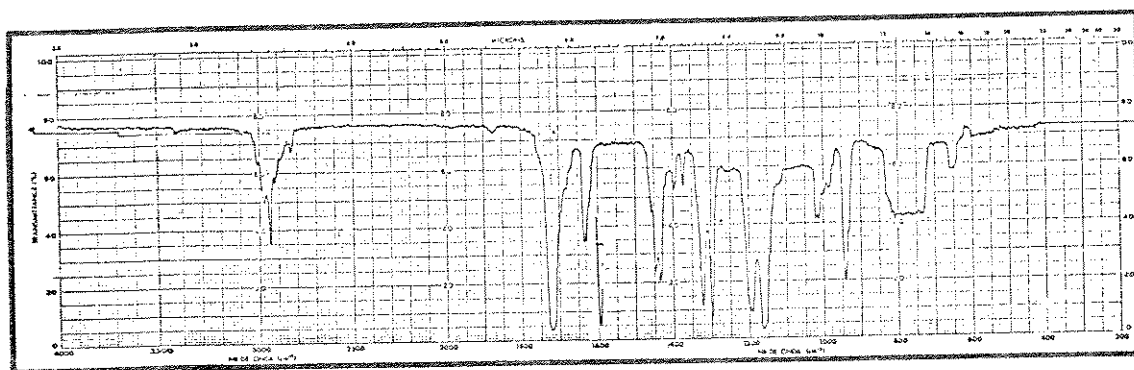


Figura 98. Espectro de I.V. (CCl_4) do 2-metilpropenoato de metila (2).

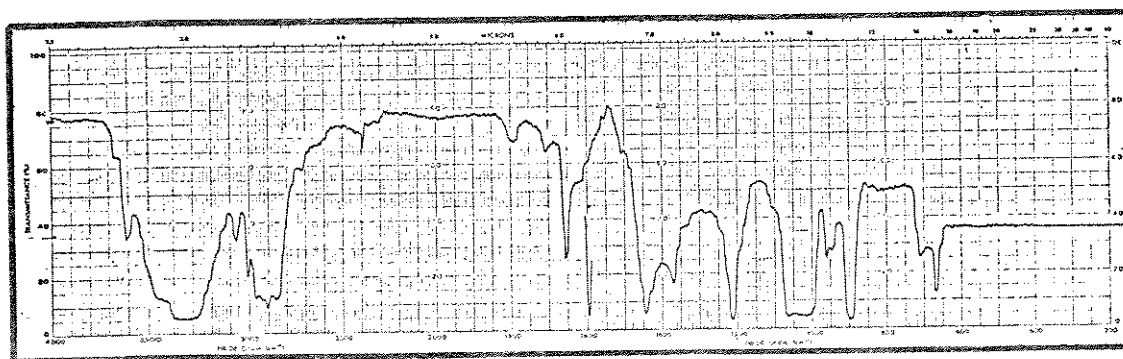


Figura 99. Espectro de I.V. (CCl_4) do 2-metilpropen-3-ol (3).

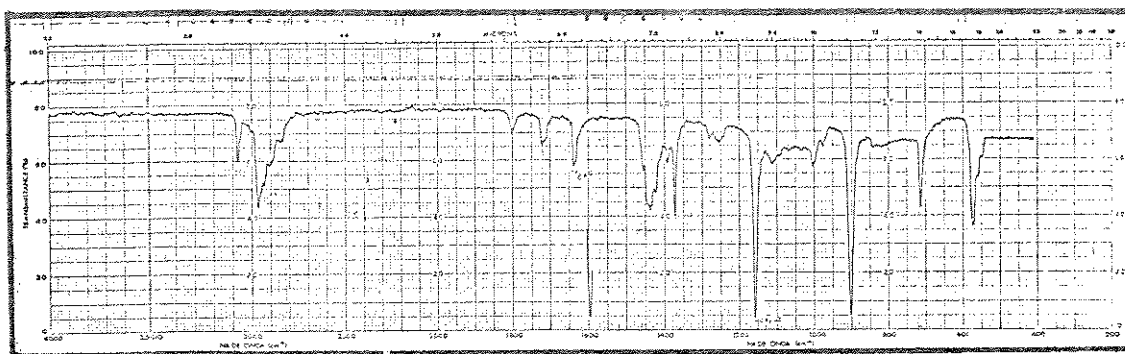


Figura 100. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-iodo-2-metilpropeno (4).

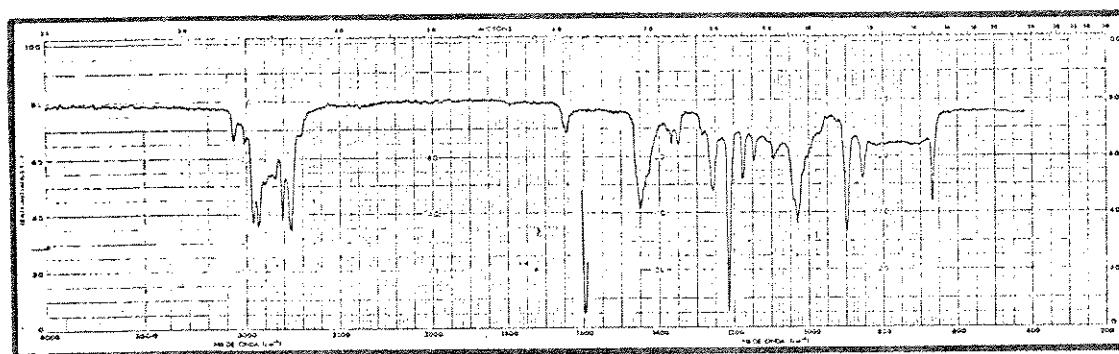


Figura 101. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-N,N-Dimetilamino-2-metilpropeno (5)

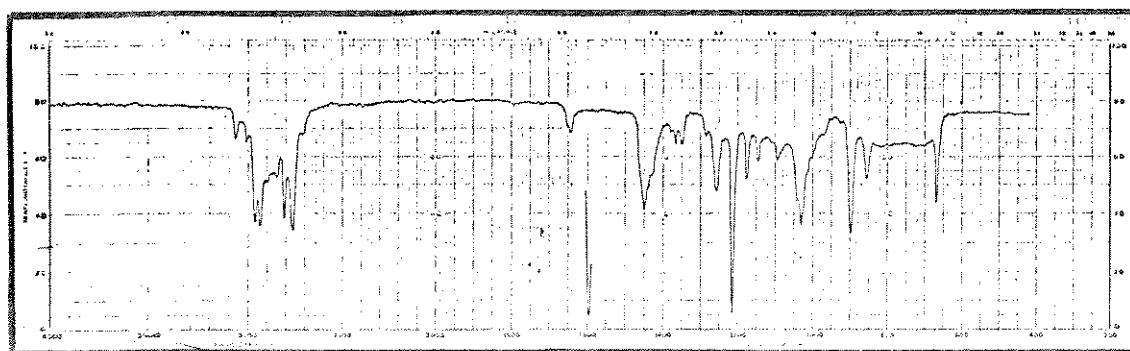


Figura 102. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno (6)

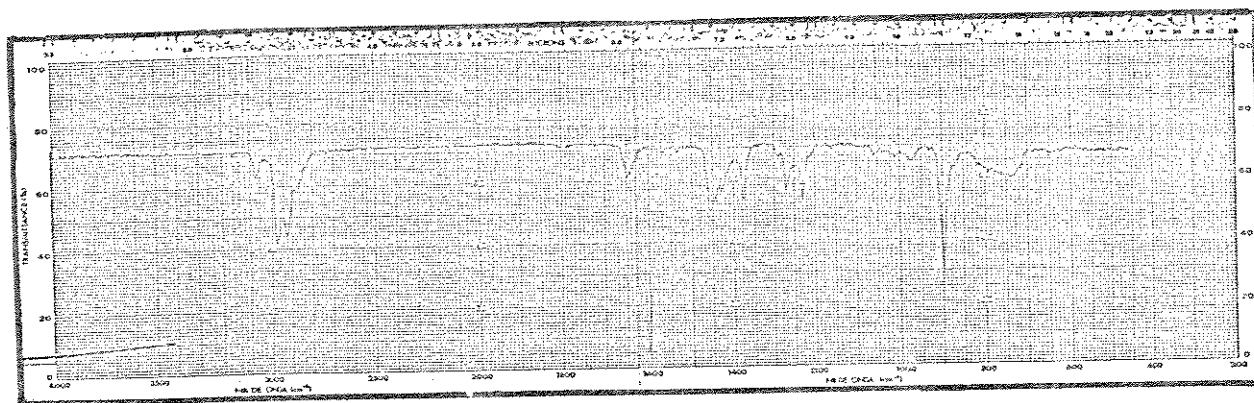


Figura 103. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-etiltio-2-metilpropeno (7).

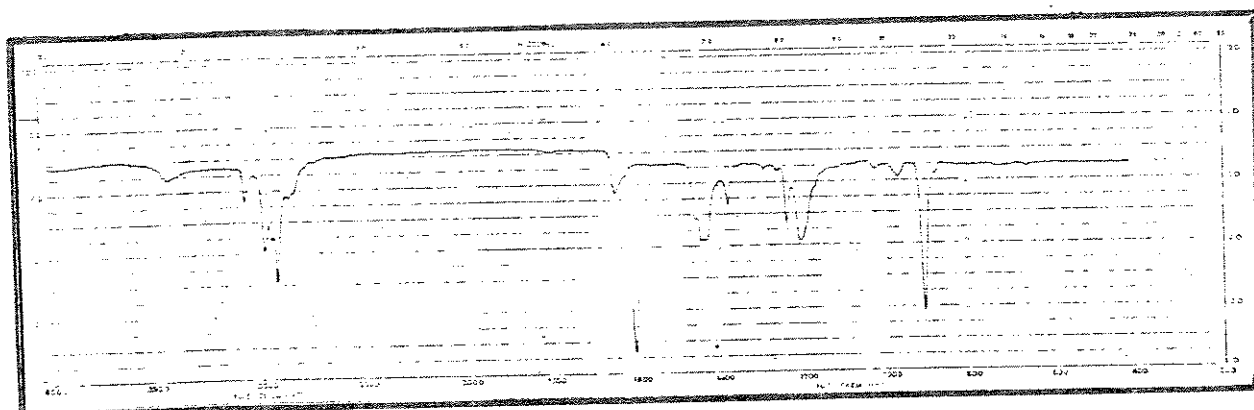


Figura 104. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-metiltio-2-metilpropeno (8).

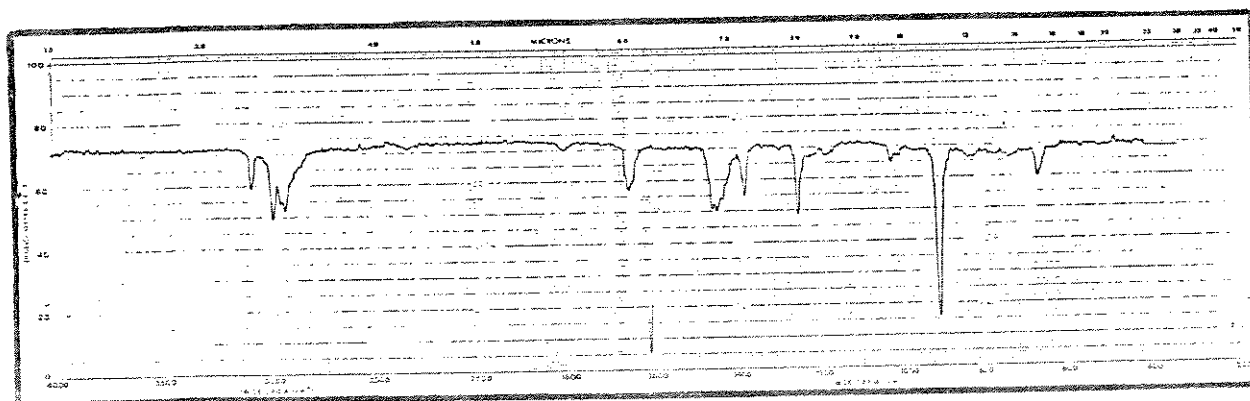


Figura 105. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-tiol-2-metilpropeno (9).

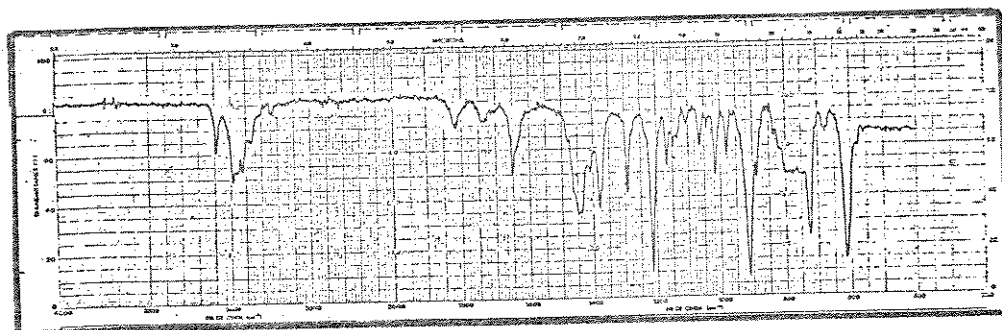


Figura 106. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-bromo-2-metilpropeno (10).

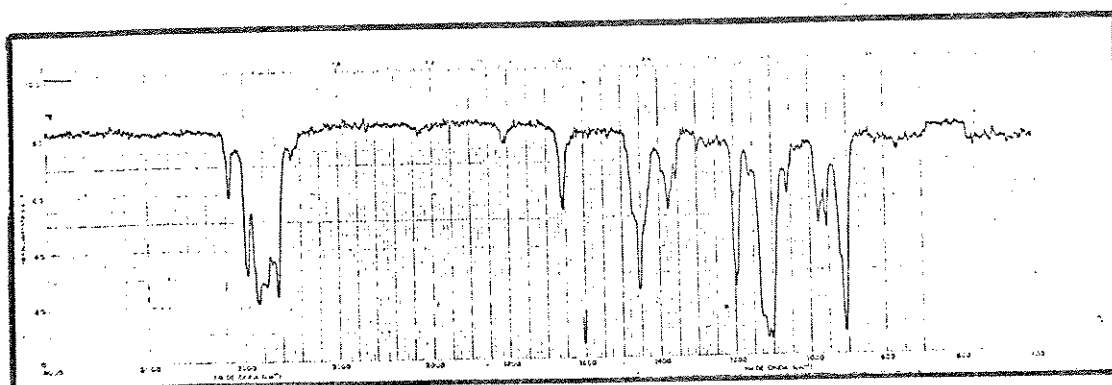


Figura 107. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-metóxi-2-metilpropeno (11).

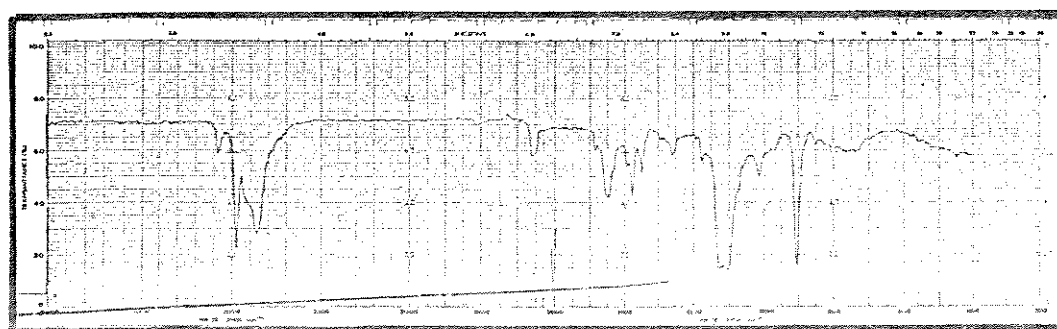


Figura 108. Espectro de I.V. (CCl_4) do 3-etóxi-2-metilpropeno (12).

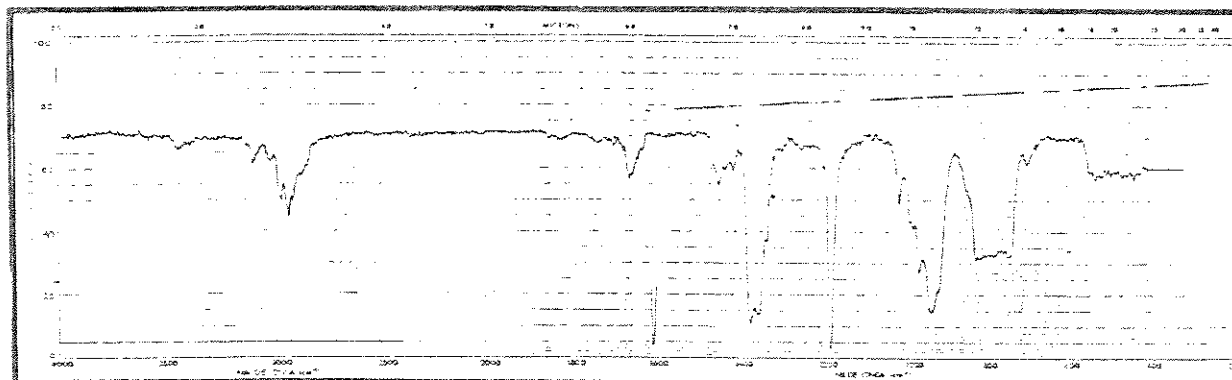


Figura 109. Espectro de I.V. (CCl_4) do metanossulfonato de 2-metil-3-propenila (13).

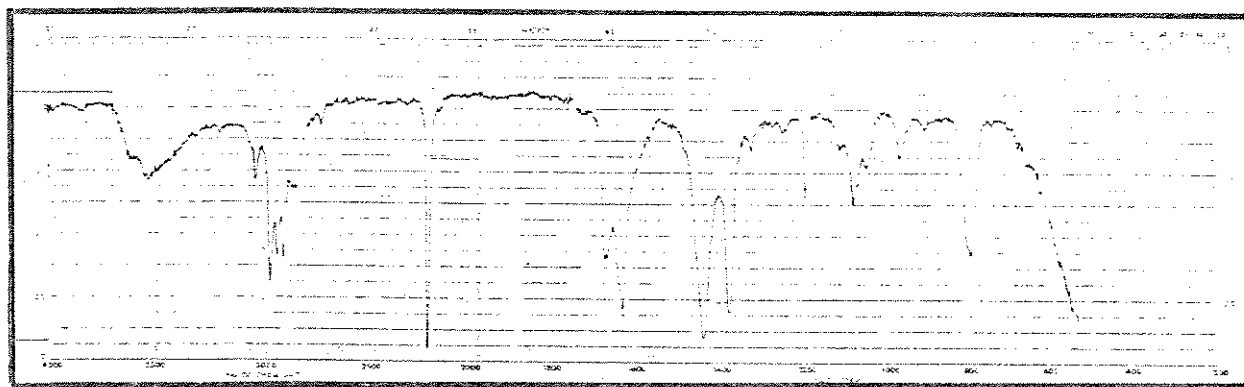


Figura 110. Espectro de I.V. (CCl_4) do 1-ciano-2-metilpropeno (14).

Conclusões

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Ao analisarmos os 2-metilpropenos 3-substituídos - por r.m.n. de ^1H e de ^{13}C , observamos que o efeito da substituição no carbono C-3, altera de maneira bastante significativa as densidades eletrônicas, tanto dos hidrogênios, - quanto dos carbonos nestes compostos. Embora efeitos eletrônicos, estéricos, efeitos de eletronegatividade, efeitos conformacionais, anisotropia e outros efeitos causados pela substituição, juntos, formem um conjunto complexo de fatores, procuraremos apresentar resumidamente os aspectos abordados nesta tese.

O estudo dos deslocamentos químicos de ^1H , demonstrou que o efeito da substituição no carbono C-3, influi de maneira mais acentuada sobre o hidrogênio *cis* ao grupo $-\text{CH}_2\text{Z}$, isto é demonstrado pela maior variação no deslocamento químico deste hidrogênio em relação ao hidrogênio *trans* ao grupo metileno substituído.

A atribuição dos hidrogênios olefínicos, através do uso de reagentes de deslocamento lantanídico, $\text{Pr}(\text{fod})_3$ e $\text{Eu}(\text{fod})_3$, confirmam inequivocamente que o hidrogênio olefínico (H_A) de maior deslocamento químico está *cis* ao grupo $-\text{CH}_2\text{Z}$.

Para substituintes SEt e NMe_2 , os hidrogênios olefínicos sofrem sobreposição dos seus sinais, indicando que - dependendo do substituinte, podemos ter a predominância do efeito anisotrópico no caso dos halogênios e efeitos estérico e indutivos para os demais substituintes.

Os compostos metálicos constituem um sistema de spins do tipo ABM_2X_3 , onde todos os hidrogênios da molécula podem estar acoplando. As constantes de acoplamento à longa distância, entre os prótons M_2X_3 , refletem a influência do substituinte, sendo apenas observada para os compostos -

metalílicos oxigenados e nitrogenados, indicando que para estes grupos, uma arranjo em "W" entre os prótons é favorecido. Os acoplamentos alílicos $^4J_{AM}$ (cisóide), $^4J_{AX}$ (transóide), $^4J_{BM}$ (transóide) e $^4J_{BX}$ (cisóide), são também bastante sensíveis a substituição e a fatores geométricos, cujas variações tornam os sinais dos hidrogênios bastante complexos, devido a sobreposição de linhas decorrentes de seus pequenos valores (0,8 a 1,6Hz), o que torna difícil a análise destas linhas à 100 MHz. O uso do programa NMRcal e UEA1TR auxiliaram na determinação dos valores das constantes de acoplamento dos sistemas metalílicos.

Os deslocamentos químicos de ^{13}C destes compostos se mostraram dependentes de efeito polar do substituinte e de efeitos estéricos e conformacionais.

A comparação com os deslocamentos químicos de ^{13}C de compostos alílicos, através de correlações lineares indicou que a entrada do grupo metila no carbono C-2, não altera significativamente as densidades eletrônicas no resto da molécula, observando-se boa correlação entre o deslocamento químico de metalílicos e alílicos.

As correlações entre os deslocamentos químicos e parâmetros eletrônicos de Charton, indicam que o Carbono C-1(olefínico) depende principalmente do efeito polar do substituinte, enquanto que para os demais carbonos uma parcela de efeitos estéricos e conformacionais tem um papel significativo, isto é observado quando considera-se ambos efeitos através de relações multilíneares.

Correlações entre os deslocamentos químicos de ^{13}C dos compostos metalílicos e propanonas substituídas, não forneceram uma correlação linear geral, indicando que os efeitos que atuam na variação dos deslocamentos químicos das propanonas são diferentes, o que confirma que interações entre o heteroátomo e o Oxigênio carbonílico, importantes -

no caso de cetonas, não são tão significativas para os compostos metálicos.

Os cálculos empíricos para os deslocamentos químicos dos carbonos sp^3 , através do método tipo Grant e Paul, apresentaram boa concordância com os valores experimentais, exceto para os oxigenados, Cl e Br, ao contrário das grandes diferenças pelo uso do mesmo método, encontradas para propanonas substituídas.

A determinação de parâmetros de interação, por este trabalho e a sua utilização no método de Roberts para determinar os deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos, forneceram valores concordantes com os obtidos experimentalmente.

Embora não tenhamos feito um estudo conformacional sobre os compostos metálicos, dados de r.m.n. de ^{13}C , revelam que o carbono C-4, sofre o efeito γ , principalmente no caso dos compostos halogenados. Este efeito indica uma grande contribuição da conformação *syn* para o caso do Iodo e uma contribuição da conformação *gauche* para os demais halogênios.

Parte III

Parte Experimental

PARTE EXPERIMENTAL

1. INSTRUMENTAÇÃO GERAL.

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO.

Os espectros no infravermelho, foram determinados em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 399-B.

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

a) ESPECTROS DE R.M.N. DE ^1H .

Os espectros de r.m.n. de ^1H foram determinados em espectrômetros Varian modelos T-60 e XL-100, Bruker - AW-80 e AC-250 em condições usuais, Espectrômetro de 100MHz de onda contínua, construído no laboratório da Universidade de Buenos Aires e preparado para experiências de dupla e tripla ressonância.¹⁸⁹

b) ESPECTROS DE R.M.N. DE ^{13}C .

Os espectros de r.m.n. de ^{13}C , foram determinados em espectrômetro Varian, modelo XL-100, acoplado a um computador Varian 620-L, que opera com transformada de Fourier. As características essenciais e as condições de trabalho foram:

-frequência: 25,2 MHz

-trava externa: sinal de ^2H , através de um tubo concêntrico, contendo D_2O .

-temperatura: 31°

-velocidade de rotação da amostra: 10rps

-tubo da amostra: diâmetro 10/12 mm, coaxial com D_2O .

-largura de varredura: 6000 Hz

- modo: transformada de Fourier.
- duração do pulso: 15 μ s
- intervalo entre dois pulsos: 0,3s
- tempo de aquisição: 0,66s
- largura da banda de ruído branco: 2000Hz
- número de pontos: 8192

Os valores de deslocamento químico foram determinados em relação ao sinal do carbono do CHCl_3 , convertidos para a escala δ referenciada ao sinal do TMS pela relação:

$$\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{CHCl}_3} - 77,20$$

A simulação dos espectros de r.m.n. de ^1H foi feita em um computador VAX-11/785 da "Digital", utilizando o programa UEAITR.¹⁷⁹

2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Para o estudo espectroscópico proposto, as amostras foram preparadas, conforme descrito a seguir.

INFRAVERMELHO.

solvente: CCl_4

concentração do substrato: 2% (v/v)

utilizou-se cela para líquidos de NaCl 0,1 mm.

R.M.N. DE ^1H .

solvente: CCl_4/TMS

concentração do substrato: 50 mg/0,5 ml.

As amostras para as experiências de tripla ressonância, foram preparadas a uma concentração de 30% em CCl_4 e 10% de TMS, usando a técnica de congelar e descongelar sucessivamente.

R.M.N. DE ^{13}C .

solvente: CHCl_3

concentração da amostra : 2M

3.SOLVENTES

Os solventes utilizados para a síntese dos compostos em estudo, foram de qualidade técnica ou p.a., purificados segundo procedimentos usuais^{195,196}.

Na determinação dos espectros, foram utilizados solventes para espectroscopia (Merck -Uvasol).

4.COMPOSTOS PURIFICADOS OU SINTETIZADOS.

A pureza dos compostos foi verificada por r.m.n. de ^1H e infravermelho.

4.1.COMPOSTOS PURIFICADOS.

2-metilpropenoato de metila (2).

O 2-metil-propenoato de metila(metaacrilato de metila), de procedência comercial (ICI), foi seco sob sulfato de magnésio anidro, destilado em coluna Vigreux à pressão atmosférica, tendo-se retirado a cabeça de destilação e logo após uma fração de p.e. 100°C .

r.m.n. de ^1H : $\delta(\text{CCl}_4)$, 6,06(1H,m,HC=), 5,52(1H,m,HC=), 3,75(3H,s,O-CH₃), 1,94(3H,s1,CH₃) ppm.

i.v: (CCl_4), 3005($\nu=\text{C-H}$), 1635($\nu\text{ C=C}$), 1720($\nu\text{ C=O}$), 1100-940($\delta=\text{C-H}$) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{COO}}\overset{5}{\text{CH}_3}$), $\delta(\text{CHCl}_3)$, 124,87(C-1) 135,90(C-2), 167,30(C-3), 17,96(C-4), 51,34(C-5) ppm.

3-cloro-2-metilpropeno (1)

O 3-cloro 2-metilpropeno de procedência comercial (Aldrich), foi seco sob sulfato de magnésio anidro, des

tilado em coluna Vigreux, à pressão atmosférica, tendo-se retirado a cabeça de destilação e logo após uma fração de p.e. 72°C.

4.2.COMPOSTOS SINTETIZADOS.

3-cloro-2-metilpropeno (1)¹⁹⁰.

Em balão de duas bocas, provido de um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 4,60ml (3,94g; 0,05 mol) de 2-metilpropen -3-ol. Adicionou-se através de funil de adição 1,80ml (2,83g; 0,02mol) de tricloreto de fósforo ao 2-metilpropen -3-ol gelado e sob agitação, deixando-se em repouso durante a noite. Destilou-se diretamente da mistura de reação, coletando-se uma fração de p.e. 66-70°C. Agitou-se o destilado com carbonato de potássio, redestilou-se à pressão atmosférica, obtendo-se 1,53g de 3-cloro-2-metilpropeno (34%), p.e. 71-72°C.

r.m.n. de ^1H : $\delta(\text{CCl}_4)$, 5,07(1H, m, HC=), 4,93(1H, m, HC=), -3,99(2H, sl, CH_2Cl), 1,89(3H, sl, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080(ν =C-H), 1650(ν C=C), 970-910(δ =C-H) 660(ν C-Cl) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{2}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{Cl}$), $\delta(\text{CHCl}_3)$, 114,62(C-1), -141,14(C-2), 49,20(C-3), 19,45(C-4).

2-metilpropen -3-ol (3)¹⁹¹

1ª tentativa: Em um balão de duas bocas, provido de condensador de refluxo, equipado com tubo de cloreto de cálcio, funil de adição e agitador magnético, colocou-se -0,46g (0,01 mol) de hidreto de lítio e alumínio em 10ml de éter, adicionou-se lentamente 2ml (2g; 0,02 mol) de metacrilato de metila através de funil de adição. Após a adição total, resfriou-se o balão, adicionou-se gota a gota -

5ml de acetato de etila e 1ml de água, formou-se lentamente um precipitado branco, filtrou-se, secou-se o filtrado sob sulfato de magnésio anidro, destilou-se à pressão atmosférica, havendo a polimerização do produto durante a destilação.

2ª tentativa: Em balão de duas bocas, provido de condensador de refluxo equipado com tubo de cloreto de cálcio, funil de adição e agitador magnético, colocou-se 0,61g (0,01 mol) de hidreto de lítio e alumínio, destilou-se diretamente para esse balão contendo o hidreto de lítio e alumínio, 30ml de éter seco, adicionou-se 2,77ml (2,74g; 0,03 mol) de metacrilato de metila (previamente tratado e destilado diretamente para o funil de adição), através do funil de adição. Após a adição total, resfriou-se o balão, adicionou-se lentamente 3ml de água, filtrou-se, secou-se o filtrado sob sulfato de magnésio anidro, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se 0,75g (35%) de 2-metilpropen-3-ol, p.e. 114-115°C. (lit.¹⁷⁰ 114,49°C).

r.m.n. de ^1H : $\delta(\text{CCl}_4)$, 4,94(1H, m, HC=), 4,79(1H, m, HC=), 3,94(2H, sl, CH_2OH), 3,40(1H, sl, OH), 1,72(3H, sl, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4) , 3610-3200(ν -OH), 3090(ν =C-H), 1660(ν C=C), 1020(ν C-O), 900(δ =C-H) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{2}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{OH}$), $\delta(\text{CHCl}_3)$, 108,98(C-1), 144,19(C-2), 65,47(C-3), 18,50(C-4) ppm.

3-iodo-2-metilpropeno (4).¹⁷²

Em balão equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, colocou-se 3ml (2,74g; 0,03 mol), de 3-cloro-2-metilpropeno e 5,76g (0,38 mol), de iodeto de sódio em 10ml de acetona. Aqueceu-se a mistura reacional à refluxo por 24 horas. Colocou-se em funil de separação contendo 15ml de água, extraiu-se com éter, lavou-se com solução diluída de bissulfito de sódio e novamente com água, -

secou-se sob sulfato de sódio anidro, filtrou-se, evaporou-se (sem aquecer) em evaporador rotatório, obtendo-se 2,98g (55%) de 3-iodo-2-metilpropeno, p.e. 160°C (lit.¹⁷⁰ 25-30°C a 5 mm Hg).

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 5,22(1H, m, HC=), 4,90(1H, m, HC=), -3,89(2H, sl, CH_2), 1,94(3H, sl, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3090(ν =C-H), 1640(ν C=C), 1160(ν CH_2 -I), -900-710(δ =C-H), 570(ν C-I) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{2}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}$ -I), δ (CHCl_3), 114,27(C-1), 142,52(C-2), 12,01(C-3), 20,99(C-4) ppm.

3-N,N-Dimetilamino-2-metilpropeno (5).¹⁹²

Em balão de tres bocas, provido de condensador - de refluxo, termômetro, agitador magnético e funil de adição colocou-se 3ml(2,74g; 0,03 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno, adicionou-se lentamente através do funil de adição - 21ml(8,12g; 0,18 mol) de solução aquosa a 40% de dimetilamina, havendo variação na temperatura da reação de 25-41°C. Agitou-se por duas horas, deixou-se em repouso durante a - noite. Alcalinizou-se com NaOH 6N (pH~12), extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e destilou-se o produto a pressão atmosférica, obtendo-se 0,76g (25%) de 3-N,N-dimetilamino-2-metilpropeno, p.e. 80 - 83°C (lit.¹⁹² 82-83,5°C).

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,80(2H, m, $\text{H}_2\text{C=}$), 2,81(2H, sl, CH_2), -2,19(6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1,77(3H, sl, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3070(ν =C-H), 1640(ν C=C), 1450(ν CH_2 -N), -900-810(δ =C-H) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{2}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}$ -N($\overset{4}{\text{CH}_3})_2$), δ (CHCl_3), 112,67-(C-1), 143,13(C-2), 66,91(C-3), 20,62(C-4), 45,26(C-5) ppm.

3-N,N-Dietilamino-2-metilpropeno (6).¹⁹²

Em balão de tres bocas, provido de condensador -

de refluxo, termômetro, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 3ml(2,74g;0,03 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno, adicionou-se através do funil de adição 49,5ml(8,84g; 0,12 mol) de solução aquosa a 25% de dietilamina, havendo variação na temperatura de reação. Agitou-se por duas horas, deixou-se em repouso durante a noite. Alcalinizou-se com NaOH 6N, extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e destilou-se o produto a pressão atmosférica, obtendo-se 1,8g(49,4%) de 3-N,N-dietilamino-2-metilpropeno, p.e. 100-104°C.

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,84(1H,m,HC=), 4,77(1H,m,HC=), - 2,88(2H,s1,CH₂), 2,43(4H,q,N(CH₂CH₃)₂), 1,71(3H,s1,CH₃), - 0,98(6H,t,N(CH₂CH₃)₂) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080(ν =C-H), 1650(ν C=C), 1450(ν CH₂-N), 900 (δ =C-H) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{2}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{N}(\overset{5}{\text{CH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3})_2$), δ (CHCl_3), 112,04 (C-1), 144,07(C-2), 60,31(C-3), 20,85(C-4), 46,74(C-5), - 11,67(C-6) ppm.

3-etiltio-2-metilpropeno (7).¹⁹³

Em balão de duas bocas, provido de condensador - de refluxo, funil de adição e agitação magnética, colocou-se 15ml de etanol anidro, introduziu-se 0,60g de sódio metálico em pequenos pedaços, deixou-se todo o sódio reagir, colocou-se 2,40ml(2,01g;0,03 mol) de etanotiol, adicionou-se lentamente através de funil de adição 3,00ml(2,74g;0,03 mol), de 3-cloro-2-metilpropeno. Após a adição total, gelou-se a solução, filtrou-se, jogou-se em 100ml de água, extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e destilou-se sob atmosfera de nitrogênio, obtendo-se 1,98g(56,6%), de 3-etiltio-2-metilpropeno.

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,76(2H,m,H₂C=), 3,03(2H,s1,CH₂), - 2,35(2H,q,SCH₂CH₃), 1,80(3H,s1,CH₃), 1,20(3H,t,SCH₂CH₃) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080 ($\bar{\nu} = \text{C-H}$), 1650 ($\bar{\nu} \text{ C=C}$), 900 ($\delta = \text{C-H}$) cm^{-1}
 r.m.n. de ^{13}C : ($\overset{1}{\text{CH}_2} = \overset{2}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{SCH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3}$), $\delta(\text{CHCl}_3)$, 112,98 -
 (C-1), 141,29(C-2), 38,97(C-3), 20,71(C-4), 24,85(C-5), -
 14,36(C-6).

3-metiltio-2-metilpropeno (8).¹⁹³

Em balão de duas bocas, provido de condensador - de refluxo, funil de adição e agitação magnética, colocou-se 10ml de etanol anidro, introduziu-se 0,40g de sódio metálico em pequenos pedaços, deixou-se todo o sódio reagir, colocou-se 1,5ml(1,01g;0,02 mol) de metanotiol (resfriado-sob gelo seco), adicionou-se lentamente através de funil - de adição 2,00ml(1,81g;0,02 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno. Após a adição total, gelou-se a solução, filtrou-se, colocou-se em funil de separação, contendo água gelada, extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, - filtrou-se e destilou-se sob atmosfera de nitrogênio, obtendo-se 0,51g(25%) de 3-metiltio-2-metilpropeno, p.e.113°C (lit.¹⁹³ 113-113,2°C).

r.m.n. de ^1H : $\delta(\text{CCl}_4)$, 4,92(1H,m,HC=), 4,90(1H,m,HC=), 3,08 (2H,s, CH_2), 1,95(3H,s,S- CH_3), 1,84(3H,s1, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080 ($\bar{\nu} = \text{C-H}$), 1645 ($\bar{\nu} \text{ C=C}$), 900 ($\delta = \text{C-H}$) cm^{-1} .
 r.m.n. de ^{13}C : ($\overset{1}{\text{CH}_2} = \overset{2}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{SCH}_3}$), $\delta(\text{CHCl}_3)$, 113,21(C-1) 140,73(C-2), 41,46(C-3), 20,57(C-4), 14,53(C-5) ppm.

3-tiol-2-metilpropeno (9).¹⁹⁴

1ª tentativa: Em balão, provido de condensador - de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio e agitação magnética, colocou-se 3,9ml(3,64g;0,04 mol), de 3-cloro-2-metilpropeno e 3,8g(0,04) de tiouréia em 3ml de água-aqueceu-se a refluxo por 30 minutos. A mistura tornou-se homogênea, adicionou-se lentamente 5ml de solução 10N de - hidróxido de sódio, deixou-se agitando sob refluxo por 10-

minutos. Destilou-se à pressão atmosférica, obtendo-se -
2,89g(51%) de dissulfeto de metalila.

rmn.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,76(4H,m,($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)₂), 2,95(4H,sl,(CH_2 -S)₂), 1,83(6H,m,(CH_3)₂) ppm.

2ª tentativa: Em balão provido de condensador -
de refluxo e agitação magnética, colocou-se 2,0ml(1,85g;0,02 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno e 1,9g(0,02 mol) de tiou
réia em 2ml de água, aqueceu-se a refluxo por 30 minutos,-
adicionou-se lentamente 2,5ml de solução 10N de hidróxido-
de sódio, deixou-se agitando por 10 minutos. Destilou-se-
sob atmosfera de nitrogênio, livre de oxigênio, obtendo-se
1,13g(64%) de 3-tiol-2-metilpropeno, p.e. 92-94°C (lit.¹⁹⁴-
93,5°C).

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,90(1H,m,HC=), 4,76(1H,m,HC=), -
3,12(2H,d, CH_2), 1,88(3H,sl, CH_3), 1,25(1H,t,SH) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3090(ν =C-H), 1650(ν C=C), 900(δ =C-H) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{SH}$), δ (CHCl_3), 111,96(C-1), -
144,37(C-2), 31,82(C-3), 20,59(C-4) ppm.

3-Bromo-2-metilpropeno(10).¹⁹⁰

Em balão de duas bocas, provido de um condensa -
dor de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio, a-
gitador magnético e funil de adição, colocou-se 4,66ml -
(4,07;0,05 mol) de 2-metilpropen -3-ol adicionou-se 1,80ml
(5,00g;0,02 mol) de tribrometo de fósforo, ao álcool meta-
lílico gelado e sob agitação, deixou-se em repouso durante
a noite. Destilou-se diretamente da mistura de reação, co-
letando-se uma fração na faixa de 70-90°C. Agitou-se o -
destilado com carbonato de potássio, redestilou-se à pres-
são atmosférica, obtendo-se 2,65g(35,8%) 3-bromo-2-metil-
propeno, p.e. 91-92°C (lit.¹⁷⁰ 92,5-93°C).

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 5,13(1H,m,HC=), 4,93(1H,m,HC=), -
3,89(2H,sl, CH_2), 1,86(3H,sl, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3095($\nu =\text{C-H}$), 1650($\nu \text{C}=\text{C}$), 1215($\nu \text{CH}_2\text{-Br}$), - 900-700 ($\delta =\text{C-H}$), 615($\nu \text{C-Br}$) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{Br}$, δ (CHCl_3), 115,59(C-1) 141,43(C-2), 38,01(C-3), 20,18(C-4) ppm.

3-metóxi-2-metilpropeno (11).¹⁹⁵

Em balão de tres bocas, provido de condensador - de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 8ml(7,00g;0,09 mol) de 2-metilpropen -3-ol, introduziu-se 0,6g de sódio - metálico limpo em pequenos pedaços. Deixou-se sob refluxo até que todo sódio reagisse. Adicionou-se através do funil de adição 3,5ml(7,98g;0,05 mol) de iodeto de metila, - gota a gota à solução gelada. Após a adição total, aqueceu-se a refluxo por 2 horas. Colocou-se mais alguns pedaços de sódio metálico, deixou-se em repouso durante a noite. Destilou-se diretamente do balão reacional obtendo-se 3,09g(64,3%) de 3-metóxi-2-metilpropeno, p.e. 50-52°C.

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,92(1H,m,HC=), 4,86(1H,m,HC=) - 3,75(2H,sl, CH_2), 3,26(3H,s,O- CH_3), 1,70(3H,sl, CH_3) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080($\nu =\text{C-H}$), 1655($\nu \text{C}=\text{C}$), 1120($\nu \text{C-O-C}$), - 910($\delta =\text{C-H}$) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{OCH}_3}$), δ (CHCl_3), 111,87(C-1) 141,90(C-2), 76,41(C-3), 19,24(C-4), 57,57(C-5) ppm.

3-etóxi-2-metilpropeno(12).¹⁹⁵

Em balão de tres bocas, provido de condensador - de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 8 ml(7,00g;0,09 mol) de 2-metilpropen -3-ol, introduziu-se 0,6g de sódio - metálico limpo em pequenos pedaços, deixou-se sob refluxo - até que todo sódio reagisse. Adicionou-se através do funil de adição 2,5ml(4,87g;0,03mol) de iodeto de etila, gota a

gota à solução gelada. Após a adição total aqueceu-se a - refluxo por duas horas, deixou-se em repouso durante a noite, destilou-se diretamente do balão reacional, redestilou-se obtendo-se 2,02g(67%) de 3-etóxi-2-metilpropeno, p.e.84-86°C(lit.¹⁷⁰84,8-86,8°C).

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 4,93(1H,m,HC=), 4,84(1H,m,HC=), - 3,82(2H,s1,CH₂C=), 3,40(2H,q,O-CH₂CH₃), 1,72(3H,s1,CH₃), - 1,18(3H,t,OCH₂CH₃) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080(∇ =C-H), 1650(∇ C=C), 1120(∇ C-O-C), - 900(δ =C-H) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{O}\overset{5}{\text{CH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3}$), δ (CHCl_3), 111,53-(C-1), 142,23(C-2), 74,40(C-3), 19,40(C-4), 65,23(C-5), - 15,09(C-6) ppm.

metanosulfonato de 2-metil-3-propenila(13)¹⁹⁷

Em balão de duas bocas, provido de condensador - de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio, agitação magnética e funil de adição, colocou-se 1ml(0,86g;0,01 mol) de 2-metilpropeno-3-ol, 2,5ml(1,80g) de trietilamina e 2ml de diclorometano, gelou-se a mistura reacional e adicionou-se através do funil de adição 1ml(1,49g;0,01 mol) - de cloreto de mesila, agitou-se por 30 minutos, transferiu-se a mistura reacional para funil de separação contendo diclorometano, lavou-se com água gelada, com solução de ácido clorídrico a 5% e com solução saturada de bicarbonato de sódio, secou-se com sulfato de magnésio anidro, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se 1,12g(62,4%) de metanosulfonato de 2-metil-3-propenila.

r.m.n. de ^1H : δ (CCl_4), 5,15(1H,m,HC=), 5,07(1H,m,HC=), 4,60(2H,s1,CH₂), 2,98(3H,s,OSO₂CH₃), 1,86(3H,s1,CH₃) ppm.

i.v.: (CCl_4), 3080(∇ =C-H), 1660(∇ C=C), 1370($\nabla_{\text{ass.}}$ S(O)₂), 1180(∇_{sim} S(O)₂) cm^{-1} .

r.m.n. de ^{13}C : ($\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}(\overset{4}{\text{CH}_3})\overset{3}{\text{CH}_2}\text{OSO}_2\overset{5}{\text{CH}_3}$), δ (CHCl_3), 115,58-

(C-1), 137,97(C-2), 73,28(C-3), 19,04(C-4), 37,75(C-5) ppm.

3-ciano-2-metilpropeno.¹⁶⁵

1ª tentativa: Em balão de tres bocas, provido de condensador de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio, funil de adição, termômetro e agitador magnético-colocou-se 1,2g(0,02mol) de cianeto de sódio em 5ml de dimetilsulfóxido previamente seco. Aqueceu-se à 80°C, adicionou-se através do funil de adição, 2ml(1,85g;0,02 mol)-de 3-cloro-2-metilpropeno, a temperatura foi aumentando para 110°C. Após adição total retirou-se o aquecimento, deixou-se sob agitação até que a temperatura atingisse 50°C. Filtrou-se, lavou-se com água, extraiu-se com éter, sendo o extrato lavado com solução saturada de cloreto de cálcio anidro, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se 1,60g(98,7%) de 1-ciano-2-metilpropeno(14).

r.m.n. de ¹H: δ (CCl₄), 5,08(1H,m,HC=), 2,8(3H,s,CH₃cis), 1,96(3H,d,CH₃trans) ppm.

i.v.: (CCl₄), 3060(ν C-H), 2220(ν C≡N), 1670(ν C=C), 1440(δ =CH₂), 800(ν C-CN) cm⁻¹.

r.m.n. de ¹³C: (CNCH=C(CH₃)₂), δ (CHCl₃), 96,72(C-1), 161,36(C-2), 22,50(C-3,trans ao CN), 25,02(C-4,cis ao CN), 117,20(C-5) ppm.

2ª tentativa:¹⁹⁸ Em balão de duas bocas, provido de condensador de refluxo, funil de adição e agitação magnética, colocou-se 3,9g(0,06 mol) de cianeto de potássio e 0,66g(0,002 mol) do éter de coroa "18-crown-6" em 22ml de acetonitrila, previamente tratada. Adicionou-se 3ml(2,74g 0,03 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno, após a adição total aqueceu-se à 80°C por uma hora. Gelou-se a mistura reacional, filtrou-se, lavou-se com água, extraiu-se com dicloroetano, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se quantitativamente -

1-ciano-2-metilpropeno.¹⁷⁰

3ª tentativa: Em balão de duas bocas, provido de condensador de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio, funil de adição e agitação magnética colocou-se 0,85g(0,01 mol) de cianeto de cobre e 3ml de nitrobenzeno-aqueceu-se à 125°C, adicionou-se através do funil de adição 1,46 ml(1,35g;0,01 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno, refluxou-se, durante 30 minutos, filtrou-se, destilou-se, obtendo-se o produto de partida.

2,3-dibromo-2-metilpropanol-1 (15).¹⁹⁹

Em balão de tres bocas, provido de funil de adição, agitador magnético e termômetro, colocou-se 8,5ml (7,28g;0,01 mol) de 2-metilpropen -3-ol em 20ml de tetracloreto de carbono. Gelou-se a solução à -5°C, gotejou-se lentamente 5ml(35,16g;0,02 mol) de Bromo, observando que a temperatura não ultrapassasse 0°C. Após a adição total do Bromo, deixou-se à temperatura ambiente com agitação por 30 minutos, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se um óleo alaranjado, 8,23g(35,5%) de 2,3-dibromo-2-metilpropanol-1.

r.m.n. de ¹H: δ (CCl₄), 4,05(1H,d,HCHBr,J=10Hz), 3,71(2H,s,CH₂OH), 3,70(1H,d,HCHBr, J=10Hz), 2,16(1H,s1,OH), 1,81(3H,s,CH₃) ppm.

p-toluenosulfonato de 2,3-dibromo-2-metilpropenila (16).²⁰⁰

Em balão de duas bocas, provido de funil de adição e agitação magnética, colocou-se 3,5g(0,02 mol) de 2,3 dibromo-2-metilpropanol-1 e 0,5g(0,02 mol) de cloreto de p-toluenossulfonila. Adicionou-se através de funil de adição 2ml de piridina à mistura gelada. Agitou-se durante 3 horas sob banho de gelo. Adicionou-se ácido clorídrico-diluido, extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de só -

dio anidro, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo - se o produto de partida.

p-toluenossulfonato de 2-metil-3-propenila (17)

1ª tentativa:²⁰⁰ Em balão provido de funil de adição e agitação magnética colocou-se 1ml(0,86g;0,01 mol) de 2-metilpropen -3-ol e 2,4g(0,01 mol) de cloreto de p-toluenossulfonila em banho de gelo e sal , adicionou-se gota a gota através do funil de adição 3,8ml de piridina, mantendo-se a agitação por 3 horas a 0°C. Adicionou-se uma solução à 10% de ácido clorídrico, extraiu-se com éter, secou-se com carbonato de potássio anidro, filtrou-se, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se o produto de partida.

2ª tentativa:²⁰¹ Em balão provido de agitador magnético, colocou-se 1ml(0,86g;0,01 mol) de 2-metilpropen -3-ol e 3,8ml de piridina, gelou-se a 0°C, colocou-se 2,5g (0,02 mol) de cloreto de p-toluenossulfonila, agitou-se , deixou-se em repouso em refrigerador durante 24 horas, extraiu-se com éter, lavou-se com ácido clorídrico gelado - 1:1 e com água, secou-se sob carbonato de potássio anidro, evaporou-se em evaporador rotatório, obtendo-se o produto de partida.

Apêndice

Os métodos semi-empíricos para o cálculo de estrutura eletrônica, fornecem aos químicos subsídios para prever e explicar muitas propriedades físicas, tais como a geometria, a estabilidade de moléculas, etc..

Nas últimas décadas, os cálculos de orbitais moleculares, vem sendo desenvolvidos, surgindo vários métodos, tais como; CNDO (*Complete neglect of differential overlap*), desenvolvido por Pople et al.²⁰² apresenta duas versões CNDO/1²⁰³ e CNDO/2²⁰⁴, estes métodos foram os primeiros exemplos de aplicação da teoria de cálculo autoconsistente. Posteriormente surgiu o INDO²⁰⁵ (*Intermediate neglect of differential overlap*), mais sofisticado que o CNDO.

O MINDO^{206,207} (*Modified intermediate neglect of differential overlap*), foi desenvolvido por Dewar, aprimorando os métodos acima, tendo como objetivo reproduzir com mais precisão muitas das propriedades físicas de moléculas determinadas por outros métodos. Reparametrizações foram feitas para este método, resultado MINDO/1, MINDO/2 e MINDO/3.

Mais tarde Dewar, fazendo alguns aprimoramentos no formalismo dos métodos desenvolvidos por Pople, principalmente o INDO²⁰⁵, desenvolveu o MNDO^{3,4} (*Modified neglect of diatomic overlap*).

O MNDO se mostrou superior ao MINDO, principalmente para sistemas incluindo heteroátomos (O,N), onde o par de elétrons tem grande importância na estrutura eletrônica e assim determina geometria e configuração de moléculas. Por este motivo, este método foi escolhido para o cálculo dos parâmetros físicos dos compostos metálicos.

O calor de formação, a geometria molecular, potencial de ionização, momento dipolar, densidade eletrônica e carga líquida e energia dos orbitais moleculares foram determinados pelo método MNDO para os compostos metálicos - oxigenados, 2-metilpropeno-2-ol (3), 3-metóxi-2-metilpropeno (11) e 3-etóxi-2-metilpropeno (12).

Os dados listados nas Tabelas à seguir, foram obtidos, após colocar o substituinte (OH, OMe e OEt) em várias posições em relação ao plano molecular, formado pelos carbonos olefínicos, pois o carbono metilênico(sp³) que contém o substituinte tem livre rotação, portanto só estão relacionados os dados para a conformação de mais baixa energia.

Nas Figuras 1,2 e 3 deste Apêndice, temos a geometria molecular para os compostos 3, 11 e 12 fornecida pelo cálculo através das coordenadas x,y e z.

Na Tabela 7 estão listadas as energias somente para os orbitais de fronteira.

O computador utilizado foi o VAX-11 /785 da "Digital".

TABELA 1. Dados de carga líquida e densidade eletrônica para o 2-metilpropen -3-ol(3).

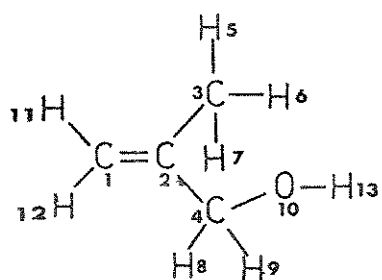
ATOM NO.	CHARGE	DENSITY
1	-0.01402	4.01402
2	-0.19775	4.19775
3	0.08685	3.91315
4	0.44133	3.55867
5	-0.00813	1.00813
6	0.00063	0.99937
7	-0.00461	1.00461
8	-0.08046	1.08046
9	-0.00813	1.00813
10	-0.01402	4.01402
11	0.08685	3.91315
12	0.44133	3.55867
13	0.00063	0.99937

TABELA 2. Dados de carga líquida e densidade eletrônica para os átomos do 3-metóxi-2-metilpropeno (11).

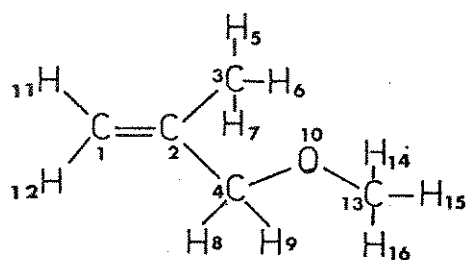
ATOM NO.	CHARGE	DENSITY
1	0.00055	3.99945
2	-0.21251	4.21251
3	0.08233	3.91767
4	0.22969	3.77031
5	-0.00574	1.00574
6	-0.00411	1.00411
7	-0.00648	1.00648
8	-0.01129	1.01129
9	0.01839	0.98161
10	-0.35101	6.35101
11	0.03697	0.96303
12	0.04684	0.95316
13	0.21620	3.78380
14	-0.02463	1.02463
15	0.01078	0.98922
16	-0.02600	1.02600

TABELA 3. Dados de carga líquida e densidade eletrônica para os átomos do 3-etóxi-2-metilpropeno (12).

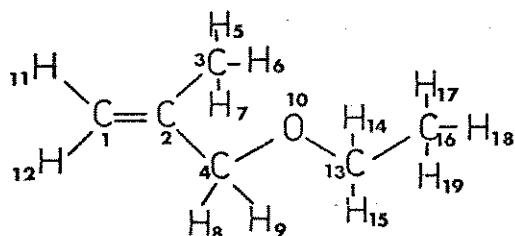
ATOM NO.	CHARGE	DENSITY
1	0.00076	3.99924
2	-0.20588	4.20588
3	0.08222	3.91778
4	0.23362	3.76638
5	-0.00577	1.00577
6	-0.00565	1.00565
7	-0.00659	1.00659
8	-0.01046	1.01046
9	0.01131	0.98869
10	-0.35066	6.35066
11	0.03604	0.96396
12	0.04593	0.95407
13	0.17018	3.82982
14	-0.01142	1.01142
15	0.01730	0.98270
16	-0.00624	4.00624
17	-0.00343	1.00343
18	0.00995	0.99005
19	-0.00120	1.00120



Numeração dos átomos correspondentes a Tabela 1.



Numeração dos átomos correspondentes a Tabela 2.



Numeração dos átomos correspondentes a Tabela 3.

TABELA 4. Dados de calor de formação, potencial de ionização, momento dipolar, comprimento e ângulo das ligações e a geometria molecular do 2-metilpropen -3-ol (3).



METILPROPENO-3-OH

HEAT OF FORMATION 19.09354 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 9.86715 EV

DIPOLE MOMENT 0.61125 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER J	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I		TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I		J	K	L	ATOM NUMBER I	COORDINATES		
			K	J	I	L	K	J	I		X	Y	Z
1	99	1.0000								1	0.0000	0.0000	0.0000
2	6	1.3500	90.000				1			2	1.0000	0.0000	0.0000
3	6	1.5201	120.003	*			2	1		3	1.3500	1.3500	0.0000
4	6	1.5201	120.003	*			3	2	1	4	-0.21632	2.11005	0.0000
5	6	1.0900	109.502	*			4	3	1	5	2.31639	2.11010	0.0001
6	1	1.0900	109.506	*			5	4	2	6	-1.14524	1.40221	0.0000
7	1	1.0900	109.502	*			6	5	2	7	-0.37463	2.73694	-0.88921
8	1	1.1231	109.436	*			7	6	2	8	-0.37457	2.73692	0.88983
9	1	1.1201	109.501	*			8	7	2	9	3.08786	1.52158	0.53951
10	1	1.4000	112.003	*			9	8	2	10	2.44238	2.63963	0.97894
11	3	1.0900	112.537	*			10	9	2	11	2.75174	2.35562	-1.29316
12	1	1.0900	123.999	*			11	10	4	12	0.10482	-0.60392	0.00001
13	1	1.0900	124.000	*			12	11	5	13	1.89537	-0.60393	-0.00002
14	1	0.9999	-0.0004	*			13	12	3	14	3.13126	2.53613	-2.21677

TABELA 5. Dados de calor de formação, potencial de ionização, momento dipolar, comprimento e ângulo das ligações e a geometria molecular do 3-metóxi-2-etilpropeno (11).



UNICAMP

METILPROPENO-3-METIL

HEAT OF FORMATION -37.72969 KCAL/MOLE
 IONIZATION POTENTIAL 10.01424 EV
 DIPOLE MOMENT 1.11473 DEBYE

ATOM NUMBER	I	ATOM NUMBER	J	K	L	BOND ANGLE (DEGREES)			TWIST ANGLE (DEGREES)			COORDINATES		
						K	J	I	L	K	J	X	Y	Z
1	99											0.00000	0.00000	0.00000
2	6											1.00000	0.00000	0.00000
3	6											1.00000	1.34798	0.00000
4	6					90.000						-0.29097	2.14233	0.00000
5	6					121.803 *						2.30271	2.14857	-0.06065
6	1					121.545 *						-1.17531	1.50280	0.14710
7	1					112.418 *						-0.41268	2.67588	-0.96534
8	1					110.726 *						-0.28869	2.89998	0.81144
9	1					111.442 *						2.08689	3.24564	-0.15430
10	1					108.917 *						2.85918	1.88810	-0.99462
11	8					113.890 *						3.17910	1.88879	1.00315
12	1					123.416 *						0.09027	-0.60030	0.01493
13	1					123.907 *						1.90407	-0.60777	-0.01566
14	6					121.019 *						3.00002	2.49562	2.24706
15	1					112.697 *						2.07156	2.15119	2.76527
16	1					107.111 *						3.87512	2.21244	2.87967
17	1					112.950 *						2.96228	3.61147	2.18445

SCF CALCULATIONS = 71

TABELA 6. Dados de calor de formação, potencial de ionização, momento dipolar, comprimento e ângulo das ligações e a geometria molecular do 3-etóxi-2-metilpropeno (12).



UNICAMP

METILPROPENO-C-ETIL

HEAT OF FORMATION -41.84224 KCAL/MOLE
 IONIZATION POTENTIAL 9.96402 EV
 DIPOLE MOMENT 1.08295 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER J	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L	ATOM NUMBER I	COORDINATES		
									X	Y	Z
1	99	1.0000			1			1	0.00000	0.00000	0.00000
2	6	1.3474 *	90.000		2	1		2	0.00000	0.00000	0.00000
3	6	1.5080 *	121.724 *	0.000	3	2	1	3	1.00000	1.34742	0.00000
4	6	1.5308 *	121.424 *	177.756 *	4	2	1	4	1.00000	2.14036	0.00000
5	6	1.1094 *	112.450 *	-6.104 *	5	3	2	5	-0.28266	2.14552	-0.05115
6	1	1.1105 *	110.922 *	113.650 *	6	3	2	6	2.30525	1.49596	0.10903
7	1	1.1103 *	111.234 *	192.939 *	7	4	3	7	-1.17909	2.70283	-0.95020
8	1	1.1207 *	110.541 *	233.608 *	8	3	2	8	-0.40116	2.87406	-0.83305
9	1	1.1230 *	109.038 *	308.337 *	9	3	2	9	-0.30182	3.22331	-0.27821
10	1	1.4038 *	112.364 *	66.203 *	10	3	2	10	2.09849	1.77462	-0.90886
11	8	1.0902 *	123.294 *		11	3	2	11	2.92802	1.97699	1.10726
12	1	1.0894 *	123.995 *	1.422 *	12	3	4	12	0.08904	-0.59843	0.02262
13	1	1.4003 *	122.823 *	-1.083 *	13	3	5	13	1.90309	-0.60893	-0.01831
14	6	1.1216 *	112.418 *	97.330 *	14	5	3	14	3.05578	2.89740	2.16229
15	1	1.1229 *	105.694 *	-42.105 *	15	11	5	15	2.01798	3.25288	2.39595
16	1	1.1229 *	114.270 *	202.609 *	16	11	5	16	3.40167	2.33066	3.06784
17	6	1.5428 *	112.320 *	83.302 *	17	14	11	17	3.98087	4.11584	1.96237
18	1	1.1086 *	111.995 *	-69.347 *	18	14	11	18	3.62200	4.78951	1.15842
19	1	1.1082 *	109.063 *	52.345 *	19	14	11	19	5.01836	3.81343	1.71706
20	1	1.1094 *		171.686 *	20	14	11	20	4.01098	4.70587	2.90139

SCF CALCULATIONS = 46

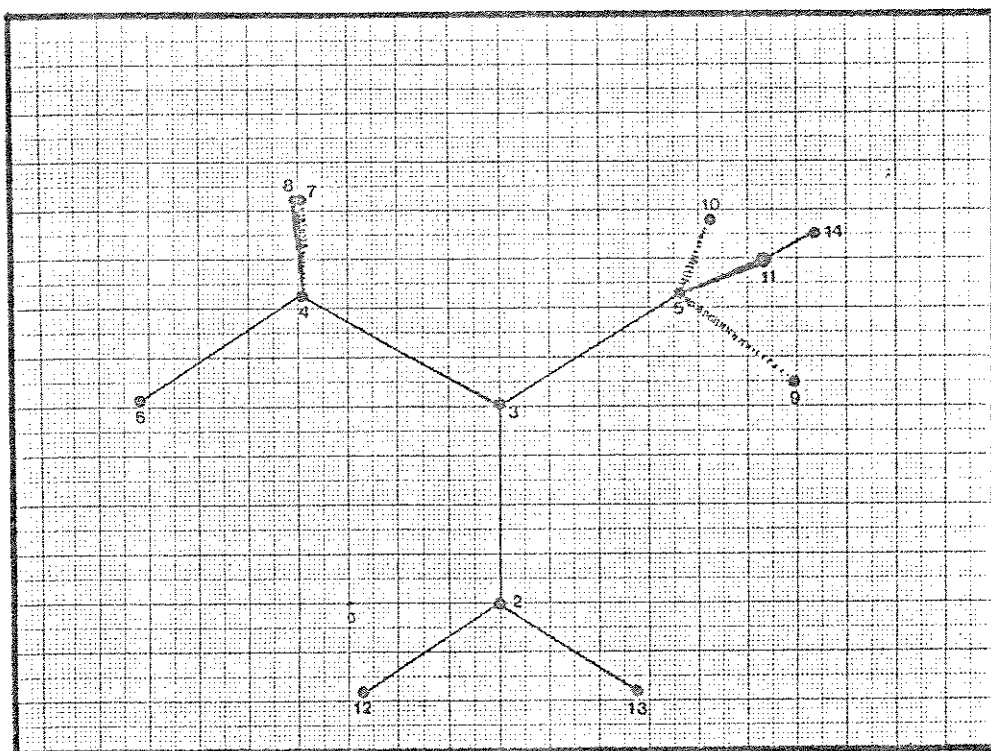


Figura 1. Geometria molecular obtida para o 2-metilpropen - 3-ol, à partir dos dados das coordenadas x, y e z da Tabela 4.

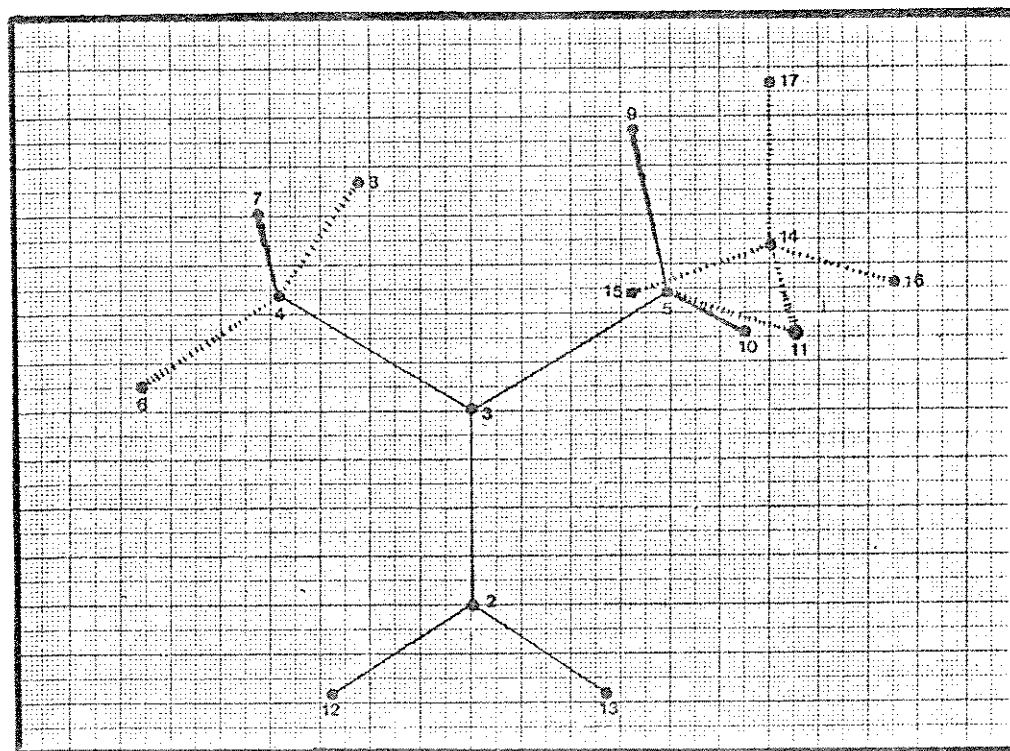


Figura 2. Geometria molecular obtida para o 3-metóxi-2-metilpropeno, à partir dos dados das coordenadas x, y e z da Tabela 5.

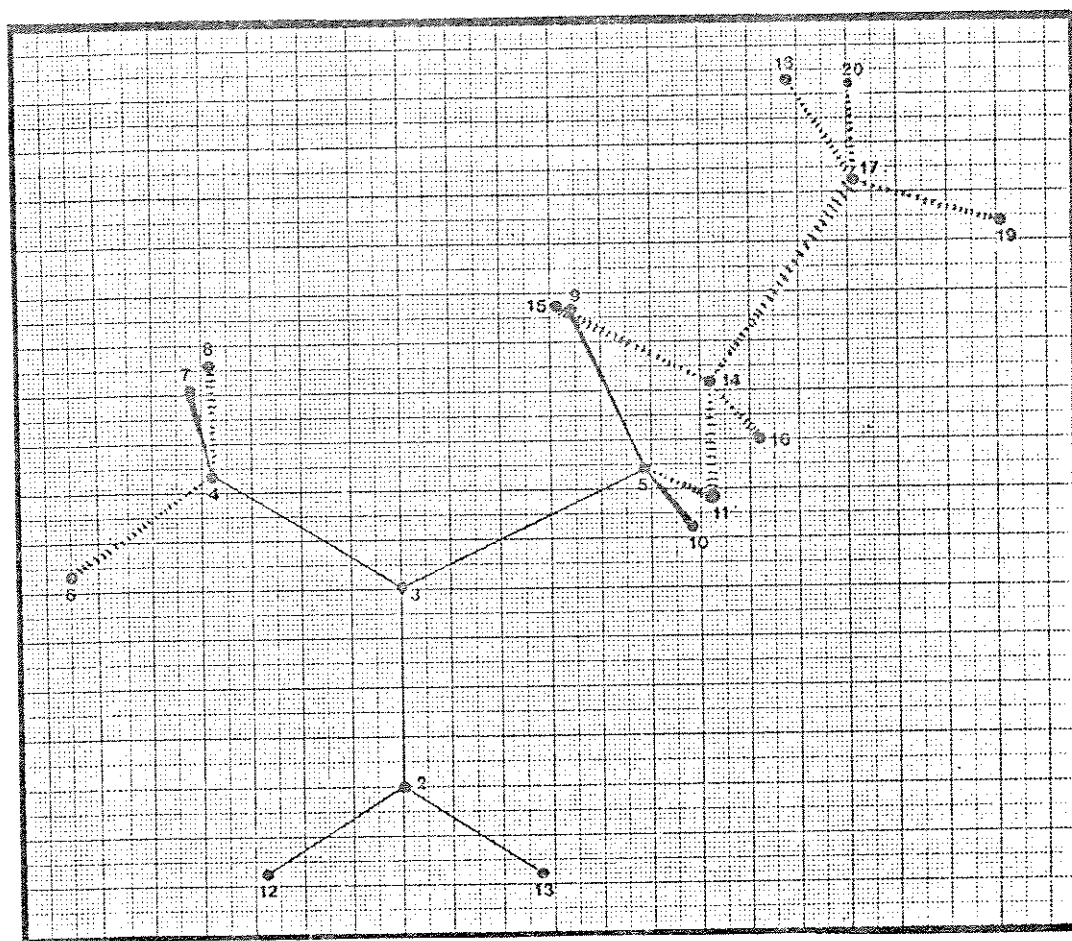
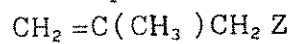


Figura 3. Geometria molecular obtida para o 3-etóxi-2-metilpropeno, a partir dos dados das coordenadas x,y e z da Tabela 6.

TABELA 7. Energia dos orbitais moleculares de fronteira em eV, para os compostos metálicos.



Z	HOMO	LUMO
OH	-9,86716	0,94649
OMe	-10,01424	0,83975
OEt	-9,96402	0,90439

Referências

Bibliograficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DE WOLFE, R.H.; YOUNG, W.G.. "The Chemistry of Alkenes" ,
2ª ed. S.Patai (Ed), Interscience Publishers Inc., New
York, 681-738, 1972.
2. RITTNER, R.. Tese de Livre Docência, UNICAMP, Campinas ,
São Paulo, 1983.
3. DEWAR, M.J.S.; THIEL, W.. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977).
4. DEWAR, M.J.S.; THIEL, W.. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4907 (1977).
5. STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, H.C.. "Introduction to Orga -
nic Chemistry", 2ªed., Mcmillan, New York, 1981.
6. TEDDER, J.M.; NECHVATAL, A.M.. "Pictorial Orbital Theory"
London, 1985.
7. JORGENSEN, W.J.; SALEN, L.. "The Organic Chemist's Book -
of Orbitals", Academic, New York, 1973.
8. HIRSCH, J.A.. "Concepts in Theoretical Organic Chemistry"
2ªed., Allyn e Bacon Inc. , Boston, 1975.
9. POTAPOV, V.M.. "Stereochemistry", MIR, Moscou, 1979.
10. KARABATSOS, G.J.; FENOGLIO, D.J.. *Top. Stereochem.* 5, 167
(1970).
11. BORDWELL, F.G.; SOKOL, P.E.; SPAINHOUR, J.D.. *J. Am. Chem. Soc.*
82, 2881 (1960).
12. STREITWIESER, A.; *Chem. Rev.* 56, 585 (1956).
13. YOUNG, W.G.; WEBB, I.D.; GOERING, H.L.. *J. Am. Chem. Soc.* 82,
2811 (1960).
14. DE LA MARE, P.B.D.; VERNON, C.A.. *J. Chem. Soc.* 3325 (1952).
15. DE LA MARE, P.B.D.; VERNON, C.A.. *J. Chem. Soc.* 3555 (1953)
16. PURCELL, E.M.; TORREY, H.C.; POUD, R.V.. *Phys. Rev.* 69, 37-
(1946).
17. BLOCH, F.; HANSEN, W.W.; PACKARD, M.E.. *Phys. Rev.* 69, 127-
(1946).

18. JACKMAN, L.M.; STERNHELL, S.. "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", - 2nd ed., Pergamon Press, Braunschweig, 1969.
19. STOTHERS, J.B.. "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic - Press, New York, 1972.
20. POPLE, J.A.; BERNSTEIN, H.J.; SCHNEIDER, W.G.. "High Resolution NMR", Mc Graw-Hill, New York, 1959.
21. LYNDEN-BELL, R.M.; HARRIS, R.K.. "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", 2nd ed., Alan Carrington, University of Southampton, 1971.
22. GUNTER, H.. "NMR Spectroscopy, An Introduction", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
23. CARRINGTON, A.; McLACHLAN, D.A.. "Introduction to Magnetic Resonance", 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1980.
24. MARTIN, M.L.; MARTIN, G.J.; DELPUECH, J.J.. "Practical NMR-Spectroscopy", Heyden & Son Ltd., London, 1980.
25. LOFTUS, P.; ABRAHAM, R.J.. "Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy", Heyden & Son Ltd, London, 1979.
26. GRINTER, R.. *Chem.Soc., Specialist Periodical Report*, - London, Vol.1 (1972), Vol.2(1973), Vol.3(1974), Vol.4 (1975).
27. BISHOP, E.O.; RICHARDS, R.E.. *Mol. Phys.* 3, 114 (1960).
28. JACKMAN, L.M.; WILEY, R.H.. *J.Chem.Soc.* 2881 (1960).
29. BANWELL, C.N.; SHEPPARD, N.. *Mol.Phys.* 3, 351 (1960).
30. DAILEY, B.P.; SHOOLERY, J.N.. *J.Am.Chem.Soc.* 77, 3977 (1955).
31. WHIPPLE, E.B.; GOLDSTEIN, J.H.; Mc CLURE, G.R.. *J.Am.Chem.Soc.* 82, 3811 (1960).
32. WHIPPLE, E.B.; GOLDSTEIN, J.H.; MANDELL, L.. *J.Am.Chem.Soc.* 82, 3010 (1960).
33. TAFT, R.W.. *J.Am.Chem.Soc.* 79, 1045 (1957).
34. REDDY, G.S.; BOOZER, C.E.; GOLDSTEIN, J.H.. *J.Chem.Phys.* - 34, 700 (1961).

35. BOTHER-BY, A.A.; NAAR-COLIN, C.. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 231 - (1961).
36. REDDY, G.S.; GOLDSTEIN, J.H.. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2045 - (1961).
37. KASIWAGI, H.; NIWA, J.. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36, 405 (1963).
38. BHACCA, N.S.; WILLIAMS, D.H.. "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd ed., Holden-Day Inc., - San Francisco, California, 1966.
39. MATTER, U.E.; PASCUAL, C.; PRETSCH, E.; PROSS, A.; SIMON, W. STERNHELL, S.. *Tetrahedron*. 25, 691 (1969).
40. MATTER, U.E.; PASCUAL, C.; PRETSCH, E.; SIMON, W.; STERNHELL S.. *Tetrahedron*. 25, 2023 (1969).
41. FUKUMI, T.; ARATA, Y.; FUJIWARA, S.. *J. Mol. Spectrosc.* 27, - 443 (1968).
42. ANET, F.A.L.; BOURN, A.J.R.; CARTER, P.; WINSTEIN, S.. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5250 (1965).
43. SCHILLING, G.; KLOSTERHALFEN, B.. *Org. Magn. Reson.* 12, 605 (1979).
44. COCKERILL, A.F.; DAVIES, G.L.O.; HARDEN, R.C.; RACKHAM, D.M. *Chem. Rev.* 73, 553 (1973).
45. HOFER, O.. *Top. Stereochem.* 9, 111 (1976).
46. OVERHAUSER, A.W.. *Phys. Rev.* 92, 411 (1953).
47. SOLOMON, I.; BLOEMBERGEN, N.. *J. Chem. Phys.* 25, 261 (1956).
48. BELL, R.A.; SAUNDERS, J.K.. *Can. J. Chem.* 48, 1114 (1970).
49. SCHIRMER, R.E.; NOGGLE, J.H.; DAVIS, S.P.; HART, P.A.. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7329 (1970).
50. KENNEWELL, P.D.. *J. Chem. Educ.* 47, 278 (1970).
51. BACHERS, G.C.; SHAEFER, T.. *Chem. Rev.* 71, 617 (1971).
52. BOVEY, F.A.. "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, New York, 1969.
53. VAN ANTWERP, C.L.; *J. Chem. Educ.* 50, 638 (1973).

54. JOSEPH, H.N.; ROGER, E.S.. "The Nuclear Overhauser Effect"
Academic Press, New York, 1971.
55. BELL, R.A.; SAUNDERS, J.K.. *Can. J.Chem.* 48, 114 (1970).
56. HINCKLEY, C.C.. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5160 (1969).
57. BRIGGS, J.; FROST, G.H.; HART, F.A.; MOSS, G.P.; STANFORTH, M.L.. *Chem. Commun.* 749 (1970).
58. CRUMP, D.R.; SANDERS, J.K.M.; WILLIAMS, D.H.. *Tetrahedron Lett.* 4419 (1970).
59. SANDERS, J.K.M.; WILLIAMS, D.H.. *Chem. Commun.* 422 (1970).
60. RONDEAU, R.E.; SIEVERS, R.E.. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1525 (1971).
61. SANDERS, J.K.M.; WILLIAMS, D.H.. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 641 - (1971).
62. HORROCKS, W.D.; SIPE, J.P.. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6800 (1971).
63. BURGETT, C.A.; WARNER, P.. *J. Magn. Reson.* 8, 87 (1972).
64. MORRIL, T.C.; CLARCK, R.A.; BILOBRAN, D.; YONGS, D.S.. *Tetrahedron Lett.* 397 (1975).
65. HART, H.; LOVE, G.M.. *Tetrahedron Lett.* 625 (1971).
66. SBRANDT, L.R.; ROGERS, M.T.. *Chem. Commun.* 1378 (1971).
67. TOMIC, L.; MAJERSKI, Z.; TOMIC, M.; SUNKA, D.E.. *Chem. Commun.* 719 (1971).
68. MAYO, B.C.. *Chem. Soc. Rev.* 2, 49 (1973).
69. McCONNEL, H.M.; ROBERTSON, R.E.. *J. Chem. Phys.* 29, 1361 (1958).
70. AP SIMON, J.W.; BEIERBECK, H.; FRUCHIERA, A.. *Can. J. Chem.* 50, 2725 (1972).
71. AP SIMON, J.W.; BEIERBECK, H.. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 172 (1972).
72. ARMITAGE, I.; HALL, L.D.. *Can. J. Chem.*, 49, 2770 (1971).
73. HINCKLEY, C.C.; KLOTZ, M.R.; PATIL, F.. *J. Am. Chem. Soc.* 93, - 2417 (1971).

74. GROTEUS, A.M.; SMID, J.; BOER, E.. *J. Magn. Reson.*, 6, 612- (1972).
75. EVANS, D.F.; TUCKER, J.N.; De VILLARDI, G.C.. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 205 (1975).
76. WENZEL, T.J.; SIEVERS, R.E.. *Anal. Chem.*, 53, 393 (1981).
77. WENZEL, T.J.; LALONDRE Jr, D.R.. *J. Org. Chem.*, 48 (1951).
78. WENZEL, T.J.; SIEVERS, R.E.. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 382 - (1982).
79. SHAPIRO, B.L.; KAPCHIK, R.M.; EBERSOLE, S.J.. *J. Chem. Phys.*, 39, 3154 (1963).
80. HRUSKA, F.; KOTOWYCZ, G.; SHAEFER, T.. *Can. J. Chem.*, 43, 2827 (1965).
81. SHAEFER, T.. *Can. J. Chem.*, 40, 1 (1962).
82. MULLER, J.C.. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1815 (1964).
83. FEENEY, J.; LEDWITH; SUTCLIFFE.. *J. Chem. Soc.*, 201 (1962).
84. SCHAEFER, T.; HUTTON, H.M.. *Can. J. Chem.*, 45, 3153 (1967).
85. POPLE, J.A.; BOTHNER-BY, A.A.. *J. Chem. Phys.*, 42, 1339 - (1965).
86. BARBIER, C.; LEVY, B.; MILLIE, P.. *Chem. Phys. Lett.*, 17, 122 (1972).
87. KNORR, R.. *Tetrahedron.*, 37, 929 (1981).
88. STERNHELL, S.. *Rev. Pure Appl. Sci.*, 14, 15 (1964).
89. BARFIELD, M.. *J. Chem. Phys.*, 41, 3825 (1964).
90. BARFIELD, M.. *J. Chem. Phys.*, 48, 4463 (1968).
91. RASSAT, A.; JEFFORD, C.W.; LEHN, J.M.; WAEGELL .. *Tetrahedron Lett.*, 233 (1964).
92. ROTTENDORF, H.; STERNHELL, S.; WILMSHURST, J.R.. *Aust. J. Chem.*, 18, 1759 (1965).
93. BARFIELD, M.; SPEAR, R.J.; STERNHELL, S.. *Chem. Rev.*, 76, 593 (1976).

94. BARFIELD, M.. *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1066 (1971).
95. BARFIELD, M.; DEAN, A.M.; FALLICK, C.J.; SPEAR, R.J.; STERNHELL, S.; WESTWORMAN, P.W.. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1482 (1975).
96. SPEAR, R.J.; STERNHELL, S.. *Tetrahedron Lett.*, 1487 (1973).
97. STERNHELL, S.. *Quart. Rev.*, 23, 236 (1969).
98. GARBISCH, E.W.. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5561 (1964).
99. BARFIELD, M.; CHAKRABARTI, B.. *Chem. Rev.*, 69, 757 (1969).
100. KOWALEWSKY, D.G.. *J. Magn. Reson.*, 4, 249 (1971).
101. CURRY, E.R.; SARDELLA, D.J.. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1822 - (1974).
102. BOTHNER-BY, A.A.; COLIN, N.; GUNTHER, H.. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2748 (1962).
103. SAVER, J.; PRAHL, H.. *Tetrahedron Lett.*, 2863 (1966).
104. VIDAL, M.; DUMONT, C.; ARNAUD, P.. *Tetrahedron Lett.*, 5081 (1966).
105. KARPLUS, M.. *J. Chem. Phys.*, 33, 1842 (1960).
106. HOLM, C.H.. *J. Chem. Phys.*, 26, 707 (1957).
107. LAUTERBUR, P.C.. *J. Chem. Phys.*, 26, 217 (1957).
108. FRIEDEL, R.A.; RETCOFSKY, H.L.. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1300 (1963).
109. MACIEL, G.E.. *J. Chem. Phys.*, 69, 1947 (1965).
110. MIYAJIMA, G.; TAKAHASHI; NISHIMOTO, K.. *Org. Magn. Reson.*, 6, 413 (1974).
111. COUPERUS, P.A.; CLAUGUE, A.D.H.; VAN DONGEN, J.P.C.M.. - *Org. Magn. Reson.*, 8, 426 (1976).
112. SCHWARZ, R.M.; RABJOHN, N.. *Org. Magn. Reson.*, 13, 9 (1980).
113. AZARRO, M.; GAL, J.F.; GERIBALDI, S.; KREMER, N.N.. *Org. Magn. Reson.*, 9, 181 (1977).

114. INAMOTO, N.; MASUDA, S.; TORI, K.; NISHIKAWA, J.. *Tetrahedron Lett.*, 24, 5265 (1983).
115. YONEMOTO, T.. *J. Magn. Reson.*, 13, 153 (1974).
116. SHAPIRO, M. J.. *J. Org. Chem.*, 41, 3197 (1976).
117. WEHRLI, F. W.; WIRTHIN, T.. "Interpretation of Carbon-13 - NMR Spectra" 2nd ed., Heyden & Son Ltd., London, 1978.
118. MULLER, N.; PRITCHARD, D. E.. *J. Chem. Phys.*, 31, 768 (1959).
119. SHOOLERY, J. N.. *J. Chem. Phys.*, 31, 1427 (1959).
120. DUIJNEVELDT, F. B.; GIL, V. M. S.; MURREL, J. N.. *Theor. Chim. - Acta.*, 4, 85 (1966).
121. GRANT, D. M.; LITCHMAN, W. M.. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3394 - (1965).
122. NEWTON, M. D.; SCHULMAN, J. M.; MANUS, M. M.. *J. Am. Chem. Soc.* - 96, 17 (1974).
123. LASZLO, P.; SHLEYER, P. R.. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2017 (1963).
124. DUBS, R. V.; VON PHILIPSBORN, W.. *Org. Magn. Reson.*, 12, 326 (1979).
125. NICHOLAS, P. P.; CARMAN, C. J.; TARPLEY, A. R.; GOLDSTEIN, J. H. *J. Phys. Chem.*, 76, 2877 (1972).
126. VOGELI, U.; HERZ, D.; VON PHILIPSBORN, W.. *Org. Magn. Reson.* 13, 200 (1980).
127. GOLDSTEIN, J. H.; WATTS, V. S.; RATTET, L. S.. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 8, 197 (1971).
128. HARRIS, R. K.. *Nucl. Magn. Reson., Specialist Periodical Report*, Chem. Soc., London, Vol. 1-8.
129. EWING, D. F.. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, E. F. Mooney (Ed), - Academic Press, London, Vol. 7, 1975.
130. WEIGERT, F. J.; ROBERTS, J. D.. *J. Phys. Chem.*, 73, 449 (1969).
131. ANDERSON, J. E.. *Tetrahedron Lett.*, 46, 4079 (1975).
132. KINGSBURY, C. A.; DRANEY, D.; SPOCHIK, A.; WILLIAM, R.; DURHAM, D.. *J. Org. Chem.*, 41, 3863 (1976).

133. AYRAS, P.. *Org. Magn. Reson.*, 9, 663 (1977).
134. VOGELI, U.; VON PHILIPSBORN, W.. *Org. Magn. Reson.*, 7, 617 (1975).
135. NELSON, G.L.; WILLIAMS, E.A.. *Prog. Phys. Org. Chem.*, 12, 229 (1976).
136. BARBARELLA, G.; DEMBECH, P.; GARBESI, A.; FAVA, A.. *Org. Magn. Reson.*, 8, 108 (1976).
137. RITTNER, R.. *Quim. Nova*, 8, 170 (1985).
138. GRANT, D.M.; CHENEY, B.V.. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5315 (1967).
139. CHENEY, B.V.; GRANT, D.M.. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5319 (1967).
140. WILSON, N.K.; STOTHERS, J.B.. *Top. Stereochem.*, 8, 1 (1974).
141. ELIEL, E.L.; GRANT, D.M. e col.. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 322 (1975).
142. DORMAN, D.E.; JAUTELAT, M.; ROBERTS, J.D.. *J. Org. Chem.*, 36, 2757 (1971).
143. SAVITSKY, G.B.; PEARSON, R.M.; NAMIKAWA, K.. *J. Phys. Chem.*, 69, 1425 (1965).
144. BROUWER, H.; STOTHERS, J.B.. *Can. J. Chem.*, 50, 1361 (1972).
145. MATIN, G.J.; MARTIN, M.L.. *Org. Magn. Reson.*, 7, 2 (1975).
146. BARFIELD, M.; GOTOH, T.; HALL, H.K.. *Magn. Reson. Chem.*, 23, 705 (1985).
147. MALINOWSKI, E.R.; VLADIMIROFF, T.; TAVARES, R.F.. *J. Phys. Chem.*, 70, 2046 (1966).
148. VLADIMIROFF, T.; MALINOWSKI, E.R.. *J. Chem. Phys.*, 46, 1830 (1967).
149. GRANT, D.M.; PAUL, E.G.. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2984 (1964).
150. LINDERMAN, L.P.; ADAMS, J.Q.. *Anal. Chem.*, 43, 1245 (1971).
151. KONNO, C.; HIKINO, H.. *Tetrahedron*, 32, 325 (1976).
152. LITCHMAN, W.M.; GRANT, D.M.. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1400 (1968).

153. EGGERT, H.; DJERASSI, C... *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3710 (1973).
154. BEIERBECK, H.; SAUNDERS, J. K... *Can. J. Chem.*, 55, 2813 -
(1977).
155. BUCCI, P... *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 252 (1968).
156. WERNER, LARK... *J. Chem. Soc.*, 1152 (1954).
157. SHEPPARD, SIMPSON... *Quant. Rev.*, 6, 1 (1952).
158. BELLAMY, L. J... "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1975.
159. THOMPSON, TORKINGTON... *Trans. Faraday Soc.*, 42, 432 (1946).
160. SHEPPARD, SUTHERLAND... *J. Chem. Soc.*, 1540 (1947).
161. McLACHLAN, R. D.; QUIST, R. A. N... *Spectrochim. Acta.*, 27A, -
103 (1968).
162. VERMA, A. L. . *J. Mol. Spectrosc.*, 39, 247 (1971).
163. SOSTRY, K. V.; MRAO, V.; DASS, S. C... *Can. J. Phys.*, 46, 959 -
(1968).
164. PENTIN, A. Y.; MOROZOV, E. V... *Opt. Spektrosk.*, 20, 357 -
(1966).
165. DIALLO, A. O... *Spectrochim. Acta Part. A.*, 35, 1189 (1979).
166. DIALLO, A. O... *Spectrochim. Acta Part. A.*, 36, 799 (1980).
167. CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J... "Advanced Organic Chemistry"
Part. A e B, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1985.
168. NORTHAM, F.; OLIVER, J.; CROWDER, G. A... *J. Mol. Spectrosc.*,
25, 436 (1968).
169. CANCELL, J.; HIDALGO, A.; MELENDEZ, E... *C. R. Acad. Sci. Ser. B*,
t. 265, 918 (1967).
170. TAMELE, M.; OTT, C. J.; MARPLE, K. E.; HEARNE, G... *Ind. Eng. -*
Chem., 33, 115 (1941).
171. BREWSTER, J. H... *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 366 (1951).
172. LETSINGER, R. L.; TRAYNHAM, J. G... *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2818
(1948).

173. DOCKX, J.. *Synthesis*, 441 (1973).
174. PITTMAN, C.U.; UEDA, M.; IRI, K.; IMAI, Y.. *Macromolecules*, 13, 1031 (1980).
175. CIANELLI, G.; MANESCALCHI, F.. *Synthesis*, 472 (1976).
176. SPIESECKE, H.; SCHNEIDER, W.G.. *J.Chem.Phys.*, 35, 722 - (1961).
177. CONTRERAS, R.H.; FACELLI, J.C.; KOWALEWSKI, D.G.. *Org.Magn. Reson.*, 20, 40 (1982).
178. CORREL, Programa da Biblioteca de usuários NICOLET.
179. FERRITI, J.A.; HARRIS, R.K.; JOHANNEN, R.B.. *J.Magn.Reson.* 3, 84 (1970).
180. RUMMENS, F.h.A.; HAAN, J.W.. *Org.Magn.Reson.*, 2, 351 (1970).
181. MIYAJIMA, G.; KICHISUKE, N.. *Org.Magn.Reson.*, 6, 313 (1974).
182. DELSETH, C.; KINITZINGER, J.P.. *Helv.Chim.Acta*, 61, 1327 (1978).
183. BREITMAIER, E.; VOELTER, W.. "¹³C NMR Spectroscopy, Methods and Applications in Organic Chemistry", 2^aed., Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
184. CHARTON, M.. *Prog.Phys.Org.Chem.*, 13, 119 (1981).
185. HANSCH, C.; LEO, A.. "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley Interscience, New York, 1979.
186. MARTINS, M.A.P.. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, - 1982.
187. ALLRED, A.I.. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 17, 215 (1961).
188. Mc KEAN., *Chem.Comm.*, 1373, (1971).
189. KOWALEWSKI, V.J. à publicar.
190. PINES, H.; STREHLAU, D.R.; IPATIEFF, V.N.. *J.Am.Chem.Soc.* - 72, 5521 (1950).
191. CURREL, D.; FRY, A.. *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 4377 (1956).

192. COPE, A.C.; FOSTER, T.T; TOWLE, P.. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, - 3929 (1949).
193. BARNARD, D.; FABIAN, J.M.; KOCH, H.P.. *J. Chem. Soc.*, 2442- (1949).
194. BACKER, H.J.; KRAMER, J.. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 53, 1102 (1934).
195. FURNISS, B.S.; HANNAFORD, A.J.; ROGERS, V.; SMITH, P.W.G.; TATCHELL, A.R.. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th ed., Longmans, London, 1978.
196. PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.F.; PERRIN, D.R.. "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press Ltd., - London, 1966.
197. CROSSLAND, R.K.; SERVIS, K.L.. *J. Org. Chem.*, 35, 3195 - (1970).
198. STARKS, C.M.; LIOTTA, C.. "Phase Transfer Catalysis", - Academic Press, London, 1978.
199. JOHNSON, J.R.; Mc EWEEN, L.W.. *Org. Synth. Synth. Coll. I*, - 521 (1948).
200. EDGELL, W.F.; PARTS, L.. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4899 (1955).
201. FIESER, L.F.; FIESER, M.. "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley & Sons, London, 1967.
202. POPLE, J.A.; SANTRY, D.P.; SEGAL, G.A.. *J. Chem. Phys.*, 43, - 192 (1965).
203. POPLE, J.A.; SEGAL, G.A.. *J. Chem. Phys.*, 43, 136 (1965).
204. POPLE, J.A.; SEGAL, G.A.. *J. Chem. Phys.*, 44, 3289 (1966).
205. POPLE, J.A.; BEVERIDGE, D.L.; DOBOSH, P.A.. 47, 2026 (1967).
206. BAIRD, N.C.; DEWAR, M.J.S.. *J. Chem. Phys.*, 50, 1262 (1969).
207. BINGHMAN, R.C.; DEWAR, M.J.S.; LO, D.H.. *J. Am. Chem. Soc.*, - 97, 1285 (1975).