

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**EFEITO DOS SUBSTITUINTES NOS
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE CARBONO-13
DE BENZENOS 1,4-DISSUBSTITUÍDOS**

Eduardo Leite do Canto

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Roberto Rittner Neto

Coorientador: Roy Edward Bruns

1996



E. DC
 MADA: UNICAMP
C168e
 E.
 50/27/15
 667/96
☐ D ☒ X
 24/11/20
 27/03/96
 D.

CM-00085370-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

Canto, Eduardo Leite do
 C168e Efeito dos substituintes nos deslocamentos químicos de carbono-13 de benzenos 1,4-dissubstituídos / Eduardo Leite do Canto. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Roberto Rittner Neto.
 Co-orientador: Roy Edward Bruns.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química.

1. Análise dos componentes principais (PCA). 2. Benzenos 1,4-dissubstituídos. 3. Densidades de carga. 4. Efeitos dos substituintes. 5. Ressonância magnética nuclear de carbono-13. I. Rittner Neto, Roberto. II. Bruns, Roy Edward. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Este trabalho é dedicado a

Gislaine,

minha mulher e a maior incentivadora para que ele se realizasse.

Agradeço

Ao professor Roberto,

pela paciência e consideração que sempre teve comigo
durante esses anos de caminhada.

Ao professor Bruns,

por sua atenção, educação e preciosa colaboração
na coorientação desta tese.

Aos meus pais,

Maria de Lourdes (*in memoriam*) e Sebastião Geraldo, pela
formação que me deram.

Foi essa formação que, de certa forma, iniciou este trabalho.

RESUMO

Tese de Doutorado: "Efeito dos Substituintes nos Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Benzenos 1,4-Dissubstituídos"

Autor: Eduardo Leite do Canto

Orientador: Roberto Rittner Neto

Coorientador: Roy Edward Bruns

Palavras-chave: Análise dos Componentes Principais (PCA), Benzenos 1,4-dissubstituídos, Densidades de carga, Efeito dos substituintes, RMN de Carbono-13.

Uma análise dos deslocamentos químicos de RMN dos carbonos aromáticos de benzenos 1,4-dissubstituídos é apresentada. Os grupos presentes em C-1 e C-4 pertencem à sequência NMe_2 , NH_2 , OMe , F , Cl , Br , Me , H , CF_3 , CN , COOEt , COMe , NO_2 e CHO , totalizando 105 compostos diferentes. É investigada a correlação entre o deslocamento químico induzido pelo substituinte variável em C-1 (SCS), mantendo-se fixo o substituinte em C-4, e os efeitos indutivo e mesomérico, expressos pelas escalas σ_I e $\sigma_R(\text{RMN})$. Comentários são feitos para racionalizar as diferenças de comportamento observadas.

Por meio da Análise dos Componentes Principais (PCA) determina-se o número de componentes principais necessários à descrição de SCS em cada posição do anel. A comparação dos *scores* obtidos confirma que os deslocamentos químicos nas diferentes posições são controlados por mecanismos diferentes entre si.

Utilizando-se o método AM1 de cálculo semiempírico são obtidos os valores da alteração de carga (Δq) provocada pelo substituinte em cada posição do anel e verifica-se em que grau eles descrevem os dados de SCS. As melhores correlações são obtidas no carbono *para*, onde a variância total explicada pelo modelo vai 92,93% a 97,55%, dependendo do grupo fixo presente em C-4. É também investigada a dependência de Δq com as escalas de efeitos indutivo (σ_I) e mesomérico (σ_R) e qual a melhora na correlação ao se utilizar o método DSP-NLR para Δq em C-4.

Durante a discussão, fatos aparentemente paradoxais surgem. Dados que estatisticamente dependem de apenas uma variável latente revelam se correlacionar bem com escalas ortogonais (σ_I e σ_R). É apresentada uma explicação para isso, concluindo que não há incoerência entre tais conclusões.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis: "Substituent Effects on Carbon-13 Chemical Shifts of 1,4-Disubstituted Benzenes"

Author: Eduardo Leite do Canto

Orientation: Roberto Rittner Neto

Coorientation: Roy Edward Bruns

Key words: Principal Component Analysis (PCA), 1,4-Disubstituted Benzenes, Charge Densities, Substituent Effects, Carbon-13 NMR.

An analysis of the aromatic carbons NMR chemical shifts of 1,4-disubstituted benzenes is reported. The groups attached to C-1 and C-4 are taken from the sequence NMe_2 , NH_2 , OMe , F , Cl , Br , Me , H , CF_3 , CN , COOEt , COMe , NO_2 and CHO , amounting to 105 different compounds. The correlation between the chemical shift induced by the variable substituent in C-1 (SCS), while the C-4 substituent remains constant, and inductive and mesomeric effects, expressed using the σ_I and $\sigma_R(\text{NMR})$ scales, is investigated. Comments are made trying to rationalize the differences in observed behaviors.

Principal Component Analysis is used to determine the number of principal components for describing SCS for each ring position. Inspection of the obtained scores confirm that chemical shifts for the different ring positions are controlled by different mechanisms.

The AM1 semiempirical molecular orbital method is used to obtain values for charge alterations provoked by substituents in each ring position. The degree with which these charge alterations explain the SCS is determined. The best correlations are obtained for the *para* carbon, for which 92.93% to 97.55% of the total SCS variances are described by these charge values, depending on which substituent is attached to C-4. The dependence of Δq on the inductive (σ_I) and mesomeric (σ_R) effect scales is also investigated as well as the use of the DSP-NLR method to increase the correlation with Δq in C-4.

During the discussion apparently paradoxical facts are encountered. Data which statistically appear to be due to only one latent variable are seen to be well correlated with the orthogonal scales (σ_I and σ_R). An argument showing that these observations are not inconsistent is presented.

CURRICULUM VITAE

Eduardo Leite do Canto

Nascido em 19/05/1966, natural de Campinas, casado, uma filha.

Rua Cel. Quirino 1961, ap.32 - Cambui - Campinas - SP

Formação

Licenciado em Química pela UNICAMP (de março de 1984 a fevereiro de 1989).

Atividade no magistério

Professor de Química - nível secundário

Curso e Colégio Anglo - Campinas (desde março de 1986)

Curso Anglo - São Paulo (desde março de 1989)

Colégio Cassiano Ricardo - São José dos Campos (de março de 1985 a dezembro de 1992)

Monitoria - nível superior - Química Geral e Experimental I - UNICAMP (1º semestre 1988)

Livros escritos

E.L.Canto; *Minerais, Minérios, Metais: De Onde Vêm? Para Onde Vão?*, Editora Moderna, São Paulo, 1996 (no prelo).

T.M.Peruzzo e E.L.Canto; *Química na Abordagem do Cotidiano - Volume Único*, Editora Moderna, São Paulo, 1996 (no prelo).

E.L.Canto; *Plástico: Bem Supérfluo ou Mal Necessário?*, 1ª ed., Editora Moderna, São Paulo, 1995.

T.M.Peruzzo e E.L.Canto; *Química na Abordagem do Cotidiano*, 1ª ed., coleção em três volumes, Editora Moderna, São Paulo, 1993.

A.M.Santos, E.L.Canto, T.M.Peruzzo, J.M.Busca e R.Tuccori; *Química, in Vestibular Unicamp - O Desafio do Novo*, E.Amaral e R.Pantano Filho (eds.), Editora Moara, Campinas, 1987.

Sociedade Científica de que participa

AUREMN - Associação Brasileira de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear.

Cursos ministrados

"Radioatividade e o Acidente de Goiânia", 4o. Encontro Nacional de Ensino de Química, São Paulo, 1988.

"A Abordagem do Cotidiano no Ensino de Química", Brasília, Goiânia, Curitiba, Londrina, Florianópolis, Joinville, Uberaba, Campinas, São José dos Campos, Taubaté, Santos, São Paulo (1994), São Paulo (1995).

Trabalhos publicados

R.Rittner, E.L.Canto, J.Grêhs e N.Zanatta; " ^{13}C NMR Chemical Shift Substituent Effects: α -Monosubstituted *N*-Acetyl-2,2-dimethylaziridines", *Spectroscopy*, **9**, 31 (1991).

R.Rittner, E.L.Silva e E.L.Canto; " ^{13}C NMR Chemical Shifts Substituent Effects: α -Monosubstituted Methylacetates", *Spectrosc.Int.J.*, **8**, 173 (1990).

J.Grandjean, P.Laszlo, E.L.Canto e R. Rittner; " ^{13}C NMR Spectra of Some 4-Substituted *N*-Acetonyl-*N,N*-dimethyl-*N*-phenacyl-ammonium Bromides", *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 1104 (1989).

Trabalhos em congressos

R.Rittner e E.L.Canto; "Programa de Computador para Regressão Linear e Não-linear em RMN Orgânica", III Encontro Nacional de Usuários de RMN, Búzios, 1991.

E.L.Silva, E.L.Canto e R.Rittner; "Efeito dos Substituintes em RMN de Carbono-13: Acetatos de Metila α -Monossustituídos", I Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Rio de Janeiro, 1990.

R.Rittner, E.L.Canto, J.Grêhs e M.A.P.Martins; "Efeito dos Substituintes em RMN de Carbono-13: *N*-Acetil-2,2-dimetilaziridinas α -Monossustituídas", I Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Rio de Janeiro, 1990.

R.Rittner e E.L.Canto; "Programa de Computador para Regressão Linear em RMN Orgânica", I Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Rio de Janeiro, 1990.

E.L.Canto, R.Rittner, J.Grandjean e P.Laszlo; "Espectros de RMN de Carbono-13 de Alguns Brometos de *N*-Acetonil-*N*-fenacil-*N,N*-dimetilamônio *p*-Substituídos", II Encontro Nacional de Usuários de RMN, Angra dos Reis, 1989.

R.P.Schnetzler, E.L.Canto *et al.*; "Problemas de Aprendizagem em Reações Químicas e Estrutura Atômica", Reunião Anual da SBQ, São Paulo, 1988.

ABREVIACES

AM1	Método semiempírico <i>Austin Model 1</i>
CNDO	Método semiempírico <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>
DSP	Análise de correlação envolvendo dois parâmetros (<i>Dual Substituent Parameter</i>)
DSP-NLR	Análise de correlação envolvendo uma regressão não-linear (<i>Dual Substituent Parameter - Non-linear Resonance</i>)
INDO	Método semiempírico <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>
LCAO	Combinação linear de orbitais atômicos
MINDO	Método semiempírico <i>Modified INDO</i>
MNDO	Método semiempírico <i>Modified Neglect of Differential Overlap</i>
MO	Orbital molecular
MOPAC	Pacote de programas para cálculo semiempírico
NDDO	Método semiempírico <i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>
PCA	Análise dos Componentes Principais
PC1	Primeiro componente principal (analogamente para PC2, PC3 etc)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCF	Campo auto-consistente
SCR	Razão deslocamento-carga
SCS	Alteração do deslocamento químico provocada pelo substituinte
SSP	Análise de correlação envolvendo um parâmetro (<i>Single Substituent Parameter</i>)
STO-3G	Orbital atômico do tipo Slater, nível Gaussian 3
TMS	Tetrametilsilano

PRINCIPAIS SIMBOLOGIAS UTILIZADAS

EP	Erro padrão
f	Parâmetro estatístico usado pelo grupo de Taft para medir a qualidade de uma regressão linear (Seção 4.2) ou não-linear (Seção 4.4)
F	Parâmetro estatístico F calculado para uma regressão linear
$F_{0,01}$	Parâmetro estatístico F tabelado para nível de confiança 0,01
P_u	Desbalanceamento dos elétrons p (Seção 2.4)
r	Coefficiente de correlação para regressão linear simples
R	Coefficiente de correlação para regressão linear múltipla
$\langle r^{-3} \rangle_{2p}$	Valor médio do inverso do cubo da distância dos elétrons $2p$ ao núcleo
t	Parâmetro estatístico t calculado para um certo coeficiente de regressão linear
$t_{0,01}$	Parâmetro estatístico t tabelado para nível de confiança 0,01
%Var	Porcentagem de variância explicada por um modelo matemático
X	Grupo ligado a C-1 (convenção) em benzenos 1,4-dissubstituídos
Y	Grupo ligado a C-4 (convenção) em benzenos 1,4-dissubstituídos
β_{ak}	<i>Loading</i> da variável k no componente principal a , no modelo PCA (Seção 5.1)
δ	Deslocamento químico, expresso em ppm
ΔE	Energia média de excitação (Seção 2.4)
ε	Demanda eletrônica de um grupo fixo Y (Seção 4.4)
σ_{dia}^{AA}	Contribuição diamagnética para a constante de blindagem nuclear (Seção 2.2)
σ_{para}^{AA}	Contribuição paramagnética para a constante de blindagem nuclear (Seções 2.2 a 2.4)
σ	Constante de substituinte de Hammett (Seções 1.1 e 1.3) e suas extensões para situações particulares (σ^- , σ^+ , σ^o ; Seção 3.3)
σ_I , σ_R	Constantes que expressam, respectivamente, os efeito indutivo e mesomérico de um substituinte, (Seção 3.4)
$\sigma_R(RMN)$	Escala de σ_R adaptada para RMN (Seção 4.2)
ρ	Constante de reação de Hammett (Seções 1.1 e 1.4)
ρ_I , ρ_R	Coefficientes de transmissão, respectivamente, dos efeitos indutivo e mesomérico (Seção 3.5)
θ_{ia}	<i>Score</i> do objeto i no componente principal a , no modelo PCA (Seção 5.1)

ÍNDICE

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
Parte I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
Capítulo 1 - A EQUAÇÃO DE HAMMETT	4
1.1. A idéia original de Hammett	4
1.2. Relações lineares de energia livre	6
1.3. O significado físico da constante de substituinte (σ)	7
1.4. O significado físico da constante de reação (ρ)	10
1.5. A importância da Equação de Hammett	12
Capítulo 2 - DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE RMN	14
2.1. A constante de blindagem	14
2.2. Fatores que influenciam a constante de blindagem	15
2.3. A contribuição paramagnética	16
2.4. A aproximação da energia média de excitação	18
Capítulo 3 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO EM RMN DE CARBONO-13	19
3.1. Deslocamentos químicos de RMN e constantes de Hammett	19
3.2. O método SSP	20
3.3. A proliferação de constantes do tipo σ de Hammett	22
3.4. A separação dos efeitos eletrônicos do substituinte	24
3.5. O método DSP	28

Capítulo 4 - O MÉTODO DSP-NLR	30
4.1. Não-aditividade em benzenos <i>para</i> -substituídos	30
4.2. A não-aditividade e o modelo DSP	34
4.3. Competição e saturação π	36
4.4. O método DSP-NLR	38
 Capítulo 5 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS	 42
5.1. O modelo PCA	42
5.2. O significado geométrico do modelo PCA	43
5.3. Solução abstrata e solução real	45
5.4. A importância do modelo PCA na crítica a SSP, DSP e DSP-NLR	46
 Capítulo 6 - MÉTODO AM1 DE CÁLCULO SEMIEMPÍRICO	 49
6.1. Cálculos mecânico-quânticos e propriedades moleculares	49
6.2. A Equação de Schrödinger	50
6.3. A Equação de Onda	50
6.4. O método SCF	52
6.5. Métodos de cálculo semiempírico	52
6.6. O método AM1 e suas aproximações	54
 Parte II - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	 57
 Capítulo 7 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENVOLVENDO SCS	 58
7.1. Deslocamentos químicos de RMN de Carbono-13	59
7.2. Correlação de SCS <i>versus</i> σ_I e σ_R	64
7.3. Análise dos resultados das correlações de SCS <i>versus</i> σ_I e σ_R	69

Capítulo 8 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENVOLVENDO Δq	72
8.1. Efeito dos substituintes sobre Δq	72
8.2. Investigação dos efeitos indutivo e mesomérico sobre Δq	77
8.3. Análise DSP-NLR de Δq em C-4	82
Capítulo 9 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENTRE SCS e Δq	84
9.1. Resultados de SCS <i>versus</i> Δq	84
9.2. O comportamento de C-4	92
9.3. A razão deslocamento-carga	93
9.4. O comportamento de C-1, C-2 e C-3	94
Capítulo 10 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DE SCS	96
10.1. O arranjo matricial dos dados	96
10.2. Os resultados da aplicação do modelo PCA	98
10.3. Comentário sobre os resultados PCA	101
Capítulo 11 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DE Δq	102
11.1. O arranjo matricial dos dados	102
11.2. Os resultados da aplicação do modelo PCA	102
11.3. Comentário sobre os resultados PCA	105
Capítulo 12 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
12.1. Correlação entre os <i>scores</i> de SCS e Δq	106
12.2. Correlação entre os <i>scores</i> de Δq	107
12.3. Correlação entre os <i>scores</i> de SCS	109

12.4. Comentário sobre o número de componentes principais em C-4	110
12.5. Representação gráfica de σ_{ef} versus γ	112
12.6. O comportamento de C-3	114
12.7. Uma visão geral de SCS e Δq	124
12.8. Conclusões	127

Parte III - PARTE EXPERIMENTAL, BIBLIOGRAFIA E APÊNDICES ... 128

Capítulo 13 - PARTE EXPERIMENTAL 129

13.1. Deslocamentos químicos de RMN de Carbono-13	129
13.2. Cálculo das cargas nos carbonos do anel	129
13.3. Cálculos estatísticos nas análises de correlação	131
13.4. Análise dos componentes principais	131

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 133

APÊNDICES 140

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O efeito de substituintes sobre deslocamentos químicos tem sido uma constante fonte de pesquisa em RMN, praticamente desde que essa técnica começou a se difundir como importante ferramenta para o químico orgânico. Os sistemas aromáticos, particularmente o anel benzênico, são, nesse contexto, de especial interesse não só pela sua importância química mas também pelo fato de se prestarem ao estudo da propagação dos efeitos indutivo e mesomérico.

Como consequência das dificuldades inerentes ao cálculo teórico de deslocamentos químicos usando métodos *ab initio* e semiempíricos, as primeiras abordagens quantitativas se preocupavam com o estabelecimento de correlações entre deslocamentos químicos e constantes tipo σ de Hammett (método SSP). Posteriormente, com os avanços na separação quantitativa dos efeitos indutivo e mesomérico, o método DSP — envolvendo duas escalas tipo σ de Hammett, uma para o efeito indutivo e outra para o mesomérico — despontou como poderosa ferramenta de estudo.

Na tentativa de vencer dificuldades ligadas à não-aditividade de deslocamentos químicos em benzenos 1,4-dissubstituídos, o mesmo grupo criador do método DSP propôs o DSP-NLR, que envolve uma regressão não-linear com a introdução de um parâmetro denominado *demanda eletrônica*.

Posteriormente, a Análise dos Componentes Principais (PCA), técnica estatística desenvolvida inicialmente para uso em outras áreas que não a Química, passou a exercer não só importante papel elucidativo em Físico-Química Orgânica, como também permitiu que se fizesse uma nova crítica aos modelos SSP, DSP e DSP-NLR.

No entanto, em plena década de 90, pode-se afirmar que relativamente pouco se tem avançado na verdadeira elucidação das causas primárias que fazem um substituinte posicionado em um anel benzênico induzir modificações nos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos.

O presente trabalho não tem, obviamente, a pretensão de esclarecer completamente tais controvertidas questões. Lançando mão dos métodos da análise de correlação em Química, da técnica PCA e de cálculos semiempíricos AM1, a tentativa é a de contribuir para o esclarecimento do efeito dos substituintes sobre deslocamentos químicos em anéis benzênicos.

Na Parte I há uma revisão bibliográfica sobre o ponto atual em que se encontra a pesquisa nessa área, esclarecendo o que vêm a ser os métodos SSP, DSP, DSP-NLR e PCA.

Comentários também são feitos sobre os métodos de cálculo semiempírico, com ênfase no AM1 e suas vantagens.

Na Parte II são apresentados os resultados deste trabalho e é feita a sua interpretação. Os Capítulos de 7 e 10 se ocupam com a análise dos deslocamentos químicos. Os Capítulos 8 e 11 se ocupam com as cargas calculada pelo método AM1. No Capítulo 9 se investiga a relação entre as cargas e os deslocamentos químicos e o Capítulo 12 conclui a discussão, apresentando também um apanhado geral dos nossos resultados.

Na Parte III aparecem os procedimentos experimentais adotados, as referências bibliográficas consultadas e as informações relevantes ao presente trabalho fornecidas pelo cálculo semiempírico AM1.

Parte I

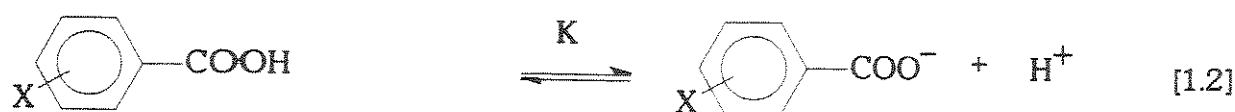
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. A EQUAÇÃO DE HAMMETT

1.1. A idéia original de Hammett

Em 1937 Louis P. Hammett propôs uma equação¹, que atualmente leva o seu nome, com a finalidade de ajudar na sistematização dos dados referentes às reações de derivados benzênicos *meta* e *para* substituídos. Embora seja de aplicação restrita, ela forneceu a primeira escala quantitativa de efeitos indutivos e de ressonância. Muitas das relações estrutura-reatividade que se seguiram consistem em simples extensões da idéia original de Hammett, visando abranger uma maior variedade de sistemas aos quais possam ser aplicadas. Nesse capítulo falaremos sobre a equação de Hammett e sua interpretação físico-química.

A primeira correlação entre estrutura e reatividade foi observada por Hammett¹ (e também por Burkhardt²) ao colocar em um gráfico o logaritmo da constante de velocidade ($\log k$) para a hidrólise alcalina de benzoatos de etila substituídos em *meta* e *para*, Equação [1.1], nas ordenadas *versus* o logaritmo das constantes de ionização ($\log K$) para ácidos benzóicos contendo os mesmos substituintes, Equação [1.2], nas abscissas.



A correlação linear entre essas duas grandezas, que aparece na Figura 1.1, é equacionada da seguinte maneira:

$$\log k = \rho \cdot \log K + c \quad [1.3]$$

onde ρ é o coeficiente angular da reta e c é o coeficiente linear.

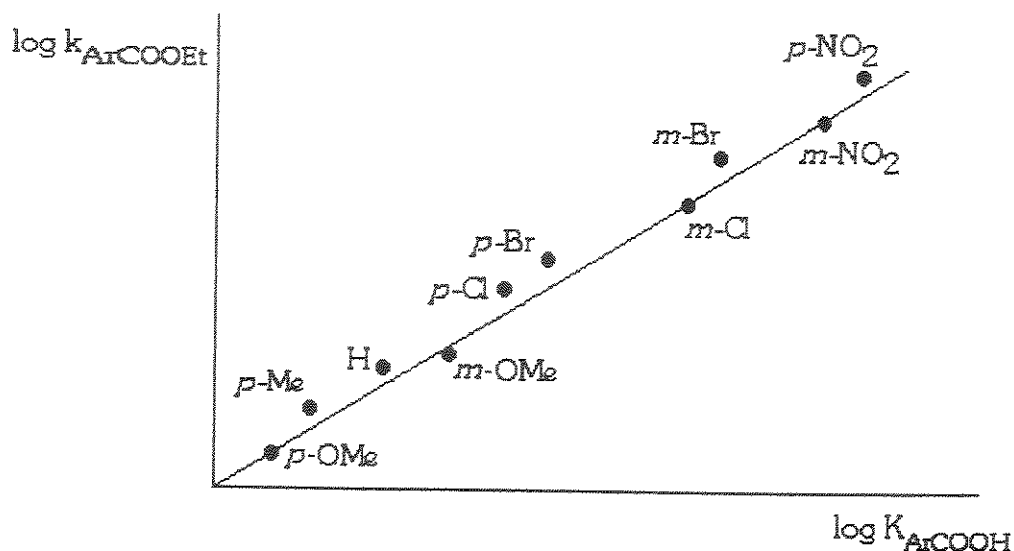


Figura 1.1. Gráfico da relação linear entre os logaritmos da constante de velocidade para hidrólise alcalina de benzoatos de etila substituídos e da constante de ionização para ácidos benzóicos substituídos.

Designando por k_o a constante de velocidade da hidrólise do benzoato de etila não-substituído e por K_o a constante de ionização do ácido benzóico não-substituído, temos:

$$\log k_o = \rho \cdot \log K_o + c \quad [1.4]$$

e subtraindo [1.4] de [1.3], vem que:

$$\log k - \log k_o = \rho(\log K - \log K_o)$$

ou:

$$\log\left(\frac{k}{k_o}\right) = \rho \log\left(\frac{K}{K_o}\right) \quad [1.5]$$

Pode-se, dessa maneira, definir uma *constante de substituinte* (σ) sendo $\sigma = \log(K/K_o)$, com os valores de K e K_o se referindo à ionização dos ácidos benzóicos (25°C) substituído e não-substituído, respectivamente. A Equação [1.5] passa a ser escrita como:

$$\log\left(\frac{k}{k_o}\right) = \rho \sigma \quad [1.6]$$

onde fica claro que $\log(k/k_0)$, valor referente à hidrólise [1.1] de um certo éster X-substituído, depende de dois fatores: um característico do substituinte (σ) e outro referente à reação estudada (ρ). Voltaremos a falar sobre esses dois fatores mais à frente. A Equação [1.6] é conhecida como *Equação de Hammett*.

1.2. Relações lineares de energia livre

A constante de velocidade de uma reação (k) se relaciona³ com a energia livre de ativação ($\Delta G^\ddagger$) através de uma relação logarítmica:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln\left(\frac{k h}{k' T}\right) = -2,3 RT \log\left(\frac{k h}{k' T}\right) \quad [1.7]$$

onde k' é a constante de Boltzmann e h a constante de Planck. A constante de equilíbrio para um processo químico, por sua vez, se relaciona³, também de uma maneira logarítmica, com a variação de energia livre padrão (ΔG°) da reação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) = -2,3 RT \log(K) \quad [1.8]$$

Assim, o fato de existir uma relação linear entre $\log(k)$ para o processo [1.1] e $\log(K)$ para o processo [1.2] conduz à conclusão de que há também uma relação linear entre $\Delta G^\ddagger$ e ΔG° . Devido a isso, as correlações fornecidas pela equação de Hammett (e por suas extensões que veremos no Capítulo 3) são chamadas de *relações lineares de energia livre*, costumeiramente abreviadas na literatura por LFER (do inglês *linear free energy relationships*). Mais recentemente outra terminologia vem aparecendo na literatura: *relações extratermodinâmicas de energia livre*.

Dados referentes a compostos alifáticos ou aromáticos *orto*-substituídos não se correlacionam da maneira descrita pela Equação [1.6], aparecendo como *outliers* na reta da Figura 1.1. Tais desvios não são difíceis de explicar, uma vez que na hidrólise alcalina [1.1] de ésteres aromáticos *meta* e *para* substituídos, o substituinte se encontra em uma molécula rígida, suficientemente afastado do centro de reação para não exercer efeito estérico sobre ele. No caso de ésteres aromáticos *orto*-substituídos, a proximidade do substituinte ao centro de reação

faz com que, graças à introdução de tensões estéricas no intermediário tetraédrico³, haja uma sensível diminuição da velocidade da hidrólise. Algo muito similar acontece no caso das moléculas flexíveis dos ésteres alifáticos.

1.3. O significado físico da constante de substituinte (σ)

Hammett escolheu a ionização, em meio aquoso, de ácidos benzóicos *meta* e *para*-substituídos como a reação de referência para a definição da grandeza $\sigma = \log(K/K_0)$. (Isso em função da disponibilidade na literatura da época de dados razoavelmente precisos para esse tipo de processo, com vários substituintes.) Assim, conhecida a constante de ionização K de um ácido benzóico substituído (ou seu pK), em água a 25°C, é possível calcular sua constante σ . Valores aparecem na Tabela 1.1. Como é de se esperar, o valor de σ para um mesmo substituinte é diferente nas posições *meta* e *para* pois sua influência sobre o processo de ionização depende da posição no anel benzênico.

Tabela 1.1. Constantes σ de Hammett^a para alguns substituintes.

Substituinte	σ_m	σ_p
t-Bu	-0,09	-0,15
i-Pr	-0,08	-0,13
Et	-0,08	-0,13
Me	-0,06	-0,14
H	0,00	0,00
OMe	0,10	-0,28
F	0,34	0,06
Cl	0,37	0,22
Br	0,37	0,22
CN	0,62	0,71
NO ₂	0,71	0,81

^a valores obtidos na ref. 4.

Consideremos, inicialmente, os valores presentes na Tabela 1.1 para o substituinte em posição *meta* (σ_m). Nota-se que t-Bu, i-Pr, Et e Me possuem valores de pequena magnitude e sinal negativo, que seu valor é zero para H (em virtude da própria definição de σ) e que os demais possuem valores positivos crescentes. A variação de sinal acompanha a mudança do sentido do efeito indutivo, doador ou aceptor de elétrons, exercido pelo substituinte em *meta*.

Além disso, esses grupos exercem também um efeito de campo⁵ (que opera através do espaço) com a mesma característica doadora ou aceptora que o efeito indutivo (que opera através de ligações). Assim, pode-se dizer que σ_m se relaciona com o efeito polar total do substituinte em *meta* sobre o centro de reação. Grupos (em *meta*) doadores de elétrons (*t*-Bu, *i*-Pr, Et e Me) apresentam σ_m negativo e grupos aceptores (OMe, F, Cl, Br, CN e NO₂), σ_m positivo.

A Figura 1.2 mostra esquematicamente o efeito dos grupos NO₂ ($\sigma_m > 0$) e Me ($\sigma_m < 0$) sobre o valor de k para a hidrólise alcalina de benzoatos de etila [1.1]. O *m*-nitroéster sofre hidrólise mais rapidamente que o benzoato de etila, uma vez que o substituinte (aceptor de elétrons) estabiliza o estado de transição que conduz ao intermediário tetraédrico com carga negativa. Já no caso do éster *m*-metilado, a hidrólise é mais lenta do que com o éster não substituído pois o grupo metila desestabiliza o mencionado estado de transição³.

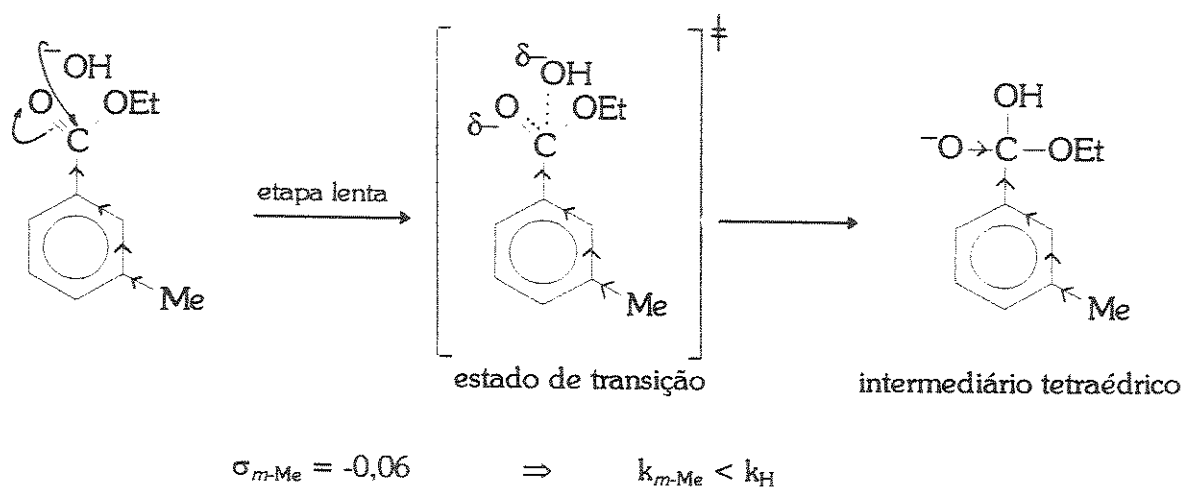
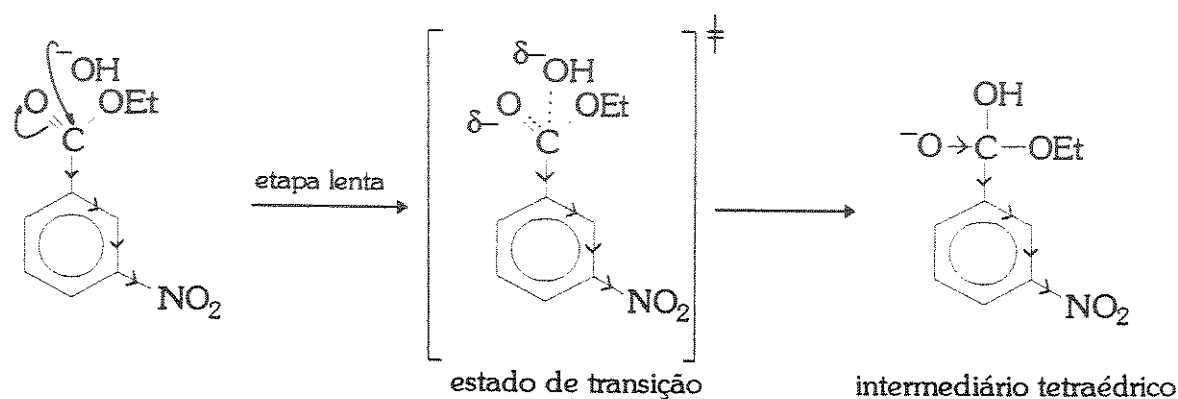


Figura 1.2. Comparação entre a influência dos grupos *m*-nitro e *m*-metila sobre a hidrólise do benzoato de etila.

Consideremos, agora, os valores de σ_p da Tabela 1.1. Se comparados aos de σ_m notamos que há variação nos valores absolutos e, no caso do OMe, alteração de sinal. Para compreender tal fato, consideremos a Figura 1.3. Na posição *meta*, o grupo metoxila exerce efeito eletroatraente em virtude do átomo de oxigênio, altamente eletronegativo. Assim, temos $\sigma_m > 0$ e um aumento na velocidade de hidrólise do éster em relação ao composto não substituído. Por outro lado, quando posicionado em *para*, o mesmo grupo OMe exercerá, além desse efeito eletroatraente, um efeito mesomérico doador de elétrons para o anel aromático. Esse último, que envolve o sistema π bastante polarizável, supera o outro e, no global, temos um efeito doador de elétrons. Assim, o grupo OMe apresenta $\sigma_p < 0$ e provoca uma redução na velocidade de hidrólise do éster em relação ao benzoato de etila³.

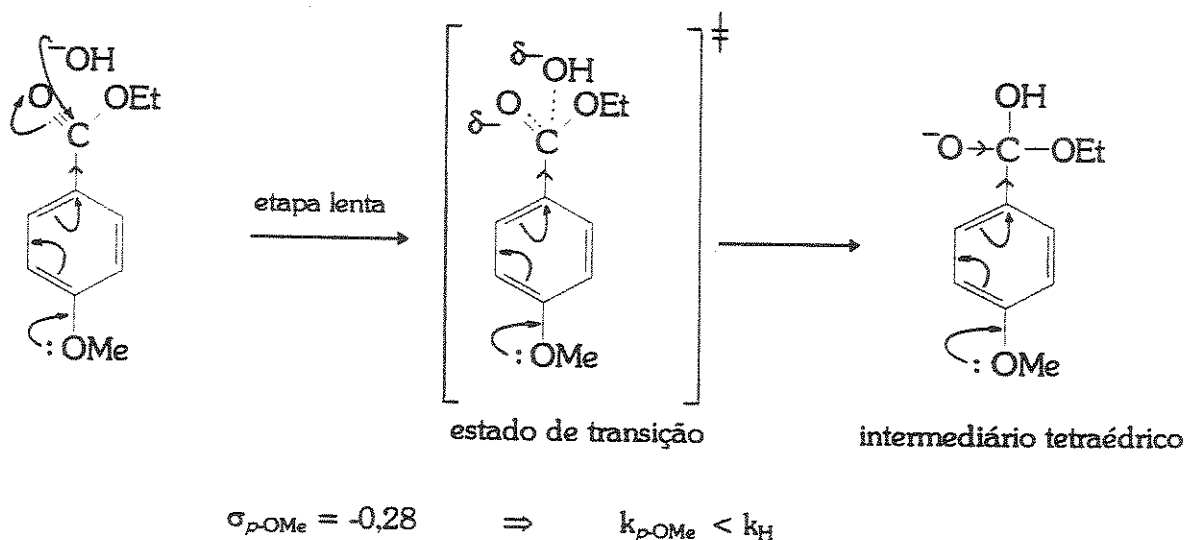
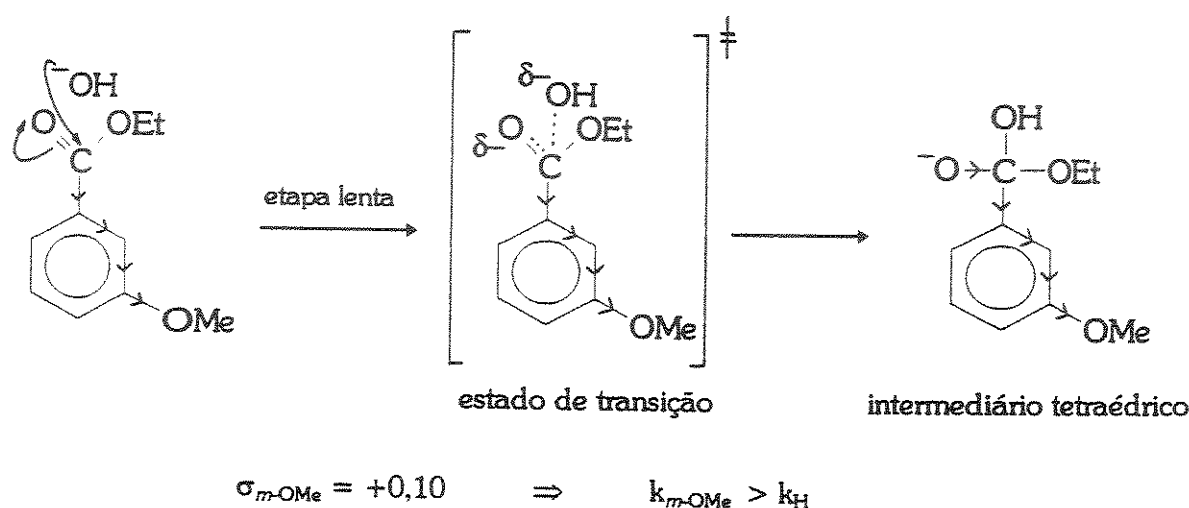


Figura 1.3. Comparação da influência do grupo metoxila, em *meta* e em *para*, sobre a hidrólise do benzoato de etila.

1.4. O significado físico da constante de reação (ρ)

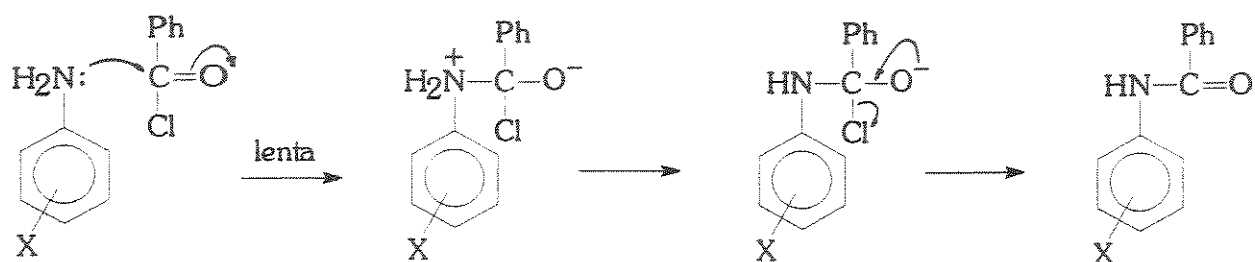
Embora tenhamos até aqui discutido a correlação dos valores de $\log(k/k_0)$ para a hidrólise de ésteres [1.1], muitas outras reações tem sido estudadas e seus valores de $\log(k/k_0)$ colocados em um gráfico *versus* σ . Após determinada a reta que melhor representa os pontos através de um método estatístico conveniente (*e.g.* mínimos quadrados), o coeficiente angular da reta corresponde à constante de reação ρ (Tabela 1.2). O valor de ρ para uma certa reação, feita sob condições constantes de temperatura e solvente, permanece invariável quaisquer que sejam os substituintes utilizados em *meta* ou *para*.

Tabela 1.2. Exemplos^a de valores da constante de reação (ρ)

Reação	Tipo ^b	ρ
ArNH ₂ com 2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Cl em etanol (25°C)	k	-3,19
ArNH ₂ com C ₆ H ₅ COCl em benzeno (25°C)	k	-2,69
ArO ⁻ com EtI em etanol (25°C)	k	-0,99
ArCOOH com MeOH (catálise ácida, 25°C)	k	-0,09
Hidrólise de ArCOOMe (meio ácido) em metanol aquoso (25°C)	k	+0,03
Ionização de ArCH ₂ COOH em água (25°C)	K	+0,47
ArCH ₂ Cl com I ⁻ em acetona (20°C)	k	+0,79
Hidrólise alcalina de ArCH ₂ COOEt em etanol aquoso (30°C)	k	+0,82
Ionização de ArCOOH em água (25°C)	K	+1,00 (padrão)
Ionização de ArOH em água (25°C)	K	+2,01
Hidrólise alcalina de ArCOOEt em etanol aquoso (25°C)	k	+2,14
Ionização de ArNH ₃ ⁺ em água (25°C)	K	+2,73

^a Valores da ref.6. ^b k indica que foi usada a Equação [1.6]; K indica que $\log(K/K_0)$ foi empregado no lugar de $\log(k/k_0)$ na Equação [1.6]

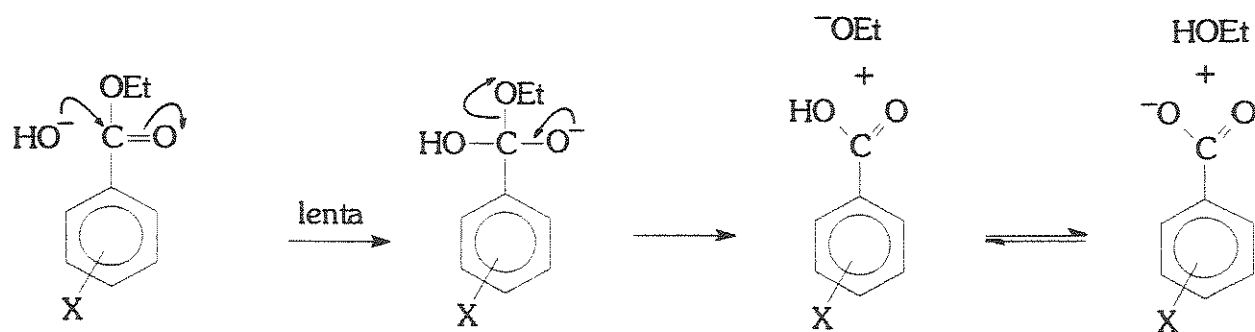
Para esclarecer o significado físico de ρ , considere a reação de benzoilação de anilinas *meta* e *para* substituídas [1.9], para a qual a constante de reação é negativa ($\rho=-2,69$).



[1.9]

Na etapa lenta, determinante da velocidade, ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio sobre o carbono carbonílico do cloreto de benzoila. Esse ataque conduz a um estado de transição com aparecimento de uma carga positiva no nitrogênio adjacente ao anel aromático substituído. A presença de grupos doadores de elétrons ($\sigma < 0$) acelera a reação pois contribui para a delocalização dessa carga positiva. Pela Equação de Hammett [1.6], temos que, se ρ e σ forem ambos negativos, $\log(k/k_0)$ será positivo e, portanto, o composto substituído reage mais rapidamente que o não substituído ($k > k_0$) nas mesmas condições. Raciocínio análogo permite concluir que substituintes eletroatraentes ($\sigma > 0$) tomam a reação mais lenta.

Consideremos agora uma reação com valor de ρ positivo. Tomemos como exemplo a hidrólise de benzoatos de etila [1.1], que possui $\rho = +2,51$ e cujo mecanismo pode ser assim equacionado:



[1.10]

Como vemos, a etapa lenta está acompanhada do aparecimento de uma carga negativa no estado de transição que conduz ao intermediário tetraédrico. Como já discutimos (Figuras 1.2 e 1.3) a presença de grupos eletroatraentes acelera esta reação e a presença de grupos repelentes de elétrons a torna mais lenta. Esses fatos são consistentes com o valor positivo de ρ , à luz da Equação [1.6].

Resumindo, podemos dizer que o sinal de ρ nos presta informações sobre o mecanismo da reação. Valores negativos indicam o aparecimento de carga positiva no estados de transição da etapa determinante da velocidade (ou desaparecimento de uma carga negativa). Valores positivos indicam o aparecimento de carga negativa (ou desaparecimento de carga positiva). A magnitude de ρ também é informativa. Quanto maior seu valor absoluto, maior a sensibilidade da reação aos efeitos eletrônicos do substituinte.

1.5. A importância da Equação de Hammett

Os desdobramentos sofridos pela idéia original de Hammett e suas implicações para a Físico-Química Orgânica constituem uma das áreas de intensa atividade nesse ramo da Ciência. Dada a natureza do presente trabalho, não cabe aqui fazer um apanhado geral de mais de meio século de evolução desse campo. Cabe, isto sim, ressaltar os seguintes pontos referentes à "análise de correlação de dados químicos", como é costume, também, se referir à utilização das relações lineares de energia livre:

- a) A interpretação de dados experimentais pode ser simplificada e o número de variáveis relevantes reduzidas. Por exemplo, uma vez entendido o mecanismo que controla uma reação, compreende-se também o de outra, correlacionada à primeira. Trata-se de "condensação de informação", um dos pontos característicos do método científico⁷.
- b) Algumas informações contidas nos dados experimentais vem à luz somente ao utilizar a análise de correlação (por exemplo, o valor de ρ , capaz de medir a sensibilidade da reação a fatores eletrônicos^{3,6,7}).
- c) Novas informações adicionais podem ser previstas com base nos resultados. Assim, por exemplo, podemos estimar k para a reação de um certo composto substituído conhecendo-se ρ para a reação e σ para esse substituinte^{3,6,7}.
- d) Desvios da linearidade podem ser muito importantes, na medida em que permitem detectar mudanças no mecanismo da reação^{3,6,8}.
- e) Quando um certo número de exceções é estabelecido, isso dá margem à pesquisa se eles devem ser tratados por algum método especial de correlação ou se devem ser separados, formando um novo conjunto de correlação por alguma razão estatística e/ou físico-química⁹.

Uma das aplicações de maior êxito das idéias apresentadas está na sistematização/interpretação de deslocamentos químicos de RMN. Embora tenhamos neste capítulo fornecido uma noção sobre o poder da análise de correlação de dados químicos no tocante a reações químicas, em alguns dos capítulos seguintes voltaremos a ela no contexto da ressonância magnética nuclear de Carbono-13, de interesse para o presente trabalho.

2. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE RMN

2.1. A constante de blindagem

Espectros de RMN são obtidos monitorando-se transições de *spin* nuclear sofridas por núcleos atômicos submetidos a um campo de indução magnética. Em tais condições, a energia envolvida nessas transições é quantizada, sendo que o deslocamento químico está diretamente relacionado com a frequência da radiação absorvida por um núcleo ao sofrer esse processo. Essa frequência (ν) depende, por sua vez, da intensidade do campo de indução magnética, $|\vec{B}|$, a que o núcleo se encontra submetido:

$$\nu = |\gamma/2\pi| |\vec{B}| \quad [2.1]$$

onde γ é a chamada constante magnetogírica, que depende exclusivamente do núcleo monitorado¹⁰.

Em um espectrômetro de RMN, a amostra é submetida a um campo de indução magnética $\vec{B}_0$, contudo, os núcleos presentes nessa amostra não estão efetivamente submetidos a este campo. Isso acontece porque, quando submetidos a $\vec{B}_0$, os elétrons interagem com ele e, desta maneira, passam a criar eles mesmos um campo $\vec{B}'$ (toda carga elétrica em movimento cria um campo de indução magnética) cuja intensidade é proporcional à do campo externo $\vec{B}_0$ ¹¹:

$$|\vec{B}'| = \sigma |\vec{B}_0| \quad [2.2]$$

onde a constante de proporcionalidade entre $|\vec{B}'|$ e $|\vec{B}_0|$ é chamada constante de blindagem, e designada por σ (mesma letra grega usada para a constante de substituinte de Hammett). Assim, um núcleo presente na amostra estará submetido a um campo de indução magnética efetivo $\vec{B}$, de intensidade $|\vec{B}|$ dada por:

$$\begin{aligned}
 |\bar{B}| &= |\bar{B}_z| - |\bar{B}'| \\
 |\bar{B}| &= |\bar{B}_0| - \sigma |\bar{B}_0| \\
 |\bar{B}| &= |\bar{B}_0|(1-\sigma)
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Os deslocamentos químicos dos diversos núcleos de uma molécula dependem do ambiente eletrônico¹² que circunda cada um deles (Equações [2.1] e [2.3]) e essa dependência se encontra expressa pela constante de blindagem σ . Trata-se de um número pequeno e adimensional, geralmente expresso em partes por milhão.

2.2. Fatores que influenciam a constante de blindagem

A partir de argumentos mecânico-quânticos é possível expressar a constante de blindagem σ como uma combinação linear de vários termos¹³:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}} + \sigma_{\text{para}}^{\text{AA}} + \sum_{B \neq A} \sigma^{\text{AB}} + \sigma'
 \tag{2.4}$$

Nessa Equação, a primeira parcela, $\sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}}$, representa a chamada contribuição diamagnética para a blindagem nuclear. Esse termo está intimamente associado à simetria da nuvem eletrônica ao redor do núcleo¹⁴. Quando submetido ao campo de indução magnética externo, a nuvem eletrônica passa a executar um movimento de rotação ao redor do núcleo de forma tal que é criado um campo magnético que se opõe ao campo aplicado (trata-se de algo semelhante ao descrito pela Lei de Lenz¹⁵ do eletromagnetismo), tendo como efeito líquido uma blindagem do núcleo. Trata-se da parcela mais importante nos deslocamentos químicos de próton, onde a nuvem eletrônica possui uma simetria bastante próxima da esférica e correlaciona-se bem com a eletronegatividade do grupo vizinho.

O segundo termo, $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$, é chamado contribuição paramagnética, sendo a parcela mais importante¹⁶ para deslocamentos químicos de Carbono-13 e, portanto, a de maior importância para o presente trabalho. Ela será discutida na próxima Seção.

O terceiro termo, $\sum_{B \neq A} \sigma^{\text{AB}}$, representa as contribuições interatômicas para os deslocamentos químicos, ou seja, a contribuição de grupos vizinhos. Aqui se destacam os

clássicos efeitos de anisotropia^{17,18} dos átomos pesados, dos grupos carbonila e nitrila e das correntes de anel presentes em compostos aromáticos.

O último termo σ' engloba todos os fatores intermoleculares que afetam deslocamentos químicos como, por exemplo, os significativos e bem documentados¹⁹ efeitos do solvente. Durante estudos comparativos, o uso de soluções de mesma concentração em um mesmo solvente permite manter esse termo constante.

2.3. A contribuição paramagnética

Em uma molécula, a presença de outros núcleos inibe a rotação da nuvem eletrônica de um determinado átomo, fazendo com que a contribuição da blindagem diamagnética seja menor do que no caso do átomo isolado. Esse raciocínio alerta para o fato de que, em uma molécula, há uma outra contribuição da nuvem eletrônica do próprio átomo, além da diamagnética. Trata-se do termo σ_{para}^{AA} que aparece na Equação [2.4].

Quando uma molécula se encontra submetida a um campo magnético, novos termos aparecem no operador Hamiltoniano e, dessa maneira, as funções de onda eletrônicas calculadas na ausência do campo passam a não ser mais autofunções do novo Hamiltoniano. As novas funções de onda, modificadas pelo campo magnético, podem ser calculadas através de combinações lineares das funções de onda no caso do campo ausente. Podemos então dizer que a presença de um campo magnético provoca uma "mistura"²⁰ dos estados eletrônicos fundamental e excitado.

O acréscimo de energia associada ao novo operador Hamiltoniano é muito menor do que a energia total e, assim, as novas funções de onda podem ser obtidas através da teoria das perturbações^{11,21}, conduzindo a uma expressão para a contribuição paramagnética envolvendo uma somatória que abrange todos os estados eletrônicos excitados, cujas energias aparecem no denominador. Esse tratamento, feito pela primeira vez por Ramsey²², é por demais complexo e não será reproduzido aqui.

Sua idéia básica consiste em expressar cada orbital molecular ψ (MO) como uma combinação linear de orbitais atômicos ϕ_i (LCAO) de acordo com a Equação [2.5]:

$$\psi = \sum c_i \phi_i \quad [2.5]$$

Assumindo que apenas orbitais s e p são importantes, conclui-se que, para um átomo A , ligado a um certo número de átomos B :

$$\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}} = \frac{-\mu_0 e^2 \hbar^2}{6\pi m^2} \langle r^{-3} \rangle_{\text{np}} \sum_j \sum_k (E_k - E_j)^{-1} \sum_{l,m} (c_{lAj} c_{mAk} - c_{mAj} c_{lAk}) \sum_B (c_{lAj} c_{mAk} - c_{mAj} c_{lAk}) \quad [2.6]$$

Nessa expressão, a somatória em B inclui A e o significado dos termos é:

μ_0 = permeabilidade magnética do vácuo;

e = carga elementar;

$\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck;

m = massa do elétron;

$\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}}$ = valor médio do inverso do cubo da distância dos elétrons p de valência ao núcleo do átomo A ;

l, m = coordenadas x, y e z , tomadas em ordem cíclica;

j, k se referem, respectivamente, a orbitais moleculares ocupados e não ocupados;

E_j e E_k são as energias dos orbitais moleculares j e k ;

Pode-se, por meio dessa expressão, concluir que as variações de $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ se devem a:

- Diferenças em $\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}}$ à medida em que varia o número atômico. Por exemplo, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}}$ é maior para o flúor do que para o carbono, o que explica a maior faixa de deslocamentos químicos para o primeiro.
- Variações nas energias de excitação ($E_k - E_j$). Assim, por exemplo, no caso de complexos de metais de transição onde existe uma transição eletrônica para a qual ($E_k - E_j$) é baixa, temos elevada contribuição paramagnética. Já no caso do ^1H , onde a transição $1s \rightarrow 2s$ envolve uma alta energia, essa contribuição é completamente desprezível. No caso do ^{13}C , a energia envolvida na excitação é bem menor, sendo $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ a parcela mais importante na Equação [2.4].
- Diferenças no tipo de ligação, que acarretam variação nos coeficientes c_{lAj} . No caso, por exemplo, dos metais alcalinos, quase sempre envolvidos em ligações iônicas, temos uma simetria quase esférica da nuvem eletrônica e, assim sendo, o termo paramagnético é pequeno. Esse é outro fator que, em adição ao que dissemos no item b, torna esse termo desprezível para ^1H .

2.4. A aproximação da energia média de excitação

É prática corrente nos estudos de RMN, introduzir uma simplificação no cálculo da contribuição paramagnética σ_{para}^{AA} admitindo-se a existência de uma energia média de excitação ΔE capaz de substituir a somatória de $(E_k - E_j)$ que aparece na Equação [2.6]. Como uma outra simplificação, em adição a esta, os coeficientes LCAO que aparecem naquela equação são restritos apenas àqueles referentes aos orbitais de valência centrados no átomo em questão. Embora sejam aproximações um tanto grosseiras, elas têm permitido um entendimento do comportamento geral dos deslocamentos químicos. A expressão do termo paramagnético passa a ser²⁰:

$$\sigma_{para}^{AA} = \frac{-\mu_B e^2 \hbar^2}{6\pi m^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{np} P_u \quad [2.7]$$

onde P_u é chamado "desbalanceamento" dos elétrons p , e é dado por:

$$P_u = (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}) - (p_{xx}p_{zz} + p_{yy}p_{xx} + p_{yy}p_{zz})/2 - (p_{xy}p_{yz} + p_{xy}p_{xz} + p_{zy}p_{yz})/2 \quad [2.8]$$

Cada um dos termos individuais "p" está relacionado com densidades de carga e ordens de ligação e se refere exclusivamente aos elétrons p .

$$p_{\mu\nu} = 2 \sum c_{\mu j} c_{\nu j} \quad [2.9]$$

O valor máximo para P_u para RMN de Carbono-13 é dois, o que acontece quando dois orbitais p estão preenchidos ($p_{\mu\mu} = 2$) e um está vazio ($p_{\nu\nu} = 0$) ou vice-versa. O valor mínimo para P_u é zero.

Este capítulo se preocupou em propiciar uma visão geral dos fatores físico-químicos que influenciam os deslocamentos químicos de Carbono-13 e, conjuntamente, das aproximações que devem ser introduzidas para que se possa, no presente estágio de conhecimento, buscar uma interpretação para eles. Utilizaremos esses conceitos na discussão dos resultados do presente trabalho.

3. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO EM RMN DE CARBONO-13

3.1. Deslocamentos químicos de RMN e constantes σ de Hammett

A primeira indicação da importância da ressonância magnética nuclear apareceu com a descoberta do fato dos deslocamentos químicos serem dependentes do ambiente químico que cerca o núcleo em estudo.

A introdução de um substituinte na molécula promove alterações nos deslocamentos químicos de Carbono-13, sendo a dependência desses com relação ao substituinte muito difícil de analisar, se todos os fatores da Equação [2.4] forem levados em conta. Como dissemos na Seção 2.3, deslocamentos químicos de Carbono-13 são determinados fundamentalmente pela parcela $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ da constante de blindagem. Contudo, a introdução de um substituinte pode promover mudanças em todos os termos da Equação [2.7], que descreve $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$, o que torna as tentativas de calcular deslocamentos químicos *ab initio* muitíssimo trabalhosas²³.

Assim, embora exista atualmente uma quantidade considerável de informações na literatura sobre a relação teórica entre estrutura molecular e deslocamentos químicos, as abordagens empíricas e semiempíricas do problema desempenharam e ainda desempenham papel importantíssimo nessa área.

O desenvolvimento das relações lineares de energia livre precedeu o nascimento da tecnologia de RMN. Assim, estudos pioneiros²⁴ na década de 1950 sobre a dependência de deslocamentos químicos de ^1H com o substituinte utilizaram constantes σ de Hammett em correlações. No início da década de 60, trabalhos do grupo de Taft²⁵ com deslocamentos químicos de ^{19}F foram decisivos na demonstração do poder da técnica de RMN na investigação dos efeitos de substituintes. Foi, contudo, no início dos anos 70, com o advento dos espectrômetros de RMN utilizando técnicas de pulso e transformada de Fourier, que passou a ser possível a obtenção de espectros de RMN ^{13}C em baixas concentrações (minimizando, portanto, efeitos intermoleculares), o que permitiu a investigação do efeito dos substituintes utilizando núcleos de átomos presentes no próprio esqueleto carbônico da molécula.

3.2. O método SSP

Apesar das constantes σ de Hammett e as outras análogas que se seguiram terem sido propostas para estudos cinéticos e de equilíbrio, seus valores, como foi postulado pelo próprio Hammett²⁶, são uma medida das mudanças na densidade eletrônica produzidas por um substituinte, através de vários mecanismos físico-químicos, no sítio de reação. Isso justifica, de certa forma, o seu uso na correlação com deslocamentos químicos (Equação [3.1]), uma vez que esses deslocamentos também se acham relacionados às mencionadas mudanças.

$$\text{SCS} = \rho \sigma \quad [3.1]$$

SCS (*substituent chemical shift*) é a diferença entre o deslocamento químico de um certo núcleo no composto substituído (δ_X) e no composto não-substituído (δ_H):

$$\text{SCS} = \delta_X - \delta_H \quad [3.2]$$

A Equação [3.1] expressa o chamado método SSP (*single substituent parameter*), onde ρ é uma constante de proporcionalidade que mostra a eficiência com que os efeitos eletrônicos do substituinte, expressos por σ , modificam um deslocamento químico em relação ao composto não substituído.

Historicamente, foi um trabalho de Levy e Nelson²⁷, em 1972, que iniciou a utilização do formalismo da Equação de Hammett na pesquisa da influência de substituintes nos deslocamentos químicos de ^{13}C em compostos substituídos, mais especificamente naqueles contendo anel benzênico. Esses autores descobriram uma relação linear (Figura 3.1) entre as constantes σ^+ (uma das muitas adaptações²⁸ das constantes σ de Hammett, que será discutida na Seção 3.3) e deslocamentos químicos do carbono *para* em benzenos monossustituídos, expressa por:

$$\text{SCS}(\text{C-para}) = \rho \sigma^+ \quad [3.3]$$

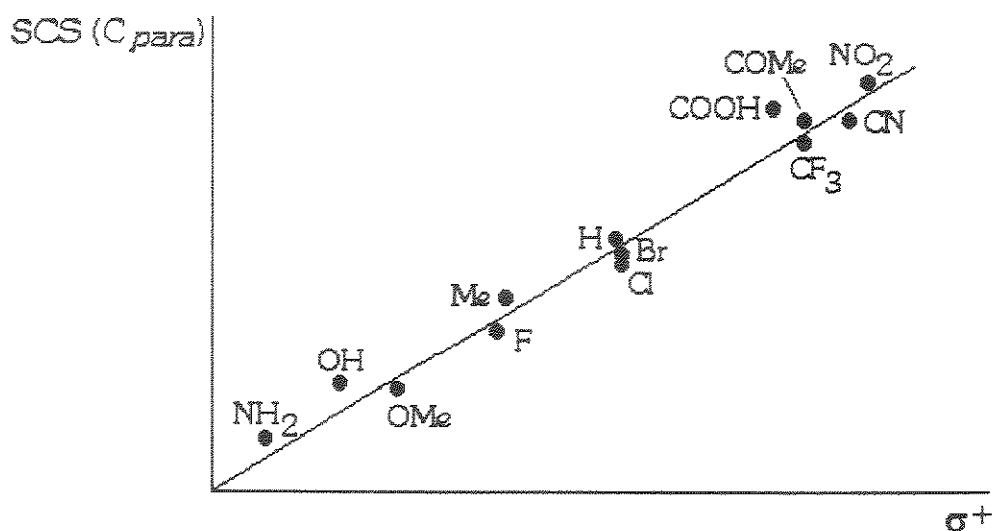


Figura 3.1. Gráfico da relação linear entre os deslocamentos químicos provocados pelo substituinte no carbono *para* em benzenos monossustituídos e a constante de substituinte σ^+ .

Durante os anos que se seguiram houve uma incrível proliferação de trabalhos nessa área (alguns poucos exemplos dessas correlações aparecem na Tabela 3.1; as referências 13b e 29 apresentam revisões abrangentes sobre este tipo de correlação), muitos deles com falta de precisão e/ou rigor físico-químico e estatístico na análise. A isso se junta a grande variedade de escalas de constantes de substituintes usadas, o que tornava difícil uma visão unificada do assunto.

Tabela 3.1. Coeficientes de correlação^a (r) para $SCS(C_{para})$ versus σ_p e σ_p^+ em benzenos 1,4-dissustituídos $X-C_6H_4-Y$

Substituinte Y	Solvente	nº de dados	$r(\sigma_p)$	$r(\sigma_p^+)$
H	CCl ₄	17	0,929	0,962
H	CDCl ₃	13	0,861	0,951
H	Me ₂ CO	14	0,959	0,992
Me	CCl ₄	10	0,962	0,974
t-Bu	CCl ₄	9	0,926	0,967
CH=CH ₂	CCl ₄	18	0,921	0,970
CN	CDCl ₃	9	0,959	0,992
NH ₂	CDCl ₃	9	0,946	0,975
NO ₂	CDCl ₃	9	0,923	0,976
OMe	CDCl ₃	9	0,942	0,976
SH	CDCl ₃	6	0,813	0,965
SMe	CDCl ₃	7	0,990	0,988

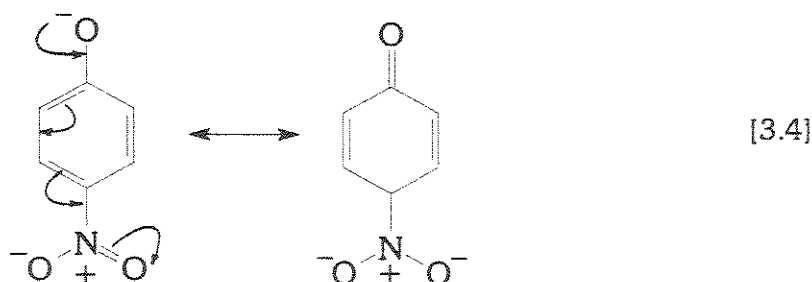
^a Dados da ref. 29a.

3.3. A proliferação de constantes do tipo σ de Hammett

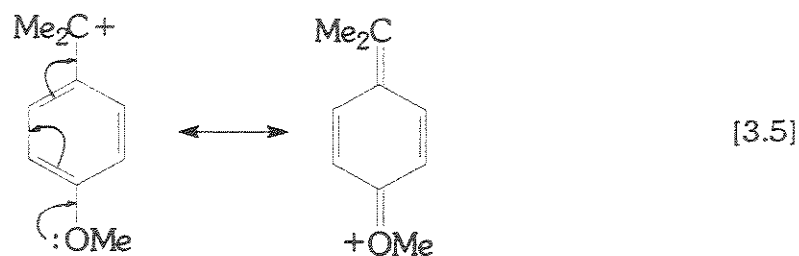
A chamada "Escola Inglesa de Químicos"³⁰ apregoa que os efeitos de um substituintes podem ser divididos em indutivos/de campo, mesomérico e estérico.

Dentro dessa visão clássica, não é difícil de se entender a proliferação de escalas de constantes de substituintes que se seguiu aos trabalhos de Hammett. Como vimos no Capítulo 1, as constantes σ propostas por ele expressam as contribuições polar (efeito de campo e efeito indutivo) e mesomérica de um substituinte. Contudo, uma vez que elas foram definidas a partir das reações de ionização de ácidos benzóicos, guardam em si uma certa proporção entre esses efeitos, que corresponde justamente àquela com que ambos atuam no caso particular da ionização de ácidos benzóicos substituídos. Ao tentar aplicar tais escalas a outros sistemas, é muito provável que não descrevam satisfatoriamente os processos onde a influência dos efeitos eletrônicos ocorra em outra proporção. Surgiram, dessa forma, variadas escalas, definidas com base em diferentes processos químicos, que não a ionização de ácidos benzóicos. Compilações dessas inúmeras escalas aparecem nas referências 31 a 33. Algumas das mais conhecidas são:

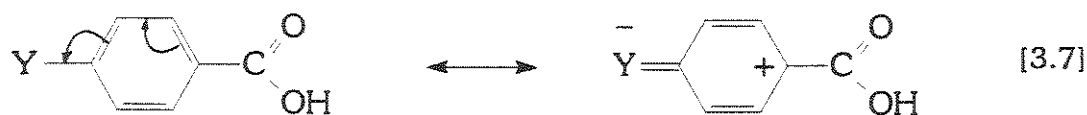
- σ^- , definida a partir de reações de ionização de fenóis^{3,6}, nas quais grupos aceptores de elétrons se encontram em conjugação direta com o oxigênio, delocalizando a carga negativa proveniente da ionização. Nesse tipo de sistema, podemos dizer que o "poder aceptor" de grupos como NO_2 são ampliados, como mostram as estruturas canônicas [3.4].



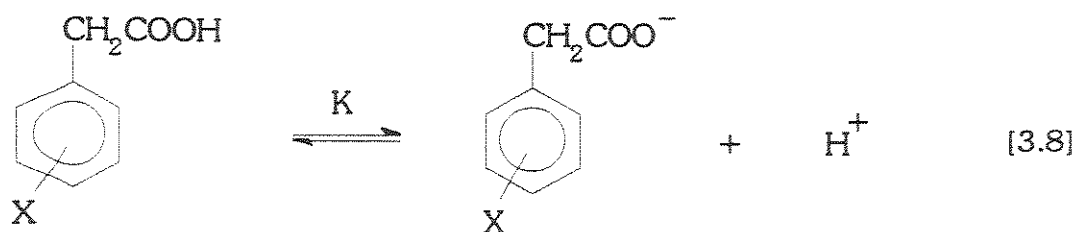
- σ^+ , definida a partir da solvólise de cloretos de cumila^{3,6,28} (via mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$), em cujo processo há aumento no "poder doador" de grupos como, por exemplo, OMe . As estruturas de ressonância [3.5] mostram como essa conjugação estabiliza o íon carbônio intermediário, aumentando a velocidade da reação. Constuma-se chamar σ^- e σ^+ de constantes duais para situações de ressonância incrementada.



- σ° , denominada *constante normal*. Na definição de σ de Hammett, a escolha de ácidos benzóicos pode, de certa forma, superestimar os efeitos eletrônicos de grupos doadores. Isso porque existe conjugação direta entre tais grupos e a carboxila [3.6], o que não acontece com grupos aceptores [3.7].



Uma correção para esse tipo de imperfeição pode ser tentada utilizando-se um centro de reação isolado³³, o que acontece, por exemplo, na ionização de ácidos fenilacéticos [3.8] ou na hidrólise de seus ésteres [3.9].



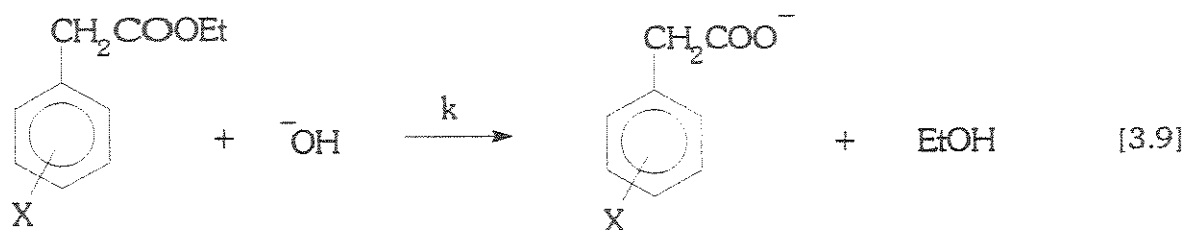


Tabela 3.2. Valores^a das constantes σ para alguns substituintes selecionados.

Substituinte	σ_m	σ_p	σ_p^0	σ_p^+	σ_p^-
NMe ₂	-0,10	-0,63	-0,32	-1,70	-0,32
NH ₂	-0,09	-0,57	-0,30	-1,30	-0,30
OMe	0,10	-0,28	-0,12	-0,78	-0,12
F	0,34	0,06	0,15	-0,07	0,15
Cl	0,37	0,22	0,24	0,11	0,24
Br	0,37	0,22	0,26	0,15	0,26
Me	-0,06	-0,14	^b	-0,31	^b
H	0	0	0	0	0
CF ₃	0,46	0,53	^b	^b	0,63
CN	0,62	0,71	^b	^b	0,99
COOEt	0,35	0,44	^b	^b	0,74
COMe	0,36	0,47	^b	^b	0,82
NO ₂	0,71	0,81	^b	^b	1,25
CHO	0,41	0,47	^b	^b	0,94

^a Dados da ref. 33. ^b Valem os valores de σ_p .

3.4. A separação dos efeitos eletrônicos do substituinte

Diante do panorama apresentado de proliferação de escalas tentando abarcar as diversas proporções com que os efeitos eletrônicos polar e mesomérico atuam, parece muito mais sensato buscar uma separação desses efeitos em escalas diferentes, em vez de criar uma nova escala de constantes de substituintes a cada descoberta de um processo que não seja modelado adequadamente pelas preexistentes.

A elaboração de uma escala que expresse o efeito polar dos substituintes é relativamente simples de conceber. Basta utilizar um sistema de estrutura molecular rígida, desprovido de ligações múltiplas, mantendo um substituinte suficientemente afastado do grupo

funcional que participa da reação. Um sistema de aceitação geral³² que obedece a esses requisitos é de ácidos biciclo[2,2,2]octanocarboxílicos substituídos:



Escolhida como reação padrão³⁴ a ionização desses ácidos em etanol aquoso 50% (por razões de solubilidade), a Equação de Hammett pode ser reescrita como:

$$\log (K/K_o) = \rho_1 \sigma_1 \quad [3.11]$$

onde atribui-se a ρ_1 o valor 1,52, o mesmo que para ácidos benzóicos no mesmo meio. Dessa maneira calcula-se σ_1 , que é a constante de efeito indutivo/de campo. Valores aparecem na Tabela 3.3. Por dificuldades na preparação desses compostos, outros sistemas já foram usados³³ para determinar σ_1 , sempre havendo a necessidade de uma correção empírica em σ_1 para obter valores compatíveis com o modelo acima. Os resultados obtidos confirmam que é possível, com os devidos cuidados, obter valores de σ_1 a partir de vários sistemas³².

Com relação à constante de substituinte σ_1 , duas questões ficam em aberto:

- a) A importância do efeito eletrostático (ou de campo), *i.e.* que opera através do espaço, em relação ao efeito indutivo- σ , *i.e.* que atua através das ligações simples (ligações sigma) da molécula. Por isso σ_1 é denominada *constante de efeito indutivo/de campo*, embora seja muito freqüente, na literatura, ser chamada apenas *constante de efeito indutivo*.
- b) O papel desempenhado pela polarizabilidade do substituinte. É de se esperar que uma eventual contribuição deste tipo seja atenuada com o aumento da distância entre o substituinte e o sítio de reação.

Tabela 3.3. Valores das constantes σ indutiva e mesomérica para alguns substituintes selecionados^a.

Substituinte	σ_I	σ_R^o	σ_R^+	σ_R^-	σ_R^{BA}	$\sigma_R(RMN)^b$
NMe ₂	0,06	-0,52	-1,91	-0,53	-0,83	-0,55
NH ₂	0,12	-0,48	-1,51	-0,51	-0,82	-0,50
OMe	0,27	-0,45	-1,15	-0,49	-0,61	-0,42
F	0,50	-0,34	-0,75	-0,53	-0,45	-0,31
Cl	0,46	-0,23	-0,48	-0,35	-0,23	-0,18
Br	0,44	-0,19	-0,44	-0,33	-0,19	-0,16
Me	-0,04	-0,11	-0,30	-0,13	-0,11	-0,13
H	0	0	0	0	0	0
CF ₃	0,42	0,08	0,00	0,12	0,08	0,08
CN	0,56	0,13	0,00	0,28	0,13	0,08
COOEt	0,20	0,14	0,06	0,36	0,14	0,16
COMe	0,20	0,16	0,09	0,44	0,16	0,16
NO ₂	0,65	0,15	0,00	0,41	0,15	0,15
CHO	0,27	0,24	0,16	0,63	—	0,22

^a Dados obtidos nas referências 33 (σ_R^o , σ_R^+ , σ_R^-), 35 (σ_R^{BA}) e 41 [σ_I , $\sigma_R(RMN)$]. ^b $\sigma_R(RMN)$ será mencionada na Seção 4.2.

No que diz respeito ao efeito mesomérico (conjugativo), é difícil conceber um sistema químico onde se possa medir alguma propriedade que seja apenas consequência do efeito mesomérico, eliminando o efeito indutivo. Na ausência de tal sistema, uma opção seria comparar σ_p (conjugada) com σ_m (não conjugada). Contudo, do ponto de vista quantitativo essa abordagem não é aceitável pois, mesmo quando um substituinte se encontra na posição *meta*, existe conjugação (pelo menos entre ele e o anel benzênico³³). O procedimento mais comum para se estabelecer uma escala de constante de efeito mesomérico de substituintes (σ_R) consiste em expressar σ_p em função de σ_I e σ_R :

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R \quad [3.12]$$

Conhecidos σ_p e σ_I conforme descrito, calcula-se σ_R . De posse desses valores e assumindo que, na posição *meta*, o efeito polar seja o mesmo que em *para*, pode-se utilizar a Equação [3.13] para determinar o peso do efeito conjugativo (descrito por α) na posição *meta*:

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha\sigma_R \quad [3.13]$$

Esse processo conduz a $\alpha = 0,33$, ou seja, a importância da conjugação em *meta* corresponde a um terço do peso em *para*. Isso, contudo, parte do pressuposto, como dissemos, de que a contribuição do efeito polar descrito por σ_I seja igual em *meta* e *para*. Tentativas de resolver o problema de calcular uma constante de efeito mesomérico sem fazer essa consideração também partem de hipóteses um tanto arbitrárias, não permitindo sensível melhora nos resultados quantitativos³⁶ e, às vezes, conduzindo a inconsistências^{33,37}.

O mais popular dos valores de σ_R é obtido utilizando-se σ_p° na Equação [3.12]. A constante obtida é designada por σ_R° (Tabela 3.3):

$$\sigma_R^\circ = \sigma_p^\circ - \sigma_I \quad [3.14]$$

Analogamente, utilizando-se σ_p^- e σ_p^+ , sobre as quais falamos na Seção 3.3, obtém-se as escalas σ_R^- e σ_R^+ correspondentes a situações de incremento de ressonância favorecendo, respectivamente, grupos aceptores e doadores de elétrons. Comparando-se os valores de σ^- e σ^+ (Tabela 3.3), é fácil perceber que o efeito mesomérico de um substituinte não se comporta de modo paralelo em sistemas moleculares diferentes. Isto significa que um mesmo substituinte tem a sua "capacidade de ressonância" variável, dependendo do grupo com que está conjugado. Podemos, assim, falar em efeito mesomérico de doadores em relação a um certo acceptor e de aceptores em relação a um certo doador. Comparar doadores com aceptores não faz muito sentido³³.

Utilizando-se simplesmente os valores de σ_p de Hammett na Equação [3.14] foi proposta³⁵ uma quarta escala (Tabela 3.3), representada por σ_R^{BA} (BA de *benzoic acid*, por alusão ao esqueleto molecular utilizado na definição de σ de Hammett).

Segundo Exner³³, a "multiplicidade de constantes deve ser interpretada como o colapso de toda uma empreitada que busca um objetivo impossível: uma escala unificada de efeito mesomérico. Como consequência, muita atenção é necessária quando da aplicação das constantes σ_R e da interpretação das correlações. Essencialmente, elas devem ser aplicadas apenas a sistemas similares àqueles para os quais foram derivadas. Note também que o efeito indutivo nunca se encontra ausente e apenas em raros casos pode ser desprezado."

3.5. O método DSP

Uma vez separados os efeitos eletrônicos dos substituintes em duas escalas σ_I e σ_R , Taft e colaboradores³⁸ propuseram o método DSP (*Dual Substituent Parameter*) que, também proposto originalmente com a finalidade de estudar constantes de velocidade e de equilíbrio, tornou-se de muita importância em estudos ligados ao efeito dos substituintes em RMN. Esse método, expresso pela Equação [3.15], considera que o deslocamento químico provocado pelo substituinte (SCS) se deve à contribuição de duas parcelas: uma relacionada com o seu efeito indutivo ($\rho_I\sigma_I$) e outra com o efeito mesomérico ($\rho_R\sigma_R$).

$$\text{SCS} = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R \quad [3.15]$$

Nessa expressão, ρ_I e ρ_R são fatores que ponderam a contribuição dos efeitos indutivo e de ressonância. São denominados coeficientes de transmissão. O significado de σ_I e σ_R é o mesmo que descrevemos na Seção 3.4. Quatro escalas³⁵ podem ser usadas para σ_R (σ_R° , σ_R^- , σ_R^+ e σ_R^{BA}), sendo que esta escolha é, freqüentemente, baseada na qualidade da correlação. Embora esse procedimento seja questionado pela arbitrariedade, seus defensores alegam³⁹ que a escala que fornece a melhor correlação é facilmente interpretada em termos das características do sistema molecular em estudo.

As vantagens do método DSP foram amplamente discutidas na literatura,^{35,38-44} sendo a principal delas a possibilidade de separação dos efeitos indutivo e de ressonância. Isso é particularmente importante no estudo de deslocamentos químicos, onde a transmissão relativa dos efeitos λ (definida na Equação [3.16]) pode variar dramaticamente de um sítio para outro, até dentro de um mesmo esqueleto molecular.

$$\lambda = \frac{\rho_R}{\rho_I} \quad [3.16]$$

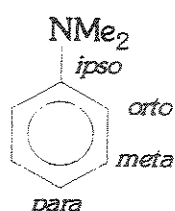
Contudo, para se obter uma separação significativa desses efeitos é necessário obter dados para uma certa variedade de substituintes. Uma vez que, para alguns conjuntos restritos de substituintes pode haver uma relação linear grosseira entre σ_I e σ_R , costuma-se utilizar um "conjunto base" de substituintes, que inclui substituintes com comportamentos diversos. Os defensores do método recomendam⁴²: dois doadores fortes (NMe_2 , NH_2 ou OMe), dois halogênios (não apenas Cl e Br), Me e H , um acceptor (NO_2 , CN ou CF_3) e, se possível, incluir

um acceptor carbonílico (COR ou COOR). Ainda para uma separação eficiente^{35,38,40} dos efeitos dos substituintes, os propositores do método DSP conceberam-no sem a existência de coeficiente linear.

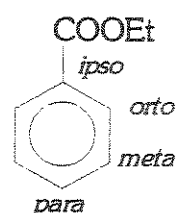
4. O MÉTODO DSP-NLR

4.1. Não-aditividade em benzenos *para*-substituídos

Quando se fala em efeito de substituintes sobre deslocamentos químicos em anéis aromáticos, é comum encontramos na literatura clássica⁴⁵ a idéia de aditividade. Para ilustrar, consideremos os deslocamentos químicos (solução diluída em clorofórmio deuterado⁴⁶) dos carbonos aromáticos da *N,N*-dimetilaniлина [4.1] e do benzoato de etila [4.2]:



[4.1]



[4.2]

$$\delta_{ipso} = 150,59$$

$$\delta_{orto} = 112,65$$

$$\delta_{meta} = 129,04$$

$$\delta_{para} = 116,62$$

$$\delta_{ipso} = 130,45$$

$$\delta_{orto} = 129,48$$

$$\delta_{meta} = 128,22$$

$$\delta_{para} = 132,73$$

A partir desses valores pode-se definir, para cada uma das posições relativas ao substituinte X (NMe_2 ou COOEt) os chamados incrementos devidos aos substituintes (Z_j):

$$Z_j = \delta_{j(X)} - 128,31 \quad [4.3]$$

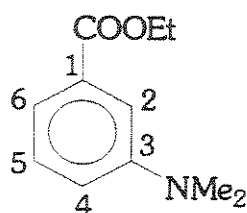
onde $\delta_{j(X)}$ é o valor do deslocamento químico de um carbono do anel benzênico no composto X-substituído e 128,31 é o deslocamento químico dos carbonos do benzeno (não-substituído).

Tabela 4.1. Incrementos (Z_i) dos substituintes NMe_2 e COOEt sobre os deslocamentos químicos dos carbonos do anel benzênico^a.

Z_i	NMe_2	COOEt
Z_{ipso}	22,28	2,14
Z_{orto}	-15,66	1,17
Z_{meta}	0,73	-0,09
Z_{para}	-11,69	4,42

^a Solução diluída em clorofórmio deuterado.

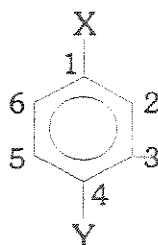
Consideremos, o *meta-N,N*-dimetilaminobenzoato de etila [4.4], a título de exemplo. Para cada um dos seus carbonos podemos calcular, utilizando os dados da Tabela 4.1, o deslocamento químico, admitindo que haja aditividade no efeito dos substituintes NMe_2 e COOEt sobre eles.



[4.4]

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= 128,31 + 0,73 + 2,14 = 131,18 \quad (\text{experimental}^{47} 131,03) \\
 \delta_2 &= 128,31 - 15,66 + 1,17 = 113,82 \quad (\text{experimental } 113,07) \\
 \delta_3 &= 128,31 + 22,28 - 0,09 = 150,50 \quad (\text{experimental } 150,30) \\
 \delta_4 &= 128,31 - 15,66 + 4,42 = 117,07 \quad (\text{experimental } 116,56) \\
 \delta_5 &= 128,31 + 0,73 - 0,09 = 128,95 \quad (\text{experimental } 128,85) \\
 \delta_6 &= 128,31 - 11,69 + 1,17 = 117,79 \quad (\text{experimental } 117,39)
 \end{aligned}$$

Conforme se pode perceber, há uma boa concordância entre valores calculados e experimentais. Essa concordância, obtida em muitos casos, tem sido extensivamente utilizada na atribuição de sinais a novos compostos aromáticos sintetizados (*e.g.* ref.48). Há, contudo, como veremos a seguir, situações onde consideráveis desvios da aditividade ocorrem.



[4.5]

A Tabela 4.2 apresenta os deslocamentos químicos de C-4 em benzenos *para*-dissubstituídos [4.5], obtidos com soluções diluídas em clorofórmio deuterado⁴⁶. Cada coluna apresenta uma família de 14 compostos, onde o grupo Y é o mesmo e X varia ao longo de uma série de 14 substituintes. Em cada uma das famílias o deslocamento se encontra expresso não em relação ao TMS, mas sim em relação ao deslocamento químico de C-4 quando X é o hidrogênio. Em outras palavras, estão tabelados os SCS's dos grupos X sobre C-4 do benzeno Y-substituído.

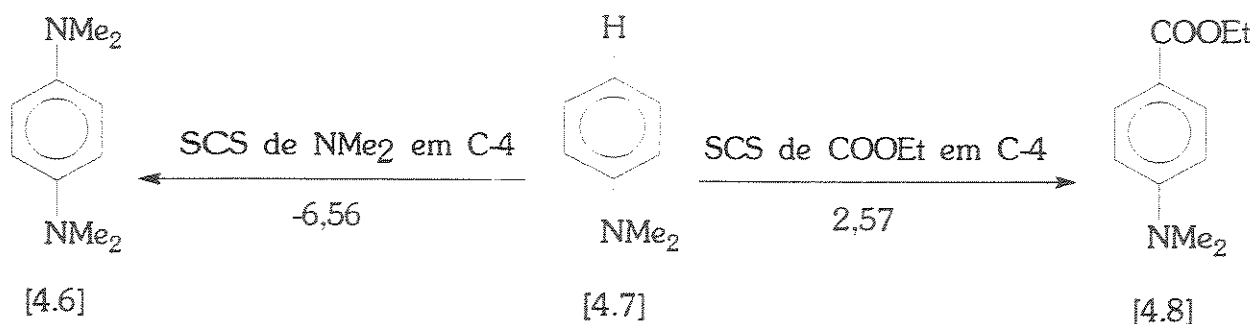
Ao organizar os dados experimentais desta maneira, fica patente a não-aditividade dos efeitos de X e Y sobre o deslocamento químico de C-4. A fim de esclarecer essa afirmação, consideremos os compostos de [4.6] a [4.14], extraídos de três das famílias da Tabela 4.2, que aparecem na Figura 4.1. Se o efeito do grupo X sobre os deslocamentos químicos de C-4 fosse independente da presença do grupo Y, então ele deveria ser o mesmo em qualquer uma das séries o que, analisando a Figura 4.1, claramente não é verdadeiro. Em outras palavras, se houvesse aditividade nos efeitos de X e Y, então uma determinada linha da Tabela 4.2 deveria apresentar valores constantes, ou seja, o SCS de X seria o mesmo, qualquer que fosse Y.

Tabela 4.2. Deslocamento químico de C-4 induzido pelo substituinte (SCS) em benzenos 1,4-dissubstituídos.^a

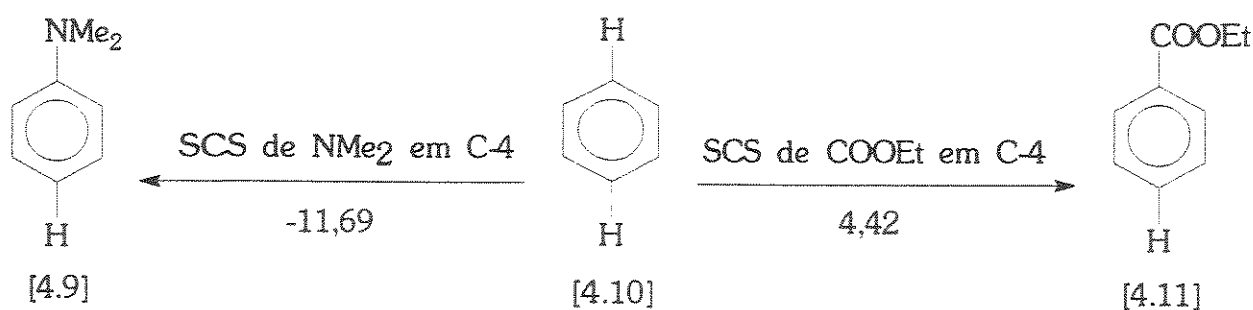
X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	-6,56	-8,35	-7,48	-7,20	-12,43	-13,93	-11,76	-11,69	-12,82	-15,11	-13,15	-11,79	-11,10	-11,36
NH ₂	-5,78	-7,67	-6,83	-6,54	-11,12	-12,27	-10,10	-9,80	-10,61	-12,54	-10,44	-9,32	-9,13	-8,94
OMe	-4,88	-6,35	-5,68	-5,63	-8,74	-9,67	-7,96	-7,68	-7,77	-8,48	-7,62	-6,80	-6,76	-6,41
F	-3,15	-3,86	-3,84	-4,07	-5,15	-5,96	-4,56	-4,39	-4,17	-3,81	-3,74	-3,54	-3,84	-3,41
Cl	-1,61	-1,36	-1,36	-1,60	-1,71	-2,17	-1,65	-1,90	-1,54	-1,59	-1,60	-1,70	-1,82	-1,56
Br	-1,12	-0,83	-0,89	-1,05	-1,07	-1,41	-1,12	-1,50	-0,90	-1,13	-1,16	-1,26	-1,21	-1,31
Me	-1,79	-2,52	-2,28	-1,82	-3,21	-3,40	-3,15	-3,05	-2,79	-3,14	-2,72	-2,43	-2,14	-2,23
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF ₃	1,55	3,13	2,48	1,79	3,88	3,96	4,18	3,67	3,35	3,69	3,20	2,62	1,70	2,28
CN	1,79	4,22	3,24	2,14	5,24	5,51	5,78	4,35	3,91	4,31	3,79	2,77	1,75	2,33
COOEt	2,57	4,47	3,64	2,79	4,89	5,34	5,53	4,42	3,62	3,88	3,64	3,06	2,23	2,82
COMe	2,72	4,86	3,84	2,82	5,14	5,83	5,92	4,67	3,71	3,93	3,74	3,11	2,09	2,57
NO ₂	3,42	6,21	5,05	3,38	7,07	7,52	8,06	6,18	5,29	5,94	5,39	4,37	2,77	3,69
CHO	3,64	6,27	5,05	3,66	6,74	7,28	7,62	6,07	5,00	5,29	4,66	4,13	2,87	3,64

^aExpressos em ppm, medidos em clorofórmio deuterado. Valores positivos correspondem a deslocamentos paramagnéticos em relação ao composto não-substituído. ^bSubstituinte em C-1.

Família com $Y = \text{NMe}_2$



Família com $Y = \text{H}$



Família com $Y = \text{COOEt}$

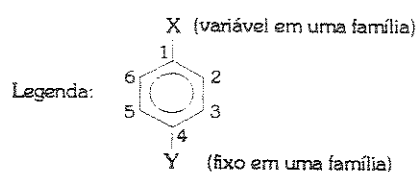
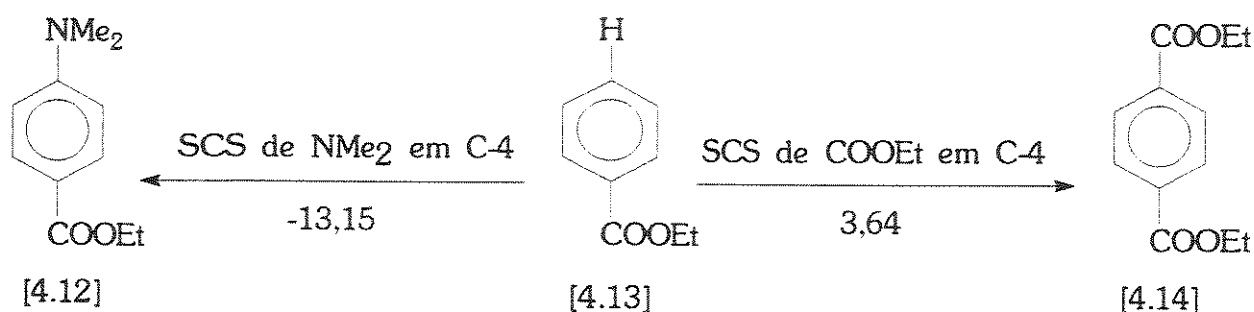


Figura 4.1. SCS dos grupos $X = \text{NMe}_2$ e COOEt nas séries com $Y = \text{NMe}_2$, H e COOEt .

4.2. A não-aditividade e o modelo DSP

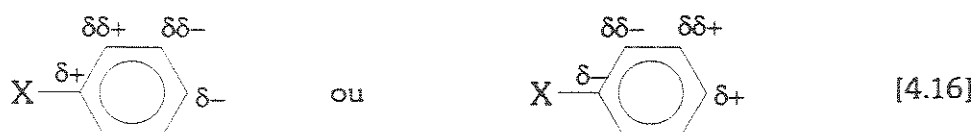
Os SCS sobre o carbono *para* em benzenos monossustituídos em soluções diluídas em tetracloreto de carbono se correlacionam bem⁴³ com densidades de carga obtidas por cálculo *ab*

início usando o conjunto base mínimo STO-3G. Importantes trabalhos presentes na literatura mostraram que dois mecanismos controlam a influência do substituinte:

- a delocalização de carga eletrônica p entre o substituinte e o carbono *para*⁴⁹:



- a polarização dos elétrons p (sem delocalização) induzida pelo substituinte⁴³:



Cada um desses efeitos provoca alterações da densidade de carga no carbono em questão e, conseqüentemente, alteram o deslocamento químico. A primeira das contribuições se correlaciona bem com a constante de efeito mesomérico, σ_R° , e a segunda com a de efeito polar, σ_I . Assim, utilizando o modelo DSP (Eq.[3.15]), cada família pode ser investigada, concluindo-se que, nelas, predomina a contribuição da delocalização de elétrons *i.e.* $\rho_R > \rho_I$, como mostra a Tabela 4.3.

Um índice estatístico utilizado para avaliar a qualidade da correlação no método DSP é o "parâmetro f "⁴⁰, definido por:

$$f = \frac{\text{erro padrão}}{\text{raiz da média dos quadrados}} \quad [4.17]$$

Foi demonstrado pelo grupo de Taft que, utilizando-se a escala $\sigma_R(\text{RMN})$, especialmente adaptada⁴¹ para correlação com SCS (os valores aparecem na Tabela 3.3), que um valor de f igual a 0,06, ou menor, é necessário para considerar a correlação aceitável, quando se utiliza um conjunto adequado de substituintes ("conjunto base" discutido no item 3.5). A Tabela 4.3 mostra que somente nas séries com $Y = \text{H}, \text{Cl} \text{ e } \text{Br}$ a correlação obedece a essa condição. Além disso, percebe-se que f aumenta progressivamente à medida que aumenta a capacidade de Y atuar como doador ou aceptor π .

Tabela 4.3. Análise DSP do SCS do carbono *para* em benzenos 1,4-dissubstituídos^a.

Y	ρ_I	ρ_R ^b	erro padrão	f
NMe ₂	1,9	12,6	0,25	0,07
NH ₂	5,0	17,8	0,67	0,14
OMe	3,7	15,5	0,50	0,12
F	1,8	14,0	0,28	0,07
Cl	5,4	23,8	0,26	0,04
Br	5,5	26,3	0,32	0,04
Me	6,6	23,3	0,55	0,09
H	4,6	21,5	0,17	0,03
CF ₃	3,9	21,4	0,61	0,10
CN	4,5	24,3	1,01	0,15
COOEt	3,9	21,3	0,71	0,12
COMe	2,8	18,8	0,66	0,13
NO ₂	1,1	17,1	0,87	0,19
CHO	2,2	17,7	0,75	0,16

^a Solução diluída em clorofórmio deuterado, ref.46. ^b A constante de efeito mesomérico usada foi σ_R (RMN), adaptada especialmente para descrever efeito mesomérico sobre deslocamentos químicos (ref. 41).

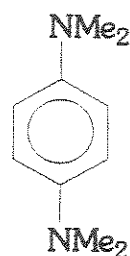
4.3. Competição e saturação π

Evidenciada a não independência dos efeitos de X e Y, e também a incapacidade do modelo DSP em descrever os dados experimentais, vamos discutir suas prováveis causas.

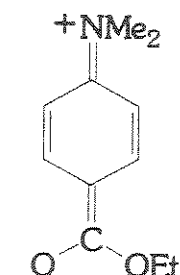
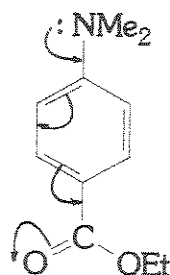
Uma vez que os elétrons π desempenham papel determinante na descrição dos SCS's e que a qualidade da correlação DSP diminui gradualmente à medida que Y se torna melhorceptor ou doador π , torna-se claro que a não-aditividade dos deslocamentos químicos se deve a interações entre X e Y. Essas interações, obviamente, só ocorrem quando ambos estão presentes na molécula. Quando cada um, em separado, se acha ligado ao anel benzênico, o deslocamento químico medido não leva em conta essas interações.

Considere o efeito sobre C-4 da substituição de X = H por X = NMe₂ que aparece na Figura 4.1. A discrepância encontrada ao comparar SCS de [4.7] → [4.6] e de [4.13] → [4.12] se deve ao fato de que, em [4.6], o grupo doador NMe₂ está ligado a um anel benzênico que apresenta maior densidade eletrônica do que em [4.12]. Em [4.6] há uma situação descrita na literatura como *saturação π* , graças à presença no anel de dois grupos NMe₂ eletrodoadores. Já em [4.12], a presença do grupo eletroceptor COOEt em *para* torna a situação bem diferente. A capacidade eletrodoadora do grupo X = NMe₂ é mais exigida em [4.12] do que em [4.6].

Dois grupos eletrodoadores
em *para*, conduzindo a uma
situação de *saturação* π

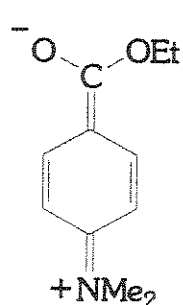
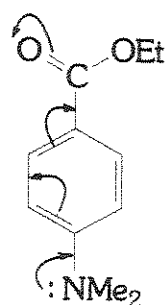


[4.18]



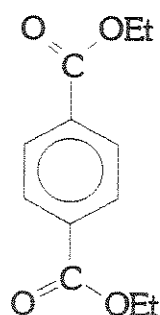
[4.19]

Situação algo similar acontece ao compararmos [4.7] $\rightarrow$ [4.8] com [4.13] $\rightarrow$ [4.14]. Em [4.14], o grupo X = COOEt entra em *competição* π com o outro grupo Y = COOEt posicionado em *para*. Em [4.8], a presença de Y = NMe₂ em *para* conduz a uma situação onde a capacidade eletroaceptora do grupo carboetoxila é mais requisitada.



[4.20]

Dois grupos eletroaceptores
em *para*, conduzindo a uma
situação de *competição* π



[4.21]

Em adição às estruturas canônicas mostradas em [4.19] e [4.20], cabe salientar que, como dissemos anteriormente, um substituinte também exerce influência sobre o SCS do carbono *para* através da polarização dos elétrons π . Assim, *saturação π* e *competição π* são acontecimentos não apenas relacionados com o efeito mesomérico, que transfere (delocaliza) densidade eletrônica, mas também ao efeito polar do substituinte, que age no sentido de alterar a distribuição de densidade eletrônica da nuvem de elétrons π , facilmente polarizável.

4.4. O método DSP-NLR

No início dos anos 80, o grupo de Taft, fundamentado nas idéias que acabamos de expor, chegou à conclusão⁴⁶ que, para descrever os dados da Tabela 4.2 através do método DSP, há a necessidade de fazer com que o parâmetro σ_R , que expressa a capacidade de X entrar em ressonância com o anel benzênico, possa ser alterado em função do grupo Y posicionado em *para*.

$$\text{SCS} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R' \quad [4.22]$$

Assim, surge a idéia de utilizar um *parâmetro efetivo de efeito mesomérico* σ_R' , o que conduz à Equação [4.22]. A seguinte expressão foi proposta por esse grupo⁴⁶ para σ_R' :

$$\sigma_R' = \frac{\sigma_R^\circ}{(1 - \varepsilon \sigma_R^\circ)} \quad [4.23]$$

onde σ_R° é a constante de $\sigma_R^\circ(\text{RMN})$ ⁴¹ e ε é um novo parâmetro denominado *demanda eletrônica*. Como discutiremos a seguir, ε está relacionado com o grupo Y que, ao interagir com X, impõe a ele uma diferente demanda por elétrons. Assim, ε depende de Y, ou seja, da família de compostos em estudo.

A fim de esclarecer o significado físico-químico da Equação [4.23], consideremos a Figura 4.2, na qual vemos graficamente a dependência de σ_R' (característica de X) com ε (característica de Y). É importante salientar que não se trata de um resultado experimental, mas sim de uma representação gráfica da função descrita pela Equação [4.23], que nos permitirá

visualizar a sua utilidade. Cada curva mostra como σ_R' varia para um determinado substituinte X à medida que ϵ assume valores no intervalo de -1,0 a +1,0. Para X = H, como σ_R° vale zero, então σ_R' é nulo para qualquer ϵ . Substituintes X eletroatraentes (*e.g.* CF_3 , NO_2 , CHO), possuindo σ_R° positivo, apresentam um comportamento nitidamente diferente dos eletrorrepelentes (*e.g.* NMe_2 , NH_2 , OMe , F), para os quais σ_R° é negativo. Quando ϵ vale zero vemos, pela Equação [4.23], que $\sigma_R' = \sigma_R^\circ$.

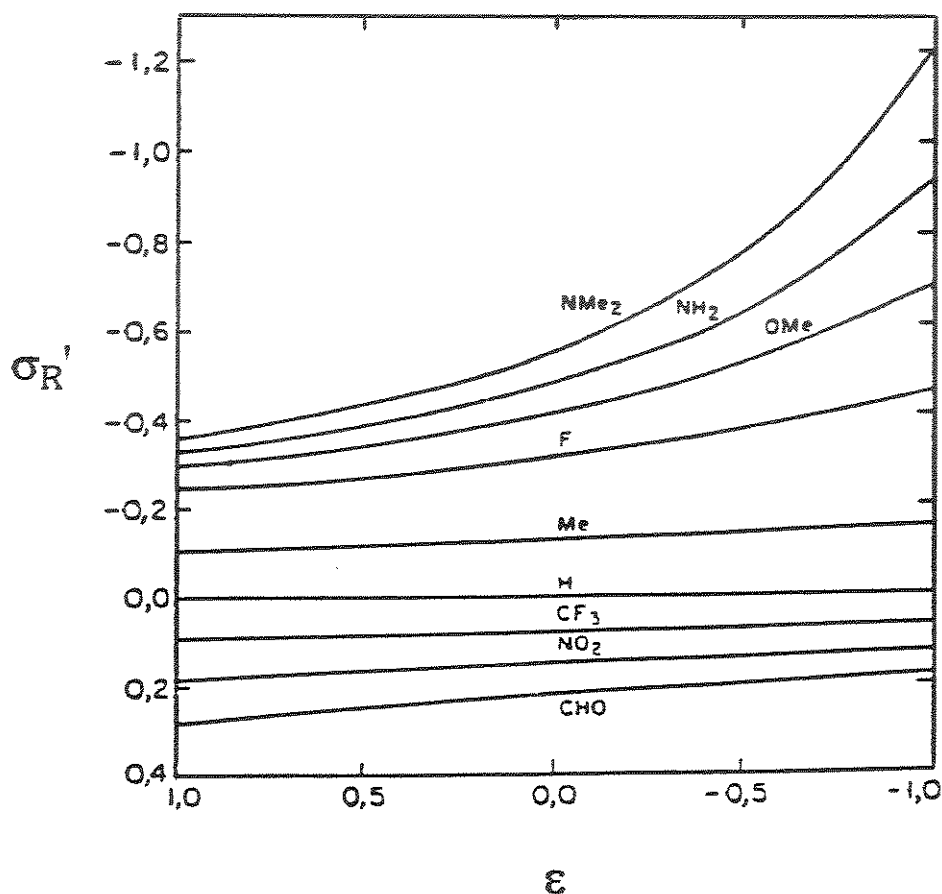


Figura 4.2. Representação gráfica de σ_R' versus ϵ

Valores positivos de ϵ , portanto, correspondem a uma situação em que o módulo de σ_R' diminui para grupos X eletrodoadores e aumenta para os aceptores. Assim, ϵ é maior que zero para grupos Y doadores π que, uma vez presentes no anel, competem com grupos X doadores (saturação π) e entram em conjugação direta com grupos X aceptores. Quando ϵ assume valores negativos temos a situação oposta, na qual substituintes X doadores são favorecidos e aceptores desfavorecidos (competição π). Com efeito, ϵ negativo corresponde a Y aceptor π .

Uma vez esclarecida a razão de se propor a Equação [4.23] como expressão para σ_R' , vamos verificar a validade do modelo. Substituindo [4.23] em [4.22], obtemos a Equação [4.24], conhecida como modelo DSP-NLR (*Dual substituent parameter/Non-linear resonance*).

$$\text{SCS} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \frac{\sigma_R^\circ}{(1 - \varepsilon \sigma_R^\circ)} \quad [4.24]$$

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos ao aplicar esse modelo matemático aos dados da Tabela 4.2. Os valores do parâmetro f para todas as séries, exceto para $Y = F$, apresenta valor igual ou inferior a 0,06 que, como discutimos anteriormente, é condição para considerar a correlação como aceitável.

Tabela 4.4. Análise DSP-NLR do SCS do carbono *para* em benzenos 1,4-dissubstituídos^a.

Y	ρ_I	ρ_R^b	ε	erro padrão	f
NMe ₂	1,6	13,7	0,25	0,16	0,05
NH ₂	4,1	21,0	0,56	0,28	0,06
OMe	3,1	17,8	0,45	0,26	0,06
F	1,7	14,7	0,14	0,26	0,07
Cl	5,3	24,2	0,05	0,26	0,04
Br	5,4	26,7	0,05	0,32	0,04
Me	6,0	25,9	0,34	0,26	0,04
H	4,5	21,9	0,06	0,15	0,03
CF ₃	4,6	18,0	-0,42	0,16	0,03
CN	5,5	18,5	-0,60	0,29	0,04
COOEt	4,6	17,3	-0,48	0,27	0,05
COMe	3,4	15,3	-0,49	0,29	0,06
NO ₂	1,8	12,2	-0,72	0,16	0,03
CHO	2,9	13,5	-0,60	0,29	0,06

^a Solução diluída em clorofórmio deuterado (ref.46). ^b Usando $\sigma_R(\text{RMN})$.

O parâmetro de demanda eletrônica ε é positivo para grupos Y doadores π , virtualmente igual a zero para H, Cl e Br — fracamente π interagentes — e negativo para grupos Y aceptores π . Isso está de acordo com o esperado em função das interações entre X e Y através do sistema de elétrons π .

O grupo de Taft concluiu⁴⁶ que, excetuando $Y = \text{NMe}_2$, os valores de ε se correlacionam bem com os parâmetros σ_I e σ_R° dos respectivos grupos Y, por meio de:

$$\varepsilon = -0,9\sigma_I - 1,6\sigma_R^\circ \quad [4.25]$$

A substancial contribuição do efeito polar (expressa por σ_I) enfatiza que a polarização induzida no sistema de elétrons π possui relevância⁴³ na descrição dos SCSs de C-4.

O valor do parâmetro de demanda eletrônica para NMe_2 se desvia consideravelmente do previsto pela Equação [4.25] (observado $\varepsilon = 0,21$; calculado $\varepsilon = 0,85$). A explicação proposta por Taft e colaboradores⁴⁶ se acha relacionada às formas canônicas:



As estruturas [4.26] implicam na transferência de carga π ao carbono *para*, enquanto que a estrutura *trans*-quinoidal [4.27], não. Assim, apenas [4.26] possui importância determinante no SCS de C-*para*. O desvio do grupo $\text{Y} = \text{NMe}_2$ da Equação [4.25] pode estar ligado a uma maior contribuição da forma [4.27] nesse caso, o que está relacionado com o conhecido fato de que NMe_2 tende a uma coplanaridade com o anel benzênico maior do que o grupo NH_2 ⁵⁰. Isso facilitaria a interação ressonante entre $\text{Y} = \text{NMe}_2$ e o substituinte X , *i.e.* aumenta a importância relativa de [4.27], e, conseqüentemente, provoca diminuição no valor de ε .

5. ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

5.1. O modelo PCA

A idéia do modelo da Análise dos Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*) é atribuída a Pearson⁵¹, que a concebeu para estudos em Psicologia. Na década de 30 foi desenvolvida na sua forma atual por Hotelling⁵² e, somente nos anos 60, foi introduzida na Química (por Malinowski⁵³), a partir do que passou a ganhar espaço nesse campo. No que diz respeito à Físico-Química Orgânica, essa técnica vem desempenhando⁵⁴⁻⁶³, na década de 90, papel importantíssimo a elucidação do papel dos efeitos eletrônicos dos substituintes sobre deslocamentos químicos de Carbono-13 e na crítica às aplicações dos modelos SSP, DSP e DSP-NLR.

O primeiro passo para a execução da Análise dos Componentes Principais é a construção de uma matriz de dados, cujos elementos designaremos por y_{ik} . Nela, cada linha i se refere a um *objeto* e cada coluna k corresponde a uma *variável*. Os objetos podem ser, por exemplo, benzenos monossustituídos aos quais se referem, como variáveis, os deslocamentos químicos provocados pelos substituintes (SCS) nos carbonos *ipso*, *orto*, *meta* e *para*.

A seguir, utilizando-se um algoritmo computacional adequado, os dados y_{ik} dessa matriz passam a ser expressos⁶⁴ por meio de:

$$y_{ik} = \bar{\alpha}_k + \sum_{a=1}^A \theta_{ia} \beta_{ak} \quad \underline{k} = \text{variável}, \quad i = \text{objeto} \quad [5.1]$$

Nessa Equação, $\bar{\alpha}_k$ corresponde à média dos valores da variável $\underline{k}$, para todos os objetos i . Os elementos β_{ak} são denominados *loadings*, característicos da variável $\underline{k}$, e os elementos θ_{ia} são os *scores*, relacionados ao objeto i . Na somatória, A corresponde ao *número de componentes principais*, cujo significado será esclarecido na Seção 5.2.

A Equação [5.1] equivale a dizer que a matriz de dados passa a ser expressa por meio da seguinte igualdade matricial:

$$[y_{ik}]_{n \times m} = [\bar{\alpha}_k]_{n \times m} + [\theta_{ia}]_{n \times A} \cdot [\beta_{ak}]_{A \times m} \quad \underline{m} \text{ variáveis}, \quad \underline{n} \text{ objetos} \quad [5.2]$$

5.2. O significado geométrico do modelo PCA

A fim de esclarecer o significado da modelagem matemática PCA, vamos considerar uma matriz de dados com apenas três colunas (*i.e.*, três variáveis). Cada uma das linhas (objeto) pode ser representada como um ponto num espaço tridimensional, onde cada eixo do sistema de coordenadas corresponde a uma das três variáveis (Figura 5.1).

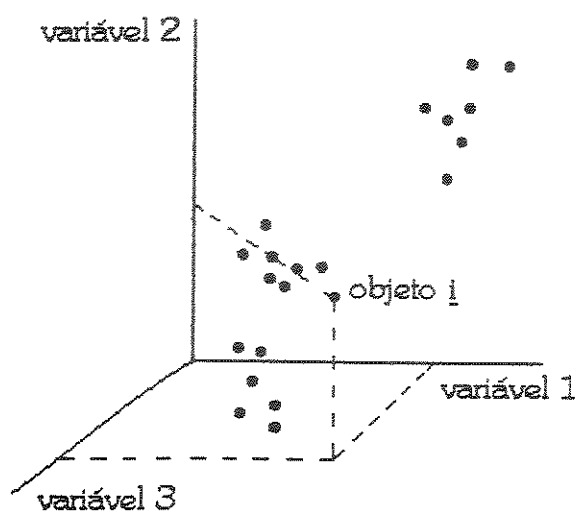


Figura 5.1. Representação gráfica de um objeto descrito por três variáveis no método PCA, correspondendo a um ponto num espaço tridimensional.

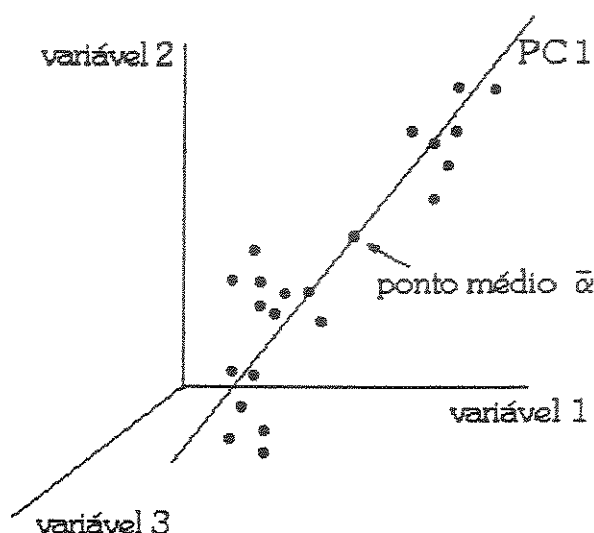


Figura 5.2. Traçado do primeiro componente principal.

Consideremos agora o ponto médio de todos esses dados, que denotaremos por $\bar{\alpha}$. Os valores $\bar{\alpha}_k$ na Equação [5.1] são as coordenadas desse ponto. Cada uma delas é calculada como a média dos valores das coordenadas y_{ik} , envolvendo todos os pontos i , para um certo valor k .

Passemos por $\bar{\alpha}$ um eixo que possuirá a direção da maior dispersão dos pontos, *i.e.*, direção de maior variância dos dados (Figura 5.2), que será denominado *primeiro componente principal* (PC1). O coeficiente angular de PC1 em cada um dos eixos corresponde ao *loading* β_{1k} da variável k no primeiro componente principal. A projeção de um determinado ponto sobre PC1 determina o *score* θ_{i1} do objeto i ao longo do primeiro componente principal⁶⁵ (Figura 5.3).

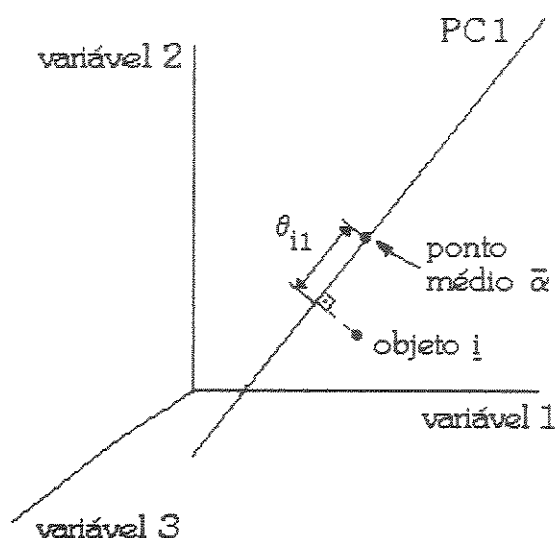


Figura 5.3. Cada objeto i possui seu *score* θ_{ia} num componente principal $\underline{a}$.

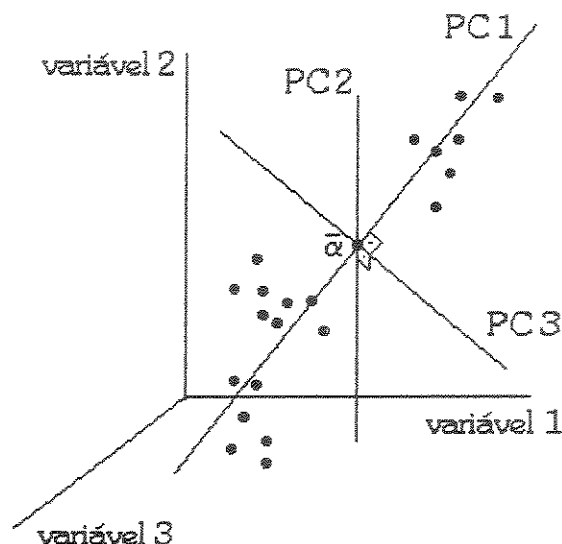


Figura 5.4. Representação dos três componentes principais que descrevem o conjunto de dados.

Passemos por $\bar{\alpha}$ um segundo eixo que, mantendo a condição de ser perpendicular a PC1, esteja alinhado com a direção de maior variância residual (Figura 5.4). Este será o *segundo componente principal* (PC2). Seus coeficientes angulares serão os *loadings* β_{2k} das variáveis k ao longo de PC2 e as projeções dos pontos sobre este eixo definem os *scores* θ_{i2} dos objetos i . Finalmente, tracemos um terceiro eixo, ortogonal a PC1 e PC2. Esse terceiro eixo, PC3, define os *loadings* β_{3k} e os *scores* θ_{i3} .

As Figuras 5.1 a 5.4 ilustram um procedimento no qual, por meio da adoção de um novo sistema de eixos (PC1, PC2 e PC3), centrado no ponto $\bar{\alpha}$, os pontos correspondentes aos objetos i foram totalmente descritos. Nesse caso, o número de componentes principais é três, o que corresponde a $\underline{A} = 3$, na Equação [5.1].

Imagine, contudo, que tentássemos descrever os dados utilizando apenas PC1 e PC2. Boa parte da variância total seria englobada por eles⁶⁴. Considerando a Equação [5.1] teríamos, nesse caso, um número de componentes principais igual a dois ($\underline{A} = 2$).

Generalizando, podemos dizer que, ao utilizar o modelo PCA (Equação [5.1]) para descrever um conjunto de dados y_{ik} de uma matriz de $\underline{m}$ colunas (*i.e.*, $\underline{m}$ variáveis) por $\underline{n}$ linhas (*i.e.*, $\underline{n}$ objetos), com $\underline{n} > \underline{m}$, o número de componentes principais ($\underline{A}$) será igual, no máximo, a $\underline{m}$.

No caso de $\underline{A} = \underline{m}$, temos uma completa descrição dos dados pelo novo modelo matemático, o que corresponde a uma simples translação e rotação dos eixos originais. Contudo, freqüentemente, o que se obtém por meio de uma análise estatística é que, para descrever parte considerável da variância presente na matriz de dados, o número de componentes principais é bem menor que o número de variáveis. Em outras palavras, reduz-se a dimensionalidade do conjunto de dados de um espaço de dimensão $\underline{m}$ para um de dimensão $\underline{A}$.

Há muitas controvérsias na literatura sobre que critérios usar para a determinação do número de componentes principais necessários à modelagem adequada de um conjunto de dados. Na grande parte dos casos, dois ou três são suficientes. Usar um número de componentes principais maior do que o necessário só modela o "ruído" presente nas informações^{66a} e não informação com significado físico.

5.3. Solução abstrata e solução real

Voltemos à situação apresentada nas Figuras 5.1 a 5.4. Como dissemos, boa parte da variância é explicada apenas por PC1 e PC2. A projeção dos pontos no plano PC1 x PC2 permite visualizar agrupamentos (designados pela palavra inglesa *clusters*), evidenciando que determinados objetos possuem comportamento semelhante (Figura 5.5). Assim, o método permite o reconhecimento de *classes de objetos*^{66b} que, sem a técnica PCA, seria difícil em virtude da grande quantidade de informação presente na matriz de dados.

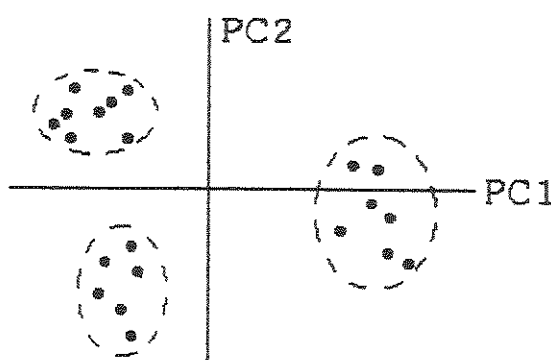


Figura 5.5. Projeção dos pontos no plano PC 1 x PC 2, mostrando agrupamentos (*clusters*).

As projeções dos pontos sobre PC1 e PC2 definem, como dissemos, os *scores* dos objetos nesses dois componentes principais. Pode ser que esses valores estejam associados com alguma grandeza física e, dessa forma, descobriu-se as causas primárias responsáveis pelo comportamento observado, denominadas *variáveis latentes*⁶⁷. Contudo, muitas vezes, os *scores* não possuem significado físico direto. Constuma-se dizer que, nesse caso, obteve-se a "solução abstrata do problema PCA".

A rotação posterior dos eixos ortogonais PC1 e PC2 provoca alteração dos *scores*, mas continua permitindo que a mesma variância total seja explicada pelo modelo. Essa rotação conduz, via-de-regra, à chamada "solução real do problema PCA"⁶⁸, permitindo descobrir as variáveis latentes em questão (Figura 5.6).

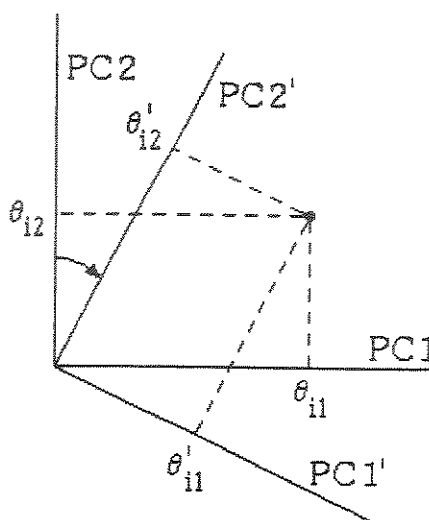


Figura 5.6. Rotação dos eixos altera os *scores*, sem mudar a variância explicada pelo modelo.

5.4. A importância do modelo PCA na crítica a SSP, DSP e DSP-NLR

Dada a importância dos compostos aromáticos para o entendimento das distribuições eletrônicas σ e π , é compreensível que tenham se tornado uma área de tão grande interesse. A correlação existente entre deslocamentos químicos de Carbono-13 e densidades de carga⁴³ reforça a idéia de que efeitos eletrônicos dos substituintes controlam esses deslocamentos. Uma aproximação bastante difundida para o estudo desses sistemas consiste, como vimos nos capítulos anteriores, nas correlações tipo SSP e DSP com constantes tipo σ de Hammett, muitas das quais

foram deduzidas a partir de estudos cinéticos ou de equilíbrio, *i.e.* estudos que descrevem diferenças entre os estados fundamental e de transição ou entre os estados termodinâmicos inicial e final. Contudo, é costume assumir que tais constantes expressam a perturbação sofrida pelo estado fundamental relacionada de forma "quase teórica"⁶⁹ com densidades eletrônicas. Nesse contexto, a densidade de elétrons π é tida como a mais importante no controle dos deslocamentos químicos dos carbonos de anéis aromáticos⁷⁰, o que pode ser considerado como uma consequência da importância do termo paramagnético na Equação [2.4].

Muitos artigos são encontrados na literatura onde se alega que o método SSP é estatisticamente suficiente para interpretar deslocamentos de RMN em certos sistemas aromáticos⁷¹. Contudo, uma crítica a esse modelo se fundamenta na relação fixa entre efeitos de campo e mesoméricos que nele está implícita⁷². É também comum a realização de correlações do tipo DSP, nas quais o parâmetro de ressonância σ_R é escolhido entre quatro escalas (σ_R , σ_R^+ , σ_R^- e σ_R^{BA}), sendo relatada apenas a melhor correlação. Poucos artigos apresentam suporte estatístico para justificar o aumento da quantidade de parâmetros ao ir de SSP para DSP. Isso causou consideráveis controvérsias na literatura⁷²⁻⁷⁴, em cujo cerne se alojava a alegação de que o método SSP é um caso particular do DSP⁴² e a afirmação que, em sendo ambos estatisticamente equivalentes, DSP é preferido por propiciar maior quantidade de informação⁷⁴.

Há, contudo, alguns problemas associados com todos os métodos envolvendo correlações com parâmetros que expressam constantes de substituintes⁶⁷. Primeiramente, podemos dizer que, ao utilizá-los, consideramos que essas constantes (variáveis independentes no modelo matemático envolvido) são conhecidas com total exatidão e são inteiramente relevantes para a descrição dos dados em questão.

Em segundo lugar, no caso de regressões múltiplas há a necessidade de que todas as escalas de constantes de substituintes sejam ortogonais entre si (*i.e.*, não podem estar correlacionadas) se desejamos obter coeficientes de regressão que possuam significado físico interpretável e também relevância no que diz respeito à habilidade de fazer novas previsões.

Um terceiro problema se acha ligado à forte dependência do resultado obtido com o número de dados, com a sua dispersão no tocante à variedade de substituintes usados e com a escolha da escala de constantes de substituintes. Estreitamente relacionado a isso se acha a questão da consideração implícita de que os dados analisados são homogêneos, ou seja de que não há agrupamentos (*clusters*) entre eles. A investigação da possibilidade da ocorrência de *clusters* passou a ser facilitada com o uso do modelo PCA na interpretação de dados em Físico-Química Orgânica.

Num dos primeiros estudos aplicando a técnica a dados dessa natureza, o grupo de Wold^{75,76} verificou que 28 dos substituintes mais comuns presentes em estudos de correlação em Físico-Química Orgânica se encontram fortemente agrupados em quatro categorias: aceptores, alquilas, doadores e halogênios.

Os dados estudados em Química contém, via de regra, muitas fontes que são responsáveis por sua variação. O método PCA permite separar essas fontes, expressando os dados como combinações lineares dessas contribuições independentes. Assim sendo, a utilização do modelo permite deduzir, a partir dos dados experimentais, um conjunto de escalas (independentes) que se relacionam com as variáveis latentes que, como já dissemos, são as causas primárias responsáveis por um comportamento observado.

Como podemos perceber comparando as Equações [3.1], [3.15] e [5.1] (transcritas a seguir), a equação matemática do modelo PCA se assemelha àquela presente em SSP ou DSP. Contudo, ao contrário deles, nenhuma consideração prévia é feita sobre as constantes de substituintes nem sobre sua importância para a descrição dos dados. Os valores dessas constantes surgirão durante a aplicação do método e, dessa maneira conheceremos seus valores numéricos e sua relevância.

$$SCS = \rho \sigma \quad [3.1]$$

$$SCS = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad [3.15]$$

$$SCS_{ik} = \bar{\alpha}_k + \sum_{a=1}^A \beta_{ak} \theta_{ia} \quad \underline{k}=\text{sítio monitorado}, \underline{i}=\text{substituinte} \quad [5.1]$$

Em síntese, podemos dizer que a Análise dos Componentes Principais não necessita da definição prévia de escalas de constantes de substituintes. Os resultados obtidos dependem, por outro lado, do problema em estudo e das variáveis experimentais escolhidas para descrevê-lo. O método se baseia na identificação de informação correlacionada que se acha presente nessa matriz e que passa a ser expressa através de um novo conjunto de valores chamados componentes principais. O aspecto mais complicado do processo está na interpretação dos resultados em termos químicos. Muitas vezes, a conclusão de um cuidadoso e abrangente trabalho precisa ser bastante modesta se a pretensão é argumentar dentro daquilo que já foi realmente comprovado⁶⁷.

6. MÉTODO AM1 DE CÁLCULO SEMIEMPÍRICO

6.1. Cálculos mecânico-quânticos e propriedades moleculares

Desde a década de 30 os químicos têm se interessado pelos métodos da mecânica quântica iniciados por Schrödinger, Heisenberg e Dirac e, particularmente, por suas aplicações na elucidação da estrutura eletrônica de moléculas. Das várias aproximações que apareceram para efetuar esse tipo de cálculo, o método dos orbitais moleculares (MO) se mostrou o mais flexível e dominou, desde então, as atenções dos pesquisadores desta área. Cálculos MO, se desenvolveram através de duas correntes, *ab initio* e semiempírico, ambas baseadas em duas considerações fundamentais⁷⁷:

- as funções de onda moleculares envolvendo vários elétrons podem ser fatoradas em funções monoelétrônicas (orbitais moleculares) independentes, *i.e.*, cada qual dependendo apenas das coordenadas de um elétron;
- cada um desses orbitais moleculares pode ser expresso como uma combinação linear de orbitais atômicos, chamada de aproximação LCAO (*linear combination of atomic orbitals*).

O método *ab initio* (ou *a priori*) consiste no cálculo de propriedades moleculares partindo apenas de um número limitado de constantes fundamentais, tais como a carga (e) e a massa (m) do elétron, a constante de Planck (h) e a velocidade da luz (c). Tais cálculos são limitados pela capacidade dos computadores disponíveis.

Na tentativa de simplificar o trabalho envolvido nos cálculos surgiu uma segunda linha de trabalho que consiste no chamado método semiempírico de cálculo. Embora até mesmo o método *ab initio* envolva aproximações, o cálculo semiempírico envolve muitas outras, algumas às vezes grosseiras e, freqüentemente, não inteiramente justificáveis^{77,78}. O efeito de tais aproximações é, contudo, atenuado^{77,79} pela escolha de valores numéricos para as integrais (parametrização) que aparecem no processo de forma a ajustar os resultados a valores experimentais previamente conhecidos e, posteriormente, pelo uso desses mesmos valores para executar cálculos para outros sistemas.

6.2. A Equação de Schrödinger

Quase todos os métodos mecânico-quânticos relacionados com propriedades estacionárias (*i.e.*, independentes do tempo) de interesse para a Química principiam com a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad [6.1]$$

onde $\mathbf{H}$ é o operador Hamiltoniano do sistema de partículas e Ψ é uma função das coordenadas espaciais e de *spin* de todas as partículas do sistema. Trata-se da função de onda que descreve, em mecânica quântica, o estado estacionário. Na Equação [6.1], E é o autovalor associado à função Ψ , que corresponde à energia do sistema nesse estado estacionário⁸⁰.

Após aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer, que fatora Ψ em uma parte nuclear e outra eletrônica e considera os núcleos atômicos como estacionários, a Equação [6.1] pode ser interpretada como essencialmente dependente apenas das coordenadas eletrônicas (espaciais e de *spin*), tendo as distâncias internucleares como parâmetros (constantes). O Hamiltoniano correspondente é:

$$\mathbf{H} = \sum_{A<B} \sum \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \sum \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \quad [6.2]$$

onde a primeira parcela corresponde à repulsão entre os núcleos, a segunda à atração entre elétron-núcleo, a terceira à repulsão elétron-elétron e a última à energia cinética eletrônica.

Em princípio, a Equação [6.1] representa a formulação completa do problema. Contudo, é praticamente impossível encontrar uma solução para Ψ que satisfaça aquela Equação. Em virtude disso surge a necessidade de fazer uma longa série de aproximações^{77,78}.

6.3. A Equação de Onda

A primeira aproximação consiste na fatoração da função de vários elétrons, $\Psi(1,2,\dots)$, em várias funções monoelétrônicas, $\psi_1(1)$, $\psi_2(2)$, ..., onde cada uma das $\psi_i(i)$ é dependente exclusivamente das coordenadas espaciais e de *spin* do elétron i , ou seja, $\psi_i(i)$ é um *spin-orbital*.

Esse procedimento implicaria no conhecimento de qual elétrons ocupa cada orbital, o que é impossível. A aplicação do princípio de Pauli, segundo o qual cada função deve ser antissimétrica com respeito ao intercâmbio de dois elétrons, conduz à formulação de Ψ como um determinante de Slater⁷⁷:

$$\Psi = |\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)| \quad [6.3]$$

A aproximação seguinte consiste em expressar cada um dos *spin*-orbitais ψ_i como uma combinação linear:

$$\psi_i = \sum c_{iv}\phi_v \quad [6.4]$$

onde ϕ_v são os vários orbitais atômicos (ou funções atômicas) dos átomos que formam a molécula, pertencentes ao chamado conjunto base de funções.

Feitas essas aproximações, encontrar Ψ que satisfaça a Equação [6.1] é equivalente a encontrar o conjunto de coeficientes c_{iv} presentes na Equação [6.4]. Aplicando o princípio variacional, podemos encontrar esse conjunto minimizando E na Equação [6.1] com respeito aos coeficientes c_{iv} , o que ocorre quando a derivada de E em relação a cada c_{iv} for nula:

$$dE/dc_{iv} = 0 \quad \text{para cada } i \text{ e } v \quad [6.5]$$

As condições de mínimo descritas pela Equação [6.5] fornecem um conjunto de equações homogêneas, cuja resolução requer que o determinante secular associado a esse sistema de equações seja nulo⁷⁸:

$$\sum_v (F_{\mu v} - E_i \delta_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad [6.6]$$

onde E_i é o autovalor associado ao orbital molecular ψ_i , $\delta_{\mu v}$ é o delta de Kronecker e os elementos $F_{\mu v}$ são os elementos da chamada matriz de Fock. O cálculo de $F_{\mu v}$ envolve, como veremos mais à frente, o conhecimento dos coeficientes c_{iv} .

6.4. O método SCF

Como dissemos há pouco, achar Ψ na Equação [6.1] equivale a achar os coeficientes c_{iv} na Equação [6.4], o que é feito resolvendo-se a Equação [6.6] que envolve o determinante secular. Contudo, para fazer isso, é necessário conhecer os elementos da matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ que dependem, por sua vez, do conhecimento prévio dos valores de c_{iv} .

Para solucionar esse impasse, Hartree⁷⁸ admitiu uma distribuição inicial de carga o que permitiu calcular os c_{iv} e, a partir deles calcular os elementos $F_{\mu\nu}$ e resolver a Equação [6.6]. Isto conduz aos valores das energias E_i e dos orbitais moleculares ψ_i . Os novos coeficientes c_{iv} associados a esses orbitais permitem recalculer os elementos $F_{\mu\nu}$ e, de posse deles, resolver novamente a Equação [6.6]. Esse processo é feito repetidas vezes até que as diferenças entre os valores encontrados para cada c_{iv} em dois cálculos sucessivos seja menor que um valor pré-estipulado. Diz-se que, nesse momento, atingiu-se a "auto-consistência", sendo essa sequência de operações conhecidas como *método do campo auto-consistente* (SCF, *self consistent field*)⁷⁸. Um cálculo SCF que utiliza *spin*-orbitais do tipo do descrito pela Equação [6.3] é chamado de método de Hartree-Fock.

6.5. Métodos de cálculo semiempírico

No cálculo dos coeficientes da matriz de Fock $F_{\mu\nu}$, repetido várias vezes até ser atingida a "auto-consistência", há a necessidade da avaliação do valor de complexas integrais envolvendo as funções de onda ϕ_ν . Em virtude das dificuldades computacionais envolvidas são feitas aproximações durante esse processo. Os diversos métodos de cálculo semiempírico, dentre os quais podemos destacar CNDO, INDO, NDDO, MINDO, MNDO e AM1 (esse último de interesse no presente trabalho), diferem entre si fundamentalmente no que diz respeito às aproximações introduzidas neste estágio.

Os métodos CNDO⁸¹ (*complete neglect of differential overlap*) e INDO⁸² (*intermediate neglect of differential overlap*) foram desenvolvidos por Pople e colaboradores durante a década de 60 (os nomes se relacionam com as aproximações feitas nos cálculos). Permitem previsões de geometrias moleculares razoavelmente precisas, momentos de dipolo não muito confiáveis e apresentam altas imprecisões em energias de ionização e dissociação bem como na estabilidade relativa de isômeros. O método NDDO⁷⁸ (*neglect of diatomic differential overlap*),

de Pople, Santry e Segal, apresenta aproximações mais justificáveis do que CNDO e INDO. Contudo os primeiros esforços para fazer sua parametrização foram desapontadores e o método foi pouco usado até 1977 quando, modificado, forneceu o método MNDO, discutido mais à frente.

Outro método, o MINDO (*modified INDO*), foi proposto por Dewar e seu grupo em quatro versões consecutivas (MINDO/1⁸³, MINDO/2⁸⁴, MINDO/2'⁸⁵ e MINDO/3⁸⁶). A meta desse grupo não era desenvolver um método que fosse uma simplificação do processo de Hartree-Fock, mas sim elaborar um modelo computacional capaz de fornecer geometrias moleculares e energias de dissociação precisas. Parece estranho que um método como esse, que envolve mais simplificações que o de Hartree-Fock consiga fazer previsões mais precisas que ele. Escolhendo adequadamente os parâmetros, Dewar foi capaz de suprir as deficiências inerentes às próprias aproximações introduzidas⁸⁷.

Uma vez que MINDO/3 não atingiu um dos objetivos iniciais de Dewar (fornecer calores de formação precisos) e em virtude da difícil parametrização para elementos metálicos, ele e seus colaboradores desenvolveram outro método, o MNDO⁸⁸ (*modified neglect of diatomic overlap*) publicado em 1977, fundamentado na aproximação NDDO que, como dissemos há pouco, é mais justificável do que a aproximação INDO, usada no MINDO.

MINDO/3 e MNDO fornecem calores de atomização com erros médios de 11 kcal/mol e 9 kcal/mol, respectivamente. Trata-se de um significativo progresso em relação ao método de Hartree-Fock na estimativa de energias de dissociação. Ambos prevêem com precisão comprimentos de ligação, momentos de dipolo e energias de ionização. Contudo, o MNDO é mais preciso no tocante a ângulos de ligação, mostrando-se também superior quanto à energia de isômeros⁷⁹.

Em 1985, Dewar e colaboradores publicaram um método semiempírico considerado de "terceira geração" dentro da linha de pesquisa do grupo. Conhecido como AM1⁸⁹ (*Austin Model 1*, referindo-se à Universidade do Texas, situada na cidade norte-americana de Austin), o método é equivalente ao MNDO na precisão de calores de formação mas o supera em energias de ionização e momentos de dipolo⁸⁷.

6.6. O método AM1 e suas aproximações

Adotando-se ϕ_μ e ϕ_ν como notação para os orbitais atômicos centrados em um átomo A e ϕ_λ e ϕ_σ para orbitais centrados em B ($A \neq B$), os elementos da matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$ na Eq.[6.6]) dentro da aproximação NDDO são:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_\nu P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad [6.7]$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad [6.8]$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_\nu \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad [6.9]$$

onde os termos presentes são:

- Integrais relativas a um centro - um elétron, $U_{\mu\mu}$, que correspondem à soma da energia cinética de um elétron em um orbital atômico ϕ_μ no átomo A com a sua energia potencial em virtude da atração pelo cerne desse núcleo. Aqui cabe salientar que apenas os elétrons da camada de valência são considerados nos cálculos. Assim, a mencionada energia potencial se deve à atração efetiva do elétron por "núcleo e camadas internas", conjunto este denominado "cerne".
- Integrais de repulsão de dois centros - dois elétrons, $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$, que se referem à energia de interação entre a distribuição de carga $e\phi_\mu\phi_\nu$ no átomo A e $e\phi_\lambda\phi_\sigma$ no átomo B (onde "e" é a carga elementar).
- Integrais de um centro - dois elétrons, *i.e.* integrais de Coulomb $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ e integrais de intercâmbio $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$.
- Integrais de dois centros - um elétron, conhecidas como integrais de ressonância, $\beta_{\mu\lambda}$, que corresponde à parcela de maior importância para a energia de ligação entre os átomos A e B . Fisicamente está relacionada com a movimentação dos elétrons na região de *overlap* entre os orbitais atômicos ϕ_μ de A e ϕ_λ de B .

- Integrais correspondentes à atração entre um elétron - dois centros, $V_{\mu\nu,B}$. Seu significado físico é o de fornecer a energia potencial relativa à atração entre a distribuição de carga $e\phi_\mu\phi_\nu$ no átomo A e o cerne do átomo B.

Além dessas integrais, aparecem também os elementos $P_{\mu\nu}$ da chamada matriz ordem de ligação, que se relacionam aos coeficientes $c_{i\nu}$ da Equação [6.4], através da seguinte somatória, considerando os orbitais ocupados:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu} \quad [6.10]$$

é através desses elementos $P_{\mu\nu}$ que, como dissemos anteriormente, a resolução da Equação [6.6] depende do conhecimento prévio dos coeficientes $c_{i\nu}$.

As Equações [6.7] a [6.9] correspondem aos elementos da matriz de Fock utilizados nos métodos MNDO e AM1. Em ambos, as integrais mencionadas não são avaliadas analiticamente, mas sim determinadas através de expressões matemáticas contendo parâmetros numéricos escolhidos de modo a ajustar as previsões do modelo aos dados experimentais. A introdução desses parâmetros foi muito bem sucedida em compensar as deficiências básicas inerentes às aproximações envolvidas. A energia total de uma molécula (E_{tot}) é a soma de duas parcela, uma (E_{el}) referente à energia eletrônica e outra ($E_{\text{AB}}^{\text{ceme}}$) às repulsões entre os cernes dos átomos A e B.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + \sum_{A < B} \sum E_{\text{AB}}^{\text{ceme}} \quad [6.11]$$

O método MNDO se mostrou de grande capacidade para reproduzir propriedades referentes ao estado padrão de moléculas de todos os tipos, incluindo aquelas pertencentes a grupos de compostos não utilizados em sua parametrização⁸⁹. Contudo, algumas de suas deficiências são a falha na reprodução de pontes de hidrogênio e erros nas previsões relacionadas a moléculas com alto congestionamento estérico (*e.g.* neopentano) ou contendo anéis de quatro membros⁸⁹. Essas deficiências foram superadas no AM1, no qual vários dos parâmetros foram reestimados e a função empírica de repulsão entre os cernes ($E_{\text{AB}}^{\text{ceme}}$) foi reavaliada e modificada⁸⁹.

O método AM1 se tornou o mais popular entre os químicos orgânicos nos anos que se seguiram à sua publicação. As razões para isso são:

- a economia de tempo computacional que proporciona em relação aos cálculos *ab initio* (é da ordem de 10^3 vezes mais rápido, pelo menos),
- as vantagens mencionadas neste capítulo se comparado aos demais métodos semiempíricos
- a simplicidade operacional na sua utilização, mesmo por químicos não especializados em Mecânica Quântica.

É também por esse conjunto de fatores que o AM1 foi o método escolhido para a avaliação de densidades de carga no presente trabalho.

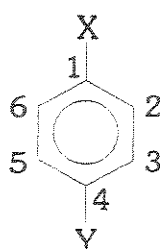
Parte II

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENVOLVENDO SCS

Nas últimas décadas, muitos trabalhos têm sido publicados sobre deslocamentos químicos em benzenos mono e dissustituídos. Apesar dos esforços nessa área, relativamente pouco se sabe sobre as reais causas primárias dos deslocamentos químicos provocados pelos substituintes, principalmente nos carbonos 1, 2 e 3. Este capítulo tem por objetivo utilizar a análise de correlação e a estatística para fornecer subsídios para as discussões que serão feitas em capítulos subseqüentes.

Os compostos de interesse para o presente trabalho são benzenos 1,4-dissustituídos [7.1].



[7.1]

Será designada, no presente trabalho, como uma *família de compostos* aquele conjunto de substâncias do tipo [7.1] contendo um grupo Y que permaneça fixo e um grupo X que seja variado dentro de um conjunto adequado de substituintes. De acordo com recomendações encontradas na literatura⁴², o conjunto de substituintes X contém doadores fortes (NMe₂, NH₂, OMe), halogênios (F, Cl, Br), o grupo metila (Me), o hidrogênio (composto não-sustituído), aceptores (CF₃, CN, NO₂) e aceptores carbonílicos (COOEt, COMe, CHO). Está, assim, mais do que satisfeito o chamado "conjunto base", que foi exposto na Seção 3.5.

7.1. Deslocamentos químicos de RMN de Carbono-13 em benzenos 1,4-dissubstituídos

Os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para os compostos [7.1] aparecem nas Tabelas de 7.1 a 7.4. Nessas tabelas, cada coluna corresponde a uma família de compostos, na qual Y é fixo. Em cada linha encontramos o deslocamento químico induzido pelo substituinte X (SCS) sobre um determinado carbono do anel aromático naquela família de compostos. Note que, como uma decorrência da própria definição de SCS, feita por meio da Equação [3.2], o SCS para $X = H$ é nulo, ou seja, em cada família os deslocamentos listados tem por referência o deslocamento químico no composto não-substituído na posição 1 do anel.

Se houvesse uma perfeita aditividade nos efeitos dos substituintes X e Y sobre os carbonos do anel, cada linha nessas tabelas deveria apresentar valores constantes. A não-constância observada pode ser interpretada da seguinte forma: um determinado substituinte X modifica o deslocamento químico de um certo carbono aromático de modos ligeiramente diferentes quando presente em compostos com diferentes grupos Y, ou seja, o efeito de X sobre um deslocamento químico depende, em parte, do grupo Y.

Os dados que aparecem nas Tabelas de 7.1 a 7.4 foram obtidos de uma referência bibliográfica⁴⁶ bastante citada na literatura e se referem a soluções diluídas em clorofórmio deuterado. A Tabela 7.4 é idêntica à Tabela 4.2, tendo sido repetida aqui para maior facilidade nas eventuais consultas a seus valores.

Tabela 7.1. Deslocamento químico de C-1 induzido pelo substituinte (SCS) em benzenos 1,4-disubstituídos.^a

X ^b	Substituinte em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	27,41	26,31	25,09	23,53	22,58	22,67	23,56	22,28	20,44	19,73	20,44	20,34	19,48	19,85
NH ₂	21,25	20,05	19,26	18,44	18,46	18,58	18,45	17,91	17,64	17,79	17,96	18,11	17,91	18,11
OMe	35,43	34,18	33,23	31,76	31,76	31,82	31,99	31,21	30,30	30,12	30,43	30,39	30,04	30,19
F	39,00	37,77	36,57	34,84	34,82	34,97	35,75	34,51	32,90	32,31	32,88	32,67	31,67	32,10
Cl	5,20	4,61	4,89	5,17	6,13	6,37	5,78	5,93	6,42	6,84	6,41	6,41	6,78	6,50
Br	-8,11	-8,34	-7,85	-7,44	-6,13	-5,78	-6,21	-5,87	-5,31	-4,70	-4,95	-4,70	-4,57	-4,66
Me	9,45	9,22	9,25	9,34	9,78	9,90	9,42	9,52	10,29	10,95	10,63	10,78	11,36	11,07
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF ₃	1,18	1,50	2,23	2,53	2,68	2,91	2,58	2,31	2,26	1,88	1,51	1,36	1,39	1,24
CN	-19,83	-18,71	-16,76	-15,38	-15,65	-15,59	-16,05	-15,96	-15,68	-16,00	-16,50	-16,69	-16,24	-16,74
COOEt	0,67	1,50	2,21	2,79	2,45	2,74	2,48	2,14	1,94	1,59	1,36	1,22	1,31	0,73
COMe	8,59	9,11	9,59	9,54	8,90	8,93	9,33	8,69	7,91	7,12	7,33	7,14	6,84	5,97
NO ₂	20,54	20,63	20,89	20,50	20,04	20,24	20,88	19,95	18,25	17,36	17,76	17,38	16,50	16,75
CHO	8,39	8,92	9,34	9,04	8,27	8,25	8,89	8,06	6,93	6,05	6,46	6,75	5,53	5,63

^aExpressos em ppm, medidos em clorofórmio deuterado. Valores positivos correspondem a deslocamentos paramagnéticos em relação ao composto não-substituído. ^bSubstituinte em C-1.

Tabela 7.2. Deslocamento químico de C-2 induzido pelo substituinte (SCS) em benzenos 1,4-disubstituídos.^a

X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	-13,66	-13,65	-14,52	-15,47	-15,88	-16,13	-15,03	-15,66	-17,36	-17,68	-17,58	-17,68	-18,74	-18,05
NH ₂	-12,49	-12,54	-12,89	-13,49	-13,53	-13,57	-13,30	-13,25	-14,62	-14,69	-14,47	-14,62	-15,93	-14,92
OMe	-14,08	-14,44	-14,47	-14,69	-14,53	-14,54	-14,47	-14,45	-14,77	-14,31	-14,76	-14,61	-15,26	-14,65
F	-13,68	-13,61	-13,47	-12,76	-13,03	-13,05	-13,38	-13,00	-12,78	-12,22	-12,87	-12,68	-12,86	-12,64
Cl	-0,22	-0,14	0,09	0,46	0,11	-0,03	0,00	0,31	0,38	0,62	0,39	0,49	0,27	0,44
Br	2,61	2,77	3,00	3,45	3,04	2,90	3,00	3,16	3,34	3,60	3,30	3,59	3,35	3,45
Me	0,49	0,48	0,67	0,79	0,59	0,57	0,67	0,68	0,57	0,76	0,72	0,91	0,48	0,83
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF ₃	-2,73	-2,52	-2,29	-1,82	-2,92	-3,34	-3,09	-3,13	-2,80	-2,88	-2,90	-2,60	-2,49	-2,88
CN	4,22	4,47	4,72	5,17	3,60	3,13	3,69	3,72	3,92	3,72	3,92	4,22	4,19	3,89
COOEt	2,08	2,33	2,23	2,56	1,18	0,77	1,26	1,17	1,21	1,00	1,16	1,50	1,40	1,22
COMe	1,45	1,50	1,31	1,40	-0,13	-0,45	0,09	0,15	-0,15	-0,41	-0,10	0,24	0,05	-0,29
NO ₂	-2,96	-2,87	-3,33	-3,15	-4,82	-5,21	-4,71	-4,85	-4,64	-4,74	-4,76	-4,37	-4,37	-4,70
CHO	2,81	3,09	2,72	2,72	1,13	0,67	1,40	1,36	1,16	0,81	1,26	1,45	1,21	1,12

^aExpressos em ppm, medidos em clorofórmio deuterado. Valores positivos correspondem a deslocamentos paramagnéticos em relação ao composto não-substituído. ^bSubstituinte em C-1.

Tabela 7.3. Deslocamento químico de C-3 induzido pelo substituinte (SCS) em benzenos 1,4-disubstituídos.^a

X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	2,74	1,50	1,11	0,06	0,21	0,19	0,55	0,74	1,14	1,24	1,65	2,04	2,63	2,19
NH ₂	2,89	1,59	0,89	0,27	0,43	0,49	0,68	0,88	1,49	1,63	2,04	2,23	2,86	2,61
OMe	2,02	1,24	0,86	0,41	0,66	0,72	0,87	0,88	1,72	1,88	1,94	2,04	2,40	2,24
F	1,32	0,89	0,89	1,37	1,28	1,42	1,24	1,13	2,44	2,58	2,52	2,38	2,83	2,49
Cl	1,18	1,12	1,32	1,37	1,20	1,28	1,31	1,40	1,61	1,28	1,41	1,12	1,43	1,17
Br	1,44	1,59	1,82	1,86	1,57	1,65	1,80	1,71	1,70	1,32	1,51	1,31	1,55	1,22
Me	0,54	-0,14	-0,11	-0,47	-0,40	-0,25	-0,10	-0,09	-0,05	-0,12	0,00	-0,15	0,05	-0,05
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF ₃	-1,30	-0,97	0,08	0,62	0,47	0,58	0,29	0,40	0,73	0,60	0,44	0,10	0,61	0,20
CN	-1,32	-0,74	0,84	1,48	1,01	1,14	0,78	0,70	0,95	0,70	0,53	0,14	0,81	0,15
COOEt	-2,01	-1,31	-0,40	0,04	-0,01	0,05	-0,05	-0,09	0,14	0,11	-0,10	-0,34	0,00	-0,19
COMe	-2,11	-1,46	-0,25	0,23	0,09	0,34	0,14	-0,09	0,44	0,41	0,24	0,00	0,39	0,00
NO ₂	-2,15	-1,75	0,12	1,07	0,89	1,12	0,73	0,93	1,57	1,40	1,16	0,83	1,41	0,78
CHO	-1,76	-1,04	0,43	0,99	0,76	0,92	0,78	0,63	0,88	0,80	0,68	0,19	0,78	0,39

^aExpressos em ppm, medidos em clorofórmio deuterado. Valores positivos correspondem a deslocamentos paramagnéticos em relação ao composto não-substituído. ^bSubstituinte em C-1.

Tabela 7.4. Deslocamento químico de C-4 induzido pelo substituinte (SCS) em benzenos 1,4-dissubstituídos.^a

X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	-6,56	-8,35	-7,48	-7,20	-12,43	-13,93	-11,76	-11,69	-12,82	-15,11	-13,15	-11,79	-11,10	-11,36
NH ₂	-5,78	-7,67	-6,83	-6,54	-11,12	-12,27	-10,10	-9,80	-10,61	-12,54	-10,44	-9,32	-9,13	-8,94
OMe	-4,88	-6,35	-5,68	-5,63	-8,74	-9,67	-7,96	-7,68	-7,77	-8,48	-7,62	-6,80	-6,76	-6,41
F	-3,15	-3,86	-3,84	-4,07	-5,15	-5,96	-4,56	-4,39	-4,17	-3,81	-3,74	-3,54	-3,84	-3,41
Cl	-1,61	-1,36	-1,36	-1,60	-1,71	-2,17	-1,65	-1,90	-1,54	-1,59	-1,60	-1,70	-1,82	-1,56
Br	-1,12	-0,83	-0,89	-1,05	-1,07	-1,41	-1,12	-1,50	-0,90	-1,13	-1,16	-1,26	-1,21	-1,31
Me	-1,79	-2,52	-2,28	-1,82	-3,21	-3,40	-3,15	-3,05	-2,79	-3,14	-2,72	-2,43	-2,14	-2,23
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF ₃	1,55	3,13	2,48	1,79	3,88	3,96	4,18	3,67	3,35	3,69	3,20	2,62	1,70	2,28
CN	1,79	4,22	3,24	2,14	5,24	5,51	5,78	4,35	3,91	4,31	3,79	2,77	1,75	2,33
COOEt	2,57	4,47	3,64	2,79	4,89	5,34	5,53	4,42	3,62	3,88	3,64	3,06	2,23	2,82
COMe	2,72	4,86	3,84	2,82	5,14	5,83	5,92	4,67	3,71	3,93	3,74	3,11	2,09	2,57
NO ₂	3,42	6,21	5,05	3,38	7,07	7,52	8,06	6,18	5,29	5,94	5,39	4,37	2,77	3,69
CHO	3,64	6,27	5,05	3,66	6,74	7,28	7,62	6,07	5,00	5,29	4,66	4,13	2,87	3,64

^aExpressos em ppm, medidos em clorofórmio deuterado. Valores positivos correspondem a deslocamentos paramagnéticos em relação ao composto não-substituído. ^bSubstituinte em C-1.

7.2. Correlação de SCS *versus* σ_I e σ_R

A literatura é abundante em trabalhos que relatam boas e excelentes correlações entre valores de SCS no carbono *para* em benzenos mono e dissustituídos e as constantes σ_I e σ_R . Contudo, os dados de RMN para os demais carbonos, quando estão presentes em um artigo, fornecem correlações que são, em geral, decepcionantes.

Para ilustrar esse ponto com os dados de interesse para o presente trabalho, foram elaboradas as Tabelas de 7.5 a 7.8. Nelas aparecem os dados referentes às regressões lineares múltiplas que correlacionam os valores de SCS nos carbonos aromáticos com as constantes de efeito indutivo (σ_I) e mesomérico (σ_R). A escala σ_R escolhida foi $\sigma_R(\text{RMN})$, adaptada⁴¹ para descrever o efeito mesomérico em deslocamentos químicos. Os valores para ambas as escalas de constantes foram apresentados na Tabela 3.3.

As regressões lineares executadas foram do tipo:

$$\text{SCS} = a + \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad [7.2]$$

Detalhes sobre o programa computacional utilizado para executar essa e outras regressões lineares e não-lineares deste trabalho são encontrados no Capítulo 13.

Na Equação [7.2], a corresponde ao coeficiente linear que, no método DSP concebido por Taft e colaboradores,^{35,38,40} não está presente. Contudo, como a meta do presente Capítulo não é repetir informações já existente na literatura e sim fornecer embasamento para algumas análises em capítulos subsequêntes, o coeficiente linear foi incluído a fim de examinar sua validade estatística na descrição dos valores de SCS.

Tabela 7.5. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de SCS em C-1 versus σ_I e σ_R (RMN).

Y	a	ρ_I	ρ_R	R ^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e
NMe ₂	5,57	4,17	-38,60	0,6018	36,21	14,31	3,12
NH ₂	5,76	3,91	-35,75	0,5791	33,54	14,05	2,78
OMe	5,91	4,55	-33,25	0,5643	31,84	13,53	2,57
F	5,89	4,59	-30,96	0,5556	30,87	12,87	2,46
Cl	5,58	5,30	-31,55	0,5722	32,74	12,53	2,68
Br	5,65	5,52	-31,60	0,5735	32,89	12,50	2,70
Me	5,65	5,62	-31,87	0,5642	31,83	12,91	2,57
H	5,34	5,37	-31,28	0,5709	32,60	12,46	2,66
CF ₃	5,19	4,57	-30,57	0,5852	34,25	11,76	2,86
CN	5,03	4,15	-31,12	0,6029	36,35	11,46	3,14
COOEt	5,04	4,11	-31,65	0,5998	35,98	11,75	3,09
COMe	5,10	3,73	-31,70	0,6033	36,39	11,69	3,15
NO ₂	5,04	3,28	-31,43	0,6145	37,76	11,28	3,34
CHO	4,73	3,71	-32,36	0,6201	38,45	11,43	3,44

^a De acordo com a Equação [7.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / [n - (k + 1)]}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão.

Tabela 7.6. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de SCS em C-2 versus σ_1 e σ_R (RMN).

Y	a	ρ_1	ρ_R	R ^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(ρ_1)	t(ρ_R)
NMe ₂	0,06	-3,65	22,85	0,8366	69,98	4,15	12,82	0,03	-0,66	5,01
NH ₂	0,13	-3,52	23,24	0,8382	70,27	4,20	13,00	0,06	-0,63	5,04
OMe	-0,04	-3,14	23,43	0,8310	69,06	4,36	12,28	-0,02	-0,54	4,89
F	-0,17	-2,10	24,15	0,8339	69,53	4,48	12,55	-0,07	-0,35	4,90
Cl	-0,88	-2,86	22,20	0,8007	64,11	4,62	9,83	-0,37	-0,46	4,37
Br	-1,09	-3,07	21,75	0,7919	62,71	4,66	9,25	-0,46	-0,49	4,25
Me	-0,64	-3,40	22,06	0,8011	64,18	4,57	9,85	-0,28	-0,56	4,39
H	-0,76	-3,00	22,06	0,7967	63,47	4,66	9,56	-0,32	-0,48	4,31
CF ₃	-1,17	-1,84	23,33	0,8055	64,89	4,82	10,16	-0,47	-0,29	4,41
CN	-1,35	-1,37	22,74	0,7941	63,05	4,90	9,39	-0,54	-0,21	4,22
COOEt	-1,11	-2,04	23,42	0,8041	64,65	4,85	10,06	-0,45	-0,31	4,39
COMe	-0,98	-1,73	23,83	0,8094	65,52	4,86	10,45	-0,39	-0,27	4,46
NO ₂	-1,34	-1,19	25,00	0,8201	67,26	4,92	11,30	-0,53	-0,18	4,62
CHO	-1,24	-1,67	23,59	0,8030	64,47	4,92	9,98	-0,49	-0,25	4,36

^a De acordo com a Equação [7.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / [n - (k + 1)]}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t , calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

Tabela 7.7. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de SCS em C-3 versus σ_1 e σ_R (RMN).

Y	a	ρ_1	ρ_R	R ^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(ρ_1)	t(ρ_R)
NMe ₂	-0,49	-0,29	-6,81	0,9710	94,28	0,48	90,69	-1,99	-0,45	-12,83
NH ₂	-0,51	0,36	-4,41	0,9093	82,69	0,57	26,27	-1,77	0,48	-7,09
OMe	-0,12	1,61	-1,89	0,7935	62,96	0,44	9,35	-0,54	2,78	-3,95
F	-0,21	2,87	-0,34	0,8688	75,49	0,37	16,94	-1,12	5,77	-0,83
Cl	-0,19	2,40	-0,73	0,8784	77,16	0,30	18,58	-1,29	6,07	-2,24
Br	-0,10	2,51	-0,58	0,8915	79,47	0,29	21,29	-0,71	6,52	-1,85
Me	-0,06	2,00	-1,14	0,8096	65,55	0,36	10,47	-0,31	4,19	-2,91
H	-0,09	2,06	-1,39	0,8629	74,46	0,31	16,04	-0,58	4,92	-4,03
CF ₃	0,02	2,83	-2,06	0,9329	87,03	0,29	36,92	0,12	7,25	-6,41
CN	0,02	2,50	-2,30	0,8962	80,33	0,37	22,46	0,12	5,04	-5,63
COOEt	0,04	2,25	-2,96	0,9267	85,87	0,35	33,44	0,25	4,81	-7,67
COMe	-0,06	1,84	-3,66	0,9431	88,95	0,36	44,28	-0,31	3,86	-9,31
NO ₂	0,23	2,25	-3,79	0,9261	85,77	0,43	33,14	1,02	3,89	-7,94
CHO	0,07	1,67	-3,84	0,9342	87,27	0,40	37,70	0,34	3,09	-8,65

^a De acordo com a Equação [7.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / (n - (k + 1))}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t, calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

Tabela 7.8. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de SCS em C-4 versus σ_1 e σ_R (RMN).

Y	a	ρ_1	ρ_R	R ^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(ρ_1)	t(ρ_R)
NMe ₂	0,18	1,50	12,78	0,9980	99,60	0,24	1369,10	1,48	4,72	48,85
NH ₂	0,68	3,52	18,44	0,9948	98,96	0,57	522,28	2,36	4,64	29,51
OMe	0,44	2,69	15,94	0,9956	99,11	0,45	615,87	1,93	4,49	32,27
F	0,20	1,39	14,15	0,9979	99,58	0,27	1294,26	1,43	3,87	47,75
Cl	0,13	5,14	23,87	0,9994	99,87	0,26	4371,02	0,98	15,03	84,69
Br	0,21	5,05	26,47	0,9993	99,85	0,31	3719,52	1,35	12,36	78,75
Me	0,56	5,40	23,77	0,9979	99,59	0,46	1330,05	2,37	8,70	46,54
H	0,10	4,43	21,57	0,9997	99,94	0,17	8560,03	1,13	20,11	118,90
CF ₃	-0,49	5,00	20,97	0,9962	99,24	0,56	717,50	-1,73	6,69	34,05
CN	-0,89	6,44	23,44	0,9922	98,45	0,91	348,49	-1,91	5,30	23,44
COOEt	-0,58	5,15	20,76	0,9947	98,93	0,66	510,26	-1,72	5,85	28,62
COMe	-0,53	3,97	18,36	0,9939	98,79	0,62	449,11	-1,68	4,83	27,14
NO ₂	-0,78	2,76	16,43	0,9874	97,49	0,79	213,86	-1,95	2,63	19,02
CHO	-0,60	3,52	17,14	0,9910	98,21	0,70	302,01	-1,68	3,78	22,33

^a De acordo com a Equação [7.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / [n - (k + 1)]}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t, calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

7.3. Análise dos resultados das correlações de SCS *versus* σ_I e σ_R

Considerando o carbono C-1 do anel aromático (*ipso* em relação ao grupo variável X), observamos que a porcentagem de variância dos dados de SCS explicada pelas correlações com σ_I e σ_R variam de 30,87% a 38,45%. Essa porcentagem aumenta ao passarmos para C-2 (62,71% a 70,27%), C-3 (62,96% a 94,28%) e C-4 (97,49% a 99,94%). Assim, notamos que a qualidade da correlação é ótima em C-4, carbono *para* em relação a X. Essa qualidade diminui quando passamos a outras posições do anel, mais próximas de X.

Surge, então a questão: mesmo as regressões que não englobam uma parte tão grande da variância possuem validade? Para responder a essa pergunta temos que adotar algum critério e optamos, no presente trabalho, por critérios estatísticos, a saber, o "teste F" e o "teste t".

De acordo com a estatística elementar⁹⁰⁻⁹², o parâmetro F calculado para uma certa linha de regressão permite inferir se, dentro de um certo nível de confiança, a correlação obtida entre a variável dependente (no caso, SCS) e a(s) variável(is) independente(s) (no caso, σ_I e σ_R) é casual ou não. Uma correlação é considerada como possuindo significado estatístico se o parâmetro F calculado para ela satisfaz⁹² a seguinte relação:

$$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}} \quad [7.3]$$

onde F_{tabelado} depende do nível de confiança adotado e do número de graus de liberdade intrínsecos ao modelo.

Dentro do nível de confiança 0,01 e para os graus de liberdade $v_1 = 2$ e $v_2 = 11$ envolvidos no modelo matemático adotado, Equação [7.2], o valor de F tabelado em livros de estatística (*e.g.*, ref. 90-92) é $F_{0,01} = 7,21$. A Tabela 7.5 mostra que, para C-1, as regressões envolvendo todas as 14 famílias de compostos possuem $F < F_{0,01}$, o que significa que, dentro desse nível de confiança, as regressões não possuem validade estatística, ou seja, há uma probabilidade de 99% de que a correlação obtida seja apenas casual. Uma interpretação física disso é que os efeitos de indução e de ressonância do grupo X, pelo menos tais como classicamente descritos por σ_I e σ_R , não são significativamente importantes na modelagem matemática do efeito do substituinte X sobre o carbono *ipso* em relação a ele.

As Tabelas de 7.6 a 7.8 mostram que todas as demais regressões possuem $F > F_{0,01}$, indicando que, dentro do nível de confiança 0,01, as correlações não são fortuitas.

Obviamente, apesar desse indicativo estatístico de que σ_I e σ_R descrevem os valores de SCS, é importante observar que a qualidade do modelo [7.2] cresce na ordem C-2, C-3, C-4, pois é nessa ordem que aumenta a variância explicada por ele.

Verificada a validade estatística das correlações em C-2, C-3 e C-4 por meio do "teste F", o próximo passo é verificar se todos os coeficientes presentes no modelo são relevantes, o que será feito por meio do "teste t". Esse teste consiste na comparação entre o valor de t calculado para cada coeficiente presente na regressão e o valor de t tabelado, que depende do número de graus de liberdade do modelo e do nível de confiança adotado. Um coeficiente é tido como estatisticamente relevante se satisfaz uma das desigualdades [7.4]⁹²:

$$t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}} \quad \text{ou} \quad t_{\text{calculado}} < -t_{\text{tabelado}} \quad [7.4]$$

Dentro do nível de confiança 0,01, o valor tabelado é $t_{0,01} = 2,72$. Assim, pela Tabela 7.6, percebermos que apenas o coeficiente ρ_R possui importância estatística. Mesmo para um critério menos rigoroso como um nível de confiança 0,10, para o qual $t_{0,10} = 1,36$, a mesma conclusão seria válida. Assim, pode-se dizer que, dentre os efeitos descritos por σ_I e σ_R , apenas o mesomérico é importante na descrição de SCS no carbono *orto* em relação a X. O bom senso alerta, contudo, para o fato de que, mesmo possuindo base estatística, a conclusão que acabamos de tirar deve ser encarada com certo grau de ceticismo, uma vez que a porcentagem de variância explicada pelo modelo não é muito alta (62,71% a 70,27%).

Os valores de t presentes na Tabela 7.8, referentes às correlações envolvendo o carbono *para* em relação a X, mostram que, em todas as 14 famílias de compostos, o coeficiente linear a do modelo [7.2] não tem significado estatístico, dentro do nível de confiança 0,01 ($t_{0,01} = 2,72$). Como consequência disso e do fato de as porcentagens de variância explicada serem elevadas (97,49% a 99,94%), pode-se afirmar que SCS em *para* depende tanto do efeito indutivo quanto do efeito mesomérico de X.

A Tabela 7.7 fornece interessantes resultados. Há muita polêmica na literatura sobre o efeito do substituinte sobre os deslocamentos químicos do carbono *meta*. Nossos resultados permitem concluir que, para as famílias onde Y é um halogênio, apenas ρ_I é importante no nível de confiança 0,01. Para as famílias com Y = NMe₂ e NH₂, concluímos que apenas ρ_R é importante e, para as demais, ρ_I e ρ_R são importantes. Em todos os casos pode-se afirmar que há 99% de probabilidade de que o coeficiente linear a não seja significativo.

O caso da família com $Y = \text{OMe}$ deve ser visto com mais detalhes. O valor de $t(\rho_1)$ calculado é praticamente igual ao valor de t tabelado. Assim, considerando que ρ_1 não possua importância estatística nessa família, chegamos a uma interessante conclusão. O SCS do carbono *meta* em relação a X depende:

- do efeito mesomérico de X , mas não (ou, pelo menos, não significativamente) de seu efeito indutivo, nas famílias onde Y é um doador forte (NMe_2 , NH_2 , OMe)
- do efeito indutivo de X , mas não de seu efeito mesomérico, naquelas em que Y é halogênio (F , Cl , Br)
- de ambos os efeitos eletrônicos de X , indutivo e mesomérico, nas demais séries (Me , H , CF_3 , CN , COOEt , COMe , NO_2 , CHO).

Finalizando este Capítulo vale destacar que a análise das Tabelas 7.7 e 7.8 por meio do "teste t " suporta a utilização freqüente que se faz na literatura do modelo [7.2] sem o coeficiente linear a para os carbonos *meta* e *para* em sistemas aromáticos.

8. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENVOLVENDO Δq

Num trabalho clássico de 1976, Hehre, Taft e Topsom⁴³ demonstraram a existência de uma relação entre alterações na distribuição eletrônica calculadas pelo método *ab initio* e deslocamentos químicos induzidos pelo substituinte (SCS) no carbono *para* em benzenos monossustituídos. Desde então, pouco se têm acrescentado no que diz respeito à previsão/explicação de deslocamentos químicos em sistemas aromáticos que não seja de um ponto de vista quase que estritamente empírico.

Este Capítulo apresenta o efeito produzido pelo substituinte X sobre a carga dos carbonos aromáticos em benzenos 1,4-dissustituídos [7.1]. Serão apresentadas as relações existentes entre variações na carga e os efeitos indutivo e mesomérico. Será também investigada a utilidade do método DSP-NLR na descrição dos valores das cargas em C-4, isto é, *para* em relação ao grupo variável X.

8.1. Efeito do substituinte sobre Δq

As Tabelas de 8.1 a 8.4 apresentam os valores da alteração na carga dos carbonos aromáticos (Δq) em compostos do tipo [7.1]. Esses valores correspondem à diferença entre a carga* no composto X-sustituído em C-1 (q_X) e no composto não-sustituído em C-1 (q_H)

$$\Delta q = q_X - q_H \quad [8.1]$$

Os valores de q_X e q_H foram calculados por meio do método AM1 (vide Parte Experimental, Capítulo 13).

* Estamos denominando "carga do átomo" (q) a soma algébrica do valor positivo da carga do cerne atômico com o valor negativo da densidade eletrônica do átomo⁹³. Assim, q corresponde à carga localizada no átomo, expressa em função da carga elementar ($1,6 \cdot 10^{19}C$).

Tabela 8.1. Resultado AM1 da variação de carga em C-1 induzida pelo substituinte (Δq) em benzenos 1,4-dissubstituídos.^a

X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	0,2006	0,2021	0,2026	0,2105	0,2115	0,2139	0,2021	0,2052	0,2275	0,2253	0,2226	0,2194	0,2349	0,2207
NH ₂	0,1797	0,1815	0,1822	0,1907	0,1922	0,1959	0,1851	0,1864	0,2080	0,2060	0,2091	0,2060	0,2278	0,2065
OMe	0,2113	0,2115	0,2096	0,2108	0,2096	0,2099	0,2086	0,2080	0,2102	0,2105	0,2100	0,2101	0,2129	0,2103
F	0,2158	0,2169	0,2185	0,2215	0,2212	0,2214	0,2189	0,2190	0,2232	0,2223	0,2216	0,2205	0,2255	0,2211
Cl	0,0662	0,0669	0,0679	0,0662	0,0666	0,0664	0,0690	0,0688	0,0645	0,0647	0,0650	0,0653	0,0623	0,0654
Br	-0,0421	-0,0415	-0,0391	-0,0402	-0,0397	-0,0398	-0,0371	-0,0366	-0,0416	-0,0417	-0,0408	-0,0403	-0,0445	-0,0409
Me	0,0608	0,0604	0,0604	0,0623	0,0620	0,0624	0,0608	0,0600	0,0632	0,0632	0,0631	0,0630	0,0661	0,0631
H	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CF ₃	-0,0474	-0,0448	-0,0367	-0,0347	-0,0341	-0,0337	-0,0329	-0,0317	-0,0334	-0,0347	-0,0341	-0,0342	-0,0359	-0,0342
CN	0,0991	0,1021	0,1106	0,1150	0,1156	0,1164	0,1128	0,1146	0,1192	0,1172	0,1163	0,1152	0,1211	0,1161
COOEt	0,0029	0,0034	0,0121	0,0142	0,0148	0,0152	0,0143	0,0156	0,0160	0,0151	0,0147	0,0147	0,0157	0,0146
COMe	-0,0352	-0,0350	-0,0289	-0,0272	-0,0269	-0,0270	-0,0271	-0,0262	-0,0271	-0,0274	-0,0275	-0,0277	-0,0272	-0,0274
NO ₂	-0,0238	-0,0243	-0,0088	-0,0066	-0,0052	-0,0048	-0,0038	-0,0013	-0,0042	-0,0062	-0,0054	-0,0053	-0,0074	-0,0054
CHO	-0,0567	-0,0562	-0,0500	-0,0484	-0,0482	-0,0482	-0,0483	-0,0473	-0,0482	-0,0488	-0,0492	-0,0490	-0,0492	-0,0490

^aDiferença entre a carga no composto substituído em C-1 e no composto não-substituído em C-1. Valores expressos em função da carga elemental ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$). ^bSubstituinte em C-1.

Tabela 8.2. Resultado AM1 da variação de carga em C-2 induzida pelo substituinte (Δq) em benzenos 1,4-dissubstituídos.^a

X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	-0,0515	-0,0530	-0,0530	-0,0599	-0,0612	-0,0627	-0,0545	-0,0566	-0,0723	-0,0703	-0,0691	-0,0667	-0,0792	-0,0680
NH ₂	-0,0566	-0,0576	-0,0578	-0,0635	-0,0647	-0,0673	-0,0597	-0,0610	-0,0744	-0,0726	-0,0737	-0,0719	-0,0849	-0,0725
OMe	-0,0495	-0,0494	-0,0488	-0,0511	-0,0509	-0,0520	-0,0493	-0,0498	-0,0533	-0,0531	-0,0525	-0,0526	-0,0558	-0,0528
F	-0,0326	-0,0331	-0,0342	-0,0361	-0,0366	-0,0372	-0,0350	-0,0356	-0,0384	-0,0377	-0,0375	-0,0367	-0,0395	-0,0371
Cl	0,0088	0,0084	0,0067	0,0055	0,0051	0,0045	0,0062	0,0056	0,0036	0,0043	0,0044	0,0050	0,0026	0,0045
Br	0,0308	0,0307	0,0283	0,0271	0,0264	0,0259	0,0273	0,0265	0,0248	0,0256	0,0256	0,0259	0,0240	0,0259
Me	-0,0006	-0,0004	-0,0004	-0,0018	-0,0018	-0,0022	-0,0006	-0,0006	-0,0003	-0,0029	-0,0027	-0,0026	-0,0049	-0,0027
H	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CF ₃	0,0577	0,0563	0,0508	0,0498	0,0491	0,0486	0,0499	0,0487	0,0477	0,0488	0,0486	0,0490	0,0479	0,0490
CN	0,0478	0,0464	0,0416	0,0397	0,0389	0,0382	0,0406	0,0393	0,0368	0,0379	0,0381	0,0388	0,0358	0,0386
COOEt	0,0663	0,0661	0,0603	0,0587	0,0581	0,0574	0,0596	0,0586	0,0561	0,0569	0,0571	0,0577	0,0551	0,0575
COMe	0,0547	0,0546	0,0500	0,0476	0,0469	0,0466	0,0489	0,0480	0,0453	0,0460	0,0458	0,0465	0,0437	0,0461
NO ₂	0,0758	0,0764	0,0663	0,0639	0,0631	0,0622	0,0645	0,0625	0,0604	0,0622	0,0620	0,0628	0,0603	0,0626
CHO	0,0593	0,0589	0,0539	0,0518	0,0514	0,0508	0,0531	0,0521	0,0492	0,0500	0,0502	0,0508	0,0481	0,0505

^aDiferença entre a carga no composto substituído em C-1 e no composto não-substituído em C-1. Valores expressos em função da carga elemental ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). ^bSubstituinte em C-1.

Tabela 8.3. Resultado AM1 da variação de carga em C-3 induzida pelo substituinte (Δq) em benzenos 1,4-dissubstituídos.^a

X ^b	Substituinte em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	0,0375	0,0368	0,0327	0,0354	0,0356	0,0367	0,0324	0,0324	0,0414	0,0409	0,0401	0,0391	0,0457	0,0396
NH ₂	0,0406	0,0404	0,0374	0,0395	0,0398	0,0412	0,0372	0,0370	0,0446	0,0441	0,0445	0,0436	0,0509	0,0438
OMe	0,0360	0,0356	0,0334	0,0338	0,0335	0,0342	0,0326	0,0324	0,0345	0,0347	0,0341	0,0344	0,0362	0,0342
F	0,0216	0,0224	0,0236	0,0244	0,0248	0,0255	0,0237	0,0249	0,0260	0,0253	0,0250	0,0245	0,0263	0,0246
Cl	0,0039	0,0048	0,0074	0,0075	0,0080	0,0084	0,0073	0,0085	0,0089	0,0081	0,0080	0,0074	0,0091	0,0078
Br	-0,0061	-0,0063	-0,0022	-0,0016	-0,0011	-0,0006	-0,0016	0,0000	-0,0001	-0,0011	-0,0012	-0,0014	-0,0003	-0,0013
Me	0,0055	0,0047	0,0039	0,0040	0,0040	0,0042	0,0034	0,0034	0,0046	0,0047	0,0044	0,0043	0,0054	0,0044
H	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CF ₃	-0,0198	-0,0175	-0,0076	-0,0069	-0,0061	-0,0058	-0,0065	-0,0041	-0,0051	-0,0066	-0,0066	-0,0068	-0,0062	-0,0070
CN	-0,0185	-0,0164	-0,0081	-0,0069	-0,0061	-0,0057	-0,0071	-0,0048	-0,0047	-0,0062	-0,0065	-0,0068	-0,0051	-0,0069
COOEt	-0,0303	-0,0305	-0,0205	-0,0197	-0,0190	-0,0187	-0,0199	-0,0178	-0,0179	-0,0190	-0,0193	-0,0200	-0,0183	-0,0197
COMe	-0,0252	-0,0260	-0,0179	-0,0162	-0,0157	-0,0157	-0,0171	-0,0151	-0,0148	-0,0156	-0,0160	-0,0166	-0,0148	-0,0164
NO ₂	-0,0322	-0,0335	-0,0156	-0,0135	-0,0126	-0,0121	-0,0139	-0,0096	-0,0104	-0,0131	-0,0131	-0,0139	-0,0118	-0,0136
CHO	-0,0265	-0,0266	-0,0181	-0,0166	-0,0162	-0,0157	-0,0172	-0,0151	-0,0148	-0,0158	-0,0162	-0,0170	-0,0150	-0,0167

^aDiferença entre a carga no composto substituído em C-1 e no composto não-substituído em C-1. Valores expressos em função da carga elemental ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$). ^bSubstituinte em C-1.

Tabela 8.4. Resultado AM1 da variação de carga em C-4 induzida pelo substituinte (Δq) em benzenos 1,4-dissubstituídos.^a

X ^b	Substituente em C-4 (Y)													
	NMe ₂	NH ₂	OMe	F	Cl	Br	Me	H	CF ₃	CN	COOEt	COMe	NO ₂	CHO
NMe ₂	-0,0462	-0,0483	-0,0383	-0,0448	-0,0442	-0,0471	-0,0408	-0,0416	-0,0573	-0,0571	-0,0543	-0,0506	-0,0641	-0,0510
NH ₂	-0,0464	-0,0482	-0,0398	-0,0454	-0,0452	-0,0482	-0,0429	-0,0433	-0,0564	-0,0558	-0,0555	-0,0521	-0,0663	-0,0522
OMe	-0,0375	-0,0391	-0,0333	-0,0354	-0,0358	-0,0374	-0,0345	-0,0349	-0,0399	-0,0389	-0,0384	-0,0376	-0,0424	-0,0376
F	-0,0099	-0,0109	-0,0124	-0,0127	-0,0178	-0,0188	-0,0129	-0,0152	-0,0182	-0,0148	-0,0166	-0,0162	-0,0205	-0,0163
Cl	0,0069	0,0064	0,0022	0,0028	-0,0016	-0,0025	0,0026	0,0006	-0,0018	0,0016	-0,0002	-0,0001	-0,0033	-0,0003
Br	0,0214	0,0222	0,0146	0,0151	0,0103	0,0095	0,0151	0,0127	0,0107	0,0145	0,0123	0,0119	0,0092	0,0118
Me	-0,0074	-0,0066	-0,0047	-0,0054	-0,0051	-0,0058	-0,0045	-0,0053	-0,0065	-0,0071	-0,0066	-0,0062	-0,0078	-0,0063
H	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CF ₃	0,0524	0,0517	0,0323	0,0343	0,0258	0,0251	0,0333	0,0301	0,0284	0,0347	0,0305	0,0292	0,0272	0,0292
CN	0,0434	0,0429	0,0258	0,0266	0,0192	0,0182	0,0265	0,0233	0,0203	0,0259	0,0228	0,0221	0,0184	0,0218
COOEt	0,0506	0,0559	0,0352	0,0358	0,0294	0,0290	0,0363	0,0332	0,0308	0,0349	0,0323	0,0319	0,0291	0,0313
COMe	0,0429	0,0483	0,0308	0,0302	0,0252	0,0250	0,0317	0,0287	0,0262	0,0293	0,0278	0,0272	0,0247	0,0270
NO ₂	0,0722	0,0839	0,0474	0,0490	0,0360	0,0346	0,0486	0,0425	0,0383	0,0490	0,0426	0,0415	0,0364	0,0406
CHO	0,0469	0,0515	0,0337	0,0335	0,0280	0,0271	0,0345	0,0314	0,0289	0,0329	0,0304	0,0302	0,0273	0,0297

^aDiferença entre a carga no composto substituído em C-1 e no composto não-substituído em C-1. Valores expressos em função da carga elemental ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$). ^bSubstituinte em C-1.

8.2. Investigação dos efeitos indutivo e mesomérico sobre Δq

Os valores que aparecem nas Tabelas de 8.1 a 8.4 foram submetidos a regressões lineares com os respectivos valores de σ_I e $\sigma_R(\text{RMN})$ dos substituintes X. O modelo matemático utilizado é:

$$\Delta q = a + \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad [8.2]$$

Os valores obtidos para os coeficientes do modelo e para os parâmetros estatísticos da regressão aparecem nas Tabelas de 8.5 a 8.8. A análise da percentagem de variância explicada mostra que a qualidade das correlações aumenta gradualmente ao passarmos de C-1 para C-2, C-3 e C-4. As correlações para C-2, C-3 e C-4 apresentam praticamente a mesma qualidade no que diz respeito à percentagem de variância explicada.

O fator F calculado para todas essas regressões, em todas as posições do anel é maior do que o tabelado para o nível de confiança 0,01 ($F_{0,01} = 7,21$; $v_1 = 2$, $v_2 = 11$), o que significa que, com 99% de probabilidade, todas essas correlações não são fortuitas.

A análise dos valores calculados de t revela algo bastante interessante. O valor de t tabelado para nível de confiança 0,01, é $t_{0,01} = 2,72$. O coeficiente de transmissão do efeito mesomérico (ρ_R) possui validade estatística em todas as 14 correlações para todas as posições do anel. Por outro lado, o mesmo teste t revela que o coeficiente de transmissão do efeito indutivo (ρ_I) só possui validade estatística no carbono *para*.

Assim, os parâmetros estatísticos presentes na Tabelas de 8.5 a 8.8 indicam que o efeito indutivo é um fator importante na determinação de Δq apenas no carbono *para*, enquanto que o efeito mesomérico é importante na determinação de Δq em todas as posições do anel.

As conclusões expostas nesta Seção permitem antever que os valores de SCS em C-4 devem ser bem descritos por Δq , uma vez que ambos se correlacionam bem com σ_I e $\sigma_R(\text{RMN})$. Esse será o assunto do Capítulo 9.

Tabela 8.5. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de Δq em C-1 versus σ_I e σ_R (RMN).

Y	a	ρ_I	ρ_R	R ^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(ρ_I)	t(ρ_R)
NMe ₂	0,0084	0,0541	-0,3506	0,8584	73,69	0,0581	15,40	0,28	0,70	-5,49
NH ₂	0,0087	0,0557	-0,3516	0,8581	73,64	0,0583	15,37	0,29	0,72	-5,48
OMe	0,0113	0,0649	-0,3400	0,8484	71,97	0,0586	14,12	0,38	0,83	-5,28
F	0,0137	0,0632	-0,3448	0,8468	71,71	0,0599	13,94	0,45	0,79	-5,24
Cl	0,0139	0,0638	-0,3447	0,8473	71,80	0,0597	14,00	0,46	0,80	-5,25
Br	0,0145	0,0630	-0,3470	0,8483	71,96	0,0599	14,12	0,47	0,79	-5,27
Me	0,0121	0,0682	-0,3374	0,8480	71,91	0,0582	14,08	0,41	0,88	-5,27
H	0,0127	0,0693	-0,3373	0,8475	71,82	0,0583	14,02	0,43	0,89	-5,26
CF ₃	0,0169	0,0585	-0,3576	0,8507	72,36	0,0613	14,40	0,54	0,72	-5,31
CN	0,0164	0,0573	-0,3570	0,8517	72,55	0,0609	14,53	0,53	0,71	-5,33
COOEt	0,0163	0,0579	-0,3570	0,8537	72,87	0,0604	14,78	0,53	0,72	-5,38
COMe	0,0158	0,0586	-0,3542	0,8535	72,84	0,0599	14,75	0,52	0,73	-5,38
NO ₂	0,0196	0,0508	-0,3711	0,8528	72,73	0,0632	14,67	0,61	0,60	-5,34
CHO	0,0159	0,0585	-0,3550	0,8527	72,72	0,0603	14,66	0,52	0,73	-5,36

^a De acordo com a Equação [8.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / [n - (k + 1)]}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t, calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

Tabela 8.6. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de Δq em C-2 versus σ_1 e σ_R (RMIN).

Y	a	ρ_1	ρ_R	R^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(ρ_1)	t(ρ_R)
NMe ₂	0,0198	0,0394	0,1636	0,9655	93,21	0,0135	75,55	2,88	2,19	11,04
NH ₂	0,0195	0,0391	0,1644	0,9661	93,34	0,0134	77,05	2,86	2,19	11,16
OMe	0,0177	0,0330	0,1565	0,9667	93,46	0,0125	78,54	2,76	1,97	11,37
F	0,0156	0,0337	0,1607	0,9702	94,12	0,0121	88,12	2,51	2,08	12,05
Cl	0,0152	0,0332	0,1611	0,9710	94,29	0,0120	90,87	2,49	2,08	12,25
Br	0,0146	0,0330	0,1627	0,9717	94,41	0,0120	92,90	2,40	2,07	12,40
Me	0,0171	0,0320	0,1571	0,9678	93,67	0,0123	81,34	2,72	1,94	11,60
H	0,0165	0,0308	0,1575	0,9690	93,90	0,0121	84,72	2,68	1,91	11,87
CF ₃	0,0132	0,0333	0,1692	0,9741	94,88	0,0118	101,88	2,19	2,11	13,01
CN	0,0131	0,0359	0,1682	0,9745	94,96	0,0117	103,60	2,18	2,29	13,05
COOEt	0,0131	0,0357	0,1678	0,9741	94,88	0,0118	101,96	2,19	2,27	12,95
COMe	0,0137	0,0358	0,1666	0,9736	94,80	0,0118	100,25	2,28	2,27	12,83
NO ₂	0,0102	0,0384	0,1763	0,9754	95,14	0,0121	107,70	1,65	2,40	13,28
CHO	0,0135	0,0359	0,1674	0,9739	94,84	0,0118	101,10	2,23	2,28	12,88

^a De acordo com a Equação [8.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / [n - (k + 1)]}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t, calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

Tabela 8.7. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de Δq em C-3 versus σ_I e σ_R (RMN).

Y	a	ρ_I	ρ_R	R ^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(ρ_I)	t(ρ_R)
NMe ₂	-0,0063	-0,0139	-0,0943	0,9819	96,41	0,0054	147,91	-2,29	-1,93	-15,92
NH ₂	-0,0068	-0,0119	-0,0942	0,9787	95,79	0,0058	125,04	-2,29	-1,53	-14,73
OMe	0,0043	0,0005	-0,0765	0,9765	95,36	0,0048	112,93	-1,76	0,07	-14,49
F	-0,0034	0,0008	-0,0771	0,9768	95,42	0,0048	114,51	-1,40	0,13	-14,59
Cl	-0,0032	0,0017	-0,0765	0,9770	95,45	0,0047	115,38	-1,34	0,27	-14,69
Br	-0,0030	0,0021	-0,0777	0,9770	95,45	0,0048	115,26	-1,21	0,33	-14,69
Me	-0,0042	0,0019	-0,0748	0,9759	95,23	0,0047	109,87	-1,75	0,30	-14,34
H	-0,0036	0,0055	-0,0718	0,9749	95,05	0,0046	105,65	-1,55	0,89	-14,20
CF ₃	-0,0019	0,0016	-0,0802	0,9766	95,38	0,0050	113,64	-0,75	0,24	-14,57
CN	-0,0022	-0,0007	-0,0812	0,9779	95,63	0,0050	120,35	-0,86	-0,10	-14,90
COOEt	-0,0025	-0,0005	-0,0811	0,9774	95,53	0,0050	117,55	-0,96	-0,07	-14,73
COMe	-0,0029	-0,0006	-0,0811	0,9776	95,58	0,0050	118,90	-1,13	-0,09	-14,81
NO ₂	-0,0009	-0,0014	-0,0861	0,9745	94,97	0,0057	103,87	-0,31	-0,19	-13,81
CHO	-0,0027	-0,0007	-0,0812	0,9783	95,71	0,0049	122,56	-1,08	-0,11	-15,03

^a De acordo com a Equação [8.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / [n - (k + 1)]}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t , calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

Tabela 8.8. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação de Δq em C-4 versus σ_1 e σ_R (RMN).

Y	a	$\hat{\rho}_1$	$\hat{\rho}_R$	R^b	%Var ^c	EP ^d	F ^e	t'(a)	t(n)	t(n _R)
NMe ₂	0,0107	0,0536	0,1292	0,9811	96,26	0,0083	141,66	2,53	4,85	14,19
NH ₂	0,0125	0,0557	0,1392	0,9769	95,44	0,0099	114,99	2,50	4,23	12,86
OMe	0,0075	0,0312	0,1000	0,9814	96,31	0,0061	143,60	2,40	3,82	14,84
F	0,0062	0,0356	0,1065	0,9838	96,79	0,0061	165,87	1,98	4,35	15,83
Cl	0,0049	0,0228	0,0989	0,9841	96,84	0,0054	168,46	1,77	3,15	16,54
Br	0,0042	0,0223	0,1015	0,9842	96,87	0,0055	170,44	1,50	3,02	16,70
Me	0,0075	0,0325	0,1044	0,9821	96,45	0,0063	149,37	2,35	3,88	15,14
H	0,0064	0,0279	0,1012	0,9833	96,68	0,0058	160,30	2,15	3,61	15,89
CF ₃	0,0030	0,0292	0,1131	0,9846	96,94	0,0062	174,44	0,95	3,55	16,68
CN	0,0037	0,0396	0,1176	0,9858	97,17	0,0063	188,90	1,13	4,67	16,88
COOEt	0,0036	0,0328	0,1128	0,9851	97,04	0,0061	180,34	1,15	4,01	16,76
COMe	0,0041	0,0306	0,1084	0,9852	97,06	0,0058	181,84	1,37	3,92	16,89
NO ₂	0,0009	0,0300	0,1198	0,9810	96,24	0,0073	140,80	0,23	3,10	15,02
CHO	0,0039	0,0303	0,1081	0,9851	97,05	0,0058	180,79	1,31	3,89	16,85

^a De acordo com a Equação [8.2]. ^b Coeficiente de regressão múltipla. ^c Porcentagem da variância explicada. ^d Erro padrão. ^e Parâmetro F, calculado como $F = \frac{R^2 / k}{(1 - R^2) / (n - (k + 1))}$, onde k é o número de variáveis independentes no modelo e n é o número de dados envolvidos na regressão. ^f Parâmetro t , calculado para cada um dos coeficientes da regressão por meio da expressão $t = \text{valor do coeficiente} / \text{erro padrão para o coeficiente}$.

8.3 Análise DSP-NLR de Δq em C-4

No Capítulo 4 foi apresentado o modelo DSP-NLR (Equação [4.24]). A sua utilização melhora a qualidade correlação de SCS no carbono *para* de benzenos 1,4-dissubstituídos e se faz acompanhar de uma diminuição do fator f , usado pelo grupo de Taft⁴⁰ para expressar a qualidade de relações lineares de energia livre. Essa melhora pode ser constatada ao compararmos os valores de f que foram mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

A fim de verificar a validade do modelo DSP-NLR no que diz respeito a Δq em C-4 foram executadas as regressões lineares e não-lineares correspondentes aos modelos matemáticos descritos pelas Equações [8.3] e [8.4].

$$\Delta q = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad [8.3]$$

$$\Delta q = \rho_I \sigma_I + \rho_R \frac{\sigma_R^\circ}{(1 - \varepsilon \sigma_R^\circ)} \quad [8.4]$$

Na Tabela 8.9 aparecem os valores de f correspondentes ao modelo DSP aplicado a Δq em C-4, Equação [8.3] (sem intercepto, conforme proposto por Taft e colaboradores^{35,38,40}). Ao utilizar o modelo DSP-NLR, Equação [8.4], há uma diminuição do valor de f e também do erro padrão na maioria das 14 famílias de compostos. Contudo, a diminuição dos valores de f não é de tal ordem que justifique a inclusão de um novo parâmetro na correlação (no caso, o parâmetro ε , demanda eletrônica).

Esse resultado está de acordo com um recente trabalho de Exner⁹⁴ que, ao trabalhar com anilinas *para*-substituídas, mostrou que o modelo DSP-NLR não apresenta qualidade tão superior sobre o modelo DSP a ponto de justificar o parâmetro adicional.

Tabela 8.9. Análise DSP^a de Δq em C-4.

Y	ρ_I	ρ_R	EP / 10 ⁻³	f ^b
NMe ₂	0,0768	0,1195	10,0	0,23
NH ₂	0,0828	0,1277	11,8	0,25
OMe	0,0475	0,0931	7,2	0,23
F	0,0489	0,1008	6,8	0,20
Cl	0,0335	0,0944	5,9	0,20
Br	0,0314	0,0977	5,8	0,19
Me	0,0488	0,0975	7,4	0,23
H	0,0417	0,0953	6,6	0,21
CF ₃	0,0357	0,1103	6,1	0,18
CN	0,0474	0,1142	6,4	0,18
COOEt	0,0405	0,1095	6,2	0,18
COMe	0,0394	0,1045	6,1	0,18
NO ₂	0,0319	0,1190	7,0	0,19
CHO	0,0387	0,1045	6,0	0,18

^a De acordo com [8.3], usando $\sigma_R(\text{RMN})$. ^b Definido na Equação [4.17].

Tabela 8.10. Análise DSP-NLR^a de Δq em C-4.

Y	ρ_I	ρ_R	ϵ	EP / 10 ⁻³	f ^b
NMe ₂	0,0698	0,1444	0,666	8,6	0,20
NH ₂	0,0733	0,1598	0,829	9,8	0,21
OMe	0,0435	0,1081	0,497	6,7	0,21
F	0,0470	0,1088	0,233	6,7	0,20
Cl	0,0328	0,0974	0,090	5,9	0,20
Br	0,0316	0,0971	-0,016	5,8	0,19
Me	0,0454	0,1110	0,421	6,9	0,21
H	0,0393	0,1050	0,302	6,4	0,21
CF ₃	0,0376	0,1002	-0,246	5,9	0,17
CN	0,0486	0,1088	-0,131	6,3	0,17
COOEt	0,0417	0,1037	-0,145	6,1	0,18
COMe	0,0399	0,1025	-0,058	6,0	0,18
NO ₂	0,0356	0,0981	-0,454	6,0	0,17
CHO	0,0394	0,1012	-0,088	6,0	0,18

^a De acordo com [8.4], usando $\sigma_R(\text{RMN})$. ^b Definido na Equação [4.17].

9. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENTRE SCS e Δq

Nos dois capítulos precedentes discutimos, em separado, as correlações de deslocamentos químicos e de carga atômica com as escalas σ_I e σ_R . Pudemos, com embasamento estatístico, sondar até que ponto indução e mesomeria são fatores importantes sobre cada uma dessas grandezas nas diferentes séries de compostos e nas diferentes posições no anel aromático. No presente Capítulo, estabeleceremos o grau de relação entre SCS e Δq nas 14 famílias de compostos em questão. Procuraremos discutir também, quais as razões físico-químicas para a correlação, ou não, entre ambas as grandezas.

9.1. Resultados de SCS *versus* Δq

As Tabelas de 9.1 a 9.4 apresentam os coeficientes da regressão e os parâmetros estatísticos para as correlações entre SCS e Δq nas quatro posições do anel aromático, de acordo com o modelo:

$$SCS = a + b\Delta q \quad [9.1]$$

A porcentagem de variância descrita pelas correlações permitem dizer que elas são muito boas em C-4, ruins em C-2 e muito ruins em C-1. O caso de C-3 é bastante interessante e merecerá uma discussão detalhada no Capítulo 12. Verifica-se que, para esse carbono (*meta* em relação ao substituinte X), as correlações apresentam uma diferença marcante de qualidade, variando desde 90,39% de variância explicada para a série com $Y = NMe_2$ até o valor incrivelmente baixo de $2,7 \cdot 10^{-4} \%$ na série em que $Y = Br$.

Tabela 9.1. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para SCS *versus* Δq em C-1.

Y	a	b	r	%Var	EP	F
NMe ₂	4,63	101,43	0,6416	41,16	13,16	8,40
NH ₂	4,78	94,74	0,6245	39,00	12,89	7,67
OMe	4,66	91,85	0,6206	38,51	12,31	7,52
F	4,69	84,62	0,6158	37,92	11,67	7,33
Cl	4,67	83,82	0,6172	38,09	11,51	7,38
Br	4,81	82,95	0,6154	37,87	11,51	7,31
Me	4,74	87,27	0,6130	37,58	11,83	7,22
H	4,38	84,86	0,6143	37,74	11,46	7,27
CF ₃	4,26	76,36	0,6133	37,62	10,97	7,24
CN	4,06	76,80	0,6214	38,61	10,78	7,55
COOEt	3,99	78,59	0,6203	38,48	11,03	7,50
COMe	3,95	79,19	0,6214	38,61	11,00	7,55
NO ₂	3,89	73,41	0,6215	38,63	10,72	7,55
CHO	3,58	79,72	0,6316	39,90	10,81	7,97

^a De acordo com a Equação [9.1].

Tabela 9.2. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para SCS *versus* Δq em C-2.

Y	a	b	r	%Var	EP	F	t(a)	t(b)
NMe ₂	-5,10	119,64	0,8178	66,88	4,17	24,23	-4,34	4,92
NH ₂	-5,00	121,86	0,8224	67,63	4,19	25,07	-4,26	5,01
OMe	-4,86	133,17	0,8311	69,07	4,18	26,80	-4,20	5,18
F	-4,49	137,04	0,8455	71,49	4,15	30,09	-3,96	5,49
Cl	-5,05	124,73	0,8096	65,54	4,40	22,82	-4,27	4,78
Br	-5,14	121,11	0,8012	64,19	4,38	21,51	-4,32	4,64
Me	-5,20	125,08	0,8020	64,33	4,37	21,64	-4,32	4,65
H	-5,09	126,43	0,8028	64,45	4,40	21,76	-4,22	4,66
CF ₃	-4,83	129,55	0,8331	69,41	4,31	27,23	-4,16	5,22
CN	-4,89	126,21	0,8177	66,86	4,46	24,20	-4,07	4,92
COOEt	-4,93	128,70	0,8221	67,59	4,45	25,02	-4,10	5,00
COMe	-4,87	131,98	0,8268	68,36	4,46	25,93	-4,03	5,09
NO ₂	-4,70	133,29	0,8486	72,02	4,36	30,88	-4,02	5,56
CHO	-5,03	130,34	0,8213	67,46	4,51	24,88	-4,12	4,99

^a De acordo com a Equação [9.1].

Tabela 9.3. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para SCS *versus* Δq em C-3.

Y	a	b	r	%Var	EP	F	t(a)	t(b)
NMe ₂	0,17	67,50	0,9507	90,39	0,60	112,84	1,06	10,62
NH ₂	0,07	42,07	0,8765	76,83	0,63	39,79	0,44	6,31
OMe	0,48	17,14	0,5349	28,61	0,58	4,80		
F	0,69	-4,76	0,1416	2,01	0,71	0,25		
Cl	0,57	1,98	0,0711	0,51	0,59	0,06		
Br	0,69	0,05	0,0016	2,7.10 ⁻⁴	0,61	3,2.10 ⁻⁵		
Me	0,61	7,80	0,2785	7,76	0,56	1,01		
H	0,59	12,17	0,4055	16,45	0,54	2,36		
CF ₃	0,94	17,83	0,5123	26,25	0,67	4,27		
CN	0,86	21,69	0,6128	37,55	0,64	7,21	4,91	2,69
COOEt	0,84	29,72	0,7553	57,04	0,59	15,93	5,18	3,99
COMe	0,65	39,08	0,8613	74,19	0,52	34,49	4,53	5,87
NO ₂	0,99	38,17	0,8381	70,24	0,60	28,33	5,85	5,32
CHO	0,72	42,34	0,8867	78,62	0,50	44,11	5,24	6,64

^a De acordo com a Equação [9.1].

Tabela 9.4. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para SCS *versus* Δq em C-4.

Y	a	b	r	%Var	EP	F	t(a)	t(b)
NMe ₂	-1,80	84,57	0,9640	92,93	0,96	157,69	-6,63	12,56
NH ₂	-1,89	117,55	0,9731	94,68	1,23	213,73	-5,39	14,62
OMe	-1,34	146,61	0,9792	95,88	0,93	279,36	-5,26	16,71
F	-1,52	118,23	0,9748	95,03	0,89	229,31	-6,29	15,14
Cl	-1,15	232,97	0,9854	97,10	1,18	401,17	-3,64	20,03
Br	-1,11	250,43	0,9846	96,95	1,33	381,30	-3,12	19,53
Me	-1,64	213,07	0,9790	95,84	1,41	276,68	-4,25	16,63
H	-1,65	200,68	0,9801	96,07	1,24	293,05	-4,94	17,12
CF ₃	-1,17	179,85	0,9877	97,55	0,96	478,01	-4,54	21,86
CN	-2,01	190,20	0,9820	96,43	1,32	323,87	-5,65	18,00
COOEt	-1,49	176,64	0,9831	96,66	1,12	346,77	-4,96	18,62
COMe	-1,56	160,92	0,9805	96,13	1,05	298,11	-5,51	17,27
NO ₂	-1,31	130,82	0,9863	97,28	0,78	429,37	-6,26	20,72
CHO	-1,58	150,44	0,9787	95,78	1,03	272,33	-5,73	16,50

^a De acordo com a Equação [9.1].

Os parâmetros F calculados para as correlações em C-1 (Tabela 9.1) revelam que, dentro do nível de confiança 0,01 ($F_{0,01} = 9,33$; $v_1 = 1$, $v_2 = 12$) as correlações não possuem validade estatística, ou seja, as correlações podem ser consideradas como sendo casuais com 99% de probabilidade.

A Tabela 9.2, referente a C-2, apresenta valores de F calculados maiores que $F_{0,01}$, o que indica que todas as correlações não são fortuitas no nível de confiança 0,01. A análise dos parâmetros estatísticos t revela que, ao compará-los com o tabelado ($t_{0,01} = 2,68$; $v = 12$), tanto o coeficiente linear (a) quanto o angular (b) são estatisticamente significativos. Contudo, o fato de a porcentagem de variância explicada ir de 64,19% a 72,02% mostra que a carga calculada por AM1 não é o único fator importante na descrição desses deslocamentos químicos em C-2.

A Tabela 9.3 mostra, por meio dos valores de F , que para as famílias com $Y = \text{OMe}$, F , Cl , Br , Me , H , CF_3 as correlações envolvendo C-3 não podem ser consideradas como confiáveis dentro do nível de confiança 0,01. Para as demais famílias ($Y = \text{NMe}_2$, NH_2 , CN , COOEt , COMe , NO_2 , CHO), F calculado é maior do que $F_{0,01}$, atestando que nesses casos há 99% de chance de correlação não casual. Nesses casos, a análise dos parâmetros t revela que tanto o coeficiente linear quanto o angular possuem significância estatística nas séries com $Y = \text{CN}$, COOEt , COMe , NO_2 e CHO . Para as famílias com $Y = \text{NMe}_2$ e NH_2 apenas o coeficiente angular possui significado estatístico.

A Tabela 9.4 permite concluir que todas as regressões não são fortuitas no nível de confiança 0,01 e a análise dos parâmetros t mostra que tanto o coeficiente linear quanto o angular são relevantes. As porcentagens de variância explicadas, que vão de 92,93% a 97,55%, atestam que as cargas calculadas por AM1 são altamente relevantes na descrição dos deslocamentos químicos devidos ao substituinte no carbono *para* em relação a ele.

9.2. O comportamento de C-4

Em ciência é freqüente a situação em uma determinada grandeza se correlaciona com outra. Nesse caso, a pergunta que surge imediatamente é: qual o motivo da correlação entre ambas? Por outro lado, quando temos motivos prévios para achar que duas grandezas se correlacionam e, experimentalmente, verifica-se que não, automaticamente deseja-se propor razões para isso: não há correlação ou há outros fatores importantes que fazem com que a variável inicialmente utilizada seja apenas uma das envolvidas?

Os resultados apresentados na Seção anterior mostram que SCS no carbono *para* em benzenos 1,4-dissubstituídos são dependentes da densidade de carga naquele carbono. À luz da Equação [2.4] para a constante de blindagem σ (transcrita a seguir como [9.2]), pode-se propor uma interpretação para a correlação de SCS com Δq em C-4.

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}} + \sigma_{\text{para}}^{\text{AA}} + \sum_{B \neq A} \sigma^{\text{AB}} + \sigma' \quad [9.2]$$

Os efeitos descritos por σ' — interação com o solvente e associações intermoleculares como, por exemplo, dimerização — inexistem ou estão minimizados e são constantes em virtude do uso do mesmo solvente e da baixa concentração das soluções utilizadas. Os efeitos de anisotropia — descritos por $\sum_{B \neq A} \sigma^{\text{AB}}$ — de grupos X (em C-1) como CN e Br são desprezíveis em função da distância deles a C-4. Em RMN de Carbono-13, conforme exposto na Seção 2.3, a parcela $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ (que descreve deslocamentos químicos paramagnéticos) é muito mais importante que $\sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}}$ (deslocamentos diamagnéticos).

Assim, conclui-se que a correlação entre SCS e Δq em C-4 pode ser encarada como decorrência da existência de correlação entre $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ e Δq . Essa correlação pode ser justificada por meio da Equação [2.7] reescrita, para RMN de Carbono-13, como:

$$\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}} = k \frac{1}{\Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} P_u \quad k = \text{constante} \quad [9.3]$$

As dificuldades para calcular $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ por meio dessa Equação são enormes³⁹ como consequência da série de termos envolvidos em ΔE (Seção 2.3) e de haver a necessidade do conhecimento das funções de onda dos estados excitados da molécula. Textos clássicos da literatura^{29a,39,46} consideram que, para séries de compostos similares como, por exemplo, benzenos substituídos, a energia média de excitação ΔE é aproximadamente constante. Foi mostrado que a magnitude do termo $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ depende da densidade eletrônica;^{95,96} um aumento da densidade eletrônica acarreta uma diminuição da carga nuclear efetiva e, como consequência, há uma expansão dos orbitais 2p, diminuindo $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$. Segundo Ewing,^{29a} as variações em P_u são menos importantes que as variações de $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, "particularmente em

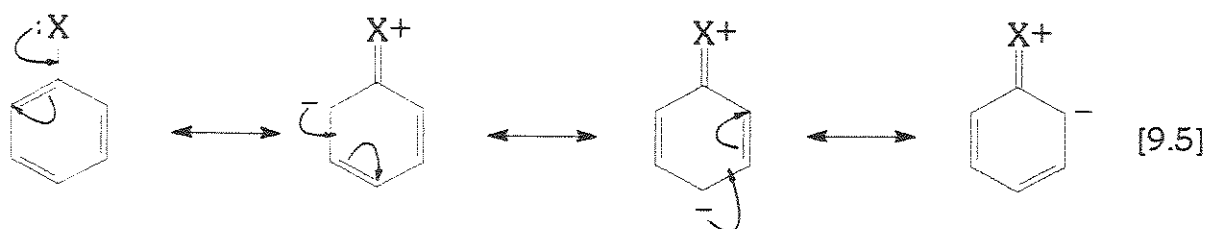
compostos que diferem apenas na natureza do substituinte". Assim, é geralmente aceito^{29a} que a dependência de σ_{para}^{AA} com a densidade eletrônica está contida principalmente no termo $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$.

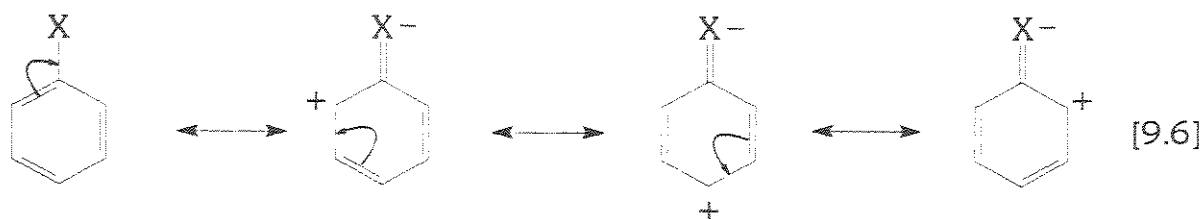
Uma interpretação mais intuitiva para esse fato é a seguinte: o substituinte X (em C-1) pode afetar os deslocamentos químicos de C-4 por meio de alterações no campo de indução magnética a que esse núcleo está submetido (Equação [2.1]). As contribuições diretas do campo magnético gerado por esse substituinte são desprezíveis graças à sua distância e, portanto, sua ação se limita à alteração da densidade eletrônica em C-4 por meio dos mecanismos clássicos de indução e mesomeria:

- O efeito indutivo de X, descrito por σ_I , corresponde principalmente à polarização do esqueleto molecular π , redistribuindo a densidade eletrônica dessa nuvem eletrônica delocalizada sem haver, no entanto, transferência de carga entre o anel e o substituinte⁹⁷:



- O efeito mesomérico de X se manifesta por meio das estruturas canônicas tradicionais em Química Orgânica, nas quais a posição *para* está em conjugação direta com X. Tal efeito se acha descrito por σ_R e envolve transferência de carga⁹⁷ entre o anel e o substituinte, ainda que essa transferência seja pequena. Os Esquemas a seguir ilustram essa situação para grupos doadores π [9.5] e aceptores π [9.6]:





9.3. A razão deslocamento-carga

Taft, Hehre e Topsom⁴³ concluíram que deslocamentos químicos no carbono *para* de benzenos monossustituídos (em tetracloreto de carbono) se correlacionam com as cargas calculadas pelo método *ab initio*, com um coeficiente angular de 450 ppm/e. Nossos resultados revelam (Tabela 9.4) que, utilizando as cargas calculadas pelo método semiempírico AM1, esse coeficiente angular (em clorofórmio deuterado) é de 200,68 ppm/e, com 96,07% de variância explicada.

Taft e colaboradores⁴⁶ mostraram que, com os mesmos dados para benzenos 1,4-dissustituídos usados no presente trabalho, o coeficiente angular de SCS *versus* Δq_π (*ab initio*) vale 189 ppm/e. Apesar de terem utilizado a densidade de carga π na correlação, o fato de a carga π no carbono *para* se correlacionar muito bem com a carga σ ⁴³ nos permite utilizar a carga total em lugar da carga π na correlação e comparar os resultados com os previstos por Taft e colaboradores⁴⁶ (que os executaram sem recorrer a cálculos mecânico-quânticos, exceto para a série com Y = H). Essa comparação não se preocupa com os valores em si, que obviamente serão diferentes em virtude dos diferentes métodos de cálculo e do fato de terem eles partido do valor de 189 ppm/e para a série com Y = H, valor este calculado utilizando o método *ab initio*.

Os valores de Taft, representados por SCR (*Shift charge ratio*, razão deslocamento-carga) e determinados com base empírica exclusivamente a partir dos deslocamentos químicos e do valor 189 ppm/e para Y = H, aparecem na Tabela 9.5 juntamente com os nossos. Verifica-se que as mesmas variações qualitativas são observadas e, quantitativamente, há uma relação razoável entre os dois conjuntos de valores ($r = 0,8795$; $F = 6568,33$).

Tabela 9.5. Razão deslocamento carga (SCR) para as 14 famílias

SCR	Ref.46 ^a	Este trabalho ^b
NMe ₂	113,0	84,57
NH ₂	167,0	117,55
OMe	142,0	146,61
F	121,0	118,23
Cl	199,0	232,97
Br	220,0	250,43
Me	211,0	213,07
H	189,0	200,68
CF ₃	161,0	179,85
CN	170,0	190,20
COOEt	156,0	176,64
COMe	140,0	160,92
NO ₂	113,0	130,82
CHO	124,0	150,44

^a Obtidos partindo do valor 189 ppm/e para Y = H, valor este calculado usando Δq_{π} *ab initio*. ^b Usando Δq_{π} AM1

O valor de SCR em determinada família (caracterizada por um Y constante) mostra o grau de sensibilidade de SCS em C-4 à variação da densidade eletrônica. Quanto maior SCR, maior essa sensibilidade. Essa diferença de sensibilidade de uma família para outra certamente é determinada pelo grupo Y e pode ser explicada com base na Equação [9.3]. Cada família possui um valor de ΔE característico, dependente de Y.

Essa explicação é, contudo, um tanto questionável uma vez que, como foi dito nesta Seção, a energia média de excitação é considerada como praticamente constante em famílias que só diferem na natureza do substituinte. De fato, pensando em ΔE , se substituirmos, por exemplo Y = H por Y = Cl, mantendo X = H, estamos fazendo essencialmente o mesmo que se substituirmos X = H por X = Cl, mantendo Y = H. Se podemos admitir que ΔE é constante em uma série com Y constante podemos admitir que em todas as séries ΔE é praticamente constante.

Mais provável é o fato de que, como consequência da grande proximidade com Y, o átomo de C-4 sofra alterações nas populações dos elétrons p , modificando o valor de P_{ω} , conforme mostram as Equações [2.8] e [2.9]. Isso alteraria a constante de proporcionalidade entre σ_{para}^{AA} e $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, ou seja, modificaria a sensibilidade de C-4 à substituição em C-1.

9.4. O comportamento de C-1, C-2 e C-3

A regularidade encontrada para C-4 em ter seus valores de SCS bem correlacionados com Δq não se estende a C-1, C-2 e C-3, como mostram as Tabelas de 9.1 a 9.3. Tentaremos, agora, racionalizar esses fatos.

Em C-1 e C-2, a proximidade com X, variável em uma família, faz com que os eventuais efeitos de anisotropia se façam sentir mais de perto. Esses efeitos podem ser dramaticamente afetados por Y da forma descrita a seguir. É sabido que X e Y interagem entre si⁹⁸, quando posicionados em *para* num mesmo esqueleto benzênico. Isso pode ser, *grossa modo*, explicado pelas estruturas canônicas a seguir:



Tais interações promovem variações na densidade eletrônica do substituinte X, dependendo da natureza de Y. Essa variação faz com que o campo anisotrópico produzido por X (e que influencia C-1 e, menos intensamente, C-2) seja alterado; alteração que é provocada, em última análise, pela presença de Y.

Além disso, a proximidade com X faz com que esse grupo seja forte influenciador do termo P_u na Equação [9.3]. Tal influência pode variar de família para família pois as interações de X com Y, na medida em que afetam a densidade eletrônica do grupo X, podem modificar o termo P_u .

Finalmente, no que diz respeito a C-2, os efeitos estéricos de X podem ser muito importantes. As interações estéricas entre X e o hidrogênio *orto* podem afetar a densidade eletrônica de C-2, afetando o termo $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ de uma forma não simplesmente dependente dos efeitos mesomérico e indutivo do grupo X. As interações entre X e Y podem afetar a conformação de X. Tais efeitos são relativamente bem documentados⁹⁹ e trazem como consequência um diferente efeito de um mesmo X sobre C-2, dependendo de Y.

No tocante ao carbono *meta* o problema é mais complicado. Sua distância de X permite assegurar que os efeitos locais são desprezíveis. Assim, é de se esperar que SCS em C-3 seja razoavelmente "bem comportado". No entanto não é o que mostra a Tabela 9.3, na qual vemos

que a correlação de SCS com Δq varia dramaticamente de qualidade de séries como $Y = \text{NMe}_2$ e CHO para outras como $Y = \text{Cl}$ e Br . Tal observação, aliada àquela feita na Seção 7.3, tornam o carbono *meta* alvo de muita curiosidade — e também de poucos progressos na literatura recente. Discutiremos o comportamento de C-3 no Capítulo 12.

10. ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DE SCS

Conforme foi mostrado no Capítulo 7, os valores de SCS apresentam ótima correlação com as escalas de constantes que expressam os efeitos indutivo e mesomérico apenas em C-4. No Capítulo 9, concluiu-se que Δq calculado por AM1 descreve bem SCS também na posição 4 do anel. Contudo, com relação às outras posições do anel permanecem as dúvidas sobre quais seriam — e, antes disso, quantas seriam — as causas primárias responsáveis por esses deslocamentos químicos.

As matrizes de dados que aparecem nas Tabelas de 7.1 a 7.4 apresentam tamanha quantidade de dados numéricos que torna difícil à mente humana, por observação direta, extrair delas todas as informações lá contidas. É nesse contexto que optamos por executar a Análise dos Componentes Principais (PCA), cujos fundamentos foram apresentados no Capítulo 5. Tal procedimento permite identificar as "direções" de maior variância no conjunto de dados e, como consequência, pode permitir caracterizar as causas físico-químicas das alterações dos deslocamentos químicos de RMN de Carbono-13 provocadas pela substituição de um hidrogênio por um outro grupo X em C-1, nos benzenos 1,4-dissubstituídos [7.1].

10.1. O arranjo matricial dos dados

Conforme apresentado à Seção 5.1, o ponto de partida para o método PCA consiste na elaboração de uma matriz de dados, onde cada linha corresponde a um objeto e cada coluna, a uma variável. Foi adotado o arranjo matricial [10.1], onde cada coluna se refere a uma família de compostos em que Y é fixo e cada linha corresponde a um grupo X, variável em cada série. São, ao todo 4 matrizes, uma para cada posição no anel.

$$\begin{bmatrix} \text{SCS}_{1,1} & \text{SCS}_{1,2} & \dots & \dots & \text{SCS}_{1,14} \\ \text{SCS}_{2,1} & & & & \dots \\ \dots & & \text{SCS}_{i,k} & & \dots \\ \dots & & & & \dots \\ \text{SCS}_{14,1} & \dots & \dots & \dots & \text{SCS}_{14,14} \end{bmatrix}_{14 \times 14} \quad [10.1]$$

Nesse momento pode surgir uma pequena dificuldade quanto à linguagem envolvida, mais especificamente quanto à palavra "variável". O grupo X, variável em uma série, está sendo colocado nas linhas da matriz sendo encarado, portanto, como objeto e não como variável! É necessário enfatizar que, na matriz de dados, os objetos (linhas) são, como o próprio nome diz, os objetos em estudo, cuja dispersão num espaço de dimensão 14 se pretende avaliar. Cada um desses objetos X, que terá seu comportamento investigado com auxílio da PCA, se caracteriza pela alteração no deslocamento químico que provoca nos carbonos do anel (SCS). Assim, esses valores de SCS são as variáveis experimentalmente determinadas e que servirão, quando devidamente colocadas nas colunas da matriz [10.1], para descrever o comportamento dos grupos (objetos) X.

Executado o algoritmo PCA, os valores de SCS passam a ser descritos pela Equação [10.2],

$$\text{SCS}_{ik} = \bar{\alpha}_k + \sum_{a=1}^A \beta_{ak} \theta_{ia} \quad \begin{array}{l} \underline{k} = \text{variável (família caracterizada por Y)} \\ \underline{i} = \text{objeto (grupo X)} \end{array} \quad [10.2]$$

na qual $\bar{\alpha}_k$ corresponde à média dos valores de SCS na família de compostos $\underline{k}$ (caracterizada por um certo Y fixo), os *loadings* β_{ak} são característicos de cada uma dessas famílias $\underline{k}$ e os *scores* θ_{ia} correspondem aos objetos X.

Conforme foi enfatizado na Seção 5.4, há uma certa semelhança entre a equação matemática do modelo PCA — no caso, [10.2] — e a do modelo DSP (Equação [3.15]). Apesar dessa semelhança, no método PCA nenhuma consideração prévia é feita sobre as constantes que caracterizam os objetos — os *scores* que correspondem, no caso, às constantes de substituintes tipo σ de Hammett —, o que faz com que a própria aplicação do algoritmo dê origem a elas e, em função disso, permita a sua interpretação físico-química.

10.2. Os resultados da aplicação do modelo PCA

Uma vez que as quatro matrizes de dados [10.1] (que são exatamente as Tabelas de 7.1 a 7.4) apresentam dimensão 14×14 , cada um dos 14 objetos X corresponde a um ponto num espaço de dimensão 14, cujas coordenadas são os valores de SCS em cada uma das 14 famílias.

De acordo com o exposto na Seção 5.2, por meio de 14 componentes principais (PCs) esse conjunto de dados seria totalmente descrito. Na prática, contudo, muito menos que isso é necessário. O(s) primeiro(s) componente(s) principal(is) modela(m) toda a informação relevante e os demais modelam apenas o "ruído" presente nos dados.

Diante da grande controvérsia presente na literatura sobre o critério para determinar quantos PCs são importantes, no presente trabalho consideramos como relevante qualquer PC que descreva mais de 1% da variância presente nos dados. (Recorde que nos Capítulos de 7 a 9 utilizamos, nos testes F e t , o nível de confiança 1%).

A Tabela 10.1 apresenta a porcentagem de variância explicada por cada um dos primeiros cinco componentes principais e, também, a porcentagem de variância acumulada até aquele PC. Percebe-se que em C-1, C-2 e C-4 apenas o primeiro componente principal é relevante. Os demais (incluindo, obviamente, os outros nove que não aparecem na Tabela 10.1) modelam ruído.

Já em C-3, a situação é notavelmente diferente. São necessários 3 componentes principais para descrever os dados de SCS sendo que, conjuntamente, englobam 98,82% da variância — menos do que é explicado por apenas um componente principal em C-1, C-2 e C-4.

Os *scores*, θ_{ia} , correspondentes aos objetos X em todos os componentes principais relevantes aparecem na Tabela 10.2. Os *loadings*, β_{ak} , aparecem na Tabela 10.3.

Tabela 10.1. Porcentagem de variância descrita pelos primeiros cinco componentes principais na aplicação do modelo PCA^a aos valores de SCS em cada carbono.

	C-1	C-2	C-3	C-4
PC1	99,7033	99,4943	71,9912	99,1158
PC2	0,2548 (99,9581) ^b	0,4308 (99,9250)	20,3349 (92,3261)	0,7430 (99,8588)
PC3	0,0322 (99,9903)	0,0623 (99,9873)	6,4983 (98,8245)	0,0983 (99,9572)
PC4	0,0053 (99,9956)	0,0064 (99,9937)	0,5197 (99,3441)	0,0285 (99,9857)
PC5	0,0022 (99,9978)	0,0029 (99,9965)	0,3478 (99,6919)	0,0061 (99,9918)

^a De acordo com a Equação [10.2]. ^b Entradas entre parêntesis correspondem à variância acumulada desde o primeiro componente principal.

Tabela 10.2. Scores dos grupos X na aplicação do modelo PCA aos valores de SCS.

	C-1	C-2		C-3		C-4
X ^a	PC1	PC1	PC1	PC2	PC3	PC1
NMe ₂	3,276	-6,338	1,632	-2,862	0,339	-6,946
NH ₂	2,281	-5,148	2,640	-2,627	-0,228	-5,797
OMe	5,739	-5,516	2,680	-1,637	-0,451	-4,326
F	6,487	-4,720	4,743	-0,039	-1,376	-2,247
Cl	-1,039	2,050	2,752	1,052	1,068	-0,548
Br	-4,216	3,562	4,133	1,879	1,782	-0,183
Me	0,051	2,274	-4,252	-1,641	0,832	-1,174
H	-2,632	1,938	-3,616	-0,822	0,866	0,628
CF ₃	-2,109	0,532	-2,009	0,739	-0,298	2,625
CN	-7,012	4,003	-0,311	2,216	0,427	3,067
COOEt	-2,155	2,708	-4,379	0,062	-0,315	3,216
COMe	-0,464	2,111	-3,437	0,314	-0,745	3,308
NO ₂	2,422	-0,235	0,265	1,743	-1,683	4,232
CHO	-0,629	2,779	-0,841	1,623	-0,219	4,145

^a Substituinte em C-1.

Tabela 10.3. *Loadings* dos grupos Y na aplicação do modelo PCA aos valores de SCS.

	C-1	C-2		C-3		C-4
Y ^a	PC1	PC1	PC1	PC2	PC3	PC1
NMe ₂	0,2672	0,2661	0,2080	-0,3925	0,3571	0,2672
NH ₂	0,2672	0,2659	0,2304	-0,2973	0,4676	0,2664
OMe	0,2671	0,2670	0,2803	0,0310	0,4464	0,2667
F	0,2671	0,2675	0,2051	0,4435	0,0637	0,2670
Cl	0,2675	0,2678	0,2526	0,3508	0,0334	0,2681
Br	0,2675	0,2676	0,2389	0,3839	-0,0385	0,2682
Me	0,2673	0,2676	0,2841	0,2228	0,1839	0,2675
H	0,2675	0,2678	0,2934	0,1597	0,1687	0,2682
CF ₃	0,2676	0,2676	0,3010	0,0666	-0,2714	0,2678
CN	0,2672	0,2670	0,2914	-0,0391	-0,3810	0,2667
COOEt	0,2674	0,2676	0,2992	-0,1366	-0,2170	0,2675
COMe	0,2673	0,2676	0,2809	-0,2492	-0,1628	0,2675
NO ₂	0,2668	0,2671	0,2790	-0,2207	-0,2454	0,2660
CHO	0,2669	0,2673	0,2713	-0,2808	-0,1818	0,2668

^a Substituinte em C-4.

10.3. Comentário sobre os resultados PCA

Uma vez que o método PCA permite identificar o número de variáveis latentes (Seção 5.3), os resultados apresentados na Tabela 10.1 permitem dizer que os valores de SCS em C-1, C-2 e C-4 correspondem a apenas uma variável latente. Isso pode, em princípio não causar muito espanto nas posições C-1 e C-2, sobre as quais poucos avanços vêm sendo registrados na literatura.

Contudo, é curioso que os deslocamentos químicos em C-4 apresentem uma só variável latente, isto é, somente uma causa primária. Sabe-se que esses deslocamentos se correlacionam bem com os efeitos indutivo e mesomérico, expressos por meio das escalas σ_I e σ_R . Na Físico-Química Orgânica clássica³⁰ esses efeitos são tidos como significativamente diferentes e, para alguns substituintes atuam num mesmo sentido e, para outros, em sentidos opostos (veja, por exemplo, a discussão feita na Seção 1.3).

Além disso as escalas de constantes de substituintes que expressam esses efeitos (σ_I e σ_R) são ortogonais entre si atestando, dessa maneira, que eles não podem corresponder a uma só variável latente. Sobre esse aparente paradoxo serão feitos comentários no Capítulo 12.

11. ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DE Δq

11.1. O arranjo matricial dos dados

Nos mesmos moldes do anterior, o presente Capítulo se ocupa com a apresentação dos resultados da Análise dos Componentes Principais para os valores de Δq nas várias posições do anel.

As informações presentes nas Tabelas de 8.1 a 8.4 correspondem aos arranjos matriciais usados para empregar o método PCA aos valores de Δq . O arranjo matricial adotado [11.1] segue o mesmo formalismo discutido na Seção 10.1

$$\begin{bmatrix} \Delta q_{1,1} & \Delta q_{1,2} & \dots & \dots & \Delta q_{1,14} \\ \Delta q_{2,1} & & & & \dots \\ \dots & & \Delta q_{i,k} & & \dots \\ \dots & & & & \dots \\ \Delta q_{14,1} & \dots & \dots & \dots & \Delta q_{14,14} \end{bmatrix}_{14 \times 14} \quad [11.1]$$

11.2. Os resultados da aplicação do modelo PCA

Após a execução dos cálculos computacionais envolvidos, os valores de Δq passam a ser expressos pela Equação [11.2], na qual $\bar{\alpha}_k$ corresponde à média dos valores de Δq na família de compostos $\underline{k}$ (caracterizada por um certo Y fixo), os *loadings*, β_{ak} , são característicos de cada uma dessas famílias $\underline{k}$ e os *scores*, θ_{ia} , correspondem aos objetos X .

$$\Delta q_{ik} = \bar{\alpha}_k + \sum_{a=1}^A \beta_{ak} \theta_{ia} \quad \begin{array}{l} \underline{k} = \text{variável (família caracterizada por } Y) \\ \underline{i} = \text{objeto (grupo } X) \end{array} \quad [10.2]$$

Tabela 11.1. Porcentagem de variância descrita pelos primeiros cinco componentes principais na aplicação do modelo PCA^a aos valores de Δq em cada carbono.

	C-1	C-2	C-3	C-4
PC1	99,8639	99,7914	99,4761	99,4275
PC2	0,1103 (99,9742) ^b	0,1950 (99,9865)	0,3905 (99,8667)	0,4832 (99,9108)
PC3	0,0226 (99,9968)	0,0097 (99,9961)	0,1226 (99,9892)	0,0685 (99,9792)
PC4	0,0020 (99,9989)	0,0022 (99,9984)	0,0053 (99,9945)	0,0125 (99,9917)
PC5	0,0008 (99,9996)	0,0008 (99,9992)	0,0026 (99,9971)	0,0042 (99,9959)

^a De acordo com a Equação [11.2]. ^b Entradas entre parêntesis correspondem à variância acumulada desde o primeiro componente principal.

Tabela 11.2. Scores dos grupos X no primeiro componente principal do modelo PCA aplicado aos valores de Δq .

X ^a	C-1	C-2	C-3	C-4
NMe ₂	5,259	-5,696	5,697	-6,141
NH ₂	4,640	-6,038	6,421	-6,247
OMe	5,124	-4,815	5,132	-4,806
F	5,491	-3,603	3,465	-2,269
Cl	-0,020	-0,294	0,539	-0,394
Br	-3,823	1,408	-1,058	1,073
Me	-0,162	-0,860	-0,029	-1,180
H	-2,382	-0,723	-0,773	-0,481
CF ₃	-3,663	3,265	-2,105	3,288
CN	1,675	2,452	-2,079	2,410
COOEt	-1,915	3,968	-4,310	3,558
COMe	-3,396	3,090	-3,732	2,984
NO ₂	-2,668	4,419	-3,384	4,883
CHO	-4,159	3,427	-3,783	3,321

^a Substituinte em C-1.

Tabela 11.3. *Loadings* dos grupos Y no primeiro componente principal do modelo PCA aplicado aos valores de Δq .

Y ^a	C-1	C-2	C-3	C-4
NMe ₂	0,2669	0,2668	0,2650	0,2659
NH ₂	0,2670	0,2669	0,2651	0,2652
OMe	0,2673	0,2672	0,2676	0,2675
F	0,2674	0,2675	0,2679	0,2679
Cl	0,2674	0,2675	0,2679	0,2677
Br	0,2674	0,2675	0,2678	0,2675
Me	0,2673	0,2674	0,2677	0,2677
H	0,2673	0,2674	0,2672	0,2678
CF ₃	0,2673	0,2672	0,2674	0,2673
CN	0,2673	0,2674	0,2677	0,2677
COOEt	0,2673	0,2674	0,2677	0,2677
COMe	0,2674	0,2675	0,2679	0,2679
NO ₂	0,2669	0,2666	0,2668	0,2661
CHO	0,2674	0,2674	0,2678	0,2678

^a Substituinte em C-4.

O processamento das quatro matrizes [11.1] forneceu a variância explicada por cada componente principal, os *scores* dos grupos X e os *loadings* das famílias Y. Os valores das variâncias aparecem na Tabela 11.1, os *scores*, θ_{ia} , na Tabela 11.2 e os *loadings*, β_{ak} , na Tabela 11.3.

11.3. Comentário sobre os resultados PCA

A Tabela 11.1 permite concluir que apenas uma variável latente (um componente principal) está relacionada aos valores de Δq calculados pelo programa AM1. A porcentagem de variância explicada pelo primeiro componente principal é espantosamente alta, correspondendo, no pior caso, a 99,42%.

No Capítulo 8, nossos resultados mostraram que, no carbono *para*, os valores de Δq se correlacionam com σ_I e σ_R . Portanto, estamos diante de um paradoxo similar ao apresentado na Seção 10.3. Como duas escalas ortogonais entre si (σ_I e σ_R) que expressam efeitos distintos podem corresponder a uma mesma causa primária? Isso será discutido no Capítulo 12.

12. CONSIDERAÇÕES FINAIS

12.1. Correlação entre os *scores* de SCS e Δq

No Capítulo 9 foram apresentadas as regressões lineares entre SCS e Δq para cada posição do anel, em cada uma das 14 famílias de compostos (cf. Tabelas de 9.1 a 9.4). Foi verificado que a qualidade da correlação é boa em C-4, ruim em C-2, muito ruim em C-1 e de qualidade bastante variável em C-3, dependendo do grupo Y presente. Surgem, então, as seguintes questões:

- Existe alguma forma de estabelecer uma "regressão linear entre matrizes" para SCS e Δq ?
- Em caso afirmativo, qual é a qualidade da correlação entre ambas as matrizes, para cada posição do anel?

A resposta à primeira pergunta é sim. Uma maneira de se poder avaliar a correlação entre as matrizes SCS e Δq consiste em correlacionar os *scores* dos objetos que nelas aparecem. Esses *scores* aparecem nas Tabelas 10.2 (SCS) e 11.2 (Δq).

Para achar a resposta à segunda pergunta, foram executadas as regressões lineares entre o primeiro componente principal de SCS (θ_{SCS}) e o primeiro de Δq ($\theta_{\Delta q}$), de acordo com o modelo matemático:

$$\theta_{SCS} = a + b\theta_{\Delta q} \quad [12.1]$$

Os resultados são apresentados na Tabela 12.1. A aplicação do teste F mostra que, no nível de confiança 0,01 ($F_{0,01} = 9,33$; $v_1 = 1$, $v_2 = 12$), apenas as correlações para C-2 e C-4 podem ser consideradas como não sendo casuais. Para ambas, o teste t revela, no mesmo nível de confiança ($t_{0,01} = 2,68$), que o coeficiente linear a pode ser considerado como nulo.

A matriz de cargas AM1 explica 96,65% da variância total dos dados de SCS em C-4. Em C-2 a correlação não apresenta a mesma qualidade, descrevendo apenas 67,61% da variância total. Assim, os resultados da Tabela 12.1 reforçam as conclusões do Capítulo 9 sobre correlações entre SCS e Δq .

O carbono C-3 permanece como o de comportamento mais intrigante. A Tabela 9.3 revelou que a qualidade da correlação SCS *versus* Δq varia dramaticamente dependendo do grupo Y. A Tabela 12.1 mostra, à luz do teste F, que matriz SCS não se correlaciona com a matriz Δq , ou seja, quando analisado como um todo, o conjunto de valores de SCS em C-3 não é descrito pelos valores de Δq .

Tabela 12.1. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação entre o primeiro componente principal de SCS *versus* o primeiro de Δq .

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	%Var	EP	F	<i>t(a)</i>	<i>t(b)</i>
C-1	$1 \cdot 10^{-8}$	0,62	0,6226	38,77	3,04	7,60		
C-2	$-2 \cdot 10^{-7}$	0,82	0,8222	67,61	2,21	25,04	$-4 \cdot 10^{-7}$	5,00
C-3	$7 \cdot 10^{-8}$	0,53	0,6190	38,32	2,60	7,45		
C-4	$-7 \cdot 10^{-8}$	0,98	0,9831	96,65	0,71	345,89	$-4 \cdot 10^{-7}$	18,60

^a De acordo com a Equação [12.1].

12.2. Correlação entre os *scores* de Δq

No Capítulo 11 foi mostrado que apenas um componente principal é suficiente para descrever os dados das quatro matrizes Δq . Vamos, agora, investigar se há alguma relação entre os valores de Δq calculados pelo método AM1 nas diferentes posições do anel, o que será feito por meio da regressão linear entre os *scores* de Δq , de acordo com a Equação [12.2]. Isso corresponde à mesma idéia de "regressão entre matrizes" que foi exposta na Seção anterior.

$$\theta_{\Delta q}(C-i) = a + b\theta_{\Delta q}(C-j) \quad i \text{ e } j \text{ diferentes posições} \quad [12.2]$$

Os resultados são mostrados na Tabela 12.2 e revelam, por meio do teste F, que nenhuma das correlações é casual, no nível de confiança 0,01. Nesse mesmo nível, o valor de *t* para o coeficiente linear atesta que ele pode ser considerado nulo em todos os casos.

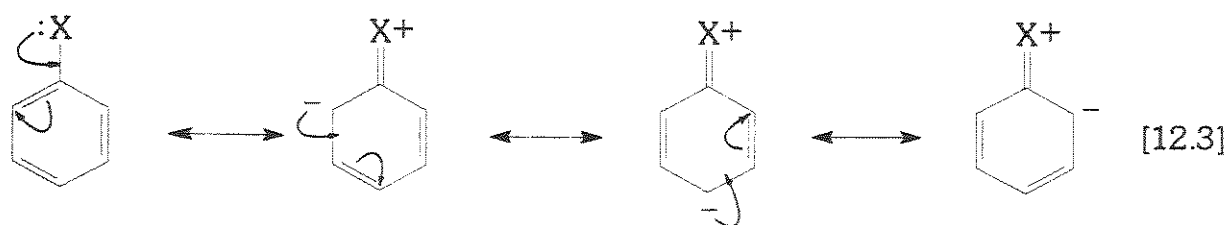
Tabela 12.2. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação entre o primeiro componente principal de Δq nos carbonos do anel.

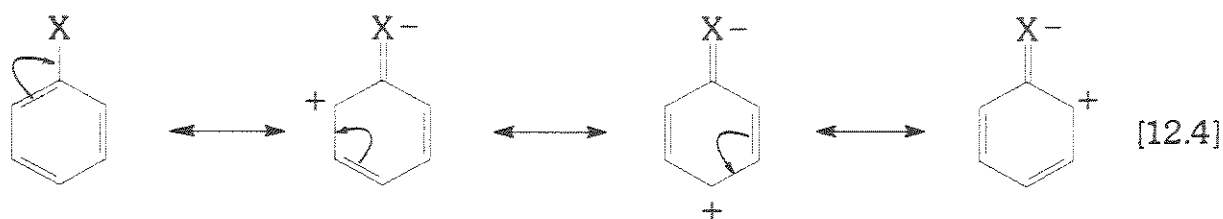
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	%Var	EP	F	<i>t(a)</i>	<i>t(b)</i>
C-4 x C-3	-1.10^{-7}	-0,9724	0,9726	94,60	0,9026	210,13	-5.10^{-7}	-14,50
C-4 x C-2	-3.10^{-7}	0,9907	0,9925	98,51	0,4740	793,32	-2.10^{-6}	28,17
C-4 x C-1	-2.10^{-7}	-0,8413	0,8432	71,10	2,0878	29,52	-4.10^{-7}	-5,43
C-3 x C-2	1.10^{-7}	-0,9800	0,9816	96,35	0,7424	316,50	6.10^{-7}	-17,79
C-3 x C-1	1.10^{-7}	0,8851	0,8868	78,65	1,7949	44,20	2.10^{-7}	6,65
C-2 x C-1	1.10^{-8}	-0,8689	0,8692	75,55	1,9235	37,09	2.10^{-8}	-6,09

^a De acordo com a Equação [12.2].

Assim, chega-se à importante conclusão que o método AM1 fornece valores de Δq altamente correlacionados entre si, nas diferentes posições do anel. Isso não só reforça os resultados preliminares da Seção 8.2 sobre as semelhanças de comportamento desses valores, como também permite avançar na análise, afirmando que os valores de Δq estão fortemente vinculados nas posições C-4 e C-3 (94,60% de variância explicada), C-3 e C-2 (96,35%) e C-4 e C-2 (98,51%). O carbono C-1, marcadamente influenciado pela proximidade com X (variável) é o mais distanciado dos demais em termos de comportamento de Δq , como evidenciam as porcentagens de variância explicada (71,10% a 78,65%) nas correlações com as demais posições.

A notável semelhança de comportamento entre C-2 e C-4 parece refletir o pensamento clássico da Físico-Química Orgânica sobre efeito mesomérico, nas quais as posições orto e para estão conjugadas com o substituinte doador π [12.3] ou aceptor π [12.4].





12.3. Correlação entre os *scores* de SCS

De maneira análoga ao exposto na anterior, esta Seção se ocupa com a análise dos resultados da regressão linear entre os *scores* das matrizes SCS, de acordo com o modelo:

$$\theta_{\text{SCS}}(\text{C-}i) = a + b\theta_{\text{SCS}}(\text{C-}j) \quad i \text{ e } j \text{ diferentes posições} \quad [12.5]$$

Os coeficientes do modelo e parâmetros estatísticos são apresentados na Tabela 12.3. Os valores de *F* calculados atestam que podem ser consideradas como não sendo fortuitas, no nível de confiança 0,01, apenas as correlações de C-4 *versus* C-2 e C-2 *versus* C-1. Os valores de *t* mostram que, no mesmo nível de confiança, o coeficiente linear pode ser considerado nulo. Mesmo assim, a baixa porcentagem da variância total explicada pelo modelo [12.5] (64,37% em C-4 *versus* C-2 e 73,34% em C-2 *versus* C-1) mostra a baixa qualidade da correlação.

Tabela 12.3. Coeficientes da regressão^a e parâmetros estatísticos para a correlação entre o primeiro componente principal de SCS nos carbonos do anel.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	%Var	EP	<i>F</i>	<i>t(a)</i>	<i>t(b)</i>
C-4 x C-3	-1.10 ⁻⁷	-0,63	0,5366	28,79	3,27	4,85		
C-4 x C-2	-6.10 ⁻⁸	0,80	0,8023	64,37	2,31	21,68	-1.10 ⁻⁷	4,66
C-4 x C-1	-2.10 ⁻⁷	-0,57	0,5726	32,79	3,18	5,86		
C-3 x C-2	-3.10 ⁻⁹	-0,45	0,5275	27,83	2,81	4,63		
C-3 x C-1	8.10 ⁻⁸	0,36	0,4226	17,86	2,99	2,61		
C-2 x C-1	-2.10 ⁻⁷	-0,86	0,8564	73,34	2,01	33,01	-3.10 ⁻⁷	-5,75

^a De acordo com a Equação [12.5].

A análise conjunta das Tabelas de 12.1. a 12.3. nos leva a algumas das principais conclusões do presente trabalho.

Os valores de deslocamentos químicos nas quatro posições do anel são controladas por mecanismos que, como um todo, são diferentes. As posições C-2 e C-4 possuem uma tênue relação, provavelmente pelo fato de serem posições em conjugação direta com X, conforme mostram as estruturas canônicas [12.3] e [12.4]. As posições C-1 e C-2 também se relacionam muito vagamente, o que é uma provável consequência dos efeitos locais (*e.g.*, estéricos, anisotrópicos) advindos da proximidade do substituinte X.

As cargas calculadas por AM1 apresentam muita semelhança de comportamento nas posições do anel refletindo, certamente, os efeitos indutivo e mesomérico da Físico-Química Orgânica clássica. Tais efeitos são importantíssimos na determinação dos deslocamentos químicos em C-4, posição de conjugação direta com X e suficientemente distante para não ser influenciada por efeitos locais. Isso é evidenciado pelas boas correlações de SCS e Δq com σ_I e $\sigma_R(\text{RMN})$ ou pelo fato de SCS em C-4 estar bem correlacionado com Δq ou, ainda, pela ótima correlação entre os *scores* de SCS e de Δq .

12.4. Comentário sobre o número de componentes principais em C-4

No Capítulo 10 foi mostrado que SCS em C-4 pode ser descrito por apenas um componente principal, que engloba 99,12% da variância total dos dados. Isso evidencia a existência de uma variável latente (causa primária) para tais valores. No entanto, no Capítulo 7 foi mostrado que os mesmos valores de SCS se correlacionam bem com as escalas σ_I e $\sigma_R(\text{RMN})$ que, como se sabe, são ortogonais entre si. Assim, como dissemos na Seção 10.3 isso pode parecer paradoxal.

Situação semelhante aparece ao compararmos os resultados dos Capítulos 8 e 11, envolvendo Δq em C-2.

Para elucidar essa questão, vamos adaptar um argumento que Bromilow e Brownlee utilizaram⁴² para resolver uma outra polêmica, num contexto diferente desse e que não envolvia PCA.

Partiremos da hipótese de que exista a seguinte relação entre os *scores* (θ) em um componente principal que descreve um conjunto de objetos e as constantes σ_I e σ_R :

$$\theta = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad [12.6]$$

Vamos introduzir a variável angular γ , que assume valores de 0° a 360° , definida por:

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\rho_R}{\rho_I} \quad [12.7]$$

Com a mudança de variável [12.7], a Equação [12.6] pode ser reescrita como:

$$\theta = (\rho_I^2 + \rho_R^2)^{1/2} (\sigma_I \cos \gamma + \sigma_R \operatorname{sen} \gamma) \quad [12.8]$$

ou

$$\theta = \rho_{ef} \sigma_{ef} \quad [12.9]$$

onde:

$$\rho_{ef} = (\rho_I^2 + \rho_R^2)^{1/2} \quad \text{e} \quad \sigma_{ef} = (\sigma_I \cos \gamma + \sigma_R \operatorname{sen} \gamma) \quad [12.10]$$

Percebe-se, dessa maneira, que os *scores* dependem de dois fatores. Um deles, $\rho_{ef} = (\rho_I^2 + \rho_R^2)^{1/2}$, depende apenas do sistema em estudo (recorde que os coeficientes de transmissão ρ_I e ρ_R dependem do esqueleto molecular e do sítio de prova, cf. Seção 3.5) e o outro, $\sigma_{ef} = (\sigma_I \cos \gamma + \sigma_R \operatorname{sen} \gamma)$, depende do substituinte (por meio de σ_I e σ_R) e do sistema em estudo (por meio de $\operatorname{tg} \gamma = \rho_R/\rho_I$).

Considerando que, ao estudar um certo tipo de sistema, o valor de $\operatorname{tg} \gamma = \rho_R/\rho_I$ permanece constante, concluímos, por meio das Equações de [12.8] a [12.10], que tudo se passa como se os *scores* θ dependessem de uma única variável, σ_{ef} , na qual estão "embutidos" os efeitos indutivo e mesomérico. Assim, o uso do algoritmo PCA determina que apenas um componente principal descreve bem os valores de SCS ou Δq em C-4. Na verdade, nesse componente principal há a contribuição dos efeitos indutivo (por meio de σ_I) e mesomérico (por meio de σ_R) cuja relação, ρ_R/ρ_I , permanece fixa.

12.5. Representação gráfica de σ_{ef} versus γ

Para tornar mais claro o raciocínio da Seção anterior considere a Figura 12.1, que representa σ_{ef} em função de γ .

Aplicando o modelo da Equação [12.6], com σ_R (RMN), aos *scores* de SCS em C-4 (Tabela 10.2), obtemos, com 97,03% de variância explicada:

$$\theta_{SCS,C-4} = 3,87\sigma_I + 12,92\sigma_R \quad \Rightarrow \quad \rho_R/\rho_I = 3,34 \quad \Rightarrow \quad \gamma = 73^\circ \quad [12.11]$$

Procurando esse valor de γ nas ordenadas do gráfico da Figura 12.1, perceberemos que há uma certa ordem dos valores de σ_{ef} . Essa ordem é essencialmente a mesma em que os *scores* aparecem na Tabela 10.2.

Aplicando o modelo [12.6] aos valores de Δq em C-4, resulta, com 99,20% de variância explicada pelo modelo, que:

$$\theta_{\Delta q,C-4} = 4,17\sigma_I + 12,68\sigma_R \quad \Rightarrow \quad \rho_R/\rho_I = 3,04 \quad \Rightarrow \quad \gamma = 72^\circ \quad [12.12]$$

o que nos conduziu a um valor de γ virtualmente idêntico ao obtido em [12.11], ou seja, mesma ordem de σ_{ef} e, portanto, mesma ordem dos *scores*, como pode ser percebido por inspeção da Tabela 11.2. Isso mostra que SCS e Δq em C-4 dependem de indução e ressonância e que ambos possuem uma mesma contribuição de cada um desses efeitos.

Assim, concluindo esta Seção, podemos afirmar que a determinação de que apenas um componente principal descreve um determinado conjunto de valores não implica necessariamente em que apenas uma causa primária esteja envolvida mas, ao contrário, pode haver mais de uma causa, desde que a contribuição relativa de cada uma seja constante em todos os valores que constam da matriz de dados PCA.

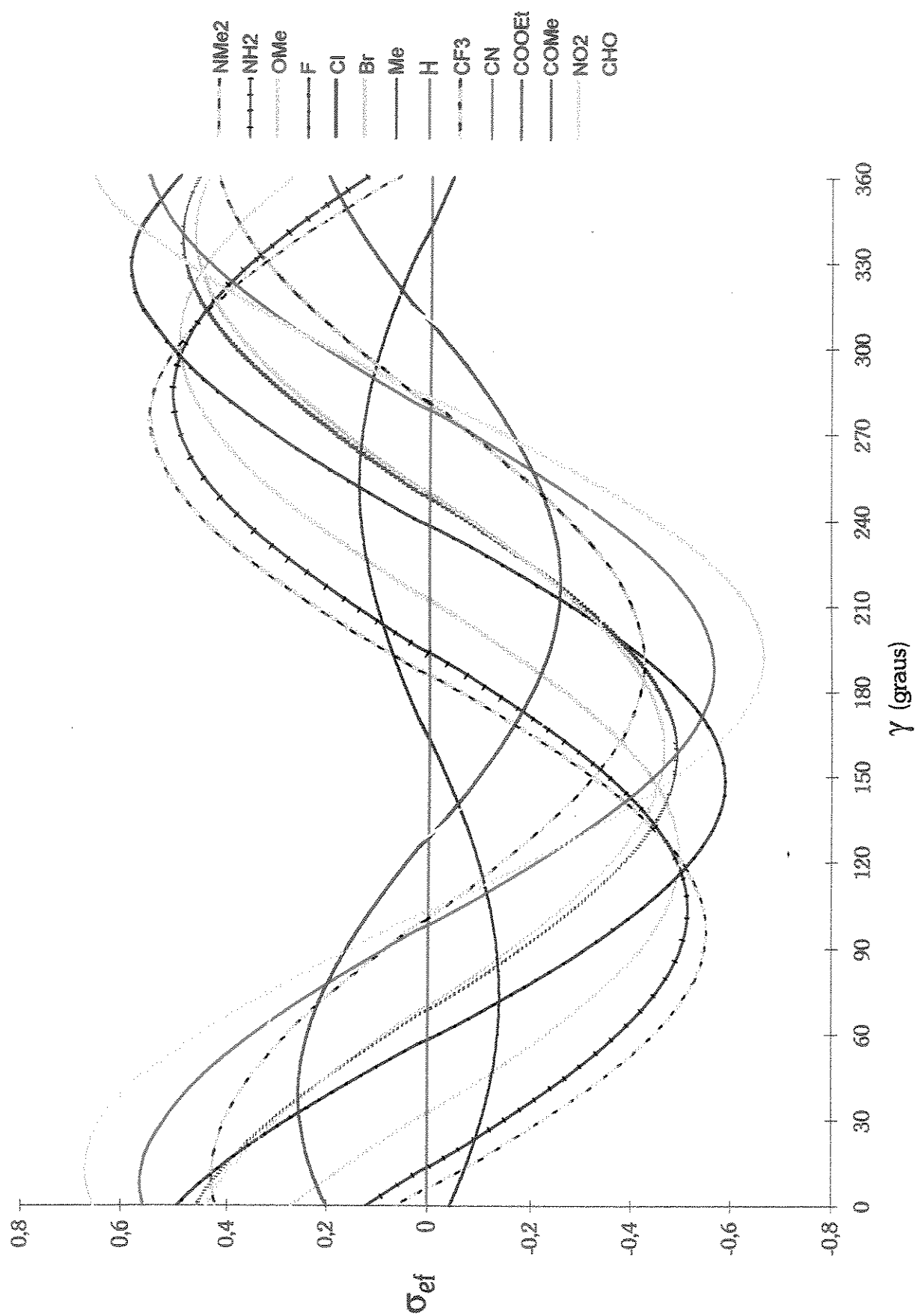


Figura 12.1.1. Dependência de σ_{ef} com γ . Veja texto para explicação.

12.6. O comportamento de C-3

Nos Capítulos anteriores foi mostrado que SCS em C-3 apresenta um comportamento curioso. A aplicação do modelo PCA a esses valores (Seção 10.2) revelou que são necessários três componentes principais para descrevê-los. As correlações com σ_I e σ_R (Seção 7.3) e com os valores de Δq (Seção 9.1) exibiram um comportamento bastante dependente do grupo Y presente na família.

Na tentativa de esclarecer o comportamento de C-3 vamos, agora, tecer algumas considerações sobre o comportamento dos *scores* (Tabela 10.2) e dos *loadings* (Tabela 10.3) resultantes da aplicação do modelo PCA.

Nos gráficos da Figura 12.2 aparecem os *scores* dos objetos X. Os *clusters* não foram determinados por simples inspeção visual pois, conforme os dados da Tabela 10.1, os três componentes principais englobam, respectivamente, 71,99%, 20,33% e 6,50% da variância total dos dados. Isso faz com que, além da dificuldade natural de se tentar visualizar em um plano os agrupamentos presentes em um espaço tridimensional, haja o problema de ponderar a importância relativa de cada eixo, uma vez que não correspondem todos à mesma variância.

Para determinar os *clusters* foi usado o dendrograma da Figura 12.3, que deve ser interpretado da seguinte maneira. Quanto mais próximo da esquerda se der a união de dois ramos, mais eles estão próximos no gráfico tridimensional PC1 x PC2 x PC3. Diante das controvérsias da literatura sobre onde fazer a "clivagem" do dendrograma, optou-se, no presente trabalho, por "clivá-lo" no ponto em que apenas um dos substituintes não se enquadrou em um *cluster*.

Assim, os substituintes X (objetos) se dividem, no que diz respeito a seu comportamento sobre SCS em C-3, em três *clusters*, ficando o flúor como um intermediário entre o grupo de NMe₂, NH₂ e OMe e de Cl e Br. Tal divisão dos 14 grupos X em *clusters* — incluindo o fato de H e Me aparecerem próximo aos aceptores e de F aparecer entre os grupos de NMe₂, NH₂ e OMe e de Cl e Br — já se encontra bem documentada na literatura⁷⁶ e se reflete nas preocupações adotadas em trabalhos como este quanto à escolha de um conjunto adequado de substituintes (cf. Seção 3.5).

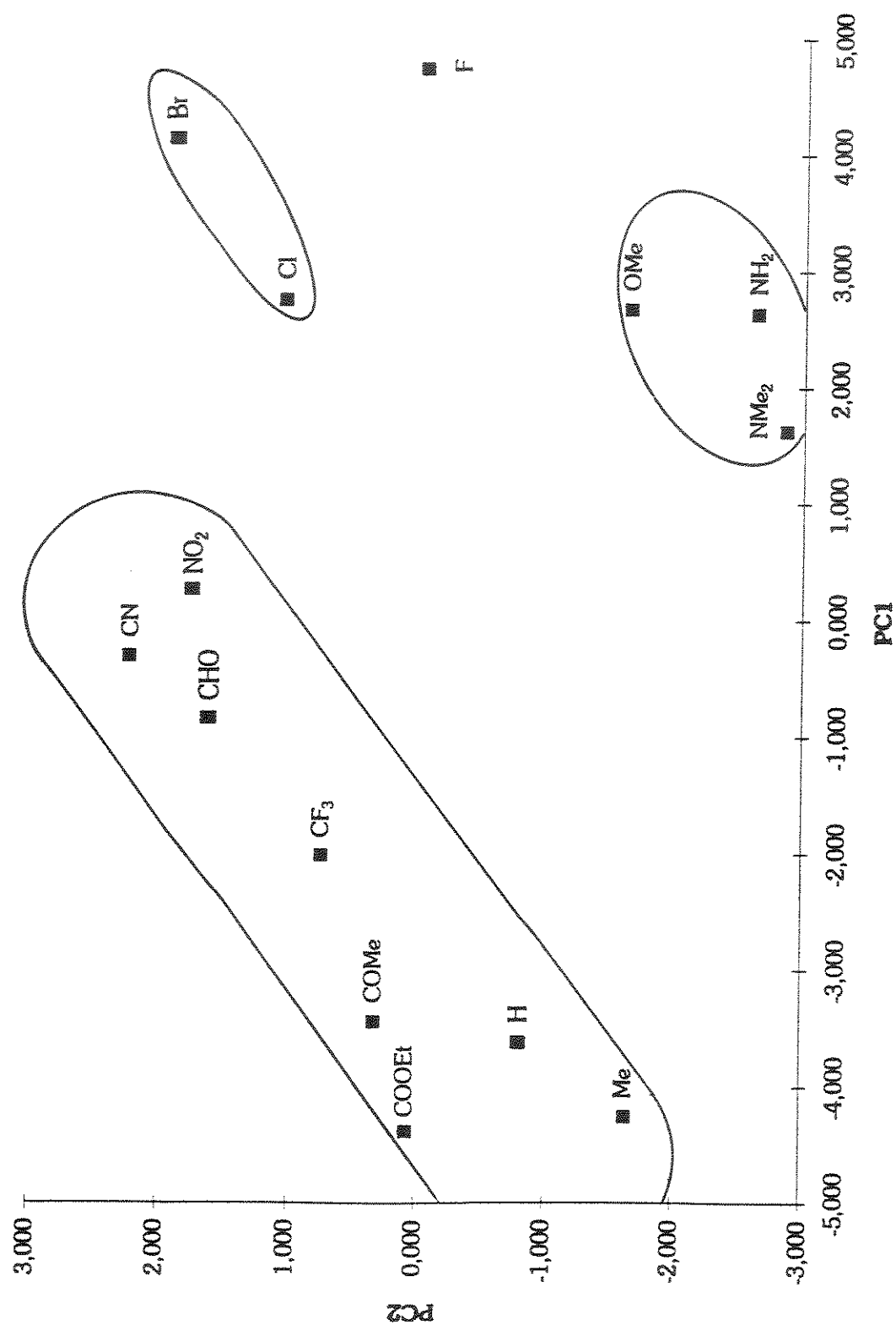


Figura 12.2.a. Representação gráfica dos scores de SCS em C-3: PC2 x PC1

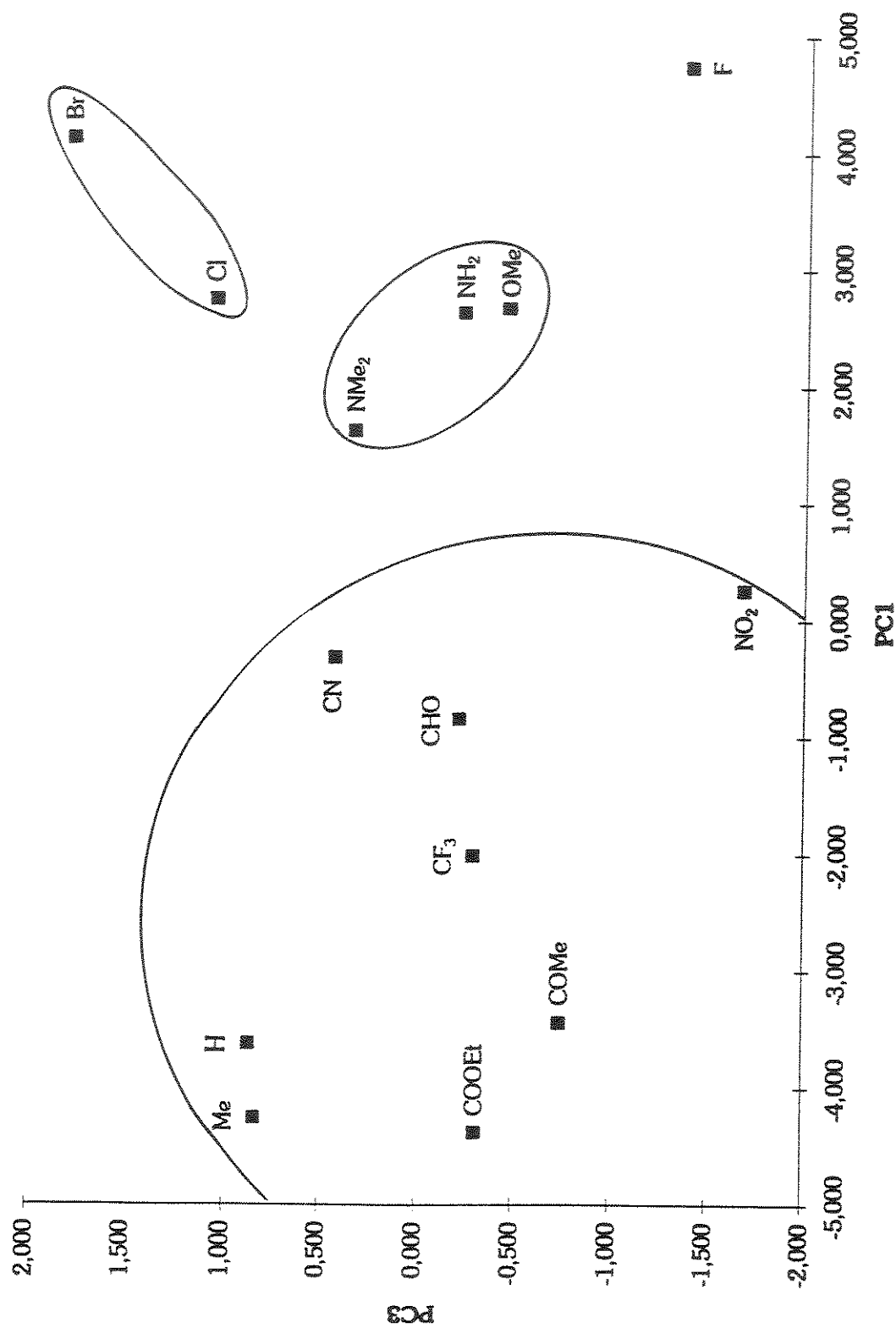


Figura 12.2.b. Representação gráfica dos scores de SCS em C-3; PC3 x PC1

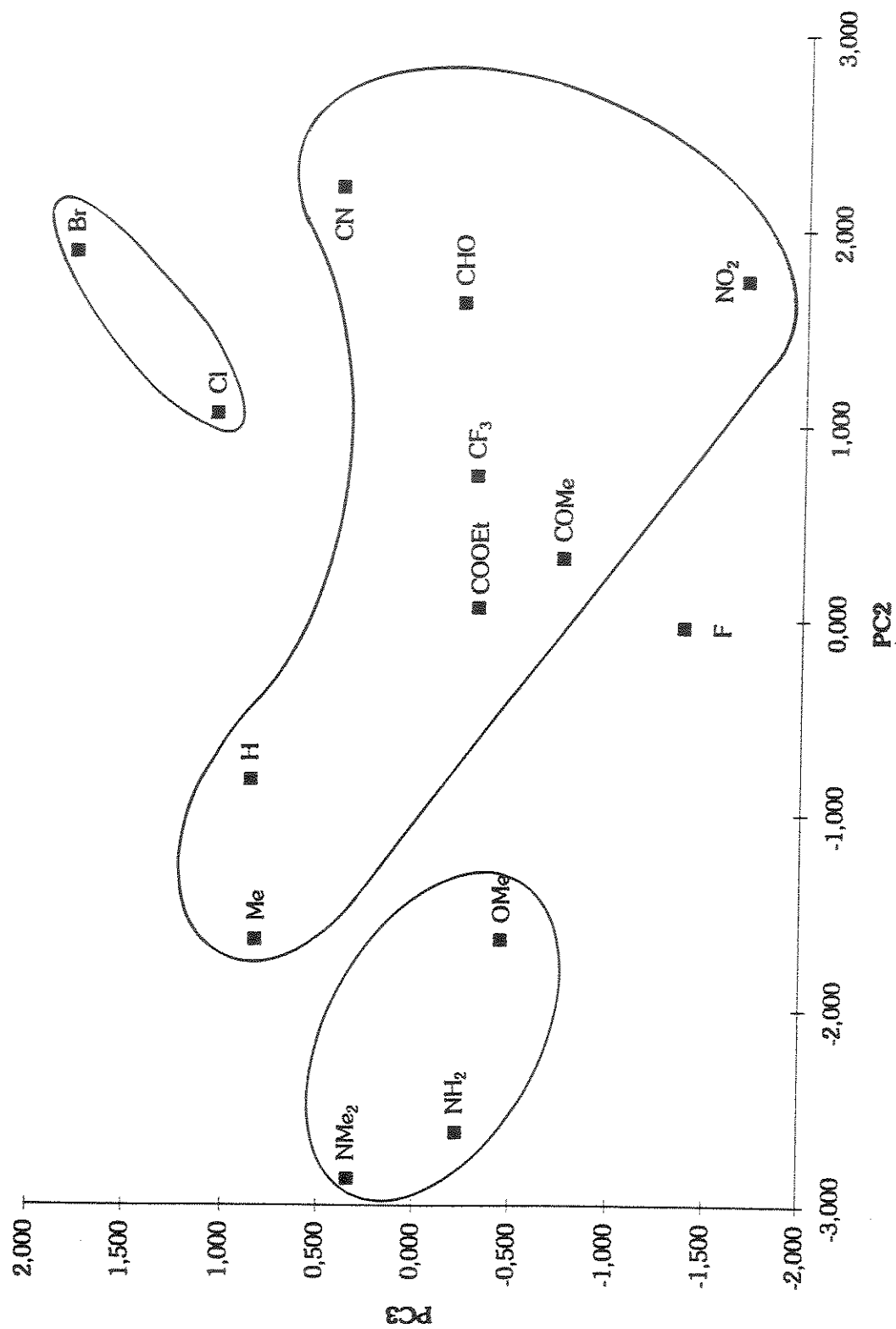


Figura 12.2.c. Representação gráfica dos scores de SCS em C-3: PC3 x PC2

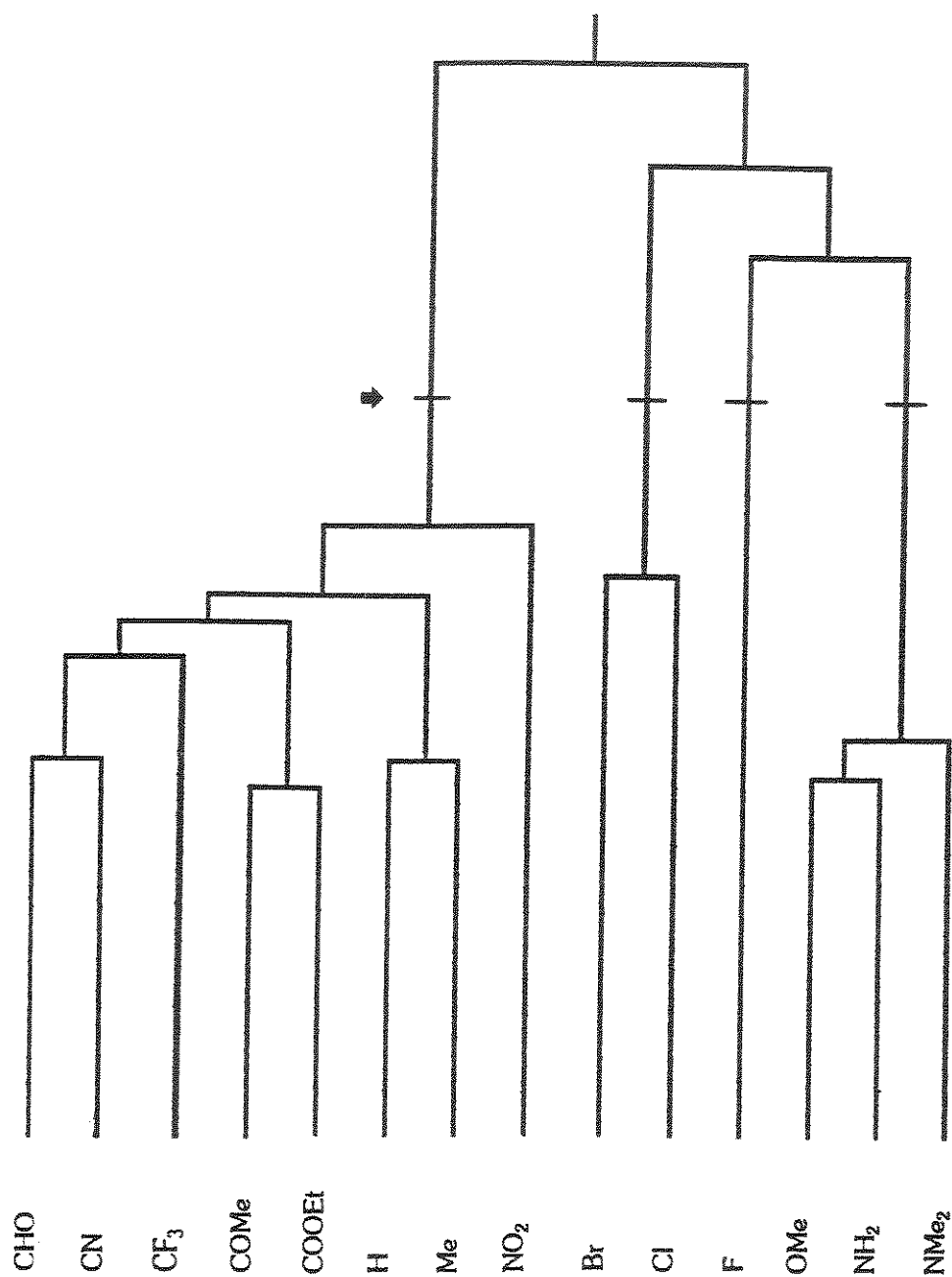


Figura 12.3. Dendrograma dos objetos X na análise dos componentes principais de SCS em C-3.

No caso em questão, mais interessante que analisar os gráficos de *scores* é analisar os de *loadings* (Figura 12.4). Neles aparecem os *clusters* das variáveis, o que no presente caso corresponde a avaliar a semelhança dos grupos Y como variáveis que descrevem o comportamento dos objetos X. Nota-se que, nesse caso, há três importantes agrupamentos, obtidos pelo dendrograma da Figura 12.5.

Um deles contém $Y = \text{CHO}, \text{COMe}, \text{NO}_2, \text{COOEt}, \text{CN}$ e CF_3 . São todos aceptores π . No caso do CF_3 o caráter aceptor π se explica por hiperconjugação^{36b}. Há relatos experimentais¹⁰⁹ e também fundamentados em cálculos *ab initio*¹¹⁰ de que tais grupos possuem características bastante semelhantes entre si.

Outro *cluster* engloba $Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e H . Trata-se de grupos de simetria esférica e que, presentes em C-4, não exercem efeitos estéricos sobre os hidrogênios de C-3. O grupo $Y = \text{Me}$ também se encontra nesse *cluster* mas isso é fácil de se explicar em função da reduzida barreira rotacional desse grupo quando em ligação com anel benzênico¹¹¹.

O fato de OMe não pertencer ao mesmo *cluster* que NMe_2 e NH_2 também encontra precedentes na literatura^{9,112} em estudos de RMN ligados a outros sistemas, que revelaram um maior grau de complexidade do comportamento de doadores π fortes se comparados a aceptores.

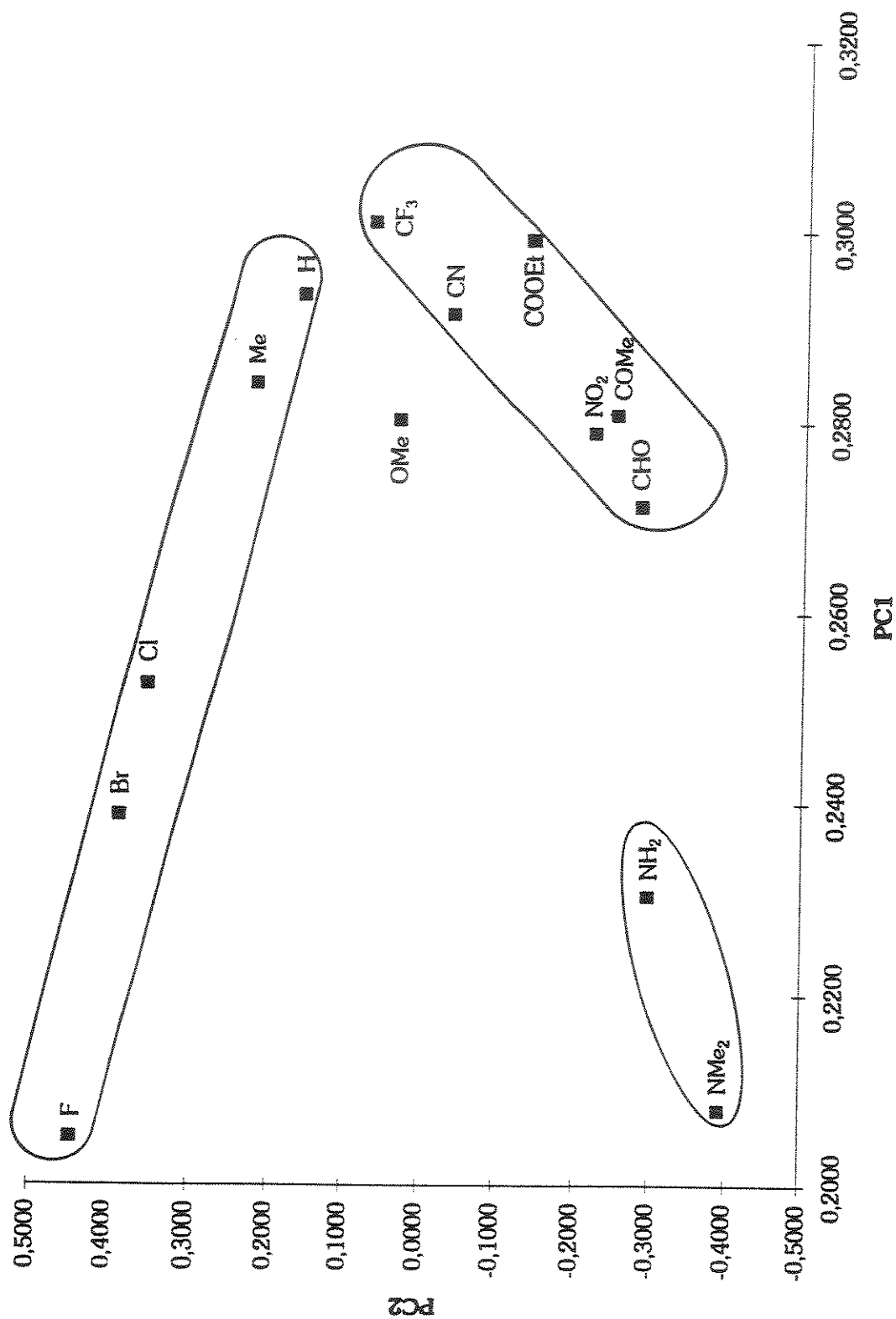


Figura 12.4.a. Representação gráfica dos *loadings* de SCS em C-3: PC2 x PC1

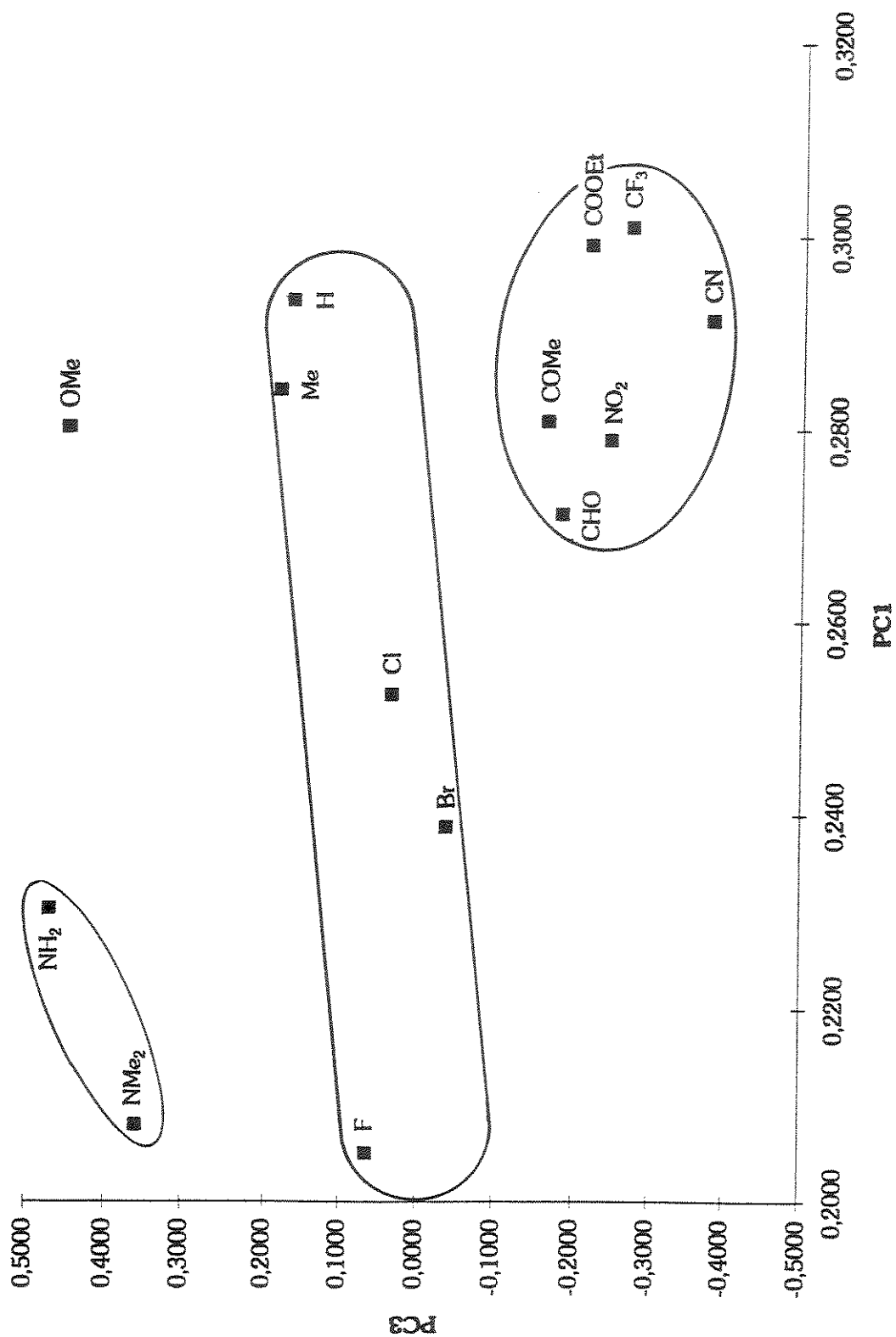


Figura 12.4.b. Representação gráfica dos loadings de SCS em C-3: PC3 x PC1

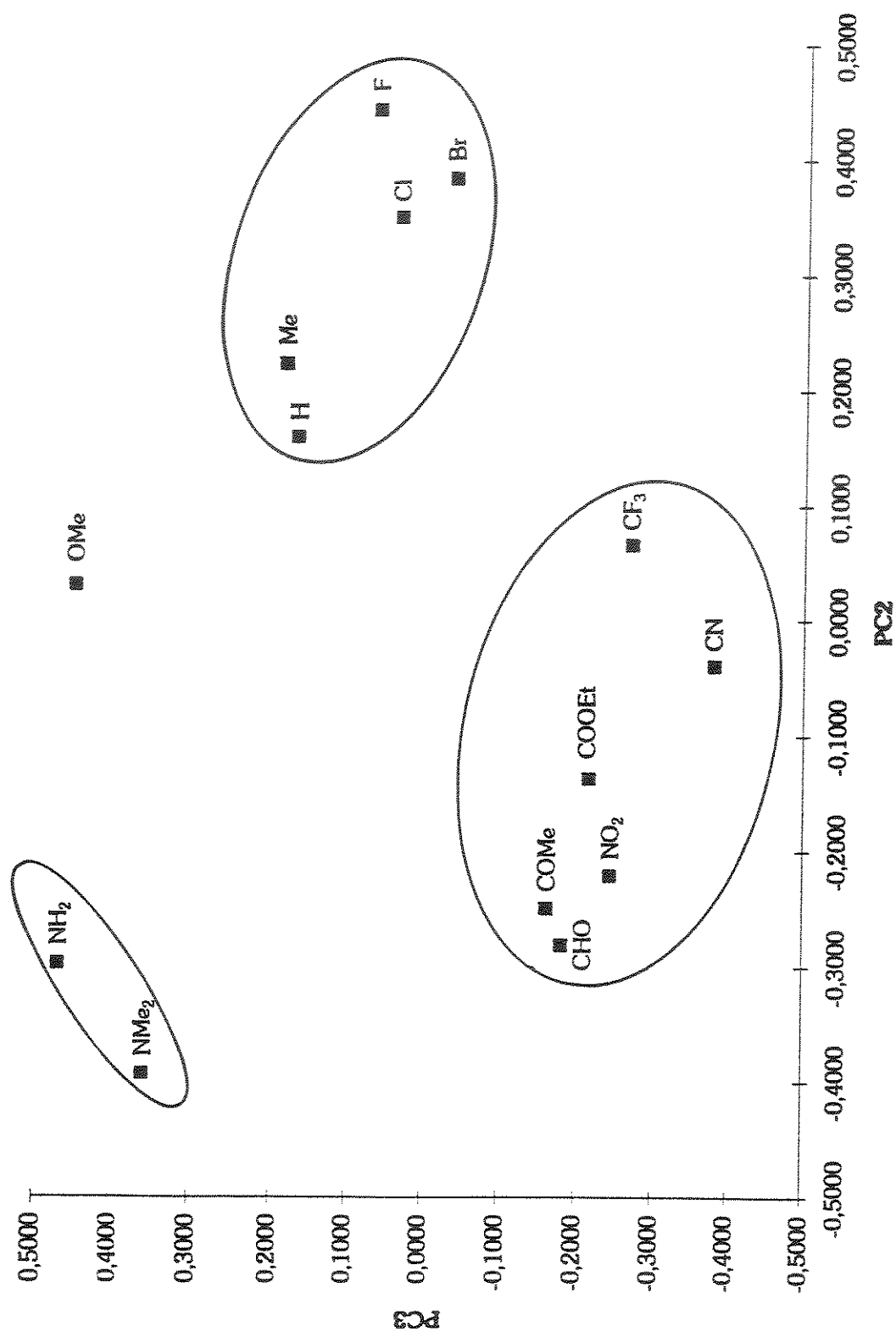


Figura 12.4.c. Representação gráfica dos *loadings* de SCS em C-3: PC3 x PC2

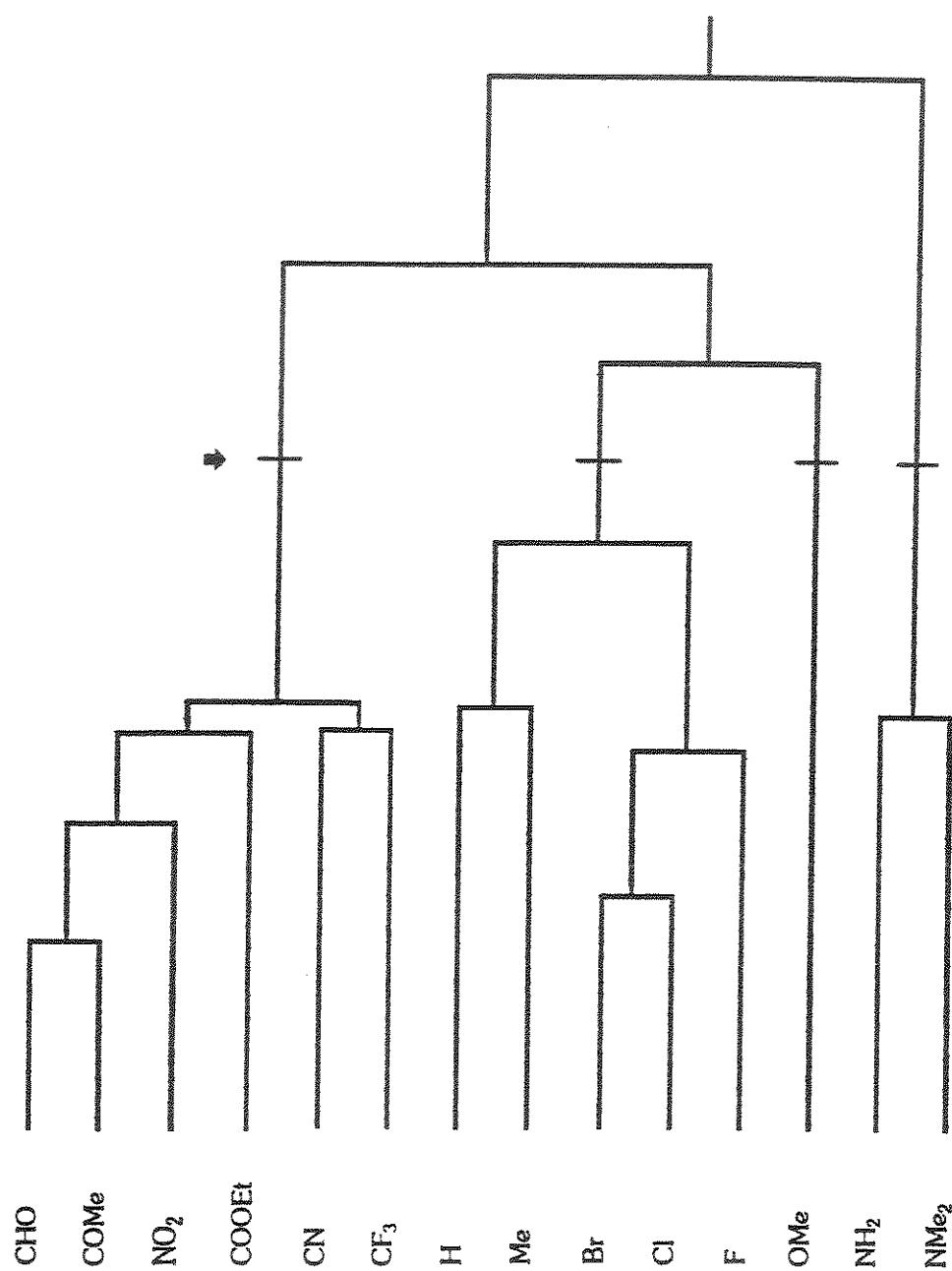


Figura 12.5. Dendrograma dos grupos Y na análise dos componentes principais de SCS em C-3.

12.7 Uma visão geral de SCS e Δq

Um último cálculo de importância para este trabalho foi a aplicação do modelo PCA à matriz de dados [12.13], que engloba SCS e Δq . Cada uma das 14 linhas corresponde a um objeto X. As primeiras 14 colunas mostram SCS em C-1, as seguintes SCS em C-2 e assim por diante. Note que, de acordo com esse arranjo matricial, cada posição do anel em cada família é encarada como uma variável.

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{cccccccccccccccc}
 SCS_{1,1} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \Delta q_{1,112} \\
 \dots & (C-1) & \dots & (C-2) & \dots & (C-3) & \dots & (C-4) & \dots & (C-1) & \dots & (C-2) & \dots & (C-3) & \dots & (C-4) & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 SCS_{14,1} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \Delta q_{14,112}
 \end{array} \right]_{14 \times 112} \quad [12.13]
 \end{array}$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
SCS

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
SCS

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
SCS

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
SCS

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
 Δq

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
 Δq

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
 Δq

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
 Δq

O gráfico dos *scores* (Figura 12.6) mostra um comportamento dos grupos X semelhante ao já descrito na literatura⁷⁶.

O gráfico dos *loadings* (Figura 12.7) é bastante interessante. No que diz respeito à atuação como variáveis que descrevem o comportamento de substituintes X, os valores de SCS(C-4), Δq (C-2) e Δq (C-4) se equivalem. Isso reforça nossos resultados de que Δq em C-4 modela bem os valores de SCS e também de que Δq em C-4 e C-2 se correlacionam bem.

O gráfico também mostra que os valores de SCS nas quatro posições do anel possuem um poder descritivo, enquanto variáveis, nitidamente diferente. Finalmente, o mesmo gráfico permite, mais uma vez, visualizar que SCS em C-3 apresenta comportamento bastante dependente do grupo Y presente e que há três *clusters* importantes desses grupos Y, conforme mostrado na Seção anterior.

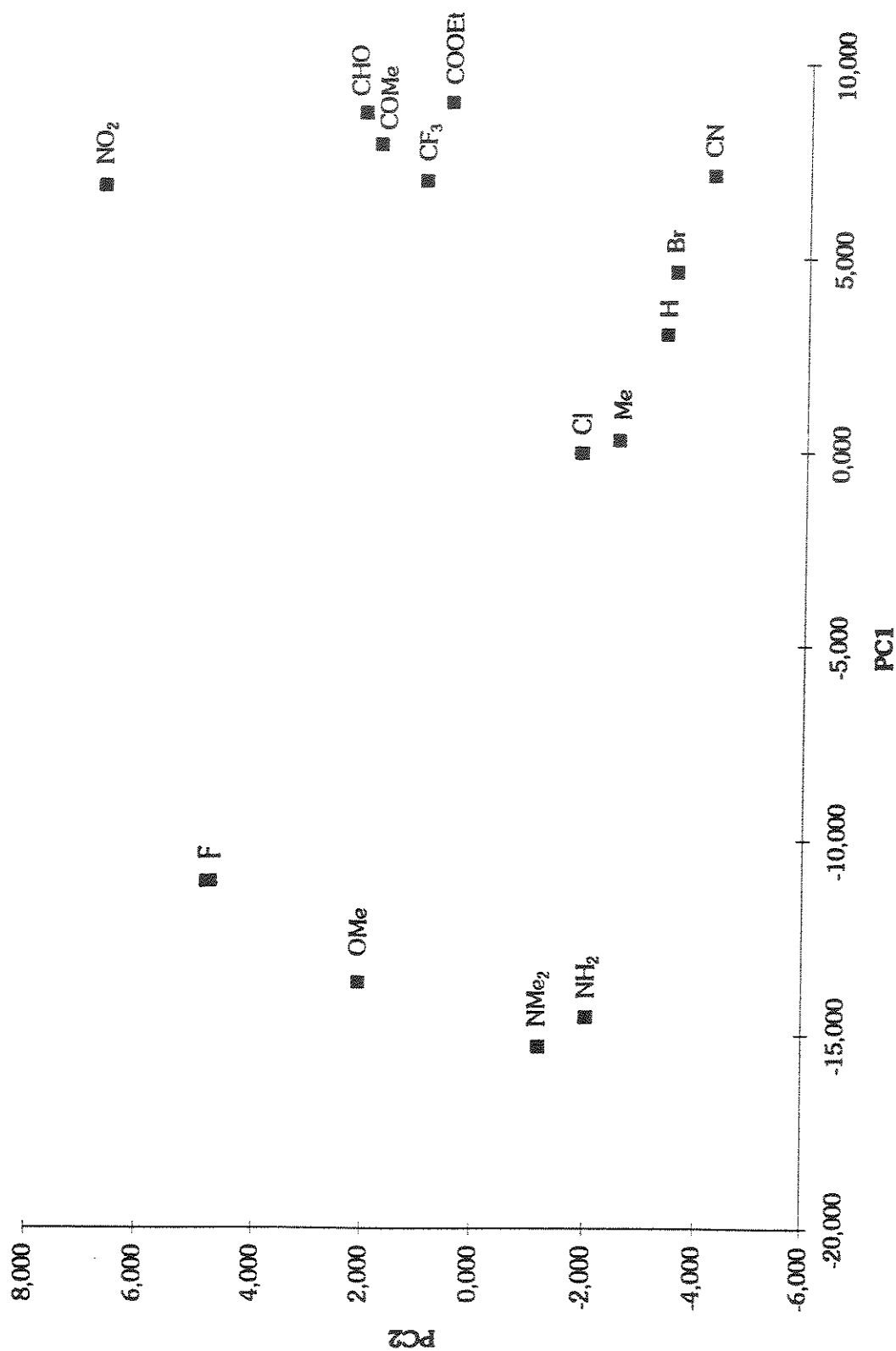


Figura 12.6. Representação gráfica dos scores dos objetos X na análise dos componentes principais de SCS e Δq em todos os carbonos do anel (Matriz [12.13]).

12.8. Conclusões

Como foi dito no item "Introdução e Objetivos", o presente trabalho visa contribuir para a elucidação das causas primárias que fazem com que um deslocamento químico de RMN de Carbono-13 em benzenos 1,4-dissubstituídos. Nesse sentido, nossas principais conclusões são:

- O efeito dos substituintes X em C-1 sobre os deslocamentos químicos de RMN dos carbonos do anel aromático é nitidamente diferente nas diferentes posições. Isso reforça recentes idéias presentes na literatura^{62a, 94}.
- Os valores de SCS em C-4 são bem modelados pelas variações de carga Δq calculadas pelo método semiempírico AM1. Tanto os valores de SCS quanto de Δq se correlacionam bem com as escalas σ_I e σ_R , revelando a influência dos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte X, em C-1, sobre eles.
- O fato de apenas um componente principal ser necessário à descrição de SCS e de Δq em C-4 não entra em contradição com a conclusão anterior de que há boa correlação com as escalas σ_I e σ_R , que são ortogonais entre si. Foi demonstrado que um único componente principal pode corresponder a mais de uma causa primária, desde que o peso relativo de cada uma seja constante na matriz de dados.
- Os valores de Δq (AM1) em C-2, C-3 e C-4 se correlacionam bem, nas 14 famílias de compostos.
- O comportamento de SCS em C-3 é o mais curioso. Três componentes principais são necessários para sua descrição. O significado físico-químico dos scores nesses três componentes principais não parece de fácil constatação. Contudo, é muito claro que o grupo Y fixo em C-4 exerce papel importante no SCS devido a X, tendo sido obtidos três *clusters* importantes de Y: um com NMe_2 e NH_2 , outro com F, Cl, Br, H e Me e outro com CF_3 , CN, COOEt, COMe, NO_2 e CHO. O grupo OMe se situa entre os dois primeiros *clusters*.

Parte III

**PARTE EXPERIMENTAL,
BIBLIOGRAFIA E
APÊNDICES**

13. PARTE EXPERIMENTAL

13.1. Deslocamentos químicos de RMN de Carbono-13

Os valores de SCS em benzenos 1,4-dissubstituídos são provenientes da referência 46. Eles foram obtidos em soluções de 2% a 4% (massa/volume) em clorofórmio deuterado, exceto para os compostos contendo grupo aldeído para os quais as soluções apresentavam concentração 6% (massa/volume). Utilizou-se o pico do clorofórmio deuterado (a 77,01 ppm do TMS) como referência interna. Os dados espectrais foram obtidos com resolução de 0,05 ppm.

Nos casos de C-1, C-3 e C-4, os valores de SCS já se encontravam listados na referência 46. Quanto a C-2, primeiramente foram usados os dados de SCS em C-3 para obter os deslocamentos químicos dos carbonos do anel. A seguir, a matriz desses valores foi transposta (fornecendo os deslocamentos em C-2) e, finalmente, os valores de SCS para C-2 foram calculados por meio da Equação [3.2].

13.2. Cálculo das cargas nos carbonos do anel

As cargas dos carbonos do anel aromático de benzenos 1,4-dissubstituídos foram calculadas usando o Hamiltoniano AM1 no programa MOPAC 6.0⁹³ numa estação de trabalho Sun Spark (unidade "Pilsen" - Instituto de Química da Unicamp) com sistema operacional SUN/OS.

Os dados de entrada referentes a comprimentos e ângulos de ligação e a ângulos diedros foram obtidos da literatura¹⁰⁰⁻¹⁰³. Quando, por meio da utilização de modelos, constatou-se a possibilidade de dois ou mais confôrmeros considerados não equivalentes (em termos de RMN), os cálculos foram executados para cada uma das possibilidades. Isso foi feito para evitar que se tenha chegado aos chamados pontos de mínimo locais, já que os programas de minimização, de um modo geral, são capazes de encontrar outros pontos de mínimo além do mínimo absoluto.

A Figura 13.1 esclarece esse ponto considerando, por simplicidade, que a energia da molécula dependa apenas da variável χ . Se o arquivo de entrada corresponde ao ponto A, o programa é capaz de otimizar χ para encontrar o mínimo local B. Contudo, o algoritmo é

incapaz de encontrar o mínimo D partindo de A. Para chegar a D, devemos introduzir uma geometria inicial correspondente, por exemplo, àquela do ponto C.

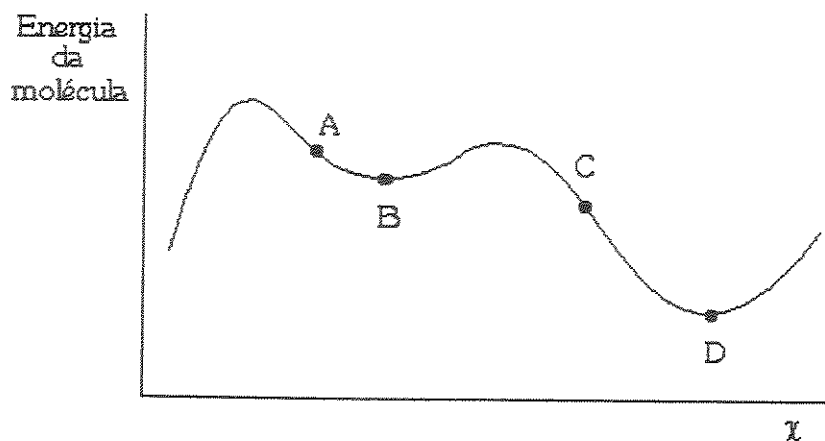


Figura 13.1. Dependência da energia de uma molécula com a variável χ , mostrando um mínimo local B.

Assim, embora o total de compostos envolvidos neste trabalho seja 105, foram executados mais de 160 cálculos diferentes. O critério adotado para escolher o conformero mais estável foi o menor calor de formação calculado.

O programa MOPAC fornece, além de um arquivo de saída detalhado, um outro simplificado onde encontramos a geometria otimizada, a carga em cada átomo e alguns outros dados como calor de formação e momento dipolar. A parte relevante, para o presente trabalho, de tais arquivos simplificados de saída aparecem nos Apêndices.

Comparando-se as cargas de C-2 com C-6 e de C-3 com C-5 percebeu-se que, em vários casos, não eram rigorosamente iguais. Isso é uma consequência da não simetria da molécula com relação ao plano perpendicular ao anel e que passa por C-1 e C-4. Uma vez que as moléculas descritas pelos dados de saída possuem o mesmo calor de formação que suas imagens especulares e, nos casos envolvidos no presente trabalho, ambos esses conformeros devem estar presentes em quantidades iguais pois o solvente não é quiral, foi adotada a média dos valores de carga em C-2 e C-6 como o valor de carga para o carbono *orto* em relação ao substituinte X. Analogamente, a média em C-3 e C-5 foi usada como sendo a carga no carbono *meta* em relação a X.

13.3. Cálculos estatísticos nas análises de correlação

As regressões lineares simples e múltiplas foram executadas num computador 486 DX4 100 MHz, utilizando a função matemática PROJ.LIN¹⁰⁵ do Microsoft Excel 5.0. Os valores dos coeficientes do modelo matemático da regressão, com ou sem coeficiente linear, do fator F, do erro padrão da variável dependente e dos coeficientes e a porcentagem de variância explicada são fornecidos por esse *software*. Os parâmetros estatísticos t foram calculados programando o Excel 5.0 para obtê-los a partir dos coeficientes e dos erros padrão.

Os gráficos apresentados no Capítulo 12 também foram obtidos por meio do Excel 5.0.

Os cálculos de regressão não-linear foram executados num programa de nossa autoria,^{106,107} elaborado em linguagem Turbo Pascal, que calcula a demanda eletrônica por meio da minimização do erro padrão, conforme descrito pelo grupo propositor do método DSP-NLR⁴⁶. A seguir, conhecidos os valores da demanda eletrônica, utilizou-se o Excel 5.0 a fim de obter os parâmetros estatísticos para o modelo.

13.4. Análise dos componentes principais

Para executar a Análise dos Componentes Principais foi empregado o programa Infometrix Ein*Sight 3.0. O algoritmo se fundamenta⁶⁴ no procedimento padrão de operação matricial visando minimizar os resíduos após a determinação de cada "direção" de maior variância no espaço A-dimensional correspondente à matriz de objetos descritos por A variáveis. Utilizou-se distância Euclidiana.

O arranjo matricial adotado foi apresentado no texto do presente trabalho (Seções 10.1, 11.1 e 12.7). O tratamento prévio dos dados consistiu no auto-escalamento de cada coluna da matriz¹⁰⁸, o que é feito de acordo com:

$$y'_{ik} = \frac{y_{ik} - \bar{y}_{ik}}{s_k} \quad \underline{k} = \text{variável}, \quad \underline{i} = \text{objeto} \quad [13.11]$$

Nessa expressão, y'_{ik} corresponde ao valor autoescalado da medida experimental y_{ik} , s_k é o erro padrão dos valores de y_{ik} para a variável $\underline{k}$ (i.e., erro padrão ao longo de uma

coluna na matriz de dados) e $\bar{y}_{ik}$ é o valor médio da variável $\underline{k}$ (*i.e.*, média dos valores de uma coluna).

O auto-escalamento corresponde, em última análise, a fazer com que a variância de cada uma das colunas seja igual. Tal procedimento evita que determinada variável (no caso, uma família de compostos caracterizada por determinado Y) tenha peso estatístico maior do que outra, o que inevitavelmente aconteceria se os dados fossem usados sem o tratamento prévio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. L.P.Hammett; *Physical Organic Chemistry*, 2ª ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 1970, cap.11.
2. G.N.Burkhardt, W.G.K.Ford e E.Singleton; *J. Chem. Soc.*, 17, (1936).
3. P.Sykes; *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, Longman, Harlow, 1986, cap.13.
4. O.Exner; *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, Nova Iorque, 1988, p.61-62.
5. F.A.Carey e R.J.Sundberg; *Advanced Organic Chemistry Part A*, 2ª ed., Plenum Press, Nova Iorque, 1984, p.182
6. P.Sykes, *Investigación de Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*, Reverté, Barcelona, 1982, cap.5.
7. Ref.4, p.14.
8. N.S.Isaacs; *Physical Organic Chemistry*, 2ª ed., Longman, Harlow, 1995, p.163.
9. M.Ludwig, S.Wold, O.Exner; *Acta Chem. Scand.*, **46**, 549 (1992).
10. J.K.M.Sanders e B.K.Hunter; *Modern NMR Spectroscopy: a Guide for Chemists*, 2ª ed., Oxford University Press, Oxford, 1993, p.11.
11. V.M.S.Gil e C.F.G.C.Geraldes; *Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987, cap.4.
12. R.M.Silverstein, G.C.Bassler e T.C.Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5ª ed., Wiley, Nova Iorque, 1991, cap.4 e 5.
13. a) A.Saika e C.P.Slichter; *J. Chem. Phys.*, **22**, 26 (1954); b) G.J.Martin, M.L.Martin e S.Odiot; *Org. Magn. Reson.*, **7**, 2 (1975).
14. W.E.Lamb; *Phys. Rev.*, **60**, 917 (1941).

15. D.Halliday, R.Resnick e J.Walker; *Fundamentals of Physics*, 4ª ed., Wiley, Nova Iorque, 1993, p.878.
16. E.Breitmaier e W.Voelter; *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3ª ed., VCH, Würzburg, 1987, p.110.
17. J.R.Dyer; *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos*, Edgard Blücher, São Paulo, 1977, p.78.
18. R.J.Abraham, J.Fisher e P.Loftus; *Introduction to NMR Spectroscopy*, Wiley, Nova Iorque, 1993, p.19.
19. J.W.Akitt; *NMR and Chemistry, An Introduction to the Fourier Transform - Multinuclear Era*, Chapman e Hall, Londres, 1984, p.135.
20. R.K.Harris; *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman, Harlow, 1986, cap.8.
21. W.J.Moore; *Físico-Química v.2*, 4ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1976, p.594.
22. N.F.Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950).
23. Ref.20, p.188.
24. J.A.Pople, W.G.Schneider e H.J.Bernstein; *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1959, cap.11.
25. a) R.W.Taft, E.Price, I.R.Fox, I.C.Lewis, K.K.Andersen e G.T.Davies; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 709 (1963); b) *ibid.*, 3146; c) R.W.Taft, F.Prosser, L.Goodman e G.T.Davies; *J. Chem. Phys.*, **38**, 380 (1963).
26. Ref.1, p.374-376.
27. G.L.Nelson, G.C.Levy e J.Cargioli; *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3089 (1972).
28. a) L.M.Stock e H.C.Brown; *Advan. Phys. Org. Chem.*; **1**, 35 (1963); b) C.G.Swain e E.C.Lupton; *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4328 (1968).
29. a) D.F.Ewing in N.B.Chapman e J.Shorter (Eds.); *Correlation Analysis in Chemistry - Recent Advances*, Plenum Press, Nova Iorque, 1978, cap.8; b) G.L.Nelson e E.A.Williams;

- Prog. Phys. Org. Chem.*, **12**, 229 (1976); c) H.Günther; *NMR Spectroscopy - An Introduction*, 2^a ed., Wiley, Nova Iorque, 1995.
30. C.K.Ingold; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2^a ed., Cornell University Press, Nova Iorque, 1969, p.78.
31. O.Exner; in N.B.Chapman e J.Shorter (Eds.); *Correlation Analysis in Chemistry - Recent Advances*, Plenum Press, Nova Iorque, 1978, cap.10.
32. C.Hansch, A.Leo e R.W.Taft; *Chem. Rev.*, **91**, 165 (1991).
33. Ref.4, p.139-152.
34. J.D.Roberts e W.T.Moreland; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953).
35. S.Ehrenson, R.T.C.Brownlee e R.W.Taft; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1, (1973).
36. a) M.Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119 (1981); b) C.G.Swain, S.H.Unger, N.R.Rosenquist e M.S.Swain; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 492 (1983); c) I.B.Afanas'ev; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1589 (1984); d) M.J.S.Dewar e P.J.Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3548 (1962).
37. O.Exner; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 65 (1966).
38. P.R.Wells, S.Ehrenson e R.W.Taft; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **6**, 147, (1968).
39. D.J.Craik e R.T.C.Brownlee; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **14**, 1 (1983).
40. S.Ehrenson; *J. Org. Chem.*, **44**, 1793 (1979).
41. J.Bromilow, R.T.C.Brownlee, V.O.Lopez e R.W.Taft; *J. Org. Chem.*, **44**, 4766 (1979).
42. J.Bromilow e R.T.C.Brownlee; *J. Org. Chem.*, **44**, 1261 (1979).
43. W.J.Hehre, R.W.Taft e R.D.Topsom; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **12**, 159 (1976).
44. J.Bromilow, R.T.C.Brownlee, D.J.Craik, P.R.Fiske, J.E.Rowe e M.Sadek; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 753 (1981).
45. Ref.16, p.259 e 319.

46. J.Bromilow, R.T.C.Brownlee, D.J.Craik, M.Sadek e R.W.Taft; *J. Org. Chem.*, **45**, 2429 (1980).
47. J.Bromilow, R.T.C.Brownlee, D.J.Craik e M.Sadek; *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 862 (1986).
48. a) J.Grandjean, P.Laszlo, E.L.Canto e R.Rittner; *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 1104 (1989);
b) P.R.Olivato, S.A.Guerrero e R.Rittner; *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 179 (1987); c)
F.Y.Fujiwara, H.R.Freire e R.Rittner; *Org. Magn. Reson.*, **22**, 199 (1984).
49. R.T.C.Brownlee e R.W.Taft; *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7007 (1970).
50. T.Axenrod in M.Witanowski e G.A.Webb (Eds.); *Nitrogen NMR*, Plenum Press, Londres, 1973, p.272.
51. K.Pearson; *Philos. Mag.*, **2**, 559 (1901).
52. a) H.Hotelling; *J. Educ. Psychol.*, **24**, 417 (1933); b) *ibid.*, 498.
53. E.R.Malinowski e D.G.Howery; *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, Nova Iorque, 1980.
54. A.Höskuldsson; *J. Chemometrics*, **9**, 91 (1995).
55. a) O.Pytela; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 159 (1994); b) *ibid.*, 381.
56. J.G.R.Tostes, P.R.Seidl, K.Z.Leal e R.E.Bruns; *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 247 (1993).
57. D.Domine, J.Devillers, M.Chastrette e W.Karcher; *J. Chemometrics*, **7**, 227 (1993).
58. G.F.Fadhil; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 385 (1993).
59. R.I.Zalewski, H.J.Schneider e U.Buchheit; *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 45 (1992).
60. G.F.Fadhil; *Z. Naturforsch.*, **47a**, 775 (1992).
61. M.Holík; *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 189 (1992).
62. a) O.Exner e M.Budesínský; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 497 (1992); b) *ibid.*,
56, 2234 (1991).
63. O.Exner, H.Dahn e P.Péchy; *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 381 (1992).

64. S.Wold, C.Albano, W.J.Dunn III, U.Edlund, K.Esbensen, P.Geladi, S.Hellberg, E.Johansson, W.Lindberg e M.Sjöström in B.R.Kowalski (Ed.); *Chemometrics: Mathematics and Statistics in Chemistry*, Reidel, Amsterdã, 1984, p.17.
65. R.P.Aries, D.P.Lidiard e R.A.Spragg; *Chem. Br.*, 821 (1991).
66. a) J.F.Hair, R.E.Anderson, R.L.Tatham e W.C.Black; *Multivariate Data Analysis*, Macmillan, Nova Iorque, 1992, cap.6; b) *ibid.*, cap.7.
67. Ref.4, p.232-233.
68. R.I.Zalewski; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **18**, 77 (1990).
69. E.A.Hill e H.E.Guenther; *Org. Magn. Reson.*, **16**, 177 (1981).
70. D.G.Farnum; *Adv. Phys. Org. Chem.*, **11**, 123 (1975).
71. a) U.Edlund e S.Wold; *J. Magn. Reson.*, **37**, 183 (1980); b) A.Cornelis, S.Lambert, P.Laszlo e P.Schaus; *J. Org. Chem.*; **46**, 2130 (1981).
72. R.T.C.Brownlee e D.J.Craik; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 760 (1981).
73. P.J.Mitchell e L.Phillips; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 109 (1974).
74. D.J.Craik, R.T.C.Brownlee e M.Sadek; *J. Org. Chem.*, **47**, 657 (1982).
75. S.Alunni, S.Clementi, U.Edlund, D.Johnels, S.Hellberg, M.Sjöström e S.Wold; *Acta Chem. Scand. B*, **37**, 47 (1983).
76. D.Johnels, U.Edlund, H.Grahn, S.Hellberg, M.Sjöström, S.Wold, S.Clementi e W.J.Dunn III; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 863 (1983).
77. H.H.Jaffé; *Acc. Chem. Res.*, **2**, 136 (1969).
78. G.Klopman e R.C.Evans in G.A.Segal (Ed.); *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation Part A*, Plenum Press, Nova Iorque, 1977, cap.2.
79. I.N.Levine; *Quantum Chemistry*, 3^a ed., Allyn and Bacon, Massachusetts, 1983, p. 499-503.
80. Ref.21, p.556

81. J.A.Pople, D.P.Santry e G.A.Segal; *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
82. J.A.Pople, D.L.Beveridge e P.A.Dobosh; *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
83. M.J.S.Dewar e G.Klopman; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3089 (1967).
84. M.J.S.Dewar e E.Haselbach; *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
85. N.Bodor, M.J.S.Dewar e D.H.Lo; *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5303 (1972).
86. R.C.Bingham, M.J.S.Dewar e D.H.Lo; *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975).
87. I.N.Levine; *Physical Chemistry*, 3^a ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 1988, p.690-693.
88. M.S.J.Dewar e W.Thiel; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907 (1977).
89. M.J.S.Dewar, E.G.Zeobisch, E.F.Healy e J.P.Stewart; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
90. G.E.P.Box, W.G.Hunter e J.S.Hunter; *Statistics for Experimenters*, 1^aed., Wiley, Nova Iorque, 1978.
91. D.R.Wittink; *The Application of Regression Analysis*, 1^aed., Allyn and Bacon, Massachusetts, 1988.
92. W.Mendenhall e T.Sincich; *Statistics for the Engineering and Computer Sciences*, 2^aed., Deellen-Macmillan, Londres, 1988, cap.11.
93. J.J.P.Stewart; *MOPAC Manual*, 6^aed., Frank J. Seiler Research Laboratory, U.S. Air Force Academy, 1990.
94. M.Budesínsky, D.Johnels, U.Edlund e O.Exner; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 368 (1991).
95. M.Karplus e J.A.Pople; *J. Chem. Phys.*, **38**, 2803 (1963).
96. R.J.Pugmire e D.M.Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 697 (1968).
97. A.R.Katritzky e R.D.Topsom; *J. Chem. Educ.*, **48**, 427 (1971).

98. F.Guillaume, J.P.Seguin, L.Nadjo, R.Ulzan, F.Membrey e J.P.Doucet; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1139 (1984).
99. a) C.Dell'Erba, F.Sancassan, M.Novi, G.Petrillo, A.Mugnoli, D.Spinelli, G.Consiglio e P.Gatti; *J. Org. Chem.*, **53**, 3564 (1988); b) O.Exner, U.Folli, S.Marcaccioli e P.Vivarelli; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 757 (1983).
100. T.M.Krygowski, G.Häfelinger e J.Schüle; *Z. Naturforsch.*, **41b**, 895 (1986).
101. C.W.Bock, M.Trachtman e P.George; *J. Mol. Struct.*, **122**, 155 (1985).
102. N.I.Sadova e L.V.Vilkov; *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **51**, 87 (1982).
103. J.March; *Advanced Organic Chemistry*, 4^ªed., Wiley, Nova Iorque, 1992, p.19-22.
104. U.Burkert e N.L.Allinger; *Molecular Mechanics*, 1^ªed., American Chemical Society, Washington, 1982, cap.3.
105. M.Dodge, C.Kinata e C.Stinson; *MS Excel 5 for Windows*, 1^ªed., Microsoft Press-Makron Books, São Paulo, 1995.
106. E.L.Canto e R.Rittner; *I Jornada Brasileira de Ressonância Magnética*, Rio de Janeiro (1990).
107. E.L.Canto e R.Rittner; *III Encontro Nacional de Usuários de RMN*, Búzios (1991).
108. Ref.4, p.242.
109. O.Exner e M. Budesínsky; *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 27 (1989).
110. S.Marriott, A.Silvestro e R.D.Topsom; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 457 (1988).
111. H.D.Rudolph, H.Dreizler, A.Jaeschke e P.Wendling; *Z. Naturforsch.*, **22a**, 940 (1967).
112. M. Budesínsky e O.Exner; *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 585 (1989).

APÊNDICES

Os Apêndices de A1 a A105 apresentam os dados de saída dos cálculos AM1 MOPAC 6.0 utilizados neste trabalho. A Tabela A.1 mostra como os 105 compostos se encontram distribuídos nos Apêndices.

As notas de ① a ⑨, presentes no seguinte modelo e discutidas a seguir, esclarecem como as informações aparecem nos arquivos de saída do MOPAC 6.0. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência 93.

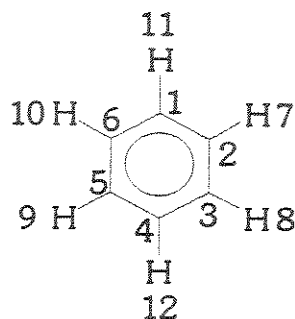
①	HEAT OF FORMATION					=	22.022298 KCAL				
	FINAL GEOMETRY OBTAINED						CHARGE				
②	AM1 PRECISE										
③	H-Ph-H										
④	⑥	⑨	⑦	⑨	⑧	⑨	⑤				
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1301	
C	1.3950457	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1301	
C	1.3950570	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1301	
C	1.3950570	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1	-0.1301	
C	1.3950570	1	120.000000	1	0.000000	1	4	3	2	-0.1301	
C	1.3950457	1	120.000000	1	0.000000	1	5	4	3	-0.1301	
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	6	0.1301	
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1	0.1301	
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	1	0.1301	
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	6	1	2	0.1301	
H	1.0996838	1	119.999353	1	180.000000	1	1	2	3	0.1301	
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2	0.1301	

① Calor de formação calculado pelo programa, expresso em kcal.mol⁻¹.

② Reprodução da linha de comando usada nos dados de entrada. No caso, a *keyword* "AM1" indica que o programa MOPAC 6.0 usou o Hamiltoniano AM1 e "PRECISE" indica que se requisitou precisão incrementada nos cálculos.

③ Linha onde o usuário coloca uma mensagem que indica o cálculo a que corresponde o arquivo de dados em questão.

④ Os símbolos na primeira coluna indicam os átomos presentes na molécula, cujas cargas calculadas aparecem na última coluna. Está implícito que os átomos são numerados na ordem em que aparecem nessa coluna. No exemplo em questão temos:



[A.1]

⑤ O número da primeira coluna indica o átomo a que está ligado o átomo de determinada linha. As outras duas colunas mostram os outros átomos anteriores na sequência da molécula. Para maior clareza, considere o átomo de carbono da sexta linha. Ele está ligado ao carbono 5 que está ligado ao 4 e que, por sua vez, está ligado ao 3. Daí vemos nas colunas ⑤ a sequência 5 4 3.

⑥ Comprimento da ligação, em Å, daquele átomo com o indicado na primeira coluna ⑤. Assim, por exemplo, o comprimento da ligação entre C1 e C2 é de 1,395 Å.

⑦ Ângulo de ligação, em graus, tendo como vértice o átomo que aparece na primeira das colunas ⑤. Assim, por exemplo, o ângulo C3—C2—C1 vale 120°.

⑧ Ângulo diedro, em graus, respeitando a sequência descrita em ⑤. Por definição adotada pelos criadores do programa⁹³, o ângulo é positivo ou negativo de acordo com a Figura A.1, no qual D representa o átomo da primeira coluna ④ e C, B e A representam, nessa ordem, os que aparecem nas colunas ⑤.

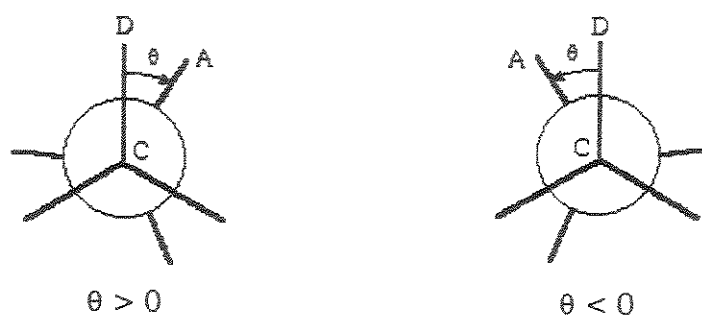


Figura A.1. Convenção para o sinal do ângulo diedro DCBA. O átomo B está oculto por C.

⑨ Essas três colunas contém parâmetros que assumem apenas os valores zero ou 1. A presença de 1 indica que o programa deve otimizar aquele determinado comprimento ou ângulo. A presença do zero obriga o programa a manter aquela grandeza fixa. O zero é útil, por exemplo, em investigações sobre barreiras rotacionais e não foi usado neste trabalho. (Note que o zero aparece obrigatoriamente quando determinado comprimento ou ângulo não se define.)

A1

HEAT OF FORMATION = 40.986765 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NMe2-Ph-NMe2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0335
C	1.4146488	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1501
C	1.3857533	1	121.543180	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1386
C	1.4149424	1	121.244627	1	0.224858	1	3	2	1	0.0242
C	1.4096991	1	117.210696	1	-0.297998	1	4	3	2	-0.1524
C	1.3884205	1	121.544580	1	0.769638	1	5	4	3	-0.1557
H	1.1008996	1	120.445029	1	179.723267	1	2	1	6	0.1315
H	1.1006561	1	118.324117	1	179.857010	1	3	2	1	0.1328
H	1.1009940	1	117.660063	1	178.997090	1	5	6	1	0.1298
H	1.1005791	1	120.868612	1	-179.433746	1	6	1	2	0.1305
N	1.4162463	1	120.829500	1	175.516259	1	1	2	3	-0.2439
C	1.4435869	1	115.967531	1	29.426924	1	11	1	2	-0.0980
H	1.1238962	1	112.834491	1	48.203453	1	12	11	1	0.0600
H	1.1214943	1	110.043811	1	169.638772	1	12	11	1	0.0821
H	1.1230137	1	108.627214	1	-72.231473	1	12	11	1	0.0830
C	1.4417892	1	116.537107	1	-14.196041	1	11	1	6	-0.0982
H	1.1227615	1	108.825371	1	63.726368	1	16	11	1	0.0862
H	1.1220096	1	109.450882	1	-178.387294	1	16	11	1	0.0830
H	1.1241792	1	113.100717	1	-57.222458	1	16	11	1	0.0552
N	1.4183985	1	120.224231	1	175.897934	1	4	3	2	-0.2417
C	1.4450488	1	115.364147	1	39.211696	1	20	4	3	-0.0996
H	1.1236245	1	112.841387	1	47.958815	1	21	20	4	0.0598
H	1.1215040	1	109.941519	1	169.334922	1	21	20	4	0.0816
H	1.1225582	1	108.695824	1	-72.496127	1	21	20	4	0.0824
C	1.4415728	1	116.609003	1	-5.750904	1	20	4	5	-0.1005
H	1.1223568	1	108.980079	1	58.032223	1	25	20	4	0.0880
H	1.1222445	1	108.954917	1	175.858698	1	25	20	4	0.0831
H	1.1243275	1	113.269935	1	-63.239118	1	25	20	4	0.0520

A2

HEAT OF FORMATION = 30.397534 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NMe2-Ph-NH2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0287
C	1.4145642	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1432
C	1.3863802	1	121.472926	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1540
C	1.4122367	1	120.930092	1	0.455268	1	3	2	1	0.0080
C	1.4103992	1	117.794757	1	-0.220063	1	4	3	2	-0.1546
C	1.3872652	1	121.224089	1	0.415578	1	5	4	3	-0.1489
H	1.1008519	1	120.484489	1	179.594751	1	2	1	6	0.1319
H	1.1007444	1	118.975543	1	179.998693	1	3	2	1	0.1301
H	1.1010516	1	118.786316	1	179.849909	1	5	6	1	0.1292
H	1.1005513	1	120.862017	1	-179.202680	1	6	1	2	0.1315
N	1.4165833	1	120.755793	1	175.241879	1	1	2	3	-0.2428
C	1.4439999	1	115.863068	1	29.455265	1	11	1	2	-0.0990
H	1.1239332	1	112.839316	1	48.205992	1	12	11	1	0.0602
H	1.1215105	1	110.024911	1	169.636918	1	12	11	1	0.0823
H	1.1229361	1	108.640125	1	-72.259969	1	12	11	1	0.0829
C	1.4419373	1	116.543042	1	-14.519721	1	11	1	6	-0.0990
H	1.1226952	1	108.836393	1	63.678037	1	16	11	1	0.0860
H	1.1220296	1	109.413429	1	-178.481302	1	16	11	1	0.0833
H	1.1241189	1	113.116440	1	-57.309647	1	16	11	1	0.0556
N	1.4055078	1	120.984391	1	175.542468	1	4	3	2	-0.3132
H	0.9976117	1	113.109179	1	28.073939	1	20	4	3	0.1726
H	0.9976253	1	113.120945	1	-27.678922	1	20	4	5	0.1725

A3

HEAT OF FORMATION = -5.973145 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-OMe

C	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0.0376
C	1.4133946	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	-0.1476
C	1.3917358	1	121.203687	1	0.0000000	0	2	1	-0.1699
C	1.3963885	1	119.911552	1	0.277208	1	3	2	0.0396
C	1.4046852	1	119.997920	1	0.308680	1	4	3	-0.1245
C	1.3864578	1	119.963719	1	-0.176979	1	5	4	-0.1537
H	1.1003115	1	120.734654	1	179.509160	1	2	1	0.1338
H	1.0991768	1	119.087438	1	-179.701268	1	3	2	0.1346
H	1.0997162	1	120.655418	1	179.643014	1	5	6	0.1465
H	1.1004685	1	120.973596	1	-179.111586	1	6	1	0.1349
N	1.4155696	1	120.560497	1	175.349283	1	1	2	-0.2467
C	1.4433444	1	116.046708	1	29.239053	1	11	1	-0.0971
H	1.1239274	1	112.766436	1	47.601865	1	12	11	0.0602
H	1.1215140	1	110.101571	1	169.031718	1	12	11	0.0833
H	1.1231169	1	108.643164	1	-72.794737	1	12	11	0.0830
C	1.4413865	1	116.821047	1	-13.288671	1	11	1	-0.0974
H	1.1229146	1	108.769406	1	62.919249	1	16	11	0.0873
H	1.1219329	1	109.438005	1	-179.222465	1	16	11	0.0843
H	1.1242032	1	113.074531	1	-58.032969	1	16	11	0.0557
O	1.3846485	1	124.874300	1	179.667980	1	4	3	-0.2120
C	1.4215543	1	119.187877	1	4.105772	1	20	1	-0.0746
H	1.1169598	1	110.865295	1	58.988481	1	21	20	0.0710
H	1.1173704	1	110.616952	1	-63.841200	1	21	20	0.0687
H	1.1194161	1	103.539524	1	177.684946	1	21	20	0.1029

A4

HEAT OF FORMATION = -14.100439 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-F

C	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0.0652
C	1.4168771	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	-0.1638
C	1.3869713	1	121.260027	1	0.0000000	0	2	1	-0.1304
C	1.4048608	1	120.145186	1	0.038781	1	3	2	0.0441
C	1.4045324	1	119.578277	1	0.061467	1	4	3	-0.1302
C	1.3878190	1	120.128148	1	0.127347	1	5	4	-0.1664
H	1.1006235	1	120.653178	1	-179.921795	1	2	1	0.1377
H	1.1000324	1	120.282618	1	-179.812046	1	3	2	0.1455
H	1.0999530	1	120.272680	1	179.849602	1	5	6	0.1454
H	1.1004441	1	120.775852	1	-179.695979	1	6	1	0.1373
N	1.4095759	1	120.914786	1	175.954344	1	1	2	-0.2533
C	1.4418658	1	116.840508	1	23.123853	1	11	1	-0.0935
H	1.1241593	1	112.582303	1	49.962426	1	12	11	0.0622
H	1.1215454	1	110.044027	1	171.238843	1	12	11	0.0860
H	1.1232857	1	108.769424	1	-70.496501	1	12	11	0.0853
C	1.4408985	1	117.209243	1	-16.497674	1	11	1	-0.0934
H	1.1231462	1	108.856812	1	65.723272	1	16	11	0.0870
H	1.1217391	1	109.733682	1	-176.172519	1	16	11	0.0866
H	1.1242239	1	112.703611	1	-54.977452	1	16	11	0.0598
F	1.3560706	1	120.187096	1	-179.994786	1	4	3	-0.1111

A5

HEAT OF FORMATION = 23.582128 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NMe2-Ph-Cl

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0820
C	1.4172432	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1820
C	1.3891315	1	120.993296	1	0.000000	0	2	1	-0.0889
C	1.3965218	1	120.229874	1	0.249597	1	3	2	-0.1055
C	1.3963193	1	119.870624	1	0.169759	1	4	3	-0.0888
C	1.3893872	1	120.226555	1	-0.054255	1	5	4	-0.1835
H	1.1001233	1	120.808982	1	179.518037	1	2	1	0.1373
H	1.1010922	1	119.547312	1	-179.776395	1	3	2	0.1439
H	1.1010912	1	119.549761	1	179.658019	1	5	6	0.1438
H	1.1001163	1	120.975701	1	-179.434533	1	6	1	0.1371
N	1.4076053	1	121.056549	1	175.688756	1	1	2	-0.2560
C	1.4410537	1	117.169507	1	20.763237	1	11	1	-0.0920
H	1.1241851	1	112.514196	1	52.421580	1	12	11	0.0621
H	1.1216183	1	109.955732	1	173.627894	1	12	11	0.0863
H	1.1232555	1	108.881028	1	-68.117574	1	12	11	0.0861
C	1.4406441	1	117.329282	1	-17.600837	1	11	1	-0.0920
H	1.1233112	1	108.884074	1	66.337982	1	16	11	0.0868
H	1.1216524	1	109.837620	1	-175.471840	1	16	11	0.0864
H	1.1242478	1	112.621295	1	-54.278071	1	16	11	0.0612
Cl	1.7007965	1	120.062681	1	179.986177	1	4	3	-0.0245

A6

HEAT OF FORMATION = 35.148037 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NMe2-Ph-Br

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0965
C	1.4179444	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1905
C	1.3890351	1	120.821096	1	0.000000	0	2	1	-0.0671
C	1.3973393	1	120.698920	1	0.385722	1	3	2	-0.2138
C	1.3961097	1	119.160145	1	0.254363	1	4	3	-0.0667
C	1.3883485	1	120.840235	1	-0.124936	1	5	4	-0.1951
H	1.1000830	1	120.698419	1	179.489394	1	2	1	0.1381
H	1.1018758	1	119.026898	1	-179.615290	1	3	2	0.1430
H	1.1021228	1	118.951693	1	179.588701	1	5	6	0.1426
H	1.1000150	1	121.023168	1	-178.915201	1	6	1	0.1373
N	1.4055605	1	120.629393	1	175.785219	1	1	2	-0.2614
C	1.4407178	1	117.262075	1	25.020757	1	11	1	-0.0891
H	1.1241381	1	112.320844	1	46.570588	1	12	11	0.0659
H	1.1214696	1	110.250693	1	167.762202	1	12	11	0.0860
H	1.1236323	1	108.803658	1	-73.667141	1	12	11	0.0843
C	1.4389672	1	117.878969	1	-10.974960	1	11	1	-0.0893
H	1.1231086	1	109.004698	1	60.971612	1	16	11	0.0884
H	1.1218477	1	109.584686	1	179.121071	1	16	11	0.0871
H	1.1243164	1	112.608313	1	-59.801934	1	16	11	0.0600
Br	1.8704314	1	120.435661	1	-179.940183	1	4	3	0.0438

A7

HEAT OF FORMATION = 23.549932 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NMe2-Ph-Me

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0677
C	1.4162930	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1783
C	1.3890029	1	120.828389	1	0.000000	0	2	1	-0.0984
C	1.3986342	1	121.132162	1	0.375996	1	3	2	-0.1109
C	1.3975082	1	118.408398	1	0.150623	1	4	3	-0.0982
C	1.3895016	1	121.289052	1	-0.096767	1	5	4	-0.1840
H	1.0999923	1	120.617794	1	179.624039	1	2	1	0.1318
H	1.1008810	1	119.285285	1	-179.563818	1	3	2	0.1283
H	1.1010397	1	119.198568	1	179.596564	1	5	6	0.1277
H	1.0997972	1	121.042617	1	-179.276170	1	6	1	0.1311
N	1.4117329	1	120.610422	1	175.354040	1	1	2	-0.2511
C	1.4424728	1	116.436724	1	28.206798	1	11	1	-0.0947
H	1.1241049	1	112.645176	1	47.445363	1	12	11	0.0615
H	1.1214873	1	110.175720	1	168.822714	1	12	11	0.0831
H	1.1233741	1	108.655243	1	-72.872128	1	12	11	0.0838
C	1.4407891	1	117.025262	1	-13.036683	1	11	1	-0.0951
H	1.1226050	1	108.821984	1	63.318356	1	16	11	0.0873
H	1.1217552	1	109.565019	1	-178.719652	1	16	11	0.0840
H	1.1242559	1	112.920355	1	-57.520748	1	16	11	0.0567
C	1.4795967	1	120.804381	1	179.396741	1	4	3	-0.1702
H	1.1179029	1	110.978737	1	29.818651	1	20	4	0.0787
H	1.1179066	1	110.974270	1	150.409448	1	20	4	0.0787
H	1.1195118	1	110.067047	1	-89.896903	1	20	4	0.0804

A8

HEAT OF FORMATION = 31.098099 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NMe2-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0751
C	1.4163343	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1862
C	1.3908475	1	120.800528	1	0.000000	0	2	1	-0.0976
C	1.3932427	1	120.650077	1	0.237491	1	3	2	-0.1717
C	1.3929640	1	119.357372	1	0.222344	1	4	3	-0.0977
C	1.3904857	1	120.807656	1	-0.074186	1	5	4	-0.1871
H	1.0998059	1	120.751963	1	179.487750	1	2	1	0.1311
H	1.1003031	1	119.377229	1	-179.794104	1	3	2	0.1282
H	1.1004992	1	119.309713	1	179.620024	1	5	6	0.1278
H	1.0997131	1	120.980609	1	-179.398870	1	6	1	0.1312
N	1.4107795	1	121.013125	1	175.640743	1	1	2	-0.2546
C	1.4413523	1	116.920962	1	21.544074	1	11	1	-0.0929
H	1.1241453	1	112.686555	1	52.288693	1	12	11	0.0598
H	1.1216954	1	109.922098	1	173.549661	1	12	11	0.0837
H	1.1231434	1	108.828433	1	-68.284439	1	12	11	0.0852
C	1.4410032	1	117.047517	1	-18.342945	1	11	1	-0.0929
H	1.1231474	1	108.827656	1	66.601285	1	16	11	0.0859
H	1.1217131	1	109.834954	1	-175.264689	1	16	11	0.0839
H	1.1242250	1	112.736882	1	-54.029457	1	16	11	0.0589
H	1.0986113	1	120.295966	1	-179.920071	1	4	3	0.1296

A9

HEAT OF FORMATION = -126.738722 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-CF3

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1275
C	1.4208019	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2048
C	1.3869132	1	120.842596	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0402
C	1.3962352	1	120.451083	1	0.191312	1	3	2	1	-0.2191
C	1.3958480	1	119.665068	1	0.012810	1	4	3	2	-0.0398
C	1.3871838	1	120.618588	1	0.163905	1	5	4	3	-0.2082
H	1.1001222	1	120.592428	1	179.999644	1	2	1	6	0.1412
H	1.1022969	1	119.868363	1	-179.678304	1	3	2	1	0.1471
H	1.1024522	1	119.799820	1	179.626756	1	5	6	1	0.1467
H	1.1000068	1	120.856753	1	-179.085251	1	6	1	2	0.1407
N	1.3963340	1	120.646095	1	177.060313	1	1	2	3	-0.2748
C	1.4377864	1	118.445616	1	20.949849	1	11	1	2	-0.0806
H	1.1243557	1	111.852359	1	48.269990	1	12	11	1	0.0701
H	1.1213938	1	110.309769	1	169.151600	1	12	11	1	0.0884
H	1.1241968	1	109.225941	1	-71.906031	1	12	11	1	0.0835
C	1.4367457	1	119.030404	1	-6.914612	1	11	1	6	-0.0808
H	1.1237567	1	109.149431	1	56.866728	1	16	11	1	0.0886
H	1.1218191	1	109.670000	1	175.283463	1	16	11	1	0.0893
H	1.1242260	1	112.157209	1	-63.748952	1	16	11	1	0.0639
C	1.5177073	1	120.186048	1	178.970649	1	4	3	2	0.4731
F	1.3748586	1	114.734656	1	30.059179	1	20	4	3	-0.1706
F	1.3750145	1	114.705409	1	150.422012	1	20	4	3	-0.1707
F	1.3755957	1	114.422667	1	-89.787805	1	20	4	3	-0.1704

A10

HEAT OF FORMATION = 61.233929 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-CN

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1185
C	1.4194830	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2037
C	1.3869842	1	121.025412	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0500
C	1.4019233	1	120.428408	1	0.031717	1	3	2	1	-0.0726
C	1.4007698	1	119.335526	1	0.055015	1	4	3	2	-0.0498
C	1.3871031	1	120.670485	1	0.306328	1	5	4	3	-0.2067
H	1.1004724	1	120.546588	1	179.912194	1	2	1	6	0.1392
H	1.1011902	1	119.686859	1	179.992270	1	3	2	1	0.1421
H	1.1014836	1	119.551439	1	179.592977	1	5	6	1	0.1415
H	1.0998717	1	120.819721	1	-179.307863	1	6	1	2	0.1390
N	1.3980074	1	120.800382	1	177.050761	1	1	2	3	-0.2715
C	1.4387950	1	118.185543	1	20.484554	1	11	1	2	-0.0824
H	1.1244534	1	111.913545	1	48.114766	1	12	11	1	0.0685
H	1.1213012	1	110.324822	1	169.071133	1	12	11	1	0.0879
H	1.1238845	1	109.108464	1	-72.018365	1	12	11	1	0.0839
C	1.4374155	1	118.689191	1	-9.434099	1	11	1	6	-0.0824
H	1.1235993	1	109.240086	1	60.372916	1	16	11	1	0.0879
H	1.1217488	1	109.758483	1	178.843846	1	16	11	1	0.0887
H	1.1245154	1	112.154114	1	-60.212456	1	16	11	1	0.0634
C	1.4186951	1	120.311265	1	179.973543	1	4	3	2	-0.0855
N	1.1638772	1	179.988075	1	0.734567	1	20	4	3	-0.0560

A11

HEAT OF FORMATION = -59.389823 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-COOEt

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1257
C	1.4206961	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2165
C	1.3867283	1	120.739193	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0304
C	1.3995562	1	120.810493	1	0.336309	1	3	2	1	-0.1688
C	1.4010210	1	119.129781	1	0.185223	1	4	3	2	-0.0324
C	1.3863528	1	120.787882	1	-0.136152	1	5	4	3	-0.2174
H	1.0998380	1	120.633671	1	179.706374	1	2	1	6	0.1382
H	1.1027790	1	119.826088	1	-179.674868	1	3	2	1	0.1513
H	1.1032778	1	120.114828	1	179.767358	1	5	6	1	0.1538
H	1.0997683	1	120.624730	1	-179.205976	1	6	1	2	0.1386
N	1.3979622	1	120.759768	1	176.165887	1	1	2	3	-0.2690
C	1.4392754	1	118.113370	1	20.671793	1	11	1	2	-0.0837
H	1.1242542	1	111.989947	1	47.265112	1	12	11	1	0.0690
H	1.1215151	1	110.281070	1	168.236900	1	12	11	1	0.0870
H	1.1237687	1	109.010205	1	-72.916654	1	12	11	1	0.0843
C	1.4377493	1	118.658876	1	-10.402135	1	11	1	6	-0.0839
H	1.1234874	1	109.278768	1	61.418789	1	16	11	1	0.0885
H	1.1218168	1	109.802905	1	179.893509	1	16	11	1	0.0879
H	1.1245139	1	112.195182	1	-59.149521	1	16	11	1	0.0639
C	1.4639226	1	121.917980	1	179.916754	1	4	3	2	0.3560
O	1.2361964	1	128.081273	1	0.121012	1	20	4	5	-0.3684
O	1.3719785	1	114.341906	1	0.374057	1	20	4	3	-0.2837
C	1.4385788	1	116.159457	1	179.882014	1	22	20	4	-0.0099
H	1.1212796	1	108.723359	1	59.352516	1	23	22	20	0.0903
H	1.1212879	1	108.729387	1	-59.229365	1	23	22	20	0.0907
C	1.5093039	1	106.245407	1	-179.937175	1	23	22	20	-0.2181
H	1.1160951	1	110.604780	1	60.002733	1	26	23	22	0.0862
H	1.1160841	1	110.614402	1	-60.029163	1	26	23	22	0.0858
H	1.1160818	1	108.974982	1	179.985581	1	26	23	22	0.0849

A12

HEAT OF FORMATION = -7.199444 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1180
C	1.4198147	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2104
C	1.3869462	1	120.797129	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0517
C	1.3998149	1	121.269352	1	0.391157	1	3	2	1	-0.2069
C	1.4019385	1	118.222433	1	0.328282	1	4	3	2	-0.0342
C	1.3863662	1	121.456753	1	-0.288702	1	5	4	3	-0.2134
H	1.0999135	1	120.560652	1	179.480886	1	2	1	6	0.1357
H	1.1018815	1	118.669669	1	-179.616291	1	3	2	1	0.1304
H	1.1038917	1	119.838558	1	179.711142	1	5	6	1	0.1534
H	1.0999165	1	120.814836	1	-178.981669	1	6	1	2	0.1375
N	1.4004893	1	120.762778	1	175.868211	1	1	2	3	-0.2662
C	1.4396159	1	117.800951	1	22.275067	1	11	1	2	-0.0854
H	1.1242165	1	112.107802	1	47.030813	1	12	11	1	0.0672
H	1.1215334	1	110.254597	1	168.083754	1	12	11	1	0.0868
H	1.1237043	1	108.940726	1	-73.107567	1	12	11	1	0.0838
C	1.4382786	1	118.369322	1	-10.714920	1	11	1	6	-0.0859
H	1.1232596	1	109.180941	1	60.997474	1	16	11	1	0.0892
H	1.1219348	1	109.735313	1	179.347915	1	16	11	1	0.0872
H	1.1245237	1	112.359888	1	-59.676234	1	16	11	1	0.0628
C	1.4725653	1	122.390011	1	-179.789433	1	4	3	2	0.2742
O	1.2398077	1	121.721763	1	1.299246	1	20	4	5	-0.3104
C	1.4967467	1	117.467948	1	1.454945	1	20	4	3	-0.2654
H	1.1170483	1	109.990905	1	58.697120	1	22	20	4	0.0994
H	1.1170901	1	109.910692	1	-61.257440	1	22	20	4	0.0990
H	1.1174798	1	110.339918	1	178.785711	1	22	20	4	0.1054

A13

HEAT OF FORMATION = 31.872943 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1473
C	1.4222749	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2177
C	1.3840479	1	121.142823	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0220
C	1.4051319	1	120.048793	1	0.023663	1	3	2	1	-0.1955
C	1.4049998	1	119.914900	1	0.026281	1	4	3	2	-0.0217
C	1.3842233	1	120.124400	1	0.321319	1	5	4	3	-0.2201
H	1.1006140	1	120.537286	1	179.964751	1	2	1	6	0.1461
H	1.1043065	1	119.994764	1	179.965601	1	3	2	1	0.1666
H	1.1044151	1	119.954655	1	179.622209	1	5	6	1	0.1664
H	1.1001819	1	120.707105	1	-179.345079	1	6	1	2	0.1457
N	1.3895973	1	120.855441	1	177.217080	1	1	2	3	-0.2743
C	1.4380172	1	118.996894	1	17.916275	1	11	1	2	-0.0796
H	1.1244642	1	111.448905	1	47.773176	1	12	11	1	0.0752
H	1.1214243	1	110.365719	1	168.419469	1	12	11	1	0.0916
H	1.1239851	1	109.382273	1	-72.327938	1	12	11	1	0.0850
C	1.4367294	1	119.517324	1	-5.536855	1	11	1	6	-0.0795
H	1.1236348	1	109.440004	1	58.312872	1	16	11	1	0.0895
H	1.1217386	1	109.838936	1	177.049041	1	16	11	1	0.0925
H	1.1244353	1	111.683923	1	-62.196870	1	16	11	1	0.0695
N	1.4772156	1	120.024660	1	-179.942428	1	4	3	2	0.5777
O	1.2036448	1	119.146682	1	-0.479337	1	20	4	3	-0.3712
O	1.2036552	1	119.147806	1	-0.377764	1	20	4	5	-0.3713

A14

HEAT OF FORMATION = -1.295387 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NMe2-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1220
C	1.4202572	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2114
C	1.3865800	1	120.791551	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0472
C	1.4006792	1	121.009426	1	0.456508	1	3	2	1	-0.2284
C	1.4005132	1	118.662701	1	0.149609	1	4	3	2	-0.0296
C	1.3859300	1	121.159473	1	-0.132545	1	5	4	3	-0.2150
H	1.0999654	1	120.556330	1	179.618334	1	2	1	6	0.1362
H	1.1018380	1	119.276219	1	-179.681333	1	3	2	1	0.1307
H	1.1033733	1	120.066354	1	179.752477	1	5	6	1	0.1514
H	1.0999484	1	120.733586	1	-179.094460	1	6	1	2	0.1377
N	1.3992547	1	120.804388	1	175.788633	1	1	2	3	-0.2663
C	1.4395757	1	117.963793	1	21.526552	1	11	1	2	-0.0852
H	1.1242869	1	112.065178	1	48.858512	1	12	11	1	0.0673
H	1.1214148	1	110.303129	1	169.922208	1	12	11	1	0.0875
H	1.1237309	1	108.994955	1	-71.345108	1	12	11	1	0.0845
C	1.4382127	1	118.374480	1	-11.052704	1	11	1	6	-0.0857
H	1.1234809	1	109.139041	1	61.509085	1	16	11	1	0.0891
H	1.1218064	1	109.765493	1	179.882262	1	16	11	1	0.0878
H	1.1243888	1	112.312901	1	-59.118566	1	16	11	1	0.0637
C	1.4650383	1	120.315876	1	-179.960749	1	4	3	2	0.2306
H	1.1148663	1	115.037962	1	0.266410	1	20	4	3	0.0839
O	1.2344629	1	123.988344	1	0.145379	1	20	4	5	-0.3034

A15

HEAT OF FORMATION = 20.037074 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
NH2-Ph-NH2

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0078
C	1.4118676	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1510
C	1.3870588	1	121.224101	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1507
C	1.4118960	1	120.703618	1	0.062747	1	3	2	1	0.0084
C	1.4127467	1	118.155471	1	0.752711	1	4	3	2	-0.1509
C	1.3859947	1	121.039097	1	-0.809245	1	5	4	3	-0.1501
H	1.1010004	1	119.932173	1	179.809715	1	2	1	6	0.1298
H	1.1005764	1	119.093876	1	-179.361554	1	3	2	1	0.1310
H	1.1009341	1	118.970191	1	179.421474	1	5	6	1	0.1303
H	1.1010856	1	120.066225	1	-179.823569	1	6	1	2	0.1305
N	1.4049965	1	120.951115	1	175.210833	1	1	2	3	-0.3134
H	0.9974154	1	113.243831	1	27.482987	1	11	1	2	0.1731
H	0.9974166	1	113.232899	1	-27.582232	1	11	1	6	0.1731
N	1.4051596	1	120.875281	1	-175.314097	1	4	3	2	-0.3145
H	0.9973519	1	113.284446	1	-27.484830	1	14	4	3	0.1733
H	0.9973957	1	113.288238	1	27.386260	1	14	4	5	0.1733

A16

HEAT OF FORMATION = -16.546565 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
NH2-Ph-OMe

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0172
C	1.4110562	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1552
C	1.3909372	1	120.802354	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1654
C	1.3963546	1	119.992509	1	0.292995	1	3	2	1	0.0381
C	1.4070631	1	120.199731	1	0.039608	1	4	3	2	-0.1196
C	1.3865411	1	119.684241	1	-0.025064	1	5	4	3	-0.1558
H	1.1003046	1	120.224196	1	179.945547	1	2	1	6	0.1321
H	1.0994396	1	119.131310	1	-179.776027	1	3	2	1	0.1349
H	1.0992897	1	120.879878	1	179.796298	1	5	6	1	0.1478
H	1.1005698	1	120.052717	1	179.987663	1	6	1	2	0.1336
N	1.4040863	1	120.883918	1	175.389886	1	1	2	3	-0.3174
H	0.9970655	1	113.507076	1	27.309528	1	11	1	2	0.1762
H	0.9968578	1	113.495366	1	-26.881125	1	11	1	6	0.1766
O	1.3846902	1	124.840057	1	179.224694	1	4	3	2	-0.2119
C	1.4215348	1	119.259596	1	5.628212	1	14	1	2	-0.0748
H	1.1169994	1	110.941197	1	57.697922	1	15	14	4	0.0717
H	1.1173318	1	110.577579	1	-65.190187	1	15	14	4	0.0684
H	1.1195501	1	103.514174	1	176.384781	1	15	14	4	0.1033

A17

HEAT OF FORMATION = -24.609478 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NH2-Ph-F

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0454
C	1.4150885	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1683
C	1.3872272	1	120.666407	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1264
C	1.4056012	1	120.120704	1	0.032294	1	3	2	1	0.0435
C	1.4055712	1	119.939208	1	0.033073	1	4	3	2	-0.1259
C	1.3875666	1	119.880659	1	0.196936	1	5	4	3	-0.1690
H	1.1002231	1	120.130056	1	-179.902373	1	2	1	6	0.1370
H	1.1001127	1	120.347742	1	-179.921524	1	3	2	1	0.1464
H	1.0998378	1	120.448326	1	179.575937	1	5	6	1	0.1468
H	1.1007887	1	120.043742	1	179.834372	1	6	1	2	0.1365
N	1.3990621	1	120.646078	1	175.772660	1	1	2	3	-0.3256
H	0.9956415	1	114.353837	1	25.876614	1	11	1	2	0.1852
H	0.9954797	1	114.363741	1	-25.382404	1	11	1	6	0.1850
F	1.3564639	1	120.038587	1	179.893151	1	4	3	2	-0.1106

A18

HEAT OF FORMATION = 13.082685 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NH2-Ph-Cl

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0627
C	1.4155598	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1861
C	1.3887233	1	120.496017	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0849
C	1.3971044	1	120.215797	1	-0.090119	1	3	2	1	-0.1065
C	1.3971766	1	120.168455	1	0.044397	1	4	3	2	-0.0845
C	1.3893341	1	120.041808	1	0.409559	1	5	4	3	-0.1865
H	1.1002470	1	120.220195	1	179.999175	1	2	1	6	0.1365
H	1.1013520	1	119.626827	1	179.914373	1	3	2	1	0.1448
H	1.1010171	1	119.693481	1	179.378470	1	5	6	1	0.1451
H	1.1000578	1	120.158942	1	-179.824070	1	6	1	2	0.1361
N	1.3970913	1	120.651934	1	175.804183	1	1	2	3	-0.3292
H	0.9953497	1	114.626633	1	25.210306	1	11	1	2	0.1880
H	0.9954089	1	114.633336	1	-24.808321	1	11	1	6	0.1879
Cl	1.7010538	1	119.916561	1	-179.973890	1	4	3	2	-0.0233

A19

HEAT OF FORMATION = 24.670683 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NH2-Ph-Br

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0785
C	1.4135534	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1973
C	1.3884657	1	120.659754	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0619
C	1.3978211	1	120.381982	1	0.074108	1	3	2	1	-0.2149
C	1.3972567	1	119.829671	1	-0.018080	1	4	3	2	-0.0628
C	1.3894923	1	120.375890	1	0.246033	1	5	4	3	-0.1975
H	1.1003243	1	120.109770	1	179.949545	1	2	1	6	0.1360
H	1.1018888	1	119.296095	1	-179.886919	1	3	2	1	0.1447
H	1.1015964	1	119.181748	1	179.541540	1	5	6	1	0.1446
H	1.1004045	1	120.281486	1	179.670055	1	6	1	2	0.1365
N	1.3937878	1	121.094364	1	175.942755	1	1	2	3	-0.3336
H	0.9949075	1	115.008698	1	24.050192	1	11	1	2	0.1919
H	0.9948761	1	115.035044	1	-24.046949	1	11	1	6	0.1923
Br	1.8719994	1	120.089596	1	179.968985	1	4	3	2	0.0434

A20

HEAT OF FORMATION = 12.945242 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NH2-Ph-Me

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0497
C	1.4136774	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1867
C	1.3891957	1	120.605860	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0933
C	1.3992175	1	120.825226	1	0.571198	1	3	2	1	-0.1130
C	1.3996269	1	118.838486	1	0.106081	1	4	3	2	-0.0937
C	1.3887889	1	121.065344	1	-0.348776	1	5	4	3	-0.1861
H	1.1003132	1	120.059268	1	179.688037	1	2	1	6	0.1296
H	1.1006005	1	119.499340	1	-179.577315	1	3	2	1	0.1295
H	1.1008458	1	119.412382	1	179.926596	1	5	6	1	0.1290
H	1.1002553	1	120.155107	1	-179.690741	1	6	1	2	0.1301
N	1.4004506	1	120.770070	1	175.260896	1	1	2	3	-0.3252
H	0.9960891	1	114.089528	1	25.946008	1	11	1	2	0.1811
H	0.9960846	1	114.079353	1	-25.998967	1	11	1	6	0.1811
C	1.4800006	1	120.603644	1	-179.368978	1	4	3	2	-0.1707
H	1.1195741	1	109.999305	1	89.992660	1	14	4	3	0.0820
H	1.1178618	1	110.998030	1	-150.352657	1	14	4	3	0.0782
H	1.1176911	1	111.038638	1	-29.682977	1	14	4	3	0.0782

A21

HEAT OF FORMATION = 20.499686 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NH2-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0563
C	1.4147591	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1910
C	1.3900121	1	120.425719	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0930
C	1.3938996	1	120.524298	1	0.473706	1	3	2	1	-0.1734
C	1.3939010	1	119.720842	1	0.034958	1	4	3	2	-0.0932
C	1.3901109	1	120.586124	1	-0.166964	1	5	4	3	-0.1912
H	1.1000788	1	120.054628	1	179.824972	1	2	1	6	0.1297
H	1.1003059	1	119.521353	1	-179.541129	1	3	2	1	0.1292
H	1.1003529	1	119.495803	1	179.777885	1	5	6	1	0.1290
H	1.0999468	1	120.103420	1	-179.971419	1	6	1	2	0.1299
N	1.3992715	1	120.828247	1	175.615349	1	1	2	3	-0.3289
H	0.9955969	1	114.354364	1	25.485032	1	11	1	2	0.1832
H	0.9956209	1	114.344427	1	-25.310951	1	11	1	6	0.1833
H	1.0988595	1	120.141903	1	179.945418	1	4	3	2	0.1300

A22

HEAT OF FORMATION = -137.197336 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NH2-Ph-CF3

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1080
C	1.4180287	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2085
C	1.3872613	1	120.437485	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0368
C	1.3967174	1	120.305147	1	0.149764	1	3	2	1	-0.2182
C	1.3971158	1	120.092279	1	0.000406	1	4	3	2	-0.0368
C	1.3871923	1	120.262464	1	0.149919	1	5	4	3	-0.2086
H	1.1001646	1	120.178296	1	-179.965642	1	2	1	6	0.1401
H	1.1022422	1	119.990910	1	-179.577766	1	3	2	1	0.1487
H	1.1021744	1	120.033757	1	179.381366	1	5	6	1	0.1487
H	1.1001374	1	120.157328	1	179.994785	1	6	1	2	0.1400
N	1.3878311	1	120.744037	1	176.097263	1	1	2	3	-0.3443
H	0.9931078	1	116.222274	1	21.741038	1	11	1	2	0.2027
H	0.9931143	1	116.215497	1	-21.251815	1	11	1	6	0.2027
C	1.5185173	1	119.971421	1	179.144290	1	4	3	2	0.4724
F	1.3746692	1	114.740407	1	29.900705	1	14	4	3	-0.1699
F	1.3746700	1	114.734409	1	150.309872	1	14	4	3	-0.1699
F	1.3757006	1	114.353729	1	-89.900272	1	14	4	3	-0.1702

A23

HEAT OF FORMATION = 50.776206 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NH2-Ph-CN

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0992
C	1.4169439	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.2077
C	1.3875425	1	120.652516	1	0.000000	0	2	1	-0.0465
C	1.4016022	1	120.222943	1	0.042287	1	3	2	-0.0713
C	1.4021340	1	119.827193	1	0.075095	1	4	3	-0.0468
C	1.3863715	1	120.298928	1	0.231280	1	5	4	-0.2072
H	1.1004701	1	120.088703	1	179.954195	1	2	1	0.1380
H	1.1010759	1	119.760356	1	-179.919514	1	3	2	0.1436
H	1.1012536	1	119.822440	1	179.503219	1	5	6	0.1435
H	1.1003841	1	120.078533	1	-179.862829	1	6	1	0.1380
N	1.3892844	1	120.780770	1	175.994549	1	1	2	-0.3421
H	0.9933409	1	116.009786	1	22.167737	1	11	1	0.2000
H	0.9932784	1	115.946270	1	-22.050219	1	11	1	0.1999
C	1.4192932	1	120.089189	1	-179.998889	1	4	3	-0.0873
N	1.1638027	1	179.996270	1	-10.186467	1	14	4	-0.0535

A24

HEAT OF FORMATION = -68.017234 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

NH2-Ph-COOEt

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.1122
C	1.4183669	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.2227
C	1.3867696	1	120.500889	1	0.000000	0	2	1	-0.0255
C	1.4000891	1	120.368931	1	0.282138	1	3	2	-0.1700
C	1.4023654	1	119.785487	1	-0.031532	1	4	3	-0.0284
C	1.3859260	1	120.407417	1	0.065801	1	5	4	-0.2204
H	1.1000258	1	120.073611	1	179.969416	1	2	1	0.1365
H	1.1024602	1	120.113272	1	-179.818207	1	3	2	0.1531
H	1.1029952	1	120.404476	1	179.779111	1	5	6	0.1558
H	1.1000246	1	120.099083	1	179.994381	1	6	1	0.1376
N	1.3874076	1	120.665855	1	176.225834	1	1	2	-0.3472
H	0.9927398	1	116.358180	1	21.203015	1	11	1	0.2024
H	0.9927890	1	116.359629	1	-20.834316	1	11	1	0.2025
C	1.4649141	1	121.642946	1	179.870956	1	4	3	0.3549
O	1.2362413	1	128.013888	1	0.155015	1	14	4	-0.3680
O	1.3714237	1	114.382086	1	0.186189	1	14	4	-0.2836
C	1.4386160	1	116.194860	1	179.848600	1	16	14	-0.0098
H	1.1210615	1	108.668646	1	60.328578	1	17	16	0.0901
H	1.1212668	1	108.821492	1	-58.286778	1	17	16	0.0914
C	1.5094719	1	106.209890	1	-179.004622	1	17	16	-0.2183
H	1.1160615	1	110.593934	1	60.036930	1	20	17	0.0864
H	1.1160345	1	110.605262	1	-59.995040	1	20	17	0.0859
H	1.1160329	1	108.960386	1	-179.981897	1	20	17	0.0852

A25

HEAT OF FORMATION = -17.766009 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
NH2-Ph-COMe										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1046
C	1.4175260	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2176
C	1.3874892	1	120.612303	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0466
C	1.4003206	1	120.811578	1	0.661730	1	3	2	1	-0.2084
C	1.4029312	1	118.812466	1	0.123032	1	4	3	2	-0.0303
C	1.3861106	1	121.212765	1	-0.334782	1	5	4	3	-0.2165
H	1.1001468	1	120.001183	1	179.488111	1	2	1	6	0.1337
H	1.1014429	1	118.914542	1	-179.611171	1	3	2	1	0.1323
H	1.1037876	1	120.061439	1	179.865244	1	5	6	1	0.1550
H	1.0999056	1	120.280504	1	-179.563738	1	6	1	2	0.1366
N	1.3888189	1	120.771078	1	175.626512	1	1	2	3	-0.3442
H	0.9933954	1	116.090886	1	22.034309	1	11	1	2	0.1989
H	0.9936187	1	116.027417	1	-21.455651	1	11	1	6	0.1999
C	1.4736434	1	122.121269	1	179.900598	1	4	3	2	0.2733
O	1.2397528	1	121.695215	1	3.786407	1	14	4	5	-0.3098
C	1.4974420	1	117.526105	1	4.174517	1	14	4	3	-0.2653
H	1.1168105	1	110.108100	1	55.707497	1	16	14	4	0.0992
H	1.1170521	1	109.807891	1	-64.321233	1	16	14	4	0.0993
H	1.1174786	1	110.281440	1	175.862299	1	16	14	4	0.1059

A26

HEAT OF FORMATION = 21.553972 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
NH2-Ph-NO2										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1402
C	1.4202695	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2245
C	1.3838200	1	120.727225	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0166
C	1.4059316	1	120.004005	1	0.208031	1	3	2	1	-0.1977
C	1.4067509	1	120.192599	1	-0.027484	1	4	3	2	-0.0167
C	1.3841684	1	119.892617	1	0.147976	1	5	4	3	-0.2247
H	1.1004722	1	120.047079	1	179.968012	1	2	1	6	0.1450
H	1.1045569	1	120.062459	1	-179.868001	1	3	2	1	0.1678
H	1.1043163	1	120.151698	1	179.783902	1	5	6	1	0.1680
H	1.1007339	1	120.062661	1	-179.998643	1	6	1	2	0.1449
N	1.3781242	1	120.783950	1	176.802082	1	1	2	3	-0.3577
H	0.9907219	1	117.954506	1	16.792544	1	11	1	2	0.2175
H	0.9907772	1	117.952289	1	-16.341539	1	11	1	6	0.2175
N	1.4776159	1	119.950490	1	179.894618	1	4	3	2	0.5777
O	1.2035052	1	119.130280	1	-0.110938	1	14	4	3	-0.3703
O	1.2035208	1	119.125750	1	-0.122170	1	14	4	5	-0.3703

A27

HEAT OF FORMATION = -11.796569 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
NH2-Ph-CHO

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1078
C	1.4185667	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2178
C	1.3864419	1	120.446950	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0426
C	1.4011393	1	120.752133	1	0.571627	1	3	2	1	-0.2296
C	1.4012124	1	119.122485	1	-0.055303	1	4	3	2	-0.0257
C	1.3860939	1	120.985491	1	-0.109318	1	5	4	3	-0.2176
H	1.1000510	1	120.026617	1	179.709954	1	2	1	6	0.1348
H	1.1016661	1	119.468542	1	-179.568129	1	3	2	1	0.1321
H	1.1033088	1	120.210020	1	179.786842	1	5	6	1	0.1528
H	1.1000591	1	120.148200	1	-179.703914	1	6	1	2	0.1371
N	1.3886014	1	120.622116	1	175.721601	1	1	2	3	-0.3440
H	0.9931677	1	116.135088	1	21.725806	1	11	1	2	0.1999
H	0.9932492	1	116.105274	1	-21.751598	1	11	1	6	0.2007
C	1.4657502	1	120.119922	1	179.859227	1	4	3	2	0.2300
H	1.1148170	1	115.056903	1	0.663983	1	14	4	3	0.0845
O	1.2343865	1	123.957907	1	0.574114	1	14	4	5	-0.3025

A28

HEAT OF FORMATION = -52.967786 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
OMe-Ph-OMe

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0446
C	1.4011902	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1697
C	1.3899907	1	119.449555	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1231
C	1.4051729	1	119.829313	1	-0.113559	1	3	2	1	0.0445
C	1.4004692	1	120.702686	1	0.019826	1	4	3	2	-0.1697
C	1.3911990	1	119.504059	1	0.083982	1	5	4	3	-0.1234
H	1.0987947	1	121.093854	1	-179.918293	1	2	1	6	0.1395
H	1.0994940	1	120.776686	1	179.944700	1	3	2	1	0.1491
H	1.0988190	1	119.355588	1	179.937162	1	5	6	1	0.1393
H	1.0993626	1	119.461562	1	179.922367	1	6	1	2	0.1493
O	1.3844406	1	124.428587	1	179.927181	1	1	2	3	-0.2119
C	1.4216686	1	116.045797	1	1.058349	1	11	1	2	-0.0753
H	1.1171560	1	110.775468	1	60.802255	1	12	11	1	0.0713
H	1.1172121	1	110.711685	1	-62.115140	1	12	11	1	0.0710
H	1.1195346	1	103.465720	1	179.364713	1	12	11	1	0.1046
O	1.3844732	1	114.752455	1	-179.826277	1	4	3	2	-0.2116
C	1.4217635	1	116.006942	1	1.371155	1	16	4	5	-0.0754
H	1.1171004	1	110.803442	1	60.336938	1	17	16	4	0.0714
H	1.1171980	1	110.690132	1	-62.580649	1	17	16	4	0.0710
H	1.1196040	1	103.468815	1	178.912478	1	17	16	4	0.1046

A29

HEAT OF FORMATION = -60.772328 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

OMe-Ph-F

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0655
C	1.3985558	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1801
C	1.3917754	1	119.698556	1	0.000000	0	2	1	-0.1306
C	1.4051375	1	119.825156	1	0.171656	1	3	2	0.0535
C	1.4090992	1	120.357888	1	0.082258	1	4	3	-0.1332
C	1.3868213	1	119.760995	1	-0.335363	1	5	4	-0.1324
H	1.0992830	1	120.996140	1	179.953184	1	2	1	0.1420
H	1.0997212	1	120.504203	1	-179.852110	1	3	2	0.1488
H	1.0997986	1	120.575947	1	-179.874384	1	5	6	0.1509
H	1.0996239	1	119.379602	1	-179.924726	1	6	1	0.1545
O	1.3817812	1	124.659603	1	179.649857	1	1	2	-0.2081
C	1.4228540	1	116.156668	1	1.218969	1	11	1	-0.0770
H	1.1170476	1	110.746303	1	60.259310	1	12	11	0.0736
H	1.1170458	1	110.629538	1	-62.682290	1	12	11	0.0732
H	1.1196196	1	103.384194	1	178.834196	1	12	11	0.1079
F	1.3560470	1	119.893266	1	179.949138	1	4	3	-0.1084

A30

HEAT OF FORMATION = -22.983766 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

OMe-Ph-Cl

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0801
C	1.3997281	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1966
C	1.3940787	1	119.423345	1	0.000000	0	2	1	-0.0889
C	1.3961201	1	119.960304	1	-0.116137	1	3	2	-0.0971
C	1.4014473	1	120.580423	1	-0.019113	1	4	3	-0.0930
C	1.3884128	1	119.916009	1	0.145178	1	5	4	-0.1484
H	1.0987375	1	121.027798	1	-179.809211	1	2	1	0.1419
H	1.1008385	1	119.713840	1	179.950693	1	3	2	0.1471
H	1.1008777	1	119.865112	1	179.944670	1	5	6	0.1492
H	1.0992704	1	119.478889	1	179.755090	1	6	1	0.1542
O	1.3808721	1	124.437819	1	179.145443	1	1	2	-0.2084
C	1.4228483	1	116.225632	1	7.076654	1	11	1	-0.0770
H	1.1169505	1	110.913102	1	56.469047	1	12	11	0.0748
H	1.1170947	1	110.539249	1	-66.505651	1	12	11	0.0730
H	1.1198661	1	103.380138	1	175.143127	1	12	11	0.1078
Cl	1.7005996	1	119.794778	1	-179.999809	1	4	3	-0.0187

A31

HEAT OF FORMATION = -11.315289 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

OMe-Ph-Br

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0925
C	1.3994448	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2066
C	1.3942907	1	119.485480	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0666
C	1.3964644	1	120.185798	1	0.042225	1	3	2	1	-0.2041
C	1.4007124	1	120.140721	1	-0.032894	1	4	3	2	-0.0722
C	1.3886741	1	120.277612	1	0.027302	1	5	4	3	-0.1576
H	1.0988346	1	121.069000	1	179.953915	1	2	1	6	0.1419
H	1.1013474	1	119.250656	1	-179.973838	1	3	2	1	0.1470
H	1.1015903	1	119.357459	1	179.990917	1	5	6	1	0.1489
H	1.0992976	1	119.524902	1	-179.985460	1	6	1	2	0.1545
O	1.3796220	1	124.594506	1	-179.967289	1	1	2	3	-0.2072
C	1.4233823	1	116.274060	1	-0.466925	1	11	1	2	-0.0776
H	1.1171056	1	110.612133	1	62.106762	1	12	11	1	0.0746
H	1.1170182	1	110.697147	1	-60.842528	1	12	11	1	0.0748
H	1.1195905	1	103.369481	1	-179.379767	1	12	11	1	0.1087
Br	1.8722240	1	119.990015	1	179.955614	1	4	3	2	0.0488

A32

HEAT OF FORMATION = -23.388127 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

OMe-Ph-Me

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0732
C	1.3983676	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2004
C	1.3952431	1	119.374757	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0952
C	1.3968483	1	120.636389	1	0.093552	1	3	2	1	-0.1046
C	1.4030336	1	119.409376	1	-0.029317	1	4	3	2	-0.1010
C	1.3876385	1	120.790096	1	-0.043339	1	5	4	3	-0.1516
H	1.0985047	1	121.035382	1	179.925621	1	2	1	6	0.1354
H	1.1002410	1	119.392845	1	-179.941759	1	3	2	1	0.1317
H	1.1004777	1	119.756451	1	179.801206	1	5	6	1	0.1334
H	1.0989718	1	119.472129	1	179.974888	1	6	1	2	0.1478
O	1.3822937	1	124.603435	1	-179.706992	1	1	2	3	-0.2113
C	1.4223130	1	116.096427	1	-2.882738	1	11	1	2	-0.0757
H	1.1169905	1	110.687522	1	63.352418	1	12	11	1	0.0714
H	1.1170565	1	110.793288	1	-59.532021	1	12	11	1	0.0722
H	1.1192862	1	103.463030	1	-178.146474	1	12	11	1	0.1047
C	1.4807836	1	120.905347	1	179.995259	1	4	3	2	-0.1736
H	1.1173483	1	111.374932	1	0.041453	1	16	4	3	0.0787
H	1.1188498	1	110.289529	1	120.400562	1	16	4	3	0.0824
H	1.1187616	1	110.308970	1	-120.264414	1	16	4	3	0.0825

A33

HEAT OF FORMATION = -15.846386 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

OMe-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0779
C	1.3995903	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2038
C	1.3952453	1	119.102690	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0956
C	1.3923644	1	120.525912	1	-0.306539	1	3	2	1	-0.1650
C	1.3973112	1	120.046946	1	0.142829	1	4	3	2	-0.0997
C	1.3898155	1	120.442154	1	0.098943	1	5	4	3	-0.1560
H	1.0982245	1	121.089790	1	-179.928445	1	2	1	6	0.1358
H	1.1001684	1	119.436870	1	179.821668	1	3	2	1	0.1310
H	1.1001813	1	119.640445	1	179.821073	1	5	6	1	0.1332
H	1.0986887	1	119.498150	1	179.759451	1	6	1	2	0.1480
O	1.3816827	1	124.510800	1	-179.816400	1	1	2	3	-0.2118
C	1.4225875	1	116.218843	1	-0.307825	1	11	1	2	-0.0756
H	1.1170594	1	110.661533	1	61.605320	1	12	11	1	0.0721
H	1.1170516	1	110.659803	1	-61.260082	1	12	11	1	0.0722
H	1.1194512	1	103.461276	1	-179.832016	1	12	11	1	0.1052
H	1.0992165	1	120.067685	1	-179.828055	1	4	3	2	0.1321

A34

HEAT OF FORMATION = -172.779787 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

OMe-Ph-CF3

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1102
C	1.4015168	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2125
C	1.3935712	1	119.204011	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0430
C	1.3949079	1	120.149115	1	-0.166936	1	3	2	1	-0.2017
C	1.3998748	1	120.489226	1	-0.063781	1	4	3	2	-0.0507
C	1.3873889	1	120.133309	1	0.193041	1	5	4	3	-0.1625
H	1.0985807	1	121.062787	1	-179.728365	1	2	1	6	0.1467
H	1.1020625	1	120.060455	1	-179.791876	1	3	2	1	0.1513
H	1.1021781	1	120.153522	1	179.637346	1	5	6	1	0.1533
H	1.0993170	1	119.552275	1	179.680142	1	6	1	2	0.1591
O	1.3774712	1	124.374344	1	179.260701	1	1	2	3	-0.2044
C	1.4244508	1	116.367328	1	5.953877	1	11	1	2	-0.0790
H	1.1170041	1	110.776878	1	57.454377	1	12	11	1	0.0777
H	1.1170021	1	110.519514	1	-65.492087	1	12	11	1	0.0763
H	1.1197471	1	103.316906	1	176.119811	1	12	11	1	0.1118
C	1.5204019	1	119.823122	1	179.256868	1	4	3	2	0.4707
F	1.3746259	1	114.597634	1	29.807183	1	16	4	3	-0.1688
F	1.3742525	1	114.687827	1	150.124862	1	16	4	3	-0.1675
F	1.3750651	1	114.309973	1	-89.967544	1	16	4	3	-0.1670

A35

HEAT OF FORMATION = 15.053965 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
OMe-Ph-CN

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1037
C	1.4009705	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2125
C	1.3923970	1	119.532381	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0527
C	1.4005374	1	120.027722	1	0.035663	1	3	2	1	-0.0544
C	1.4045579	1	120.245845	1	-0.018090	1	4	3	2	-0.0594
C	1.3877879	1	120.135138	1	0.017377	1	5	4	3	-0.1634
H	1.0989922	1	120.946413	1	179.968627	1	2	1	6	0.1441
H	1.1008057	1	119.856759	1	-179.983867	1	3	2	1	0.1462
H	1.1010102	1	119.927619	1	179.989464	1	5	6	1	0.1480
H	1.0993810	1	119.371097	1	-179.954092	1	6	1	2	0.1570
O	1.3778275	1	124.562964	1	179.993177	1	1	2	3	-0.2051
C	1.4241605	1	116.386325	1	-0.220300	1	11	1	2	-0.0785
H	1.1170280	1	110.569165	1	61.866023	1	12	11	1	0.0762
H	1.1169052	1	110.657422	1	-61.110403	1	12	11	1	0.0763
H	1.1196709	1	103.310650	1	-179.634096	1	12	11	1	0.1110
C	1.4203611	1	119.934453	1	-179.989782	1	4	3	2	-0.0917
N	1.1636459	1	179.998517	1	179.142235	1	16	4	3	-0.0448

A36

HEAT OF FORMATION = -105.593224 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
OMe-Ph-COOEt

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1131
C	1.4018693	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2240
C	1.3924300	1	119.232929	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0351
C	1.4004814	1	120.346297	1	-0.111016	1	3	2	1	-0.1529
C	1.4028072	1	120.012118	1	-0.034542	1	4	3	2	-0.0397
C	1.3874337	1	120.350762	1	0.139394	1	5	4	3	-0.1768
H	1.0984676	1	121.051141	1	-179.843208	1	2	1	6	0.1443
H	1.1028538	1	120.318332	1	179.972029	1	3	2	1	0.1580
H	1.1024791	1	120.166744	1	179.933303	1	5	6	1	0.1573
H	1.0990102	1	119.508510	1	179.778595	1	6	1	2	0.1555
O	1.3778261	1	124.276149	1	179.225835	1	1	2	3	-0.2063
C	1.4241958	1	116.401170	1	5.782939	1	11	1	2	-0.0782
H	1.1168552	1	110.807924	1	57.541909	1	12	11	1	0.0772
H	1.1170620	1	110.495686	1	-65.418649	1	12	11	1	0.0758
H	1.1196697	1	103.334629	1	176.177503	1	12	11	1	0.1098
C	1.4670377	1	118.512140	1	-179.989903	1	4	3	2	0.3528
O	1.2358285	1	127.857515	1	-0.067942	1	16	4	3	-0.3638
O	1.3701176	1	114.363159	1	-0.012158	1	16	4	5	-0.2816
C	1.4391561	1	116.252346	1	179.997690	1	18	16	4	-0.0097
H	1.1213307	1	108.698166	1	59.175225	1	19	18	16	0.0915
H	1.1212739	1	108.671367	1	-59.455589	1	19	18	16	0.0914
C	1.5091530	1	106.204146	1	179.838915	1	19	18	16	-0.2187
H	1.1161597	1	110.618074	1	59.998962	1	22	19	18	0.0869
H	1.1161550	1	110.617181	1	-60.039162	1	22	19	18	0.0870
H	1.1160636	1	108.961898	1	179.977443	1	22	19	18	0.0863

A37

HEAT OF FORMATION = -53.621355 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
OMe-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1087
C	1.4012293	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2212
C	1.3913495	1	119.251803	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0357
C	1.4018532	1	120.782680	1	0.219366	1	3	2	1	-0.1939
C	1.4022053	1	119.371072	1	-0.306879	1	4	3	2	-0.0596
C	1.3881009	1	120.668224	1	0.160324	1	5	4	3	-0.1743
H	1.0987195	1	121.069267	1	-179.942255	1	2	1	6	0.1425
H	1.1032538	1	120.201653	1	-179.800486	1	3	2	1	0.1579
H	1.1012600	1	118.935162	1	179.945957	1	5	6	1	0.1368
H	1.0993759	1	119.395710	1	179.899747	1	6	1	2	0.1527
O	1.3779752	1	124.561094	1	-179.860994	1	1	2	3	-0.2071
C	1.4239550	1	116.342676	1	-1.347767	1	11	1	2	-0.0779
H	1.1168949	1	110.590969	1	62.683211	1	12	11	1	0.0760
H	1.1168367	1	110.707055	1	-60.261101	1	12	11	1	0.0764
H	1.1197855	1	103.319972	1	-178.807616	1	12	11	1	0.1090
C	1.4761698	1	118.809173	1	179.841729	1	4	3	2	0.2713
O	1.2393399	1	121.522808	1	3.771460	1	16	4	3	-0.3051
C	1.4964665	1	117.568242	1	4.089459	1	16	4	5	-0.2657
H	1.1168585	1	110.143729	1	56.037914	1	18	16	4	0.1003
H	1.1172242	1	109.844237	1	-63.983771	1	18	16	4	0.1015
H	1.1176281	1	110.248657	1	176.171981	1	18	16	4	0.1074

A38

HEAT OF FORMATION = -13.467436 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
OMe-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1253
C	1.4024214	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2208
C	1.3911722	1	119.583412	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0271
C	1.4036664	1	119.564968	1	-0.121616	1	3	2	1	-0.1738
C	1.4082473	1	120.932935	1	-0.036072	1	4	3	2	-0.0357
C	1.3856644	1	119.500772	1	0.144447	1	5	4	3	-0.1702
H	1.0992528	1	121.028645	1	-179.753510	1	2	1	6	0.1521
H	1.1040731	1	120.216076	1	179.969927	1	3	2	1	0.1713
H	1.1040802	1	120.336793	1	179.954318	1	5	6	1	0.1734
H	1.1000266	1	119.381103	1	179.704630	1	6	1	2	0.1647
O	1.3742969	1	124.354764	1	179.228769	1	1	2	3	-0.1999
C	1.4253013	1	116.612049	1	5.720092	1	11	1	2	-0.0804
H	1.1169221	1	110.768262	1	57.141588	1	12	11	1	0.0803
H	1.1168425	1	110.464458	1	-65.895490	1	12	11	1	0.0791
H	1.1198892	1	103.205956	1	175.781750	1	12	11	1	0.1153
N	1.4823196	1	119.592583	1	-179.998054	1	4	3	2	0.5737
O	1.2028275	1	119.010633	1	-0.062689	1	16	4	3	-0.3649
O	1.2024996	1	119.055671	1	-0.022025	1	16	4	5	-0.3624

A39

HEAT OF FORMATION = -47.588491 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

OMe-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1116
C	1.4010518	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.2225
C	1.3928098	1	119.150902	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0314
C	1.3993375	1	120.634242	1	-0.037034	1	3	2	1	-0.2150
C	1.4030792	1	119.684238	1	-0.033677	1	4	3	2	-0.0561
C	1.3871123	1	120.540796	1	0.110617	1	5	4	3	-0.1734
H	1.0985863	1	121.164804	1	-179.971368	1	2	1	6	0.1433
H	1.1029277	1	120.278937	1	179.983824	1	3	2	1	0.1555
H	1.1014781	1	119.618655	1	179.955209	1	5	6	1	0.1367
H	1.0989928	1	119.385257	1	-179.943586	1	6	1	2	0.1538
O	1.3778356	1	124.523064	1	179.699142	1	1	2	3	-0.2065
C	1.4239876	1	116.358195	1	1.848879	1	11	1	2	-0.0782
H	1.1170702	1	110.649875	1	60.784160	1	12	11	1	0.0766
H	1.1169880	1	110.644940	1	-62.128657	1	12	11	1	0.0763
H	1.1195567	1	103.352073	1	179.334103	1	12	11	1	0.1097
C	1.4686924	1	120.520085	1	-179.990478	1	4	3	2	0.2279
H	1.1140947	1	115.100537	1	-0.150487	1	16	4	5	0.0885
O	1.2338921	1	123.769171	1	-0.209307	1	16	4	3	-0.2968

A40

HEAT OF FORMATION = -67.978109 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

F-Ph-F

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0761
C	1.4073105	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1411
C	1.3885810	1	119.835286	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1414
C	1.4075387	1	120.004263	1	0.000518	1	3	2	1	0.0762
C	1.4075869	1	120.081646	1	0.000405	1	4	3	2	-0.1413
C	1.3885227	1	119.997314	1	0.000312	1	5	4	3	-0.1413
H	1.1000467	1	119.658559	1	179.999886	1	2	1	6	0.1544
H	1.1002120	1	120.426525	1	-179.999085	1	3	2	1	0.1540
H	1.1002138	1	120.435544	1	179.999597	1	5	6	1	0.1540
H	1.1000379	1	119.645357	1	-179.999096	1	6	1	2	0.1545
F	1.3542503	1	119.979070	1	179.998313	1	1	2	3	-0.1023
F	1.3541208	1	119.938092	1	-179.996937	1	4	3	2	-0.1019

A41

HEAT OF FORMATION = -30.064009 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

F-Ph-Cl

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0917
C	1.4074993	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1580
C	1.3907372	1	119.603974	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0995
C	1.3995150	1	120.118197	1	0.000000	1	3	2	1	-0.0791
C	1.3995149	1	120.324161	1	0.000000	1	4	3	2	-0.0999
C	1.3906522	1	120.118188	1	0.000000	1	5	4	3	-0.1583
H	1.0990593	1	119.744667	1	-179.997942	1	2	1	6	0.1540
H	1.1013899	1	119.689672	1	179.999592	1	3	2	1	0.1522
H	1.1013899	1	119.689665	1	-179.995537	1	5	6	1	0.1522
H	1.0990596	1	119.744657	1	179.997187	1	6	1	2	0.1541
F	1.3533374	1	119.995128	1	180.000000	1	1	2	3	-0.1020
Cl	1.6978770	1	119.999526	1	180.000000	1	4	3	2	-0.0074

A42

HEAT OF FORMATION = -18.182505 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

F-Ph-Br

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1040
C	1.4071596	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1671
C	1.3911132	1	119.589928	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0780
C	1.3986674	1	120.230554	1	0.003552	1	3	2	1	-0.1855
C	1.3985010	1	120.155033	1	-0.000007	1	4	3	2	-0.0782
C	1.3911122	1	120.230569	1	-0.000007	1	5	4	3	-0.1674
H	1.0995750	1	119.731337	1	-179.999374	1	2	1	6	0.1544
H	1.1018133	1	119.291102	1	-179.999615	1	3	2	1	0.1525
H	1.1018134	1	119.301747	1	-179.999627	1	5	6	1	0.1525
H	1.0995747	1	119.727755	1	179.997085	1	6	1	2	0.1544
F	1.3534374	1	119.999846	1	179.999990	1	1	2	3	-0.1009
Br	1.8716806	1	119.993199	1	179.996454	1	4	3	2	0.0593

A43

HEAT OF FORMATION = -30.956989 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
F-Ph-Me

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0835
C	1.4068290	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1618
C	1.3908143	1	119.488322	1	0.000000	0	2	1	-0.1069
C	1.3995554	1	120.818733	1	0.060125	1	3	2	-0.0830
C	1.4000988	1	119.246805	1	-0.156944	1	4	3	-0.1071
C	1.3905370	1	120.907899	1	0.142661	1	5	4	-0.1615
H	1.0992941	1	119.669346	1	-179.919781	1	2	1	0.1474
H	1.1007958	1	119.480501	1	-179.924732	1	3	2	0.1367
H	1.1008709	1	119.458258	1	179.932792	1	5	6	0.1366
H	1.0990789	1	119.711565	1	179.925871	1	6	1	0.1475
F	1.3550873	1	119.921085	1	179.986624	1	1	2	-0.1080
C	1.4806786	1	120.401181	1	179.220286	1	4	3	-0.1783
H	1.1178306	1	111.015756	1	29.531080	1	12	4	0.0837
H	1.1178738	1	110.994498	1	150.202567	1	12	4	0.0837
H	1.1195417	1	109.914988	1	-90.146184	1	12	4	0.0875

A44

HEAT OF FORMATION = -23.304389 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
F-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0.0889
C	1.4072298	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	-0.1657
C	1.3920308	1	119.380984	1	0.000000	0	2	1	-0.1051
C	1.3943665	1	120.337715	1	-0.007657	1	3	2	-0.1453
C	1.3948689	1	120.256118	1	0.003179	1	4	3	-0.1052
C	1.3922821	1	120.354421	1	0.002749	1	5	4	-0.1657
H	1.0992092	1	119.649123	1	-179.996200	1	2	1	0.1477
H	1.1003016	1	119.598784	1	179.994981	1	3	2	0.1372
H	1.1002696	1	119.598735	1	-179.999443	1	5	6	0.1372
H	1.0991120	1	119.651057	1	179.998068	1	6	1	0.1478
F	1.3550068	1	119.836172	1	-179.995827	1	1	2	-0.1074
H	1.0999134	1	119.879694	1	-179.996227	1	4	3	0.1356

A45

HEAT OF FORMATION = -179.067305 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
F-Ph-CF3

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1232
C	1.4080782	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1729
C	1.3907869	1	119.599092	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0551
C	1.3973611	1	119.885685	1	-0.500235	1	3	2	1	-0.1800
C	1.3970399	1	120.639049	1	0.695551	1	4	3	2	-0.0557
C	1.3905136	1	120.136624	1	-0.555327	1	5	4	3	-0.1723
H	1.1001986	1	119.708643	1	179.944873	1	2	1	6	0.1590
H	1.1023237	1	120.157812	1	-179.883123	1	3	2	1	0.1578
H	1.1025720	1	120.042018	1	179.688074	1	5	6	1	0.1572
H	1.0999014	1	119.835475	1	-179.885462	1	6	1	2	0.1594
F	1.3518895	1	119.824886	1	-179.909691	1	1	2	3	-0.0954
C	1.5235398	1	119.698656	1	179.594442	1	4	3	2	0.4688
F	1.3735493	1	114.623071	1	29.831857	1	12	4	3	-0.1650
F	1.3735778	1	114.613276	1	150.267832	1	12	4	3	-0.1649
F	1.3746045	1	114.045890	1	-89.943116	1	12	4	3	-0.1640

A46

HEAT OF FORMATION = 8.574933 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
F-Ph-CN

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1155
C	1.4074250	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1724
C	1.3899936	1	119.701140	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0653
C	1.4031577	1	120.123191	1	0.000002	1	3	2	1	-0.0303
C	1.4031926	1	120.123402	1	0.000002	1	4	3	2	-0.0656
C	1.3900180	1	120.123234	1	0.000001	1	5	4	3	-0.1727
H	1.0999611	1	119.630234	1	179.999808	1	2	1	6	0.1568
H	1.1011811	1	119.865987	1	-179.992859	1	3	2	1	0.1517
H	1.1011812	1	119.863437	1	179.999851	1	5	6	1	0.1517
H	1.0999608	1	119.630183	1	-179.992899	1	6	1	2	0.1568
F	1.3526197	1	119.999688	1	179.992708	1	1	2	3	-0.0971
C	1.4206262	1	119.999563	1	-179.999991	1	4	3	2	-0.0977
N	1.1634782	1	179.999938	1	179.995952	1	12	4	3	-0.0315

A47

HEAT OF FORMATION = -112.085981 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

F-Ph-COOEt

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1247
C	1.4080694	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1867
C	1.3906301	1	119.659018	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0447
C	1.4002612	1	120.074245	1	0.014376	1	3	2	1	-0.1311
C	1.4025643	1	120.169432	1	0.153632	1	4	3	2	-0.0483
C	1.3890530	1	120.321660	1	-0.209269	1	5	4	3	-0.1840
H	1.0996585	1	119.628252	1	179.881011	1	2	1	6	0.1551
H	1.1024037	1	120.208137	1	179.959297	1	3	2	1	0.1613
H	1.1033217	1	120.418893	1	179.972787	1	5	6	1	0.1636
H	1.0997405	1	119.709036	1	-179.933666	1	6	1	2	0.1565
F	1.3524402	1	119.841928	1	179.898392	1	1	2	3	-0.0984
C	1.4692898	1	121.432889	1	-179.899690	1	4	3	2	0.3492
O	1.2351818	1	127.744637	1	-0.900407	1	12	4	5	-0.3562
O	1.3690037	1	114.303448	1	-0.869171	1	12	4	3	-0.2808
C	1.4402504	1	116.212832	1	179.884017	1	14	12	4	-0.0098
H	1.1213264	1	108.564005	1	60.482914	1	15	14	12	0.0924
H	1.1211561	1	108.737963	1	-58.128565	1	15	14	12	0.0933
C	1.5091167	1	106.134242	1	-178.868975	1	15	14	12	-0.2191
H	1.1160518	1	110.638644	1	59.977277	1	18	15	14	0.0875
H	1.1160905	1	110.626785	1	-60.112609	1	18	15	14	0.0875
H	1.1161584	1	108.905644	1	179.940263	1	18	15	14	0.0880

A48

HEAT OF FORMATION = -60.182349 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

F-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1191
C	1.4080510	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1832
C	1.3910512	1	119.664858	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0658
C	1.3994637	1	120.272653	1	-0.215119	1	3	2	1	-0.1725
C	1.4023702	1	119.819264	1	0.141852	1	4	3	2	-0.0494
C	1.3900607	1	120.680612	1	-0.034778	1	5	4	3	-0.1806
H	1.0995834	1	119.551165	1	-179.982134	1	2	1	6	0.1523
H	1.1010618	1	119.119110	1	179.781022	1	3	2	1	0.1412
H	1.1035363	1	120.271383	1	-179.925882	1	5	6	1	0.1635
H	1.0992407	1	119.838442	1	179.983082	1	6	1	2	0.1551
F	1.3530013	1	119.751308	1	-179.903730	1	1	2	3	-0.1001
C	1.4798551	1	121.628821	1	-179.910022	1	4	3	2	0.2679
O	1.2383631	1	121.350158	1	4.902163	1	12	4	5	-0.2959
C	1.4955997	1	117.490518	1	5.191776	1	12	4	3	-0.2663
H	1.1170264	1	110.097144	1	56.628705	1	14	12	4	0.1020
H	1.1174106	1	109.891248	1	-63.445564	1	14	12	4	0.1026
H	1.1177442	1	110.217671	1	176.756856	1	14	12	4	0.1101

A49

HEAT OF FORMATION = -19.096866 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
F-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1379
C	1.4090233	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1793
C	1.3889185	1	119.761044	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0412
C	1.4045781	1	119.729767	1	-0.014001	1	3	2	1	-0.1519
C	1.4059479	1	120.675300	1	0.007600	1	4	3	2	-0.0413
C	1.3887740	1	119.717558	1	0.003825	1	5	4	3	-0.1791
H	1.1004425	1	119.738486	1	179.998496	1	2	1	6	0.1652
H	1.1047148	1	120.103624	1	179.986839	1	3	2	1	0.1765
H	1.1046172	1	120.134178	1	179.988679	1	5	6	1	0.1765
H	1.1004179	1	119.757131	1	179.997665	1	6	1	2	0.1653
F	1.3507329	1	119.821831	1	-179.992154	1	1	2	3	-0.0888
N	1.4846619	1	119.677310	1	-179.995167	1	4	3	2	0.5721
O	1.2018497	1	118.907039	1	-0.154294	1	12	4	3	-0.3560
O	1.2018669	1	118.905703	1	-0.163821	1	12	4	5	-0.3560

A50

HEAT OF FORMATION = -54.058983 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
F-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.1224
C	1.4091001	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1828
C	1.3898864	1	119.589450	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0618
C	1.4015061	1	120.152111	1	0.002151	1	3	2	1	-0.1937
C	1.4001193	1	120.047303	1	-0.003320	1	4	3	2	-0.0449
C	1.3906266	1	120.545489	1	0.002241	1	5	4	3	-0.1817
H	1.0996520	1	119.518345	1	-179.998212	1	2	1	6	0.1534
H	1.1011683	1	119.726989	1	179.999044	1	3	2	1	0.1412
H	1.1031970	1	120.354140	1	-179.998681	1	5	6	1	0.1612
H	1.0994838	1	119.805885	1	179.998913	1	6	1	2	0.1558
F	1.3527175	1	119.667289	1	-179.999197	1	1	2	3	-0.0991
C	1.4717770	1	119.626968	1	-179.996674	1	4	3	2	0.2244
H	1.1141776	1	115.037831	1	-0.003414	1	12	4	3	0.0923
O	1.2328581	1	123.638196	1	-0.008297	1	12	4	5	-0.2867

A51

HEAT OF FORMATION = 7.974654 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

Cl-Ph-Cl

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0629
C	1.3983311	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1165
C	1.3930839	1	119.790509	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1164
C	1.3986983	1	119.720361	1	0.000628	1	3	2	1	-0.0628
C	1.3990641	1	120.512257	1	0.000481	1	4	3	2	-0.1165
C	1.3931083	1	119.732123	1	0.000354	1	5	4	3	-0.1165
H	1.1008925	1	120.374559	1	179.998407	1	2	1	6	0.1522
H	1.1007821	1	119.890314	1	-179.998588	1	3	2	1	0.1523
H	1.1008137	1	119.859339	1	179.999392	1	5	6	1	0.1523
H	1.1008037	1	120.367731	1	-179.998465	1	6	1	2	0.1522
Cl	1.6987419	1	119.760473	1	179.997098	1	1	2	3	-0.0086
Cl	1.6989905	1	119.765232	1	-179.997864	1	4	3	2	-0.0088

A52

HEAT OF FORMATION = 19.957713 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

Cl-Ph-Br

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0510
C	1.3980297	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1254
C	1.3933963	1	119.731968	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0951
C	1.3982239	1	120.145297	1	0.000000	1	3	2	1	-0.1692
C	1.3984117	1	119.926396	1	0.000000	1	4	3	2	-0.0952
C	1.3933964	1	120.156056	1	0.000000	1	5	4	3	-0.1257
H	1.1008348	1	120.395611	1	179.999050	1	2	1	6	0.1525
H	1.1015708	1	119.339154	1	-179.989930	1	3	2	1	0.1519
H	1.1015708	1	119.339172	1	179.999312	1	5	6	1	0.1518
H	1.1008346	1	120.406382	1	-179.990193	1	6	1	2	0.1527
Cl	1.6983638	1	119.989242	1	180.000000	1	1	2	3	-0.0067
Br	1.8717991	1	120.010758	1	180.000000	1	4	3	2	0.0595

A53

HEAT OF FORMATION = 7.105697 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Cl-Ph-Me

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0664
C	1.3981733	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1202
C	1.3925544	1	119.373187	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1235
C	1.3998742	1	120.702593	1	0.087473	1	3	2	1	-0.0675
C	1.4001463	1	119.330241	1	-0.056279	1	4	3	2	-0.1232
C	1.3935401	1	120.422819	1	-0.073359	1	5	4	3	-0.1208
H	1.0998432	1	120.437219	1	179.914270	1	2	1	6	0.1463
H	1.1005510	1	119.546403	1	-179.873480	1	3	2	1	0.1364
H	1.1000235	1	119.710569	1	179.976815	1	5	6	1	0.1369
H	1.1006094	1	120.325258	1	-179.942837	1	6	1	2	0.1459
Cl	1.7011229	1	119.803951	1	179.886737	1	1	2	3	-0.0202
C	1.4807915	1	120.330557	1	179.241910	1	4	3	2	-0.1810
H	1.1184832	1	111.029139	1	29.639663	1	12	4	3	0.0844
H	1.1182224	1	110.905981	1	150.229172	1	12	4	3	0.0843
H	1.1193075	1	109.906133	1	-90.161005	1	12	4	3	0.0887

A54

HEAT OF FORMATION = 14.796354 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Cl-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0613
C	1.3983964	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1245
C	1.3942309	1	119.464784	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1215
C	1.3947200	1	120.178636	1	-0.007224	1	3	2	1	-0.1295
C	1.3949197	1	120.125377	1	0.002855	1	4	3	2	-0.1216
C	1.3943751	1	120.190529	1	0.002632	1	5	4	3	-0.1245
H	1.1003385	1	120.330238	1	-179.998026	1	2	1	6	0.1463
H	1.1000059	1	119.706554	1	179.996571	1	3	2	1	0.1370
H	1.1000022	1	119.698780	1	-179.998895	1	5	6	1	0.1370
H	1.1003381	1	120.345407	1	179.998455	1	6	1	2	0.1464
Cl	1.7008202	1	119.693619	1	-179.997290	1	1	2	3	-0.0186
H	1.0999714	1	119.963507	1	-179.994613	1	4	3	2	0.1350

A55

HEAT OF FORMATION = -140.803108 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Cl-Ph-CF3

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0355
C	1.3994961	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1308
C	1.3933366	1	119.606571	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0723
C	1.3967829	1	119.892717	1	-0.114142	1	3	2	1	-0.1636
C	1.3966414	1	120.385193	1	0.046043	1	4	3	2	-0.0727
C	1.3930710	1	120.040106	1	-0.003526	1	5	4	3	-0.1304
H	1.1009120	1	120.437355	1	-179.891478	1	2	1	6	0.1572
H	1.1020067	1	120.153901	1	-179.771093	1	3	2	1	0.1567
H	1.1021735	1	120.085498	1	179.704238	1	5	6	1	0.1564
H	1.1008020	1	120.528217	1	179.900908	1	6	1	2	0.1575
Cl	1.6968401	1	119.697561	1	-179.925216	1	1	2	3	0.0027
C	1.5229283	1	119.831373	1	179.294825	1	4	3	2	0.4674
F	1.3739477	1	114.560571	1	29.865202	1	12	4	3	-0.1647
F	1.3740108	1	114.542251	1	150.214156	1	12	4	3	-0.1647
F	1.3746387	1	114.112221	1	-89.960704	1	12	4	3	-0.1633

A56

HEAT OF FORMATION = 46.799994 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Cl-Ph-CN

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0421
C	1.3990125	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1306
C	1.3925437	1	119.681557	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0826
C	1.4018368	1	120.021069	1	0.001376	1	3	2	1	-0.0139
C	1.4020569	1	120.033081	1	0.001023	1	4	3	2	-0.0827
C	1.3925885	1	120.021170	1	0.000743	1	5	4	3	-0.1305
H	1.1009652	1	120.366208	1	-179.999971	1	2	1	6	0.1552
H	1.1010169	1	119.899148	1	-179.994997	1	3	2	1	0.1509
H	1.1010055	1	119.905159	1	179.999712	1	5	6	1	0.1509
H	1.1008554	1	120.366906	1	-179.992198	1	6	1	2	0.1552
Cl	1.6975552	1	119.715802	1	179.992790	1	1	2	3	-0.0008
C	1.4212673	1	119.989207	1	-179.994279	1	4	3	2	-0.0990
N	1.1634300	1	179.996907	1	-179.972083	1	12	4	3	-0.0299

A57

HEAT OF FORMATION = -73.715851 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Cl-Ph-COOEt

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0319
C	1.3993027	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1447
C	1.3937642	1	119.637657	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0618
C	1.3996118	1	119.927208	1	0.067416	1	3	2	1	-0.1147
C	1.4016057	1	120.180767	1	-0.085687	1	4	3	2	-0.0651
C	1.3924858	1	120.068354	1	0.051958	1	5	4	3	-0.1423
H	1.1006607	1	120.355281	1	-179.958437	1	2	1	6	0.1535
H	1.1021485	1	120.293555	1	-179.991779	1	3	2	1	0.1607
H	1.1028712	1	120.517420	1	-179.961350	1	5	6	1	0.1631
H	1.1005642	1	120.458047	1	179.984673	1	6	1	2	0.1548
Cl	1.6979867	1	119.662449	1	179.993736	1	1	2	3	-0.0039
C	1.4704610	1	121.407886	1	179.956252	1	4	3	2	0.3473
O	1.2350856	1	127.726049	1	-0.394717	1	12	4	5	-0.3547
O	1.3687604	1	114.285225	1	-0.437999	1	12	4	3	-0.2800
C	1.4404517	1	116.190840	1	179.998324	1	14	12	4	-0.0100
H	1.1211892	1	108.635072	1	59.530829	1	15	14	12	0.0929
H	1.1212244	1	108.612297	1	-59.040622	1	15	14	12	0.0929
C	1.5088958	1	106.169246	1	-179.735695	1	15	14	12	-0.2191
H	1.1161337	1	110.623920	1	60.031275	1	18	15	14	0.0876
H	1.1161405	1	110.629369	1	-60.035958	1	18	15	14	0.0876
H	1.1161170	1	108.930145	1	179.994456	1	18	15	14	0.0880

A58

HEAT OF FORMATION = -21.838782 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Cl-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0361
C	1.3991994	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1409
C	1.3928339	1	119.594825	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0834
C	1.3995177	1	120.443203	1	0.059645	1	3	2	1	-0.1564
C	1.4022931	1	119.449818	1	0.177695	1	4	3	2	-0.0659
C	1.3926727	1	120.511454	1	-0.320232	1	5	4	3	-0.1395
H	1.1005931	1	120.365700	1	179.819545	1	2	1	6	0.1508
H	1.1011110	1	119.104587	1	179.871273	1	3	2	1	0.1398
H	1.1030510	1	120.347079	1	-179.613478	1	5	6	1	0.1621
H	1.1005713	1	120.425485	1	-179.903930	1	6	1	2	0.1532
Cl	1.6983688	1	119.738490	1	179.870337	1	1	2	3	-0.0064
C	1.4793289	1	121.752763	1	179.972490	1	4	3	2	0.2670
O	1.2379841	1	121.405011	1	8.880905	1	12	4	5	-0.2933
C	1.4953143	1	117.334172	1	9.422989	1	12	4	3	-0.2666
H	1.1167185	1	110.314160	1	51.921468	1	14	12	4	0.1016
H	1.1177894	1	109.682009	1	-68.140834	1	14	12	4	0.1040
H	1.1178062	1	110.253338	1	172.161925	1	14	12	4	0.1100

A59

HEAT OF FORMATION = 19.222666 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Cl-Ph-NO2										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0253
C	1.3995613	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1371
C	1.3917452	1	119.960595	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0584
C	1.4044277	1	119.418389	1	0.010421	1	3	2	1	-0.1347
C	1.4053140	1	120.708001	1	-0.005706	1	4	3	2	-0.0586
C	1.3915381	1	119.421104	1	-0.004144	1	5	4	3	-0.1370
H	1.1015943	1	120.394467	1	179.996149	1	2	1	6	0.1628
H	1.1041228	1	120.267212	1	-179.991385	1	3	2	1	0.1759
H	1.1041043	1	120.286912	1	179.999688	1	5	6	1	0.1759
H	1.1015755	1	120.381740	1	179.993893	1	6	1	2	0.1628
Cl	1.6945586	1	119.728311	1	179.993343	1	1	2	3	0.0145
N	1.4860431	1	119.672124	1	-179.995165	1	4	3	2	0.5694
O	1.2017683	1	118.895152	1	0.006296	1	12	4	3	-0.3551
O	1.2017523	1	118.912422	1	0.015561	1	12	4	5	-0.3550

A60

HEAT OF FORMATION = -15.710712 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Cl-Ph-CHO										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0333
C	1.4000324	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1406
C	1.3920640	1	119.412697	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0793
C	1.4003972	1	120.375494	1	0.000002	1	3	2	1	-0.1777
C	1.4004205	1	119.770946	1	0.000001	1	4	3	2	-0.0611
C	1.3933194	1	120.228148	1	0.000001	1	5	4	3	-0.1407
H	1.1004465	1	120.363519	1	179.998882	1	2	1	6	0.1521
H	1.1013253	1	119.602720	1	-179.994074	1	3	2	1	0.1397
H	1.1026163	1	120.517348	1	179.996922	1	5	6	1	0.1605
H	1.1007602	1	120.384131	1	-179.994004	1	6	1	2	0.1537
Cl	1.6983009	1	119.606545	1	179.998204	1	1	2	3	-0.0048
C	1.4723250	1	119.756069	1	179.990931	1	4	3	2	0.2230
H	1.1143785	1	115.058944	1	-0.063287	1	12	4	3	0.0931
O	1.2327288	1	123.594024	1	-0.065065	1	12	4	5	-0.2846

A61

HEAT OF FORMATION = 32.021373 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Br-Ph-Br										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1574
C	1.3979587	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1041
C	1.3941180	1	120.058659	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1042
C	1.3976095	1	120.009292	1	0.002075	1	3	2	1	-0.1570
C	1.3975701	1	119.973732	1	-0.000960	1	4	3	2	-0.1042
C	1.3938782	1	120.004646	1	-0.000992	1	5	4	3	-0.1042
H	1.1015066	1	120.561239	1	179.998824	1	2	1	6	0.1523
H	1.1014807	1	119.405089	1	-179.998051	1	3	2	1	0.1525
H	1.1014872	1	119.411271	1	179.999609	1	5	6	1	0.1525
H	1.1015314	1	120.521078	1	179.998761	1	6	1	2	0.1523
Br	1.8716053	1	120.072337	1	179.998822	1	1	2	3	0.0611
Br	1.8723610	1	120.010246	1	-179.999474	1	4	3	2	0.0604

A62

HEAT OF FORMATION = 19.015624 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Br-Ph-Me										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1725
C	1.3971837	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0997
C	1.3949398	1	120.112811	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1310
C	1.3978669	1	120.347826	1	-0.003280	1	3	2	1	-0.0550
C	1.4003506	1	119.225540	1	0.000651	1	4	3	2	-0.1335
C	1.3920343	1	120.678270	1	0.013295	1	5	4	3	-0.0990
H	1.1012034	1	120.429815	1	179.970257	1	2	1	6	0.1452
H	1.1002518	1	119.592586	1	179.975519	1	3	2	1	0.1374
H	1.1004598	1	119.735251	1	179.998497	1	5	6	1	0.1368
H	1.1011165	1	120.522335	1	179.997251	1	6	1	2	0.1457
Br	1.8727859	1	120.082617	1	-179.979247	1	1	2	3	0.0482
C	1.4810143	1	120.886555	1	179.962804	1	4	3	2	-0.1832
H	1.1173975	1	111.399267	1	-0.091117	1	12	4	3	0.0837
H	1.1188525	1	110.213295	1	120.266986	1	12	4	3	0.0885
H	1.1188335	1	110.230586	1	-120.426801	1	12	4	3	0.0884

A63

HEAT OF FORMATION = 26.755727 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Br-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1667
C	1.3975185	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1036
C	1.3944473	1	119.979811	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1301
C	1.3949794	1	120.058445	1	0.001123	1	3	2	1	-0.1174
C	1.3950061	1	120.024418	1	0.000765	1	4	3	2	-0.1301
C	1.3945680	1	120.063531	1	0.000523	1	5	4	3	-0.1036
H	1.1012446	1	120.412243	1	179.999608	1	2	1	6	0.1456
H	1.0998912	1	119.777832	1	-179.997211	1	3	2	1	0.1377
H	1.0998862	1	119.774775	1	179.999252	1	5	6	1	0.1377
H	1.1010440	1	120.409819	1	-179.996130	1	6	1	2	0.1456
Br	1.8733074	1	120.040086	1	179.984668	1	1	2	3	0.0496
H	1.1001037	1	119.982042	1	-179.995307	1	4	3	2	0.1352

A64

HEAT OF FORMATION = -128.549113 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Br-Ph-CF3

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1416
C	1.3984248	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1094
C	1.3937111	1	120.006956	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0814
C	1.3963816	1	120.002903	1	-0.051712	1	3	2	1	-0.1511
C	1.3965792	1	120.082545	1	-0.022438	1	4	3	2	-0.0815
C	1.3936468	1	119.999698	1	0.033576	1	5	4	3	-0.1094
H	1.1016814	1	120.586862	1	-179.881518	1	2	1	6	0.1568
H	1.1021481	1	120.097519	1	-179.737492	1	3	2	1	0.1567
H	1.1021325	1	120.109211	1	179.710737	1	5	6	1	0.1567
H	1.1015671	1	120.570630	1	179.967816	1	6	1	2	0.1568
Br	1.8715167	1	120.053617	1	-179.947994	1	1	2	3	0.0712
C	1.5235001	1	119.982691	1	179.251691	1	4	3	2	0.4666
F	1.3737266	1	114.546468	1	29.865059	1	12	4	3	-0.1639
F	1.3737613	1	114.524001	1	150.227857	1	12	4	3	-0.1640
F	1.3745410	1	114.049002	1	-89.972927	1	12	4	3	-0.1625

A65

HEAT OF FORMATION = 58.987064 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

Br-Ph-CN

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1485
C	1.3985109	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1093
C	1.3931885	1	120.106228	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0918
C	1.4014880	1	119.947205	1	0.012644	1	3	2	1	-0.0010
C	1.4014736	1	119.951483	1	0.011239	1	4	3	2	-0.0919
C	1.3931294	1	119.945745	1	0.009845	1	5	4	3	-0.1092
H	1.1017838	1	120.490036	1	-179.994899	1	2	1	6	0.1547
H	1.1009129	1	119.941629	1	179.998601	1	3	2	1	0.1513
H	1.1009159	1	119.942229	1	-179.995613	1	5	6	1	0.1513
H	1.1022348	1	120.539515	1	-179.997874	1	6	1	2	0.1547
Br	1.8721342	1	119.949395	1	-179.995044	1	1	2	3	0.0673
C	1.4216534	1	120.004163	1	179.977634	1	4	3	2	-0.1009
N	1.1633425	1	179.936944	1	3.940856	1	12	4	3	-0.0268

A66

HEAT OF FORMATION = -61.457182 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

Br-Ph-COOEt

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1377
C	1.3985536	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1232
C	1.3936810	1	119.972863	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0713
C	1.3992301	1	119.984567	1	0.636305	1	3	2	1	-0.1022
C	1.4008463	1	119.997605	1	-0.364823	1	4	3	2	-0.0741
C	1.3931998	1	119.977073	1	-0.164200	1	5	4	3	-0.1213
H	1.1013875	1	120.581339	1	179.859980	1	2	1	6	0.1532
H	1.1022015	1	120.280339	1	-179.597195	1	3	2	1	0.1607
H	1.1027940	1	120.542860	1	-179.723360	1	5	6	1	0.1633
H	1.1013888	1	120.599738	1	-179.998112	1	6	1	2	0.1542
Br	1.8724441	1	119.944069	1	179.609328	1	1	2	3	0.0636
C	1.4711556	1	121.489315	1	179.670453	1	4	3	2	0.3459
O	1.2349074	1	127.667052	1	-0.636730	1	12	4	5	-0.3527
O	1.3685589	1	114.278333	1	-0.715472	1	12	4	3	-0.2793
C	1.4407839	1	116.181313	1	179.969462	1	14	12	4	-0.0101
H	1.1211929	1	108.600958	1	59.635804	1	15	14	12	0.0930
H	1.1211124	1	108.654968	1	-58.959860	1	15	14	12	0.0932
C	1.5090137	1	106.133311	1	-179.675114	1	15	14	12	-0.2192
H	1.1161571	1	110.627271	1	60.044109	1	18	15	14	0.0877
H	1.1161709	1	110.595108	1	-60.031454	1	18	15	14	0.0878
H	1.1161923	1	108.938437	1	-179.997710	1	18	15	14	0.0883

A67

HEAT OF FORMATION = -9.670828 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Br-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1417
C	1.3982751	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1202
C	1.3929598	1	120.167254	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0921
C	1.4000689	1	120.276528	1	-0.104602	1	3	2	1	-0.1444
C	1.4015118	1	119.251607	1	-0.060967	1	4	3	2	-0.0748
C	1.3930675	1	120.581130	1	0.154207	1	5	4	3	-0.1183
H	1.1015021	1	120.376141	1	-179.915136	1	2	1	6	0.1500
H	1.1009331	1	119.181287	1	179.786504	1	3	2	1	0.1404
H	1.1032903	1	120.300481	1	-179.949678	1	5	6	1	0.1626
H	1.1015867	1	120.618884	1	179.929943	1	6	1	2	0.1528
Br	1.8721011	1	120.018652	1	-179.861014	1	1	2	3	0.0615
C	1.4806113	1	121.853630	1	-179.965212	1	4	3	2	0.2655
O	1.2380264	1	121.309833	1	3.087967	1	12	4	5	-0.2915
C	1.4954373	1	117.464023	1	3.050972	1	12	4	3	-0.2664
H	1.1171580	1	110.038481	1	58.073528	1	14	12	4	0.1030
H	1.1172842	1	109.953945	1	-61.988539	1	14	12	4	0.1034
H	1.1178317	1	110.241954	1	178.127690	1	14	12	4	0.1104

A68

HEAT OF FORMATION = 31.607131 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Br-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1321
C	1.3983427	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1157
C	1.3920793	1	120.462008	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0678
C	1.4042359	1	119.422495	1	-0.002818	1	3	2	1	-0.1222
C	1.4045804	1	120.425842	1	-0.001720	1	4	3	2	-0.0679
C	1.3924691	1	119.429246	1	-0.000994	1	5	4	3	-0.1156
H	1.1025055	1	120.499825	1	-179.987302	1	2	1	6	0.1621
H	1.1040799	1	120.302250	1	179.994277	1	3	2	1	0.1759
H	1.1041337	1	120.252026	1	-179.998851	1	5	6	1	0.1759
H	1.1024077	1	120.482215	1	179.999641	1	6	1	2	0.1621
Br	1.8698024	1	120.030164	1	-179.988283	1	1	2	3	0.0833
N	1.4863319	1	119.835413	1	179.998088	1	4	3	2	0.5684
O	1.2015531	1	118.861568	1	0.012411	1	12	4	3	-0.3532
O	1.2015816	1	118.876550	1	0.009857	1	12	4	5	-0.3532

A69

HEAT OF FORMATION = -3.464631 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Br-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1396
C	1.3988832	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1195
C	1.3931935	1	119.989729	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0882
C	1.3991066	1	120.017201	1	0.000969	1	3	2	1	-0.1656
C	1.3996994	1	119.949681	1	-0.001515	1	4	3	2	-0.0704
C	1.3938471	1	120.033343	1	0.000974	1	5	4	3	-0.1191
H	1.1014016	1	120.420250	1	-179.999143	1	2	1	6	0.1511
H	1.1009879	1	119.764835	1	179.999621	1	3	2	1	0.1408
H	1.1024794	1	120.609766	1	-179.999603	1	5	6	1	0.1611
H	1.1013783	1	120.507670	1	179.998963	1	6	1	2	0.1531
Br	1.8723901	1	119.938544	1	-179.999534	1	1	2	3	0.0630
C	1.4737757	1	119.668928	1	179.999890	1	4	3	2	0.2212
H	1.1140397	1	115.028860	1	0.003963	1	12	4	3	0.0941
O	1.2324701	1	123.571591	1	-0.005064	1	12	4	5	-0.2820

A70

HEAT OF FORMATION = 6.791164 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Me-Ph-Me

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0746
C	1.3999087	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1273
C	1.3921515	1	120.593289	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1271
C	1.4009198	1	120.299322	1	0.059796	1	3	2	1	-0.0746
C	1.3991468	1	119.122814	1	0.150047	1	4	3	2	-0.1274
C	1.3923545	1	120.541701	1	-0.204613	1	5	4	3	-0.1272
H	1.1002876	1	119.611684	1	179.768473	1	2	1	6	0.1295
H	1.0999152	1	119.952844	1	179.984501	1	3	2	1	0.1301
H	1.1002796	1	119.779949	1	-179.910517	1	5	6	1	0.1296
H	1.1000710	1	119.739864	1	-179.798902	1	6	1	2	0.1299
C	1.4806544	1	120.482789	1	179.248278	1	1	2	3	-0.1779
H	1.1178110	1	111.010585	1	29.786914	1	11	1	2	0.0813
H	1.1177976	1	110.996922	1	150.488134	1	11	1	2	0.0813
H	1.1194594	1	109.915092	1	-89.869517	1	11	1	2	0.0849
C	1.4807115	1	120.397056	1	-179.325178	1	4	3	2	-0.1780
H	1.1195751	1	109.922113	1	90.110515	1	15	4	3	0.0849
H	1.1179632	1	111.024308	1	-29.535576	1	15	4	3	0.0813
H	1.1178216	1	111.002999	1	-150.228687	1	15	4	3	0.0813

A71

HEAT OF FORMATION = 14.448076 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Me-Ph-H										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0701
C	1.3995681	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1307
C	1.3942424	1	120.246306	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1268
C	1.3986292	1	120.078580	1	0.018796	1	3	2	1	-0.1354
C	1.3951538	1	119.986455	1	0.034911	1	4	3	2	-0.1266
C	1.3930428	1	120.000148	1	0.030823	1	5	4	3	-0.1306
H	1.1000167	1	119.687314	1	179.865422	1	2	1	6	0.1303
H	1.0996424	1	120.132654	1	179.996744	1	3	2	1	0.1300
H	1.0996039	1	119.977094	1	179.842136	1	5	6	1	0.1301
H	1.1002110	1	119.696049	1	-179.858224	1	6	1	2	0.1301
C	1.4812509	1	120.100730	1	179.190997	1	1	2	3	-0.1792
H	1.1177611	1	111.032047	1	29.846494	1	11	1	2	0.0818
H	1.1177623	1	111.017161	1	150.485447	1	11	1	2	0.0818
H	1.1194478	1	109.939301	1	-89.804512	1	11	1	2	0.0856
H	1.0994158	1	120.004484	1	-179.978493	1	4	3	2	0.1296

A72

HEAT OF FORMATION = -142.235370 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Me-Ph-CF3										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1683
C	1.3961672	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0768
C	1.3931345	1	119.846224	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1374
C	1.4003436	1	120.168425	1	-0.034069	1	3	2	1	-0.0368
C	1.4007879	1	119.699558	1	0.001218	1	4	3	2	-0.1370
C	1.3925946	1	120.120182	1	0.046976	1	5	4	3	-0.0767
H	1.1018099	1	119.827492	1	179.791547	1	2	1	6	0.1500
H	1.1000700	1	119.961580	1	-179.978464	1	3	2	1	0.1424
H	1.1001849	1	119.927035	1	179.934755	1	5	6	1	0.1425
H	1.1013863	1	119.716406	1	-179.785797	1	6	1	2	0.1497
C	1.5228091	1	119.810341	1	179.164844	1	1	2	3	0.4669
F	1.3740346	1	114.702139	1	29.758191	1	11	1	2	-0.1673
F	1.3740446	1	114.697014	1	150.161751	1	11	1	2	-0.1673
F	1.3752643	1	114.197423	1	-90.075890	1	11	1	2	-0.1664
C	1.4816600	1	120.072183	1	179.351570	1	4	3	2	-0.1883
H	1.1197168	1	109.761670	1	89.888825	1	15	4	5	0.0939
H	1.1178995	1	111.039660	1	-29.723224	1	15	4	5	0.0885
H	1.1178713	1	111.007550	1	-150.490079	1	15	4	5	0.0886

A73

HEAT OF FORMATION = 45.539948 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Me-Ph-CN										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0436
C	1.4006506	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1375
C	1.3914937	1	120.316168	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0864
C	1.4021742	1	120.027775	1	0.025952	1	3	2	1	-0.0226
C	1.4020644	1	119.881087	1	0.021962	1	4	3	2	-0.0857
C	1.3915161	1	119.726285	1	-0.008995	1	5	4	3	-0.1381
H	1.1003689	1	119.852397	1	179.860991	1	2	1	6	0.1400
H	1.1007769	1	120.081307	1	179.918449	1	3	2	1	0.1441
H	1.1005442	1	120.219081	1	179.977224	1	5	6	1	0.1447
H	1.1006276	1	119.577654	1	-179.860627	1	6	1	2	0.1394
C	1.4811608	1	120.289980	1	179.316484	1	1	2	3	-0.1862
H	1.1178274	1	110.990397	1	30.143528	1	11	1	2	0.0875
H	1.1178130	1	111.017975	1	150.894566	1	11	1	2	0.0875
H	1.1196358	1	109.784177	1	-89.476113	1	11	1	2	0.0925
C	1.4209334	1	120.043000	1	179.967613	1	4	3	2	-0.0945
N	1.1635497	1	179.991119	1	-179.652354	1	15	4	3	-0.0411

A74

HEAT OF FORMATION = -74.813197 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
Me-Ph-COOEt										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0338
C	1.4010361	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1516
C	1.3929107	1	120.227907	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0658
C	1.3991947	1	120.017951	1	0.032835	1	3	2	1	-0.1211
C	1.4017196	1	119.964256	1	-0.030561	1	4	3	2	-0.0684
C	1.3911227	1	119.851722	1	0.020621	1	5	4	3	-0.1496
H	1.0999170	1	119.868312	1	179.892020	1	2	1	6	0.1385
H	1.1019945	1	120.373765	1	179.979789	1	3	2	1	0.1537
H	1.1023931	1	120.783355	1	179.975582	1	5	6	1	0.1567
H	1.1002835	1	119.804605	1	-179.906877	1	6	1	2	0.1391
C	1.4812954	1	120.116524	1	179.283523	1	1	2	3	-0.1874
H	1.1177808	1	111.047238	1	29.386376	1	11	1	2	0.0869
H	1.1178818	1	111.005752	1	150.185573	1	11	1	2	0.0874
H	1.1196916	1	109.748890	1	-90.223079	1	11	1	2	0.0923
C	1.4691816	1	121.537802	1	179.967023	1	4	3	2	0.3487
O	1.2354732	1	127.853600	1	-0.002031	1	15	4	5	-0.3598
O	1.3700147	1	114.335053	1	0.025861	1	15	4	3	-0.2809
C	1.4397644	1	116.207929	1	-179.977182	1	17	15	4	-0.0100
H	1.1211818	1	108.710356	1	58.888447	1	18	17	15	0.0919
H	1.1212373	1	108.657928	1	-59.708384	1	18	17	15	0.0915
C	1.5091471	1	106.189451	1	179.611165	1	18	17	15	-0.2187
H	1.1161392	1	110.645866	1	60.018323	1	21	18	17	0.0869
H	1.1161215	1	110.608953	1	-60.015894	1	21	18	17	0.0869
H	1.1160881	1	108.972930	1	179.992349	1	21	18	17	0.0864

A75

HEAT OF FORMATION = -22.842609 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Me-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0384
C	1.4004478	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1484
C	1.3921955	1	120.648426	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0865
C	1.3999832	1	120.243830	1	0.065157	1	3	2	1	-0.1625
C	1.4025564	1	119.139088	1	0.136573	1	4	3	2	-0.0691
C	1.3915937	1	120.546659	1	-0.220832	1	5	4	3	-0.1471
H	1.1004038	1	119.619655	1	179.747205	1	2	1	6	0.1347
H	1.1007103	1	119.316982	1	179.953280	1	3	2	1	0.1334
H	1.1028961	1	120.481063	1	-179.830522	1	5	6	1	0.1558
H	1.1003305	1	119.802713	1	-179.780666	1	6	1	2	0.1376
C	1.4805202	1	120.445470	1	179.211169	1	1	2	3	-0.1859
H	1.1177487	1	111.060114	1	29.562596	1	11	1	2	0.0857
H	1.1179232	1	110.978683	1	150.349677	1	11	1	2	0.0871
H	1.1197019	1	109.779976	1	-90.069889	1	11	1	2	0.0913
C	1.4779676	1	121.947439	1	179.998900	1	4	3	2	0.2677
O	1.2387806	1	121.523255	1	3.994098	1	15	4	5	-0.2998
C	1.4963035	1	117.464504	1	4.292844	1	15	4	3	-0.2659
H	1.1169457	1	110.070086	1	56.601102	1	17	15	4	0.1009
H	1.1173131	1	109.834765	1	-63.387262	1	17	15	4	0.1018
H	1.1175637	1	110.284030	1	176.746568	1	17	15	4	0.1074

A76

HEAT OF FORMATION = 17.250141 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
Me-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0215
C	1.4008614	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1446
C	1.3909910	1	120.822127	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0621
C	1.4048670	1	119.205504	1	0.094959	1	3	2	1	-0.1392
C	1.4048087	1	120.628783	1	0.066807	1	4	3	2	-0.0623
C	1.3913401	1	119.236888	1	-0.015973	1	5	4	3	-0.1445
H	1.1010906	1	119.745050	1	179.623024	1	2	1	6	0.1476
H	1.1035269	1	120.520208	1	-179.951481	1	3	2	1	0.1700
H	1.1035173	1	120.485224	1	179.823730	1	5	6	1	0.1699
H	1.1010010	1	119.829851	1	-179.573843	1	6	1	2	0.1477
C	1.4805389	1	120.308835	1	179.165418	1	1	2	3	-0.1915
H	1.1179354	1	111.046716	1	29.687098	1	11	1	2	0.0921
H	1.1179288	1	111.035133	1	150.504827	1	11	1	2	0.0922
H	1.1200074	1	109.678696	1	-89.884385	1	11	1	2	0.0983
N	1.4845990	1	119.687316	1	-179.917505	1	4	3	2	0.5690
O	1.2024414	1	119.011457	1	-0.087036	1	15	4	3	-0.3605
O	1.2024233	1	119.018248	1	-0.059271	1	15	4	5	-0.3605

A77

HEAT OF FORMATION = -16.761517 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

Me-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0356
C	1.4014518	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1476
C	1.3918375	1	120.278327	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0829
C	1.4006793	1	120.058305	1	-0.008401	1	3	2	1	-0.1837
C	1.4004977	1	119.830580	1	-0.006360	1	4	3	2	-0.0642
C	1.3920247	1	119.909698	1	-0.021051	1	5	4	3	-0.1481
H	1.1000836	1	119.727328	1	179.941797	1	2	1	6	0.1363
H	1.1007653	1	119.944430	1	-179.948393	1	3	2	1	0.1336
H	1.1020503	1	120.843240	1	-179.876457	1	5	6	1	0.1546
H	1.1009337	1	119.674404	1	-179.904445	1	6	1	2	0.1377
C	1.4805374	1	120.243086	1	179.352334	1	1	2	3	-0.1870
H	1.1178283	1	111.050061	1	29.574287	1	11	1	2	0.0863
H	1.1179285	1	111.032890	1	150.350320	1	11	1	2	0.0874
H	1.1197398	1	109.806960	1	-90.051958	1	11	1	2	0.0920
C	1.4710211	1	119.691095	1	179.935689	1	4	3	2	0.2237
H	1.1144019	1	115.031623	1	0.002241	1	15	4	3	0.0890
O	1.2333996	1	123.781941	1	-0.103404	1	15	4	5	-0.2916

A78

HEAT OF FORMATION = 22.022298 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

H-Ph-H

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1301
C	1.3950457	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1301
C	1.3950570	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0	-0.1301
C	1.3950570	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1	-0.1301
C	1.3950570	1	120.000000	1	0.000000	1	4	3	2	-0.1301
C	1.3950457	1	120.000000	1	0.000000	1	5	4	3	-0.1301
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	6	0.1301
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1	0.1301
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	1	0.1301
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	6	1	2	0.1301
H	1.0996838	1	119.999353	1	180.000000	1	1	2	3	0.1301
H	1.0996838	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2	0.1301

A79

HEAT OF FORMATION = -134.371004 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
H-Ph-CF3										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1000
C	1.3936422	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1343
C	1.3945373	1	120.005936	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0813
C	1.3949508	1	119.830248	1	-0.105790	1	3	2	1	-0.1618
C	1.3977913	1	120.269760	1	-0.053356	1	4	3	2	-0.0815
C	1.3945448	1	119.758310	1	0.117387	1	5	4	3	-0.1340
H	1.0999789	1	120.209318	1	-179.903946	1	2	1	6	0.1425
H	1.1018104	1	120.328363	1	-179.801105	1	3	2	1	0.1504
H	1.1016194	1	120.481682	1	179.853602	1	5	6	1	0.1505
H	1.0986837	1	120.209916	1	179.781055	1	6	1	2	0.1425
H	1.0997183	1	119.940141	1	-179.881074	1	1	2	3	0.1390
C	1.5219141	1	119.830980	1	179.379833	1	4	3	2	0.4668
F	1.3737295	1	114.657843	1	29.878074	1	12	4	3	-0.1667
F	1.3742218	1	114.603144	1	150.201166	1	12	4	3	-0.1668
F	1.3742123	1	114.227228	1	-89.938058	1	12	4	3	-0.1654

A80

HEAT OF FORMATION = 53.377443 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
H-Ph-CN										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1068
C	1.3953533	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1349
C	1.3935712	1	120.121569	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0907
C	1.4024119	1	119.846277	1	-0.003120	1	3	2	1	-0.0155
C	1.4023491	1	119.911266	1	0.002607	1	4	3	2	-0.0908
C	1.3933518	1	119.841892	1	0.002273	1	5	4	3	-0.1349
H	1.1001411	1	120.075133	1	-179.998153	1	2	1	6	0.1402
H	1.1005977	1	120.208123	1	179.997241	1	3	2	1	0.1447
H	1.1006077	1	120.179431	1	-179.999000	1	5	6	1	0.1447
H	1.1000627	1	120.111805	1	-179.997101	1	6	1	2	0.1401
H	1.1004730	1	119.931465	1	-179.997877	1	1	2	3	0.1377
C	1.4212608	1	120.063482	1	-179.994464	1	4	3	2	-0.0959
N	1.1634953	1	179.996381	1	0.001177	1	12	4	3	-0.0380

A81

HEAT OF FORMATION = -66.963854 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

H-Ph-COOEt

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0969
C	1.3952810	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1489
C	1.3941739	1	120.088586	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0701
C	1.3997810	1	119.769089	1	0.145881	1	3	2	1	-0.1145
C	1.4019337	1	120.126972	1	-0.213987	1	4	3	2	-0.0729
C	1.3933000	1	119.736538	1	0.174875	1	5	4	3	-0.1469
H	1.0998612	1	120.090852	1	-179.983550	1	2	1	6	0.1384
H	1.1016827	1	120.557503	1	-179.960475	1	3	2	1	0.1545
H	1.1022014	1	120.878164	1	179.982098	1	5	6	1	0.1572
H	1.1000029	1	120.082694	1	179.975433	1	6	1	2	0.1394
H	1.1004655	1	119.890876	1	179.976563	1	1	2	3	0.1356
C	1.4698190	1	121.453425	1	179.844766	1	4	3	2	0.3476
O	1.2353592	1	127.825757	1	-0.397910	1	12	4	5	-0.3582
O	1.3694976	1	114.340072	1	-0.479966	1	12	4	3	-0.2805
C	1.4396234	1	116.244500	1	179.994869	1	14	12	4	-0.0101
H	1.1212475	1	108.657198	1	59.549660	1	15	14	12	0.0919
H	1.1212686	1	108.695835	1	-59.036939	1	15	14	12	0.0920
C	1.5091132	1	106.190870	1	-179.746563	1	15	14	12	-0.2187
H	1.1161197	1	110.607147	1	60.036490	1	18	15	14	0.0871
H	1.1161048	1	110.610815	1	-60.012000	1	18	15	14	0.0871
H	1.1160910	1	108.945935	1	-179.990098	1	18	15	14	0.0868

A82

HEAT OF FORMATION = -15.003740 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE

H-Ph-COMe

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1014
C	1.3949933	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1458
C	1.3944455	1	120.225237	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0910
C	1.3982901	1	120.003253	1	-0.025716	1	3	2	1	-0.1563
C	1.4032001	1	119.639289	1	0.195915	1	4	3	2	-0.0732
C	1.3931724	1	120.090677	1	-0.259895	1	5	4	3	-0.1446
H	1.0999333	1	119.974550	1	179.890736	1	2	1	6	0.1351
H	1.1004086	1	119.442039	1	179.953724	1	3	2	1	0.1342
H	1.1024278	1	120.776523	1	-179.854479	1	5	6	1	0.1571
H	1.1000155	1	120.033210	1	-179.921497	1	6	1	2	0.1376
H	1.1002405	1	120.033229	1	179.945533	1	1	2	3	0.1347
C	1.4795462	1	121.719381	1	-179.900078	1	4	3	2	0.2663
O	1.2386589	1	121.445085	1	3.631992	1	12	4	5	-0.2981
C	1.4957803	1	117.536269	1	3.878646	1	12	4	3	-0.2661
H	1.1170393	1	110.076546	1	57.240543	1	14	12	4	0.1015
H	1.1173151	1	109.905962	1	-62.769645	1	14	12	4	0.1021
H	1.1177047	1	110.292705	1	177.348354	1	14	12	4	0.1079

A83

HEAT OF FORMATION = 25.295096 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
H-Ph-NO2										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0876
C	1.3952005	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1397
C	1.3928766	1	120.410849	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0675
C	1.4048421	1	119.166296	1	0.002141	1	3	2	1	-0.1314
C	1.4051426	1	120.701714	1	-0.001060	1	4	3	2	-0.0676
C	1.3928453	1	119.164477	1	-0.000407	1	5	4	3	-0.1397
H	1.1007521	1	120.122283	1	-179.999893	1	2	1	6	0.1485
H	1.1035273	1	120.588550	1	179.999684	1	3	2	1	0.1705
H	1.1034621	1	120.598290	1	-179.997802	1	5	6	1	0.1705
H	1.1007464	1	120.120397	1	179.998705	1	6	1	2	0.1485
H	1.1009630	1	119.922822	1	179.999431	1	1	2	3	0.1443
N	1.4858121	1	119.676151	1	-179.998895	1	4	3	2	0.5680
O	1.2021392	1	118.969054	1	-0.003130	1	12	4	3	-0.3584
O	1.2021169	1	118.977660	1	0.001154	1	12	4	5	-0.3584

A84

HEAT OF FORMATION = -8.919658 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
H-Ph-CHO										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0987
C	1.3959450	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1452
C	1.3934232	1	119.973382	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0871
C	1.4001714	1	119.954147	1	0.000000	1	3	2	1	-0.1774
C	1.4011239	1	119.901803	1	0.000031	1	4	3	2	-0.0689
C	1.3937079	1	119.936319	1	0.000000	1	5	4	3	-0.1451
H	1.0998042	1	120.026022	1	179.999822	1	2	1	6	0.1367
H	1.1007403	1	120.029309	1	179.999821	1	3	2	1	0.1340
H	1.1020678	1	120.893454	1	-179.999578	1	5	6	1	0.1547
H	1.0999783	1	120.064949	1	-179.999943	1	6	1	2	0.1385
H	1.1005014	1	119.836793	1	-179.999900	1	1	2	3	0.1350
C	1.4716511	1	119.681086	1	-179.992777	1	4	3	2	0.2229
H	1.1144987	1	115.080436	1	0.013344	1	12	4	3	0.0901
O	1.2331710	1	123.727245	1	-0.006088	1	12	4	5	-0.2894

A85

HEAT OF FORMATION = -288.612168 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
CF3-Ph-CF3

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1333
C	1.3967306	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0864
C	1.3944462	1	119.490159	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0867
C	1.3964911	1	119.761873	1	-0.005288	1	3	2	1	-0.1335
C	1.3957636	1	120.658855	1	-0.014116	1	4	3	2	-0.0864
C	1.3950121	1	119.677153	1	-0.057029	1	5	4	3	-0.0864
H	1.1019030	1	120.164364	1	179.778203	1	2	1	6	0.1624
H	1.1021770	1	120.217745	1	-179.755042	1	3	2	1	0.1617
H	1.1021329	1	120.220880	1	179.900582	1	5	6	1	0.1619
H	1.1021859	1	120.192686	1	-179.808762	1	6	1	2	0.1622
C	1.5266359	1	119.566420	1	179.407391	1	1	2	3	0.4641
F	1.3733011	1	114.441481	1	29.833199	1	11	1	2	-0.1613
F	1.3733200	1	114.419245	1	150.179048	1	11	1	2	-0.1613
F	1.3740062	1	113.923062	1	-89.999419	1	11	1	2	-0.1596
C	1.5260363	1	119.631157	1	179.182229	1	4	3	2	0.4646
F	1.3742240	1	113.872339	1	89.971817	1	15	4	5	-0.1597
F	1.3732914	1	114.473132	1	-29.824271	1	15	4	5	-0.1613
F	1.3733039	1	114.475102	1	-150.228893	1	15	4	5	-0.1612

A86

HEAT OF FORMATION = -101.219579 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE
CF3-Ph-CN

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1415
C	1.3963197	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0862
C	1.3939927	1	119.803780	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0972
C	1.4026479	1	119.890186	1	0.003205	1	3	2	1	0.0192
C	1.4023588	1	120.060781	1	0.045995	1	4	3	2	-0.0976
C	1.3934876	1	119.937116	1	-0.087563	1	5	4	3	-0.0860
H	1.1021236	1	119.978132	1	179.634623	1	2	1	6	0.1598
H	1.1009966	1	119.939815	1	179.015957	1	3	2	1	0.1558
H	1.1011362	1	119.930256	1	-179.123678	1	5	6	1	0.1557
H	1.1020461	1	120.067717	1	-179.608312	1	6	1	2	0.1599
C	1.5245701	1	119.715283	1	179.257865	1	1	2	3	0.4652
F	1.3735326	1	114.613072	1	29.835043	1	11	1	2	-0.1623
F	1.3737663	1	114.432739	1	150.109712	1	11	1	2	-0.1627
F	1.3744086	1	113.986301	1	-90.140392	1	11	1	2	-0.1607
C	1.4214806	1	120.000998	1	-179.885482	1	4	3	2	-0.1064
N	1.1632086	1	179.977965	1	-179.980646	1	15	4	3	-0.0149

A87

HEAT OF FORMATION = -221.786827 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
CF3-Ph-COOEt										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1310
C	1.3961421	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1003
C	1.3937689	1	119.731061	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0766
C	1.3999565	1	119.921620	1	0.110014	1	3	2	1	-0.0840
C	1.4017394	1	120.055560	1	-0.043185	1	4	3	2	-0.0796
C	1.3932654	1	119.989135	1	0.000629	1	5	4	3	-0.0983
H	1.1018571	1	119.986871	1	179.615094	1	2	1	6	0.1580
H	1.1023908	1	120.300071	1	179.977950	1	3	2	1	0.1650
H	1.1030374	1	120.558928	1	-179.962870	1	5	6	1	0.1675
H	1.1016908	1	119.988154	1	-179.616786	1	6	1	2	0.1591
C	1.5254777	1	119.689309	1	179.159769	1	1	2	3	0.4637
F	1.3737297	1	114.492580	1	30.010018	1	11	1	2	-0.1633
F	1.3735406	1	114.519792	1	150.341210	1	11	1	2	-0.1628
F	1.3742548	1	113.994269	1	-89.805883	1	11	1	2	-0.1613
C	1.4726535	1	121.464847	1	179.957500	1	4	3	2	0.3434
O	1.2344907	1	127.521736	1	0.088807	1	15	4	5	-0.3469
O	1.3673555	1	114.224194	1	0.107305	1	15	4	3	-0.2780
C	1.4413696	1	116.213314	1	-179.957827	1	17	15	4	-0.0100
H	1.1212520	1	108.687208	1	57.856207	1	18	17	15	0.0948
H	1.1210856	1	108.513110	1	-60.733794	1	18	17	15	0.0937
C	1.5088688	1	106.099607	1	178.595989	1	18	17	15	-0.2197
H	1.1161615	1	110.638036	1	59.879099	1	21	18	17	0.0885
H	1.1160955	1	110.644058	1	-60.238407	1	21	18	17	0.0884
H	1.1162427	1	108.887613	1	179.823818	1	21	18	17	0.0898

A88

HEAT OF FORMATION = -170.107088 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
CF3-Ph-COMe										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1356
C	1.3956129	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0972
C	1.3936502	1	119.836999	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0976
C	1.3994369	1	119.952962	1	-0.665214	1	3	2	1	-0.1271
C	1.4021084	1	119.877894	1	0.721769	1	4	3	2	-0.0802
C	1.3936190	1	120.159957	1	-0.376485	1	5	4	3	-0.0952
H	1.1019379	1	119.883590	1	179.749234	1	2	1	6	0.1550
H	1.1007852	1	119.303918	1	179.656610	1	3	2	1	0.1455
H	1.1031222	1	120.520799	1	179.896702	1	5	6	1	0.1677
H	1.1018229	1	119.946089	1	-179.650527	1	6	1	2	0.1575
C	1.5251425	1	119.687309	1	179.374870	1	1	2	3	0.4638
F	1.3739377	1	114.500380	1	29.959865	1	11	1	2	-0.1644
F	1.3736662	1	114.510686	1	150.259816	1	11	1	2	-0.1630
F	1.3743438	1	114.039464	1	-89.865782	1	11	1	2	-0.1620
C	1.4837980	1	121.592168	1	-179.345000	1	4	3	2	0.2626
O	1.2373836	1	121.131753	1	1.721799	1	15	4	5	-0.2848
C	1.4948913	1	117.475135	1	1.803174	1	15	4	3	-0.2668
H	1.1172141	1	110.100102	1	58.511590	1	17	15	4	0.1044
H	1.1173767	1	109.928146	1	-61.590757	1	17	15	4	0.1048
H	1.1180161	1	110.228834	1	178.545794	1	17	15	4	0.1128

A89

HEAT OF FORMATION = -127.915534 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
CF3-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1235
C	1.3966442	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0916
C	1.3934068	1	119.773442	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0741
C	1.4036258	1	119.215688	1	0.017171	1	3	2	1	-0.1042
C	1.4037038	1	121.131794	1	0.093363	1	4	3	2	-0.0734
C	1.3934705	1	119.017433	1	-0.103215	1	5	4	3	-0.0920
H	1.1025644	1	120.152542	1	179.598282	1	2	1	6	0.1681
H	1.1043083	1	120.343628	1	-179.992800	1	3	2	1	0.1808
H	1.1041251	1	120.450082	1	-179.996928	1	5	6	1	0.1811
H	1.1026443	1	120.040811	1	-179.615661	1	6	1	2	0.1676
C	1.5276531	1	119.547850	1	179.129888	1	1	2	3	0.4643
F	1.3729667	1	114.360437	1	29.778503	1	11	1	2	-0.1588
F	1.3729952	1	114.354056	1	150.123906	1	11	1	2	-0.1587
F	1.3736418	1	113.803306	1	-90.049579	1	11	1	2	-0.1567
N	1.4905314	1	119.426821	1	-179.962425	1	4	3	2	0.5654
O	1.2008648	1	118.783912	1	-0.031146	1	15	4	3	-0.3471
O	1.2008801	1	118.768134	1	-0.074545	1	15	4	5	-0.3472

A90

HEAT OF FORMATION = -163.833813 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
CF3-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1329
C	1.3971099	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0967
C	1.3933970	1	119.676529	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0937
C	1.4004459	1	119.998896	1	0.058912	1	3	2	1	-0.1482
C	1.4000968	1	119.969196	1	0.002984	1	4	3	2	-0.0763
C	1.3942841	1	120.132326	1	-0.020404	1	5	4	3	-0.0957
H	1.1017646	1	119.893834	1	179.643437	1	2	1	6	0.1563
H	1.1010742	1	119.784198	1	-179.982014	1	3	2	1	0.1451
H	1.1028121	1	120.544617	1	179.999157	1	5	6	1	0.1650
H	1.1019079	1	120.001524	1	-179.647276	1	6	1	2	0.1583
C	1.5255455	1	119.620973	1	179.158757	1	1	2	3	0.4635
F	1.3737546	1	114.498430	1	30.078376	1	11	1	2	-0.1637
F	1.3735201	1	114.531118	1	150.427703	1	11	1	2	-0.1626
F	1.3743134	1	113.993106	1	-89.721157	1	11	1	2	-0.1616
C	1.4757300	1	119.656186	1	-179.998002	1	4	3	2	0.2191
H	1.1137726	1	115.054079	1	0.083936	1	15	4	3	0.0984
O	1.2318211	1	123.374781	1	0.071418	1	15	4	5	-0.2742

A91

HEAT OF FORMATION = 86.139875 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
CN-Ph-CN										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0104
C	1.4022125	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0969
C	1.3923549	1	119.926458	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0970
C	1.4022563	1	120.002661	1	-0.000116	1	3	2	1	0.0104
C	1.4022654	1	120.049988	1	-0.000100	1	4	3	2	-0.0970
C	1.3923291	1	119.984698	1	-0.000088	1	5	4	3	-0.0970
H	1.1010731	1	120.085167	1	-179.999799	1	2	1	6	0.1538
H	1.1011510	1	119.955495	1	179.998566	1	3	2	1	0.1536
H	1.1011506	1	119.957449	1	-179.999865	1	5	6	1	0.1537
H	1.1010549	1	120.080980	1	179.997914	1	6	1	2	0.1538
C	1.4218198	1	119.977381	1	179.999938	1	1	2	3	-0.1046
N	1.1633405	1	179.993235	1	-176.544731	1	11	1	2	-0.0194
C	1.4217244	1	119.969954	1	-179.999733	1	4	3	2	-0.1045
N	1.1633368	1	179.995121	1	176.558624	1	13	4	3	-0.0194

A92

HEAT OF FORMATION = -34.365595 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
CN-Ph-COOEt										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0194
C	1.4018645	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1108
C	1.3929380	1	119.916872	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0765
C	1.3996703	1	119.996975	1	0.203770	1	3	2	1	-0.0917
C	1.4016898	1	120.102528	1	-0.148883	1	4	3	2	-0.0795
C	1.3926568	1	120.016369	1	0.013477	1	5	4	3	-0.1088
H	1.1008158	1	120.076872	1	179.921952	1	2	1	6	0.1519
H	1.1023753	1	120.292590	1	-179.893441	1	3	2	1	0.1630
H	1.1029810	1	120.563293	1	-179.940849	1	5	6	1	0.1656
H	1.1008982	1	120.137505	1	-179.962513	1	6	1	2	0.1530
C	1.4221312	1	119.949970	1	179.898231	1	1	2	3	-0.1039
N	1.1633403	1	179.992409	1	-0.060650	1	11	1	2	-0.0219
C	1.4721546	1	121.465714	1	179.867870	1	4	3	2	0.3441
O	1.2346280	1	127.581261	1	-0.286266	1	13	4	5	-0.3493
O	1.3677069	1	114.262064	1	-0.299796	1	13	4	3	-0.2786
C	1.4411391	1	116.211393	1	179.983552	1	15	13	4	-0.0100
H	1.1211954	1	108.640375	1	59.153380	1	16	15	13	0.0939
H	1.1211361	1	108.599530	1	-59.429189	1	16	15	13	0.0938
C	1.5093688	1	106.111750	1	179.844459	1	16	15	13	-0.2195
H	1.1161276	1	110.622775	1	60.055740	1	19	16	15	0.0881
H	1.1162210	1	110.619821	1	-60.036626	1	19	16	15	0.0882
H	1.1162528	1	108.899652	1	179.976508	1	19	16	15	0.0894

A93

HEAT OF FORMATION = 17.372901 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
CN-Ph-COMe										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0138
C	1.4019969	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1073
C	1.3931960	1	119.931260	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0975
C	1.3988596	1	120.116964	1	-0.080574	1	3	2	1	-0.1342
C	1.4021018	1	119.751232	1	0.107219	1	4	3	2	-0.0803
C	1.3917398	1	120.410212	1	-0.080138	1	5	4	3	-0.1054
H	1.1007918	1	119.993284	1	179.933096	1	2	1	6	0.1491
H	1.1009552	1	119.260558	1	179.901772	1	3	2	1	0.1432
H	1.1033751	1	120.462938	1	-179.925996	1	5	6	1	0.1653
H	1.1004904	1	120.022070	1	-179.995565	1	6	1	2	0.1517
C	1.4221555	1	119.911361	1	-179.991747	1	1	2	3	-0.1030
N	1.1633758	1	179.984411	1	-176.985285	1	11	1	2	-0.0247
C	1.4826302	1	121.618960	1	-179.928108	1	4	3	2	0.2633
O	1.2377526	1	121.167864	1	4.013006	1	13	4	5	-0.2875
C	1.4949890	1	117.529418	1	4.192974	1	13	4	3	-0.2665
H	1.1171467	1	110.108229	1	57.107221	1	15	13	4	0.1036
H	1.1174413	1	109.905641	1	-62.980483	1	15	13	4	0.1043
H	1.1178945	1	110.237130	1	177.200805	1	15	13	4	0.1120

A94

HEAT OF FORMATION = 59.205750 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
CN-Ph-NO2										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0.0335
C	1.4017562	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1039
C	1.3919766	1	120.260329	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0726
C	1.4045732	1	119.249664	1	0.004112	1	3	2	1	-0.1130
C	1.4046031	1	120.900874	1	-0.005992	1	4	3	2	-0.0727
C	1.3922345	1	119.263471	1	0.004243	1	5	4	3	-0.1038
H	1.1018181	1	120.085885	1	-179.996791	1	2	1	6	0.1613
H	1.1041793	1	120.388137	1	179.996257	1	3	2	1	0.1788
H	1.1041781	1	120.382288	1	179.986412	1	5	6	1	0.1787
H	1.1017479	1	120.102186	1	179.996563	1	6	1	2	0.1614
C	1.4222818	1	119.968871	1	-179.997575	1	1	2	3	-0.1113
N	1.1632087	1	179.999920	1	-179.959060	1	11	1	2	-0.0035
N	1.4887806	1	119.550762	1	-179.967502	1	4	3	2	0.5666
O	1.2011813	1	118.816656	1	-0.357106	1	13	4	3	-0.3497
O	1.2011813	1	118.816906	1	-0.438057	1	13	4	5	-0.3497

A95

HEAT OF FORMATION = 23.612891 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
CN-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0	0.0174
C	1.4028476	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	0	-0.1071
C	1.3926852	1	119.801585	1	0.0000000	0	2	1	0	-0.0935
C	1.3998181	1	120.094263	1	0.257634	1	3	2	1	-0.1556
C	1.3996312	1	119.950479	1	-0.393072	1	4	3	2	-0.0763
C	1.3928006	1	120.277293	1	0.308078	1	5	4	3	-0.1061
H	1.1007044	1	120.017244	1	-179.925902	1	2	1	6	0.1503
H	1.1011673	1	119.755072	1	-179.895081	1	3	2	1	0.1429
H	1.1029674	1	120.522532	1	179.955328	1	5	6	1	0.1629
H	1.1008150	1	120.184992	1	179.929734	1	6	1	2	0.1524
C	1.4223824	1	119.806912	1	179.947596	1	1	2	3	-0.1042
N	1.1633656	1	179.993889	1	-4.396540	1	11	1	2	-0.0225
C	1.4749334	1	119.661226	1	179.784467	1	4	3	2	0.2198
H	1.1138835	1	115.042506	1	-0.069083	1	13	4	3	0.0968
O	1.2321012	1	123.438399	1	0.121392	1	13	4	5	-0.2772

A96

HEAT OF FORMATION = -154.683160 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
COOEt-Ph-COOEt

C	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0	-0.0824
C	1.3999768	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	0	-0.0878
C	1.3930702	1	119.620865	1	0.0000000	0	2	1	0	-0.0937
C	1.4004578	1	120.186824	1	0.002115	1	3	2	1	-0.0820
C	1.3992888	1	120.086810	1	-0.019926	1	4	3	2	-0.0882
C	1.3934677	1	119.901416	1	-0.011035	1	5	4	3	-0.0933
H	1.1018499	1	119.897423	1	-179.949220	1	2	1	6	0.1628
H	1.1029571	1	120.472343	1	179.996887	1	3	2	1	0.1633
H	1.1021627	1	120.310878	1	-179.852968	1	5	6	1	0.1621
H	1.1024524	1	119.438604	1	179.966152	1	6	1	2	0.1641
C	1.4726378	1	121.358475	1	-179.991341	1	1	2	3	0.3430
O	1.2347386	1	127.636564	1	-0.010114	1	11	1	6	-0.3502
O	1.3679247	1	114.246365	1	-0.003521	1	11	1	2	-0.2780
C	1.4409285	1	116.218201	1	179.966489	1	13	11	1	-0.0101
H	1.1211105	1	108.616523	1	59.629047	1	14	13	11	0.0933
H	1.1212920	1	108.599789	1	-58.954633	1	14	13	11	0.0934
C	1.5088358	1	106.139203	1	-179.645528	1	14	13	11	-0.2194
H	1.1161655	1	110.627156	1	60.033076	1	17	14	13	0.0883
H	1.1161733	1	110.628198	1	-60.043393	1	17	14	13	0.0882
H	1.1161709	1	108.925581	1	179.996650	1	17	14	13	0.0886
C	1.4724607	1	118.470248	1	-179.969144	1	4	3	2	0.3435
O	1.2347155	1	127.631690	1	-0.087981	1	21	4	3	-0.3501
O	1.3679156	1	114.248429	1	-0.002485	1	21	4	5	-0.2779
C	1.4407936	1	116.228628	1	179.993567	1	23	21	4	-0.0100
H	1.1211804	1	108.649286	1	59.038504	1	24	23	21	0.0934
H	1.1212139	1	108.605871	1	-59.553197	1	24	23	21	0.0932
C	1.5090571	1	106.123946	1	179.758267	1	24	23	21	-0.2194
H	1.1161479	1	110.633777	1	60.043107	1	27	24	23	0.0882
H	1.1161603	1	110.682326	1	-60.027748	1	27	24	23	0.0883
H	1.1161416	1	108.927536	1	-179.987283	1	27	24	23	0.0886

A97

HEAT OF FORMATION = -102.991662 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
COOEt-Ph-COMe										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0867
C	1.3985814	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0853
C	1.3930269	1	119.785661	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0941
C	1.4018145	1	120.617001	1	-0.043883	1	3	2	1	-0.1244
C	1.4000161	1	119.212758	1	-0.148474	1	4	3	2	-0.1100
C	1.3929335	1	120.493864	1	0.210022	1	5	4	3	-0.0896
H	1.1021262	1	119.808431	1	-179.831471	1	2	1	6	0.1609
H	1.1031987	1	120.317028	1	-179.899618	1	3	2	1	0.1626
H	1.1011236	1	119.072352	1	179.863064	1	5	6	1	0.1413
H	1.1023951	1	119.432846	1	179.841028	1	6	1	2	0.1613
C	1.4720109	1	121.483392	1	179.898843	1	1	2	3	0.3440
O	1.2349176	1	127.630300	1	-0.234894	1	11	1	6	-0.3524
O	1.3679560	1	114.288650	1	0.163535	1	11	1	2	-0.2776
C	1.4404133	1	116.261913	1	179.982010	1	13	11	1	-0.0100
H	1.1212616	1	108.644808	1	59.155166	1	14	13	11	0.0930
H	1.1211820	1	108.647536	1	-59.439833	1	14	13	11	0.0929
C	1.5089344	1	106.134408	1	179.851239	1	14	13	11	-0.2194
H	1.1161204	1	110.635367	1	60.037289	1	17	14	13	0.0882
H	1.1161614	1	110.631583	1	-60.049203	1	17	14	13	0.0883
H	1.1162063	1	108.909869	1	179.996754	1	17	14	13	0.0883
C	1.4821100	1	118.952301	1	-179.908814	1	4	3	2	0.2636
O	1.2376691	1	121.211931	1	4.676824	1	21	4	3	-0.2879
C	1.4951067	1	117.427617	1	5.142341	1	21	4	5	-0.2665
H	1.1171483	1	110.112110	1	56.044046	1	23	21	4	0.1038
H	1.1175154	1	109.862102	1	-64.000670	1	23	21	4	0.1048
H	1.1177448	1	110.275303	1	176.207764	1	23	21	4	0.1109

A98

HEAT OF FORMATION = -61.418362 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED										CHARGE
AM1 PRECISE										
COOEt-Ph-NO2										
C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0719
C	1.3988182	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0830
C	1.3933616	1	120.121771	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0868
C	1.4034475	1	119.202907	1	0.271762	1	3	2	1	-0.1023
C	1.4046534	1	121.017372	1	0.025738	1	4	3	2	-0.0849
C	1.3924573	1	119.161360	1	-0.272860	1	5	4	3	-0.0861
H	1.1029730	1	119.851383	1	179.708357	1	2	1	6	0.1708
H	1.1038512	1	120.384154	1	-179.791737	1	3	2	1	0.1769
H	1.1038712	1	120.424086	1	-179.775018	1	5	6	1	0.1779
H	1.1035420	1	119.541390	1	-179.900646	1	6	1	2	0.1734
C	1.4746350	1	121.300264	1	179.560842	1	1	2	3	0.3411
O	1.2340034	1	127.362039	1	-0.307987	1	11	1	6	-0.3416
O	1.3663197	1	114.188522	1	-0.151039	1	11	1	2	-0.2770
C	1.4420858	1	116.234379	1	179.963195	1	13	11	1	-0.0098
H	1.1212101	1	108.557396	1	59.373969	1	14	13	11	0.0953
H	1.1212263	1	108.560809	1	-59.200290	1	14	13	11	0.0953
C	1.5086327	1	106.090012	1	-179.912982	1	14	13	11	-0.2202
H	1.1161875	1	110.656161	1	60.103391	1	17	14	13	0.0891
H	1.1161886	1	110.657206	1	-60.028614	1	17	14	13	0.0891
H	1.1163002	1	108.869311	1	-179.958717	1	17	14	13	0.0914
N	1.4895202	1	119.503096	1	179.959244	1	4	3	2	0.5646
O	1.2013683	1	118.834798	1	0.190267	1	21	4	3	-0.3512
O	1.2012238	1	118.869868	1	0.128145	1	21	4	5	-0.3501

A99

HEAT OF FORMATION = -96.758044 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

COOEt-Ph-CHO

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.0841
C	1.3989676	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.0856
C	1.3937332	1	119.702357	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0897
C	1.3993019	1	120.186093	1	0.004086	1	3	2	1	-0.1461
C	1.4007596	1	120.026194	1	-0.005907	1	4	3	2	-0.1056
C	1.3924886	1	119.954243	1	0.011375	1	5	4	3	-0.0897
H	1.1020749	1	119.799527	1	-179.994055	1	2	1	6	0.1615
H	1.1025977	1	120.582496	1	179.998301	1	3	2	1	0.1611
H	1.1008172	1	119.858885	1	-179.961550	1	5	6	1	0.1423
H	1.1025756	1	119.390964	1	179.957194	1	6	1	2	0.1622
C	1.4724712	1	121.428692	1	-179.985181	1	1	2	3	0.3432
O	1.2347878	1	127.646427	1	-0.414924	1	11	1	6	-0.3511
O	1.3680136	1	114.258354	1	-0.422257	1	11	1	2	-0.2778
C	1.4408248	1	116.226559	1	-179.970402	1	13	11	1	-0.0101
H	1.1212497	1	108.652056	1	59.093808	1	14	13	11	0.0933
H	1.1212551	1	108.626579	1	-59.524103	1	14	13	11	0.0932
C	1.5089991	1	106.148142	1	179.774994	1	14	13	11	-0.2194
H	1.1161435	1	110.638600	1	60.030157	1	17	14	13	0.0883
H	1.1161473	1	110.635584	1	-60.062699	1	17	14	13	0.0883
H	1.1161936	1	108.915866	1	179.984597	1	17	14	13	0.0886
C	1.4751709	1	120.409469	1	179.812842	1	4	3	2	0.2189
H	1.1139355	1	115.062211	1	-0.123800	1	21	4	5	0.0963
O	1.2321902	1	123.497677	1	0.049037	1	21	4	3	-0.2783

A100

HEAT OF FORMATION = -51.311267 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

AM1 PRECISE

COMe-Ph-COMe

CHARGE

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1292
C	1.3994912	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1064
C	1.3928207	1	120.105257	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0908
C	1.4017995	1	120.687399	1	-0.238506	1	3	2	1	-0.1289
C	1.3994029	1	119.141298	1	0.028978	1	4	3	2	-0.1067
C	1.3923708	1	120.263925	1	0.107173	1	5	4	3	-0.0907
H	1.1007934	1	120.538409	1	-179.684439	1	2	1	6	0.1406
H	1.1031866	1	120.335305	1	179.942402	1	3	2	1	0.1601
H	1.1010216	1	119.243148	1	179.835060	1	5	6	1	0.1402
H	1.1030744	1	119.036998	1	179.773727	1	6	1	2	0.1605
C	1.4816954	1	121.942207	1	-179.692341	1	1	2	3	0.2638
O	1.2379721	1	121.270793	1	2.013330	1	11	1	6	-0.2906
C	1.4952550	1	117.439672	1	2.058108	1	11	1	2	-0.2665
H	1.1171856	1	110.043292	1	58.099174	1	13	11	1	0.1038
H	1.1173920	1	109.901158	1	-61.899999	1	13	11	1	0.1045
H	1.1177357	1	110.279890	1	178.195031	1	13	11	1	0.1104
C	1.4814219	1	118.916693	1	-179.949082	1	4	3	2	0.2641
O	1.2379455	1	121.279076	1	2.894928	1	17	4	3	-0.2905
C	1.4951920	1	117.440824	1	2.967982	1	17	4	5	-0.2664
H	1.1172206	1	110.015674	1	58.463412	1	19	17	4	0.1040
H	1.1173765	1	109.938291	1	-61.560768	1	19	17	4	0.1043
H	1.1177825	1	110.279080	1	178.528167	1	19	17	4	0.1104

A101

HEAT OF FORMATION = -9.883434 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
COMe-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1148
C	1.3994198	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1042
C	1.3923470	1	120.515183	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0836
C	1.4037727	1	119.265727	1	-0.078706	1	3	2	1	-0.1067
C	1.4037860	1	120.907454	1	-0.036339	1	4	3	2	-0.0811
C	1.3924929	1	118.956364	1	0.063693	1	5	4	3	-0.0878
H	1.1016142	1	120.596546	1	-179.842744	1	2	1	6	0.1505
H	1.1038901	1	120.428197	1	179.891213	1	3	2	1	0.1744
H	1.1036495	1	120.560075	1	-179.993617	1	5	6	1	0.1767
H	1.1041252	1	119.145372	1	179.816021	1	6	1	2	0.1724
C	1.4846070	1	121.717413	1	-179.969031	1	1	2	3	0.2617
O	1.2368814	1	121.077686	1	4.519049	1	11	1	6	-0.2781
C	1.4942438	1	117.410802	1	4.688872	1	11	1	2	-0.2673
H	1.1172537	1	110.099696	1	57.101537	1	13	11	1	0.1056
H	1.1175875	1	109.934900	1	-63.052114	1	13	11	1	0.1064
H	1.1180403	1	110.210008	1	177.148338	1	13	11	1	0.1153
N	1.4887401	1	119.504338	1	-179.999922	1	4	3	2	0.5650
O	1.2016032	1	118.862183	1	-0.523824	1	17	4	3	-0.3537
O	1.2012397	1	118.895467	1	-0.343639	1	17	4	5	-0.3506

A102

HEAT OF FORMATION = -45.069151 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
COMe-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1261
C	1.3995308	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1076
C	1.3932881	1	120.235423	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0863
C	1.3999417	1	120.314178	1	-0.043722	1	3	2	1	-0.1504
C	1.3995877	1	119.501646	1	-0.063475	1	4	3	2	-0.1025
C	1.3920775	1	120.219723	1	0.022813	1	5	4	3	-0.0905
H	1.1009758	1	120.545027	1	-179.691822	1	2	1	6	0.1409
H	1.1025632	1	120.544462	1	179.997001	1	3	2	1	0.1581
H	1.1013066	1	119.730559	1	-179.927813	1	5	6	1	0.1401
H	1.1029700	1	119.097264	1	179.638547	1	6	1	2	0.1616
C	1.4821123	1	121.841702	1	-179.948599	1	1	2	3	0.2634
O	1.2377500	1	121.277508	1	5.210843	1	11	1	6	-0.2889
C	1.4950265	1	117.366696	1	5.496955	1	11	1	2	-0.2667
H	1.1171654	1	110.173772	1	55.410736	1	13	11	1	0.1037
H	1.1174273	1	109.833361	1	-64.662141	1	13	11	1	0.1050
H	1.1179268	1	110.255410	1	175.574459	1	13	11	1	0.1108
C	1.4739701	1	120.603489	1	179.961559	1	4	3	2	0.2203
H	1.1142338	1	114.987134	1	-0.075576	1	17	4	5	0.0957
O	1.2323194	1	123.574105	1	-0.109384	1	17	4	3	-0.2806

A103

HEAT OF FORMATION = 33.288002 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NO2-Ph-NO2

C	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0	-0.0950
C	1.4035896	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	0	-0.0794
C	1.3926640	1	119.379614	1	0.0000000	0	2	1	0	-0.0795
C	1.4034338	1	119.414839	1	0.000754	1	3	2	1	-0.0950
C	1.4034304	1	121.187424	1	0.000653	1	4	3	2	-0.0794
C	1.3926400	1	119.414590	1	0.000560	1	5	4	3	-0.0794
H	1.1050358	1	120.507148	1	-179.995252	1	2	1	6	0.1862
H	1.1049526	1	120.111435	1	-179.991511	1	3	2	1	0.1861
H	1.1049544	1	120.112084	1	179.991300	1	5	6	1	0.1861
H	1.1047196	1	120.490562	1	-179.995703	1	6	1	2	0.1862
N	1.4921410	1	119.406040	1	179.972794	1	1	2	3	0.5650
O	1.2003101	1	118.677628	1	-0.101867	1	11	1	2	-0.3417
O	1.2003119	1	118.678170	1	-0.104095	1	11	1	6	-0.3418
N	1.4921271	1	119.399952	1	-179.991819	1	4	3	2	0.5651
O	1.2003103	1	118.679061	1	0.216230	1	14	4	3	-0.3417
O	1.2003099	1	118.679023	1	0.217725	1	14	4	5	-0.3417

A104

HEAT OF FORMATION = -3.495004 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
NO2-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0	-0.1041
C	1.4044323	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	0	-0.0837
C	1.3923657	1	119.313493	1	0.0000000	0	2	1	0	-0.0997
C	1.4003459	1	120.089218	1	0.004174	1	3	2	1	-0.1368
C	1.3995011	1	120.124310	1	0.004257	1	4	3	2	-0.0835
C	1.3925903	1	120.541314	1	0.002580	1	5	4	3	-0.0815
H	1.1040103	1	120.233221	1	-179.999636	1	2	1	6	0.1752
H	1.1013703	1	119.591535	1	-179.941300	1	3	2	1	0.1511
H	1.1036640	1	120.218528	1	179.916437	1	5	6	1	0.1704
H	1.1037788	1	120.483093	1	179.999001	1	6	1	2	0.1774
N	1.4893038	1	119.410503	1	179.998750	1	1	2	3	0.5647
O	1.2014709	1	118.847444	1	0.002008	1	11	1	2	-0.3522
O	1.2011771	1	118.860693	1	0.003397	1	11	1	6	-0.3499
C	1.4776650	1	119.591341	1	-179.970118	1	4	3	2	0.2172
H	1.1135210	1	115.032642	1	0.033937	1	14	4	3	0.1024
O	1.2312346	1	123.216946	1	0.055043	1	14	4	5	-0.2669

A105

HEAT OF FORMATION = -38.825865 KCAL

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

AM1 PRECISE
CHO-Ph-CHO

C	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	-0.1477
C	1.4004406	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	-0.1032
C	1.3925602	1	120.035521	1	0.000000	0	2	1	0	-0.0862
C	1.4005273	1	120.067347	1	-0.014651	1	3	2	1	-0.1477
C	1.3997628	1	119.966476	1	-0.006488	1	4	3	2	-0.1031
C	1.3931672	1	119.918187	1	0.010922	1	5	4	3	-0.0861
H	1.1010539	1	120.077431	1	179.997835	1	2	1	6	0.1410
H	1.1025272	1	120.744085	1	179.983333	1	3	2	1	0.1596
H	1.1009557	1	119.915363	1	179.972832	1	5	6	1	0.1413
H	1.1025974	1	119.153437	1	-179.955733	1	6	1	2	0.1593
C	1.4746532	1	119.718997	1	-179.994409	1	1	2	3	0.2193
H	1.1138757	1	115.074514	1	-0.438669	1	11	1	2	0.0965
O	1.2323227	1	123.478345	1	-0.420285	1	11	1	6	-0.2793
C	1.4747794	1	120.355557	1	-179.985826	1	4	3	2	0.2190
H	1.1140467	1	115.044003	1	0.002459	1	14	4	5	0.0963
O	1.2322616	1	123.505056	1	-0.030194	1	14	4	3	-0.2792