

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUIMICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA POR MILTON
MARQUES DA SILVA JÚNIOR E APROVADO
pela COMISSÃO JULGADORA.

Rob L Rittner

Estudo do efeito ALFA de grupos
fenila p-substituídos em RMN de ^{13}C

Milton Marques da Silva Júnior

Tese de Mestrado

Prof. Dr. Roberto Rittner Neto†

Orientador

Campinas- S.P

1992

92.04564/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus Pais

À Mariana

À Isabel

Dedico esta Tese

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner Neto pela orientação, apoio e amizade.
- Aos Professores e Diretor do Instituto de Química.
- Aos amigos Ernani, José Eduardo, Expedito, Ana Lúcia, Paulo Borba e Raquel pela colaboração e amizade.
- Aos colegas do Instituto de Química, pelo bom relacionamento.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

Índice

	pag.
Sumário.....	V
Summary.....	VII

Capítulo 1

Introdução e Objetivos.....	001
-----------------------------	-----

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

1. Conceitos Básicos em RMN.....	012
1.1 Efeitos Químicos.....	012
1.2 Efeitos Empíricos.....	013
1.2.1 Efeitos <u>I</u> pso, <u>O</u> rto, <u>M</u> eta e <u>P</u> ara em sistemas aromáticos...	014
1.2.2 Efeito Alfa.....	020
1.2.3 Efeito Beta.....	024
1.2.4 Efeito Gama.....	024
1.2.5 Efeito Delta.....	027
2. Métodos Empíricos de Cálculo de Deslocamento Químico de ^{13}C ...	028
2.1 Carbonos sp^2 de anéis aromáticos.....	028
2.1.1 Aditividade de efeitos empíricos de substituintes.....	028
2.2 Carbonos sp^3 de cadeias alifáticas.....	029

2.2.1 Método de Grant e Paul.....	029
2.2.2 Método do Efeito Global.....	031
3. Correlação entre Deslocamentos Químicos e Parâmetros Eletrônicos.....	032
4. Parâmetros Físico-Químicos.....	033
4.1 Efeito da eletronegatividade.....	033
4.2 Efeito de ressonância.....	035
4.3 Efeito polar e indutivo.....	037
4.4 Efeito polar localizado de Charton.....	039
4.5 Efeito de campo de Swain-Lupton.....	041
4.6 Efeito indutivo, segundo Inamoto.....	043
4.7 Efeito indutivo, segundo Knorr.....	045

Capítulo 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

1. Síntese dos Compostos.....	047
1.1 Síntese de toluenos p-substituídos.....	047
1.2 Síntese de p-bromo-n-alkilbenzenos.....	052
2. Determinação dos Espectros de RMN.....	059
2.1 Espectros de RMN de ^1H	059
2.2 Espectros de RMN de ^{13}C	059

3. Atribuição dos Sinais dos Espectros de RMN.....	060
3.1 Espectros de RMN de ^1H	060
3.2 ESpectros de RMN de ^{13}C	066
4. Cálculos Empíricos dos Deslocamentos Químicos de ^{13}C	074
4.1 Carbonos sp^2 de anéis aromáticos.....	074
4.1.1 Método da aditividade de efeitos empíricos de substituintes.....	074
4.2 Carbonos sp^3 de cadeias alifáticas lineares.....	084
4.2.1 Método do Efeito Global.....	084
5. Correlação entre Deslocamentos Químicos e Parâmetros Eletrônicos.....	092
6. Determinação dos Efeitos Empíricos dos Grupos Fenila p-Substituídos.....	094
6.1 Efeito α	094
6.1.1 Toluenos.....	094
6.1.2 Bromobenzenos.....	099
6.2 Efeito β	100
6.3 Efeito γ	101
6.4 Efeito δ	102
6.5 Efeitos empíricos do grupo fenila.....	103
7. Variação do efeito alfa do grupo p-bromofenila.....	107

Capítulo 4

Parte Experimental

1. Instrumentação Geral.....	115
1.1 Espectros de RMN de ^1H	115
1.2 Espectros de RMN de ^{13}C	115
2. Preparação das Amostras.....	118
3. Solventes.....	118
4. Compostos Purificados.....	118
5. Compostos Sintetizados.....	120
- Referências bibliográficas.....	141
- Índice de Tabela.....	147
- Índice de Figuras.....	151
- Índice de Esquemas.....	153
- Índice de Espectros de RMN.....	154

Sumario

Esta tese de mestrado têm como objetivos determinar o efeito alfa de grupamentos fenila p-substituídos e reavaliar os efeitos empíricos aditivos dos substituintes sobre os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos. Para atender a estes objetivos serão utilizados os valores de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos e do grupo metila de dezesseis tolúenos p-substituídos (H, F, Cl, Br, I, CH₃, CN, COCH₃, CO₂H, CO₂CH₃, NH₂, N(CH₃)₂, NHCOCH₃, OH, OCH₃, SO₃⁻Na⁺) sintetizados a partir de rotas convencionais. Outro objetivo deste trabalho será a verificação da dependência do efeito alfa de um grupo fenila p-substituído, em função do número de átomos de carbono pertencentes à uma cadeia alifática linear. Para se atender a este objetivo serão analisados os valores de deslocamentos químicos dos carbonos alifáticos dos p-bromo-n-alkilbenzenos (cadeia alkila= metila, etila, n-propila, n-butila e n-amila) sintetizados a partir de rotas convencionais.

Os valores numéricos dos efeitos alfa determinados para os grupos fenila p-substituídos são próximos entre si, sendo que a maior diferença não chega a 2,00 ppm. Observou-se que grupamentos doadores (efeito +M) de densidade eletrônica (F, Cl, Br, CH₃, NH₂, N(CH₃)₂, NHCOCH₃, OH, OCH₃) apresentam uma maior tendência em diminuir o valor do efeito alfa, relativo ao grupo fenila não substituído. Constatou-se o inverso no caso de grupamentos que atuam como aceptores (efeito -M) de densidade eletrônica (CN, COCH₃, CO₂H, CO₂CH₃, SO₃⁻Na⁺). Estes dados indicam que o efeito

p-substituído depende principalmente do efeito mesomérico (doador ou aceptor) do grupamento substituinte presente no anel aromático. O efeito indutivo atua de maneira significativa apenas no carbono ipso e nos demais apenas em menor extensão.

A aditividade dos efeitos empíricos sobre os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos dos toluenos p-substituídos foi constatada para os substituintes estudados.

O valor numérico do efeito alfa determinado para o grupo bromofenila mostra um padrão de comportamento onde possivelmente interações do tipo "gama gauche" de blindagem nuclear não devam ser predominantes. A variação do efeito alfa do grupo bromofenila é similar à encontrada para o grupamento fenila, devendo portanto nestes dois casos, provavelmente, estarem os mesmos fatores envolvidos.

Summary

This M. Sc. Thesis aims as objectives the determination of the alfa effect of some p-substituted phenyl groups and to re-evaluate the additivity of the substituents empirical effects on the aromatic carbons chemical shifts. The aromatic and methyl carbons chemical shifts of fourteen p-substituted toluenes (H, F, Cl, Br, I, CH₃, CN, COCH₃, CO₂H, CO₂CH₃, NH₂, NMe₂, NHCOCH₃, OH), which were synthesized through conventional pathways, were used for such proposes. Another objective has been to check the alfa effect dependence of a substituted phenyl group upon the number of atoms of a non-branched aliphatic chain. Thus, the alifatic carbons chemical shifts of some p-bromo-n-alkylbenzenes (alkyl group= methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl and n-amyl), which were also obtained through conventional reactions, were analyzed.

The alfa effect values of the p-substituted phenyl groups were close to each other, the dispersion not overcoming 2,00 ppm. Electron-donating (+M effect) groups (F, Cl, Br, CH₃, NH₂, NMe₂, OH) showed a larger trend to smaller values of the alfa effect than the corresponding unsubstituted phenyl group. On other hand, electron-withdrawing (-M effect) groups (CN, COCH₃, CO₂H, CO₂CH₃) presented a reversal behaviour. Boths results indicated the p-substituted phenyl ring alfa effect is strongly dependent on the mesomeric effect (donor or aceptor) of the aromatic ring substituent. The inductive effect plays a significant role just on the ipso carbon chemical shift and to a lesser extent on the remaining aromatic carbons atoms.

The substituents empirical effects additivity on the aromatic carbon chemical shifts of the studied p-substituted toluenes has been confirmed.

The figures for the p-bromophenyl group alfa effect show a variation pattern, where gama-gauche interactions seem to be not relevant. The p-bromophenyl group alfa effect changes are quite similar to the ones observed for the phenyl group itself, and then for both groups, the same effects should be envolved.

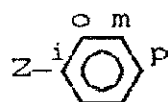
INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , bem como a de outros núcleos, tem sido largamente utilizada no estudo da estrutura molecular de compostos orgânicos.

Existe um grande número de publicações sobre dados de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da grande maioria das classes de compostos orgânicos¹, porém uma classe tem tido particular interesse: os compostos aromáticos.

Efeitos empíricos de substituintes nos deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático foram tabelados em vários trabalhos^{2,3,4}, sendo alguns exemplos numéricos destes efeitos dados na Tabela 1.

Tabela 1: Efeitos empíricos de substituintes^a nos valores de deslocamentos químicos de carbonos pertencentes a anéis aromáticos^b.



Z	Ipso (i)	Orto (o)	Meta (m)	Para (p)
H	0,00	0,00	0,00	0,00
F	34,75	-12,97	1,58	-4,41
Cl	6,3	0,4	1,4	-1,9
Br	-5,8	3,2	1,6	-1,6
I	-34,1	8,9	1,6	-1,1
CH ₃	9,22	0,66	-0,11	-3,04
CN	-15,7	3,6	0,7	4,3
COCH ₃	8,9	0,1	-0,1	4,4
CO ₂ CH ₃	2,0	1,2	-0,1	4,3
CO ₂ H	2,1	1,6	0,1	5,2
NH ₂	18,2	-13,4	0,8	-10,0
NCCH ₃) ₂	22,5	-15,4	0,9	-11,5
OH	26,9	-12,8	1,35	-7,4

a- Em ppm

b- Dados na Ref. 1.

Estes efeitos dependem fortemente da capacidade de interação entre os elétrons dos substituintes com os elétrons que formam os sistemas "sigma" e "pi" destes compostos aromáticos^{5,6}.

Dois caminhos principais são conhecidos para a ocorrência desta interação eletrônica: o primeiro se dá pela indução da nuvem eletrônica do anel (efeito indutivo), o qual geralmente está relacionado ao sistema "sigma" deste. O segundo se dá pela interação (conjugação) dos elétrons "pi" do anel com orbitais π ou elétrons n dos substituintes, ou vice-versa. Desta forma, a contribuição do efeito mesomérico é mais importante do que a do efeito indutivo. Os efeitos empíricos devem ser de origem estérica e eletrônica e afetam os deslocamentos químicos dos núcleos de ^{13}C pela mudança na densidade eletrônica ao redor destes. Boas correlações lineares⁷ entre os dados de deslocamentos químicos de átomos de carbono em anéis aromáticos substituídos com parâmetros dos substituintes indicam a forte dependência do deslocamento químico com a densidade eletrônica. Alguns exemplos destas correlações são dadas nas Figuras 1, 2 e 4. Os deslocamentos químicos da Figura 4 são de arenos protonados. No caso de grupos alquila o efeito estérico pode ser predominante, como é exemplificado para os ésteres alquilvinílicos (Figura 3).

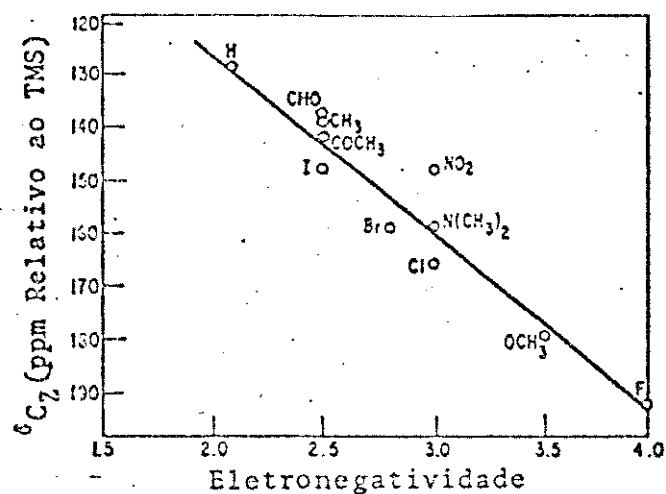


Figura 1: Deslocamento químico de ^{13}C do carbono que está diretamente ligado ao substituinte (corrigido para a anisotropia magnética de "Z") versus eletronegatividade do substituinte.

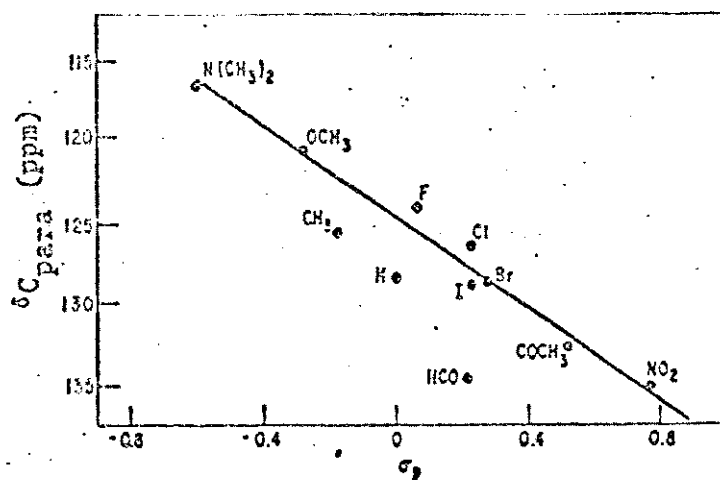


Figura 2: Deslocamento químico de ^{13}C do carbono para em benzenos monossustituídos versus valores de σ_p de Hammett dos substituintes.

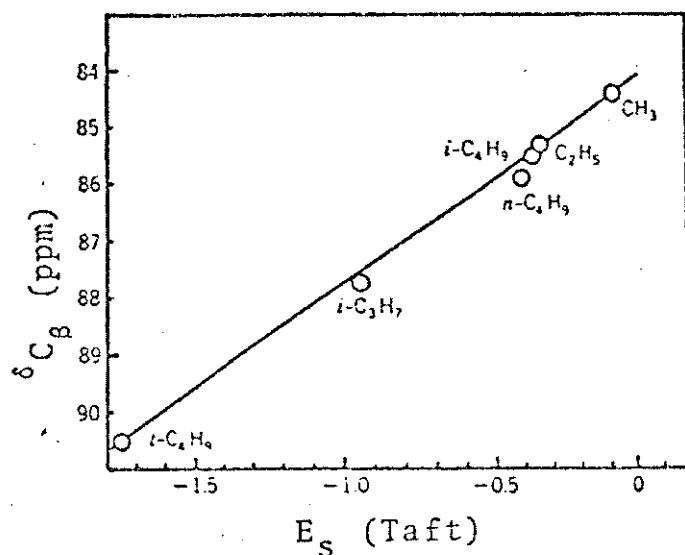


Figura 3: Deslocamento químico do carbono beta (β) versus parâmetro E_s de Taft, para éteres alquilvinílicos.

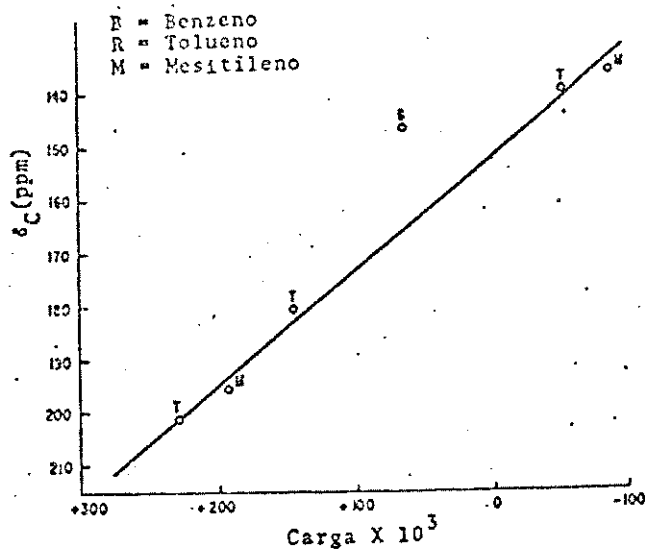


Figura 4: Deslocamento químico de ^{13}C versus densidade eletrônica de carga total para carbonos sp^2 em arenos protonados.

Os efeitos empíricos tem sido estudados exaustivamente, tendo sido demonstrado que o efeito empírico global em compostos polissubstituídos pode ser dado pela soma das parcelas individuais, referentes aos efeitos isolados de cada substituinte, sendo este fato chamado de "aditividade de efeitos empíricos dos substituintes"⁹.

Efeitos empíricos de substituintes nos valores de deslocamentos químicos de carbonos pertencentes a cadeias alifáticas lineares tem sido relatados¹ e a avaliação quantitativa destes efeitos, permite a previsão dos valores de deslocamentos químicos de ^{13}C em sistemas similares. Estes valores de deslocamentos químicos são estimados por métodos que se baseiam no clássico método de Grant e Paul⁸. Alguns valores numéricos destes efeitos empíricos são dados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Efeitos empíricos de substituintes^b em cadeias alifáticas lineares^a.

Z	α	β	γ	δ	ϵ
F	70,0	8,0	-7,0	0,0	0,0
Cl	31,0	10,0	-5,0	-0,5	0,0
Br	20,0	10,0	-4,0	-0,5	0,0
I	-7,0	11,0	1,5	-1,0	0,0
OH	49,0	10,0	-6,0	0,0	0,0
NH ₂	28,5	11,5	-5,0	0,0	0,0
NR ₂	40,5	5,0	-4,5	-0,5	0,0
COCH ₃	29,0	3,0	-3,5	0,0	0,0
CO ₂ H	20,0	2,0	-3,0	0,0	0,0
CO ₂ CH ₃	22,5	2,5	-3,0	0,0	0,0
CN	3,0	2,5	-3,0	0,5	0,0
Ph	23,0	9,0	-2,0	0,0	0,0

a- Dados na Ref. 1.

b- Em ppm.

Tabela 3: Efeitos empíricos de substituintes^b em cadeias alifáticas lineares^a.

Z	α	β	γ	δ	ϵ
CH ₃	9,0	10,0	-2,0		
F	68,0	9,0	-4,0		
Cl	31,0	11,0	-4,0		
Br	20,0	11,0	-3,0		
I	-6,0	11,0	1,0		
OH	48,0	10,0	-5,0		
NH ₂	29,0	11,0	-5,0		
NR ₂	42,0	6,0	-3,0		
COCH ₃	30,0	1,0	-2,0		
CO ₂ H	21,0	3,0	-2,0		
CO ₂ CH ₃	20,0	3,0	-2,0		
CN	4,0	3,0	-3,0		

a- Dados na Ref. 9.

b- Em ppm.

O efeito alfa (os outros efeitos das tabelas acima serão discutidos na revisão bibliográfica) é a influência que um átomo ou grupamento (substituente) exerce sobre o deslocamento químico de um carbono ao qual está diretamente ligado. Este efeito pode ser calculado tomando-se a diferença entre o valor do deslocamento químico do carbono que contém o substituinte e o valor deste mesmo carbono contendo o átomo de hidrogênio como substituinte.

Apesar de nenhuma teoria explicar adequadamente a variação do valor numérico do efeito alfa^{8,10} em diversas classes de compostos (Fig. 5), sabe-se que o seu principal fator vem do efeito indutivo. Nos sistemas $\text{CH}_3\text{-Z}$, o valor do efeito alfa é essencialmente determinado pelo efeito da eletronegatividade do substituinte (Z) neste carbono. Para os demais membros de cada uma das séries homólogas são introduzidas interações entre diversos átomos denominadas de interações gauche^{11,12}, que podem ser as responsáveis pelas variações do efeito alfa dentro de cada série. Têm sido observado, que o efeito alfa varia em função do número de carbonos da cadeia alifática linear substituída (Fig. 5).

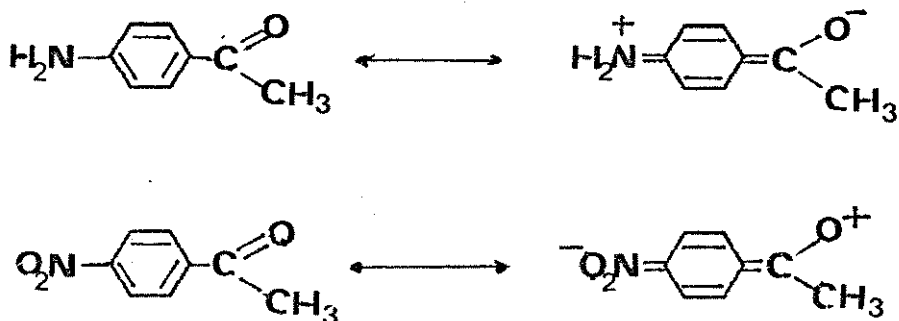
A presença de um substituinte em um anel aromático, como o benzeno por exemplo, afeta muito sua reatividade. No caso de reações de substituição eletrofílica aromática, o substituinte é responsável tanto pela maior ou menor reatividade do substrato como na determinação do sítio de ataque pelo eletrófilo.

Estudos que visavam determinar a relação quantitativa entre a influência dos substituintes e as propriedades dos compostos aromáticos foram iniciadas por L. P. Hammett¹³ no início dos anos 30. Hammett constatou que a acidez de meta e para derivados de

ácidos benzóicos dependia grandemente do tipo de substituinte presente no anel aromático e desta forma sugeriu que a interação eletrônica estabelecida entre os átomos do substituinte e do anel aromático, seria o fator determinante de tais observações. O mesmo tipo de observação foi feita por Hammett quando este analisou as velocidades de hidrólise de meta e para derivados de benzoatos de metila.

Embora a espectroscopia seja um tipo de medida termodinâmica, dependendo pois do estado fundamental, e a velocidade da reação uma medida cinética que depende do estado de transição, tem-se observado que existe um paralelismo entre ambos os tipos de medidas¹³. Assim supõe-se que a presença de um substituinte deva afetar a densidade eletrônica dos átomos de carbonos do anel, e dos grupos a eles ligados, de forma a afetar os seus deslocamentos químicos. Alguns estudos clássicos foram feitos através da espectroscopia de RMN de Carbono-13. Destes estudos poderíamos citar os efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos de ^{13}C do carbono carbonílico, realizados por Stothers¹⁴, cujos resultados mostraram uma variação aleatória desses deslocamentos químicos. Um outro trabalho relevante foi realizado por Mathias¹⁵, onde se constatou o mesmo tipo de comportamento para os carbonos carbonílicos de aldeídos, principalmente nos p-derivados.

A explicação para ambos os casos foi baseada na pequena variação que grupos aceptores ou doadores causariam na densidade eletrônica ao redor dos carbonos carbonílicos nestes p-derivados, como pode ser observado pelas formas mesoméricas abaixo:



Em virtude das explicações propostas seria de se esperar que a densidade eletrônica no oxigênio do grupo carbonila deveria ser fortemente afetada pelo efeito do substituinte. De fato, estudos de RMN de ^{17}O realizados pelo próprio Stothers¹⁶ em acetofenonas p-substituídas, demonstraram que os deslocamentos químicos do átomo de oxigênio variaram de acordo com o esperado, isto é, grupos doadores de densidade eletrônica blindaram o átomo de oxigênio enquanto grupos aceptores de densidade eletrônica desblindaram este átomo. Desta forma, no caso de tolúenos p-substituídos, o substituinte afetaria a densidade do carbono aromático ao qual está ligado o grupo metila e conseqüentemente a densidade eletrônica do carbono desse grupo metila.

Portanto, o principal objetivo deste trabalho é o estudo do efeito alfa de grupos fenila p-substituídos, usando-se como substratos tolúenos p-substituídos. Como substituintes são estudados os seguintes grupos: H, F, Cl, Br, I, CH_3 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OH, OCH_3 , CN, CO_2H e CO_2CH_3 .

Além disso será estudada também a variação do efeito alfa com a variação da cadeia lateral para um grupo fenila p-substituído, tendo sido escolhido o bromo como substituinte. Serão então sintetizados diversos p-bromo-alquilbenzenos, com um grupo alquila

linear (do metila até o *n*-pentila). Os resultados obtidos serão comparados com as variações observadas no caso dos demais substituintes¹⁷ (e.g. Fig. 5).

Complementarmente serão reavaliados os efeitos dos substituintes nos carbonos do anel aromático e verificada a aditividade, ou não, para o caso dos tolueos *p*-substituídos. Finalmente, os resultados obtidos serão comparados com os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes da Físico-Química Orgânica.

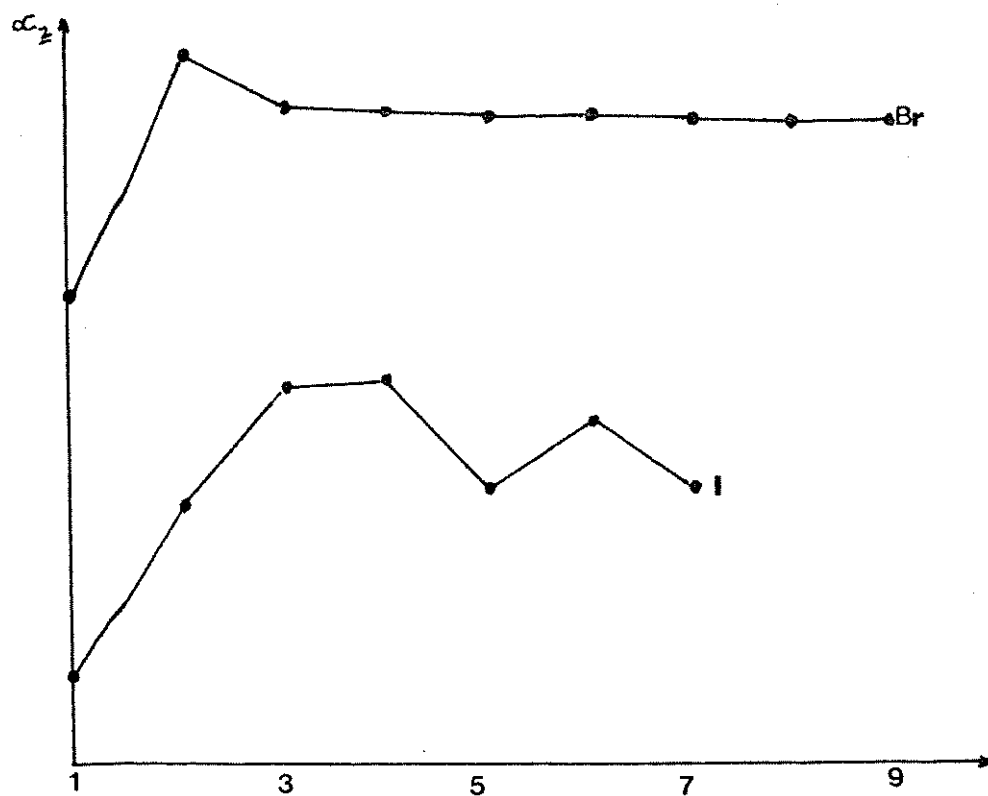


Figura 5: Variação do efeito alfa (α) em função do número de átomos de carbono em cadeias 1-*n*-haloalcâno.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Conceitos Básicos em RMN

1.1 Efeitos Químicos

São considerados efeitos químicos em RMN aqueles que afetam a densidade de carga eletrônica no átomo. Os mais importantes são os seguintes: tipo de hibridação, efeito induzido pela eletronegatividade do substituinte, efeito estérico, efeito de cargas (positivas e negativas), efeito mesomérico, efeito de átomos pesados e efeito isotópico.

O efeito de hibridação afeta de forma similar os valores de deslocamentos químicos de ^{13}C e ^1H e geralmente carbonos sp^3 situam-se entre -20 e 100 ppm, carbonos sp situam-se entre 70 e 110 ppm e carbonos sp^2 entre 120 e 240 ppm. A eletronegatividade está relacionada ao efeito de atração de densidade eletrônica dos átomos de carbono pelos substituintes, observando-se como consequência a desblindagem destes núcleos¹⁸. Efeitos estéricos têm origem na aproximação dos grupos a distâncias menores que os raios de Van der Waals dos átomos. Este fato está relacionado ao efeito gama (γ) gauche, que é considerado o responsável pela blindagem nuclear observada¹⁹.

Embora os mecanismos que governam a blindagem nuclear de ^{13}C e ^1H sejam diferentes, Eliel²⁰ propôs que alguma relação deveria

existir entre estes dois casos, pois os hidrogenios axiais em cicloexanos entram em ressonância em campo mais alto que os hidrogenios equatoriais, sendo o mesmo fato foi observado para o núcleo de ^{13}C de metilas axiais em relação às metilas equatoriais de metilcicloexanos.

Os efeitos mesoméricos, também chamados de efeitos de ressonância, são comuns em anéis benzênicos, com grupos doadores de densidade eletrônica blindando os carbonos das posições orto e para, enquanto grupos aceptores de densidade eletrônica desblindam estas mesmas posições (ver Resultados e Discussão pp 66 a 68). Efeitos de átomos pesados²¹ e isotópicos (mudança para isótopo mais pesado) ocorrem no sentido de blindar os núcleos de carbono.

1.2 Efeitos Empíricos

Pelo fato de ser bastante difícil precisar qual a importância de cada efeito na determinação do valor de deslocamento químico de um átomo de carbono, faz-se uso geralmente em RMN dos efeitos empíricos dos substituintes sobre os valores de deslocamentos químicos dos átomos de carbono. Estes efeitos são freqüentemente usados na atribuição ou previsão dos valores de deslocamentos químicos em espectros de RMN de ^{13}C e/ou ^1H , tanto para compostos aromáticos como alifáticos. Na maioria destes trabalhos o efeito empírico de um substituinte sobre um átomo de carbono é calculado pela diferença entre o valor de deslocamento químico de ^{13}C do composto substituído e o valor de deslocamento químico deste mesmo

átomo de carbono, contendo porém o átomo de hidrogênio como substituinte. O tipo de composto a ser estudado (aromático ou alifático) e a posição do substituinte relativa ao átomo de carbono considerado, definem qual o tipo de efeito empírico no deslocamento químico deve ser considerado.

A aditividade de efeitos empíricos observada experimentalmente em várias classes de compostos orgânicos foi creditada à soma de parcelas individuais dos efeitos empíricos dos substituintes, todavia para alguns anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos tem sido observado um fenômeno conhecido como "não aditividade". Este fenômeno foi constatado por Taft e col.³ em 1978 e Duddeck²² no ano de 1986 em anéis benzênicos dissubstituídos (tipo X-G-Y), tendo sido creditado à possibilidade de interação eletrônica entre os grupos X e Y.

1.2.1 Aditividade em Sistemas Aromáticos

Estudos de efeitos empíricos de substituintes sobre os valores de deslocamentos químicos de carbonos aromáticos tem demonstrado que o efeito empírico causado por mais de um substituinte pode ser considerado como a soma de parcelas, correspondentes aos efeitos empíricos individuais de cada um destes. Este fenômeno foi chamado de "aditividade de efeitos empíricos de substituintes", sendo que em 1965 o mesmo já havia sido constatado por Dhami e Stothers¹⁴. Resultados similares já haviam sido obtidos por Lauterbur²³ no ano de 1961. A confirmação da existência da aditividade foi repetida por vários autores, em

diferentes estruturas de compostos aromáticos substituídos. Reconhecida como verdadeira, a aditividade foi aceita e os valores de efeitos empíricos dos substituintes nos deslocamentos químicos de carbonos aromáticos têm sido tabelados (ver Introdução e Objetivos; Tabela 1).

Hammett ao estudar a acidez de meta e para derivados de ácidos benzóicos encontrou a seguinte relação (Equação 1).

$$\log k/k_0 = \rho \sigma \quad [1]$$

Nesta equação, conhecida como equação de Hammett, k_0 é o valor da constante de ionização do ácido benzóico, k é o valor da constante de ionização dos derivados meta ou para deste composto, ρ é o parâmetro físico-químico definido por Hammett para cada substituinte e σ indica o grau de variação das constantes de ionização (Fig. 6) dos ácidos substituídos em relação ao ácido benzóico não substituído.

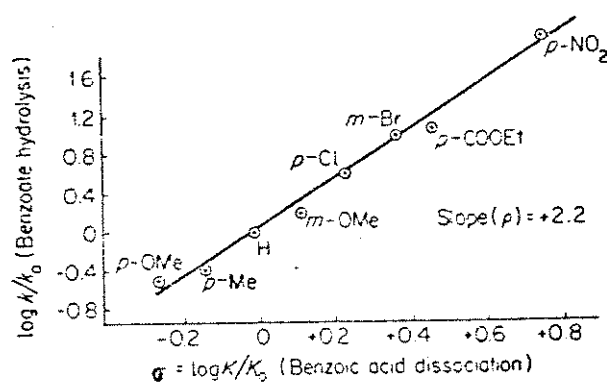


Figura 6: $\log k/k_0$ versus parâmetros σ de Hammett.

A equação de Hammett poderia descrever mais adequadamente a correlação linear $\log k/k_0$ versus σ_p se fossem separados em dois fatores o parâmetro σ . Taft¹³ considerou que a interação do substituinte poderia ocorrer pela conjugação (σ_R) e pela indução (σ_I) deste com a densidade eletrônica do anel aromático, sendo assim a equação de Hammett foi reescrita na forma dada pela Equação 2.

$$\log k/k_0 = \sigma_I \rho_I + \sigma_R \rho_R \quad [2]$$

Foram realizados por diferentes autores^{24,25,26} correlações lineares entre valores de deslocamentos químicos de carbonos pertencentes a anéis aromáticos substituídos versus parâmetros físico-químicos. Nelson e Williams⁷ mostraram que em benzenos monossustituídos os valores de deslocamentos químicos dos carbonos para correlacionavam-se bem com parâmetros σ_p de Hammett (Fig. 7). Este tipo de correlação também havia sido obtido por Spiesecke²⁷ em 1961.

As boas correlações lineares obtidas por diferentes autores entre dados de deslocamentos químicos de carbonos pertencentes a anéis aromáticos substituídos versus estes parâmetros físico-químicos (σ_I e σ_R), indicaram que uma equação semelhante à Equação 3 poderia ser usada para descrever tais correlações, já que em ambas correlações ($\log k/k_0$ versus σ_p e δ_C versus σ_p) haviam os parâmetros σ de Hammett como ponto comum.

$$\delta^{13C} = \delta^0^{13C} + \sigma_R \rho_R + \sigma_I \rho_I \quad [3]$$

Nesta equação, $\delta^{13\text{C}}$ é o valor experimental do deslocamento químico, $\delta^0^{13\text{C}}$ é o valor de deslocamento químico do átomo de carbono não substituído, σ é o parâmetro de Hammett, ρ indica a sensibilidade aos efeitos dos substituintes e os índices R e I indicam os efeitos mesomérico (ou de ressonância) e indutivo, respectivamente, do(s) substituinte(s). Esta equação foi chamada de DSP ("Dual Substituent Parameter"), ou seja, equação que leva em consideração dois parâmetros para a interpretação ou previsão dos valores de deslocamentos químicos de carbonos aromáticos). Essa equação tem sido de grande aplicação e vários autores confirmaram a validade da mesma na previsão de valores de deslocamentos químicos de carbonos pertencentes a anéis aromáticos substituídos. A partir destas informações, foi possível supor que a aditividade de efeitos de substituintes nos valores de deslocamentos químicos de carbonos aromáticos deveria estar relacionada diretamente com estes parâmetros físico-químicos. Correlações lineares entre valores de deslocamentos químicos de ^{13}C aromáticos, previstos pelo uso dos parâmetros σ_R e σ_I (Equação 3), versus valores determinados experimentalmente, forneceram resultados que deram maior consistência à suposição feita (Fig. 7).

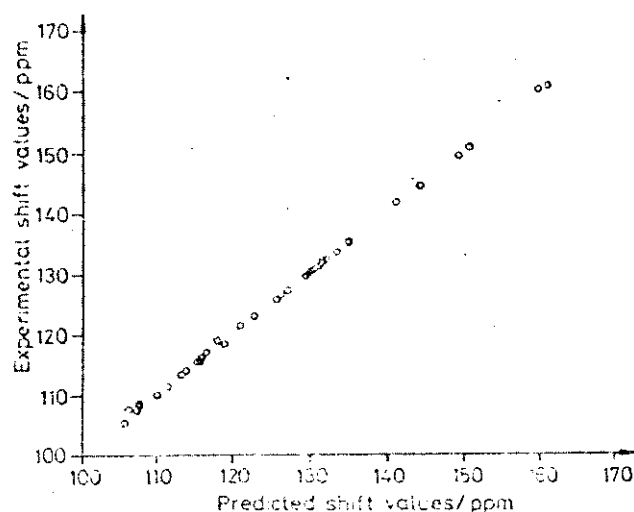


Figura 7: Correlação entre valores de deslocamentos químicos de ^{13}C determinados experimentalmente versus valores de deslocamentos químicos calculados a partir da Equação 3.

Na maioria dos casos, constatou-se que o valor do efeito empírico proveniente da conjugação dos substituintes era numericamente mais significativo, do que o proveniente da indução. Este fato foi confirmado pelos maiores valores absolutos de ρ_R comparados com ρ_I .

Estudos realizados por Reynolds e col.^{5,6} em uma longa série de estirenos meta- e para-substituídos mostraram que, geralmente no tratamento de dados de RMN por DSP, os parâmetros referentes à conjugação (σ_R) e à indução (σ_I) dos substituintes, são adequados

e suficientes para se fazer as interpretações dos dados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos. O tratamento por DSP em benzenos 1,4 dissustituídos mostrou, para alguns substituintes, que não era possível obter boas correlações entre valores de deslocamentos químicos determinados experimentalmente e calculados pelo uso dos parâmetros σ_R e σ_I . Este fato foi constatado por Taft e col.³, que definiu o parâmetro chamado de demanda eletrônica " ε " (Equação 4), considerando que em função deste, os efeitos empíricos dos substituintes poderiam se acentuar ou não.

$$\delta_{Cl} = \delta_{Cl}^0 + [\rho_R \sigma_R + \rho_I \sigma_I] / (1 - \varepsilon) \quad [4]$$

Desta forma, o efeito empírico de um segundo substituinte sobre os deslocamentos químicos dos carbonos pertencentes ao anel aromático, seria dependente do caráter acceptor ou doador de densidade eletrônica do outro grupamento, que já estava presente neste anel. Conseqüentemente a aditividade pura e simples não deveria mais operar, pois esta seria dada em função da interação intereletrônica (ε) estabelecida por estes dois grupos.

O tratamento via DSP realizado por Exner²⁸ no carbono carbonílico de derivados de benzoatos de metila, mostrou que este método não é adequado para descrever as correlações lineares entre valores previstos e os observados experimentalmente.

Correlações lineares entre dados de deslocamentos químicos de ¹³C versus outros parâmetros físico-químicos, tais como

eletronegatividade, densidade de carga nuclear e parâmetro estérico de Taft (E_s), também foram relatadas⁷ (Figuras 1, 4 e 3, respectivamente, em "Introdução e Objetivos").

1.2.2 Efeito Alfa

O valor numérico do efeito alfa (α_Z) é determinado pela diferença entre o deslocamento químico do átomo de carbono ao qual está ligado diretamente um substituinte Z (R-Z) e o deslocamento químico deste mesmo carbono contendo o hidrogênio como substituinte (R-H), como é dado na Equação 5.

$$\alpha_Z = \delta_{Ci} (R-Z) - \delta_{Ci} (R-H) \quad [5]$$

Alguns cálculos teóricos²² tem demonstrado que predominantemente o efeito alfa é determinado pela eletronegatividade do substituinte. Embora, outros efeitos (polarizabilidade, estérico e campo elétrico) possam também influir na grandeza do efeito alfa, a participação destes efeitos têm sido considerada como menos significativa. Nas cadeias alifáticas saturadas tem-se constatado uma variação entre -10 a 70 ppm para o efeito alfa (Tabela 4), os quais correspondem a valores médios de efeito alfa dos substituintes, determinados em cadeias homólogas com mais de três átomos de carbono. Apesar de notar claramente a variação do efeito alfa com o número de átomos de carbono da cadeia linear alifática, Grant e Paul⁸ não discutiram

de modo mais profundo este comportamento, assim como não o fizeram¹⁰ outros pesquisadores que observaram este mesmo fato. A explicação clara para estes fenômenos observados em RMN ainda não foi dada, todavia algumas considerações a respeito deste assunto foram relatadas.

Para o primeiro composto ($\text{CH}_3\text{-X}$) de uma série homóloga, tem-se considerado que o efeito alfa se dá em decorrência da eletronegatividade do substituinte. Para os demais membros desta série homóloga são introduzidas as interações entre os átomos (conhecidas como gauche^{11,22}) para se interpretar ou racionalizar as variações numéricas observadas deste efeito. As variações das interações gauche nos conformeros são mais significativas quando passamos do primeiro para o segundo e deste para o terceiro membro da série homóloga, conseqüentemente as variações numéricas do efeito alfa também são maiores. Nos membros que contém quatro ou mais átomos de carbono, tem-se considerado que nos conformeros destes há pouco incremento nas interações gauche, em relação aos três primeiros componentes da série homóloga, conseqüentemente observa-se pouca variação numérica no efeito alfa.

Na série homóloga $\text{H-(CH}_2)_n\text{-X}$ tem-se constatado que boas correlações lineares são obtidas entre dados de deslocamentos químicos de ^{13}C (alfa) versus deslocamentos químicos de ^1H (alfa), quando X são elementos do segundo período da tabela periódica (C, N, O e F) ou X é um halogênio (F, Cl, Br, I). Estes fatos foram creditados a possível dependência do efeito alfa com o número de pares de elétrons ao redor do átomo substituinte. Para o caso específico dos halogênios surgiram diversas interpretações para

justificar estas correlações^{29,30,31}, em uma destas utilizou-se da técnica fatorial, desdobrando-se o efeito alfa em três parcelas:

- a) uma primeira parcela constante para todos os halogênios, atribuído ao efeito polar do halogênio em relação ao hidrogênio;
- b) uma outra parcela que cresce na proporção 1:2:3:4 para a série do flúor ao iodo, atribuída à liberdade dos elétrons de valência;
- c) uma última parcela pouco significativa e menos definida do que as duas anteriores.

Tabela 4: Valores médios de efeito alfa^a para alguns substituintes presentes em cadeias alifáticas lineares.

Substituinte	$\bar{\alpha}$
H	0,0
F	70,5
Cl	31,5
Br	19,8
I	-10,5
CH ₃	9,1
CN	4,5
COCH ₃	30,6
CO ₂ CH ₃	20,5
N(CH ₃) ₂	46,4
NHCOCH ₃	----
OH	48,1
C ₂ H ₅	18,5
n-C ₃ H ₇	16,0
n-C ₄ H ₉	16,3
n-C ₅ H ₁₁	----
Ph	22,8

a- Dados na referência 58.

1.2.3 Efeito Beta

Pode ser calculado de modo similar ao descrito para o efeito alfa, evidentemente o substituinte agora localiza-se no carbono adjacente ao átomo de carbono alfa. Numericamente o efeito beta situa-se, para a maioria dos compostos orgânicos, entre 6 e 11 ppm, todavia uma explicação definitiva para este efeito ainda não foi dada. Tem sido considerado que supostamente o efeito de eletronegatividade residual e o efeito estérico¹⁹ devam governar os valores observados nestes casos. A relação entre potencial de ionização e efeito beta foi verificada na série homóloga do metano ao n-pentano^{53,54}. Embora seja possível correlacionar estes dados, não está bem esclarecida a natureza de tal correlação.

1.2.4 Efeito Gama

Numericamente o efeito gama varia na estreita faixa de -6 a -1 ppm, todavia sua importância está nas informações que o mesmo pode fornecer sobre a estereoquímica das moléculas³². O principal componente deste efeito origina-se do ângulo diedro estabelecido pelos eixos da ligação $C_{\alpha}-X$ e $C_{\beta}-C_{\gamma}$. Alguns estudos demonstraram que a magnitude do efeito gama é função deste ângulo, sendo que na posição antiperiplanar (isto é, a 180°) tem-se diminuída ao máximo o efeito de blindagem²² nuclear (conformero II Figura 16).

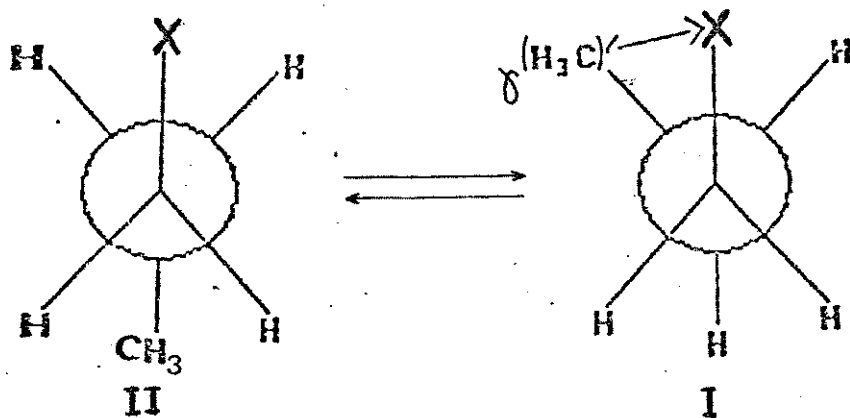


Figura 16: Equilíbrio conformacional de cadeias 1-n-alquilsubstituídas.

A conformação gauche é aquela onde o ângulo diedro estabelecido entre os eixos citados acima é de aproximadamente 60° (conformero I). Nesta posição, observa-se os maiores valores de blindagem, isto é, os maiores valores numéricos (negativos) do efeito gama. Esta blindagem no átomo de carbono gama é creditada à compressão que o substituinte exerce sobre os hidrogênios gama³³, assim existe a possibilidade de ocorrer a polarização da ligação carbono _{γ} -hidrogênio _{γ} e como consequência observa-se valores numéricos maiores para os deslocamentos químicos do carbono gama. O valor do deslocamento químico do carbono gama numa cadeia cíclica saturada, onde há uma maior restrição energética para mudanças conformacionais, chega a ter algumas unidades de ppm a menos que um carbono que ocupe uma posição correspondente numa cadeia alifática aberta. Este fato é creditado a estabilidade que o conformero anti fornece a estrutura molecular, pois nesta conformação não existe interação repulsiva estérica, observando-se menores valores numéricos para o efeito gama-anti. O efeito gama-anti, provocado por substituintes pertencentes ao segundo

período da Tabela Periódica, mostram um comportamento que foi interpretado em função da possibilidade de se estabelecer uma interação hiperconjugativa entre os pares eletrônicos livres do heteroátomo com a densidade eletrônica da ligação $C_{\beta}-C_{\gamma}$ (Figura 17). Nas situações onde esta transmissão de efeitos eletrônicos é mais intensa observa-se maiores valores numéricos para o efeito gama-anti, todavia quando os substituintes são elementos do terceiro período da Tabela Periódica, como Cl ou S, observa-se uma diminuição sensível no valor deste efeito. Este fato é creditado à maior dificuldade que um átomo grande tem em conjugar seus elétrons livres com os orbitais $2sp^3$ do carbono.

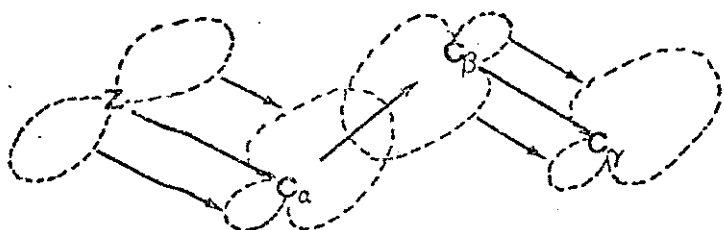


Figura 17: Transferência hiperconjugativa de densidade de carga dos elétrons não ligantes do átomo Z para o carbono gama-anti.

1.2.5 Efeito Delta

O carbono delta (δ) é adjacente ao carbono gama (γ), sendo o efeito do substituinte sobre este carbono calculado de maneira similar aos casos anteriores. Em cadeias alifáticas abertas seu valor é muito pequeno, situando-se entre -0,5 a 0,5 ppm. O modelo de polarização estérica usado para justificar o efeito gama de blindagem nuclear não pode ser aplicado agora, visto que em conformêros syn-axial de cadeias cíclicas (Figura 18), onde a posição é similar ao caso anterior (carbono γ), há uma desblindagem do núcleo de 2,0 a 3,5 ppm.

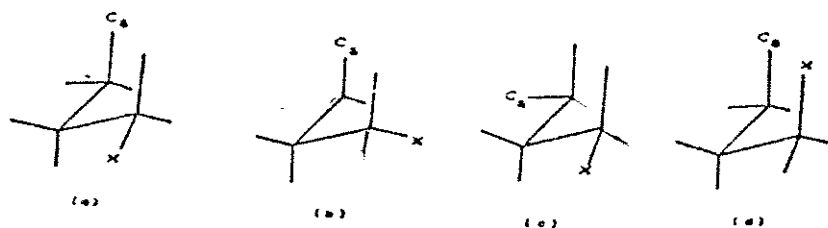


Figura 18: Arranjos estruturais syn-axial.

Em compostos de cadeia aberta este efeito torna-se numericamente menor, pois a conformação menos estável é aquela que posiciona o carbono delta e o substituinte X na forma syn-axial, sendo assim o efeito global de desblindagem resultante da contribuição dos diferentes conformêros possíveis³⁴.

2 MÉTODOS EMPÍRICOS DE CÁLCULO DE DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ^{13}C

2.1 Carbonos sp^2 de Anéis Aromáticos

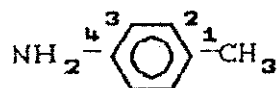
2.1.1 Aditividade de Substituintes

Os valores de deslocamentos químicos de carbonos sp^2 pertencentes a anéis aromáticos podem ser calculados pela adição dos efeitos empíricos dos substituintes (ver Introdução e Objetivos Tabela 1) ao valor de 128,5 ppm (deslocamento químico dos carbonos no benzeno), como é dado na equação abaixo.

$$\delta C_i = 128,5 + \sum Z_i \quad (6)$$

Nesta equação δC_i é o valor de deslocamento químico do carbono i do anel aromático substituído e $\sum Z_i$ é o somatório dos efeitos empíricos dos substituintes sobre este carbono. Este método de cálculo de deslocamentos químicos de carbonos aromáticos continua sendo bastante utilizado e na verdade estes efeitos empíricos dos substituintes devem incorporar a relação eletrônica e/ou estérica que possivelmente existe entre os substituintes e os carbonos do anel aromático. A seguir é dado um exemplo de cálculo segundo este método.

Exemplo: Cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos da p-toluidina.



valores previstos

valores experim.

$\delta C-1 = 128,5 - 0,78$ (ipso Me + para NH_2)	$= 127,72$ ppm	126,56 ppm
$\delta C-2 = 128,5 + 1,46$ (orto Me + meta NH_2)	$= 129,96$ ppm	129,38 ppm
$\delta C-3 = 128,5 - 13,51$ (meta Me + orto NH_2)	$= 114,99$ ppm	114,87 ppm
$\delta C-4 = 128,5 + 15,16$ (para Me + ipso NH_2)	$= 143,66$ ppm	143,81 ppm

2.2 Carbonos sp^3 de Cadeias Alifáticas

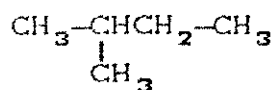
2.2.1 Método de Grant e Paul

Neste método proposto por Grant e Paul⁸ no ano de 1964, são considerados parâmetros que se referem a estrutura molecular para o cálculo do deslocamento químico dos carbonos pertencentes a uma cadeia alifática linear ou ramificada, de acordo com a Equação 7.

$$\delta C(k) = B + \sum_{n=1}^n A_n n k_n + \sum S_k(j) \quad [7]$$

Nesta equação $\delta C(k)$ é o deslocamento químico do carbono k-ésimo, B é um valor constante para todas as moléculas alifáticas de cadeias lineares ou ramificadas ($\delta CH_4 = -2,38$ ppm), A_n é o parâmetro referente ao carbono da posição n, nk_n é o número de carbonos nesta posição n, $Sk(j)$ é a parcela referente a correção feita em função das interações estéricas, o índice j refere-se ao carbono adjacente ao carbono k-ésimo. A seguir é dado um exemplo⁸ de aplicação da Equação 7.

Exemplo: Cálculo empíricos do deslocamento químico do carbono metílico 1 do composto 2-metil-n-butano.



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

$$\delta_{C-1} = -2,38 + 9,09 + 9,40 \cdot 2 - 2,49 - 1,12 = 21,90 \text{ ppm}$$

$$\text{Valor experimental } \delta_{C-1} = 21,90 \text{ ppm}$$

Pode-se considerar este método bastante satisfatório, visto a proximidade encontrada entre os valores de deslocamentos químicos calculados e determinados experimentalmente.

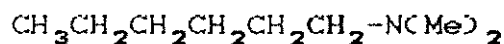
2.2.2. Método do Efeito Global

Proposto por Rittner³⁶ em 1989, considera-se que o valor de deslocamento químico de um carbono metilênico é dado pela soma dos efeitos alfa dos substituintes, de acordo com a Equação 8.

$$\delta_{CH_2} = -2,30 + \sum \alpha_2 \quad [8]$$

Nesta equação δ_{CH_2} é o valor empírico de deslocamento químico a ser determinado, -2,30 é uma constante e $\sum \alpha_2$ é a somatória de efeitos alfa. Este método tem a vantagem de considerar cada grupamento substituinte como uma entidade unitária, não como uma série de fragmentos e portanto pode simplificar significativamente a previsão dos valores de deslocamentos químicos de carbonos metilênicos, desde que se tenha os valores de efeitos alfa para cada um destes substituintes. A seguir é dado um exemplo³⁵ de aplicação da Equação 8.

Exemplo: Cálculo empírico do deslocamento químico do carbono metilênico em posição 1 da N,N-dimetil-N-n-hexilamina.



$$\delta_{C-1} = \delta_{CH_4} + \alpha_{N(Me)_2} + \alpha_{n-Am}$$

$$\delta_{C-1} = -2,30 + 48,4 + 16,5 = 60,60ppm.$$

$$\delta_{C-1 \text{ Experimental}} = 60,10ppm.$$

3 CORRELAÇÃO ENTRE DESLOCAMENTOS QUÍMICOS E PARÂMETROS ELETRÔNICOS

Podemos relacionar os valores de deslocamentos químicos dos carbonos pertencentes às metilas dos tolúenos p-substituídos (δ_{Cl}) com alguns parâmetros eletrônicos dos substituintes (σ_I e σ_R). Isto pode ser feito pelo uso da Equação 3.

$$\delta_{Cl} = \delta_{Cl}^0 + \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad [3]$$

Apesar de sua grande aceitação, esta equação pode ainda ser reformulada para resultar em correlações mais precisas. Tal reformulação fornece a Equação 4, dada abaixo.

$$\delta_{Cl} = \delta_{Cl}^0 + [\rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R] / (1 - \sigma \epsilon) \quad [4]$$

O termo " ϵ " é conhecido como demanda eletrônica, considerado como sendo um reflexo da interação eletrônica (indução e/ou conjugação) que pode ser estabelecida entre o substituinte no anel aromático e o grupamento metila, no caso de tratarmos de tolúenos p-substituídos.

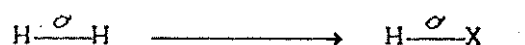
4 PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

4.1 Efeito da Eletronegatividade de Grupos (σ_x)

A origem deste efeito está na diferença de eletronegatividade existente entre o substituinte e o carbono³⁷, ligados através de uma ligação sigma. Este efeito é transmitido pela estrutura molecular, possivelmente por sucessivas polarizações^{38,37} das ligação sigma C-C, C-X sendo que a intensidade da transmissão de polarização decai de átomo para átomo. A maior parte da transferência de densidade eletrônica ocorre entre o substituinte e o carbono ao qual está diretamente ligado (carbono 1), sendo por isso consideradas interações a curtas distâncias. Cálculos teóricos, ao nível STO-3G realizados por Topsom^{37,40}, forneceram dados de populações eletrônicas em cadeias 1-halo-substituídas. Neste estudo foi possível constatar que existe pouca transmissão do efeito de eletronegatividade além do carbono 1.

Vários métodos tem sido propostos³⁷ para se quantificar o parâmetro referente a eletronegatividade de grupos levando-se em conta cargas, hibridização e potencial covalente de fronteira, contudo todos estes métodos mostram-se ainda relativamente limitados. Taft e col.^{41,42,40} fizeram uso de cálculos ab initio aos níveis STO-3G, 4-31G e 6-31G^{*}//6-31G^{*} e encontraram que os valores de eletronegatividade de grupos podem ser relacionados com a densidade de carga eletrônica ao redor do átomo de hidrogênio. Nestes cálculos foram consideradas as variações na densidade eletrônica ao redor do hidrogênio quando se substitui um átomo de

H no H_2 por um substituinte X, formando a molécula HX, como é dado abaixo.



Os valores da eletronegatividade de grupos determinados por Taft (σ_χ) foram calculados segundo a Equação 9.

$$\sigma_\chi = 1 - \rho_{H[HX]} \quad [9]$$

Algumas propriedades físicas correlacionam-se bem com os parâmetros de eletronegatividade de grupos⁴¹ (σ_χ), todavia a maioria de outras correlações envolvem outros efeitos, além da eletronegatividade propriamente dita. Na Tabela 5 estão relacionados valores de σ_χ para alguns átomos e grupos.

Tabela 5: Efeito de eletronegatividade de grupos^a (σ_χ)

Substituinte	σ_χ	Substituinte	σ_χ
H	0,0	$NC(CH_3)_2$	0,34
F	0,52	$NHCOCH_3$	
Cl	0,24	OH	0,43
Br		C_2H_5	0,17
I		$n-C_3H_7$	
CH_3	0,17	$n-C_4H_9$	
CN	0,31	$n-C_5H_{11}$	
$COCH_3$	0,14	Ph	
CO_2CH_3	0,19		

a- Dados nas referências 41, 42 e 40

4.2 Efeito de Ressonância (σ_R)

Este efeito tem como origem a conjugação dos elétrons não compartilhados (ou orbitais) dos substituintes que apresentem simetria com os orbitais dos elétrons "pi" do anel aromático^{37,38}. A conjugação assim estabelecida permite a estabilização da molécula, sendo que a transferência destes elétrons pode resultar em aumento ou diminuição de densidade eletrônica em algumas posições do anel benzênico substituído, em relação à molécula de benzeno não substituído. São conhecidos inúmeros exemplos destas situações e a espectroscopia de RMN tem se mostrado um excelente método experimental para confirmá-las.

Além da conjugação citada no parágrafo anterior, um tipo de transferência de elétrons do substituinte para o anel e vice-versa nos casos de grupos que não possuem pares de elétrons livres com os orbitais "pi" do anel aromático. Nestes casos tem-se a hiperconjugação e exemplos clássicos destas situações são dadas pelos grupos CH_3 e CF_3 , a simetria da ligação sigma C-H ou C-F é adequada para a conjugação com os elétrons "pi" do anel aromático³⁷.

A quantificação do grau de conjugação, ou efeito de ressonância, de um grupo em um anel benzênico dissustituído depende da magnitude da perturbação na distribuição de densidade eletrônica causado por um dos substituintes nos carbonos do anel aromático. Como a quantificação de tal efeito é uma tarefa trabalhosa, tem-se encontrado dificuldade em se dimensionar o efeito de ressonância nestes casos⁴³. Para benzenos

monossustituídos existe uma relação mais simples entre o tipo de substituinte e o seu grau de ressonância com o anel aromático⁴³. Esta afirmação tem sido fundamentada nas boas correlações lineares obtidas entre dados de deslocamentos químicos dos carbonos para (C_p) versus densidade de carga "pi" (Fig. 8). A Tabela 6 relaciona valores de efeitos de ressonância (σ_R) calculados e determinados experimentalmente através de dados de deslocamentos químicos de $^{13}C_p$ em benzenos monossustituídos^{3,43}.

Tabela 6: Efeito de ressonância^a (σ_R) de substituintes.

Substituinte	σ_R	Substituinte	σ_R
H	0,0	NCCH ₃) ₂	-0,64
F	-0,25	NHCOCH ₃	
Cl	-0,17	OH	-0,38
Br	-0,16	C ₂ H ₅	-0,07
I	-0,12	n-C ₃ H ₇	-0,07
CH ₃	-0,08	n-C ₄ H ₉	
CN	0,10	n-C ₅ H ₁₁	
COCH ₃	0,17	Ph	-0,07
CO ₂ CH ₃	0,16		

a- Dados nas referências 3, 43, 6 e 37.

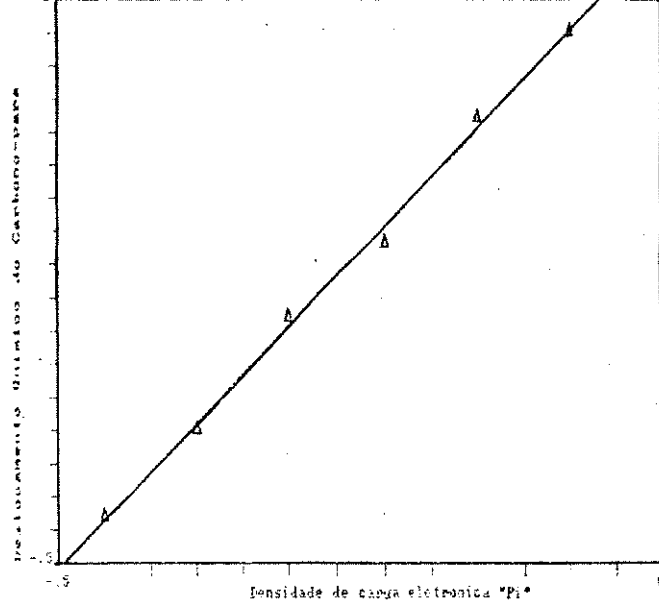


Figura 8: Correlação entre deslocamentos químicos do carbono para $(\delta_C)_p$ versus densidade de carga eletrônica π (ρ_π) sobre este carbono.

4.3 Efeito Polar e Indutivo do Substituinte, Segundo Taft (σ^* , σ_I)

Taft⁴¹ determinou constantes de velocidades para reações de hidrólise em meio ácido e alcalino para ésteres de ácido acético substituído (k) e não substituído (k_0). A partir destes dados, Taft propôs o parâmetro σ^* para representar o efeito polar e σ_I para o efeito indutivo. Estes parâmetros mostram estar relacionados de acordo com a Equação 10.

$$\sigma_I = 0,89 \cdot \sigma^*_{[XCH_2R]} \quad [10]$$

Estas reações de hidrólise mostravam uma dependência muito maior na constante de velocidade, em função dos substituintes, quando a mesma era realizada em meio básico. Desta forma, as diferenças observadas foram creditadas ao efeito polar dos

substituintes (σ^*), de acordo com a Equação 11.

$$\sigma^* = 0,181. [\log(k/k_o)_b - \log(k/k_o)_a] \quad [11]$$

Nesta equação 0,181 é uma constante utilizada para colocar o parâmetro σ^* na mesma escala dos parâmetros de Hammett, k é a constante de velocidade de hidrólise de derivados de acetatos, k_o é a constante de velocidade de hidrólise do éster acetato de etila não substituído e os índices b e a representam se as reações foram realizadas em meio básico ou ácido, respectivamente. A porção $(k/k_o)_b$ foi considerada como sendo uma medida de efeitos estéricos, polares e de ressonância, $(k/k_o)_a$ foi considerada como sendo uma medida de efeitos estéricos.

Taft admitiu algumas situações para poder interpretar estes dados cinéticos de hidrólise⁴⁶: 1) A energia do complexo ativado no estado de transição, $\Delta G^\ddagger$, pode ser dada como a soma da contribuição do efeito polar, estérico e de ressonância; 2) A constante referente ao efeito polar é maior em meio alcalino; 3) Os efeitos de ressonância (σ_R) e estérico (E_s) são os mesmos, independentemente se a reação foi realizada em meio ácido ou básico.

Na Tabela 7 são compilados valores de σ_I (mais disponíveis na literatura do que σ^*) para alguns átomos e grupos.

Tabela 7: Efeito indutivo de Taft^a (σ_I) para substituintes.

Substituinte	σ_I	Substituinte	σ_I
H	0,0	NCCH ₃) ₂	0,06
F	0,50	NHCOCH ₃	
Cl	0,46	OH	0,27
Br	0,44	C ₂ H ₅	-0,05
I	0,39	n-C ₃ H ₇	-0,06
CH ₃	-0,05	n-C ₄ H ₉	-0,06
CN	0,56	n-C ₅ H ₁₁	
COCH ₃	0,28	Ph	0,10
CO ₂ CH ₃	0,30		

a- Dados nas referências 45, 39, 55, 6 e 27.

4.4 Efeito Polar Localizado do Substituinte, segundo Charton (σ_L)

A combinação de efeitos devidos a eletronegatividade (σ_x) e ao efeito de campo elétrico (σ_F) dos substituintes, leva a obtenção do chamado efeito elétrico localizado⁴⁵. Vários autores tentaram definir uma escala adequada de parâmetro para este efeito, mas foi Charton, ao estudar pka de derivados de ácido acético e derivados de quinuclidina, que o definiu com sucesso, de acordo com a Equação 12.

$$\sigma_L = \Delta pka / 1,96 \quad [12]$$

Nesta equação σ_L é o parâmetro referente ao efeito polar localizado do substituinte, ΔpK_a é a variação no pK_a do composto substituído em relação ao composto não substituído e 1,56 é uma constante que converte os valores de σ_L na mesma escala de valores dos parâmetros de Hammett. A grande vantagem desta equação reside no fato de se poder determinar com relativa simplicidade os valores de pK_a ⁴⁵, para os mais diversos compostos, entretanto a presença de pontes de hidrogênio intramoleculares, pares de elétrons ou grupos volumosos pode dificultar a determinação destes valores. Boas correlações foram obtidas entre o parâmetro σ_L versus algumas propriedades físicas, tais como potencial de ionização, deslocamento químico de 1H e ^{19}F e afinidade eletrônica. Na Tabela 8 são dados alguns valores do parâmetro σ_L para vários átomos e grupos.

Tabela 8: Efeito polar localizado^a (σ_L) de Charton para substituintes

Substituinte	σ_L	Substituinte	σ_L
H	0,0	$NC(CH_3)_2$	0,17
F	0,54	$NHCOCH_3$	
Cl	0,47	OH	0,24
Br	0,47	C_2H_5	-0,01
I	0,40	$n-C_3H_7$	-0,01
CH_3	-0,01	$n-C_4H_9$	-0,01
CN	0,57	$n-C_5H_{11}$	
$COCH_3$	0,30	Ph	0,12
CO_2CH_3	0,32		

a- Dados nas referências 45 e 37

4.5 Efeito de Campo Eletrostático, segundo Swain-Lupton ($\mathcal{F}$, $\mathcal{R}$)

Ao analisar cerca de quarenta valores de σ_m e σ_p , Swain-Lupton demonstraram que as propriedades físicas poderiam ser descritas segundo os parâmetros $\mathcal{F}$ (referente ao efeito de campo) e $\mathcal{R}$ (referente ao efeito ressonância) dos substituintes, de acordo com a Equação 13.

$$\sigma' = f\mathcal{F} + r\mathcal{R} = 1,369\sigma_m - 0,373\sigma_p - 0,009 \quad [13]$$

Nesta equação f e r representam a sensibilidade aos efeitos de campo e de ressonância, respectivamente, causados pelos substituintes. Para sistemas alifáticos considera-se que o efeito de ressonância é nulo, conseqüentemente a Equação 13 pode ser simplificada a forma de $\sigma' = f\mathcal{F}$ (Equação 14). Neste caso o parâmetro $\mathcal{F}$ é um reflexo direto da propriedade física considerada.

$$\mathcal{F} = 1,369\sigma_m - 0,363\sigma_p - 0,009 \quad [14]$$

A constante $\mathcal{F}$ de Swain-Lupton também foi determinada a partir de valores de pK_a de ácidos benzóicos 3 ou 4 substituídos e ácidos biciclo[2.2.2] octano-1-carboxílico-4-substituídos⁴⁵, de acordo com a Equação 15.

$$\mathcal{F} = \Delta pK_a \quad [15]$$

Hansch e col. introduziram o fator 1,65 na equação acima para posicionar os valores de σ na escala de valores de parâmetros de Hammett, de acordo com a Equação 16.

$$\sigma = \Delta pK_a / 1,65 \quad [16]$$

Swain-Lupton consideraram que exceto o efeito de ressonância, todos os outros efeitos seriam decorrentes de efeitos de campo elétrico puro ou indutivo⁴⁷. Valores dos efeitos de campo de substituintes são dados na Tabela 9.

Tabela 9: Efeito de campo^a de Swain-Lupton (σ) para substituintes

Substituinte	σ	Substituinte	σ
H	0,0	NC(CH ₃) ₂	0,10
F	0,43	NHCOCH ₃	
Cl	0,41	OH	0,29
Br	0,44	C ₂ H ₅	-0,05
I	0,40	n-C ₃ H ₇	-0,06
CH ₃	-0,04	n-C ₄ H ₉	-0,06
CN	0,51	n-C ₅ H ₁₁	
COCH ₃	0,32	Ph	0,08
CO ₂ CH ₃	0,33		

a- Dados nas referências 45 e 56.

4.6 Efeito Indutivo do Substituente, segundo Inamoto (6)

O método empírico utilizado por Inamoto para calcular^{48,49} valores de eletronegatividade de grupos foi baseado no método de Gordy^{48,50}, de acordo com a Equação 17.

$$\chi_G = [0,31(n^*+1)/r] + 0,50 \quad [17]$$

Considerando dados de raios covalentes de Pauling (r), obtidos através de espectroscopia de microondas e pelo uso da Equação 17, Wilmshurst recalculou os valores de eletronegatividade de grupos (χ_W). Inamoto utilizou estes valores (χ_W) na equação 18 e com os resultados obtidos para os n^* mais os valores determinados para r (segundo a Equação 19) recalculou a eletronegatividade de Gordy, pelo uso da Equação 17.

$$n^* = (N-P) + 2m \frac{\chi_{WB}}{\chi_{WA} + \chi_{WB}} - s \frac{\chi_{WA}}{\chi_{WA} + \chi_{WB}} \quad [18]$$

Nesta equação n^* é o número de elétrons de valência, N é o número de elétrons livres do átomo A na ligação covalente A-B, P é o número de elétrons de valência provenientes de B para se estabelecer esta ligação, m é o número de ligações entre A e B, χ_{WA} e χ_{WB} são os valores de eletronegatividade de Wilmshurst dos átomos A e B, respectivamente, s é o número de contribuições de ressonância do tipo $A^{\ominus}-B^{\oplus}$ ou $A^{\oplus}-B^{\ominus}$ que podem existir.

$$r_A = [r_A + r_B - 0,09 |\chi_A + \chi_B|] r_A / [r_A + r_B] \quad [21]$$

Esta equação, conhecida como equação de Schomaker-Stevenson⁴⁸, incorpora valores de r (do lado direito desta) determinados através de espectroscopia de microondas e valores de eletronegatividade de Wilmshurst para os átomos. Os índices A e B referem-se aos átomos A e B, respectivamente.

Os valores recalculados para a eletronegatividade de grupos foram designados por Inamoto de efeito indutivo (Δi). A partir de dados de ionicidade de ligações covalentes, carga nuclear efetiva e momento de dipolo, Inamoto⁴⁸ também calculou i e boas correlações foram encontradas entre este parâmetro [ou o parâmetro Δi ($\Delta i = i_X - i_H$)] e os valores de constantes de acoplamento dos hidrogênios trans de etilenos, e a eletronegatividade de grupos (σ_X) de Taft^{48,41,42,37} e também versus vários parâmetros tais como σ_I , σ_m , σ_p , σ_m^O e σ_p^O . Inamoto observou boa correlação entre Δi e σ_I ($r = 0,985$; número de dados igual a dez) e propôs que este resultado seria um reflexo direto do caráter essencialmente de campo elétrico do parâmetro indutivo (Δi). Alguns valores do parâmetro i são dados na Tabela 10.

Tabela 10: Efeito indutivo de Inamoto^a (Δi) para substituintes

Substituente	Δi	Substituente	Δi
H	0,0	$\text{NC(CH}_3)_2$	0,48
F	1,10	NHCOCH_3	
Cl	0,37	OH	0,79
Br	0,32	C_2H_5	0,14
I	0,15	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0,15
CH_3	0,14	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
CN	0,61	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	
COCH_3	0,39	Ph	0,29
CO_2CH_3	0,37		

a- Dados na referência 48

4.7 Efeito Indutivo, segundo Knorr (σ_I^J)

Knorr estudou os valores das constantes de acoplamento 2J H-H através da espectroscopia de RMN de prótons geminais em olefinas⁵¹. A partir destes dados Knorr concluiu que a transmissão dos efeitos, que governam este acoplamento, deve ser puramente de natureza indutiva e assim sugeriu o parâmetro σ_I^J , que seria então praticamente transmitido pelas ligações sigma. A não dependência do referido acoplamento com o sistema pi baseou-se nos dados por ele conseguidos. Escolhendo adequadamente os substituintes, Knorr determinou que o parâmetro σ_I^J poderia ser descrito como é dado na Equação 20.

$$\sigma_I^J = 0,15[\Delta^2J \text{ H-H}] \quad [20]$$

Nesta equação $\Delta^2J \text{ H-H}$ é a diferença entre os valores de constantes de acoplamento $^2J \text{ H-H}$ geminais de etilenos monossustituídos e o valor base de $^2J \text{ H-H}$ no etileno. Correlações do parâmetro σ_I^J versus outros parâmetros, tais como σ_F , $\mathcal{F}$, σ_χ e σ_I ou dados de equilíbrio ácido-base e potenciais de ionização, tem demonstrado resultados pouco satisfatórios. Valores de parâmetros σ_I^J são compilados na Tabela 11.

Tabela 11: Efeito indutivo^a de Knorr (σ_I^J) para substituintes

Substituinte	σ_I^J	Substituinte	σ_I^J
H	0,0	$\text{NC(CH}_3)_2$	0,36
F	0,84	NHCOCH_3	
Cl	0,58	OH	0,63
Br	0,63	C_2H_5	0,07
I	0,54	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0,03
CH_3	0,05	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0,03
CN	0,22	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	
COCH_3	0,18	Ph	0,20
CO_2CH_3	0,09		

a- Dados na referência 51

APRESENTAÇÃO e DISCUSSÃO dos RESULTADOS

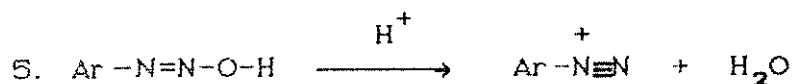
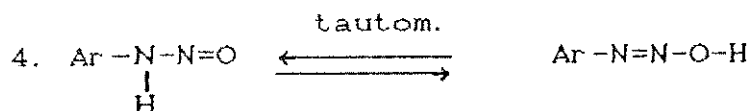
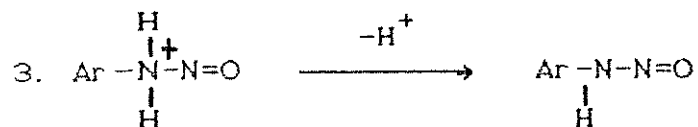
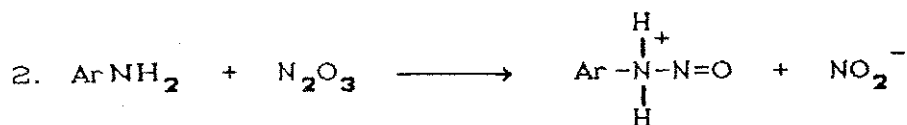
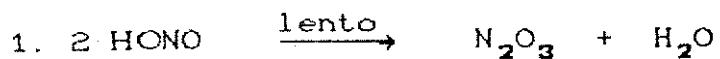
1. Síntese dos Compostos

Foram sintetizados dois tipos de compostos contendo um grupo fenila p-dissubstituído: p-toluenos e p-bromo-n-alquilbenzenos.

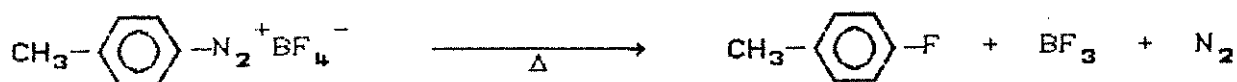
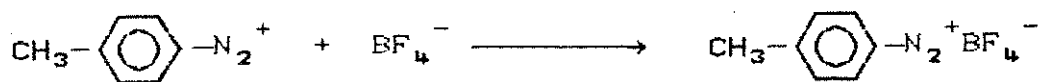
1.1 Síntese dos Toluenos p-Substituídos

Foram utilizados como reagentes de partida na preparação dos derivados contendo flúor (item 5.1 da parte experimental), cloro (5.2), bromo (5.3), iodo (5.4), ciano (5.5) e hidroxila (5.20), a p-toluidina, o ácido clorídrico e o nitrito de sódio. A p-toluidina em presença de ácido nitroso (formado pela reação do ácido clorídrico com o nitrito de sódio), forma um sal de diazônio (Esquema 1), que devido a sua instabilidade, foi preparado e mantido gelado entre 0 e 5°C.

No caso específico da preparação do p-flúortolueno, tratou-se inicialmente o íon p-toluidíldiazônio aquoso com uma solução de tetraflúorborato de sódio. O sal formado nesta reação, tetraflúorborato de p-toluidíldiazônio (Esquema 2), foi aquecido até sua decomposição (reação de Schiemann⁶⁰), formando o p-flúortolueno (5.1) com rendimento satisfatório.

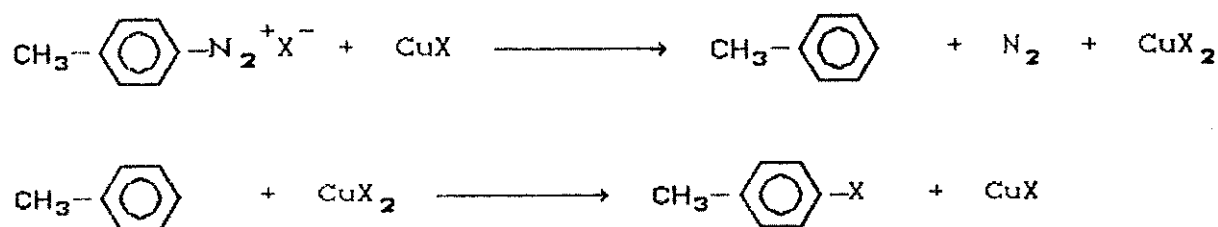


Esquema 1: Formação do íon arildiazônio⁵⁵.



Esquema 2: Formação e pirólise do tetraflúorborato de p-toluidiazônio.

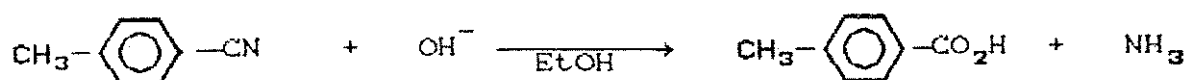
O p-clorotolueno (5.2), o p-bromotolueno (5.3) e a p-tolunitrila (5.5) foram preparados pela reação do íon p-toluidiazônio com o correspondente halogeneto cuproso (reação de Sandmeyer⁶¹, Esquema 3). O halogeneto cuproso foi preparado momentos antes de seu emprego para se evitar a presença de cobre no estado de oxidação II. Nenhum problema relevante foi encontrado nestas preparações, contudo no caso da p-tolunitrila foi tomado cuidado especial na manipulação de sais de cianeto devido a sua alta toxidez.



Esquema 3: Mecanismo para a reação de Sandmeyer⁶¹.

A preparação e purificação do p-iodotolueno (5.4) e p-cresol (5.20) não forneceram fatos que mereçam ser enfatizados, e em ambos os casos seguiu-se o procedimento descrito na parte experimental, conseguindo-se rendimentos satisfatórios.

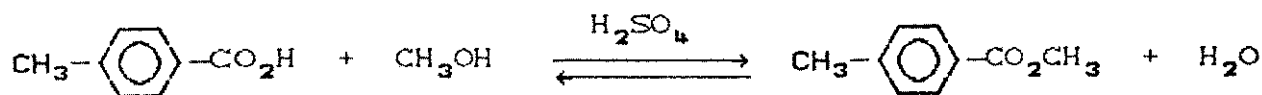
Na preparação do ácido p-metilbenzóico (5.6) utilizou-se da reação de hidrólise, catalizada por base, da p-tolunitrila⁶² (5.5), dada no Esquema 4.



Esquema 4: Hidrólise da p-tolunitrila em meio básico.

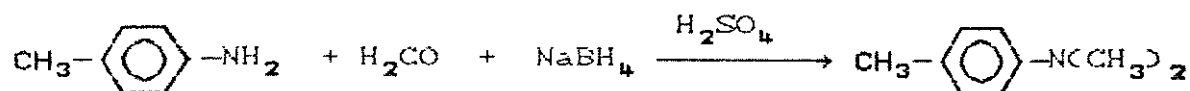
A utilização do etanol nesta reação tem como objetivo reduzir a possibilidade de perda da p-tolunitrila por vaporização. Adicionou-se ácido clorídrico em excesso na solução em que foi formado o ácido p-metilbenzóico, para evitar perdas deste por neutralização incompleta.

A esterificação do ácido p-metilbenzóico (5.6) foi realizada com metanol e quantidade catalítica de ácido sulfúrico conc. (Esquema 5), sendo o p-metilbenzoato de metila (5.7) obtido com rendimento abaixo do esperado. Uma forma de aumentar este rendimento seria pela adição de uma proporção ainda maior de metanol⁵⁵, deslocando o equilíbrio abaixo para a direita, ou através da remoção da água formada como mistura azeotrópica com benzeno.



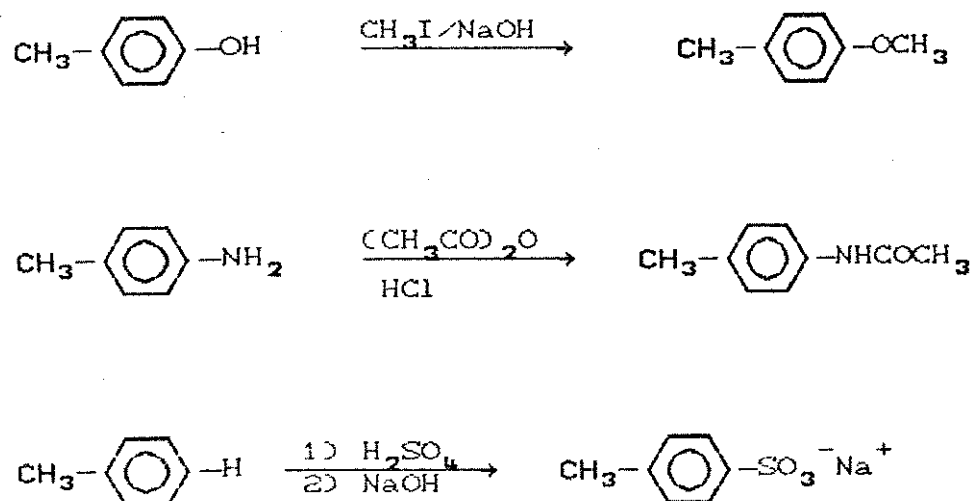
Esquema 5: Preparação do p-metilbenzoato de metila.

Na metilação da p-toluidina, para a obtenção do produto N,N-dimetilado (5.21), usou-se como reagentes o borohidreto de sódio, ácido sulfúrico e formaldeído (Esquema 6), todavia o rendimento obtido foi muito abaixo do valor obtido na literatura⁶³. Este fato pode ser creditado a elevação da temperatura do meio reacional acima do valor máximo recomendado, durante a adição do borohidreto de sódio com a p-toluidina ao formaldeído.



Esquema 6: Metilação de p-toluidina com NaBH_4 e H_2CO , em meio ácido.

Nas preparações do p-metilanisol (5.22), p-metilacetanilida (5.23) e p-toluenossulfonato de sódio (5.24) dadas no Esquema 7, utilizou-se procedimentos experimentais relativamente simples e com rendimentos satisfatórios.



Esquema 7: Obtenção do p-metilanisol, N-acetil-p-toluidina e p-toluenossulfonato de sódio.

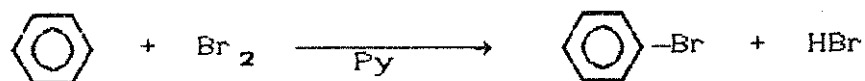
1.2 Síntese dos p-Bromo-n-alquilbenzenos

Foram sintetizados alguns compostos intermediários da rota de preparação dos p-bromo-n-alquilbenzenos. O bromobenzeno (produto de partida, 5.9) foi obtido pela reação de bromação do benzeno (Esquema 8), com rendimento muito bom.

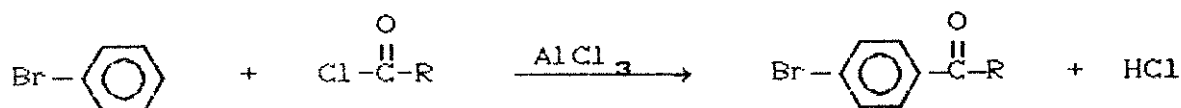
Os cloretos de n-butirila e n-valeroíla foram preparados pela reação dos respectivos ácidos carboxílicos com o cloreto de tionila. Esta reação é sensível à umidade, portanto tomou-se o cuidado de minimizar este fator ao máximo.

Outra série de intermediários preparados foram as

p-bromofenil-n-alkilcetonas (números 5.10, 5.12, 5.15 e 5.18). Todas estas cetonas, por sua vez, foram obtidas pela reação do bromobenzeno (5.9) com os cloretos de ácido adequados, segundo a acilação de Friedel-Crafts⁶⁴ dada no Esquema 9.



Esquema 8: Bromação do benzeno em presença de piridina.



(R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉)

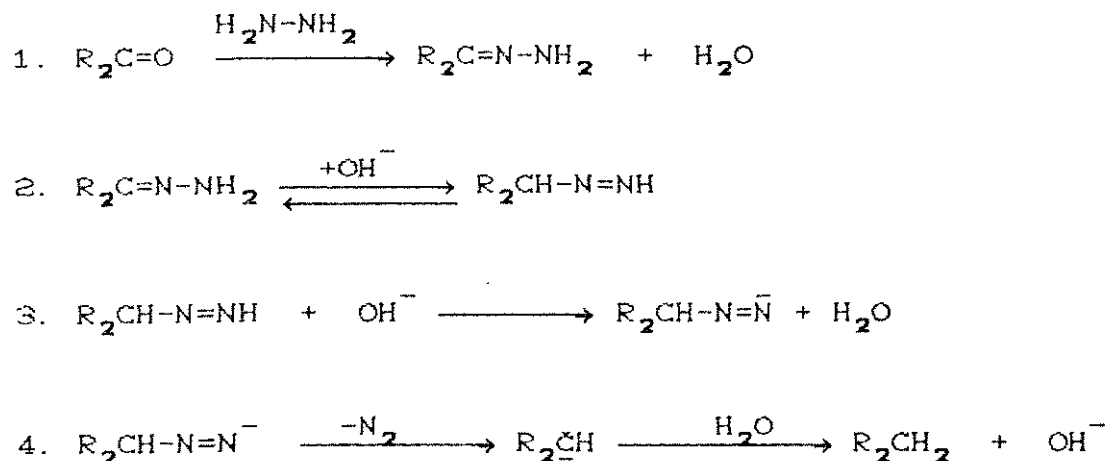
Esquema 9: Preparação das p-bromofenil-n-alkilcetonas por acilação de Friedel-Crafts do bromobenzeno.

Foi empregado como ácido de Lewis o cloreto de alumínio (AlCl₃), e devido a sensibilidade desta reação à umidade tomou-se o cuidado de minimizar este fator pelo uso de vidraria e reagentes secos.

A partir da redução destes compostos carbonilados, foi possível obter os p-bromo-n-alkilbenzenos. Deve-se ressaltar entretanto que inicialmente utilizou-se o método de redução de carbonilas de Clemmensen¹⁰², que emprega um amálgama de Zn numa

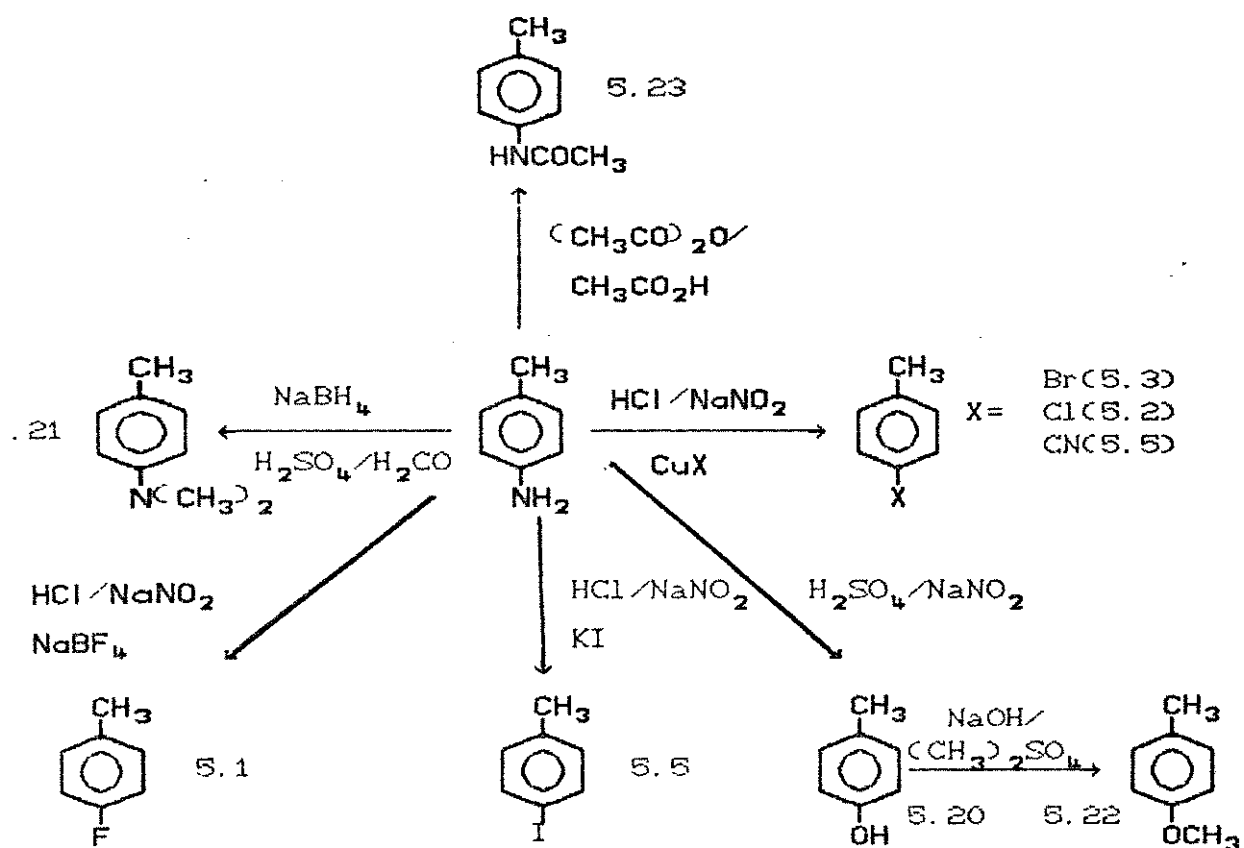
solução de ácido clorídrico (detalhes deste procedimento na Parte Experimental), todavia o produto esperado não foi obtido.

O método de Wolf-Kischner (Esquema 10), modificado por Huan-Minlon⁶⁵, foi capaz de fornecer os produtos de interesse para este trabalho. Foi empregado além do composto carbonilado a ser reduzido, solução de hidrato de hidrazina, hidróxido de sódio e dietilenoglicol (este último composto é que justifica a modificação feita por Huan-Minlon), que são refluxados por várias horas.

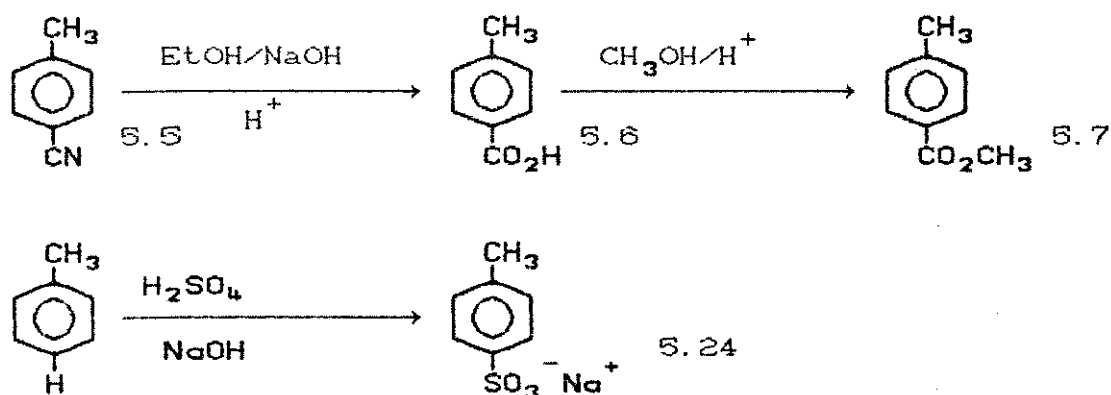


Esquema 10: Redução de carbonila pelo método de Wolf-Kischner.

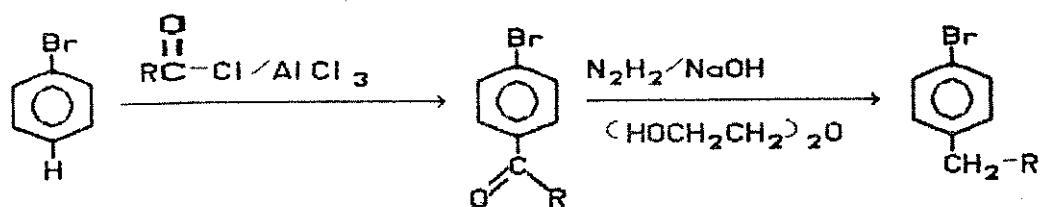
A seguir são indicadas esquematicamente as rotas sintéticas, as numerações dos procedimentos experimentais e as referências consultadas em cada um dos compostos preparados (Esquemas 11-13), e os rendimentos obtidos (Tabelas 12, 13 e 14).



Esquema 11: Obtenção de alguns toluenos p-substituídos, a partir da p-toluidina.



Esquema 12: Obtenção de alguns toluenos p-substituídos, a partir do tolueno e p-tolunitrila⁸.

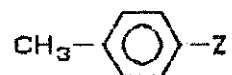


$R = \text{CH}_3$ (5.10), $n\text{-C}_2\text{H}_5$ (5.12), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (5.15), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (5.18)
(nas cetonas).

$R = \text{CH}_3$ (5.11), $n\text{-C}_2\text{H}_5$ (5.13), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (5.16), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (5.19)
(nos p-bromo-n-alkilbenzenos).

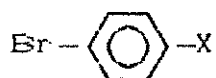
Esquema 13: Obtenção de p-bromo-n-alkilbenzenos.

Tabela 12: Numeração, rendimento e página da parte experimental onde as preparações dos compostos estão descritas.



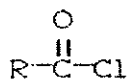
Z	Número	Rendimento	Pag.
F	5.1	52,0 %	122
Cl	5.2	57,2%	123
Br	5.3	59,4%	124
I	5.4	62,9%	125
CN	5.5	55,7%	126
OH	5.20	55,2%	136
CO ₂ H	5.6	64,7%	127
CO ₂ CH ₃	5.7	40,0%	127
OCH ₃	5.22	70,3%	138
NHCOCH ₃	5.23	64,8%	139
SO ₃ ⁻ Na ⁺	5.24	40,3%	139
NCCH ₃) ₂	5.21	25,0%	137

Tabela 13: Numeração, rendimento e página da parte experimental onde as preparações dos compostos estão descritas.



X	Número	Rendimento	Pag.
H	5.9	83,5%	130
CH ₃	5.3	59,4%	124
C ₂ H ₅	5.11	62,6%	131
n-C ₃ H ₇	5.13	60,2%	132
n-C ₄ H ₉	5.16	52,4%	134
n-C ₅ H ₁₁	5.19	62,8%	136
COCH ₃	5.10	58,2%	130
COC ₂ H ₅	5.12	55,1%	132
COC ₃ H ₇	5.15	63,3%	133
COC ₄ H ₉	5.18	69,3%	135

Tabela 14: Numeração, rendimento e página da parte experimental onde as preparações dos compostos estão descritas.



R	Número	Rendimento	Pag.
n-C ₃ H ₇	5.14	81,0%	133
n-C ₄ H ₉	5.17	62,5%	135

2. Determinação dos Espectros de RMN

2.1 Espectros de RMN de ^1H

Foram determinados de maneira usual, tendo como objetivo principal a identificação de cada composto sintetizado. Os valores experimentais dos deslocamentos químicos de ^1H são dados nas Tabelas 15, 16 e 18. Os valores calculados usando os efeitos empíricos dos substituintes (Tabela 17) foram também incluídos nas Tabelas 15 e 16. Na Tabela 19 são apresentados os dados da literatura que auxiliaram na atribuição dos sinais dos compostos apresentados na Tabela 18. O índice dos espectros de RMN de ^1H é dado na página 154.

2.2 Espectros de RMN de ^{13}C

Também foram determinados de maneira usual, sendo as condições instrumentais apresentadas na Parte Experimental Cpp. 117 a 119) e os valores dos deslocamentos químicos de ^{13}C nas Tabelas 20 e 22. O índice de espectros de RMN de ^{13}C é dado na página 154.

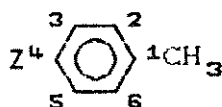
3. Atribuição dos sinais nos espectros de RMN

3.1 Espectros de RMN de ^1H

Os valores de deslocamentos químicos de ^1H foram atribuídos com base nos seguintes critérios: a) valor numérico do deslocamento químico; b) multiplicidade dos sinais; c) intensidade relativa dos sinais (integração); d) confronto com dados da literatura.

Nos compostos estudados, tolúenos p-substituídos e p-bromo-n-alkilbenzenos, foi possível fazer-se a distinção de dois tipos de prótons: os pertencentes aos carbonos do anel aromático e os pertencentes aos carbonos da cadeia linear alifática. A região de ocorrência dos prótons aromáticos foi de 6,9 a 7,7 ppm sendo que os picos mostraram o formato típico de um espectro de segunda ordem. Os valores de deslocamentos químicos destes núcleos, determinados experimentalmente, aproximaram-se bem dos valores calculados (Tabela 15 e 16), segundo os efeitos empíricos aditivos dos substituintes (Tabela 17) nos valores de deslocamentos químicos.

Tabela 15: Valores de deslocamentos químicos de ^1H aromáticos dos toluenos p-substituídos determinados experimentalmente^a e previstos^b segundo dados de efeitos empíricos de substituintes.



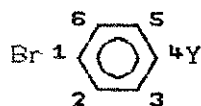
Z	H-2,6 ^a	H-2,6 ^b	H-3,5 ^a	H-3,5 ^b
H ^c	7,05	7,10	7,05	7,18
NH ₂	6,85	6,86	6,40	6,43
COCH ₃	7,13	7,19	7,73	7,82
CH ₃	6,95	7,01	6,95	7,01
F	6,98	7,08	6,75	6,88
Cl	7,03	7,04	7,19	7,20
Br	6,90	6,97	7,30	7,40
I	6,88	6,84	7,55	7,58
CN	7,20	7,21	7,50	7,45
CO ₂ H	6,70	7,24	7,40	7,98
CO ₂ CH ₃	7,15	7,17	7,85	7,92
CH ₂ CH ₃	7,33	7,01	6,98	7,01
OH	6,88	6,96	6,58	6,68
N(CH ₃) ₂	6,90	7,00	6,53	6,58
OCH ₃ ⁻	6,95	7,01	6,66	6,75

a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl_4 e/ou CDCl_3 .

b- Valores calculados a partir dos dados da Tabela 3.

c- H-4, $\delta = 7,05$ ppm

Tabela 16: Valores de deslocamentos químicos de ^1H aromáticos dos p-bromo-n-alkilbenzenos determinados experimentalmente^a e previstos^b segundo dados de efeitos empíricos de substituintes.



Y	H-2,6 ^a	H-2,6 ^b	H-3,5 ^a	H-3,5 ^b
CH ₃	7,25	7,40	6,91	6,97
H ^c	m ^d	7,14	m ^d	7,49
COCH ₃	7,78	7,78	7,53	7,58
C ₂ H ₅	7,30	7,42	6,96	6,99
n-C ₃ H ₇	7,33	7,42	6,98	6,99
n-C ₄ H ₉	7,30	7,42	6,96	6,99
n-C ₅ H ₁₁	7,36	7,42	7,23	6,99

a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl₄ e/ou CDCl₃.

b- Valores calculados a partir dos dados da Tabela 17.

c- H-4, δ = 7,24 ppm.

d- m = multiplete de 7,1 a 7,6 ppm.

Tabela 17: Valores de efeitos empíricos de substituintes^a nos deslocamentos químicos de ^1H aromáticos.

Substituinte	orto	meta	para
H	0,00	0,00	0,00
NH ₂	-0,75	-0,24	-0,63
COCH ₃	0,64	0,09	0,3
CH ₃	-0,17	-0,09	-0,18
F	-0,30	-0,02	-0,22
Cl	0,02	-0,06	-0,44
Br	0,22	-0,13	-0,03
I	0,40	-0,26	-0,03
CN	0,27	0,11	0,3
CO ₂ H	0,80	0,14	0,2
CO ₂ CH ₃	0,74	0,07	0,20
CH ₂ CH ₃	-0,15	-0,06	-0,18
OH	-0,50	-0,14	-0,4
N(CH ₃) ₂	-0,60	-0,10	-0,62
OCH ₃	-0,43	-0,09	-0,37

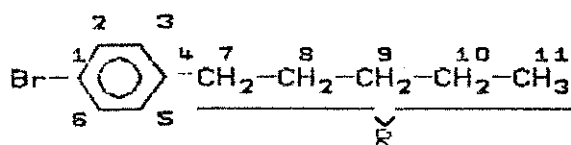
a- Dados da Ref. 67.

Os valores de deslocamentos químicos dos ^1H alifáticos (grupos n-alquila) dos p-bromo-n-alquilbenzenos sintetizados, determinados experimentalmente (Tabela 18) em um espectrômetro de 300 MHz, também aproximaram-se bastante dos valores encontrados na literatura^{67,68} para compostos semelhantes (Tabela 19). Foi

possível a identificação de cada grupo de prótons pertencentes a cada um dos carbonos da cadeia alifática devido ao poder de resolução do espectrômetro de 300 MHz.

As discussões que tratam dos efeitos dos substituintes nos valores de deslocamentos químicos de ^{13}C da cadeia alifática e do anel aromático são dadas nos parágrafos posteriores (item 3.2). Estas também são qualitativamente válidas na interpretação dos dados de deslocamentos químicos de ^1H .

Tabela 18: Deslocamentos químicos^a de ^1H da cadeia alifática dos derivados de bromobenzeno.



COMPOSTOS	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)				
	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11
R					
CH_3	2,23				
C_2H_5	2,54	1,18			
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2,57	1,61	0,93		
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	2,51	1,54	1,32	0,90	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	2,53	1,57	1,30	1,30	0,88

a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl_4 e/ou CDCl_3 .

Para efeito de comparação com os dados da Tabela 18, são apresentados na Tabela 19 valores de deslocamentos químicos de ^1H encontrados na literatura, de alguns compostos semelhantes.

Tabela 19: Deslocamentos químicos^a de ^1H dos hidrogênios ligados a carbonos sp^3 , para alguns compostos alifáticos e aromáticos^b.

<u>COMPOSTOS</u>	<u>DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)</u>		
	H- α	H- β	H- γ
Metano	0,23		
Etano	0,86	0,86	
Propano	0,91	1,33	0,91
Metilbenzeno	2,35		
Etilbenzeno	2,63	1,21	
n-Propilbenzeno	2,59	1,65	0,91

a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl_4 e/ou CDCl_3 .

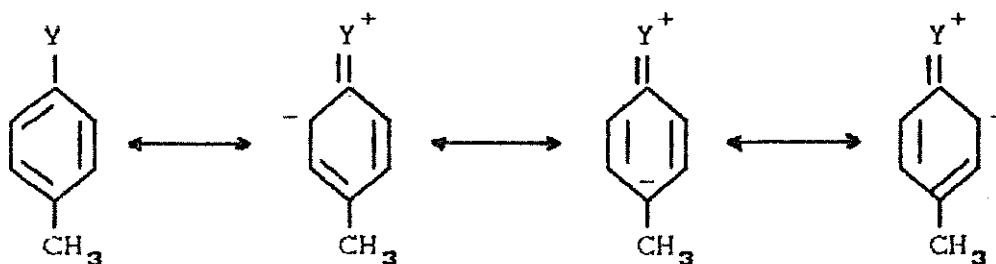
b- Dados das Ref. 67 e 68.

3.2 Espectros de RMN de ^{13}C

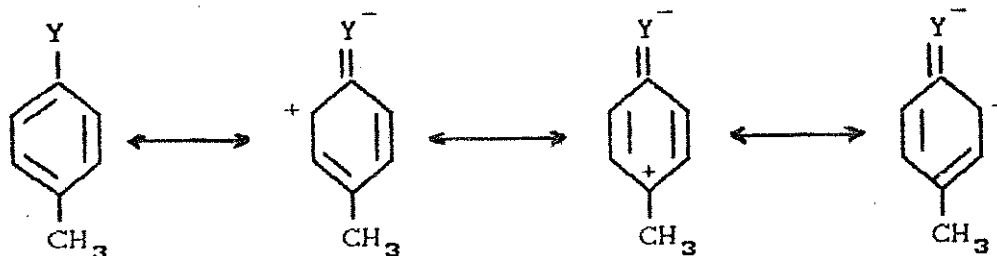
Os valores de deslocamentos químicos de ^{13}C foram atribuídos com base nos seguintes critérios: a) valor numérico do deslocamento químico; b) multiplicidade dos sinais; c) intensidade dos sinais; d) confronto com dados da literatura; e) aditividade de efeitos de substituintes; f) tipos de sinais obtidos nos experimentos DEPT.

Como nos prótons, foi possível separar os deslocamentos químicos dos carbonos em dois grupos distintos: os dos carbonos que constituem o anel aromático e os dos carbonos que constituem a cadeia alifática normal saturada.

Cálculos da química quântica tem demonstrado que o valor do deslocamento químico de um átomo de carbono é sensivelmente afetado pela mudança da densidade eletrônica nuclear⁵⁴. Nos toluenos p-substituídos estudados estão presentes basicamente dois tipos de substituintes: os doadores de densidade eletrônica (NH_2 , NMe_2 , OH , etc.) e os aceptores de densidade eletrônica (CN , CO_2H , etc.). Torna-se conveniente considerar os dois tipos fundamentais de interações eletrônicas entre estes, e a nuvem de elétrons "pi" do anel aromático.



Esquema 14: Formas mesoméricas de toluenos p-substituídos por grupos doadores de densidade eletrônica.



Esquema 15: Formas mesoméricas de tolúenos p-substituídos por grupos aceptores de densidade eletrônica.

As formas mesoméricas no Esquema 14 evidenciam o fato de que para as posições 1, 3 e 5 há um enriquecimento da densidade de nuvem eletrônica ao redor destes carbonos, conseqüentemente pode-se considerar que este fato está de acordo com a diminuição dos valores de deslocamento químico observada para estes carbonos, em relação ao tolueno (deslocamentos diamagnéticos). A mesma justificativa pode ser dada para o aumento observado nos valores de deslocamentos químicos dos carbonos 1, 3 e 5 nos tolúenos p-substituídos por grupos aceptores de densidade eletrônica, em relação ao tolueno (deslocamentos paramagnéticos).

As formas mesoméricas dos Esquemas 14 e 15 indicam que não deve ter havido nenhuma mudança significativa na densidade da nuvem eletrônica ao redor dos carbonos 2 e 6, como conseqüência nenhuma variação significativa foi observada nos seus valores de deslocamentos químicos, em relação aos mesmos carbonos do tolueno.

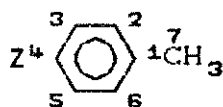
Numericamente, observou-se que os valores de deslocamentos químicos para os carbonos 4 foram os maiores para praticamente para todos os compostos estudados, este fato foi creditado aos

maiores valores de eletronegatividade dos substituintes em relação ao hidrogênio, como consequência há a polarização da ligação sigma carbono 4-substituinte, com o empobrecimento da nuvem eletrônica ao redor deste carbono.

Estão compilados na Tabela 20 os valores encontrados experimentalmente para os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos.

Foram atribuídos com relativa simplicidade os deslocamentos químicos dos carbonos das metilas dos toluenos p-substituídos, visto que a região no espectro de ressonância onde estes aparecem (aproximadamente de 19 a 22 ppm) é bem distinta da dos carbonos aromáticos. Os valores de deslocamentos químicos para estes carbonos alifáticos se encontram na Tabela 20.

Tabela 20: Valores de deslocamentos químicos^a de ¹³C dos carbonos aromáticos determinados experimentalmente.

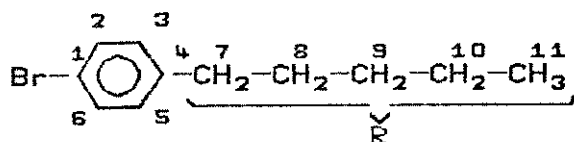


Z	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7
H	137,09	127,90	128,68	125,05	21,07
NH ₂	126,56	129,38	114,87	143,81	20,48
COCH ₃	134,84	128,06	128,71	142,66	21,45
CH ₃	133,79	128,46	128,46	133,79	20,48
F	132,45	129,56	114,16	160,52	19,63
Cl	134,45	129,90	127,92	130,90	20,52
Br	136,09	130,85	130,43	118,86	20,65
I	137,32	131,14	137,16	90,26	21,14
CN	143,12	129,54	131,45	109,21	21,35
CO ₂ H	144,46	129,82	130,54	128,82	21,55
CO ₂ CH ₃	142,76	128,56	129,40	127,56	21,14
OH	129,92	129,92	115,21	152,50	20,42
N(CH ₃) ₂	125,13	129,17	112,85	148,32	20,29
OCH ₃	115,02	129,67	113,61	129,80	20,37
NHCOCH ₃	133,77	129,28	120,10	135,71	20,86
SO ₃ ⁻ Na ⁺	139,42	125,28	129,71	142,11	20,65

a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl₄ e/ou CDCl₃.

Os p-bromo-n-alkuilbenzenos sintetizados serviram de base para se avaliar o efeito da variação do tamanho da cadeia nos valores de efeito alfa do grupo p-bromofenila. Os valores dos deslocamentos químicos dos carbonos destes compostos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Deslocamentos químicos^a de ¹³C dos derivados de Bromobenzeno.



<u>COMPOSTOS</u>		<u>DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)</u>							
R	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
-CH ₃	119,41	131,47	130,88	136,45	20,77				
-C ₂ H ₅	119,67	131,59	129,69	142,86	28,27	15,42			
n-C ₃ H ₇	119,77	131,52	130,19	141,12	37,38	24,26	13,59		
n-C ₄ H ₉	119,70	131,53	130,21	141,47	35,03	33,41	22,15	13,87	
n-C ₅ H ₁₁	119,24	131,23	130,14	141,79	35,32	31,38	31,00	22,51	14,00

a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl₄ e/ou CDCl₃.

Nos p-bromo-n-alkuilbenzenos atribuiremos para cada composto os valores de deslocamentos químicos dos carbonos da cadeia

alifática, sendo os efeitos empíricos α , β , γ , δ e ϵ dados na Tabela 22.

No p-bromotolueno (5.3), obteve-se o valor de 20,77 ppm para o carbono da metila, que é um reflexo direto do efeito alfa (22,8 ppm) do grupo fenila sobre este carbono (ver pp 84 a 87). No p-bromo-etilbenzeno (5.11), atribuiu-se os valores de 28,27 ppm e 15,42 ppm para os carbonos 7 e 8, respectivamente. O aumento no valor do deslocamento químico para o carbono metilênico (C-7) deste composto, em relação ao mesmo carbono no p-bromotolueno, se deve à soma dos efeitos alfa do grupo fenila e da metila (9,0 ppm). No carbono metílico (C-8) tem-se essencialmente o efeito beta do grupo fenila (8,71 ppm), numericamente menor que o efeito alfa.

Ao p-bromo-n-propilbenzeno (5.13) atribuiu-se os valores de 37,38 ppm, 24,26 ppm e 13,59 ppm para os carbonos 7, 8 e 9, respectivamente. Novamente atribuiu-se o maior valor de deslocamento químico, 37,38 ppm, ao carbono 7 em decorrência da soma dos efeitos alfa causados pelos grupos fenila e etila (18,5 ppm). Para o carbono 8 tem-se agora um valor de deslocamento químico maior neste composto do que no p-bromo-etilbenzeno, em função da existência do efeito alfa causado pela metila terminal (carbono 9). Para o carbono 9 tem-se o menor valor de deslocamento químico em função do efeito γ gauche (-2,5 ppm) de blindagem nuclear causado pelo grupo fenila

No p-bromo-n-butilbenzeno (5.16) atribuiu-se os valores de deslocamentos químicos 35,03 ppm, 33,41 ppm, 22,15 ppm e 13,87 ppm para os carbonos 7, 8, 9 e 10, respectivamente. Para o carbono 7

deste composto tem-se a soma dos efeitos alfa dos grupos fenila e n-propila. Como o efeito alfa do fragmento n-propila (16,1 ppm) é aproximadamente 2,4 ppm menor que o efeito alfa do fragmento etila (18,5 ppm), observou-se um decréscimo desta ordem no valor do deslocamento químico do carbono 7 deste composto em relação ao mesmo carbono no p-bromo-n-propilbenzeno.

O carbono 8 deste composto apresentou um aumento no valor de deslocamento químico, comparado ao composto anterior, devido ao maior efeito alfa da etila em relação à metila. O carbono 9 tem um aumento no valor de deslocamento químico pela existência do efeito alfa causado pela metila terminal (carbono 10), todavia tem-se ainda operando neste carbono o efeito γ gauche de blindagem nuclear causado pelo grupo fenila. O carbono 10 por se encontrar mais afastado do grupo fenila apresenta o menor valor de deslocamento químico (efeito delta 0,2 ppm).

Aos carbonos 7, 8, 9, 10 e 11 do p-bromo-n-amilbenzeno (5.19) foram atribuídos os valores 35,32 ppm, 31,38 ppm, 31,00 ppm, 22,51 ppm e 14,00 ppm, respectivamente. Basicamente todas as considerações feitas para as atribuições dos carbonos nos compostos anteriores são novamente aplicadas neste caso. O carbono 7 sofre a soma dos efeitos alfa do grupo fenila e do fragmento n-butila (16,5 ppm), que é numericamente bem próximo do efeito alfa do fragmento n-propila. O carbono 8 tem um decréscimo no valor de deslocamento químico que pode ser justificado pela mesma forma dada para o carbono 7 do p-bromo-n-butilbenzeno. Para os carbonos 9, 10 e 11 do p-bromo-n-amilbenzeno são usadas as mesmas justificativas dadas nas atribuições dos valores de deslocamentos

químicos dos carbonos 8, 9 e 10, respectivamente, do p-bromo-n-butilbenzeno.

Tabela 22: Efeitos empíricos dos substituintes^a nos deslocamentos químicos de carbonos pertencentes às cadeias alifáticas lineares.

Substituinte	Efeitos Empíricos em ppm				
	α	β	γ	δ	ϵ
metila	9,2	9,4	-2,6	0,3	0,0
etila	18,5	6,8	-2,2	0,4	0,1
n-propila	16,1	7,1	-2,2	0,4	0,1
n-butila	16,5	7,1	-2,1	0,3	0,1
fenila	22,9	9,4	-2,5	0,2	0,0

a- Dados na Ref. 58.

4. CALCULOS EMPÍRICOS DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C

4.1 Carbonos sp^2 pertencentes a anéis aromáticos

4.1.1 Método da aditividade de efeitos empíricos

Os valores dos deslocamentos químicos aromáticos, nos toluenos *p*-substituídos, foram determinados com base nos efeitos empíricos dos substituintes de acordo com a Equação 6.

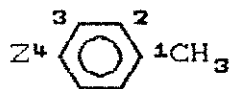
$$\delta_{\text{Ci}} = 128,5 + \sum \text{Zi} \quad [6]$$

Os termos desta equação tem os mesmos significados dados na página 28. A seguir são dados alguns exemplos dos cálculos empregados para a determinação dos valores de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos dos compostos sintetizados, utilizando os efeitos empíricos dos substituintes apresentados na Tabela 1, que é reapresentada a seguir para facilitar a consulta.

Tabela 1: Valores de efeitos empíricos de substituintes^a nos deslocamentos químicos de ¹³C aromáticos.

Substituinte	ipso	orto	meta	para
H	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₂	18,2	-13,4	0,8	-10,0
COCH ₃	8,9	0,1	-0,1	4,4
CH ₃	9,22	0,66	-0,11	-3,04
F	34,75	-12,97	1,58	-4,41
Cl	6,3	0,4	1,4	-1,9
Br	-5,8	3,2	1,6	-1,6
I	-34,1	8,9	1,6	-1,1
CN	-15,7	3,6	0,7	4,3
CO ₂ H	2,1	1,6	+0,1	5,2
CO ₂ CH ₃	2,0	1,2	-0,1	4,3
OH	26,9	-12,8	1,35	-7,40
N(CH ₃) ₂	22,5	-15,4	0,9	-11,5
OCH ₃	-0,43	-0,09	-0,37	

a- Dados na referência 68.



Composto: Tolueno (Z=H)

$$\delta_{C-1} = 128,5 + \text{ipso } CH_3 = 128,5 + 9,22 = 137,72 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-2} = 128,5 + \text{orto } CH_3 = 128,5 + 0,66 = 129,16 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-3} = 128,5 + \text{meta } CH_3 = 128,5 - 0,11 = 128,39 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-4} = 128,5 + \text{para } CH_3 = 128,5 - 3,04 = 125,46 \text{ ppm}$$

Composto: p-Toluidina (Z=NH₂)

$$\delta_{C-1} = 128,5 + \text{ipso } CH_3 + \text{para } NH_2 = 128,5 + 9,22 - 10,0 = 127,72 \text{ ppm}$$

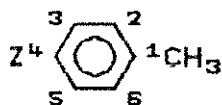
$$\delta_{C-2} = 128,5 + \text{orto } CH_3 + \text{meta } NH_2 = 128,5 + 0,66 + 0,8 = 129,96 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-3} = 128,5 + \text{meta } CH_3 + \text{orto } NH_2 = 128,5 - 0,11 - 13,4 = 128,39 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-4} = 128,5 + \text{para } CH_3 + \text{ipso } NH_2 = 128,5 - 3,04 + 18,2 = 143,66 \text{ ppm}$$

Os valores de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos (de tolúenos p-substituídos) calculados por este método e os determinados experimentalmente se encontram compilados na Tabela 23.

Tabela 23: Valores de deslocamentos químicos^a de carbonos aromáticos, em toluenos p-substituídos, calculados segundo o método aditividade^b e determinados experimentalmente^c.



Z	C-1 ^c	C-1 ^b	C-2,6 ^c	C-2,6 ^b	C-3,5 ^c	C-3,5 ^b	C-4 ^c	C-4 ^b
H	137,09	137,70	127,90	127,80	128,68	128,40	125,05	125,50
NH ₂	126,56	126,70	129,38	128,60	114,87	115,00	143,81	143,70
COCH ₃	142,66	142,10	128,06	127,70	128,71	128,51	134,84	134,40
CH ₃	133,79	134,66	128,46	127,69	128,46	129,06	133,79	134,72
F	132,45	133,29	129,56	129,38	114,16	115,43	160,52	160,25
Cl	134,45	135,80	129,90	129,20	127,92	128,50	130,90	131,80
Br	136,09	136,10	130,85	129,40	130,43	131,60	118,86	119,70
I	137,32	136,60	131,14	129,40	137,16	137,30	90,26	91,40
CN	143,12	142,00	129,54	128,50	131,45	132,00	109,21	109,80
CO ₂ H	144,46	142,90	129,82	127,70	130,54	130,00	128,82	127,60
CO ₂ CH ₃	142,76	142,00	127,56	127,70	128,56	129,60	127,56	127,50
OH	129,92	130,30	129,92	129,15	115,21	115,60	152,50	152,40
N(CH ₃) ₂	125,13	126,20	129,17	128,70	112,85	113,00	148,32	148,00

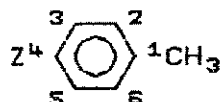
a- Em campo baixo relativo ao TMS, em CCl₄ e/ou CDCl₃.

Inspecionando os dados acima é possível verificar que praticamente todos os valores previstos aproximaram-se bastante dos determinados experimentalmente, os erros relativos não

chegaram, na maioria dos casos, a 1%.

A seguir é fornecida a Tabela 24, com o objetivo de se avaliar as diferenças obtidas entre os valores de deslocamentos químicos determinados experimentalmente e calculados pela aditividade para os carbonos aromáticos.

Tabela 24: Valores diferenciais entre os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos determinados experimentalmente e previstos através de cálculos empíricos^a.

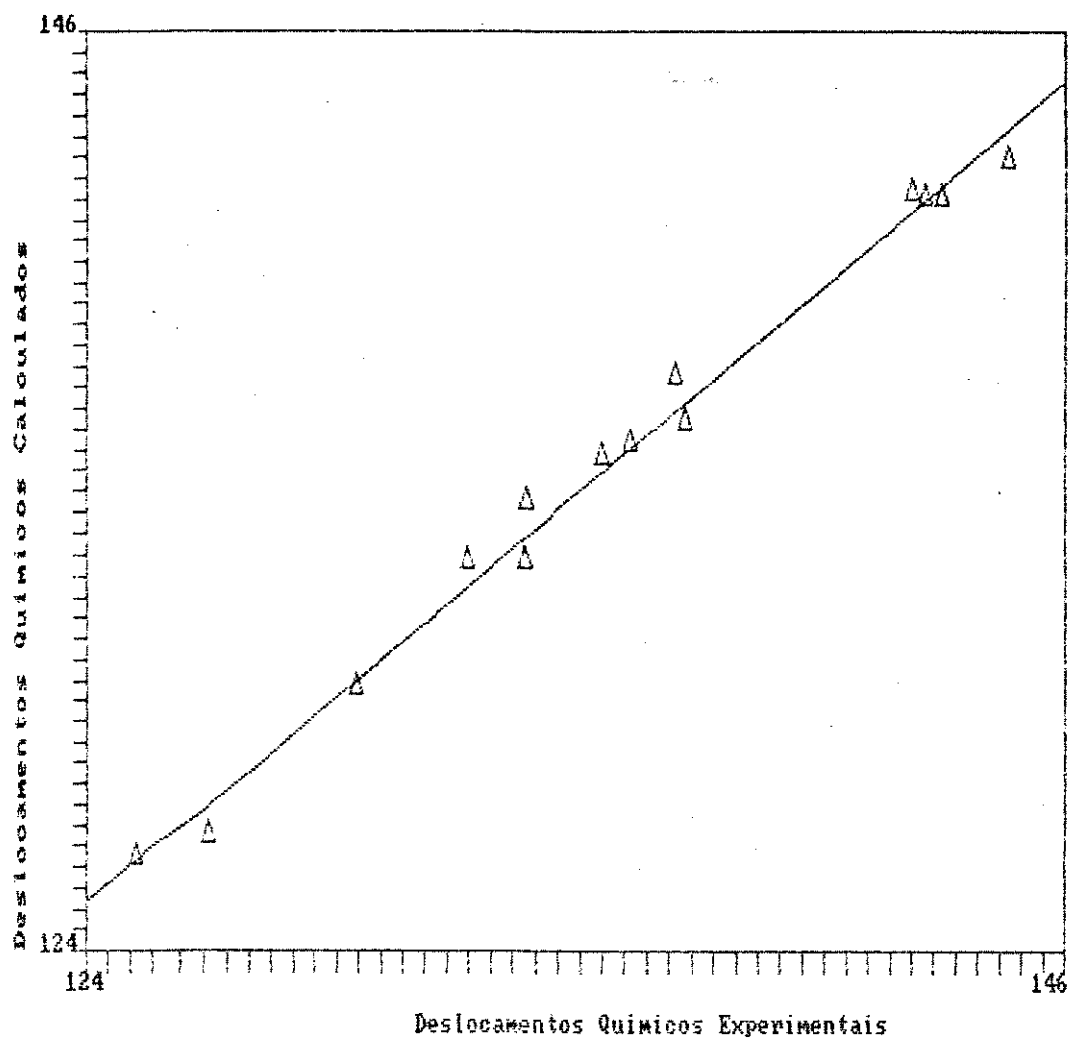


Z	$\Delta\delta$ C-1	$\Delta\delta$ C-2	$\Delta\delta$ C-3	$\Delta\delta$ C-4
H	-0,61	+0,88	-0,50	-0,45
F	-0,84	+0,18	-1,27	+0,27
Cl	-0,90	+0,70	-0,58	-0,35
Br	-0,01	+1,45	-1,17	-0,84
I	+0,72	+1,74	-0,14	-1,14
CH ₃	-0,87	+0,77	-0,60	-0,93
CN	+1,12	+1,06	-0,55	-0,59
COCH ₃	+0,44	+0,36	+0,20	+0,36
CO ₂ CH ₃	+1,90	-0,14	-1,04	+0,76
CO ₂ H	+1,76	+2,12	+0,54	+1,12
NH ₂	-0,14	+0,78	-0,13	+0,11
NC(CH ₃) ₂	-1,07	+0,47	-0,15	+0,32
NHCOCH ₃	+0,47	+1,28	-0,20	+0,51
OH	-0,38	+0,77	-0,39	+0,10

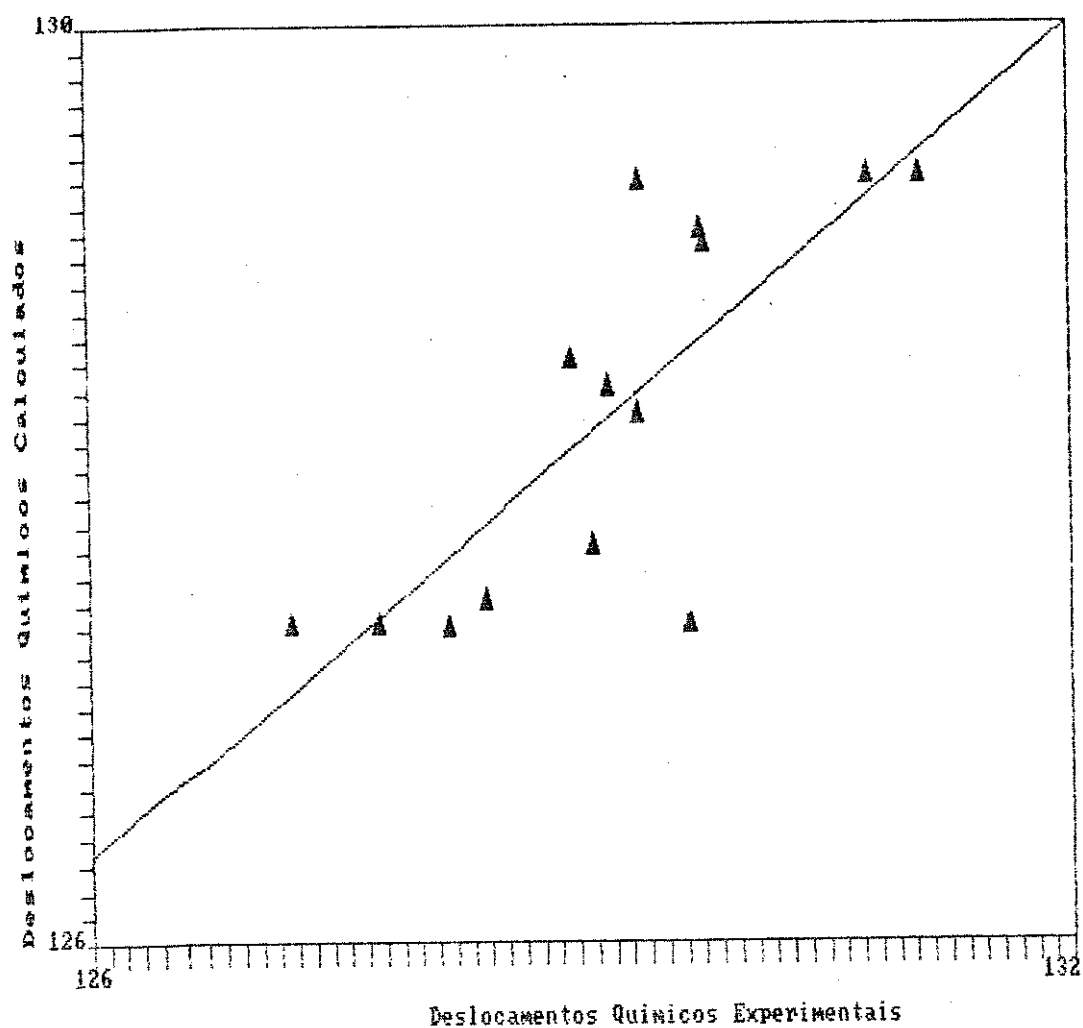
a- $\Delta\delta = \delta_c$ Experimental - δ_c Calculado.

Não foram efetuados cálculos empíricos para os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos dos p-bromo-n-alkilbenzenos, porque não se observa variações significativas nos seus valores com a variação do número de átomos de carbono da cadeia alifática (C-1; 119,24 a 119,77, etc; ver Tabela 21)

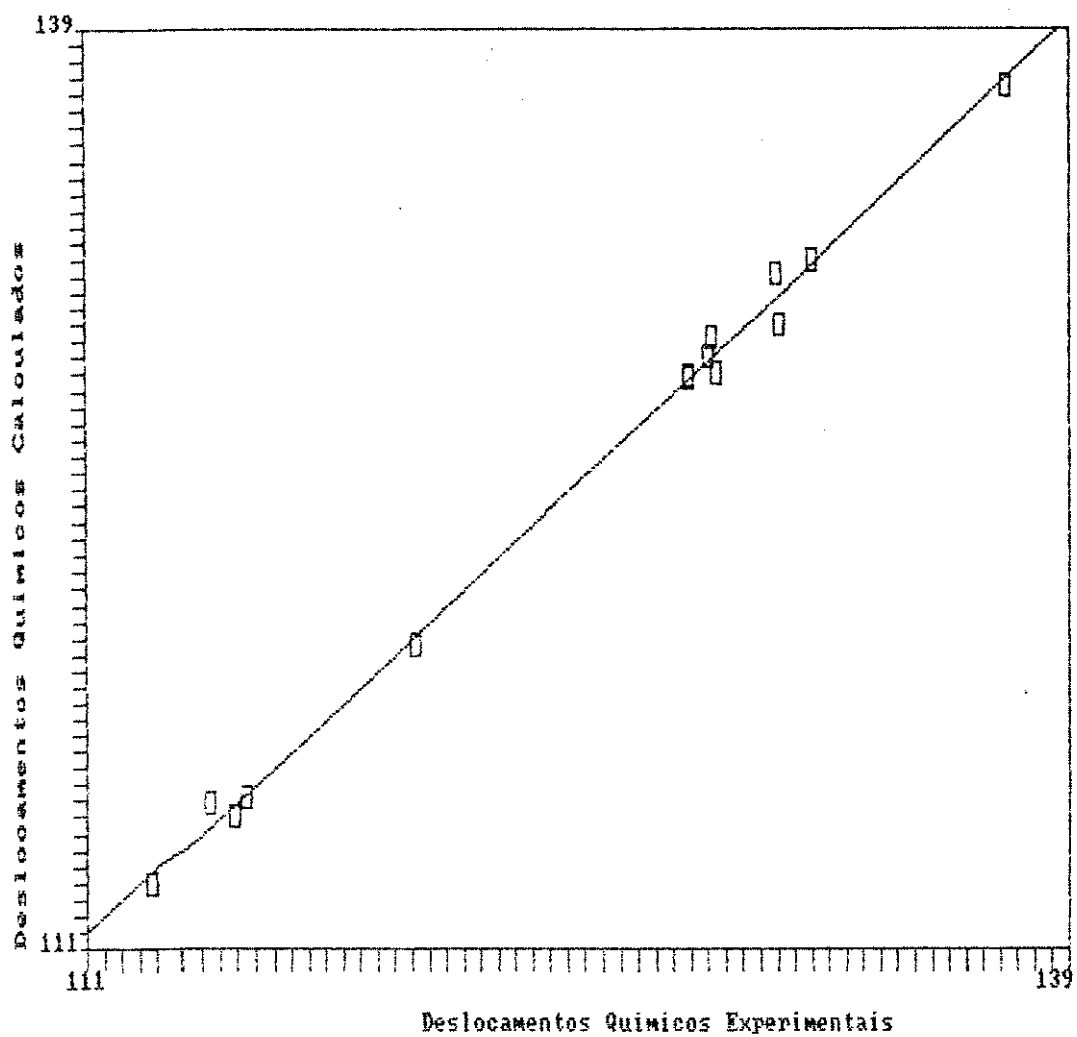
Com o objetivo de facilitar a visualização destes resultados, são fornecidas a seguir figuras de correlações entre os valores de deslocamentos químicos calculados e determinados experimentalmente.



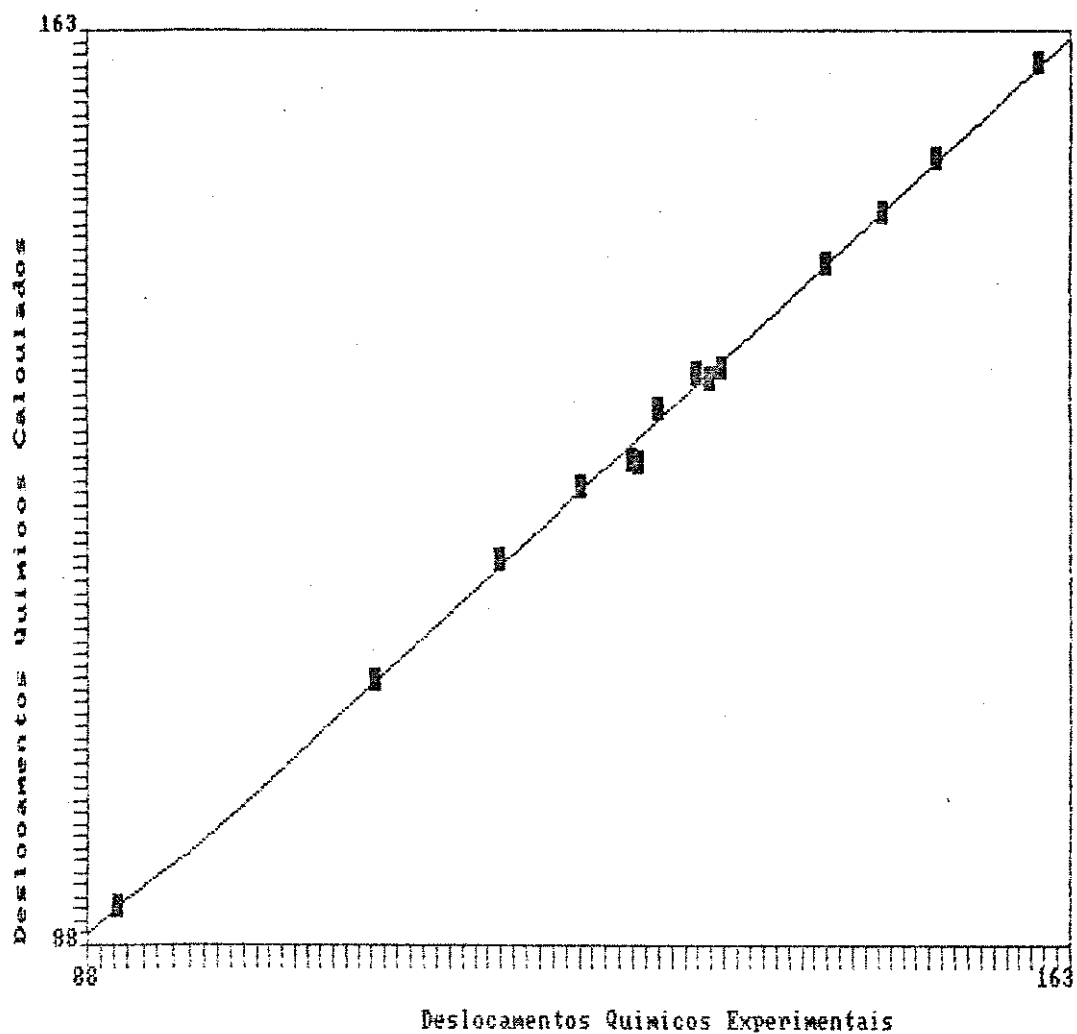
Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 1 de tolúenos p-substituídos.



Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 2 de toluenos *p*-substituídos.



Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 3 de tolúenos p-substituídos.



Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 4 de toluenos p-substituídos.

4.2. Carbonos sp^3 pertencentes às cadeias alifáticas lineares

Os deslocamentos químicos dos carbonos sp^3 das cadeias alifáticas, dos p-bromo-n-alkilbenzenos, foram determinados utilizando os efeitos empíricos do grupo fenila (Tabela 22), uma vez que os efeitos do grupo p-bromofenila não eram disponíveis na literatura.

O método de cálculo dos valores desses deslocamentos químicos é apresentado a seguir.

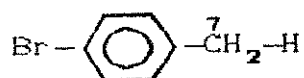
4.2.1 Método do efeito Global

Neste método fazemos uso da Equação 8.

$$\delta_{C_i} = -2,30 + \sum \alpha_i \quad [8]$$

Os termos desta equação têm os mesmos significados dados na página 31. A seguir são dadas as equações empregadas na determinação dos deslocamentos químicos dos carbonos alifáticos.

Composto: p-bromotolueno



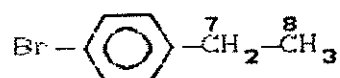
$$\delta_{\text{C-7}} = \delta_{\text{CH}_2} + \alpha_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-7}} = -2,3 + 22,9$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 20,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-7 exp.}} = 20,8 \text{ ppm}$$

Composto: p-bromo-etilbenzeno



$$\delta_{\text{C-7}} = \alpha_{\phi} + \delta_{\text{CH}_2(\text{etano})}$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 22,9 + 5,7$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 28,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-7 exp.}} = 28,77 \text{ ppm}$$

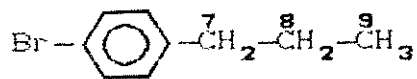
$$\delta_{\text{C-8}} = \beta_{\phi} + \delta_{\text{CH}_2(\text{etano})}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 9,4 + 5,7$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 15,1 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8 exp.}} = 15,42 \text{ ppm}$$

Composto: p-bromo-propilbenzeno



$$\delta_{\text{C-7}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{propano})} + \alpha_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 15,4 + 22,9$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 38,3 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-7 exp.}} = 37,38 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{propano})} + \beta_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 15,9 + 9,4$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 25,3 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8 exp.}} = 24,26 \text{ ppm}$$

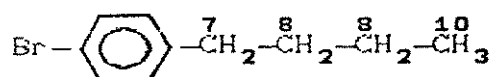
$$\delta_{\text{C-9}} = \delta_{\text{CH}_3(\text{propano})} + \gamma_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-9}} = 15,4 + (-2,5)$$

$$\delta_{\text{C-9}} = 12,9 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-9 exp.}} = 13,59 \text{ ppm}$$

Composto: p-bromo-n-butilbenzeno



$$\delta_{\text{C-7}} = \delta_{\text{CH}_3(\text{butano})} + \alpha_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 13,1 + 22,9$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 36,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-7 exp.}} = 35,03 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{butano})} + \beta_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 24,9 + 9,4$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 34,3 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8 exp.}} = 33,41 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-9}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{butano})} + \gamma_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-9}} = 24,9 - 2,5$$

$$\delta_{\text{C-9}} = 22,4 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-9 exp.}} = 22,15 \text{ ppm}$$

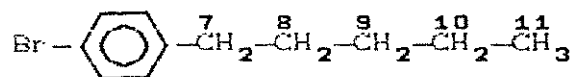
$$\delta_{\text{C-10}} = \delta_{\text{CH}_3(\text{butano})} + \delta_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-10}} = 13,1 + 0,2$$

$$\delta_{\text{C-10}} = 13,3 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-10 exp.}} = 13,87 \text{ ppm}$$

Composto: p-bromo-n-pentilbenzeno



$$\delta_{\text{C-7}} = \delta_{\text{CH}_3(\text{pentano})} + \alpha_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 13,7 + 22,9$$

$$\delta_{\text{C-7}} = 36,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-7 exp.}} = 35,32 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{pentano})} + \beta_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 22,6 + 9,4$$

$$\delta_{\text{C-8}} = 32,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-8 exp.}} = 33,38 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-9}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{pentano})} + \gamma_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-9}} = 34,6 - 2,5$$

$$\delta_{\text{C-9}} = 32,1 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-9 exp.}} = 31,00 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-10}} = \delta_{\text{CH}_2(\text{pentano})} + \delta_{\phi}$$

$$\delta_{\text{C-10}} = 22,6 + 0,2$$

$$\delta_{\text{C-10}} = 22,8 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C-10 exp.}} = 22,51 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-11} = \delta_{CH_3}(\text{pentano}) + \epsilon_{\phi}$$

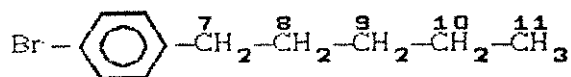
$$\delta_{C-11} = 13,7 + 0,0$$

$$\delta_{C-11} = 13,7 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C-11} \text{ exp.} = 14,00 \text{ ppm}$$

Os valores dos deslocamentos químicos nos p-bromo-n-alkilbenzenos, calculados por este método e os determinados experimentalmente, estão compilados na Tabela 25.

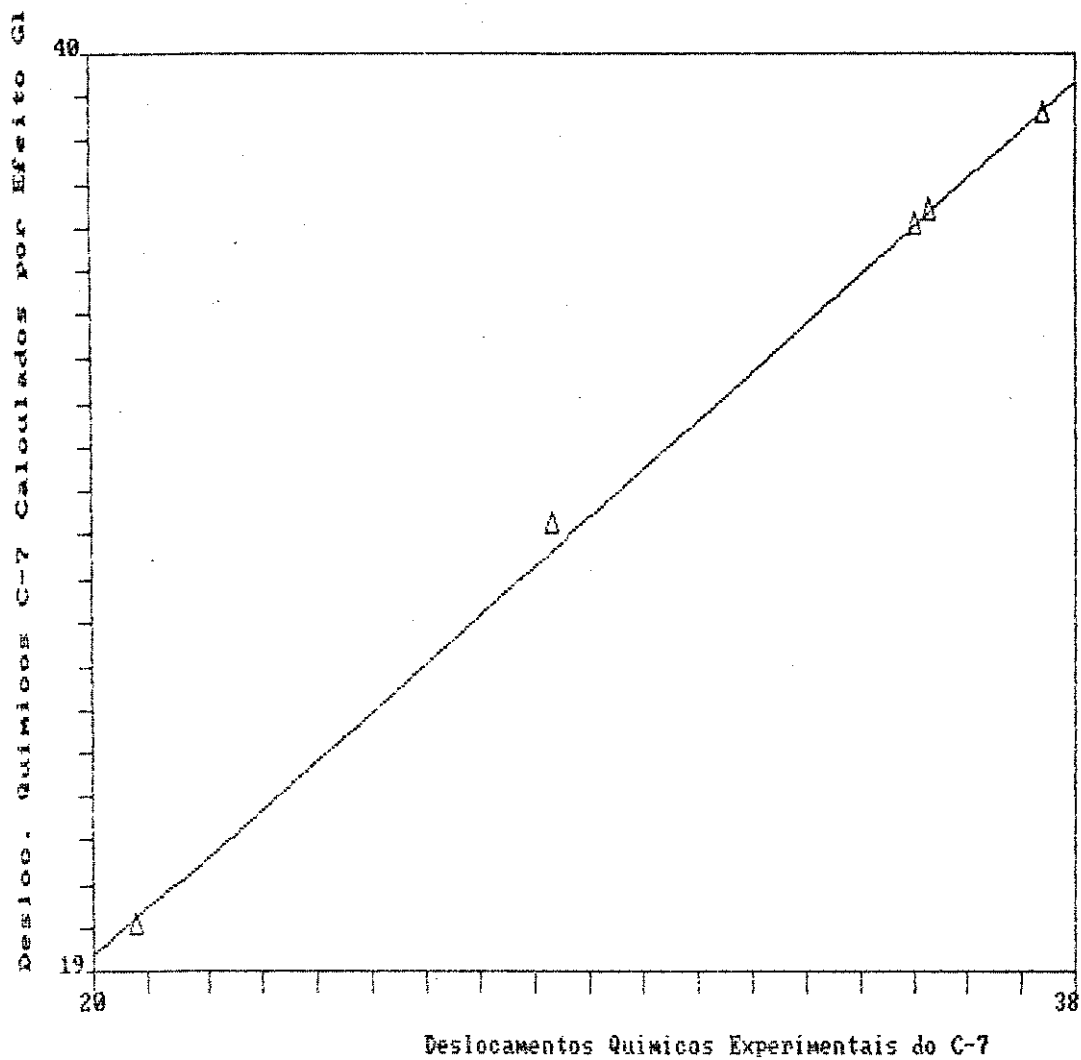
Tabela 25: Valores de deslocamentos químicos de ^{13}C alifáticos dos p-bromo-n-alkilbenzenos, calculados pelo método do efeito global^a e determinados experimentalmente^b.



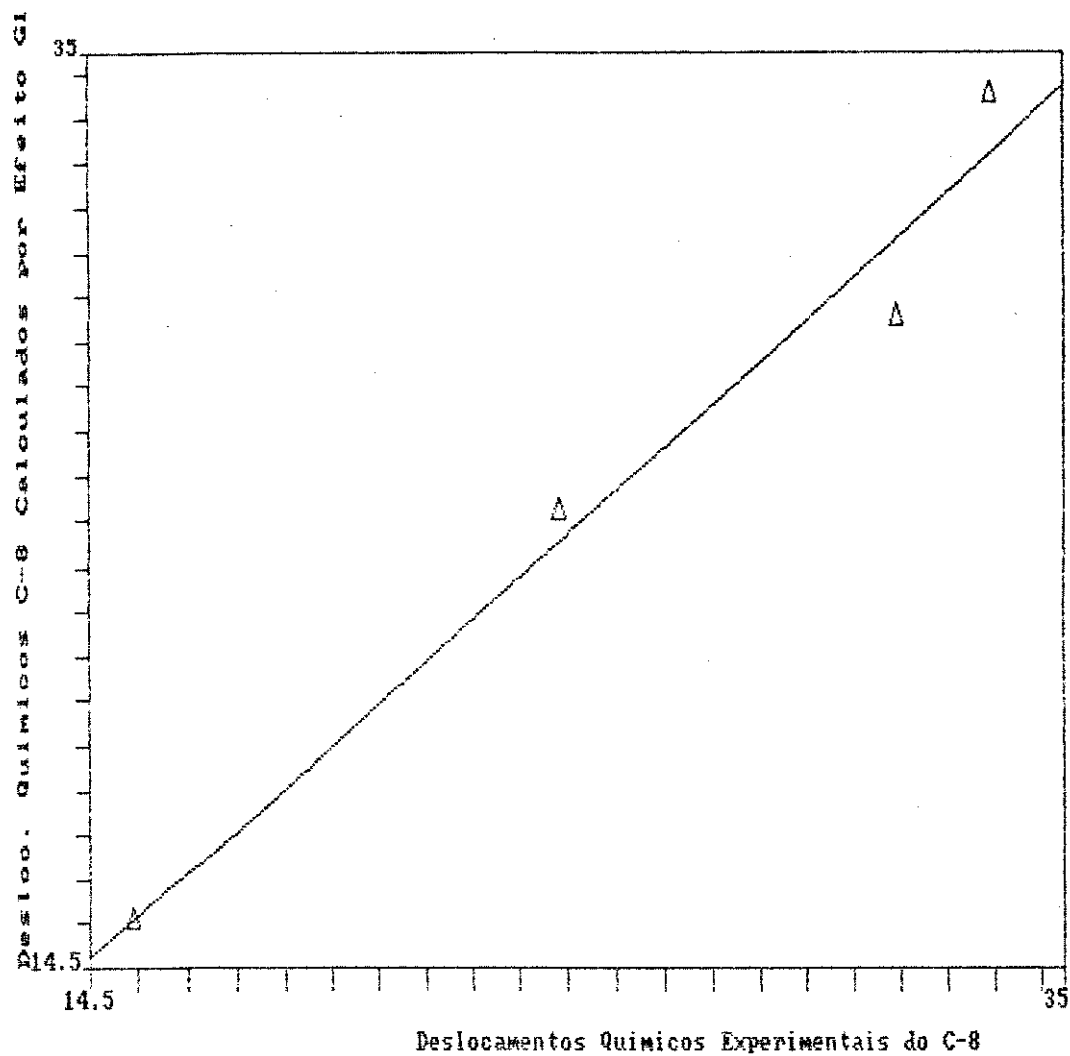
R	C-7 ^a	C-7 ^b	C-8 ^a	C-8 ^b	C-9 ^a	C-9 ^b	C-10 ^a	C-10 ^b	C-11 ^a	C-11 ^b
CH ₃	20,6	20,8								
C ₂ H ₅	28,6	28,3	15,1	15,4						
n-C ₃ H ₇	38,3	37,4	25,3	24,3	12,9	13,6				
n-C ₄ H ₉	36,0	35,0	34,3	33,4	22,4	22,2	13,3	13,9		
n-C ₅ H ₁₁	36,6	35,3	32,0	31,4	32,1	31,0	22,8	22,5	13,7	14,0

A considerável proximidade encontrada entre os valores determinados experimentalmente e calculados por este método, confirma a utilidade do mesmo na previsão de valores de deslocamentos químicos de carbonos alifáticos. Com objetivo de

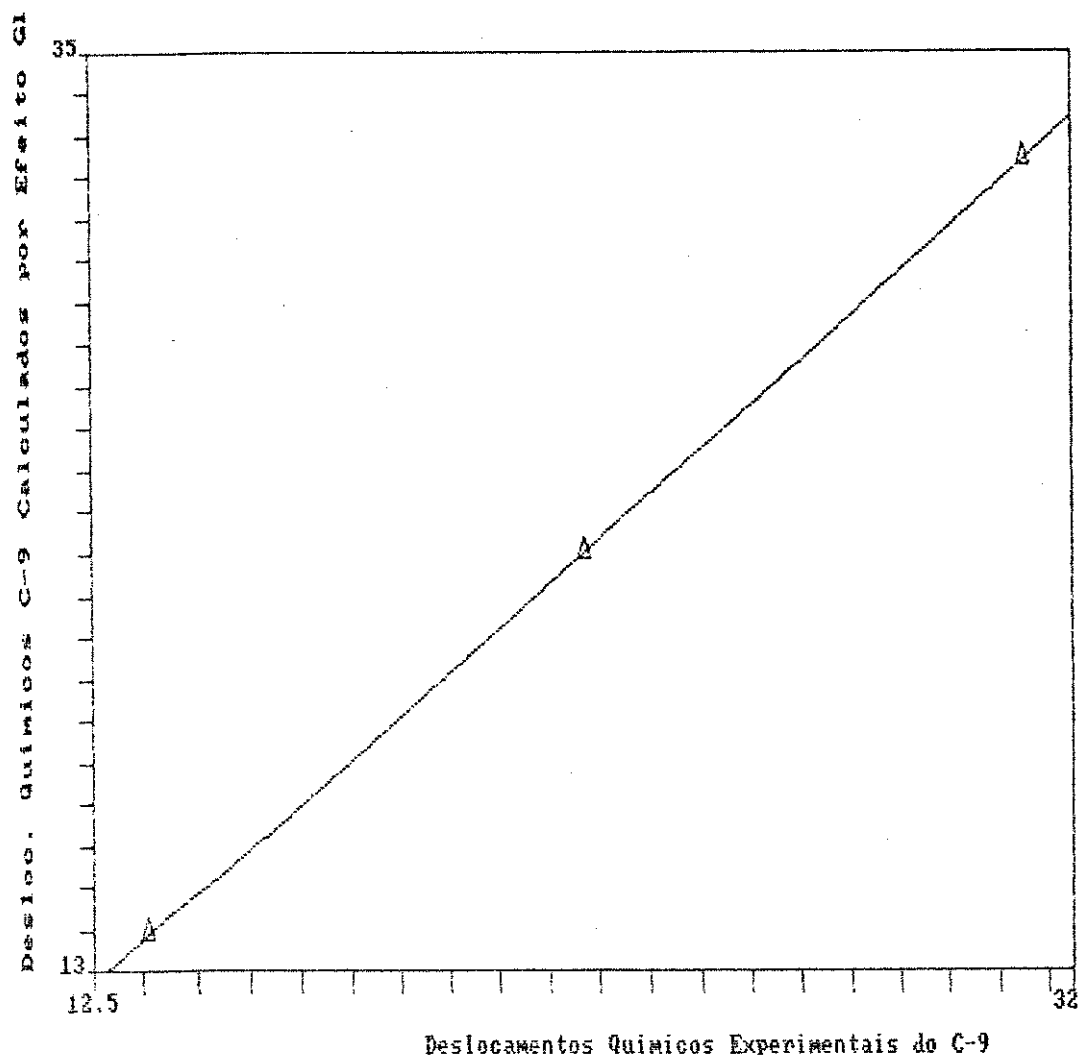
facilitar a visualização dos resultados alcançados para estes compostos, foram correlacionados nas figuras dadas a seguir (pp 89 a 91) os dados de deslocamentos químicos dos carbonos 7, 8 e 9 (da Tabela acima) calculados pelo método do efeito global e encontrados experimentalmente.



Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 7 de p-bromo-n-alquilbenzenos.



Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 8 de p-bromo-n-alkilbenzenos.



Correlação entre os deslocamentos químicos calculados e os experimentais para o carbono 9 de p-bromo-n-alkilbenzenos.

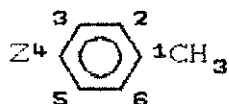
5. Estimativa dos Deslocamentos Químicos a partir de Parâmetros Eletrônicos

Uma maneira alternativa para estimar os valores dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos seria a partir dos parâmetros eletrônicos dos substituintes de acordo com a Equação 3.

$$\delta_{Ci}^O = \delta_{Ci}^O + \sigma_I \rho_I + \sigma_R \rho_R \quad [3]$$

Os termos desta equação tem os mesmos significados dados na página 17. A seguir são dadas as correlações obtidas para os carbonos do anel aromático dos tolúenos p-substituídos (Tabela 26).

Tabela 26: Correlações entre os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos^a e parâmetros eletrônicos dos substituintes^b.



Carbono	δ_{Ci}^O	ρ_I	ρ_R	R
1	134,44	5,26	14,99	0,747
2,6	128,29	3,08	-1,80	0,646
3,5	127,72	2,15	23,23	0,778
4	133,99	-14,39	-24,04	0,397

a- Dados da Tabela 20 (p. 69).

b- σ_I dados da Tabela 7 (p. 39); σ_R dados da Tabela 6 (p. 36).

Os dados da Tabela 26 indicam que as correlações são relativamente ruins ($r < 0,8$) e inclusive os valores de δ_{Ci}^O obtidos, que corresponderiam aos deslocamentos químicos do tolueno não substituído ($Z = H$) diferem razoavelmente dos valores experimentais.

Assim sendo, optou-se por não calcular os deslocamentos químicos desses carbonos utilizando as correlações apresentadas na Tabela 26.

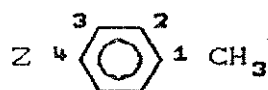
6. DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS EMPÍRICOS DOS GRUPOS FENILA p-SUBSTITUÍDOS

6.1 Efeito Alfa

6.1.1 Toluenos p-substituídos

Os valores do efeito alfa dos grupamentos fenila p-substituídos foram determinados a partir dos valores de deslocamentos químicos dos grupos metilas dos toluenos p-substituídos. Estes efeitos alfa estão listados na tabela abaixo.

Tabela 27: Valores do efeito alfa sobre a metila, de alguns grupos fenila p-substituídos.



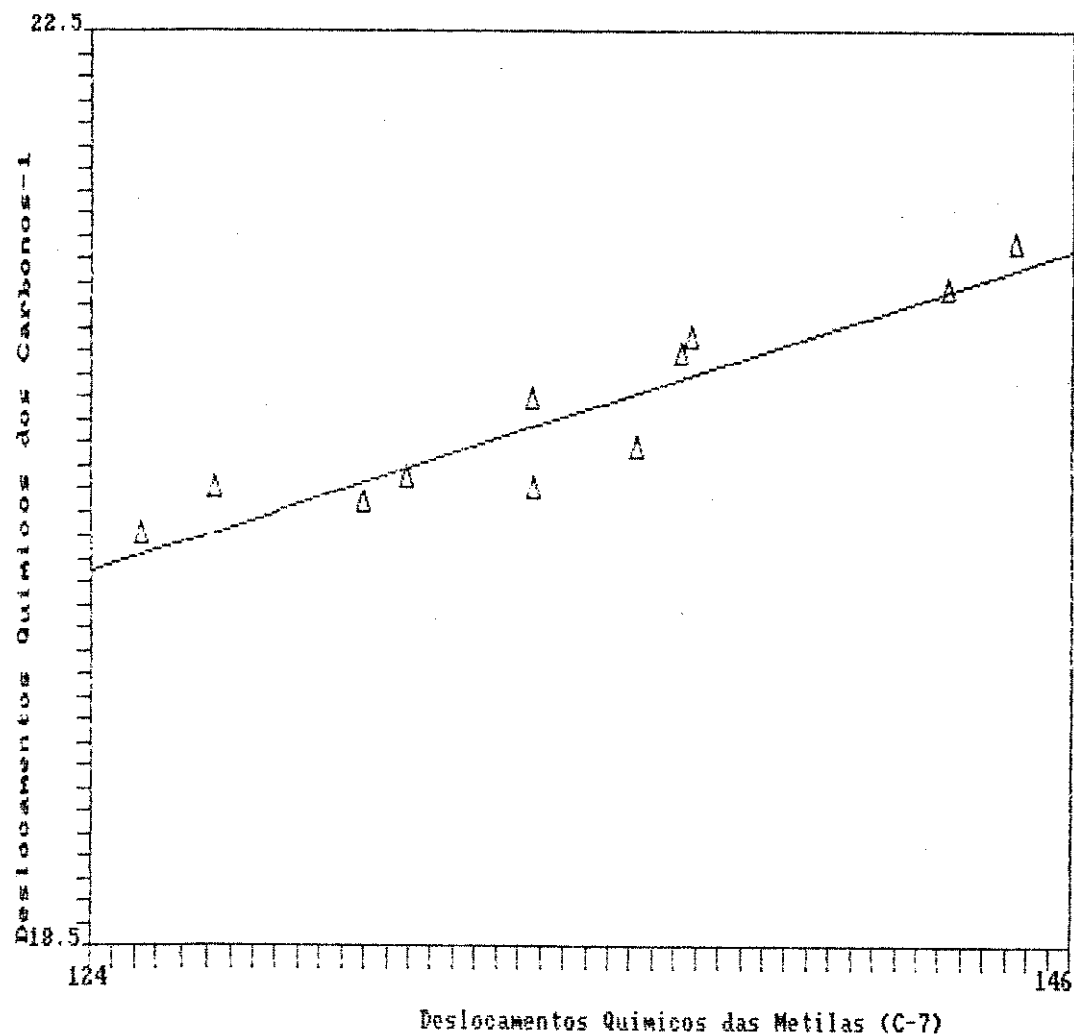
COMPOSTOS	EFEITO ALFA (ppm) ^{a, b}	
	α^a	$\Delta\alpha^b$
Z		
H	23,37	0,0
F	21,93	-1,44
Cl	22,83	-0,55
Br	22,95	-0,42
I	23,44	0,07
CH ₃	22,78	-0,59
CN	23,65	0,28
COCH ₃	23,75	0,38
CO ₂ CH ₃	23,44	0,07
CO ₂ H	23,85	0,48
NH ₂	22,78	-0,59
NC(CH ₃) ₂	22,59	-0,78
OCH ₃	22,67	-0,70
SO ₃ ⁻ Na ⁺	22,95	-0,42
NHCOCH ₃	23,16	-0,21
OH	22,72	-0,65

a- Efeitos alfa calculados, considerando como referência o valor do deslocamento químico do carbono do metano, em ppm.

b- Efeitos $\Delta\alpha$ calculados, considerando como referência o valor do efeito alfa do grupo fenila p-substituído por hidrogênio (Z= H), em ppm.

Os deslocamentos químicos dos carbonos das metilas nos toluenos *p*-substituídos (ver Tabela 20), mostraram pouca variação nos seus valores em função dos átomos ou grupamentos presentes na posição para, relativa à metila, do anel aromático. Consequentemente, os efeitos alfa dos referidos substituintes sobre o deslocamento químico do carbono da metila também foram pequenos, sendo estes efeitos compilados na Tabela 27. Nesta tabela nota-se claramente que a blindagem nuclear no carbono 1, do anel aromático, é acompanhada da blindagem no carbono da metila (carbono 7), para uma mesma série de substituintes. Este fato pode ser justificado pela possibilidade de "transferência" de densidade eletrônica do carbono 1 do anel aromático para o carbono da metila, possivelmente através de hiperconjugação e/ou por polarização da ligação química. Da mesma forma, nota-se que os substituintes que desblindam o carbono 1 também o fazem com o carbono da metila. Pode-se justificar esta observação qualitativamente como no caso anterior.

Uma correlação relativamente estreita entre os deslocamentos químicos dos carbonos 1 e 7, ambos determinados experimentalmente, mostrou (ver p. 107) que efetivamente existe transmissão dos efeitos eletrônicos dos carbonos do anel aromático para o carbono da metila. Estas observações servem para dar maior consistência às justificativas empregadas para se interpretar a transmissão de tais efeitos eletrônicos. Dados de constantes sigma de Hammett (σ) demonstram que efetivamente existe interação eletrônica (indução e hiperconjugação) entre a metila e o anel aromático⁶⁹, contudo estes valores são numericamente pequenos se comparados com valores de sigma de outros grupos.



Correlação entre os deslocamentos químicos experimentais dos carbonos 1 e 7 dos toluenos p-substituídos.

As pequenas variações observadas nos valores dos deslocamentos químicos das metilas poderiam estar relacionadas com a possibilidade de hiperconjugação (Figura 9) deste fragmento com os elétrons da nuvem "pi" do anel aromático⁵⁵. Este fato justificaria a diminuição da acidez observada do ácido p-metilbenzóico em relação ao ácido benzóico^{69,70} (Figura 10).

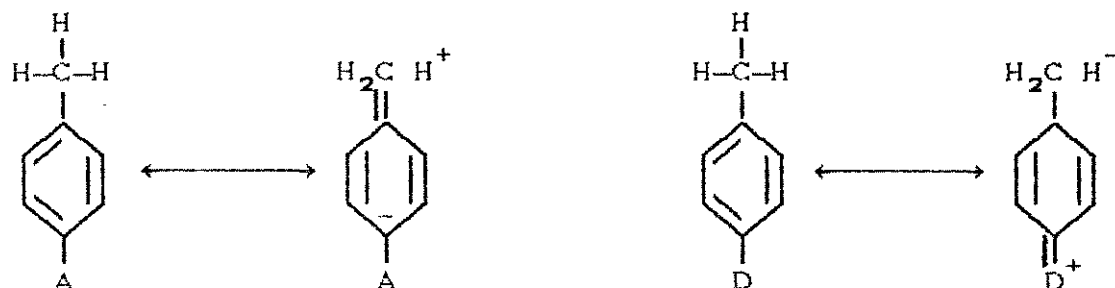


Figura 9: Formas mesoméricas de p-toluenos substituídos por grupamentos aceptores (A) ou doadores (D) de densidade eletrônica.

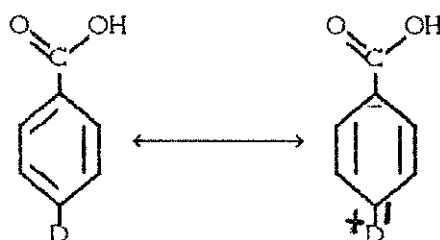


Figura 10: Ácidos benzóicos p-substituídos por grupamentos doadores (D) de densidade eletrônica.

6.1.2 p-Bromo-n-alkilbenzenos

A partir dos valores de deslocamentos químicos dos carbono sp^3 nos p-bromo-n-alkilbenzenos foi possível a determinação dos efeitos alfa para o grupo p-bromofenila. Estes valores estão compilados na Tabela 28.

Tabela 28: Efeitos α para o grupamento p-bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alkila.

n^o átomos de C	Efeito α
1	23,07
2	22,57
3	21,98
4	21,93
5	21,62

Para efeito de cálculo de deslocamentos químicos de carbonos alifáticos, considerou-se os valores de efeitos alfa obtidos a partir dos valores determinados experimentalmente para os carbonos sp^3 das cadeias alifáticas nos p-bromo-n-alkilbenzenos. Deve-se ressaltar ainda que os valores de tais efeitos utilizados nos cálculos correspondem a média aritmética dos efeitos alfa dos grupos substituintes nas cadeias alifáticas lineares, com diferentes números de átomos de carbono.

6.2 Efeito Beta

Este efeito para o grupo bromofenila é numericamente menor que o efeito alfa (ver Tabela 29), conforme tem sido observado para os demais substituintes^{1,9}. Nota-se também que este efeito é bastante semelhante ao do grupo fenila não substituído.

Tabela 29: Efeitos β para o grupamento bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n -alquila.

n° átomos de C	Efeito β
1	----
2	9,72
3	8,36
4	8,51
5	8,78

6.3 Efeito Gama

Nos casos anteriores, efeitos α e β , foram observados valores positivos. Isto implica que houve deslocamento químico paramagnético dos referidos carbonos na presença dos substituintes. Desta forma, a observação de efeitos γ negativos (ver Tab. 30) implica em deslocamento diamagnético para o carbono gama na presença do substituinte bromofenila.

Este fato baseia-se na possibilidade que o grupo bromofenila tem em interagir espacialmente com os hidrogenios do carbono gama. Esta interação estérica (Fig. 18) resulta na compressão da ligação hidrogenio _{γ} —carbono _{γ} , e como consequência há um enriquecimento da densidade eletrônica ao redor deste carbono que aumenta a blindagem nuclear, resultando em um deslocamento diamagnético deste átomo.

Tabela 30: Efeitos γ para o grupamento bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alquila.

n° átomos de C	Efeito γ
1	----
2	----
3	-1,81
4	-2,75
5	-3,60

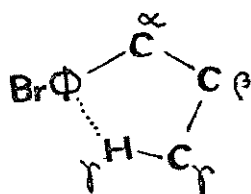


Figura 18: Interação estérica da bromofenila com os hidrogenios gama (γ).

6.4 Efeitos Delta (δ) e Epsilon (ϵ)

Foram observados valores numericamente muito pequenos, como podem ser vistos na Tabela 31 dada abaixo. Este fato se deve principalmente a distância entre o substituinte e o carbono em questão. O número de dados analisados não nos permite fazer uma análise mais aprofundada com respeito aos efeito δ e ϵ .

Tabela 31: Efeitos δ e ϵ para o grupamento bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n -alquila.

n^o átomos de C	Efeito δ	Efeito ϵ
1	----	----
2	----	----
3	----	----
4	0,77	----
5	-0,09	0,30

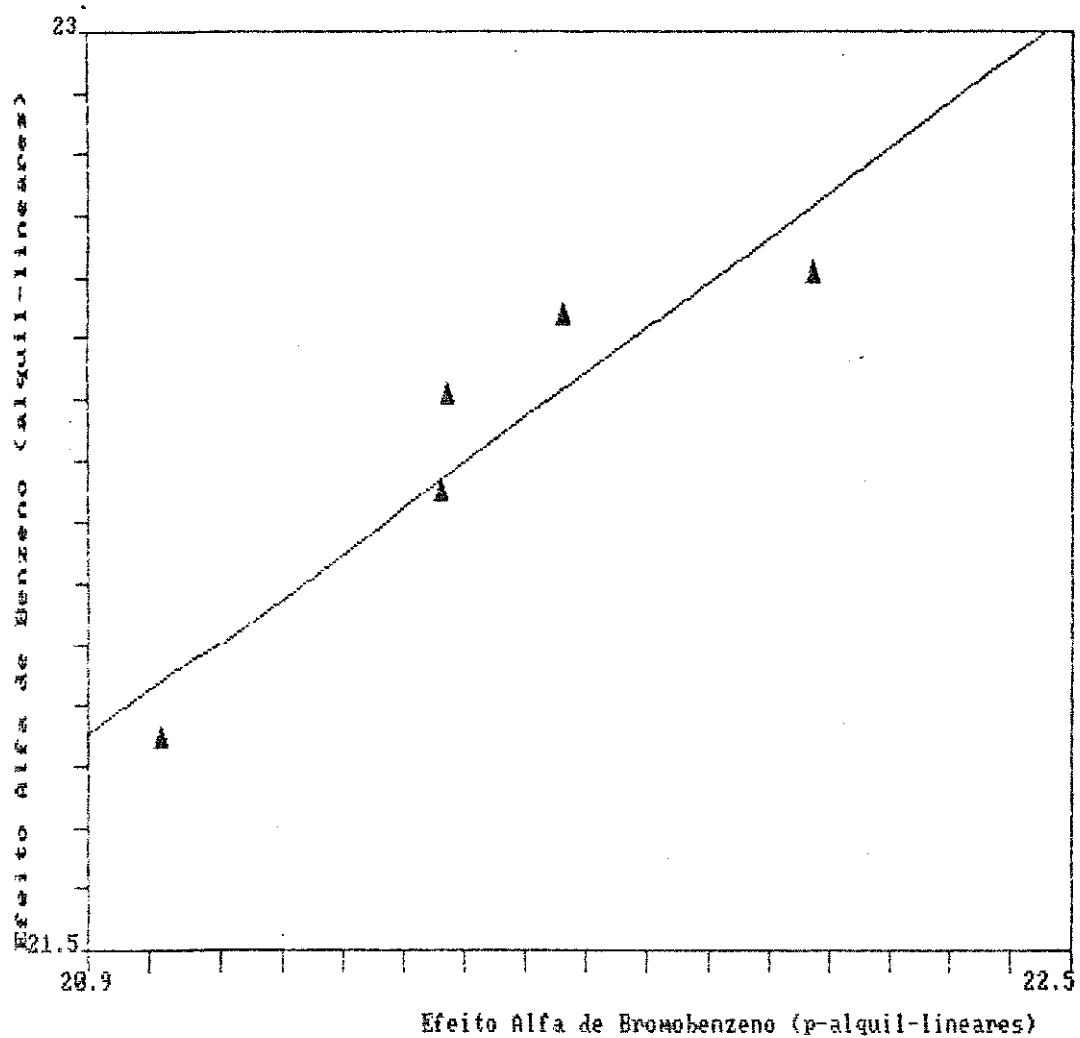
6.5 Efeitos Empíricos de Grupos fenilas

A partir de dados de deslocamentos químicos de carbonos sp^3 pertencentes a n -alquilbenzenos¹⁰¹, calculou-se os efeitos empíricos α , β , γ , δ e ϵ para o grupo fenila. Estes valores estão compilados na Tabela 32.

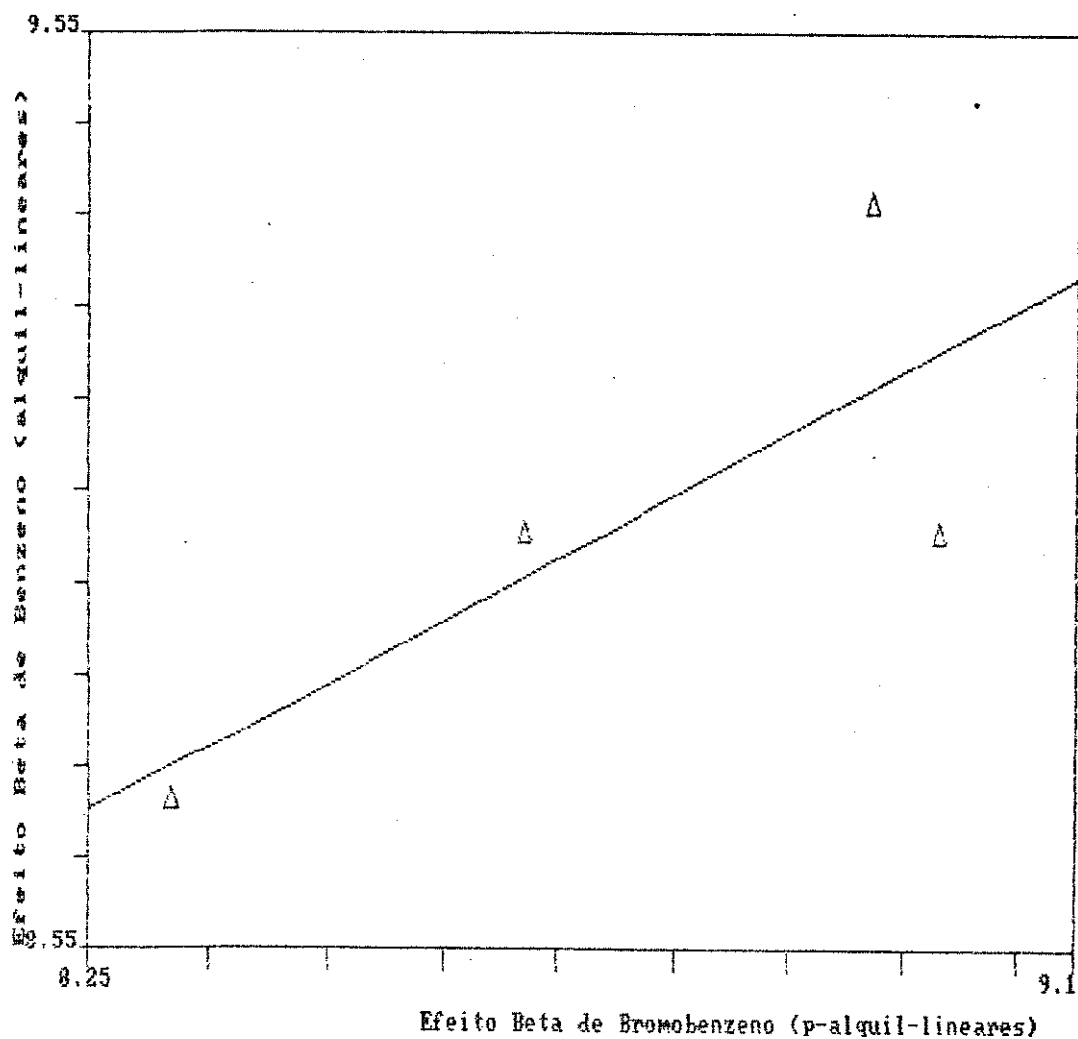
Tabela 32: Efeitos empíricos para os grupos fenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n -alquila.

n ^o átomos de C	Efeitos Empíricos				
	α	β	γ	δ	ϵ
1	22,60	-	-	-	-
2	22,40	9,0	-	-	-
3	21,84	9,36	-2,46	-	-
4	22,53	8,71	-2,49	0,63	-
5	22,40	9,0	-3,04	0,30	0,24

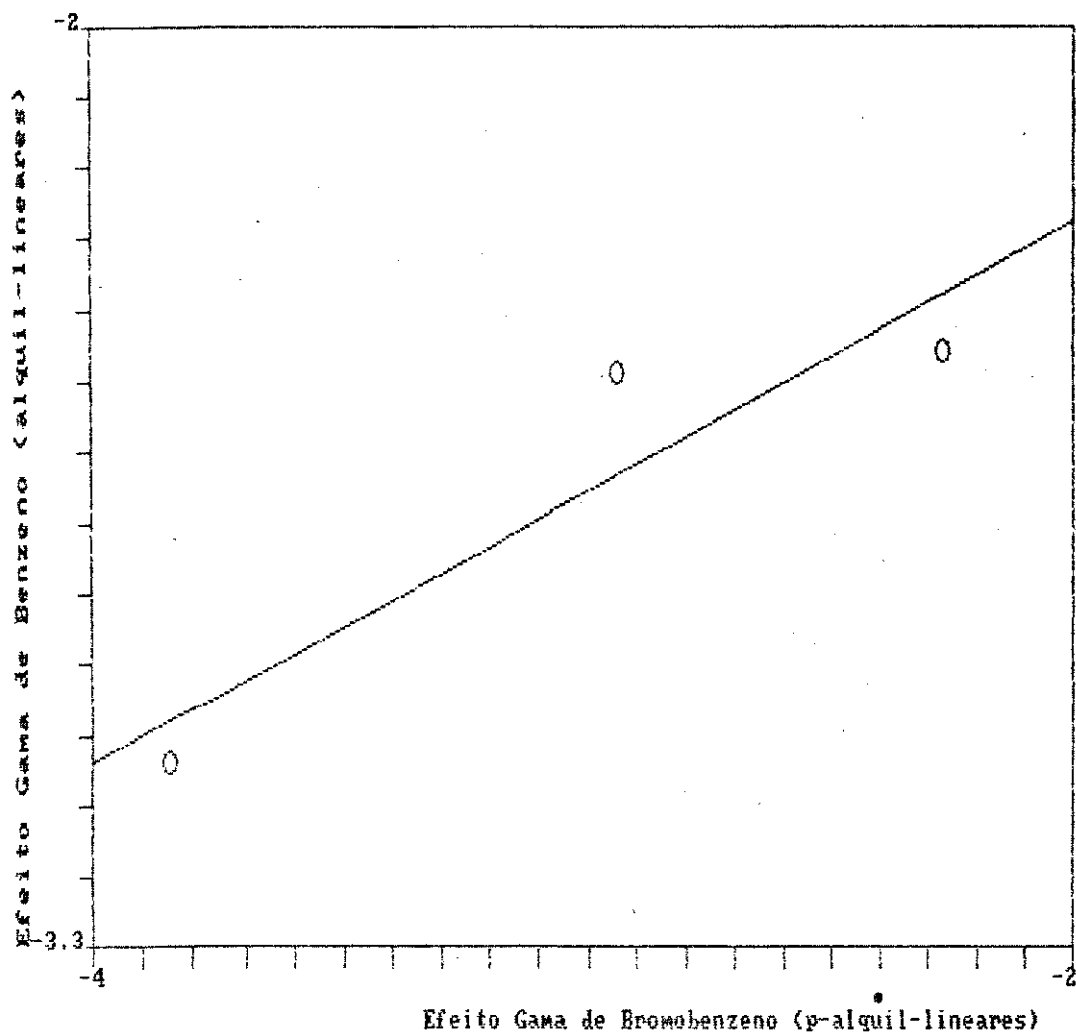
A comparação dos valores numéricos dados acima com os correspondentes efeitos empíricos do grupo p -bromofenila indica que deve existir um comportamento semelhante entre estes dois grupos, no que diz respeito aos efeitos eletrônicos e/ou estéricos. Para facilitar a visualização desta observação, são fornecidas a seguir correlações entre os efeitos empíricos α , β e γ do grupo fenila versus do grupo p -bromofenila.



Correlação entre efeito alfa dos grupos fenila e p-bromofenila, ambos dados em função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática linear.



Correlação entre efeito beta dos grupos fenila e p-bromofenila, ambos dados em função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática linear.



Correlação entre efeito gama dos grupos fenila e p-bromofenila, ambos dados em função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática linear.

7. VARIAÇÃO DO EFEITO ALFA DO GRUPO P-BROMOFENILA EM FUNÇÃO DO
TAMANHO DA CADEIA ALQUILA LINEAR

Para fins de comparação estão listados na Tabela 33 valores de efeito alfa para alguns substituintes em função do tamanho da cadeia alquila linear⁵⁸.

Tabela 33: Efeitos alfa de alguns substituintes em cadeias alifáticas lineares de diferentes tamanhos.

Zb	Número de Átomos de Carbono da Cadeia Carbônica									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Me	8,0	10,2	9,5	9,5	9,1	9,1	9,1	9,0	8,9	
Et	17,7	19,2	19,2	18,8	18,5	18,5	18,5	18,4		
n-Pr	15,4	16,9	16,5	16,2	15,8	16,0	16,0			
n-Bu	16,0	17,1	16,8	16,1	16,3	16,4				
n-Am	16,0	17,1	16,8	16,6	16,4					
i-Pr	26,6	25,9	26,5	25,8	25,6	25,5				
t-Bu	33,9	30,8	31,9	31,0	30,7					
F	73,9	74,3	69,8	70,5	70,6					
Cl	27,4	34,2	31,3	31,5	31,0	31,5	31,5			
Br	12,5	22,6	20,3	20,1	19,8	19,9	19,8	19,6	19,7	
I	-18,2	-11,3	-6,2	-6,0	-10,6		-10,5			
OH	51,3	51,3	48,2	48,3	48,1	48,2	48,1	48,0	48,1	
OMe	62,0	62,0	59,3	59,6	59,3					
OEt	59,8	60,2	57,1	57,4	57,2					
CHO	33,5	31,0	30,3	30,5		31,6		30,1		
COMe	32,4	30,6	29,8	30,4		30,9				
COEt	31,0	29,3								
C≡CH				4,3	4,0	4,7				
COOH	23,1	21,9	20,8	20,9	20,6	20,6	20,5	20,4	20,3	
COOMe	22,8	21,8	20,7	20,8	20,5	20,5				
COOEt	23,2	22,1	21,0	21,1						
COC1		35,2	33,5	33,8						
COSMe	32,5									
CONH ₂	27,1									
CONMe ₂	23,8									
CONEt ₂	23,7	20,6	19,7							
CN	3,6	4,8	4,3		16,9					
Ph	23,6	23,4	22,9	22,7						

Observa-se claramente que em praticamente todos os casos há um aumento do efeito alfa quando passamos do primeiro ao segundo membro de uma série homóloga e diminui quando passamos deste para o terceiro membro desta série. A partir deste composto, o efeito alfa não apresenta variação significativa com o aumento da cadeia alifática, permanecendo em valores relativamente constantes. Para facilitar a visualização destes fatos, são fornecidos a seguir figuras relacionando o efeito alfa dos substituintes com o número de carbonos da cadeia alquila linear, tanto no caso dos grupos fenila e p-bromofenila, como nos demais já anteriormente estudados⁵⁸.

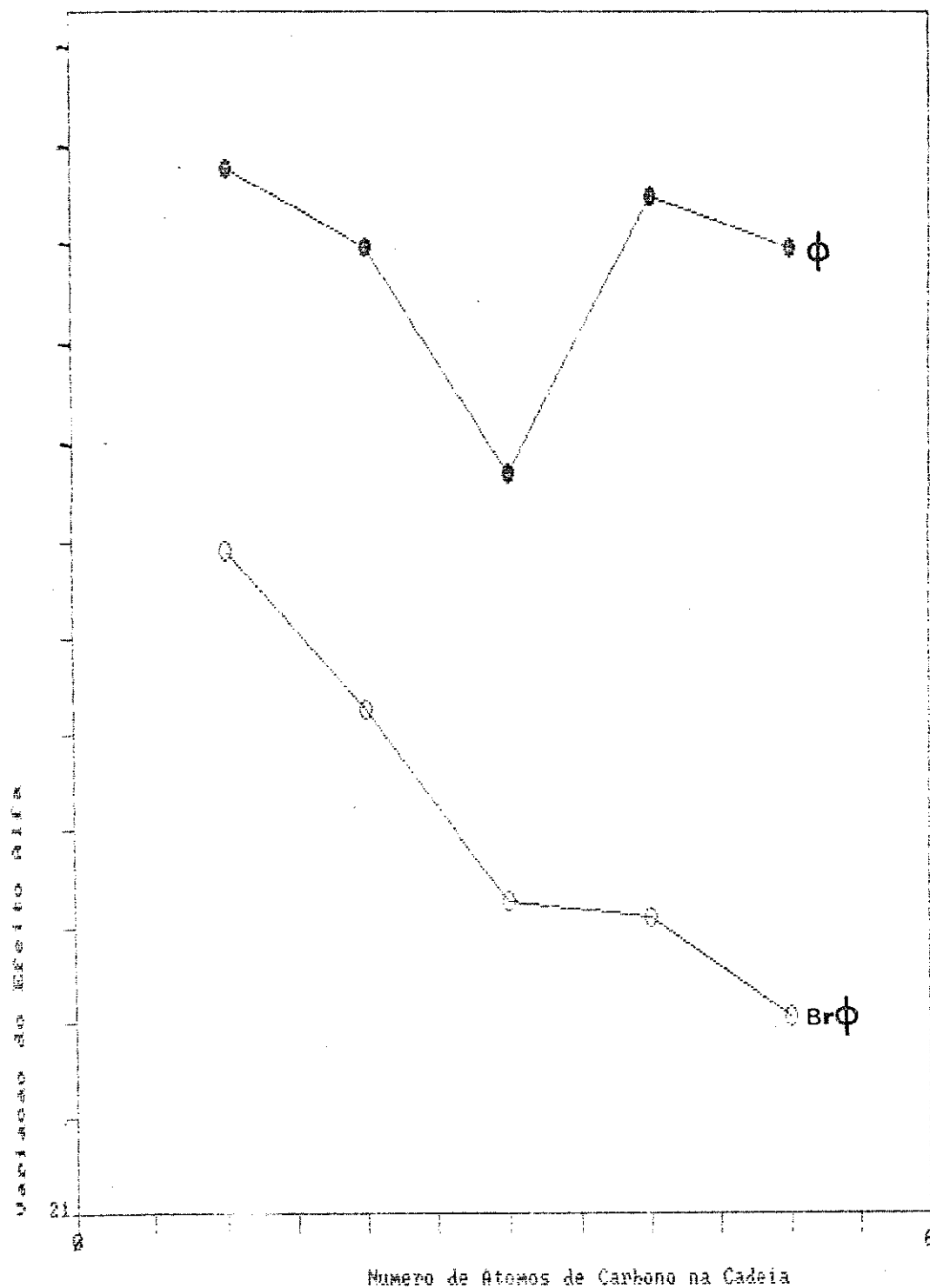


Figura 11: Variação do efeito alfa α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica em n -alquilbenzenos e em p -bromo- n -alquilbenzenos.

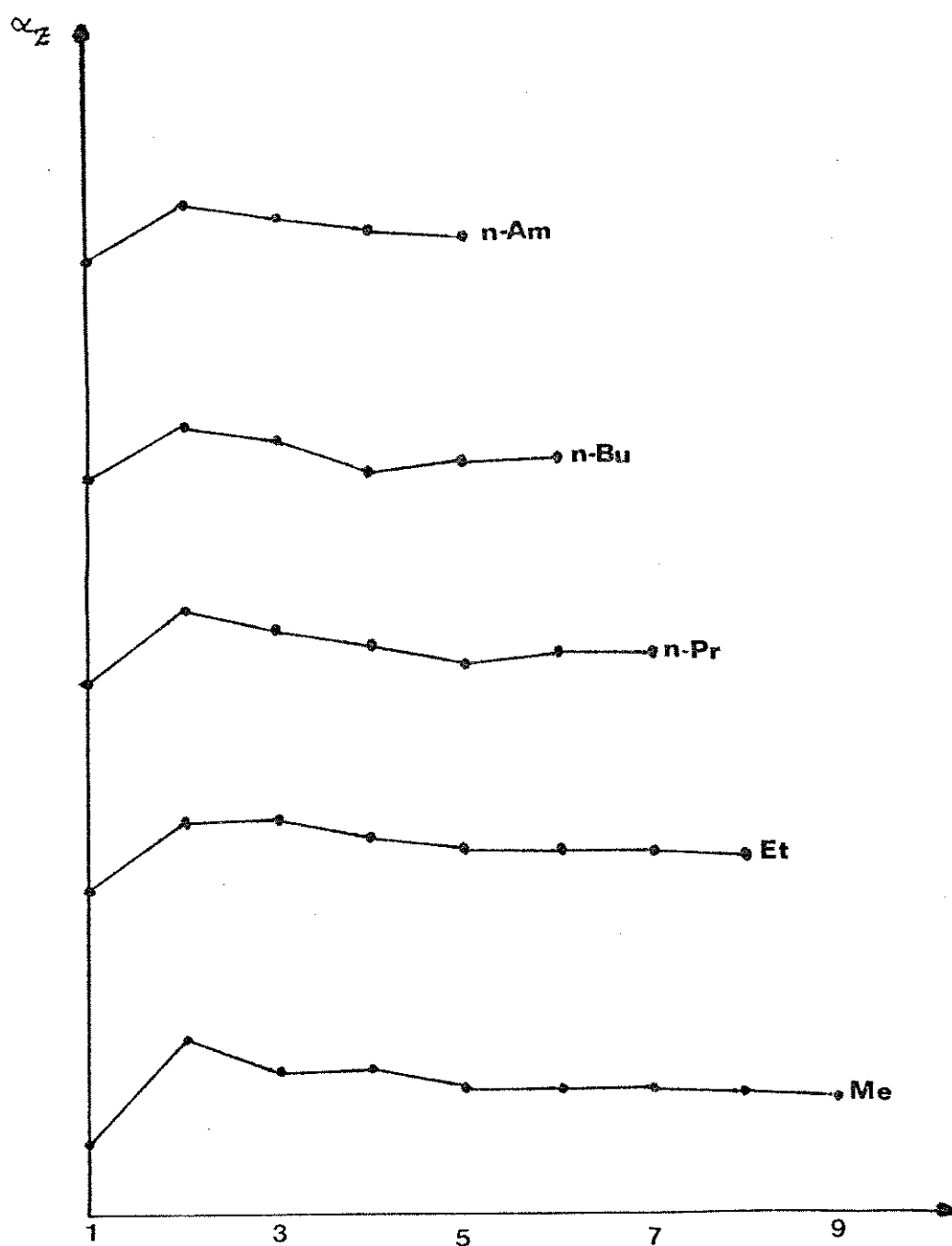


Figura 12: Variação do efeito alfa α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila lineares em alcanos não ramificados.

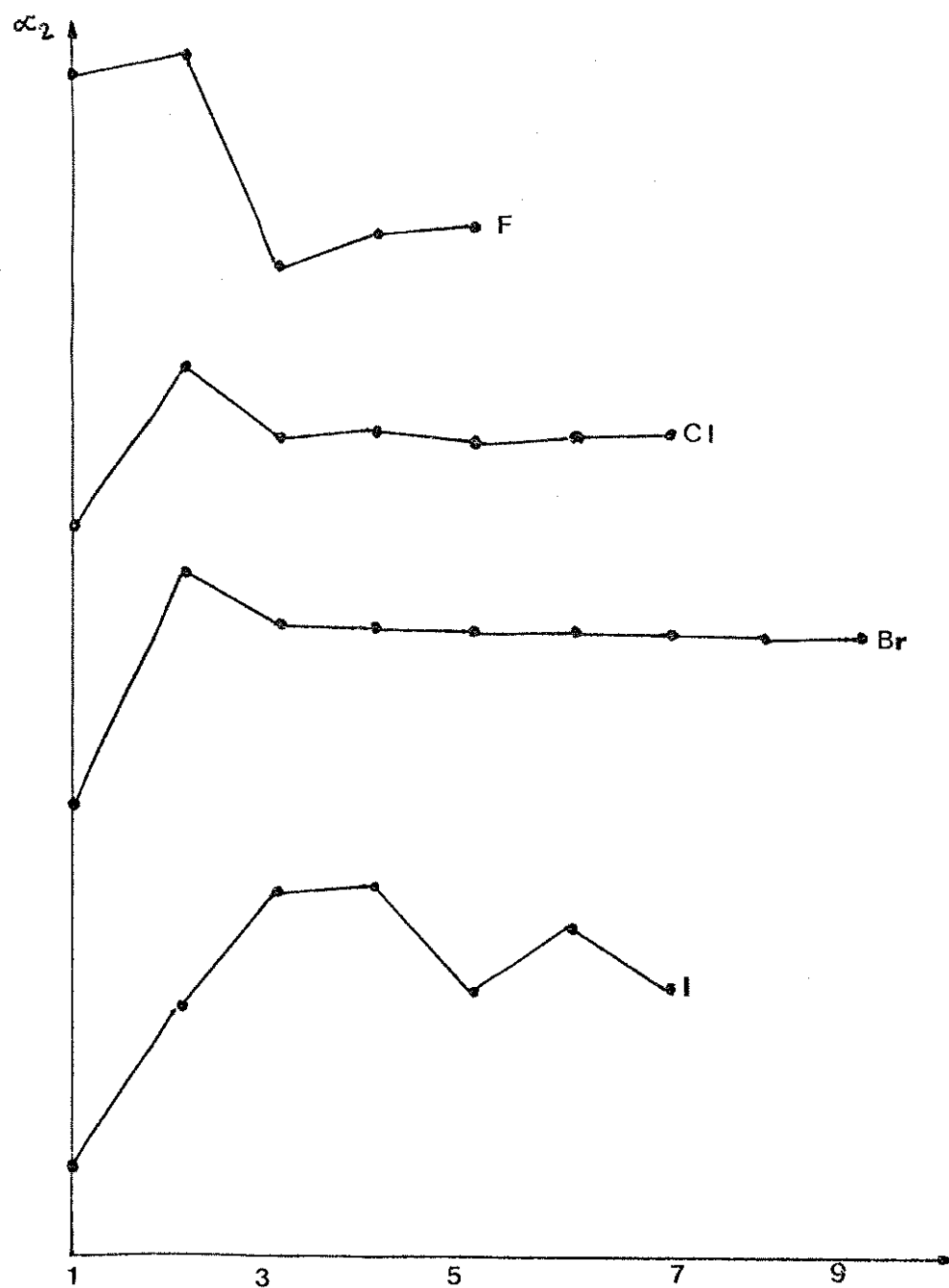


Figura 13: Variação do efeito alfa α_2 em função do número de átomos da cadeia carbônica para os halogênios em 1-halo-n-alcanos.

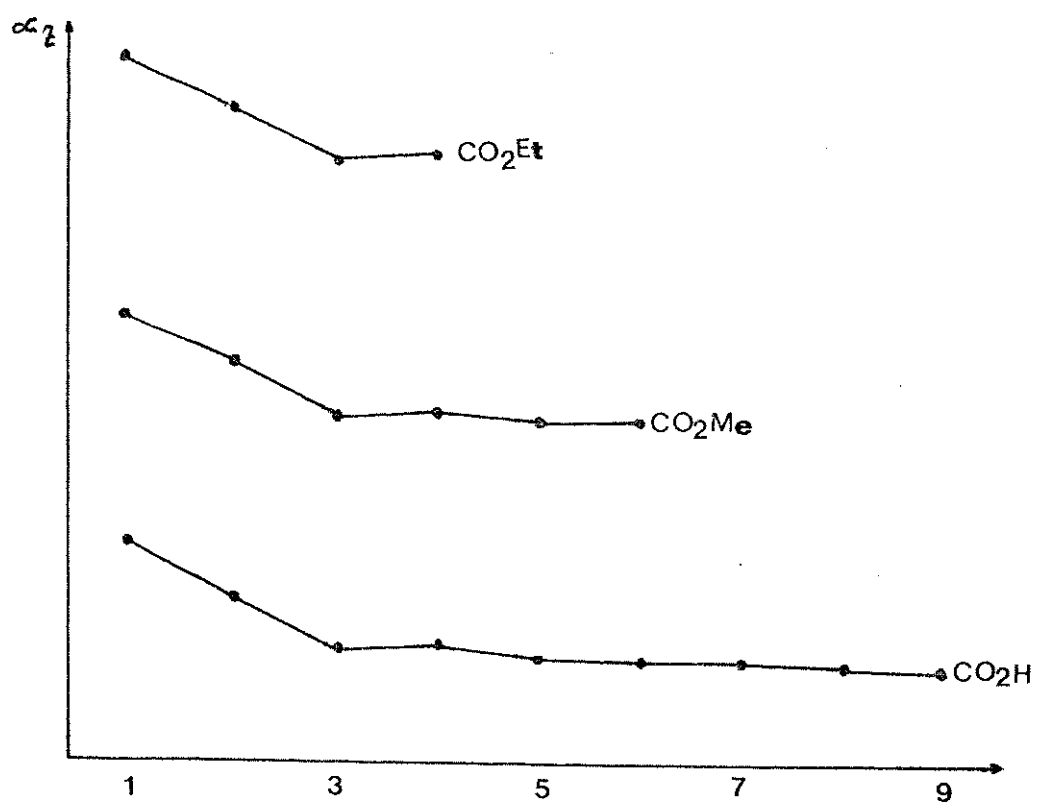


Figura 14: Variação do efeito alfa α_z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos carboxila e carboxialquila em ácidos carboxílicos e ésteres não ramificados.

Uma breve análise das variações do efeito alfa para vários substituintes mostra, conforme já foi apresentado anteriormente⁵⁸, que para um determinado grupo (grupos alquila e halogênicos) tem-se inicialmente um aumento com o aumento do número de átomos da cadeia (n) (n= 1 a 3), para em seguida se ter praticamente um patamar (n > 3) [Figuras 12 e 13]. Por outro lado, para outros substituinte, como por exemplo os grupos carboxila e carboxialquila, o valor para o primeiro termo da série (n= 1) é máximo, decrescendo até o terceiro termo (n= 3), para depois se manter constante (n > 3) [Figura 14].

No caso do grupo p-bromofenila aqui estudado (Figura 11) e do grupo fenila, incluído para comparação, verifica-se um comportamento muito semelhante ao segundo grupo de substituintes apresentado acima (CO₂H e CO₂R). Embora os grupos sejam muito diferentes, eles apresentam em comum um carbono sp² ligado diretamente ao carbono sobre o qual exercem o efeito alfa.

Essas diferenças de comportamento ocorrem apenas para os três primeiros membros da série (n= 1 a 3). No caso do primeiro composto (n= 1), prevalece em ambos os casos o efeito indutivo do substituinte sobre o carbono do grupo metila (Z← CH₃). Quando se passa para o segundo membro da série, no caso por exemplo do fluoretano, tem sido proposto⁵⁸ que deve ocorrer uma interação atrativa entre o átomo de flúor e os hidrogenios vizinhos, aumentando o efeito alfa do flúor. No caso dos sistemas com carbono sp², que seria o dos grupos aromáticos, a passagem do tolueno, por exemplo, para o etilbenzeno pode conduzir a introdução de interações estéricas, com um deslocamento de carga

em direção aos carbonos e portanto numa redução do efeito alfa. Esse efeito seria mais pronunciado no caso do n-propilbenzeno, para em seguida se tornar constante pois um maior aumento da cadeia não deverá introduzir novas interações.

1. Instrumentação Geral

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

1.1 Espectros de R.M.N de ^1H

Os espectros foram obtidos em espectrômetros Varian, modelo T-60 , Bruker, modelo AW-80, em condições usuais e no espectrômetro Varian, modelo GEMINI 300 nas condições de trabalho descritas abaixo:

- frequência: 300,075 MHz
- temperatura: 21°C
- velocidade de rotação: 20 rps
- tubo de amostra: diâmetro 5 mm
- largura de varredura: 5000 Hz
- número de varreduras: 16 *
- modo: transformada de Fourier
- ângulo do pulso: 23° *
- intervalo entre pulsos: 0,3 s *
- tempo de aquisição: 3,00 s
- número de pontos: 30016

1.2 Espectros de R.M.N de ^{13}C

Os espectros foram obtidos nos espectrômetros Varian, modelo XL-100 e GEMINI 300. As condições usuais de trabalho foram:

Modelo XL-100

- frequência: 25,2 MHz
- temperatura: 31°C
- velocidade de rotação: 10rps
- tubo de amostra: diâmetro 10/12mm
- largura de varredura: 6000Hz
- modo: transformada de Fourier
- duração do pulso: 15 μ s *
- intervalo entre pulsos: 0,3 s *
- tempo de aquisição: 0,66 s *
- largura da banda de ruído branco: 2000Hz
- número de pontos: 8192

Modelo GEMINI 300 (sequência de pulsos)

- frequência: 75,462 MHz
- temperatura: 21°C
- velocidade de rotação: 20 rps
- tubo de amostra: diâmetro 5 mm
- largura de varredura: 18761,7 Hz
- número de varreduras: 500 *
- modo: transformada de Fourier
- ângulo do pulso: 43° *
- intervalo entre pulsos: 0,3 s *
- tempo de aquisição: 0,8 s
- número de pontos: 30016

Modelo GEMINI 300 (sequência de pulsos-DEPT)

- frequência: 75,462 MHz
- temperatura: 21°C
- velocidade de rotação: 20 rps
- tubo de amostra: diâmetro 5 mm
- largura de varredura: 18761,7 Hz
- número de varreduras: 128 *
- modo: transformada de Fourier
- ângulo do pulso: 90° *
- intervalo entre pulsos: 0,3 s *
- tempo de aquisição: 0,8 s
- número de pontos: 30016
- tempo de relaxação: 2,0 s *

As condições descritas acima assinaladas com "*" podem sofrer alterações, dependendo das características da amostra e do tipo de espectro a ser obtido.

2. Preparação das amostras

R.M.N de ^1H

Solvente: CCl_4 e/ou CDCl_3/TMS

Concentração do substrato: 50mg/0,5ml

R.M.N de ^{13}C

Solvente: CCl_4 e/ou CDCl_3/TMS

Concentração do Substrato: 1,0 M

3. Solventes

Os solventes utilizados nas sínteses foram de qualidade técnica ou P.A. purificados segundo técnicas usuais⁷¹.

4. Compostos purificados

4.1. Tolueno.....	119
4.2. p-Toluidina.....	119
4.3. p-Metilacetofenona.....	119
4.4 p-Xileno.....	119

4.1. Tolueno:

Este produto, obtido comercialmente (Aldrich), foi destilado em coluna de Vigreux recolhendo-se a fração com p.e. 110-111°C. (lit.⁷² p.e. 110,6°C; Espectros n^o H-1 e n^o C-1)

4.2. p-Toluidina:

Recristalizou-se este produto, obtido comercialmente (Riedel), numa mistura de proporções iguais etanol/água, obtendo-se um sólido branco com p.f. 43-45°C. (lit.⁷³ p.f. 43°C Espectros n^o H-2 e n^o C-2)

4.3. p-Metilacetofenona:

Destilou-se este produto, obtido comercialmente (Aldrich), recolhendo-se a fração com p.e. 122-128°C/30 Torr. (lit.⁷⁴ p.e. 113°C/11 Torr; Espectros n^o H-3 e n^o C-3)

4.4 p-Xileno:

Produto obtido comercialmente (Merck), de pureza espectroscópica, tendo sido usado diretamente. (lit.⁷⁵ p.e. 138°C; Espectros n^o H-4 e n^o C-4)

5. Compuestos sintetizados

5.1. p-Flúorotolueno.....	122
5.2. p-Clorotolueno.....	123
5.3. p-Bromotolueno.....	124
5.4. p-Iodotolueno.....	125
5.5. p-Tolunitrila.....	126
5.6. Ácido p-Tolúico.....	127
5.7. p-Metilbenzoato de metila.....	127
5.8. p-Etiltolueno.....	128
Método 1.....	128
Método 2.....	129
Método 3.....	129
5.9. Bromobenzeno.....	130
5.10. p-Bromoacetofenona.....	130
5.11. p-Bromoetilbenzeno.....	131
5.12. p-Bromopropiofenona.....	132
5.13. p-Bromo-n-propilbenzeno.....	132
5.14. Cloruro de butirila.....	133
5.15. p-Bromobutirofenona.....	133
5.16. p-Bromo-n-butilbenzeno.....	134
5.17. Cloruro de valeroíla.....	135
5.18. p-Bromovalerofenona.....	135
5.19. p-Bromo-n-pentilbenzeno.....	136
5.20. p-Cresol.....	136
5.21. N,N-dimetil p-toluidina.....	137

5.22.	p-Metilanisol.....	138
5.23.	p-Metilacetanilida.....	139
5.24.	p-Toluenossulfonato de sódio.....	139

5.1. p-Fluortolueno:⁶⁶

Num béquer de 125 ml, dissolveu-se 11,0 g (103,0 mmol) de p-toluidina numa mistura de 22,1 ml de ácido clorídrico conc, e 26,3 ml de água. Resfriou-se em banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 e 5°C. Preparou-se uma solução de 7,52 g (103,0 mmol) de nitrito de sódio em 15,5 ml de água, e adicionou-se, sob agitação, esta solução à mistura de reação, sob banho de gelo.

Preparou-se uma solução de 15,6 g (143,0 mmol) de fluorborato de sódio em 32,0 ml de água e adicionou-se esta solução, à solução do sal de diazônio. Filtrou-se o sal formado, lavou-se com 5 ml de água gelada e 5 ml de éter, colocando-se para secar em dessecador por uma noite. Transferiu-se 13,0 g do sal seco para um balão de 50 ml, que foi conectado a uma aparelhagem para uma destilação, e com uma chama de gás fez-se a pirólise deste, recolhendo-se um líquido amarelado. Redestilou-se, recolhendo-se 3,61 g (η =52,0%) de uma fração com p.e. 116-117°C. (lit.⁷⁶ p.e. 116,6°C; Espectros n_D^{20} H-S e n_D^{20} C-S)

5.2. p-Clorotolueno: ⁸⁶

Preparou-se primeiramente uma solução de cloreto cuproso da seguinte maneira: em um erlenmeyer de 125 ml adicionou-se 13,0 g (81,5 mmol) de sulfato de cobre II, 3,3 g (31,7 mmol) de bissulfito de sódio e 40,0 ml de água. Aqueceu-se até a ebulição, e deixou-se esfriar até a temperatura ambiente. Filtrou-se o sólido obtido e dissolveu-se em 13 ml de ácido clorídrico conc..

Num béquer de 50 ml, dissolveu-se 2,7 g (25,2 mmol) de p-toluidina numa mistura de 6,3 ml de ácido clorídrico conc. e 6,3 ml de água. Resfriou-se em banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 e 5°C. Preparou-se uma solução de 2,5 g (36,2 mmol) de nitrito de sódio em 8,5 ml de água, e adicionou-se, sob agitação, esta solução à mistura de reação, sob banho de gelo.

Adicionou-se a solução de cloreto cuproso à solução de sal de diazônio, deixou-se a temperatura elevar-se até atingir a ambiente e aqueceu-se à 60°C. Em seguida, destilou-se por arraste de vapor, separando-se a fase orgânica, lavou-se esta com 5 ml de solução de hidróxido de sódio a 10%, 5 ml de água, 5 ml de ácido sulfúrico concentrado e 10 ml de água. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio e destilou-se, recolhendo-se 1,83 g (η =57,2%) de uma fração com p.e. 158-162°C. (lit.⁷⁷ p.e. 161,5°C; Espectros n_D^{20} H-6 e n_D^{20} C-6)

5.3. p-Bromotolueno: ⁶⁶

Preparou-se primeiramente uma solução de brometo cuproso da seguinte maneira: em um erlenmeyer de 125 ml adicionou-se 5,3 g (33,2 mmol) de sulfato de cobre II, 1,7 g (26,8 mmol) de cobre metálico em aparas, 1,4 ml de ácido sulfúrico conc., 12,8 g (125,5 mmol) de brometo de sódio di-hidratado e 80ml de água, aquecendo-se a refluxo por quatro horas.

Num béquer de 125 ml, dissolveu-se 8,9 g (83,2 mmol) de p-toluidina numa mistura de 22,1 ml de ácido sulfúrico conc. e 67,0 ml de água. Resfriou-se em banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 e 5°C. Preparou-se uma solução de 6,0 g (86,9 mmol) de nitrito de sódio em 10,0 ml de água, e adicionou-se, sob agitação, esta solução à solução anterior de p-toluidina, mantendo-se a mistura de reação sob banho de gelo. Montou-se a aparelhagem para uma destilação por arraste de vapor, e enquanto passava-se vapor, adicionou-se esta solução de sal de diazônio à solução de brometo cuproso, preparada inicialmente.

Recolheu-se o destilado, separou-se a fase orgânica, lavando-se esta com 10 ml de solução de hidróxido de sódio a 20% e 10 ml água morna. Secou-se a fase orgânica sobre sulfato de magnésio e destilou-se, recolhendo-se 8,45 g (η =59,4%) de fração com p.e. 182-184°C. (lit. ⁷⁸ p.e. 74°C/19 Torr; Espectros n_D^{20} H-7 e n_D^{20} C-7)

5.4. p-Iodotolueno: ⁶⁶

Num béquer de 50 ml, dissolveu-se 2,7 g (25,2 mmol) de p-toluidina numa mistura de 6,3 ml de ácido clorídrico conc. e 6,3 ml de água. Resfriou-se em banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 e 5°C. Preparou-se uma solução de 1,9 g (27,5 mmol) de nitrito de sódio em 4,0 ml de água, e adicionou-se, sob agitação, esta solução à mistura de reação, sob banho de gelo.

Preparou-se uma solução de 4,4 g (26,5 mmol) de iodeto de potássio em 4,4 ml de água e adicionou-se esta última à solução do sal de diazônio. Permitiu-se que a temperatura se elevasse até atingir a ambiente, e em seguida deixou-se em repouso por uma hora. Decantou-se a fase aquosa, adicionou-se 0,2 g (1,6 mmol) de sulfito de sódio à fase orgânica e destilou-se por arraste de vapor, recolheu-se o produto que solidificou no frasco coletor obtendo-se 3,46 g (η =62,9%) de um sólido com p.f. 35°C. (lit.⁷⁹ p.f. 34-36°C; Espectros n° H-8 e n° C-8)

5.5. p-Tolunitrila:⁶⁶

Preparou-se primeiramente uma solução de cianeto cuproso da seguinte maneira: em um balão de 125 ml adicionou-se 10,0 g (62,7 mmol) de sulfato de cobre II penta-hidratado e 32,0 ml de água (solução n^o 1). Em outro balão, de 25ml, preparou-se uma solução de 2,8 g (26,9 mmol) de bissulfito de sódio em 8,0 ml de água (solução n^o 2), e em outro balão ainda, de 25 ml, preparou-se uma solução de 2,8 g (43,1 mmol) de cianeto de potássio em 8,0 ml de água (solução n^o 3). Aqueceu-se a solução de sulfato de cobre (solução n^o 1) a aproximadamente 60°C, adicionando-se solução de ácido sulfúrico a 10% até meio ácido. Adicionou-se a solução pré aquecida de bissulfito de sódio (solução n^o 2) à esta (solução n^o 1), sob forte agitação, e imediatamente adicionou-se ao meio reacional a solução de cianeto de potássio (solução n^o 3), também já pré aquecida. Depois de aproximadamente dez minutos filtrou-se o sólido formado, lavou-se com água quente, transferiu-se para um erlenmeyer de 125 ml e dissolveu-se em uma solução de 4,0 g de cianeto de sódio em 10,0 ml de água.

Num béquer de 50 ml, dissolveu-se 3,6 g (33,6 mmol) de p-toluidina numa mistura de 5,5 ml de ácido clorídrico conc. e 5,5 ml de água. Resfriou-se em banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 e 5°C. Preparou-se uma solução de 1,6 g (23,2 mmol) de nitrito de sódio em 7,5 ml de água, e adicionou-se, sob agitação, esta solução à mistura de reação, sob banho de gelo.

Aqueceu-se a solução de cianeto cuproso, descrita acima, até aproximadamente 60°C e adicionou-se à solução de sal de diazônio,

em pequenas quantidades. Aqueceu-se a refluxo por quinze minutos, para completar a reação, destilou-se por arraste de vapor e filtrou-se o sólido formado. Secou-se este sólido em dessecador e destilou-se, recolhendo 2,19 g ($\eta=55,7\%$) de fração com p.e. $104-106^{\circ}\text{C}/20$ Torr. (lit.⁸⁰ p.e. $87-89^{\circ}\text{C}/11$ Torr; Espectros n° H-9 e n° C-9)

5.6. Ácido p-tolúico:⁶⁶

Num balão de 50 ml adicionou-se 2,0 g (17,1 mmol) de p-tolunitrila, 32,0 ml de hidróxido de sódio a 10% e 6,0 ml de etanol 96 G.L. Refluxou-se a mistura por uma hora e meia, resfriou-se e adicionou-se ácido clorídrico em excesso até completa formação de ácido p-tolúico. Filtrou-se o sólido obtido e recristalizou-se numa mistura de iguais proporções água/metanol, obtendo-se 1,50 g ($\eta=64,7\%$) deste produto tendo p.f. 181°C . (lit.⁸¹ p.f. 182°C ; Espectros n° H-10 e n° C-10)

5.7. p-Metilbenzoato de Metila:⁶⁶

Num balão de 25 ml colocou-se 1,5 g (11,0 mmol) de ácido p-tolúico, 4,5 ml (110 mmol) de álcool metílico absoluto e 0,3 ml de ácido sulfúrico conc.. Aqueceu-se a refluxo por 4 horas, transferindo-se o conteúdo do balão para um funil de separação contendo 15 ml de água. Extraíu-se a fase orgânica com éter,

secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5, respectivamente, obtendo-se 0,66 g (η =40,0%), p.f. 35°C. (lit.⁸¹ p.f. 35,5-36°C; Espectros n_D^{20} H-11 e n_D^{20} C-11)

5.8. p-Etiltolueno:

Método 1: Redução com amálgama de zinco⁶⁶

Preparou-se primeiramente uma amálgama de zinco da seguinte maneira: colocou-se 20 g de lâ de zinco num béquer de 250 ml e cobriu-se com solução de hidróxido de sódio a 10%. Aqueceu-se moderadamente, e após cessar a liberação de hidrogênio, retirou-se a solução de hidróxido de sódio e lavou-se repetidas vezes o zinco com água destilada. Recobriu-se o zinco com solução de cloreto de mercúrio a 1%, deixou-se em repouso por uma hora. Retirou-se a solução de cloreto de mercúrio, lavou-se com água destilada duas vezes e então recobriu-se a amálgama com solução de ácido clorídrico aquoso.

Transferiu-se a amálgama com a solução de ácido clorídrico para um balão de três bocas de 250 ml, adicionou-se 10,0 g (76,3 mmol) de p-metilacetofenona, equipou-se com condensador de refluxo e um tubo para a passagem de gás clorídrico. Iniciou-se o aquecimento, agitação e a passagem do gás clorídrico, após seis horas de reação transferiu-se o produto para um balão de 500 ml e destilou-se por arraste de vapor, porém o produto desejado não foi

obtido.

Método 2: Redução com ácido Iodídrico⁸²

Equipou-se um balão de 50 ml com um condensador de refluxo, adicionou-se 4,1 g (31,3 mmol) de p-metilacetofenona, 9,5 g (306,5 mmol) de fósforo vermelho, 2,3 g (9,1 mmol) de iodo e 31,4 g (245,3 mmol) de ácido iodídrico. Refluxou-se por 24 horas a 140°C, deixou-se esfriar até atingir a temperatura ambiente e diluiu-se com 200,0 ml de água fria num béquer de 500 ml. Filtrou-se o sólido resultante e extraiu-se o produto com éter. A fase etérea foi lavada com solução de tiosulfato de sódio, bicarbonato de sódio e água, respectivamente. Secou-se com sulfato de sódio e evaporou-se o éter, porém o produto desejado não foi obtido.

Método 3: Redução de Wolf-Kischner⁸³

Em um balão de 25 ml colocou-se 0,25 g (1,8 mmol) de p-metilacetofenona, 0,3 g (7,5 mmol) de hidróxido de sódio, 4,0 ml de dietilenoglicol e 0,3 g (9,4 mmol) de hidrato de hidrazina a 85%.

Equipou-se o balão com um condensador de refluxo, aqueceu-se a refluxo por cinco horas a 145°C, resfriou-se a mistura, neutralizou-se, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto em coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 9,5:0,5, respectivamente, obtendo 0,14 g (η =63,2%). (lit.⁸⁵ p.e. 162°C; Espectro n° H-12)

5.9. Bromobenzeno: ⁶⁶

Equipou-se um balão de duas bocas de 250 ml com um condensador de refluxo e um funil de adição. No balão colocou-se 25,0 g (0,3 mmol) de benzeno seco sob sódio e 0,3 ml de piridina seca. Mergulhou-se o balão em água fria e pelo funil adicionou-se 63,0 g (0,4 mol) de bromo, gota a gota. Após diminuir a intensidade da reação aqueceu-se o banho a 30°C por uma hora e por mais quarenta e cinco minutos a 70°C. Transferiu-se o conteúdo do balão para um funil de separação, lavou-se com água, hidróxido de sódio a 10% até meio básico da água de lavagem e novamente com água. Secou-se o produto sobre sulfato de magnésio e destilou-se, recolhendo-se a fração com p.e. 150-170°C. Destilou-se novamente recolhendo 42,0 g (η =83,5%) de fração com p.e. 154-157°C. (lit. ⁸⁵ p.e. 156,4°C; Espectros n° H-13 e n° C-12)

Para a remoção de traços de umidade, adicionou-se sódio metálico ao bromobenzeno e destilou-se novamente recolhendo-se produto com mesmo p.e..

5.10. p-Bromoacetofenona: ⁶⁶

Num balão de 50 ml de duas bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo, colocou-se 15,0 g (95,4 mmol) de bromobenzeno seco e 4,5 g (33,6 mmol) de cloreto de alumínio. Adicionou-se lentamente 2,4 g (30,6 mmol) de cloreto de acetila, pelo funil de adição, quando o banho já estava aquecido a 40°C.

Aumentou-se a temperatura do banho para 60°C e manteve-se neste valor por uma hora. Em seguida, transferiu-se a mistura de reação para um béquer contendo água fria, separou-se a fase orgânica, lavou-se com solução de hidróxido de sódio a 10%, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio, evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5, respectivamente, obtendo-se 6,64 g (η =58,2%) p.f. 49-50°C. (lit.⁸⁷ p.f. 50-51°C; Espectro n^D H-14 e n^D C-13)

5.11. p-Bromoetilbenzeno:⁸³

Em um balão de 125 ml colocou-se 5,0 g (25,0 mmol) de p-bromoacetofenona, 4,0 g (100,0 mmol) de hidróxido de sódio, 66,4 ml de dietilenoglicol e 4,0 g (125,0 mmol) de hidrato de hidrazina a 65% .

Equipou-se o balão com um condensador de refluxo e aqueceu-se a refluxo por cinco horas a 145°C, resfriou-se a mistura, neutralizou-se, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 9,5:0,5, respectivamente, obtendo-se 2,89g (η =62,6%). (lit.⁸⁷ p.e. 203,5°C; Espectros n^D H-15 e n^D C-14)

5.12. p-Bromopropiofenona:⁶⁶

Num balão de 50 ml de duas bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo, colocou-se 15,0 g (95,4 mmol) de bromobenzeno seco e 4,5 g (33,6 mmol) de cloreto de alumínio.

Adicionou-se lentamente 2,8 g (30,6 mmol) de cloreto de propionila, pelo funil de adição, quando o banho já estava aquecido a 40°C. Aumentou-se a temperatura para 60°C e manteve-se neste valor por uma hora. Em seguida, transferiu-se a mistura de reação para um béquer contendo água fria, separou-se a fase orgânica, lavou-se com solução de hidróxido de sódio a 10%, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5, respectivamente, obtendo-se 3,55 g (η =55,1%) p.f. 46-48°C. (lit.⁸⁸ p.f. 45-46°C; Espectro n° H-16)

5.13. p-Bromo-n-propilbenzeno:⁸³

Em um balão de 125 ml colocou-se 5,0 g (29,7 mmol) de p-bromopropiofenona, 4,7 g (118,7 mmol) de hidróxido de sódio, 66,4 ml de dietilenoglicol e 4,7 g (148,4 mmol) de hidrato de hidrazina a 85%.

Equipou-se o balão com um condensador de refluxo e aqueceu-se a refluxo por cinco horas a 145°C, resfriou-se a mistura, neutralizou-se, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de

sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 9,5:0,5, respectivamente, obtendo-se 3,01 g (η =60,2%). (lit.⁹⁰ p.e. 225,07°C; Espectros n° H-17 e n° C-15)

5.14. Cloreto de n-butirila:⁹⁰

Equipou-se um balão de três bocas de 125 ml com um funil de adição, um condensador de refluxo e na saída deste, um tubo para absorção de gases. No balão colocou-se 28,2 g (236,7 mmol) de cloreto de tionila, adicionou-se a este, pelo funil, 18,3 g (207,9 mmol) de ácido butírico, gota a gota, sob agitação. Aqueceu-se, em seguida, o banho a 80°C, mantendo-se esta temperatura por trinta minutos. Em seguida, destilou-se recolhendo 17,9 g (η =81,0%) de produto com p.e. 99-103°C. (lit.⁹¹ p.e. 101-101,5°C)

5.15. p-Bromobutiropfenona:⁶⁶

Num balão de 50 ml de duas bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo, colocou-se 5,0 g (31,8 mmol) de bromobenzeno seco, 1,5 g (11,2 mmol) de cloreto de alumínio. Adicionou-se lentamente 1,1 g (10,2 mmol) de cloreto de n-butirila, pelo funil de adição, quando o banho já estava aquecido a 40°C. Aumentou-se a temperatura para 60°C e manteve-se neste valor por uma hora. Em seguida, transferiu-se a mistura de

reação para um béquer contendo água fria, separou-se a fase orgânica, lavou-se com solução de hidróxido de sódio a 10%, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5, respectivamente, obtendo-se 1,49 g (η =63,6%) p.f. 50-51⁰C. (lit.⁹³ p.f. 52⁰C)

5.16. p-Bromo-n-butilbenzeno:⁸³

Em um balão de 50 ml colocou-se 1,4 g (6,1 mmol) de p-Bromobutirolfenona, 1,0 g (24,5 mmol) de hidróxido de sódio, 18,4 ml de dietilenoglicol e 1,0 g (30,6 mmol) de hidrato de hidrazina a 85%.

Equipou-se o balão com um condensador de refluxo e aqueceu-se a refluxo por cinco horas a 145⁰C, resfriou-se a mistura, neutralizou-se, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 9,5:0,5, respectivamente, obtendo-se 0,73 g (η =52,4%). (lit.⁸⁹ p.e. ⁰C; Espectros n^{O} H-18 e n^{O} C-16).

5.17. Cloreto de valeroíla:⁹⁰

Equipou-se um balão de três bocas de 50 ml com um funil de adição, um condensador de refluxo e na saída deste, um tubo para absorção de gases. No balão colocou-se 17,4 g (128,9 mmol) de cloreto de tionila, adicionou-se a este, pelo funil, 11,2 g (107,4 mmol) de ácido n-pentanóico (ácido valérico), gota a gota, sob agitação. Aqueceu-se, em seguida, o banho a 80°C, mantendo-se esta temperatura por trinta minutos. Em seguida destilou-se recolhendo 8,2 g (η =62,5%) de produto com p.e. 102-106°C. (lit.⁹³ p.e. 126°C/730 Torr)

5.18. p-Bromovalerofenona:⁶⁶

Num balão de 50 ml de duas bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo, colocou-se 28,3 g (180,3 mmol) de bromobenzeno seco, 8,0 g (59,9 mmol) de cloreto de alumínio. Adicionou-se lentamente 7,2 g (59,8 mmol) de cloreto de n-valeroíla, pelo funil de adição, quando o banho já estava aquecido a 40°C. Aumentou-se a temperatura para 60°C e manteve-se neste valor por uma hora. Em seguida, transferiu-se a mistura de reação para um béquer contendo água fria, separou-se a fase orgânica, lavou-se com solução de hidróxido de sódio a 10%, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5,

respectivamente, obtendo-se 12,98 g ($\eta=69,3\%$). (lit.⁹⁴ p.e. 168-169°C)

5.19. p-Bromo-n-pentilbenzeno:⁸³

Em um balão de 250 ml colocou-se 8,5 g (39,2 mmol) de p-Bromovalerofenona, 6,3 g (157,4 mmol) de hidróxido de sódio, 118,2ml de dietilenoglicol e 6,3 g (196,6 mmol) de hidrato de hidrazina a 85%.

Equipou-se o balão com um condensador de refluxo e aqueceu-se a refluxo por cinco horas a 145°C, resfriou-se a mistura, neutralizou-se, extraiu-se com éter, secou-se sobre sulfato de sódio e evaporou-se o éter. Purificou-se o produto por coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 9,5:0,5, respectivamente, obtendo-se 4,99 g ($\eta=62,8\%$). (lit.⁹⁵ p.e. 113-115°C; Espectros n° H-19 e n° C-17).

5.20. p-Cresol:⁶⁶

Em um balão de 125 ml contendo 25 ml de água adicionou-se 7,3 g (4,0ml, 74,5 mol) de ácido sulfúrico conc., 4,0 g (37,4 mol) de p-toluidina. Aqueceu-se a solução resultante até total dissolução da toluidina e em seguida esfriou-se em banho de gelo. Preparou-se em um erlenmeyer de 25 ml uma solução de 2,7 g de nitrito de sódio em 5,2 ml de água e esfriou-se também em banho de gelo.

Adicionou-se em seguida, sob forte agitação, a solução gelada

de nitrito de sódio à do sal de p-toluidina. Após o término da adição retirou-se o balão do banho de gelo, permitiu-se atingir a temperatura ambiente e em seguida aqueceu-se em banho de água a 50°C. Destilou-se o conteúdo do balão por arraste de vapor, recolhendo-se cerca de 50 ml de destilado. Adicionou-se ao destilado 3 g de cloreto de sódio e extraiu-se a fase orgânica com três porções de 10 ml de éter. Secou-se as fases etéreas combinadas sobre sulfato de sódio, destilou-se o solvente e destilou-se o p-cresol recolhendo-se 2,23 g (η =55,2%) de produto com p.e. 179-183°C. (lit.⁹⁶ p.e. 201,9°C: Espectros n_D^{20} H-20 e n_D^{20} C-18)

5.21. N,N-dimetil-p-toluidina:⁹⁷

Em um erlenmeyer de 125 ml foram adicionados 2,0 g (18,7 mmol) de p-toluidina e 4,0 g (128 mmol) de boroidreto de sódio, finamente dividido, em 40 ml de tetraidrofurano. Formou-se uma suspensão que foi adicionada aos poucos e sob forte agitação à uma mistura de 5,7 ml de ácido sulfúrico 3M com 6,7 ml de solução de formaldeído a 35%, em 40 ml de tetraidrofurano, tomando-se o cuidado de controlar a temperatura entre 10 e 30°C durante a adição.

Depois da adição de metade da quantidade da suspensão, acidificou-se o meio com ácido sulfúrico 3M e continuou-se a adição. À mistura resultante adicionou-se, sob forte agitação, 40 ml de água e hidróxido de potássio sólido até meio fortemente

básico. A fase orgânica foi separada e a aquosa extraída com éter. As fases orgânica e etérea foram combinadas e secas sobre sulfato de sódio. Evaporou-se o éter e o produto foi purificado em coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5, respectivamente, obtendo-se 0,63 g (η =25,0%). (lit.⁹⁸ p.e. 211°C/761 Torr; Espectros n_D^{20} H-21 e n_D^{20} C-19)

5.22 p-Metilanisol:⁶⁶

Equipou-se um balão de 25 ml de duas bocas com um condensador de refluxo e um funil de adição. No balão adicionou-se 1,0 g (9,3 mmol) de p-cresol e 3,6 ml de solução 10% de hidróxido de sódio. Resfriou-se o balão a 10°C e pelo funil adicionou-se, gota a gota, por uma hora, 1,2 g (0,9 ml, 9,3 mmol) de sulfato de metila. Após a adição aqueceu-se a refluxo por quatro horas, resfriou-se, separou-se a fase orgânica que foi lavada uma vez com água, duas vezes com ácido sulfúrico 5% e novamente com água, até que esta apresentasse meio neutro no papel de pH.

Purificou-se o produto em coluna cromatográfica, eluindo com a fase móvel hexano/éter na proporção 8,5:1,5, respectivamente, obtendo-se 0,79 g (η =70,3%) de produto puro. (lit.⁹⁹ p.e. 67°C/20 Torr; Espectros n_D^{20} H-22 e n_D^{20} C-20)

5.23 p-Metilacetanilida: ⁶⁶

Em um erlenmeyer de 50 ml contendo 20 ml de água adicionou-se 0,8 ml de ácido clorídrico conc. e 1,0 g (9,3 mmol) de p-toluiina, agitou-se até total dissolução. Em seguida adicionou-se 1,2 g (1,1 ml; 11,7 mol) de anidrido acético redestilado e imediatamente adicionou-se ao meio reacional uma solução de 1,4 g (17,1 mol) de acetato de sódio em 4,0 ml de água. Agitou-se novamente a solução resultante, resfriou-se em banho de gelo, filtrou-se o sólido obtido, lavou-se com água e secou-se ao ar. Recristalizou-se numa mistura de 20 ml de água e 0,5 ml de álcool, obtendo-se 0,93 g (η =64,8%) de produto com p.f. 156-160°C.(lit.¹⁰⁰ p.f. 159°C; Espectros n_D^{20} H-23 e n_D^{20} C-21)

5.24 p-Toluenossulfonato de sódio: ⁶⁶

Equipou-se um balão de 50 ml de duas bocas com um condensador de refluxo, colocou-se 3,8 g de tolueno e 3,8g de ácido sulfúrico conc.. Aqueceu-se a refluxo a 120°C por uma hora, permitiu-se esfriar até atingir a temperatura ambiente e transferiu-se o conteúdo do balão para um béquer contendo 13 ml de água gelada. Neutralizou-se o meio com 1,5 g de bicarbonato de sódio, aqueceu-se a solução até a ebulição e saturou-se o meio com cerca de 5 g de cloreto de sódio. Filtrou-se a solução ainda quente em um funil de Buchner pré-aquecido a 100°C, transferiu-se o filtrado para um béquer e resfriou-se em banho de gelo.

Filtrou-se o sólido obtido em funil de Buchner, lavou-se com 1,5 ml de solução saturada de cloreto de sódio, recristalizou-se o p-toluenosulfonato de sódio impuro e secou-se ao ar. Obteve-se 3,2g ($\eta=40,3\%$) de produto. (Espectros n° H-24 e n° C-22)

Bibliografia:

- 1- Breitmaier, E.; Voelter, W.. "¹³C NMR Spectroscopy, Methods and Applications", Verlag Chemie, Weinheim, 1987, 3^a ed..
- 2- Beistel, D.W. and Dan Edwards, W.. J.Phys.Chem. **80**, 2023 (1986)
- 3- Taft, R.W.; Bromilow, J; Brownlee, R.T.C.; Lopez, V.O.; .. J.Org.Chem. **44**, 4766 (1979)
- 4- Inamoto, N.; Masuda, S.; Tokumaru, K.; Tori, K.; Yoshida, M.; Yoshimura, Y.. Tetrahedron Lett. **41**, 3707 (1976)
- 5- Reynolds, W.F.; Gomes, A.; Maron, A.; MacInyre, D.W.; Maunder, R.G.; Tanin, A.; Wong, H.E.; Hamer, G.K.; Peat, I.. Can.J.Chem. **61**, 2367 (1983)
- 6- Reynolds, W.F.; Gomes, A.; Maron, A.; MacInyre, D.W.; Tanin, A.; Hamer, G.K.; Peat, I.. Can.J.Chem. **61**, 2367 (1983)
- 7- Nelson, G.L.; Williams, E.A.. Prog.Phys.Org.Chem. **12**, 229 (1976)
- 8- Grant, D.M.; Paul, E.G.. J.Am.Chem.Soc. **86**, 2984 (1964)
- 9- Wehrli, F.W; Wirthlin, T.. "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", Heyden & Son Ltd,London, 1976.
- 10- Tanaka, S.; Toda, S.; Nagata, C.; Kanohta, K.; Saito, J.; Mitsuishi, T.; Hashimoto, S.; Shimizu, Y.; Kitazawa, H.. Bunseki Kagaku **21**, 1011 (1972)
- 11- Juaristi, E.. J.Chem.Educ. **56**, 438 (1979)
- 12- Wolfe, S.. Acc.Chem.Res. **5**, 102 (1972)
- 13- Shorter, J.. "Correlation in Organic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1973.
- 14- Stothers, J.B.; Dhami, K.S.. Can.J.Chem. **43**, 479 (1965)
- 15- Mathias, A.. Tetrahedron **22**, 217 (1966)
- 16- Stothers, J.B.; Sardella, D.J.. Can.J.Chem. **47**, 3089 (1969)

- 17- Carneiro, P.I.B.. Tese de Doutorado, Unicamp, 1991
- 18- Tribble, M.T.; Traynham, J.G.. Advances in Linear Free Relationships, Plenum Press, London, 1972, Cap.4, p.143-201.
- 19- Grant, D.M.; Cheney, B.V.. J. Am. Chem. Soc. 89, 5315 (1967).
- 20- Eliel, E.L.; Rao, V.S.; Vierhapper, F.W.; Juaristi, G.Z.; Kenan Jr, W.R.. Tetrahedron Lett. 4339 (1975)
- 21- Spiesecke, H.; Schneider, W.G.. J. Chem. Phys. 35, 722 (1961)
- 22- Duddeck, H.. Top. Stereochem. 16, 219 (1986)
- 23- Lauterbur, P.C.. J. Am. Chem. Soc. 83, 1846 (1961)
- 24- Yoshida, M.; Masuda, S.; Tori, K.; Inamoto, N.. Tetrahedron 3707 (1976)
- 25- Spiesecke, H.; Schneider, W.G.. J. Chem. Phys. 35, 731 (1961)
- 26- Inamoto, N. and col.. Tetrahedron Lett. 41, 3711 (1976)
- 27- Taft, R.; Topsom, R.D.. Prog. Phys. Org. Chem. 14, 247 (1983)
- 28- Budesinsky, M.; Exner, O.. Magn. Reson. Chem. 27, 585 (1989)
- 29- Litchman, W.M.; Grant, D.M.. J. Am. Chem. Soc. 90, 1400 (1968)
- 30- Miyajima, G.; Nishimoto, K.. Org. Magn. Res. 6, 313 (1974)
- 31- Wiberg, K.B.; Pratt, W.E. and Bailey, W.F.. J. Org. Chem. 45, 4936 (1980)
- 32- Wilson, N.K.; Stothers, J.B.. Top. Stereochem. 8, 1 (1974)
- 33- Eliel, E.L.; Bailey, W.F.; Kopp, L.D.; Willer, R.L.; Grant, D.M.; Bertrand, R.; Christensen, K.A.; Dalling, D.K.; Duch, M.W.; Wenkert, E.; Schell, F.M.; Cochran, D.W.. J. Am. Chem. Soc. 97, 322 (1975)
- 34- Chesnut, D.B.; Li, S.. Magn. Reson. Chem. 24, 93 (1986)

- 35- Eggert, H.; Djerassi, C.. J. Am. Chem. Soc. 95, 3710 (1973)
- 36- Rittner, R.. Tese de Livre Docencia, Campinas (1983)
- 37- Taft, R.; Topsom, R.D.; Charton, M.. Prog. Phys. Org. Chem. 16, 1 (1987)
- 38- Reynolds, W.F.. Prog. Phys. Org. Chem. 14, 165 (1983)
- 39- Hine, J.. "Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry", Willey, N.Y., 1975
- 40- Topson, R.D.. Acc. Chem. Res. 16, 292 (1983)
- 41- Taft, R.W.; Marriot, S.; Reynolds, W.F.; Topsom, R.D.. J. Org. Chem. 49, 959 (1984)
- 42- Reynolds, W.F.. Tetrahedron Lett. 23(10), 1055 (1982)
- 43- Marriot, S.; Topsom, R.D.. J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1045 (1985)
- 44- Charton, M.. J. Am. Chem. Soc. 97, 1552 (1975)
- 45- Charton, M.. Prog. Phys. Org. Chem. 13, 119 (1981)
- 46- Unger, S.H.; Hansch, C.. Prog. Phys. Org. Chem. 12, 91 (1976)
- 47- Swain, C.; Lupton, E.C.. J. Am. Chem. Soc. 90, 4328 (1968)
- 48- Inamoto, N.. Chem. Lett. 1003 (1982)
- 49- Inamoto, N.. Tetrahedron Lett. 37, 3287 (1977)
- 50- Wells, P.R.. Prog. Phys. Org. Chem. 6, 111 (1968)
- 51- Knorr, R.. Tetrahedron 37, 929 (1981)
- 52- Heldman, D.; Gilde, H.G.. J. Chem. Educ. 57(5), 390 (1980)
- 53- Ando, I.; Nishioka, A.; Kondo, M.. Bull. Chem. Soc. Jpn. 47(15), 1097 (1974)
- 54- Yonezawa, T.; Morishima, I.; Kato, H.. Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 1398 (1966)
- 55- March, J.. "Advanced Organic Chemistry", Wiley, 3rd ed., N.Y., 1985

56- Hansch, C.; Leo, A.. "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley, N.Y., 1979

57- Adcock, W.; Abeywickrema, A.; Iyer, V.S.; Kok, G.B.. Magn. Reson. Chem. 24, 213 (1986)

58- Carneiro, P.I.B.. Tese de Doutorado, Campinas (1988)

59- Bromilow, J.; Brownlee, R.T.C.; Craik, D.J.; Sadek, M.. Magn. Reson. Chem. 24, 862 (1986)

60- Zollinger, H.. Adv. Phys. Org. Chem. 2, 163 (1964)

61- Koptug, V.G.. Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 23, 1031 (1974)

62- Olah, G.A.; Staral, J.S.; Asencio, G.; Forsyth, D.A.; Mateescu, G.D.. J. Am. Chem. Soc. 100, 6299 (1978)

63- Dewar, M.J.. "Electronic Theory of Organic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1949

64- Taylor, R.; Tewson, T.J.. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 836 (1973)

65- Eaborn, C.; Hornfeld, H.L.; Walton, D.R.M.. J. Chem. Soc. B, 1036 (1967)

66. Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R.. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 1989, 5^a ed..

67- Jackman, L.M. and Sternhell, S.. "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1969, 2nd ed..

68- Lambert, J.B.; Shurvell, H.F.; Verbit, L.; Cooks, R.G.; Stout, G.H.. "Organic Structural Analysis", Macmillan Co, New York, 1976.

69- Johnson, C.D.. "The Hammett Equation", Cambridge Press, Cambridge, 1973, 1^a ed..

70- Gumbley, J.J.; Stewart, R.. J. Chem. Soc. Perkin Trans-2 3, 529 (1984)

71. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.. "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, New York, 1988, 3^a ed..
72. Gibson, L.C.; Thompson, J.F.; Reynolds, T.W.; Chanan, H.H.; Lamberti, J.M.; Karabinos, J.V.. J. Am. Chem. Soc. 68, 1130 (1946)
73. Zscheile, F.; White Jr, J.W.. Ind. Eng. Chem. Anal. 12, 436 (1940)
74. Simons, J.H.; Randall, D.I.; Archer, S.. J. Am. Chem. Soc. 61, 1795 (1939)
75. Bryce-Smith, D.; Turner, E.E.. J. Chem. Soc. 1975 (1950)
76. Potter, J.C.; Saylor, J.H.. J. Am. Chem. Soc. 73, 90 (1951)
77. Vogel, A.I.. J. Chem. Soc. 644, (1948)
78. Huseey, A.S.; Dyer, J.R.. J. Am. Chem. Soc. 73, 603 (1951)
79. Leichester, H. Bergstron, F.W.. J. Am. Chem. Soc. 53, 4428 (1931)
80. Codington, J.F.; Mosettig, E.. J. Org. Chem. 17, 1035 (1952)
81. Price, C.C.; Belanger, W.J.. J. Am. Chem. Soc. 76, 2682 (1954)
82. Renaud, R.N.; Stephens, J.C.. Can. J. Chem. 52, 1229 (1974)
83. Minlon, H.. J. Am. Chem. Soc. 68, 2487 (1946)
84. Kutz, W.M.; Nickels, J.E.; McGovern, J.J. and Corson, B.B.. J. Org. Chem. 16, 699 (1951)
85. Whitmore, F.C.; Schiessler, R.W.; Rouland, C.S. and Cosby, J.N.. J. Am. Chem. Soc. 69, 235 (1947)
86. Flexser, L.; Hammett, L.P.. J. Am. Chem. Soc. 60, 885 (1938)
87. Karabinos, J.V.; Serijan, K.T.; Gibbson, L.C.. J. Am. Chem. Soc. 68, 2107 (1946)
88. Zenitz, B.L.; Hartung, W.J.. J. Org. Chem. 11, 444 (1946)
89. Lamneck Jr, J.H.. J. Am. Chem. Soc. 76, 1106 (1954)

90. Helferich, B.; Schaefer, W.. Org.Synth. Coll.2, p. 147,
2^a ed..
91. Brown, H.C.; Ash, A.B.. J.Am.Chem.Soc. 77, 4019 (1955)
92. Merchant, J.R.. Sci.Cult. 23, 313 (1957)
93. Lipman, F.; Perlmann, G.. J.Am.Chem.Soc. 60, 2574 (1938)
94. Gibson, C.S.; Levin, B.. J.Chem.Soc. 2388 (1931)
95. Brown, J.H.1; Marvel, C.S.. J.Am.Chem.Soc. 59, 1176
(1937)
96. Biddiscombe, D.P.; Martin, J.F.. Trans.Faraday.Soc. 54,
1316 (1958)
97. Giumanini, A.G.; Chiavari, G.; Musiani, M.M.; Rossi, P..
Synthesis 743 (1980)
98. Hünig, S.. Chem.Ber. 85, 1056 (1952)
99. Drahowzal, F. and Klamann, D.. Monatsh.Chem. 82, 588
(1951)
100. Herz, E. and Wagner, J.. Monatsh.Chem. 76, 32 (1946)
- 101 Hearmon, R.A.. Org.Magn.Reson. 19, 54 (1982)

Índice de Tabelas

	pag.
Tabela 1: Efeitos empíricos de substituintes nos valores de deslocamentos químicos de carbonos pertencentes a anéis aromáticos.....	002
Tabela 2: Efeitos empíricos de substituintes em cadeias alifáticas lineares.....	007
Tabela 3: Efeitos empíricos de substituintes em cadeias alifáticas lineares.....	007
Tabela 4: Valores médios de efeito alfa para alguns substituintes presentes em cadeias alifáticas lineares.....	023
Tabela 5: Efeito de eletronegatividade de grupos.....	034
Tabela 6: Efeito de ressonância de substituintes.....	036
Tabela 7: Efeito indutivo de Taft para substituintes.....	039
Tabela 8: Efeito polar localizado de Charton para substituintes.....	040
Tabela 9: Efeito de campo de Swain-Lupton para substituintes.....	042
Tabela 10: Efeito indutivo de Inamoto para substituintes....	045
Tabela 11: Efeito indutivo de Knorr para substituintes.....	046
Tabela 12: Numeração, rendimento e página na parte experimental onde as preparações dos toluenos <i>p</i> -substituídos estão descritas.....	057
Tabela 13: Numeração, rendimento e página na parte experimental onde as preparações dos <i>p</i> -bromo- <i>n</i> -alquilbenzenos estão descritas.....	058

Tabela 14: Numeração, rendimento e página na parte experimental onde as preparações dos cloretos de ácido estão descritas.....	058
Tabela 15: Valores de deslocamentos químicos de ^1H aromáticos dos toluenos p-substituídos determinados experimentalmente e previstos segundo dados de efeitos empíricos de substituintes.....	061
Tabela 16: Valores de deslocamentos químicos de ^1H aromáticos dos p-bromo-n-alkilbenzenos determinados experimentalmente e previstos segundo dados de efeitos empíricos de substituintes.....	062
Tabela 17: Valores de efeitos empíricos de substituintes nos deslocamentos químicos de ^1H aromáticos.....	063
Tabela 18: Deslocamentos químicos de ^1H da cadeia alifática dos derivados de bromobenzeno.....	064
Tabela 19: Deslocamentos químicos de ^1H de hidrogênios ligados a carbonos sp^3 , para alguns compostos alifáticos e aromáticos.....	065
Tabela 20: Valores de deslocamentos químicos de ^{13}C dos carbonos aromáticos determinados experimentalmente	069
Tabela 21: Deslocamentos químicos de carbonos nos derivados de bromobenzeno.....	070
Tabela 22: Efeitos empíricos dos substituintes nos deslocamentos químicos de carbonos pertencentes às cadeias alifáticas lineares.....	073

Tabela 23: Valores de deslocamentos químicos de carbonos aromáticos, em toluenos p-substituídos, calculados segundo o método da aditividade e determinados experimentalmente.....	077
	pag.
Tabela 24: Valores diferenciais entre os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos determinados experimentalmente e previstos através de cálculos de efeitos empíricos.....	078
Tabela 25: Valores de deslocamentos químicos de carbonos alifáticos dos p-bromo-n-alkilbenzenos, calculados segundo o método do efeito global e determinados experimentalmente.....	087
Tabela 26: Valores de deslocamentos químicos de carbonos aromáticos, em toluenos p-substituídos, calculados segundo o método DSP e determinados experimentalmente.....	092
Tabela 27: Valores de efeito alfa sobre a metila, de alguns grupos fenila p-substituídos.....	095
Tabela 28: Efeitos alfa para os grupamentos bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alkila.....	099
Tabela 29: Efeitos beta para os grupamentos bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alkila.....	100
Tabela 30: Efeitos gama para os grupamentos bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alkila.....	101
Tabela 31: Efeitos delta e epsilon para os grupamentos bromofenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alkila.....	102

Tabela 32: Efeitos empíricos para os grupos fenila, em função do número de átomos de carbono pertencentes ao grupo n-alquila.....103

Tabela 33: Efeitos alfa para alguns substituintes em cadeias alifáticas lineares de diferentes tamanhos.....107

Índice de Figuras

Figura 1: Deslocamento químico de ^{13}C do carbono que está ligado diretamente ao substituinte <u>versus</u> valores de eletronegatividade destes substituintes.....	004
Figura 2: Deslocamento químico de ^{13}C do carbono <u>para</u> em benzenos monossustituídos <u>versus</u> valores de σ_p de Hammett dos substituintes.....	004
Figura 3: Deslocamento químico do carbono <u>beta</u> <u>versus</u> parâmetro E_s de Taft, para ésteres alquilvinílicos.....	005
Figura 4: Deslocamento químico de carbono <u>versus</u> densidade eletrônica de carga total para carbonos sp^2 em arenos protonados.....	005
Figura 5: variação do efeito alfa (α_z) em função do número de átomos de carbono em cadeias de 1-n-haloalcanos.....	011
Figura 6: $\log k/k_0$ <u>versus</u> parâmetros σ de Hammett.....	015
Figura 7: Correlação entre valores de deslocamentos químicos de ^{13}C determinados experimentalmente <u>versus</u> valores de deslocamentos químicos calculados a partir da Equação 3.....	018
Figura 8: Correlação entre deslocamentos químicos do carbono <u>para</u> (δC_p) densidade de carga eletrônica π (ρ_π) sobre este carbono.....	037
Figura 9: Formas mesoméricas de toluenos p-sustituídos por grupamentos aceptores ou doadores de densidade eletrônica.....	098
Figura 10: Ácidos benzóicos p-sustituídos por grupamentos doadores de densidade eletrônica.....	098

pag.

Figura 11: Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica em <i>n</i> -alquilbenzenos e em <i>p</i> -bromo- <i>n</i> -alquilbenzenos.....	109
Figura 12: Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila lineares em alcanos não ramificados.....	110
Figura 13: Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para os halogênios em 1-halo- <i>n</i> -alcanos.....	111
Figura 14: Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos carboxila e carboxialquila em ácidos carboxílicos e ésteres não ramificados.....	112
Figura 15: Interação estérica da bromofenila com os hidrogênios gama.....	102
Figura 16: Equilíbrio conformacional de cadeias 1- <i>n</i> -alquilsubstituídas.....	025
Figura 17: Transferência hiperconjugativa de densidade de carga dos elétrons não ligantes do átomo Z para o carbono gama anti.....	026
Figura 18: Arranjos estruturais syn-axial.....	027

Índice de Esquemas

Esquema 1: Formação do íon arildiazônio.....	048
Esquema 2: Formação e pirólise do tetrafluorborato de p-toluidiazônio.....	048
Esquema 3: Mecanismo da reação de Sandmeyer.....	049
Esquema 4: Hidrólise da p-tolunitrila em meio básico.....	050
Esquema 5: Preparação do p-metilbenzoato de metila.....	050
Esquema 6: Metilação da p-toluidina com NaBH_4 e H_2CO , em meio ácido.....	051
Esquema 7: Obtenção do p-metilanisol, N-acetil-p-toluidina e p-toluenossulfonato de sódio.....	052
Esquema 8: Bromoação do benzeno em presença de piridina.....	053
Esquema 9: Preparação das p-bromofenil-n-alkilcetonas por acilação de Friedel-Crafts do bromobenzeno.....	053
Esquema 10: Redução de carbonila pelo método de Wolf-Kischner.....	054
Esquema 11: Obtenção de alguns toluenos p-substituídos, a partir da p-toluidina.....	055
Esquema 12: Obtenção de alguns toluenos p-substituídos, a partir do tolueno e p-tolunitrila.....	055
Esquema 13: Obtenção de p-bromo-n-alkilbenzenos.....	056
Esquema 14: Formas mesoméricas de toluenos p-substituídos por grupos doadores de densidade eletrônica.....	066
Esquema 15: Formas mesoméricas de toluenos p-substituídos por grupos aceptores de densidade eletrônica.....	067

pag.

INDICE DE ESPECTROS DE RMN

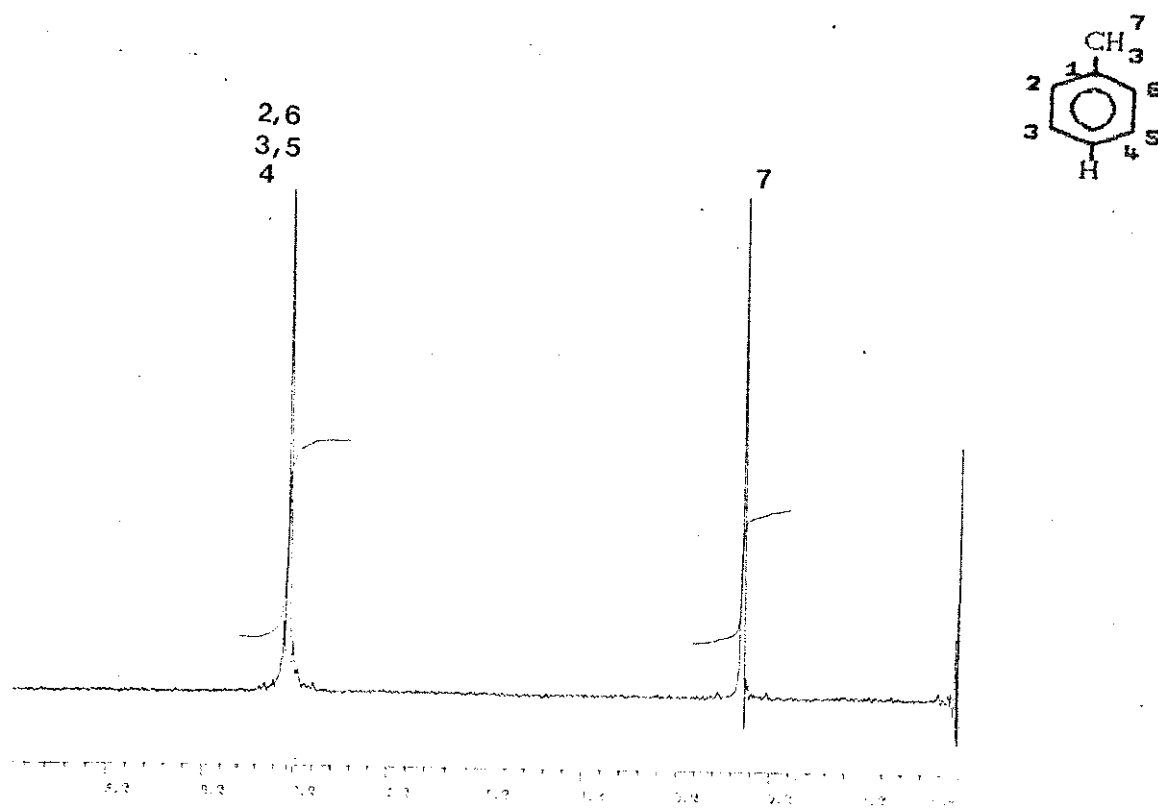
Composto		n ^o	pag.
Tolueno	Espectro de ¹ H	H-1	156
	Espectro de ¹³ C	C-1	157
p-Toluidina	Espectro de ¹ H	H-2	159
	Espectro de ¹³ C	C-2	160
p-Metilacetofenona	Espectro de ¹ H	H-3	162
	Espectro de ¹³ C	C-3	163
p-Xileno	Espectro de ¹ H	H-4	165
	Espectro de ¹³ C	C-4	166
p-Flúorotolueno	Espectro de ¹ H	H-5	168
	Espectro de ¹³ C	C-5	169
p-Clorotolueno	Espectro de ¹ H	H-6	171
	Espectro de ¹³ C	C-6	172
p-Bromotolueno	Espectro de ¹ H	H-7	174/178
	Espectro de ¹³ C	C-7	175/177
p-Iodotolueno	Espectro de ¹ H	H-8	180
	Espectro de ¹³ C	C-8	181
p-Tolunitrila	Espectro de ¹ H	H-9	183
	Espectro de ¹³ C	C-9	184
Ácido p-Tolúico	Espectro de ¹ H	H-10	186
	Espectro de ¹³ C	C-10	187
p-Metilbenzoato de Metila	Espectro de ¹ H	H-11	189
	Espectro de ¹³ C	C-11	190

p-Etiltolueno	Espectro de ^1H	H-12	192
Bromobenzeno	Espectro de ^1H	H-13	193
	Espectro de ^{13}C	C-12	194
p-Bromoacetofenona	Espectro de ^1H	H-14	196
	Espectro de ^{13}C	C-13	197
p-Bromoetilbenzeno	Espectro de ^1H	H-15	199
	Espectro de ^{13}C	C-14	201
p-Bromopropiofenona	Espectro de ^1H	H-16	202
p-Bromo-n-propilbenzeno	Espectro de ^1H	H-17	203
	Espectro de ^{13}C	C-15	205
p-Bromo-n-butilbenzeno	Espectro de ^1H	H-18	207
	Espectro de ^{13}C	C-16	209
p-Bromo-n-pentilbenzeno	Espectro de ^1H	H-19	211
	Espectro de ^{13}C	C-17	213
p-Cresol	Espectro de ^1H	H-20	215
	Espectro de ^{13}C	C-18	216
N,N'-dimetil-p-Toluidina	Espectro de ^1H	H-21	218
	Espectro de ^{13}C	C-19	219
p-Metilanisol	Espectro de ^1H	H-22	221
	Espectro de ^{13}C	C-20	222
p-Metilacetanilida	Espectro de ^1H	H-23	223
	Espectro de ^{13}C	C-21	224
p-Toluenossulfonato de Sódio	Espectro de ^1H	H-24	226
	Espectro de ^{13}C	C-22	227

S- Solvente

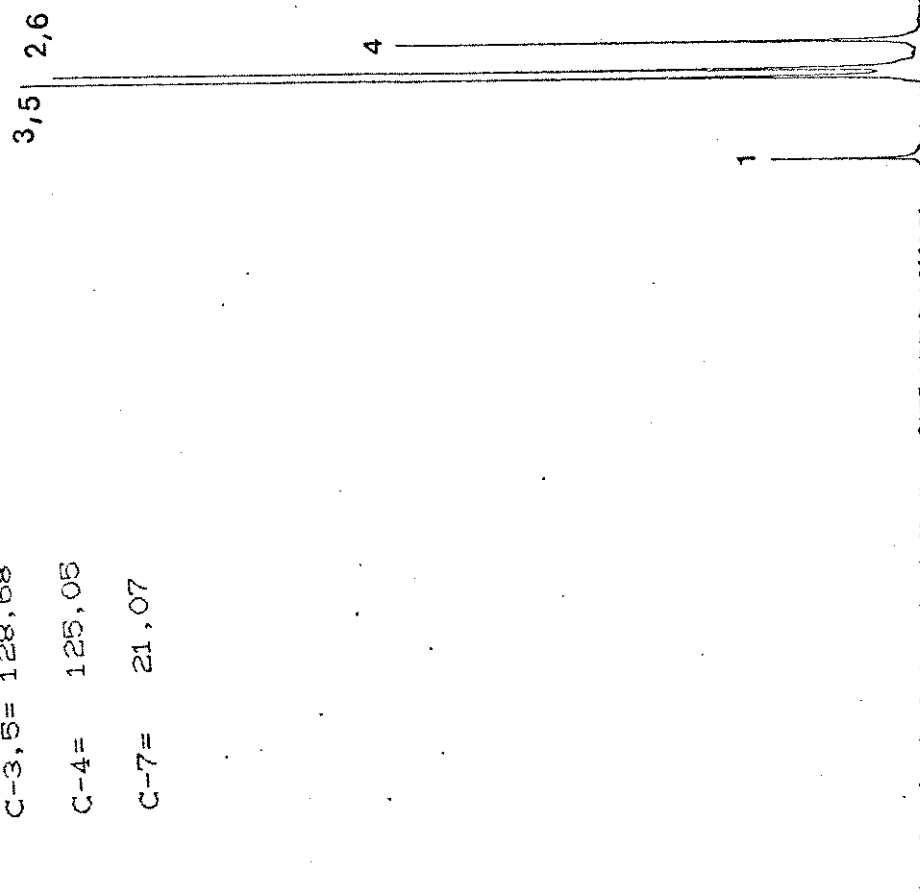
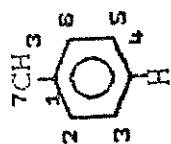
TMS- Tetrametilsilano

I- Impureza

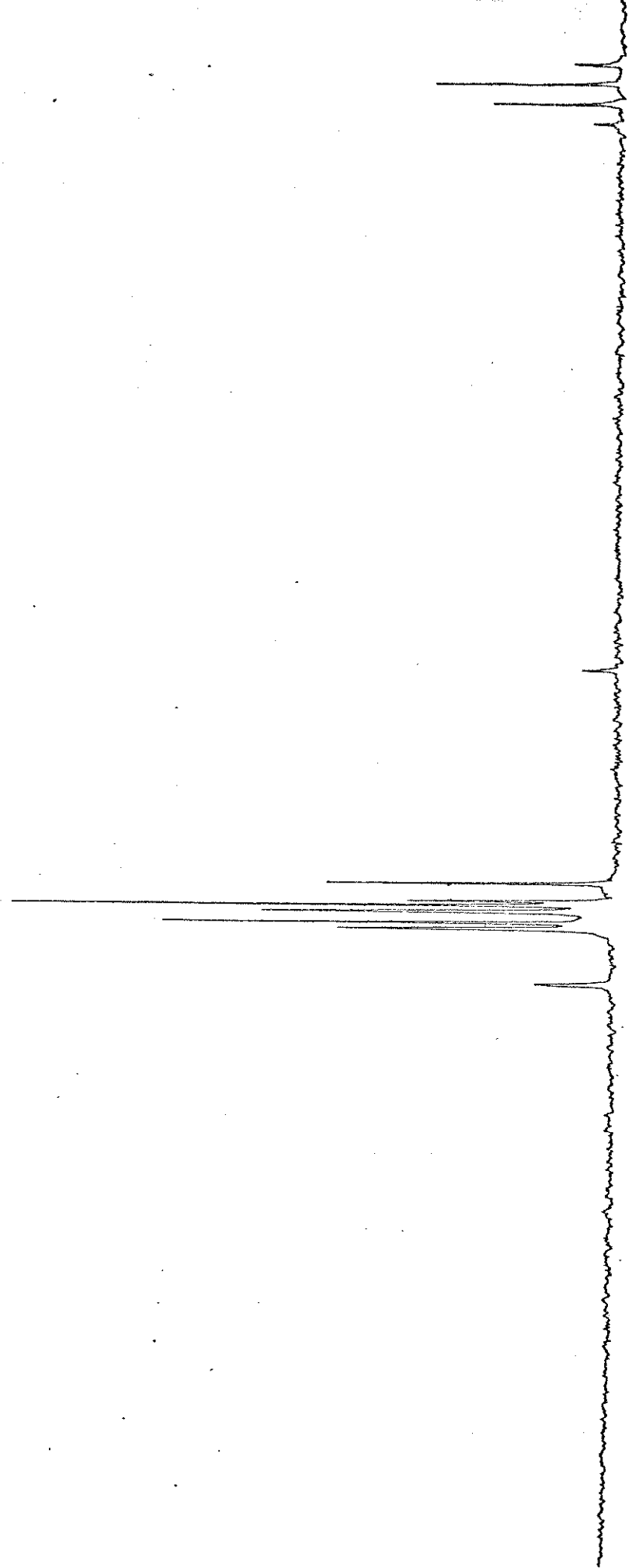


Espectro de RMN de ^1H do Tolueno

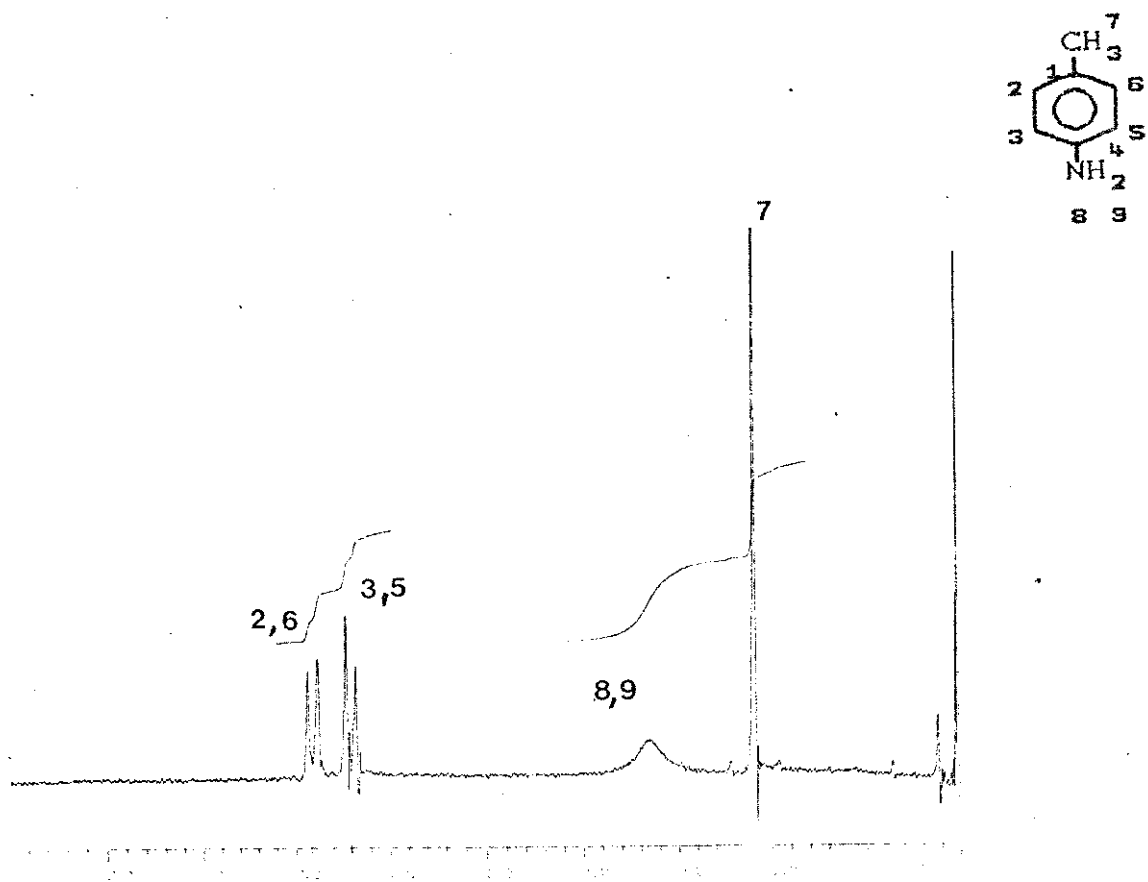
C-1= 137,09
 C-2,6= 127,90
 C-3,5= 128,68
 C-4= 125,05
 C-7= 21,07



Espectro de RMN de ¹³C (DFL) do Tolueno

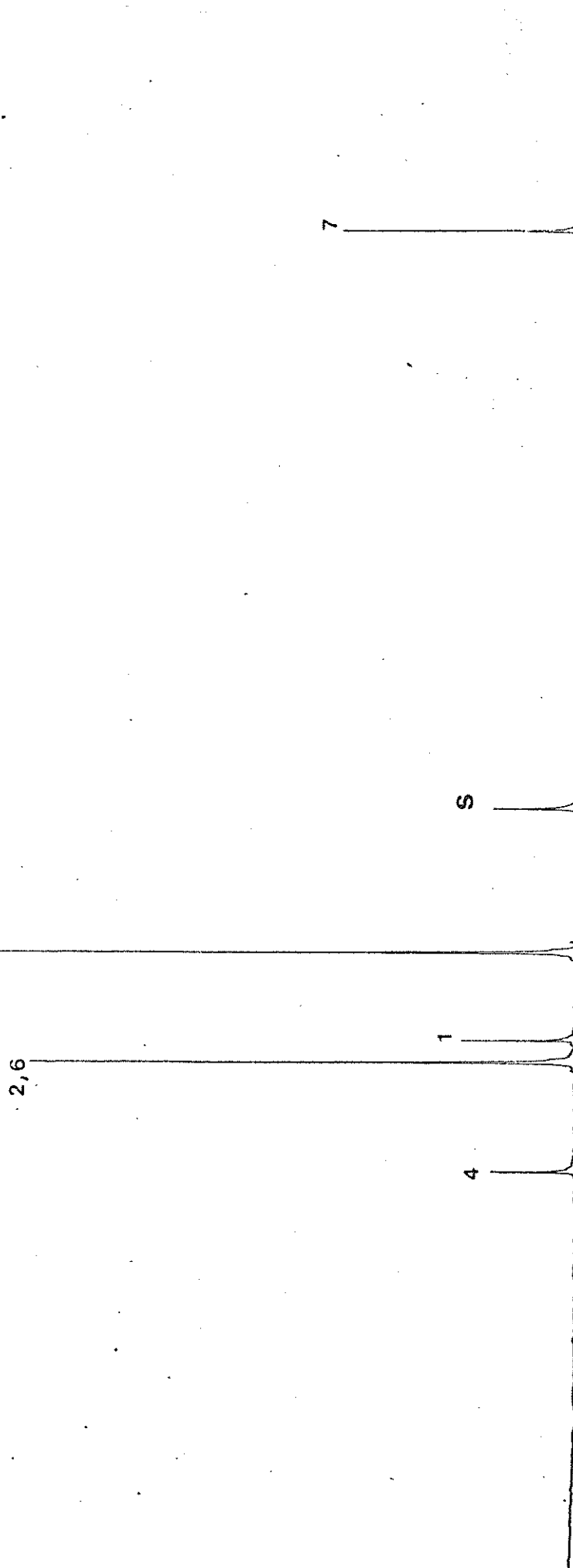
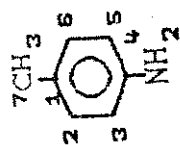


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do Tolueno

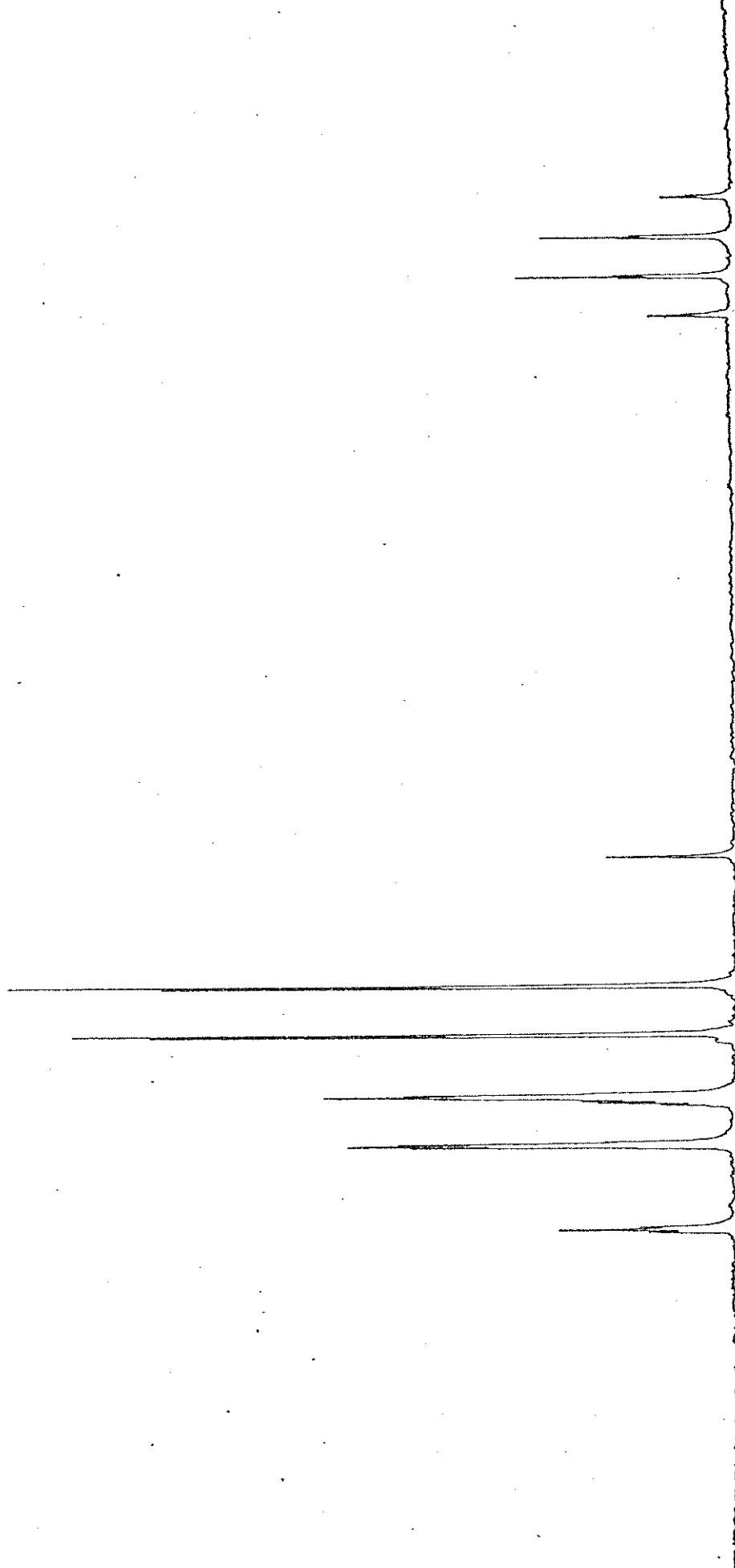


Espectro de RMN de ^1H da p-Toluidina

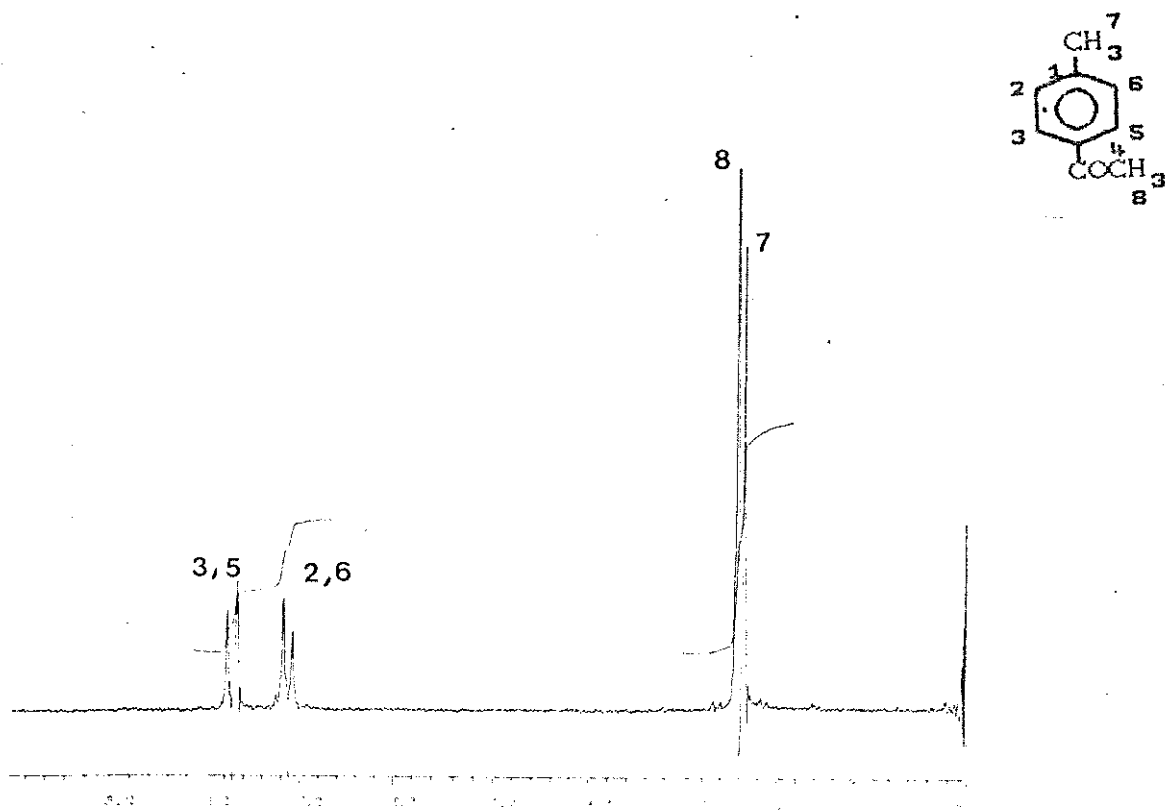
C-1= 126,56
 C-2,6= 129,38
 C-3,5= 114,87
 C-4= 143,81
 C-7= 20,48



Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃) da p-Toluidina

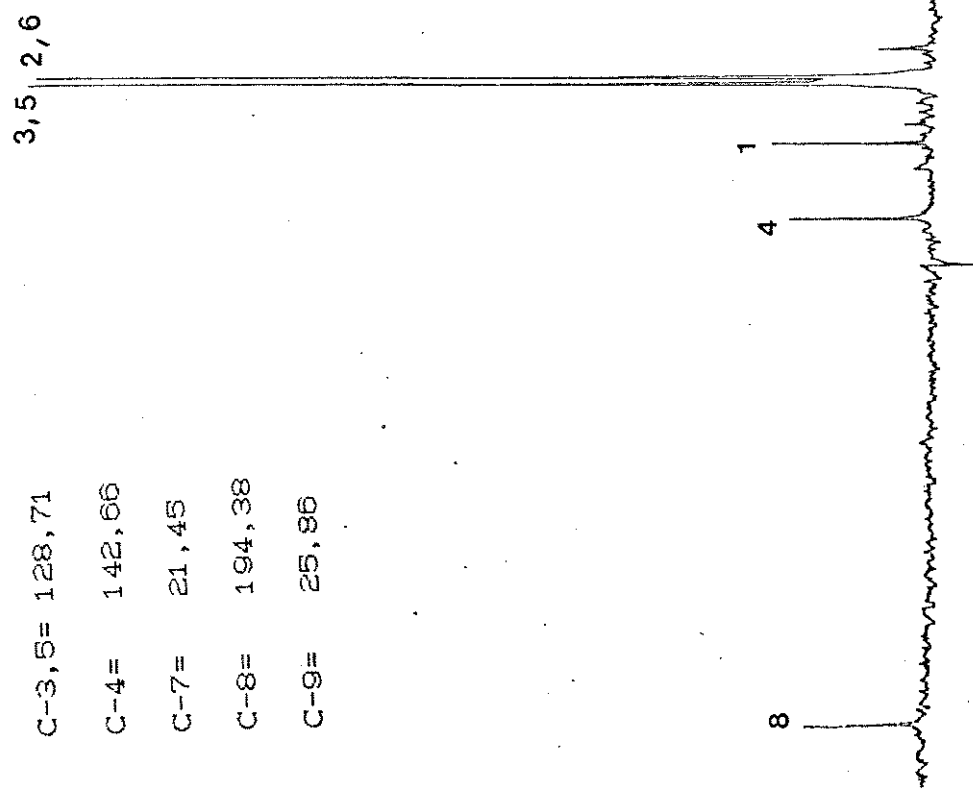
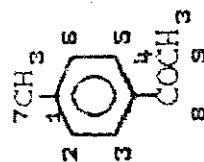


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) da p-Toluidina

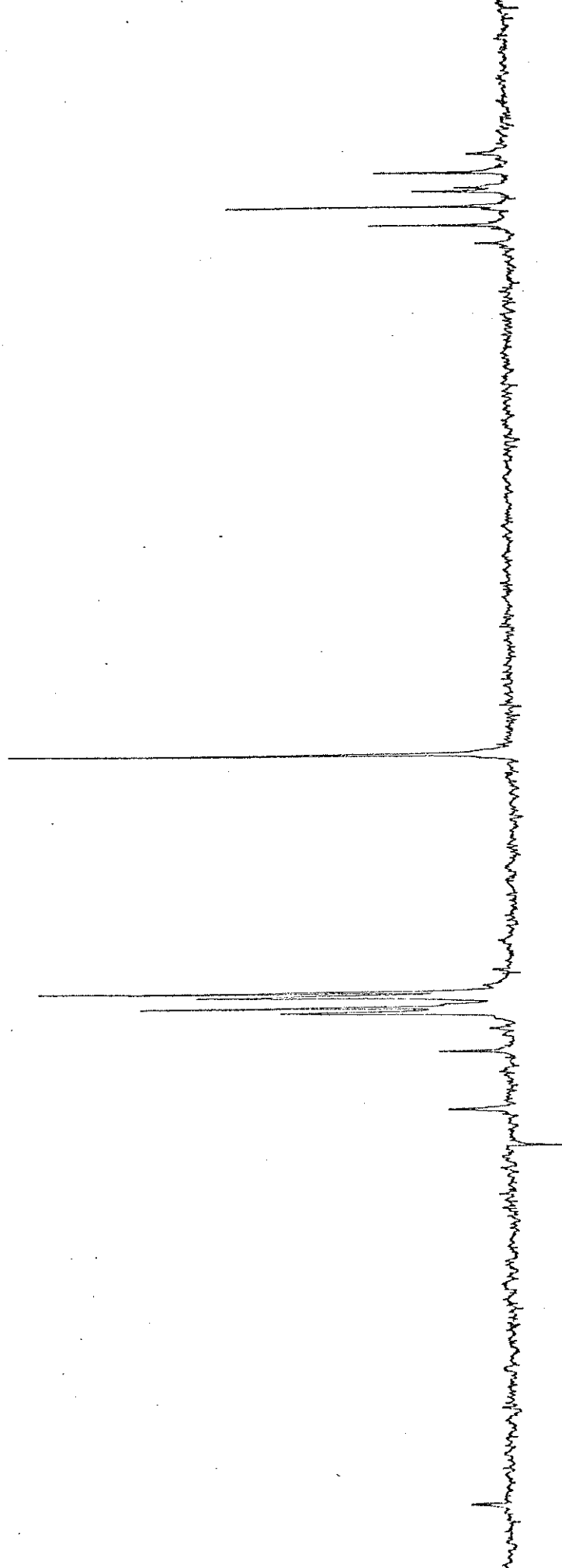


Espectro de RMN de ^1H da p-Metilacetofenona

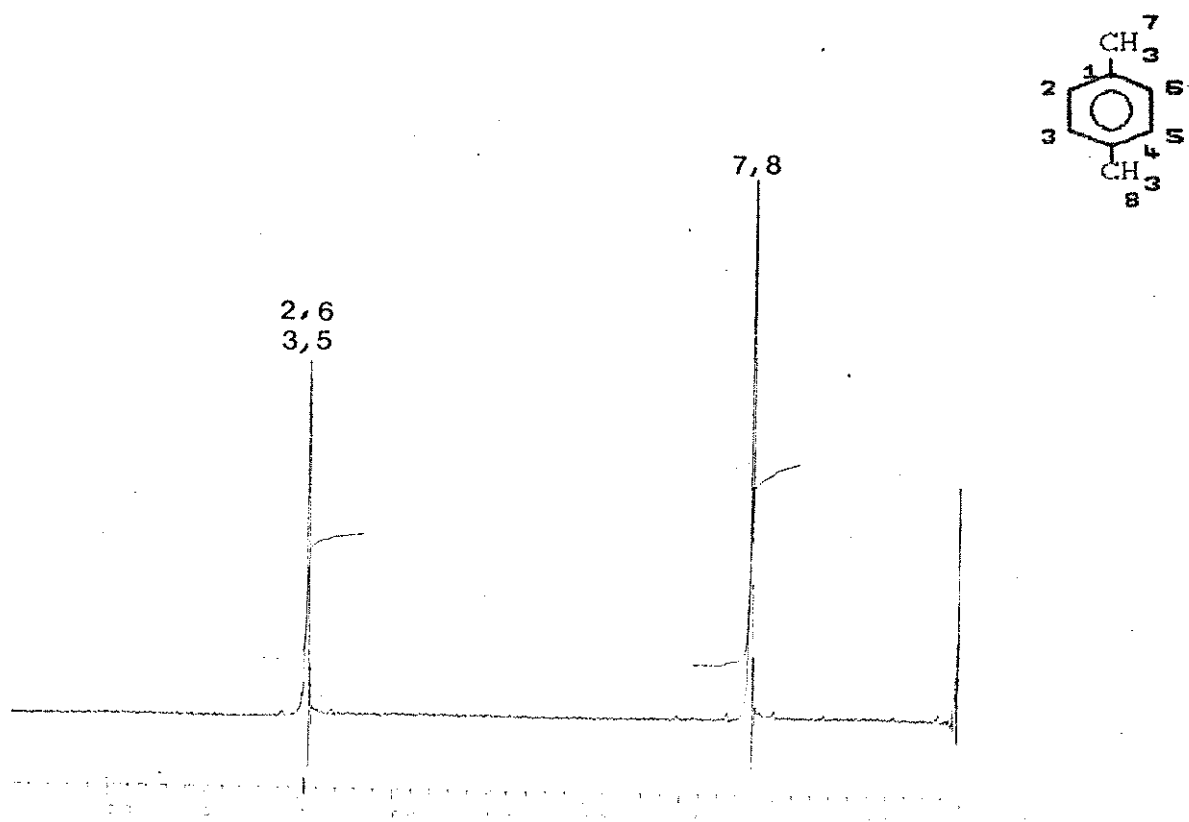
C-1= 134,84
 C-2,6= 128,06
 C-3,5= 128,71
 C-4= 142,66
 C-7= 21,45
 C-8= 194,38
 C-9= 25,86



Espectro de RMN de ¹³C (DFL) da p-Metilacetofenona

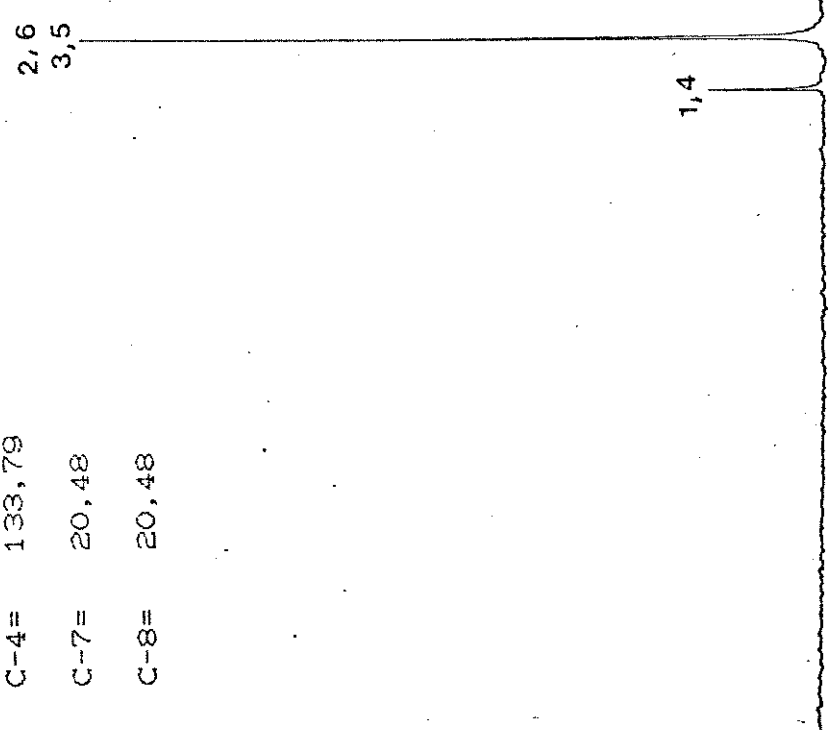
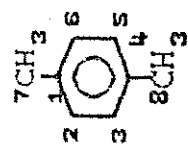


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) da p-Metilacetofenona

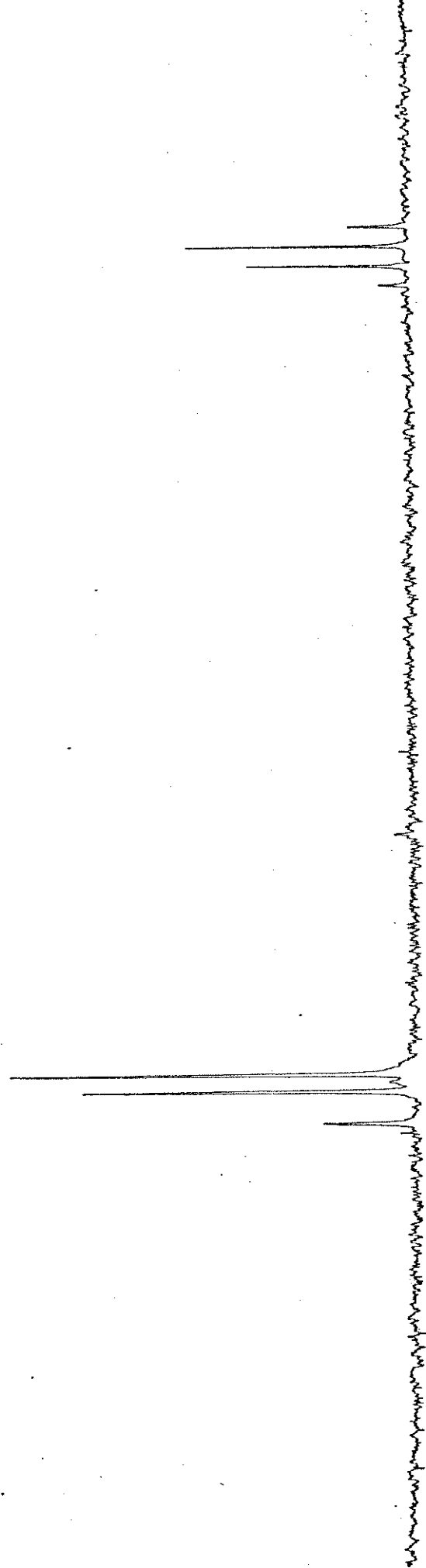


Espectro de RMN de ^1H do p-Xileno

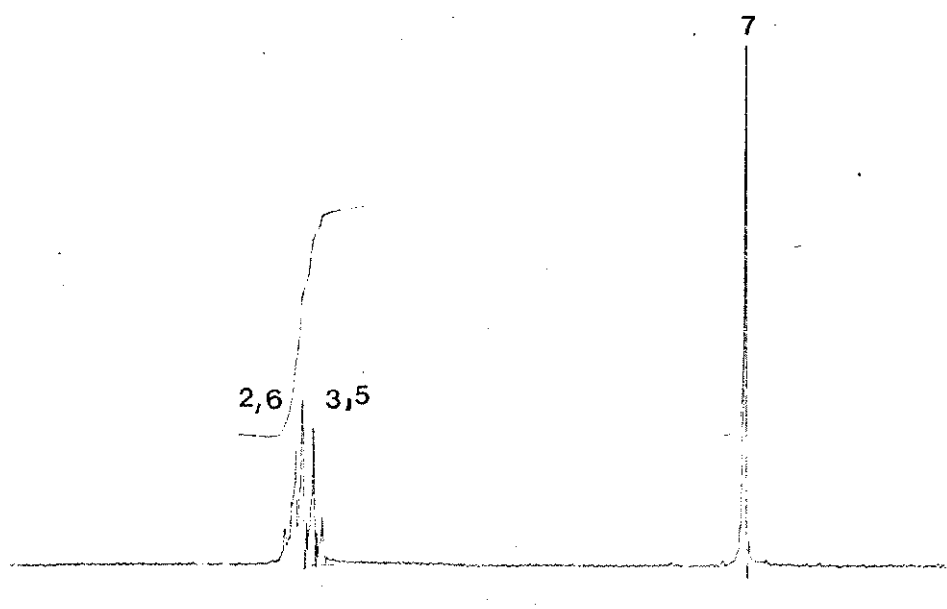
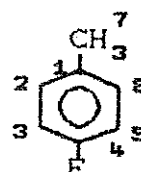
C-1= 133,79
 C-2,6= 128,46
 C-3,5= 128,46
 C-4= 133,79
 C-7= 20,48
 C-8= 20,48



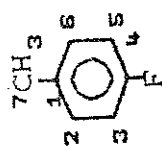
Espectro de RMN de ¹³C (DFL) do p-Xileno



Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do p-Xileno



Espectro de RMN de ^1H do p-Flúortolueno



C-1 = 132,45

C-2, 6 = 129,56

C-3, 5 = 114,16

C-4 = 160,52

C-7 = 19,63

2,6

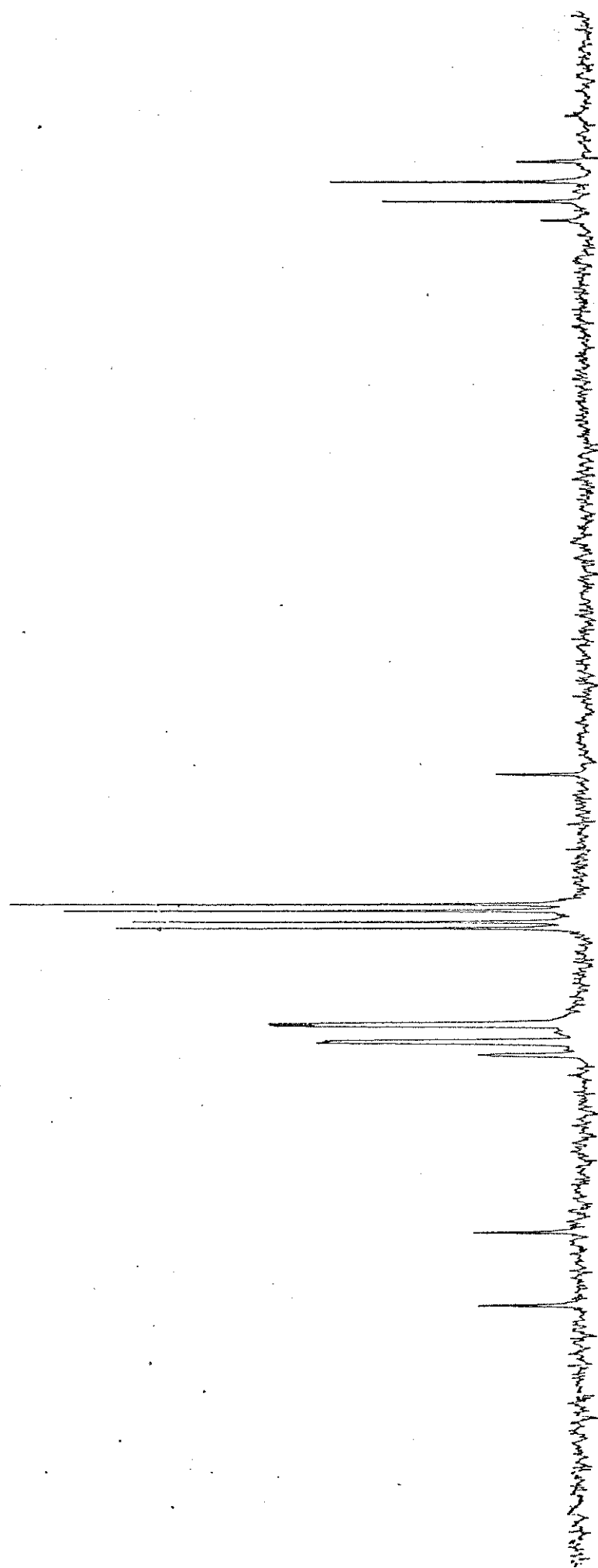
3,5

7

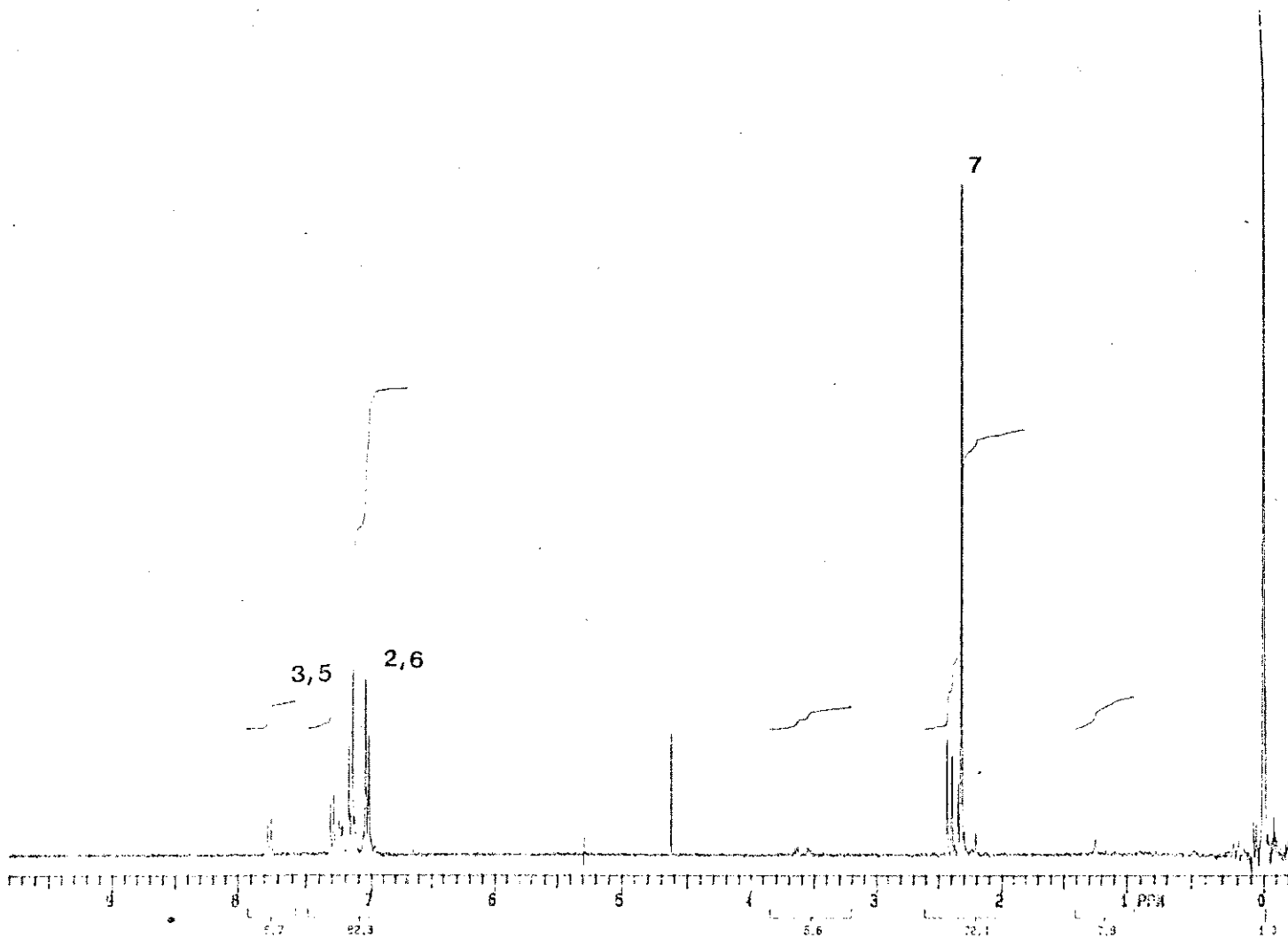
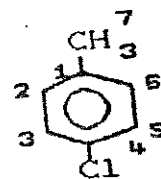
S

4

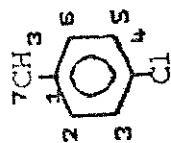
Espectro de RMN de ^{13}C (DFL) do p-Fluórtolueno



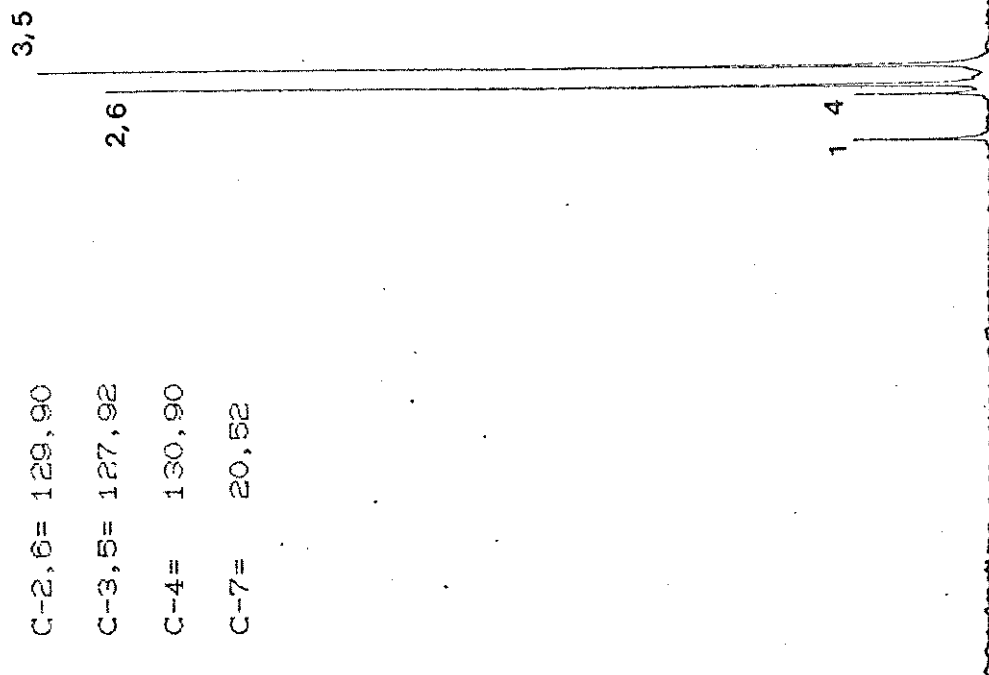
Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do p-Flúorotolueno



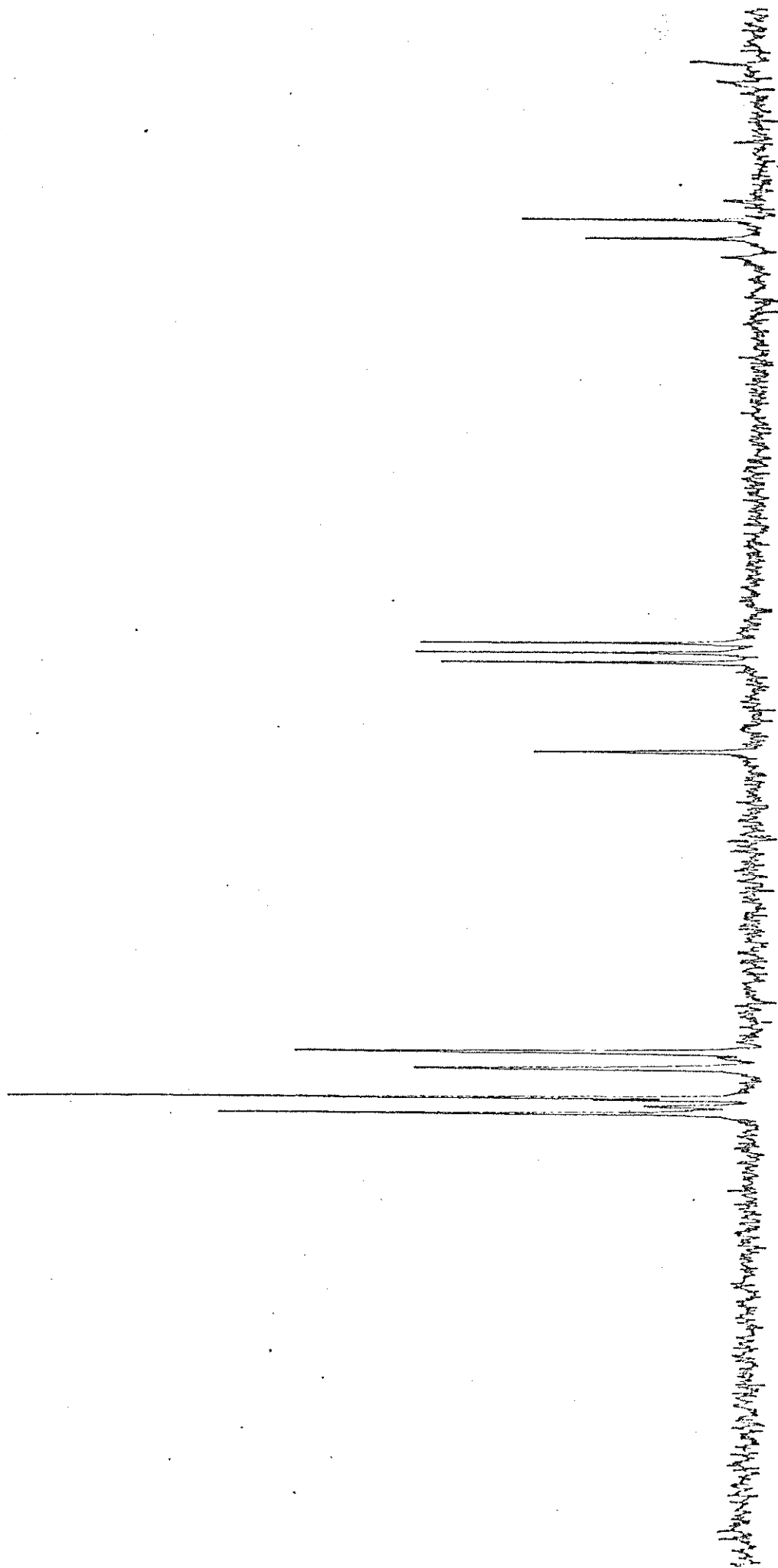
Espectro de RMN de ^1H do p-Clorotolueno



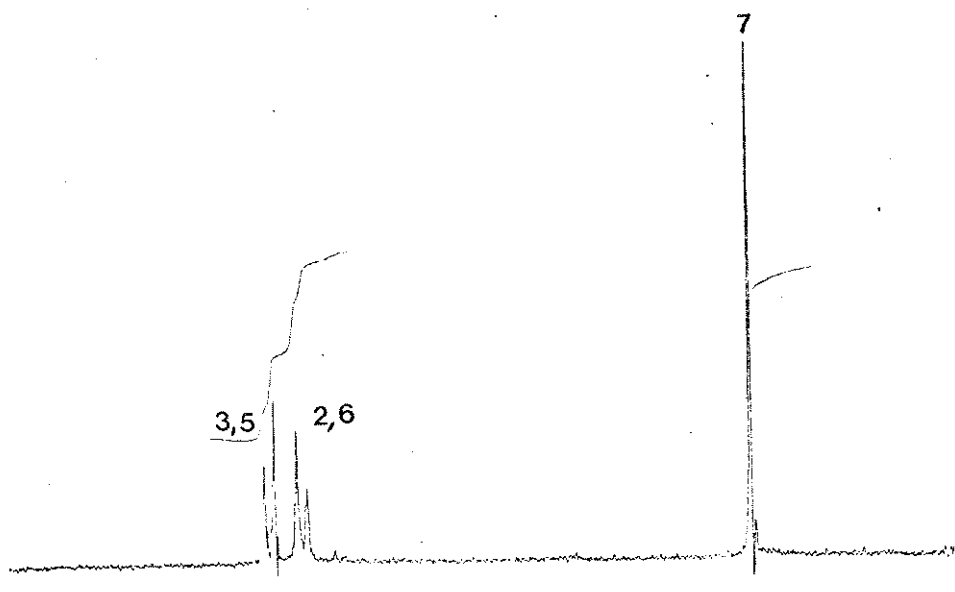
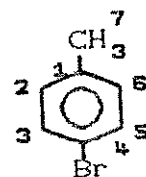
C-1= 134,45
 C-2,6= 129,90
 C-3,5= 127,92
 C-4= 130,90
 C-7= 20,52



Espectro de RMN de ^{13}C (DFL) do p-Clorotolueno

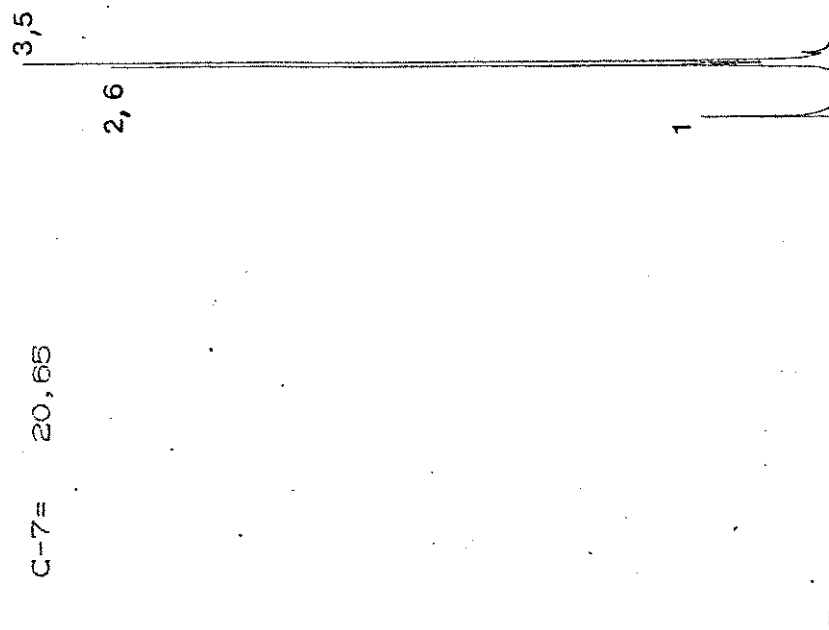
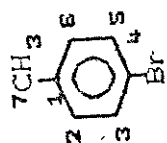


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do p-Clorotolueno

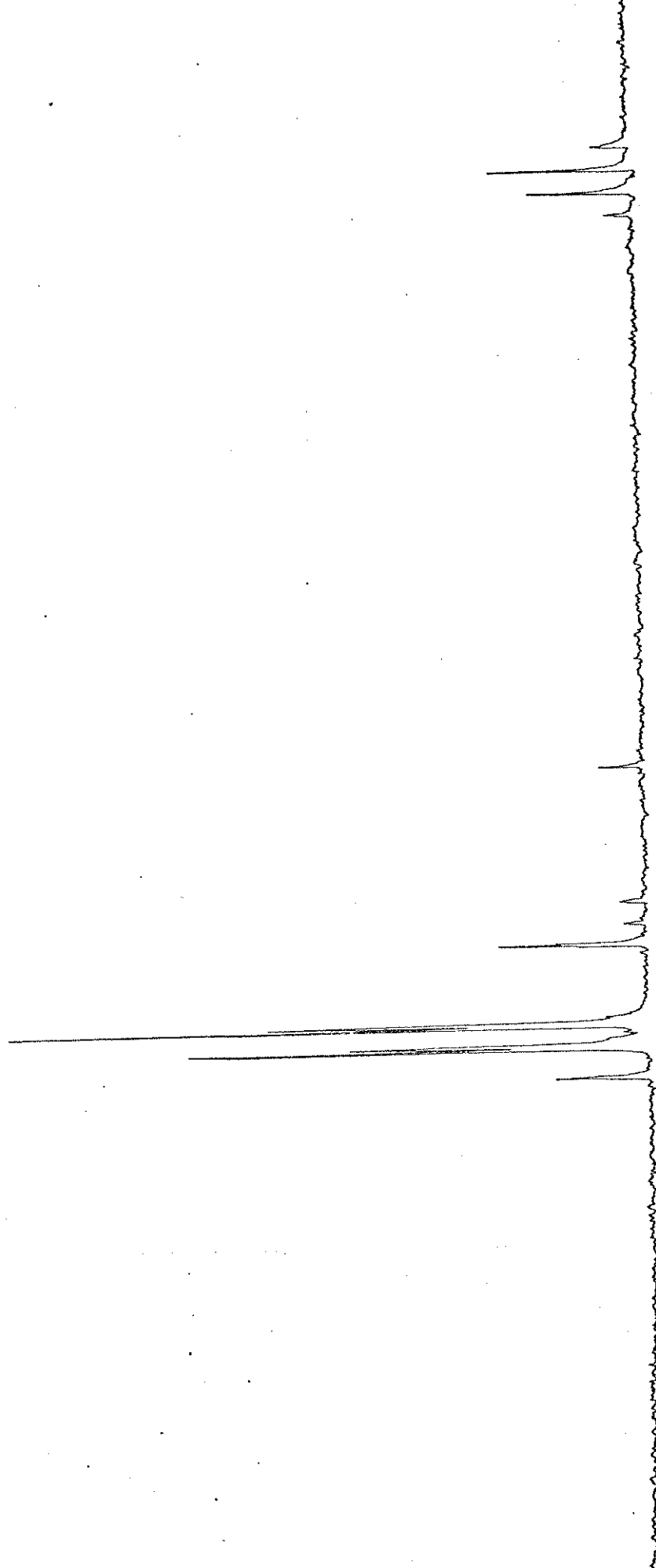


Espectro de RMN de ^1H do p-Bromotolueno

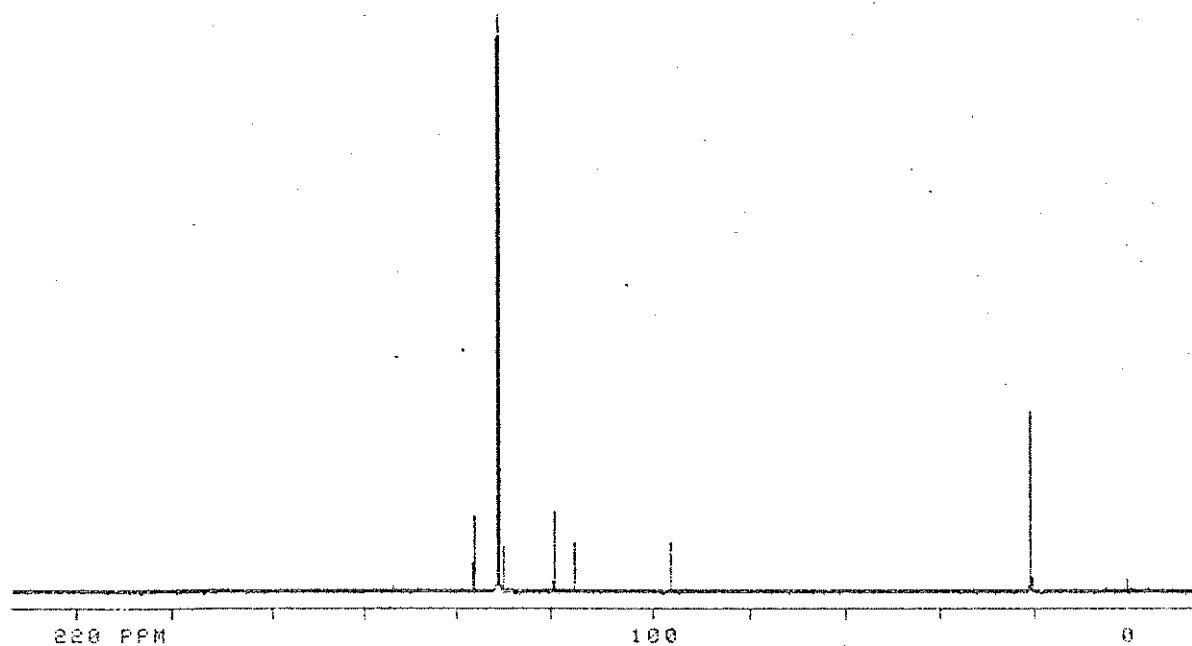
C-1= 136,09
 C-2,6= 130,85
 C-3,5= 130,43
 C-4= 118,86
 C-7= 20,65



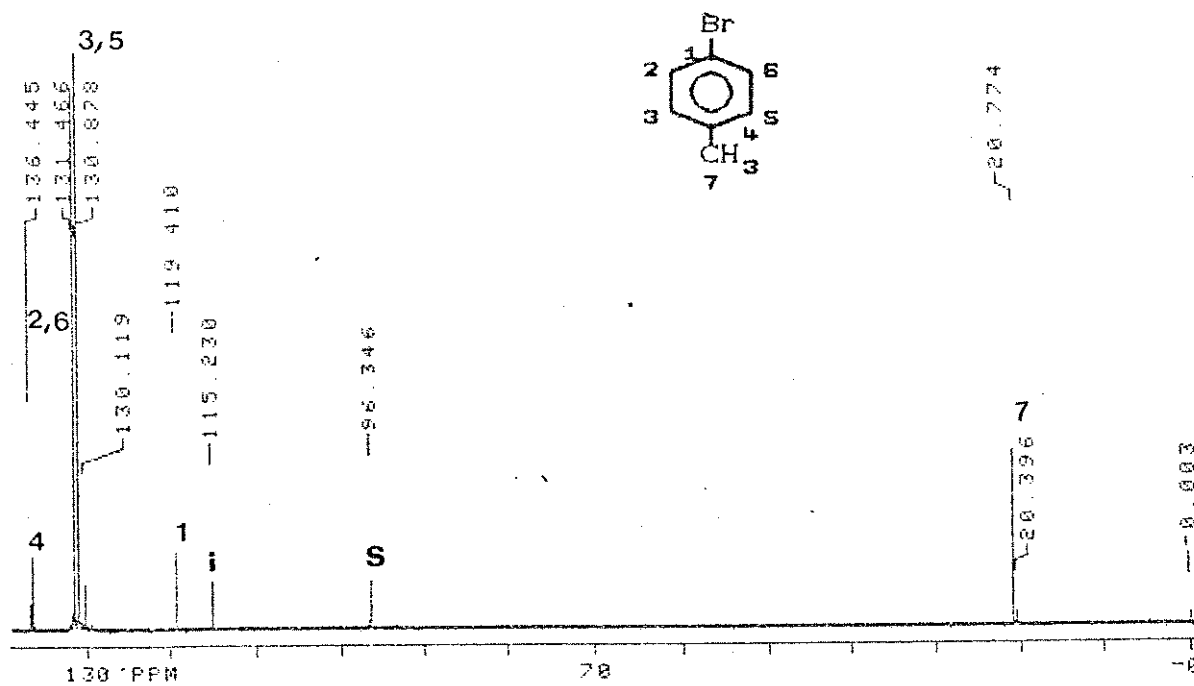
Espectro de RMN de ^{13}C (DFL) do p-Bromotolueno



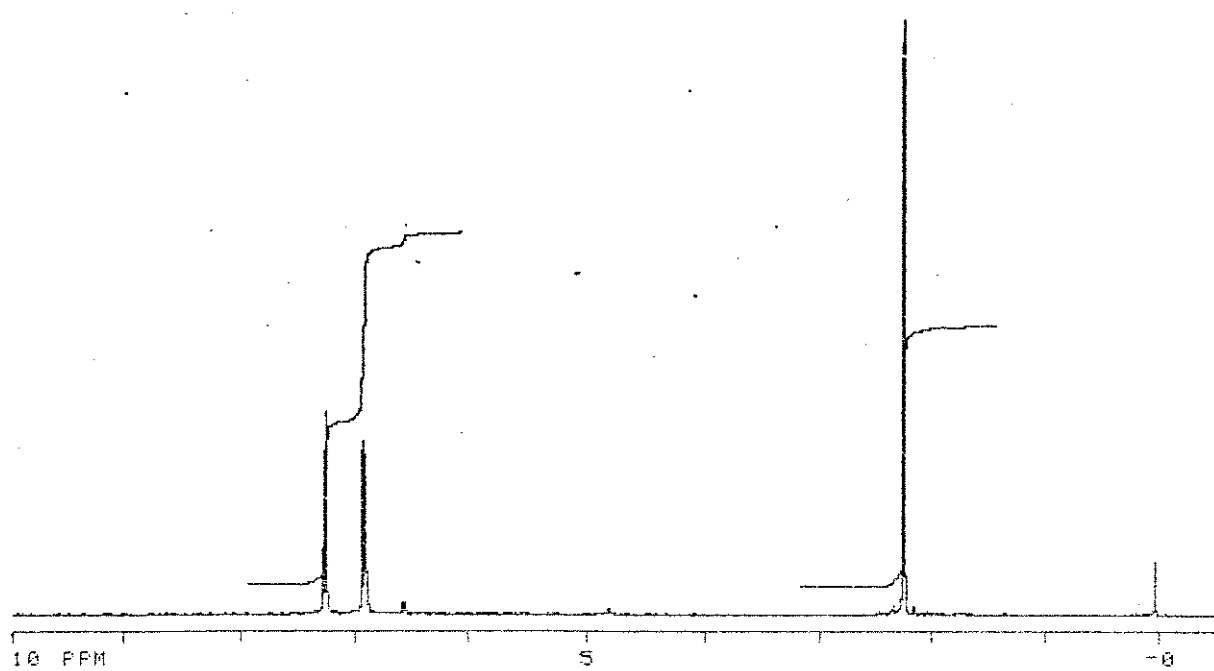
Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do p-Bromotolueno



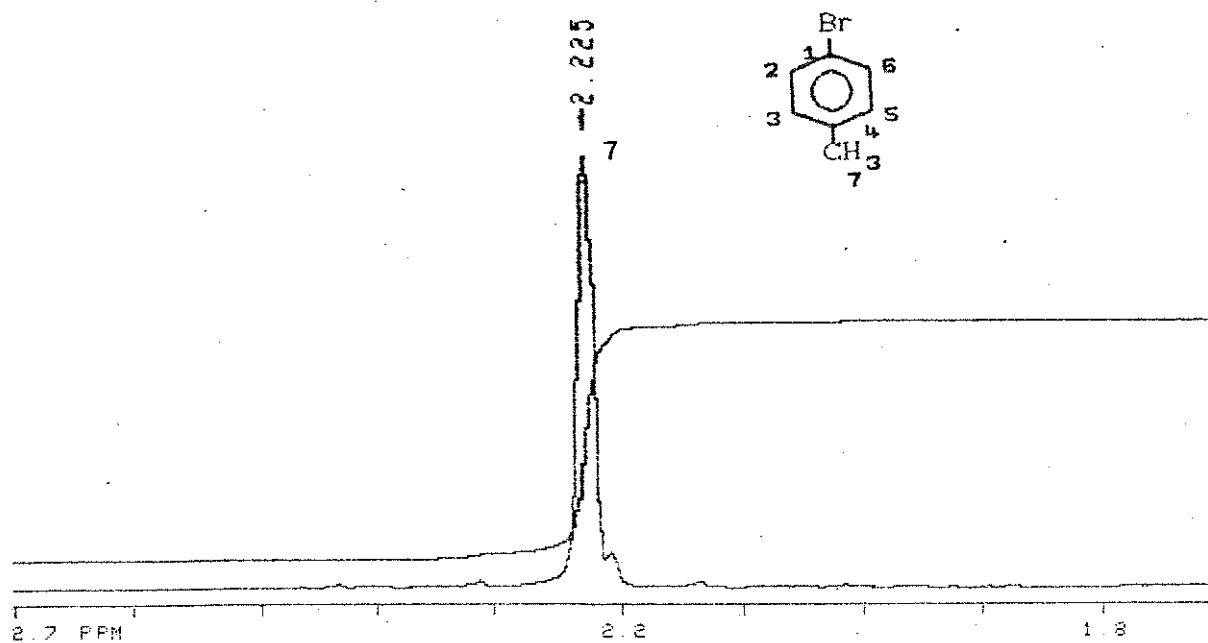
Espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromotolueno



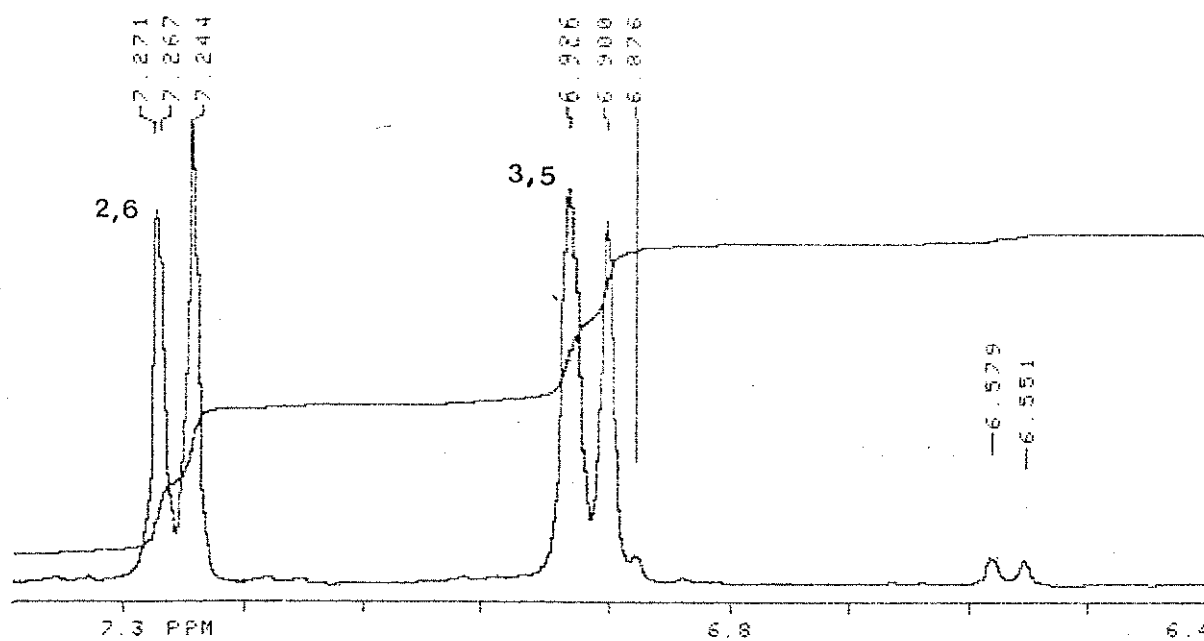
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromotolueno



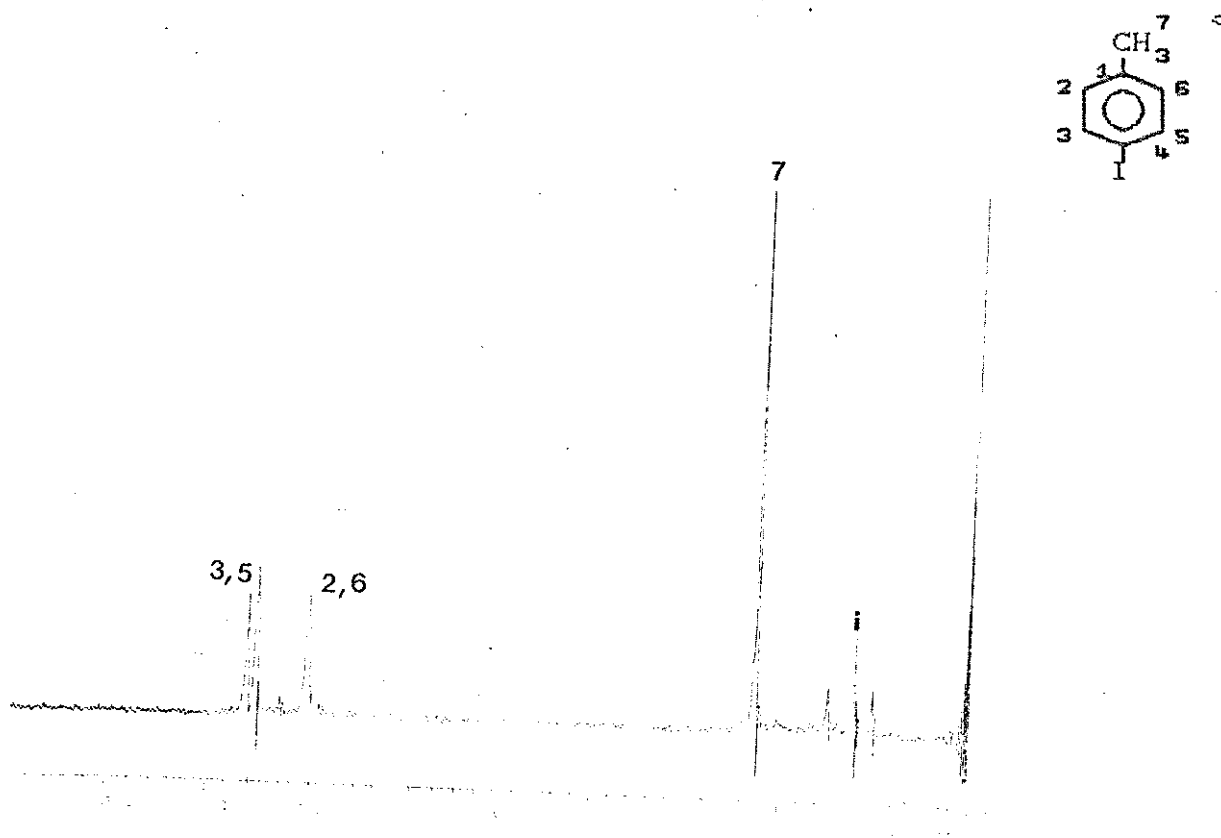
Espectro de RMN de ^1H do p-Bromotolueno



Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromotolueno

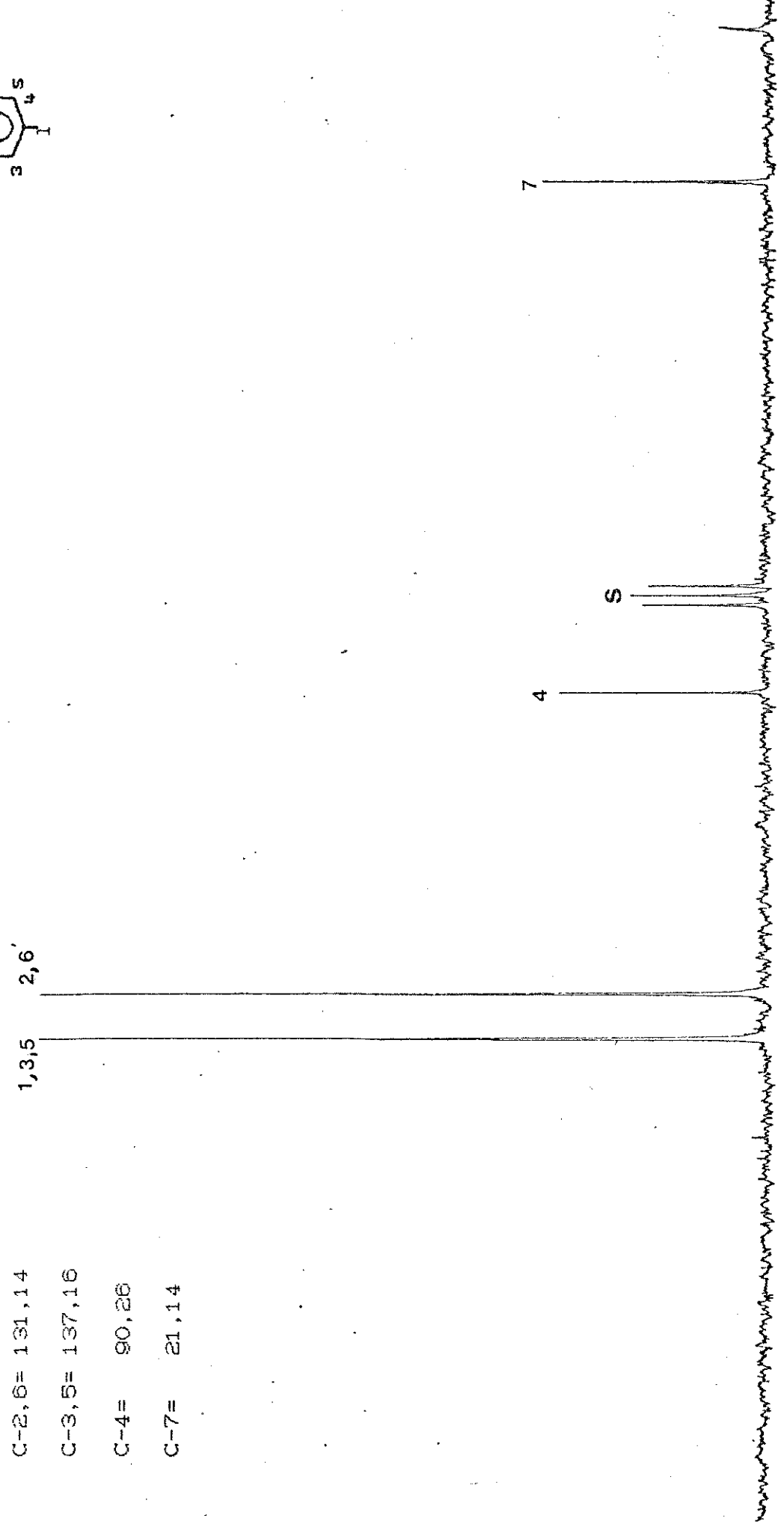
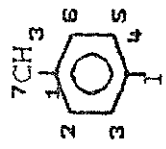


Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromotolueno

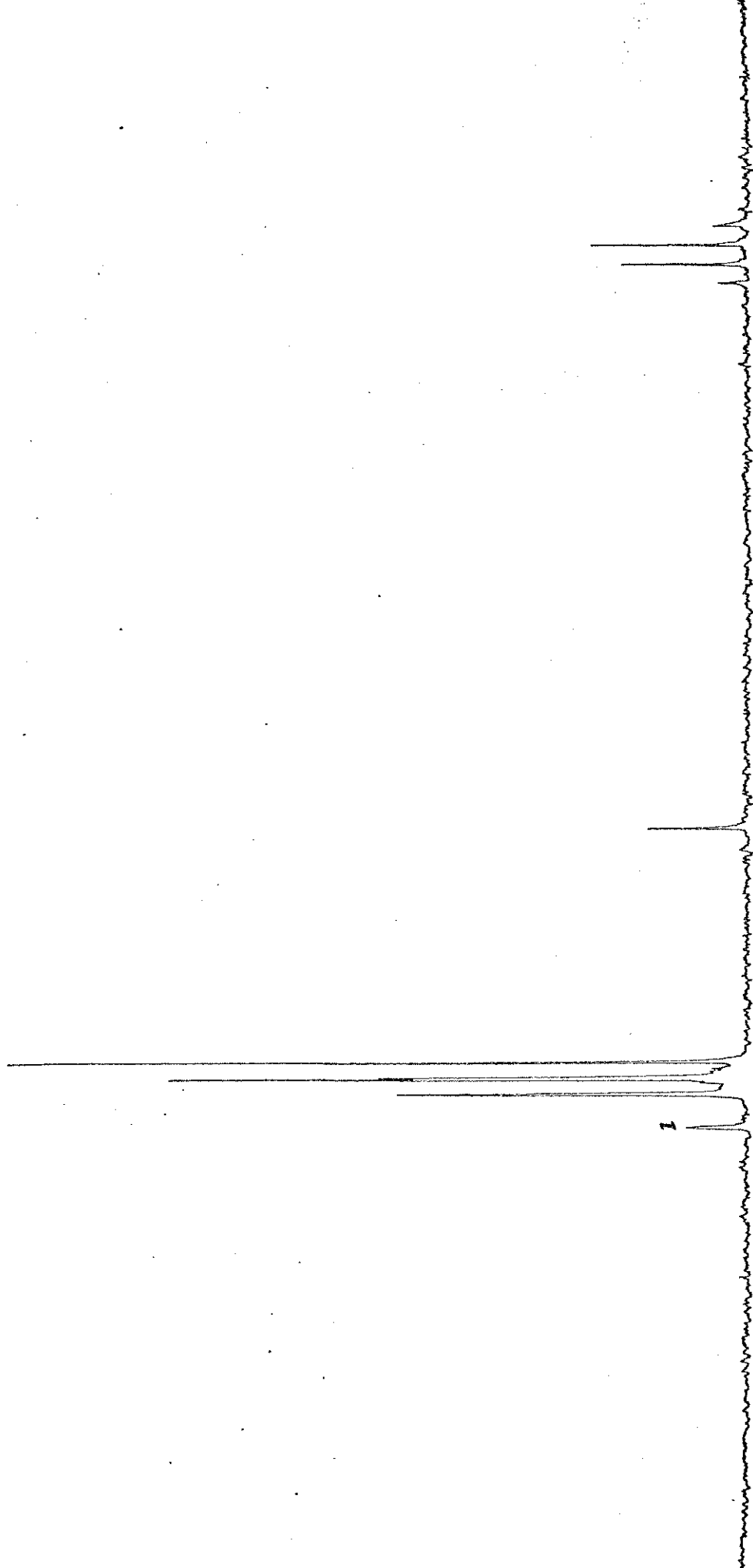


Espectro de RMN de ^1H do p-Iodotolueno

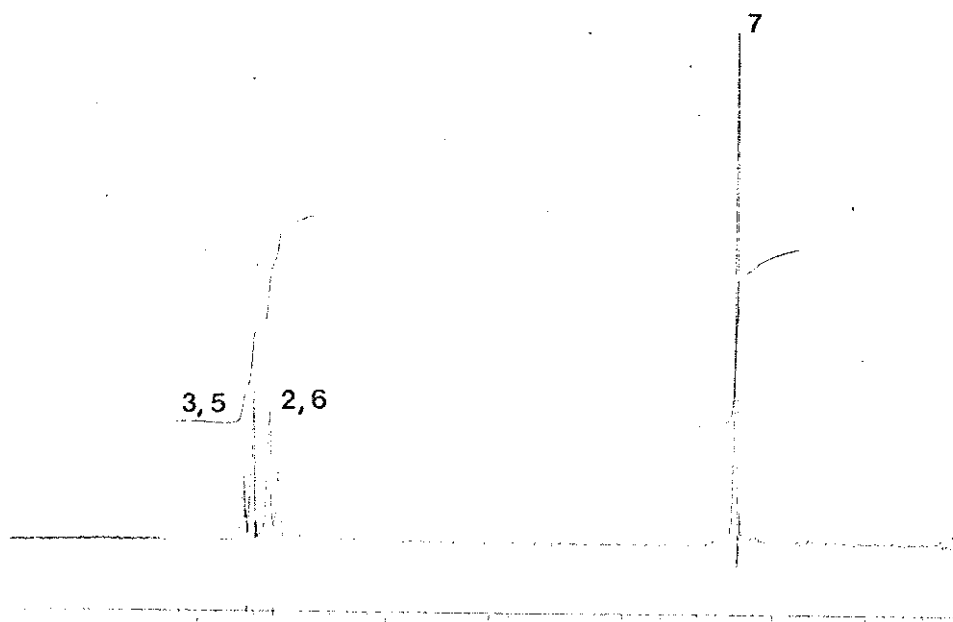
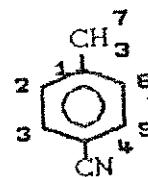
C-1= 137,32
 C-2,6= 131,14
 C-3,5= 137,16
 C-4= 90,26
 C-7= 21,14



Espectro de RMN de ¹³C (DFL) do p-Iodotolueno

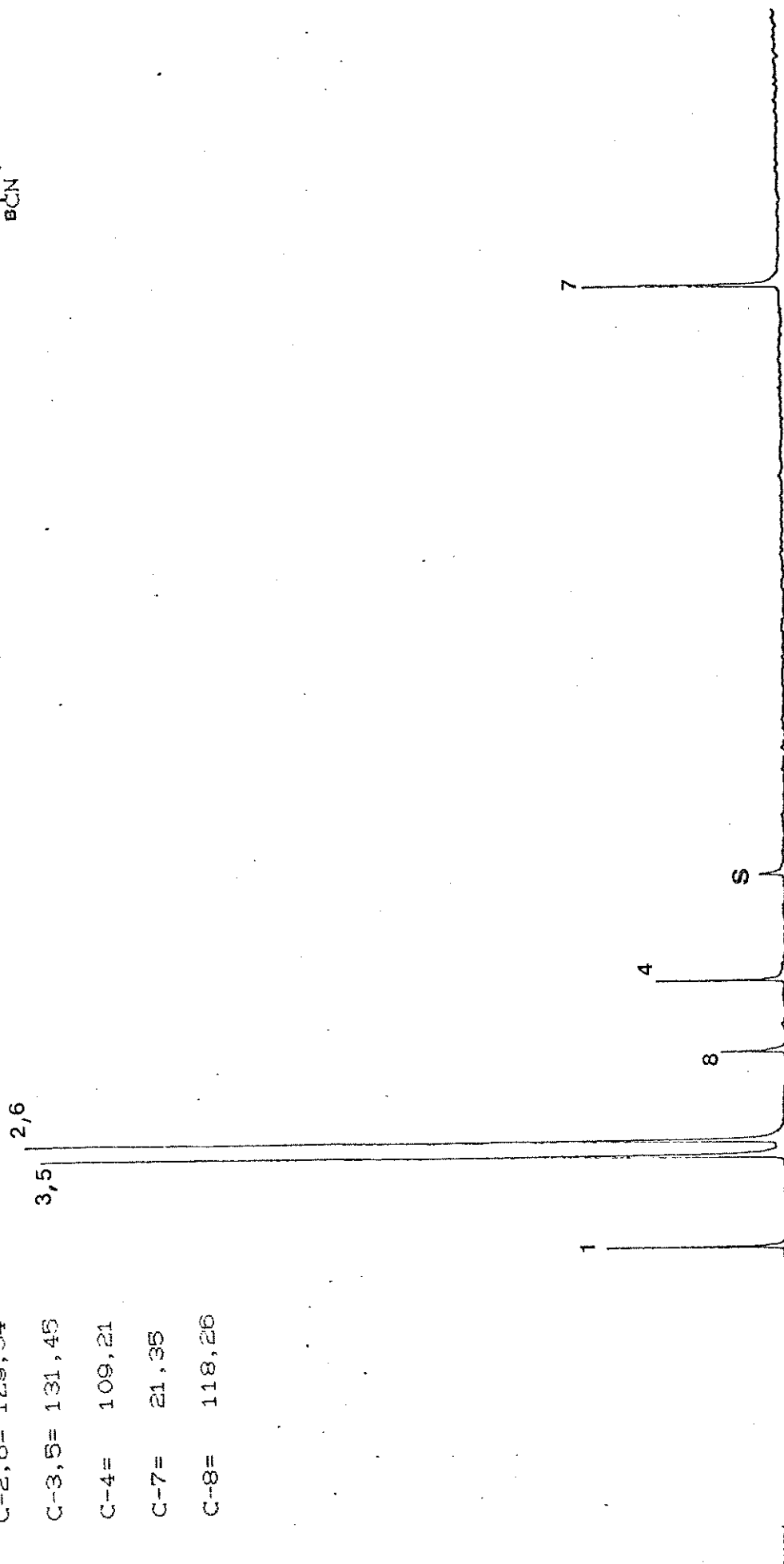
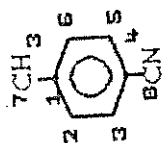


Espectro de RMN de ^{13}C (SF_6D) do p-Iodotolueno

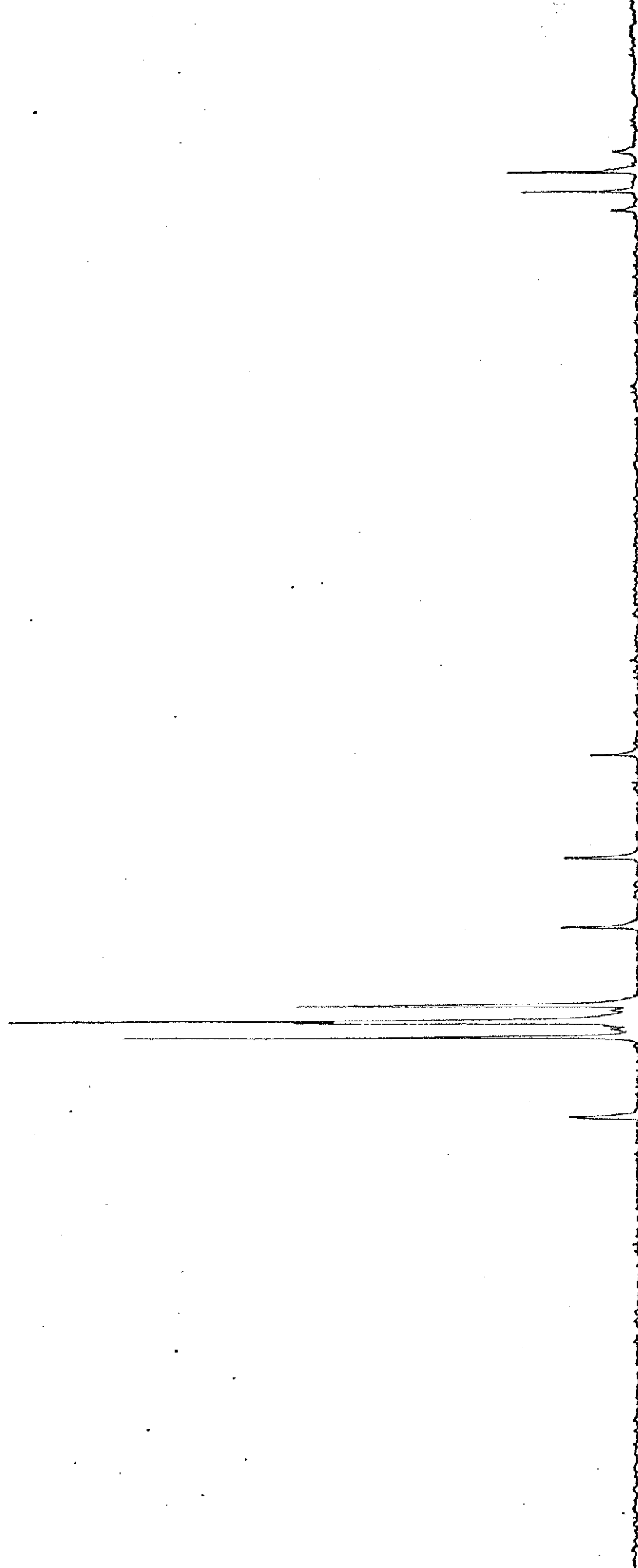


Espectro de RMN de ^1H da p-Tolunitrila

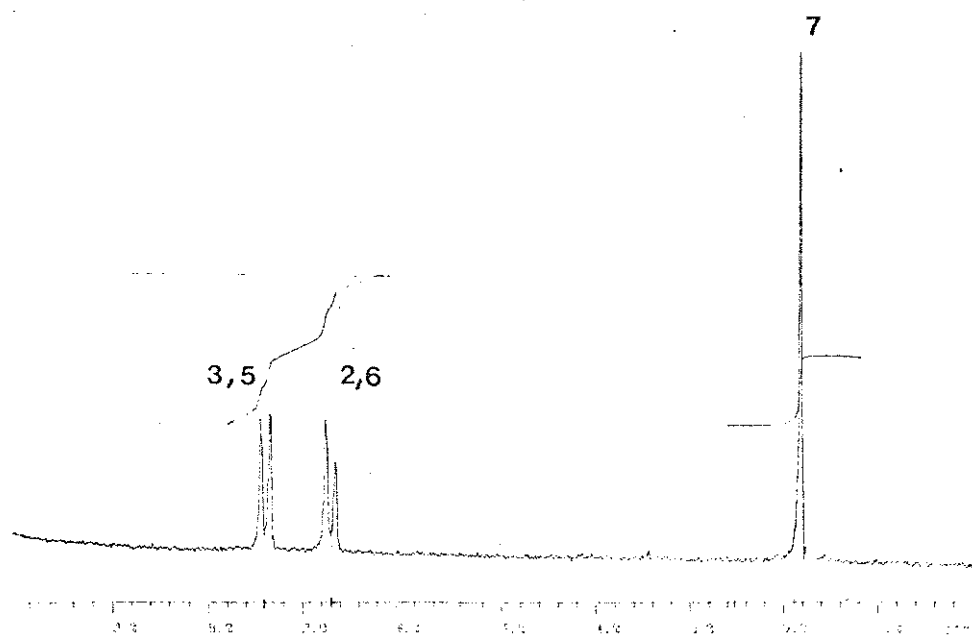
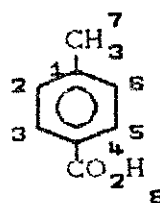
C-1= 143,12
 C-2,6= 129,54
 C-3,5= 131,45
 C-4= 109,21
 C-7= 21,35
 C-8= 118,26



Espectro de RMN de ¹³C (DFL) da p-Tolunitrila

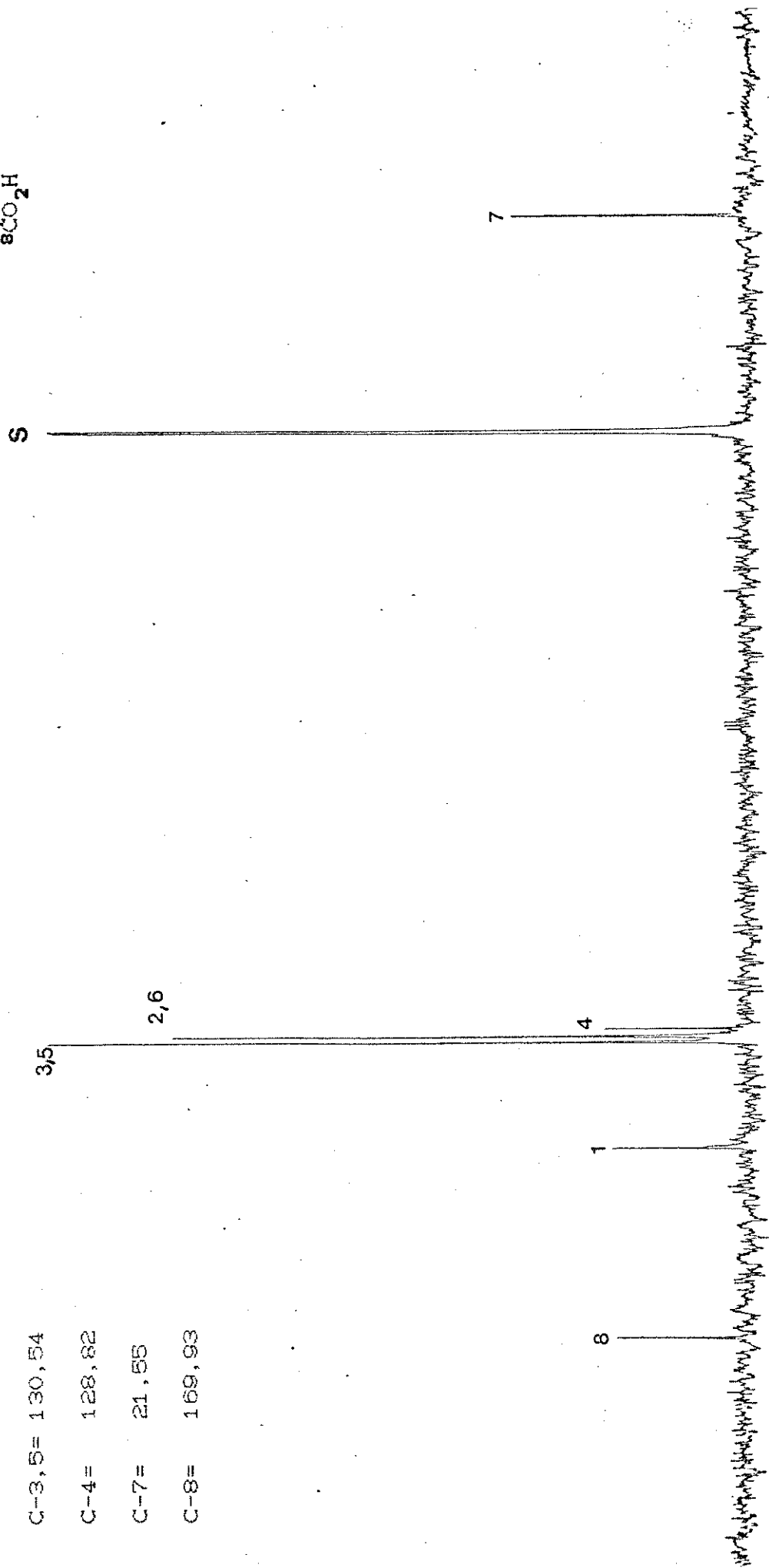
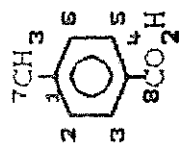


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) da p-Tolunitri 1a

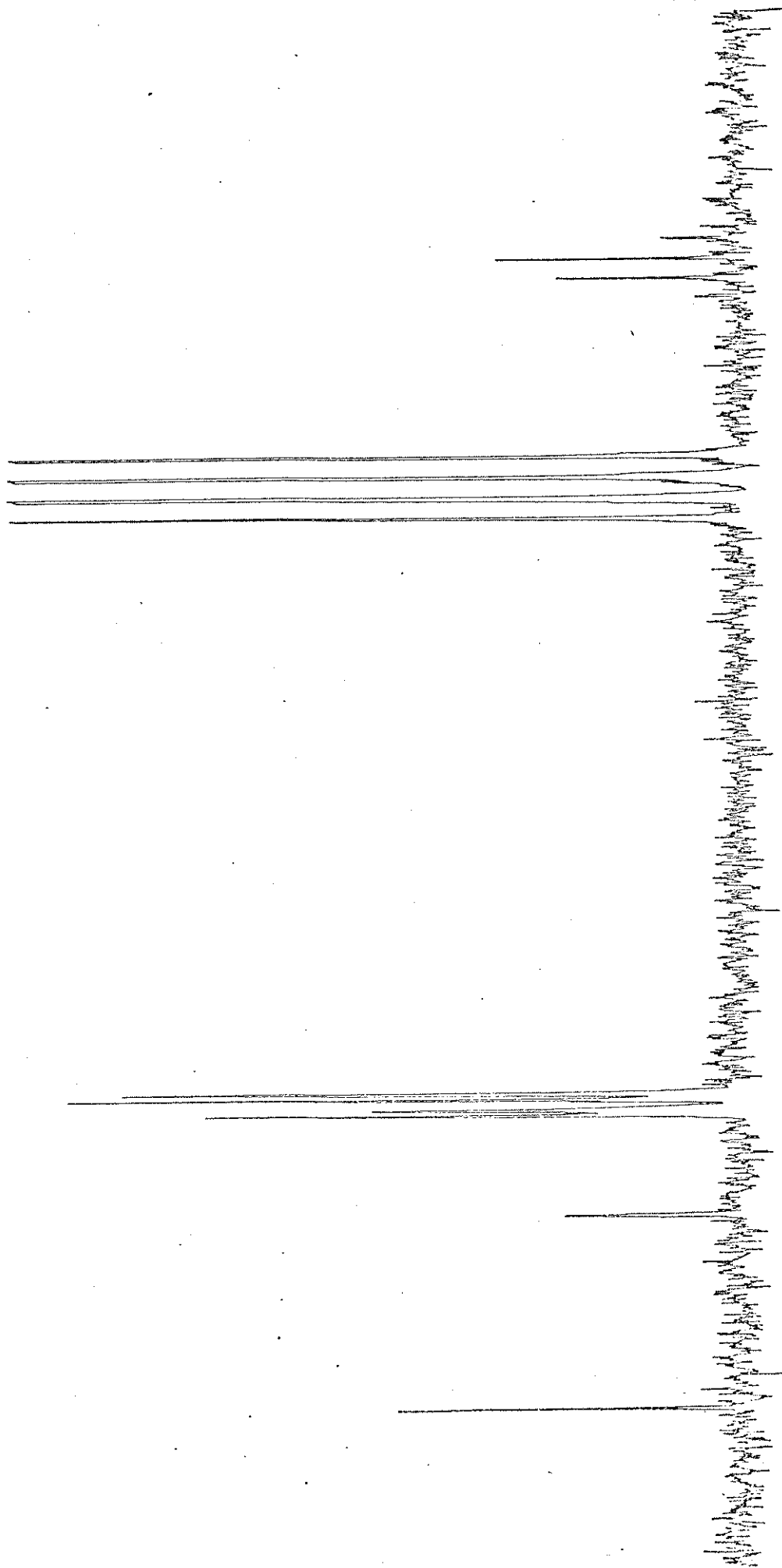


Espectro de RMN de ¹H do Ácido p-Tolúico

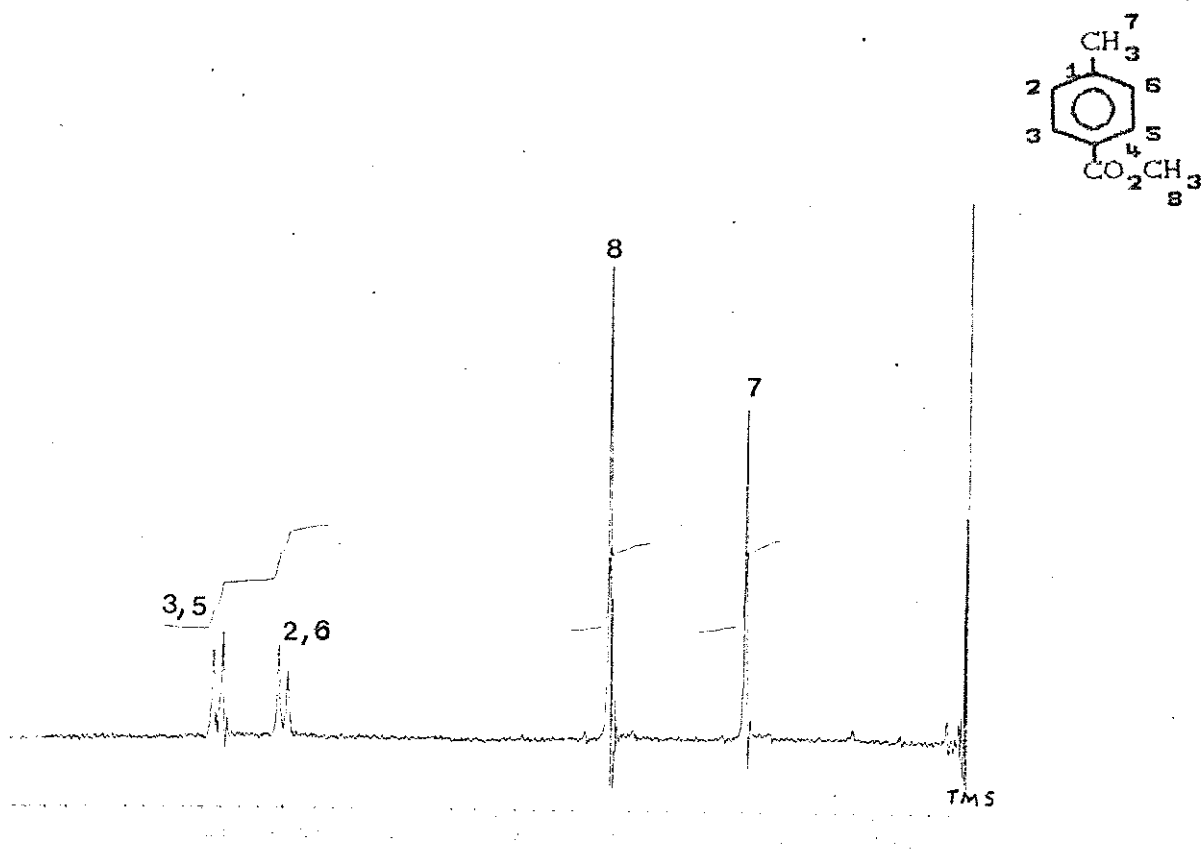
C-1= 144,46
 C-2,6= 129,82
 C-3,5= 130,54
 C-4= 128,82
 C-7= 21,55
 C-8= 169,93



Espectro de RMN de ^{13}C (CDCL₃) do Ácido p-Tolúico

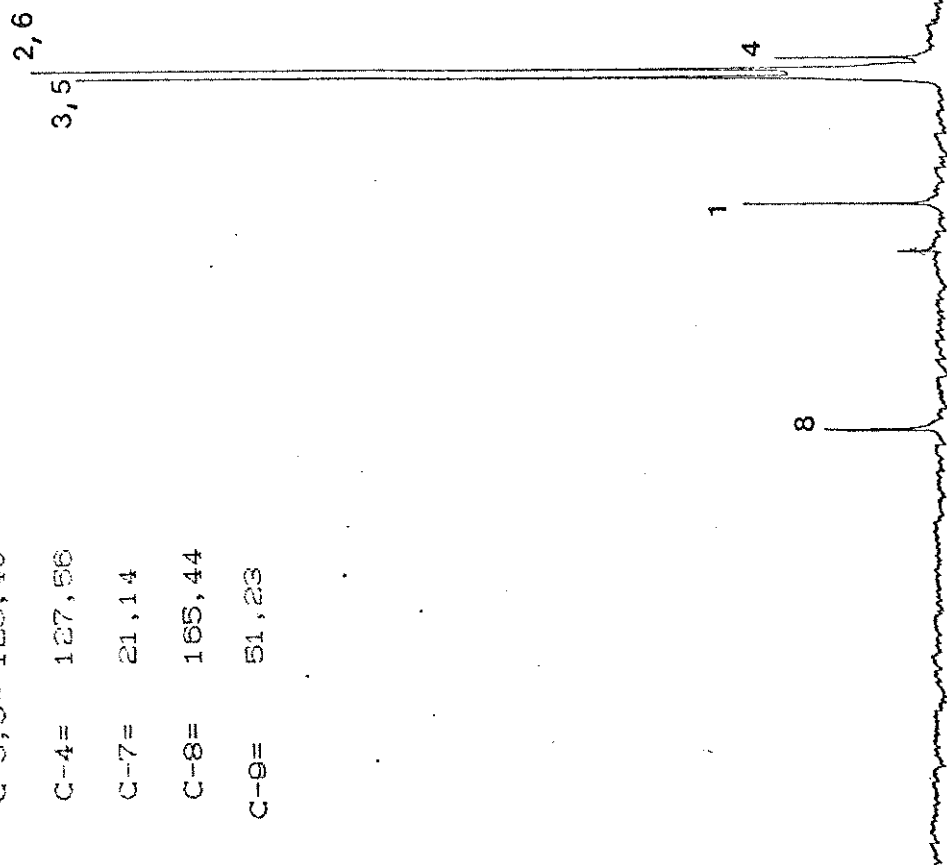
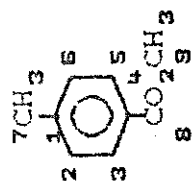


Espectro de RMN de ^{13}C ($\text{SF}_6\text{D}_2\text{O}$) do Ácido p-Tolúico

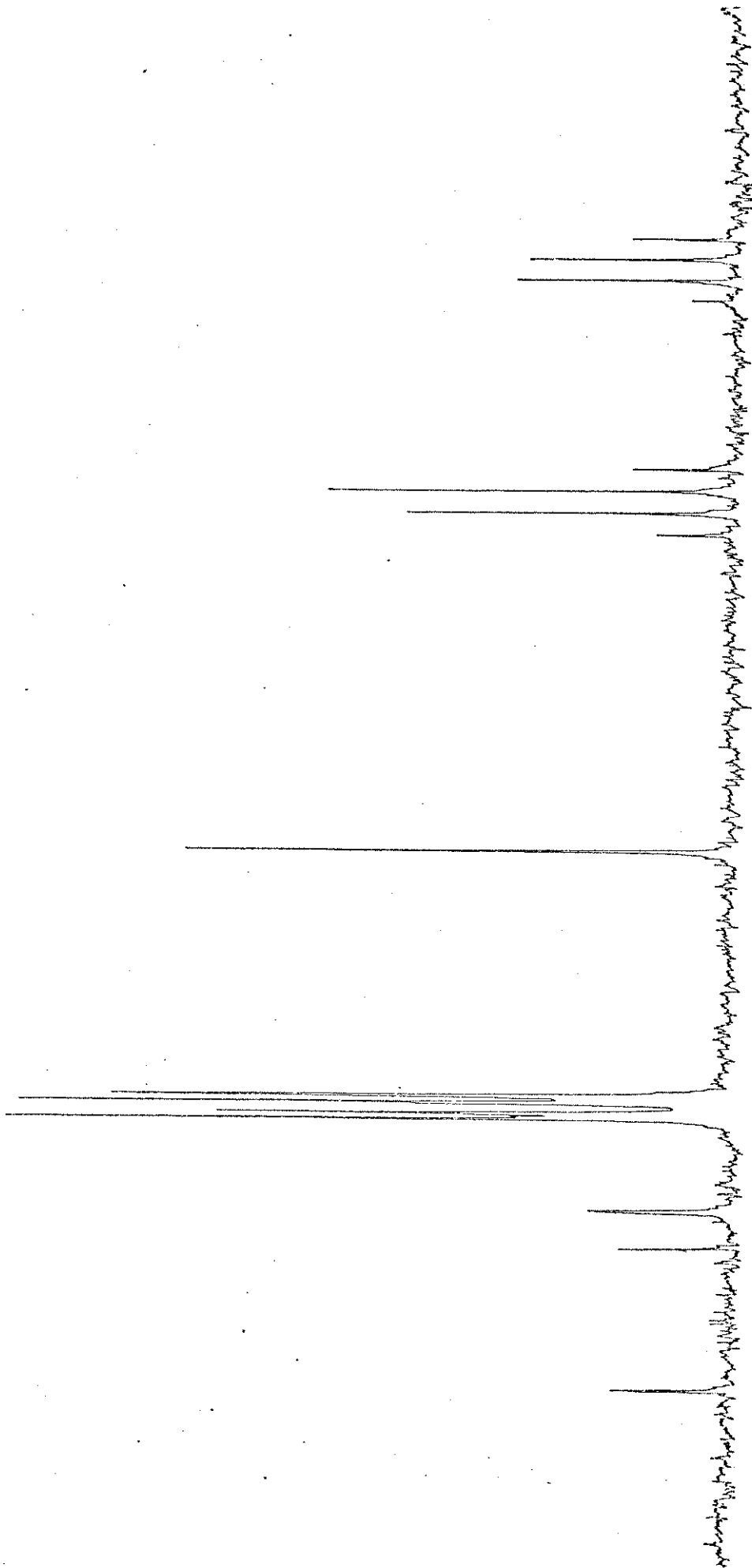


Espectro de RMN da ^1H do p-Metilbenzoato de Metila

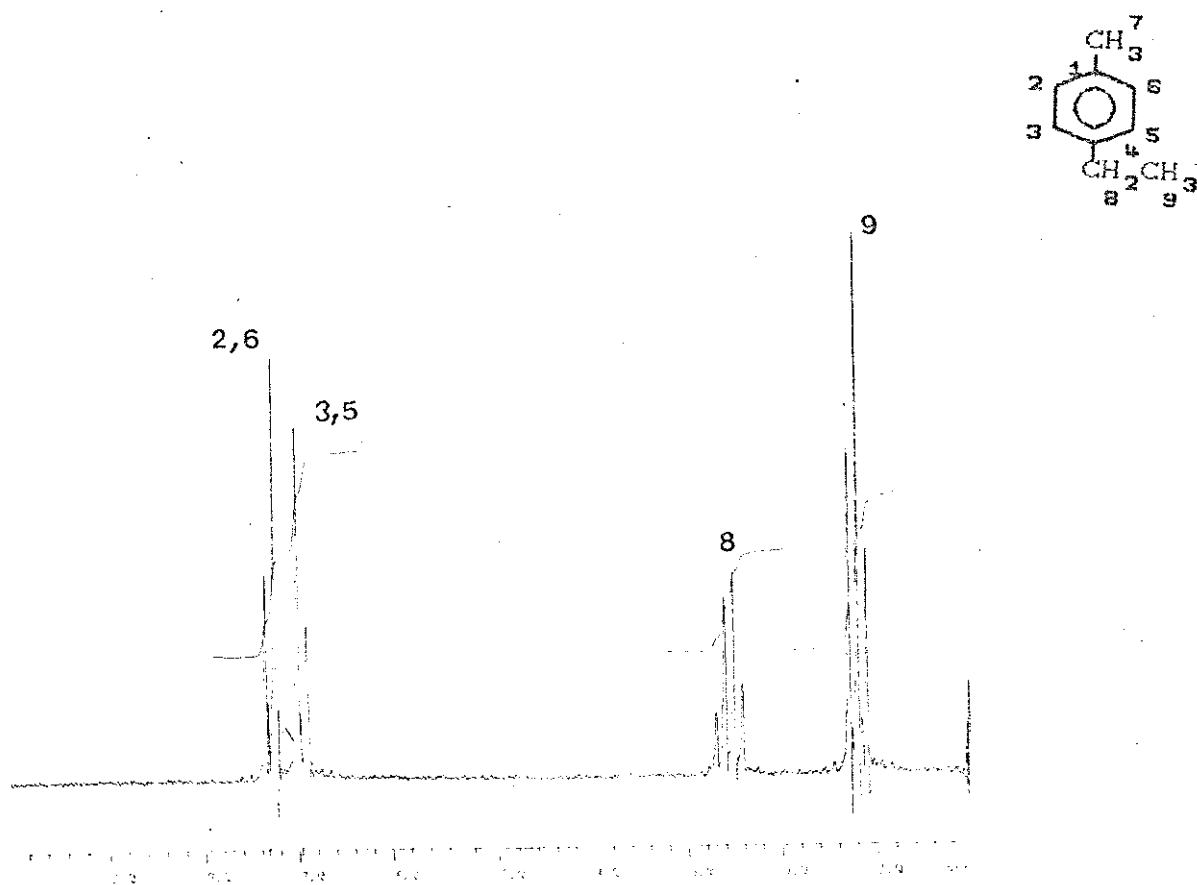
C-1= 142,76
 C-2,6= 128,56
 C-3,5= 129,40
 C-4= 127,56
 C-7= 21,14
 C-8= 165,44
 C-9= 51,23



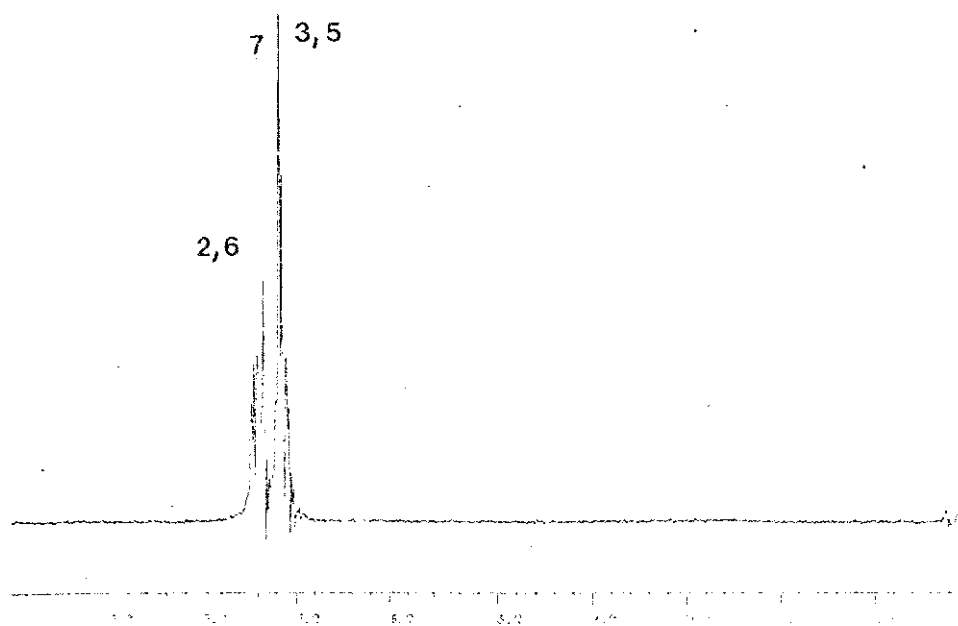
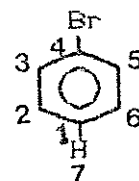
Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃) do p-Metilbenzoato de Metila



Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do *p*-Metilbenzoato de Metila

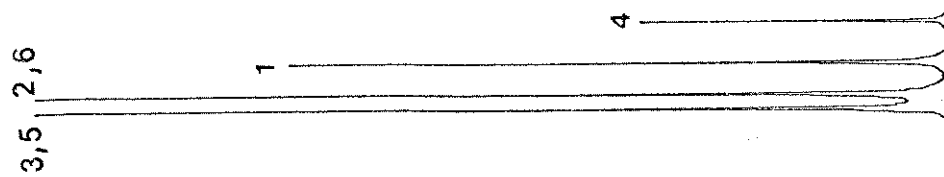
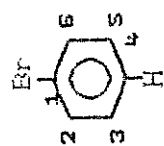


Espectro de RMN de ^1H do p-Etiltolueno

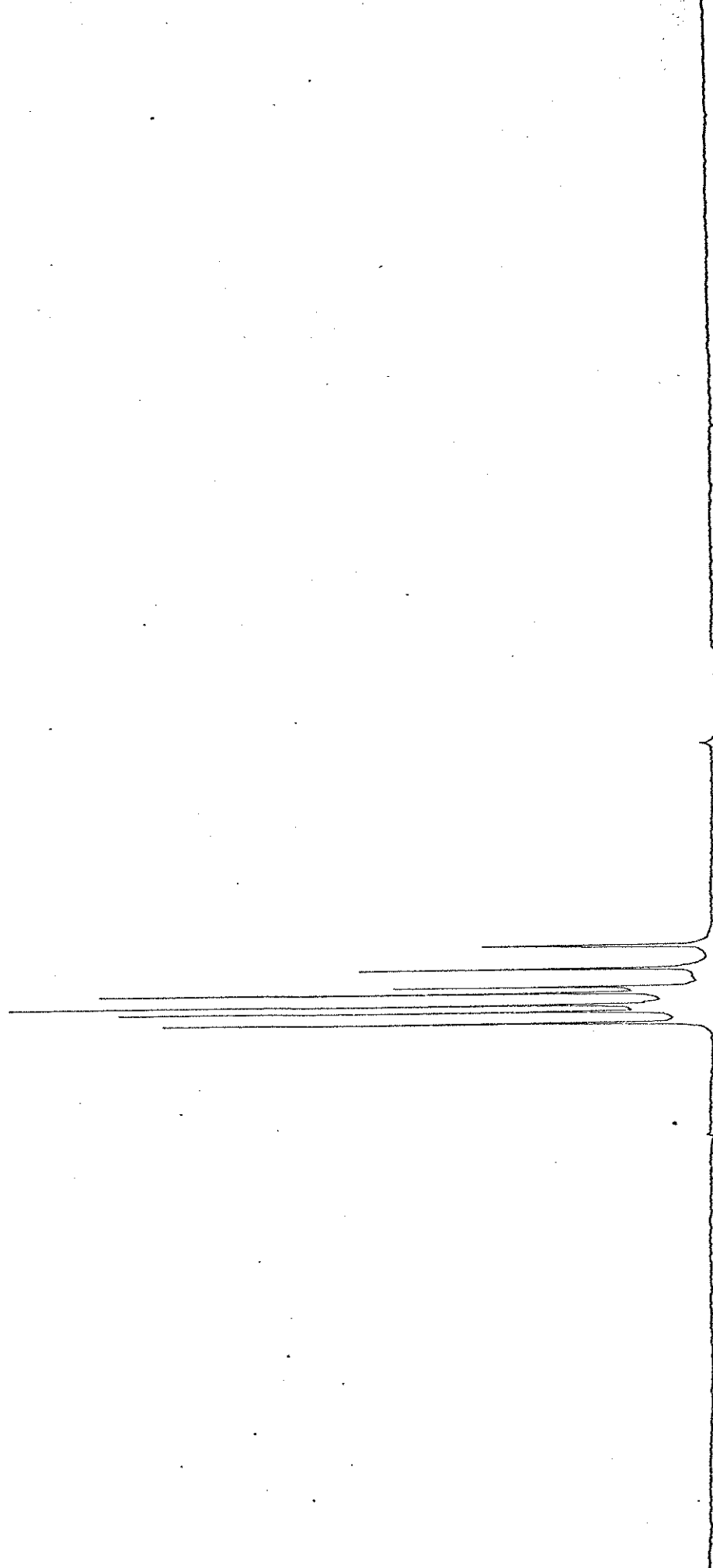


Espectro de RMN de ^1H do Bromobenzeno

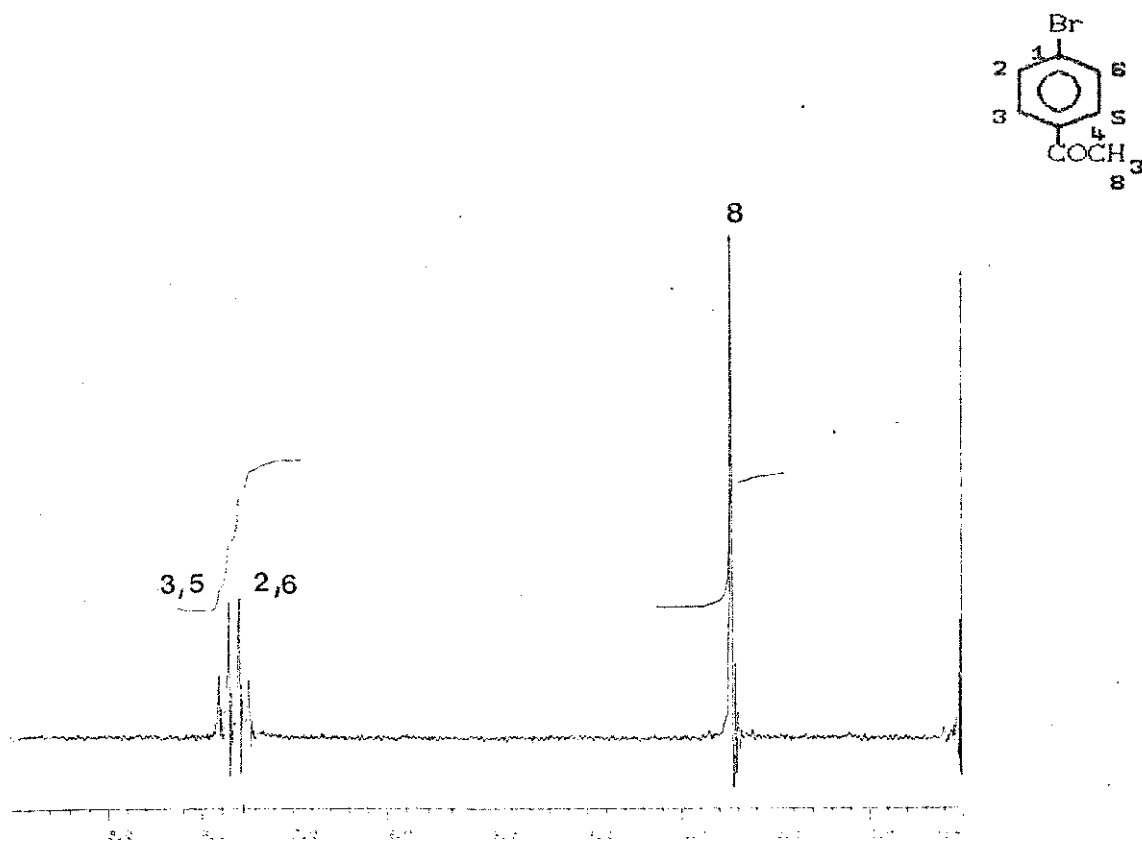
C-1= 122,32
 C-2,6= 131,19
 C-3,5= 129,66
 C-4= 126,49



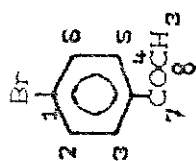
Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃) do Bromobenzeno



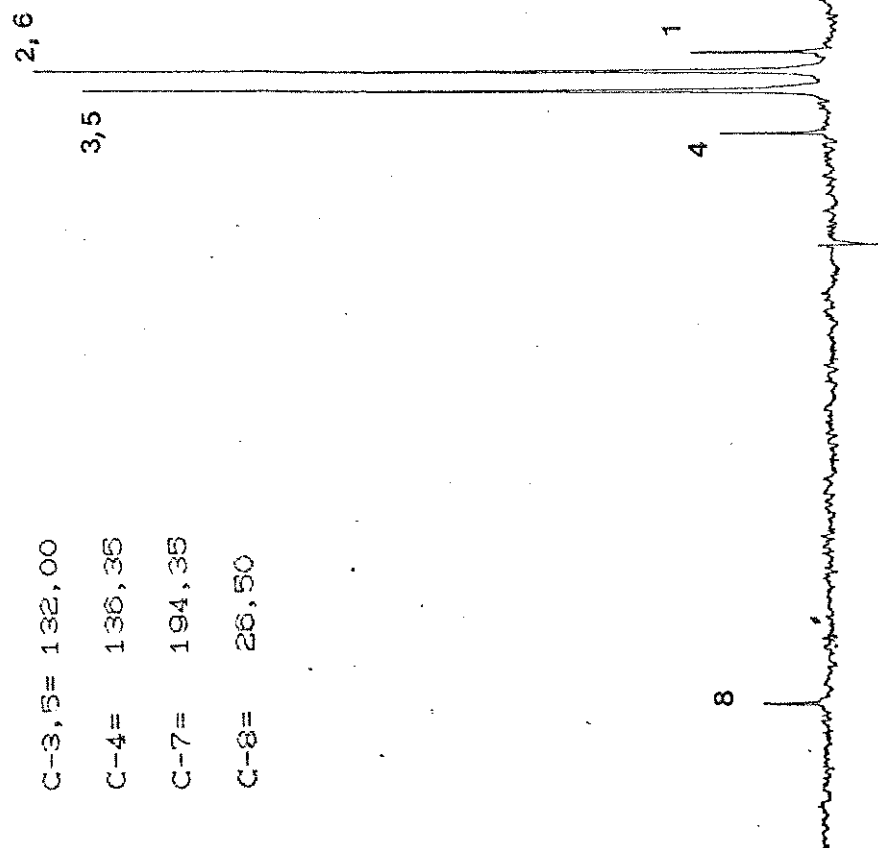
Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do Bromobenzeno

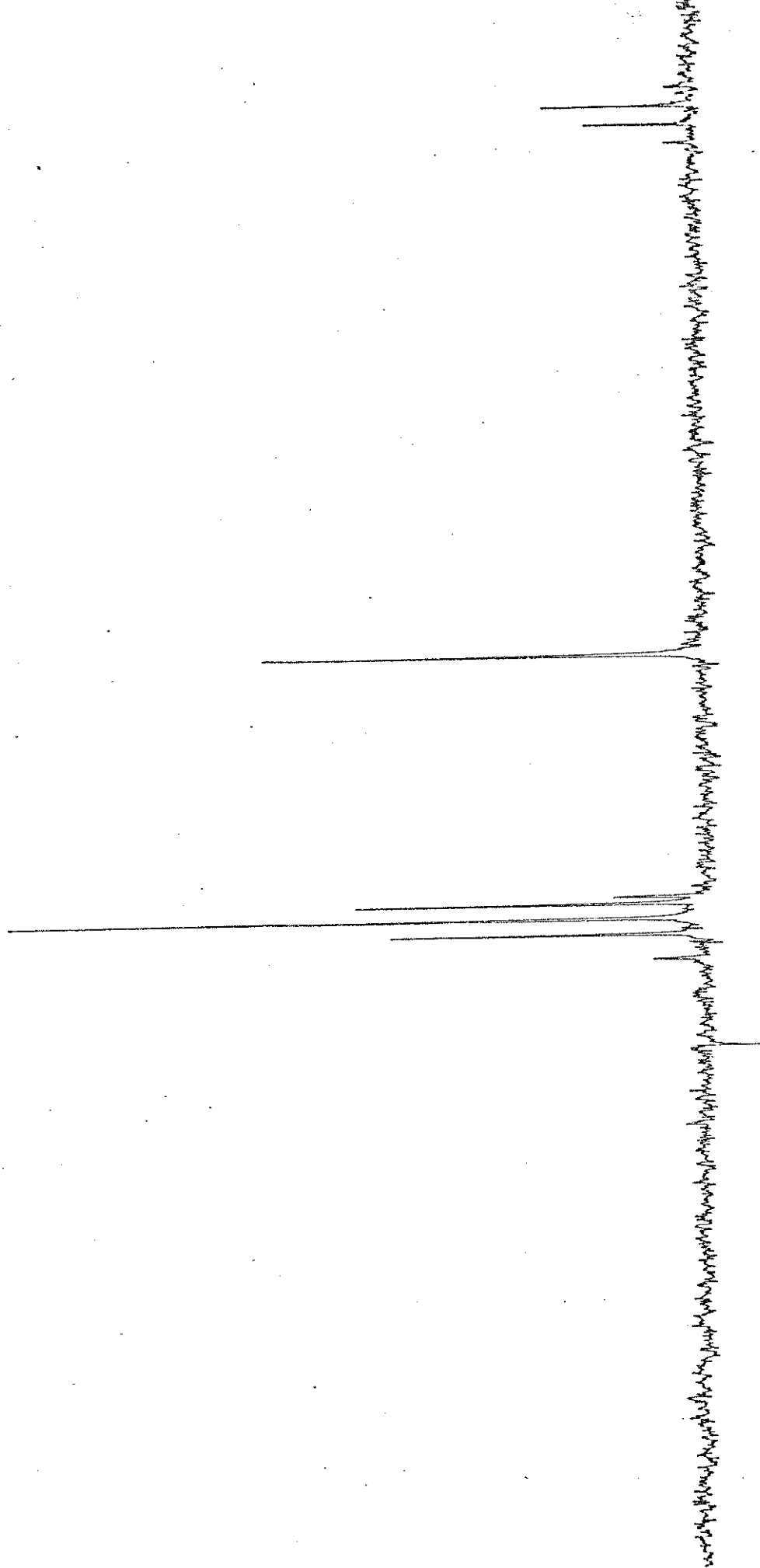


Espectro de RMN de ^1H da p-Bromoacetofenona

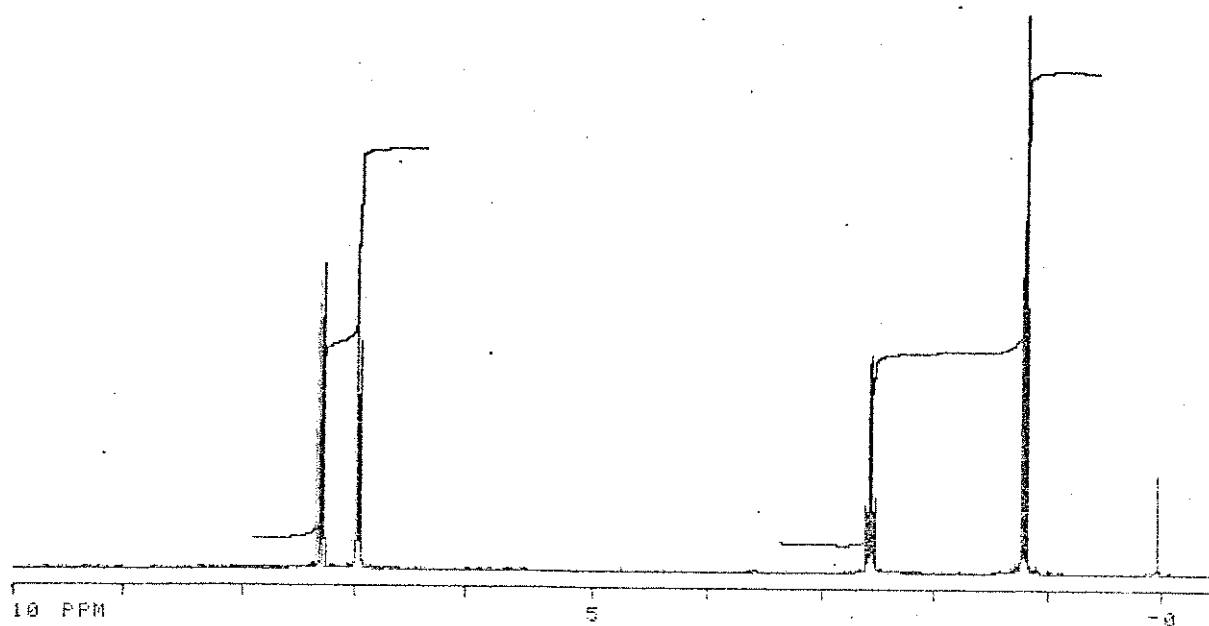


C-1= 128,17
 C-2,6= 130,03
 C-3,5= 132,00
 C-4= 136,35
 C-7= 194,35
 C-8= 26,50

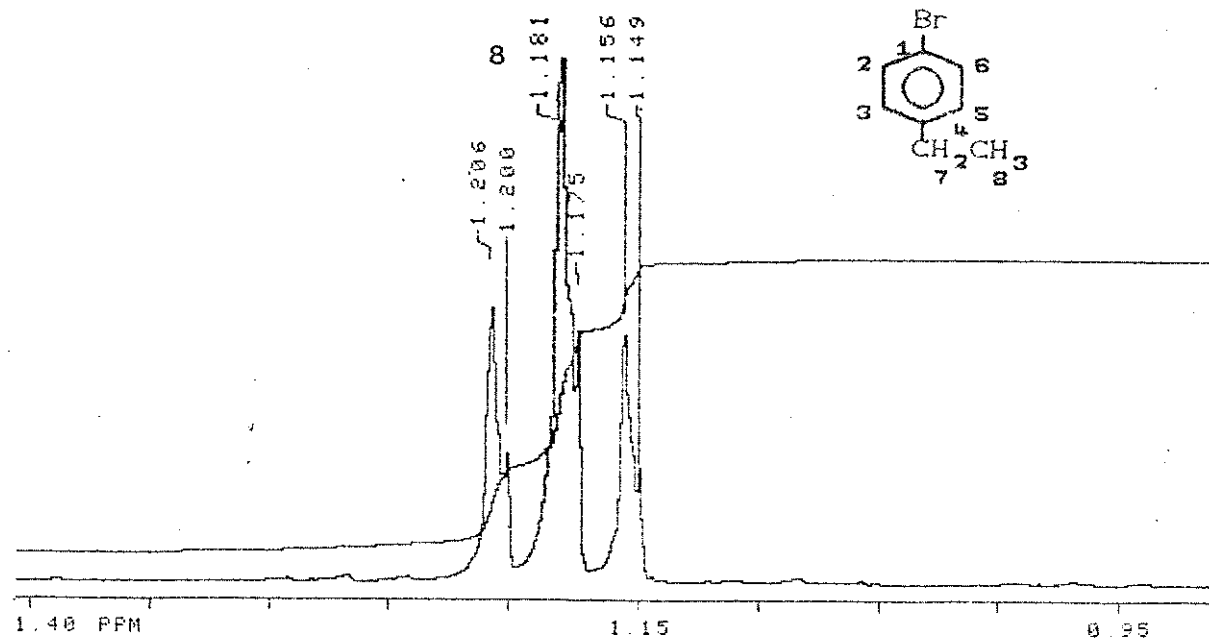




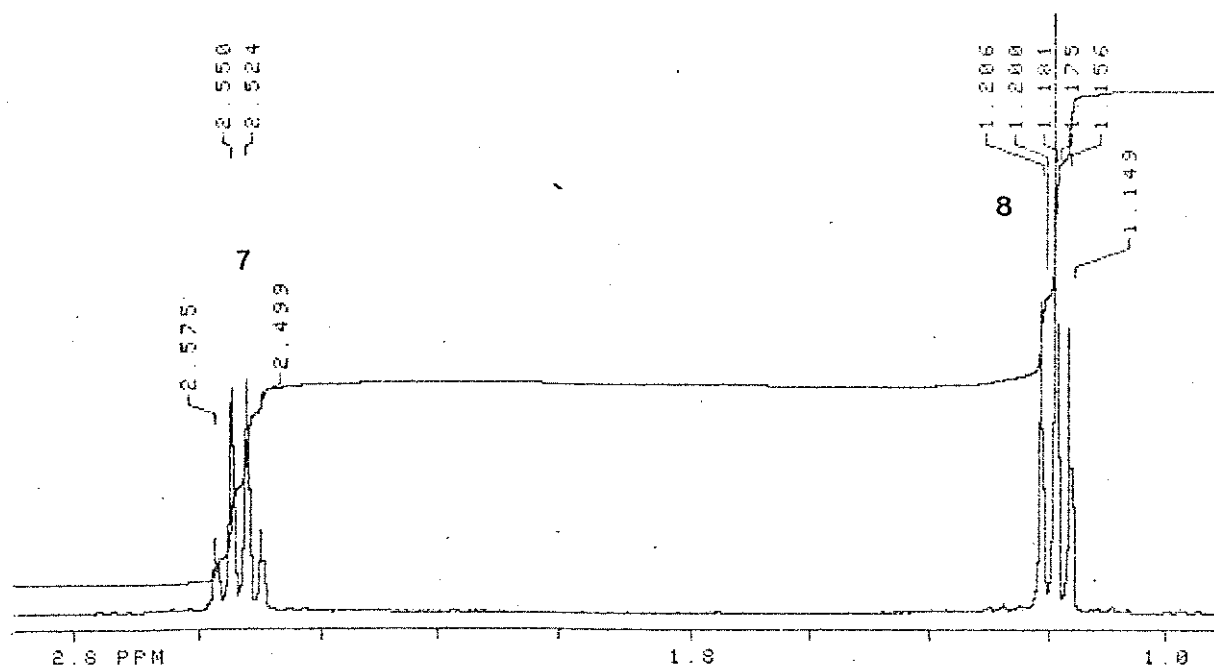
Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) da p-Bromoacetofenona



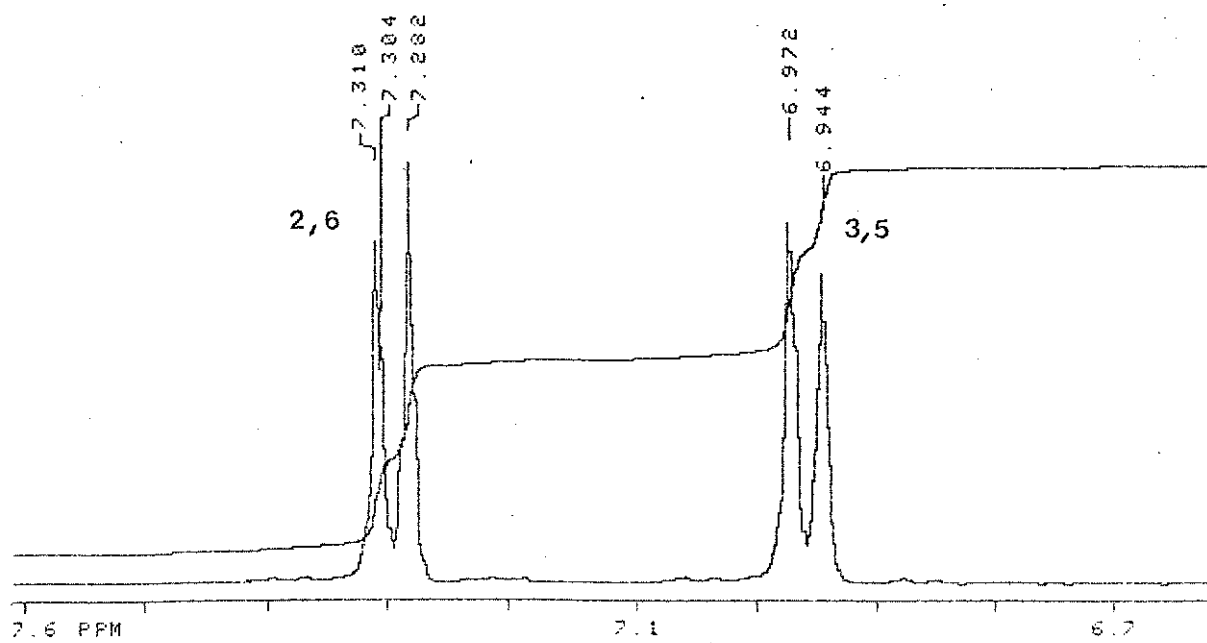
Espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-etilbenzeno



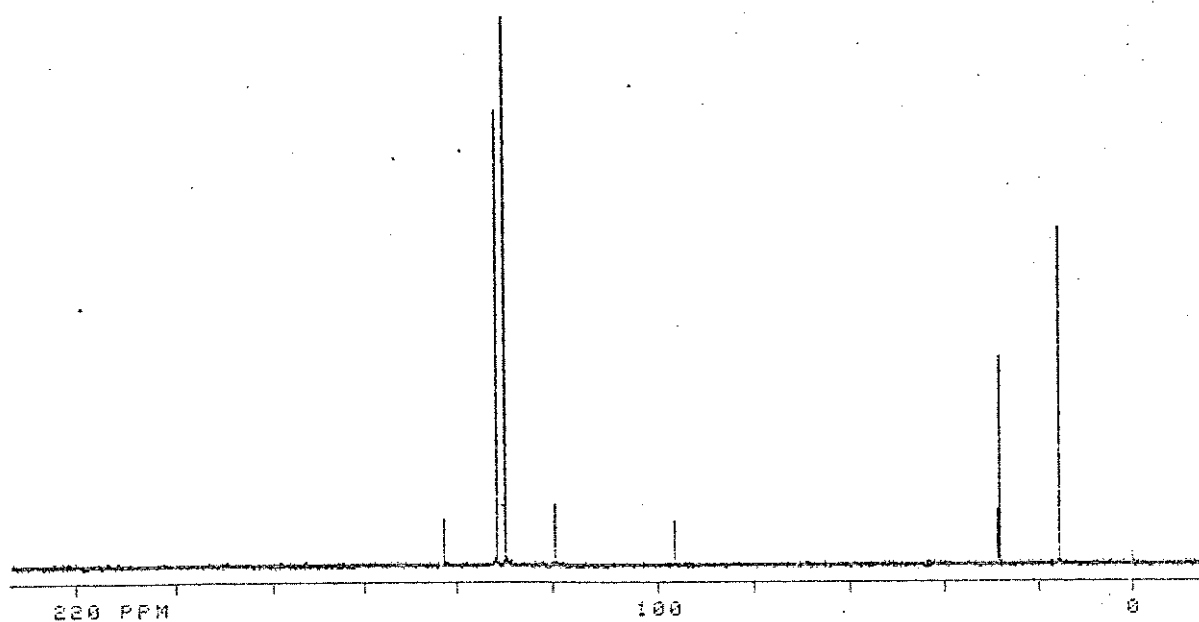
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-etilbenzeno



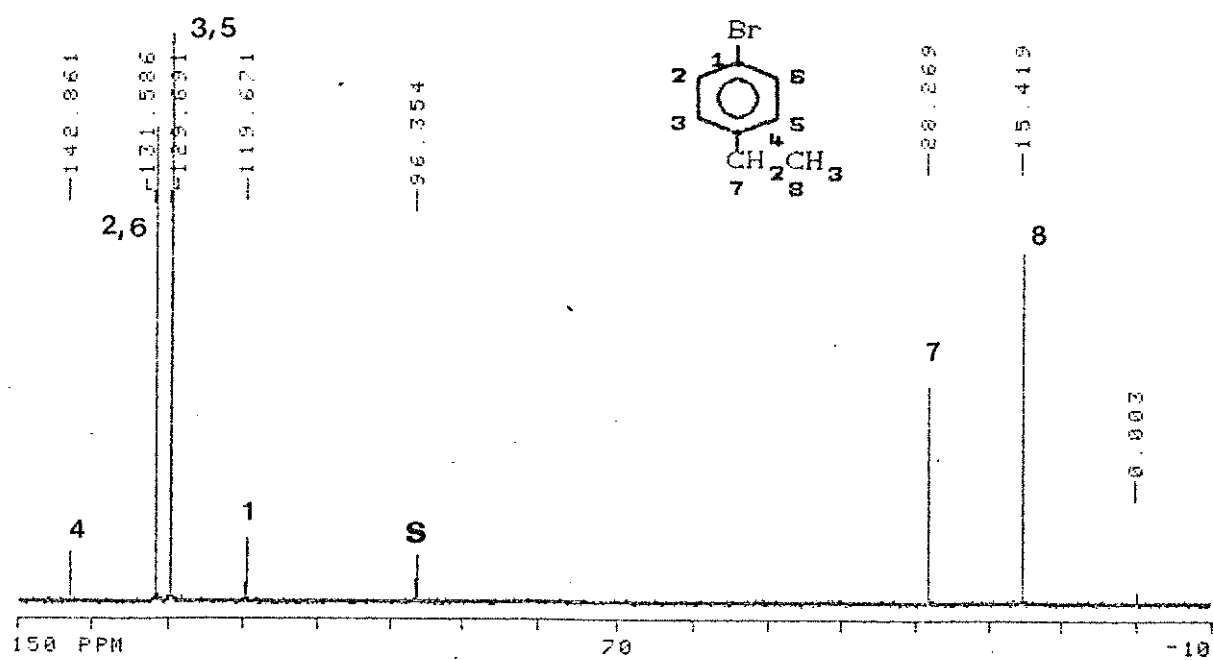
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-etilbenzeno



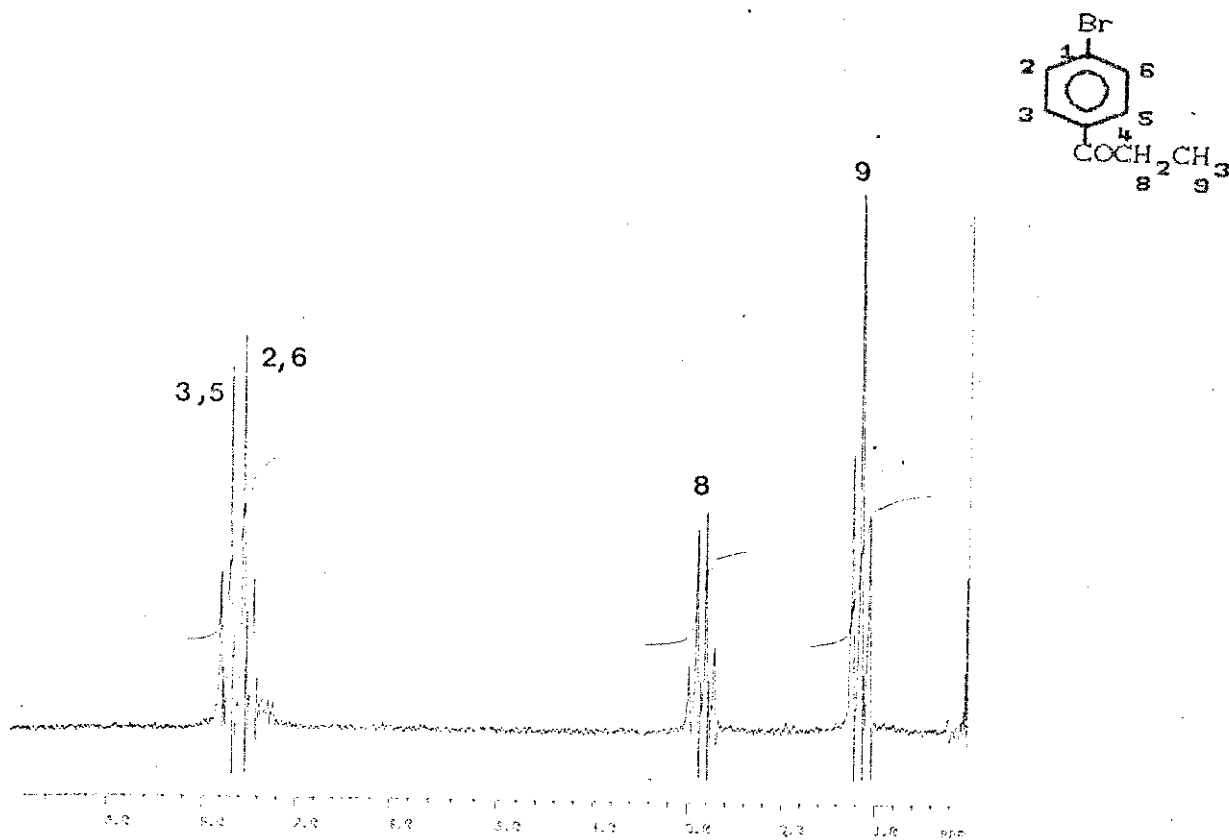
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-etilbenzeno



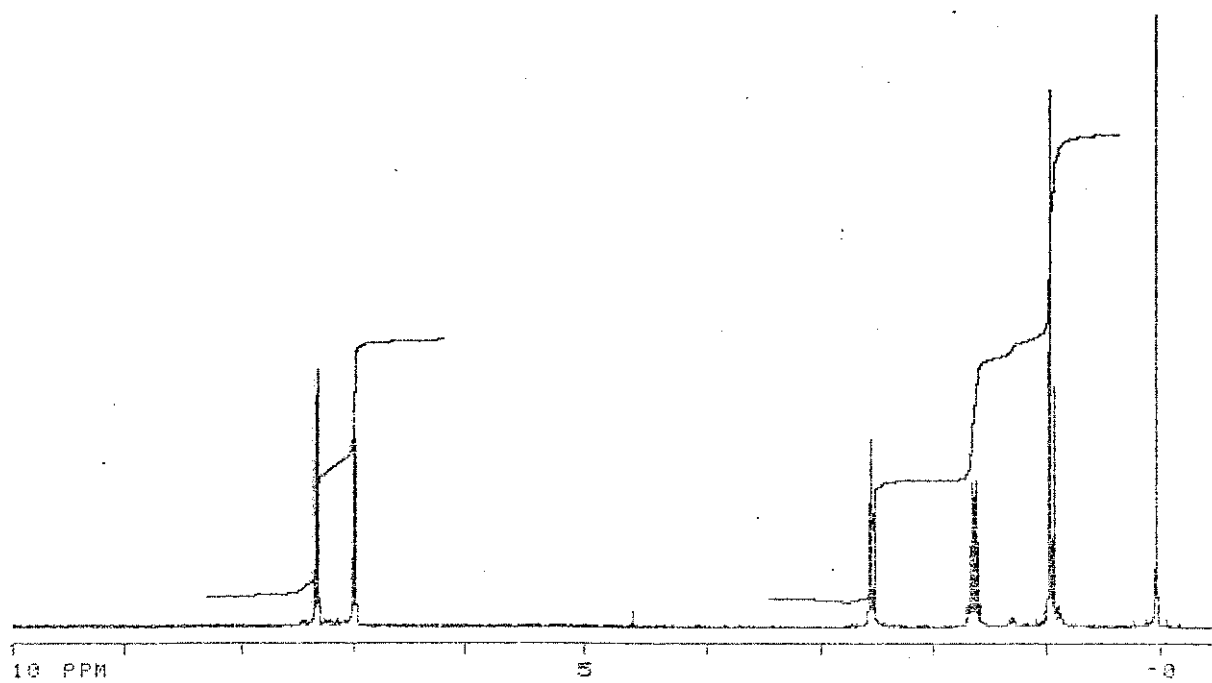
Espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-etilbenzeno



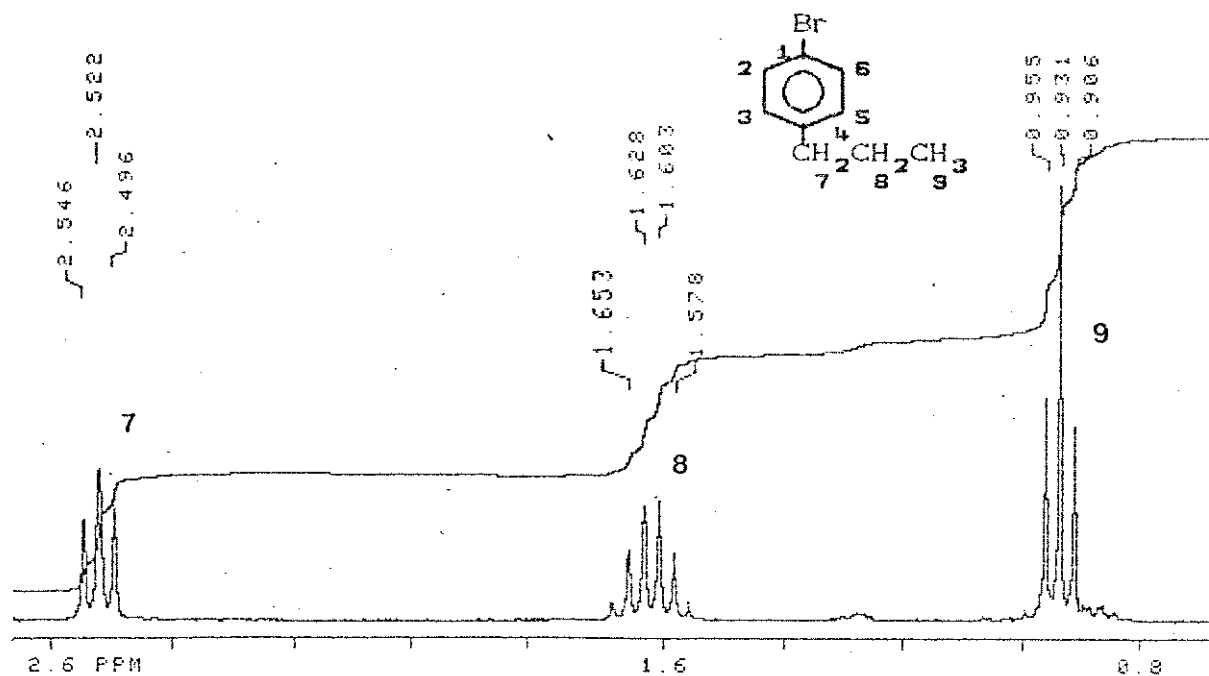
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-etilbenzeno



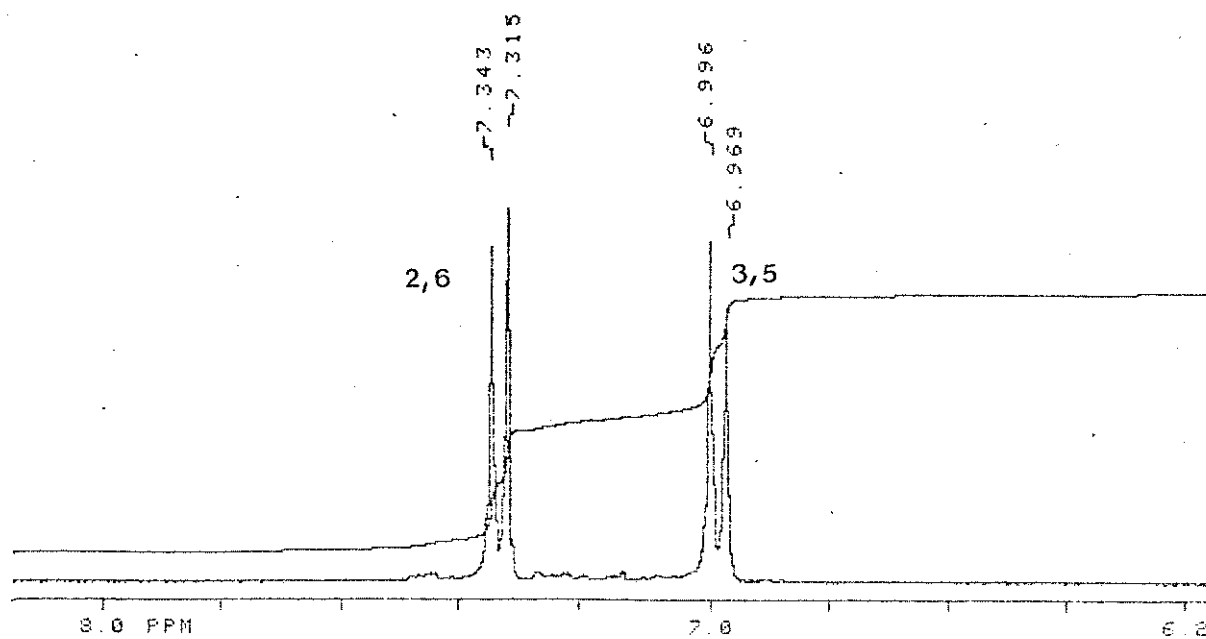
Espectro de RMN de ^1H da p-Bromopropiofenona



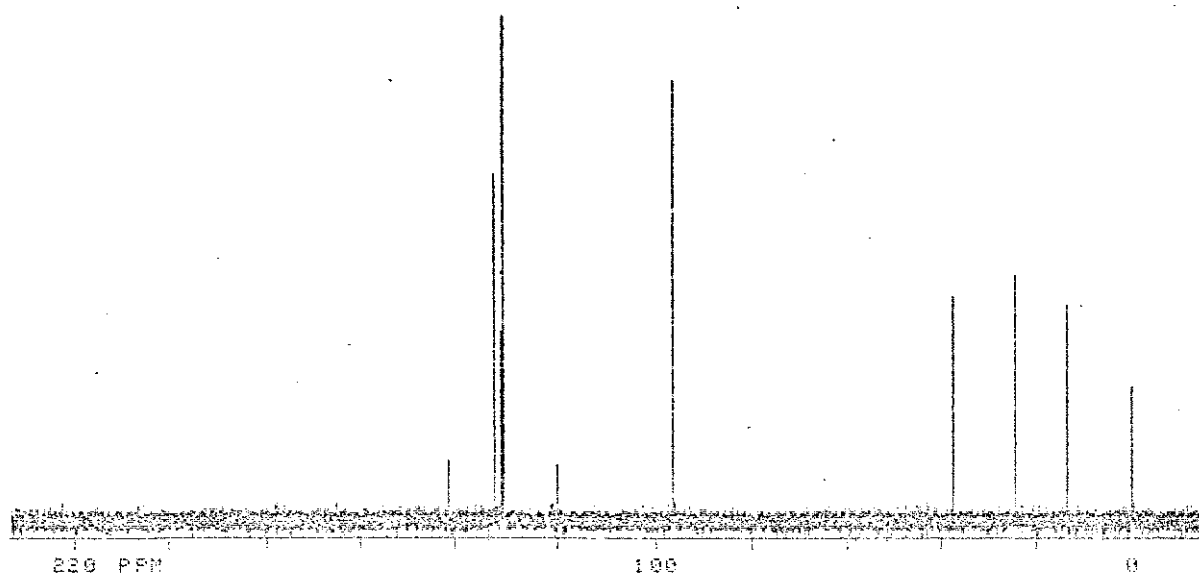
Espectro de RMN de ^1H do *p*-Bromo-*n*-propilbenzeno



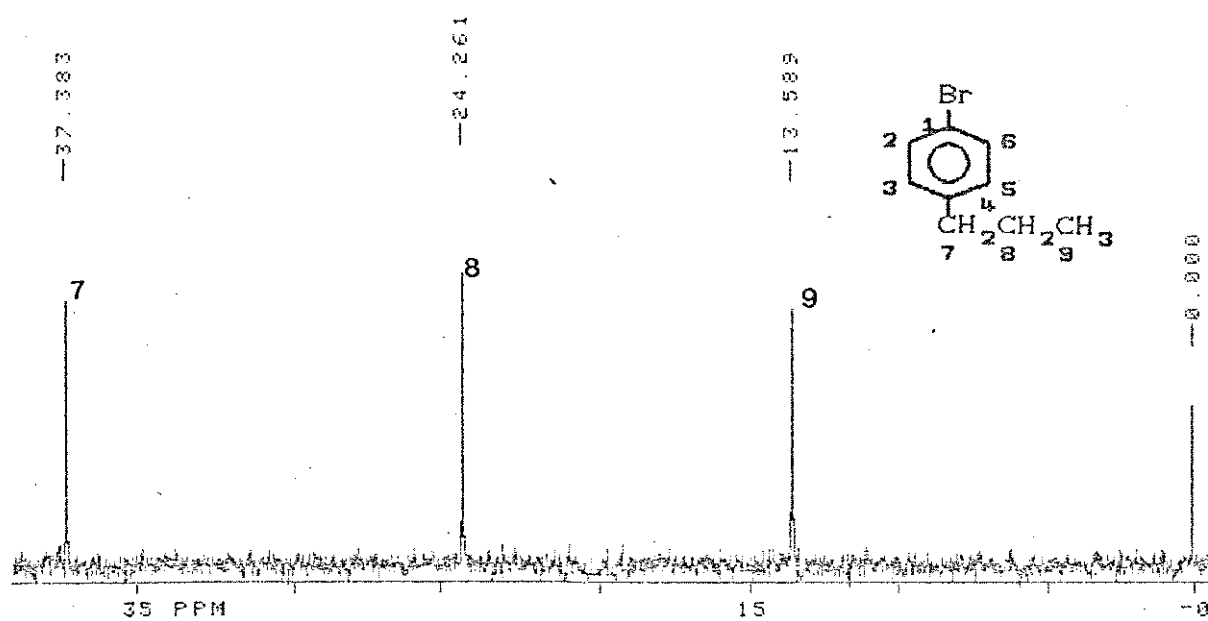
Ampliação parcial do espectro de RMN de ¹H do p-Bromo-n-propilbenzeno



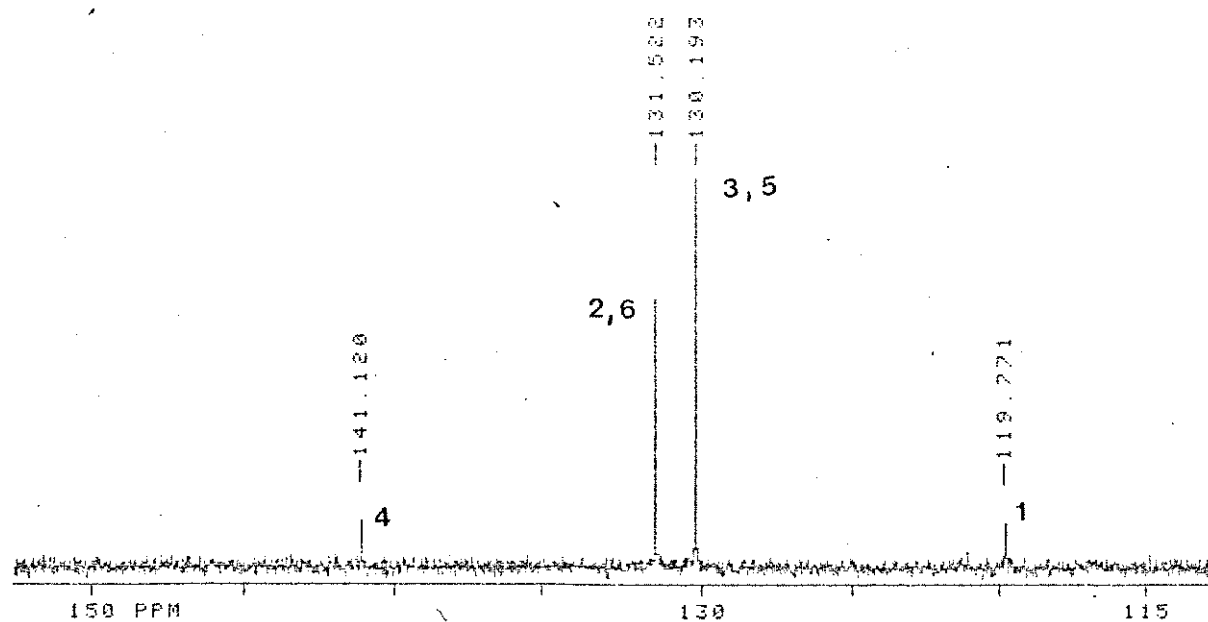
Ampliação parcial do espectro de RMN de ¹H do p-Bromo-n-propilbenzeno



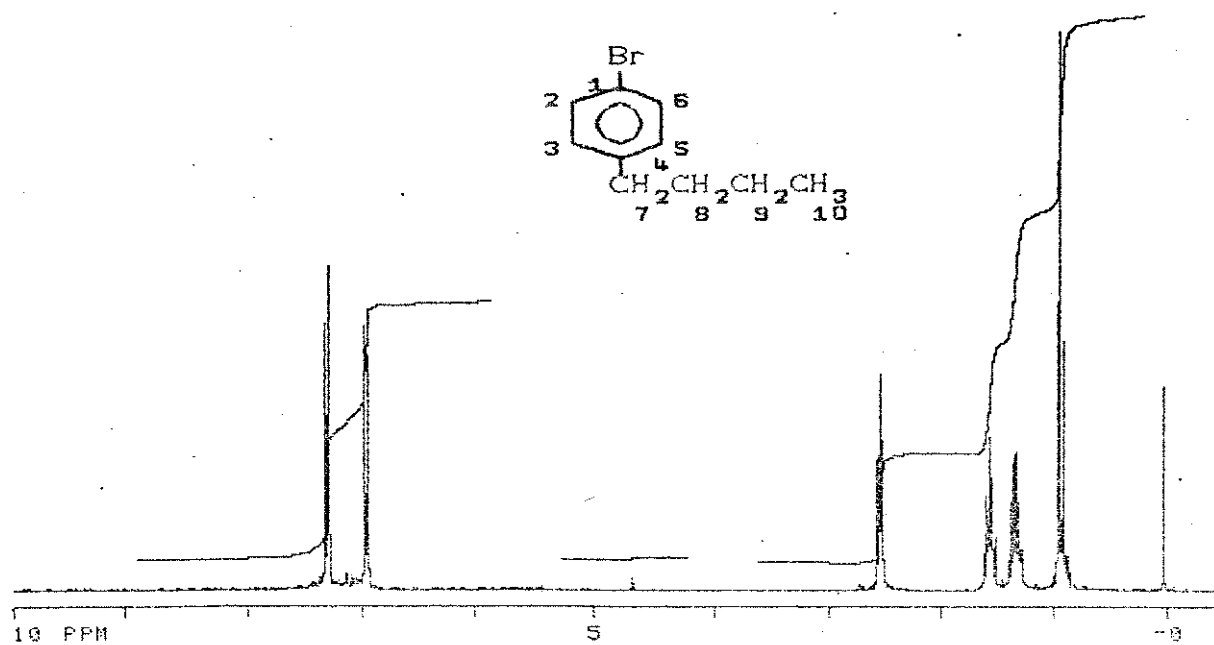
Espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-n-propilbenzeno



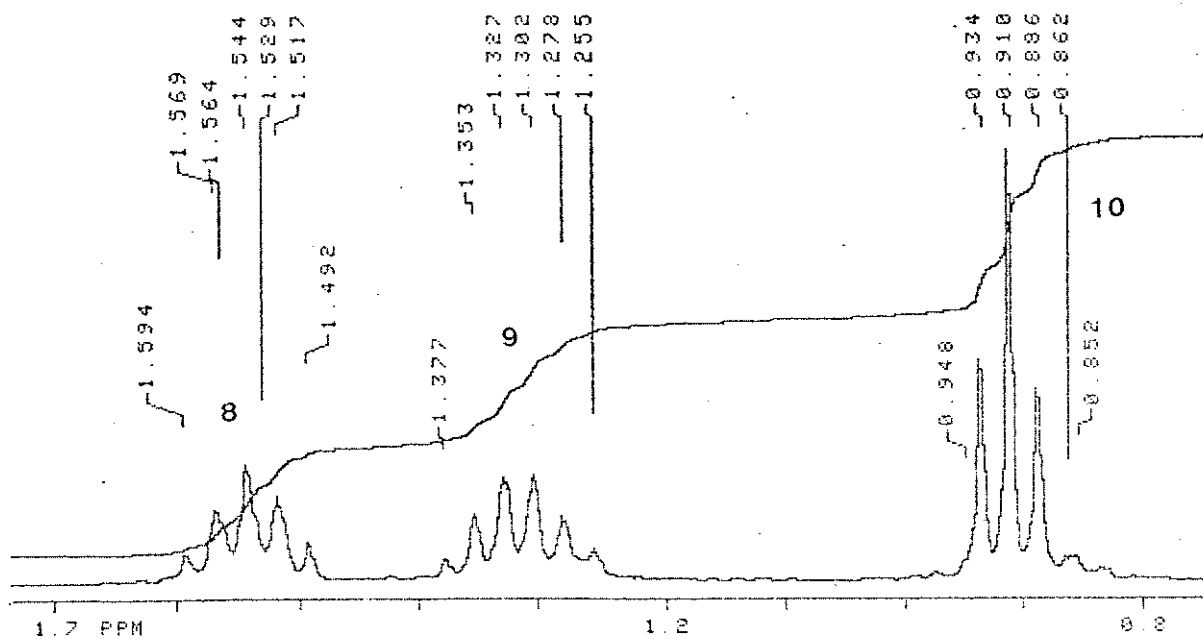
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-n-propilbenzeno



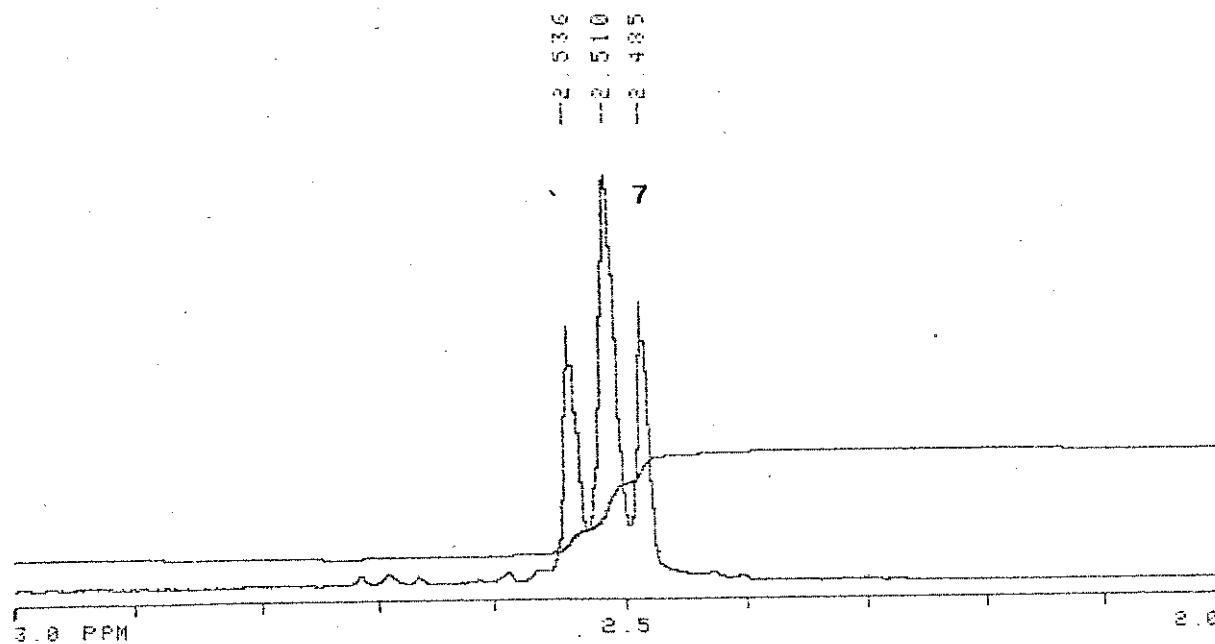
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-n-propilbenzeno



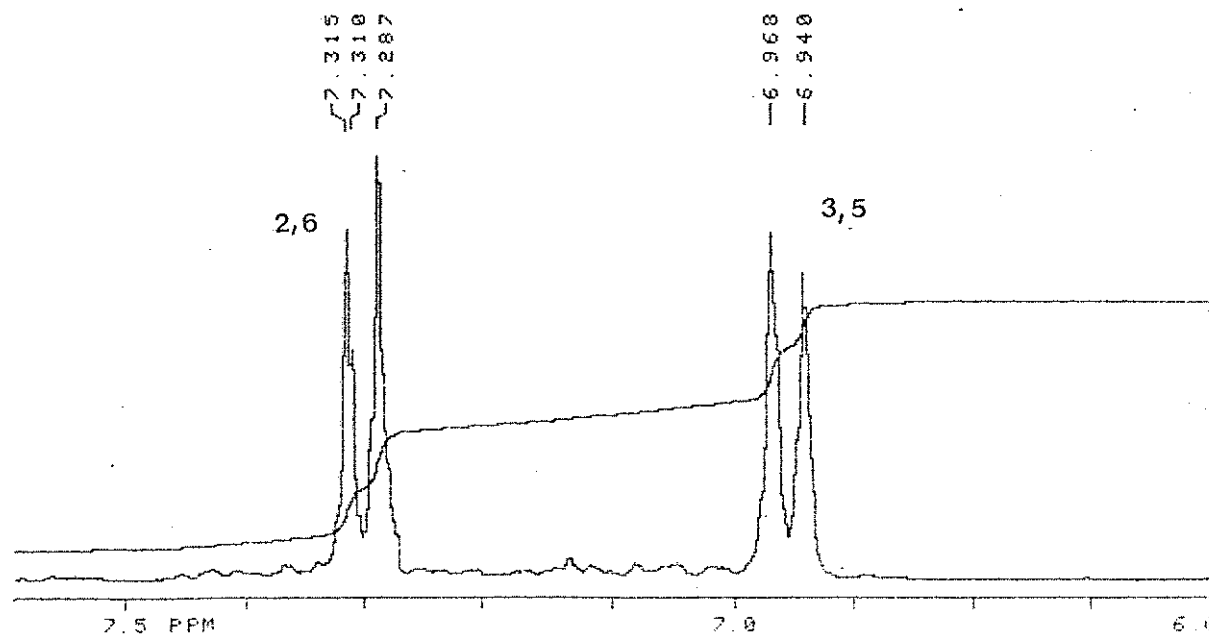
Espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-n-butilbenzeno



Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-n-butilbenzeno

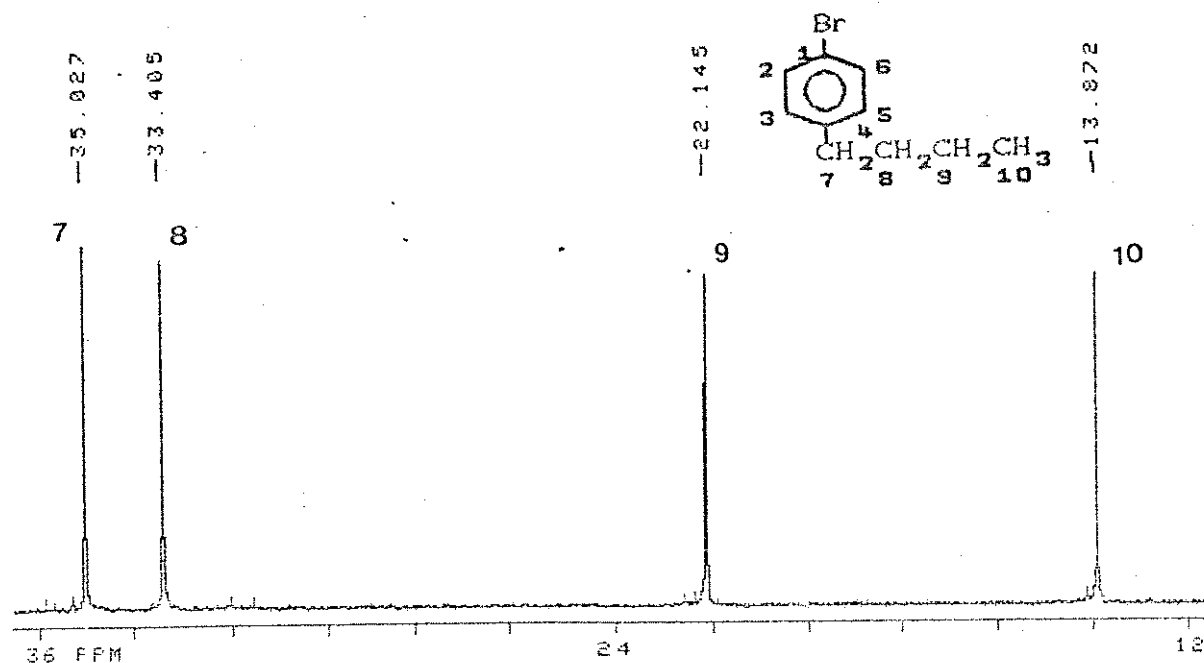


Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-n-butylbenzeno

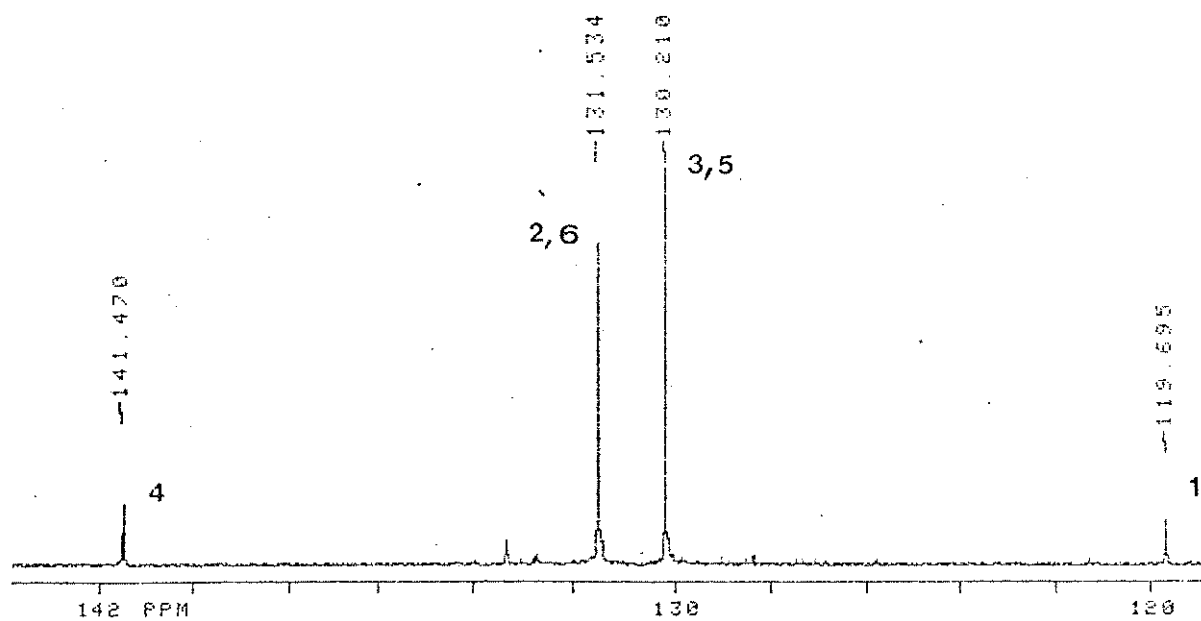


Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-n-butylbenzeno

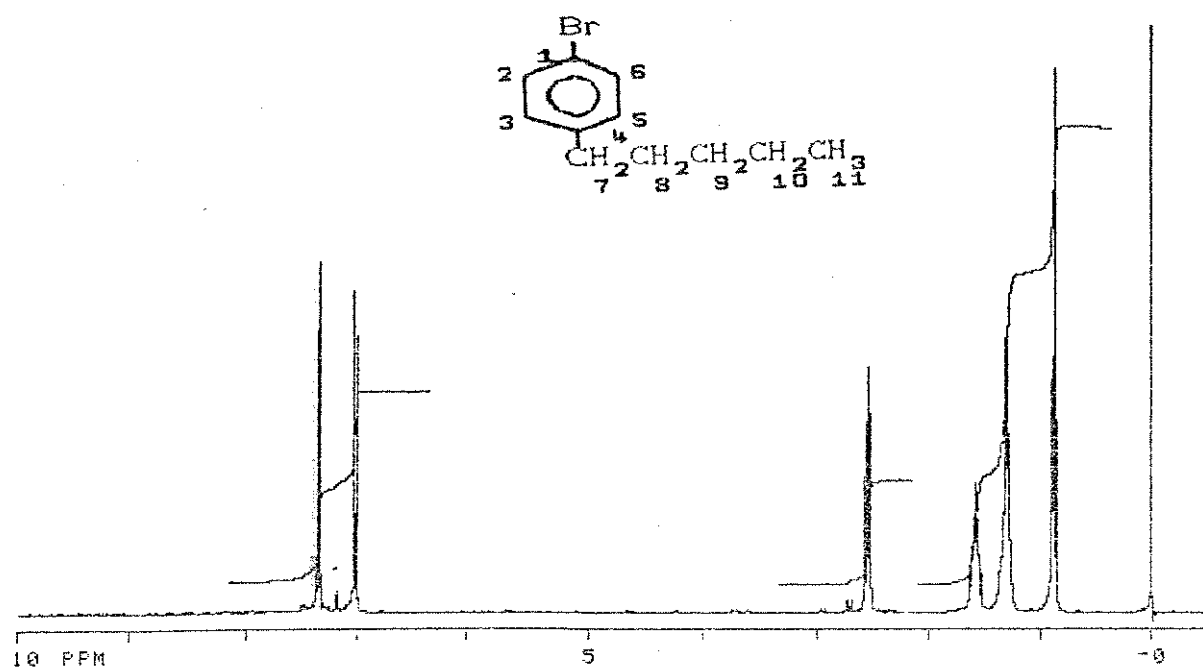




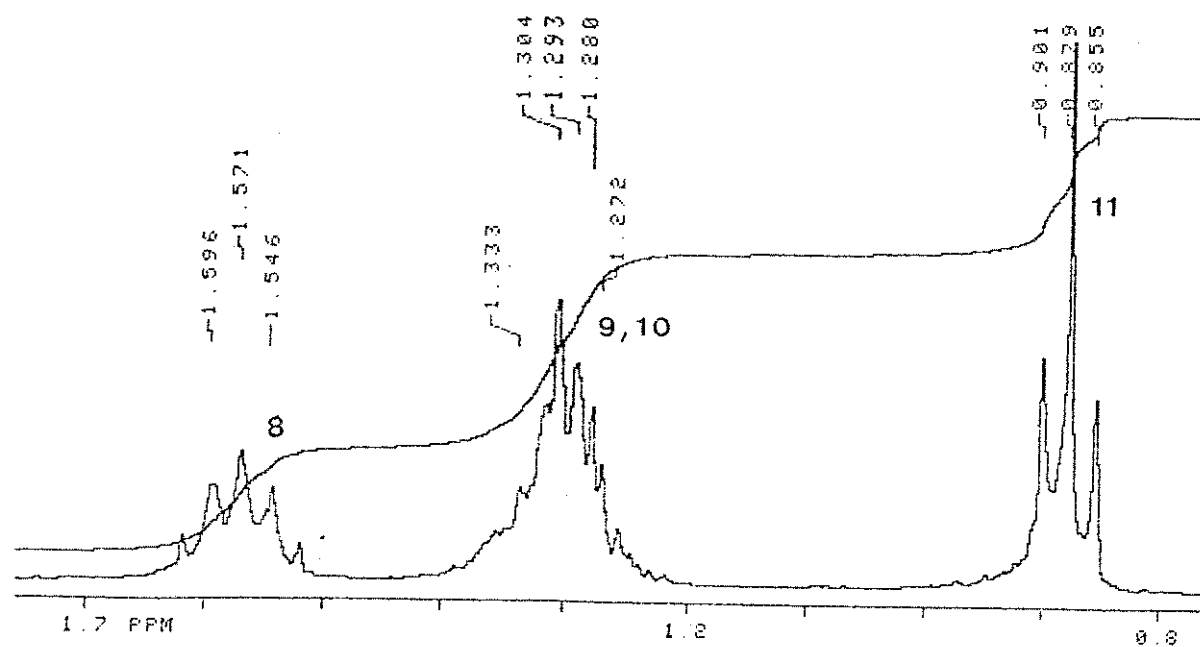
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do *p*-Bromo-*n*-butilbenzeno



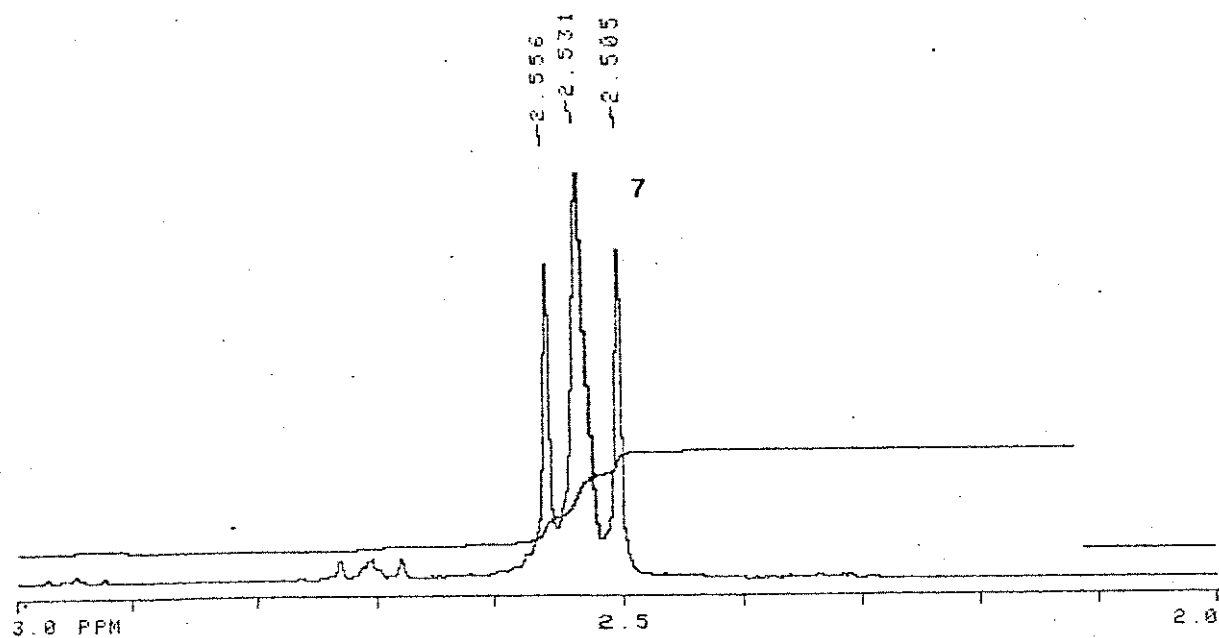
Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do *p*-Bromo-*n*-butilbenzeno



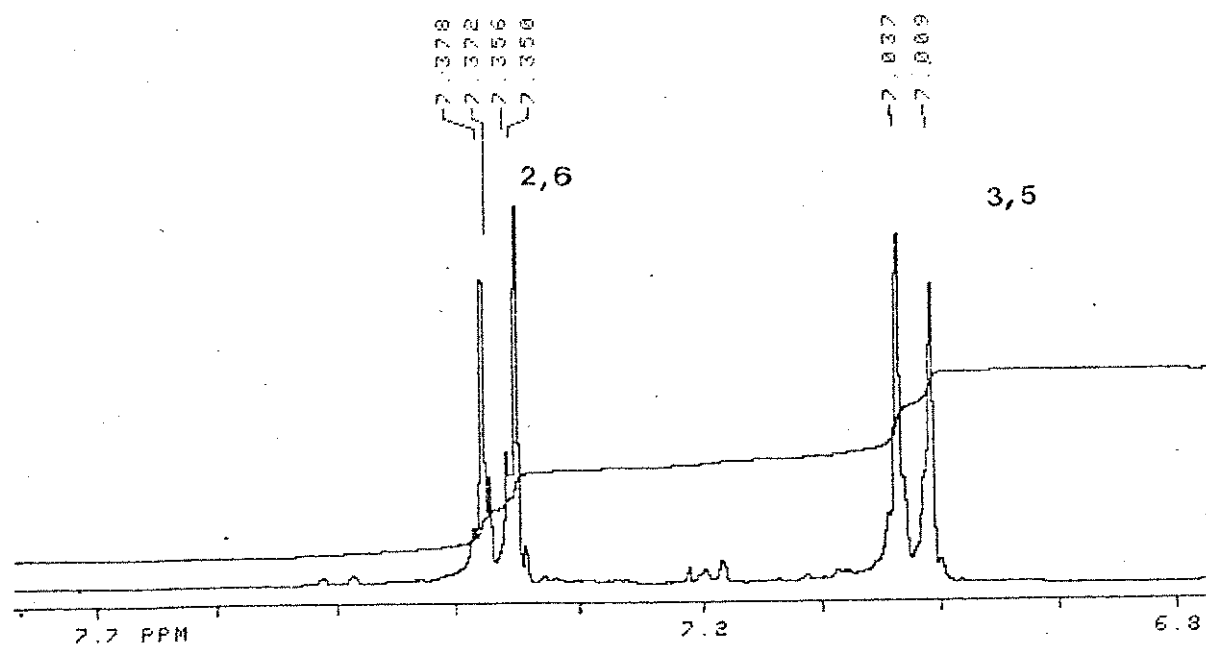
Espectro de RMN de ¹H do p-Bromo-n-pentilbenzeno



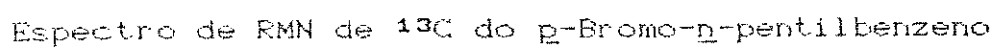
Ampliação parcial do espectro de RMN de ¹H do p-Bromo-n-pentilbenzeno

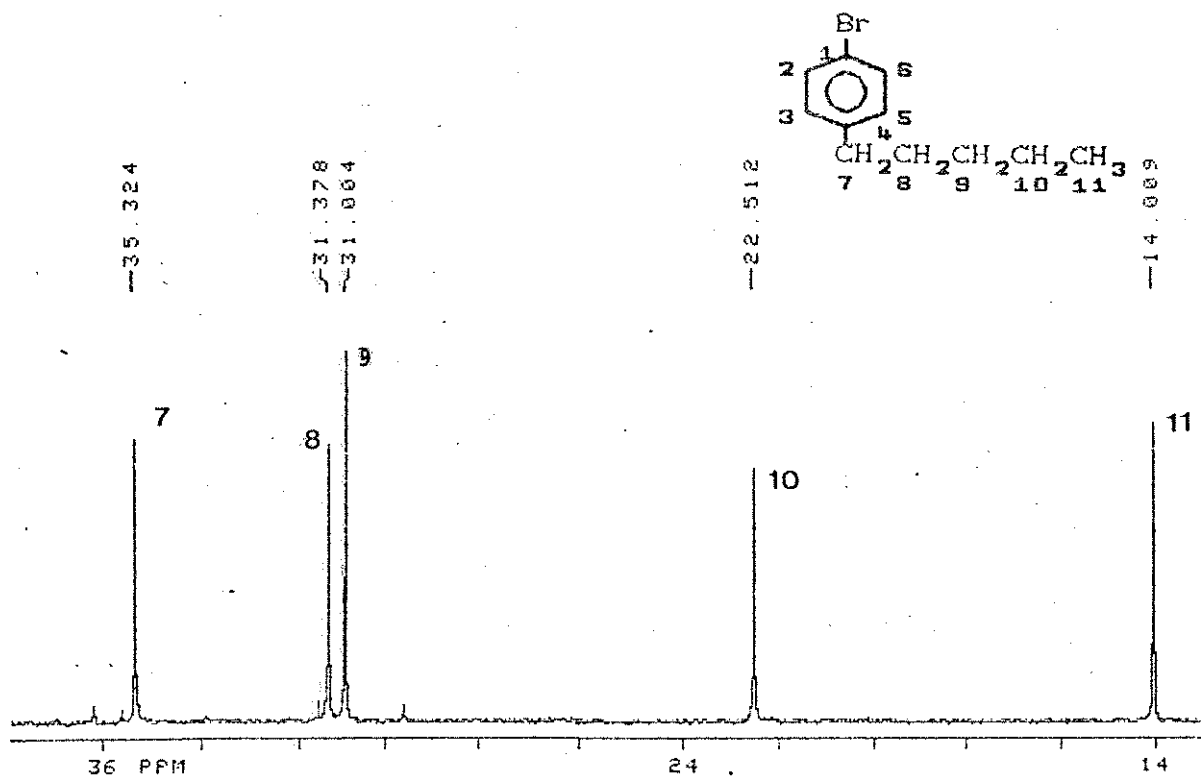


Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-n-pentilbenzeno

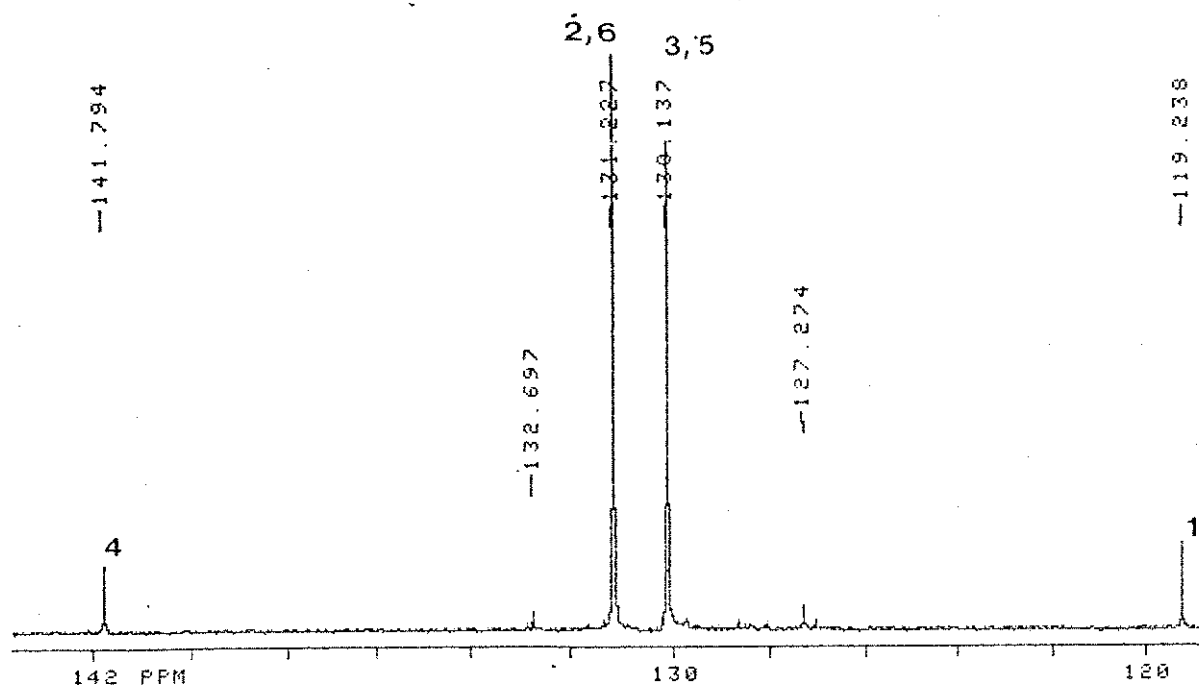


Ampliação parcial do espectro de RMN de ^1H do p-Bromo-n-pentilbenzeno

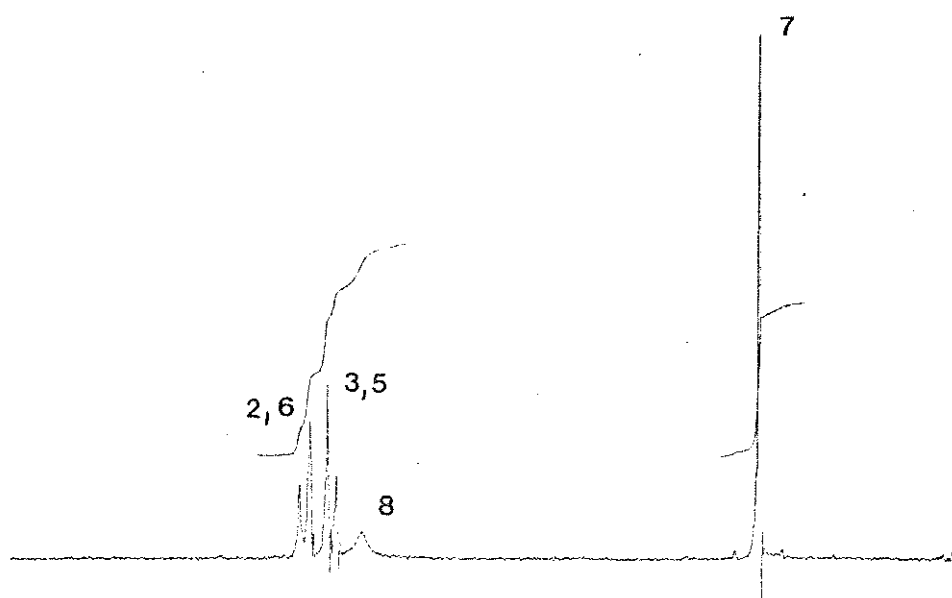
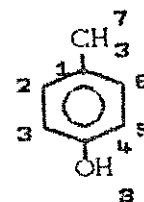




Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-n-pentilbenzeno

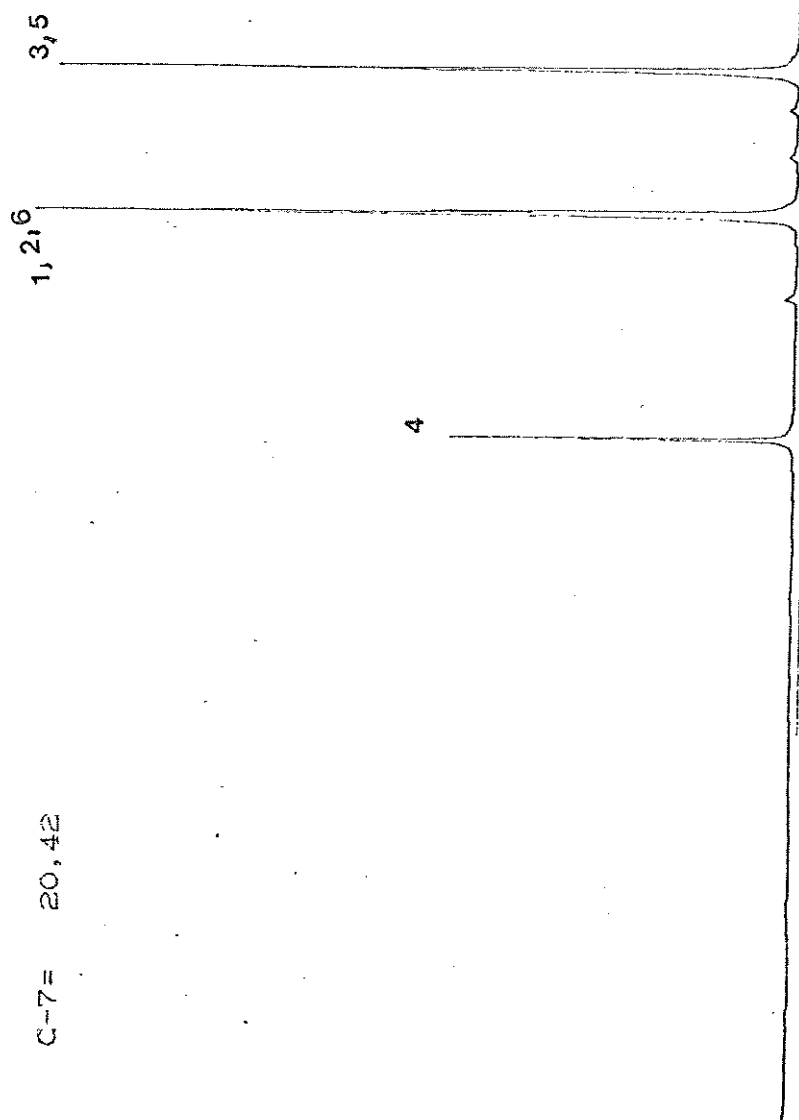
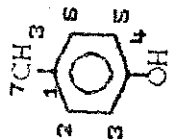


Ampliação parcial do espectro de RMN de ^{13}C do p-Bromo-n-pentilbenzeno

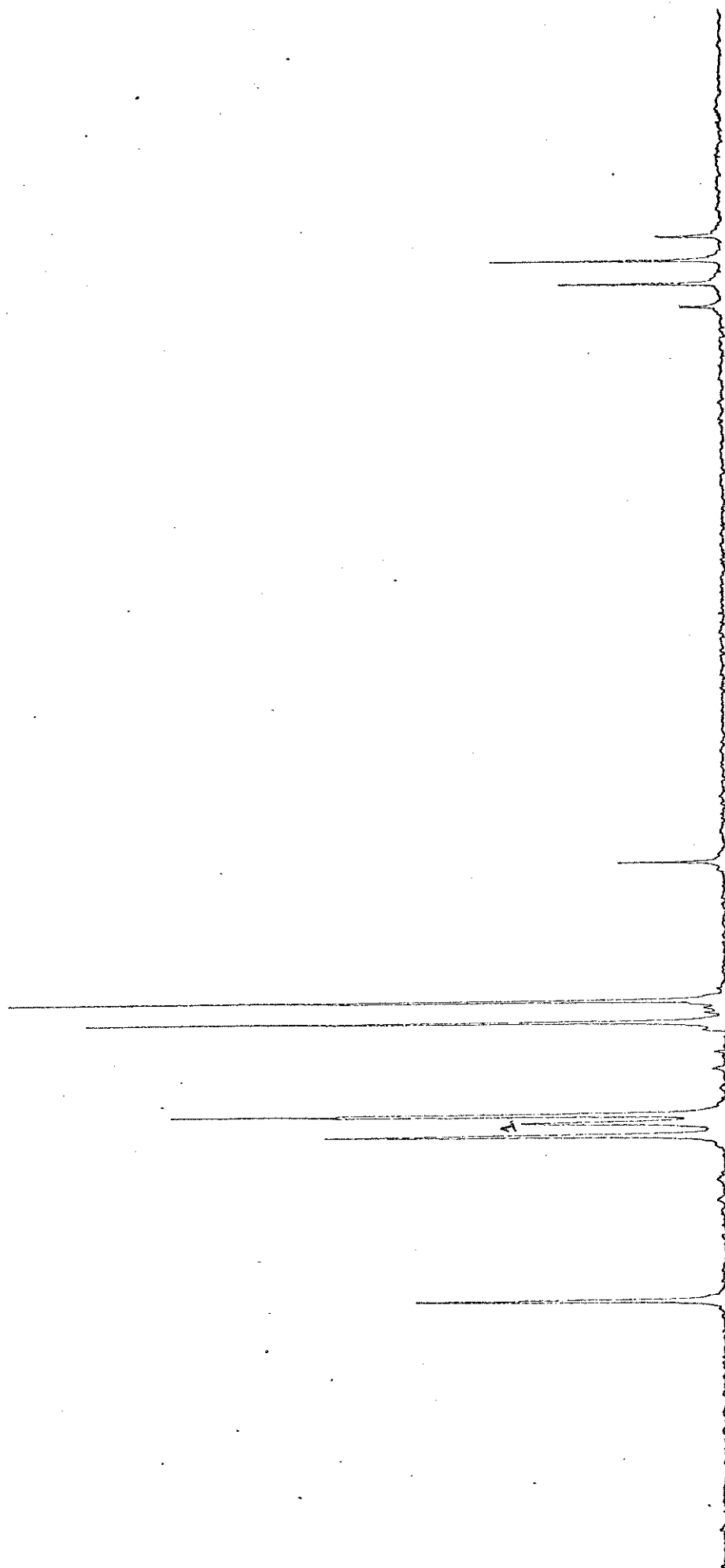


Espectro de RMN de ¹H do p-Cresol

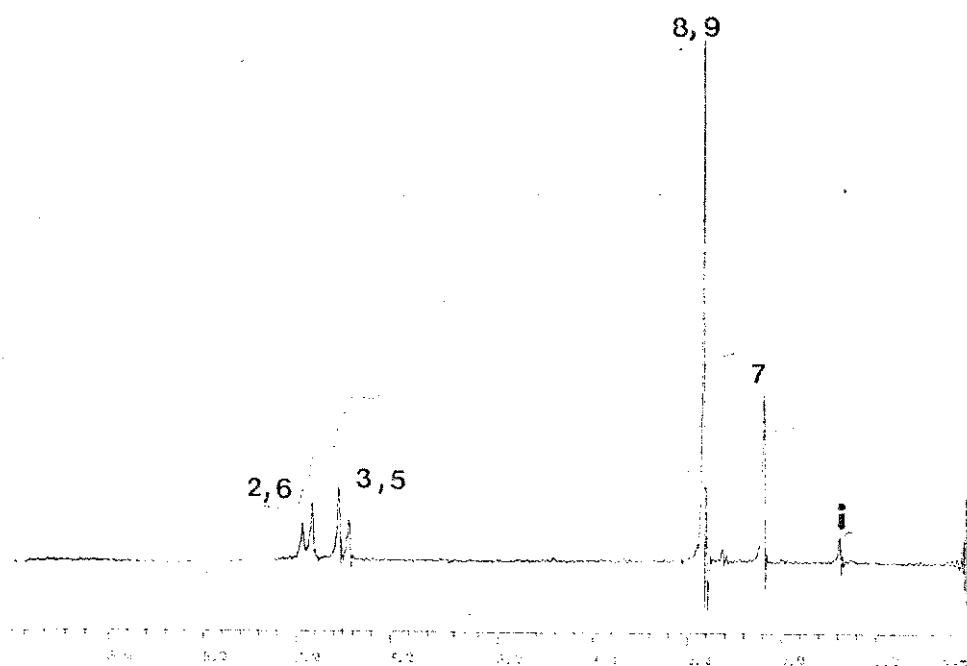
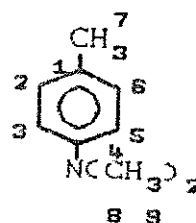
C-1 = 129,92
 C-2,6 = 129,92
 C-3,5 = 115,21
 C-4 = 152,50
 C-7 = 20,42



Espectro de RMN de ^{13}C (DFL) do p-Cresol



Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do p-Cresol



Espectro de RMN de ¹H da N,N'-dimetil-p-Toluidina

C-1= 125,13

C-2,6= 129,17

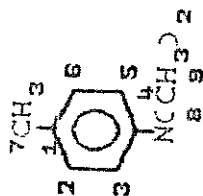
C-3,5= 112,85

C-4= 148,32

C-7= 20,29

C-8= 40,68

C-9= 40,68



3,5

2,6

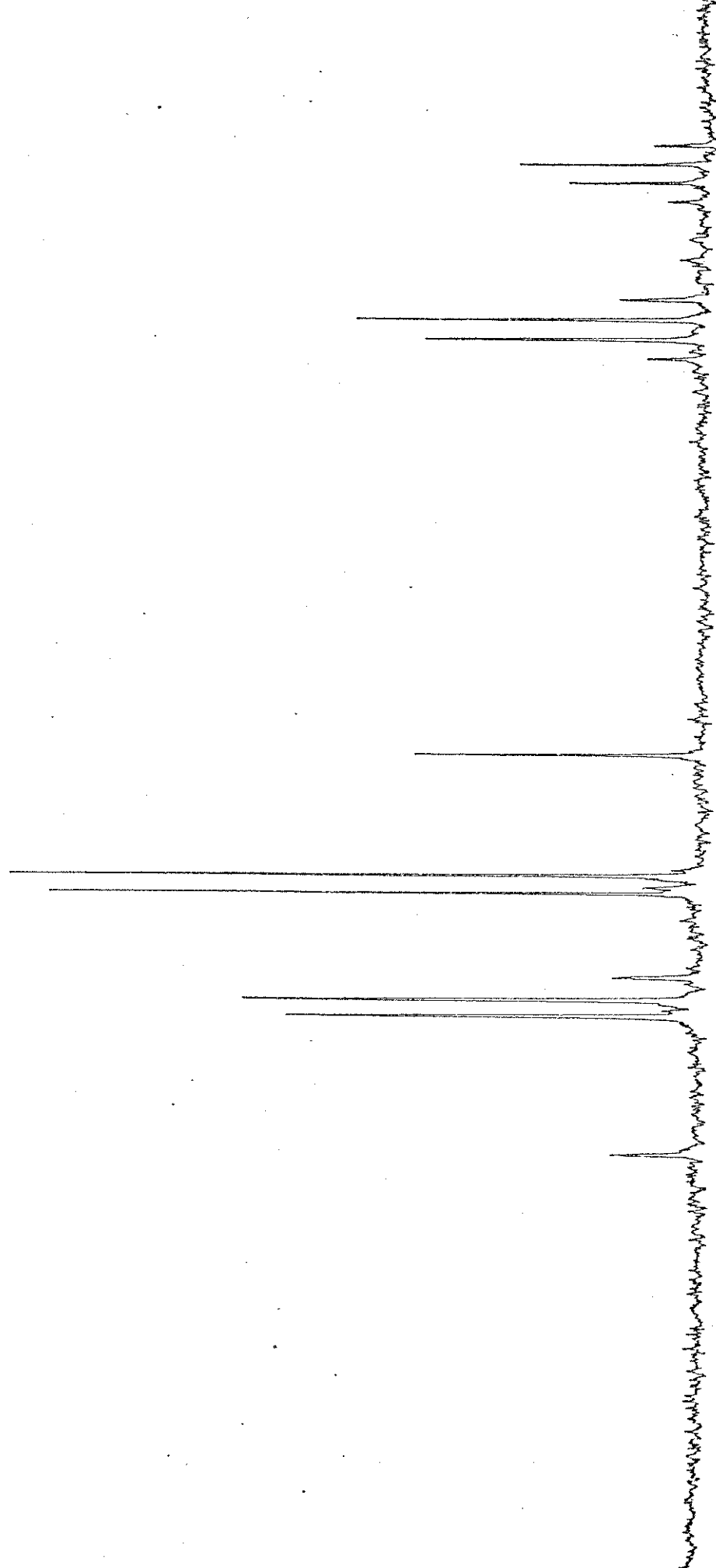
8,9

1

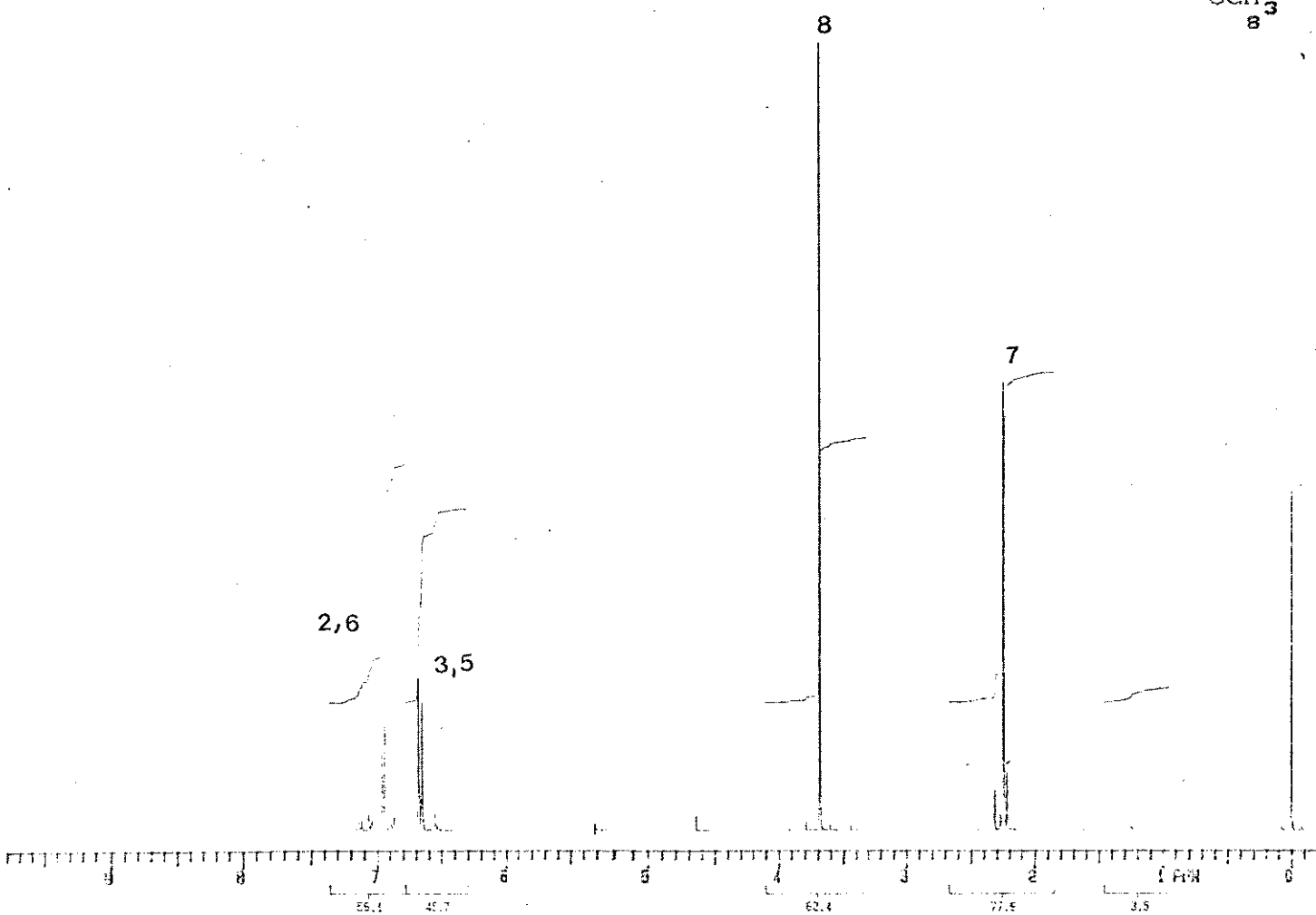
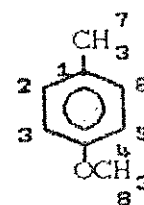
S

4

7

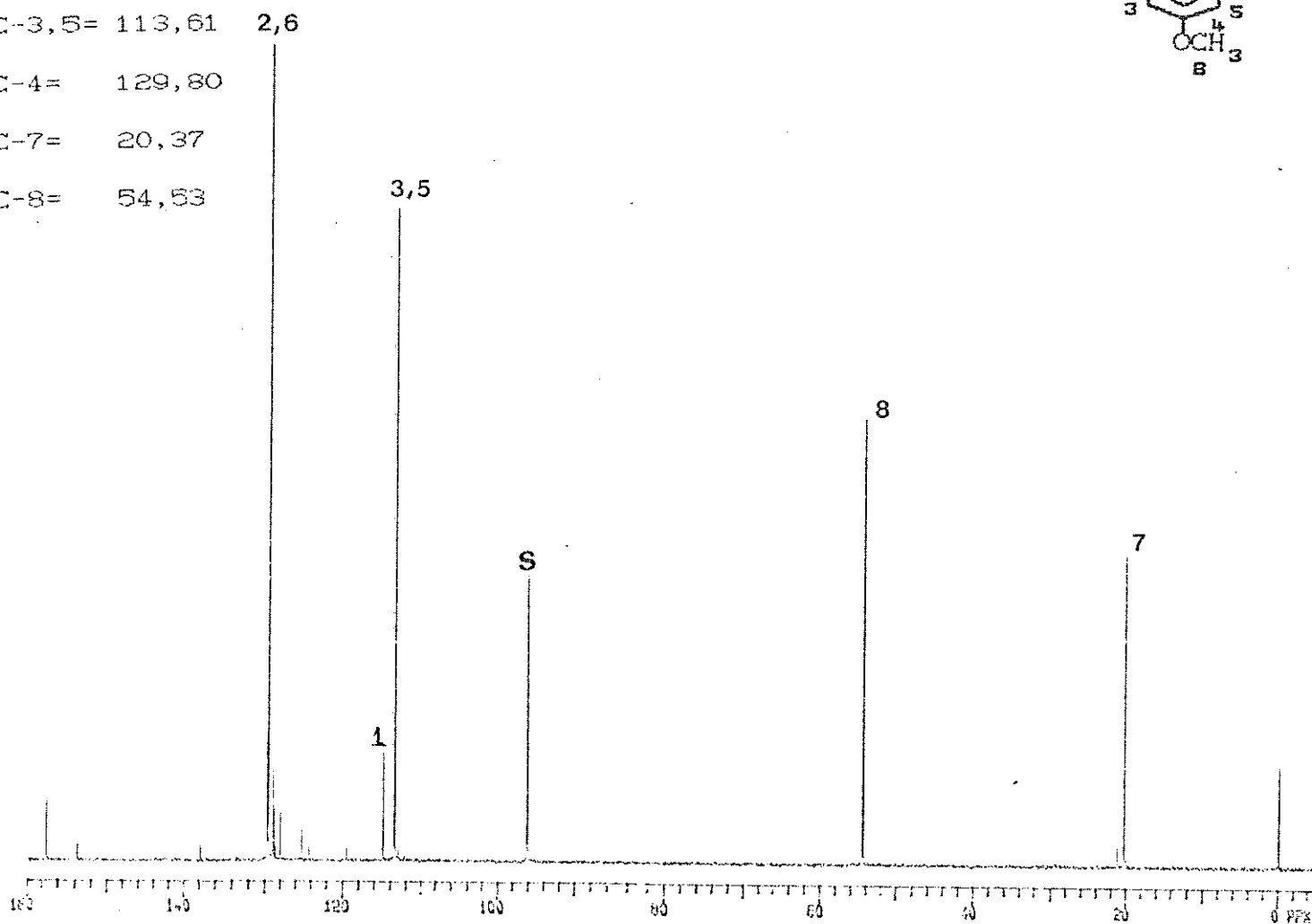
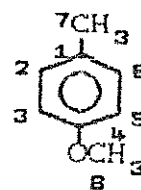


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) da N,N'-dimetil-p-Toluidina

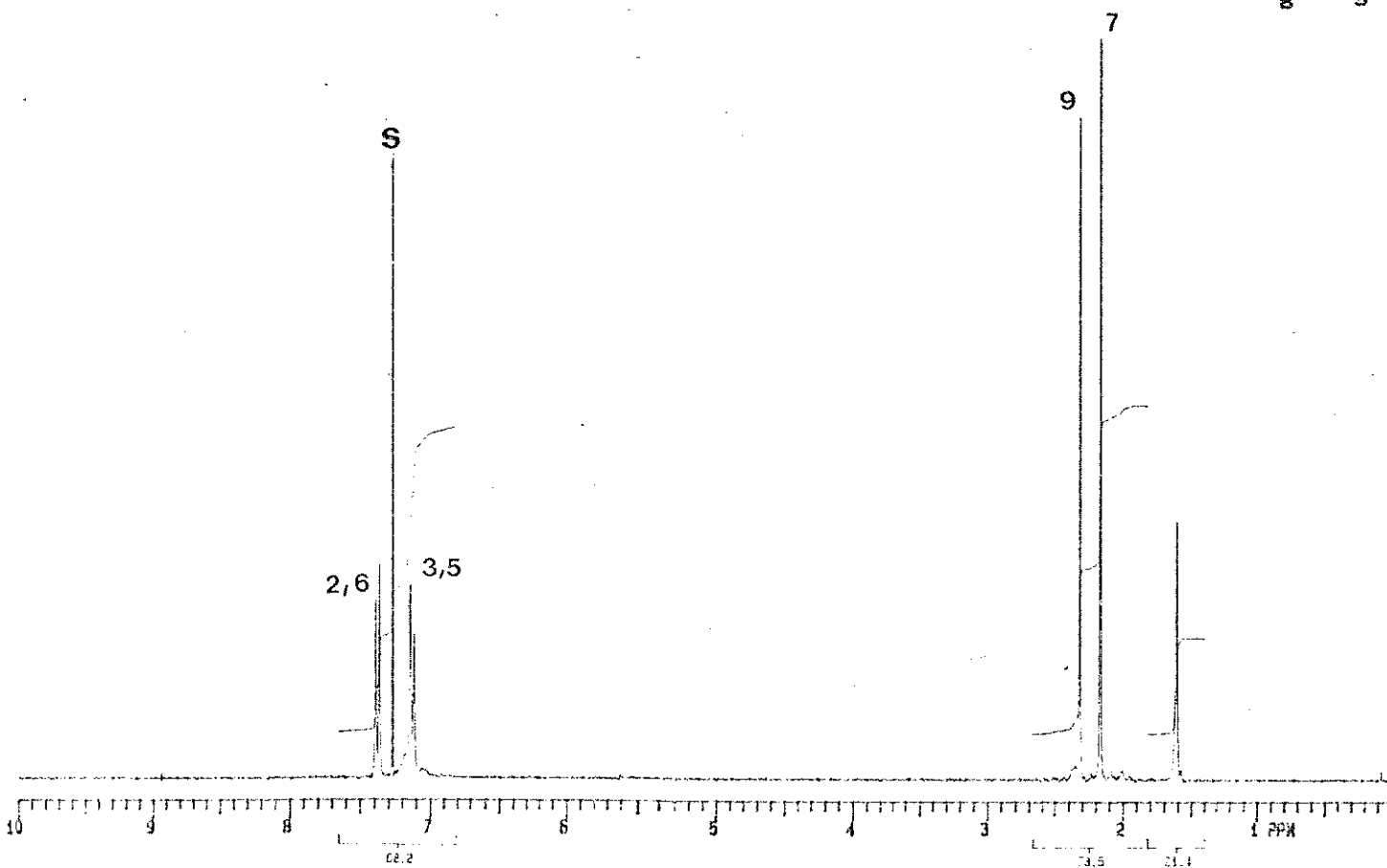
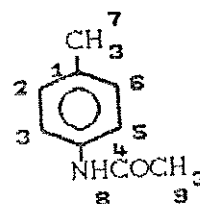


Espectro de RMN de ¹H do p-Metilanisol

C-1= 115,02
 C-2,6= 129,67
 C-3,5= 113,61
 C-4= 129,80
 C-7= 20,37
 C-8= 54,53

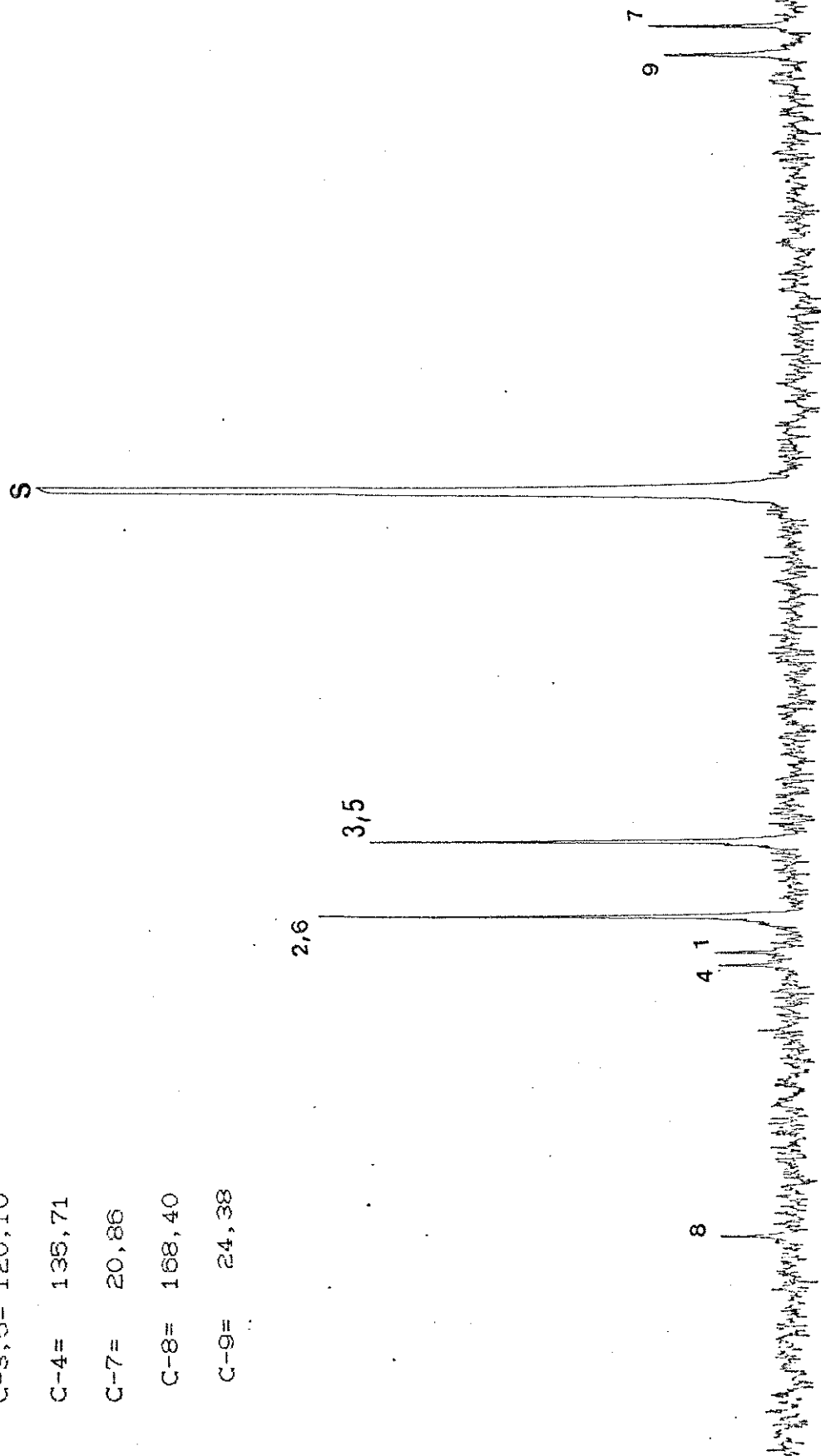
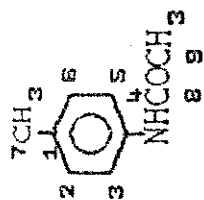


Espectro de RMN de ^{13}C do p-Metilanisol

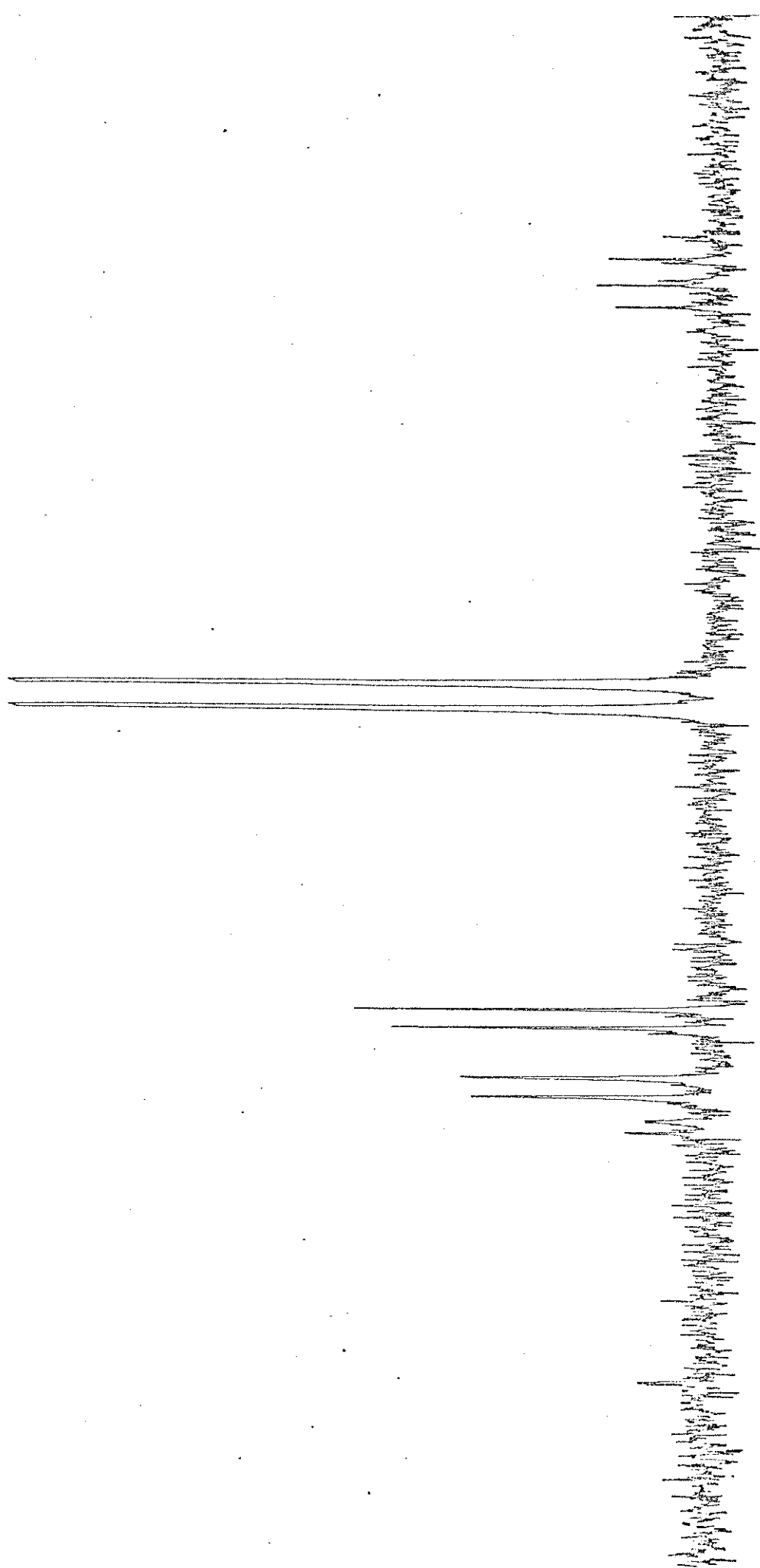


Espectro de RMN de ¹H da p-Metilacetanilida

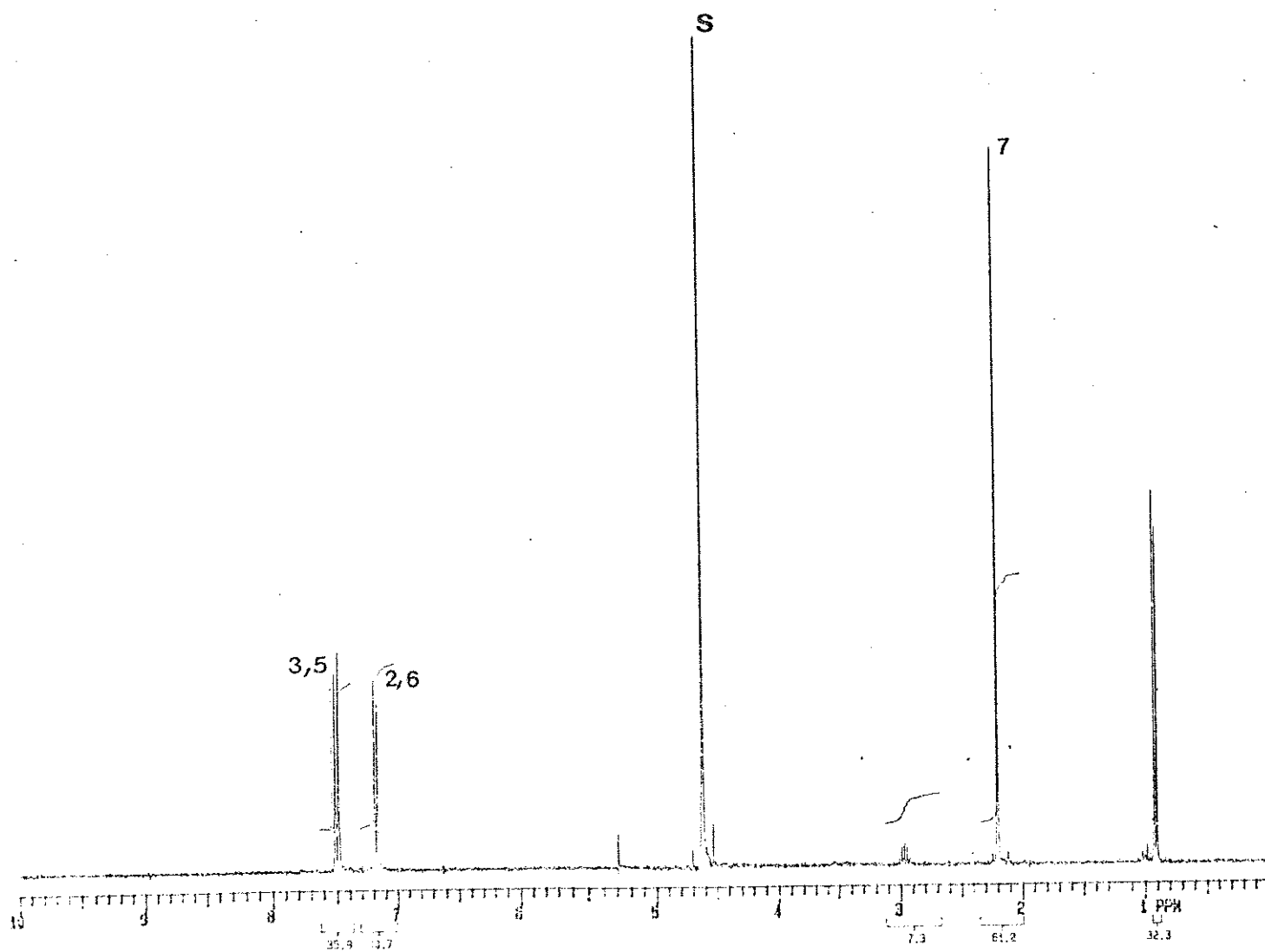
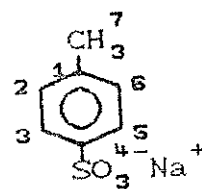
C-1= 133,77
 C-2,6= 129,28
 C-3,5= 120,10
 C-4= 135,71
 C-7= 20,86
 C-8= 168,40
 C-9= 24,38



Espectro de RMN de ¹³C (DFL) da p-Metilacetanilida

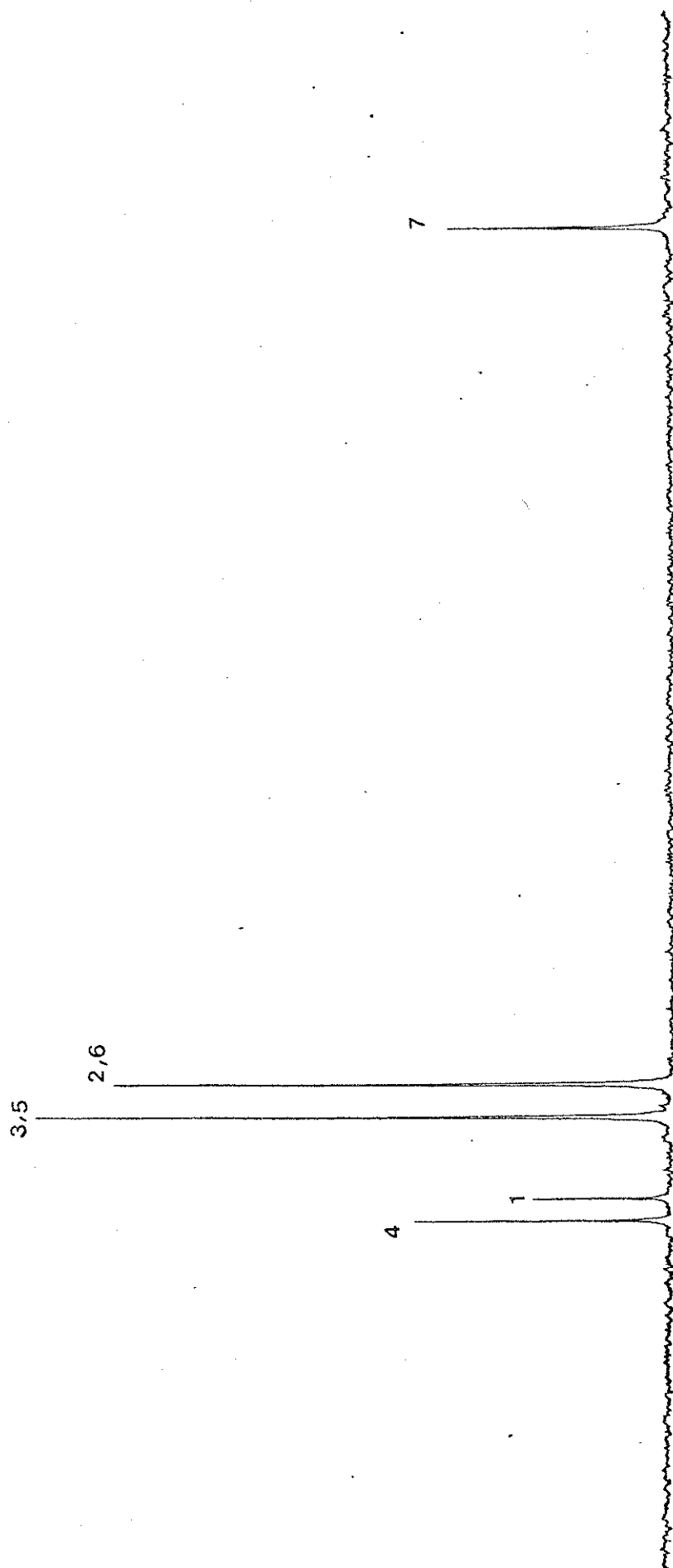
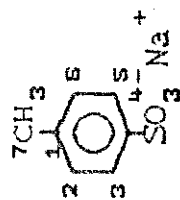


Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) da p-Metilacetanilida

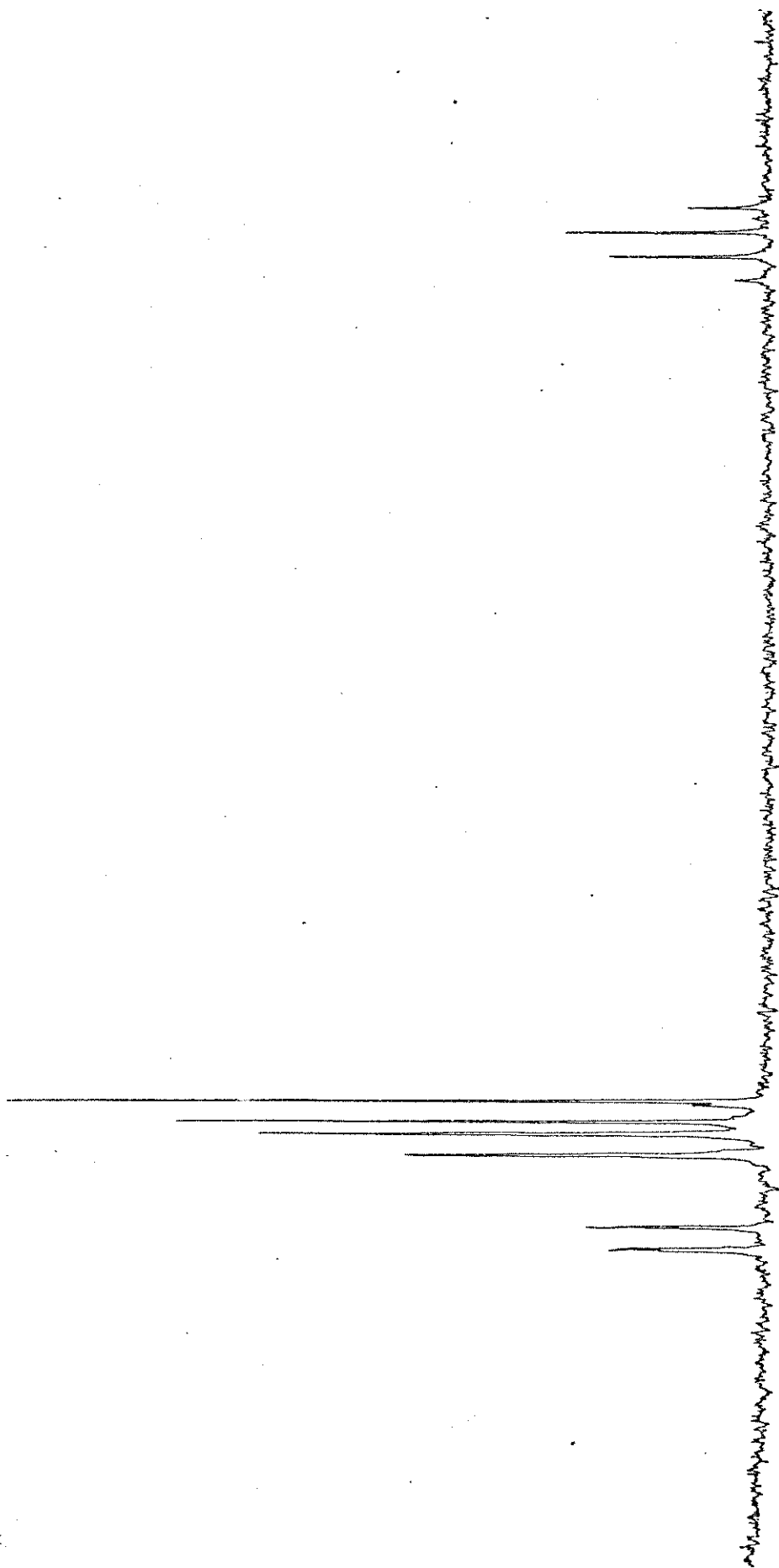


Espectro de RMN de ^1H do p-Toluenossulfonato de Sódio

C-1= 139,42
 C-2,6= 125,28
 C-3,5= 129,71
 C-4= 142,11
 C-7= 20,65



Espectro de RMN de ^{13}C (DFL) do p-Toluenossulfonato de Sódio



Espectro de RMN de ^{13}C (SFORD) do p-Toluenossulfonato de Sódio