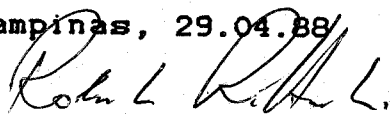


Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Paulo Irajara Borba Carneiro e Aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 29.04.88



SOBRE A NATUREZA DO EFEITO ALFA EM RMN DE ^{13}C

Paulo Irajara Borba Carneiro

Tese de Mestrado

Prof.Dr. Roberto Rittner Neto

Orientador

Campinas-SP

1988

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

A Claudia e Caroline

- minhas filhas

A Eliana

- Adorável esposa

Dedico esta Tese

fruto de muito trabalho

Agradecimentos

- Ao Prof.Dr. Roberto Rittner Neto pela orientação, incentivo e apoio em minha formação.
- Aos Professores e Diretores do Instituto de Química, pelas oportunidades concedidas.
- Aos amigos Expedito e Ernani, pela colaboração e amizade.
- Aos colegas da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo incentivo e apoio recebidos.
- A Prof^a Dr^a Anita Marsaioli pelo registro dos espectros de RMN de ^{13}C .
- Ao Prof.Dr.Roy E.Bruns pela orientação na realização dos cálculos das regressões.
- Aos colegas do Instituto de Química, pelo bom relacionamento.
- A Ieda pelo registro dos gráficos.
- A CAPES e CNPQ pelas bolsas concedidas.
- A FAPESP pelo auxílio concedido.

INDICE

	página
- Sumário.....	1
- Summary.....	3
Capítulo 1	
- Introdução e Objetivos.....	5
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica	
- Espectroscopia de RMN de ^{13}C	12
Conceitos Básicos:	
. Deslocamento químico.....	12
. Constante de blindagem.....	13
. Efeitos Químicos.....	16
. Efeitos Empíricos.....	19
. Efeito Alfa.....	20
. Efeito Beta.....	25
. Efeito Gama.....	25
. Efeito Delta.....	27
- Métodos Empíricos de Determinação de Deslocamentos Químicos de ^{13}C em Carbonos sp^3	28
. Método de Grant e Paul.....	28
. Método de Djerassi-Eggert.....	29
. Método de Ejchart.....	30
. Método de Wiberg.....	31
. Método do efeito global.....	32

Capítulo 3

Alguns Parâmetros Físico-Químicos dos Substituintes

Revisão Bibliográfica

1. Eletronegatividade de Pauling.....	34
2. Eletronegatividade de Grupos.....	36
3. Efeito Estérico de Taft.....	37
4. Efeito Polar do Substituinte de Taft.....	38
5. Efeito Estérico de Charton.....	39
6. Efeito Polar Localizado de Charton.....	41
7. Efeito de Campo de Swain-Lupton.....	44

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

I. Síntese dos Compostos

1. Síntese de Aminas Primárias.....	46
1.1 Síntese de Aminas Primárias Alifáticas.....	46
1.2 Síntese de Aminas Primárias Alifáticas por redução de oximas.....	47
1.3 Síntese de Aminas Primárias Alifáticas por redução de Amidas.....	48
2. Síntese de Aminas Terciárias.	
2.1 Síntese de <u>N-N</u> -Dimetil- <u>N-n</u> -alquilaminas.....	49
2.2 Síntese de <u>N-N</u> -Dietil- <u>N-n</u> -alquilaminas.....	49
3. Síntese de Eteres Assimétricos.....	50
4. Síntese de Mercaptanas.....	51
5. Síntese de Tioéteres.....	51

II. Determinação dos Espectros de RMN

1. Espectros de RMN de ^1H	56
2. Espectros de RMN de ^{13}C	56

III. Atribuição de Sinais nos Espectros de RMN

1. Espectros de RMN de ^1H	57
2. Espectros de RMN de ^{13}C	60

IV. Cálculos Empíricos dos Deslocamentos Químicos de ^{13}C

1. Método de Djerassi-Eggert.....	76
2. Método do Efeito Global.....	80

V. Determinação do Efeito Alfa em Sistemas Alifáticos Não Ramificados.....	87
--	----

VI. Interpretação da Variação do Efeito Alfa em função do Número de Átomos da Cadeia Carbônica.....	102
---	-----

VII. Correlações entre o Efeito Alfa e Parâmetros Eletrônicos e Estéricos.....	107
--	-----

1. Correlações simples.....	107
1.1 Eletronegatividade de Pauling.....	107
1.2 Eletronegatividade de Grupos.....	108
1.3 Parâmetro Polar de Taft.....	109
1.4 Parâmetro Estérico de Taft.....	110
1.5 Parâmetro Estérico de Charton.....	111
1.6 Parâmetro Polar de Charton.....	112
1.7 Efeito de Campo de Swain-Lupton.....	113
2. Correlações Múltiplas.....	114
2.1 Parâmetro Polar e Estérico de Charton.....	115
2.2 Parâmetro Polar e Estérico de Taft.....	117

VIII. Conclusões.....	118
-----------------------	-----

Capítulo 5.

Parte Experimental

1. Instrumentação Geral.....	121
1.1 Espectros de RMN de ^1H	121
1.2 Espectros de RMN de ^{13}C	121
1.3 Cálculos.....	122
2. Preparação das amostras.....	122
3. Solventes e Reagentes.....	123
4. Compostos purificados ou sintetizados.....	124
Referências Bibliográficas.....	140
Apêndices.....	157

INDICE DE ESQUEMAS

	página
Esquema 1. Rotas preparativas para a obtenção das aminas terciárias.....	54
Esquema 2. Rotas preparativas para a obtenção de éteres e tioéteres.....	55

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Deslocamento químico de ^{13}C do carbono-Z (corrigido para anisotropia magnética de Z) em benzenos monossustituídos <u>versus</u> eletronegatividade do substituinte.....	6
Figura 2. Deslocamento químico de ^{13}C do carbono <u>para</u> em benzenos monossustituídos <u>versus</u> σ_p de Hammett do substituinte.....	6
Figura 3. Deslocamento químico do carbono beta <u>versus</u> parâmetro E_s de Taft, para éteres alquilvinílicos.....	7
Figura 4. Deslocamento químico de ^{13}C <u>versus</u> densidade de carga total para carbonos sp^2 em arenos protonados....	7
Figura 5. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para os <u>halogênios</u> em 1-halo-n-alcanos.....	10
Figura 6. Transferência hiperconjugativa de densidade de carga dos elétrons não ligantes do átomo Z para o carbono γ -anti.....	27
Figura 7. Correlação entre δ_{CH_2} calculados <u>versus</u> δ_{CH_2} experimentais para diversos substituintes.....	85
Figura 8. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos alquila lineares</u> em alcanos não ramificados.....	94
Figura 9. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos alquila ramificados</u> , em alcanos não ramificados.....	95

Figura 10. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para os <u>halogênios</u> em 1-halo-n-alcenos.....	96
Figura 11. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos contendo oxigênio divalente</u> em álcoois, éteres e acetatos não ramificados.....	97
Figura 12. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos contendo carbono sp^2 e sp</u> em alcenos, alcinos, nitrilas e alquilbenzenos não ramificados.....	98
Figura 13. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos nitrogenados</u> em n-alcenos-1-substituídos correspondentes.....	99
Figura 14. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos carbonila</u> em aldeídos, cetonas e cloretos de acila não ramificados....	100
Figura 15. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para <u>grupos carboxila e carboxialquila</u> em ácidos carboxílicos e ésteres não ramificados.....	101
Figura 16. Correlação entre α_Z e Eletronegatividade de Pauling para diversos substituintes.....	108
Figura 17. Correlação entre α_Z e Eletronegatividade de Grupos para diversos substituintes.....	109
Figura 18. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Polar de Taft para diversos substituintes.....	110

Figura 19. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Estérico de Taft para diversos substituintes.....	111
Figura 20. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Estérico de Char- ton para diversos substituintes.....	112
Figura 21. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Polar de Charton para diversos substituintes.....	113
Figura 22. Correlação entre α_Z e o Efeito de Campo de Swain-Lup- ton para diversos substituintes.....	114
Figura 23. Correlação entre α_Z e os Parâmetros Polar e Estérico de Charton para diversos substituintes.....	116
Figura 24. Correlação entre α_Z e os Parâmetros Polar e Estérico de Taft para diversos substituintes.....	118

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Efeitos Empíricos dos Substituintes em Compostos Alifáticos não ramificados.....	9
Tabela 2. Efeito Alfa em Compostos Alifáticos Não Ramificados	22
Tabela 3. Parâmetros Eletrônicos e Estéricos dos Substituintes	35
Tabela 4. Aminas Terciárias e Compostos Intermediários. Propriedades Físicas e Rendimentos.....	52
Tabela 5. Eteres, Tioéteres e Compostos Intermediários. Propriedades Físicas e Rendimentos.....	53
Tabela 6. Deslocamentos Químicos de ^1H de Eteres, Tioéteres e seus precursores.....	58
Tabela 7. Deslocamentos Químicos de ^1H de Aminas Terciárias e seus precursores.....	59
Tabela 8. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos.....	73
Tabela 9. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos.....	73
Tabela 10. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Iodoalcanos.....	73
Tabela 11. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Aldoximas.....	74
Tabela 12. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Metoxialcanos.....	74
Tabela 13. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Etoxialcanos.....	74
Tabela 14. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioalcanos.....	75
Tabela 15. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Cloretos de Acila.	75
Tabela 16. Deslocamentos químicos de ^{13}C de Tioéteres.....	75

Tabela 17. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilamino- alcanos experimentais e calculados de acordo com o método de Djerassi.....	77
Tabela 18. Deslocamentos químicos de ^{13}C de N,N-Dietilamino- alcanos experimentais e calculados de acordo com o método de Djerassi.....	79
Tabela 19. Deslocamentos Químicos dos Carbonos α -metilênicos, Calculados e Experimentais de RZ Alifáticos.....	86
Tabela 20. Efeito Alfa em Compostos Alifáticos Não Ramificados	89
Tabela 21. Valores Médios do Efeito Alfa em Compostos Alifáti- cos Não Ramificados.....	90
Tabela 22. Efeito Alfa em Compostos Alifáticos Não Ramificados	92
Tabela 23. Valores Médios do Efeito Alfa em Compostos Alifáti- cos Não Ramificados.....	93
Tabela 24. Barreiras Rotacionais em Haloetanos	105
Tabela 25. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcanos.....	201
Tabela 26. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de 2-Metil-n-alcanos.	202
Tabela 27. Desl. Químicos de ^{13}C de 2,2-Dimetil-n-alcanos....	202
Tabela 28. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Fluoralcanos.....	203
Tabela 29. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Cloroalcanos.....	203
Tabela 30. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Bromoalcanos.....	204
Tabela 31. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Iodoalcanos.....	204
Tabela 32. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcoois.....	205
Tabela 33. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Metoxialcanos.....	206
Tabela 34. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Etoxialcanos.....	206
Tabela 35. Desl. Químicos de ^{13}C de Acetatos de Alquila.....	207
Tabela 36. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Tioalcanos.....	207

Tabela 37. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Metiltioalcanos...	208
Tabela 38. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Etiltioalcanos....	208
Tabela 39. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Sulfóxidos.....	209
Tabela 40. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Sulfonas.....	209
Tabela 41. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Aminas.....	210
Tabela 42. Desl. Químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos....	211
Tabela 43. Desl. Químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos....	211
Tabela 44. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Nitroalcanos.....	212
Tabela 45. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcenos.....	212
Tabela 46. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Aldeídos.....	213
Tabela 47. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Metilcetonas.....	213
Tabela 48. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Etilcetonas.....	214
Tabela 49. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcinos.....	214
Tabela 50. Desl. Químicos de ^{13}C de Ácidos Carboxílicos.....	215
Tabela 51. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Esteres Metílicos.	215
Tabela 52. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Esteres Etilílicos..	216
Tabela 53. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Cloretos de Acila.	216
Tabela 54. Desl. Químicos de ^{13}C de Tioésteres Metílicos.....	217
Tabela 55. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Amidas Primárias..	217
Tabela 56. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilamidas.	217
Tabela 57. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de N,N-Dietilamidas..	218
Tabela 58. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Nitrilas.....	218
Tabela 59. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de n-Alquilbenzenos..	219
Tabela 60. Parâmetros A, B, C para o Cálculo Empírico dos Des- locamentos Químicos de ^{13}C de Aminas terciárias uti- lizadas no Método de Djerassi.....	224

ABREVIACÕES

aq. aquoso

ASTM "American Society for Testing Materials" (Sociedade Americana de Normas Técnicas).

col. colaboradores

imp. impurezas

lit. literatura

m multiplete

p. página

p.a. para análise

p.e. ponto de ebulição

pp. páginas

p/v peso por volume

R grupo alquila (texto); sinal da referência TMS (espectros)

Ref. Referência bibliográfica

r.m.n ressonância magnética nuclear

RMN ressonância magnética nuclear

S sinal do solvente (espectros)

TMS Tetrametilsilano

Z substituinte qualquer

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

SUMARIO

O presente trabalho tem por objetivo reavaliar o efeito alfa do substituinte nos deslocamentos químicos de ^{13}C em compostos alifáticos não ramificados, sua variação em função do número de átomos da cadeia carbônica, e eventual dependência de alguns parâmetros eletrônicos e estéricos do substituinte.

O efeito alfa será determinado a partir dos dados de deslocamento químico do carbono alfa-metilênico de compostos alifáticos monofuncionais em comparação com os dados do carbono correspondente de alcanos não ramificados.

Após uma minuciosa pesquisa bibliográfica, verificamos que não existem dados relativos a alguns substituintes ($Z = \text{CHO}$, NMe_2 , NEt_2 , I , OMe , OEt , SH , SEt), principalmente para os compostos onde a cadeia de carbono contém 5 ou 6 átomos (Tabela 20, p.89).

Utilizando-nos de rotas reacionais relativamente simples de seguir pelos métodos convencionais, sintetizamos 20 compostos (RZ) onde R pode ser alternativamente um grupo: etila, n-propila, n-butila, n-pentila ou n-hexila e $Z = -\text{HC}=\text{NOH}$, NH_2 , CHO , NMe_2 , NEt_2 , Br , I , OH , OMe , OEt , SH , SEt .

Foram determinados os efeitos alfa para 36 grupos funcionais a partir dos dados da literatura e dos dados por nós obtidos, merecendo destaque os valores obtidos para grupos tais como: Et, i-Pr, t-Bu, EtO, NMe_2 e NEt_2 , cujos valores são inéditos.

No caso das N,N-dimetilaminoalcanos e N,N-dietilaminoalcanos, foi aplicado o método de Djerassi-Eggert no cálculo do deslocamento químico do carbono alfa-metilênico, verificando-se entretanto que o método do Efeito Global de Rittner é seguramente mais preciso.

A variação do efeito alfa é discutida brevemente em termos de barreiras rotacionais, e comparado com alguns parâmetros físico-químicos dos substituintes, por análise de regressão, verificando-se apenas correlação simples com a Eletronegatividade, e correlação múltipla com os parâmetros estéricos e polar de Taft.

SUMMARY

The aim of the present work has been to re-evaluate the alpha effect of the substituent in the Carbon-13 chemical shifts in non-branched aliphatic compounds, its changes according the number of carbon atoms in the alkyl chain and its eventual dependence on some electronic and steric parameters of the substituent.

The alpha effect will be determined from the alpha methylene carbon chemical shifts of monofunctional aliphatic compounds in comparison with the data for the corresponding carbon atom in non-branched alkanes.

A detailed bibliografic survey has shown that there are not available data for some substituents ($Z = \text{CHO}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{I}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{SH}, \text{SEt}$), mostly for compounds where the alkyl chain has either 5 or 6 carbon atoms (Table 20, p.89).

Twenty compounds (RZ) where R was an alkyl group: ethyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl or n-hexyl and $Z = -\text{HC}=\text{NOH}, \text{NH}_2, \text{CHO}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{SH}, \text{SEt}$, were obtained through relatively simple synthetic routes, on using conventional methods.

The alpha effect for 36 functional groups were estimated from literature data and from our data. It should be noted that the alpha effects for the substituents: Et, *i*-Pr, *t*-Bu, EtO, NMe_2 and NEt_2 are unpublished values.

The Djerassi-Eggert's method has been applied to evaluate the α methylene carbon chemical shifts for both the N,N-dimethylaminoalkanes as for the N,N-diethylaminoalkanes. However, similar calculations on using the Rittner's Global Effect method have led to more precise values.

Changes in the α effect is briefly discussed in relation to rotational barriers, and in comparison with some physicochemical parameters of the substituents, by linear regression analysis, where a simple correlation with the substituent's electronegativity and a multiple correlation with the Taft's steric and polar parameters were found.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

A espectroscopia de RMN de Carbono-13 emergiu de seu estatuto inicial de um campo de estudo altamente especializado, para tornar-se uma poderosa ferramenta de análise em Química Orgânica, tendo provido informações únicas sobre moléculas.

Embora usada amplamente para elucidação de estruturas básicas, seu potencial no tratamento de questões de estrutura eletrônica e natureza das ligações químicas, não tem sido completamente utilizado devido as dificuldades inerentes de uma teoria na interpretação do fenômeno de RMN e as não bem conhecidas causas do empirismo que provê informações do ambiente eletrônico e transmissão do efeito dos substituintes ao longo da cadeia molecular.

A blindagem nuclear, deslocamento químico e os dados de constantes de acoplamento podem conduzir a uma completa compreensão do ambiente eletrônico do núcleo magnético. Entretanto, tem se tornado evidente que relações entre deslocamento químico de carbono-13 e estrutura eletrônica não são tão simples como se supunha originalmente. Por outro lado seria errôneo ignorar o seu potencial para obter informações em situações suficientemente restritas, onde comparações válidas podem ser feitas. Nas últimas décadas surgiram diversos trabalhos procurando correlacionar efeitos empíricos do substituinte (Z) nos deslocamentos químicos de carbono-13 da cadeia molecular, particularmente nos sistemas aromáticos substituídos, e em menor quantidade nos sistemas alifáticos, com diversas propriedades tais como: eletronegatividade, efeito polar

(de campo ou indutivo), efeito de ressonância, efeito estérico, etc., obtendo-se em muitos dêles excelentes correlações lineares com os deslocamentos químicos de carbono-13 da molécula estudada.

Para ilustrar, as Figuras 1 a 4 exibem boas correlações lineares entre deslocamento químico de carbono-13 e alguns parâmetros físico-químicos[84]

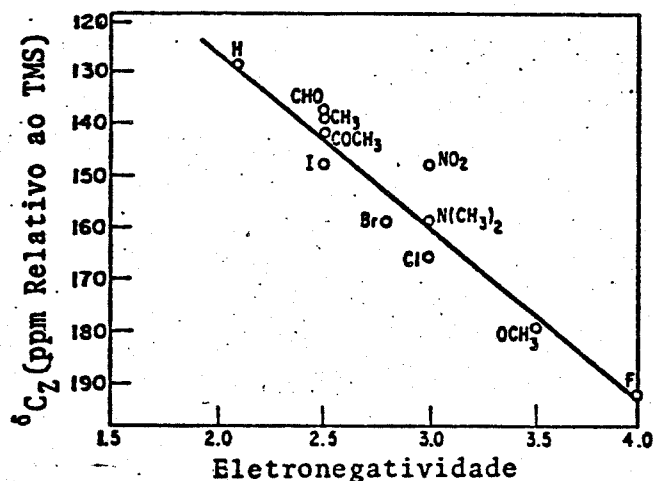


Figura 1. Deslocamento químico de carbono-13 do carbono-Z (corrigido para anisotropia magnética de Z) em benzenos monossustituídos versus eletronegatividade do substituinte [84]

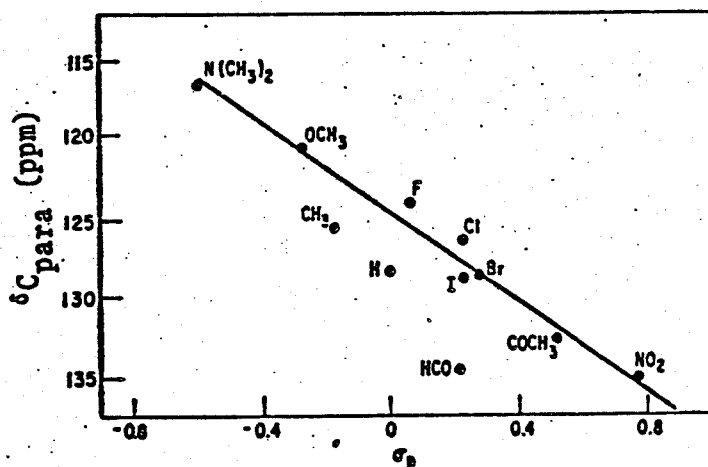


Figura 2. Deslocamento químico de carbono-13 do carbono para em benzenos monossustituídos versus σ_p de Hammett do substituinte[84]

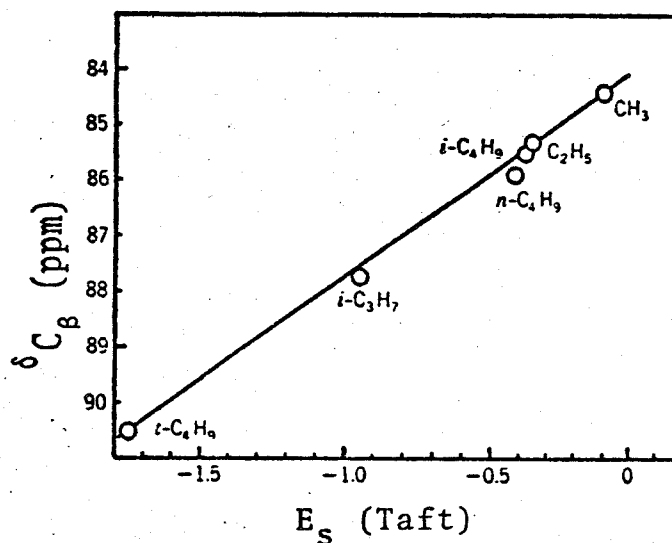


Figura 3. Deslocamento químico do carbono beta versus parâmetro E_s de Taft, para éteres alquilvinílicos[84]

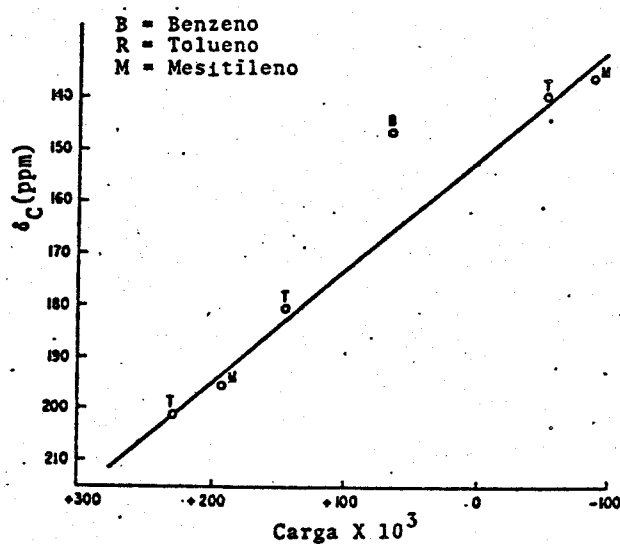


Figura 4. Deslocamento químico de Carbono-13 versus densidade de carga total para carbonos sp^2 em arenos protonados[84]

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

substituintes. Esses métodos de cálculos empíricos desempenham um papel de importância fundamental na espectroscopia de RMN de Carbono-13. Dos diversos tipos de métodos, os mais largamente utilizados são os que derivam do método clássico de Grant e Paul [45].

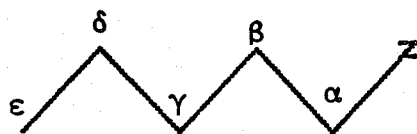
De uma maneira geral a estimativa formal do deslocamento químico de um dado carbono com hibridação sp^3 se utiliza dos efeitos α, β, γ etc., do substituinte, embora muitas vezes esses efeitos apareçam em algumas expressões de cálculos com outras denominações. Esses efeitos foram tabelados por diversos autores, conforme se acha exemplificado na Tabela 1.

A aparente discrepância que se observa ao analisar-se a Tabela 1, a algo significativa não uniformidade e a ausência de valores para grupos específicos, indicam que se torna necessária uma reavaliação desses efeitos quer através de uma pesquisa bibliográfica exaustiva e atualizada, quer através da síntese de algumas séries de compostos e da determinação de seus deslocamentos químicos de Carbono-13.

Este é o principal objetivo deste trabalho. Reavaliar e determinar o EFEITO ALFA de um número significativo de substituintes, compreendendo os principais grupos funcionais dos compostos orgânicos. Outro aspecto bastante relevante e que constitui também um dos objetivos deste trabalho é o estudo da variabilidade desses efeitos em função do número de átomos de carbono da cadeia carbônica (Figura 5) [16, 21, 36, 69, 75, 86, 95, 109].

Finalmente procuraremos verificar se há algum paralelismo entre os valores do efeito alfa - uma vez que se propõe correlações entre deslocamentos químicos e estrutura eletrônica - e pa-

Tabela 1
Efeitos Empíricos dos Substituintes em Compostos Alifáticos não ramificados.



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

Z = Átomo ou grupamento substituinte.

a = em ppm da referência [14]

b = em ppm da referência [107]

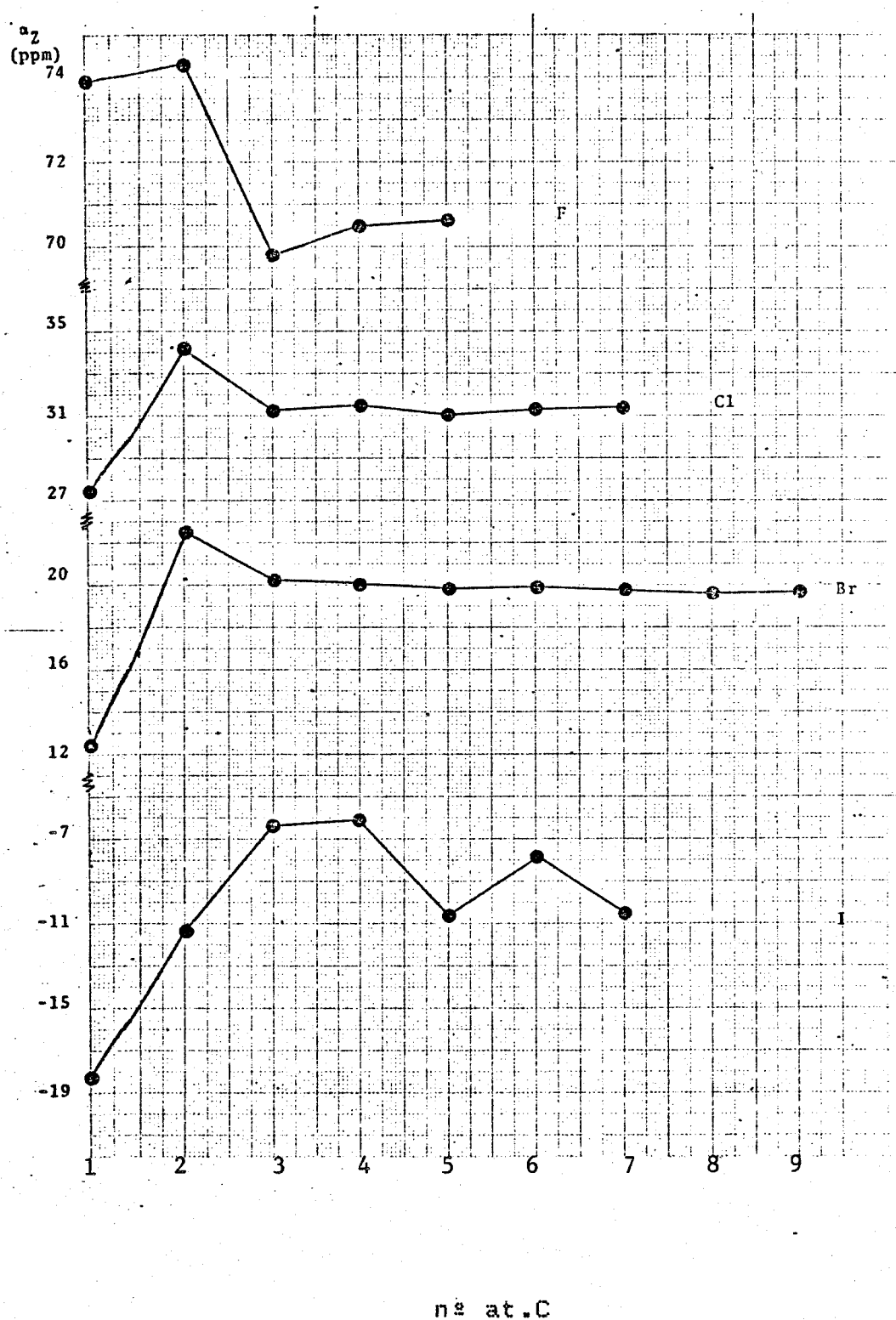


Figura 5. Variação do efeito α_z em função do número de átomos da cadeia carbônica para os halogênios em 1-halo-n-alcenos.

parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes. Assim organizamos a presente tese de mestrado de modo a conter uma introdução à espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 na qual são discutidas os diversos efeitos estruturais que afetam os deslocamentos químicos, bem como os efeitos empíricos dos substituintes e alguns métodos de cálculo empírico desses deslocamentos químicos. Em seguida apresentamos uma breve análise dos parâmetros eletrônicos e estéricos, dos substituintes mais utilizados. Uma vez caracterizados o efeito alfa e os parâmetros com os quais procuraremos correlacioná-lo, passaremos a apresentar os resultados obtidos e a sua discussão, bem como as conclusões obtidas.

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

Capítulo 2

Espectroscopia de R.M.N.de Carbono-13

(Revisão Bibliográfica)

Neste Capítulo não se pretende duplicar as informações já constantes de inúmeros livros textos[66] sobre o assunto. Serão abordados brevemente, apenas alguns conceitos diretamente relacionados com o tema desta Tese, para facilitar a sua leitura.

Conceitos básicos

Deslocamento químico [14] de um determinado núcleo i de uma substância é definido como a diferença de frequência $\Delta\nu_i$ em Hz entre a sua frequência de ressonância (frequência de Larmor) ν_i e a frequência da referência ν_r , segundo a Equação 1. Esses valores de frequência relacionam-se com o campo magnético estático H_0 através da Equação 2.

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

$$\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_r \quad (1)$$

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \sigma_i) \quad (2)$$

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

* Embora seja usual o emprego de H (intensidade de campo magnético em lugar de B (intensidade de fluxo magnético), a frequência ν_i é uma propriedade que depende de B , e não de H . Ambas são numericamente iguais entre si no sistema de unidades eletromagnéticas, diferindo entretanto no SI por $4\pi \cdot 10^{-7}$ [73]

Constante de blindagem [14,73,76]. O termo σ_i , constante de blindagem, caracteriza a vizinhança química do núcleo i . Entende-se como vizinhança química, a ligação química desse núcleo com o seu vizinho, a influência dos átomos adjacentes e a da proximidade, no espaço de outros átomos ou pares de elétrons. Na verdade, esse termo é usualmente desdobrado em diversas contribuições, que em uma de suas formas mais gerais é apresentado na Equação 4.

Nessa Equação, o termo σ_d representa a contribuição diamagnética local, σ_p a paramagnética local, σ_a a da anisotropia da vizinhança, σ_e a de campos elétricos e σ_s a do solvente.

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_e + \sigma_s \quad (4)$$

A contribuição diamagnética σ_d é devida a circulação de elétrons "s" induzida pelo campo magnético externo, produzindo um campo magnético secundário em oposição ao campo aplicado (Lei de Lenz), resultando em um efeito diamagnético de blindagem. No caso de uma distribuição esférica de carga, σ_d pode ser expresso pela Equação 5 (fórmula de Lamb).

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

A dependência do inverso da distância torna-o importante apenas para o caso do Hidrogênio-1.

O termo paramagnético σ_p refere-se aos efeitos do campo magnético externo sobre a nuvem eletrônica molecular. No caso de uma molécula no interior de um campo magnético, na descrição dos

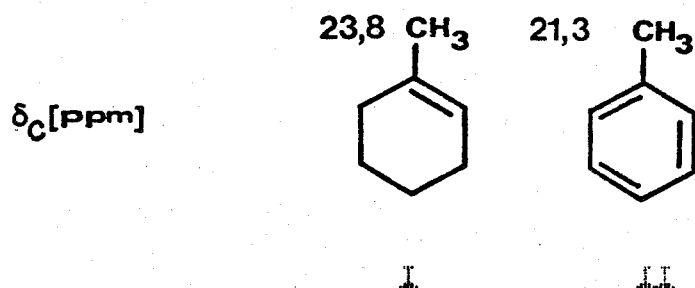
seus orbitais moleculares, deve-se considerar novas funções de onda, obtidas por combinação linear de estados eletrônicos excitados e fundamentais. O cálculo é complexo, podendo ser expresso de forma simplificada, de acordo com a Equação 6. σ_p aumenta com a diminuição da energia média de excitação eletrônica ΔE e com o inverso do cubo da distância entre o elétron 2p e o núcleo.

$$\sigma_p \propto \Delta E^{-1} \cdot r_{2p}^{-3} \quad (6)$$

σ_p é a contribuição dominante (ca. 90%) [76] no caso dos núcleos de Carbono-13 e Oxigênio-17. A relação entre σ_p e ΔE pode ser facilmente verificada, no caso de Carbono-13 quando se compara os deslocamentos químicos do carbono carbonílico ($\delta > 170$ ppm, $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*} \sim 7$ ev) com os de carbonos olefínicos ($\delta \sim 100-150$ ppm, $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} \sim 8$ ev) e com os carbonos de alcanos ($\delta < 50$ ppm, $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} \sim 10$ ev). Por outro lado a relação entre σ_p e r_{2p}^{-3} pode ser constatada no caso de compostos aromáticos não benzenóides, para os quais se tem $\delta \sim 180$ ppm, densidade de carga $\pi \sim 0,66$ (cátion ciclopropenílico) e $\delta 105$ ppm, densidade de carga $\pi 1,2$ (ânion ciclopentadienílico), com os demais compostos em situação intermediária, todas dentro de uma excelente correlação linear, o que pode ser racionalizado, considerando-se que um aumento na densidade eletrônica, conduz a uma repulsão e conseqüente expansão dos orbitais de ligação, aumentando r_{2p} e diminuindo σ_p , resultando numa blindagem.

O termo de anisotropia de vizinhança, σ_a é devido à circulação eletrônica em átomos vizinhos, dependendo de quais são esses átomos, e da geometria molecular. Esse termo desempenha papel

importante na RMN de Hidrogênio-1, mas é irrelevante na de Carbono-13, como pode ser verificado no caso do grupo metila no 1-metilciclohexeno (I) e tolueno (II)



A contribuição devida ao efeito de campo elétrico σ_e é de certo modo mais significativa. Esses campos elétricos intramoleculares conduzem a alterações na densidade eletrônica dos núcleos mais próximos, podendo conduzir a deslocamentos diamagnéticos ou paramagnéticos.

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

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

Efeitos Químicos [14,76].

Embora a Equação 4 apresente caráter genérico, a constante de blindagem σ , pode ser discutida de outra forma, em função de efeitos que poderíamos chamar de efeitos puramente químicos, que alteram a densidade eletrônica do átomo que está sendo considerado. Para o caso específico da RMN de carbono-13 os efeitos mais importantes são os seguintes: hibridação, efeito induzido pela eletronegatividade do substituinte, efeito estérico, efeito de cargas (positivas ou negativas), efeito mesomérico, efeito de átomos pesados, efeito isotópico, etc. Salientamos outrossim, que a maioria desses efeitos também operam no caso de RMN de outros núcleos.

A hibridação do átomo de carbono, responde em grande parte pelo deslocamento químico observado, apresentando um certo paralelismo com a RMN de Hidrogênio-1. Assim, carbonos sp^3 exibem deslocamentos químicos entre -20 e 100 ppm; carbonos sp entre 70 e 110 ppm; carbonos sp^2 entre 120-240 ppm.

A eletronegatividade do substituinte responde pelo deslocamento paramagnético exibido pelo carbono alfa, devido ao efeito de atração de elétrons, o que resulta numa diminuição da distância r_{2p} e portanto, num aumento do valor de σ_p . Esse efeito é discutido adiante no efeito alfa. Salientamos entretanto, que esse efeito foi amplamente discutido por Tribble e Traynham [103] em uma extensa revisão sobre correlações lineares dos efeitos dos substituintes em RMN de Hidrogênio-1, Fluor-19 e Carbono-13.

Nessa revisão é relevante a observação da existência de

excelente correlação linear entre os deslocamentos químicos de Hidrogênio-1 em compostos alifáticos, corrigidos para a anisotropia dos substituintes, e os valores de σ^* de Taft. Esses autores ressaltam também a observação de uma correlação entre as variações dos deslocamentos químicos de carbono-13 de grupos $^{13}\text{CH}_3\text{Z}$ com a eletronegatividade de Z, contrastando com a de grupos $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Z}$ cuja variação é aleatória.

Efeitos estéricos são observados tanto para grupos alquila, como para heteroátomos. Tais efeitos tem origem na grande proximidade, ou mesmo superposição dos raios de van der Waals de átomos muito próximos. Exemplificando: quando se tem carbonos hidrogenados em posição γ -gauche a repulsão entre os hidrogênios conduz a uma polarização da ligação C-H na direção do carbono, blindando o carbono γ e o carbono de referência, produzindo deslocamento diamagnético [46].

Eliel *et al*[38] verificaram que deve existir uma causa comum para explicar as diferenças nos deslocamentos químicos de prótons diastereotópicos, usualmente interpretados como devido a diferenças de anisotropia diamagnética de ligações C-C ou C-Z e as diferenças nos deslocamentos químicos de carbonos metílicos diastereotópicos, interpretados em termos de interações estéricas. Assim o fato de um próton axial, no ciclohexano, entrar em ressonância em campo mais alto do que o próton equatorial correspondente, e o carbono de uma metila axial, em metilciclohexano, também entrar em ressonância em campo mais alto do que uma metila equatorial correspondente, devem ter uma razão comum.

Embora os mecanismos que governam as constantes de blind-

dagem sejam diferentes para Hidrogênio-1 e Carbono-13, esses resultados experimentais sugerem que alguma analogia deva existir.

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

O efeito mesomérico manifesta-se de modo marcante em carbonos benzenóides. Assim, no caso de grupos doadores de elétrons (efeito +M) os carbonos orto e para sofrem deslocamentos diamagnéticos; enquanto que grupos atraentes de elétrons (efeito -M) produzem deslocamentos paramagnéticos nesses carbonos.

Em dienos o carbono 2 é mais blindado do que o dos alcenos correspondentes, devido a conjugação.

O efeito de átomos pesados como o Iodo, Telúrio etc., provocam deslocamentos diamagnéticos que foram interpretados por Spiesecke e Schneider [95] como devido a nuvem eletrônica difusa do átomo pesado.

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

Efeitos Empíricos[76,107]

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

Assim na última década surgiram dezenas de trabalhos com os mais variados métodos de correlacionar os valores experimentais de deslocamentos químicos, com os efeitos aditivos dos substituintes. esses efeitos dependem da posição do substituinte em relação ao carbono que se está considerando, e definidos por uma letra grega (α, β, γ etc) com o subscrito Z que indica o substituinte; do grau de hidrogenação desse carbono e da classe de compostos que está sendo analisada.

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

$$i_Z = \delta_{RZ} - \delta_{RH} \quad (7)$$

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

Correlações empíricas entre deslocamento químico de Carbono-13 e vários parâmetros físico-químicos e estruturais são importantes para se conhecer os mecanismos que governam a blindagem dos átomos de carbonos na molécula.

Efeito alfa

O efeito alfa depende principalmente do efeito indutivo e provavelmente em menor grau, do efeito estérico e de campo elétrico do substituinte.

O efeito alfa de um substituinte Z é calculado subtraindo-se o deslocamento químico do carbono alfa de RZ, do valor do carbono correspondente de RH de acordo com a Equação 8.

$$\alpha_Z = \delta_{RZ} - \delta_{RH} \quad (8)$$

Os valores de α_Z dependem principalmente da eletronegatividade de Z, e esses valores são um pouco menores (10 a 20%) no caso de carbonos secundários, em relação aos primários.

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

Ainda que esse fato transparecesse nos trabalhos de Grant e Paul[45] e de Tanaka e col.[99], dos gráficos de variação de deslocamentos químicos versus número de átomos de carbono da cadeia carbônica, para o caso de haletos de alquila (Figura 5) nenhuma menção sobre a variabilidade do efeito alfa foi feita em nenhum desses trabalhos e aparentemente em nenhum outro.

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

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

Todavia, mencionaremos a seguir algumas conclusões que servem para uma avaliação do atual conhecimento que se dispõe desses efeitos. Constatou-se[20] que em compostos do tipo $(CH_3)_nM$ o confronto de deslocamentos químicos de Carbono-13 com os de Hidrogênio-1, conduz a duas correlações lineares: uma para os elementos do segundo período da Tabela Periódica (C,N,O,F); e outra para os halogênios (F,Cl,Br,I). Isto poderia sugerir que o efeito alfa para elementos de eletronegatividade semelhante, poderia depender do número de pares eletrônicos não compartilhados.

Todavia no caso específico dos halogênios, surgiram diversas interpretações para os valores observados [70,79], sendo a mais recente a de Wiberg, Pratt e Bailey [109] onde esses autores utilizando técnica fatorial, desdobraram os efeitos α , β , γ etc, dos halogênios em três fatores: (a) um termo constante para todos os halogênios atribuído ao efeito polar do halogênio relativo ao hidrogênio. (b) um fator que aumenta na relação de 1:2:3:4 para a série do Fluor ao Iodo respectivamente, e atribuído à liberdade dos elétrons de valência.

Tabela 2. Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados.

Zb	[107] ^c	[114] ^c
Me	9,0	
F	68,0	70,0
Cl	31,0	31,0
Br	20,0	20,0
I	-6,0	-7,0
OH	48,0	49,0
OCOMe	51,0	52,0
SH	11,0	10,5
SMe	20,0	20,5
NH ₂	29,0	28,5
NO ₂	63,0	61,5
H ₂ C=CH		20,0
CHO	31,0	30,0
MeCO	30,0	29,0
HC≡C		4,5
COOH	21,0	20,0
COOMe	20,0	22,5
COC1		33,0
CONH ₂		22,0
CN	4,0	3,0
Ph		23,0

^a em ppm. ^b átomo ou grupamento substituinte em carbono alfa. ^c refere-se às referências bibliográficas.

(c) um fator menos significativo e bem menos definido do que os outros dois.

Em compostos de enxofre [7] os efeitos α, β, γ do átomo de enxofre são da mesma ordem que os do átomo de carbono. A transformação de um tiol em sulfeto de metila conduz a uma desblindagem de cerca de 10 ppm interpretável como uma transmissão do efeito beta do grupo metila via enxofre.

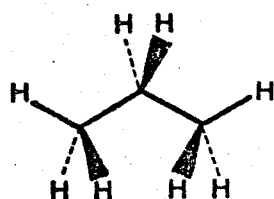
Analisando-se a Tabela 2 dos valores do efeito alfa de um substituinte, verificamos entretanto que não são fornecidos valores específicos para diversos grupos como NO_2 , NH_2 , COCl etc, além do que, alguns desses valores são um tanto divergentes (e.g. α_1 -6,0 ppm[107], -7,0 ppm[14]).

A Figura 5 mostra claramente que o efeito alfa varia muito com o tamanho da cadeia carbônica (e.g. Iodoalcanos: C-1: -18,2 ppm; C-2: -11,30 ppm; C-3: -6,2 ppm; C-4: -6,0 ppm; C-5: -10,6 ppm; C-7: -10,5 ppm).

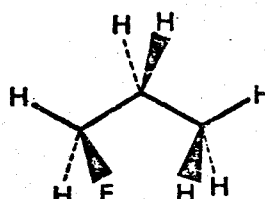
Nenhum trabalho discute detalhadamente a variação do efeito alfa ao longo da cadeia carbônica, o que é uma tarefa difícil, tentar apresentar as possíveis causas dessa variabilidade. Tem sido proposto que no caso do primeiro composto de cada série, ou seja, no CH_3Z o valor do efeito alfa seja em essência, o reflexo do efeito da eletronegatividade do substituinte. Para os demais membros de cada uma das séries homólogas, são introduzidas interações entre diversos átomos denominadas de interações *gauche* [61,112] que podem ser as responsáveis pelas variações do efeito alfa dentro de cada série.

Assim, quando se passa do fluorometano para o fluoroetano, o deslocamento químico de C-1 vai de 71,6 ppm para 80,0 ppm com o efeito alfa do fluor variando de 73,9 para 74,3 ppm; o que significa que as interações gauche no etano e fluoroetano são muito semelhantes. Quando se passa ao fluoropropano (δ_{C-1} 85,2 ppm, α_F 69,8 ppm) observa-se uma redução do efeito alfa que se mantém aproximadamente constante para os demais compostos da série.

Essa redução tem sido atribuída[102] às diferenças conformacionais entre o propano e o 1-fluoropropano, pois sabe-se que o primeiro ocorre predominantemente na conformação totalmente dispersa (III) enquanto que o segundo ocorre na conformação gauche (IV)



III



IV

Essas conformações aparentemente idênticas diferem no fato de que em (IV) existem forças atrativas (forças de London) entre o fluor e os hidrogênios do grupo metila; aumentando a barreira rotacional[102] de 2,88 para 3,3 kcal/mol, conduzindo na média a interações diferentes e portanto a efeitos alfa diferentes. Quando se considera os homólogos superiores a constância do efeito alfa tem sido atribuída[9] ao fato de que a substituição de um hidrogênio da metila terminal por um grupo metila não introduz novas interações no confômero mais estável.

Assim, a variabilidade do efeito alfa associado ao fato de encontrar-se apenas valores médios para certos grupos e a falta de valores para outros grupos sugeriu-nos a investigação mais detalhada sobre os valores individuais para cada um dos substituintes em estudo.

Efeito Beta

Calculado de modo análogo ao efeito alfa, seus valores são praticamente constantes (7 a 11 ppm) para a maioria dos substituintes, exceto para os grupos carbonila e nitro (V.Tabela 1). Embora algumas explicações tenham sido aventadas [46] se pode presumir que o efeito beta deva resultar de efeitos competitivos entre a indução pela eletronegatividade residual e efeitos estéricos, em geral prevalecendo o primeiro, que causa um saldo de desblindagem de 7-11 ppm.

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

Efeito gama

Calculado de modo análogo ao efeito alfa e ainda que de valor numérico pequeno (-5 a -1 ppm) tem grande importância nos estudos de estereoquímica, como o foi amplamente demonstrado por Wilson e Stothers em revisão recente [111] .

Os valores listados na Tabela 1 indicam deslocamento diamagnético pequeno, em contraste com os efeitos α e β . O efeito γ -gauche é considerável, particularmente em ciclohexanos (-5 a -7 ppm) e norbornanos (-8 a -10 ppm), onde o efeito γ -anti é praticamente nulo.

Esse efeito γ -gauche foi interpretado [37] como resultante de interações estéricas entre o substituinte e o hidrogênio do carbono que está sendo considerado, que alterariam a polarização da ligação C-H desse carbono, provocada pela compressão estérica, resultando em deslocamentos diamagnéticos.

Estudos [37] realizados para esclarecer a natureza do efeito gama permitiram verificar que o efeito γ -anti, diamagnético, apresentado pelos heteroátomos do 2º período da Tabela Periódica (N,O,F) fosse interpretado como consequente de interações hiperconjugativas entre os pares eletrônicos não compartilhados do heteroátomo, com a ligação $C_\alpha-C_\beta$, acompanhada de alteração subsequente na densidade de carga do carbono γ -anti.

Esse entrosamento de orbitais é particularmente favorecido para êsses heteroátomos pois a ligação C-Z é curta e o raio atômico desses átomos é semelhante ao do carbono.

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

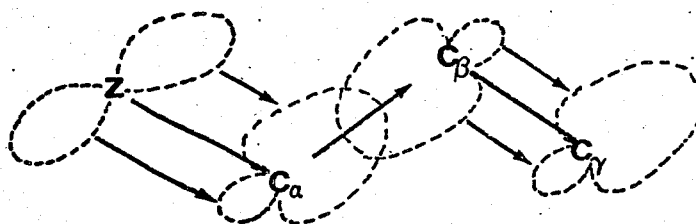
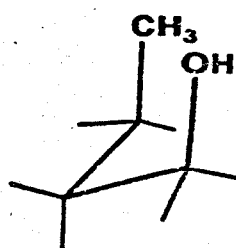


Figura 6. Transferência hiperconjugativa de densidade de carga, dos elétrons não ligantes do átomo Z para o carbono γ -anti [37]

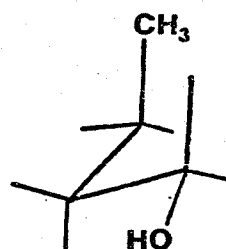
Efeito delta

Usualmente muito pequeno (-1 a 0 ppm. V.Tabela 1). Todavia ele demonstra, conforme salientou Stothers *et.al.* [47] que o modelo de polarização estérica do efeito gama não é aplicável aos efeitos delta observados para arranjos *syn-axial*.

Nestas interações 1,5 as distâncias interatômicas entre os átomos não ligados quimicamente entre si são semelhantes aquelas das configurações γ -gauche. Foram encontrados efeitos de $+2$ a $+3,5$ ppm em compostos do tipo (V) e efeitos menores para compostos tipo (VI).



(V)



(VI)

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

Método de Grant e Paul

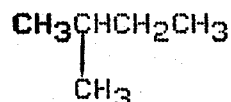
Em 1964 Grant e Paul [45] propuseram um método de cálculo empírico de deslocamentos químicos para os átomos de carbono de alcanos de cadeia ramificada ou não, baseado na aditividade de parâmetros associados às características estruturais, conforme a Equação 9.

$$\delta_C^{(K)} = B + \sum_1 A_1 \cdot n_{K1} + \sum S_K(J) \quad (9)$$

Nessa equação $\delta_C^{(K)}$ é o deslocamento químico do carbono k-ésimo, B é uma constante para todos os alcanos ramificados ou não (é o deslocamento químico do metano = -2,38 ppm), A_1 é o parâmetro para o carbono em posição 1, n_{K1} é o número de carbonos na posição 1 em relação ao carbono k-ésimo, $S_K(J)$ é o termo de correção estérica devido a ramificação, referindo-se o índice (J) ao carbono adjacente ao carbono k-ésimo. Os valores de A_1 são os seguintes: $A_\alpha = 9,09$; $A_\beta = 9,40$; $A_\gamma = -2,49$; os valores de $S_K(J)$ são inúmeros e podem ser encontrados no trabalho original [45].

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

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



$$\delta_{\text{C}}^{(1)} = B + A_{\alpha}.1 + A_{\beta}.2 + A_{\gamma}.1 + S_1(3)$$

$$\delta_{\text{C}}^{(1)} = -2,38 + 9,09 + 9,40.2 - 2,49 - 1,12 = 21,90 \text{ ppm}$$

Valor experimental [45] $\delta_{\text{C}}^{(1)} = 21,90 \text{ ppm}$.

Método de Djerassi-Eggert

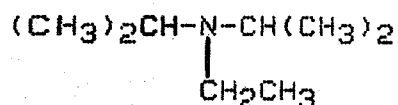
Este tem para nós particular importância porque é o único que trata de aminas alifáticas, as quais escolhemos como compostos modelos para o nosso estudo.

Em 1973 Eggert e Djerassi [32] propuseram um método para o cálculo empírico de deslocamentos químicos de Carbono-13 de aminas alifáticas (Equação 10) onde os efeitos observados são aditivos e as predições bem sucedidas para os carbonos α , β e γ de aminas não ramificadas, funcionando menos bem em compostos ramificados e para carbonos distantes do grupo amino. Os desvios observados nos compostos ramificados constituem o parâmetro C de correção estérica a ser incluído nos cálculos, o qual varia em função da ramificação e do grau de substituição do nitrogênio, residindo aí a dificuldade do método: a escolha dos parâmetros adequados.

$$\delta_{\text{RN}}^{(k)} = A. \delta_{\text{RH}}^{(k)} + B + C \quad (10)$$

Nessa equação os parâmetros A e B dependem da posição relativa do carbono ao nitrogênio (α, β, γ) e são diferentes, dependendo tratar-se de uma amina primária, secundária ou terciária.

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



$$\delta_{\text{RN}(1)} = A_3^a \cdot \delta_{\text{RH}(1)} + B_3^a + C$$

$$\delta_{\text{RN}(1)} = 0,914 \cdot 29,0 + 22,62 + (-4,50) = 44.63 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [32]} \quad \delta_{\text{RN}(1)} = 48,27 \text{ ppm.}$$

Método de Ejchart

Em 1980 Ejchart propôs um método empírico para o cálculo dos deslocamentos químicos de carbono sp^3 com o substituinte ligado a carbono primário[34] conforme a Equação 11.

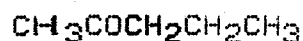
$$\delta_{\text{RZ}} = a_z \cdot \delta_{\text{RH}} + A(1-a_z) \quad (11)$$

Nessa equação o termo A é uma constante (=125,89), a_z é coeficiente angular, para cada substituinte, obtido de análise de regressão linear, e que pode ser encontrado no trabalho de Ejchart [34], cuja utilização converte o deslocamento químico do alcano correspondente RH no do composto desejado.

O método tem o mérito de ser utilizável a diversos grupos de substituintes, embora seu uso seja limitado ao cálculo satisfatório de deslocamentos químicos de carbono alfa, exibindo

desvios significativos quando usado para os demais carbonos.

Em compostos com o substituinte ligado a carbono secundário [35] foi utilizada uma correlação semelhante, obtendo-se valores de a_Z maiores do que no caso dos carbonos primários, o que indica diferenças de densidades eletrônicas entre os carbonos $-CH-Z$ e CH_2Z . Exemplo: cálculo empírico do deslocamento químico do carbono metilênico em posição 3, de 2-pentanona.



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

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

$$\text{Valor experimental [34]} \quad \delta_{C(3)} = 45,68 \text{ ppm.}$$

Método de Wiberg

Wiberg e Bailey [4,109] estudaram a natureza do efeito do substituinte (efeitos α , β , γ etc) nos deslocamentos químicos de Carbono-13 em haletos de alquila alifáticos (RZ) por análise fatorial e demonstraram que o deslocamento químico induzido pelo substituinte (Z) é controlado pelos fatores a_1, a_2 e cofatores b_1 e b_2 , da Equação 12.

$$\Delta\delta Z_i = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 \quad (12)$$

Nessa equação, o fator a_1 é essencialmente unitário (sua variação é $(1 \pm 0,015)$) e o fator a_2 varia na proporção de 1:2:3:4 para a série do fluor ao iodo respectivamente. $\Delta\delta Z_i$ é a variação do deslocamento químico produzido pelo substituinte (Z) na posição i da molécula de RZ. Os cofatores b_1 e b_2 refletem a sensibilidade mo-

lecular ao efeito do substituinte, isto é, à posição do átomo de halogênio; sendo encontrados no trabalho original de Wiberg [109].

Digno de nota é que os fatores a_1 e a_2 identificados nessa análise fatorial são essencialmente idênticos aos parâmetros de halogênios obtidos da análise dos efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos de carbono-13 de RZ alifáticos, aromáticos, saturados e insaturados [4,5,109].

Embora o método tenha grande importância teórica por correlacionar a_2 com diversos parâmetros físicos e espectroscópicos; o método falha na previsão do efeito α , fornecendo resultados satisfatórios apenas para carbonos β, γ, δ , fazendo uso de excessiva quantidade de valores de a_2, b_1, b_2 .

Exemplo: cálculo dos efeitos $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ do 1-clorobutano.

$$^{\alpha}\text{Cl} = 91,35 + 2 \cdot (-25,07) = 41,21 \text{ ppm. Valor experimental [109]} ^{\alpha}\text{Cl} = 30,90 \text{ ppm.}$$

$$^{\beta}\text{Cl} = 6,98 + 2 \cdot 0,98 = 8,94 \text{ ppm. Valor experimental [109]} ^{\beta}\text{Cl} = 9,74 \text{ ppm.}$$

$$^{\gamma}\text{Cl} = -8,31 + 2 \cdot 1,67 = -4,97 \text{ ppm. Valor experimental [109]} ^{\gamma}\text{Cl} = -4,98 \text{ ppm.}$$

$$^{\delta}\text{Cl} = 0,02 + 2 \cdot (-0,22) = -0,42 \text{ ppm. Valor experimental [109]} ^{\delta}\text{Cl} = -0,53 \text{ ppm.}$$

O sucesso da correlação sugere o domínio da polarizabilidade, nas forças atrativas intramoleculares das moléculas de RZ. A maioria das propriedades físicas e espectroscópicas de RZ podem ser atribuídas qualitativamente a "liberdade" ou "deformabilidade" dos pares eletrônicos não compartilhados do halogênio [109].

Método do efeito global

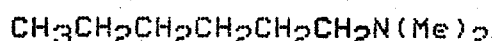
Recentemente [89] foi proposto um método simples para o cálculo do deslocamento químico de um carbono metilênico, considerando os

grupos a ele ligados, como entidades definidas pelo efeito alfa, que exercem no referido carbono, conforme a Equação (13).

$$\delta_{CH_2} = -2,3 + \sum \alpha_Z \quad (13)$$

Nessa equação α_Z é o efeito alfa do substituinte Z numericamente igual à diferença nos deslocamentos químicos entre o composto substituído (RZ) e não substituído (RH). Essa expressão seria aplicável a praticamente todos os sistemas alifáticos, alicíclicos e ramificados; desde que se defina os parâmetros para esses grupos. A Equação 13 prevê a definição de parâmetros globais para os substituintes, em oposição ao somatório de parâmetros usados até então. Assim, por exemplo o grupo etoxila é aqui considerado como uma entidade e não como a soma de um grupo oximetilênico e uma metila. Além de sua simplicidade, o método tem a vantagem da caracterização do efeito alfa do substituinte como um todo e não para fragmentos de grupos, podendo assim, ser comparado com parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes.

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



$$\delta_{C(1)} = CH_4 + \alpha_{NMe_2} + \alpha_{n-Am}$$

$$\delta_{C(1)} = -2,30 + 46,4 + 16,5 = 60,60 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental[32]} \quad \delta_{C(1)} = 60,10 \text{ ppm.}$$

Capítulo 3

Alguns Parâmetros Físico-Químicos dos Substituintes.

(Revisão Bibliográfica)

1) Eletronegatividade de Pauling

Pauling supôs que a energia de ligação heteroatômica $E(A-B)$ fosse maior que a média das energias de ligações homoatômicas [$E(A-A)$ e $E(B-B)$], conforme a Equação 14.

$$\Delta = E(A-B) - \frac{E(A-A) + E(B-B)}{2} \quad (14)$$

obtendo Δ = energia de ressonância extraiônica que atribuiu às diferentes habilidades de atrair elétrons exercidos pelos átomos A e B [2]. A partir de dados termodinâmicos de energia de ligação, Pauling calculou os valores de Δ , os quais atribuiu às diferenças de eletronegatividade(X) entre A e B, conforme a Equação 15.

$$|X_A - X_B| = 0,208 \sqrt{\Delta} \quad (15)$$

Assim, Pauling pode calcular a eletronegatividade de Elementos Químicos, cujos valores se encontram revistos no trabalho de Allred[2], em tabelas periódicas, e registrados na Tabela 3.

Sendo a eletronegatividade uma propriedade física associada a energia de ligação, cremos poder estar correlacionada com

Tabela 3.
Parâmetros^a Eletrônicos e Estéricos dos Substituintes

Z	ν	E_s	σ_1	E_p	X_r	τ	σ^*
H	0	1,24	0	2,20	2,28	0	0,49
Me	0,52	0	- 0,01	2,55	2,27	- 0,04	0,00
Et	0,56	0,07	- 0,01		2,28	- 0,05	- 0,10
n-Pr	0,68	- 0,36	- 0,01			- 0,06	- 0,12
i-Pr	0,76	- 0,47	0,01		2,28	- 0,05	- 0,19
n-Bu	0,68	- 0,39	- 0,01			- 0,06	- 0,13
t-Bu	1,24	- 1,54	- 0,01		2,29	- 0,07	- 0,30
n-Am	0,68	- 0,40	- 0,03			- 0,06	- 0,16
F	0,27	0,78	0,54	3,98	3,95	0,43	
Cl	0,55	0,27	0,47	3,16	3,03	0,41	
Br	0,65	0,08	0,47	2,96	2,80	0,44	
I	0,78	- 0,16	0,40	2,66	2,47	0,40	
OH	0,32	0,69	0,24		3,51	0,29	
OMe	0,36	0,69	0,32	3,44	2,68	0,26	
OEt	0,48		0,29		2,53	0,22	0,15
OCOMe						2,95	0,41
SH	0,60	0,17	0,27		2,32	0,28	
SMe	0,64	0,17	0,30	2,58	2,45	0,20	
SEt	0,94		0,27		2,39	0,23	
SOMe						2,80	0,52
SO ₂ Me			0,59	3,10		0,54	
NH ₂	0,35	0,63	0,17		2,61	0,02	
NMe ₂	0,43		0,17	3,04	2,40	0,10	
NEt ₂	1,37				2,36	0,01	
NO ₂	0,35	0,23	0,67		4,83	0,67	
H ₂ C=CH		- 1,60	0,11		2,41	0,07	
CHO			0,37		3,14	0,31	1,65
MeCO					2,69	0,32	
EtCO	0,79					0,32	
HCC	0,58		0,29		2,90	0,19	
COOH	0,50		0,30		3,50	0,33	
COOMe	0,50		0,32		2,94	0,33	2,00
COOEt			0,30			0,33	
CONH ₂			0,28			0,24	
CN	0,40	0,73	0,63		3,84	0,51	
Ph	0,57	- 2,58	0,12		2,49	0,08	0,60

^a = Parâmetros dos substituintes: ν = efeito estérico de Charton [14,23,24]; E_s = efeito estérico de Taft[104]; σ_1 = efeito polar localizado de Charton[24,25]; E_p = eletronegatividade de Pauling[2]; X_r =eletronegatividade de grupos[54,55,108]; τ = efeito de campo de Swain-Lupton[24,50]; σ^* = Efeito Polar de Taft[92].

os deslocamentos químicos de Carbono-13 que também (entre outros fatores) dependem da energia de ligação. Com essa finalidade, a eletronegatividade foi incluída em nosso estudo.

2) Eletronegatividade de Grupos

Cálculos da mecânica quântica para a densidade de carga eletrônica em carbono alfa (primário, secundário e terciário) mostram diferenças de densidades eletrônicas atribuídas a natureza do orbital envolvido, sua ocupância, hibridação e número de oxidação dos átomos envolvidos no grupo [54].

Desse modo a variável eletronegatividade foi introduzida no contexto de eletronegatividade orbital e, estendida a grupos de átomos como eletronegatividade de grupos [54].

Assim, a eletronegatividade de um átomo depende do ambiente eletrônico desse átomo na molécula e varia de acordo com sua hibridação, número de oxidação e tipo de orbital molecular[96]

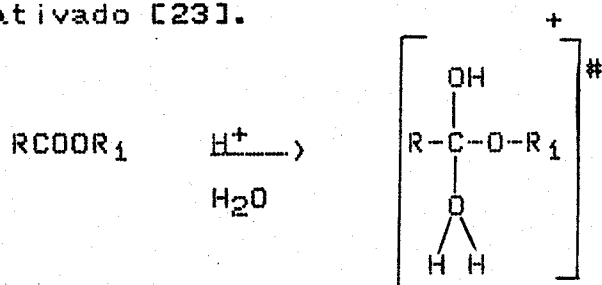
A eletronegatividade de grupos é calculada a partir de dados do Potencial de Ionização, Eletroafinidade e carga parcial do átomo no grupo considerado.

Valores da Eletronegatividade de grupos para diversas funções orgânicas encontram-se nos trabalhos de Huheey[54,55] e registrados na Tabela 3.

Razões semelhantes às expostas para a eletronegatividade de Pauling motivaram a inclusão da eletronegatividade de grupos em nosso estudo, pois cremos que possa estar correlacionada com os deslocamentos químicos de Carbono-13.

3) Efeito Estérico de Taft

Taft, estudando a hidrólise de ésteres e esterificação de derivados do ácido acético, sugeriu que tais reações no estado de transição catalizadas em meio ácido, estão mais impedidas, estericamente mais comprimidas do que no estado inicial, devido a alteração na hibridação do carbono de sp^2 para sp^3 , onde está aumentada a repulsão entre os átomos não ligados entre si, e igualmente aumentada a interferência mútua de átomos ou grupos de átomos uns sobre os outros, ambas contribuindo para a energia de ativação do complexo ativado [23].



Assim, determinando as constantes de velocidades dessas reações em meio ácido para o composto substituído e não substituído, às diferenças observadas Taft atribuiu ao efeito estérico, sugerindo a Equação 16 para o seu cálculo empírico.

$$E_s = \log (K/K_0) \quad (16)$$

Nessa Equação, E_s é o efeito estérico de Taft, K e K_0 são as constantes de equilíbrio ou de velocidade da reação conduzida em meio ácido (A) do composto substituído e não substituído, respectivamente. O parâmetro E_s está correlacionado ao volume do substituinte e seus valores estão registrados na Tabela 3.

Boas correlações foram obtidas entre σ^* versus E_s nos sistemas aromáticos; tendo sido muito aplicada em Química Orgânica, Físico-Química, Biologia, Espectroscopia, em reações de substituição nucleofílica S_N , em reações de eliminação, polimerização, catálise, radicais livres, em carbonos saturados e insaturados [92]. Como limitação, citamos que E_s não é parâmetro corretamente definido (pode conter outros parâmetros), o que pode resultar em discrepâncias quando aplicada a alguns grupos, não podendo ser aplicável a todos os casos por variar a "forma" do substituinte no estado de transição dependendo do equilíbrio considerado [23].

4) Efeito Polar do Substituinte de Taft

Estudando a cinética de formação e hidrólise de ésteres do ácido acético em condições ácida (A) e básica (B), em mesmo solvente e temperatura; Taft determinou as constantes de velocidade do composto substituído (K) e não substituído (K_0); selecionando assim o modelo de reação para avaliar efeitos polares, propondo uma escala de valores σ^* para alguns substituintes[23].

As diferenças de magnitudes das constantes de velocidades do éster substituído e não substituído em meio ácido e básico; Taft atribuiu ao efeito polar do substituinte, admitindo que: a) a energia livre do complexo ativado $\Delta G^\ddagger$ é o somatório das contribuições independentes dos efeitos polar, estérico e de ressonância. b) Os efeitos E_s e σ_p são os mesmos, quer a reação seja catalizada em meio ácido ou alcalino; pois as reações diferem em dois prótons, de pequena exigência estérica no estado de transição. c) o

efeito σ^* é maior em meio básico do que em meio ácido; pois as constantes de velocidade em meio básico (B) são maiores do que em meio ácido (A). Os valores de ρ da Equação de Hammett $\log(K/K_0) = \rho\sigma$ para os ésteres derivados do ácido benzóico, meta e para substituídos, variam em meio ácido (0,0 a 0,5) e meio básico (2,2 a 2,8), respectivamente. Sugeriu a Equação (17) para avaliar o efeito Polar do substituinte Z no ester ZCH_2CO_2R .

$$\sigma^* = 1/2,48. [\log (K/K_0)_B - \log (K/K_0)_A] \quad (17)$$

Nessa Equação, 1/2,48 é o fator de conversão dos valores obtidos para posicioná-los nos mesmos valores da escala σ de Hammett; K é a constante de velocidade do composto substituído ZCH_2CO_2R ; e K_0 é a constante de velocidade do composto não substituído CH_3CO_2R .

Ainda que alguns autores façam objeções às suas suposições, por desprezar o efeito do solvente; cuja discussão vai além do escopo deste trabalho; o fato é que se obteve muito sucesso na correlação empírica da constante polar de Taft com diversas propriedades físicas (e.g. potencial de ionização; eletronegatividade; momento dipolar, etc). Valores de σ^* para alguns substituintes, estão registradas na Tabela 3.

5) Efeito Estérico de Charton

As relações entre estrutura, reatividade e atividade molecular na previsão de propriedades físico-químicas apresentam grande interesse. O trabalho de Charton desenvolvido na última dé-

cada é baseado exclusivamente em análise estatística e importante contribuição a diversos aspectos da química, como a determinação da natureza do efeito orto, análise dos parâmetros estéricos de Taft e outros, determinação de uma escala de parâmetros de efeitos estéricos v baseada nos raios de van der Waals (r_v) e extendida a reações e estereoquímica [43].

Na avaliação do parâmetro v , Charton [25] primeiro demonstrou que a hidrólise de éster catalizada em meio ácido (e que define o parâmetro estérico E_s de Taft) está de fato, linearmente correlacionada com grupos de conhecidos raios de van der Waals. Calculou os valores de v usando a Equação 18.

$$v = r_{vZ} - r_{vH} \quad (18)$$

Nessa Equação v é efeito estérico de Charton para o substituinte Z , r_{vZ} e r_{vH} os raios de van der Waals do grupo Z e do hidrogênio respectivamente (o raio do hidrogênio é 1,20 Å).

Charton concluiu que o parâmetro E_s é função de r_{vZ} e obteve excelentes correlações entre r_{vZ} e constantes de velocidades de esterificação de ácidos carboxílicos substituídos, obtendo valores adicionais de v a partir de dados cinéticos.

A escala v é valiosa, tridimensional, estereodependente, boa representação do volume geométrico expressado pelo raio de van der Waals do substituinte considerado e basicamente equivalente a escala E_s com as mesmas propriedades e algumas limitações, estando ambas fortemente interrelacionadas, se não similares[43]. Valores do efeito estérico de Charton estão registrados na Tabela 3 para

diversos grupos de substituintes. Assinalamos entretanto que na escolha dos parâmetros, nenhum parâmetro estérico simples pode ser adaptado a cada tipo de reação. A orientação do substituinte relativa ao sítio da reação é função da geometria do estado de transição da reação considerada, podendo haver variação nos valores dos parâmetros estéricos considerados. Assim, ambos os parâmetros estéricos (E_s e v) não podem ser aplicados às reações de substituição nucleofílica tipo S_N^1 , efeito orto e a grupos alquila estericamente altamente comprimidos.

6) Efeito Polar Localizado de Charton

Quando se descreve os efeitos do substituinte na reatividade química, diversos trabalhos mostraram que o uso de parâmetros do substituinte resultam da separação dos efeitos elétricos em efeito polar localizado (σ_l) e efeitos de ressonância (σ_R), ambos contribuindo para o efeito total do substituinte Z [22-25]

Assim, o efeito elétrico localizado do substituinte (σ_l) é uma combinação dos efeitos indutivos (σ_I) através das ligações sigma e de efeitos de campo elétrico (σ_e) através do espaço.

Os efeitos elétricos localizados são os únicos efeitos transmitidos, quando um substituinte Z está ligado a carbono com hibridação sp^3 [25].

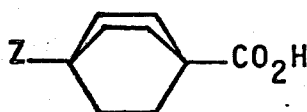
A primeira tentativa de definição do parâmetro do efeito Polar localizado foi a de Taft que propôs a constante σ^* cujos valores foram obtidos da hidrólise de ésteres de ácidos carboxílicos conduzidas em meio ácido e básico.

Entretanto o uso da constante σ^* de Taft apresentava dificuldades decorrentes de sua própria definição, como sendo a diferença entre dois processos: um que envolve efeitos estéricos e efeitos localizados; e outro que envolve tão somente efeitos estéricos. Assim, o parâmetro σ^* de Taft tem o inconveniente de necessitar duas medidas para a sua determinação com as dificuldades habituais na obtenção de medidas adequadas e reproduzíveis, e na suposição de que os efeitos estéricos seriam os mesmos quando a hidrólise é catalizada em meio ácido ou alcalino (supõe que no estado de transição as estruturas diferem apenas por dois átomos de hidrogênios, pequenos, de pouca exigência estérica, o que pode ser incorreto [25]).

Outros autores tentaram definir escalas de σ , porém todas mostraram-se limitadas. Desse modo, grande número de constantes polares do substituinte foram propostas como medida do efeito polar localizado; sendo desejável e oportuno construir alguma ordem na confusão que reina nessa área [25].

Determinando os pK_a de derivados do ácido acético ($Z-CH_2COOH$) Charton correlacionou os pK_a desses derivados com os valores de σ_1 de um conjunto base de compostos, cujos resultados foram usados na obtenção de diversos outros valores de σ_1 .

Valores de pK_a obtidos por Holtz e Stock de ácidos [2.2.2] biciclooctano-1-carboxílicos-4-substituídos (VII) foram utilizados por Charton por considerar tais derivados como a melhor escolha de referência para definir σ_1 , pois nesses compostos o substituinte está isolado, livre de efeitos estéricos e de ressonância do grupo carboxila.



VII

Usando a Equação 19, Charton pode calcular σ_1 .

$$\sigma_1 = \Delta \text{pK}_a / 1,56 \quad (19)$$

Nessa Equação σ_1 é a constante polar localizada de Charton, ΔpK_a é a diferença entre os pK_a do ácido substituído e não substituído; 1,56 é uma constante que converte os valores de σ_1 para a mesma escala de Hammett (e corrige o efeito do solvente: alguns pK_a foram determinados em água e álcool; outros em água pura).

O Método de Charton é superior, pois pode contar com grande número de pK_a disponíveis na literatura para os derivados do ácido acético substituído, e derivados de ácidos[2.2.2]bicyclo-octano-1-carboxílicos-4-substituídos, exigindo somente uma determinação de pK_a . A síntese e purificação dos derivados do ácido acético é simples e fácil; e bons valores de pK_a são obtidos.

Valores do efeito polar localizado de Charton estão registrados na Tabela 3 para diversos grupos de substituintes.

Todavia o seu cálculo é dificultado em substituintes retiradores de elétrons, em grupos volumosos, e em substituintes onde possa ocorrer pontes de hidrogênio intramolecular ($Z = \text{F}, \text{OH}, \text{N}$).

7) Efeito de Campo de Swain-Lupton

A Equação de Hammett $\log (K/K_0) = \rho \sigma$ tem sido largamente utilizada, porém quando se usa valores de σ originais de Hammett para grupos retiradores de elétrons, como CO_2 e NO_2 , os resultados são discrepantes.

A partir de 42 valores de σ_m e σ_p , dos substituintes de Hammett, foi demonstrado[98] que dois conjuntos independentes de constantes do substituinte $\mathcal{F}$, constante de campo; e $\mathcal{R}$, constante de ressonância, expressavam 43 conjuntos de combinações lineares de um substituinte Z. Swain-Lupton propuseram então as constantes $\mathcal{F}$ e $\mathcal{R}$ para correlacionar e prever qualquer propriedade física de um substituinte Z (e.g. velocidade e equilíbrio químico) pelo uso da Equação (20).

$$\sigma = \mathcal{F} + \mathcal{R} \quad (20)$$

obtida por análise de regressão linear. Em compostos alicíclicos com hibridação sp^3 , a constante de ressonância é zero. A constante de campo $\mathcal{F}$ foi determinada a partir dos valores de pK_a dos derivados de ácidos benzóicos meta e para substituídos; e a partir dos pK_a de ácidos biciclo[2.2.2]octano-1-carboxílicos-4-substituídos considerado como o composto modelo para estudar efeitos localizados de campos elétricos, e seus derivados obtidos por Holtz e Stock (em solução de água:etanol a 50% p/p). Esses dados constituem a maior parte dos que foram usados por Swain-Lupton para definir $\mathcal{F}$.

Swain-Lupton atribuíram ao efeito de campo os efeitos não de ressonância (i.é; efeito indutivo e de campo puro) exercidos pelo substituinte Z e calcularam ρ usando a Equação (21).

$$\rho = \Delta pK_a / 1,65 \quad (21)$$

Nessa Equação ρ é o efeito de Campo de Swain-Lupton; ΔpK_a é a diferença de pK_a do composto substituído e não substituído, respectivamente; 1,65 é o fator que posiciona os valores obtidos nos mesmos valores da escala de Hammett.

Para usar os valores de pK_a dos derivados de ácidos benzóicos meta e para substituídos, Swain-Lupton admitiram que: a) Num anel aromático, um substituinte Z em meta ou para exerce um efeito de campo diferente; pois a K_a dos derivados do ácido benzóico com o substituinte em meta é muito maior do que em para. b) O efeito de ressonância do substituinte íon trimetilamônio é zero, pois $^+NMe_3$ não tem par eletrônico disponível, e o nitrogênio sendo um elemento do 2º período não expande sua camada de valência para acomodar mais de 8 elétrons. c) Serem desprezíveis quaisquer outros termos que não ρ e σ na constante polar σ , de qualquer substituinte Z mantido distante de até 3 átomos do centro da reação. d) O efeito de campo responde inteiramente pela K_a do composto (VII). Valores de ρ estão registrados na Tabela 3 para diversos grupos de substituintes.

Embora a denominação esteja incorreta, por não separar corretamente efeitos de campos e efeitos indutivos, a constante de campo de Swain-Lupton pode ser utilizada.

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

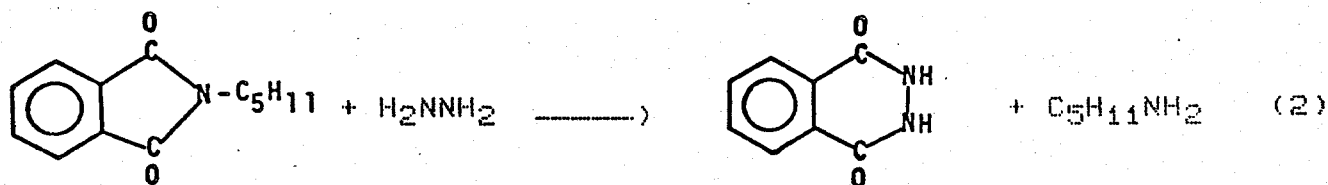
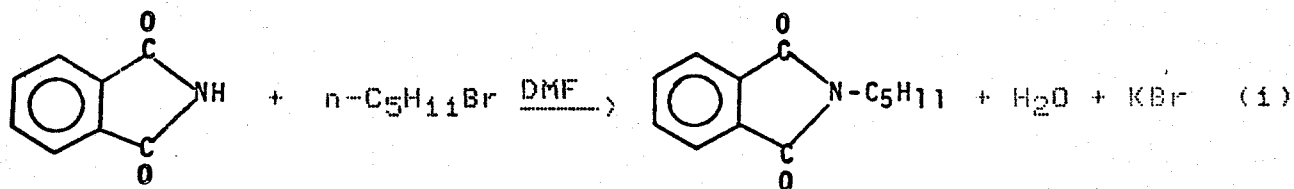
I. Síntese dos Compostos

1. Síntese de Aminas Primárias

Foram preparadas algumas aminas primárias alifáticas para servirem como intermediários à obtenção das *N,N*-dialquilaminas, de interesse para este trabalho (Tabela 4).

1.1 Síntese de Aminas Primárias Alifáticas (pelo Método de Gabriel ou a partir de Ftalimidas)

Utilizando-nos da síntese de Gabriel [42,74], usando um solvente adequado como a dimetilformamida [82,91], para obter as *N*-alquilftalimidas, que a seguir são clivadas por tratamento pelo hidrato de hidrazina, devendo liberar a amina correspondente (Reações 1 e 2).



Em seguida a amina é tratada com ácido clorídrico e o sal de amônio formado é alcalinizado para liberar a amina alifática correspondente (Reações 3 e 4)



(R = C₅H₁₁)

Por este método, obteve-se a N-pentilftalimida e a p-pentilamina correspondente.

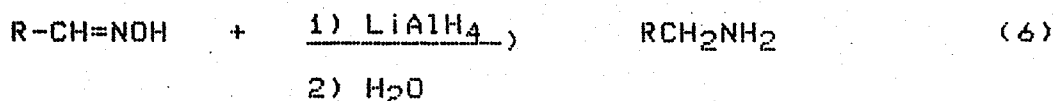
1.2 Síntese de Aminas Primárias Alifáticas por redução de oximas

Utilizou-se como material de partida o álcool correspondente, que foi oxidado a aldeído, sendo este convertido a oxima, que finalmente era reduzido a amina.

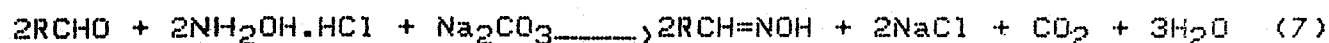
Assim, a butilamina foi preparada por redução da oxima correspondente com sódio metálico em etanol [72] (Reação 5)



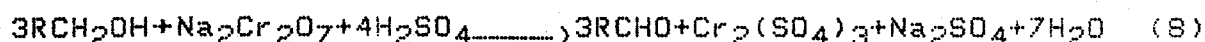
Não obtivemos sucesso na preparação da propilamina a partir da oxima correspondente por redução com hidreto de lítio e alumínio em éter seco, seguido da hidrólise do aduto intermediário [15,17,94] (Reação 6)



Todas as oximas foram obtidas a partir dos aldeídos correspondentes, por reação com o cloridrato de hidroxilamina em meio básico [11] (Reação 7).



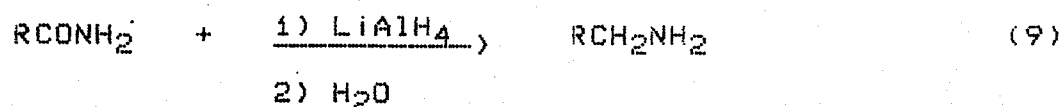
Quando não disponíveis, os aldeídos foram preparados por oxidação dos álcoois correspondentes, em meio ácido [42,56] (Reação 8)



Por este método, obteve-se os seguintes compostos intermediários (e as aminas correspondentes): propanal, propionaldoxima, n-butiraldoxima e n-butilamina.

1.3. Síntese de Aminas Primárias Alifáticas por Redução de Amidas

A n-pentilamina foi preparada a partir da valeramida por redução com hidreto de lítio e alumínio em eter seco, seguido da hidrólise do aduto intermediário [110] (Reação 9)



Por este método preparou-se apenas a n-pentilamina.

2. Síntese de Aminas Terciárias.

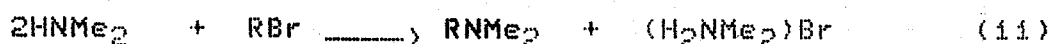
As rotas utilizadas na síntese das aminas terciárias foram resumidas no Esquema 1.

2.1 Síntese de N,N-Dimetil-N-n-alquilaminas

2.1.1. Utilizamos-nos da reação de Eschweiler-Clarke[26,81] para prepararmos os compostos com $R = C_nH_{2n+1}$ onde $n=2$ a 5 átomos de carbono, a partir das aminas primárias alifáticas não ramificadas correspondentes, que foram dimetiladas por este processo.(Reação 10)

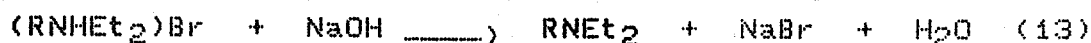
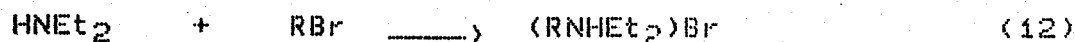


2.1.2 Utilizando-nos da alquilação direta em meio etéreo [116] preparamos a N,N-dimetil-N-n-propilamina (Reação 11).



2.2. Síntese de N,N-Dietil-N-n-alquilaminas

Utilizando-nos da alquilação direta da dietilamina em dioxano pelo haleto de alquila correspondente, preparamos os sais de N,N-dietil-N-alquilamônio, nos quais o grupo alquila continha 3, 5 e 6 átomos de carbono, seguido de tratamento por uma base para liberar a amina terciária correspondente [116] (Reações 12,13).



Houve dificuldades na preparação das N,N-dietil-N-n-alquilaminas em éter seco[116], o que nos obrigou a modificar o pro-

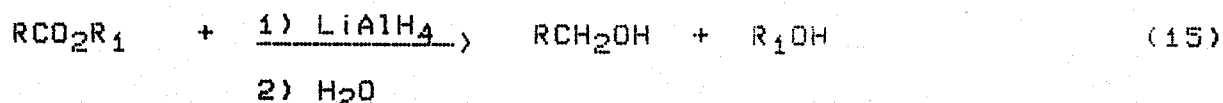
cedimento, substituindo-se aquele solvente por dioxano. Por este método foram preparados *N,N*-dietil-*N*-*n*-propilamina, *N,N*-dietil-*N*-*n*-pentilamina, e *N,N*-dietil-*N*-*n*-hexilamina.

Quando não disponíveis, os haletos de alquila foram preparados a partir dos álcoois primários correspondentes, por tratamento com ácido halogenídrico adequado à preparação do RZ (Z=Br, I e R = C₆H₁₃) [42,90] (Reação 14)



1-bromo-*n*-propano e 1-bromo-*n*-pentano se achavam disponíveis em nosso laboratório, sendo o 1-bromo-*n*-hexano preparado por esse processo, bem como o 1-iodo-*n*-hexano, aproveitando-se o *n*-hexanol por nós preparado, para obter os dados de carbono-13 que estavam faltando.

O *n*-hexanol utilizado na reação anterior foi preparado a partir da redução do caproato de etila pelo hidreto de lítio e alumínio em éter seco[110] (Reação 15)



Os compostos descritos a seguir, encontram-se na Tabela 5.

3. Síntese de Éteres Assimétricos

As rotas utilizadas na síntese dos éteres e dos tioéteres se encontram resumidas no Esquema 2. Utilizando-nos do Método

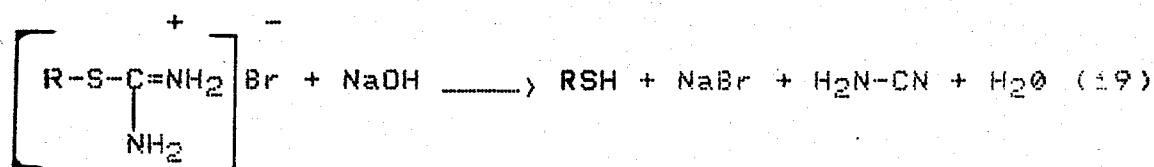
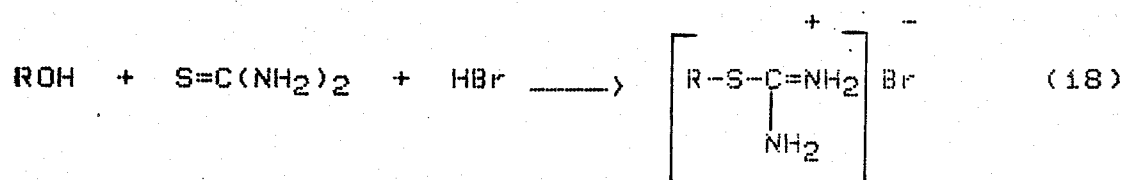
de Williamson preparamos o éter metil-n-hexílico e o éter etil-n-hexílico por tratamento do n-hexanol com sódio metálico seguido da alquilação do alcóxido de sódio por haleto de alquila adequado[42] (Reações 16 e 17)



(R=Me, Et)

4. Síntese de Mercaptanas

Tratando o álcool correspondente com ácido bromídrico e tiouréia preparamos o brometo de S-alquil-isotiouurônio (onde R = C₆H₁₃), que a seguir foi hidrolizado em meio alcalino liberando o tiol correspondente[40] (Reações 18,19)



5. Síntese de Tioéteres

Utilizando-nos de procedimento análogo ao método de Williamson, preparamos sulfetos de dialquila mixtos a partir dos tio-latos (mercaptetos), obtidos por tratamento do tiol correspondente com uma base, seguido da alquilação com haleto de alquila, para liberar os tioéteres correspondentes [105] (Reações 20,21).

Tabela 4
Aminas Terciárias e Compostos Intermediários.
Propriedades Físicas e Rendimentos.

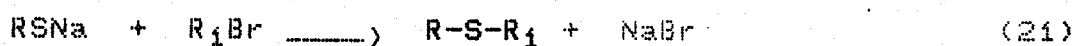
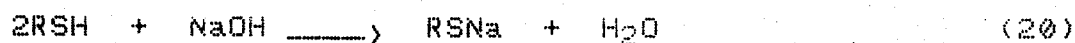
Número	Compostos	p.e.(°C)/Torr.	Rendimento
1	N-n-Pentilftalimida	140±C/3 Torr.	57%
2	n-Pentilamina	101±C	87%
3	n-Butilamina	76±C	60%
4	Propionaldoxima	61±C/23 Torr.	50%
5	n-Butiraldoxima	63±C/25 Torr.	75%
6	Propanal	50±C	25%
7	N,N-Dimetil-N-etilamina	36±C	70%
8	N,N-Dimetil-N-n-propilamina	60±C	80%
9	N,N-Dimetil-N-n-butilamina	95±C	60%
10	N,N-Dimetil-N-n-pentilamina	120±C	60%
11	N,N-Dietil-N-n-propilamina	105±C	84%
12	N,N-Dietil-N-n-pentilamina	50±C/20 Torr.	60%
13	N,N-Dietil-N-n-hexilamina	80±C/25 Torr.	80%
14	1-Bromo-n-hexano	50±C/20 Torr.	40%
15	1-Iodo-n-hexano	65±C/12 Torr.	40%
16	1-Hexanol	64±C/20 Torr.	80%

Tabela 5

Eteres, Tioéteres e Compostos Intermediários.

Propriedades Físicas e Rendimentos.

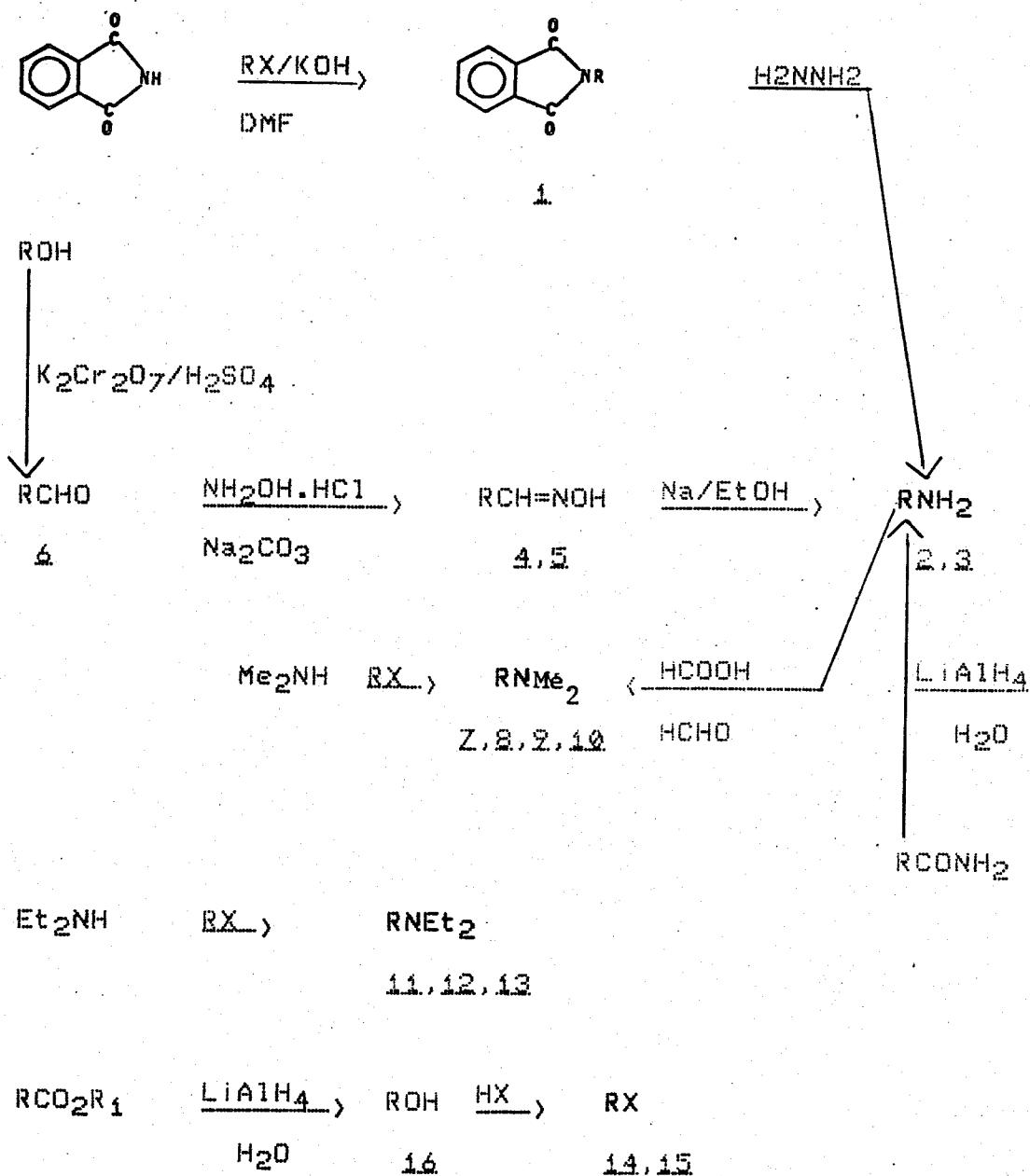
Número	Compostos	p.e.(°C)/Torr.	Rendimento
17	Eter metil-n-hexílico	120°C	75%
18	Eter etil-n-hexílico	136°C	80%
19	1-Hexanotiol	60°C/30 Torr.	65%
20	Etiltio-n-hexano	80°C/48 Torr.	60%

(R=hexil, R₁=Etil)

6. Síntese de Haletos de Acila

Cloreto de acetila encontrava-se disponível em nosso laboratório, sendo purificado por destilação fracionada.

Esquema 1. Rotas preparativas para a obtenção das aminas terciárias



4,6,Z R=Et

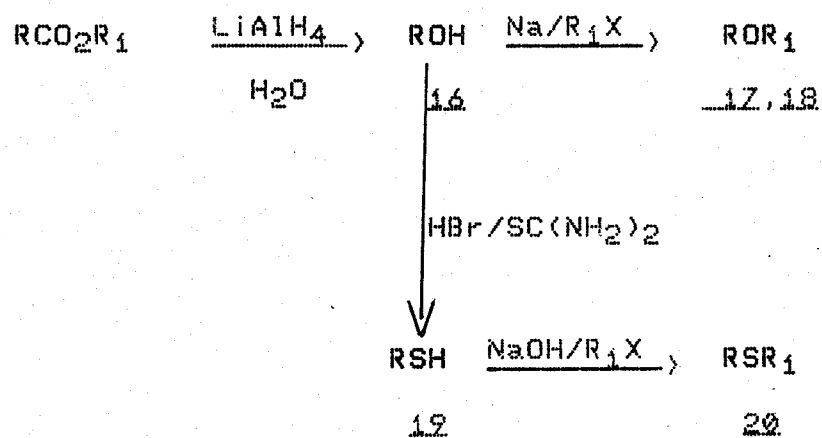
5,8,11 R=n-propil

3,2 R=n-butyl

1,2,10,12 R=n-pentil

13,14,15,16 R=n-hexil

Esquema 2. Rotas preparativas para a obtenção de éteres e tioéteres.



16, 19 R=n-hexil

17 R=n-hexil, R₁=Me

18, 20 R=n-hexil, R₁=Et

II. Determinação dos Espectros de RMN

1. Espectros de RMN de Hidrogênio-1

Esses espectros foram determinados da maneira usual com a finalidade de comprovar a identidade dos compostos obtidos. Os espectros dos compostos obtidos se encontram no Apêndice A e os dados de deslocamentos químicos correspondentes nas Tabelas 6 e 7.

2. Espectros de RMN de Carbono-13

Esses espectros também foram determinados da maneira usual, cujas condições instrumentais se encontram descritos detalhadamente na Parte Experimental (Cap.5 p.121) de acordo com as normas da ASTM [3,57,58]

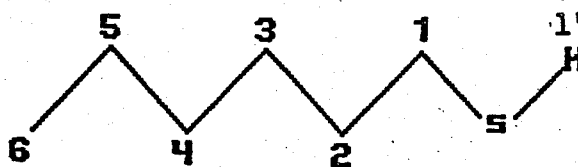
O fato de alguns compostos se associarem ao clorofórmio através da formação de pontes de hidrogênio[62], nos conduziu a determinar esses espectros em tetracloreto de carbono, um solvente mais inerte. Os espectros dos compostos obtidos, se encontram no Apêndice B e os dados de deslocamentos químicos correspondentes se encontram nas Tabelas 8-16 (v.pg 73-75)

III. Atribuição de Sinais nos Espectros de RMN

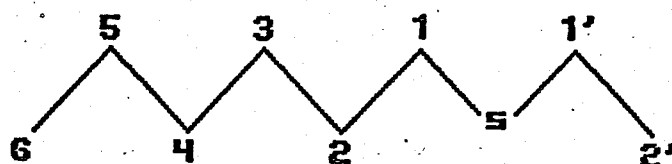
1. Espectros de RMN de Hidrogênio-1

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

A atribuição dos sinais do 1-hexanotiol foi feita como segue: O triplete em 0,90 ppm pertence a H-6; o quarteto em 2,47 ppm pertence a H-1; o triplete em 1,05 ppm pertence a H' cujo sinal encontra-se superposto aos sinais de H-6, e multiplete de H-2 a H-5 entre 1,2 a 2,0 ppm. O triplete em 3,27 ppm pertence a H-1 da impureza 1-bromo-n-hexano. Devido às proximidades de p.e. o tiol não pode ser isolado puro na destilação a pressão reduzida. [espectro nº A-12]



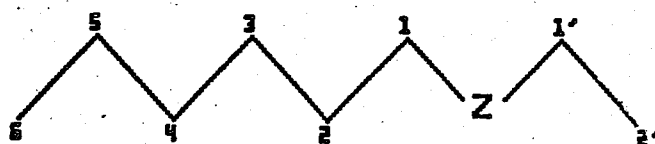
A atribuição dos sinais do etiltio-n-hexano foi feita como segue: o triplete em 0,90 ppm pertence a H-6 e H-2'; o multiplete entre 1,13-1,53 ppm pertence a H-2 a H-5. O triplete em 1,83 ppm pertence a H-1, superposto ao quarteto de H-1' em 1,73 ppm. O triplete em 3,37 ppm pertence a H-1 da impureza 1-bromo-n-hexano. Devido às proximidades do p.e. o etiltio-n-hexano não pode ser isolado puro na destilação a pressão reduzida. [espectro nº A-18]



Os espectros das aldoximas (3,4) mostram dois isômeros configuracionais: syn e anti. O sinal do Hidrogênio-1 (ligado a C-1) do isômero anti aparece em campo mais baixo que o Hidrogênio-1 do isômero Syn; com os demais Hidrogênios exibindo os mesmos deslocamentos químicos[14,52].

Os espectros dos demais compostos não apresentaram dificuldades. As figuras dos espectros dos compostos preparados ou purificados se encontram no Apêndice A, não sendo aqui apresentados uma vez que não são passíveis de qualquer interpretação mais aprofundada e os valores de deslocamentos químicos se encontram nas Tabelas 6 e 7.

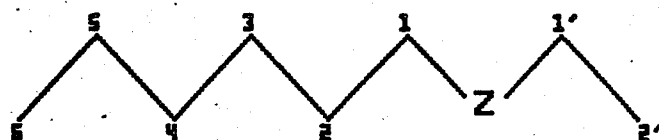
Tabela 6. Deslocamentos Químicos^a de Hidrogênio-1 de Eteres, Tioeteres e seus precursores.



Composto	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-1'	H-2'
Eter metil-n-hexílico	3,25	1,10-1,60 ^m				0,90	3,20	
Eter etil-n-hexílico	3,30	1,24-1,60 ^m				0,85	3,35	1,10
1-Hexanotiol	2,47	1,20-2,00 ^m				0,90	1,05	
Etiltio-n-hexano	1,83	1,13-1,53 ^m				0,90	1,73	0,90

^a = em tetracloreto de carbono a partir do TMS. ^m = multiplete.

Tabela 7. Deslocamentos Químicos^a de Hidrogênio-1 de Aminas Ter-
ciárias e seus precursores.



Composto	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-1'	H-2'
N-n-Pentilftalimida	3,57	1,10-1,87 ^m			0,92		7,64 ^c	
n-Pentilamina	2,62	1,18-1,42 ^m			0,92		1,52	
n-Butilamina	2,60	1,25-1,5 ^m	0,90				1,17	
Propionaldoxima (anti)	7,29	2,29	1,06				9,40	
Propionaldoxima (syn)	6,56	2,29	1,06				9,40	
n-Butiraldoxima (anti)	7,30	2,20	1,50	0,93			9,43	
n-Butiraldoxima (syn)	6,60	2,20	1,50	0,93			9,43	
Propanal	9,70	2,40	1,08					
N,N-dimetil-N-etilamina	2,25	0,95					2,15	
N,N-dimetil-N-n-propilamina	3,26	1,85	1,00				2,06	
N,N-dimetil-N-n-butilamina	2,15	1,1-1,5 ^m	0,90				2,10	
N,N-dimetil-N-n-pentilamina	2,35	1,10-1,50 ^m			0,90		2,12	
N,N-dietil-N-n-propilamina	2,40	1,30	0,95				2,60	1,05
N,N-dietil-N-n-pentilamina	2,30	1,15-1,50 ^m			0,90		2,40	0,95
N,N-dietil-N-n-hexilamina	2,30	1,16-1,50 ^m				0,88	2,42	0,97
1-Bromo-n-hexano	3,34	1,07-1,60 ^m				0,90		
1-Iodo-n-hexano	3,07	1,10-1,50 ^m				0,87		
1-Hexanol	3,50	1,18-1,68 ^m				0,90	2,55	

^a = em tetracloreto de carbono a partir do TMS

^m = multiplete. ^c = aromático.

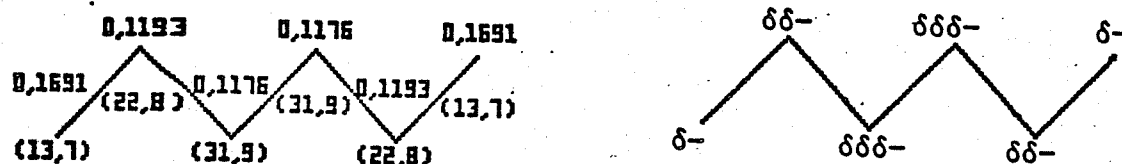
2. Espectros de RMN de Carbono-13

A atribuição dos sinais nos espectros de RMN de Carbono-13 foi feita com base nos seguintes critérios [7]: a) intensidade do sinal; b) deslocamento químico e multiplicidade do sinal; c) confronto com dados da literatura; d) aditividade dos efeitos dos substituintes.

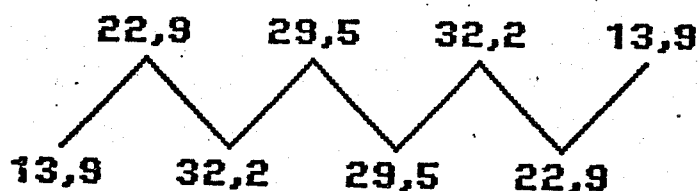
Os dados de deslocamento químico dos compostos preparados para este trabalho estão registrados nas Tabelas 8-16 (V.pg 73-75). Os dados de deslocamentos químicos de carbono-13 da literatura para os compostos usados na discussão que se segue, encontram-se nas Tabelas do Apêndice B.

A distribuição de carga eletrônica molecular não é homogênea. Os alcanos apresentam densidade eletrônica maior nas extremidades e na parte central da molécula. Cálculos da mecânica quântica [115] indicam que em alcanos o excesso de densidade de carga eletrônica está correlacionado linearmente com os deslocamentos químicos de Carbono-13 tal qual sucede com os compostos aromáticos.

Embora os deslocamentos químicos dependam de outros fatores que a distribuição de carga eletrônica, as teorias aceitas do deslocamento químico indicam que para algumas séries de moléculas, a distribuição de carga é o fator dominante na determinação dos deslocamentos químicos, e por conseguinte podem ser usados como medida da distribuição experimental de carga [93].

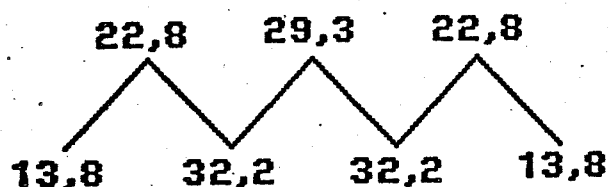


Em alcanos não ramificados, simétricos, de um modo geral os carbonos das extremidades e do centro da molécula apresentam-se mais blindados; seus sinais aparecem em campo alto, com os carbonos das extremidades aparecendo em campo mais alto que os carbonos do centro da molécula. No caso do n-octano C-3 e C-6 aparecem em campo baixo devido a diminuição da densidade eletrônica nestes carbonos, possivelmente devida a uma eventual polarização de sua nuvem eletrônica que iria blindar os carbonos centrais e terminais da molécula. Assim se pode inferir que os valores numéricos de deslocamentos químicos para este composto decrescem como segue: C-3=C-6, C-4=C-5, C-2=C-7 para os tripletes, e C-1=C-8 para os quartetos; respectivamente.



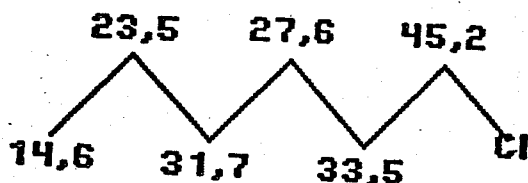
Nos alcanos não ramificados com número ímpar de carbonos na cadeia carbônica, as mesmas considerações são aplicáveis para a predição das atribuições dos sinais. No caso do n-heptano, o quarteto de C-1=C-7 aparece em campo alto. Dos tripletes de C-2 a C-6 as atribuições podem ser feitas como segue: C-2=C-6 aparecem em campo alto; C-3=C-5 aparecem em campo baixo pelas mesmas razões expostas no composto anterior; e C-4 é o átomo de carbono central,

mais blindado que C-3 e C-5. Assim se pode inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos para este composto decrescem como segue: C-3=C-5, C-4, C-2=C-6, para os tripletes; e C-1=C-7 para os quartetos, respectivamente.



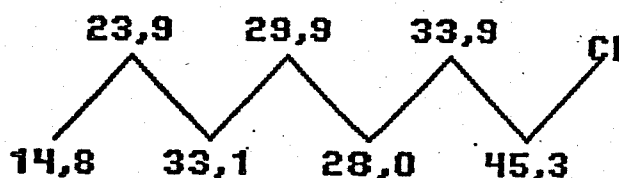
Para alcanos não ramificados de 1-6 átomos de carbono na cadeia carbônica, as atribuições dos sinais não apresentam problemas. Nos alcanos de cadeia carbônica maior, as dificuldades nas atribuições podem ser contornadas, pelo uso dos procedimentos aqui expostos.

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



Para compostos com o substituinte Z em C-1, como no caso do 1-cloro-n-hexano, (Z= halogênios, OH, átomo ou grupo pequeno) as atribuições podem ser feitas como segue. O quarteto de C-6 aparece em campo alto. Dos tripletes de C-1 a C-5, C-5 aparece em campo mais alto. C-1 aparece em campo mais baixo devido ao efeito de

desblindagem exercido pelo cloro (efeito α). C-2 aparece em campo baixo, logo a direita de C-1 devido ao efeito de desblindagem residual β_{Cl} . A seguir, C-3 é o mais blindado sendo a blindagem devida ao efeito estérico atribuído ao efeito gama do cloro. C-4 aparece em campo mais baixo que C-3 devido a desblindagem atribuída ao efeito β_{Me} . Usualmente, C-2 aparece em campo mais baixo que C-4; pois os efeitos exercidos sobre êle pelo substituinte Z, são maiores que os efeitos exercidos sobre C-4 pelo grupo metila. Assim se pode inferir que os valores numéricos de deslocamentos químicos para êste composto decrescem como segue: C-1, C-2, C-4, C-3, C-5 para os tripletes, C-6 para o quarteto; respectivamente.

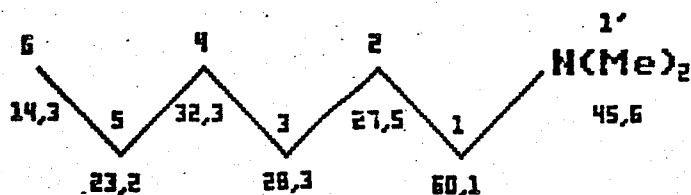


No composto 1-cloro-n-heptano, o quarteto de C-7 aparece em campo alto. A seguir, dos tripletes de C-1 a C-6 as atribuições podem ser feitas como segue. C-6 aparece em campo alto; C-1 aparece em campo mais baixo devido a desblindagem atribuída ao efeito α_{Cl} . C-2 aparece em campo baixo, logo a direita de C-1 devido a desblindagem residual atribuída ao efeito β_{Cl} . A seguir C-3 aparece em campo alto, próximo a C-6 devido a blindagem do efeito estérico exercida pelo efeito γ_{Cl} . C-4 aparece em campo mais alto do que C-5, devido a blindagem do efeito estérico atribuída ao efeito γ_{Me} . Os efeitos provocados pelo cloro, são maiores que os efeitos da metila. Logo, C-3 aparece em campo mais alto do que C-4. C-5

aparece em campo baixo devido a desblindagem atribuída ao efeito β_{Me} . Assim se pode inferir que os valores numéricos de deslocamentos químicos para este composto decrescem como segue: C-1, C-2, C-5, C-4, C-3, C-6 para os tripletes, C-7 para o quarteto; respectivamente.

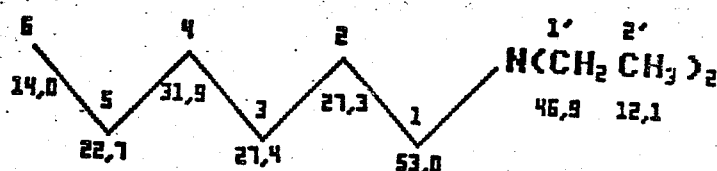
Nos compostos do tipo RZ, alifáticos não ramificados, para R contendo de 1 a 5 átomos de carbono, as atribuições dos sinais não apresentam dificuldades. Nos compostos de cadeia carbônica maior, as dificuldades encontradas nas atribuições podem ser contornadas pelo uso dos procedimentos aqui expostos.

A determinação do tempo de relaxação T_1 por RMN de ^{13}C , pode auxiliar a atribuição dos sinais [14,66].



Quando o substituinte Z apresenta-se substituído, volumoso, (e.g. NMe_2 , NEt_2) efeitos adicionais devem ser considerados nas atribuições dos sinais. Assim, no caso do N,N-dimetil-N-n-hexilamina as atribuições esperadas, podem ser feitas como segue: o quarteto intenso de C-1' das metilas ligadas ao nitrogênio aparecem em campo baixo devido ao efeito indutivo da eletronegatividade exercido pelo nitrogênio. O quarteto de C-6 aparece em campo alto. Dos tripletes de C-1 a C-5, C-5 aparece em campo alto; C-1 em campo baixo devido ao efeito alfa do grupo NMe_2 . A seguir, C-4 aparece em campo baixo, a direita de C-1 devido a desblindagem atribuída ao efeito β_{Me} . C-2 aparece em campo alto, logo a direita de C-3

C-2 sofre efeito de desblindagem atribuída ao efeito beta do grupo NMe_2 . Entretanto a rotação do grupo NMe_2 exerce compressão estérica sobre C-2, blindando-o. C-2 aparece em campo algo mais alto do que o usual. Assim se pode inferir que os valores numéricos de deslocamentos químicos deste composto decrescem como segue: C-1, C-4, C-3, C-2, C-5 para os tripletes, C-1', C-6 para os quartetos; respectivamente.

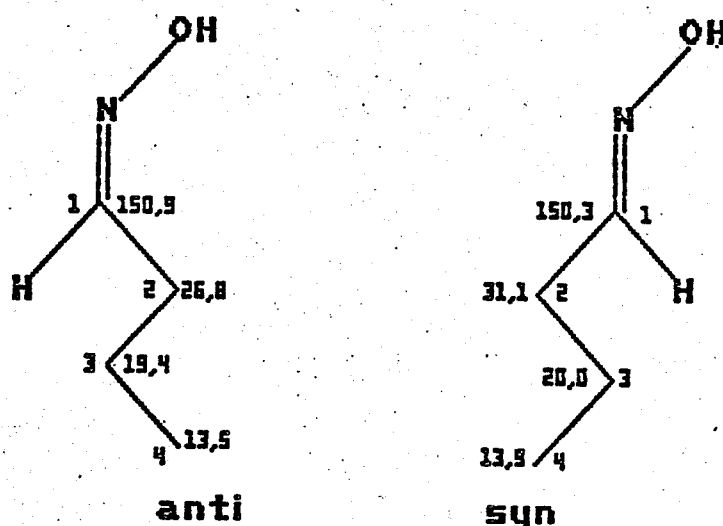


No composto $\text{N,N-diethyl-N-n-hexilamina}$, as atribuições podem ser feitas como segue: se comprova a identidade de C-1' e C-2' facilmente, pois ambos os sinais apresentam maior intensidade pois correspondem cada um a dois átomos de carbono quimicamente equivalentes. Dos tripletes de C-1 a C-5; C-5 aparece em campo alto; C-1 aparece em campo baixo, pois sofre o efeito alfa exercido pelo grupo alquil ligado ao nitrogênio. A seguir, C-4 aparece em campo baixo, a direita de C-1' devido a desblindagem atribuída ao efeito β_{Me} . O grupo NEt_2 , volumoso é algo impedido. A rotação da molécula resulta em compressões estéricas em C-2 e C-1', respectivamente. C-2 sofre desblindagem residual atribuída ao efeito beta do grupo NEt_2 , e deveria aparecer em campo algo mais baixo que C-3. Todavia, C-2 sofre compressão estérica do grupo NEt_2 e aparece em campo algo mais alto do que o habitual, logo a direita de C-3, o qual, sofre o efeito gama de blindagem atribuída aos grupos NEt_2 e metila, aparecendo logo a direita de C-4. Assim se pode

inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos dêste composto decrescem como segue: C-1, C-1', C-4, C-3, C-2, C-5 para os tripletes, C-6, C-2' para os quartetos; respectivamente.

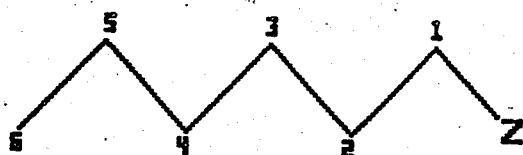
Em aminas terciárias alifáticas não ramificadas, contendo de 1 a 5 átomos de carbono, as atribuições dos sinais não apresentam dificuldades. Nos compostos de cadeia carbônica maior, as dificuldades encontradas nas atribuições podem ser contornadas pelo uso dos procedimentos aqui expostos, e confirmados pelo uso do tempo de relaxação T_1 .

A distinção dos isômeros anti e syn das aldoximas por nós estudadas, foi possível de acordo com o procedimento preconizado pela literatura [14,52] onde C-1 do isômero syn aparece em campo mais alto, e os demais carbonos do referido isômero (C-2 a C-n) aparecem em campo mais baixo, relativamente ao isômero anti.

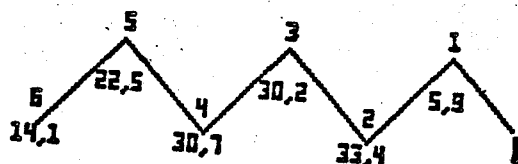


De um modo geral, em compostos com 6 átomos de carbono, com um substituinte Z em C-1, os sinais dos tripletes de C-1 a C-5 obedecem ao que segue: C-5 aparece em campo alto, provavelmente por estar distante do carbono alfa e portanto pouco sensível aos

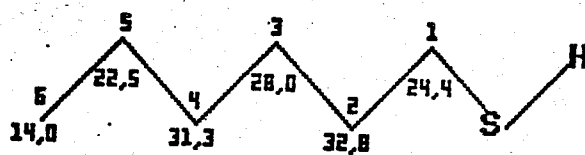
efeitos do substituinte posicionado em C-1. Conforme já mencionado em parágrafos precedentes, a porção terminal da cadeia carbônica é a que exhibe maior densidade de carga eletrônica, e portanto mais blindada. C-1 aparece em campo baixo devido ao efeito α_Z de desblindagem. A seguir vem C-2 devido ao efeito β_Z de desblindagem residual. C-3 aparece em campo alto devido ao efeito γ_Z de blindagem do efeito estérico. C-4 aparece em campo algo mais baixo que C-3, devido a desblindagem exercida pelo efeito β_{ME} . O quarteto de C-6 da porção terminal da cadeia carbônica é o sinal que aparece em campo mais alto. Assim se pode inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos, nêstes compostos decrescem como segue: C-1; C-2; C-4; C-3; C-5; C-6, respectivamente.



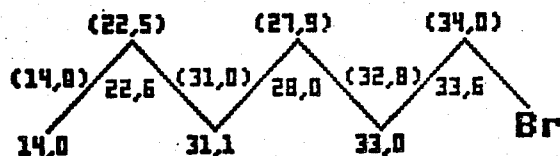
Entretanto se o substituinte Z for um átomo pesado rico em elétrons, muito polarizável como o Iodo, êle exerce em C-1 forte blindagem, de modo que o sinal do triplete de C-1 aparece em campo mais alto que C-6. Assim se pode inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos para 1-iodo-n-hexano decrescem como segue: C-2; C-4; C-3; C-5; C-6; C-1



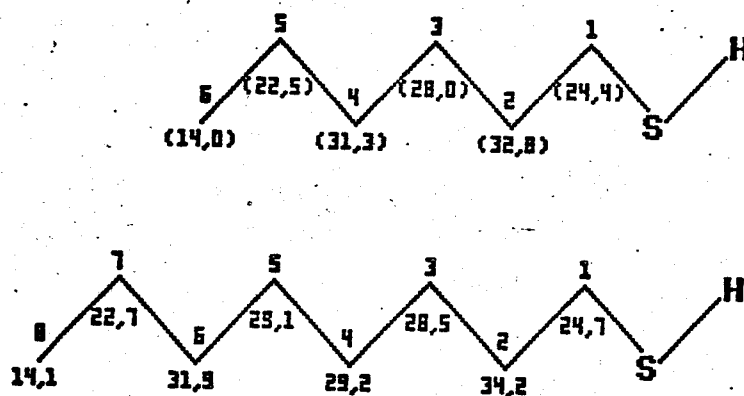
Nos tióis, o enxofre exerce pequeno efeito de desblindagem por efeitos indutivos devido a eletronegatividade; e por ser um átomo relativamente volumoso, rico em elétrons, polarizável, efeitos de blindagem em C-1 cujo triplete aparece em campo mais alto do que o usual. C-1 aparece após C-3 possivelmente devido a blindagem exercida pelo enxofre. Não aparece após C-6 por ser o enxofre um átomo do 3º período da Tabela periódica, e menor que o Iodo, que é do 4º período, mais volumoso e mais polarizável. Portanto o Iodo exerce efeitos de blindagem em C-1 maiores que os do enxofre. Assim se pode inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos para os tióis não ramificados decrescem como segue: C-2; C-4; C-3; C-1; C-5; C-6, respectivamente.



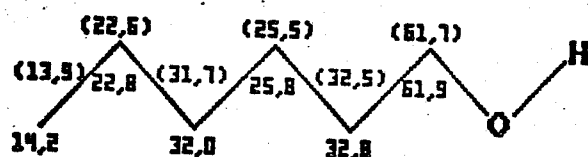
A atribuição dos sinais do 1-hexanotiol apresentou algumas dificuldades, pois estavam presentes na amostra o tiol e a impureza 1-bromo-n-hexano, obtido como produto intermediário da reação entre o 1-hexanol, ácido bromídrico e tiouréia, que visava a obtenção do tiol. Devido às proximidades de seus p.e., destilam juntos a pressão reduzida. A distinção dos sinais foi feita como segue. Os sinais do 1-bromo-n-hexano são conhecidos.



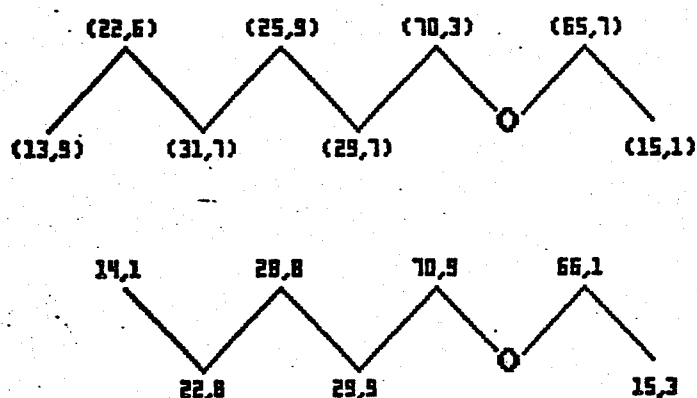
Os valores por nós obtidos, estão entre parênteses e se acham concordantes com os dados da literatura[36]. A ausência de sinal em 62 ppm sugere a total conversão do 1-hexanol nestes produtos. Os sinais intensos em 14,0 , 22,5 e 32,8 ppm sugerem serem comuns a ambos os compostos. Os sinais que melhor se aproximam aos valores do 1-bromo-n-hexano são 27,9 , 31,0 e 34,0 ppm. Os demais picos de intensidades menores foram atribuídos ao tiol por comparação com o modelo 1-octanotiol, cujos deslocamentos químicos são conhecidos[48]. Os valores mostram boa concordância.



O éter etil-n-hexílico, apresentou algumas dificuldades na atribuição dos sinais devido a presença de traços de 1-hexanol, reagente a partir do qual foi preparado. Como exibem p.e. próximos, a destilação a pressão reduzida não permitiu o isolamento do composto puro. Os sinais do 1-hexanol são conhecidos. Os valores que propomos, estão entre parênteses e são concordantes com os da literatura[14].



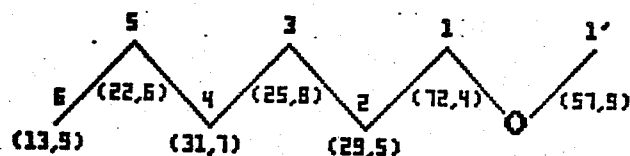
Os sinais intensos em 13,9 , 22,6 e 31,7 ppm, sugerem serem comuns a ambos os compostos. O quarteto de 13,9 ppm, intenso é comum aos dois compostos. O quarteto em 15,1 ppm, foi atribuído a metila de C-2'. Aparece em campo algo mais baixo que C-6 devido ao efeito beta do grupo OR. Os sinais de pequena intensidade em 25,5 , 32,5 e 61,7 ppm são compatíveis aos do 1-hexanol. Assim, os demais sinais de intensidades maiores foram atribuídos ao eter etil-n-hexílico. Usando-se como modelo o eter etil-n-pentílico, cujos deslocamentos químicos são conhecidos na literatura[31], as atribuições dos sinais foram possíveis. Os valores propostos mostram boa concordância com o modelo utilizado.



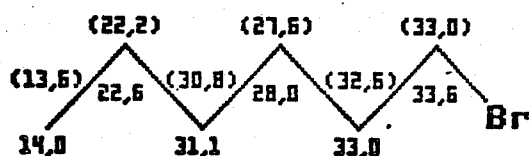
Considerações empíricas permitem prever a atribuição dos sinais do eter etil-n-hexílico como segue. O quarteto de C-2' aparece em campo algo mais baixo que o quarteto de C-6 devido ao efeito beta do grupo OR. Dos tripletes de C-1', C-1 a C-5; C-5 aparece em campo alto. C-1 e C-1' aparecem em campo baixo. Todavia, a rotação do grupo OEt exerce interação estérica sobre C-2 e C-1' provocando um deslocamento para campo algo mais alto que o usual. Assim, C-1 aparece em campo mais baixo que C-1'. A seguir, logo a direita de C-1', C-4 aparece em campo algo mais baixo que C-2. C-4 sofre ape-

nas o efeito beta da metila. A seguir, logo a direita de C-2, C-3 aparece em campo alto devido a blindagem exercida pelo efeito gama do grupo O-Et atribuída ao efeito estérico. Assim se pode inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos para este composto decrescem como segue: C-1, C-1', C-4, C-2, C-3, C-5 para os tripletes; C-2' e C-6 para os quartetos, respectivamente.

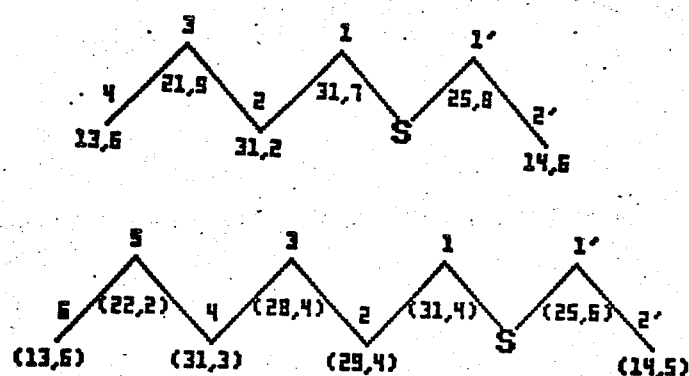
Considerações semelhantes nos permitiram inferir que os valores numéricos dos deslocamentos químicos do éter metil-n-hexílico decrescem como segue: C-1, C-4, C-2, C-3, C-5 para os tripletes; C-1', C-6 para os quartetos, respectivamente.



O etiltio-n-hexano apresentou algumas dificuldades nas atribuições dos sinais, pois a amostra continha também 1-bromo-n-hexano como impureza do reagente 1-hexanotiol a partir do qual o tioeter foi preparado. Devido às proximidades dos p.e. destilam juntos a pressão reduzida. A atribuição dos sinais foi feita como segue. Os sinais do 1-bromo-n-hexano são conhecidos e os valores que melhor se aproximam dos dados da literatura[36] são 27,6 , 30,8 , 32,6 e 33,0 ppm respectivamente. Os valores propostos (entre parênteses) para o 1-bromo-n-hexano mostram boa concordância com os dados da literatura.



Os sinais intensos em campo alto, em 13,6 e 22,2 ppm sugerem serem comuns aos dois compostos. O quarteto de C-6, intenso, aparece em campo mais alto que o quarteto de C-2'. O quarteto de C-2', pouco intenso, aparece em 14,5 ppm, pois sofre efeito beta do grupo SR. Os demais sinais de pequena intensidade foram atribuídos ao etiltio-n-hexano. Comparação com o modelo etiltio-n-butano permitiu a distinção dos sinais que mostram-se concordantes com o modelo utilizado.



Com base nessas considerações e nos critérios expostos no início desta seção foram feitas as atribuições dos sinais dos espectros de Carbono-13 dos compostos preparados para a realização deste estudo, os quais são apresentados nas Tabelas 8-16.

Tabela 8

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de N,N-Dimetilaminoalcanos

Compostos	δ (ppm)					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1'
N,N-dimetil-N-etilamina	53,2	12,8				44,8
N,N-dimetil-N-n-propilamina	61,5	20,7	11,7			45,2
N,N-dimetil-N-n-butilamina	59,2	29,8	20,4	14,0		45,2
N,N-dimetil-N-n-pentilamina	59,5	27,2	29,6	22,6	14,0	45,2

Tabela 9

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de N,N-Dietilaminoalcanos

Compostos	δ (ppm)							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'
N,N-dietil-N-n-propilamina	55,0	20,5	11,9				46,9	12,0
N,N-dietil-N-n-pentilamina	52,8	26,9	29,7	22,6	14,2		46,8	12,0
N,N-dietil-N-n-hexilamina	53,0	27,3*	27,4*	31,9	22,7	14,0	46,9	12,1

(*)=indistinguíveis.

Tabela 10

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de Iodoalcanos

Compostos	δ (ppm)					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1-Iodohexano	5,9	33,4	30,2	30,7	22,5	14,1

Tabela 11

Deslocamentos químicos de carbono-13 de Aldoximas

Compostos	δ (ppm)				
	C-1	C-2	C-3	C-4	
propionaldoxima	151,5	22,8	11,0		(s)
	152,3	18,3	10,4		(a)
butiraldoxima	150,3	31,1	20,0	13,9	(s)
	150,9	26,8	19,4	13,5	(a)

(a)= grupo OH anti ao hidrogênio de C-1

(s)= grupo OH syn ao hidrogênio de C-1

Tabela 12

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de Metoxialcanos

Compostos	δ (ppm)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'
1-Metoxihexano	72,4	29,5	25,8	31,7	22,6	13,9	57,9

Tabela 13

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de Etoxialcanos

Compostos	δ (ppm)							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'
1-Etoxihexano	70,3	29,7	25,9	31,7	22,6	13,9	65,7	15,1

Tabela 14

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de Tioalcanos

Compostos	δ (ppm)					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1-hexanotiol	24,4	32,8	28,0	31,3	22,5	14,0

Tabela 15

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de Cloretos de Acila

Compostos	δ (ppm)	
	C-1	C-2
Cloreto de acetila	168,4	33,2

Tabela 16

Deslocamentos químicos de Carbono-13 de Tioeteres

	δ (ppm)							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'
Etiltio-n-hexano	31,4*	29,4	28,4	31,3*	22,2	13,6	25,6	14,5

* = indistinguíveis.

IV. Cálculos Empíricos dos Deslocamentos Químicos de Carbono-13

1. Método de Djerassi-Eggert[32]

Foram determinados os espectros de Carbono-13 e calculados empiricamente os deslocamentos químicos de aminas terciárias do tipo: $R(CH_2)NMe_2$ onde R é um grupo alquila contendo de 1 a 5 átomos de carbono, para os quais não se dispunha de dados da literatura, de acordo com o método de Djerassi-Eggert[32] usando a Equação 22.

$$\delta_{RN(K)} = A \cdot \delta_{RH(K)} + B + C \quad (22)$$

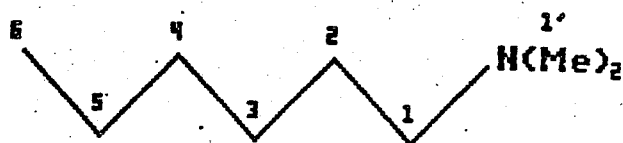
Para efeito de cálculos, o nitrogênio da amina é substituído por carbono, e os dados de deslocamento químico do alcano correspondente encontram-se no trabalho de Lindeman e Adams [68].

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

Na Tabela 17 estão registrados os valores calculados e aqueles obtidos experimentalmente, em negrito. No Apêndice D encontram-se os cálculos efetuados e os valores de A, B, C na Tabela 60.

Analisando-se a Tabela 17 podemos observar que até onde as limitações do método o permitiram, a concordância é boa para carbonos C-1, C-2 e C-3; entretanto falha a partir de C-4 pelas seguintes razões: 1) Não fornece valores A e B que o grupo NMe_2

Tabela 17. Deslocamento químico de Carbono-13 de N-N-dimetilaminoalcanos, experimentais (em **negrito**) e calculados de acordo com o método de Djerassi[32].



Composto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'
MeNMe ₂	47,6						47,6
	47,3						47,3
MeCH ₂ NMe ₂	53,2	12,8					44,8
	52,4	13,6					45,1
Me(CH ₂) ₂ NMe ₂	61,5	20,7	11,7				45,2
	63,4	22,9	14,9				45,8
Me(CH ₂) ₃ NMe ₂	59,2	29,8	20,4	14,0			45,2
	60,6	31,8	23,0				45,5
Me(CH ₂) ₄ NMe ₂	59,5	27,2	29,6	22,6	14,0		45,2
	61,0	29,3	31,8				45,5
Me(CH ₂) ₅ NMe ₂	60,1	28,3	27,5	32,3	23,2	14,3	45,6
	60,9	29,5	29,3				45,4

exerce em C-4, C-5, C-6 o que tornou impossível os cálculos dos deslocamentos químicos para esses carbonos. 2) Há dificuldades na escolha do parâmetro C de correção estérica, por não fornecer modelo adequado, mesmo para Carbono β e γ o que dificulta os cálculos. Assim, devido a falta de dados e às dificuldades inerentes às

limitações do método, o cálculo dos deslocamentos químicos de C-4 a C-6 não puderam ser efetuados, o que nos leva a concluir que o método preconizado por Djerassi só é aplicável ao cálculo aproximado de carbono α, β e eventualmente carbono γ com as devidas restrições que a falta de parâmetros estéricos impõe.

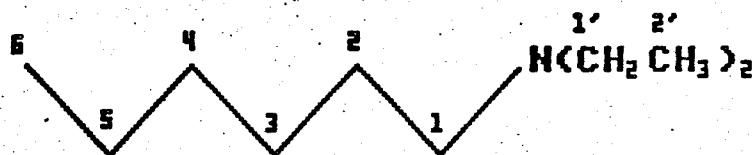
Utilizando os mesmos procedimentos anteriores, foram determinadas experimentalmente, os deslocamentos químicos de carbono-13 de *N,N*-dietilaminoalcanos do tipo RCH_2NEt_2 onde R é um grupo alquila contendo de 1 a 5 átomos de carbonos, de acordo com o método de Djerassi[32] para os quais não se dispunha de dados da literatura.

Até onde as limitações do método permitiram o cálculo, a concordância não é boa para carbono alfa devido as dificuldades na escolha adequada do parâmetro B que a Equação 22 sugere; falhando pois o método pelas razões: 1) Não fornece modelo adequado para o parâmetro C de correção estérica. 2) Não fornece valores que o grupo NEt_2 exerce em carbonos δ, ϵ , que deveriam ser obtidos do estudo de correlação linear, o que nos impossibilitou o cálculo dos deslocamentos químicos para C-4, C-5 e C-6. As dificuldades na escolha de tais parâmetros, tornaram os cálculos menos precisos.

Os deslocamentos químicos dos compostos para R contendo 5 ou 6 átomos de carbono não puderam ser calculados devido a falta de dados do hidrocarboneto correspondente no trabalho de Lindman e Adams [68]. Assim, devido as limitações do método de Djerassi para o cálculo dos deslocamentos químicos de carbono-13 para *N,N* dialquilaminas de alcanos não ramificados, cremos que o método do efeito global[89] venha a sanar essas dificuldades.

Na Tabela 18 estão registrados os valores dos deslocamentos químicos calculados e aqueles obtidos experimentalmente, em negrito. No Apêndice D encontram-se os cálculos efetuados e os valores de A, B, C na Tabela 60.

Tabela 18. Deslocamento químico de Carbono-13 de *N,N*-dietilaminoalcanos experimentais (em negrito) e calculados de acordo com o método de Djerassi[32]



Composto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'
MeNEt ₂	41,0						51,4	12,8
	37,7						47,5	13,5
MeCH ₂ NEt ₂	46,9	12,6					46,9	12,6
	43,6	12,6					43,6	12,6
Me(CH ₂) ₂ NEt ₂	55,0	20,5	11,9				46,9	12,0
	53,0	22,1	14,7				44,0	12,7
Me(CH ₂) ₃ NEt ₂	53,2	32,4	20,9	14,2			47,4	12,6
	50,5	31,3	23,1				44,0	12,7
Me(CH ₂) ₄ NEt ₂	52,8	26,9	29,7	22,6	14,2		46,8	12,0
Me(CH ₂) ₅ NEt ₂	53,0	27,3*	27,4*	31,9	22,7	14,0	46,9	12,1

* = indistinguíveis.

2. Método do Efeito Global

Utilizando-nos dos valores α_z da Tabela 23 (v.pg 93), calculamos os deslocamentos químicos de Carbono-13 do carbono metilênico alfa, dos compostos preparados para esta Tese, cujos deslocamentos químicos não constavam na literatura.

Deste modo, os deslocamentos químicos do carbono alfa metilênico das N,N-dialquil-N-alquilaminas foram calculados, com o objetivo de comparação com o método preconizado por Djerassi, e igualmente, os deslocamentos químicos do carbono alfa metilênico dos demais compostos, para verificar a aplicabilidade do método do Efeito Global proposto por Rittner[89] de acordo com a Equação 23

$$\delta_{CH_2} = \delta_{CH_4} + \Sigma \alpha_z \quad (23)$$

2.1. Cálculo do Deslocamento Químico do Carbono α -metilênico de N,N-Dialquil-N-alquilaminas.

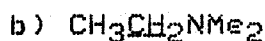
2.1.1 N,N-Dimetil-N-alquilaminas.

a) $CH_3CH_2NMe_2$

$$\delta_{CH_2} = \delta_{CH_4} + \alpha_{NMe_2} + \alpha_{Me}$$

$$\delta_{CH_2} = -2,3 + 46,1 + 9,1 = 52,9 \text{ ppm.}$$

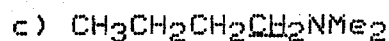
$$\text{Valor experimental [21]} = 53,2 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NMe}_2} + \alpha_{\text{Et.}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 46,1 + 18,5 = 62,3 \text{ ppm.}$$

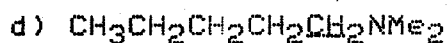
$$\text{Valor experimental [21]} = 61,5 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NMe}_2} + \alpha_{\text{Pr.}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 46,1 + 16,0 = 59,8 \text{ ppm.}$$

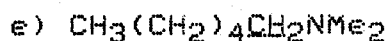
$$\text{Valor experimental [21]} = 59,2 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NMe}_2} + \alpha_{\text{Bu}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 46,1 + 16,3 = 60,1 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 59,5 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NMe}_2} + \alpha_{\text{Am.}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 46,1 + 16,5 = 60,3 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [60]} = 60,1 \text{ ppm.}$$

2.1.2

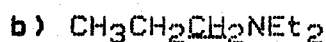
N,N-Dietil-N-alkilaminas.



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NEt}_2} + \alpha_{\text{Me}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 39,5 + 9,1 = 46,3 \text{ ppm.}$$

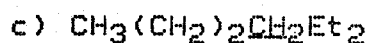
$$\text{Valor experimental [32]} = 46,9 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NEt}_2} + \alpha_{\text{Et}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 39,5 + 18,5 = 55,7 \text{ ppm.}$$

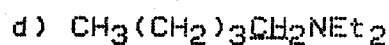
$$\text{Valor experimental [21]} = 55,0 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NEt}_2} + \alpha_{\text{Pr}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 39,5 + 16,0 = 53,2 \text{ ppm.}$$

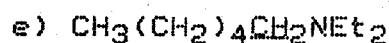
$$\text{Valor experimental [32]} = 53,2 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NEt}_2} + \alpha_{\text{Bu}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 39,5 + 16,5 = 53,5 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 52,8 \text{ ppm.}$$



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NEt}_2} + \alpha_{\text{Am}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 39,5 + 16,5 = 53,7 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 53,0 \text{ ppm.}$$

2.2

Cálculo do Deslocamento Químico do Carbono α -metilênico de Metoxialcanos

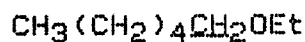


$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{OMe}} + \alpha_{\text{Am}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 59,2 + 16,5 = 73,4 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 72,4 \text{ ppm.}$$

2.3 Cálculo do Deslocamento Químico do Carbono α -metilênico de Etoxialcanos.

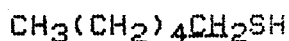


$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{OEt}} + \alpha_{\text{Am}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 57,0 + 16,5 = 71,2 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 70,3 \text{ ppm.}$$

2.4 Cálculo do Deslocamento Químico do Carbono α -metilênico de Tioalcanos

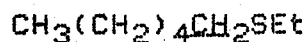


$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{SH}} + \alpha_{\text{Am}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 11,0 + 16,5 = 25,2 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 24,4 \text{ ppm.}$$

2.5 Cálculo do Deslocamento Químico do Carbono α -metilênico de Etiltioalcanos.

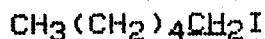


$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{SEt}} + \alpha_{\text{Am}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + 18,2 + 16,5 = 32,4 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 31,4 \text{ ppm.}$$

2.6 Cálculo do Deslocamento Químico do Carbono α -metilênico de Iodoalcanos



$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{Am}}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = -2,3 + (-9,6)0 + 16,5 = 4,6 \text{ ppm.}$$

$$\text{Valor experimental [21]} = 5.9 \text{ ppm.}$$

Na Tabela 19, estão registrados os valores numéricos dos deslocamentos químicos do carbono α -metilênico, calculados pela Equação 23, e seus valores experimentais, bem como a diferença entre eles, calculados pela Equação 24.

$$\Delta \delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_2}^{\text{a}} - \delta_{\text{CH}_2}^{\text{b}} \quad (24)$$

A Figura 7 mostra ótima correlação entre os valores calculados e os dados experimentais. O coeficiente de correlação linear obtido é excelente ($r=0,999$) e explica 99,80% dos δ_{CH_2} experimentais ($r^2 = 0,998$). $\delta_{(\text{CH}_2)_{\text{RZ}}}^{\text{calc.}}$ e $\delta_{(\text{CH}_2)_{\text{RZ}}}^{\text{exp.}}$ estão correlacionados de acordo com a Equação 25.

$$\delta_{(\text{CH}_2)_{\text{RZ}}}^{\text{exp.}} = -0,621 + 1,02 \delta_{(\text{CH}_2)_{\text{RZ}}}^{\text{calc.}} \quad (25)$$

Em consequência, o método do Efeito Global (desvio padrão = 0,51 e variância = 0,26) é superior ao método de Djerassi (desvio padrão = 2,07 e variância = 4,28), no cálculo do deslocamento químico do carbono alfa metilênico em aminas alifáticas, pois exhibe maior precisão, desvios menores, explicáveis como consequência dos critérios utilizados na determinação do efeito alfa médio do substituinte Z.

Sugerimos que o método do Efeito Global seja estendido a um maior número de substituintes, pois é desejável e oportuno conhecer os efeitos α, β, γ e δ desses substituintes, o que permitirá o cálculo dos deslocamentos químicos de um número maior de carbonos metilênicos da cadeia alifática.

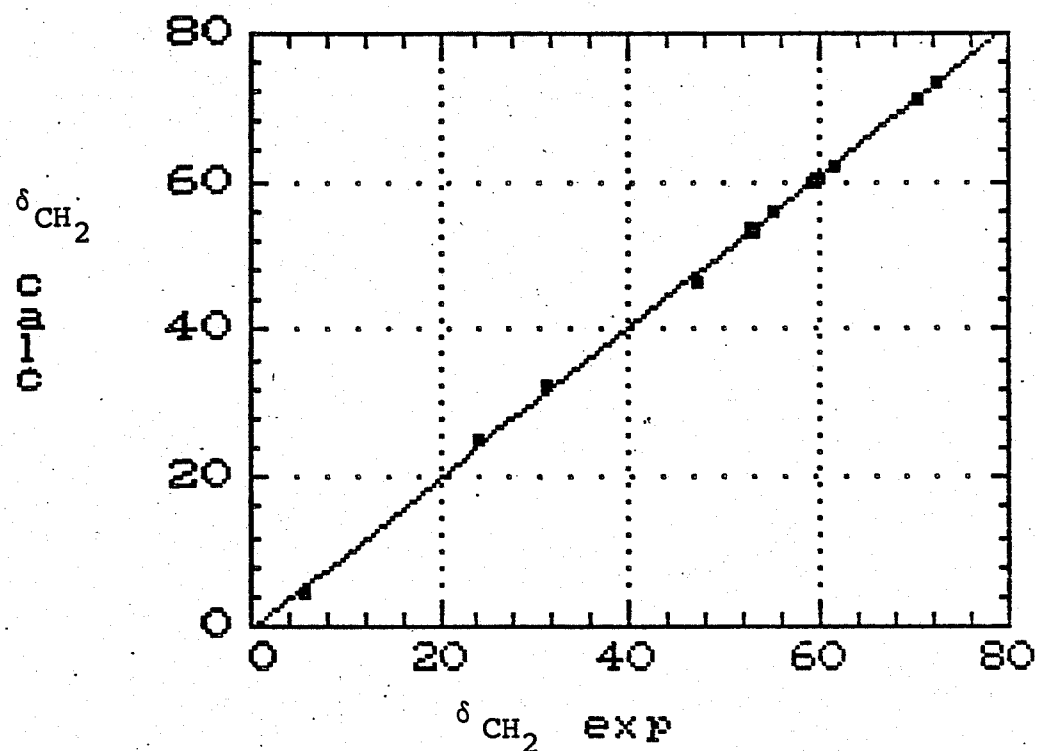


Figura 7. Correlação entre δ_{CH_2} calculados versus δ_{CH_2} experimentais para diversos substituintes. ($r=0,999$)

Tabela 19. Deslocamentos Químicos dos Carbonos α -metilênicos,
Calculados e Experimentais de RZ Alifáticos.

Compostos	$\delta_{CH_2}^a$	$\delta_{CH_2}^b$	$\Delta\delta_{CH_2}^c$	$\Delta\delta_{CH_2}^d$
N-N-Dimetil-N-etilamina	52,9	53,2	-0,3	-0,8
N-N-Dimetil-N-n-propilamina	62,3	61,5	0,8	1,9
N-N-Dimetil-N-n-butilamina	59,8	59,2	0,6	1,4
N-N-Dimetil-N-n-pentilamina	60,1	59,5	0,6	1,5
N-N-Dimetil-N-n-hexilamina	60,3	60,1	0,2	0,8
N-N-Dietil-N-etilamina	46,3	46,9	-0,6	-3,3
N-N-Dietil-N-n-propilamina	55,7	55,0	0,7	-2,0
N-N-Dietil-N-n-butilamina	53,2	53,2	0,0	-2,7
N-N-Dietil-N-n-pentilamina	53,5	52,8	0,7	
N-N-Dietil-N-n-hexilamina	53,7	53,0	0,7	
EterMetil-n-hexílico	73,4	72,4	1,0	
Eter etil-n-hexílico	71,2	70,3	0,9	
1-Hexanotiol	25,2	24,4	0,8	
Etiltio-n-hexano	32,4	31,4	1,0	
1-Iodo-n-hexano	4,6	5,9	-1,3	

a = valores de δ_{CH_2} calculados, em ppm.

b = valores de δ_{CH_2} experimentais, em ppm.

c = valores de $\Delta\delta_{CH_2}$ obtidos como a diferença entre os valores de $\delta_{CH_2}^a$ e $\delta_{CH_2}^b$ (Equação 24), no método do Efeito Global[89]

d = valores de $\Delta\delta_{CH_2}$ obtidos como a diferença entre os valores de $\delta_{CH_2}^a$ e $\delta_{CH_2}^b$ (Equação 24), no método de Djerassi[32].

V. Determinação do Efeito Alfa em Sistemas Alifáticos Não Ramificados

Numa primeira etapa, efetuou-se um levantamento bibliográfico exaustivo de dados de deslocamentos químicos de carbono-13 de compostos alifáticos do tipo $C_nH_{2n+1}Z$, onde C_nH_{2n+1} representa uma cadeia carbônica não ramificada e Z um átomo ou grupo de átomos caracterizados usualmente como uma função orgânica (e.g. Br, OMe, OEt, Me, etc). Os valores obtidos deste levantamento se encontram nas Tabelas 25-59 do Apêndice C.

Os dados encontrados foram convertidos para a escala δ tomando-se como referência o sinal do TMS, utilizando-se para essa conversão os valores de deslocamentos químicos das demais referências (CS_2 , C_6H_6 , etc) de acordo com os valores determinados por Levy e Cargioli [65]. Como uma primeira conclusão, verificamos uma razoável variabilidade nos dados de deslocamentos químicos em função das condições de determinação (solvente, concentração, temperatura, etc), e de autor para autor.

Assim nos casos de duplicidade de informações, foram escolhidos os dados de espectros determinados em solvente inerte, em maior diluição, mais recentes e mais consistentes. As Referências Bibliográficas correspondentes foram reunidas às demais Referências deste trabalho e se encontram na seção "Referências Bibliográficas".

A partir dos dados obtidos nesse levantamento bibliográfico, foram calculados os efeitos α_Z para cada substituinte Z, considerando-se sempre o substituinte como um todo; isto é: como

uma entidade determinada (e.g. OEt, MeCO, NMe₂, etc), em função do número de átomos de carbono da cadeia, os quais são apresentados na Tabela 20.

Na Tabela 21 encontram-se os valores médios do efeito alfa para todos os substituintes estudados. Os critérios para a determinação do valor médio do efeito alfa foram: a) os primeiros valores da série foram desprezados, devido à sua grande variabilidade, b) determinou-se por média aritmética a partir de C-3, o valor mais provável para o efeito alfa, considerando apenas o conjunto de dados com valores mais próximos entre si.

Uma inspeção da Tabela 20 nos levou a conclusão que há poucos dados na literatura sobre dimetil e dietilaminas, bem como compostos com mais de 5 átomos de carbono para diversas funções simples, correlacionadas através de reações químicas relativamente simples (e.g. R-OH____, R-Br____, R-SH____, R-S-Et etc).

Iniciou-se por essa razão a síntese desses compostos, conforme é descrito no início deste Capítulo e na Secção Experimental.

Tabela 20
Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados

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				
OCOMe	53,8	54,7	50,7	51,2	50,9				
SH			11,0	11,5				10,8	
SMe	21,6		20,9	21,0				20,6	
SEt			19,8		18,6				
SOMe	42,4		43,1	41,3					
SO ₂ Me	44,6	42,5	40,0	40,6					
NH ₂	30,6	30,6	28,4	28,3	28,9	28,9	28,7	28,6	28,7
NMe ₂	49,9					46,4			
NEt ₂	43,3	41,2		40,1					
NO ₂	63,7	65,1	62,0	62,5	62,4	62,1			
CH=CH ₂	21,1	21,0	20,8	20,7	20,3	20,3			
CHO	33,5	31,0	30,3	30,5		31,6		30,1	
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					

^a Em ppm. ^b Átomo ou grupamento substituinte em carbono alfa.

Tabela 21. Valores Médios do Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados

Z ^b	$\bar{\alpha}$	Z ^b	$\bar{\alpha}$
H	0,0	SO ₂ Me	40,3
Me	9,1	NH ₂	28,7
Et	18,5	NMe ₂	46,4
n-Pr	16,0	NEt ₂	40,1
i-Pr	25,6	NO ₂	62,2
n-Bu	16,3	H ₂ C=CH	20,3
t-Bu	30,9	CHO	30,3
n-Am	16,5	MeCO	30,6
F	70,5	HCC	4,3
Cl	31,5	COOH	20,4
Br	19,8	COOMe	20,5
I	-10,5	COOEt	21,0
OH	48,1	COCl	33,6
OMe	59,4	CONEt	19,7
OEt	57,3	CN	4,5
OCOMe	51,0	Ph	22,8
SH	11,0		
SMe	20,8		
SEt	18,6		
SOMe	41,3		

^a = Em ppm estimados a partir da Tabela 20.

^b = átomo ou grupamento substituinte em carbono alfa

Assim numa segunda etapa, refez-se a Tabela 20, incluindo-se os novos dados de efeito alfa para os grupos dimetilamino, dietilamino, metoxila, etoxila, iodo, mercapto, etilmercapto, e clorocarbonila (COCl), por nós determinados a partir dos dados das Tabelas 8-16. A nova Tabela de efeito alfa, Tabela 22 é apresentada a seguir. A partir dos dados desta Tabela determinou-se novos valores médios do efeito alfa para os grupos estudados, que são apresentados na Tabela 23.

A primeira conclusão a que se chega é que o efeito alfa varia muito para os primeiros membros da série, tornando-se praticamente constante a partir do 3º, 4º ou 5º composto.

Com a finalidade de analisar mais detalhadamente essas variações procurou-se dividir os substituintes estudados em grupos que apresentassem semelhanças estruturais. Assim como primeiro grupo escolheu-se os grupos alquila: Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu e *n*-Am (todos lineares); como segundo grupo os grupos alquila com aumento crescente da ramificação: Me, Et, *i*-Pr e *i*-Bu; como terceiro grupo os halogênios (F, Cl, Br, I); como quarto grupo, grupos contendo oxigênio divalente (OH, OMe, OEt, OCOMe); como quinto grupo, grupos contendo carbono sp^2 e sp ($\text{HC}\equiv\text{C}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$, CN, Ph); como sexto grupo, grupos nitrogenados (NH_2 , NO_2 , NMe_2 , NEt_2); como sétimo grupo, grupos carbonílicos (CHO, COCl , COMe); e como oitavo grupo, grupos carboxila e carboxialquila (COOH , COOMe , COOEt). Os gráficos correspondentes são apresentados a seguir.

Tabela 22
Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados

Z ^b	Número de Átomos de Carbono da Cadeia Carbônica								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Me	8,0	10,2	9,5	9,5	9,1	9,1	9,1	9,0	8,9
Et	17,7	19,2	19,2	18,8	18,5	18,5	18,5	18,4	
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	-7,8	-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	58,7			
OEt	59,8	60,2	57,1	57,4	57,2	56,6			
OCOMe	53,8	54,7	50,7	51,2	50,9				
SH			11,0	11,5		10,7		10,8	
SMe	21,6		20,9	21,0				20,6	
SEt			19,8		18,6	17,7			
SOMe	42,4		43,1	41,3					
SO ₂ Me	44,6	42,5	40,0	40,6					
NH ₂	30,6	30,6	28,4	28,3	28,9	28,9	28,7	28,6	28,7
NMe ₂	49,9	52,5	46,1	46,1	45,8	46,4			
NEt ₂	43,3	41,2	39,6	40,1	39,1	39,3			
NO ₂	63,7	65,1	62,0	62,5	62,4	62,1			
CH=CH ₂	21,1	21,0	20,8	20,7	20,3	20,3			
CHO	33,5	31,0	30,3	30,5		31,6		30,1	
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					
COCl	35,5	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					

^a Em ppm. ^b Átomo ou grupamento substituinte em carbono alfa.

Tabela 23. Valores Médios do Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados

z ^b	$\bar{\alpha}$	z ^b	$\bar{\alpha}$
H	0,0	SO ₂ Me	40,3
Me	9,1	NH ₂	28,7
Et	18,5	NMe ₂	46,1
n-Pr	16,0	NEt ₂	39,5
i-Pr	25,6	NO ₂	62,2
n-Bu	16,3	H ₂ C=CH	20,3
t-Bu	30,9	CHO	30,3
n-Am	16,5	MeCO	30,6
F	70,5	HCC	4,3
Cl	31,5	COOH	20,4
Br	19,8	COOMe	20,5
I	-9,6	COOEt	21,0
OH	48,1	COCl	33,6
OMe	59,2	CONEt ₂	19,7
OEt	57,0	CN	4,5
OCOMe	51,0	Ph	22,8
SH	11,0		
SMe	20,8		
SEt	18,2		
SOMe	41,3		

^a Em ppm estimados a partir da Tabela 22.

^b átomo ou grupamento substituinte em carbono alfa.

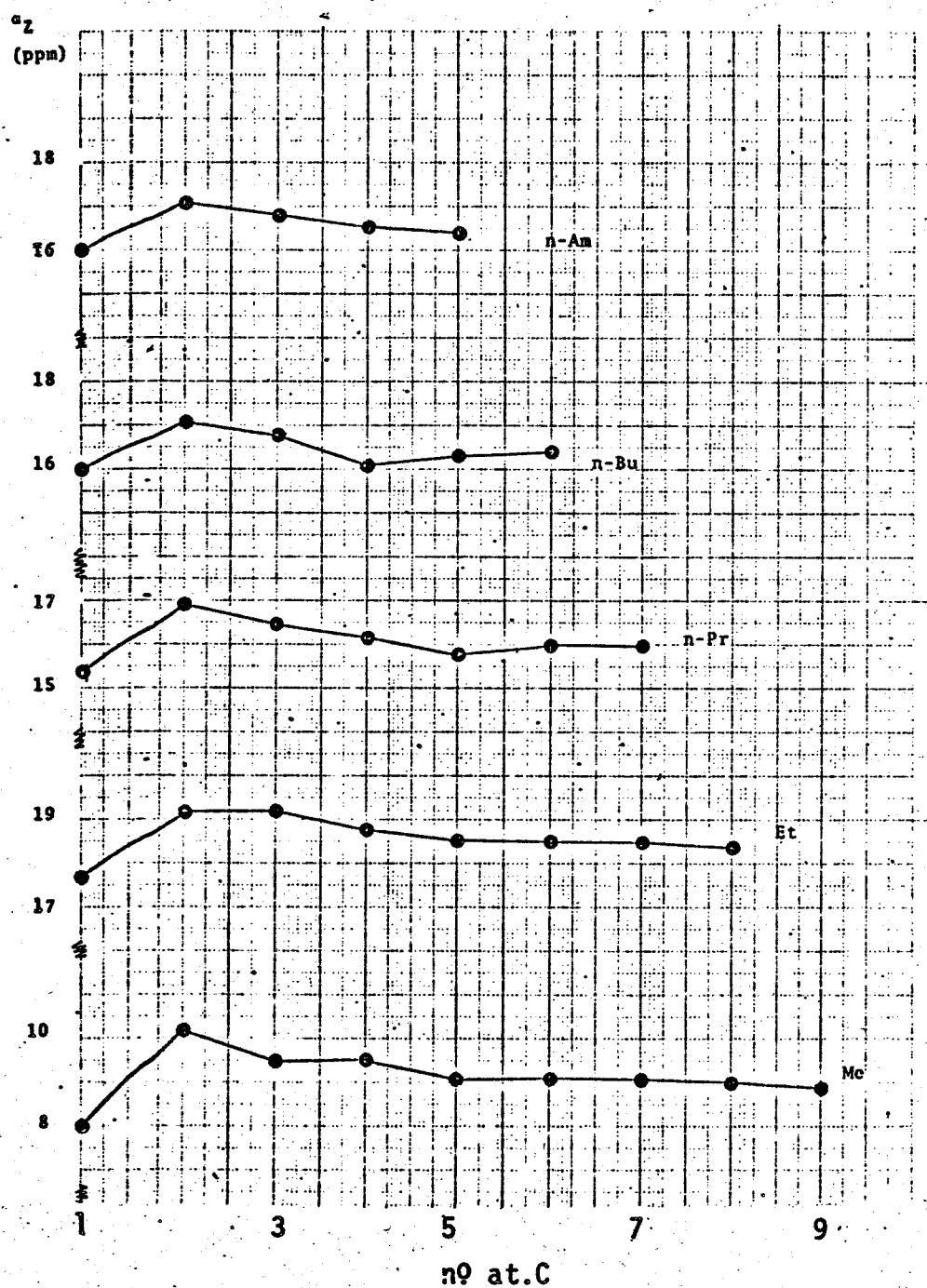


Figura 8. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila lineares em alcanos não ramificados.

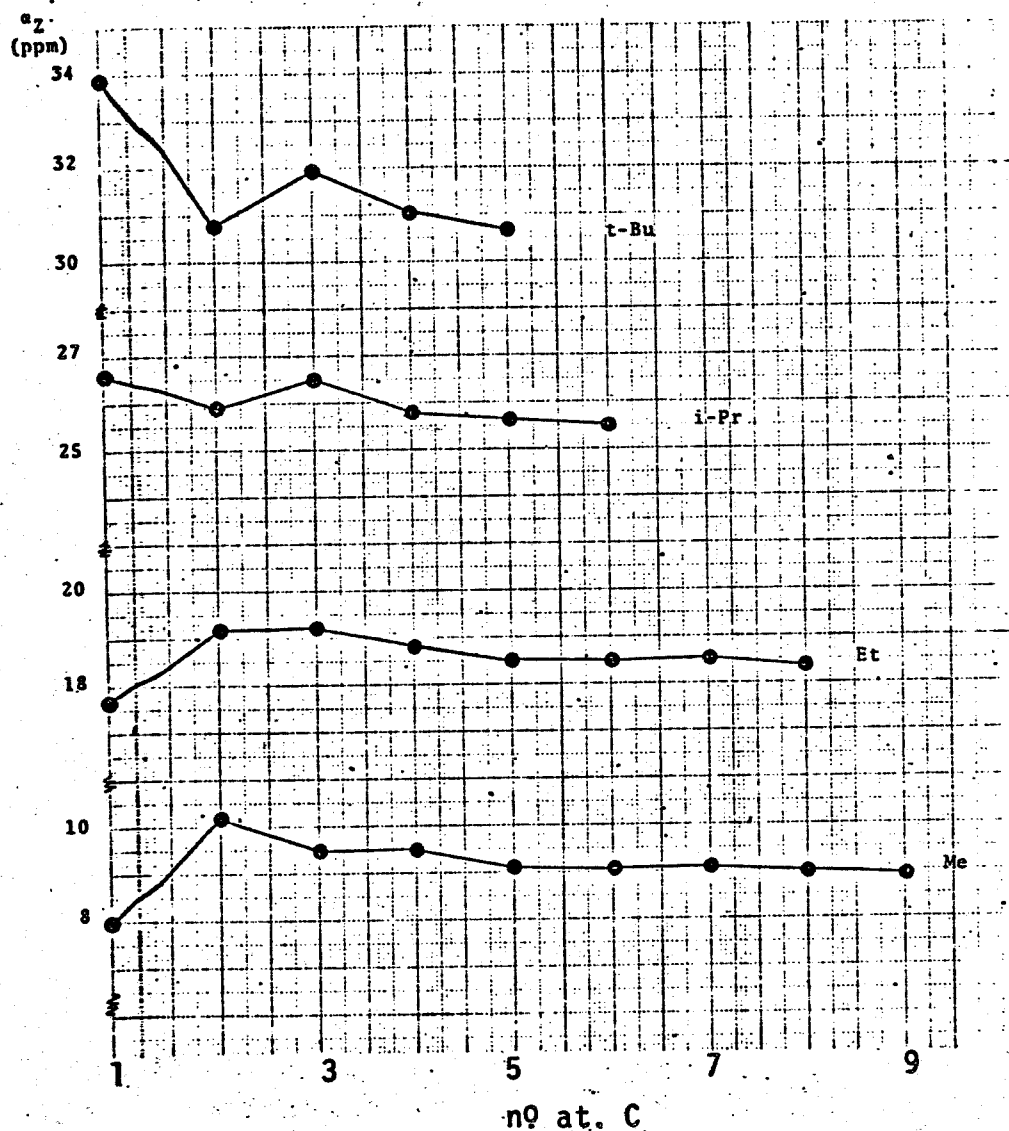


Figura 9. Variação do efeito α_z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila ramificados, em alcanos não ramificados.

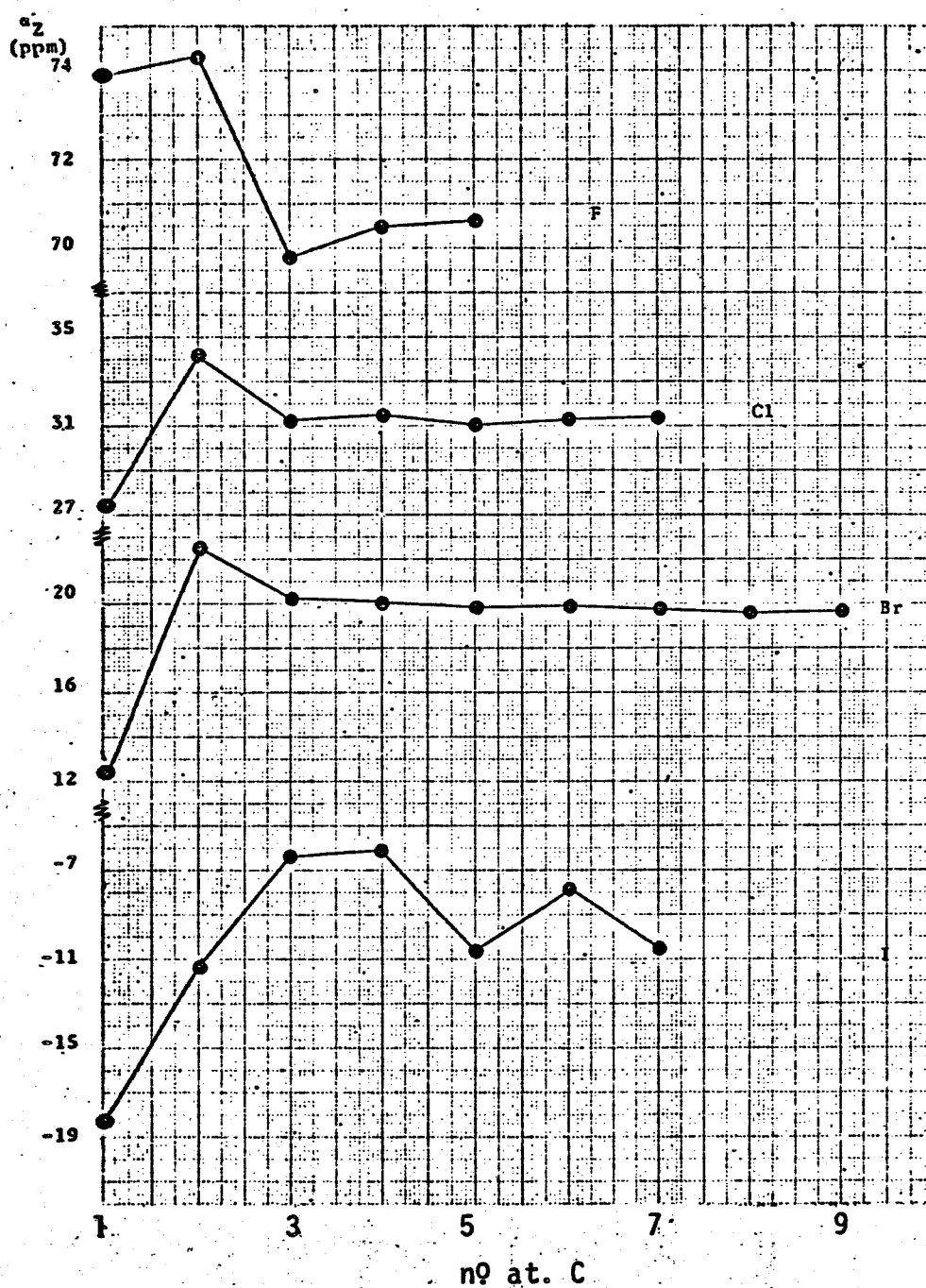


Figura 10. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para os halogênios em 1-halo-n-alcanos.

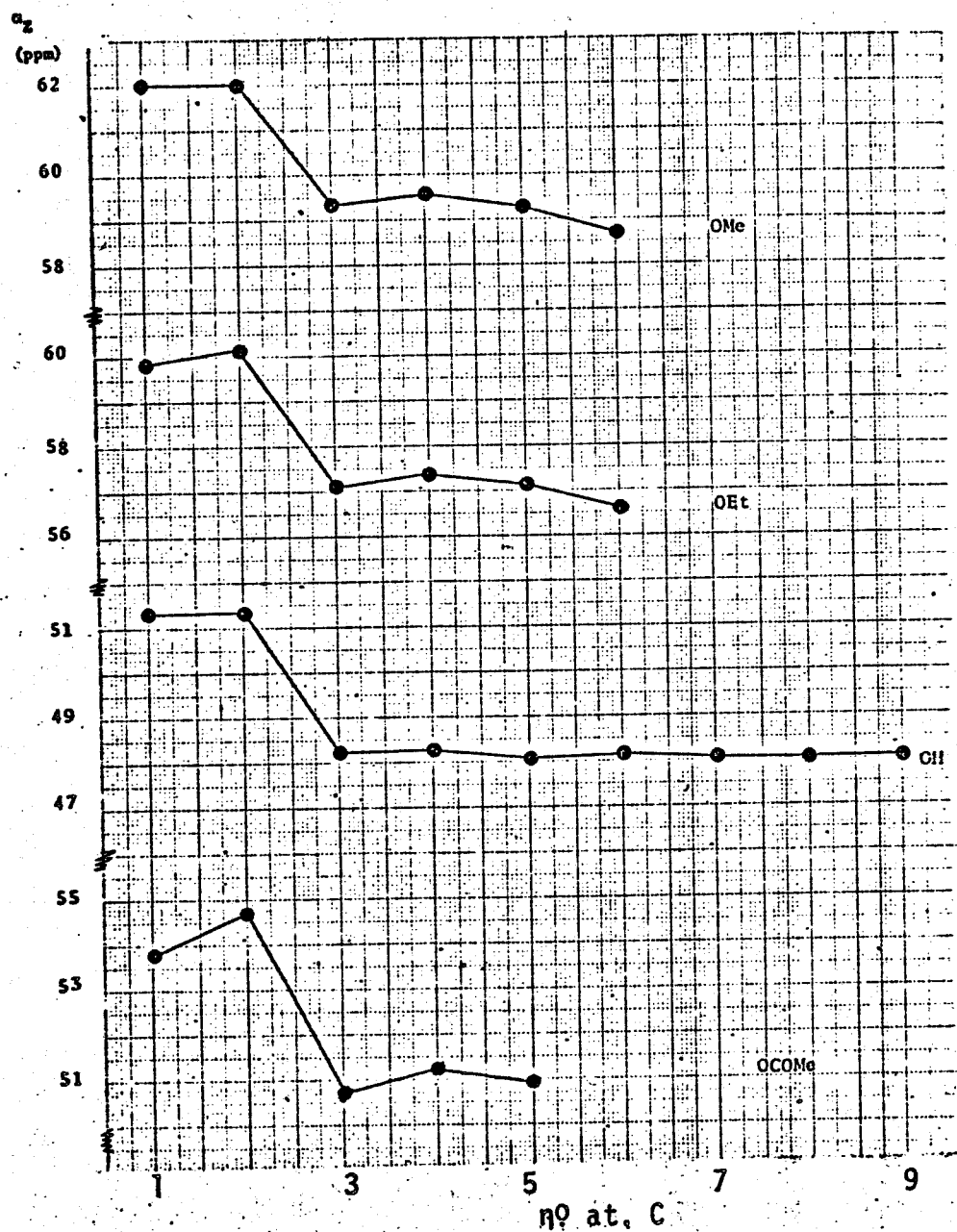


Figura 11. Variação do efeito α_z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos contendo oxigênio divalente em álcoois, éteres e acetatos não ramificados.

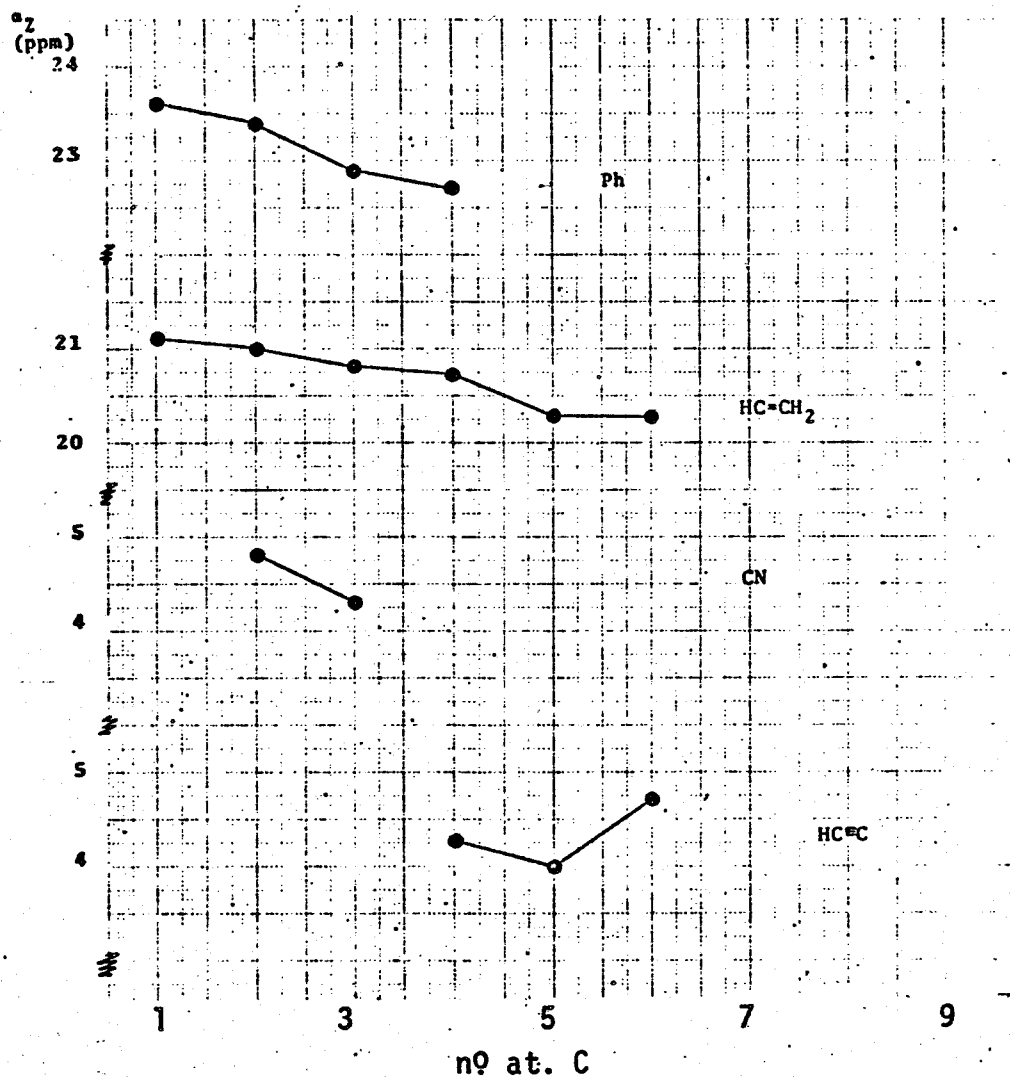


Figura 12. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos contendo carbono sp^2 e sp em alcenos, alcinos, nitrilas e alquilbenzenos não ramificados.

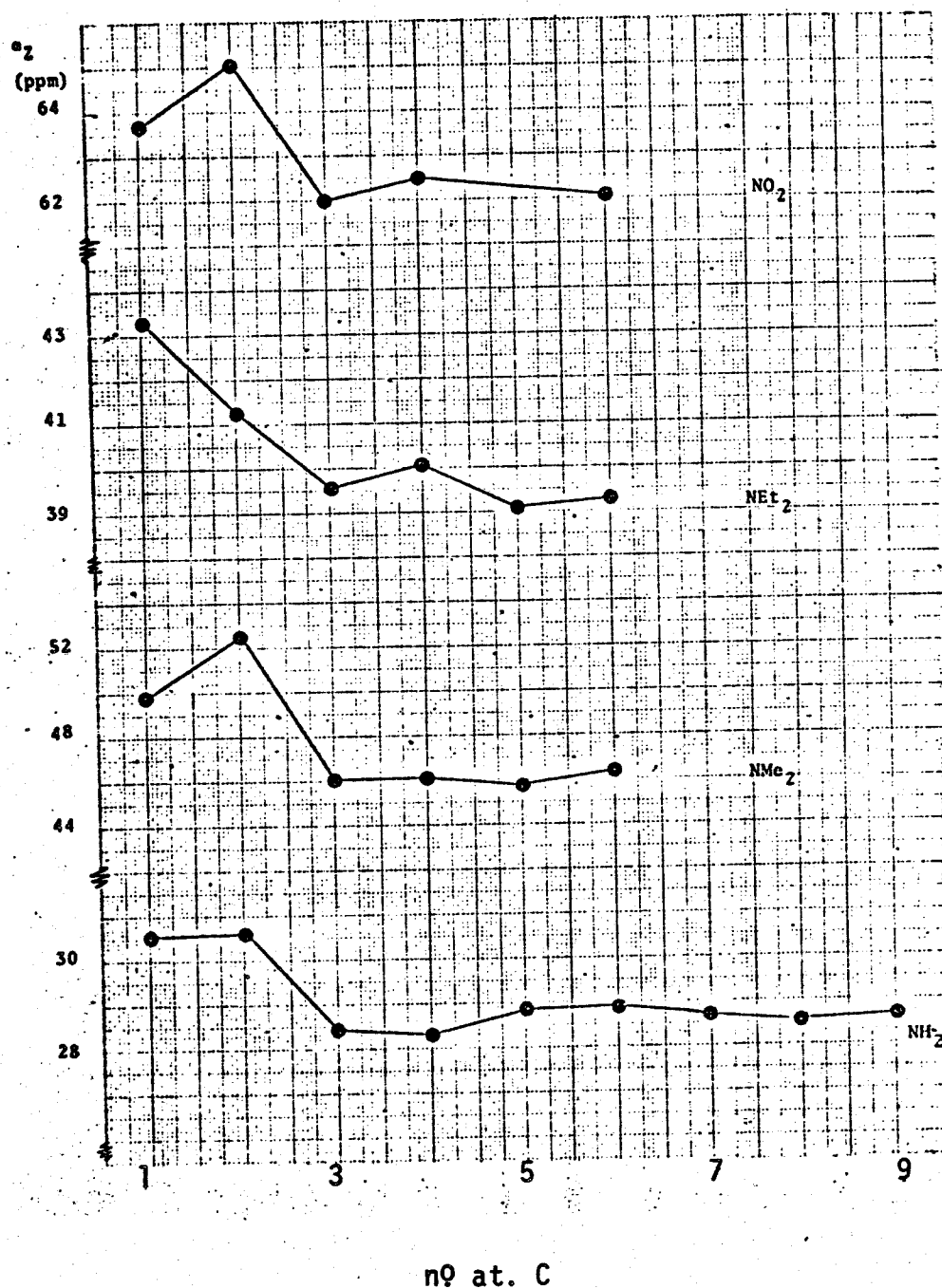


Figura 13. Variação do efeito α_z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos nitrogenados em n-alcanos-1-substituídos correspondentes.

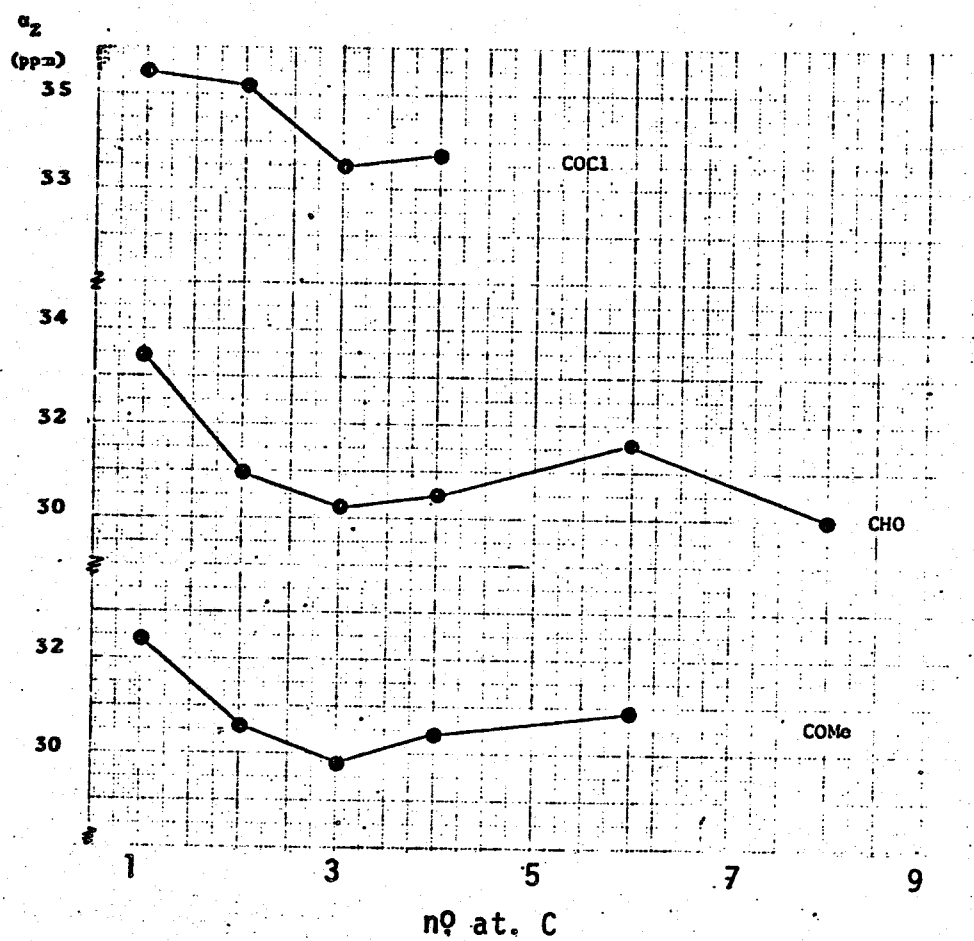


Figura 14. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos carbonila em aldeídos, cetonas e cloretos de acila não ramificados.

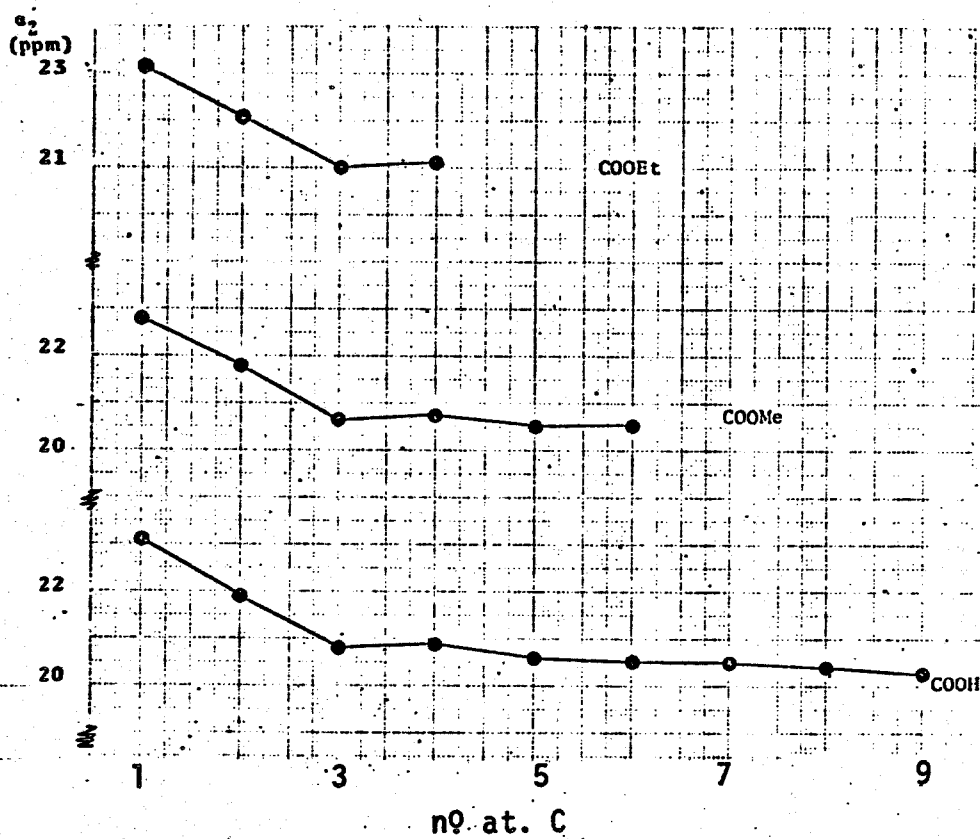


Figura 15. Variação do efeito α_2 em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos carboxila e carboxialquila em ácidos carboxílicos e ésteres não ramificados.

VI. Interpretação da Variação do Efeito Alfa em Função do Número de Átomos da Cadeia Carbônica.

A Figura 8 mostra a variação do efeito alfa em função do número de átomos da cadeia carbônica para grupos alquila lineares em alcanos não ramificados.

Analisando-se a Figura 8, quando se compara o efeito alfa entre os diversos grupos se observa que: o efeito alfa de grupos alquila, depende dos efeitos indutivos e estéricos desses substituintes. Assim a substituição do hidrogênio do metano por um grupo metila, gerando a molécula do etano, introduz um efeito alfa para o grupo metila de 8,0 ppm.

No caso do grupo etila, a substituição de um hidrogênio da metila, por outra metila provoca um aumento do efeito alfa ($\alpha_{Et} = 17,7$ ppm), devido ao efeito indutivo adicional da metila sobre o carbono alfa. O carbono é mais eletronegativo do que o hidrogênio.

Em grupos contendo 3 átomos de carbono ($Z=n\text{-Pr}$), interações estéricas entre o substituinte Z e a metila (C-4), polarizam as ligações H-C em direção a C-4, provocando deslocamento diamagnético para o referido carbono, diminuindo o efeito alfa.

Em grupos contendo 4, 5 ou mais átomos de carbono ($Z=n\text{-Bu}$, $n\text{-Am}$, etc.), a situação é semelhante ao caso anterior, de modo que os efeitos estruturais e eletrônicos sobre o carbono alfa são minimizados, e o efeito alfa torna-se praticamente constante.

Quando se compara a variabilidade do efeito alfa com o aumento da cadeia carbônica, verifica-se, por exemplo no caso do efeito alfa do grupo metila, que ele aumenta quando se passa do

etano ($n=1$, $\alpha_{Me} = 8,0$ ppm) para o propano ($n=2$, $\alpha_{Me} = 10,2$ ppm) e em seguida diminui no caso do butano e pentano ($n=3$ e 4 , $\alpha_{Me} = 9,5$ ppm) e em seguida se torna praticamente constante para os demais membros da série ($n \geq 5$, $\alpha_{Me} = 9,1$ ppm).

Comparando esta variação com os valores das barreiras rotacionais para a ligação C_1-C_2 , onde C_1 representa o grupo metila, verifica-se que se tem também a menor barreira rotacional no caso do etano ($\Delta H^* = 2,93$ kcal/mol), que aumenta bastante ao se passar para o propano ($\Delta H^* = 3,57$ kcal/mol), para em seguida diminuir no caso do butano ($\Delta H^* = 3,25-3,40$ kcal/mol).

Assim, pode-se concluir que com o aumento da cadeia, inicialmente se tem um aumento considerável no efeito alfa, paralelamente a um aumento considerável na barreira rotacional. Em seguida há uma diminuição no efeito alfa e paralelamente na barreira rotacional.

Quando se considera o efeito alfa do grupo etila, a situação é semelhante. A barreira rotacional C_2-C_3 , onde C_2 pertence ao substituinte etila, aumenta do propano ($\Delta H^* = 3,57$ kcal/mol) para o butano ($\Delta H^* = 3,6$ a $4,2$ kcal/mol), paralelamente ao aumento do efeito alfa do grupo etila de $17,7$ ppm (propano) para $19,2$ ppm (butano).

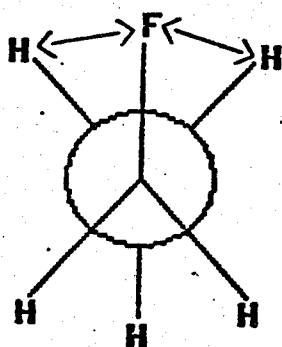
Pode-se concluir que deve existir uma estreita correlação entre a variação do efeito alfa e as interações estéricas e eletrônicas, que governam o isomerismo rotacional nesses compostos.

A partir da constância dos valores do efeito alfa, se pode determinar seu valor médio.

Nas figuras 10 e 11 onde são apresentadas as variações do efeito alfa para os haloalcanos e compostos com oxigênio divalente com ligações sigma, como álcoois, éteres, e acetatos, respectivamente, as tendências observadas são as mesmas da Figura 8.

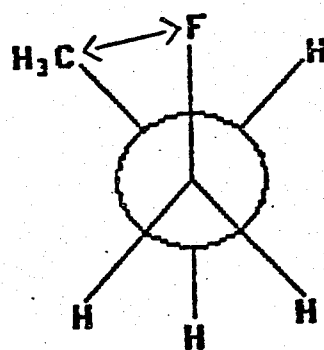
Portanto essa variabilidade deve depender dos fatores já discutidos, ou seja, da eletronegatividade e dos efeitos estéricos do substituinte e do restante da molécula.

Entretanto é importante notar que há um aumento do efeito alfa quando se passa por exemplo do fluormetano, ($n=1$) para o fluoretano (VIII), ($n=2$), enquanto no caso do efeito alfa da metila da Figura 8, isso ocorre por exemplo quando se passa do etano ($n=1$) para o propano ($n=2$). Assim no primeiro caso a introdução de um grupo metila no fluormetano, deve resultar numa interação eletrônica (efeito de atração gauche[61]), que deve alterar o efeito indutivo do átomo de fluor, aumentando o efeito alfa.



VIII

Interação atrativa



IX

Interação repulsiva.

Ao se passar para o fluorpropano (IX), a substituição do hidrogenio por um grupo metila conduz a interações estéricas repulsivas, que deve blindar o C-1, reduzindo o efeito alfa do átomo de fluor.

Os dados disponíveis das barreiras rotacionais para haloetanos corroboram com essas afirmações qualitativas (Tabela 24).

Tabela 24. Barreiras Rotacionais em Haloetanos* ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Z}$)

Z	Barreira	
	kJ/Mol	kcal/Mol
H	12,1	2,88
F	13,9	3,33
Cl	15,4	3,68
Br	15,4	3,68
I	13,4	3,20

* = Dados da Referência[102] pg.88.

No caso dos grupos reunidos na Figura 12, que contém um carbono com hibridização sp ou sp^2 , observa-se que nos últimos a variação do efeito alfa é muito pequena, ou seja, no caso do grupo vinila varia de 21,1 a 20,3 ppm e do fenila de 23,6 a 22,7 ppm.

No caso dos alcinos e das nitrilas os dados disponíveis são insuficientes para que se possa tirar qualquer conclusão.

No caso da Figura 13 que apresenta as aminas e nitroalcanos observa-se que para os grupos amino, dimetilamino e nitro a tendência é a mesma das Figuras 8, 10 e 11.

Por outro lado o grupo dietilamino se comporta como um substituinte volumoso, análogo aos grupos isopropila e tert-butila da Figura 9.

Finalmente nas Figuras 14 e 15 tem-se os compostos carbonílicos e carboxílicos, notando-se uma maior regularidade para os últimos do que para os primeiros.

Quando se compara por exemplo o efeito alfa do grupo carboximetila (COOMe) no acetato de metila ($n=1$; $\alpha=22,8$ ppm) e no proprionato de metila ($n=2$; $\alpha=21,8$ ppm) verifica-se que a variação é pequena, quando comparada, por exemplo, com a variação correspondente no caso do efeito alfa do cloro ($n=1$; $\alpha=27,4$ ppm, $n=2$; $\alpha=34,2$ ppm).

Por outro lado o efeito observado é na direção oposta da maioria dos substituintes, ou seja, há uma diminuição do efeito alfa de 1,0 ppm.

Devemos ter uma situação semelhante ao que ocorre quando se passa do fluoroetano para o fluoropropano onde ocorre uma diminuição do efeito alfa do fluor.

Assim no acetato de metila teríamos uma interação atrativa entre o grupo carbonila e os hidrogênios do grupo metila do C-1, enquanto no propionato de metila teríamos uma interação repulsiva entre o grupo carbonila e o grupo metila (C-2).

Essa interação repulsiva deverá ainda aumentar no caso do butirato de metila, para em seguida se tornar constante para os demais membros da série.

VII. Correlações entre o Efeito Alfa e Parâmetros Eletrônicos e Estéricos

Utilizando-nos dos dados das Tabelas 3 e 23 procedemos a diversas correlações simples e múltiplas, conforme é descrito a seguir.

1. Correlações simples.

1.1 Eletronegatividade de Pauling (E_p)

De maneira geral se encontra boa correlação entre α_z e a Eletronegatividade de Pauling, conforme é mostrado na Figura 16 ($r=0,90$), correlacionados segundo a Equação 26.

$$\alpha_z = -105,96 + 45,41 E_p \quad (26)$$

A correlação obtida explica 81% do efeito alfa observado e sugere a dependência do efeito α_z aos efeitos indutivos devidos a Eletronegatividade do Substituente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos estérico, de campo e conformacionais) que operariam simultaneamente com a Eletronegatividade, na determinação do efeito alfa.

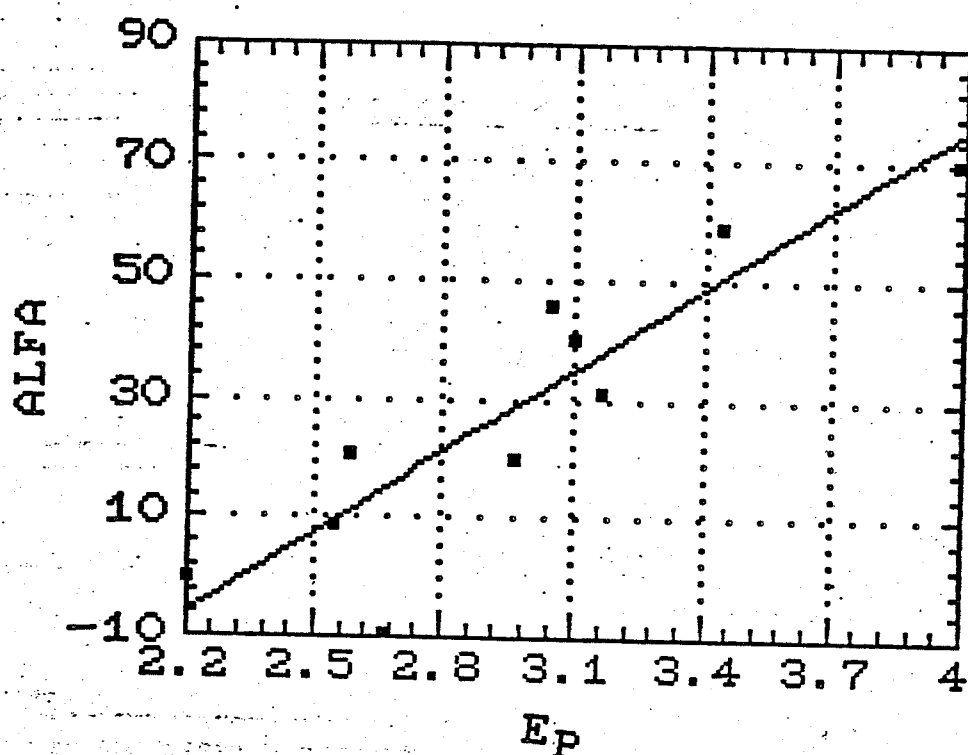


Figura 16. Correlação entre α_Z e Eletronegatividade de Pauling (E_p) para diversos substituintes ($r=0,90$)

1.2 Eletronegatividade de Grupos (X_r)

Conforme o demonstra a Figura 17, a correlação obtida não é boa ($r=0,418$) e só explica 17,5% do efeito alfa observado. Assim, a Eletronegatividade de Grupos (X_r) não parece responder pelo efeito alfa, individualmente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos estérico, de campo e conformacionais) que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. A Equação 27 mostra a correlação obtida entre α_Z e Eletronegatividade de Grupos (X_r)

$$\alpha_Z = -9,11 + 13,48 X_r \quad (27)$$

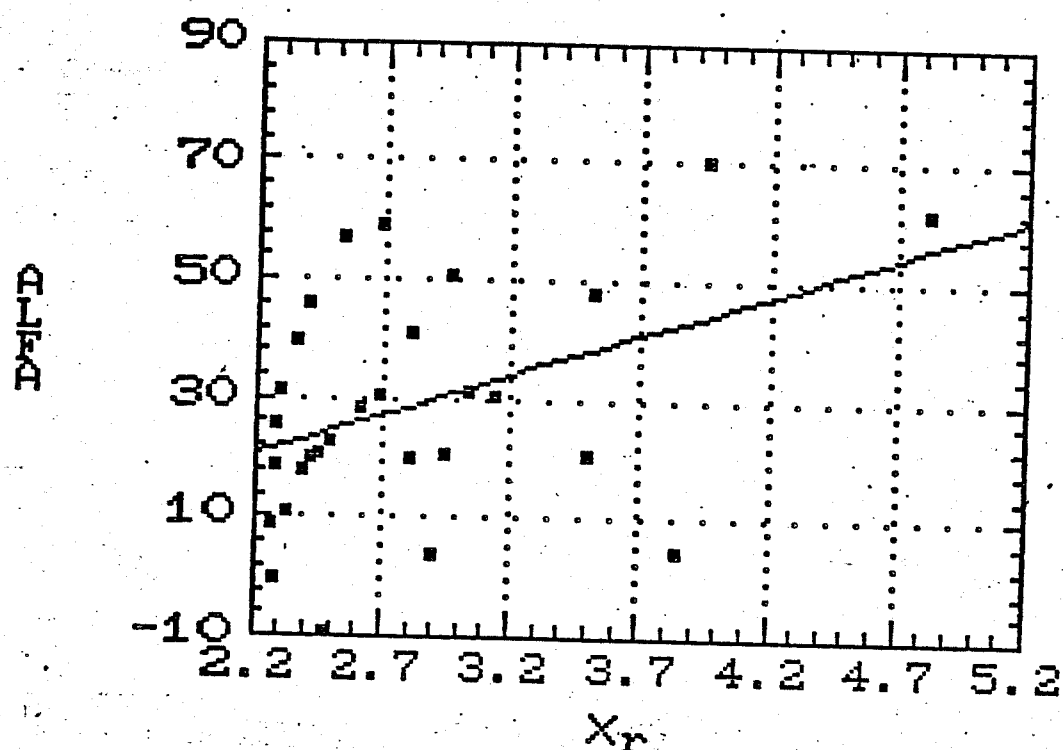


Figura 17. Correlação entre σ_z e Eletronegatividade de Grupos (X_r) para diversos substituintes ($r=0,418$).

1.3 Parâmetro Polar de Taft (σ^*)

Conforme o demonstra a Figura 18, a correlação obtida não é boa ($r=0,044$) e só explica 0,19% do efeito alfa observado. Assim, o Parâmetro Polar de Taft (σ^*) não parece responder pelo efeito alfa, individualmente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos estérico, de campo e conformacionais) que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. A Equação 28 mostra a correlação obtida entre σ_z e o Parâmetro Polar de Taft.

$$\sigma_z = 21,69 + 0,815 \sigma^* \quad (28)$$

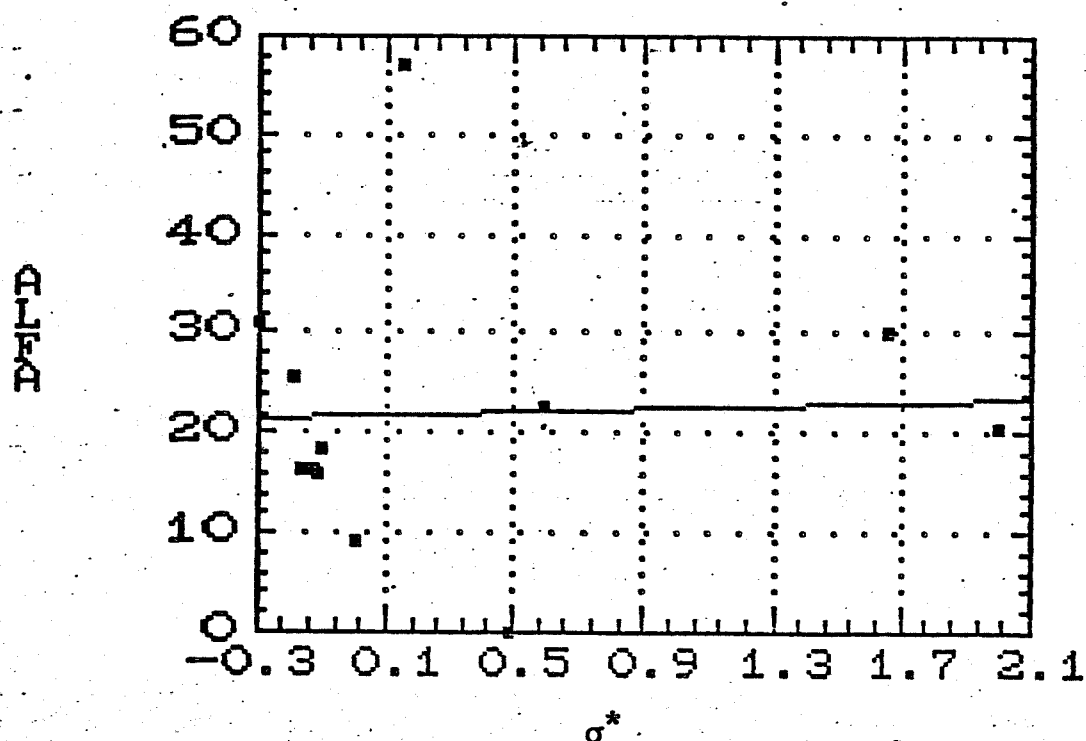


Figura 18. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Polar de Taft (σ^*) para diversos substituintes ($r=0,044$).

1.4 Parâmetro Estérico de Taft (E_s)

Conforme o demonstra a Figura 19, a correlação obtida não é boa ($r=0,157$) e só explica 2,46% do efeito alfa observado. Assim, o Parâmetro Estérico de Taft (E_s) não parece responder pelo efeito alfa, individualmente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos indutivo, de campo e conformacionais) que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. A Equação 29 mostra a correlação obtida entre α_Z e o Parâmetro Estérico de Taft.

$$\alpha_Z = 25,21 + 3,54 E_s \quad (29)$$

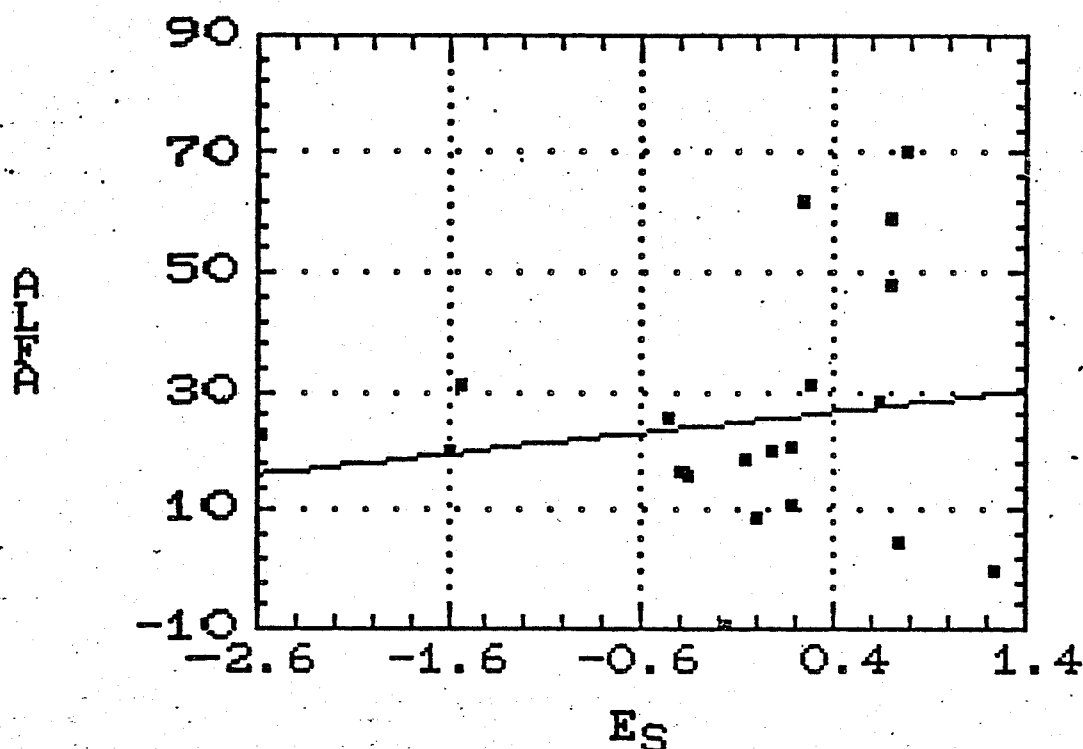


Figura 19. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Estérico de Taft (E_S) para diversos substituintes ($r=0,157$).

1.5 Parâmetro Estérico de Charton (v)

Conforme o demonstra a Figura 20, a correlação obtida não é boa ($r = -0,145$) e só explica 2,10% do efeito alfa observado. Assim, o Parâmetro Estérico de Charton não parece responder pelo efeito alfa, individualmente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos indutivo, de campo e conformacionais) que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. A Equação 30 mostra a correlação obtida entre α_Z e o Parâmetro Estérico v de Charton.

$$\alpha_Z = 32,29 - 10,37 v \quad (30)$$

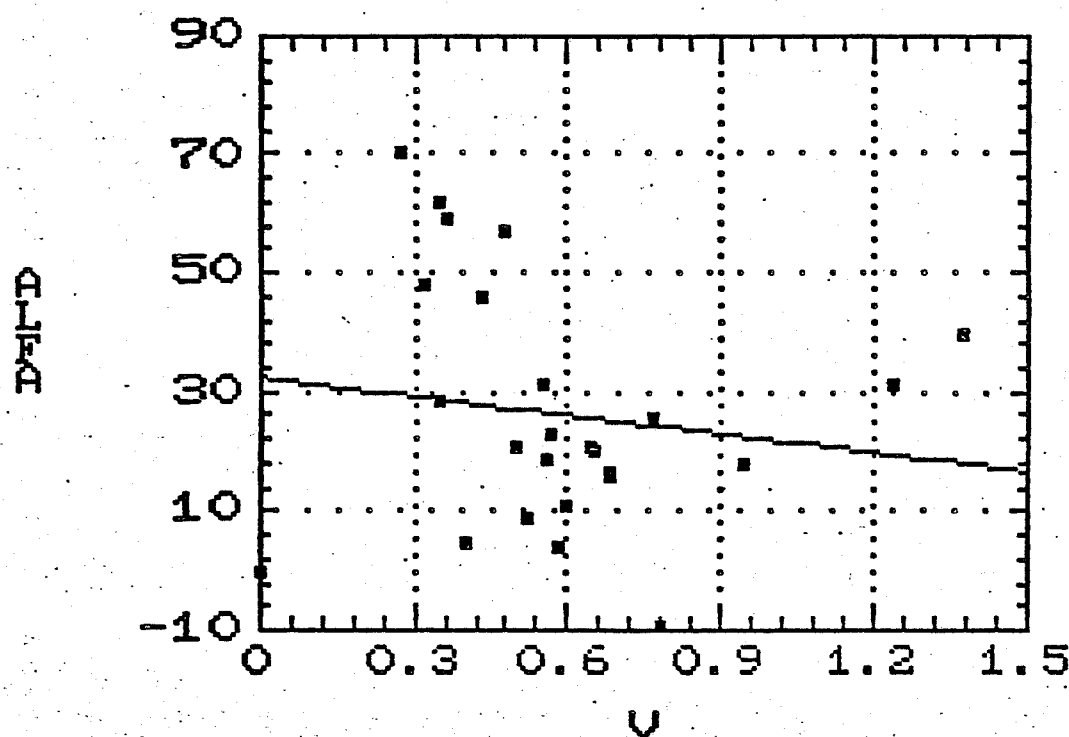


Figura 20. Correlação entre α_z e o Parâmetro Estérico v de Charton para diversos substituintes ($r = -0,145$).

1.6 Parâmetro Polar de Charton (σ_1)

Conforme o demonstra a Figura 21, a correlação obtida não é boa ($r = 0,341$) e só explica 11,61% do efeito alfa observado. Assim, o Parâmetro Polar σ_1 de Charton não parece responder pelo efeito alfa, individualmente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos estérico, de campo e conformacionais) que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. A Equação 31 mostra a correlação obtida entre α_z e o Parâmetro Polar σ_1 de Charton.

$$\alpha_z = 17,96 + 31,16 \sigma_1 \quad (31)$$

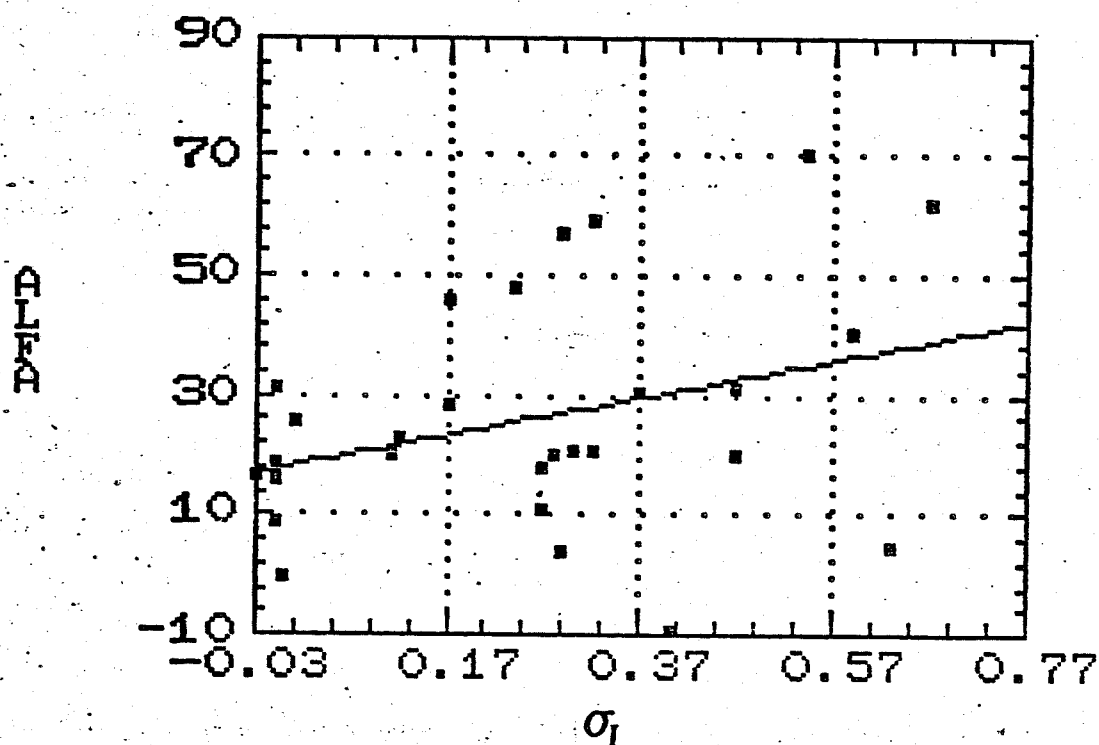


Figura 21. Correlação entre α_Z e o Parâmetro Polar σ_I de Charton para diversos substituintes ($r=0,341$).

1.7 Efeito de Campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$)

Conforme o demonstra a Figura 22, a correlação obtida não é boa ($r=0,328$) e só explica 10,76% do efeito alfa observado. Assim, o Efeito de Campo de Swain-Lupton não parece responder pelo efeito alfa, individualmente. O restante deve ser atribuído a outros efeitos (e.g. efeitos indutivo, estérico, e conformacionais) que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. A Equação 32 mostra a correlação obtida entre α_Z e o Efeito de Campo de Swain-Lupton.

$$\alpha_Z = 21,06 + 29,12 \mathcal{F} \quad (32)$$

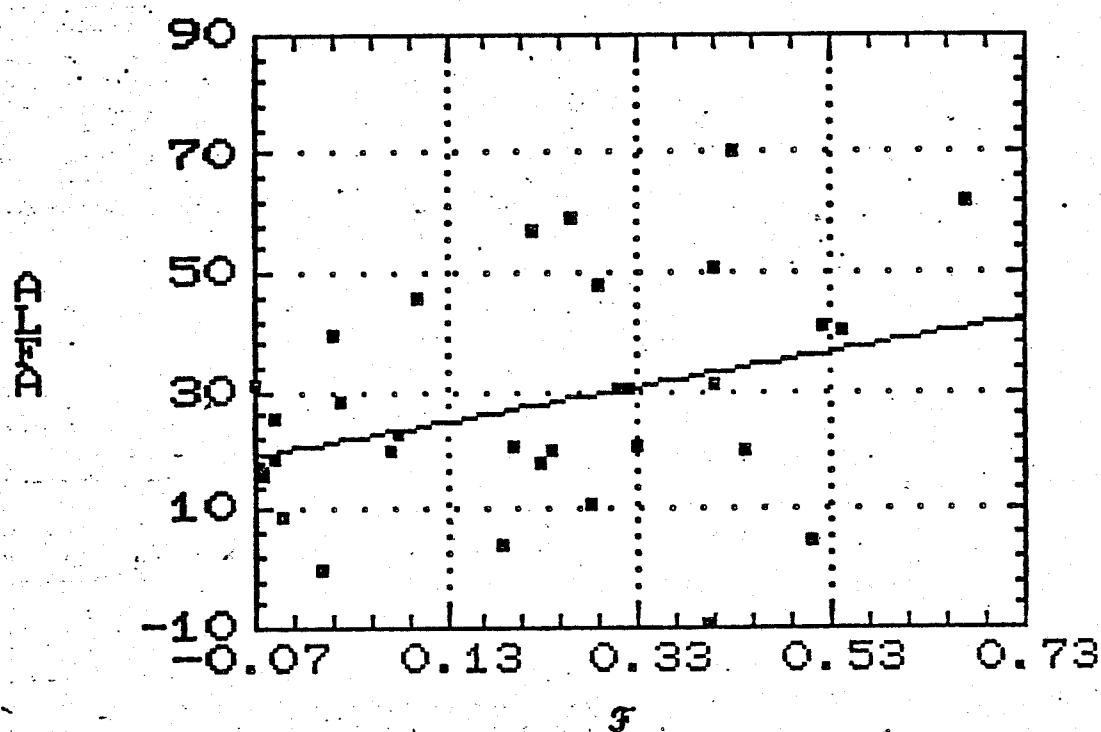


Figura 22. Correlação entre ρ_z e o Efeito de Campo de Swain-Lupton para diversos substituintes ($r=0,328$).

2. Correlações Múltiplas

A Equação da reta $y = a + bx$, onde a é o intercepto no eixo y e b é o coeficiente angular ou inclinação da reta, mostra a marcante dependência de r à inclinação da reta, o que claramente invalida a aplicação de qualquer critério rígido para avaliar a relação linear baseada exclusivamente em r . Embora o coeficiente de correlação linear r seja medida útil de bons conjuntos de testes de hipóteses, por sua magnitude indicar a probabilidade da obtenção da relação observada entre duas variáveis puramente por troca, r não reflete exatamente os desvios dos pontos da linha reta, pois depende da magnitude da inclinação do coeficiente angu-

lar da reta. Assim, pontos com pequena inclinação podem ter r menor que zero, e $r=0$ quando a inclinação da reta é zero[30]

Conforme mostramos nas Figuras 16-22 o efeito alfa do substituinte exibiu boa correlação somente com a Eletronegatividade de Pauling, o que sugere a dependência de α_z aos efeitos indutivos devidos a Eletronegatividade.

Entretanto, nos demais casos, nenhuma correlação boa, foi obtida o que poderia indicar a interdependência de tais parâmetros na determinação do efeito alfa.

A falta de correlação linear entre o efeito alfa e os diversos parâmetros eletrônicos e estéricos do substituinte, isoladamente, indica que só um parâmetro isolado, não responde pelos efeitos observados. Provavelmente, tais parâmetros operariam simultaneamente, na determinação do efeito alfa. Assim, procedeu-se a regressão múltipla entre o efeito alfa e os parâmetros polar e estérico de Taft; e entre o efeito alfa e os parâmetros estérico e polar de Charton, conforme é descrito a seguir.

2.1 Parâmetros Polar e Estérico de Charton.

Embora o coeficiente da correlação múltipla ($r=0,68$) seja mais significativo do que os coeficientes obtidos nas regressões simples, isoladamente ($r=-0,145$ e $r=0,341$ respectivamente), a correlação obtida da Figura 23, não é boa, pois explica somente 46,3% do efeito alfa observado. A Equação 33 mostra a correlação obtida entre α_z e os parâmetros polar e estérico de Charton.

$$\alpha_Z = 12,05 + 17,10v + 152,74 \sigma_1 \quad (33)$$

Assim, o fato de se ter coeficiente de σ_1 maior que o coeficiente de v indica que o efeito polar é predominante, embora exista pequena parcela do efeito estérico atuando na determinação do efeito alfa. Assim, os parâmetros polar e estérico de Charton não parecem responder pelo efeito alfa, individualmente. Coletivamente entretanto, respondem por 46,3% do efeito alfa. O restante deve ser atribuído a outros efeitos que operariam simultaneamente na determinação do efeito alfa. Isso sugere que regressão múltipla envolvendo maior número de parâmetros deverá explicar melhor o efeito alfa.

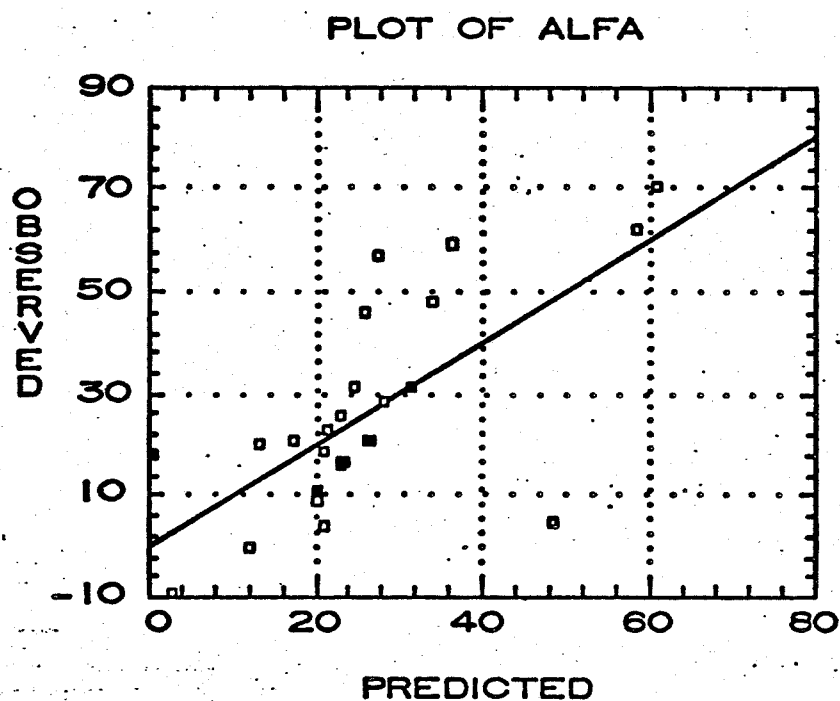


Figura 23. Correlação entre α_Z e os Parâmetros Polar e Estérico de Charton, para diversos substituintes ($r=0,68$).

2.2 Parâmetros Polar e Estérico de Taft

Como se pode observar na Figura 24, a correlação múltipla obtida entre o efeito alfa e os parâmetros polar e estérico de Taft, é excelente ($r=0,974$), estando correlacionadas segundo a Equação 34.

$$\alpha_z = 10,64 + 25,96 E_s - 110,35 \sigma^* \quad (34)$$

O fato de se ter coeficiente de σ^* maior que o coeficiente de E_s indica que o efeito polar é predominante, embora exista pequena parcela do efeito estérico atuando na determinação do efeito alfa.

A correlação obtida explica 94,84% do efeito alfa observado e sugere a dependência do efeito α_z aos parâmetros polar e estérico de Taft.

Os resultados descritos pelas correlações entre α_z e os parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, indicam claramente que o efeito α_z é resultante da contribuição de vários efeitos, pois as correlações simples (exceto a efetuada entre α_z e a Eletronegatividade), pouco satisfatórias até então, mostram significativo incremento na correlação, a medida que se inclui novos parâmetros.

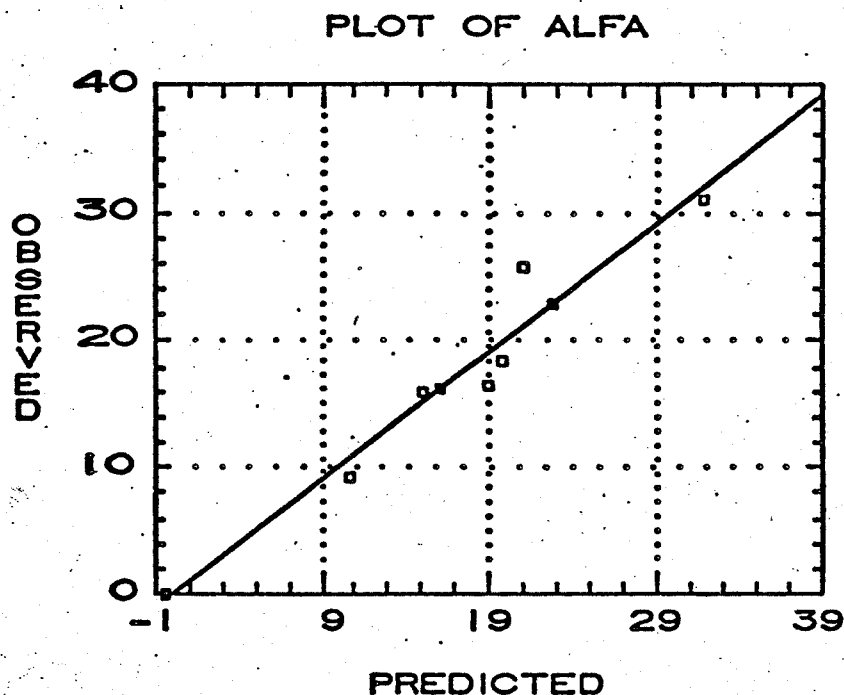


Figura 24. Correlação entre α_z e os Parâmetros Polar e Estérico de Taft, para diversos substituintes ($r=0,974$).

VIII. Conclusões

Os resultados desta tese foram discutidos amplamente no capítulo 4; entretanto é oportuno sumariá-los como segue.

A síntese dos compostos utilizados neste trabalho não apresentou muitos problemas, embora o isolamento de alguns deles tenha apresentado algumas dificuldades. A possibilidade de distinção dos isômeros anti e syn das aldoximas por espectroscopia de RMN de ^{13}C , vem a confirmar a sua importância no campo da análise conformacional.

Foi possível apresentar uma Tabela (Tabela 23, p.93) ampla sobre o efeito alfa de 36 substituintes, com valores mais pre-

cisos, em contraste com a Tabela 2 (p.22), que apresenta dados de literatura para 16 substituintes (Wehrli e Wirthlin [107]) ou para 20 substituintes (Breitmaier e Voelter [14]).

O levantamento bibliográfico efetuado demonstrou também a variabilidade do efeito alfa em função do número de átomos da cadeia carbônica, variabilidade essa que depende do tipo de substituinte em questão (Figuras 8 a 15, pp.94 a 101).

Caracterizou-se o efeito alfa para grupos tais como *i*-Pr, *t*-Bu, EtO, NMe₂, etc, até então ausentes de qualquer compilação da literatura, os quais são usualmente definidos em estudos de físico-química orgânica (Tabela 3, p.35).

Nessa Tese se confirma também a utilidade da simplificação dos métodos de cálculos empíricos proposta por Rittner[89] a uma expressão única e extremamente simples, aplicável a compostos polifuncionais, para o que utilizamos parâmetros globais, isto é, valores médios de α_Z , extremamente úteis na previsão dos deslocamentos químicos do carbono α -metilênico de compostos RZ alifáticos não ramificados.

Assim a aplicação do Método do Efeito Global, conduziu a valores calculados concordantes com os valores experimentais.

Com base nessas observações, cremos ser de extrema conveniência, que os valores tabelados dos efeitos empíricos sejam extendidos a um maior número de substituintes, determinando-se valores dos efeitos α, β, γ e δ , com os quais poder-se-ia calcular os deslocamentos químicos de ¹³C dos diversos carbonos metilênicos de cadeias lineares.

A análise das correlações simples e múltiplas efetuadas entre o efeito alfa e os diversos parâmetros eletrônicos e estéricos dos substituintes, indicaram que eles devem operar simultaneamente na determinação do efeito alfa. A excelente correlação obtida entre o efeito alfa e os parâmetros polar e estérico de Taft, e entre o efeito alfa e a eletronegatividade, sugerem que o efeito alfa depende da natureza do substituinte, particularmente, dos efeitos indutivos devido a eletronegatividade, e dos efeitos estéricos e eletrônicos que governam o isomerismo rotacional do substituinte.

Finalizando, demonstra-se que a utilização da espectroscopia de RMN de ^{13}C conduz a informações importantes sobre a estrutura molecular, e aos efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos.

Capítulo 5

Parte Experimental

1. Instrumentação Geral

1.1 Espectros de RMN de Hidrogênio-1

Os espectros de RMN de Hidrogênio-1 foram determinados no espectrômetro Varian, modelo T-60, operando em condições usuais de radiofrequência de 60 MHz e campo magnético de 14100 gauss com varredura de 500 Hz; e no espectrômetro Brucker, modelo AW-80 operando a 80 MHz.

1.2 Espectros de RMN de Carbono-13

Os espectros de RMN de Carbono-13 foram registrados no espectrômetro Varian, modelo XL-100. As características essenciais e as condições típicas de trabalho foram:

- trava externa: sinal do ^2H através de um tubo concêntrico à amostra contendo D_2O ;
- frequência: 25,2 MHz;
- temperatura: $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$;
- velocidade de rotação da amostra: 10 rps;
- tubo da amostra, diâmetro externo: 12 mm;
- largura de varredura: 6151 Hz;
- modo: Transformada de Fourier;
- duração do pulso: 15 μs ;
- intervalo entre dois pulsos consecutivos: 0,3-0,4 s;

- . tempo de aquisição: 0,666 s;
- . número de transientes acumulados: 6000;
- . número de pontos dados: 8192;
- . desacoplador de prótons: 2-3 ppm abaixo do sinal da referência (TMS).
- . largura da banda de ruído branco: 2,5 KHz;
- . solvente: CCl_4
- . concentração da amostra: 2 M;
- . referência interna: TMS;
- . erro médio nos valores de δ : $\pm 0,1\text{ppm}$.

1.3 Cálculos

Todas as correlações expostas no texto foram efetuadas em microcomputador Dicom-PC, equipado com impressora Emilia-PC, usando o programa de Análise de Regressão STATGRAF.

2. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas na determinação dos espectros de RMN foram preparadas como segue, dependendo do núcleo observado:

RMN de Hidrogênio-1

- . solvente: CCl_4 , contendo 1% (V/V) de TMS.
- . substrato: 1-2.10% (p/V).

RMN de Carbono-13

- . solvente: CCl_4 , contendo 1% (V/V de TMS).
- . substrato: 2 mmol/ml.

3. Solventes e Reagentes

Nas preparações dos compostos foram usados solventes de qualidade técnica ou p.a.; purificados segundo métodos usuais [42,87]. Nas determinações dos espectros foram utilizados solventes para espectroscopia, como o CCl_4 (Merck, Uvassol) p.e. $76,5^\circ\text{C}$ $d=1,594$ g/ml.

Reagentes: Formaldeído (Merck); Ácido Fórmico (Merck); Etilamina (Aldrich); Ftalimida (Riedel); Carbonato de Potássio (Reagen); 1-Bromopropano (Aldrich); Hidrato de Hidrazina (Aldrich); Sódio (Aldrich); Dicromato de Sódio (C.Erba); Carbonato de Sódio (Quimis); Butiraldeído (Riedel); Cloridrato de Hidroxilamina (Riedel); Propanol (Baker); Ácido Sulfúrico (Merck); Ácido Clorídrico (Riedel); Etanol (Merck); Ácido Bromídrico (Baker); Dimetilamina preparada a partir do cloridrato e previamente ampolada nesse laboratório[8]; Dietilamina (Fluka); 1-Bromopentano (Aldrich); Ácido Iodídrico (Aldrich); Caproato de Etila (Merck); Iodeto de Metila (Aldrich); Iodeto de Etila (Aldrich); Tiouréia (Reagen). Cloreto de Acetila (Aldrich).

4. Compostos purificados ou Sintetizados.

Cloreto de Acetila (21)

O composto cloreto de acetila de procedência comercial foi destilado em coluna de vigreux, obtendo-se um líquido incolor de p.e. 49°C (lit.[18] p.e $51-52^{\circ}\text{C}/720$ Torr).

Espectro de RMN de H-1 n $^{\circ}$ 1 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 n $^{\circ}$ 1 no Apêndice B.

N-n-Pentilftalimida (1) [82,91]

Em balão de 3 bocas equipado com funil de adição, condensador de refluxo e sistema de agitação e aquecimento adicionou-se 18,0g (0,12 moles) de ftalimida dissolvida em 50 ml de dimetilformamida e, via funil de adição 15,1g (0,10 moles) de 1-Bromo-n-pentano dissolvidos em 30 ml de dimetilformamida. A seguir, adicionou-se 30 ml (0,12 moles) de sol. 4M de KOH em metanol, mantendo-se a mistura reacional sob agitação a $50-55^{\circ}\text{C}$, durante 6h. Resfriou-se à temperatura ambiente e transferiu-se para um funil de separação, adicionando-se 30 ml de clorofórmio e 100 ml de água destilada. Separou-se a fase orgânica e a fase aquosa foi submetida a duas extrações com 20 ml de clorofórmio, que foram reunidas à fase orgânica e esta, a seguir, lavada com 60 ml (0,12 moles) de sol. 2M de NaOH e 6 vezes com 80 ml de água destilada. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e removeu-se o solvente no evaporador rotatório, destilando-se a vácuo, obteve-

se 12,4g (57%) de um líquido amarelado de p.e 140°C/3 Torr. (lit. [77] p.e 175°C/14 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 21 no Apêndice A.

n-Pentilamina (2) [110]

Método 1: Em balão de 3 bocas de 500 ml equipado com funil de adição, condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 6,08g (0,160 moles) de hidreto de lítio e alumínio e 250 ml de eter seco e, via funil de adição 12,12g (0,120 moles) de valeramida em suspensão de 50 ml de eter seco. Aqueceu-se a refluxo durante 2 h. A seguir o balão foi resfriado e adicionou-se 20 ml de água destilada e 8,32g (0,208 moles) de NaOH dissolvidos em 20 ml de água destilada. Destilou-se o eter e a amina (p.e 92°C) através da mesma coluna de fracionamento, e o balão contendo a amina destilada foi refrigerado e acidulado com 13,0g (0,132 moles) de HCl conc.(37% V/V), e a mistura foi submetida ao evaporador rotatório até cristalização do resíduo. A seguir o resíduo foi dissolvido em 10 ml de água destilada, refrigerado e alcalinizado com 5,6g (0,140 moles) de NaOH em lentilhas, destilando-se a amina a 92°C. A redestilação sobre sódio metálico (100 mg) forneceu 5,46g (52%) de um líquido incolor de p.e 101°C (lit.[53] p.e 103°C). Espectro de RMN de H-1 nº 7 no Apêndice A.

n-Pentilamina (2) [42,74]

Método 2: Em balão de 3 bocas de 125 ml equipado com condensador de refluxo protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro, funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 7,38g (0,034 moles) de N-n-Pentilftalimida (ver composto 1, pg.124) em 50 ml de metanol absoluto, aquecendo-se até refluxo e, via funil de adição 1,71g (0,034 moles) de hidrato de hidrazina dissolvidos em 10 ml de metanol, e aqueceu-se a mistura reacional sob refluxo durante 1 h. A seguir via funil de adição adicionou-se 25 ml de água destilada, e o balão foi refrigerado e acidulado com 9,90g (0,010 moles) de HCl conc.(37% V/V). A seguir procedeu-se a filtração à vácuo, lavando-se o precipitado 3 vezes com 10 ml de água destilada e o filtrado evaporado no evaporador rotatório, até cristalização do resíduo. A seguir o conteúdo do balão foi dissolvido em 10 ml de metanol e alcalinizado com 8,4g (0,150 moles) de KOH em lentilhas dissolvidas em 20 ml de metanol, destilando-se na mesma coluna de fracionamento o álcool a 64°C e a amina a 96°C. Redestilou-se a amina sobre sódio metálico (100 mg) obtendo-se 2,57g (87%) de um líquido incolor de p.e.101°C(lit.[53] p.e 103°C). Espectro de RMN de H-1 nº 7 no Apêndice A.

n-Butilamina (3) [72]

Em balão de 3 bocas de 500 ml equipado com condensador de refluxo, funil de adição e sistema de aquecimento e agitação, adicionou-se 3,70g (0,043 moles) de butiraldoxima dissolvidas em

50 ml de etanol absoluto seco. Aqueceu-se até ebulição do álcool, após o que interrompeu-se o aquecimento e a temperatura foi mantida pela adição de 12,0g (0,522 Atg) de sódio metálico em pedaços, pela boca do balão. Em seguida adicionou-se, via condensador, álcool seco até todo o sódio reagisse. A seguir a amina foi destilada a 79°C e coletada em 20ml de sol.aq. HCl 50% V/V. Evaporou-se a solução aquosa no evaporador rotatório e o resíduo incolor foi dissolvido em 10 ml de água destilada, resfriando-se a solução e alcalinizando-se-a com 2,0g (0,050 moles) de NaOH em lentilhas. O produto foi destilado a 74°C e redestilado sobre sódio metálico (100mg) obtendo-se 1,88g (60%) de um líquido incolor de p.e 76°C (lit.[10] p.e 76°C). Espectro de RMN de H-1 n° 4 no Apêndice A.

Propionaldoxima (4) [11]

Em balão de duas bocas de 50 ml, equipado com funil de adição, dedo frio (contendo gelo seco e etanol), sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 3,31g (0,057 moles) de propanal e 5,00g (0,072 moles) de cloridrato de hidroxilamina dissolvidos em 20 ml de água destilada e, via funil de adição 4,05g (0,038 moles) de carbonato de sódio dissolvidos em 20 ml de água destilada. Aqueceu-se a refluxo durante 1h. A seguir transferiu-se a mistura de reação para um funil de separação separando-se a fase oleosa superior, acrescentou-se éter etílico e lavou-se duas vezes com água destilada. Secou-se com sulfato de sódio anidro e filtrou-se. Eliminou-se o éter no evaporador rotatório e o resíduo foi destilado a vácuo, obtendo-se 4,16g (50%) de um líquido incolor de p.e

61°C/23 Torr (lit.[6] p.e 131-131,5°C).

Espectro de RMN de H-1 nº 3 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 2 no Apêndice B.

n-Butiraldoxima (5) [11]

Em balão de duas bocas de 50 ml, equipado com condensador de refluxo, funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 12,0g (0,173 moles) de cloridrato de hidroxilamina dissolvidos em 20 ml de água destilada e 9,14g (0,086 moles) de carbonato de sódio dissolvidos em 20 ml de água destilada e, via funil de adição 10,1g (0,140 moles) de butiraldeído, mantendo-se a mistura reacional sob refluxo durante 1h. Após a reação, a fase aquosa superior foi separada através de um funil de separação, extraída com éter etílico e lavada com água destilada, secando-se a fase etérea sobre sulfato de sódio anidro. Filtrou-se a solução etérea e removeu-se o éter no evaporador rotatório, destilando-se a vácuo a butiraldoxima, obtendo-se 7,56g (75%) de um líquido incolor de p.e. 63°C/25 Torr. (lit.[78] p.e 152°C/715 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 5 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 3 no Apêndice B.

Propanal (4) [42,56]

Em balão de 3 bocas equipado com funil de adição, coluna de fracionamento, sistema de agitação e aquecimento, foram aquecidos 30,0g (0,50 moles) de n-propanol até a ebulição (96°C). A se-

guir durante 30 min. adicionou-se, via funil de adição, a mistura oxidante: 43,7g (0,167 moles) de dicromato de sódio dissolvidos em 100 ml de água destilada e 67,5g (0,675 moles) de ácido sulfúrico conc.(98% V/V), mantendo-se a mistura reacional sob vigorosa ebulição. Após a adição aquece-se por mais 15 min.sob forte agitação. O aldeído foi destilado e secado sobre sulfato de sódio anidro. Redestilou-se, obtendo-se 7,25g (25%) de um líquido incolor de p.e 50°C (lit.[19] p.e 49,5°C/740 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 2 no Apêndice A.

N,N-Dimetil-N-etilamina (Z) [26,81]

Em balão de duas bocas de 50 ml equipado com funil de adição, dedo frio (contendo gelo seco e etanol), sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 15,8g (0,342 moles) de ácido fórmico e 4,50g (0,150 moles) de aldeído fórmico. A seguir via funil de adição, adicionou-se 4,40g (0,068 moles) de etilamina de uma sol.aq. a 70% e a mistura foi aquecida sob refluxo durante 3 h. Em seguida foi resfriada e acidulada com 6,90g (0,070 moles) de ácido clorídrico conc.(37% V/V) e evaporada em evaporador rotatório. O resíduo incolor foi dissolvido em 10 ml de água destilada, resfriado e alcalinizado com 3,2g (0,080 moles) de NaOH em lentilhas. O produto foi destilado, p.e 34°C e redestilado sobre sódio metálico (100mg) e ampolado sob atmosfera de nitrogênio, obtendo-se 3,50g (70%) de um líquido incolor de p.e 36°C (lit.[49] p.e 36-38°C). Espectro de RMN de H-1 nº 6 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 4 no Apêndice B.

N,N-Dimetil-N-n-propilamina (8) [116]

Em balão de 3 bocas de 125 ml (refrigerado a -40°C em banho de gelo seco e etanol) equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), tubo secante de cloreto de cálcio anidro, funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 50 ml de eter seco e 13,60g (0,030 moles) de dimetilamina seca, previamente ampolada e, via funil de adição 12,46g (0,10 moles) de brometo de n-propila em 20 ml de eter seco mantendo-se sob agitação durante 6 horas a -20°C . Deixou-se repousar, no "Freezer", durante 3 dias. A seguir filtrou-se e o filtrado foi resfriado e acidulado com 14,80g (0,15 moles) de HCl conc. (37%V/V) e submetido ao evaporador rotatório até cristalização do resíduo. O resíduo incolor foi dissolvido em 10 ml de água destilada, refrigerado e alcalinizado com 8,0g (0,20 moles) de NaOH em lentilhas e a amina destilada a 54°C . Foi redestilada sobre sódio metálico (100mg), obtendo-se 6,96g (80%) de um líquido incolor de p.e. 60°C (lit.[49] p.e $65-66^{\circ}\text{C}$).

Espectro de RMN de H-1 nº 8 no Apêndice A

Espectro de RMN de C-13 nº 5 no Apêndice B

N,N-Dimetil-N-n-butilamina (9) [26,81]

Em balão de duas bocas de 50 ml equipado com funil de adição, dedo frio (contendo gelo seco e etanol), sistema de agitação e aquecimento adicionou-se 7,65g (0,089 moles) de aldeído fórmico sol.aq. 35% e 9,52g (0,203 moles) de ácido fórmico sol.aq. 98% e via funil de adição 2,96g (0,040 moles) de n-butilamina.

Aqueceu-se a refluxo por 3h. e a seguir a mistura foi resfriada e acidulada com 4,93g (0,050 moles) de HCl conc.(37% V/V). Evaporou-se em evaporador rotatório e o resíduo foi dissolvido em 10 ml de água destilada, resfriado e alcalinizado com 2,40g (0,060 moles) de NaOH em lentilhas, e a amina destilada a 85°C. Redestilada sobre sódio metálico (100mg) obteve-se 2,42g (60%) de um líquido incolor de p.e 95°C (lit.[29] p.e 96°C).

Espectro de RMN de H-1 nº 13 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 8 no Apêndice B.

N,N-Dimetil-N-n-pentilamina (10) [26,81]

Em balão de 2 bocas de 50 ml equipado com funil de adição, dedo frio (contendo gelo seco e etanol), sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 10,6g (0,23 moles) de ácido fórmico sol.aq.98% e 8,86g (0,103 moles) de aldeído fórmico sol.aq.35%, e via funil de adição 4,0g (0,046 moles) de n-pentilamina. Aqueceu-se a refluxo por 3h. e a seguir a mistura foi resfriada e acidulada com 4,93g (0,050 moles) de HCl conc.(37% V/V). Evaporou-se no evaporador rotatório e o resíduo foi dissolvido em 10 ml de água destilada, resfriado e alcalinizado com 2,40g (0,060 moles) de NaOH em lentilhas, e a amina destilada a 100°C. Redestilada sobre sódio metálico (100 mg), obteve-se 3,2g (60%) de um líquido incolor de p.e 120 °C (lit.[12] p.e 123°C).

Espectro de RMN de H-1 nº 15 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 10 no Apêndice B.

N-N-Dietil-N-n-propilamina (11) [116]

Em balão de 3 bocas de 125 ml equipado com condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 7,50g (0,10 moles) de dietilamina a 98% dissolvidos em 20 ml de dioxano seco e, via funil de adição 12,4g (0,10 moles) de 1-bromopropano em 20 ml de dioxano seco. A mistura foi aquecida sob refluxo durante 3 h. Após resfriar foi alcalinizada com 5,0g (0,125 moles) de NaOH dissolvidos em 10 ml de água destilada e a amina destilada. A fração destilada a 80°C foi redestilada sobre sódio metálico (100mg) obtendo-se 9,7g (84%) de um líquido incolor de p.e. 105°C (lit.[63] p.e 111,5-112,5°C/750 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 16 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 11 no Apêndice B.

N-N-Dietil-N-n-pentilamina (12) [116]

Em balão de 3 bocas de 125 ml equipado com condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 7,50g (0,10 moles) de dietilamina a 98% em 20 ml de dioxano seco e, via funil de adição 15,2g (0,10 moles) de 1-bromo-n-pentano em 20 ml de dioxano seco. A mistura foi aquecida sob refluxo durante 3 h. Após resfriar foi alcalinizada com 4,8g (0,12 moles) de NaOH dissolvidos em 10 ml de água destilada e a amina destilada. A fração destilada a 120°C foi redestilada a pressão reduzida

sobre sódio metálico (100mg) obtendo-se 8,6g (60%) de um líquido incolor de p.e. $50^{\circ}\text{C}/20$ Torr. (lit. [27] p.e $155-157^{\circ}\text{C}/760$ Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 19 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 14 no Apêndice B.

N-N-Dietil-N-n-hexilamina (13) [116]

Em balão de 3 bocas de 125 ml equipado com condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 3,70 g (0,050 moles) de dietilamina a 98% em 20 ml de dioxano seco e, via funil de adição 6,60g (0,040 moles) de 1-bromo-n-hexano e 2,20g (0,010 moles) de 1-iodo-n-hexano dissolvidos em 20 ml de dioxano seco. A mistura foi aquecida sob refluxo durante 3 h. Após resfriar foi alcalinizada com 2,4g (0,06 moles) de NaOH dissolvidos em 10 ml de água destilada e a amina destilada. A fração destilada a 96°C , foi redestilada sobre sódio metálico (100mg) a pressão reduzida, obtendo-se 6,28g (80%) de um líquido incolor de p.e. $80^{\circ}\text{C}/25$ Torr. (lit. [88] p.e $181-183^{\circ}\text{C}$).

Espectro de RMN de H-1 nº 20 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 15 no Apêndice B.

1-Bromo-n-hexano (14) [42]

Em balão de 3 bocas de 250 ml equipado com condensador de refluxo, funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 10,2g (0,10 moles) de 1-hexanol e 33,8g (0,20 moles)

de HBr sol.aq.48% e, via funil de adição 10,0g (0,10 moles) de ácido sulfúrico conc. A mistura foi aquecida sob refluxo durante 6 h. Após esfriar, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação, lavado com água destilada e a fase orgânica, separada e agitada com 1/3 de seu volume em ácido sulfúrico conc.gelado. A seguir foi lavada com sol. aq.a 10% de carbonato de sódio até pH alcalino, secada sobre cloreto de cálcio anidro, filtrada e destilada a pressão reduzida, obtendo-se 6,40g (40%) de um líquido incolor de p.e. 50°/20 Torr.(lit.[83] p.e 154,6°C/760 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 10 no Apêndice A.

1-Iodo-n-hexano (15) [90]

Em balão de 3 bocas de 500ml equipado com condensador de refluxo, funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 117,5g (0,45 moles) de HI conc.(49% V/V) ao qual borbulhou-se durante 2 h. corrente de gás hidrogênio. A seguir, o balão foi resfriado e adicionou-se 3,1g (0,10 Atg) de fósforo vermelho previamente tratado, e via funil de adição 5,10g (0,05 moles) de 1-hexanol. A mistura reacional foi mantida sob refluxo durante 6 h. Após resfriar, o conteúdo do balão foi filtrado a vácuo e ao filtrado adicionou-se 5,00g (0,05 moles) de HCl conc.(37% V/V). A seguir o filtrado foi transferido para um funil de separação e a fase orgânica foi separada, lavada com água destilada, e com sol. aq.de bicarbonato de sódio a 10% até pH alcalino e novamente com água. Foi secada sobre cloreto de cálcio anidro e filtrada. Destilando-se a pressão reduzida, obteve-se 4,24g (40%) de um líquido

incolor de p.e 65°C/12 Torr. (lit.[67] p.e 181,4°C/ 746,8 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 11 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 6 no Apêndice B.

n-Hexanol (16) [110]

Em balão de 2 bocas de 500 ml equipado com condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), sistema de agitação e aquecimento e funil de adição, adicionou-se 15,2g (0,40 moles) de hidreto de lítio e alumínio em 100 ml de eter seco, e via funil de adição, 43,3g (0,30 moles) de caproato de etila em 50 ml de eter seco. Aqueceu-se sob refluxo durante 6h. A seguir o balão foi resfriado e adicionou-se 26,4g (0,30 moles) de acetato de etila, 100 ml de água destilada e 18g (0,45 moles) de NaOH dissolvidos em 100ml de água destilada. O conteúdo do balão foi transferido para tubos de centrífuga e centrifugado 20 min. a 2000 rpm. O sobrenadante foi decantado, transferido para funil de separação, e a fase orgânica foi separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o solvente evaporado no evaporador rotatório. Destilou-se à pressão reduzida obtendo-se 24,6 g (80%) de um líquido incolor de p.e 64°C/20 Torr. (lit.[67] p.e 157,2°C/740,8 Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 9 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 16 no Apêndice B.

Eter metil-n-hexílico (17) [42]

Em balão de 3 bocas de 50 ml equipado com condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 10,2g (0,10 moles) de 1-hexanol dissolvidos em 25 ml de eter seco e 1,15g (0,05 Atg) de sódio metálico. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo durante 2 h. até todo o sódio reagir. Após resfriar, via funil de adição adicionou-se 7,10g (0,05 moles) de iodeto de metila e a mistura foi novamente aquecida sob refluxo durante 2 h. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o produto destilado, obtendo-se 4,35g (75%) de um líquido incolor de p.e. 120°C (lit. [64] p.e 124-125°C).

Espectro de RMN de H-1 nº 14 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 9 no Apêndice B.

Eter etil-n-hexílico (18) [42]

Em balão de 3 bocas de 50 ml equipado com condensador de refluxo (protegido com tubo secante de cloreto de cálcio anidro), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 10,2g (0,10 moles) de 1-hexanol dissolvidos em 25 ml de eter seco e 1,15g (0,05 Atg) de sódio metálico. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo durante 2 h. até todo o sódio reagir. Após resfriar, via funil de adição adicionou-se 5,6g (0,05 moles) de brometo de etila e a mistura foi novamente aquecida sob refluxo durante 2 h. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o

produto destilado, obtendo-se 5,20g (80%) de um líquido incolor de p.e. $136\pm C$ (lit.[106] p.e $140,7-142,2\pm C/730$ Torr).

Espectro de RMN de H-1 nº 17 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 12 no Apêndice B.

n-Hexanotiol (19) [40]

Em balão de 3 bocas de 250 ml equipado com condensador de refluxo (conectado com tubo de latex imerso em solução alcalina de permanganato de potássio a 10%), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento adicionou-se 12,75g (0,125 moles) de 1-hexanol e 9,50g (0,125 moles) de tiouréia e, via funil de adição 63,3g (0,375 moles) de HBr conc.(48% V/V). A mistura reacional foi aquecida sob refluxo durante 8 h. Após resfriar via funil de adição adicionou-se 16,0g (0,40 moles) de NaOH dissolvidos em 50 ml de água e nitrogênio gasoso foi passado sobre a superfície do líquido durante o aquecimento sob refluxo de 2 h.sem agitação. Após resfriar o conteúdo do balão foi transferido para funil de separação, removendo-se a fase orgânica. À fase aquosa adicionou-se sol. aq. de ácido sulfúrico (10 ml dissolvidos em 40 ml de água destilada) procedendo-se a 3 extrações com 20 ml de eter que foram reunidas à fase orgânica. O solvente foi removido no evaporador rotatório e a mercaptana foi secada sobre drierite, filtrada e destilada sob pressão reduzida obtendo-se 9,6g (65%) de um líquido incolor de odor fétido, de p.e $60\pm C/30$ Torr.(lit.[105] p.e $152,5\pm C/762$ Torr). Espectro de RMN de H-1 nº 12 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 nº 7 no Apêndice B.

Etiltio-n-hexano (20) [105]

Em balão de 3 bocas de 125 ml equipado com funil de adição, sistema de agitação e aquecimento e condensador de refluxo (conectado com tubo de latex imerso em sol.alcalina de permanganato de potássio a 10%), adicionou-se 1,6g (0,04 moles) de NaOH dissolvidos em 30 ml de água destilada e via funil de adição 4,25g (0,036 moles) de 1-hexanotiol (v.composto 19 pg.137). A mistura foi mantida sob vigorosa agitação durante 1 h. A seguir, via funil de adição adicionou-se 4,0g (0,036 moles) de brometo de etila e a mistura foi mantida sob refluxo durante 8 h. Após resfriar, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação removendo-se a fase orgânica, que foi lavada com sol. aq. de NaOH a 10%, secada sobre drierite, filtrada e destilada a pressão reduzida, obtendo-se 3,15g (60%) de um líquido incolor de p.e 80°C/48 Torr. (lit.[44] p.e 170-176°C).

Espectro de RMN de H-1 n° 18 no Apêndice A.

Espectro de RMN de C-13 n° 13 no Apêndice B.

Propilamina (22) [17,110]

Em balão de 250 ml equipado com dedo frio (contendo gelo seco e etanol), funil de adição e sistema de agitação e aquecimento, adicionou-se 2,3g (0,06 moles) de hidreto de lítio e alumínio e 100 ml de eter seco e, via funil de adição 3,3g (0,045 moles) de propionaldoxima dissolvidos em 50 ml de eter seco. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo durante 2 h. A seguir o balão foi

resfriado, adicionando-se 20 ml de água destilada e 3,2 g (0,08 moles) de NaOH dissolvidos em 20 ml de água destilada. O conteúdo do balão foi filtrado a pressão reduzida e o solvente foi removido por destilação. Determinou-se o espectro de RMN de H-1 que não indicou qualquer evidência de formação do produto desejado.

Metiltio-n-hexano (23) [13,105]

Em balão de 3 bocas de 125 ml equipado com funil de adição, sistema de agitação e aquecimento e condensador de refluxo (conectado com tubo de latex imerso em sol.alcalina de permanganato de potássio a 10%), adicionou-se 1,6g (0,04 moles) de NaOH dissolvidos em 30 ml de água destilada e via funil de adição 4,25g (0,036 moles) de 1-hexanotiol (v.composto 12 pg.137). A mistura foi mantida sob vigorosa agitação durante 1 h. A seguir, via funil de adição adicionou-se 5,10g (0,036 moles) de iodeto de metila e a mistura foi mantida sob refluxo durante 8 h. Após resfriar, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação removendo-se a fase orgânica, que foi lavada com sol. aq. de NaOH a 10%, secada sobre drierite, filtrada e destilada a pressão reduzida. Determinou-se o espectro de RMN de H-1 que não indicou qualquer evidência de formação do produto desejado.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ALBERTS, V.; CUTHBERTSON, M.J.; HAWKER, D.W.; WELLS, P.R..
"Hydrogen-1, Carbon-13 and Silicon-29 NMR Spectra of Ally-
lic Trimethylsilanes", Org.Magn.Reson. 22: 556-560 (1984).
2. ALLRED, A.L.. "Electronegativity Values from Thermochemical
Data". J.Inorg.Nucl.Chem. 12: 215-221 (1961).
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). "Standard Defi-
nitions of Terms, Symbols, Conventions, and References Re-
lating to High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
Spectroscopy", ANSI/ASTM E386-78. Reimpreso por Norell,
Inc., Landville, 1979.
4. BAILEY, W.; WIBERG, K.B.. "Intrinsic Linear Interrelationships
among Physical and Spectroscopic Properties of Halogen-
containing Molecules", J.Org.Chem. 46: 4225-4230 (1981).
5. BAILEY, W.; CIOFFI, E.A.; WIBERG, K.B.. "Nature of Substituent
Effect in NMR Spectroscopy. 2.Factor Analysis of Carbon-13
Chemical Shifts in Unsaturated and Aromatic Halides". J.Org.
Chem. 46: 4219-4225 (1981).
6. BAMBERGER, F.; SCHEUTZ, T.. "Ueber Oxydation Aromatishcher und
Aliphatischer Aldoxime, Ber. 34: 2023-2033 (1901)

7. BARBARELLA, G.; DEMBECH, P.; GARBESI, A.; FAVA, A.. "Carbon-13 NMR of Organosulphur Compounds. I-The Effects of Sulphur Substituents on the Carbon-13 Chemical Shifts of Alkyl Chains and of S-Heterocycles". Org. Magn. Reson., 8: 108-114 (1976).
8. BASSO, E.A.. Iese de Mestrado, Campinas 1987.
9. BEIERBECK, H.; SAUNDERS, J.K.. "The Semiempirical Derivation of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts. Hydrocarbons, Alcohols, Amines, Ketones, and Olefines", Can. J. Chem., 55: 2813-2828 (1977).
10. BOOKMAN, S.. "Ueber β -und γ -Aethoxybutylamin", Ber., 28: 3111-3121 (1895).
11. BOUSQUET, E.W.; CAROTHERS, W.H.; MCEWEN, W.L.. "Heptaldoxime" Org. Synth. Coll. 2: 313-315 (1943).
12. BRAUN, J.; TEUFFERT, W.. "Ueber das Pirylen", Ber., 61: 1092-1099 (1928).
13. BRAUN, Von J.; TEUFFERT, W.; WLEIBBACH, L.. "Über den Zerfall quartärer Ammonium und Sulfonium Hydroxyde. IV" Justus Liebigs Ann. Chem., 472: 121-142 (1929)

14. BREITMAIER, E.; VOELTER, W.. "Carbon-13 NMR Spectroscopy, Methods and Applications in Organic Chemistry". Verlag Chemie, Weinheim, 1978, 2^e ed.
15. BROWN, H.C...; YOON, N.M.. "Selective Reductions. X Reaction of Aluminum Hydride with Selected Organic Compounds Containing Representative Functional Groups. Comparison of the Reducing Characteristics of Lithium Aluminum Hydride and its Derivatives", J. Am. Chem. Soc. **88**: 1464-1472, (1966)
16. BROWN, T.D.. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Substituted Linear Alkanes", Tese de Doutorado, Utah, 1965.
17. BROWN, W.G.; "Reduction by Lithium Aluminum Hydride", Org. React. **6**:469-509 (1951)
18. BRUHL, J.W.. "Die Chemische Constitution Organisches Korper in Beziehung Zu deren Dichte und Ihrem Vermogen das Licht Fortzupflanzen" Justus Liebigs Ann. Chem. **203**:1-63 (1880)
19. BRUHL, J.W.. "Die Chemische Constitution Organischer Korper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermogen das Licht Fortzupflanzen", Justus Liebigs Ann. Chem. **200**:139-231 (1880).
20. BUCCI, P.. "Tentative Interpretation of Carbon-13, Hidrogen-1 NMR Chemical Shifts in Simple Methyl and Ethyl Derivatives". J. Am. Chem. Soc. **90**: 252-253 (1968).

21. CARNEIRO, P.I.B..dados desta Tese de Mestrado..
22. CHARTON, M.."Definition of Inductive Substituent Constants".
Org.Chem. 29: 1222-1227 (1964).
23. CHARTON, M.."Steric Effects.I-Esterification and Acid-Catalyzed Hydrolysis of Esters". J.Am.Chem.Soc. 97:1552-1556 (1975).
24. CHARTON, M.."The Prediction of Chemical Lability Through Substituent Effects", em E.B. Roche (ed.) Design of Biopharmaceutical Properties Through Prodrugs and Analogs, American Pharmaceutical Association, Washington, 1977.
25. CHARTON, M.."Electrical Effect Substituent Constants for Correlation Analysis".Prog.Phys.Org.Chem. 13:119-251 (1981).
26. CLARKE, H.T.; GILLESPIE, H.B.; WEISSHAUS, S.Z.."The Action of Formaldehyde on Amines and Amino Acids"J.Am.Chem.Soc. 55: 4571-4587 (1933).
27. COFFMAN, D.D.."Acetylene Polymers and their Derivatives.XXII. α -Dialkylaminomethyl- β -vinylacetylenes", J.Am.Chem.Soc. 57: 1978-1980 (1935).
28. COUPERUS, P.A.; CLAGUE, A.D.H.; VAN DONGEN, J.P.C.M.."Carbon-

- 13 Chemical Shifts of Some Model Olefins", *Org. Magn. Reson.* **8**:426-431 (1976).
29. COUPERUS, P.A.; CLAGUE, A.D.H.; VAN DONGEN, J.P.C.M.. "Carbon-13 Chemical Shifts of some Model Carboxylic Acids and Esters". *Org. Magn. Reson.* **11**: 590-597 (1978).
30. DAVIS, W.H.Jr.; PRYOR, W.A.. "Measures of Goodness of Fit in Linear Free Energy Relationships" *J. Chem. Educ.* **53**: 285-287 (1976)
31. DELSETH, C.; KINTZINGER, J.P.. "Ressonnance Magnétique Nucléaire de Carbon-13 et Oxygene-17 d'Ethers Aliphatiques. Effectsy entre les Atomes d'Oxygen et de Carbone". *Helv. Chim. Acta*, **61**:1327-1334 (1978).
32. EGGERT, H.; DJERASSI, C.. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Acyclic Aliphatic Amines, *J. Am. Chem. Soc.* **95**: 3710-3718 (1973).
33. EJCHART, A.. "Substituent Effect of The Nitro Group on Alkanes in Carbon-13 NMR Spectroscopy", *Org. Magn. Reson.* **10**: 263-264 (1977).
34. EJCHART, A.. "Substituent Effects on Carbon-13 NMR Chemical Shifts in the Saturated Framework of Primary Aliphatic Derivatives". *Org. Magn. Reson.* **13**: 368-371 (1980).

35. EJCHART, A. "Substituent Effects on Carbon-13 NMR 2-Chemical Shifts in the Saturated Framework of Secondary Aliphatic Derivatives". *Org. Magn. Reson.* 15: 22-24 (1981).
36. ELGUERO, J.; ESPADA, M.. "Etudes RMN en Serie Heterocyclique. XXI. Comparaison des Deplacements Chimiques du Carbone-13 de Derives N-Substitues du Pyrazole et de Derives Bromes", *Ad. Quim.* 25: 771-774 (1979).
37. 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.. "Carbon-13 Magnetic Resonance. Upfield Shifts Caused by Nitrogen, Oxygen, and Fluorine Atoms Located at the Y-Position and Anti-Periplanar to the Nucleus Observed". *J. Am. Chem. Soc.* 97: 322-330 (1975).
38. ELIEL, E.L.; RAO, V.S.; VIERHAPPER, F.W.; JUARISTI, G.Z.; KENAN Jr, W.R.. "Hydrogen-1 and Carbon-13 Chemical Shifts: Unexplained Analogies and Anomalies", *Tetrahedron Lett.* 1975: 4339-4342.
39. FAWCETT, A.H.; IVIN, K.J.; STEWART, C.D.. "Carbon-13 NMR Spectra of Mono sulphones and disulphones: Substitution Rules and Conformational Effects". *Org. Magn. Reson.* 11: 360-369 (1978).
40. FRANK, R.L.; SMITH, P.. "The preparation of Mercaptans from Al-

cohols", *J. Am. Chem. Soc.* **68**: 2103-2104 (1946)

41. FRITZ, H.; HUG, P.; SAUTER, H.; WINKLER, T.; LOGEMANN, E. "Carbon-13 NMR Spectra of N,N-Dialkylamides". *Org. Magn. Reson.* **9**: 108-112 (1977).
42. FURNISS, B.S.; HANNAFORD, A.J.; ROGERS, V.; SMITH, P.W.V.; TATCHELL, A.R.. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, Longman, London, 1978, 4a.ed.
43. GALLO, R.. "Treatment of Steric Effects", *Prog. Phys. Org. Chem.* **14**: 115-163 (1983).
44. GOLOVNYA, R.V.; GARBUZOV, V.G.; MISHARINA, T.A.. "Gas Chromatographic Characteristics of Sulfur Compounds. 2. Normal Sulfides", *Bull. Acad. Sci. USSR*, **25**: 2114-2117, (1976).
45. GRANT, D.M.; PAUL, E.G.. "Carbon-13 Magnetic Resonance. II. Chemical Shift Data for the Alkanes". *J. Am. Chem. Soc.* **86**: 2984-2990, (1964).
46. GRANT, D.M.; CHENEY, B.V.. "Carbon-13 Magnetic Resonance. VII. Steric Perturbation of the Carbon-13 Chemical Shift". *J. Am. Chem. Soc.* **89**: 5315-5318 (1967).
47. GROVER, S.H.; GUTHRIE, J.P.; STOTHERS, J.B.; TAN, C.T.. "The Ste-

reochemical Dependence of δ -Substituent Effects in Carbon-13 NMR Spectra. Deshielding syn-Axial Interactions", *J. Mag. Reson.*, **10**:227-230 (1973).

48. HALL, C.M.. "A Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Thiol Esters", *J. Org. Chem.* **42**: 2118-2123 (1977)
49. HANHART, W.; INGOLD, C.K.. "The Nature of the Alternating Effect in Carbon Chains. Part XVIII. Mechanism of Exhaustive Methylation and its Relation to Anomalous Hydrolysis", *J. Chem. Soc.* 997-1020 (1927).
50. HANSCH, C.; LEO, A.. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. Wiley-Interscience, New York, 1979.
51. HASAN, M.Ul.. "Carbon-13 NMR Spectra of Some Amides and Imides. Effect of Inductive and Mesomeric Interactions, Cyclization and Hydrogen Bonding of Carbon-13 NMR Chemical Shifts". *Org. Magn. Reson.* **14**: 447-450 (1980).
52. HAWKES, G.E.; HERWIG, K.; ROBERTS, J.D.. "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Use of Carbon-13 Spectra to Establish Configurations of Oximes", *J. Org. Chem.*, **39**:1017-1028 (1974).
53. HOFMANN, A.W.. "Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Losung auf Amide", *Ber.*, **15**: 762-775 (1882).

54. HUHEY, J.. "The Electronegativity of Groups". J. Phys. Chem. 69: 3284-3291 (1965).
55. HUHEY, J.. "The Electronegativity of Multiply Bonded Groups." J. Phys. Chem. 70: 2086-2092 (1966)
56. HURD, C.D.; MEINERT, R.N.; McEWEN, W.L.; CAROTHERS, W.H.. "Propionaldehyde", Org. Synth. Coll. 2: 541-543 (1943).
57. IUPAC. WHIFFEN, D.H. (revisor). "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", Pure Appl. Chem. 51: 1-41 (1979).
58. IUPAC. "Nomenclature of Organic Chemistry. Section H: Isotopically Modified Compounds", Pure Appl. Chem. 51: 353-380 (1979).
59. JACKMAN, L.M.; KELLY, D.P.. "Studies in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Part VII. Carbon-13 and Hydrogen-1 Spectra of Aliphatic Ketones and Secondary Alcohols. The Negative Inductive Effect of Methyl Groups", J. Chem. Soc. (B), 1970: 102-110.
60. JOHNSON, L.R.F.; JANKOWSKI, W.. "Carbon-13 NMR Spectra", Wiley Interscience, New York, 1972.
61. JUARISTI, E.. "The Attractive and Repulsive Gauche Effects",

J. Chem. Educ., 56: 438-441 (1979).

62. KORINEK, G.J.; SCHNEIDER, W.G. "On the Proton Magnetic Resonance Shift due to Hydrogen Bonding", Can. J. Chem. 35: 1157-1163 (1957).
63. LEONARD, N.J.; KRAFT, F.M.; WOLFMAN, V. "Derivatives of Diethylamino Compounds", J. Am. Chem. Soc. 70: 867-868 (1948).
64. LESPIEAU, M.; MOUREU, M.C. "Sur le dodecanediol-1", Compt. Rend. Acad. Sci. 187: 605-607 (1928).
65. LEVY, G.C.; CARGIOLI, J.D. "Carbon-13 Chemical Shifts on the TMS Scale". J. Magn. Reson. 6: 143-144 (1972).
66. LEVY, G.C.; NELSON, G.L. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley Interscience, New York, 1972.
67. LIEBEN, Von Ad.; JANECEK, G. "Ueber normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsaure", Justus Liebigs Ann. Chem. 187: 126-152 (1877).
68. LINDEMAN, L.P.; ADAMS, J.Q. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Chemical Shifts for the Paraffins Through C-9". Anal. Chem., 43: 1245-1252 (1971).
69. LIPPMAA, E.; PEHK, T. "Carbon-13 Chemical Shifts of Substituted

Normal Alkanes", Eesti NSV Tead.Akkad.Toim.Keem.Geol. 17: 210-216 (1968).

70. LITCHMAN, W.M.; GRANT, D.M.. "Carbon-13 Magnetic Resonance. XI. Structural and Electronic Effect on the Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of the Halogen-Substituted Methanes", J. Am. Chem. Soc., 90: 1400-1407 (1968).
71. LLINARÉS, J.; ELGUERO, J.; FAUSE, R.; VINCENT, E.J.. "Carbon-13 NMR Studies of Nitrogen Compounds. I-Substituent Effects of Amino, Acetamido, Diacetamido, Ammonium and Trimethylammonium Groups". Org. Magn. Reson. 14: 20-24 (1980).
72. LYCAN, W.H.; PUNTAMBEKER, S.V.; MARVEL, C.S.. "n-Heptylamine", Org. Synth. Coll. 2: 318-320, (1943)
73. LYNDEN-BELL, R.M.; HARRIS, R.K.. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Nelson, Bath, 1971.
74. MANSKE, R.H.F.; GILMAN, H.; HARWOOD, H.J.. "Benzyl Phthalimide", Org. Synth. Coll. 2: 83-85 (1943).
75. MARKER, A.; DODDREELL, D.; RIGGS, N.V.. "Deshielding of Carbon-13 Nuclei by Attached Iodine Atoms. Solvents Effects on Carbon-13 Chemical Shifts in Alkyl Iodides", J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 724-725

76. MARTIN, G.J.; MARTIN, M.L.; ODIOT, S.. "Theoretical and Empirical Calculations of the Carbon Chemical Shift in Terms of the Electronic Distribution in Molecules", Org.Magn.Reson. Z:2-17 (1975).
77. MEISENHEIMER, Von J.; LINK, J. "Ueber die Verschiebung in der Allyl Gruppe", Justus Liebigs Ann.Chem. 479:211-276, (1930).
78. MILLER, W.V.; PLOCHE, J.. "Ueber Amidoxylsauren" Ber. 24: 1545-1558 (1893).
79. MIYAJIMA, G.; NISHIMOTO, K.. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.VIII. Aliphatic Hydrocarbon-Derivatives", Org.Magn.Reson., 6: 313-321 (1974).
80. MONSON, R.S.. "Advanced Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1972.
81. MOORE, M.L.; SMITH, K.. "The Leuckart Reaction", Org.React. 5:301-330, (1949).
82. MULLER, H.K.; RIECK, G.. "Notiz zur Vereinfachung der Aminsynthese nach Gabriel", J.Prakt.Chem. 2: 30-32, (1959).
83. MUMFORD, S.A.; PHILLIPS, J.W.C.. "The Physical Properties of Some Aliphatic Compounds", J.Chem.Soc. 75-84, (1950).

84. NELSON, G.L.; WILLIAMS, E.A.. "Electronic Structure and Carbon-13 NMR, *Prog.Phys.Org.Chem*, 12: 229-342(1976).
85. OLAH, G.; PFUNG, A.; RAWDAH, T.N.. "Preparation and Carbon-13 NMR Structural Study of Protonated Methylated and Sb₅ or BF₃ Complexed Nitroalkanes and Nitroarenes", *J.Org.Chem*, 45:4149-4153 (1980).
86. PEHK.T.; LIPPMAA, E.. "Carbon-13 Chemical Shifts of Monosubstituted Cyclohexanes", *Org.Magn.Reson*, 2: 679-687 (1971).
87. PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.. "Purification of Laboratory Chemicals". 2nd.Ed, Oxford, Pergamon Press, 1980.
88. PLASHKIN, V.S.; PUSHKINA, L.N.; DOLNAKOV, Y.P.; SOKOLOV, S.V. "Electrochemical Fluorination of N,N-dialkylanilines and N,N-dimethyltoluidines". *J.Org.Chem.USSR*.2:2546-2551 (1973)
89. RITTNER, R.. "Ressonância Magnética Nuclear de Cetonas α -Monossubstituídas". *Iese de Livre Docência*, Campinas, 1983.
90. ROEDIG, A.. "Herstellung von Jodverbindungen", em: Muller, E. (ed), Methoden der Organischen Chemie", G.Thieme, Stuttgart, 1960.
91. SHEEHAN, J.C.; BOLHOFFER, W.A.. "An Improved Procedure for the

Condensation of Potassium Phthalimide with Organic Halides".
J. Am. Chem. Soc. **72**:2786-2788 (1950).

92. SHORTER, J.. "Correlation Analysis in Organic Chemistry-an Introduction to Linear Free Energy Relationships". Clarendon Press, Oxford, 1973.
93. SICHEL, J.M.; WHITEHEAD, M.A.. "Extend Huckel Method Charge Distributions and the Chemical Shift". Chim. Acta **5**: 35-52 (1966)
94. SMITH, D.R.; MAIENTHAL, M.; TIPTON, J.. "Reduction of Oximes with Lithium Aluminum Hydride", J. Org. Chem. **17**:294-297 (1952).
95. SPIESECKE, H.; SCHNEIDER, W.G.. "Effect of Electronegativity and Magnetic Anisotropy of Substituents on Carbon-13 and Hydrogen-1 Chemical Shifts in CH_3X and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ Compounds", J. Chem. Phys. **35**:722-730(1961).
96. STANLEY, R.J.; LESLIE, D.R.; WILLING, R.I.; BISHOP, D.G.. "Studies on Chloroplast Membranes. I-Carbon-13 Chemical Shifts and longitudinal Relaxation Times of Carboxylic Acids" Aust. J. Chem. **30**: 813-822 (1977).
97. STOTHERS, J.B.. Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.

98. SWAIN, G.; LUPTON, Jr.E.C.. "Field and Resonance Components of Substituent Effects". *J.Am.Chem.Soc.* **90**: 4328-4337 (1968).
99. TANAKA, S.; TODA, S.; NAGATA, C.; KANOHTA, K. SAITO, J.; MITSUISHI T.; HASHIMOTO, S.; SHIMIZU, Y.; KITAZAWA, H.. "Graphic Representation of Carbon-13 NMR Chemical Shifts (V): The Sub-Chart for Halogen Compounds", *Bunseki Kagaku*, **21**: 1011-1016 (1972).
100. TANAKA, S.; TODA, S.; NAGOYA, I.; NAGATA, C.; KANOHTA, K.; HASHIMOTO, S.; MURASHI, K.; YAMAGUCHI, K.. "The Chemical Shifts of Carbonyl Carbons of Cyclic and Acyclic Ketones", *Bunseki Kagaku*, **24**: 553-558 (1975).
101. TERENT'EV, A.B.; DOSTOVALOVA, V.I.; FREDLINA, R.Kh.. "Carbon-13 NMR Spectra of Branched Carboxylic Acids and Their derivatives". *Org.Magn.Reson.* **2**: 301-307 (1977).
102. TESTA, B.. "Principles of Organic Stereochemistry". M.Dekker, N.Y. 1979.
103. TRIBBLE, M.T.; TRAYNHAM, J.G.. "Linear Correlations of Substituent Effects in Hydrogen-1, Fluorine-19 and Carbon-13 NMR Spectroscopy" in: N.B. Chapman e J.Shorter (eds), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, 1972, Cap. 4, p.143-201

104. UNGER, S.H.; HANSH, C.. "Quantitative Models of Steric Effects"
Prog. Phys. Org. Chem. 12: 91-119 (1976).
105. VOGEL, A.. "Physical Properties and Chemical Constitution-Part
XXI. Aliphatic Thiols, Sulphides and Dissulphides". J. Chem.
Soc. 1820-1825 (1948).
106. WASER, E.; SANDER, K.. "Über die Alkoholabspaltende Wirkung
der Oxalsäure". Helv. Chim. Acta. 8: 106-111 (1925).
107. WEHRLI, F.W.; WIRTHLIN, T.. Interpretation of Carbon-13 NMR
Spectra, London, Heyden & Son Ltd, 1976.
108. WELLS, P.R.. "Group Electronegativities". Prog. Phys. Org. Chem.,
4: 111-145 (1968).
109. WIBERG, K.B.; PRATT, W.E.; BAILEY, W.F.. "Nature of Substituent
Effects in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 1. Fac-
tor Analysis of Carbon-13 Chemical Shifts in Aliphatic Ha-
lides", J. Org. Chem. 45: 4936-4947 (1980).
110. WILSON, C.V.; STENBERG, J.F.; LEONARD, N.J.; SCHIMELPFENIG,
C.W.. "Laurylmethylamine". Org. Synth. Coll. 4: 564-565 (1963).
111. WILSON, N.K.; STOTHERS, J.B.. "Stereochemical Aspects of Car-
bon-13 NMR Spectroscopy", Top. Stereochem. 2: 1-158 (1974).

112. WOLFE, S.. "The Gauche Effect. Some Stereochemical Consequences of Adjacent Electron Pairs and Polar Bonds", Acc.Chem. Res. 5: 102-111 (1972).
113. YALPANI, M.; MODARAI, B.; KHOSDEL, E.. "Carbon-13 NMR of α -Haloketones", Org.Magn.Reson. 12: 254-256 (1979).
114. YONEMOTO, T.. "Substituent Effects on the Carbon-13 Chemical Shifts in Allyl Compounds". J.Magn.Reson. 13:153-157 (1974).
115. YONEZAWA, T.; MORISHIMA, I.; KATO, H.. "On the Carbon-13 Chemical Shifts of Saturated Hydrocarbons". Bull.Chem.Soc.Jpn. 39: 1398-1401 (1966)
116. ZAUG, H.E.; HORROM, B.W.. "Basic Esters and Amides of α -Substituted Diphenylacetic Acids". J.Am.Chem.Soc. 72:3004-3007 (1950).

Apêndices

INDICE	PÁGINA
Apêndice A	
. Espectros de RMN de Hidrogênio-1	160
Apêndice B	
. Espectros de RMN de Carbono-13	182
Apêndice C	
. Tabelas de Deslocamentos Químicos de Carbono-13	199
Apêndice D	
. Cálculos Empíricos dos Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Aminas Terciárias	220

Introdução

Nos Apêndices A-D são apresentadas as informações que suplementam o conteúdo desta Tese. Nos Apêndices A e B apresentamos os nossos espectros de RMN de Hidrogênio-1 e de Carbono-13 respectivamente, com a finalidade de documentar os nossos resultados. No Apêndice D são apresentadas Tabelas e os cálculos dos deslocamentos químicos de aminas terciárias. No Apêndice C são apresentados os dados de deslocamento químico compilados da literatura e que foram necessários à elaboração desta Tese.

Essas informações foram utilizadas na discussão dos resultados por nós obtidos mas são incluídos nesta parte para evitar sobrecarregar o texto com dados de literatura e permitir uma maior fluência na discussão. Procuramos organizá-los em Tabelas, cada uma, em princípio correspondendo a um substituinte, incluindo apenas os compostos que interessavam ao nosso trabalho.

No caso de compostos em que haviam duplicidade de dados na literatura, foram escolhidos aqueles obtidos em solvente inerte, maior diluição, mais recentes e mais consistentes com os demais. No que se refere a nomenclatura dos compostos que fazem parte dessas Tabelas, não se procurou atribuir nomes rigorosamente de acordo com as normas internacionais. Usou-se um sistema híbrido, procurando quando possível, atribuir um nome inequívoco (e.g. *n*-butano, *n*-hexanol-1, etc), mas ao mesmo numa mesma Tabela destacar qual o substituinte que estava sendo considerado.

Assim na Tabela 34 o título Etoxialcanos na verdade se refere aos éteres alquiletílicos e embora o nome, por exemplo, de etoxipropano seja correto para designar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, o do primeiro termo da série, etoximetano que permite obter o efeito do grupo etoxila sobre o metano, não é correto e deveria ser metoxietano. Esta forma de denominar os compostos por nós utilizados teve portanto o objetivo de simplificar a organização dos dados e de facilitar a visualização da variação dos deslocamentos químicos, para um mesmo substituinte com a variação do tamanho da cadeia carbônica.

Apêndice A

Espectros de RMN de Hidrogênio-1

INDICE		PAGINA
Fig. A-1	Cloreto de Acetila (21)	161
Fig. A-2	Propanal (4)	162
Fig. A-3	Propionaldoxima (4)	163
Fig. A-4	n-Butilamina (3)	164
Fig. A-5	n-Butiraldoxima (5)	165
Fig. A-6	N,N-Dimetil-N-n-etilamina (2)	166
Fig. A-7	n-Pentilamina (2)	167
Fig. A-8	N,N-Dimetil-N-n-propilamina (8)	168
Fig. A-9	1-Hexanol (16)	169
Fig. A-10	1-Bromo-n-hexano (14)	170
Fig. A-11	1-Iodo-n-hexano (15)	171
Fig. A-12	1-Hexanotiol (12)	172
Fig. A-13	N,N-Dimetil-N-n-butilamina (2)	173
Fig. A-14	Eter metil-n-hexílico (12)	174
Fig. A-15	N,N-Dimetil-N-n-pentilamina (10)	175
Fig. A-16	N,N-Dietil-N-n-propilamina (11)	176
Fig. A-17	Eter etil-n-hexílico (18)	177
Fig. A-18	Etiltio-n-hexano (20)	178
Fig. A-19	N,N-Dietil-N-n-pentilamina (12)	179
Fig. A-20	N,N-Dietil-N-n-hexilamina (13)	180
Fig. A-21	N-Pentilftalimida (1)	181

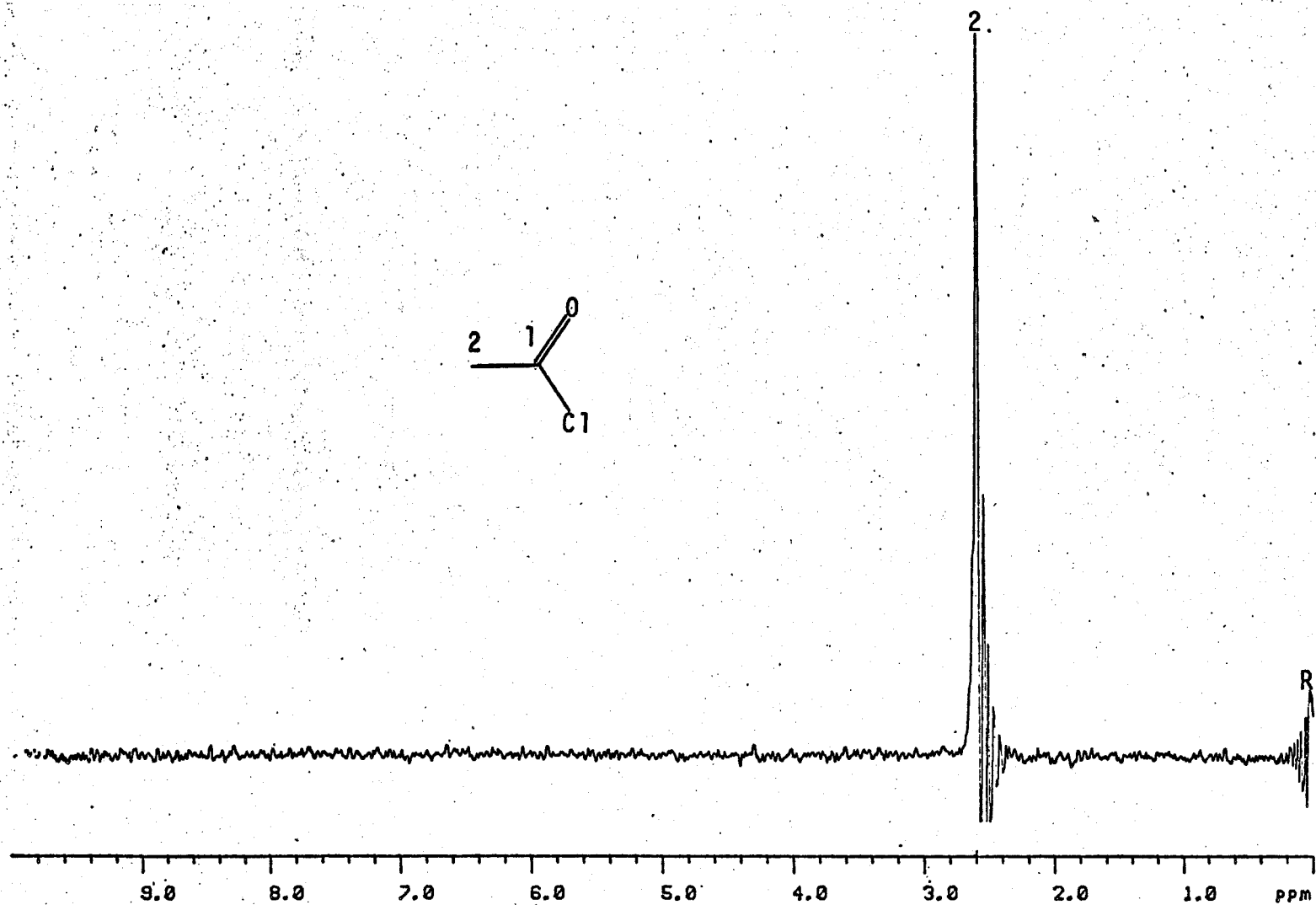


Figura A-1. Espectro de RMN de ^1H de Cloreto de Acetila (21) em CCl_4 .

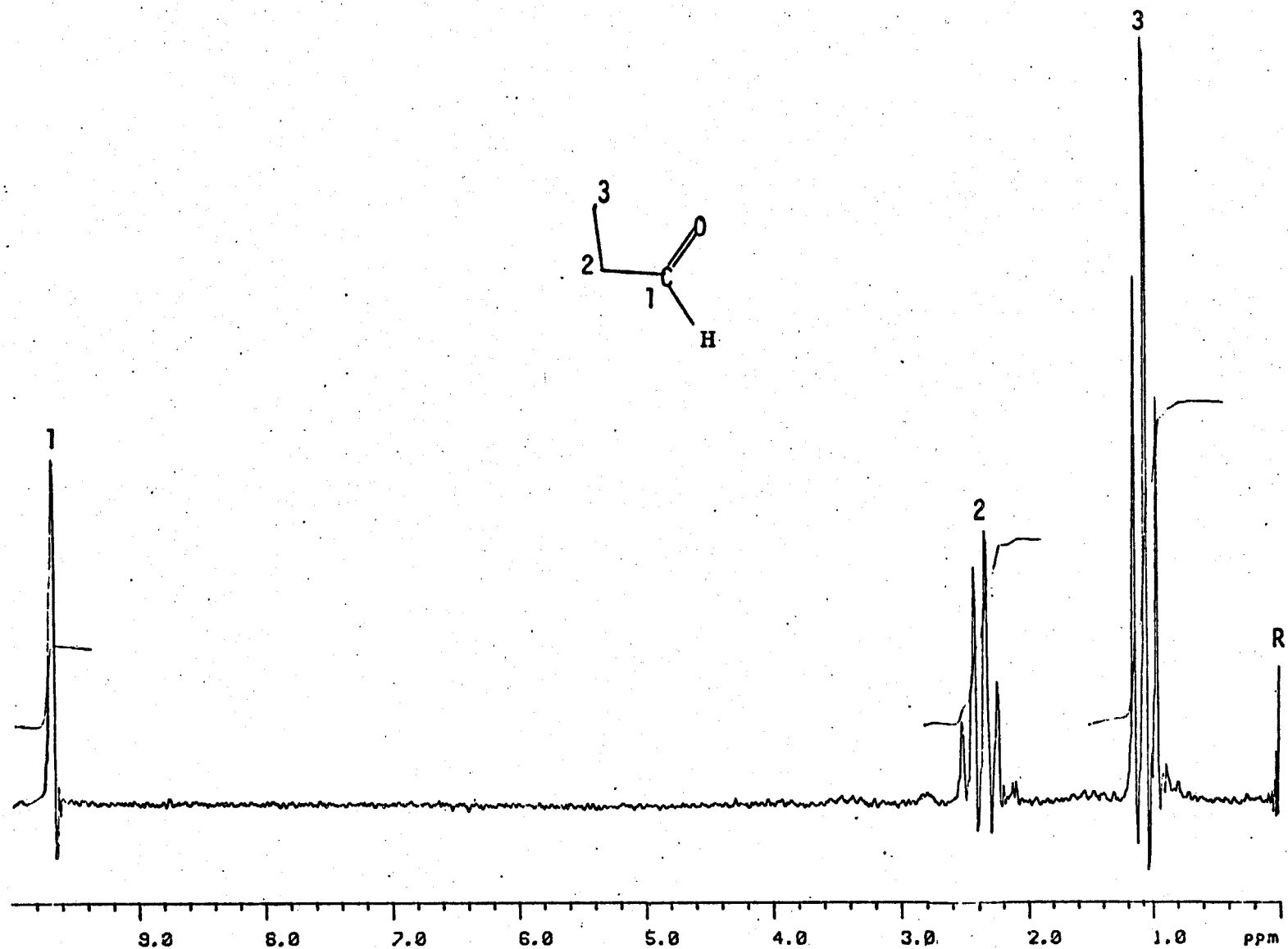


Figura A-2. Espectro de RMN de ^1H de Propanal (6) em CCl_4 .

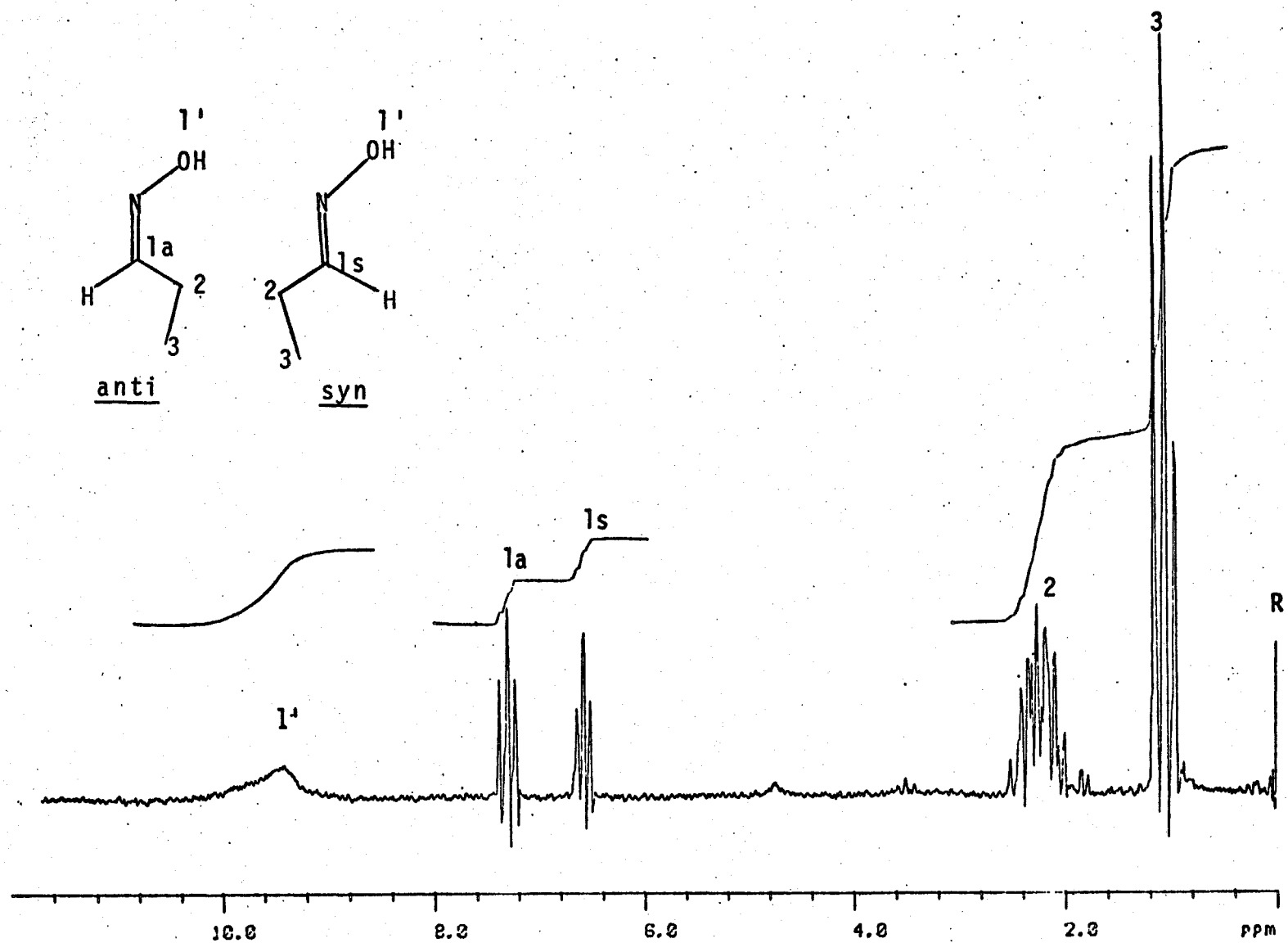


Figura A-3. Espectro de RMN de ^1H de Propionaldoxima (4) em CCl_4

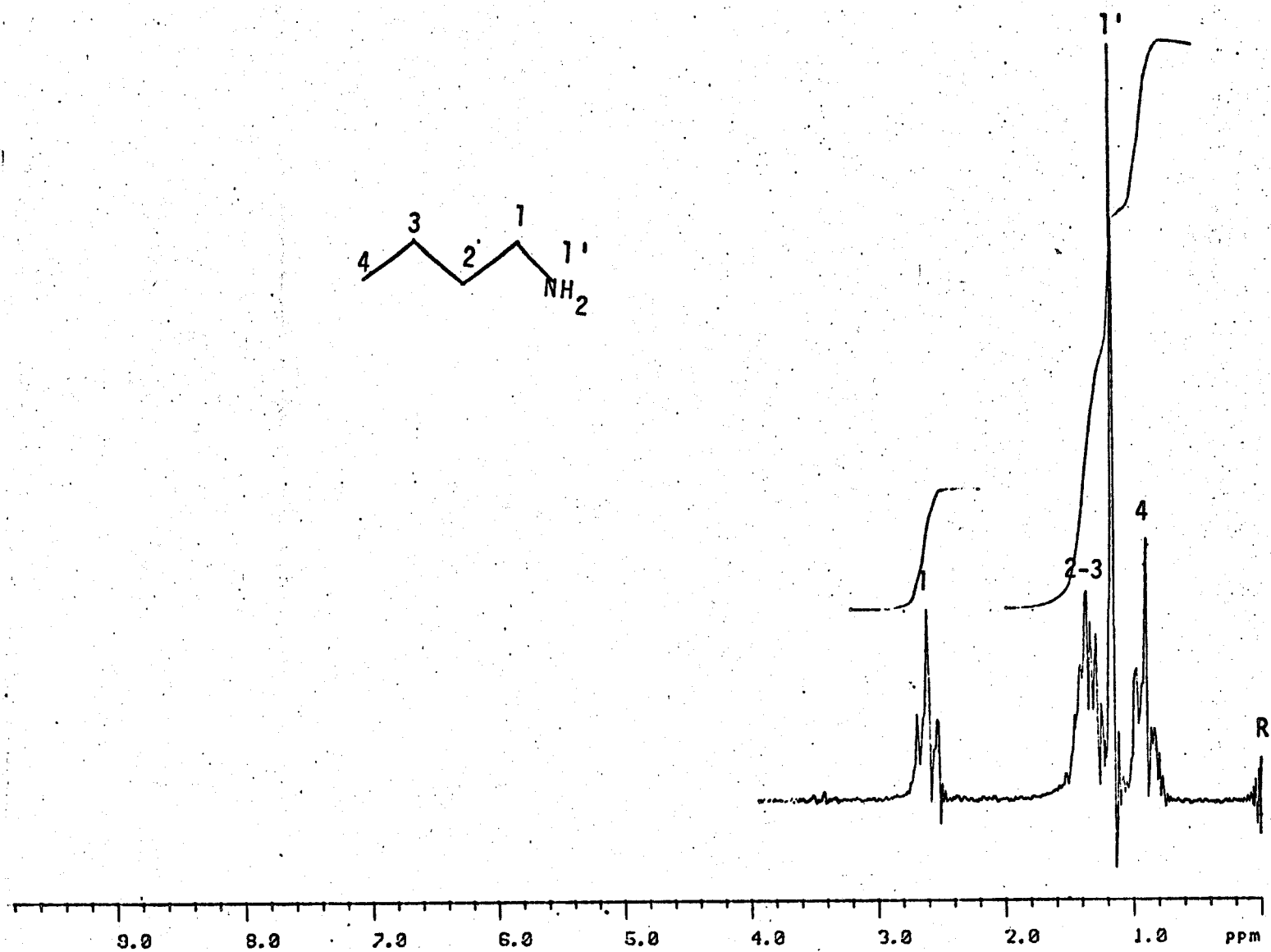


Figura A-4. Espectro de RMN de ^1H de n-Butilamina (3) em CCl_4

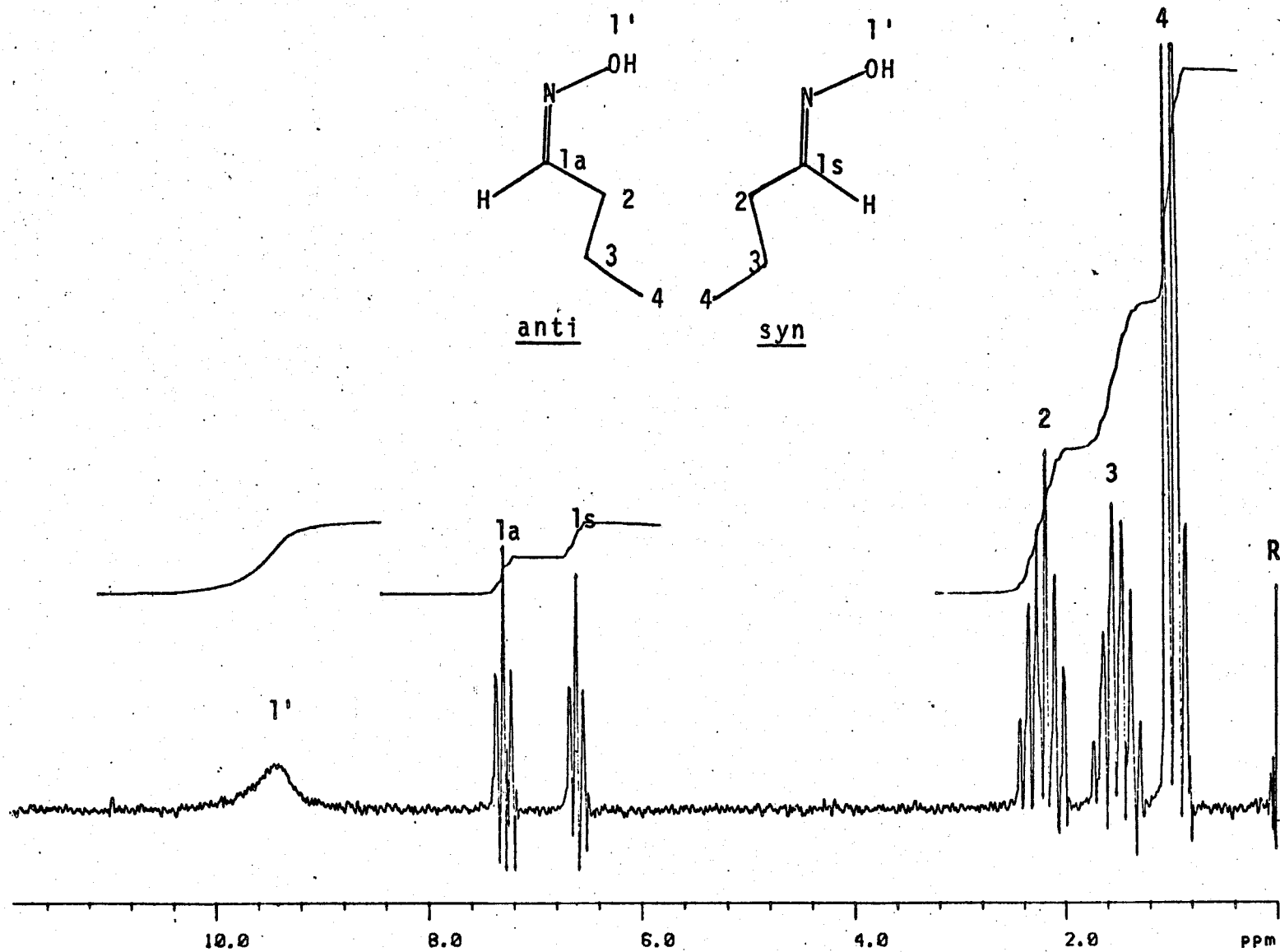


Figura A-5. Espectro de RMN de ^1H de n-Butyraldoxima (5) em CCl_4

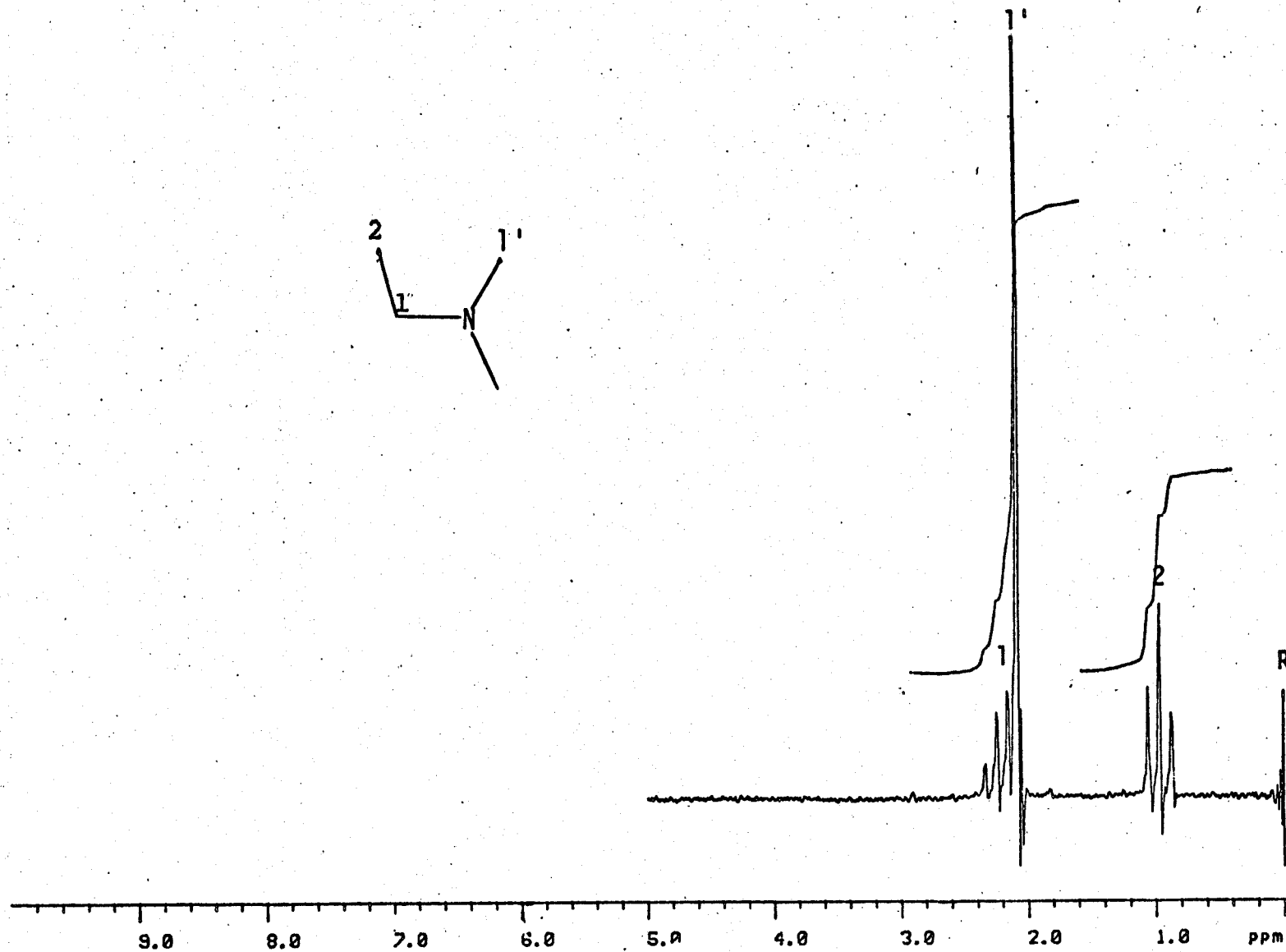


Figura A-6. Espectro de RMN de ^1H de N,N -Dimetil- N -n-etilamina (7) em CCl_4

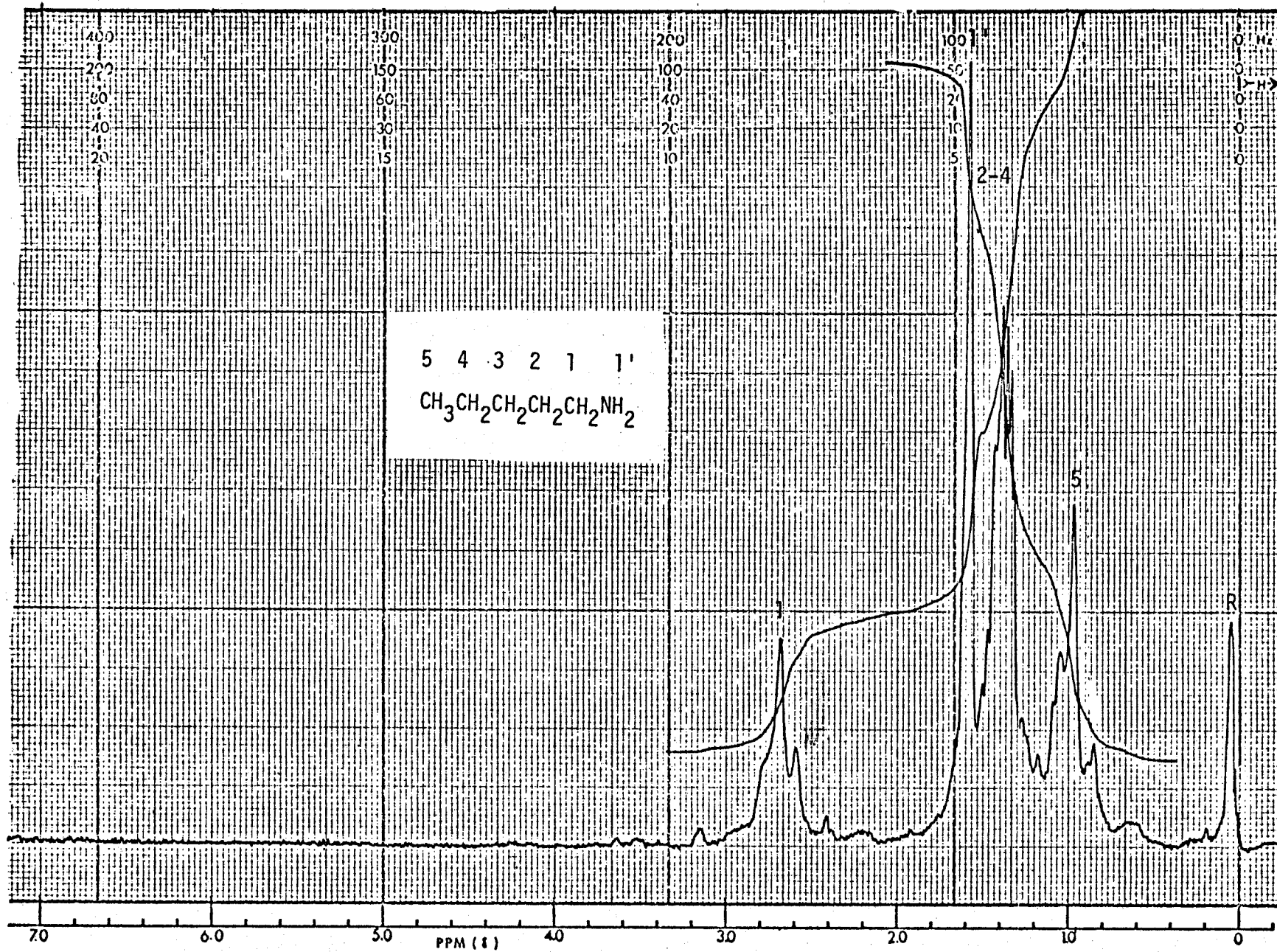


Figura A-7. Espectro de RMN de ^1H de n-Pentilamina (2) em CCl_4

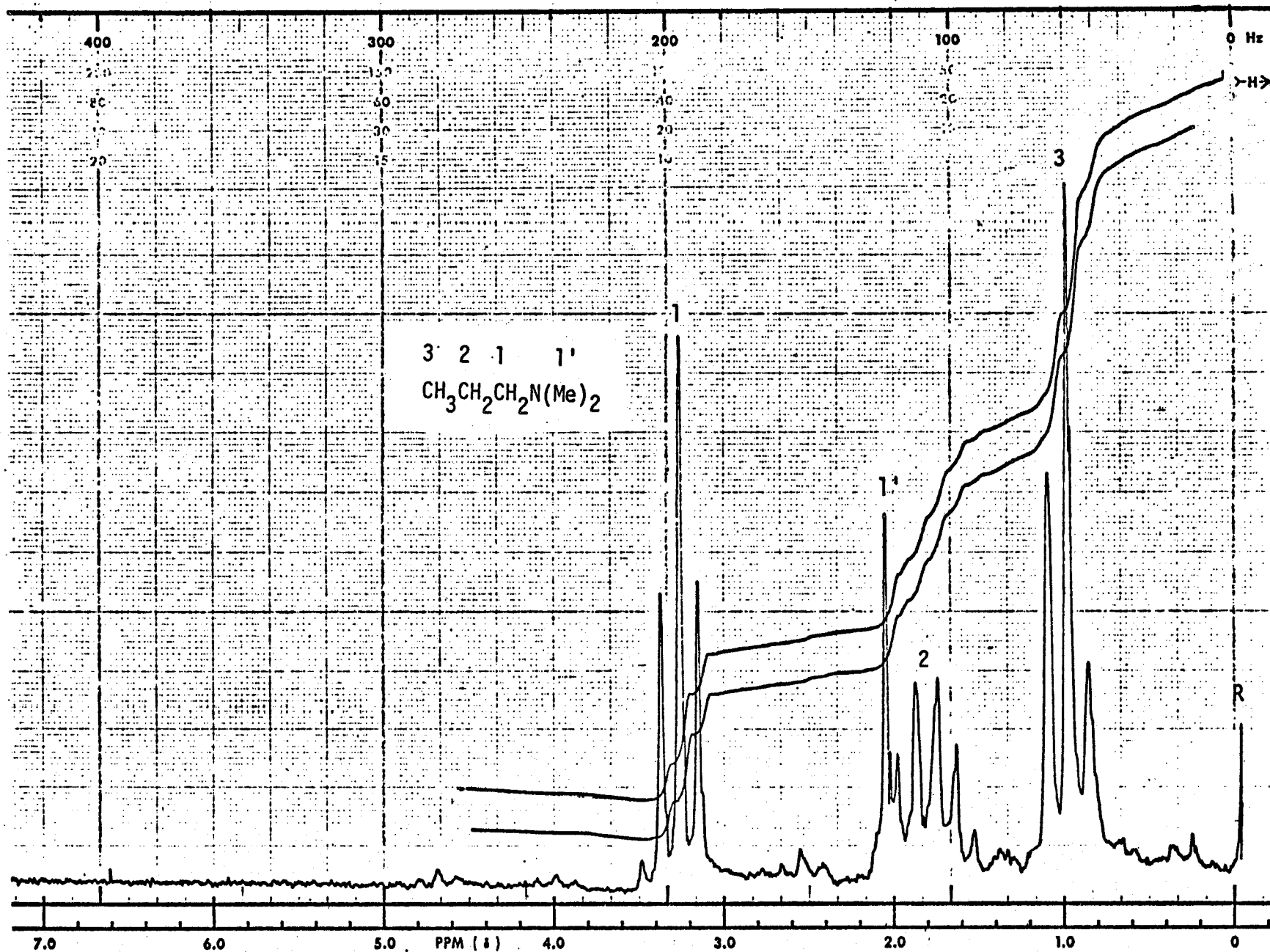


Figura A-8. Espectro de RMN de ^1H de N,N-Dimetil-N-n-propilamina (8) em CCl_4

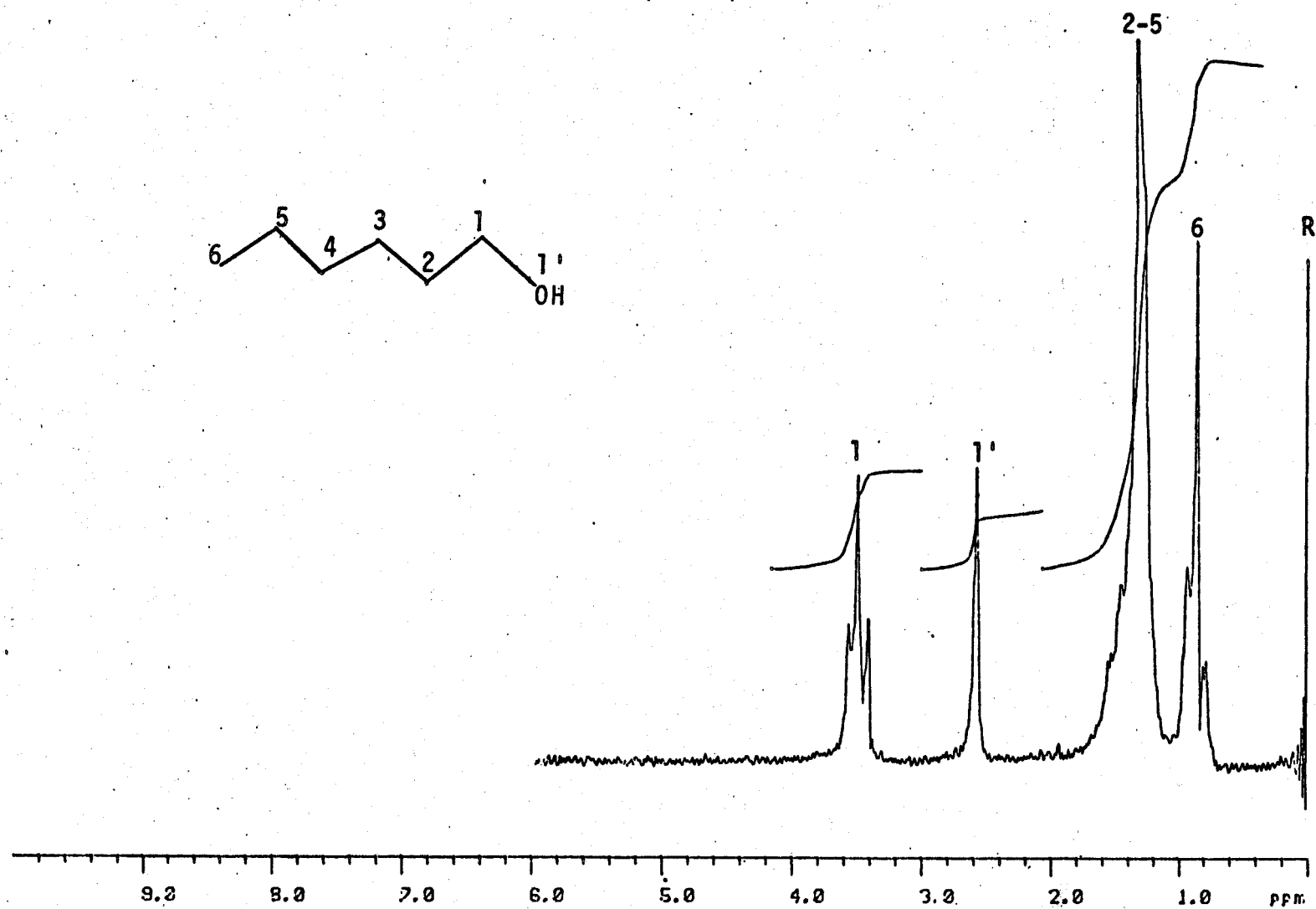


Figura A-9. Espectro de RMN de ^1H de 1-Hexanol (16) em CCl_4

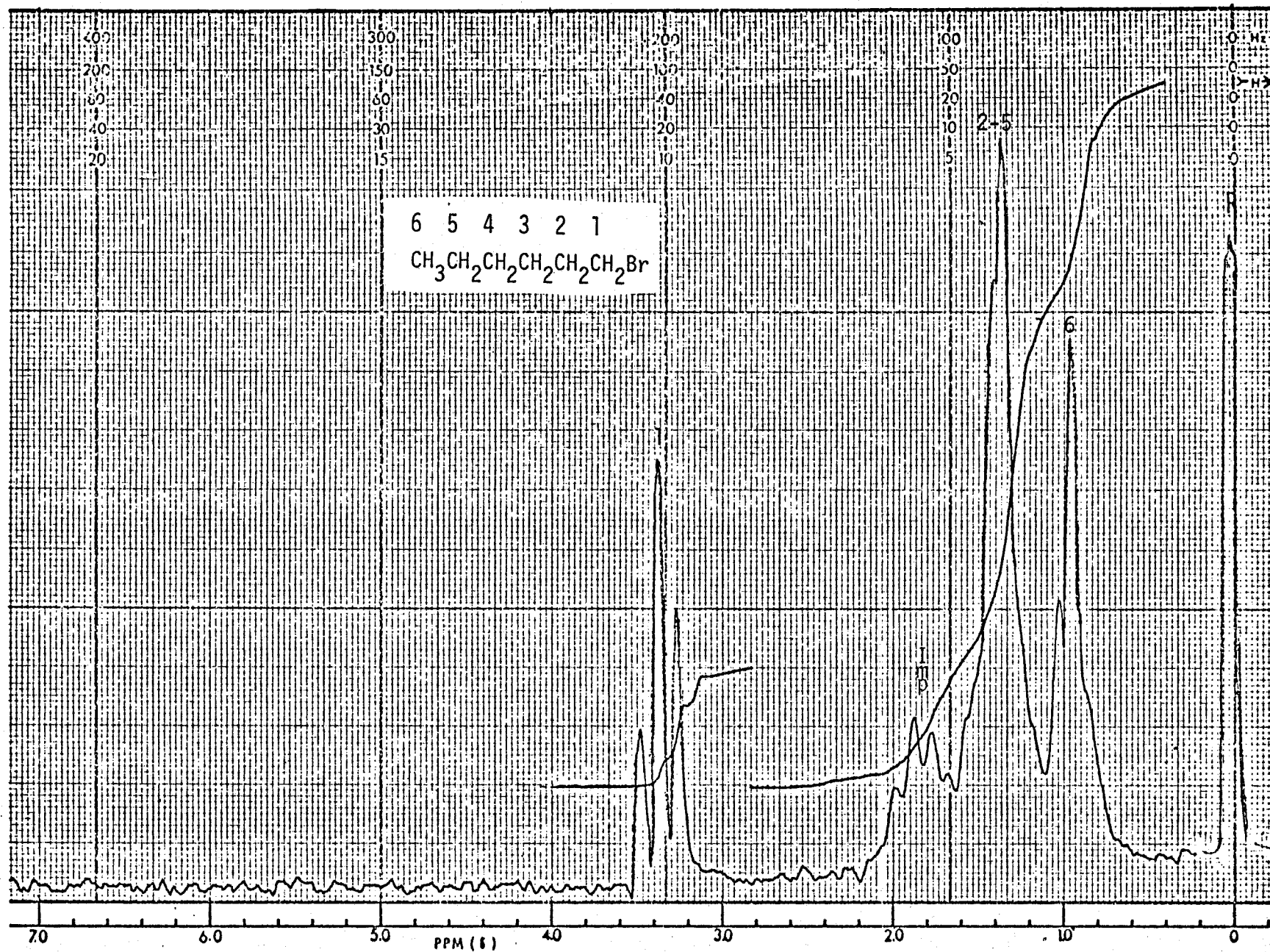


Figura A-10. Espectro de RMN de ^1H de 1-Bromo-n-hexano (14) em CCl_4

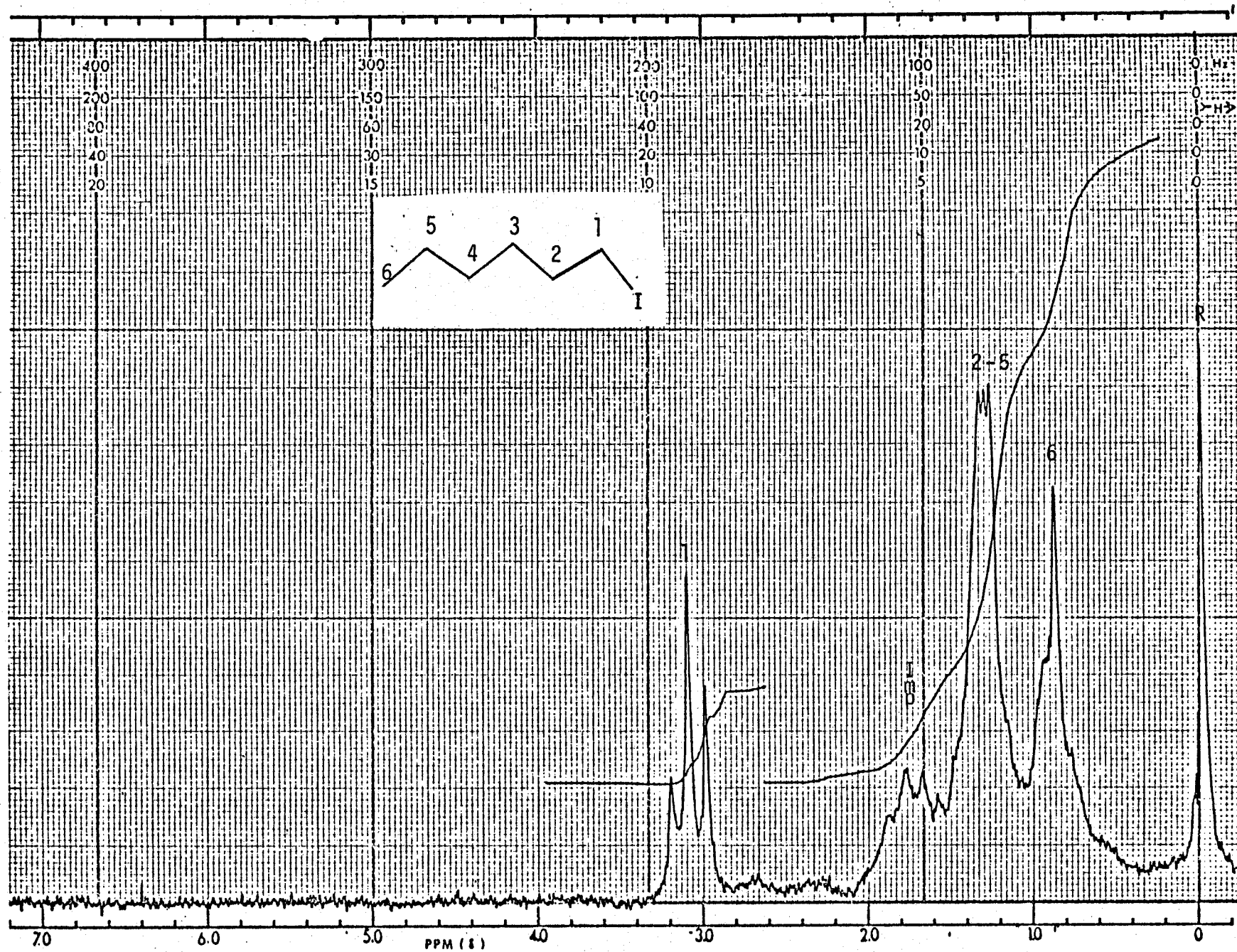


Figura A-11. Espectro de RMN de ^1H de 1-Iodo-n-hexano (15) em CCl_4

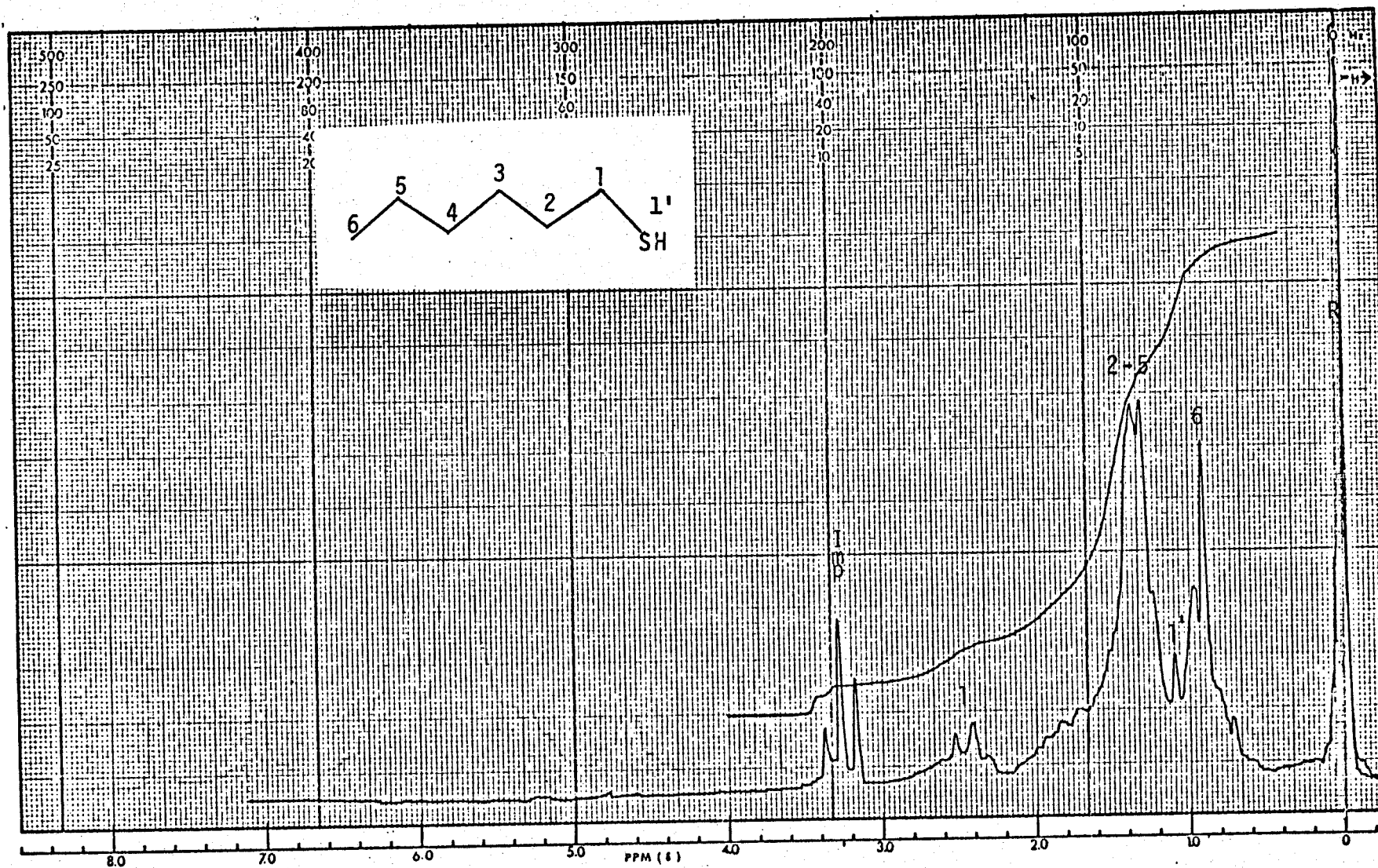


Figura A-12. Espectro de RMN de ^1H de 1-Hexanotiol (19) em CCl_4

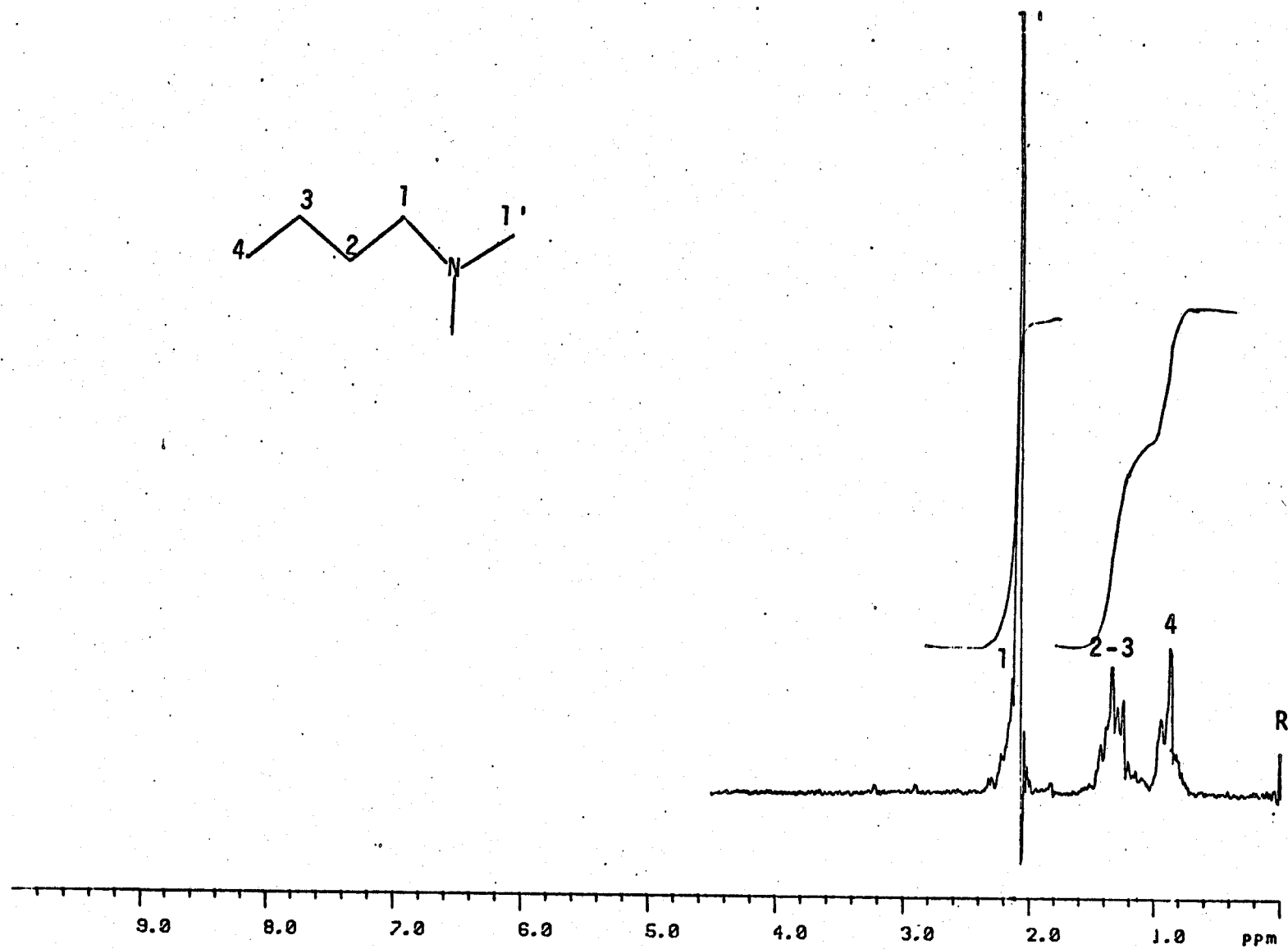


Figura A-13. Espectro de RMN de ¹H de N,N-Dimetil-N-n-butilamina (9) em CCl₄

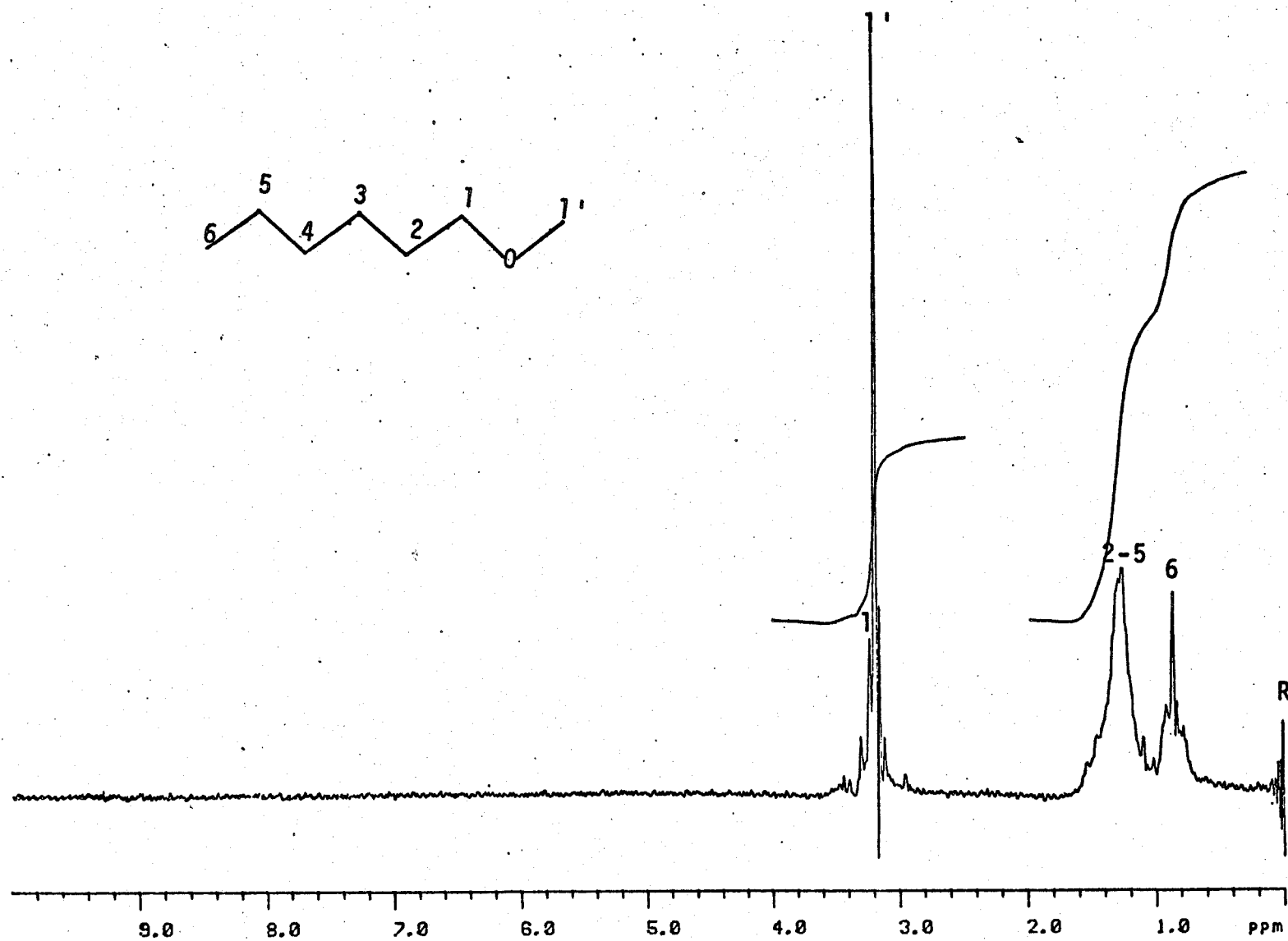


Figura A-14. Espectro de RMN de ^1H do Eter metil-n-hexílico (17) em CCl_4

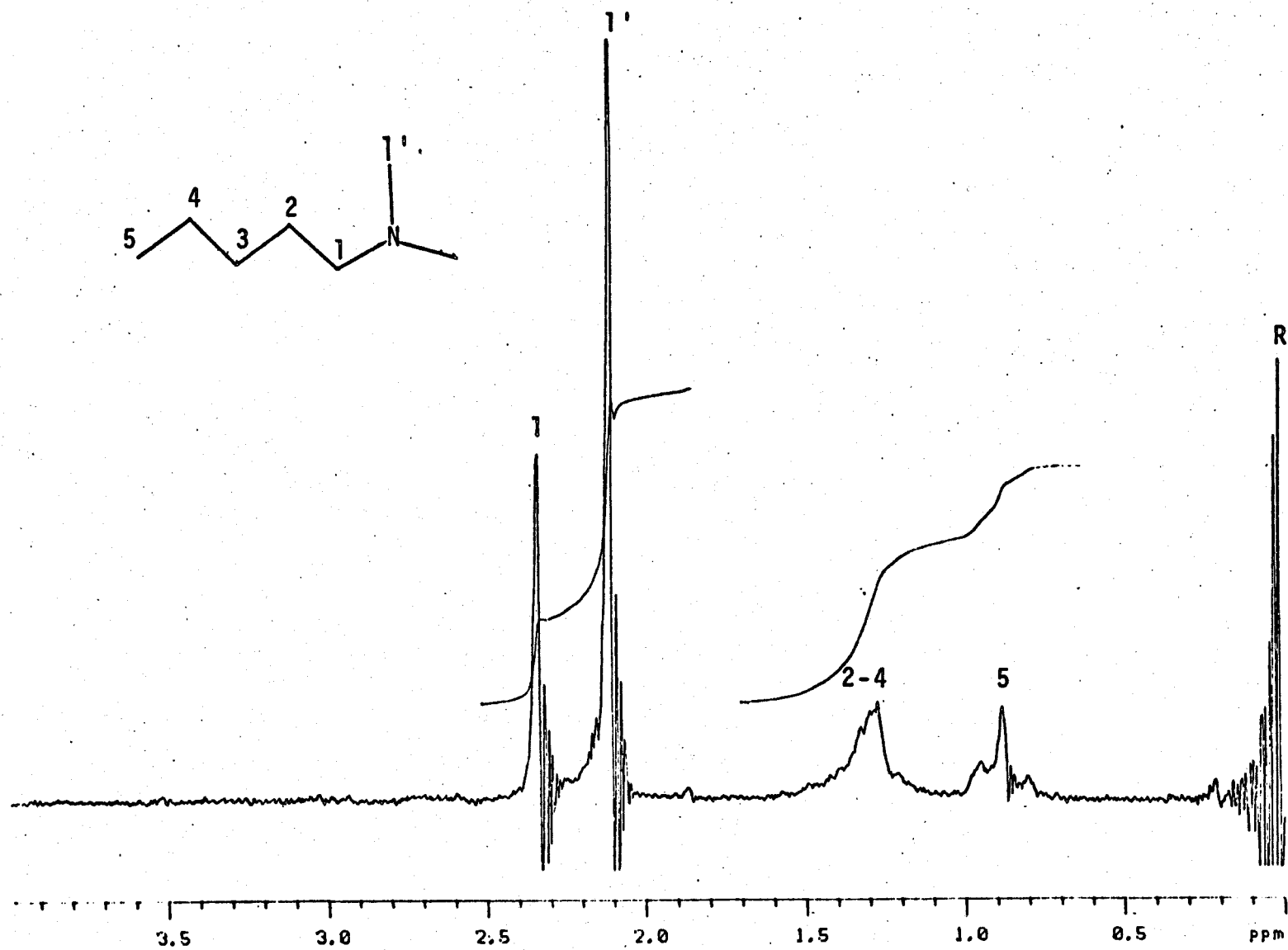


Figura A-15. Espectro de RMN de ^1H de N,N-Dimetil-N-n-pentilamina (10) em CCl_4

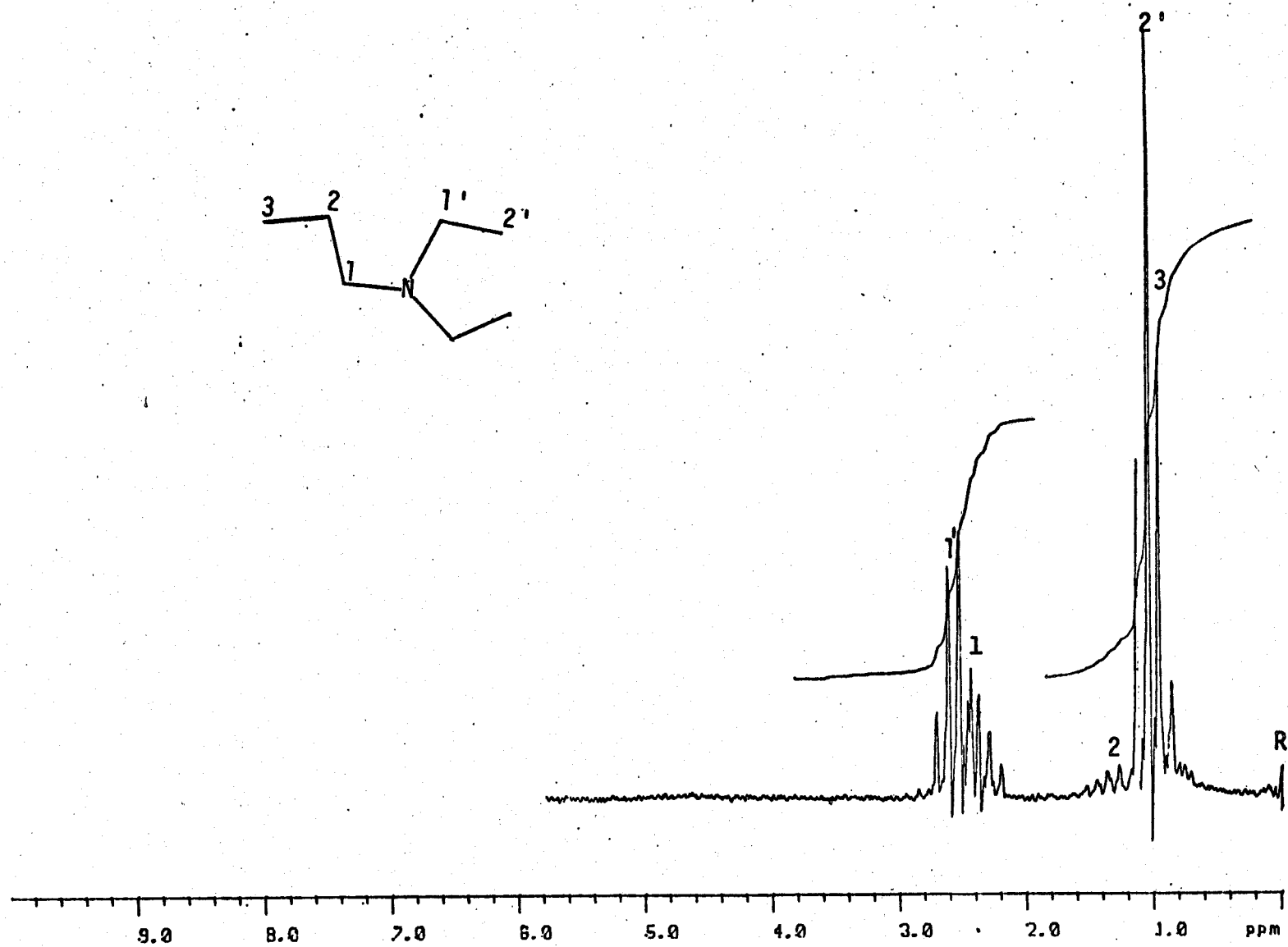


Figura A-16. Espectro de RMN de ^1H de N,N -Diethyl- N - n -propilamina (11) em CCl_4

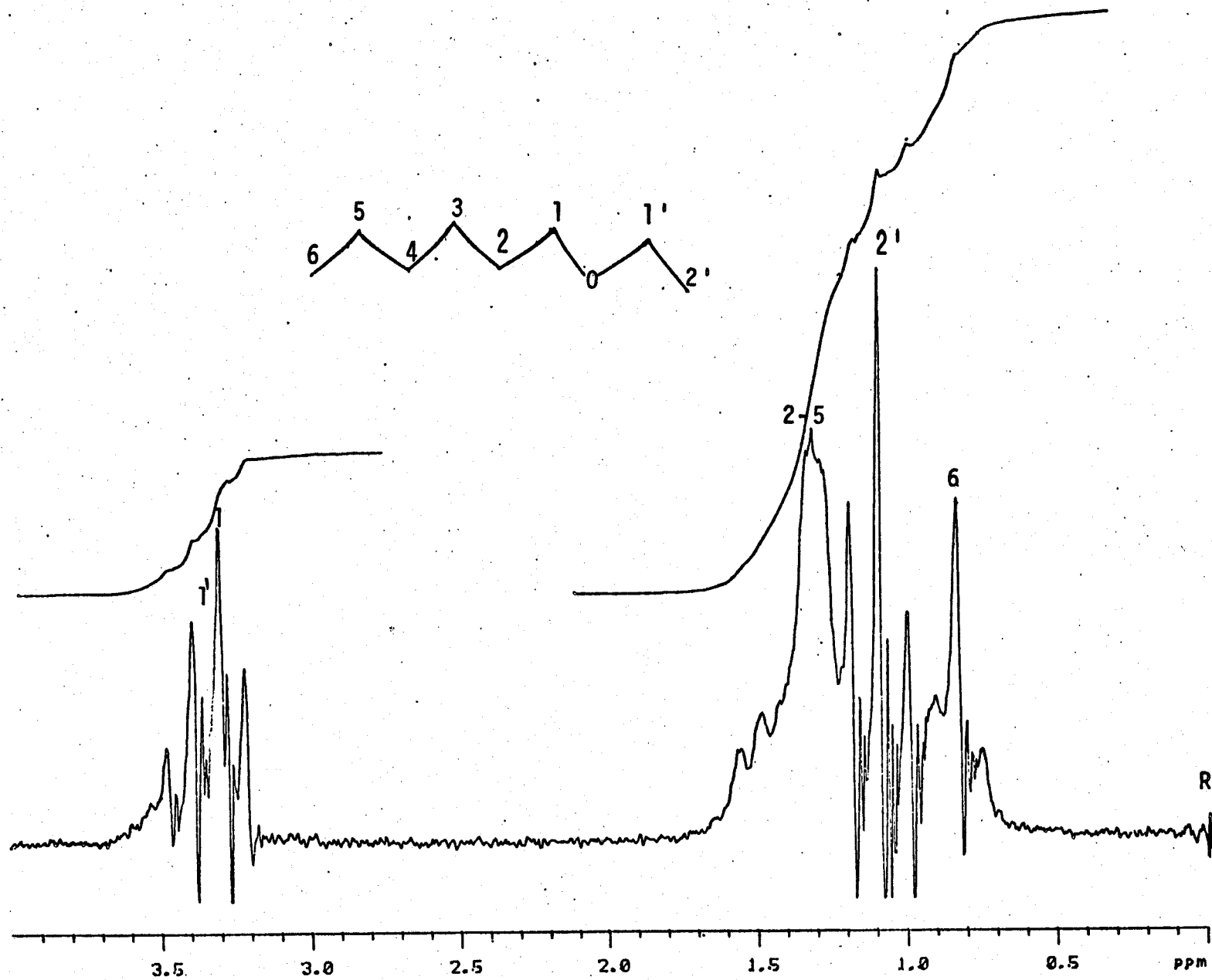


Figura A-17. Espectro de RMN de ^1H do Eter etil-n-hexílico (18) em CCl_4

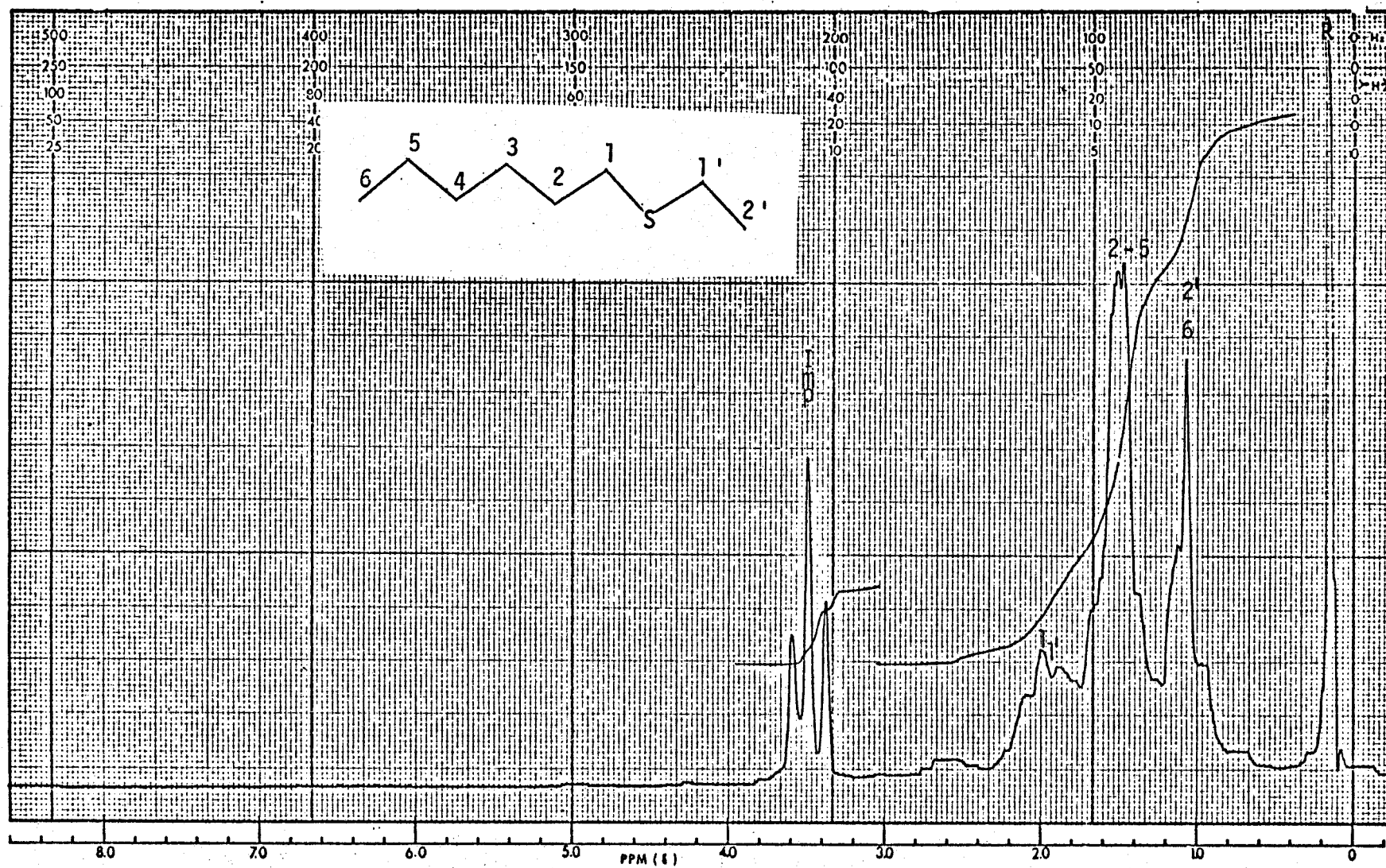


Figura A-18. Espectro de RMN de ^1H do Etiltio-n-hexano (20) em CCl_4

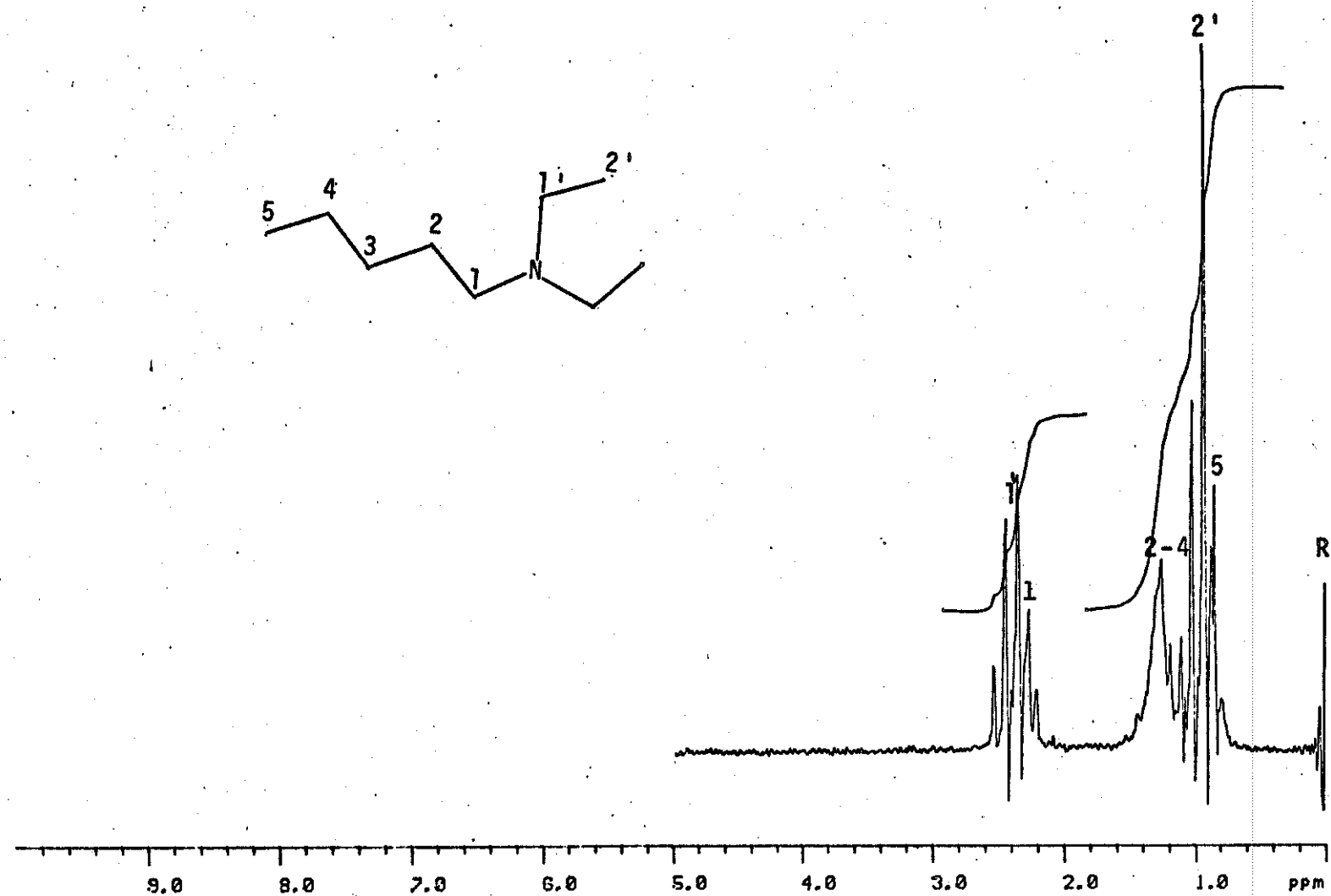


Figura A-19. Espectro de RMN de ^1H de *N,N*-Dietil-*N*-*n*-pentilamina (12) em CCl_4

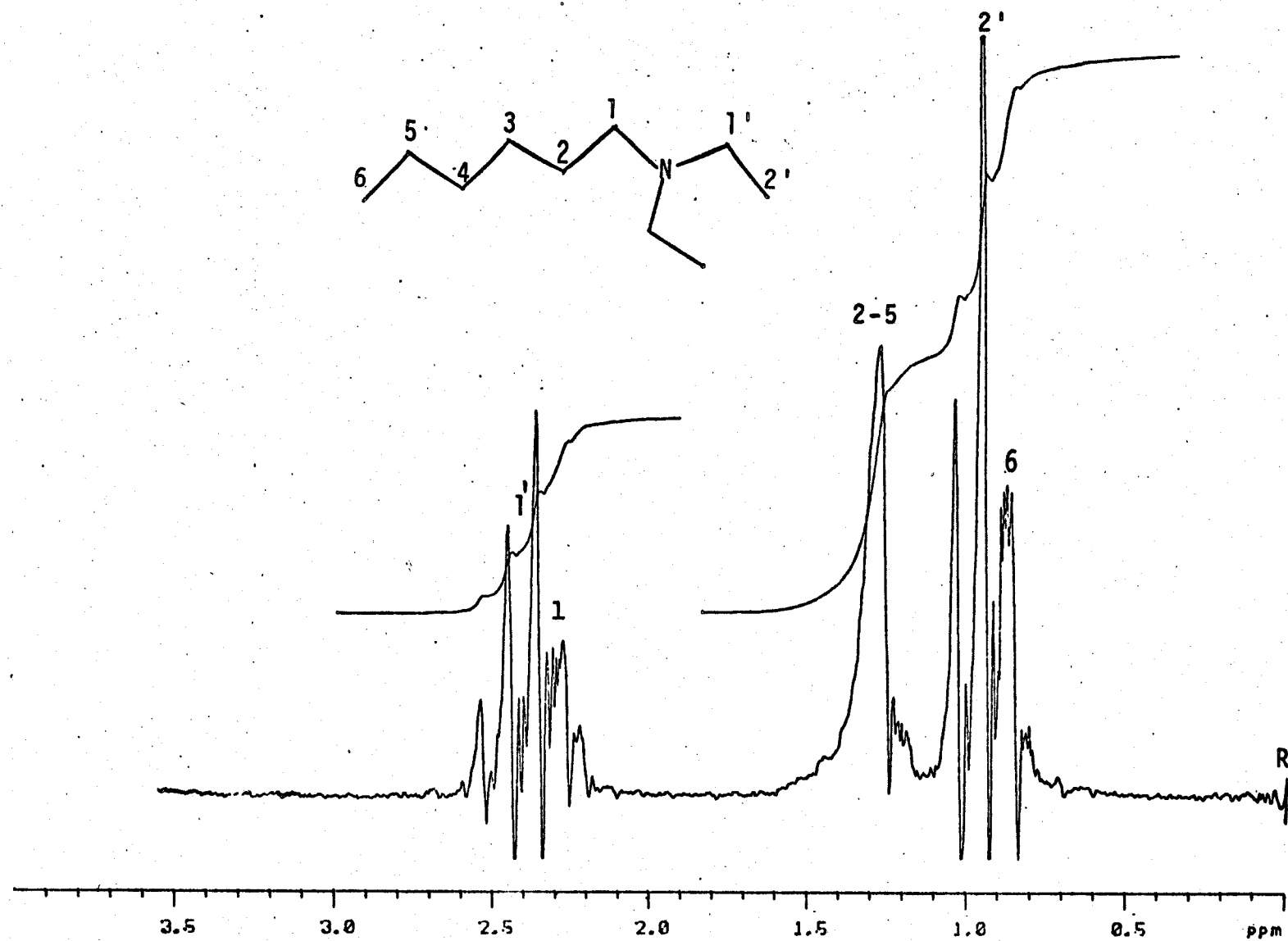


Figura A-20. Espectro de RMN de ^1H de N,N-Dietyl-N-n-hexilamina (13) em CCl_4

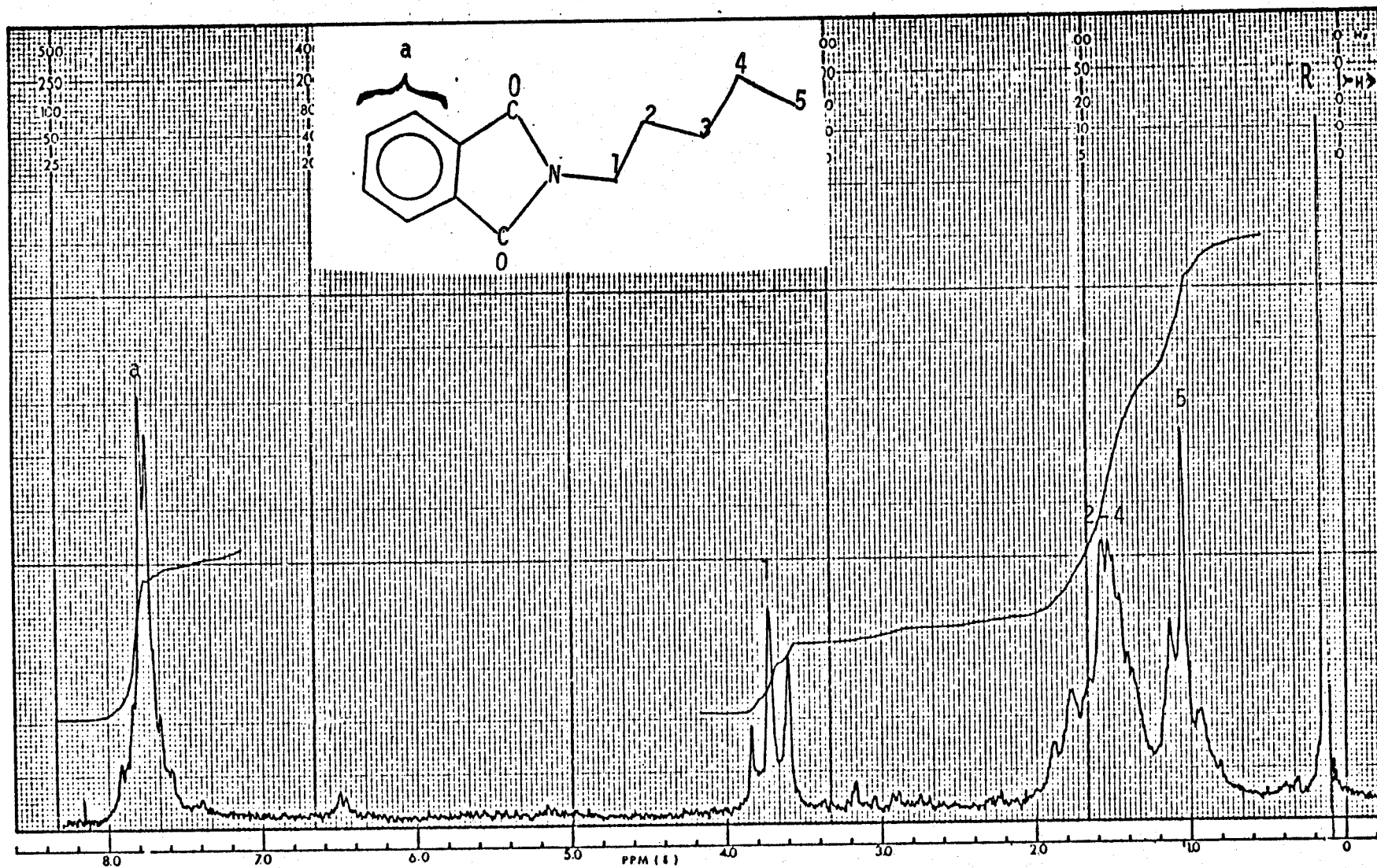


Figura A-21. Espectro de RMN de ^1H da N-Pentilftalimida (1) em CCl_4

Apêndice B

Espectros de RMN de Carbono-13

INDICE		PAGINA
Fig. B-1	Cloreto de Acetila (21)	183
Fig. B-2	Propionaldoxima (4)	184
Fig. B-3	n-Butiraldoxima (5)	185
Fig. B-4	N,N-Dimetil-N-n-etilamina (Z)	186
Fig. B-5	N,N-Dimetil-N-n-propilamina (8)	187
Fig. B-6	1-Iodo-n-hexano (15)	188
Fig. B-7	1-Hexanotiol (12)	189
Fig. B-8	N,N-dimetil-N-n-butilamina (2)	190
Fig. B-9	Eter metil-n-hexílico (17)	191
Fig. B-10	N,N-Dimetil-N-n-pentilamina (10)	192
Fig. B-11	N,N-Dietil-N-n-propilamina (11)	193
Fig. B-12	Eter etil-n-hexílico (18)	194
Fig. B-13	Etiltio-n-hexano (20)	195
Fig. B-14	N,N-Dietil-N-n-pentilamina (12)	196
Fig. B-15	N,N-Dietil-N-n-hexilamina (13)	197
Fig. B-16	1-Hexanol (14)	198

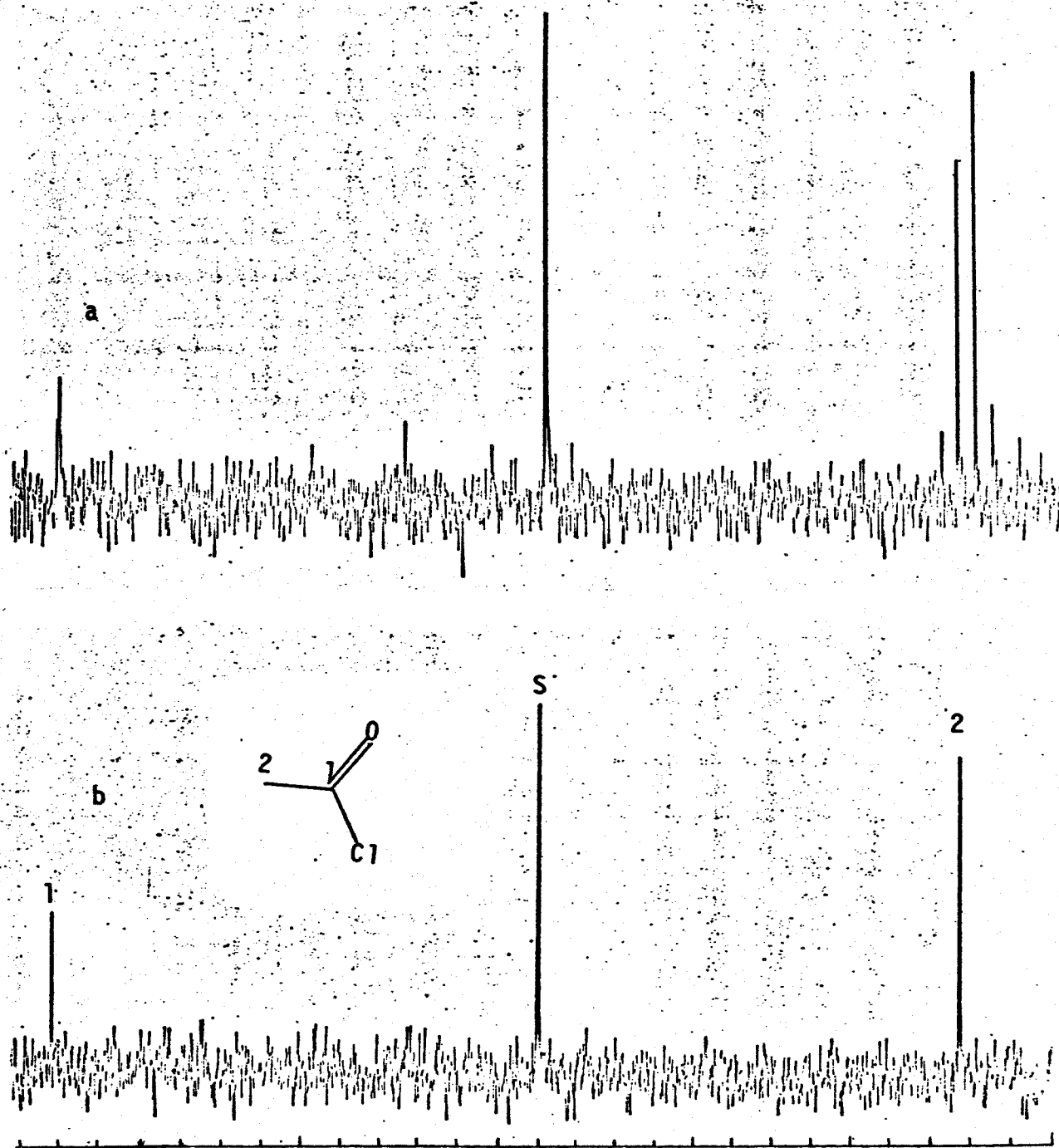


Fig. B-1. Espectros de RMN de ^{13}C do Cloreto de Acetila (21):
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

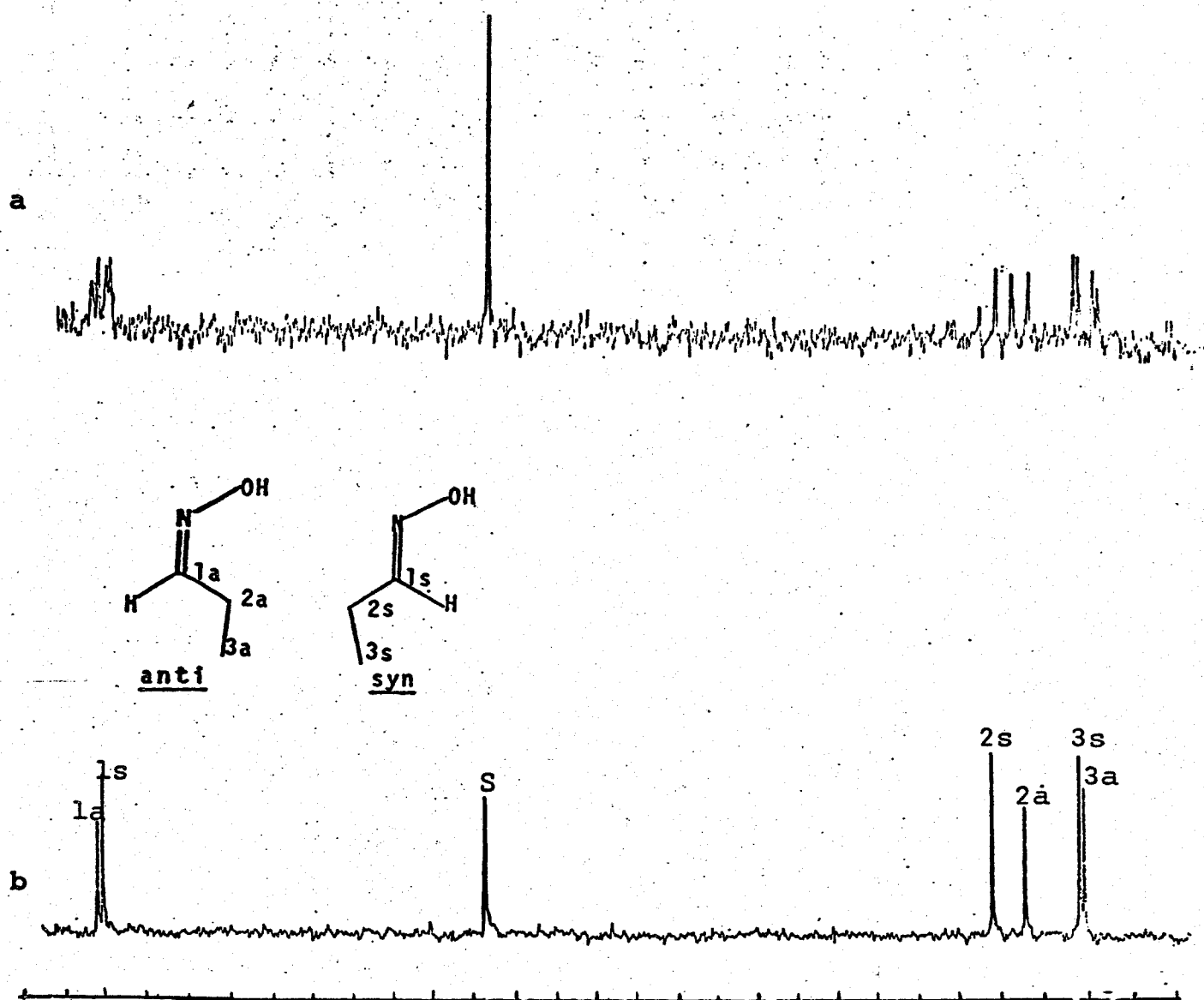


Fig.B-2. Espectros de RMN de ^{13}C de Propionaldoxima (4):
 a.Com observação de acoplamento (SFORD)
 b.Com desacoplamento de próton.

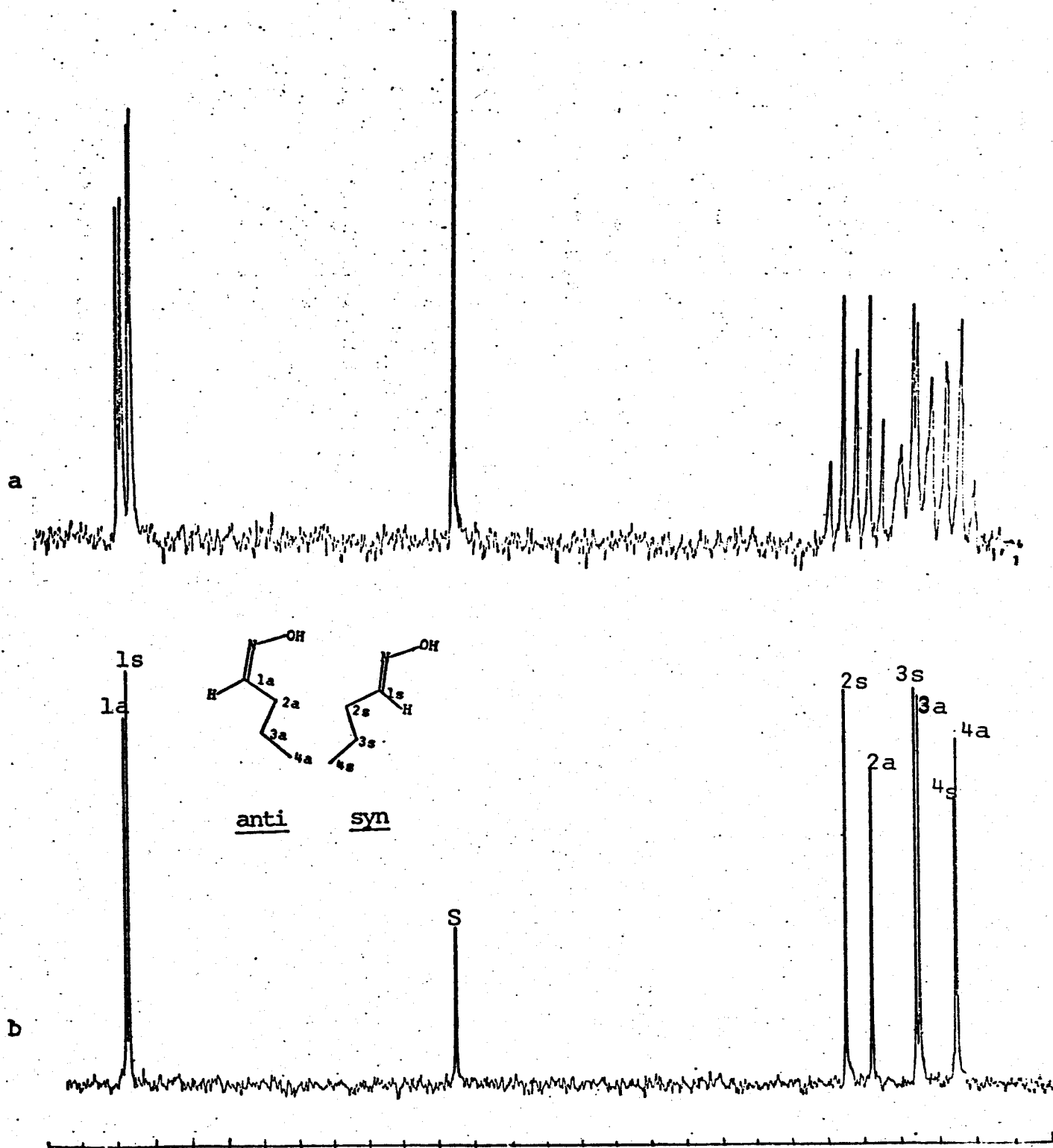


Fig.B-3. Espectros de RMN de ^{13}C da n-Butiraldoxima (5):
 a.Com observação de acoplamento (SFORD)
 b.Com desacoplamento de próton.

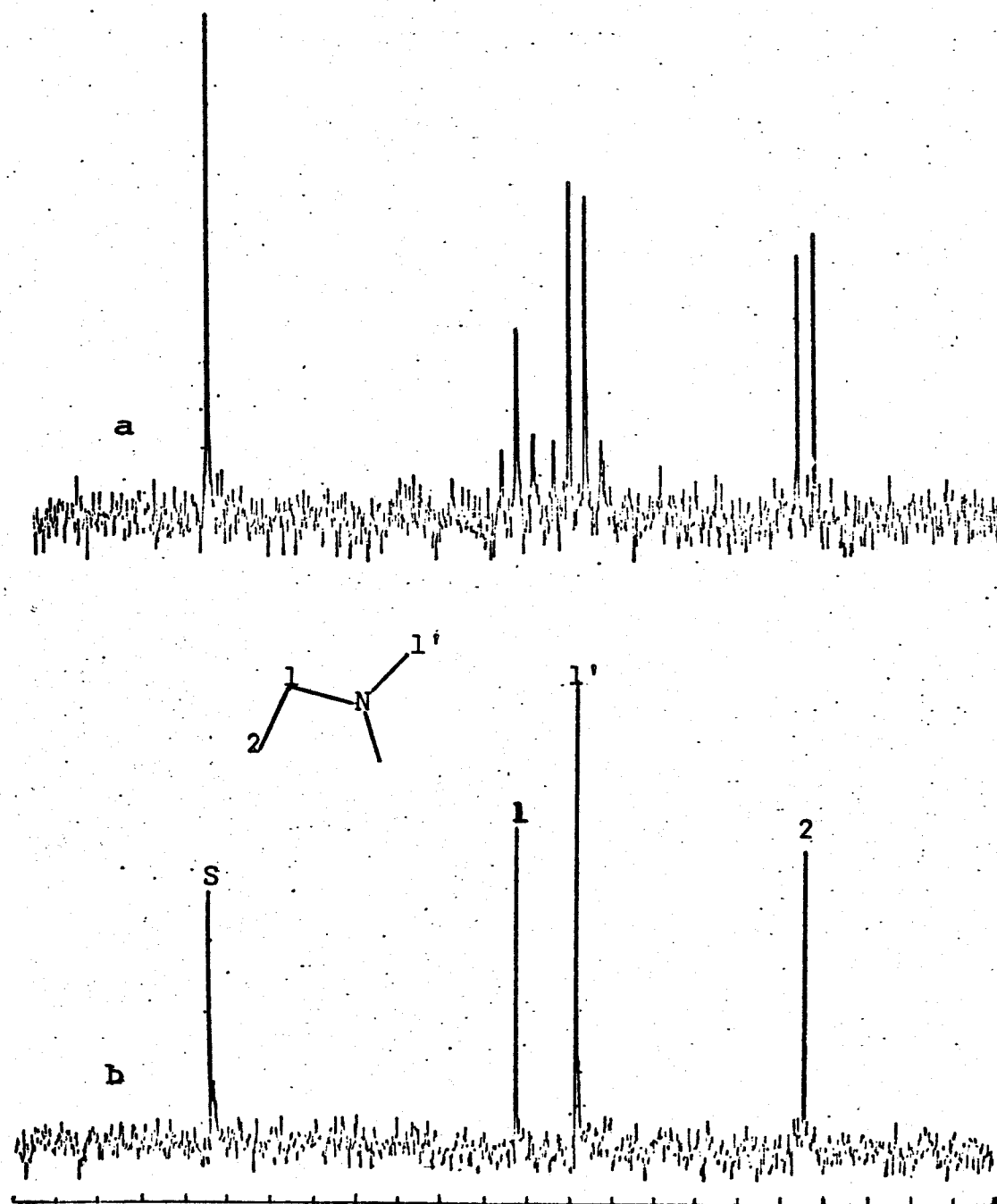


Fig.B-4. Espectros de RMN de ^{13}C da N,N -Dimetil- N -n-etilamina (7):
a. Com observação de acoplamento (SFORD)
b. Com desacoplamento de próton.

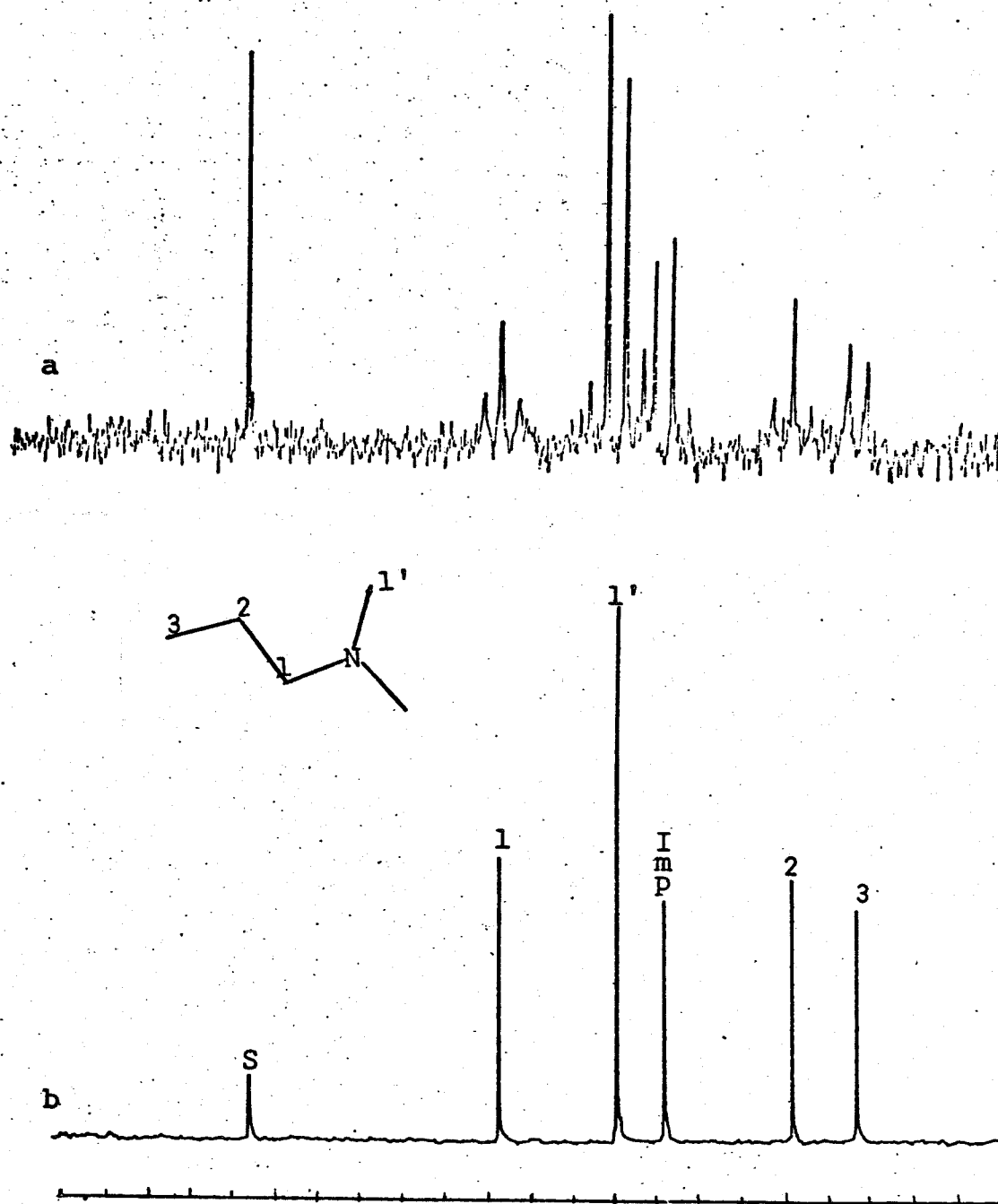


Fig. B-5. Espectros de RMN de ^{13}C de N,N -Dimetil- N -n-propilamina (8)
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

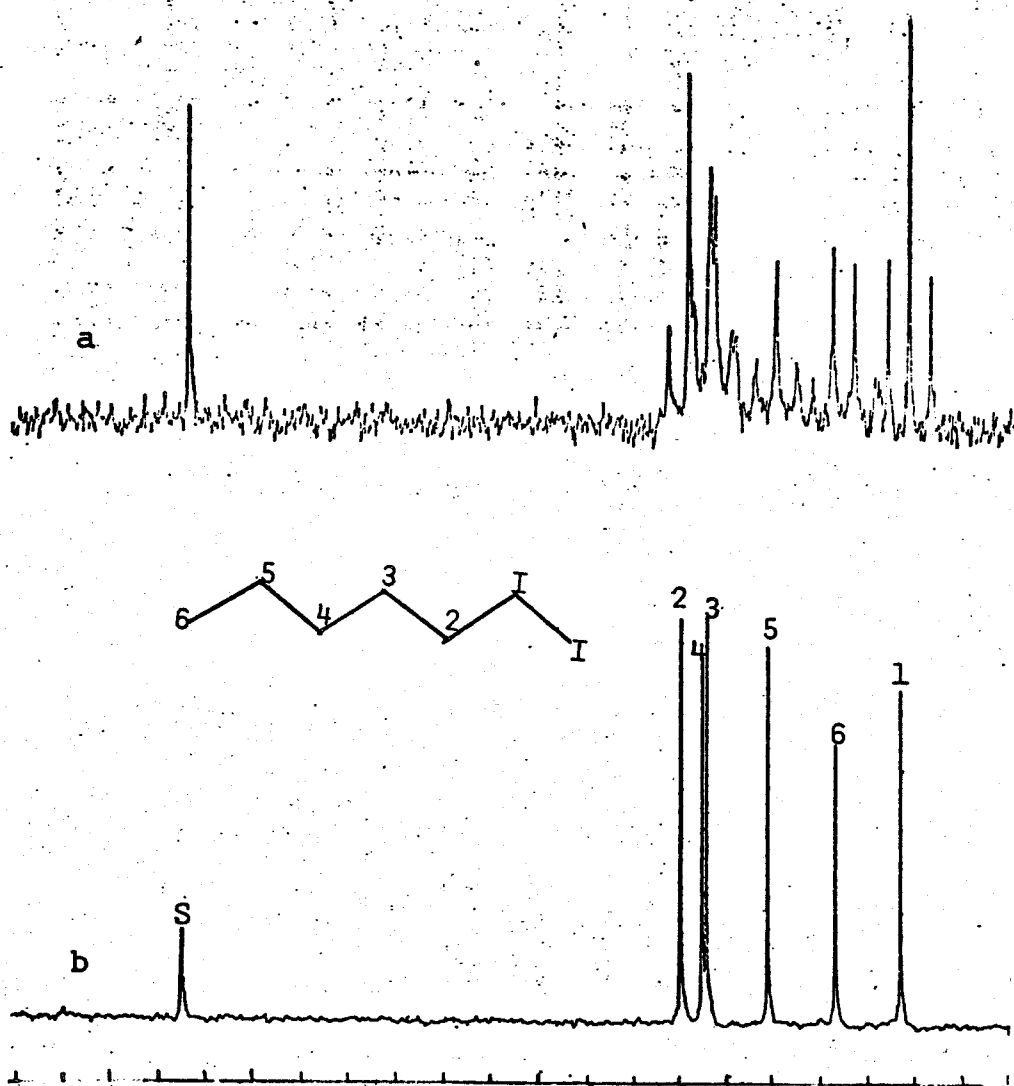


Fig. B-6. Espectros de RMN de ^{13}C do 1-Iodo-n-hexano (15):
a. Com observação de acoplamento (SFORD)
b. Com desacoplamento de próton.

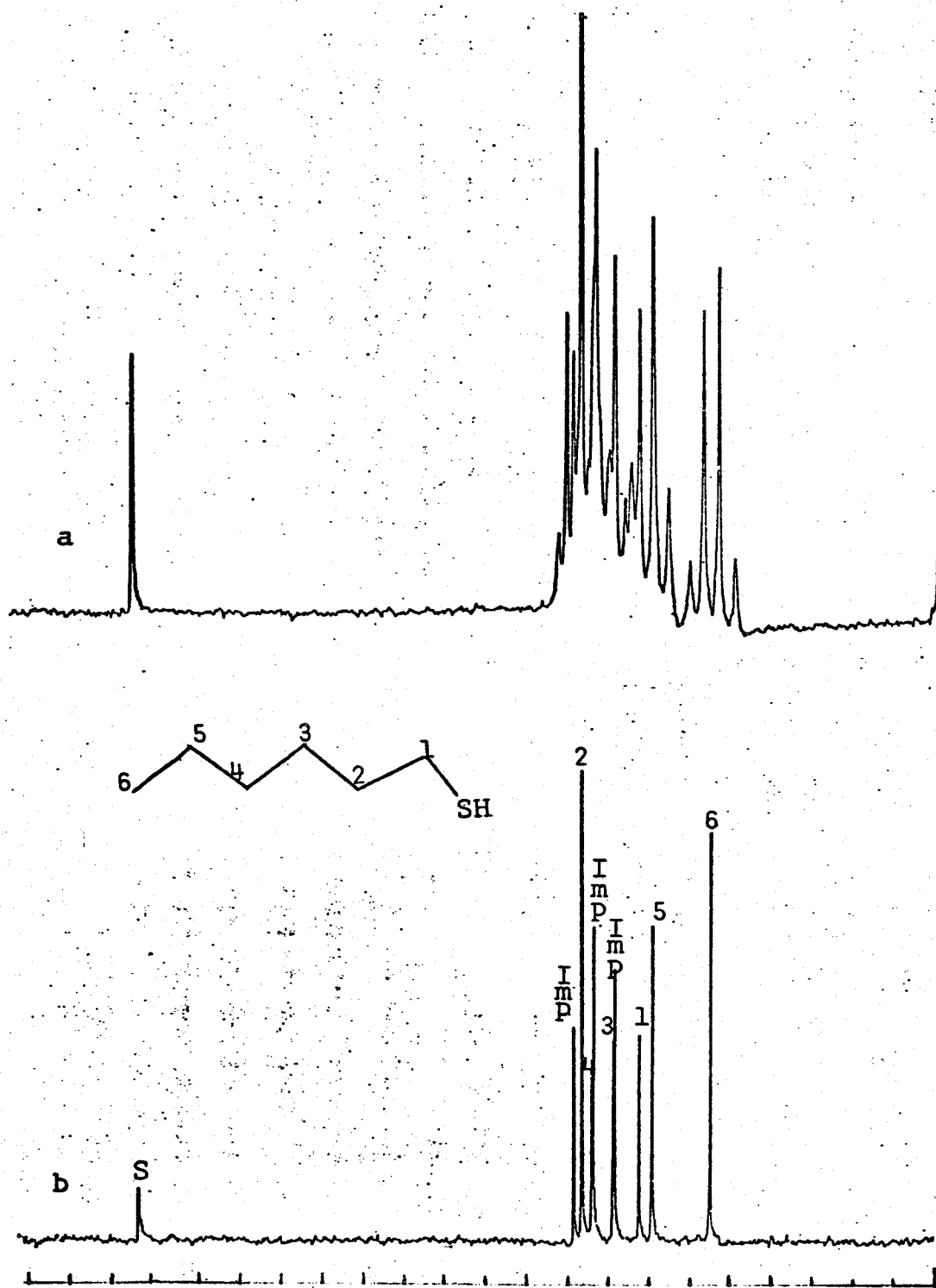


Fig. B-7. Espectros de RMN de ^{13}C do 1-Hexanotiol (19):
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

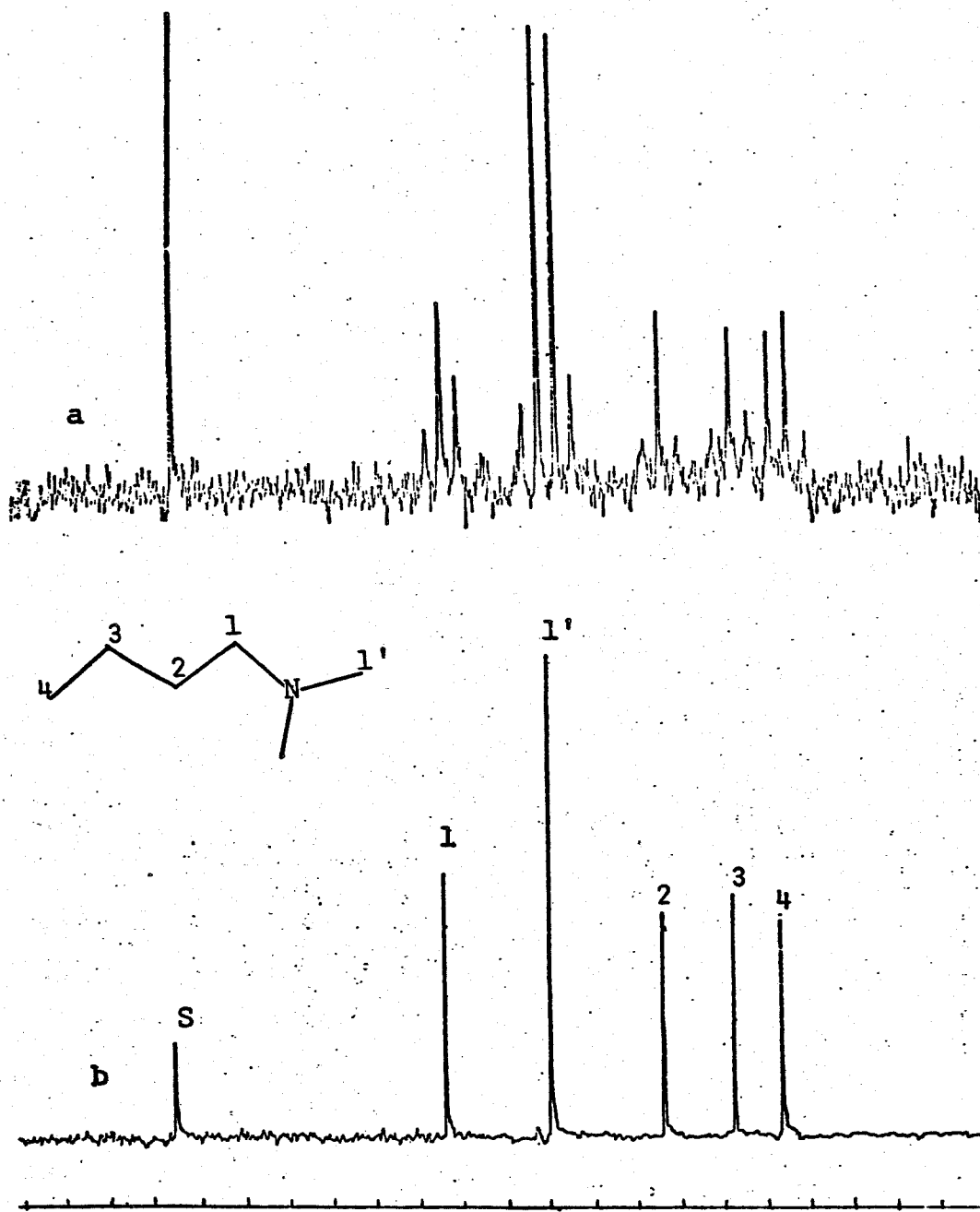


Fig. B-8. Espectros de RMN de ^{13}C de N,N -Dimetil- N - n -butilamina (9):
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

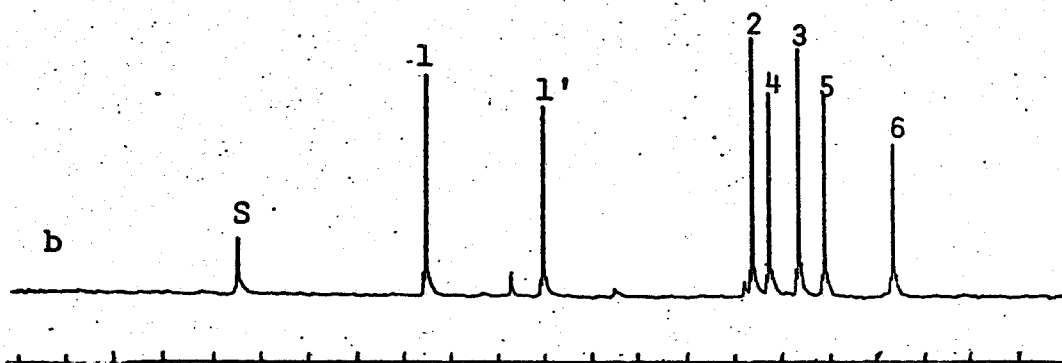
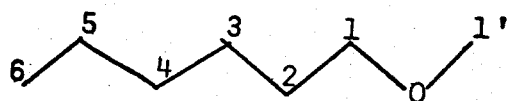
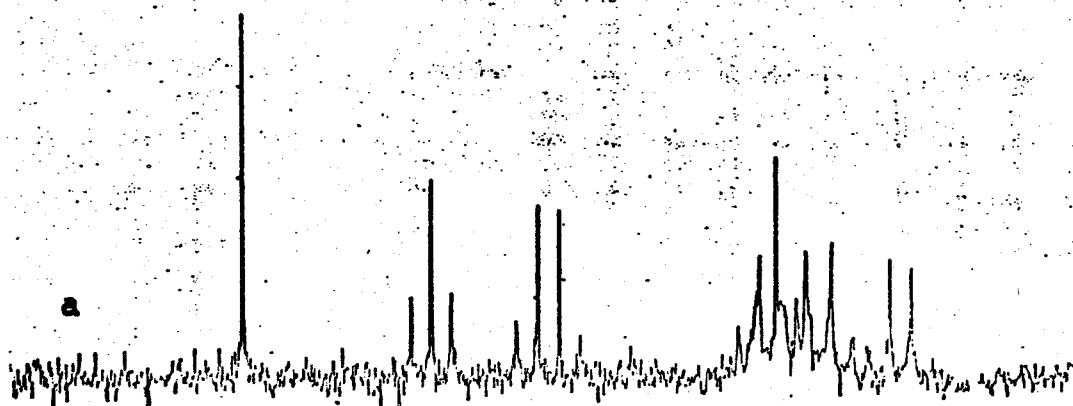


Fig. B-9. Espectros de RMN de ^{13}C do Eter metil-n-hexílico (17):
a.Com observação de acoplamento (SFORD)
b.Com desacoplamento de próton.

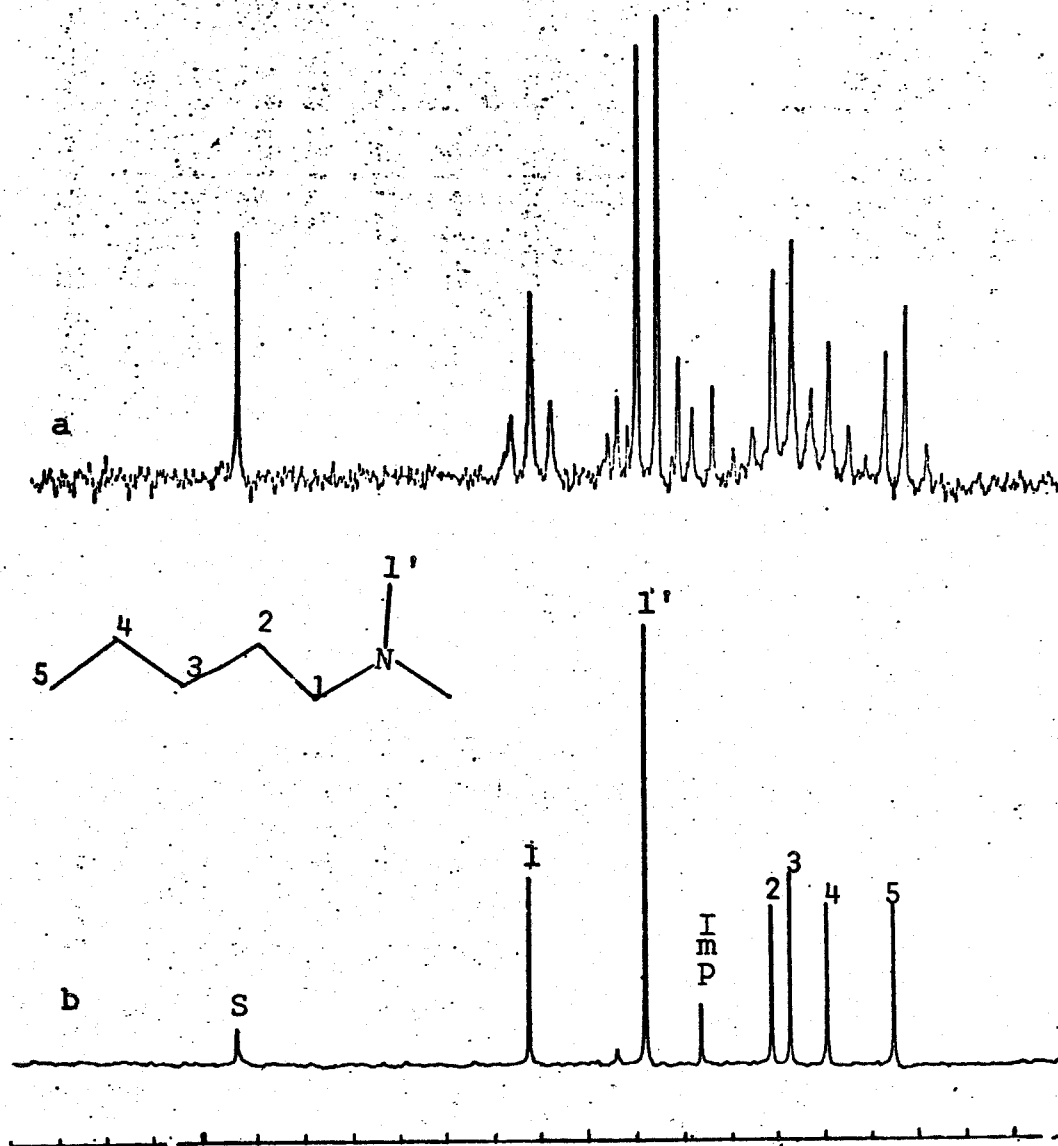


Fig. B-10. Espectros de RMN de ^{13}C de N,N -Dimetil- N - n -pentilamina(10)
a.Com observação de acoplamento (SFORD)
b.Com desacoplamento de próton.

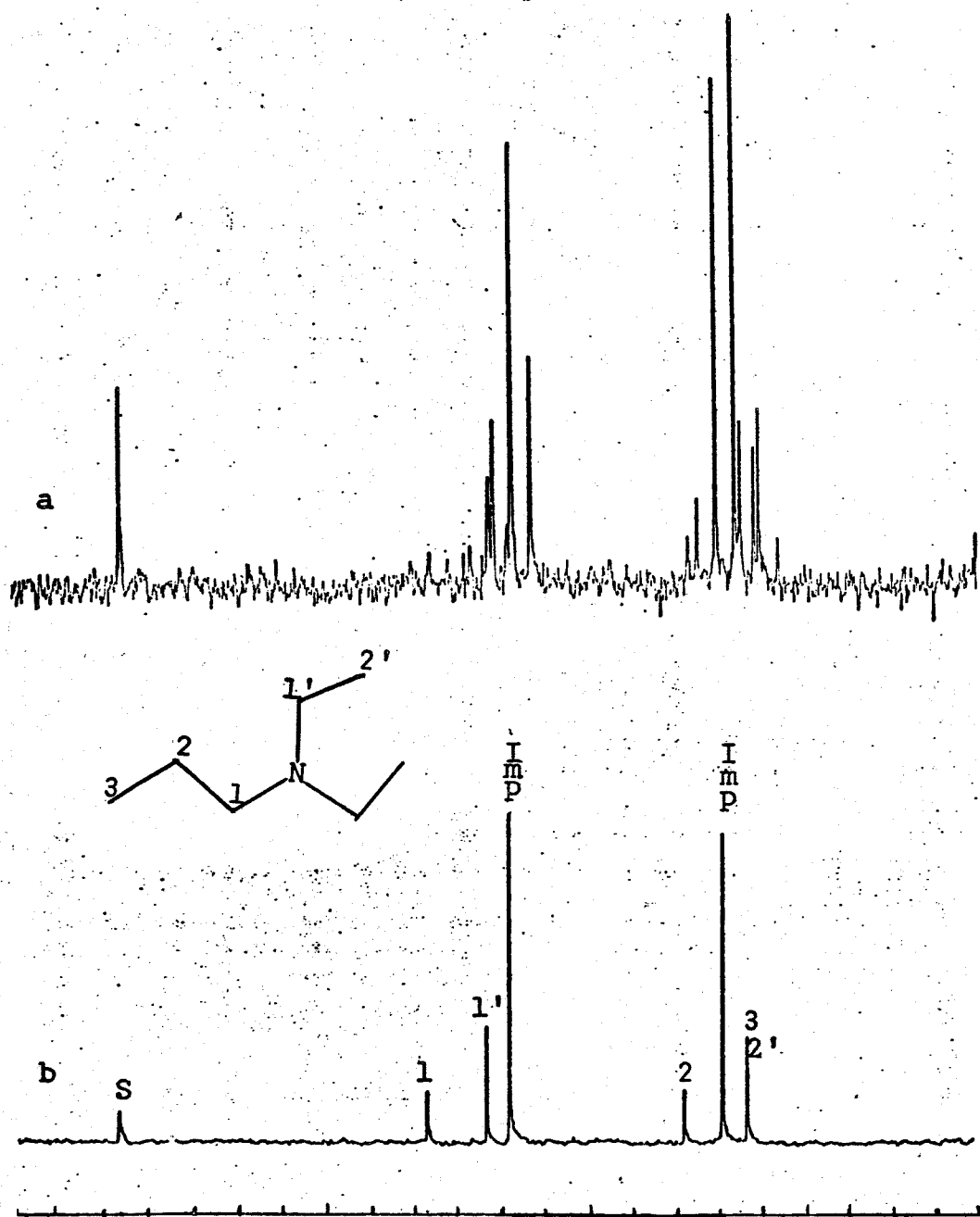


Fig. B-11. Espectros de RMN de ^{13}C de N,N -Dietil- N -n-propilamina(11)
 a.Com observação de acoplamento (SFORD)
 b.Com desacoplamento de próton.

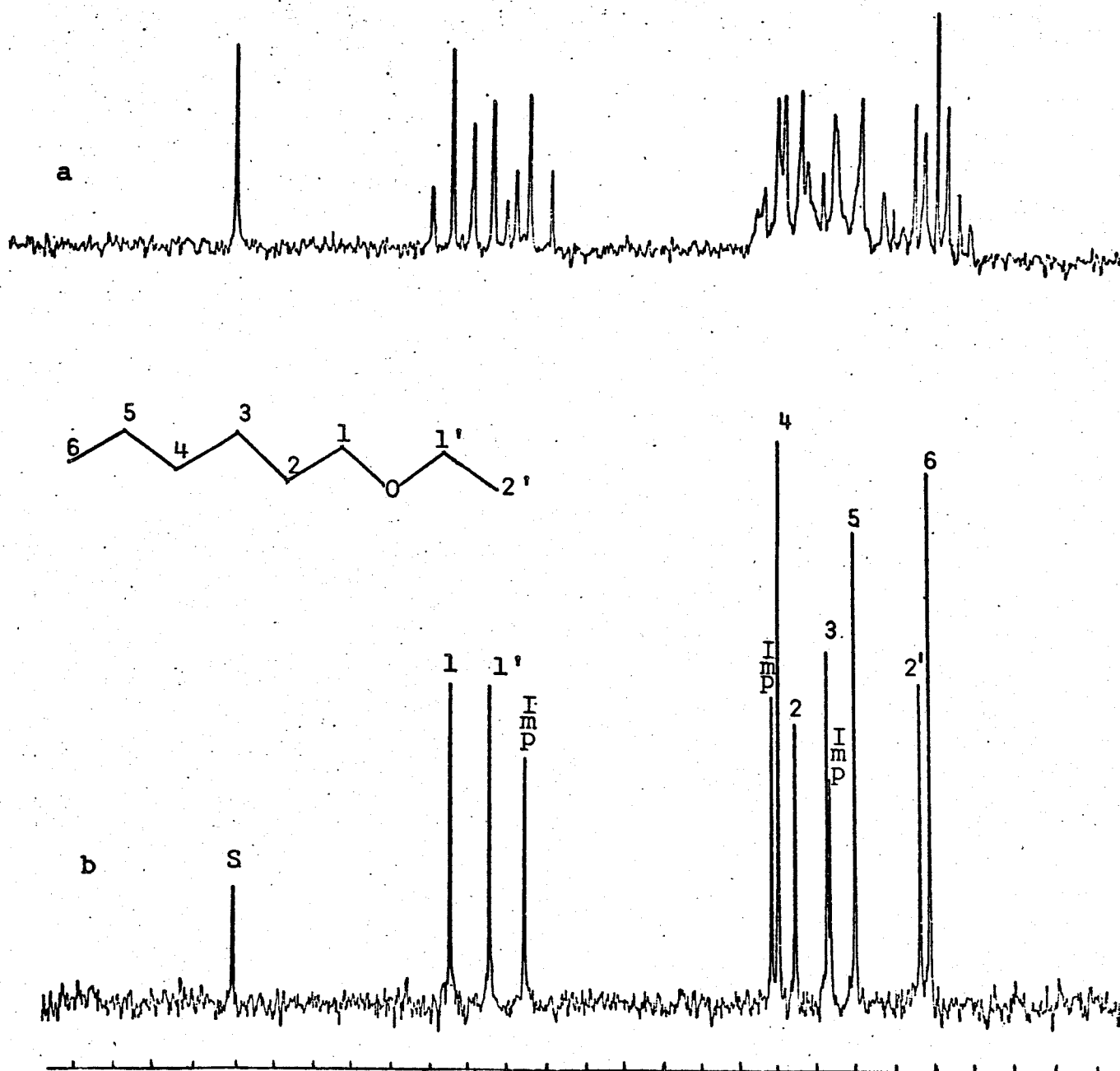


Fig. B-12. Espectros de RMN de ^{13}C do Eter etil-n-hexílico (18):
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

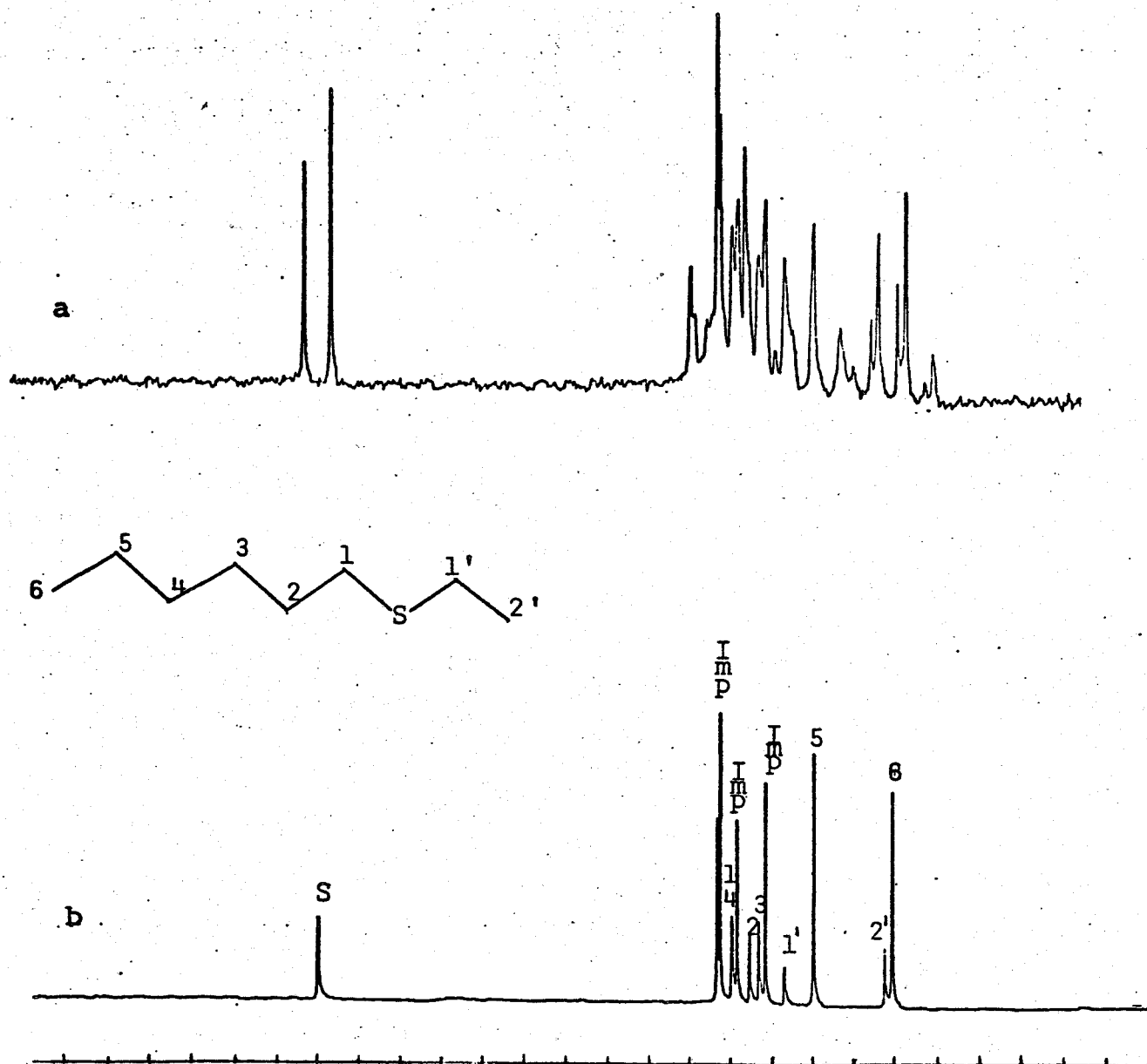


Fig. B-13. Espectros de RMN de ^{13}C do Etiltio-n-hexano (20):
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

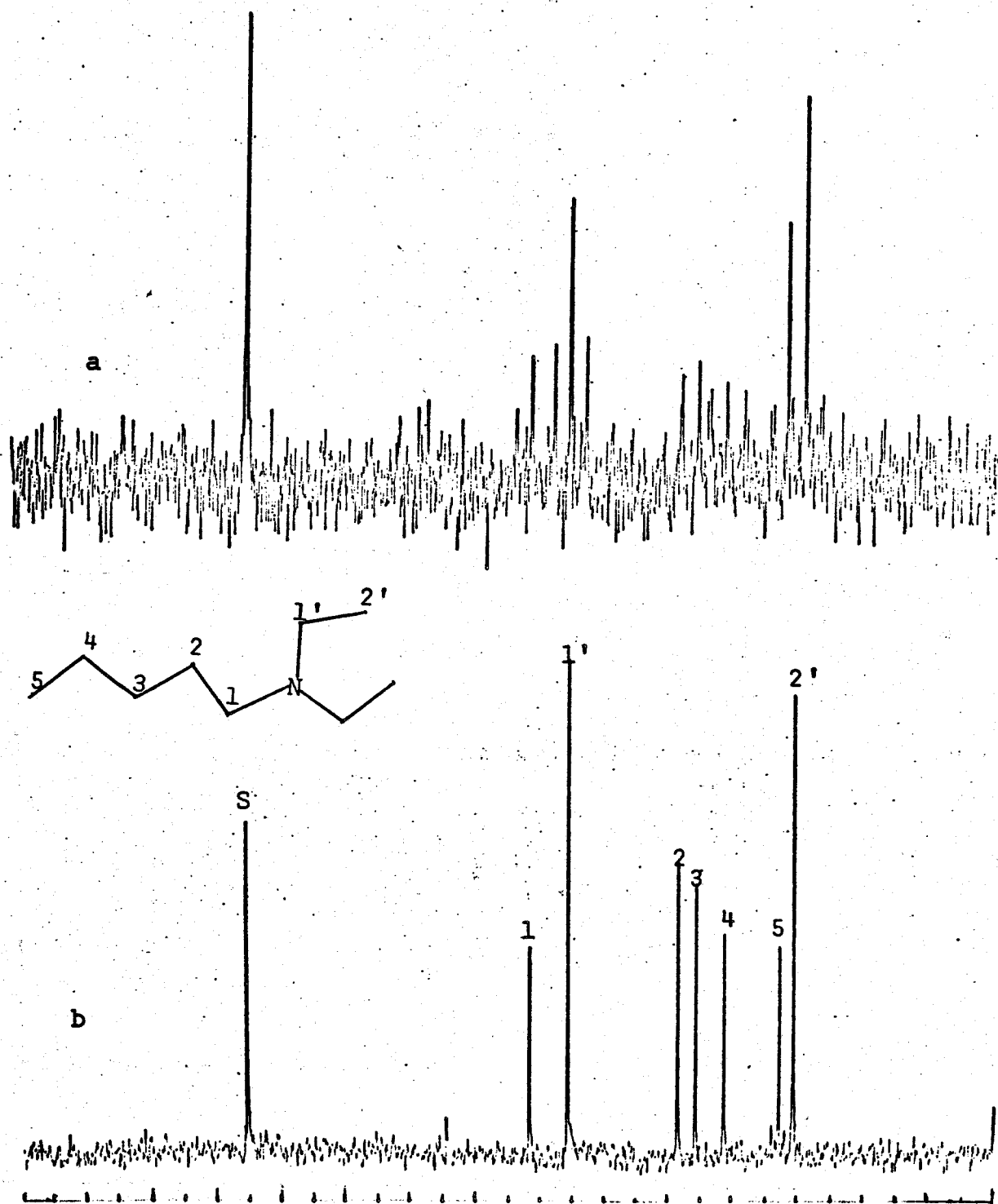


Fig. B-14. Espectros de RMN de ^{13}C da N,N -Dietil- N - n -pentilamina(12)
 a.Com observação de acoplamento (SFORD)
 b.Com desacoplamento de próton.

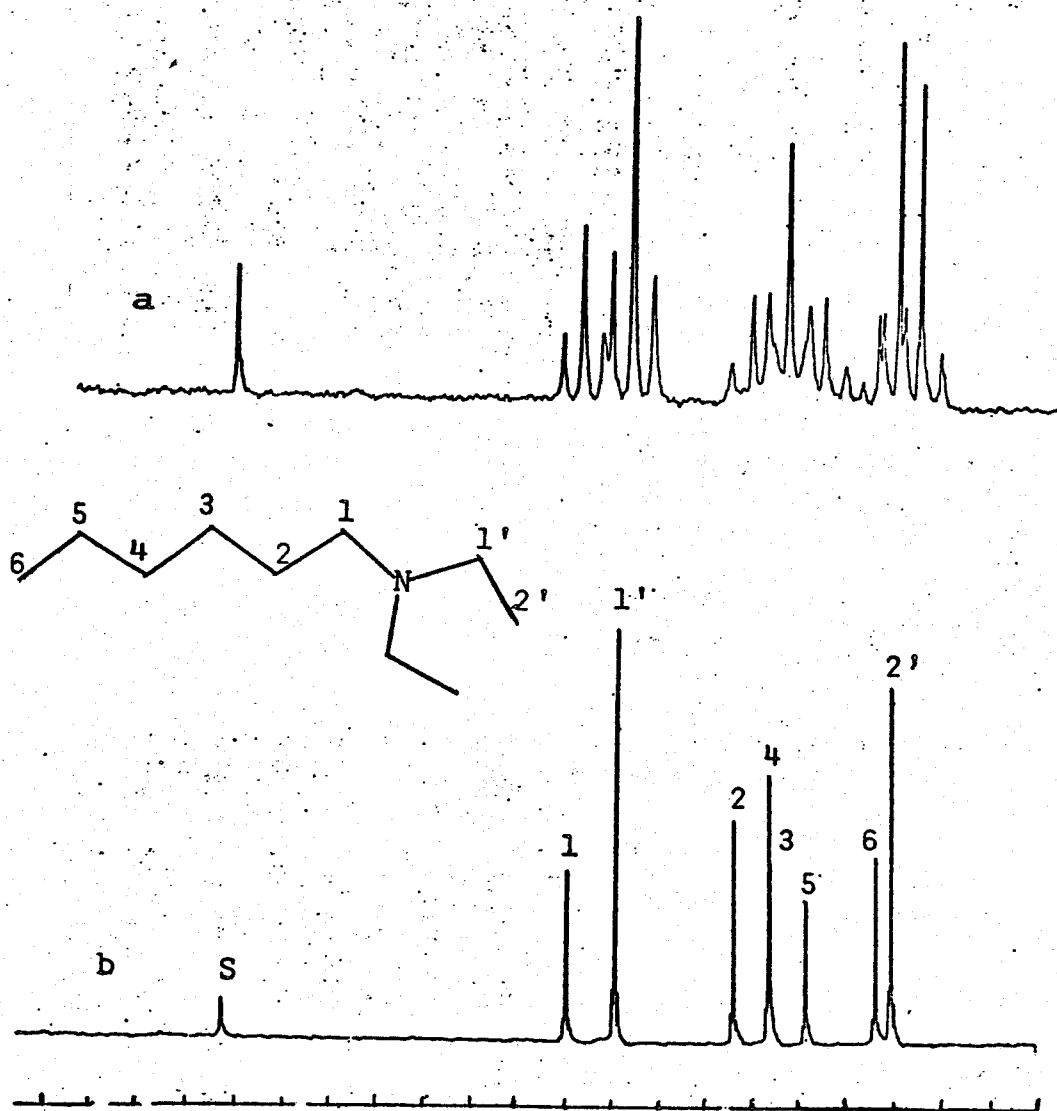


Fig. B-15. Espectros de RMN de ^{13}C da N,N -Diethyl- N -n-hexilamina (13):
 a. Com observação de acoplamento (SFORD)
 b. Com desacoplamento de próton.

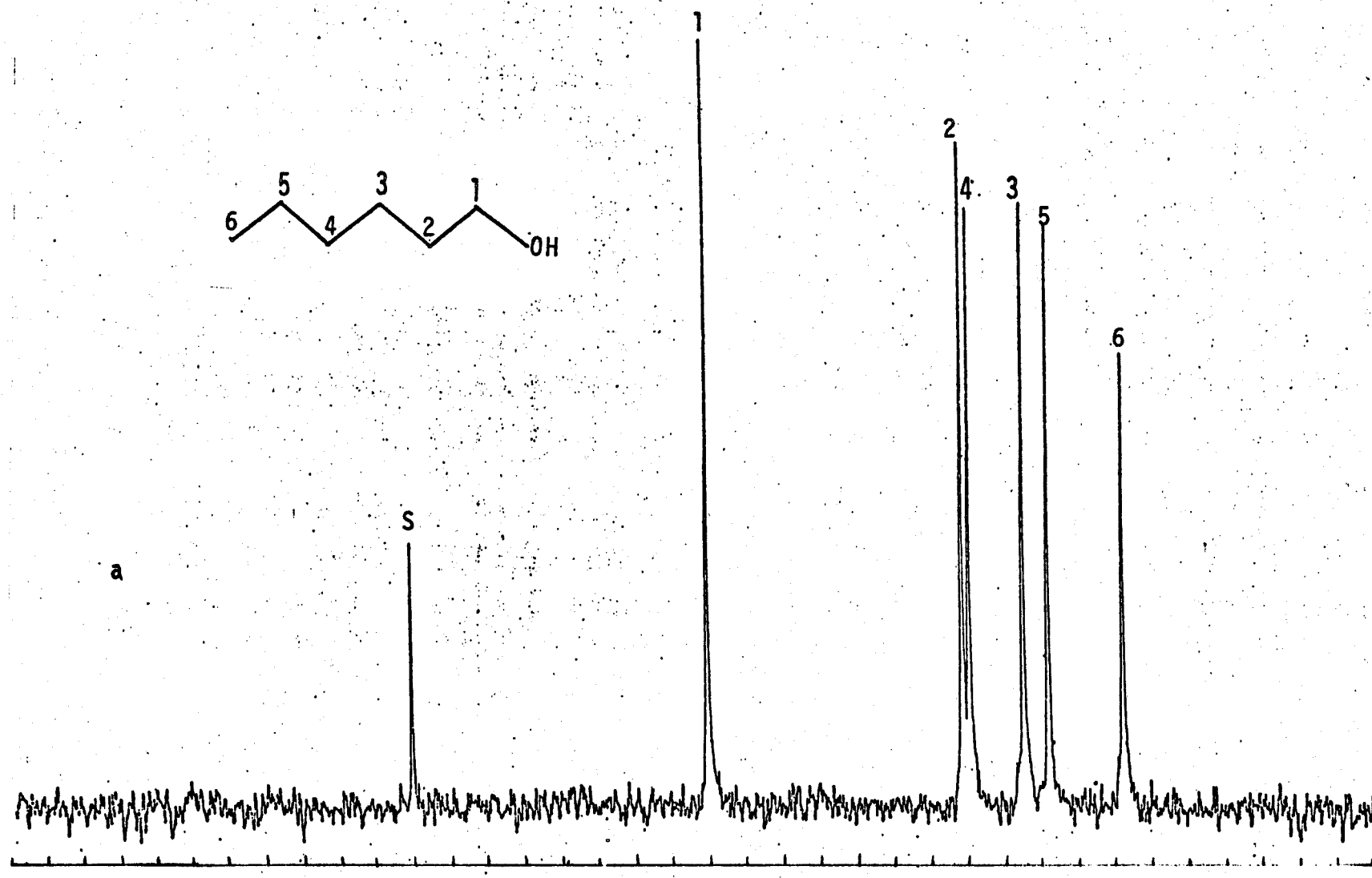


Fig. B-16. Espectro de RMN de ^{13}C do 1-Hexanol (16):
a. Com desacoplamento de próton.

Apêndice C

INDICE

PAGINA

Tabelas de Deslocamentos Químicos de Carbono-13

Tabela 25. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcanos.	201
Tabela 26. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de 2-Metil-n-alcanos.	202
Tabela 27. Desl. Químicos de ^{13}C de 2,2-Dimetil-n-alcanos.	202
Tabela 28. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Fluoralcanos.	203
Tabela 29. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Cloroalcanos.	203
Tabela 30. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Bromoalcanos.	204
Tabela 31. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Iodoalcanos.	204
Tabela 32. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcoois.	205
Tabela 33. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Metoxialcanos.	206
Tabela 34. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Etoxialcanos.	206
Tabela 35. Desl. Químicos de ^{13}C de Acetatos de Alquila.	207
Tabela 36. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Tioalcanos.	207
Tabela 37. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Metiltioalcanos.	208
Tabela 38. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Etiltioalcanos.	208
Tabela 39. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Sulfóxidos.	209
Tabela 40. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Sulfonas.	209
Tabela 41. Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Aminas.	210
Tabela 42. Desl. Químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilaminoalcanos.	211
Tabela 43. Desl. Químicos de ^{13}C de N,N-Dietilaminoalcanos.	211

Tabela 44.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Nitroalcanos.	212
Tabela 45.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcenos.	212
Tabela 46.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Aldeídos.	213
Tabela 47.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Metilcetonas.	213
Tabela 48.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Etilcetonas.	214
Tabela 49.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Alcinos.	214
Tabela 50.	Desl. Químicos de ^{13}C de Ácidos Carboxílicos.	215
Tabela 51.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Esteres Metílicos.	215
Tabela 52.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Esteres Etilícos.	216
Tabela 53.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Cloretos de Acila.	216
Tabela 54.	Desl. Químicos de ^{13}C de Tioésteres Metílicos.	217
Tabela 55.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Amidas Primárias.	217
Tabela 56.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de N,N-Dimetilamidas.	217
Tabela 57.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de N,N-Dietilamidas.	218
Tabela 58.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Nitrilas.	218
Tabela 59.	Deslocamentos Químicos de ^{13}C de n-Alquilbenzenos.	219

Tabela 25.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Alcanos

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	
Metano	-2,3					(45) ^a
Etano	5,7					(45)
Propano	15,4	15,9				(45)
n-Butano	13,1	24,9				(45)
n-Pentano	13,7	22,6	34,6			(45)
n-Hexano	13,7	22,8	31,9			(45)
n-Heptano	13,8	22,8	32,2	29,3		(45)
n-Octano	13,9	22,9	32,2	29,5		(45)
n-Nonano	13,9	22,9	32,3	29,7	30,0	(45)
n-Decano	14,0	22,8	32,3	29,8	30,1	(45)

^a : sem solvente

Tabela 26

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de 2-Metil-n-alcanos

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
2-Metilpropano	24,3	25,0	24,3					(95) ^a
2-Metilbutano	21,9	29,9	31,6	11,5				(68) ^b
2-Metilpentano	22,7	27,9	41,9	20,8	14,3			(68)
2-Metilhexano	22,4	28,1	38,9	29,7	23,0	13,6		(68)
2-Metilheptano	22,4	28,1	39,3	27,2	32,4	22,8	13,8	(68)
2-Metiloctano	22,3	28,0	39,2	27,4	29,7	32,0	22,7	(68)

^a : em ciclohexano.^b : em dioxano.

Tabela 27

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de 2,2-Dimetil-n-alcanos

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
2,2-Dimetilpropano	31,6	28,0	31,6					(68) ^a
2,2-Dimetilbutano	28,7	30,3	36,5	8,5				(68)
2,2-Dimetilpentano	29,5	30,6	47,3	18,1	15,1			(68)
2,2-Dimetilhexano	29,2	30,1	44,1	27,0	23,7	13,9		(68)
2,2-Dimetilheptano	29,2	30,2	44,4	24,4	33,0	22,8	13,8	(68)

^a : em dioxano.

Tabela 28

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Fluoralcenos

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	
Fluormetano	71,6					(109) ^a
Fluoretano	80,0	15,8				(109)
1-Fluorpropano	85,2	23,6	9,2			(86) ^b
1-Fluorbutano	83,6	32,4	18,3	13,4		(109)
1-Fluorpentano	84,3	31,1	28,3	23,2	14,2	(109)

^a: em clorofórmio deuterado. ^b: em eter dietílico.

Tabela 29

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Cloroalcenos.

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
Clorometano	25,6							(16) ^a
Cloroetano	39,9	18,7						(95) ^b
1-Cloropropano	46,7	26,5	11,5					(16)
1-Clorobutano	44,6	35,2	20,4	13,4				(16)
1-Cloropentano	44,7	32,9	29,4	22,5	13,9			(16)
1-Clorohexano	45,2	33,5	27,6	31,7	23,5	14,6		(69) ^b
1-Cloroheptano	45,3	33,9	28,0	29,9	33,1	23,9	14,8	(69)

^a: em sulfeto de carbono. ^b: líquido puro.

Tabela 30

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Bromoalcanos.

Compostos	δ (ppm)						Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
Bromometano	10,2						(36) ^a
Bromoetano	28,3	20,3					(36)
1-Bromopropano	35,7	26,8	13,2				(36)
1-Bromobutano	33,2	35,4	21,7	13,5			(36)
1-Bromopentano	33,5	33,2	30,8	22,4	14,2		(36)
1-Bromohexano	33,6	33,0	28,0	31,1	22,6	14,0	(36)

^a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 31

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Iodoalcanos.

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
Iodometano	-20,5							(16) ^a
Iodoetano	- 5,6	19,6						(75) ^b
1-Iodopropano	9,2	26,8	15,3					(75)
1-Iodobutano	7,1	36,1	24,2	13,7				(75)
1-Iodopentano	3,1	33,1	32,4	21,1	12,8			(75)
1-Iodoheptano	5,9	33,4	30,2	30,7	22,5	14,1		^c
1-Iodoheptano	3,3	33,5	30,3	28,0	31,5	22,2	13,1	(75)

^a: em sulfeto de carbono. ^b: em ciclohexano. ^c: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Tabela 32

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Álcoois

Compostos	δ (ppm)										Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
Metanol	49,0										(14) ^a
Etanol	57,0	17,6									(14)
1-Propanol	63,6	25,8	10,0								(14)
1-Butanol	61,4	35,0	19,1	13,6							(14)
1-Pentanol	61,8	32,5	28,2	22,6	13,8						(14)
1-Hexanol	61,9	32,8	25,8	32,0	22,8	14,2					(14)
1-Heptanol	61,9	32,9	26,1	29,4	32,1	22,8	13,9				(14)
1-Octanol	61,9	32,9	26,1	29,7	29,6	32,1	22,8	13,9			(14)
1-Nonanol	62,0	32,9	26,2	29,8	29,9	29,6	32,2	22,9	14,0		(14)
1-Decanol	61,9	32,9	26,1	29,8	29,8	29,9	29,6	32,2	22,8	14,0	(14)

^a : em dioxano

Tabela 33

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Metoxialcanos.

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OMe	
Metoximetano	59,7						59,7	(31) ^a
Metoxietano	67,7	14,7					57,5	(31)
1-Metoxipropano	74,7	23,2	10,7				58,3	(31)
1-Metoxibutano	72,7	32,2	19,6	14,0			58,3	(31)
1-Metoxipentano	73,0	29,6	28,6	22,7	14,0		58,3	(31)
1-Metoxihexano	72,4	29,5	25,8	31,7	22,6	13,9	57,9	^b

^a: em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4/\text{TMS}$ (5:4:1). ^b: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Tabela 34

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Etoxialcanos.

Compostos	δ (ppm)								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₂	Me	
Etoximetano	57,5						67,7	14,7	(31) ^a
Etoxietano	65,9	15,4					65,9	15,4	(31)
1-Etoxipropano	72,5	23,3	10,7				66,1	15,3	(31)
1-Etoxibutano	70,5	32,3	19,7	14,0			66,2	15,4	(31)
1-Etoxipentano	70,9	29,9	28,8	22,8	14,1		66,1	15,3	(31)
1-Etoxihexano	70,3	29,7	25,9	31,7	22,6	13,9	65,7	15,1	^b

^a: em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4/\text{TMS}$ (5:4:1). ^b: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Tabela 35

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Acetatos de Alquila

Compostos	δ (ppm)						Ref	
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	CO ₂	Me	
Acetato de metila	51,5					171,3	20,5	(29) ^a
Acetato de etila	60,4	14,3				170,8	20,9	(29)
Acetato de propila	66,1	22,3	10,4			170,9	20,8	(29)
Acetato de n-butila	64,3	31,0	19,4	13,8		170,9	20,9	(29)
Acetato de n-pentila	64,6	28,6	28,4	22,5	14,0	170,9	20,8	(29)

^a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 36

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Tioalcanos

Compostos	δ (ppm)								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
1-Propanotiol	26,4	27,6	12,6						(48) ^a
1-Butanotiol	24,6	37,1	22,3	13,9					(48)
1-Hexanotiol	24,4	32,8	28,0	31,3	22,5	14,0			b
1-Octanotiol	24,7	34,2	28,5	29,2	29,1	31,9	22,7	14,1	(48)

^a: em metanol deuterado. ^b: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Tabela 37

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Metiltioalcanos

Compostos	δ (ppm)								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	SMe
Metiltiometano	19,3								19,3 a
1-Metiltiopropano	36,3	22,2	13,3						15,2 b
1-Metiltiobutano	34,1	31,4	22,0	13,7					15,5 b
1-Metiltiooctano	34,5	29,0	29,4	29,4	29,4	31,9	22,8	14,1	15,5 c

a: em clorofórmio deuterado, referência (7). b: em tetracloreto de carbono, referência (89). c: em metanol deuterado, referência (7).

Tabela 38

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Etiltioalcanos

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	SCH ₂ Me	
Etiltioetano	25,5	14,8					25,5 14,8	(7) ^a
1-Etiltiobutano	31,7	31,2	21,9	13,6			25,8 14,6	(89) ^b
1-Etiltio-n-hexano	31,4*	29,4	28,4	31,3*	22,2	13,6	25,6 14,5	c

a: em clorofórmio deuterado. b: em tetracloreto de carbono. c: presente trabalho, em tetracloreto de carbono. *: indistinguíveis.

Tabela 39

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Sulfóxidos

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	MeSO	
Dimetilsulfóxido	40,1					(7) ^a
Metil-n-propilsulfóxido	58,5	16,1	13,3		38,6	(7)
Metil-n-butilsulfóxido	54,4	24,5	22,0	13,7	38,6	(7)

^a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 40

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Sulfonas

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	MeSO ₂	
Dimetilsulfona	42,3				42,3	(39) ^a
Metiletilsulfona	48,2	6,7			39,3	(39)
Metil-n-propilsulfona	55,3	15,7	12,8		40,3	(39)
Metil-n-butilsulfona	53,7	24,0	21,0	13,3	40,4	(39)

^a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 41

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Aminas

Compostos	δ (ppm)										Ref
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
Metilamina	28,3										a
Etilamina	36,3	18,9									a
n-Propilamina	43,8	26,6	11,1								a
n-Butilamina	41,4	35,8	19,6	13,5							a
n-Pentilamina	42,6	34,3	29,7	23,1	14,3						b
n-Hexilamina	42,6	34,6	27,1	32,3	23,1	14,2					b
n-Heptilamina	42,5	34,4	27,3	29,7	32,3	23,0	14,2				b
n-Octilamina	42,5	34,4	27,4	30,0	29,8	32,3	23,1	14,2			b
n-Nonilamina	42,6	34,5	27,4	30,1	30,1	29,3	32,4	23,1	14,2		b
n-Decilamina	42,6	34,5	27,4	30,1	30,1	30,1	29,8	32,3	23,0	14,2	b

a: em dimetilsulfóxido deuterado, referência (71). b: em benzeno deuterado, referência (14).

Tabela 42

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de N,N-Dimetilaminoalcanos

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	NMe ₂	
Trimetilamina	47,6							47,6 a
N,N-Dimetil-N-etilamina	53,2	12,8						44,8 b
N,N-Dimetil-N-n-propilamina	61,5	20,7	11,7					45,2 b
N,N-Dimetil-N-n-butilamina	59,2	29,8	20,4	14,0				45,2 b
N,N-Dimetil-N-n-pentilamina	59,5	27,2	29,6	22,6	14,0			45,2 b
N,N-Dimetil-N-n-hexilamina	60,1	28,3	27,5	32,3	23,2	14,3		45,6 a

a: em benzeno deuterado, referência (32). b: presente trabalho, em tetracloreto de carbono.

Tabela 43

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de N,N-Dietilaminoalcanos.

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	NCH ₂ Me	
N,N-Dietil-N-metilamina	41,0						51,4 12,8	a
Trietilamina	46,9	12,6					46,9 12,6	a
N,N-Dietil-N-n-propilamina	55,0	20,5	11,9				46,9 12,0	b
N,N-Dietil-N-n-butilamina	53,2	30,4	20,9	14,2			47,4 12,6	a
N,N-Dietil-N-n-pentilamina	52,8	26,9	29,7	22,6	14,2		46,8 12,0	b
N,N-Dietil-N-n-hexilamina	53,0	27,3*	27,4*	31,9	22,7	14,0	46,9 12,1	b

a: em benzeno deuterado, referência (32). b: presente trabalho, em tetracloreto de carbono. * = indistinguíveis.

Tabela 44.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Nitroalcanos

Compostos	δ (ppm)						Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
Nitrometano	61,4						(14) ^a
Nitroetano	70,8	12,3					(33) ^b
1-Nitropropano	77,4	21,2	10,8				(33)
1-Nitrobutano	75,6	29,6	19,8	13,3			(33)
1-Nitropentano	76,1	28,8	27,7	22,8	13,7		(85) ^c
1-Nitrohexano	75,8	26,2	27,6	31,3	22,5	13,9	(14)

a: em benzeno deuterado. b: em clorofórmio deuterado. c: em acetona deuterada.

Tabela 45.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Alcenos.

Compostos	δ (ppm)						Ref.
	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Propeno	18,8						(1) ^a
n-1-Buteno	26,7	12,9					(1)
n-1-Penteno	36,2	22,4	13,6				(28) ^a
n-1-Hexeno	33,8	31,5	22,4	13,9			(28)
n-1-Hepteno	34,0	29,0	31,7	22,8	14,1		(28)
n-1-Octeno	34,0	29,1	29,3	32,1	22,8	14,0	(28)

a: em clorofórmio deuterado

Tabela 46.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Aldeídos

Compostos	δ (ppm)									Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	
Etanal	200,5	31,2								(14) ^a
Propanal	202,7	36,7	5,2							(14)
Butanal	201,6	45,7	15,7	13,3						(14)
Pentanal	201,3	43,6	24,3	22,4	13,8					(14)
Heptanal	201,8	45,3	23,6	30,1	32,8	23,4	15,4			(14)
Nonanal	202,6	44,0	22,2	29,2	29,2	29,4	31,9	22,7	14,1	(14)

^a: em sulfeto de carbono.

Tabela 47.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Metilcetonas

Compostos	δ (ppm)								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
Propanona	30,1	203,9	30,1						(113) ^a
2-Butanona	28,7	206,5	36,3	7,5					(113)
2-Pentanona	29,2	204,3	45,2	17,0	13,6				(89) ^b
2-Hexanona	29,4	207,1	43,5	31,9	23,8	14,0			(97) ^c
2-Octanona		206,8	44,6	25,0	30,8	33,4	24,1	15,5	(97)

^a: em clorofórmio deuterado. ^b: em tetracloreto de carbono. ^c: em sulfeto de carbono.

Tabela 48.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Etilcetonas

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	
Butanona	7,5	36,3	206,5	28,7		(113) ^a
3-Pentanona	7,0	35,0	208,7	35,0	7,0	(59)

a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 49.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Alcinos

Compostos	δ (ppm)										Ref.
	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	
1-Hexino	17,4	29,9	21,2	12,9							(14) ^a
1-Heptino	17,7	28,1	30,7	22,4	14,0						(14)
1-Octino	18,4	29,2	29,2	32,0	23,4	14,9					(14)
1-Dodecino	19,3	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	32,8	23,5	14,8	(97)

a: em benzeno.

Tabela 50.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Ácidos Carboxílicos

Compostos	δ (ppm)									Ref.
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	COOH	
Ácido etanóico	20,8									176,9 a
Ácido propanóico	27,6	8,9								181,4 b
Ácido butanóico	36,2	18,4	13,6							180,6 a
Ácido pentanóico	34,0	26,9	22,3	13,7						180,7 a
Ácido hexanóico	34,3	24,5	31,4	22,4	13,9					180,6 a
Ácido heptanóico	34,3	24,9	28,9	31,6	22,6	14,0				180,5 a
Ácido octanóico	34,3	24,8	29,2	29,0	31,8	22,7	14,0			180,6 a
Ácido nonanóico	34,3	24,9	29,3	29,4	29,3	32,0	22,8	14,1		180,5 a

a: em água, referência (80). b: em clorofórmio deuterado, referência (96).

Tabela 51.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Ésteres Metílicos

Compostos	δ (ppm)								Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CO	OMe	
Acetato de metila	20,5								171,3 51,5 a
Propanoato de metila	27,5	9,2							174,9 51,5 a
Butanoato de metila	36,1	18,7	13,8						175,0 51,3 a
Pentanoato de metila	33,9	27,3	22,5	13,8					174,1 51,3 a
Hexanoato de metila	34,2	24,9	31,6	22,5	13,9				174,1 51,3 a
Heptanoato de metila	34,2	25,1	29,1	31,7	22,7	14,1	174,1		51,3 a

a: em clorofórmio deuterado, referência (29).

Tabela 52.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Ésteres Etílicos

Compostos	δ (ppm)							Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	CO	OCH ₂ Me	
Acetato de etila	20,9					170,8	60,4 14,3	a
Propanoato de etila	27,8	9,2				174,3	60,2 14,3	b
Butanoato de etila	36,4	18,7	13,7			173,5	60,1 14,4	b
Pentanoato de etila	34,2	27,3	22,5	13,7		173,6	60,1 14,4	b
Hexanoato de etila								

a: em clorofórmio deuterado, referência (29).

b: em clorofórmio deuterado, referência (101).

Tabela 53.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Cloretos de Acila

Compostos	δ (ppm)				Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	
Cloreto de acetila	33,2				a
Cloreto de propanoila	40,9	9,5			(34) ^b
Cloreto de butanoila	48,9	18,8	13,0		(34)
Cloreto de pentanoila	46,9	27,2	21,7	13,5	(34)

a: presente trabalho, em tetracloreto de carbono. b: em clorofórmio deuterado.

Tabela 54.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Tioésteres Metílicos

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	CO	SMe	
Tioacetato de metila	30,2			195,4	11,3	(48) ^a

^a: em dimetilsulfóxido deuterado.

Tabela 55.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Amidas Primárias

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-2	C-3	C-4	C-5	CO	
Acetamida	24,8				172,7	(51) ^a

^a: em clorofórmio deuterado.

Tabela 56.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de N,N-Dimetilamidas

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-2	C-3	C-4	CO	NMe ₂	
N,N-Dimetilacetamida	21,5			170,4	35,0*	(41) ^a
					38,0**	

^a: em clorofórmio deuterado.

(*): grupo N-Me₂ syn ao oxigênio carbonílico.

(**): grupo N-Me₂ anti ao oxigênio carbonílico.

Tabela 57.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de N,N-Dietilamidas

Compostos	δ (ppm)					Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	CO	
N,N-Dietilacetamida	21,4				169,6	40,0 13,1* (41) ^a
						42,9 14,2**
N,N-Dietilpropanamida	26,3	9,7				40,1 13,2* (41)
						41,9 14,4**
N,N-Dietilbutanamida	35,1	18,9	14,0		172,2	40,1 13,2* (41)
						42,0 14,4**

^a: em clorofórmio deuterado.

(*): grupo N-Et₂ syn ao oxigênio carbonílico.

(**): grupo N-Et₂ anti ao oxigênio carbonílico.

Tabela 58.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de Nitrilas

Compostos	δ (ppm)						Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	CN	
Acetonitrila	1,3					117,7	(60) ^a
Propanonitrila	10,5	10,3				120,7	(100) ^b
Butanonitrila	19,7	20,0	13,6				(114) ^c
Hexanonitrila	30,6	25,1	21,8	16,4	13,5	119,2	(101)

^a: em dioxano. ^b: em tetracloreto de carbono. ^c: em benzeno.

Tabela 59.

Deslocamentos Químicos de Carbono-13 de *n*-Alquilbenzenos

Compostos	δ (ppm),				Ref.
	C-1	C-2	C-3	C-4	
Tolueno	21,3				(14) ^a
Etilbenzeno	29,1	15,8			(14)
<i>n</i> -Propilbenzeno	38,3	24,8	13,8		(14)
<i>n</i> -Butilbenzeno	35,8	33,7	22,4	13,9	(34) ^a

^a: em clorofórmio deuterado.

Apêndice D

Cálculos empíricos de deslocamento químico de aminas terciárias.

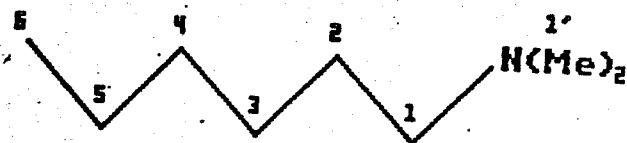
INDICE	PÁGINA
Cálculos empíricos para N,N-dimetil-p-alquilaminas.	221
Cálculos empíricos para N,N-diethyl-p-alquilaminas.	222

Tabelas

Tabela 60. Parâmetros A, B, C para o Cálculo Empírico dos Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Aminas terciárias utilizadas no Método de Djerassi.	224
--	-----

1. Cálculo empírico de deslocamento químico de carbono-13 em carbonos sp^3 , segundo o método de Eggert-Djerassi para aminas terciárias

1.1 N,N -dimetil- N - n -alquilaminas.



Trimetilamina

$$C-1 = 0,914 \cdot 24,3 + 22,62 + 2,45 = 47,3 \text{ ppm.}$$

N,N -dimetil- N -etilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 21,9 + 22,62 + 2,45 = 45,1 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 29,9 + 22,62 + 2,45 = 52,4 \text{ ppm.,}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 11,5 + 0,45 + 1,70 = 13,6 \text{ ppm.}$$

N,N -dimetil- N - n -propilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 22,7 + 22,62 + 2,45 = 45,8 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 41,9 + 22,62 + 2,45 = 63,4 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 20,8 + 0,45 + 1,70 = 22,9 \text{ ppm.}$$

$$C-3 = 0,934 \cdot 14,3 - 0,43 + 2,00 = 14,9 \text{ ppm.}$$

N,N -dimetil- N - n -butilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 22,4 + 22,62 + 2,45 = 45,5 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 38,9 + 22,62 + 2,45 = 60,6 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 29,7 + 0,45 + 1,70 = 31,8 \text{ ppm.}$$

$$C-3 = 0,934 \cdot 23,0 - 0,43 + 2,0 = 23,0 \text{ ppm.}$$

N,N-dimetil-N-n-pentilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 22,4 + 22,62 + 2,45 = 45,5 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 39,3 + 22,62 + 2,45 = 61,0 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 27,2 + 0,45 + 1,70 = 29,3 \text{ ppm.}$$

$$C-3 = 0,934 \cdot 32,4 - 0,43 + 2,00 = 31,8 \text{ ppm.}$$

N,N-dimetil-N-n-hexilamina

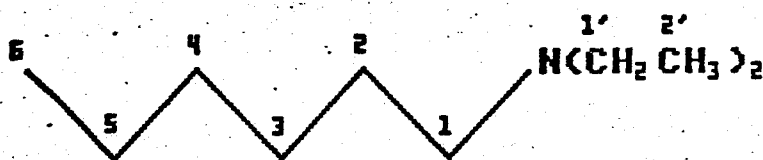
$$C-1' = 0,914 \cdot 22,3 + 22,62 + 2,45 = 45,4 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 39,2 + 22,62 + 2,45 = 60,9 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 27,4 + 0,45 + 1,70 = 29,5 \text{ ppm.}$$

$$C-3 = 0,934 \cdot 29,7 - 0,43 + 2,00 = 29,3 \text{ ppm.}$$

1.2

N,N-dietil-N-n-alquilaminas.**N,N-dietil-N-metilamina**

$$C-1' = 0,914 \cdot 29,4 + 22,62 - 2,00 = 47,5 \text{ ppm.}$$

$$C-2' = 0,999 \cdot 11,4 + 0,45 + 1,70 = 13,5 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 18,7 + 22,62 - 2,00 = 37,7 \text{ ppm.}$$

N,N-dietil-N-etilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 25,5 + 22,62 - 2,00 = 43,6 \text{ ppm.}$$

$$C-2' = 0,999 \cdot 10,5 + 0,45 + 1,70 = 12,6 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 25,2 + 22,62 - 2,00 = 43,6 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 10,5 + 0,45 + 1,70 = 12,6 \text{ ppm.}$$

N,N-- dietil-N-n-propilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 25,6 + 22,62 - 2,00 = 44,0 \text{ ppm.}$$

$$C-2' = 0,999 \cdot 10,6 + 0,45 + 1,70 = 12,7 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 35,4 + 22,62 - 2,00 = 53,0 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 20,0 + 0,45 + 1,70 = 22,1 \text{ ppm.}$$

$$C-3 = 0,934 \cdot 14,1 - 0,43 + 2,00 = 14,7 \text{ ppm.}$$

N,N-- dietil-N-n-butilamina

$$C-1' = 0,914 \cdot 25,6 + 22,62 - 2,00 = 44,0 \text{ ppm.}$$

$$C-2' = 0,999 \cdot 10,6 + 0,45 + 1,70 = 12,7 \text{ ppm.}$$

$$C-1 = 0,914 \cdot 32,7 + 22,62 - 2,00 = 50,5 \text{ ppm.}$$

$$C-2 = 0,999 \cdot 29,2 + 0,45 + 1,70 = 31,3 \text{ ppm.}$$

$$C-3 = 0,934 \cdot 23,1 - 0,43 + 2,00 = 23,1 \text{ ppm.}$$

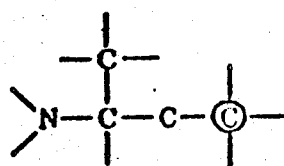
Tabela 60

Parâmetros A, B, C para o Cálculo Empírico dos Deslocamentos Químicos de ^{13}C de Aminas Terciárias, utilizadas no Método de Djerassi.

	A	B	C*
Carbono alfa	0,914	22,62	
Carbono beta	0,999	0,45	
Carbono gama	0,934	-0,43	

C* = Termo de correção estérica devido a ramificação.

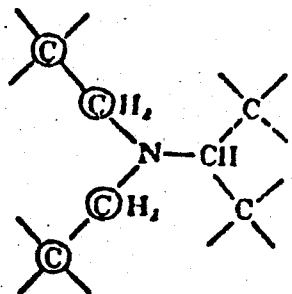
Foram utilizados os seguintes valores de C.



amina primária: 1,80

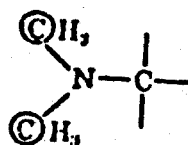
amina secundária: 0,90

amina terciária: 2,00



- 2,00 ppm para carbono alfa.

1,70 ppm para carbono beta.



2,45 ppm