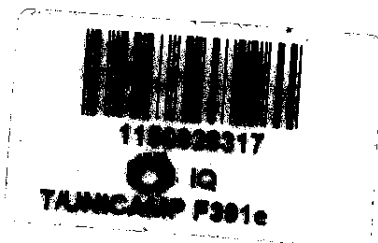


SERGIO ANTONIO FERNANDES



**APLICAÇÃO DA RMN DE ^1H PARA PREVER
REGIOSSELETIVIDADE DO REARRANJO DE
CLAISEN AROMÁTICO**

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Campinas, como parte
das exigências do curso de pós-
Graduação do Instituto de Química,
para a obtenção do título de "*Magister
Scientiae*".

Dissertação de Mestrado

Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli

Orientadora

Campinas - São Paulo

Julho - 2001

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

Dedico este trabalho à minha família,
pelo carinho, pela paciência, pelo incentivo e apoio
durante todo este tempo de mestrado.

**"O verdadeiro valor de um homem,
não está nas roupas que ele veste
nem nos bens que ele possui
e sim na magnitude de seus pensamentos
e na natureza de suas idéias".**

Raul Seixas

"AMIGOS"

Tenho amigos que não sabem o quanto são meus amigos.
Não percebem o amor que lhes devoto e a absoluta necessidade que tenho deles.
A amizade é um sentimento mais nobre do que o amor,
eis que permite que o objeto dela se divida em outros afetos,
enquanto o amor tem intrínseco o ciúme,
que não admite a rivalidade.
E eu poderia suportar, embora não sem dor,
que tivessem morrido todos os meus amores,
mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos!
Até mesmo aqueles que não percebem o quanto são meus amigos e o
quanto minha vida depende de suas existências...
A alguns deles não procuro, basta-me saber que eles existem. Esta
mera condição me encoraja a seguir em frente pela vida. Mas,
porque não os procuro com assiduidade,
não posso lhes dizer o quanto gosto deles.
Eles não iriam acreditar!
Muitos deles estão lendo esta crônica e não sabem que estão
incluídos na sagrada relação de meus amigos.
Mas é delicioso que eu saiba e sinta que os adoro,
embora não declare e não os procure.
E às vezes, quando os procuro,
noto que eles não tem noção de como me são necessários,
de como são indispensáveis ao meu equilíbrio vital,
porque eles fazem parte do mundo que eu, tremulamente construí e
se tornaram alicerces do meu encanto pela vida.
Se um deles morrer, eu ficarei torto para um lado.
Se todos eles morrerem, eu desabo!
Por isso é que, sem que eles saibam,
eu rezo pela vida deles.
E me envergonho, porque essa minha prece é,
em síntese, dirigida ao meu bem estar.
Ela é, talvez, fruto do meu egoísmo.
Por vezes, mergulho em pensamentos sobre alguns deles. Quando
viajo e fico diante de lugares maravilhosos,
cai-me alguma lágrima por não estarem junto de mim,
compartilhando daquele prazer
Se alguma coisa me consome e me envelhece é que a roda furiosa da
vida não me permite ter sempre ao meu lado, morando comigo,
andando comigo, falando comigo, vivendo comigo, todos os meus
amigos, e, principalmente os que só desconfiam ou talvez nunca
vão saber que são meus amigos!
"A gente não faz amigos, reconhece-os".

Vinícius de Moraes

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Anita J. Marsaioli, não só pela orientação deste trabalho, mas especialmente pelo profissionalismo, conduta e sobretudo pela grande amizade durante estes anos.

Ao Prof. Dr. Fred Y. Fujiwara, pela valiosa colaboração durante as discussões, por todo o aprendizado relacionado à utilização do espectrômetro, pela paciência, pela disponibilidade e principalmente pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Ronaldo A. Pilli, pelo aprendizado, pelo incentivo, pelo exemplo de vida e, sobretudo pela inestimável amizade.

Ao Prof. Dr. Marcos Eberlin, pelo aprendizado, pelo incentivo, e, sobretudo pela amizade.

A Kelly pela amizade, pelo companheirismo, pela paciência e pela convivência ao longos dos quatro anos vividos ao meu lado.

A Denise, por ter sido responsável pelos meus primeiros "passos" na bancada e, sobretudo pelo incentivo e amizade.

Ao Laverde, por ter compartilhado amigavelmente a bancada, pela valiosa colaboração quanto à utilização do espectrômetro, às discussões, pela paciência, pela disponibilidade e, sobretudo pela sua amizade e companheirismo.

A todo o pessoal do grupo de pesquisa (antigos e novos): André, Bia, Bira, Clara, Cláudio, Domingos, Jean, Luíz Antonio, Marcela, Marisa, Marizinha, Paulo, Regina, Sâmisia e Verushka pela amizade e principalmente pela agradável convivência durante estes anos.

Aos meus amigos ressonantes Alexandre, Antônio, e especialmente ao Ricardo, pelas horas compartilhadas nos equipamentos de RMN, na Cantina da Biologia e, sobretudo pelo incentivo e amizade.

Às minhas amigas da Sala de Ressonância, Paula, Sônia & Sônia, pela paciência com que sempre me socorreram junto aos equipamentos, pela colaboração, pelo apoio e pela amizade.

À Dona Maria, pela enorme presteza e carinho com que sempre nos tratou.

Aos professores Aderbal, Eva, Paulo Imamura e Sebastião, pela agradável convivência durante estes anos no Bloco A-5.

Aos amigos e colegas dos laboratórios adjacentes e vizinhos: Ana Lúcia, Beto, Catarina, Celira, Cida, Conceição, Fábio, Inês, Jair, Lourdes, Marcelo, Maria Del Pilar, Mirian, Mary, Raquel, Silvana, Valéria e Zeca, pelo bom relacionamento e ajuda prestada.

Aos demais professores do Instituto de Química, pelo aprendizado e colaboração.

Aos amigos "Viçosenses" Adair, Adrianinha, Alexsandro, Andréia, Ângelo, Araceli, Cleverson, Clésia, Clodoaldo, Fernando, Fabrício, Flávio, Joselito, Kelley, Luzia, e Margareth.

E aos demais colegas do Instituto de Química, pelo bom relacionamento e pela ajuda prestada.

A todos os funcionários do Instituto de Química e também da Unicamp que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa e auxílios concedidos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por financiar e conceder auxílios para a compra do espectrômetro de RMN Inova 500.

RESUMO

APLICAÇÃO DA RMN DE ^1H PARA PREVER REGIOSSELETIVIDADE DO REARRANJO DE CLAISEN AROMÁTICO

Mestrando: Sergio Antonio Fernandes

Orientadora: Prof. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli

Palavras-chave: RMN de ^1H (nOe, T_1 , τ_c), Rearranjo de Claisen aromático, Regiosseletividade.

O presente trabalho tem como objetivo principal a aplicação da espectroscopia de RMN de ^1H em estudos de regiosseletividade do rearranjo aromático de Claisen.

Inicialmente foi realizada a síntese e caracterização espectral de nove alil-aril éteres possuindo duas posições *orto* quimicamente não equivalentes em relação ao grupo aliloxi. O rearranjo de Claisen foi realizado em uma ampola e os produtos quantificados e caracterizados.

A segunda parte foi estabelecer um método rápido e eficiente para prever a seletividade do rearranjo de Claisen. Primeiro o equilíbrio conformacional de derivados aliloxi foram determinados por RMN de ^1H aplicando o método de Kruse. A metodologia envolve experimentos de nOe irradiando os hidrogênios metilênicos do grupo alil e correção dos incrementos observados nas posições *orto* por T_1 e tempo de correlação para reorientação molecular.

A comparação entre a razão dos confôrmeros e a razão dos produtos do rearranjo indicaram uma correlação entre os dois e sem nenhuma exceção o confôrmero principal levou ao produto majoritário.

De acordo com o postulado de Hammond e com o princípio de Curtin-Hammett nós podemos concluir que existe uma relação íntima entre o estado fundamental e o estado de transição.

Finalmente nós podemos concluir que RMN é uma ferramenta poderosa para prever o rearranjo aromático de Claisen.

ABSTRACTS

¹H NMR EXPERIMENTS TO PREDICT THE REGIOSELECTIVITY OF CLAISEN REARRANGEMENT

Student: Sergio Antonio Fernandes
Advisor: Prof. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli

KEY WORDS: ¹H NMR (nOe, T_1 , τ_c), Claisen Rearrangement, Regioselectivity.

The work presented in this thesis concerns the application of ¹H NMR to the regioselectivity of aromatic Claisen rearrangement.

We have first reported the syntheses and characterization of nine allyl-aryl ethers possessing the allyloxy group with two chemically inequivalent, free, *ortho* positions. The Claisen rearrangement was then performed in ampoules and the products were characterized and quantified.

The second part of the project aimed to establish a rapid and reliable method to predict the Claisen rearrangement selectivity by NMR. First the conformational equilibria of the allyloxy derivatives were determined by ¹H NMR applying Kruse's method. The methodology involved nOe experiments irradiating the methylene hydrogens of the allyl moieties and correcting the observed enhancements at the two *ortho* positions by the respective T_1 and correlation times.

A comparison between the conformer ratio and the rearrangement product ratio pointed to a correlation between these two and with no exception the predominating conformer led to the major product. Based on Hammond postulate and the Curtin-Hammett principle we can conclude that there is a close relationship between the fundamental state and the transition state.

Finally we can conclude that NMR is indeed a reliable tool to predict the aromatic Claisen rearrangement.

CURRICULO VITAE

Sergio Antonio Fernandes

Naturalidade: Rio de Janeiro - RJ.

Nacionalidade: Brasileira

e-mail: santonio@iqm.unicamp.br

Graduação: Bacharel em Química

Instituição: Universidade Federal de Viçosa

Ano de conclusão: 03/99

Atividades Profissionais

Monitor I - Fundamentos de Química Orgânica - período 04/97 a 08/97, contabilizando o total de 191 horas, Universidade Federal de Viçosa, MG.

Apresentação de Trabalhos em Eventos Científicos

Fernandes, S. A.; Nachtigall, F. F.; Lazzarotto, M.; Borges, R. B.; Porto, A. L. M.; Marsaioli, A. J. **"Topologia do complexo calix[6]arenos/S(-)-metil-benzilamina determina a discriminação enantiomérica de sulfóxidos"** VIII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear / I Encontro Luso-Brasileiro de Ressonância Magnética Nuclear; Livro de resumos: p. 59; 07-11/05/01; Rio de Janeiro - RJ.

Fernandes, S. A.; Rodrigues, D. C.; Marsaioli, A. J. **"Aplicação da RMN na previsão da regioseletividade do rearranjo de Claisen em compostos aromáticos"** VI Jornada Brasileira de Ressonância Magnética; Livro de resumos: p. 111; 03-04/08/00; Belo Horizonte - MG.

Vasconcelos, C. B. M.; Fernandes, S. A.; Garcia, C. F.; Jham, G. N.; Vieira, G. **"Quantificação de Ácidos Orgânicos via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em Frutos de Duas Variedades de Jaboticaba (MYRCIARIA)"** XIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG 03-05/11/99; São João Del Rei - MG.

Fernandes, S. A.; Garcia, C. F.; Jham, G. N. **"Desenvolvimento e avaliação de metodologia para quantificação de ácidos orgânicos no café"** XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG; Livro de resumos: 28-30/10/98; Ouro Preto - MG.

Fernandes, S. A.; Garcia, C. F.; Jham, G. N. **"Análise dos fenóis e cafeína presentes e da atividade relativa da polifenoloxidase (PPO) em cafés provindos de Viçosa (MG) e Machado (MG) e correlação com sua qualidade"** XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG; Livro de resumos: 28-30/10/98; Ouro Preto - MG.

Garcia, C. F.; Fernandes, S. A.; Silva, A. A.; Saron, C.; Jham, G. N. **"Desenvolvimento de metodologia gradiente em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a quantificação de azadirachtina da AZADIRACHTA INDICA"** XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Livro de resumos: PN-025; 25-28/05/98; Poços de Caldas - MG.

Publicações

Jham, G. N.; Fernandes, S. A.; Garcia, C. F.; Silva, A. A. "Comparison of GC and HPLC methods for quantification of organic acids in coffee" *Phytochemical Analysis*, aceito para publicação.

Rodrigues D. C.; Fernandes S. A.; Marsaioli A. J. "Predicting the Claisen rearrangement regioselectivity of allyindanyl and allytetrahydronaphthalenyl ether derivatives by ¹H NMR experiments" *Magn. Reson. Chem.* **2000**; 38: 970-974.

Cursos

- "Ressonância Magnética Nuclear - MODULO I: TEORIA BÁSICA DE RMN" - período 15 a 19/06/00, Rio de Janeiro, RJ.

- "Introdução à Catálise" - período 28 a 30/10/98, XII Encontro da SBQ/MG, Ouro Preto, MG.

- "Plant Insect Interactions" - 15 horas - Prof. Dr. Murray B. Isman - XVII Escola de Verão em Química Orgânica e III Escola de Verão em Química Inorgânica - Universidade Federal de São Carlos no período de 02 a 06/02/98, São Carlos, SP.

- "Entendendo a RMN através do modelo vetorial semi clássico" - 15 horas - Prof. Dr. José Daniel Figueroa - XVII Escola de Verão em Química Orgânica e III Escola de Verão em Química Inorgânica - Universidade Federal de São Carlos no período de 09 a 13/02/98, São Carlos, SP.

- "Produtos Naturais Bioativos" - 15 horas - Prof. Dr. José Daniel Figueroa - XVII Escola de Verão em Química Orgânica e III Escola de Verão em Química Inorgânica - Universidade Federal de São Carlos no período de 09 a 13/02/98, São Carlos, SP.

- "Methods in Chemical Ecology - Isolation, Identification, And Synthesis" - 15 horas - Prof. Dr. Jocelyn Millar - XVII Escola de Verão em Química Orgânica e III Escola de Verão em Química Inorgânica - Universidade Federal de São Carlos no período de 02 a 06/02/98, São Carlos, SP.

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 1 - Pontos principais na identificação dos hidrogênios da parte alílica e os <i>orto</i> ao grupo aliloxi.....	11
Tabela 2 - Pontos principais na identificação dos carbonos da parte alílica e os <i>orto</i> ao grupo aliloxi.....	12
Tabela 3 - Produtos do rearranjo térmico aromático de Claisen e proporção dos mesmos.....	13
Tabela 4 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u>	17
Tabela 5 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u>	17
Tabela 6 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-hidroxibenzeno <u>23</u>	18
Tabela 7 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-metoxibenzeno <u>24</u>	18
Tabela 8 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-nitrobenzeno <u>26</u>	19
Tabela 9 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona <u>30</u>	20
Tabela 10 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação do produto do rearranjo de Claisen do 2-aliloxi-naftaleno <u>32</u>	20
Tabela 11 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-acetilbenzeno <u>33</u>	21
Tabela 12 - Dados de incremento de nOe para prever o rearranjo aromático de Claisen por cálculo da preferência conformacional de derivados aliloxi.....	25
Tabela 13 - Dados de T_1 dos hidrogênios H_A e H_B	34
Tabela 14 - Dados de T_1 de ^{13}C para o 2-metoxinaftaleno.....	37
Tabela 15 - Dados de T_1 de 1H para o 2-metoxinaftaleno.....	39

Tabela 16 - Dados de T_1 de ^1H para o 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno.....	39
Tabela 17 - Conformações preferenciais e produtos do rearranjo térmico aromático de Claisen.....	41

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Orbitais de fronteira envolvidos no rearranjo de Claisen (representação LCAO).....	4
Figura 2 - Substratos sintetizados para estudo da regioseletividade do rearranjo aromático de Claisen por RMN.....	7
Figura 3 - Cromatograma do produto de reação do 3-aliloxi-metoxibenzeno.....	16
Figura 4 - Dependência do (a) nOe homonuclear entre hidrogênios em relação ao produto da frequência de ressonância (ω_0) e o tempo de correlação (τ_c); (b) efeito ROESY para sistemas homonucleares em relação ao produto $\omega_0 \tau_c$	24
Figura 5 - Hidrogênios irradiados dos substratos aliloxi.....	24
Figura 6 - Variação da densidade espectral $J(\omega)$ com a frequência de Larmor $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, para tempo de correlação τ_c longo, intermediário e curto.....	30
Figura 7 - Variação do tempo de relaxação longitudinal T_1 com o tempo de correlação τ_c	31
Figura 8 - A seqüência $[180^\circ-\tau-90^\circ]$ de pulsos R.F. utilizada no experimento de inversão-recuperação para a medida de T_1	32
Figura 9 - (a) Efeito do pulso de R.F. de 180° sobre a magnetização; (b) Relaxação longitudinal durante o tempo τ ; (c) Efeito do pulso R.F. de 90° sobre a magnetização, após o tempo τ	32
Figura 10 - Variação do sinal de RMN com o tempo τ , em um experimento hipotético de inversão-recuperação $[180^\circ-\tau-90^\circ]$, para um caso em que $T_1 = 1$ s. Os pontos descrevem a curva exponencial dada pela Eq. 4. A intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$	33
Figura 11 - Razão R^{ns}/R^s (linha sólida), R^{ns} (linha pontilhada), e R^s (linha tracejada) para um par de prótons vs $\omega_0 \tau_c$. Na figura: $K = \hbar^2 \gamma_H^4 / r_{ij}^6$	38
Figura 12 - Perfil da energia potencial para o rearranjo de Claisen aplicando o postulado de Hammond.....	43

Figura 13 - Perfil do diagrama de energia livre para a reação do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona.....	45
--	-----------

LISTA DE ESQUEMAS

	página
Esquema 1 - Rearranjo de Claisen clássico.....	3
Esquema 2 - Diagrama de More O’Ferrall-Jencks ¹⁴ . #: corresponde ao estado de transição para o rearranjo 3 → 4	5
Esquema 3 - Rearranjo aromático de Claisen.....	6
Esquema 4 - Síntese do 3-aliloxi-metilbenzeno 19	8
Esquema 5 - Síntese do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	9
Esquema 6 - Síntese do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	10
Esquema 7 - Rearranjo aromático de Claisen para éteres alil-fenílicos substituídos na posição <i>meta</i>	14
Esquema 8 - Intermediários dirradicalares para o rearranjo de Claisen de éteres alil-fenílicos <i>meta</i> substituídos.....	15
Esquema 9 - Produtos formados pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-metilbenzeno 19	17
Esquema 10 - Produtos formados pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21	17
Esquema 11 - Produtos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23	18
Esquema 12 - Produtos obtidos pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	18
Esquema 13 - Produtos obtidos pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26	19
Esquema 14 - Produtos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30	19
Esquema 15 - Produto obtido através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 2-aliloxi-naftaleno 32	20
Esquema 16 - Produtos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	20
Esquema 17 - Conformações preferenciais dos derivados de metoxibenzeno.....	22

Esquema 18 - Síntese dos derivados alilóxi para o estudo da regioselectividade do rearranjo aromático de Claisen.....	52
Esquema 19 - Exemplo do rearranjo térmico aromático de Claisen.....	64

LISTA DE ESPECTROS

página

E001: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u>	86
E002: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u>	86
E003: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u>	87
E004: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u>	87
E005: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u>	88
E006: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u> (0,2 mol L^{-1}).....	88
E007: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-metilbenzeno <u>19</u> (0,2 mol L^{-1}).....	89
E008: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u>	89
E009: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u>	90
E010: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u>	90
E011: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u>	91
E012: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u>	91
E013: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{s} do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno <u>21</u> (0,2 mol L^{-1}).....	92

E014: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^s do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21 (0,2 mol L^{-1}).....	92
E015: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21 (0,2 mol L^{-1})....	93
E016: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23	93
E017: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23	94
E018: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23	94
E019: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23	95
E020: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23	95
E021: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23 (0,2 mol L^{-1}).....	96
E022: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-hidroxibenzeno 23 (0,2 mol L^{-1}).....	96
E023: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	97
E024: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}}$ 8,70) do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	97
E025: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}}$ 149,8) do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	98
E026: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	98
E027: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24	99
E028: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}}$ 8,70). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24 (0,2 mol L^{-1}).....	99

E029: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}}$ 8,70). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-metoxibenzeno 24 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).....	100
E030: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26	100
E031: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26	101
E032: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26	101
E033: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26	102
E034: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26	102
E035: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).....	103
E036: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-nitrobenzeno 26 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).....	103
E037: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-benzaldeído 28	104
E038: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-benzaldeído 28	104
E039: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-benzaldeído 28	105
E040: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-benzaldeído 28	105
E041: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-benzaldeído 28	106
E042: Espectro no infravermelho (filme) do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30 ...	106
E043: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30	107
E044: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30	107

E045: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30	108
E046: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30	108
E047: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30 (0,2 mol L $^{-1}$).....	109
E048: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30 (0,2 mol L $^{-1}$).....	109
E049: Espectro no infravermelho (filme) do 2-aliloxinaftaleno 32	110
E050: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 2-aliloxinaftaleno 32	110
E051: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-aliloxinaftaleno 32	111
E052: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ do 2-aliloxinaftaleno 32	111
E053: Espectro de g-COSY (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 0,00) do 2-aliloxinaftaleno 32	112
E054: Espectro de HSQC (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 0,00) do 2-aliloxinaftaleno 32	112
E055: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-aliloxinaftaleno 32	113
E056: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 2-aliloxinaftaleno 32 (0,2 mol L $^{-1}$).	113
E057: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 2-aliloxinaftaleno 32 (0,2 mol L $^{-1}$).....	114
E058: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	114
E059: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	115

E060: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	115
E061: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	116
E062: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33	116
E063: Espectros de RMN ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33 (0,2 mol L $^{-1}$).....	117
E064: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-acetilbenzeno 33 (0,2 mol L $^{-1}$).....	117
E065: Espectro no infravermelho (filme) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b	118
E066: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b	118
E067: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b	119
E068: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b	119
E069: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b	120
E070: Espectro no infravermelho (filme) da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b	120
E071: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b	121
E072: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b	121

E073: Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) 90° da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b	122
E074: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b	122
E075: Espectro no infravermelho (filme) do 2-alil-1,3-diidroxibenzeno 23a	123
E076: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 2-alil-1,3-diidroxibenzeno 23a	123
E077: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-alil-1,3-diidroxibenzeno 23a	124
E078: Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-alil-1,3-diidroxibenzeno 23a	124
E079: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-alil-1,3-diidroxibenzeno 23a	125
E080: Espectro no infravermelho (filme) do 4-alil-1,3-diidroxibenzeno 23b	125
E081: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-alil-1,3-diidroxibenzeno 23b	126
E082: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-alil-1,3-diidroxibenzeno 23b	126
E083: Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 4-alil-1,3-diidroxibenzeno 23b	127
E084: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-alil-1,3-diidroxibenzeno 23b	127
E085: Espectro no infravermelho (filme) do 2-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a	128
E086: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 2-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a	128
E087: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a	129
E088: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a	129

E089: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a	130
E090: Espectro no infravermelho (filme) do 4-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b	130
E091: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b	131
E092: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b	131
E093: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 4-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b	132
E094: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-alil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b	132
E095: Espectro no infravermelho (filme) do 2-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a	133
E096: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 2-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a	133
E097: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a	134
E098: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a	134
E099: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a	135
E100: Espectro no infravermelho (filme) do 4-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26b	135
E101: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26b	136
E102: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26b	136
E103: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 4-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26b	137
E104: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26b	137
E105: Espectro no infravermelho (filme) do 3-alil-2,4-diidroxacetofenona 30a	138

E106: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30a	138
E107: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30a	139
E108: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30a	139
E109: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30a	140
E110: Espectro no infravermelho (filme) do 5-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b ..	140
E111: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 5-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b	141
E112: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 5-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b	141
E113: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 5-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b	142
E114: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 5-alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b	142
E115: Espectro no infravermelho (filme) do alil-2-naftol 32a	143
E116: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do alil-2-naftol 32a	143
E117: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do alil-2-naftol 32a	144
E118: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do alil-2-naftol 32a	144
E119: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do alil-2-naftol 32a	145
E120: Espectro no infravermelho (filme) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b	145
E121: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b	146

E122: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b	146
E123: Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b	147
E124: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b	147
E125: Espectros de RMN de ^{13}C (500 MHz; 2:1 $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$; δ_{CDCl_3} 77,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 2-metoxibenzeno (0,1 mol L $^{-1}$).....	148
E126: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{s} do 2-metoxibenzeno (0,1 mol L $^{-1}$).....	148
E127: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{s} do 2-metoxibenzeno (0,1 mol L $^{-1}$).....	149
E128: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 2-metoxibenzeno (0,1 mol L $^{-1}$)....	149
E129: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{s} do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21 (0,1 mol L $^{-1}$).....	150
E130: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{s} do 3-aliloxi-6cloro-metilbenzeno 21 (0,1 mol L $^{-1}$).....	150
E131: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21 (0,1 mol L $^{-1}$).....	151

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E NOTAS

- ROESY1D.....efeito similar ao nOe observado nas coordenadas girantes
- ROESY....."rotating frame Overhauser effect spectroscopy"
(experimento unidimensional de RMN para avaliar os incrementos dos sinais devido ao efeito Overhauser nas coordenadas girantes)
- sw.....largura de varredura (espectral)
- T.....tesla
- WALTZ.....Seqüência de pulsos utilizada em RMN para desacoplamento heteronuclear de sinais
- T_1Tempo de Relaxação Longitudinal
- T_2Tempo de Relaxação Transversal
- τ_cTempo de Correlação Molecular
- τTempo entre pulsos de radiofreqüência
- at.....Tempo de aquisição
- δDeslocamento Químico
- ηVariação de Intensidade com o efeito Overhauser nuclear
- B_0Campo Magnético Estático de um espectrômetro de RMN
- CC.....Cromatografia em coluna
- CG.....Cromatografia gasosa
- CG/EM.....Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
- CYCLENOE....."Cycled nOe difference experiment" (experimento para avaliar as diferenças de nOe)
- d1.....Tempo de espera para reciclagem
- DEPT....."distortionless enhancement by polarization transfer"
(experimento de RMN empregado para distinguir os sinais de CH, CH₂ e CH₃)
- EM.....espectrometria de massas
- eV.....elétrons volt

- FID....."flame ionization detector"
- GARP.....Sequência de pulsos utilizada em RMN para desacoplamento de sinais em faixa ampla
- Hz.....hertz
- $J(\omega)$Densidade Espectral das Flutuações na frequência angular ω
- IV.....infravermelho
- Jconstante de acoplamento
- lb....."line broadening" - apodização aplicada para diminuição da razão sinal/ruído
- m/zrazão entre a massa do fragmento e sua respectiva carga elétrica
- nOe....."nuclear Overhauser effect"
- TF.....transformada de Fourier
- M_0Magnetização macroscópica de equilíbrio por Unidade de Volume de um Sistema de Spin na Presença de B_0
- ω_0Frequência de Larmor

ÍNDICE

Aplicação da RMN de ^1H para prever regioseletividade do rearranjo de Claisen aromático

	página
1. Introdução.....	1
2. Síntese dos substratos e rearranjo de Claisen dos mesmos.....	3
2.1. Considerações gerais sobre o rearranjo de Claisen.....	3
2.2. Considerações sobre o mecanismo.....	3
2.3. Rearranjo aromático de Claisen.....	6
2.4. Substratos sintetizados para estudo do rearranjo térmico aromático de Claisen.....	6
2.5. Compostos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen.....	13
2.6. Regioseletividade.....	14
3. Estudos de RMN de ^1H (nOe, T_1 e τ_c).....	21
3.1. Considerações sobre nOe	23
3.1.1 Determinação de incremento de nOe nos hidrogênios H_A e H_B	24
3.2. Considerações sobre os mecanismos de relaxação T_1 , T_2 e movimentos moleculares.....	26
3.2.1. Considerações sobre os métodos para medir T_1	31
3.2.2. Determinação do T_1 dos hidrogênios H_A e H_B	33
3.2.3. Cálculo do tempo de correlação (τ_c).....	35
4. Discussão final dos resultados.....	40
5. Conclusões.....	46
6. Instrumentação e condições.....	47
6.1. Solventes e reagentes.....	47
6.2. Espectroscopia no infravermelho.....	47

6.3. Cromatografia gasosa conjugada com espectrometria de massas (CG/EM).....	47
6.4. Cromatografia em coluna (CC) e camada delgada (CCD).....	48
6.5. Preparo da amostra para medidas de nOe e T_1	48
6.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	48
6.6.1. Técnicas unidimensionais.....	49
6.6.2. Experimentos de T_1 (tempo de relaxação longitudinal).....	50
6.6.3. Experimentos de nOe (efeito nuclear Overhauser).....	51
7. Procedimento geral para a síntese de compostos alilóxi a partir dos correspondentes fenóis.....	51
7.1. Modificações químicas.....	52
8. Procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen.....	63
8.1. Rearranjo de Claisen.....	64
9. Referências bibliográficas.....	82
10. Anexos.....	85

1. INTRODUÇÃO

A ressonância magnética nuclear (RMN) é hoje, uma das ferramentas mais versáteis para investigações estruturais no nível da dinâmica molecular. O poder da RMN reside na grande variedade de experiências acessíveis através da escolha quase ilimitada de seqüências de pulsos utilizadas para perturbar e então observar sistemas de spins nucleares.

Desde sua descoberta em 1945, a RMN sofreu inúmeros "aprimoramentos" tais como campos magnéticos de intensidades crescentes, aplicação da transformada de Fourier, desenvolvimento de imagens, estabelecimento de métodos multinucleares e multidimensionais associados a uma variedade de técnicas espectrais de alta resolução, com pulsos de gradientes de campo, tudo isso combinado a um contínuo aperfeiçoamento da instrumentação e "softwares"¹.

Todas essas inovações encontraram amplas aplicações nos estudos estruturais, conformacionais, estereoquímicos e dinâmicos dos mais diversos compostos químicos. Por outro lado, a espectroscopia de RMN no estado sólido (polímeros, proteínas, enzimas, DNA etc.), e acoplamento da RMN à cromatografia líquida de alta eficiência e à eletroforese capilar estão abrindo novos horizontes para as análises de misturas complexas provenientes de fluidos biológicos e da química combinatória².

Características nucleares, utilizadas como sondas para avaliar as estruturas e conformações moleculares por RMN, são:

- 1 - acoplamentos escalares homo e heteronucleares
- 2 - acoplamentos dipolares homo e heteronucleares
- 3 - acoplamentos quadrupolares
- 4 - relaxação spin-rede e spin-spin
- 5 - anisotropia de deslocamento químico

Dentre essas características os acoplamentos dipolares, responsáveis pelo efeito nuclear Overhauser, ocupam um lugar de destaque e são utilizados para: (1) estimar as distâncias intra e internucleares; (2) aumentar a intensidade

do sinal de RMN de núcleos menos sensíveis que estão ligados a hidrogênios e (3) estimar os tempos de correlação utilizados para explicar os movimentos de moléculas¹.

Nosso objetivo é utilizar a RMN como uma ferramenta para estudos da regioselectividade do rearranjo térmico aromático de Claisen, e não como uma técnica rotineira de análise empregada pura e simplesmente para identificação de compostos.

Apesar do rearranjo de Claisen ser uma reação muito estudada e empregada, a literatura mostra que o mecanismo ainda está longe de ser totalmente elucidado. Há propostas de intermediários dirradicalares e aromáticos³ e de estados de transição do tipo aromático, dirradicalares e dipolares^{4, 5}.

Outra faceta interessante deste rearranjo é a ausência de métodos para prever o resultado do rearranjo para éteres alil-arílicos não simétricos a não ser pela sugestão de Kruse e col.²⁴⁻²⁶ de que a conformação preferencial de alil-aril éteres poderia levar ao produto predominante da reação. Merece ser mencionado que este estudo mostrou ser possível determinar a preferência conformacional de metil éteres aromáticos substituídos, utilizando-se experimentos de ressonância magnética nuclear de diferença de nOe (efeito nuclear Overhauser), medidas de T_1 (tempo de relaxação longitudinal) e medidas de τ_c (tempo de correlação para reorientação molecular).

Inspirados nestes trabalhos considerou-se adequado comprovar experimentalmente a relação entre a preferência conformacional de alil-aril-éteres e os produtos predominantes do rearranjo aromático de Claisen.

Para tanto a preferência conformacional de alil-aril éteres seriam determinados por RMN e depois estes dados seriam correlacionados com os produtos do rearranjo de Claisen.

O trabalho foi dividido em duas partes:

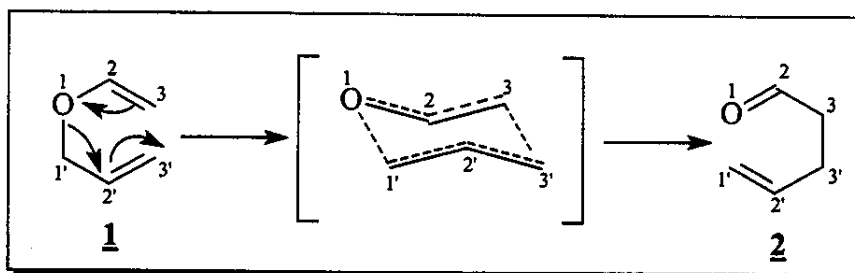
- Síntese dos substratos e rearranjo de Claisen dos mesmos
- Estudos de RMN de ^1H (nOe, T_1 e τ_c)

2. SÍNTESE DOS SUBSTRATOS E REARRANJO DE CLAISEN DOS MESMOS

2.1. Considerações gerais sobre o rearranjo de Claisen

O rearranjo de Claisen e suas inúmeras variantes são extremamente valiosos em síntese orgânica⁶, e foram amplamente estudados e empregados desde 1912 quando Claisen reportou que o alil-vinil éter **1** ao ser aquecido sofria um rearranjo sigmatrópico-[3,3]⁷ (**Esquema 1**).

O grande interesse dos químicos sintéticos por esta reação, repousa no fato da mesma permitir a formação de uma nova ligação carbono-carbono, através de um estado de transição com a geometria altamente organizada possibilitando à formação de centros estereogênicos de maneira extremamente eficiente e controlada para grupamentos vinílicos e alílicos substituídos⁸.



Esquema 1 - Rearranjo de Claisen clássico.

2.2. Considerações sobre o mecanismo

Rearranjos sigmatrópicos, como o rearranjo de Claisen, são processos pericíclicos nos quais ocorrem a quebra e a formação de uma nova ligação através de um estado de transição cíclico governado pela interação de orbitais de fronteira⁹ (**Figura 1**).

O rearranjo de Claisen, um exemplo clássico de rearranjo sigmatrópico-[3,3], segue cinética de primeira ordem e nenhum produto de reação cruzada é observado. A reação possui um estado de transição tipo cadeira (**Figura 1**) e a estereoquímica do rearranjo é consistente com a simetria de orbitais^{10, 11}.

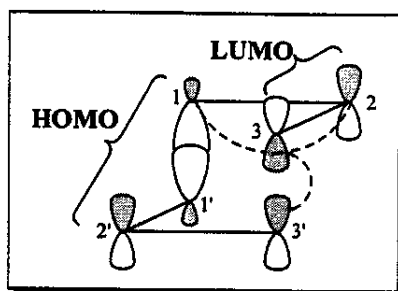


Figura 1 - Orbitais de fronteira envolvidos no rearranjo de Claisen (representação CLOA).

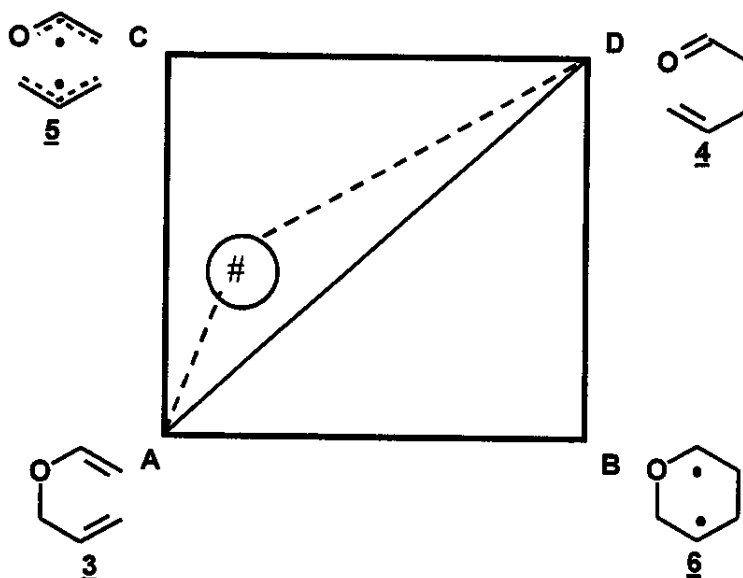
O rearranjo [3,3] do alil vinil éter é uma reação exotérmica (17 kcal/mol)¹² e, sendo assim, possui um estado de transição cedo ("early"), pois conforme postulado de Hammond¹³ numa reação exotérmica o estado de transição se assemelha mais aos reagentes que aos produtos.

O interesse teórico desta reação está centralizado na natureza do estado de transição, e se a mesma é concertada ou se ocorre em duas etapas com a participação de um intermediário 1,4-dirradicalar.

De maneira geral, o caminho da reação pode ser visualizado através do diagrama de More O'Ferrall-Jencks¹⁴ (Esquema 2).

De acordo com o diagrama, o caminho diagonal **AD** (linha cheia) corresponde a um mecanismo concertado e sincronizado. Este caminho não tem sido considerado correto, pois existe atualmente uma concordância, na literatura, de que o mecanismo da reação é concertado, mas não é sincronizado, ou seja, as ligações são quebradas e formadas consecutivamente, mas não simultaneamente³.

CLOA ("linear combination of *atomic* orbital").



Esquema 2 - Diagrama de More O'Ferrall-Jencks¹⁴. #: corresponde ao estado de transição para o rearranjo 3 → 4.

Os caminhos **ABD** e **ACD** correspondem a duas vias extremas para a reação, em **ACD** a reação é formada via intermediário radicalar 5 onde a ligação C-O é totalmente quebrada antes da formação da ligação C-C. Através do caminho **ABD** a reação se processa via um intermediário 1,4-dirradicalar 6. O intermediário 1,4-dirradicalar³, proposto para a reação não é um dirradical real, o acoplamento entre os centros onde se situam os radicais, usualmente devido a interações entre as ligações, leva a uma estrutura do tipo concha, que não pode ser representada através de uma fórmula convencional. Esta representação dos compostos como dirradicais pode, portanto, causar alguma confusão.

O efeito cinético isotópico bem como cálculos teóricos AM1, efetuados para rearranjos em alil-vinil e aril-vinil éteres apontam para um mecanismo onde a quebra da ligação C-O precede a formação da ligação C-C^{3, 12, 15, 16} e o estado de transição corresponde ao híbrido 5 e 6 (Esquema 2).

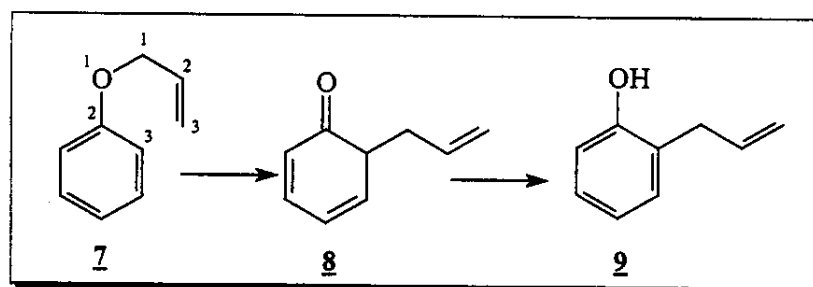
Reação concertada é aquela que ocorre em um único passo cinético³.

Reação sincronizada é uma reação concertada na qual todas as alterações nas ligações ocorrem durante o estado de transição³.

Reação em dois estágios (*two-stage reaction*) é uma reação concertada, mas não é sincronizada, alguma mudança nas ligações ocorrem principalmente antes ou depois do estado de transição³.

2.3. Rearranjo aromático de Claisen

O rearranjo de Claisen não está restrito apenas a compostos alifáticos. Compostos aril-vinil éteres (**7** Esquema 3) também sofrem rearranjo fornecendo inicialmente uma *orto* dienona **8**, que rapidamente se enoliza para o produto mais estável, um *O*-alilfenol **9** (rearranjo aromático de Claisen)¹⁷.



Esquema 3 - Rearranjo aromático de Claisen.

O rearranjo aromático de Claisen apresenta-se mais lento que o equivalente alifático e temperaturas maiores são requeridas para que a reação ocorra. Estas limitações podem ser superadas pelo uso de catalisadores que tornam as condições reacionais mais brandas e fazem com que a aplicabilidade desta reação seja bastante grande. É importante ressaltar que embora os processos pericíclicos sejam relativamente insensíveis a catalisadores e solventes, os rearranjos de Claisen são sensíveis aos catalisadores e aos solventes¹⁶.

2.4. Substratos sintetizados para estudo do rearranjo térmico aromático de Claisen

Com o objetivo de verificar a regioseletividade do rearranjo térmico aromático de Claisen e tentar estabelecer uma correlação entre os conformeros no estado fundamental e os produtos, os seguintes substratos foram sintetizados: (Figura 2).

Como as modificações químicas realizadas para a obtenção dos derivados aliloxi são semelhantes, vamos descrever em detalhes para um

substrato e para o restante será chamada a atenção somente para os pontos principais que nos ajudaram a caracterizar a porção introduzida e os hidrogênios *orto* ao grupo aliloxi. A síntese e a atribuição completa dos substratos estão melhor descrita na parte experimental.

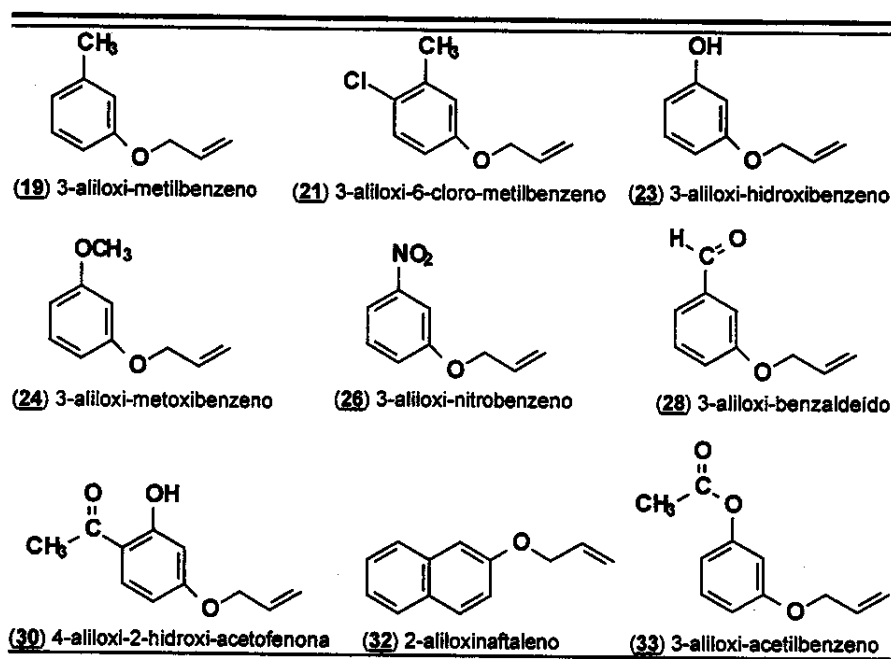
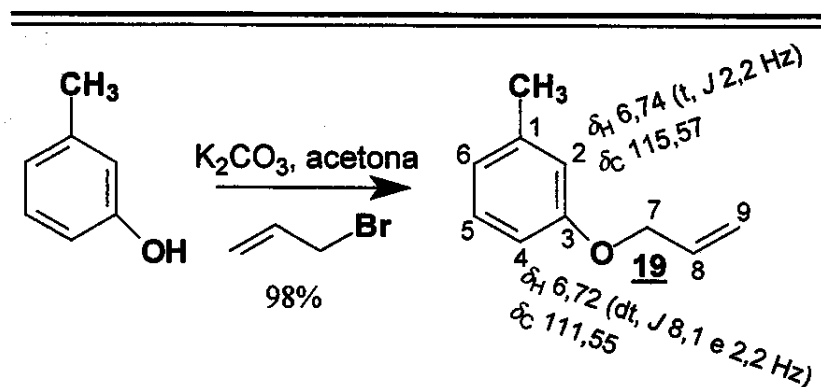


Figura 2 - Substratos sintetizados para estudo da regioseletividade do rearranjo aromático de Claisen por RMN.

Preparo do substrato aliloxi **19**²²

Para a obtenção de **19** partimos do 3-metilfenol comercial. Utilizamos carbonato de potássio para formar o fenóxido o qual foi alquilado pelo 3-bromo-propeno (**Esquema 4**).



Esquema 4 - Síntese do 3-aliloxi-metilbenzeno **19**.

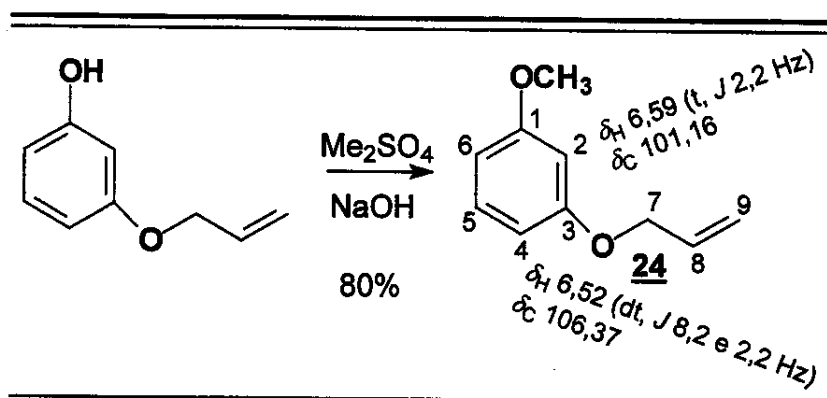
A obtenção de **19** foi confirmada pela presença, no espectro de massas (E005, pág. 88), do pico referente ao íon molecular de m/z 148 e do íon referente ao cátion alila de m/z 41.

A atribuição dos sinais de RMN de 1H e ^{13}C (espectros E002-E004, pág. 86 e 87) foi importante, pois além de evidenciarem a reação de O-alkilação eles serão utilizados para identificar os produtos do rearranjo de Claisen. Assim o espectro de RMN de 1H apresentou um sistema de cinco spins facilmente atribuído à porção alílica ligada ao oxigênio [δ_H 4,51 (2H, ddd, J 5,4, 1,5 e 1,0 Hz, H-7); 5,27 (1H, ddt, J 10,5, 1,5 e 1,0 Hz, H-9 *cis* ao H-8); 5,39 (1H, ddt, J 17,3, 1,5 e 1,5 Hz, H-9 *trans* ao H-8); 6,02 (1H, ddt, J 17,3, 10,5 e 5,4 Hz, H-8)]. No espectro de RMN de ^{13}C foi observado a presença de dez sinais, sendo que o grupo alil introduzido foi caracterizado pelos sinais dos carbonos com δ_C 68,64 (CH_2 , C-7), 117,49 (CH_2 , C-9) e 133,44 (CH, C-8).

Os hidrogênios e carbonos da porção aromática foram facilmente atribuídos por comparação com compostos modelos da literatura. Foi dado destaque (Esquema 4) aos sinais de 1H e ^{13}C das posições *orto* ao aliloxi pois os mesmos serão diagnósticos para identificar os produtos do rearranjo.

Preparo do substrato **24**²²

Para a obtenção de **24** partimos do 3-aliloxi-hidroxibenzeno **23**. Utilizamos hidróxido de sódio como base e sulfato de dimetila como substrato para o ataque do ânion formado (Esquema 5).

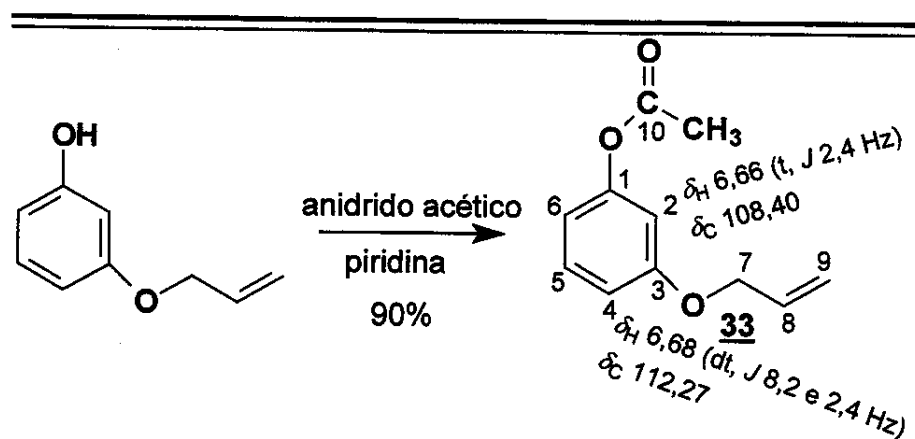


Esquema 5 - Síntese do 3-aliloxi-metoxibenzeno **24**.

A obtenção de **24** foi confirmada pela presença, no espectro de massas (E027, pág. 99), do pico referente ao íon molecular de m/z 164 e do íon referente ao cátion alila de m/z 41. No espectro de RMN de ¹H (E024, pág. 97) a ocorrência de um singleto em δ_H 3,38 foi atribuída a ressonância dos hidrogênios da metoxila. No espectro de RMN de ¹³C (E025, pág. 98) foram observados dez sinais, sendo que o grupo introduzido foi caracterizado pelo sinal do carbono da metoxila com δ_C 55,20.

Preparo do substrato aliloxi **33**²²

Para a obtenção de **33** partimos do 3-aliloxi-hidroxibenzeno **23** (Esquema 6).



Esquema 6 - Síntese do 3-aliloxi-acetilbenzeno **33**.

A obtenção de **33** foi confirmada pela presença, no espectro de massas (E062, pág. 116), do pico referente ao íon molecular de m/z 192.

A atribuição dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C (E059-E061, pág. 115 e 116) foi importante, pois além de evidenciarem a reação de acetilação eles serão utilizados para identificar os produtos do rearranjo de Claisen. Assim o espectro de RMN de ^1H apresentou um sistema de três spins facilmente atribuído à porção acetil δ_{H} 2,27 (3H, s, CH_3). No espectro de RMN de ^{13}C foi observado a presença de onze sinais, sendo que o grupo acetil introduzido foi caracterizado pelos sinais dos carbonos com δ_{C} 21,02 (CH_3) e 169,26 (C-10).

Para os demais compostos serão somente apresentados os pontos chaves para a caracterização dos mesmos nas Tabela 1 e 2 (pág. 11 e 12).

Tabela 1 - Atribuição aos principais sinais de ressonância dos hidrogênios da parte alílica e os orto ao grupo aliloxi

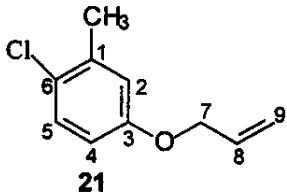
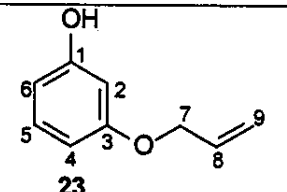
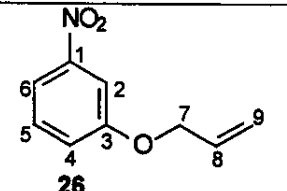
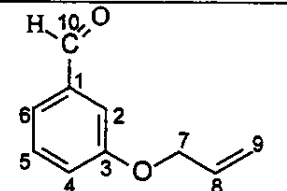
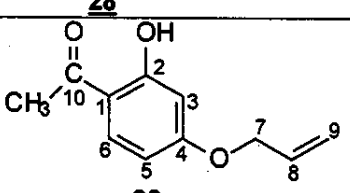
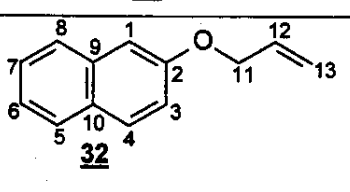
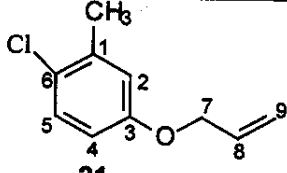
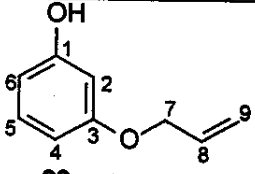
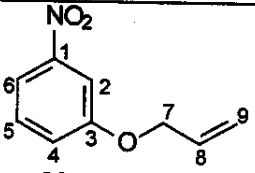
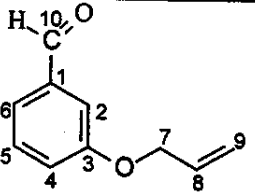
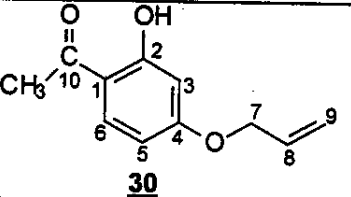
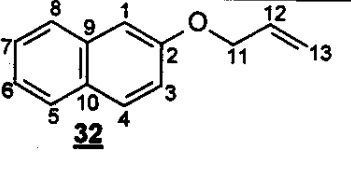
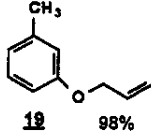
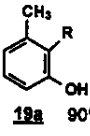
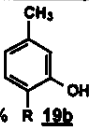
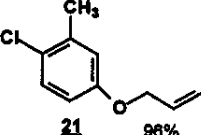

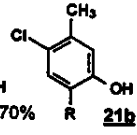
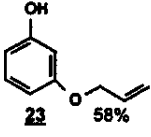
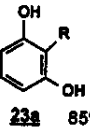
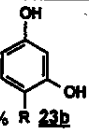
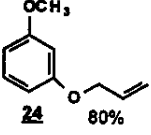
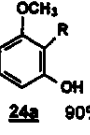
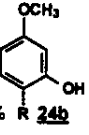
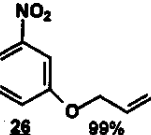
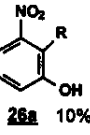
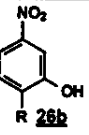
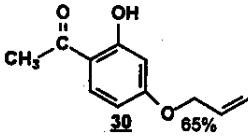
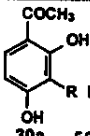
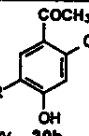
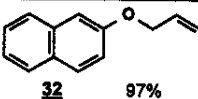
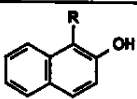
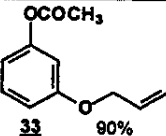
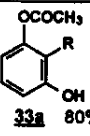
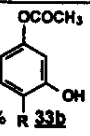
Substratos	Rend.	Hidrogênios alílicos e orto ao grupo aliloxi
 <p>21</p>	96%	δ_H 4,48 (2H, dt, <i>J</i> 5,4 e 1,2 Hz, H-7) δ_H 5,27 (1H, ddt, <i>J</i> 10,5 e 1,2 Hz, H-9 <i>cis</i> ao H-8) δ_H 5,39 (1H, ddt, <i>J</i> 17,2, 1,2 e 1,2 Hz, H-9 <i>trans</i> ao H-8) δ_H 6,02 (1H, ddt, <i>J</i> 17,2, 10,5 e 5,4 Hz, H-8) δ_H 6,67 (1H, dd, <i>J</i> 8,8 e 2,9 Hz, H-4) δ_H 6,73 (1H, d, <i>J</i> 2,9 Hz, H-2)
 <p>23</p>	58%	δ_H 4,48 (2H, dd, <i>J</i> 5,1 e 1,0 Hz, H-7) δ_H 5,27 (1H, dl, <i>J</i> 10,5 Hz, H-9 <i>cis</i> ao H-8) δ_H 5,39 (1H, dl, <i>J</i> 17,3 Hz, H-9 <i>trans</i> ao H-8) δ_H 6,02 (1H, ddt, <i>J</i> 17,3, 10,5 e 5,1 Hz, H-8) δ_H 6,44 (1H, dd, <i>J</i> 1,2 e 0,7 Hz, H-2) δ_H 6,50 (1H, ddd, <i>J</i> 8,6, 1,2 e 0,7 Hz, H-4)
 <p>26</p>	99%	δ_H 4,62 (2H, dd, <i>J</i> 5,4 e 1,5 Hz, H-7) δ_H 5,35 (1H, dd, <i>J</i> 10,5 e 1,5 Hz, H-9 <i>cis</i> ao H-8) δ_H 5,45 (1H, ddt, <i>J</i> 17,3, 1,5 e 1,5 Hz, H-9 <i>trans</i> ao H-8) δ_H 6,05 (1H, ddt, <i>J</i> 17,3, 10,5 e 5,4 Hz, H-8) δ_H 7,25 (1H, dt, <i>J</i> 8,3 e 2,2 Hz, H-4) δ_H 7,74 (1H, d, <i>J</i> 2,2 Hz, H-2)
 <p>28</p>	70%	δ_H 4,58 (2H, ddd, <i>J</i> 5,1, 1,7 e 1,5 Hz, H-7) δ_H 5,30 (1H, ddt, <i>J</i> 10,6, 1,5 e 1,5 Hz, H-9 <i>cis</i> ao H-8) δ_H 5,43 (1H, ddt, <i>J</i> 17,2, 1,7 e 1,5 Hz, H-9 <i>trans</i> ao H-8) δ_H 6,05 (1H, ddt, <i>J</i> 17,2, 10,6 e 5,1 Hz, H-8) δ_H 7,19 (1H, dt, <i>J</i> 7,5 e 2,0 Hz, H-4) δ_H 7,39 (1H, t, <i>J</i> 2,0 Hz, H-2)
 <p>30</p>	65%	δ_H 4,56 (2H, dt, <i>J</i> 5,1 e 1,6 Hz, H-7) δ_H 5,32 (1H, dt, <i>J</i> 10,5 e 1,6 Hz, H-9 <i>cis</i> ao H-8) δ_H 5,42 (1H, dt, <i>J</i> 17,3 e 1,6 Hz, H-9 <i>trans</i> ao H-8) δ_H 6,03 (1H, ddt, <i>J</i> 17,3, 10,5 e 5,1 Hz, H-8) δ_H 6,41 (1H, d, <i>J</i> 2,4 Hz, H-3) δ_H 6,46 (1H, dd, <i>J</i> 8,8 e 2,4 Hz, H-5)
 <p>32</p>	97%	δ_H 4,63 (2H, dt, <i>J</i> 5,4 e 1,5 Hz, H-11) δ_H 5,31 (1H, ddt, <i>J</i> 10,5, 1,5 e 1,5 Hz, H-13 <i>cis</i> ao H-12) δ_H 5,46 (1H, ddt, <i>J</i> 17,2, 1,5 e 1,5 Hz, H-13 <i>trans</i> ao H-12) δ_H 6,11 (1H, ddt, <i>J</i> 17,2, 10,5 e 5,3 Hz, H-12) δ_H 7,13 (1H, d, <i>J</i> 2,7 Hz, H-1) δ_H 7,17 (1H, dd, <i>J</i> 8,9 e 2,7 Hz, H-3)

Tabela 2 - Pontos principais na identificação dos carbonos da parte alílica e os orto ao grupo aliloxi

substratos	carbonos da parte alílica e orto ao grupo aliloxi	δ_c	m/z
 <p>21</p>	δ_c 68,96 (C-7) δ_c 117,73 (C-9) δ_c 133,05 (C-8) δ_c 113,29 (C-4) δ_c 117,30 (C-2)		182 41
 <p>23</p>	δ_c 68,89 (C-7) δ_c 117,88 (C-9) δ_c 133,07 (C-8) δ_c 102,37 (C-2) δ_c 107,21 (C-4)		150 41
 <p>26</p>	δ_c 69,33 (C-7) δ_c 118,53 (C-9) δ_c 132,12 (C-8) δ_c 109,05 (C-2) δ_c 121,89 (C-4)		179 41
 <p>28</p>	δ_c 68,91 (C-7) δ_c 118,02 (C-9) δ_c 132,59 (C-8) δ_c 113,11 (C-2) δ_c 122,06 (C-4)		162 41
 <p>30</p>	δ_c 68,88 (C-7) δ_c 118,31 (C-9) δ_c 132,26 (C-8) δ_c 101,58 (C-3) δ_c 107,93 (C-5)		192 41
 <p>32</p>	δ_c 68,75 (C-11) δ_c 117,70 (C-13) δ_c 133,16 (C-12) δ_c 106,97 (C-1) δ_c 118,93 (C-3)		184 41

2.5. Compostos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen.

Tabela 3 - Produtos do rearranjo térmico aromático de Claisen e proporção dos mesmos

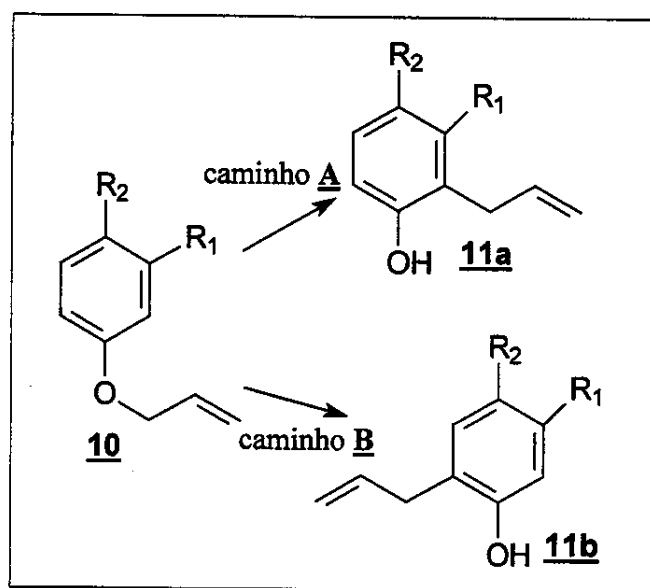
Entradas	Substratos	Produtos	Proporção entre os produtos resultantes do rearranjo de Claisen pelo Caminho A/B		Ref.
				literatura	
1	 19 98%	 19a 90%  R 19b	1:1	1:1	22
2	 21 96%	 21a 70%  R 21b	0,6:1	---	---
3	 23 58%	 23a 85%  R 23b	1,2:1	1,3:1	62
4	 24 80%	 24a 90%  R 24b	0,7:1	0,7:1	22
5	 26 99%	 26a 10%  R 26b	1,8:1 e produtos de decomposição	Somente produtos de decomposição	22
6	 30 65%	 30a 56%  R 30b	13,8:1	1:0	21
7	 32 97%	 32a 90%	1:0	1:0	21
8	 33 90%	 33a 80%  R 33b	1,4:1	---	---



2.6. Regiosseletividade

A presença de substituintes em posição *meta* ao grupo aliloxi dos alil-aryl éteres poderia em princípio, levar à formação dos produtos, **11a** e **11b** (**Esquema 7**). Alguns exemplos da literatura mostram que a regiosseletividade da reação, pelos caminhos **A** ou **B**, está intrinsecamente relacionada aos substituintes **R**₁ e **R**₂ presentes na molécula¹⁸⁻²¹.

De maneira geral os substratos com um grupo retirador de elétrons em posição *meta* ao grupo aliloxi, sofrem rearranjo via caminho **A** com alta seletividade, favorecendo a posição *orto* espacialmente mais impedida. Esta seletividade é mais acentuada quando a molécula possui além de um grupo retirador em *meta*, um grupo OR em posição *para* ao grupo aliloxi²².



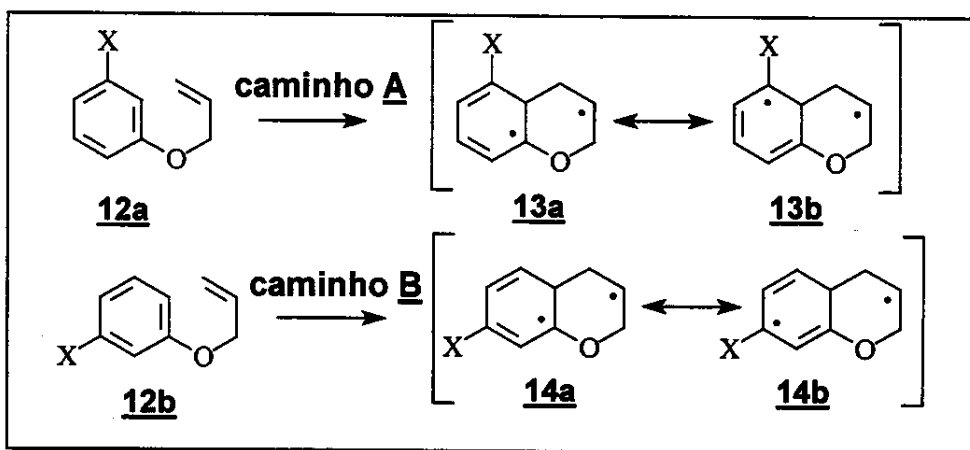
Esquema 7 - Rearranjo aromático de Claisen para éteres alil-fenílicos substituídos na posição *meta*.

A presença de grupos doadores de elétrons em posição *meta* ao grupo aliloxi leva, em alguns casos, a uma predominância do rearranjo pelo caminho **B**. Contudo em outros exemplos esta predominância não é observada.

Uma outra explicação para a regiosseletividade do rearranjo aromático de Claisen baseia-se na estabilidade do estado de transição. Através de cálculos semiempíricos que prevêem um mecanismo com intermediário dirradicalar

(Estrutura 6, Esquema 2, pág. 5), para o rearranjo de Claisen, dois conjuntos de estruturas podem ser obtidos¹⁴ (caminho A ou B, Esquema 7, pág. 14).

Box e col.²³ utilizaram o intermediário 1,4-dirradicalar (Esquema 2, pág. 5) para explicar a regiosseletividade observada no rearranjo aromático de Claisen para vários compostos. Quando o rearranjo se processa pelo lado mais impedido espacialmente (caminho A, Esquema 8), obtém-se o intermediário 1,4-dirradicalar 13a representado com o híbrido de ressonância 13b. Enquanto que, seguindo o caminho B o rearranjo ocorre no lado menos impedido espacialmente (Esquema 8), levando ao intermediário 14a representado com o híbrido de ressonância 14b.



Esquema 8 - Intermediários dirradicalares para o rearranjo de Claisen de éteres alil-fenílicos *meta* substituídos.

Uma análise das quatro estruturas de ressonância possíveis para os intermediários dirradicalares mostra que 13a, 13b e 14a apresentam radicais dienilas conjugados linearmente, mais estáveis, e que em 14b a conjugação é cruzada. Portanto, o intermediário 13b é mais estável quando o substituinte X é um grupo retirador de elétrons.

O mecanismo acima explica a tendência geral do rearranjo aromático de Claisen em éteres alil-fenílicos, com substituintes *meta* e *para* ao grupo aliloxi. Contudo não explica a obtenção dos produtos onde a seletividade observada é oposta²².

Como o rearranjo dos derivados alilóxi foram realizados quase que nas mesmas condições serão descritos somente de modo geral. O derivado alilóxi é transferido para uma ampola de vidro e em seguida submetido a aquecimento em um banho de areia. Após este período a ampola foi resfriada a aproximadamente 0 °C e aberta. Uma pequena porção da mistura reacional foi injetada no CG/EM para obtenção da razão dos produtos (Tabela 3, pág. 13) utilizando para isso a área dos mesmos (Figura 3). Os produtos foram purificados e a identificação foi realizada basicamente por RMN de ^1H e ^{13}C e através da comparação com o substrato alilóxi correspondente.

A atribuição dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C foi importante, pois no substrato alilóxi o metileno estava ligado ao oxigênio fenólico, portanto mais desprotegido. Agora passando a ser diretamente ligado à parte aromática tornando-se mais protegido, e no espectro de ^1H foi observado o desaparecimento de um sinal de hidrogênio e no de ^{13}C o desaparecimento de um dos CH além da presença de mais um carbono quaternário, indicando a migração do grupo alil.

Os compostos obtidos através do rearranjo de Claisen serão descritos logo abaixo juntamente com os pontos principais que nos auxiliaram a identificá-los.

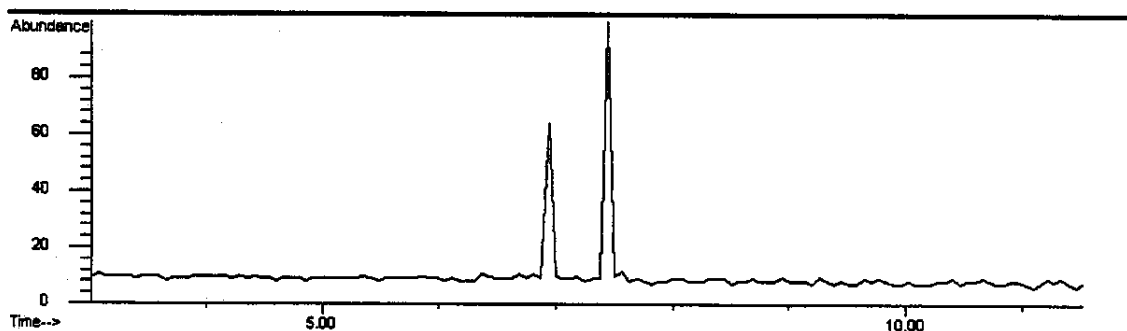
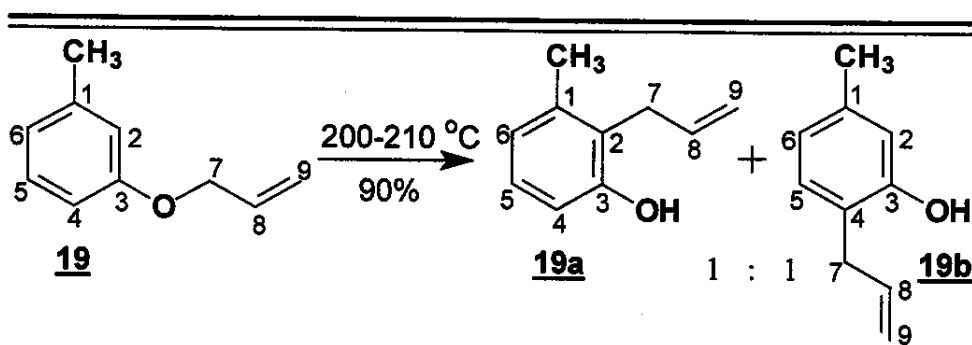


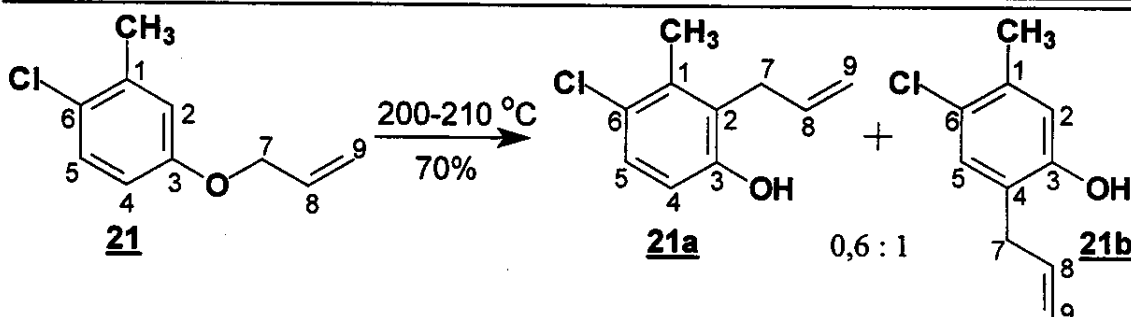
Figura 3 - Cromatograma do produto de reação do 3-alilóxi-metoxibenzeno.

Rearranjo do substrato **19**

Esquema 9 - Produtos formados pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-metilbenzeno **19**.

Tabela 4 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-metilbenzeno **19**

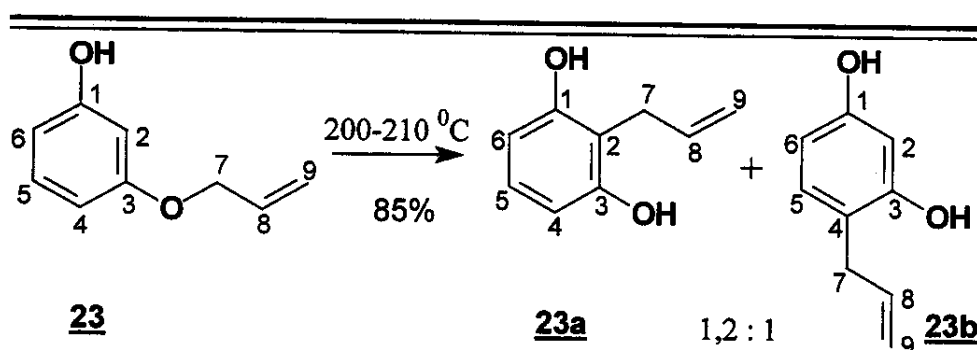
compostos	H-2	H-4	H-7	C-2	C-4	C-7
19	6,74 (t)	6,72 (dt)	4,51 (ddd)	115,57 (CH)	111,55 (CH)	68,64 (CH ₂)
19a	---	6,66 (d)	3,43 (ddd)	123,83 (C ₀)	113,35 (CH)	30,55 (CH ₂)
19b	6,64 (sl)	---	3,37 (dl)	116,50 (CH)	122,08 (C ₀)	34,79 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **21**

Esquema 10 - Produtos formados pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno **21**.

Tabela 5 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno **21**

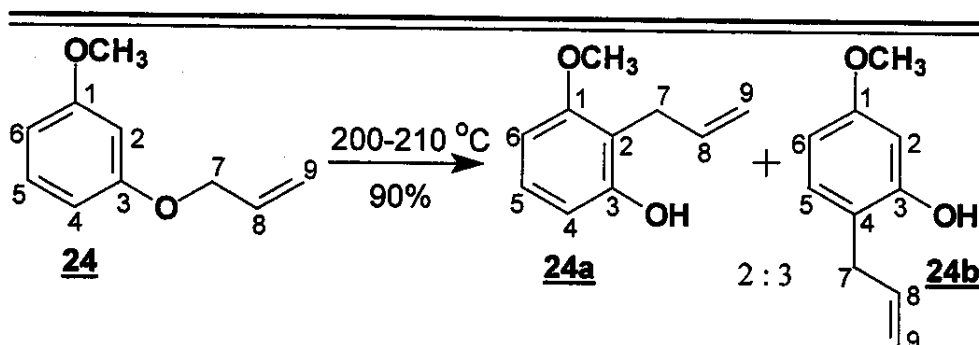
compostos	H-2	H-4	H-7	C-2	C-4	C-7
21	6,73 (d)	6,67 (dd)	4,48 (dt)	117,30 (CH)	113,29 (CH)	68,96 (CH ₂)
21a	---	6,61 (d)	3,33 (dl)	124,07 (C ₀)	118,05 (CH)	34,51 (CH ₂)
21b	6,67 (sl)	---	3,45 (dt)	114,07 (CH)	124,28 (C ₀)	31,29 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **23**

Esquema 11 - Produtos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliíloxi-hidroxibenzeno **23**.

Tabela 6 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliíloxi-hidroxibenzeno **23**

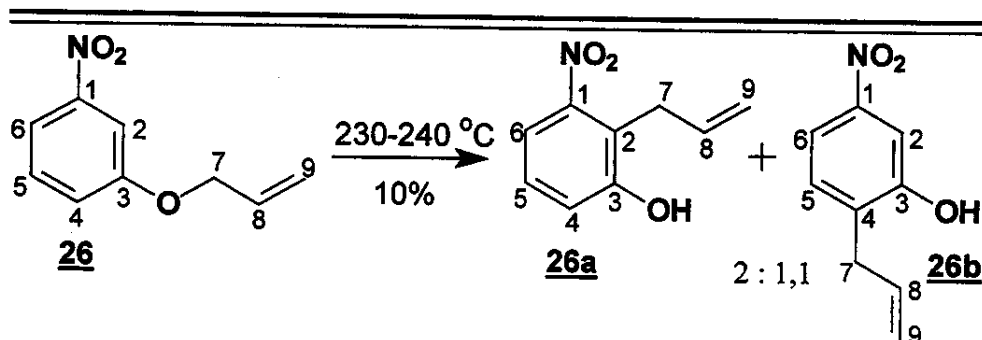
compostos	H-2	H-4	H-7	C-2	C-4	C-7
23	6,44 (dd)	6,50 (ddd)	4,48 (dd)	102,37 (CH)	107,21 (CH)	68,89 (CH ₂)
23a	---	6,41 (d)	3,47 (ddd)	112,01 (C ₀)	108,26 (CH)	27,46 (CH ₂)
23b	6,36 (sl)	---	3,34 (dl)	103,30 (CH)	117,35 (C ₀)	34,56 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **24**

Esquema 12 - Produtos obtidos pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliíloxi-metoxibenzeno **24**.

Tabela 7 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliíloxi-metoxibenzeno **24**

compostos	H-2	H-4	H-7	C-2	C-4	C-7
24	6,49 (t)	6,52 (dt)	4,51 (ddd)	101,16 (CH)	106,80 (CH)	68,76 (CH ₂)
24a	---	6,48 (dl)	3,46 (ddd)	113,61 (C ₀)	108,79 (CH)	27,32 (CH ₂)
24b	6,46 (d)	---	3,37 (dl)	102,00 (CH)	117,46 (C ₀)	34,43 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **26**

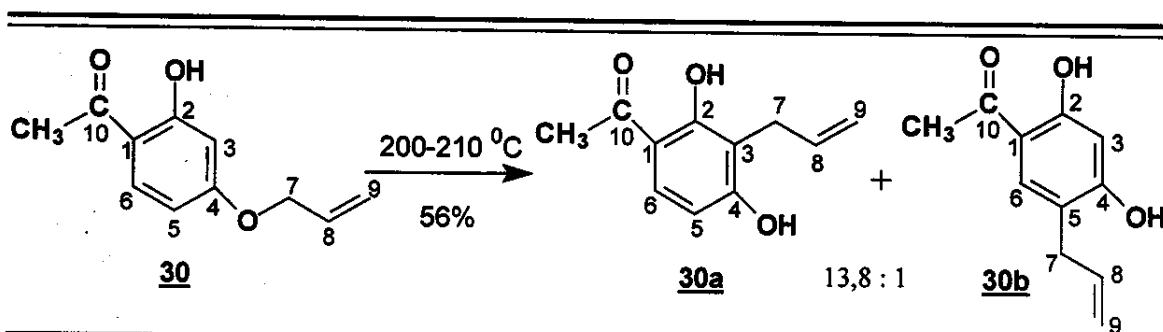
Esquema 13 - Produtos obtidos pelo rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliíloxi-nitrobenzeno **26**.

Tabela 8 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliíloxi-nitrobenzeno **26**

compostos	H-2	H-4	H-7	C-2	C-4	C-7
26	7,74 (d)	7,25 (dt)	4,62 (ddl)	109,05 (CH)	121,89 (CH)	69,33 (CH ₂)
26a	---	7,07 (d)	3,61 (dl)	120,50 (C ₀)	120,04 (CH)	29,97 (CH ₂)
26b	7,68 (d)	---	3,48 (dl)	110,54 (CH)	133,85 (C ₀)	34,69 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **28**

O substrato **28** quando submetido às condições do rearranjo aromático de Claisen (200 °C) apresentou somente produtos de decomposição, não sendo possível tirar nenhuma conclusão a respeito da regioseletividade do mesmo.

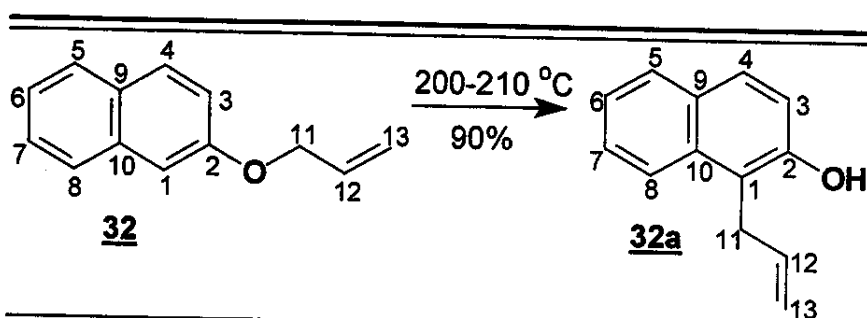
Rearranjo do substrato **30**

Esquema 14 - Produtos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 4-aliíloxi-2-hidroxi-acetofenona **30**.

Tabela 9 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona **30**

compostos	H-3	H-5	H-7	C-3	C-5	C-7
30	6,41 (d)	6,46 (dd)	4,56 (dt)	101,58 (CH)	107,93 (CH)	68,88 (CH ₂)
30a	----	6,41 (d)	3,48 (dl)	112,62 (C ₀)	107,65 (CH)	26,17 (CH ₂)
30b	7,26 (s)	----	3,36 (dl)	103,70 (CH)	117,49 (C ₀)	34,15 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **32**

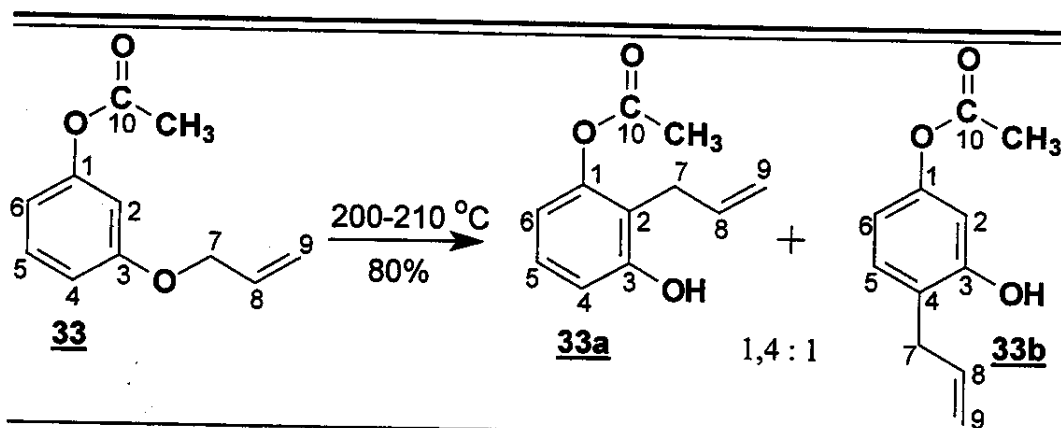


Esquema 15 - Produto obtido através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 2-aliloxi-naftaleno **32.**

Tabela 10 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 2-aliloxi-naftaleno **32**

compostos	H-1	H-3	H-11	C-1	C-3	C-11
32	7,13 (d)	7,17 (dd)	4,63 (dt)	106,97 (CH)	118,93 (CH)	68,75 (CH ₂)
32a	----	7,10 (d)	3,85 (dl)	116,84 (C ₀)	117,87 (CH)	29,20 (CH ₂)

Rearranjo do substrato **33**



Esquema 16 - Produtos obtidos através do rearranjo térmico aromático de Claisen do 3-aliloxi-acetilbenzeno **33.**

Tabela 11 - Pontos principais (δ e multiplicidade) na identificação dos produtos do rearranjo de Claisen do 3-aliloxi-acetilbenzeno **33**

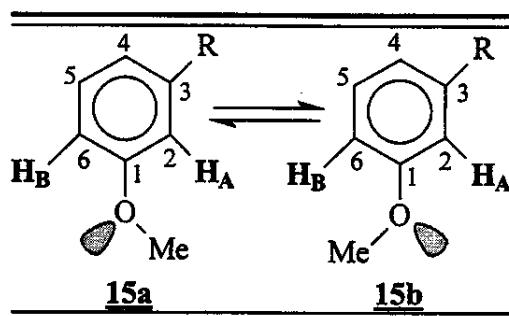
compostos	H-2	H-4	H-7	C-2	C-4	C-7
33	6,66 (t)	6,68 (dt)	4,51 (ddd)	108,40 (CH)	112,27 (CH)	68,88 (CH ₂)
33a	---	6,64 (dl)	3,35 (dl)	123,39 (C ₀)	109,28 (CH)	34,40 (CH ₂)
33b	6,54 (d)	---	3,32 (dt)	113,45 (CH)	118,45 (C ₀)	28,46 (CH ₂)

De posse dos resultados apresentados na **Tabela 3 (pág. 13)** foi possível observar que os substratos **21** e **24** (entrada 2 e 4, **Tabela 3, pág. 13**) apresentaram uma preferência pela migração do grupo alil para a posição espacialmente menos impedida e que para o restante dos substratos a preferência foi pela posição espacialmente mais impedida com os compostos **30** e **32** apresentando uma alta regioseletividade.

3. ESTUDOS DE RMN DE ¹H (nOe, T₁ e τ_c)

Como foi mencionado anteriormente, correlacionar a razão dos produtos do rearranjo aromático de Claisen e a predominância conformacional dos substratos do tipo alil-aril éteres constituiria o ponto alto deste trabalho. Portanto a partir dos nove substratos sintetizados e da proporção dos produtos do rearranjo passou-se a determinar a proporção dos confôrmeros. Para tanto utilizamos a metodologia de Kruse e col.²⁴⁻²⁶ os quais mostraram que é possível determinar a preferência conformacional de éteres metílicos aromáticos utilizando experimentos de ressonância magnética nuclear de diferença de nOe (efeito nuclear Overhauser), medidas de T₁ (tempo de relaxação longitudinal) e medidas de τ_c (tempo de correlação para reorientação molecular). O ponto de partida do método de Kruse é que derivados de metoxibenzeno (alcoxi-benzenos) apresentam uma preferência pela orientação coplanar do grupo metoxi (alcoxi) com o anel aromático, para maximizar a interação entre os elétrons do orbital p não ligante do oxigênio e os elétrons π do anel aromático, conseqüentemente existem duas conformações mais prováveis para o metoxibenzeno (alcoxi-benzeno) (**Esquema 17, pág. 22**).

Portanto a irradiação da metoxila, em experimentos de nOe, de derivados metoxibenzeno *meta* substituídos, onde duas conformações são possíveis (**Esquema 17**), resulta em diferentes incrementos, para os sinais dos hidrogênios H_A e H_B , relacionados às populações²⁶.



Esquema 17 - Conformações preferenciais dos derivados de metoxibenzeno.

Kruse e col.²⁵ deduziram a **Equação 1**, para calcular a proporção entre as populações dos confôrmeros **15a** e **15b** a partir da razão dos incrementos de nOe corrigidos pela razão dos T_1 e τ_c (**Esquema 17**).

$$\frac{\text{população A}}{\text{população B}} = \frac{\eta(H_A)}{\eta(H_B)} \cdot \frac{T_1(H_B)}{T_1(H_A)} \cdot \frac{\tau_c(H_B)}{\tau_c(H_A)} \quad (1)$$

η = incremento de nOe

T_1 = tempo de relaxação longitudinal

τ_c = tempo de correlação do vetor internuclear CH_3-H_A

Conseqüentemente, a diferença do incremento do efeito Overhauser nas posições *orto* ao grupo aliloxi ao se irradiar o grupo metilênico do segmento alila de derivados alil-aryl éteres permitiria calcular a razão entre os confôrmeros e prever o produto do rearranjo de Claisen desde que o confôrmero mais estável levasse ao estado de transição de menor energia. Sendo que o efeito Overhauser nuclear, o tempo de relaxação longitudinal e o tempo de correlação

são as ferramentas principais deste trabalho, antes de discutirmos a obtenção destes dados daremos uma breve introdução sobre cada uma destas variáveis.

3.1. Considerações sobre nOe

O efeito nuclear Overhauser ²⁷ (nOe) está embutido num grande elenco de técnicas modernas de RMN. Estes experimentos apresentam diferenças fundamentais em relação aos outros métodos, pois não depende da presença de acoplamento escalar. A interação envolvida é o acoplamento de dipolo magnético que ocorre diretamente entre os núcleos (acoplamento dipolar), o qual não é observado diretamente no espectro em solução. O nOe fornece, informações sobre os acoplamentos dipolares, através dos quais podem ser deduzidas as distâncias internucleares e os movimentos moleculares (Equação 2). Medidas de acoplamentos dipolares em solução não são possíveis de serem determinadas por outras técnicas tornando o nOe um fenômeno extremamente importante.

$$\frac{1}{\eta_i(s)} \propto \left(\frac{\rho^*}{\tau_c} \right) \cdot r^{-6} \quad (2)$$

onde $\eta_i(s)$, ρ^* , τ_c e r^{-6} são respectivamente: o nOe de i em s , a relaxação extra que surge de outras interações dipolares, o tempo de correlação para reorientação molecular e a distância internuclear.

Nos experimentos de nOe homonuclear convencionais, a razão de relaxação cruzada depende do produto de τ_c (tempo de correlação para reorientação molecular) e ω_0 (frequência de Larmor do núcleo)²⁸. Quando o produto $\omega_0 \tau_c \cong 1$, os efeitos de nOe são muito pequenos, praticamente nulos. Isso normalmente ocorre em situações onde as substâncias analisadas apresentam tamanhos intermediários (500 a 2000 Da) ou mesmo moléculas pequenas em líquidos viscosos²⁹. No entanto, experimentos com trava de spin (spin-lock), tais como ROESY (Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy,

uni e bidimensionais) transpõem esta barreira, pois a relaxação transversa cruzada é positiva para todos os valores do tempo de correlação rotacional.

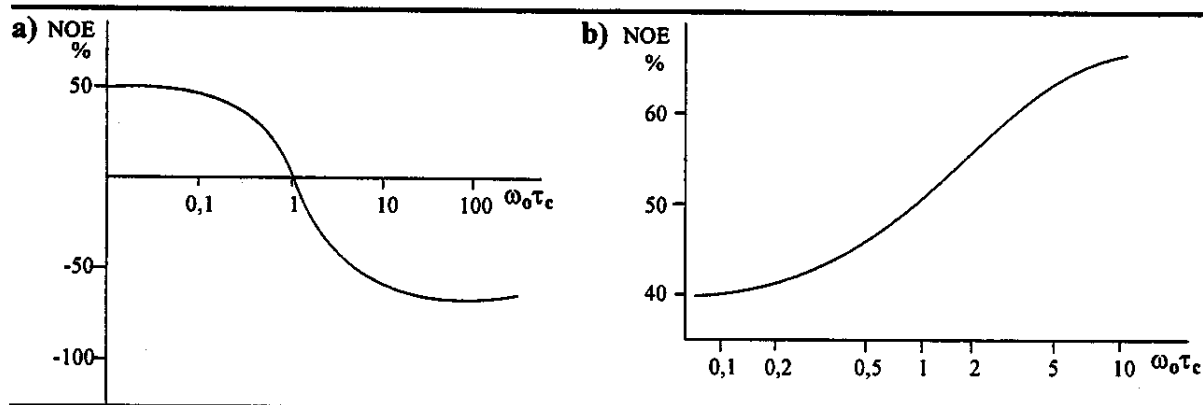


Figura 4 - Dependência do (a) nOe homonuclear entre hidrogênios em relação ao produto da frequência de ressonância (ω_0) e o tempo de correlação (τ_c); (b) efeito ROESY para sistemas homonucleares em relação ao produto $\omega_0 \tau_c$.

3.1.1 Determinação de incremento de nOe nos hidrogênios H_A e H_B

Os experimentos de incrementos de nOe foram realizados irradiando-se os hidrogênios metilênicos (**Figura 5**) da porção alílica para observar os incrementos de nOe nos hidrogênios aromáticos H_A e H_B como mostrado abaixo. Os dados dos incrementos de nOe estão sumarizados na **Tabela 12** (pág. 25).

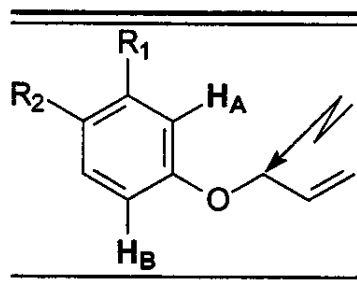
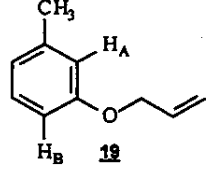
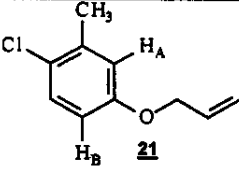
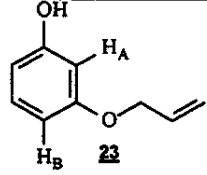
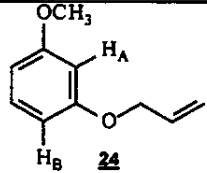
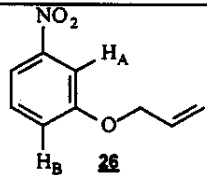
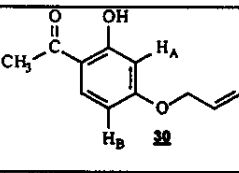
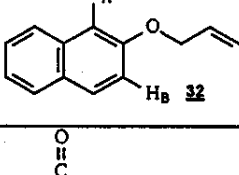
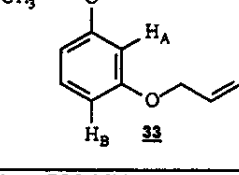


Figura 5 - Hidrogênios irradiados dos substratos aliloxi.

Com a proporção dos incrementos de nOe entre H_A e H_B podemos observar que de modo geral o caminho da reação foi previsto com exceção dos derivados aliloxi **21** e **24**, mas a proporção dos produtos não.

Tabela 12 - Dados de incremento de nOe para prever o rearranjo aromático de Claisen por cálculo da preferência conformacional de derivados alloxi

Entrada	Substratos	%nOe H _A ^a	%nOe H _B	$\frac{\%nOe H_A}{\%nOe H_B}$	Proporção entre os produtos do rearranjo de Claisen pelo Caminho A/B
1	 19	6,5	6,0	1,1:1	1:1
2	 21	5,6	5,3	1,1:1	0,6:1
3	 23	5,2	4,9	1,1:1	1,2:1
4	 24	7,9	8,3	1:1	0,7:1
5	 26	11,0	4,7	2,3:1	1,8:1
6	 29	18,0	6,9	2,6:1	13,8:1
7	 32	10,6	1,8	5,9:1	1:0
8	 33	10,7	6,7	1,6:1	1,4:1

^a Determinado a 500 MHz com um espectrômetro Varian INOVA com soluções de CDCl₃ ou C₅D₅N

3.2. Considerações sobre os mecanismos de relaxação T_1 , T_2 e movimentos moleculares

As relaxações de spins nucleares consistem em transições, entre os estados de spins nucleares, causadas por campos magnéticos (ou elétricos, para núcleos quadrupolares) locais induzidos por movimentos moleculares fortuitos ("tumbling") com uma dependência temporal periódica, de frequência amplamente variada. Estes campos flutuantes podem ser resolvidos, por análise de Fourier, em várias componentes que oscilam a diferentes frequências, refletindo a vasta gama de frequências dos movimentos moleculares. Para a ressonância magnética nuclear (RMN), esta escala temporal é definida pela frequência de Larmor ν_0 (Equação 3) que, nos equipamentos atuais, é da ordem de 10^7 - 10^8 s⁻¹. Em líquidos, os movimentos brownianos translacionais e rotacionais das moléculas são muito importantes para a relaxação de spin nuclear. Para a relaxação dos núcleos excitados por seqüências de pulsos são importantes os movimentos com frequência na faixa de megahertz. As vibrações moleculares mais rápidas e movimentos eletrônicos são desprezíveis. Para pequenas moléculas τ_c , é da ordem de 10^{-12} a 10^{-13} s, para moléculas de tamanho médio (ca. 100 a 300 Da), está ao redor de 10^{-10} s. Moléculas simétricas se movem mais rapidamente³¹. Por outro lado, os movimentos vibracionais das moléculas não são eficientes para a relaxação em líquidos, visto que são muito rápidos em relação a $1/\nu_0$.

$$\nu_0 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (3)$$

Pode-se expressar um campo magnético local \vec{h} , o qual depende do tempo, pelas suas componentes cartesianas (h_x , h_y , h_z), em um sistema de coordenadas cujos eixos x' e y' giram à volta de z , com a frequência de Larmor ν_0 , denominado coordenadas girantes:

$$\vec{h} = h_x \hat{i} + h_y \hat{j} + h_z \hat{k} \quad (4)$$

onde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ são os vetores unitários, respectivamente nas direções unitárias, x' , y' , z . No referencial rotativo (x' , y' , z), as componentes do campo local \vec{h} são estáticas, isto é, não dependem do tempo. Entretanto, no referencial do laboratório (x , y , z) as componentes h_x , h_y giram à volta do eixo z , apresentando, portanto dependência temporal. A componente h_z é estática em ambos os referenciais.

A seguir, será demonstrado que os movimentos moleculares importantes para a relaxação de spins nucleares ocorrem às frequências ν_0 , $2\nu_0$ e zero. Supondo que o campo magnético externo \vec{B}_0 esteja definida como o eixo z do laboratório, então $h_z \hat{k}$ é paralelo a \vec{B}_0 , enquanto que $h_x \hat{i}$ e $h_y \hat{j}$ são perpendiculares ao campo. Se o vetor magnetização \vec{M} , do sistema de spins nucleares, for deslocado de sua posição de equilíbrio, terá então componentes (M_x e M_y) no plano $x'y'$. Para ocorrer a relaxação, o campo local \vec{h} terá de exercer um torque sobre \vec{M} , dado pelo seguinte produto vetorial:

$$(\vec{h} \times \vec{M})_{rot.} = (h_y M_z - h_z M_y) \cdot \hat{i} + (h_z M_x - h_x M_z) \cdot \hat{j} + (h_x M_y - h_y M_x) \cdot \hat{k} \quad (5)$$

onde o índice rot. indica que o torque é considerado no referencial rotativo.

Na Equação 5, pode ser visto que, no referencial rotativo, a componente h_x causa a relaxação de M_y e M_z , enquanto que a componente h_y causa a relaxação de M_x e M_z . Portanto, as componentes h_x e h_y são ativas em ambos os processos de relaxação, longitudinal T_1 e transversal T_2 . No entanto, a componente h_z interage apenas com M_x e M_y , sendo ativa apenas na relaxação transversa T_2 .

Visto que a componente h_z do campo local é estática tanto no referencial rotativo, quanto no referencial de laboratório, há uma contribuição à frequência zero para a relaxação transversal T_2 , denominada contribuição adiabática, ou

secular. Nesta, não há troca de energia do sistema de spins nucleares com as vizinhanças, mas apenas alterações no valor de \vec{B}_0 , causando modulação da intensidade de Zeeman e da largura do sinal de RMN. É esta contribuição à frequência nula que faz com que T_1 nunca seja inferior a T_2 .

As componentes (M_x e M_y) do campo local \vec{h} , perpendiculares ao eixo z, que oscilam à frequência de Larmor ν_0 no referencial do laboratório, induzem transições entre os níveis de energia de spin nucleares, originando uma contribuição não-adiabática, ou não-secular, para as relaxações longitudinal T_1 e transversal T_2 . A contribuição para T_1 resulta da alteração das populações dos níveis de energia, provocada pelas transições de spin nuclear. A contribuição para T_2 resulta da redução dos tempos de vida dos estados de spin nucleares envolvidos na transição, o que aumenta a incerteza das suas energias. Existe também uma contribuição para T_1 e T_2 à frequência $2\nu_0$, resultante de um efeito Doppler molecular.

Vários tipos de interações são capazes de originar campos flutuantes na região do núcleo, constituindo mecanismos possíveis para a relaxação de spins nucleares. Estas incluem a interação da anisotropia do deslocamento químico (ADQ), a interação dipolar (DD), a interação de acoplamento escalar (AE), a interação spin-rotação (SR) e a interação quadrupolar (Q)³³. Uma vez que a velocidade de relaxação, dada por $1/T_1$ (ou $1/T_2$), é aditiva, pode-se escrever:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(ADQ)} + \frac{1}{T_1(DD)} + \frac{1}{T_1(AE)} + \frac{1}{T_1(SR)} + \frac{1}{T_1(Q)} \quad (6)$$

Uma vez que os processos de relaxação nucleares dependem da existência de movimentos moleculares que geram campos magnéticos flutuantes no tempo (\vec{h}), é possível obter informação sobre esses movimentos a partir dos tempos de relaxação medidos experimentalmente. Para isso, é necessário obter relações quantitativas entre os tempos de relaxação T_1 e T_2 e

parâmetros característicos dos movimentos moleculares. Um desses parâmetros, muito utilizado, é o tempo de correlação molecular τ_c , o qual será definido a seguir.

As flutuações temporais do campo magnético local, de intensidade $h(t)$, são aleatórias e sua média é nula: $\overline{h(t)} = 0$. Nesse caso, pode-se definir uma função $G(\tau)$ denominada função de autocorrelação, dada pela média dos produtos $h(t+\tau) h(t)$, para um conjunto de spins nucleares, como mostrado na **Equação 7**:

$$G(\tau) = \overline{h(t+\tau) \cdot h(t)} \quad (7)$$

Normalmente, considera-se que a função de autocorrelação seja expressa por um decaimento exponencial³⁴, como mostrado na **Equação 8**:

$$G(\tau) = \overline{h^2(t)} \cdot \text{Exp} \left[-\frac{\tau}{\tau_c} \right] \quad (8)$$

onde o parâmetro τ_c é denominado tempo de correlação.

Se, por exemplo, $G(\tau)$ decair para zero em um tempo curto, o movimento molecular será caracterizado por um tempo de correlação τ_c curto, indicando um movimento rápido. Da mesma forma, τ_c longo indica um movimento lento. Em líquidos não muito viscosos, o tempo de correlação molecular τ_c apresenta valores típicos da ordem de 10^{-12} - 10^{-11} s.

A transformada de Fourier de $G(\tau)$, conhecida por densidade espectral $J(\omega)$, descreve o espectro de frequências $\omega = 2\pi\nu$ das flutuações do campo local $h(t)$.

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot e^{i\omega\tau} d\tau \quad , \quad i = \sqrt{-1} \quad (9)$$

Considerando o decaimento exponencial de $G(\tau)$, dado pela **Equação 8** (pág. 29), a densidade espectral será dada por uma função Lorentziana, como mostrado na **Equação 10**:

$$J(\omega) = \overline{h^2(t)} \cdot \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (10)$$

A densidade espectral $J(\omega)$ apresenta um máximo em $\omega = 0$, igual a $2 \cdot \overline{h^2(t)} \cdot \tau_c^2$. Quando $\omega_0 \tau_c \ll 1$, chamada condição de estreitamento externo, a densidade espectral $J(\omega)$ é constante e igual a $2\overline{h^2(t)}\tau_c$.

A **Figura 6** mostra o gráfico da densidade espectral $J(\omega)$ para três casos: (1) τ_c longo ($\omega_0 \tau_c \gg 1$), correspondendo a movimentos moleculares lentos; (2) τ_c intermediário ($\omega_0 \tau_c \approx 1$); (3) τ_c curto, correspondendo a movimentos moleculares rápidos ($\omega_0 \tau_c \ll 1$).

Desde que a densidade espectral $J(\omega)$ expressa a magnitude do campo flutuante local, pode-se concluir que a relaxação será mais eficiente no caso em que a frequência do movimento molecular for comparável à frequência de Larmor ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$). Pela **Figura 7** (pág. 31), percebe-se que o maior valor de $J(\omega)$ à frequência ω_0 ocorre para o caso de τ_c intermediário ($\omega_0 \tau_c \approx 1$). Portanto, neste caso o valor de T_1 deve ser mínimo, como mostrado na **Figura 7** (pág. 31)

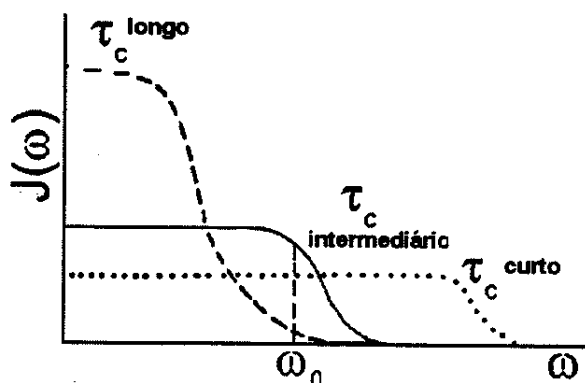


Figura 6 - Variação da densidade espectral $J(\omega)$ com a frequência de Larmor $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, para tempo de correlação τ_c longo, intermediário e curto.

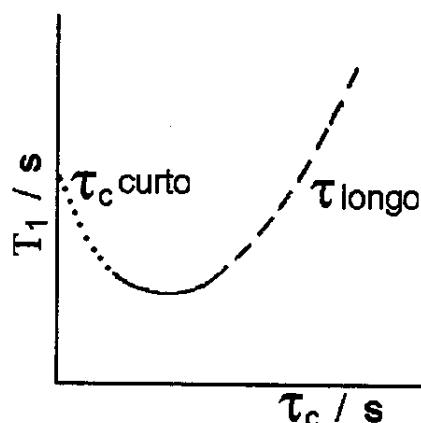


Figura 7 - Variação do tempo de relaxação longitudinal T_1 com o tempo de correlação τ_c .

3.2.1. Considerações sobre os métodos para medir T_1

Um dos métodos mais utilizados para a medida de T_1 é o método da inversão-recuperação^{30, 31}. Este consiste na seqüência de pulsos de R.F. [180° - τ - 90°], ilustrado na Figura 8 (pág. 32). Primeiramente, um pulso de R.F. de 180° inverte o vetor magnetização, de intensidade inicial M_0 , colocando-o na direção -z (Figura 9.a, pág. 32). A seguir, a relaxação longitudinal começa a ocorrer (Figura 9.b, pág. 32), fazendo com que a componente M_z , de intensidade $-M_0$ aumente, passando pelo zero ($M_z = 0$) e retornando ao seu valor de equilíbrio M_0 . A integração da Equação 11, usando a condição inicial $M_z(0) = -M_0$, fornece o crescimento exponencial da componente M_z com o tempo, nesse experimento:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (11)$$

$$M_z = M_0(1 - 2 \cdot e^{-\tau/T_1}) \quad (12)$$

Se τ segundos após o pulso de 180° , for aplicado um outro pulso de 90° , a magnetização será girada para o plano $x'y'$, digamos, no sentido $-y'$ (Figura 9.c, pág. 32). O sinal de RMN pode então ser medido, sendo sua intensidade proporcional a $M_z(\tau)$. Após a medida, deve-se esperar um tempo suficiente para a magnetização retornar ao valor de equilíbrio, antes de se aplicar um novo

pulso de 180° . A Equação 13 pode ser usada para calcular um tempo de espera conveniente.

$$\ln(A_\infty - A_\tau) = \ln 2A_\infty - \tau/T_1 \quad (13)$$

Por exemplo, para um tempo de espera $t = 3 T_1$, tem-se que $(M_Z / M_0) \approx 0,95$ e para um tempo de espera $t = 5 T_1$, tem-se que $(M_Z / M_0) \approx 0,99$.

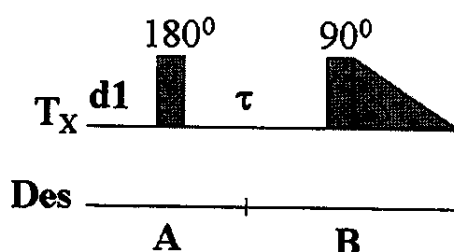


Figura 8 - A sequência $[180^\circ-\tau-90^\circ]$ de pulsos R.F. utilizada no experimento de inversão-recuperação para a medida de T_1 .

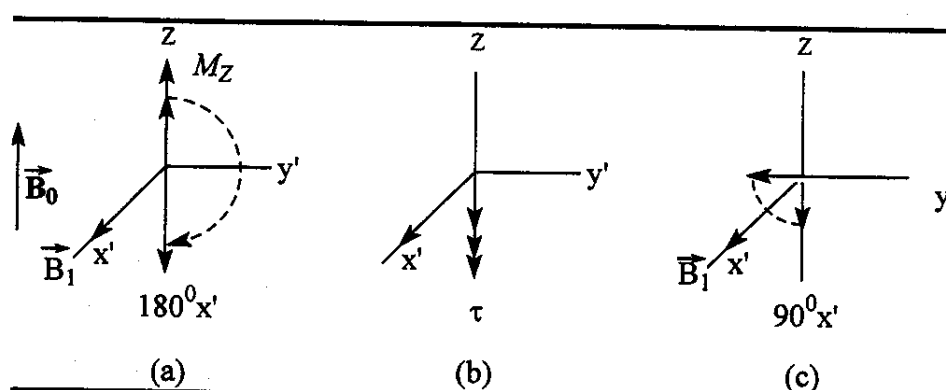


Figura 9 - (a) Efeito do pulso de R.F. de 180° sobre a magnetização; (b) Relaxação longitudinal durante o tempo τ ; (c) Efeito do pulso R.F. de 90° sobre a magnetização, após o tempo τ .

A Figura 10 (pág. 33) mostra o resultado de um experimento hipotético, onde a intensidade do sinal de RMN, medida no tempo τ , é colocada em um gráfico, em função do tempo τ , considerando um caso em que o tempo de relaxação seja $T_1 = 1$ s. Os pontos descrevem a curva de crescimento exponencial dada pela Equação 12 (pág. 31). Nesse gráfico, a intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$, resultado que pode ser

derivado a partir da **Equação 12** (pág. 31). Contudo, esse ponto deve ser utilizado apenas para estimar T_1 , pois somente um ponto não pode fornecer um valor preciso de T_1 . Em um experimento real, obtém-se um gráfico semelhante ao da **Figura 10**. A partir de uma regressão não linear dos pontos experimentais, obtém-se o valor de T_1 que, de acordo com a **Equação 12** (pág. 31), melhor os descreve.

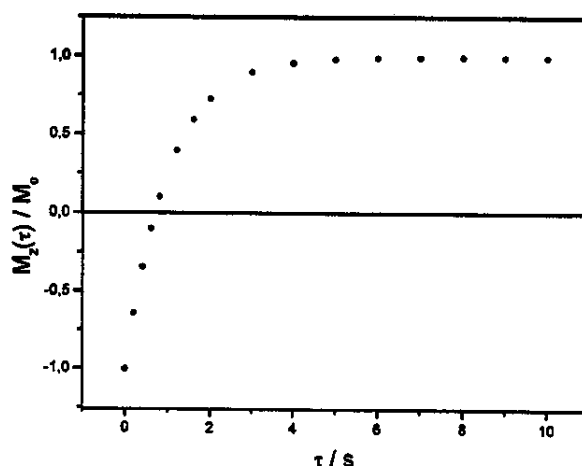


Figura 10 - Variação do sinal de RMN com o tempo τ , em um experimento hipotético de inversão-recuperação [180° - τ - 90°], para um caso em que $T_1 = 1$ s. Os pontos descrevem a curva exponencial dada pela Equação 12. A intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$.

3.2.2. Determinação do T_1 dos hidrogênios H_A e H_B

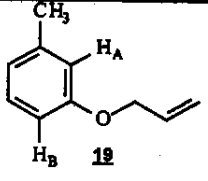
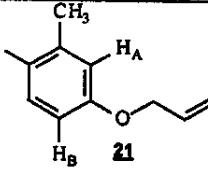
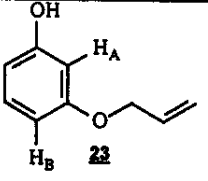
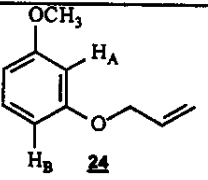
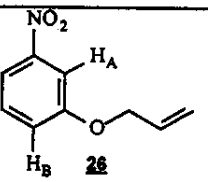
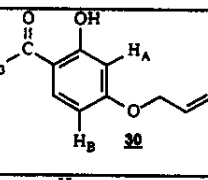
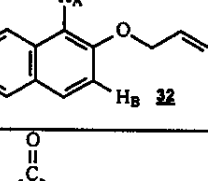
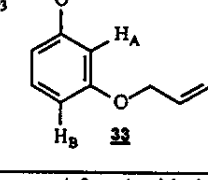
De acordo com a equação de Kruse

$$\left\{ \frac{\text{população } A}{\text{população } B} = \frac{\eta(H_A)}{\eta(H_B)} \cdot \frac{T_1(H_B)}{T_1(H_A)} \cdot \frac{\tau_c(H_B)}{\tau_c(H_A)} \right\} \text{ (ver pág. 22) os incrementos de nOe}$$

deverão ser corrigidos pelo T_1 e pelo τ_c .

Nesse ponto é importante ressaltar que foram realizados dois tipos de medidas do tempo de relaxação longitudinal T_1 seletivo (T_1^s) e T_1 não seletivo (T_1^{ns}) dos hidrogênios H_A e H_B . A diferença básica entre os dois experimentos está na seqüência de pulso utilizada. Para a medida de T_1^s o pulso de 180° é seletivo e o de 90° não enquanto para T_1^{ns} os dois pulsos de 180° e de 90° não são seletivos.

Tabela 13 - Dados de T_1 dos hidrogênios H_A e H_B

Entradas	Substratos	$T_1 H_A^a$	$T_1 H_B$	$T_1 H_B/T_1 H_A$
1		10,4	9,3	0,9:1
2		8,3	7,2	0,9:1
3		4,7	6,0	1,3:1
4		6,6	6,1	0,9:1
5		9,3	7,7	0,8:1
6		8,3	7,0	0,8:1
7		3,9	7,2	1,8:1
8		7,6	7,7	1:1

^a Determinado a 500 MHz com um espectrômetro Varian INOVA com soluções de $CDCl_3$ ou C_5D_5N

Quando medimos T_1^s (pulso de 180° seletivo) nós temos a contribuição da relaxação direta e no caso do T_1^{ns} além da relaxação direta temos a contribuição da relaxação cruzada³². Como neste trabalho o interesse é pela razão do $T_1^{H_B}/T_1^{H_A}$ não importa se foram realizadas medidas de T_1^s ou T_1^{ns} desde que para a mesma molécula tenha sido realizado o mesmo experimento. Os dados de tempo de relaxação longitudinal estão listados na **Tabela 13 (pág. 34)** assim como a razão entre $T_1^{H_B}/T_1^{H_A}$.

Após uma rápida avaliação do tempo de relaxação longitudinal T_1 de 1H , medidas precisas de T_1 de 1H foram realizadas a $25^\circ C$ aplicando a seqüência de pulso padrão, inversão-recuperação^{30, 31}. O tempo de espera entre as repetições foi cinco vezes o valor do tempo médio de relaxação longitudinal T_1 .

3.2.3. Cálculo do tempo de correlação (τ_c)

Mesmo de posse da informação que a razão do tempo de correlação para reorientação molecular (τ_c) para pequenas moléculas é igual ou muito próximo a 1, nós tentamos aplicar dois métodos para realizar as medidas de τ_c .

O primeiro método e comumente mais usado é baseado na medida do tempo de relaxação de ^{13}C enquanto o segundo baseia-se na medida do tempo de relaxação de 1H , este último geralmente empregado para estudos de interação entre pequenas moléculas e macromoléculas³⁸⁻⁴⁴.

Considerações sobre o método que utiliza T_1 de ^{13}C para determinar τ_c ;

Visto que a difusão rotacional anisotrópica pode auxiliar na dedução das diferentes contribuições para o tempo de relaxação de hidrogênios *orto* não simétricos, podemos calcular a anisotropia rotacional de cada molécula a partir dos T_1 de ^{13}C ligados aos hidrogênios. Este cálculo prevê o eixo no plano principal do tensor de difusão **D** como também os parâmetros de difusão no plano²⁵. Com estas quantidades em mão, podemos então calcular o tempo de correlação efetivo para a contribuição do T_1 de 1H para cada hidrogênio *orto* devido aos hidrogênios do grupo R.

Para realizar os cálculos anisotrópicos devemos assumir a validade da equação de Huntress^{35, 36} para a relaxação spin-rede em um rotor esférico assimétrico.

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = \frac{\gamma^2_C \gamma^2_H \hbar^2}{r_{CH}^6} f(\Omega, D) \quad (14)$$

onde r_{CH} é a distância média vibracional da ligação C-H, γ constante magnetogírica, \hbar constante de Planck sobre 2π , e $f(\Omega, D)$ é dada pela **Equação 15**:

$$f(\Omega, D) = A \cos^2 \psi_{ij} + B \sin^2 \psi_{ij} \quad (15)$$

Aqui A e B são as combinações lineares de $(D_y + D_z)^{-1}$ e $(D_x + D_z)^{-1}$, respectivamente, e ψ_{ij} é o ângulo subtendido pelo vetor da ligação C_iH_j com o eixo de difusão principal. Três valores de T_1 de ^{13}C (para as ligações C_iH_j que tem valores diferentes de $\cos^2 \psi_{ij}$) permitem a solução do grupo de equações simultâneas para A , B e θ , onde $\psi_{ij} = (\phi_{ij} + \theta)$, ϕ_{ij} é o ângulo formado entre o vetor C_iH_j e algum eixo inicialmente suposto, e θ é o ângulo pelo qual este eixo deve ser girado para ficar paralelo ao eixo principal. Tendo determinado os valores para A e B e conhecendo o eixo principal de difusão, podemos calcular então o tempo de correlação efetivo determinado pela contribuição da relaxação hidrogênio-hidrogênio determinando um novo ψ graficamente, aqui o ângulo subtendido entre o vetor internuclear que conecta o grupo R com cada hidrogênio *orto* ao eixo principal.

Para aplicar este método utilizamos como modelo uma molécula (2-metoxinaftaleno) com o τ_c já descrito na literatura por Kruse²⁵. Primeiramente realizamos as medidas de T_1 de ^{13}C (E125, pág.148) e os comparamos com os valores obtidos por Kruse (Tabela 14, pág. 37).

Tabela 14 - Dados de T_1 de ^{13}C para o 2-metoxinaftaleno

átomos (C)	^{13}C Kruse ²⁵ T_1	^{13}C medido T_1
1	6,22	5,07
3	5,26	4,63
4	b	b
5	5,51	5,42
6	3,95	3,46
7	5,05	4,47
8	5,99	5,28

b o sinal do carbono (C-4) tem o mesmo deslocamento químico que o solvente (2:1 CDCl_3 -benzeno- d_6)

De posse do T_1 de ^{13}C , a próxima etapa foi resolver as equações envolvidas no cálculo de τ_c e neste ponto começamos a encontrar dificuldades. Apesar de estarmos de posse de três equações e três incógnitas não conseguimos resolvê-las o que torna a princípio este método inviável no nosso grupo.

Neste ponto resolvemos abandonar o método de T_1 de ^{13}C devido às dificuldades encontradas em resolver as equações e então partimos para a utilização do segundo método.

Considerações sobre o segundo método (T_1 de ^1H);

A velocidade de relaxação spin-rede seletiva e não seletiva foi sugerida por Freeman *et al.* para determinar se o mecanismo é dipolar ou um outro, semelhante à anisotropia de deslocamento químico ou rotação de spin³⁷. O uso da velocidade de relaxação spin-rede mono, bi e não seletivo, foram aplicados a estudos conformacionais de amino ácidos e peptídeos em interações de pequenas moléculas com macromoléculas³⁸⁻⁴⁴.

Em sistemas de multi-spins a velocidade de relaxação pode ser aproximadamente a soma das interações dipolares do par ^1H - ^1H , criando a constante de velocidade inicial para a recuperação da magnetização I_z dada pela **Equação 16**⁴³⁻⁴⁶.

$$\frac{1}{T_1^{ns}} = R_1^{ns} = \sum_{i \neq j} \rho_{ij} + \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} \quad (16)$$

Nesta equação ρ_{ij} é a velocidade de relaxação direta e σ_{ij} é o termo da relaxação cruzada para o par de hidrogênios ij .

A excitação seletiva inverte somente a magnetização de spin i enquanto todos os outros spins não são perturbados ($j \neq i$). Conseqüentemente, a velocidade de relaxação cruzada não contribui para a constante de recuperação inicial, dada pela Equação 17⁴³⁻⁴⁶.

$$\frac{1}{T_1^s} = R_1^s = \sum_{i \neq j} \rho_{ij} \quad (17)$$

Considerando as diferentes dependências de R_1^{ns} e R_1^s em termos de $\omega_0 \tau_c$ é possível identificar duas regiões dinâmicas diferentes. Onde $\omega_0 \tau_c \ll 1$, $R_1^{ns} \approx R_1^s$ e a velocidade R_1^{ns}/R_1^s assume valor constante de 1,5. Em condições de movimentos lentos $\omega_0 \tau_c \gg 1$, $R_1^{ns} \ll R_1^s$ e a razão R_1^{ns}/R_1^s assume valores próximos a zero.

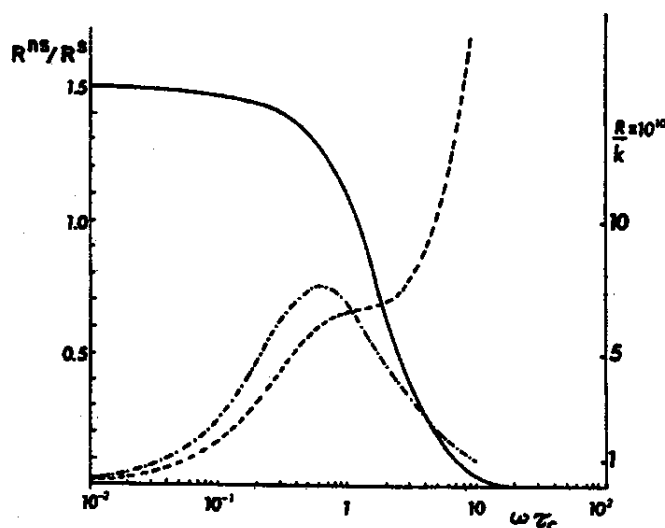


Figura 11 - Razão R^{ns}/R^s (linha sólida), R^{ns} (linha pontilhada), e R^s (linha tracejada) para um par de prótons vs $\omega_0 \tau_c$. Na figura: $K = \hbar^2 \gamma_H^4 / r_{ij}^6$.

As velocidades de relaxação seletivas e não seletivas foram medidas em solução de (2:1 CDCl₃-benzeno-d₆ e CDCl₃) com concentração de 0,1 M a 25 °C para o 2-metoxinaftaleno (E126-E128, pág. 148 e 149) e 3-aliíloxi-6-cloro-metilbenzeno **21** (E129-E131, pág. 150 e 151) respectivamente. Estes dados foram usados para estimar o tempo de correlação usando a (Figura 11, pág. 38), que pode ser plotada a partir das (Equações. 16 e 17, pág. 38) considerando constante a distância *ij* para interações dipolares⁴². Os resultados são sumarizados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Dados de T_1 de ^1H e tempo de correlação para o 2-metoxinaftaleno

	$\frac{^1\text{H}}{T_1^{\text{ns}}}$	$\frac{^1\text{H}}{T_1^{\text{s}}}$	$R_1^{\text{ns}}/R_1^{\text{s}}$	τ_c	τ_c^a
1 (H _A)	6,97	8,95	1,28	$3,7 \times 10^{-10}$	$0,225 \times 10^{-10}$
3 (H _B)	13,07	16,91	1,29	$3,7 \times 10^{-10}$	$0,212 \times 10^{-10}$

a tempo de correlação descrito por Kruse²⁵ utilizando como método de determinação T_1 de ^{13}C

Apesar dos valores obtidos para τ_c através de medidas de T_1 de ^1H apresentarem uma diferença de um fator de 10 para o 2-metoxinaftaleno em relação aos valores de Kruse²⁵, para o nosso objetivo que é a razão entre $\tau_c(\text{H}_A)/\tau_c(\text{H}_B)$ o método nos pareceu válido e aplicamos o mesmo para mais uma molécula e os resultados estão listados na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados de T_1 de ^1H e tempo de correlação para o 3-aliíloxi-6-cloro-metilbenzeno

	$\frac{^1\text{H}}{T_1^{\text{ns}}}$	$\frac{^1\text{H}}{T_1^{\text{s}}}$	$R_1^{\text{ns}}/R_1^{\text{s}}$	τ_c
2 (H _A)	9,10	12,51	1,37	$2,6 \times 10^{-10}$
4 (H _B)	8,44	11,56	1,37	$2,6 \times 10^{-10}$

Apesar de termos calculado o τ_c somente para duas moléculas, e uma delas (2-metoxinaftaleno) ter apresentado uma diferença de um fator de 10 em

relação ao valor descrito por Kruse²⁵. Este método nos parece muito promissor, pois requer um tempo de máquina muito inferior ao método mais usado (T_1 de ^{13}C) além de não envolver uma série de equações a ser resolvidas para se chegar ao valor de τ_c . Devido ao pouco tempo restante para o término do trabalho tivemos que nos reter somente a essas duas moléculas e em etapas futuras este método será melhor explorado em nosso grupo de pesquisa. Para o cálculo da proporção dos confômeros nós vamos assumir que a razão do tempo de correlação é igual a um ($\tau_c H_B / \tau_c H_A = 1$).

4. Discussão final dos resultados

De posse da proporção dos confômeros 19, 21, 23, 24, 26, 30, 32 e 33, (obtidos por RMN, Tabela 17, pág. 41) aplicando o método de Kruse²⁴⁻²⁶ e dos produtos do rearranjo de Claisen obtidos por CG/EM (Tabela 17, pág. 41) observou-se uma total coerência entre os confômeros preferenciais e os produtos majoritários o que confirma a relação íntima entre o estado fundamental e a etapa determinante da reação (estado de transição).

A proporção prevista por RMN é próxima a proporção dos produtos para todos os casos exceto para os substratos 30 e 32 (entradas 6 e 7, Tabela 17, pág. 41).

O rearranjo do substrato 32 (2-aliloxinaftaleno) forneceu somente um produto o que é facilmente racionalizado, pois compostos derivados do naftaleno⁴⁷ substituídos na posição dois reagem preferencialmente na posição 1. Os resultados de RMN, mostraram uma preferência conformacional de 11,1:1 do confômero que levaria ao produto espacialmente mais impedido, fato concordante com a reação.

A preferência conformacional de 32 fica inexplicável e cálculos de orbitais estão em andamento com o intuito de entender este fenômeno.

A proporção dos confômeros calculados por RMN para o substrato 30 (entrada 6, Tabela 17, pág. 41) indicaram uma preferência conformacional coerente com o produto espacialmente mais impedido.

Tabela 17 - Conformações preferenciais e produtos do rearranjo térmico aromático de Claisen

Entradas	Substratos	Compostos	Pop. A/B	Proporção entre os produtos do rearranjo de Claisen pelo Caminho A/B
1			1:1	1:1
2			0,9:1	0,6:1
3			1,4:1	1,2:1
4			0,9:1	0,7:1
5			1,9:1	1,8:1 e produtos de decomposição
6			2,2:1	13,8:1
7			11,1:1	1:0
8			1,6:1	1,4:1

R = Pop. = população dos conformêros

Entretanto, a proporção do produto majoritário (especialmente mais impedido) foi aproximadamente seis vezes maior (13,8:1) que a do confômero predominante determinado por RMN (2,2:1). A diferença acentuada entre a proporção dos confômeros e os produtos nos levaram a sugerir que para este caso as forças que estabilizam o confômero preferencial por alguma razão devem estabilizar com mais eficiência a etapa determinante da reação (estado de transição) o que poderia explicar esta diferença observada.

Como foi visto os experimentos de RMN de ^1H (nOe e T_1) possibilitaram a determinação das duas conformações preferenciais no estado fundamental. Sempre que entre essas duas conformações existiu uma preferencial, ela levou ao produto majoritário mesmo com discrepâncias na razão (duas exceções). Este raciocínio nos levou a olhar o conjunto de dados e a procurar uma explicação para o fato do confômero majoritário, estado fundamental, estar intimamente relacionado ao produto majoritário, nós visualizamos essa explicação através do postulado de Hammond^{13, 48, 49} e do princípio de Curtin-Hammett⁴⁹⁻⁵³.

De acordo com o trabalho de More O'Ferrall-Jencks¹⁴ o rearranjo de Claisen possui um estado de transição que se assemelha mais aos reagentes que aos produtos, onde pelo postulado de Hammond¹³ poder-se-ia sugerir que os efeitos que estabilizam o estado fundamental estabilizariam também o estado de transição e dessa forma o confômero mais estável poderia levar ao estado de transição de menor energia.

De acordo com Hammond¹³ "If two states, as for example a transition state and an unstable intermediate occur consecutively during a reaction process and have nearly the same energy content, their interconversion will involve only a small reorganization of the molecular structures." For a one step endothermic process leading to an unstable intermediate as product, the activated complex will have a structure (and geometry) very similar to that of the product ("product-like" transition state). A practical consequence of this postulate is that from the structure (experimentally determinable) of an unstable intermediate, the structure of the transition state preceding it can be inferred.

A corollary⁴⁸ of the postulate states that for a given reaction (or type of reaction) an increase in the reactivity of starting materials (i.e., an increase in the reaction rate) makes the activated complex structurally (4) more similar to the starting material (more "reactant-like," or "earlier" transition state).

Se pensarmos na **Figura 12** como se A e A' fossem os dois confôrmeros determinados por RMN, é possível extrapolar e aplicar o postulado de Hammond^{13, 48, 49} para explicar que o confôrmero preferencial no estado fundamental originou o produto majoritário no rearranjo térmico aromático de Claisen. Na **Figura 12** onde A e A' são os confôrmeros menos e mais estável respectivamente. Com o auxílio do postulado de Hammond^{13, 50, 51} é possível sugerir que o confôrmero mais estável A' leva ao estado de transição de menor energia A'‡ o que significa uma diferença em energia potencial molecular (ou entalpia molar padrão) entre A' e A'‡ menor que entre A e A‡. Em outras palavras, o estado de transição na reação mais exotérmica (A' → B') acontece mais cedo ("early") na coordenada de reação e há uma diminuição na energia potencial molecular (ou entalpia molar padrão).

De acordo com este modelo, uma mudança estrutural para a reação se tornar mais exotérmica deveria também se tornar mais rápida, e o estado de transição deveria se tornar mais parecido com os reagentes. Então podemos sugerir, que para uma reação rápida o estado de transição deveria ser estruturalmente mais semelhante aos reagentes que aos produtos. Neste caso, a maioria da mudança estrutural que ocorre entre A' e B' acontece entre A'‡ e B'.

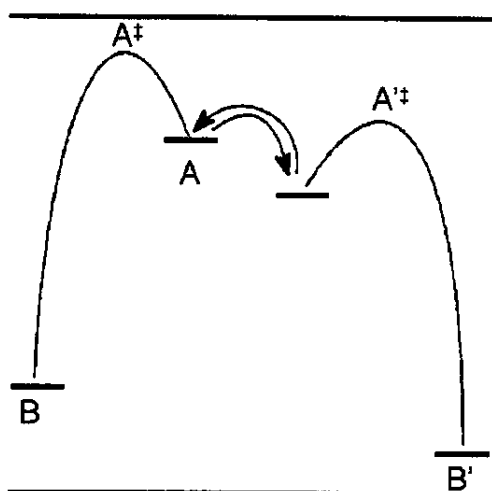


Figura 12 - Perfil da energia potencial para o rearranjo de Claisen aplicando o postulado de Hammond.

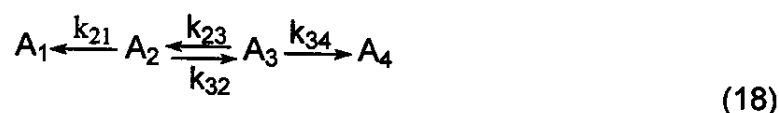
Podemos concluir que o confômero mais estável leva também ao estado de transição de menor energia o que nos leva a crer que a via de A' para B' é um pouco mais exotérmica do que a via de A para B (**Figura 12, pág. 43**).

Uma explicação para o substrato **30** e **32** apresentar uma diferença tão acentuada entre a proporção dos confômeros no estado fundamental (2,2:1) e a proporção dos produtos (13,8:1) pode ser deduzida do corolário⁴⁸.

Esta diferença pode ser justificada se pensarmos que o estado de transição do produto majoritário assemelha-se ao confômero mais estável, ou seja, as 'forças' que estabilizam este confômero no estado fundamental estão estabilizando a etapa determinante da reação (estado de transição). Em outras palavras a velocidade de reação do material de partida (confômero mais estável) é maior, pois a estrutura no estado de transição torna-se mais semelhante ao confômero mais estável (more "reactant-like" or "earlier" transition state).

O princípio de Curtin-Hammett⁴⁹⁻⁵⁴ pode também ser aplicado ao nosso sistema (rearranjo aromático de Claisen) para explicar a diferença na proporção dos confômeros no estado fundamental e dos produtos obtidos.

Essa explicação pode ser deduzida do princípio de Curtin-Hammett⁴⁹⁻⁵⁴, pois o mesmo trata de sistemas cinéticos, onde o efeito da conformação na reatividade química é mostrado na **Equação 18**. Aqui, duas conformações diferentes A₂ e A₃ da mesma molécula reagem com constantes de velocidade k₂₁ e k₃₄, respectivamente, para dar dois produtos diferentes A₁ e A₄.



Se pensarmos no caso do substrato **30** onde a proporção dos confômeros é de 2,2:1 e a dos produtos é de 13,8:1 podemos visualizar um diagrama de energia livre de Gibbs padrão aplicando o princípio de Curtin-Hammett⁴⁹⁻⁵⁴ (**Figura 13, pág. 45**).

Na **Figura 13** onde A₂ e A₃ são os confômeros menos e mais estável respectivamente do 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofena. Com o auxílio do princípio de

Curtin-Hammett⁴⁹⁻⁵⁴ podemos sugerir que o confômero mais estável A_3 deve levar ao estado de transição de menor energia A^{\ddagger}_{34} o que significa uma diferença em energia livre de Gibbs entre A_3 e A^{\ddagger}_{34} menor que entre A_2 e A^{\ddagger}_{21} . Em outras palavras, o estado de transição na reação ($A_3 \rightarrow A_4$) deve apresentar uma menor energia livre de Gibbs, ou seja, este estado de transição deve se parecer mais com o reagente (confômero mais estável) do que o estado de transição da reação ($A_2 \rightarrow A_1$).

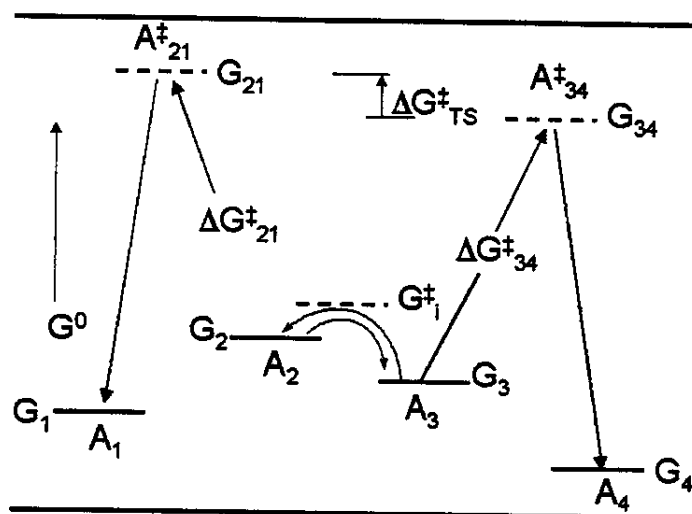


Figura 13 - Perfil do diagrama de energia livre o rearranjo de Claisen do 4-allyloxi-2-hidroxi-acetofenona.

Uma explicação para a obtenção de diferentes proporções dos produtos para o rearranjo de Claisen em relação à proporção populacional dos confômeros calculados por RMN para **30** e **32** é a maior diferença na energia livre de Gibbs no estado de transição do que no estado fundamental. Estes fatos estão sendo comprovados por cálculos *ab initio* do estado de transição.

Princípio de Curtin-Hammett⁵³: "In a chemical reaction that yields one product from one conformational isomer and a different product from another conformational isomer (and provided these two isomers are rapidly interconvertible relative to the rate of product formation, whereas the products do not interconvert), the product composition is not solely dependent on the relative proportions of the conformational isomers in the substrate; it is controlled by the difference in standard Gibbs energies of the respective transition states. (It is also true that the product composition is related to the relative concentrations of the conformational isomers-i.e., the conformational equilibrium constant-and the respective rate constants of their reactions: these parameters are generally-though not invariably-unknown)".

5. CONCLUSÕES

As conformações preferenciais do estado fundamental dos oito alil-aril éteres foram determinadas pelo método de Kruse^{24-26, 55} o qual envolveu a determinação do efeito nOe para as duas posições *orto* ao grupo aliloxi e correção dos mesmos pelas medidas de T_1 . Para os exemplos estudados foi possível deduzir que a conformação predominante determinada por experimentos de incremento de nOe e medidas de T_1 , levaram a um estado de transição de menor energia com formação preferencial dos produtos, permitindo, pois verificar que existe um vínculo entre a conformação preferencial de alil-aril éteres e a regioseletividade do rearranjo térmico aromático de Claisen.

Pode-se observar, entretanto que a razão entre as populações conformacionais não foi a mesma das razões entre os produtos. Fato este racionalizado aplicando o postulado de Hammond^{13, 48, 49} e o princípio de Curtin-Hammett⁵²⁻⁵⁶ que fornecem subsídios para uma avaliação qualitativa e não quantitativa dos estados de transição.

Finalmente, este trabalho é um dos únicos trabalhos em RMN onde a regioseletividade do rearranjo aromático de Claisen é prevista.

PARTE EXPERIMENTAL

6. INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES

6.1. Solventes e reagentes

Os reagentes e solventes utilizados foram produtos analiticamente puros e ou indicados pelos fabricantes, para uso em síntese orgânica. Sempre que necessário os reagentes e solventes foram submetidos aos métodos gerais de purificação, descritos na literatura⁵⁶.

6.2. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em cela de KBr para líquidos (filmes), empregando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer 298 e 1660 FTIR. Como padrão de referência, utilizou-se a absorção em 1601 cm^{-1} , de um filme de poliestireno, fornecido pelo fabricante.

6.3. Cromatografia gasosa conjugada com espectrometria de massas (CG/EM)

As análises por CG/EM foram realizadas em cromatógrafo Hewlett Packard 5890B SERIES II, acoplado a um detector de massas HP 5970-MSD, operando com uma fonte de elétrons com energia de ionização de 70 eV.

O cromatógrafo é equipado com um injetor tipo split/splitless e com coluna capilar de sílica fundida do tipo J & W Scientific HP-5 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) e cuja fase fixa consiste de 5% de fenil metil silicone. O volume injetado das amostras, adequadamente diluídas foi 1 μ L e as condições empregadas foram: 80-290 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C.min.⁻¹. Hélio de alta pureza foi empregado como gás de arraste, sob fluxo de 1,16 mL.min.⁻¹ ("modo split"). As temperaturas do injetor e do detector foram 290 $^{\circ}$ C, para ambos. O espectrômetro de massas operou com velocidade de 0,84 scans.sec.⁻¹ na faixa de m/z 40-550.

6.4. Cromatografia em coluna (CC) e camada delgada (CCD)

As cromatografias em coluna ("flash") foram realizadas utilizando-se sílica gel 60 da Merck, com granulometria 70-230 mesh e gradientes de solventes purificados como eluentes. As eluições dos compostos da coluna foram obtidas empregando solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade. As frações coletadas foram controladas por cromatografia em placa delgada (CCD), utilizando placas prontas de sílica sobre alumínio (Merck). A visualização dos compostos em CCD foi verificada após irradiação de luz ultravioleta (UV) no comprimento de onda de 254 e 365 nm, seguida de pulverização com revelador de terpenos (*p*-anisaldeído / H₂SO₄ / HOAc (0,5 : 1,0 : 0,5), seguida de aquecimento. A relação entre a amostra e o adsorvente variou de 1:30 até 1:50, respectivamente. O controle de pureza das frações foi realizado através de CCD, sendo reunidas todas aquelas frações que apresentavam semelhanças.

6.5. Preparo da amostra para medidas de nOe e T_1

As amostras para espectroscopia de RMN de ¹H foram preparadas em soluções de 0,2 mol/L em CDCl₃ ou deutero piridina (C₅H₅N) e TMS como referência interna. Para experimentos de relaxação (nOe e T_1) as amostras foram desgaseificadas submetendo as mesmas a uma operação cíclica que envolve vácuo rápido e sonificação a -10 °C, seguida por introdução de argônio no tubo evacuado equipado com um septo (Aldrich Z10,070-6) apropriado e uma agulha de seringa de aço inoxidável conectadas a uma bomba de vácuo por uma mangueira de silicone e argônio foi introduzido por uma segunda agulha de seringa de aço inoxidável.

6.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Todos os experimentos unidimensionais de RMN foram realizados em espectrômetros Varian INOVA-500 ($B_0 = 11,7$ T), operando a 499,885 MHz para ¹H e 125,695 MHz para ¹³C ou Gemini 300P-Varian ($B_0 = 7$ T), operando a 300,067 MHz para ¹H e 75,452 MHz para ¹³C. O espectrômetro Varian INOVA-500 ($B_0 = 11,7$ T), é equipado com sondas de 5 mm para detecção direta e

indireta (ambas com acessórios de gradiente de campo lineares pulsadas localizado na coordenada z), pulso seletivo e estações de trabalho Sun para processamento de espectros via rede. Para desacoplamentos em faixa larga, foram utilizados métodos de pulsos compostos (seqüências WALTZ e MLEV)^{57, 58}.

Todos os espectros unidimensionais de RMN foram adquiridos a $25,0 \pm 0,1$ °C.

As amostras foram analisadas em tubos de ressonância de 5 mm de diâmetro. O sinal de deutério do solvente foi utilizado como trava.

Os experimentos unidimensionais foram adquiridos utilizando "softwares" padrões Varian sob condições típicas, como seguem. Os espectros foram processados nas estações de dados utilizando o programa VNMR do equipamento (Varian, Inc.).

6.6.1. Técnicas unidimensionais

RMN de ¹H

Os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos com pulsos de 45° (largura: 2,5-4,0 μs), largura de varredura de 8kHz (número de pontos 32K), tempos de aquisição (at) e espera de reciclagem (d1) de 3,0 s e 1,0 s, respectivamente. Foram acumuladas cerca de 32-64 transientes e a resolução digital do espectro de 0,25 Hz/ponto. Os deslocamentos químicos foram registrados em ppm, tomando-se como padrões de referência interna o tetrametilsilano 0,3% (TMS, 0,00 ppm) ou C₅H₅N (8,7 ppm, hidrogênio H-1). Os sinais obtidos foram caracterizados como: s = singleto, sl = singleto largo, d = dubleto, dl = dubleto largo, t = tripleto, q = quarteto, quint. = quinteto, sexteto, hepteto, m = multipletto, dd = duplo dubleto, dt = duplo tripleto, dq = duplo quarteto, td = triplo dubleto, tl = tripleto largo, tt = triplo tripleto, ddd = duplo duplo dubleto, ddt = duplo duplo tripleto. As constantes de acoplamento (J) foram citadas em Hz.

RMN de ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos com pulsos de 45° (largura: 4-6 μs), empregando desacoplamento em faixa larga (seqüência de WALTZ)⁵⁸, sob uma janela de 32kHz, com um número de 64k pontos (tempo de aquisição: 1,024 s) e tempo de espera para reciclagem (d1) de 2,0-3,0 s. Nestes experimentos foram acumulados entre 256 a 5000 *scans*, com resolução digital de 1,0 Hz/ponto. Os deslocamentos químicos foram registrados em δ (ppm), tomando-se como padrões de referência interna o tetrametilsilano (TMS, 0,00), CDCl_3 (77,00) e ou $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (149,8 ppm). Alguns espectros sofreram tratamento dos dados com funções exponenciais (alargamento de linha), ou gaussianas e/ou seno-sino antes do processamento, para melhorar a razão sinal/ruído ou a resolução, respectivamente.

RMN de ^{13}C (DEPT)

A diferenciação entre os carbonos metílicos, metilênicos, metínicos e carbonos não ligados a hidrogênios, foi estabelecida via a aquisição de espectros de DEPT (90° e 135° , onde CH_3 / CH = sinal positivo, CH_2 = sinal negativo e C_{quater} = ausente). Os parâmetros empregados na aquisição dos espectros de DEPT foram praticamente os mesmos de RMN de ^{13}C , com exceção do número de transientes ($nt = 0,2\text{-}2\text{k scans}$). A resolução digital média foi de 1,0 Hz/ponto, para um número de dados de cerca de 30k pontos.

6.6.2. Experimentos de T_1 (tempo de relaxação longitudinal)

Após uma rápida avaliação do tempo de relaxação longitudinal T_1 de ^1H , medidas precisas de T_1 de ^1H foram realizadas a 25°C aplicando a seqüência de pulso padrão, inversão-recuperação^{30, 31}. O tempo de espera entre as repetições foi cinco vezes o valor do tempo médio de relaxação longitudinal T_1 . Um mínimo de 8-12 valores de τ ($5T_1, 3,75T_1, 2,5T_1, 1,88T_1, 1,25T_1, 1T_1, 0,75T_1, 0,56T_1, 0,38T_1, 0,188T_1$) foram usados e a regressão não linear de três parâmetros foi executado utilizando um software (VNMR 6,1B). Os erros nas medidas de T_1 são aproximadamente de 2%. Dados típicos de aquisição para o

INOVA 500 são largura espectral 8kHz, tempo de aquisição 2-3 s, tempo de espera para aplicação de uma nova seqüência de pulso 40-60 s, 8-16 repetições ou número de transientes. Dados de processamento típicos são largura de linha 1 Hz e tamanho TF 64K.

6.6.3. Experimentos de nOe (efeito nuclear Overhauser)

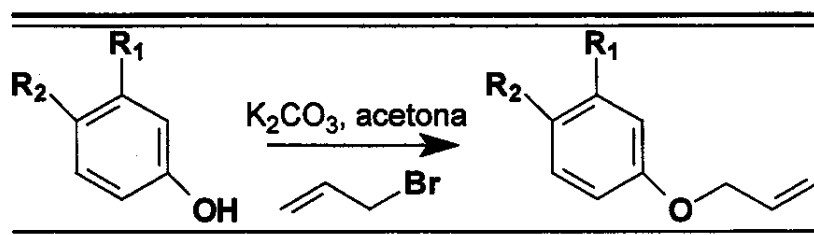
As medidas de incremento de nOe foram realizadas com as mesmas amostras usadas para determinação dos valores de T_1 de ^1H . A seqüência de pulso utilizada é CYCLENOE⁵⁷ disponível num Varian INOVA-500.

A intensidade do nOe nas posições H_A e H_B para os derivados alil éteres (Tabela 12, pág. 25), são adquiridos com amostras desgaseificadas a 25 °C (CYCLENOE, INOVA 500). Os espectros foram obtidos com largura espectral de 8kHz (número de dados: 64k pontos), tempos de aquisição (at), reciclagem (d1) e de mistura 1-4 s, 30-60 s e 0,50 μs , respectivamente. Foram adquiridos entre 32-64 transientes, os quais foram multiplicados por função exponencial antes do processamento por transformada de Fourier. Os valores dos incrementos dos sinais são fornecidos em função da integração dos sinais tomando como 100% o sinal que foi saturado.

7. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DE COMPOSTOS ALILOXI A PARTIR DOS CORRESPONDENTES FENÓIS

Em um balão de duas bocas de fundo redondo (25 mL) adaptado a um condensador de refluxo, adicionaram-se carbonato de potássio (2 eq.), o substrato fenólico (1 eq.) e acetona (15-20 mL). A suspensão permaneceu sob refluxo e agitação constante durante 15 minutos num banho de óleo. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e 3-bromo-propeno (1,5 eq.) foi adicionado gota a gota, com auxílio de uma seringa²². A mistura reacional foi novamente aquecida sob refluxo e a reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD) até o material de partida não ser mais detectado.

Após o término da reação, a suspensão foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em celite, concentrada sob pressão reduzida, purificada utilizando-se cromatografia "flash" em sílica gel e os produtos caracterizados por RMN de ^1H , ^{13}C , infravermelho e massas.

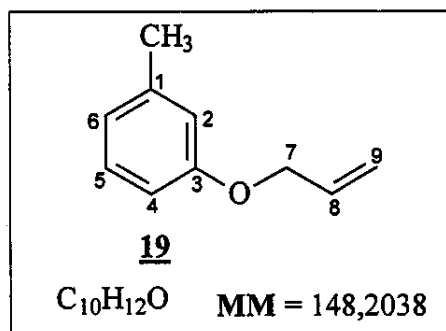


Esquema 18 - Síntese dos derivados aliloxi para o estudo da regioselectividade do rearranjo aromático de Claisen.

7.1. Modificações químicas

3-Aliloxi-metilbenzeno (**19**)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 3-hidroxi-metilbenzeno (0,5000 g, 0,49 mL, 4,62 mmol) foi convertido no composto **19** com 98% de rendimento pelo tratamento com o 3-bromo-propeno (0,7731 g, 0,54 mL, 6,39 mmol) e carbonato de potássio (0,8832 g, 6,39 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 7:3 v/v) obtendo-se um líquido amarelo claro (0,6701 g) que foi caracterizado como o composto **19**.



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3031, 2923, 2867, 1602, 1585, 1490, 1457, 1423, 1290, 1259, 1159, 1033, 993, 925, 770, 690.

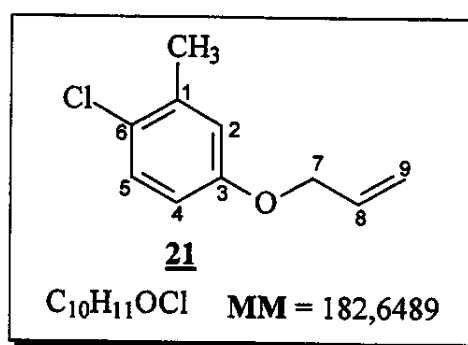
RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,32 (3H, s, CH₃); 4,51 (2H, ddd, 5,4, 1,5 e 1,0, H-7); 5,27 (1H, ddt, 10,5, 1,5 e 1,0, H-9 *cis* ao H-8); 5,39 (1H, ddt, 17,3, 1,5 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 6,02 (1H, ddt, 17,3, 10,5 e 5,4, H-8); 6,72 (1H, dt, 8,1 e 2,2, H-4); 6,74 (1H, t, 2,2, H-2); 6,76 (1H, dt, 8,1 e 2,2, H-6); 7,15 (1H, t, 8,1, H-5).

RMN de ¹³C (125 MHz; CDCl₃): δ (atribuição); 20,32 (CH₃); 68,64 (C-7); 111,55 (C-4); 115,57 (C-2); 117,49 (C-9); 121,65 (C-6); 129,16 (C-5); 133,44 (C-8); 139,45 (C-1); 158,59 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 148 (100) [148,2038 calcd. para C₁₀H₁₂O, M⁺]; 133 (72); 105 (36); 91 (15); 77 (16); 41 (12).

3-Aliloxi-6-cloro-metilbenzeno (21)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 3-hidroxi-6-cloro-metilbenzeno (0,5001 g, 3,51 mmol) foi convertido no 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21 sem complicações, com rendimento de 96%, pelo tratamento com o 3-bromo-propeno (0,6370 g, 0,45 mL, 5,27 mmol) e carbonato de potássio (0,7284 g, 5,27 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 7:3 v/v) obtendo-se um óleo incolor (0,6152 g, 96% de rendimento) o qual foi caracterizado como o composto 21.

**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3084, 2923, 2863, 1649, 1597, 1577, 1482, 1410, 1381, 1309, 1242, 1171, 1033, 993, 927.

RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,32 (3H, s, CH_3); 4,48 (2H, dt, 5,4 e 1,2, H-7); 5,27 (1H, ddl, 10,5 e 1,2, H-9 *cis* ao H-8); 5,39 (1H, ddt, 17,2, 1,2 e 1,2, H-9 *trans* ao H-8); 6,02 (1H, ddt, 17,2, 10,5 e 5,4, H-8); 6,67 (1H, dd, 8,8 e 2,9, H-4); 6,73 (1H, d, 2,9, H-2); 7,20 (1H, d, 8,8, H-5).

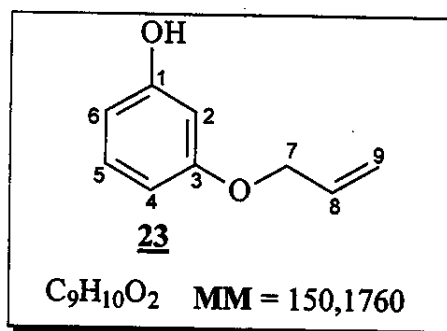
RMN de ^{13}C (125 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 20,32 (CH_3); 68,96 (C-7); 113,29 (C-4); 117,30 (C-2); 117,73 (C-9); 125,93 (C-6); 129,55 (C-5); 133,05 (C-8); 136,96 (C-1); 157,10 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 182 (100) [182,6489 calcd. para $C_{10}H_{11}OCl$, M^+]; 167 (14); 147 (68); 141 (50); 91 (8); 77 (29); 41 (12).

3-Aliloxi-hidroxibenzeno (23)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 1,3-diidroxibenzeno (1,1401 g, 10,36 mmol) foi convertido no composto 23 pelo tratamento com 3-bromo-propeno (1,2534 g, 0,88 mL, 10,36 mmol) e carbonato

de potássio (1,4319 g, 10,36 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) obtendo-se 15% do material de partida e um óleo marrom (0,9013 g, 58% de rendimento) que foi caracterizado como sendo o composto 23.



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3400, 2872, 1598, 1492, 1461, 1424, 1283, 1172, 1148, 1027, 936, 836, 765, 686.

RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 4,48 (2H, dd, 5,1 e 1,0, H-7); 5,27 (1H, dl, 10,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,39 (1H, dl, 17,3, H-9 *trans* ao H-8); 5,72 (1H, s, OH); 6,02 (1H, ddt, 17,3, 10,5 e 5,1, H-8); 6,44 (1H, dd, 1,2 e 0,7, H-2); 6,50 (1H, ddd, 8,6, 1,2 e 0,7, H-4); 6,51 (1H, ddd, 8,3, 1,2 e 0,7, H-6); 7,11 (1H, dd, 8,6 e 8,3, H-5).

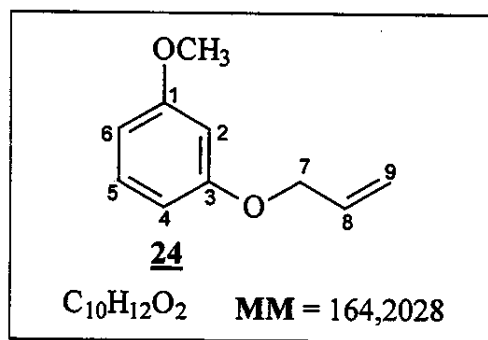
RMN de ¹³C (125 MHz; CDCl₃): δ (atribuição); 68,89 (C-7); 102,37 (C-2); 107,21 (C-4); 108,08 (C-6); 117,88 (C-9); 130,16 (C-5); 133,07 (C-8); 156,66 (C-1); 159,83 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 150 (100) [150,1760 calcd. para C₉H₁₀O₂, M⁺]; 135 (13); 110 (21); 95 (9); 77 (3); 41 (9).

3-Aliloxi-metoxibenzeno (24)

O 3-aliloxi-metoxibenzeno **24** foi obtido utilizando-se como material de partida o 3-aliloxi-hidroxibenzeno **23**.

O composto **23** (0,3002 g, 2,00 mmol) e uma solução de NaOH (0,0080 g, 3 mL, 2 mmol) foram acondicionados em um balão de duas bocas de fundo redondo e mantidos em um banho de gelo (0 a -10 °C). Em seguida, acrescentou-se sulfato de dimetila (0,2500 g, 0,19 mL, 2 mmol). A mistura foi então aquecida sob refluxo por duas horas com auxílio de um banho de óleo. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e em seguida adicionou-se uma solução de HCl 0,1 M. A fase aquosa foi lavada três vezes com éter etílico e as frações orgânicas foram reunidas em um balão de fundo redondo e evaporada sob pressão reduzida. O óleo foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 2:1 v/v), obtendo-se um óleo amarelo correspondente ao composto **24** (0,2624 g, 80% de rendimento).

**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3088, 2939, 2836, 1594, 1492, 1454, 1424, 1363, 1334, 1288, 1265, 1201, 1151, 1083, 1044, 992, 927, 836.

RMN de ¹H (500 MHz; C₅D₅N): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,38 (3H, s, OCH₃); 4,51 (2H, ddd, 5,4, 1,5 e 1,2, H-7); 5,28 (1H, ddt, 10,5, 1,5 e 1,2, H-9 *cis* ao H-8); 5,41 (1H, ddt, 17,2, 1,5 e 1,5, H-9

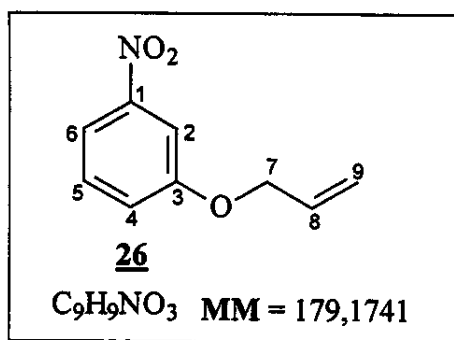
trans ao H-8); 6,05 (1H, ddt, 17,2, 10,5 e 5,4, H-8); 6,49 (1H, t, 2,2, H-2); 6,51 (1H, dt, 8,2 e 2,2, H-6); 6,52 (1H, dt, 8,2 e 2,2, H-4); 7,19 (1H, t, 8,2, H-5).

RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ (atribuição) 55,20 (OCH_3); 68,76 (C-7); 101,16 (C-2); 106,37 (C-6); 106,80 (C-4); 117,66 (C-9); 129,82 (C-5); 133,20 (C-8); 159,79 (C-1); 160,76 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 164 (100); [164,2028 calcd. para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 149 (18); 137 (45); 121 (20); 91 (27); 77 (46); 41 (15).

3-Aliloxi-nitrobenzeno (**26**)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 3-hidroxi-nitrobenzeno (0,5010 g, 3,67 mmol) foi convertido no 3-aliloxi-nitrobenzeno **26** pelo tratamento com 3-bromo-propeno (0,6660 g, 0,47 mL, 5,51 mmol) e carbonato de potássio (0,5072 g, 3,67 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) obtendo-se um líquido amarelo (0,6504 g, 99% de rendimento) que foi caracterizado como sendo o composto **26**.



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3098, 2872, 1617, 1582, 1529, 1482, 1425, 1351, 1322, 1286, 1248, 1100, 1024, 994, 931, 861, 818, 729, 738, 672.

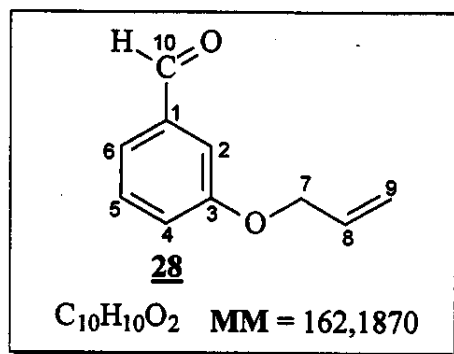
RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 4,62 (2H, ddl, 5,4 e 1,5, H-7); 5,35 (1H, ddl, 10,5 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,45 (1H, ddt, 17,3, 1,5 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 6,05 (1H, ddt, 17,3, 10,5 e 5,4, H-8); 7,25 (1H, dt, 8,3 e 2,2, H-4); 7,43 (1H, t, 8,3, H-5); 7,74 (1H, d, 2,2, H-2); 7,82 (1H, dl, 8,3, H-6).

RMN de ¹³C (125 MHz; CDCl₃): δ (atribuição); 69,33 (C-7); 109,05 (C-2); 115,88 (C-6); 118,53 (C-9); 121,89 (C-4); 129,95 (C-5); 132,12 (C-8); 149,18 (C-1); 159,09 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 179 (2); [179,1741 calcd. para C₉H₉NO₃, M⁺]; 162 (2); 132 (2); 77 (3); 41(100).

3-Aliloxi-benzaldeído (28)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 3-hidroxi-benzaldeído (0,3002 g, 2,46 mmol) foi convertido no 3-aliloxi-benzaldeído **28** pelo tratamento com 3-bromo-propeno (0,7259 g, 0,51 mL, 3,69 mmol) e carbonato de potássio (0,5100 g, 3,69 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) forneceu o produto (0,2790 g, 70% de rendimento) como um óleo incolor que foi caracterizado como sendo o composto **28**.

**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3083, 2928, 2851, 2730, 1701, 1596, 1484, 1449, 1388, 1322, 1226, 1147, 1026, 929, 788, 689, 646.

RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 4,58 (2H, ddd, 5,1, 1,7 e 1,5, H-7); 5,30 (1H, ddt, 10,6, 1,5 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,43 (1H, ddt, 17,2, 1,7 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 6,05 (1H, ddt, 17,2, 10,6 e 5,1, H-8); 7,19 (1H, dt, 7,5 e 2,0, H-4); 7,39 (1H, t, 2,0, H-2); 7,43 (1H, t, 7,5, H-5); 7,45 (1H, dt, 7,5 e 2,0, H-6); 9,95 (1H, s, H-10).

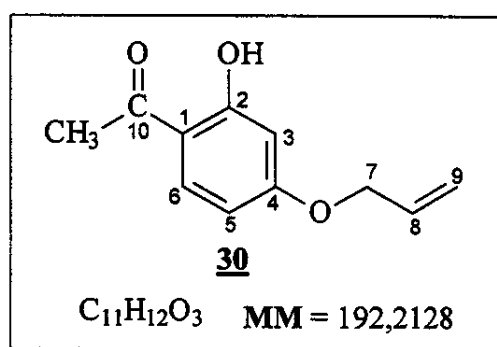
RMN de ^{13}C (75 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 68,91 (C-7); 113,11 (C-2); 118,02 (C-9); 122,06 (C-4); 123,55 (C-6); 130,02 (C-5); 132,59 (C-8); 137,74 (C-1); 159,10 (C-3); 192,10 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 162 (2) [162,1870 calcd. para $C_{10}H_{10}O_2$, M^+] 133 (2); 121 (4); 105 (2); 77 (4); 65 (8); 41 (100).

4-Aliloxi-2-hidroxi-acetofenona (30)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 2,4-diidroxi-acetofenona (0,2004 g, 1,32 mmol) foi convertido no 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona com 3-bromo-propeno (0,1597 g, 0,11 mL, 1,32 mmol) e

carbonato de potássio (0,1824 g, 1,32 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (ciclohexeno / acetato de etila 9:1 v/v) produzindo tanto o produto 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona **30** e o 2,4-dialiloxi-acetofenona. Somente o produto monoalquilado (composto **30**, 0,1647 g, 65% de rendimento) foi caracterizado para estudos de RMN.



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3433, 3088, 2928, 1634, 1584, 1506, 1426, 1372, 1332, 1253, 1195, 1135, 1068, 1004, 938, 796, 574.

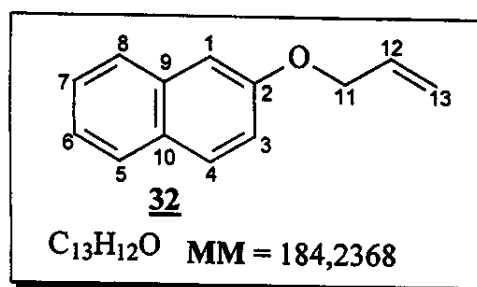
RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,55 (3H, s, CH_3); 4,56 (2H, dt, 5,1 e 1,6, H-7); 5,32 (1H, dtl, 10,5 e 1,6, H-9 *cis* ao H-8); 5,42 (1H, dtl, 17,3 e 1,6, H-9 *trans* ao H-8); 6,03 (1H, ddt, 17,3, 10,5 e 5,1, H-8); 6,41 (1H, d, 2,4, H-3); 6,46 (1H, dd, 8,8 e 2,4, H-5); 7,60 (1H, d, 8,8, H-6); 12,55 (1H, s, OH).

RMN de ^{13}C (125 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 26,15 (CH_3); 68,88 (C-7); 101,58 (C-3); 107,93 (C-5); 113,90 (C-1); 118,31 (C-9); 132,10 (C-6); 132,26 (C-8); 164,95 (C-2); 165,05 (C-4); 202,53 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 192 (14); [192,2128 calcd. para $C_{11}H_{12}O_3$, M^+]; 177 (37); 149 (9); 137 (19); 77(11); 41 (100).

2-Aliloxinaftaleno (**32**)

Utilizando-se o procedimento geral para a síntese de compostos aliloxi, o 2-hidroxi-naftaleno (0,3005 g, 2,09 mmol) foi convertido no composto **32** pelo tratamento com 3-bromo-propeno (0,3800 g, 0,27 mL, 3,14 mmol) e carbonato de potássio (0,4340 g, 3,14 mmol) sob refluxo de acetona. O resíduo líquido obtido após evaporação do solvente sob pressão reduzida foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) e fornecendo o produto **32** (0,3730 g, 97% de rendimento) como um óleo marrom.



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3057, 2918, 1630, 1600, 1510, 1470, 1390, 1258, 1217, 1183, 1120, 1012, 919, 838, 810, 746, 473.

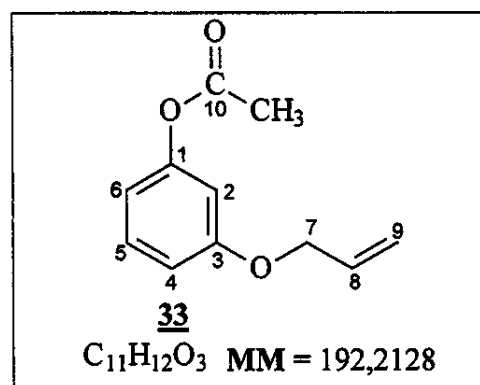
RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 4,63 (2H, dt, 5,4 e 1,5, H-11); 5,31 (1H, ddt, 10,5, 1,5 e 1,5, H-13 *cis* ao H-12); 5,46 (1H, ddt, 17,2, 1,5 e 1,5, H-13 *trans* ao H-12); 6,11 (1H, ddt, 17,2, 10,5 e 5,3, H-12); 7,13 (1H, d, 2,7, H-1); 7,17 (1H, dd, 8,9 e 2,7, H-3); 7,32 (1H, td, 7,6, e 1,0, H-6); 7,42 (1H, td, 7,6 e 1,2, H-7); 7,71 (1H, dl, 7,6, H-8); 7,73 (1H, d, 8,9, H-4); 7,75 (1H, dl, 7,6, H-5).

RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 68,75 (C-11); 106,97 (C-1); 117,70 (C-13); 118,93 (C-3); 123,62 (C-6); 126,31 (C-7); 126,73 (C-8); 127,61 (C-5); 128,99 (C-10); 129,38 (C-4); 133,16 (C-12); 134,48 (C-9); 156,49 (C-2).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 184 (20) [184,2368 calcd. para $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$, M^+]; 169 (13); 143 (8); 128 (6); 115 (100); 89 (10); 63 (9); 41 (12).

3-Aliloxi-acetilbenzeno (**33**)

O 3-aliloxi-hidroxibenzeno **23** foi convertido no 3-aliloxi-acetilbenzeno **33** pela reação do composto **23** (0,4010 g, 2,67 mmol) com anidrido acético (0,4094 g, 0,38 mL, 4,01 mmol) e piridina (0,3168 g, 0,40 mL, 4,01 mmol) em um balão de fundo redondo (5mL) e mantido sob agitação por 24 horas. Após este período a reação foi interrompida adicionando-se água gelada e uma solução de HCl 0,1 M. A fase aquosa foi lavada três vezes com diclorometano (CH_2Cl_2) e as frações orgânicas foram transferidas para um erlenmeyer onde foi adicionado sulfato de sódio. A solução resultante foi filtrada para um balão de fundo redondo e, em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O óleo obtido após evaporação do solvente foi purificado por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 7:3 v/v) fornecendo o produto **33** (0,4614 g, 90% de rendimento) como um óleo incolor.



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3088, 2928, 2872, 1766, 1707, 1488, 1424, 1370, 1313, 1285, 1262, 1210, 1166, 1139, 1019, 900, 867, 783, 688, 529.

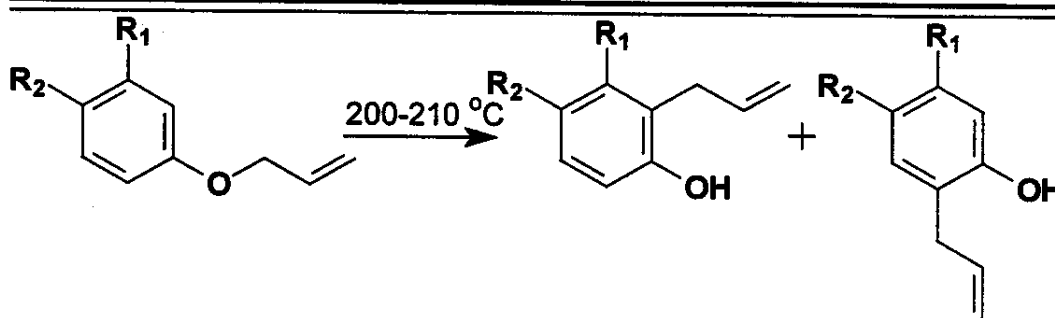
RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,27 (3H, s, CH₃); 4,51(2H, ddd, 5,1, 1,7 e 1,5, H-7); 5,28 (1H, ddt, 10,5, 1,5 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,40 (1H, ddt, 17,3, 1,7 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 6,03 (1H, ddt, 17,3, 10,5 e 5,1, H-8); 6,66 (1H, t, 2,4, H-2); 6,68 (1H, dt, 8,2 e 2,4, H-4); 6,81(1H, dt, 8,2 e 2,4, H-6); 7,25 (1H, t, 8,2, H-5).

RMN de ¹³C (75 MHz; CDCl₃): δ (atribuição); 21,02 (CH₃); 68,88 (C-7); 108,40 (C-2); 112,27 (C-4); 113,87 (C-6); 117,72 (C-9); 129,73 (C-5); 132,00 (C-8); 151,54 (C-1); 159,42 (C-3); 169,26 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 192 (34) [192,2128 calcd. para C₁₁H₁₂O₃, M⁺]; 150 (100); 157 (10); 122 (6); 43 (4).

8. PROCEDIMENTO GERAL PARA O REARRANJO TÉRMICO AROMÁTICO DE CLAISEN

Uma ampola de vidro de 5 mL contendo (0,100-0,500 g) do correspondente aliloxi-benzeno foi aquecida a 200-210 °C durante 6-8 horas num banho de areia o qual estava protegido por um cilindro de aço. Após este período a ampola foi resfriada em um banho de gelo a aproximadamente 0 °C e em seguida aberta. Foi retirada uma pequena porção da mistura reacional e injetada no CG/EM para a obtenção das razões dos produtos, utilizando-se para isso as áreas dos correspondentes produtos. Os mesmos foram purificados por cromatografia "flash" em sílica gel e a identificação dos produtos foram realizados por RMN de ¹H, ¹³C, infravermelho e massas.



Esquema 19 - Exemplo do rearranjo térmico aromático de Claisen.

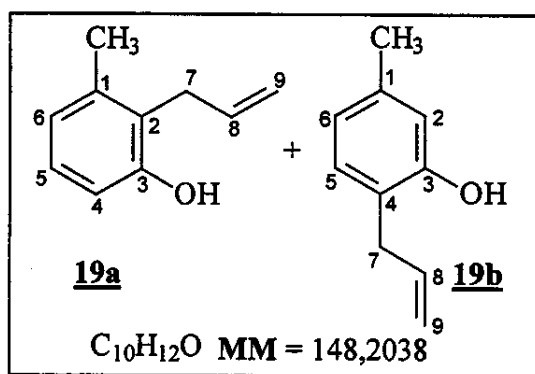
8.1. Rearranjo de Claisen

Substrato 19

Utilizando-se as condições do procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-alióxi-metilbenzeno 19 (0,5201 g, 3,51 mmol) foi submetido a aquecimento a 200-210 °C em uma ampola de vidro durante 8 horas. Cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 7:3 v/v) forneceu uma mistura dos compostos 19a e 19b na proporção de 1:1 como um óleo amarelo claro (0,4681 g, 90% de rendimento).

A atribuição dos espectros da mistura dos compostos 19a e 19b foram descritas juntas:

2-Alil-3-hidroxi-metilbenzeno (19a) e o 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno (19b)



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3429, 3078, 2925, 2855, 1708, 1637, 1586, 1508, 1468, 1420, 1272, 1177, 1156, 1111, 996, 956, 913, 816, 776, 747.

RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,28 (3H, s, CH₃); 2,29 (3H, s, CH₃); 3,37 (2H, dl, 6,1, H-7); 3,43 (2H, ddd, 5,8, 1,5 e 1,5, H-7); 5,02 (1H, ddt, 17,1, 1,8 e 1,8, H-9 *trans* ao H-8); 5,06 (1H, ddt, 10,1, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,13 (1H, ddt, 9,9, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,14 (1H, ddt, 17,1, 1,8 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 5,96 (1H, ddt, 17,1, 9,9 e 5,8, H-8); 6,00 (1H, ddt, 17,1, 10,1 e 6,1, H-8); 6,64 (1H, sl, H-2); 6,66 (1H, d, 7,9, H-4); 6,70 (1H, dl, 7,6, H-6); 6,77 (1H, d, 7,6, H-5); 7,00 (1H, d, 7,9, H-6); 7,01 (1H, t, 7,9, H-5).

RMN de ¹³C (125 MHz; CDCl₃): δ (atribuição); 19,56 (CH₃); 20,98 (CH₃); 30,55 (C-7); 34,79 (C-7); 113,35 (C-4); 115,37 (C-9); 116,25 (C-9); 116,50 (C-2); 121,63 (C-6); 122,08 (C-4); 122,78 (C-6); 123,83 (C-2); 126,99 (C-5); 130,20 (C-5); 135,51 (C-8); 136,66 (C-8); 137,92 (C-1); 138,16 (C-1); 153,90 (C-3); 153,97 (C-3).

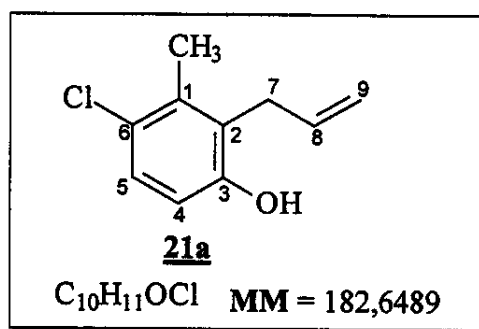
EM (EI 70 eV) m/z (%): 148 (90) [148,2038 calcd. para C₁₀H₁₂O, M⁺]; 133 (100); 105 (77); 91 (47); 77 (40); 51 (21); 41 (8).

Substrato 21

Utilizando-se as condições do procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-alloxi-6-cloro-metilbenzeno 21 (0,3200 g, 1,75 mmol) foi submetido a aquecimento a 200-210 °C em uma ampola de vidro durante 8 horas. Cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 7:3 v/v) forneceu uma mistura dos compostos 21a e 21b como um óleo amarelo claro (0,2240 g, 70% de rendimento).

A atribuição dos espectros da mistura dos compostos **21a** e **21b** foram descritas separadamente:

2-Alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a



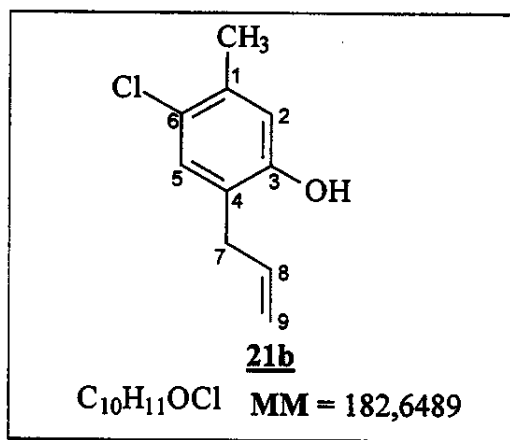
Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3428, 3080, 2978, 2925, 2855, 1637, 1581, 1493, 1442, 1398, 1379, 1278, 1227, 1193, 1164, 1140, 1106, 1031, 998, 917, 807, 661, 620.

RMN de 1H (300 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,28 (3H, s, CH_3); 3,33 (2H, dl, 6,2, H-7); 4,90 (1H, s, OH); 5,14 (1H, ddt, 16,9, 1,8 e 1,8, H-9 *trans* ao H-8); 5,16 (1H, ddt, 10,1, 1,8 e 1,8, H-9 *cis* ao H-8); 5,94 (1H, ddt, 16,9, 10,1 e 6,2, H-8); 6,61 (1H, d, 8,4, H-4); 7,11 (1H, d, 8,4, H-5).

RMN de ^{13}C (75 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 19,74 (CH_3); 34,51 (C-7); 116,77 (C-9); 118,05 (C-4); 124,07 (C-2); 125,56 (C-6); 130,21 (C-5); 135,60 (C-1); 135,68 (C-8); 152,30 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 182 (100) [182,6489 calcd. para $C_{10}H_{11}OCl$, M^+]; 167 (17); 147 (87); 132 (33); 91 (54); 77 (24); 51 (36); 41 (13).

4-Alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3428, 3080, 2978, 2925, 2855, 1637, 1581, 1493, 1442, 1398, 1379, 1278, 1227, 1193, 1164, 1140, 1106, 1031, 998, 917, 807, 661, 620.

RMN de 1H (300 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,32 (3H, s, CH_3); 3,45 (2H, dt, 5,8 e 1,8, H-7); 4,90 (1H, s, OH); 4,97 (1H, ddt, 17,2, 1,8 e 1,8, H-9 *trans* ao H-8); 5,07 (1H, ddt, 10,3, 1,8 e 1,8, H-9 *cis* ao H-8); 5,92 (1H, ddt, 17,2, 10,3 e 5,8, H-8); 6,67 (1H, s, H-2); 7,06 (1H, s, H-5).

RMN de ^{13}C (75 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 16,49 (CH_3); 31,29 (C-7); 114,07 (C-2); 115,62 (C-9); 124,28 (C-4); 125,68 (C-6); 127,51 (C-5); 134,78 (C-8); 135,15 (C-1); 152,30 (C-3).

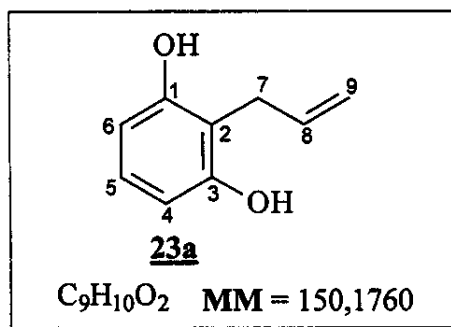
EM (EI 70 eV) m/z (%): 182 (100) [182,6489 calcd. para $C_{10}H_{11}OCl$, M^+]; 167 (44); 147 (60); 132 (42); 115 (27); 91 (90); 77 (45); 51 (62); 41 (12).

Substrato 23

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-aliíloxi-hidroxibenzeno 23 (0,4020 g, 2,68 mmol) foi aquecido a 200-210 °C durante 8 horas em uma ampola de vidro.

Cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 1:1 v/v) forneceu os compostos 23a e 23b com 85% de rendimento e 10% do material de partida foi recuperado.

- composto 23a – 0,1879 g como um óleo marrom, 55% de rendimento.
- composto 23b – 0,1538 g como um óleo marrom, 45% de rendimento.

2-Alií-1,3-diidroxibenzeno 23a**Dados espectroscópicos:**

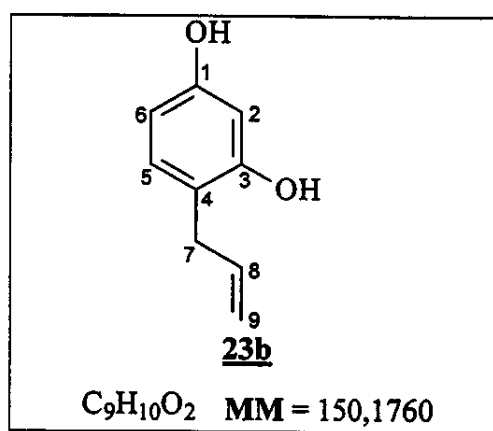
IV (filme) ν (cm^{-1}): 3415, 2918, 1614, 1465, 1370, 1294, 1206, 1106, 1020, 995, 919, 782, 742.

RMN de 1H (300 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,47 (2H, ddd, 6,0, 1,8 e 1,5, H-7); 5,13 (1H, ddt, 10,1, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,15 (1H, ddt, 17,2, 1,8 e 1,8, H-9 *trans* ao H-8); 5,29 (2H, s, 2OH); 6,01 (1H, ddt, 17,2, 10,1 e 6,0, H-8); 6,41 (2H, d, 8,4, H-4 e H-6); 6,96 (1H, t, 8,4, H-5).

RMN de ^{13}C (75 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 27,46 (C-7); 108,26 (C-4 e C-6); 112,01 (C-2); 115,93 (C-9); 127,63 (C-5); 135,94 (C-8); 155,02 (C-1 e C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 150 (96) [150,1760 calcd. para $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, M^+]; 132 (18); 123 (49); 107 (20); 91 (100); 77 (29); 51 (47).

4-Alil-1,3-diidroxibenzeno 23b



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3390, 2976, 2929, 2856, 1723, 1617, 1511, 1464, 1377, 1265, 1225, 1161, 1112, 975, 917, 839, 738, 703.

RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,34 (2H, dl, 6,4, H-7); 5,12 (2H, s, 2OH); 5,14 (1H, dd, 9,9 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,15 (1H, dd, 17,4 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 6,00 (1H, ddt, 17,4, 9,9 e 6,4, H-8); 6,36 (1H, sl, H-2); 6,37 (1H, dd, 7,6 e 2,4, H-6); 6,94 (1H, d, 7,6, H-5).

RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 34,56 (C-7); 103,30 (C-2); 107,74 (C-6); 116,31 (C-9); 117,35 (C-4); 131,06 (C-5); 136,76 (C-8); 155,16 (C-3); 155,47 (C-1).

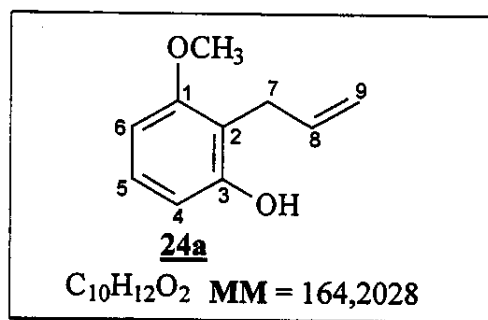
EM (EI 70 eV) m/z (%): 150 (100) [150,1760 calcd. para $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, M^+]; 132 (41); 123 (26); 107 (43); 91 (85); 77 (31); 51 (25).

Substrato **24**

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-aliloxi-metoxibenzeno **24** (0,1400 g, 0,85 mmol) foi aquecido a 200-210 $^\circ\text{C}$ durante 6 horas em uma ampola de vidro. Após este período nenhum material de partida pode ser detectado por CCD (cromatografia em camada delgada). Cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) forneceu os compostos **24a** e **24b** com 90% de rendimento.

- composto **24a** – 0,0520 g como um óleo marrom, 40% de rendimento.
- composto **24b** – 0,0780 g como um óleo marrom, 60% de rendimento.

2-Alil-3-hidroxi-metoxibenzeno **24a**



Dados espectroscópicos:

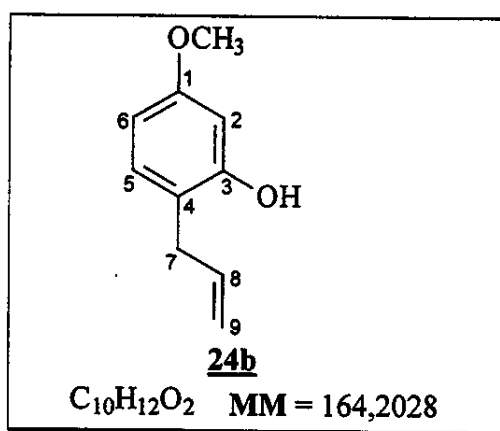
IV (filme) ν (cm^{-1}): 3443, 3078, 2928, 2838, 1637, 1596, 1499, 1470, 1440, 1326, 1274, 1243, 1211, 1115, 1070, 997, 913, 777, 736, 634.

RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,46 (2H, ddd, 5,8, 1,8 e 1,5, H-7); 3,80 (3H, s, OCH_3); 5,07 (1H; ddt, 10,9, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,10 (1H, ddt, 17,4, 1,8 e 1,8, H-9 *trans* ao H-8); 5,98 (1H, ddt, 17,4, 10,9 e 5,8, H-8); 6,48 (1H, dl, 7,5, H-4); 6,49 (1H, dl, 7,5, H-6); 7,07 (1H, t, 7,5, H-5).

RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 27,32 (C-7); 55,79 (OCH_3); 103,32 (C-6); 108,79 (C-4); 113,61 (C-2); 115,34 (C-9); 127,51 (C-5); 136,30 (C-8); 155,14 (C-3); 158,22 (C-1).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 164 (100) [164,2028 calcd. para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 149 (31); 135 (38); 121 (36); 107 (46); 91 (36); 77 (59); 65 (25); 51 (33); 43 (13).

4-Alil-3-hidroxi-metoxibenzeno **24b**



Dados espectroscópicos:

IV (filme) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3417, 3078, 3034, 2928, 2838, 1619, 1596, 1519, 1468, 1434, 1285, 1202, 1162, 1113, 1037, 997, 959, 915, 836, 780, 633, 574.

RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,37 (2H, dl, 6,1, H-7); 3,79 (3H, s, OCH_3); 5,16 (1H,

ddt, 9,6, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,17 (1H, ddt, 17,6, 1,8 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 5,32 (1H, s, OH); 6,02 (1H, ddt, 17,6, 9,6 e 6,1, H-8); 6,46 (1H, d, 2,4, H-2); 6,48 (1H, dd, 8,2 e 2,4, H-6); 7,02 (1H, d, 8,2, H-5).

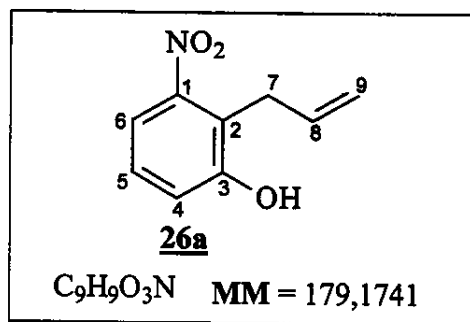
RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 34,43 (C-7); 55,28 (OCH_3); 102,00 (C-2); 106,22 (C-6); 116,14 (C-9); 117,46 (C-4); 130,81 (C-5); 136,79 (C-8); 154,97 (C-3); 159,49 (C-1).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 164 (100) [164,2028 calcd. para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 149 (20); 137 (67); 121 (27); 103 (49); 91 (38); 77 (70); 65 (30); 51 (43); 41 (22).

Substrato 26

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-aliloxi-nitrobenzeno 26 (0,3960 g, 2,21 mmol) foi aquecido a 230-240 °C durante 8 horas em uma ampola de vidro. Foi observado que os produtos não são estáveis e se decompõem durante a purificação por cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 1:1 v/v). Os produtos 26a e 26b foram obtidos com rendimento de 10% e 67% do material de partida foi recuperado como um óleo amarelo.

- composto 26a – 0,0211 g como um óleo amarelo escuro, 54,4% de rendimento.
- composto 26b – 0,0177 g como um óleo amarelo escuro, 45,6% de rendimento.

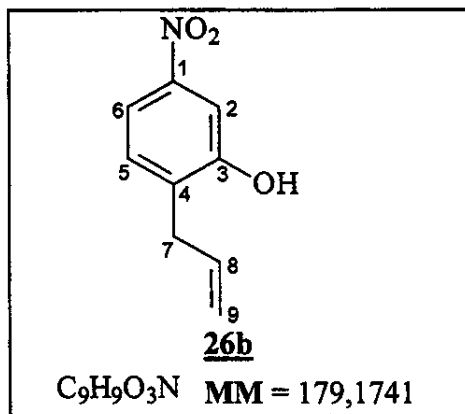
2-Alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3402, 2928, 2856, 1637, 1608, 1525, 1452, 1333, 1280, 1206, 1153, 1092, 1000, 960, 919, 839, 807, 736, 668, 587.

RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,61 (2H, dl, 6,1, H-7); 5,15 (1H, ddl, 16,2 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 5,16 (1H, ddl, 11,0 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,83 (1H, s, OH); 6,01 (1H, ddt, 16,2, 11,0 e 6,1, H-8); 7,07 (1H, d, 8,2, H-4); 7,23 (1H, dd, 8,2 e 7,9, H-5); 7,42 (1H, d, 7,9, H-6).

RMN de ^{13}C (125 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 29,97 (C-7); 116,65 (C-6); 116,87 (C-9); 120,04 (C-4); 120,50 (C-2); 127,65 (C-5); 134,35 (C-8); 150,99 (C-1); 155,35 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 179 (8) [179,1741 calcd. para $C_9H_9O_3N$, M^+]; 162 (44); 150 (42); 145 (47); 131 (33); 116 (16); 103 (40); 89 (17); 77 (100); 65 (31); 51 (69); 43 (18).

4-Alil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26b**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3458, 3088, 2923, 2851, 1640, 1597, 1511, 1427, 1349, 1262, 1117, 1082, 998, 953, 928, 880, 818, 741.

RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,48 (2H, dl, 6,4, H-7); 5,18 (1H, ddl, 17,1 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 5,20 (1H, ddl, 10,2 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,99 (1H, ddt, 17,1, 10,2 e 6,4, H-8); 7,27 (1H, d, 8,2, H-5); 7,68 (1H, d, 2,1, H-2); 7,76 (1H, dd, 8,2 e 2,1, H-6).

RMN de ^{13}C (125 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 34,69 (C-7); 110,54 (C-2); 115,89 (C-6); 117,62 (C-9); 130,68 (C-5); 133,85 (C-4); 134,61 (C-8); 147,42 (C-1); 154,40 (C-3).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 179 (100) [179,1741 calcd. para $C_9H_9O_3N$, M^+]; 164 (12); 147 (3); 132 (13); 118 (14); 103 (33); 89 (6); 77 (49); 63 (13); 51 (26); 41 (6).

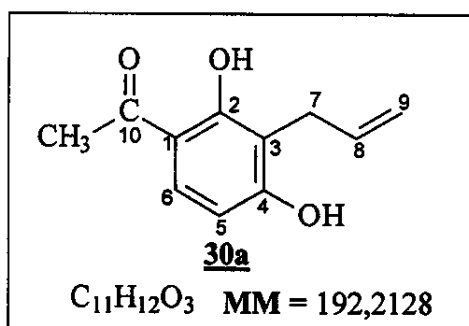
Substrato 28

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-aliloxi-benzaldeído 28 (0,2011 g, 1,24 mmol) foi aquecido a 200-210 °C durante 6 horas em uma ampola de vidro. Após este período nenhum material de partida pode ser detectado por CCD (cromatografia em camada delgada). Cromatografia “flash” em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) forneceu somente produtos de decomposição.

Substrato 30

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 4-aliloxi-2-hidroxi-acetofenona 30 (0,0553 g, 0,29 mmol) foi submetido a aquecimento a 200-210 °C durante 8 horas em uma ampola de vidro. Cromatografia “flash” em sílica gel (hexano / acetato de etila 7:3 v/v) forneceu os compostos 30a e 30b com 56% de rendimento e 29% do material de partida foi recuperado.

- composto 30a – 0,0279 g como um sólido branco, 89,7% de rendimento.
- composto 30b – 0,0032 g como um sólido amarelo avermelhado, 10,3% de rendimento.

3-Alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30a

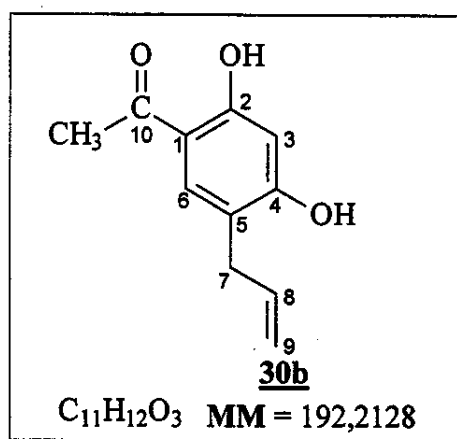
Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3134, 2923, 1625, 1589, 1494, 1373, 1320, 1274, 1211, 1112, 1039, 1001, 924, 794, 611, 563, 444.

RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,57 (3H, s, CH_3); 3,48 (2H, dl, 6,1, H-7); 5,12 (1H, dl, 10,3, H-9 *cis* ao H-8); 5,16 (1H, dl, 17,1, H-9 *trans* ao H-8); 5,99 (1H, ddt, 17,1, 10,3 e 6,1, H-8); 6,24 (1H, s, OH); 6,41 (1H, d, 8,8, H-5); 7,56 (1H, d, 8,8, H-6); 12,55 (1H, s, OH).

RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 26,17 (C-7); 26,61 (CH_3); 107,65 (C-5); 112,62 (C-3); 113,84 (C-1); 116,00 (C-9); 130,71 (C-6); 135,45 (C-8); 161,30 (C-4); 162,72 (C-2); 203,08 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 192 (32) [192,2128 calcd. para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, M^+]; 177 (73); 149 (34); 121 (5); 91(14); 77 (20); 65 (14); 43 (100).

5-Alil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b

Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3281, 2923, 1637, 1508, 1434, 1373, 1329, 1238, 1134, 1052, 956, 916, 796, 636, 562.

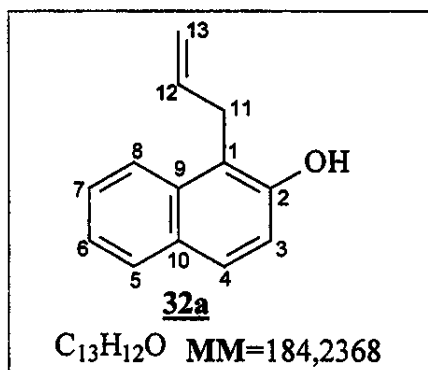
RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,56 (3H, s, CH₃); 3,36 (2H, dl, 6,4, H-7); 5,16 (1H, ddt, 10,3, 1,7 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,18 (1H, ddt, 17,1, 1,7 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 6,00 (1H, ddt, 17,1, 10,3 e 6,4, H-8); 7,26 (1H, s, H-3); 7,46 (1H, s, H-6); 12,55 (1H, s, OH).

RMN de ¹³C (125 MHz; CDCl₃): δ (atribuição); 26,29 (CH₃); 34,15 (C-7); 103,70 (C-3); 114,20 (C-1); 116,82 (C-9); 117,49 (C-5); 132,80 (C-8); 136,09 (C-6); 161,21 (C-4); 163,71 (C-2); 202,65 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 192 (57) [192,2128 calcd. para C₁₁H₁₂O₃, M⁺]; 177 (100); 165 (3); 149 (16); 121 (3); 103 (3); 91 (4); 77 (5); 43 (14).

Substrato 32

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 2-aliloxi-naftaleno 32 (0,1209 g, 0,66 mmol) foi submetido a aquecimento a 200-210 °C durante 8 horas em uma ampola de vidro. Cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 2:1 v/v) forneceu somente o composto 32a (0,1088 g, 0,59 mmol) como um óleo marrom com 90% de rendimento.

All-2-naftol 32a**Dados espectroscópicos:**

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3415, 3074, 2980, 2925, 2656, 1628, 1599, 1515, 1467, 1438, 1395, 1355, 1264, 1144, 1062, 986, 969, 914, 810, 746, 547.

RMN de 1H (500 MHz; $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,85 (2H, dl, 5,9, H-11); 5,09 (1H, ddl, 17,1 e 1,7, H-13 *trans* ao H-12); 5,12 (1H, ddl, 10,3 e 1,7, H-13 *cis* ao H-12); 6,10 (1H, ddt, 17,1, 10,3 e 5,9, H-12); 7,10 (1H, d, 8,8, H-3); 7,36 (1H, td, 7,6 e 1,0, H-6); 7,50 (1H, td, 7,6 e 1,0, H-7); 7,68 (1H, d, 8,8, H-4); 7,80 (1H, d, 7,6, H-8); 7,93 (1H, d, 7,6, H-5).

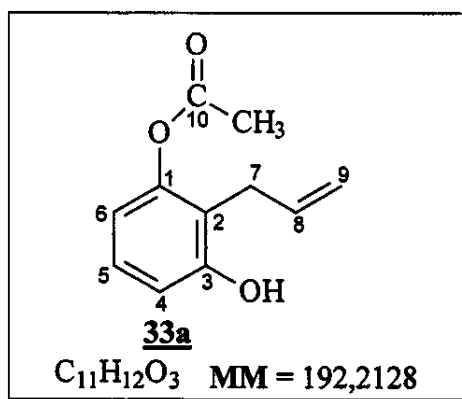
RMN de ^{13}C (125 MHz; $CDCl_3$): δ (atribuição); 29,20 (C-11); 115,84 (C-13); 116,84 (C-1); 117,87 (C-3); 122,98 (C-6); 123,11 (C-7); 126,43 (C-8); 128,25 (C-5); 128,52 (C-4); 129,35 (C-10); 133,20 (C-9); 135,76 (C-12); 151,11 (C-2).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 184 (96) [184,2368 calcd. para $C_{13}H_{12}O$, M^+]; 169 (100); 152 (11); 141 (29); 128 (21); 115 (27); 102 (5); 91 (9); 76 (13); 63 (19); 51 (2); 43 (1).

Substrato 33

Utilizando-se o procedimento geral para o rearranjo térmico aromático de Claisen, o 3-ailloxi-acetilbenzeno 33 (0,1630 g, 0,85 mmol) foi aquecido a 200-210 °C durante 6 horas em uma ampola de vidro. Cromatografia "flash" em sílica gel (hexano / acetato de etila 3:2 v/v) forneceu uma mistura inseparável dos compostos 33a e 33b na proporção de 1,4:1 respectivamente (0,1304 g, 80% de rendimento).

A atribuição dos compostos 33a e 33b foram descritas separadamente.

2-Alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a**Dados espectroscópicos:**

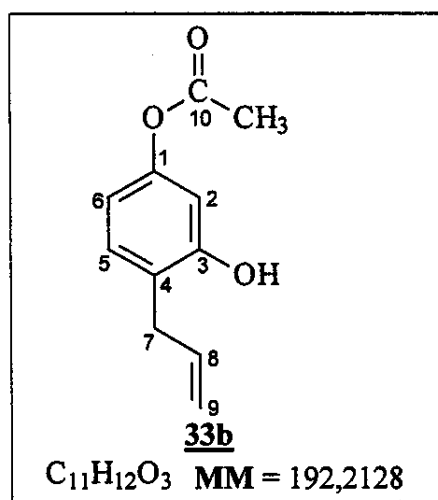
IV (filme) ν (cm⁻¹): 3436, 3083, 2923, 1737, 1638, 1607, 1514, 1465, 1430, 1371, 1233, 1151, 1108, 1022, 976, 913, 672, 600.

RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,28 (3H, s, CH₃); 3,35 (2H, dl, 6,4, H-7); 5,12 (1H, ddt, 9,8, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,13 (1H, ddt, 17,4, 1,8 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 5,96 (1H, ddt, 17,4, 9,8 e 6,4, H-8); 6,64 (1H, dl, 8,2, H-4); 6,66 (1H, dl, 8,2, H-6); 7,08 (1H, t, 8,2, H-5).

RMN de ^{13}C (75 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 21,10 (CH_3); 34,40 (C-7); 109,28 (C-4); 113,50 (C-6); 116,48 (C-9); 123,39 (C-2); 130,60 (C-5); 136,19 (C-8); 149,87 (C-1); 154,69 (C-3); 169,95 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 192 (2) [192,2128 calcd. para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, M^+]; 150 (35); 135 (12); 123 (19); 107 (11); 77 (24); 43 (100).

4-Alil-3-hidroxi-acetilbenzeno **33b**



Dados espectroscópicos:

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3436, 3083, 2923, 1737, 1638, 1607, 1514, 1465, 1430, 1371, 1233, 1151, 1108, 1022, 976, 913, 672, 600.

RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 2,30 (3H, s, CH_3); 3,32 (2H, dt, 6,4 e 1,5, H-7); 5,07 (1H, ddt, 10,1, 1,8 e 1,5, H-9 *cis* ao H-8); 5,09 (1H, ddt, 17,1, 1,8 e 1,5, H-9 *trans* ao H-8); 5,90 (1H, ddt, 17,1, 10,1 e 6,4, H-8); 6,54 (1H, d, 2,4, H-2); 6,59 (1H, dd, 8,1 e 2,4, H-6); 7,01 (1H, d, 8,1, H-5).

RMN de ^{13}C (75 MHz; CDCl_3): δ (atribuição); 20,87 (CH_3); 28,46 (C-7); 113,45 (C-2); 114,62 (C-6); 115,99 (C-9); 118,45 (C-4); 127,43 (C-5); 135,30 (C-8); 149,78 (C-1); 155,28 (C-3); 169,73 (C-10).

EM (EI 70 eV) m/z (%): 192 (14) [192,2128 calcd. para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, M^+]; 150 (56); 135 (40); 123 (10); 107 (23); 77 (19); 43 (100).

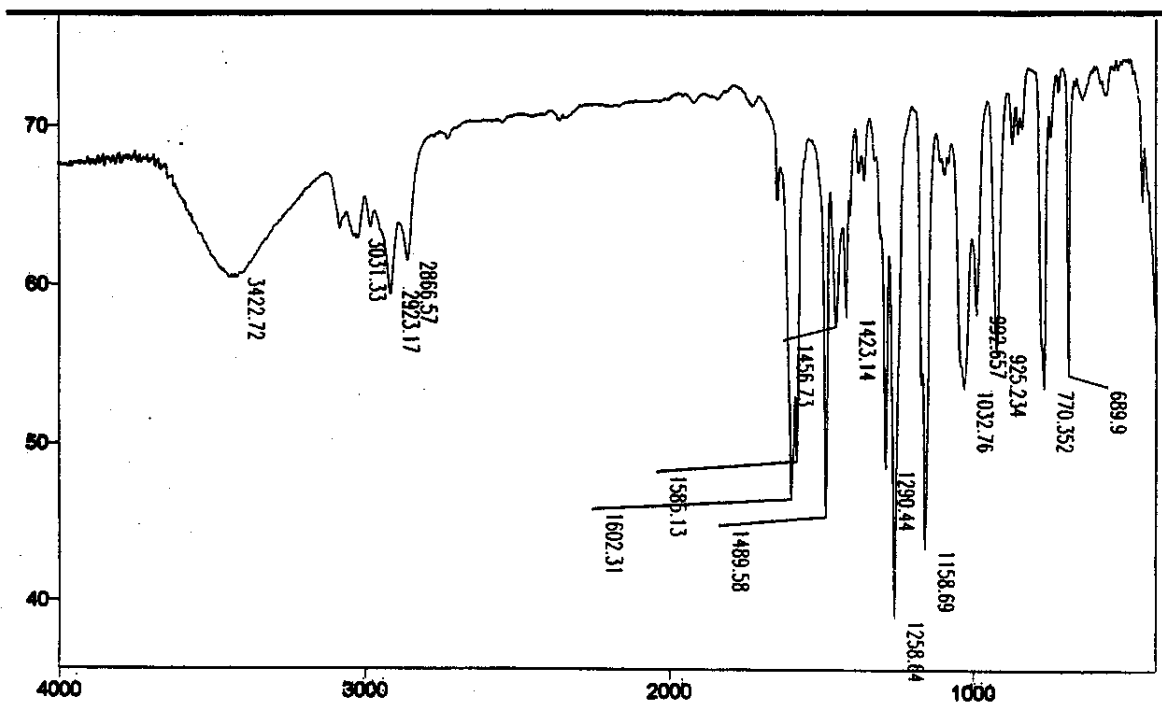
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Grant, D. M.; Harris, R. K. (ed) *Encyclopedia of NMR*, John Wiley & Sons; New York, **1996**, vol. 1.
- ² Parella, T. *Mag. Res. Chem.* **1998**, 36, 467.
- ³ Dewar, M. J. S.; Jie, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 511.
- ⁴ Yoo, H. Y.; Houck, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2877.
- ⁵ Aviyente, V.; Yoo, H. Y.; Houck, K. N. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6121.
- ⁶ Revisões sobre rearranjo de Claisen: a) Ziegler, F. E. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1423. b) Rhoads, S. J.; Raulins, N. R. *Org. React.*, **1975**, 22, 1. C) Bennett, G. B. *Synthesis*, **1977**, 589.
- ⁷ Claisen, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3157.
- ⁸ Johnson, W. S.; Werthemann, L.; Bartlett, R.; Brocksom, T. J.; Li, T.-T.; Faulkner, D. J.; Petersen, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 741.
- ⁹ Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, (ed) John Wiley & Sons; New York, **1994**, p.98.
- ¹⁰ Doering, W. v. E.; Roth, W. R. *Tetrahedron* **1962**, 18, 67.
- ¹¹ Hansen, H. J.; Schmid, H. *Tetrahedron* **1974**, 30, 1959.
- ¹² Gajewski, J. J.; Conrad, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2748.
- ¹³ Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334.
- ¹⁴ a) More O'Ferrall, R. A. *J. Chem. Soc.* **1970**, 274; b) Jencks, W. P. *Chem. Rev.* **1972**, 72, 705.
- ¹⁵ Vance, R. L.; Rondan, N. G.; Houk, K. N.; Jensen, F.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2314.
- ¹⁶ Ganem, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 936.
- ¹⁷ Ryan, J. P.; O'Connor, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5866.
- ¹⁸ Svanholm, U.; Parker, V. D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 645.
- ¹⁹ Harwood, L. M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 530.
- ²⁰ Bruce, M.; Roshan-Ali, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2677.
- ²¹ Kruse, L. I.; Cha, J. K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 1333.
- ²² Bruce, J. M.; Roshan-Ali, Y. *J. Chem. Soc.* **1981**, 193, 2564.

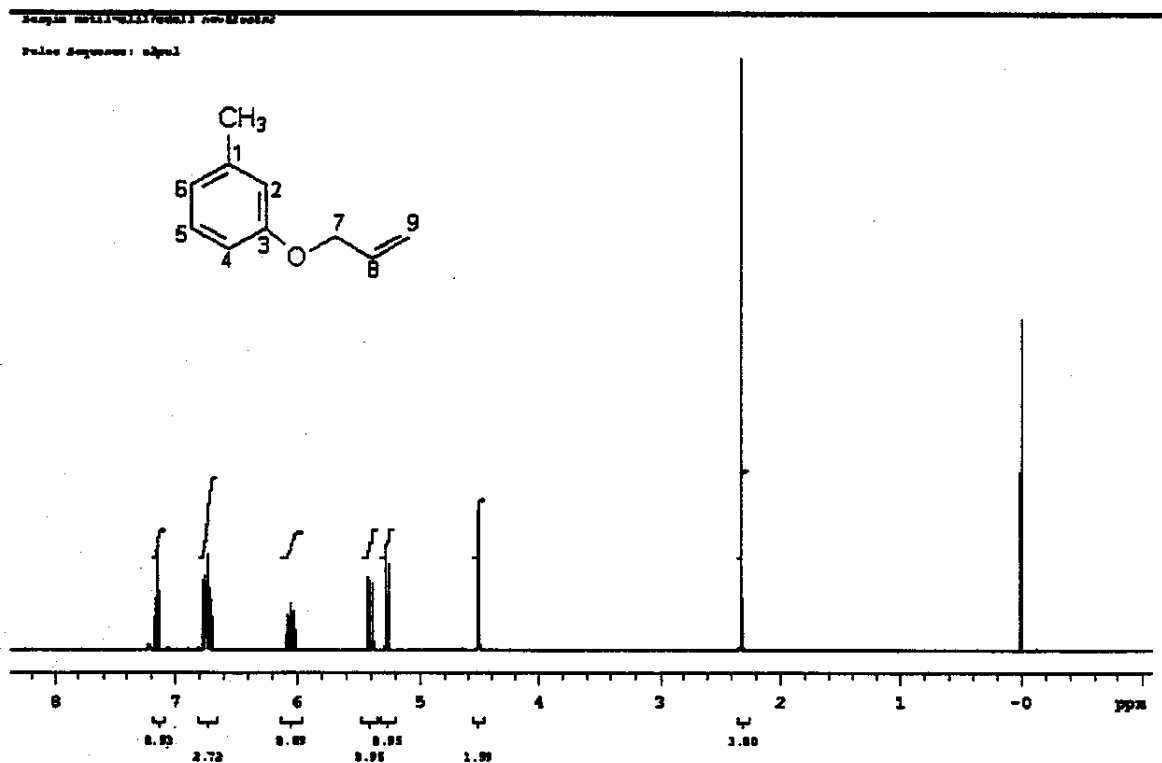
- ²³ Box, V. G. S.; Meleties, P. C. *Heterocycles* **1998**, *48*, 2173.
- ²⁴ Kruse, L. I.; Cha, J. K. *Tetrahedron Letts.* **1983**, *24*, 2367.
- ²⁵ Kruse; L. I.; DeBrosse, C. W.; Kruse, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5435.
- ²⁶ Kruse, L. I.; Cha, J. K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 1329.
- ²⁷ Derome, A. E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Ed. Pergamon Press: Oxford, **1987**, *6*, 97.
- ²⁸ a) Gunther, H. *NMR Spectroscopy*, Jonh Wiley & Sons: Chichester, 2nd ed., **1994**, p. 397s; b) Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K. *Modern NMR Spectroscopy - a Guide for Chemists*, Oxford University Press: Oxford, 2nd ed., **1994**, cap.6, p.160.
- ²⁹ Grant., D. M; Harris, R. K. (ed.) *Encyclopedia of NMR*, John Wiley & Sons: New York, Bax, A.; Grzesiek, S., **1996**, vol. 5, p. 4157.
- ³⁰ Farrar, T. C.; Becker, E. D. *Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Methods*, Academic Press: New York, **1971**, p. 20.
- ³¹ Sohár, P. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1983**, cap. 2.
- ³² Noggle, J. H.; Shirmer, R. E. "The Nuclear Overhauser Effect", Academic Press: New York, **1971**.
- ³³ Hall, L. D.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5996.
- ³⁴ Kinns, M.; Sanders, J. K. M. *J. Magn. Reson.* **1984**, *56*, 518.
- ³⁵ Huntress, W.T. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3524.
- ³⁶ Huntress, W.T. *Adv. Magn. Reson.* **1970**, *4*, 1.
- ³⁷ Freeman, R.; Hill, H. D. W.; Tomlinson, B. L.; Hall, L. D. *Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4466.
- ³⁸ Niccolai, N.; Miles, M. P. L.; Hehir, S. P.; Gibbons, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 20, 6528.
- ³⁹ Gaggelli, E.; Gaggelli, N.; Maccotta, A.; Valensin, G. *J. Magn. Res.* **1994**, *B* *104*, 9.
- ⁴⁰ Gaggelli, E.; Gaggelli, N.; Maccotta, A.; Valensin, G. *Arch. Biochem. Biophys.* **1994**, *308*, 1, 48.

- ⁴¹ Gaggelli, E.; Valensin, G.; Kushnir, T.; Navon, G. *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 30, 61.
- ⁴² Camparini, B.; Gaggelli, E.; Marchettini, N.; Valensin, G. *Biophys. J.* **1985**, 48, 247.
- ⁴³ Valensin, G.; Kushnir, T.; Navon, G. *J. Magn. Reson.* **1982**, 46, 23.
- ⁴⁴ Bonechi, C.; Donati, A.; Picchi, M. P.; Rossi, C.; Tiezzi, E. *Colloids and Surfaces: A* **1996**, 115, 89.
- ⁴⁵ Tinoco, L. W.; Figueroa-Villar, J. D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 4, 281.
- ⁴⁶ Hall, L. D.; Hill, H. D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5, 1269.
- ⁴⁷ Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *New York University*, **1987**, p.1182.
- ⁴⁸ Farcasiu, D. *J. Chem. Educ.* **1975**, 52, 76.
- ⁴⁹ Hammond, G. S.; Hogle, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 338.
- ⁵⁰ Curtin, D. Y. *Rec. Chem. Prog.* **1954**, 15, 111.
- ⁵¹ Pollak, P. I.; Curtin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 961.
- ⁵² Seeman, J. I. *J. Chem. Soc.* **1986**, 63, 42.
- ⁵³ Seeman, J. I. *Chem. Rev.* **1983**, 63, 84.
- ⁵⁴ Perrin, C. L.; Seeman, J. I. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2887.
- ⁵⁵ Rodrigues, D. C.; Fernandes, S. A.; Marsaioli, A. J. *Mag. Reson. Chem.* **2000**, 38, 970.
- ⁵⁶ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. - *Purification of Laboratory Chemicals*, 2th ed., Pergamon Press, New York, **1980**.
- ⁵⁷ a) Gunther, H. *NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons: Chichester, 2ed. **1994**, cap. 6 e 10; (b) Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K. *Modern NMR Spectroscopy - a Guide for Chemists*, Oxford University Press: Oxford, 2ed., **1994**, cap. 4, 6 e 8.
- ⁵⁸ Brawn, S.; Kalinowski, H. -O.; Berger, S. *150 and more Basic NMR Experiments - a practical course*, 2ed., **1998**, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, cap.6, 10 e 12.

10. Anexos



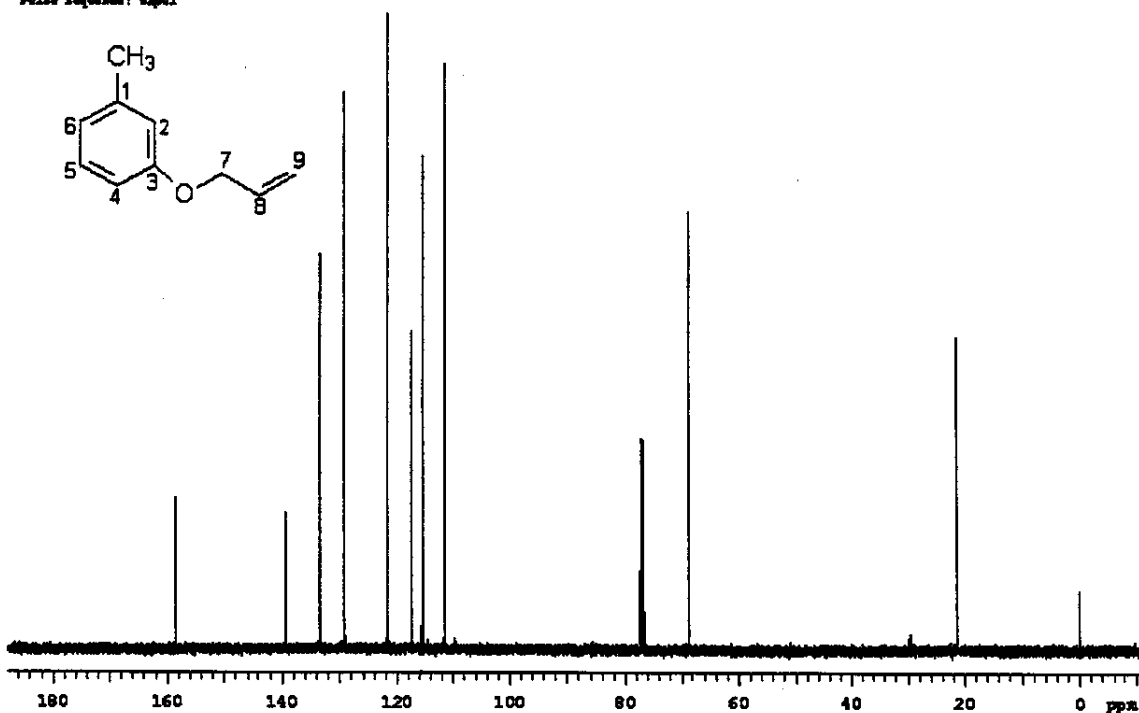
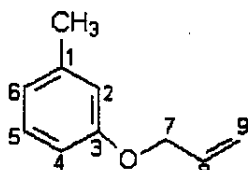
E001: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliíoxi-metilbenzeno 19.



E002: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliíoxi-metilbenzeno 19.

Sample name: 1911/00011 00011001

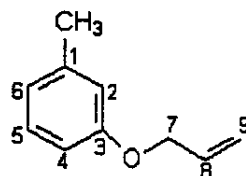
Pulse sequence: sfgp1



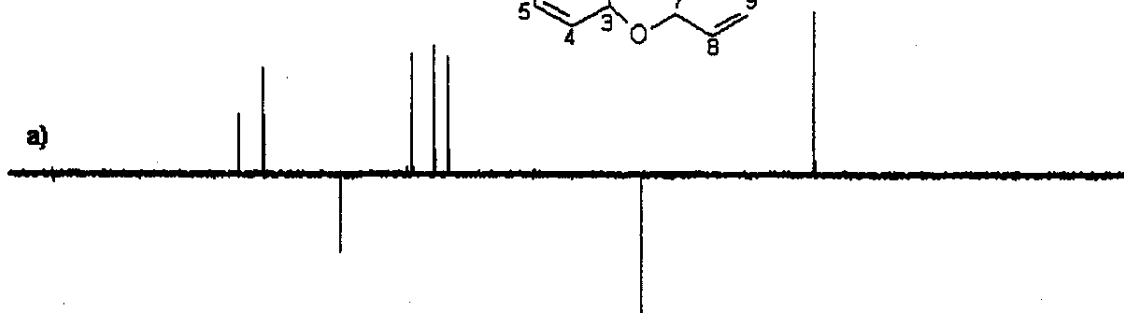
E003: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliiloximetilbenzeno 19.

Sample name: 1911/00011 00011001

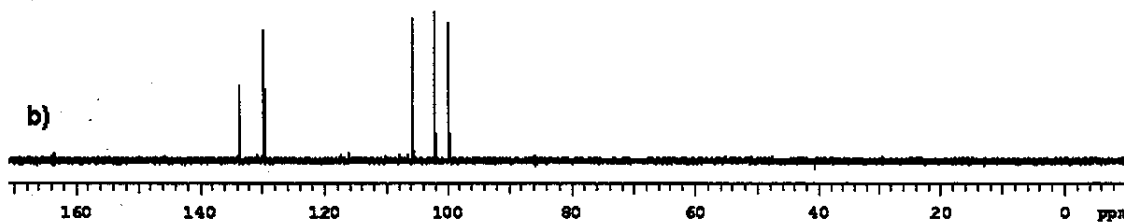
Pulse sequence: sfgp1



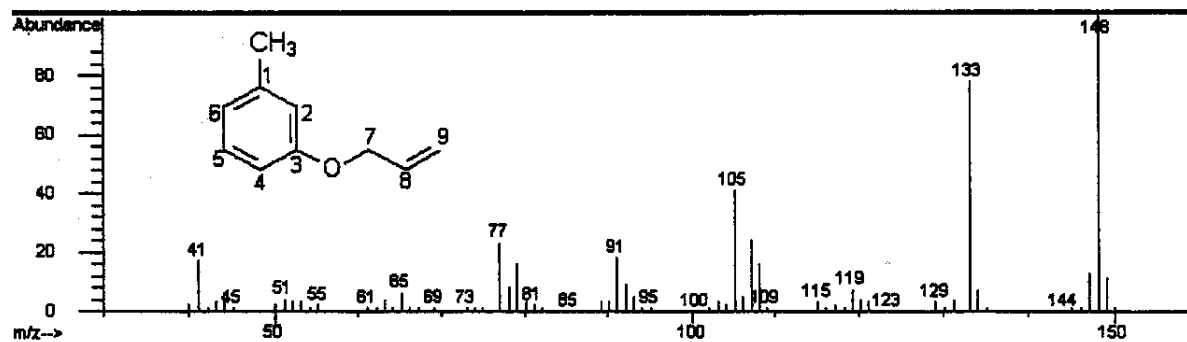
a)



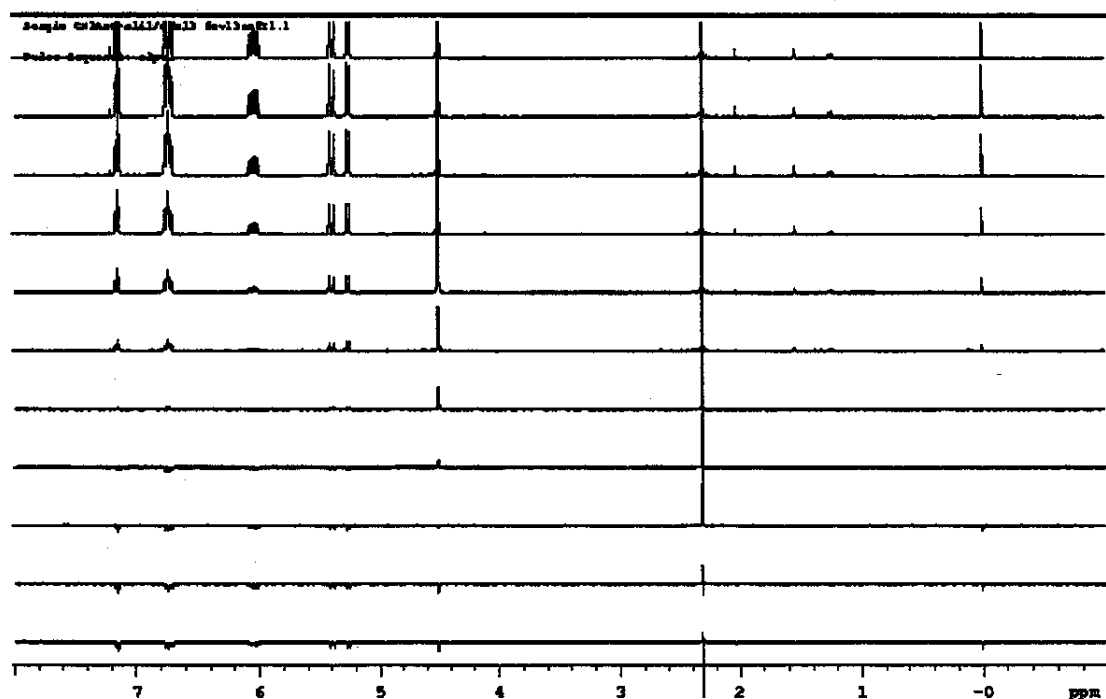
b)



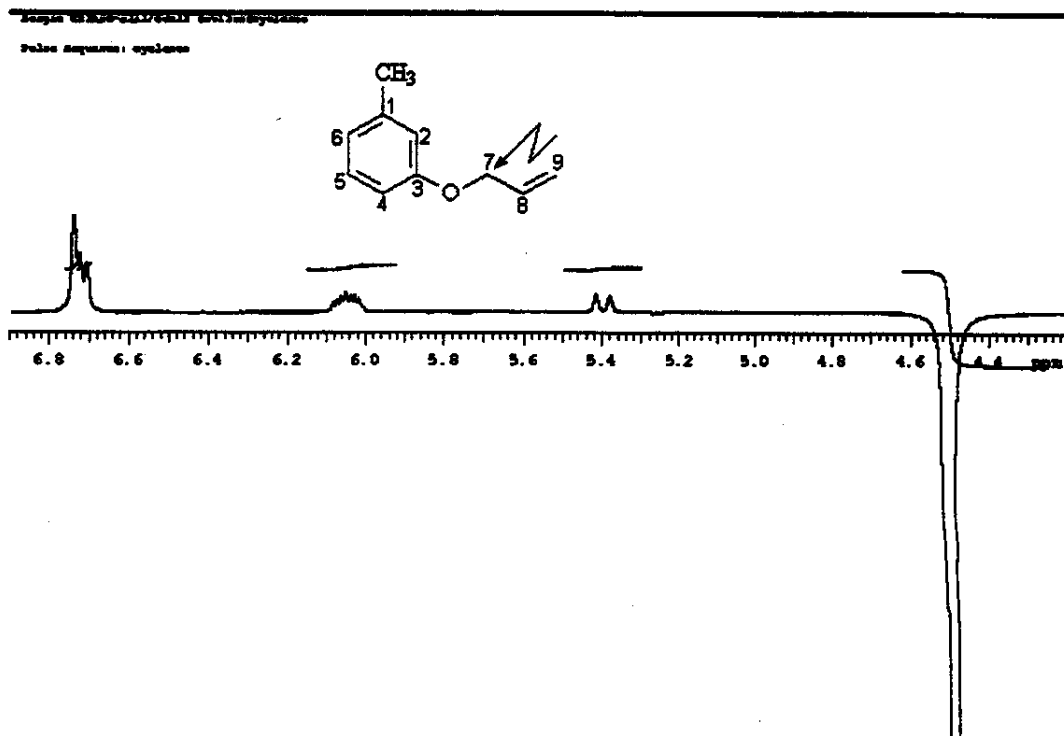
E004: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliiloximetilbenzeno 19.



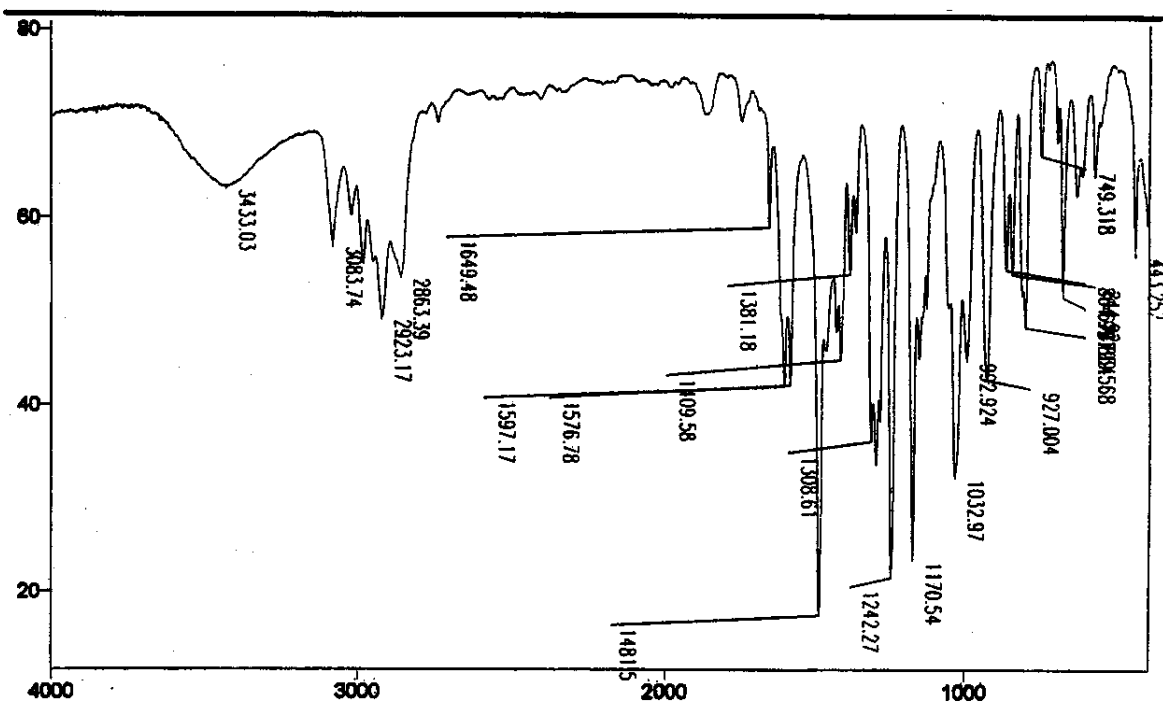
E005: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliíoxi-metilbenzeno **19**.



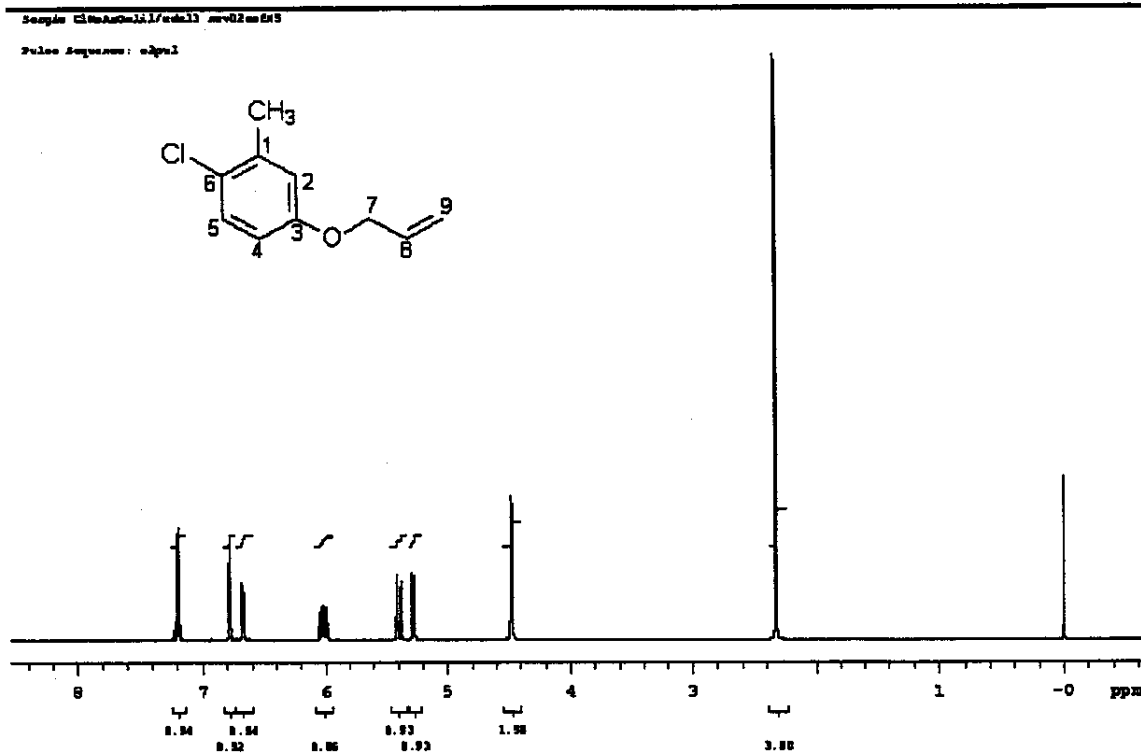
E006: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; $\delta_{\text{TMS}} 0,00$). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliíoxi-metilbenzeno **19** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



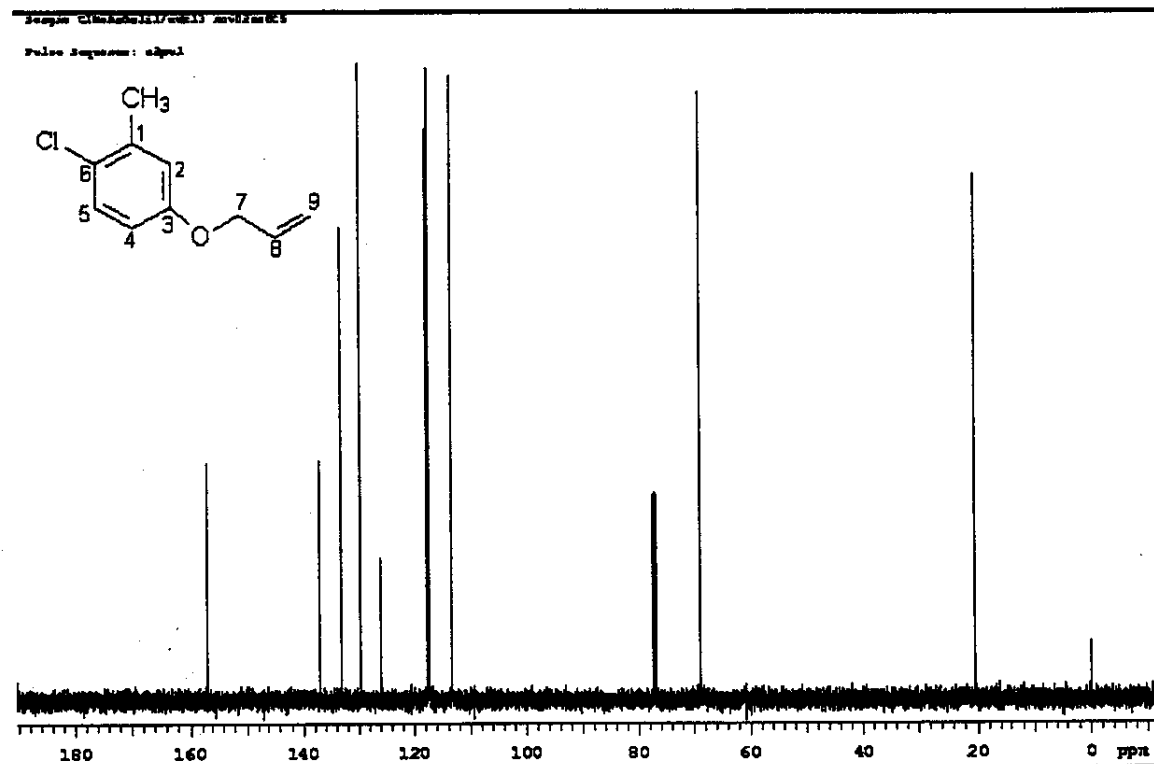
E007: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cicloneo) do 3-allyloxi-metilbenzeno **19** (0,2 mol L $^{-1}$).



E008: Espectro no infravermelho (filme) do 3-allyloxi-6-cloro-metilbenzeno **21**.



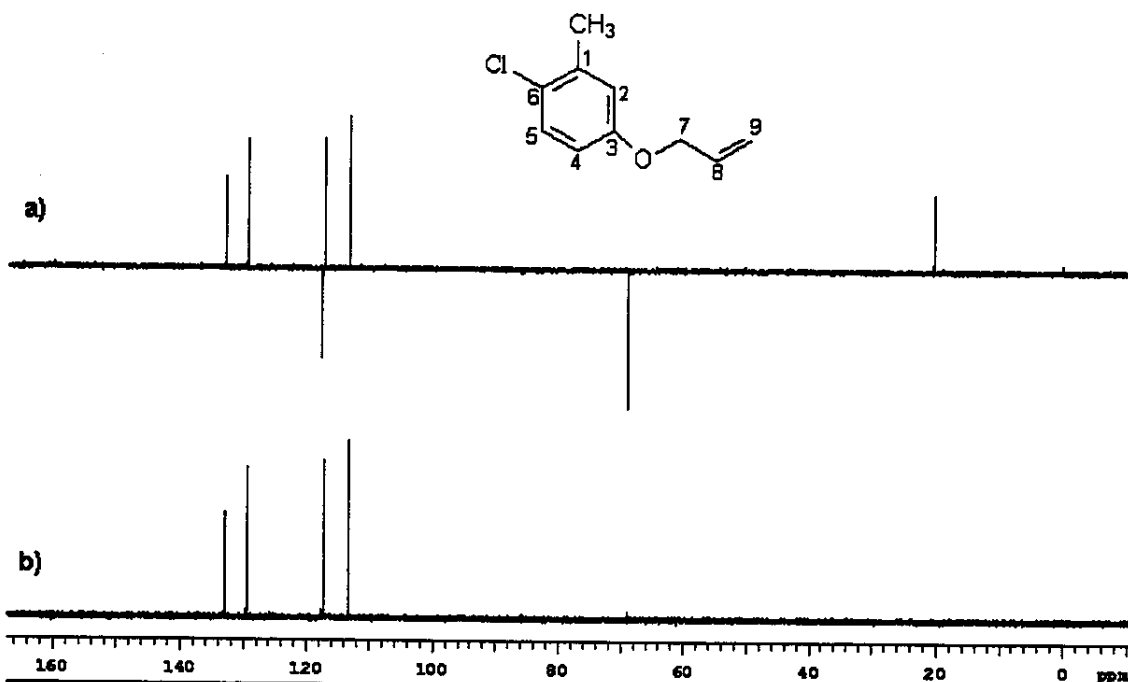
E009: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21.



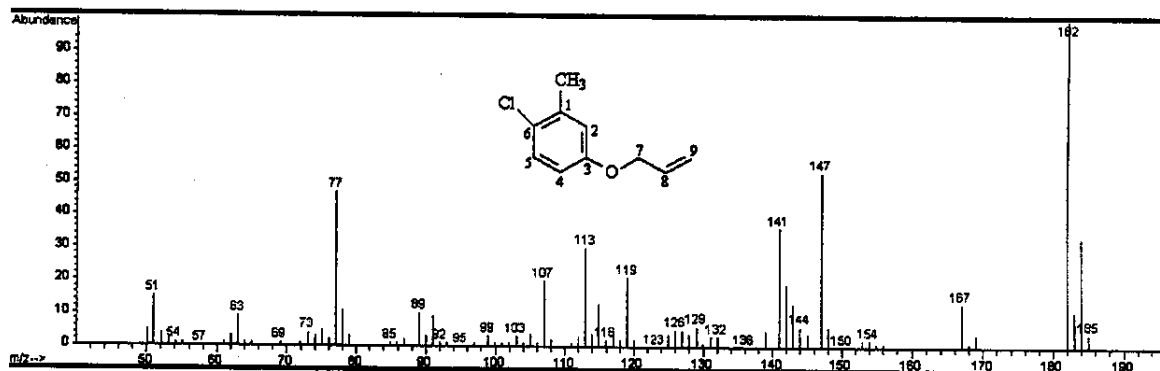
E010: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-6-cloro-metilbenzeno 21.

Imagem Obtida de: <http://www.chemeddl.com>

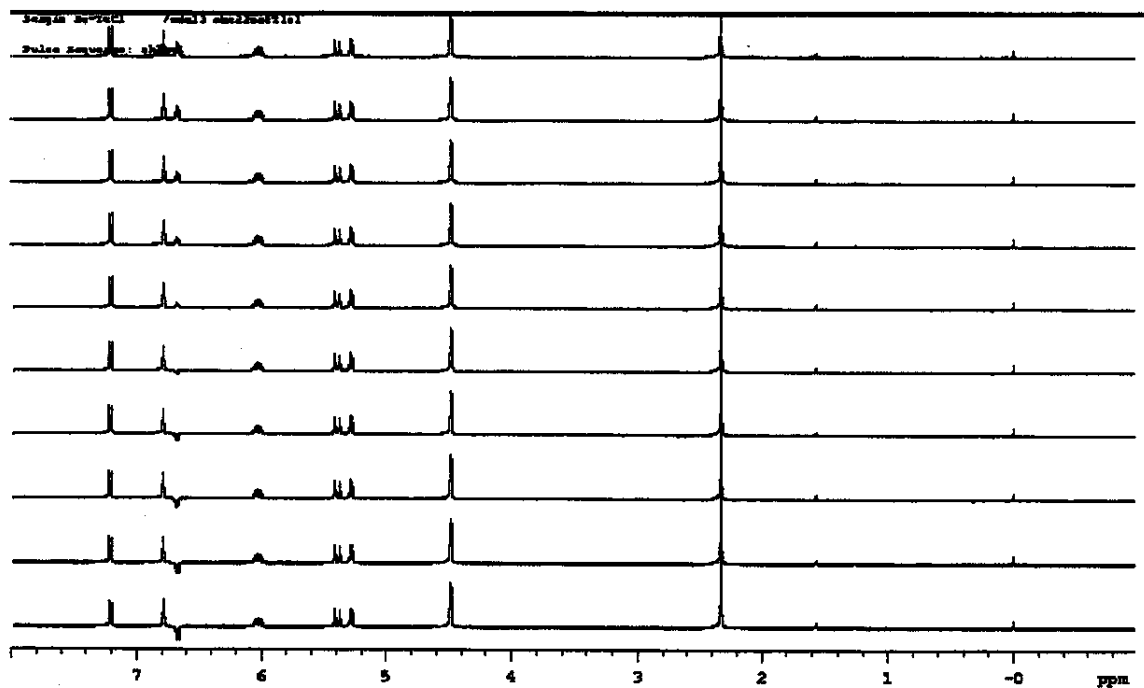
Pulse Sequence: dept



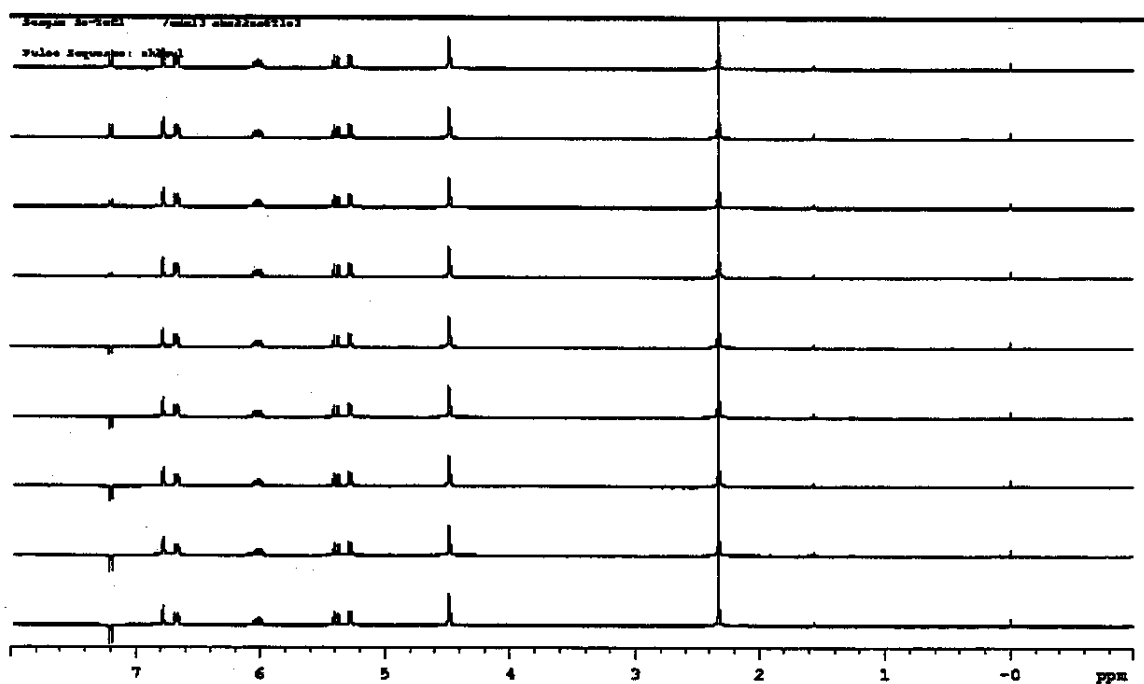
E011: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-alióxi-6-cloro-metilbenzeno 21.



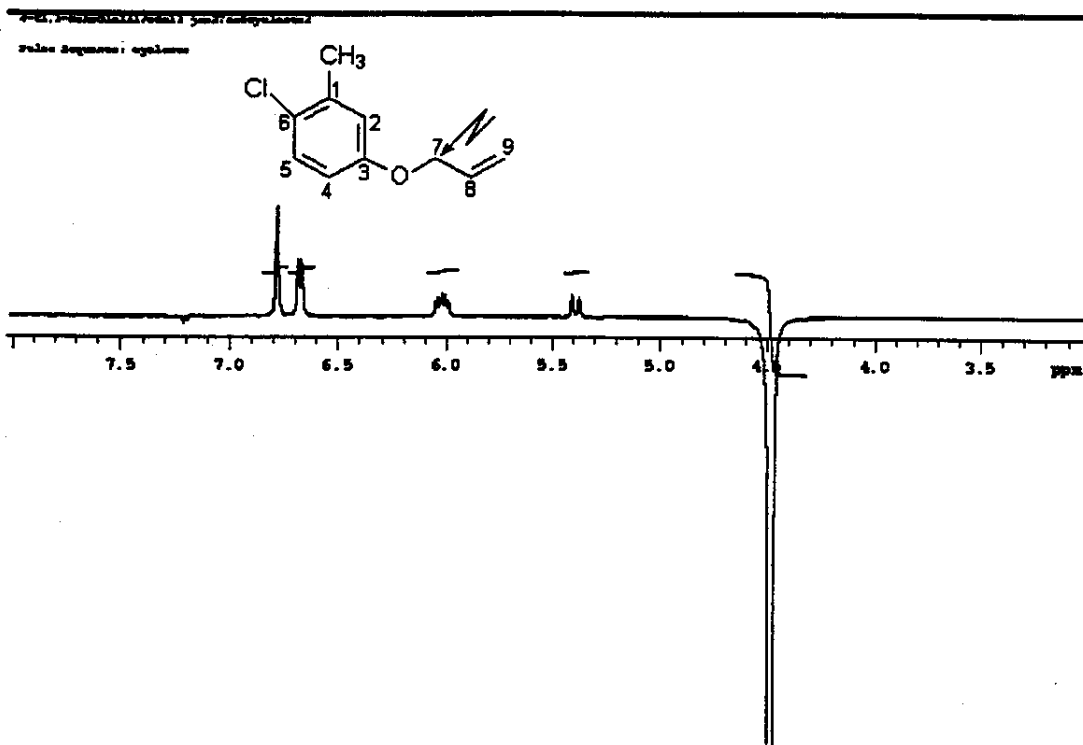
E012: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-alióxi-6-cloro-metilbenzeno 21.



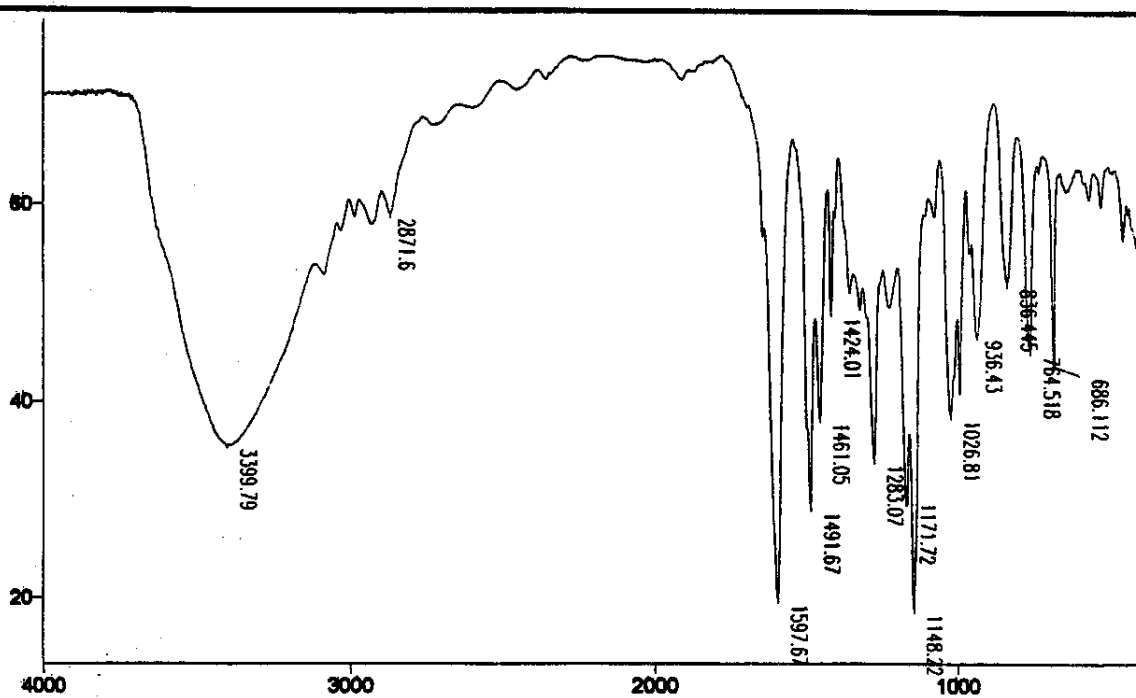
E013: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1 do 3-alióxi-6-cloro-metilbenzeno **21** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



E014: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1 do 3-alióxi-6-cloro-metilbenzeno **21** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



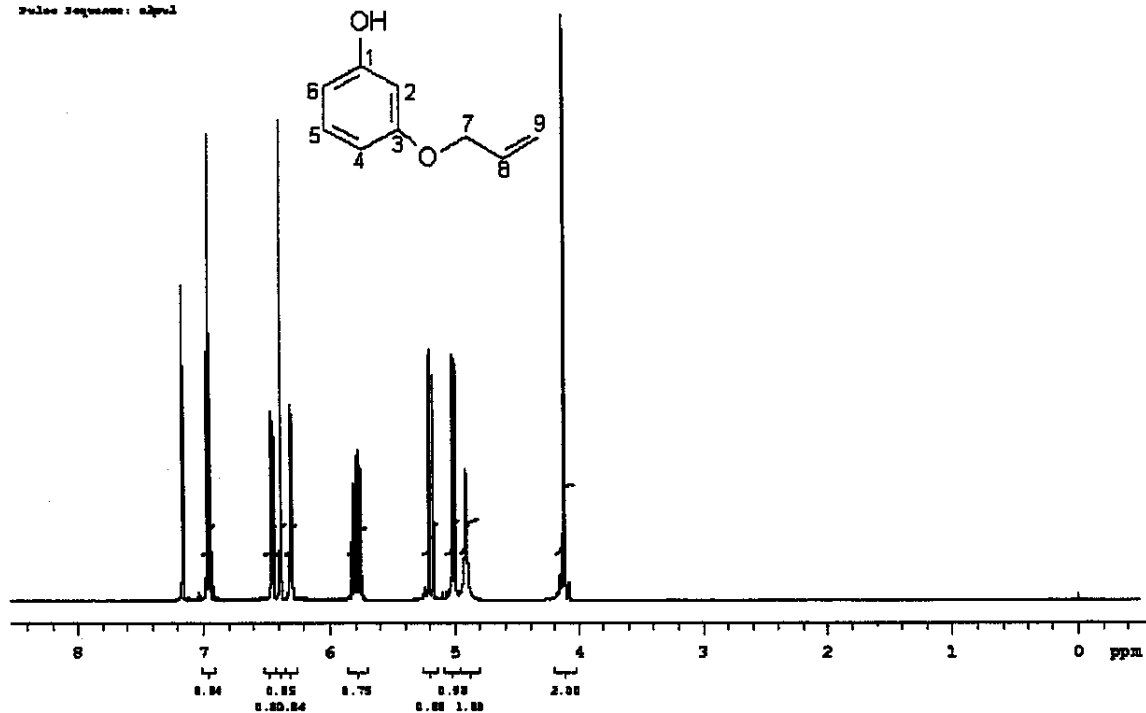
E015: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliíoxi-6-cloro-metilbenzeno 21 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



E016: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliíoxi-hidróxibenzeno 23.

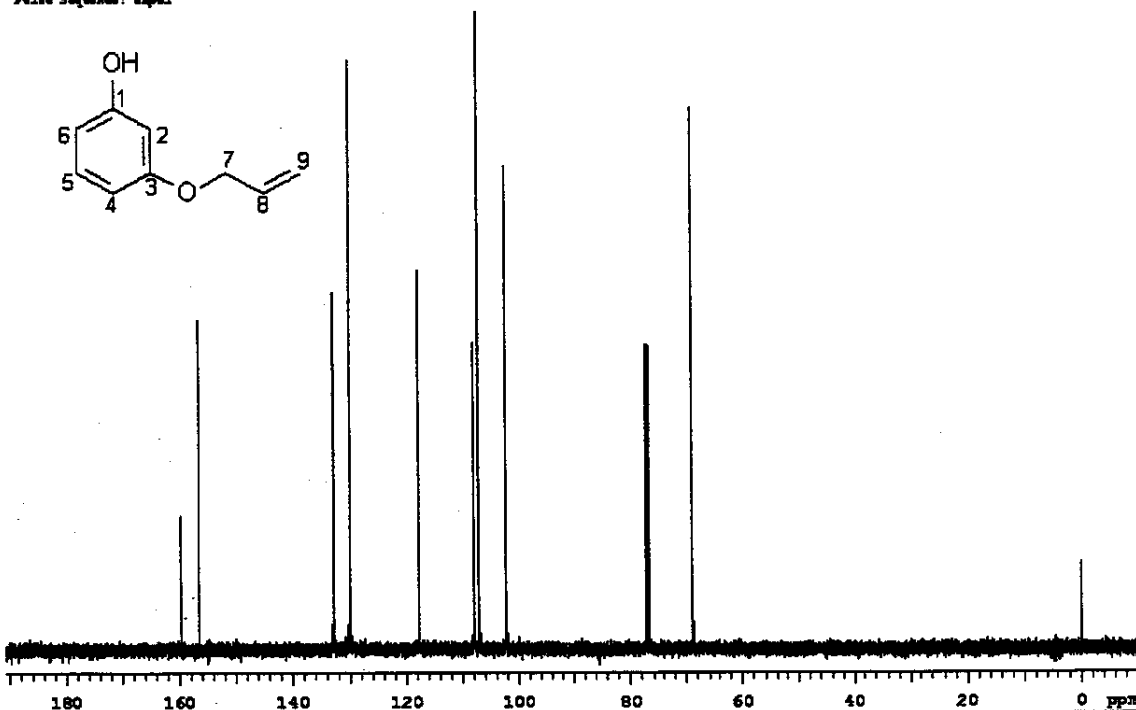
Ampla 3-allyloxi/cadeia analise

Pulse Sequence: zgpg30

**E017: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-allyloxi-hidroxibenzeno 23.**

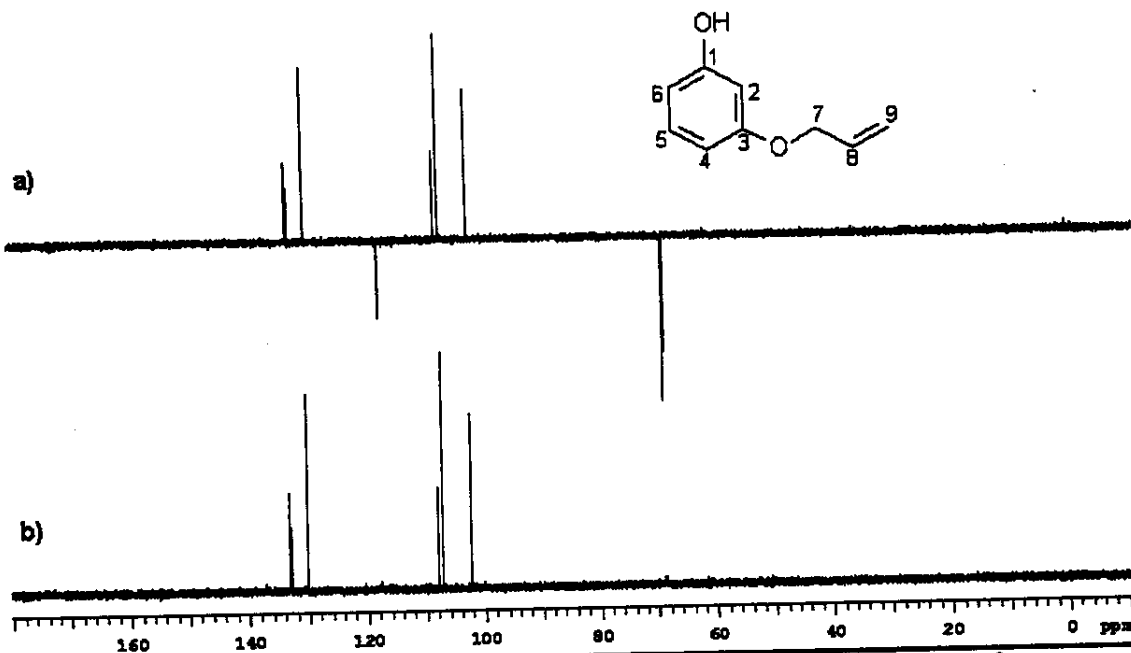
Ampla 3-allyloxi/cadeia analise

Pulse Sequence: zgpg30

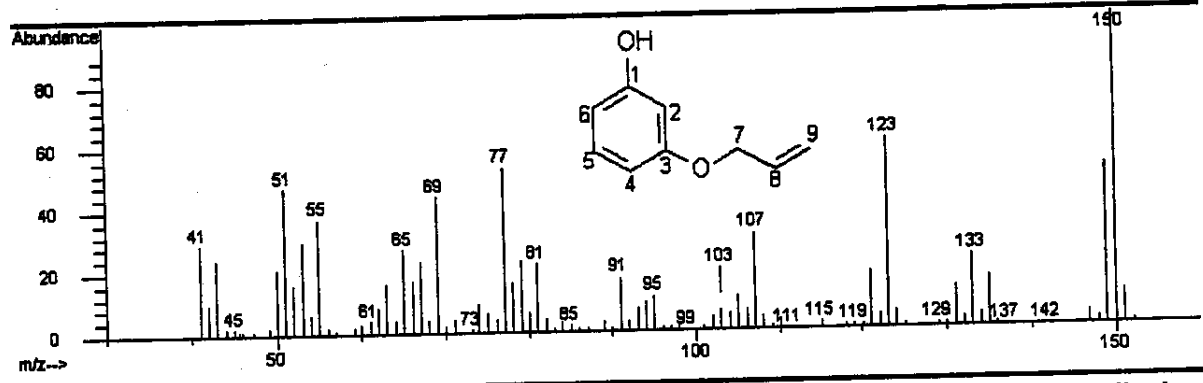
**E018: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-allyloxi-hidroxibenzeno 23.**

Sample 3-allyloxi-23

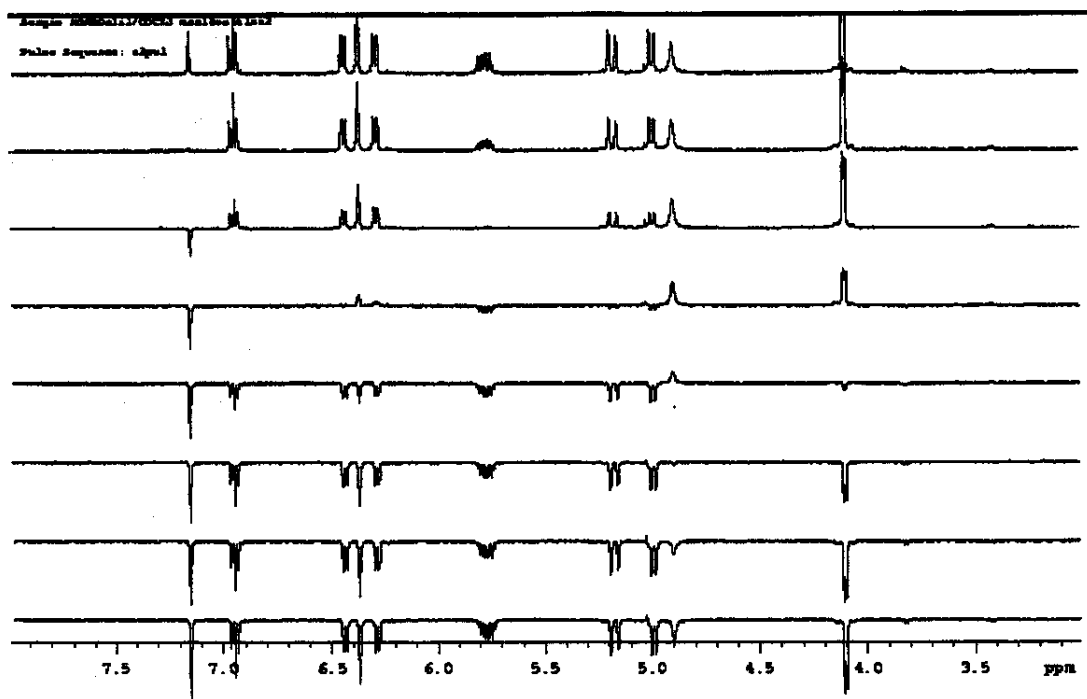
Pulse sequence: dept



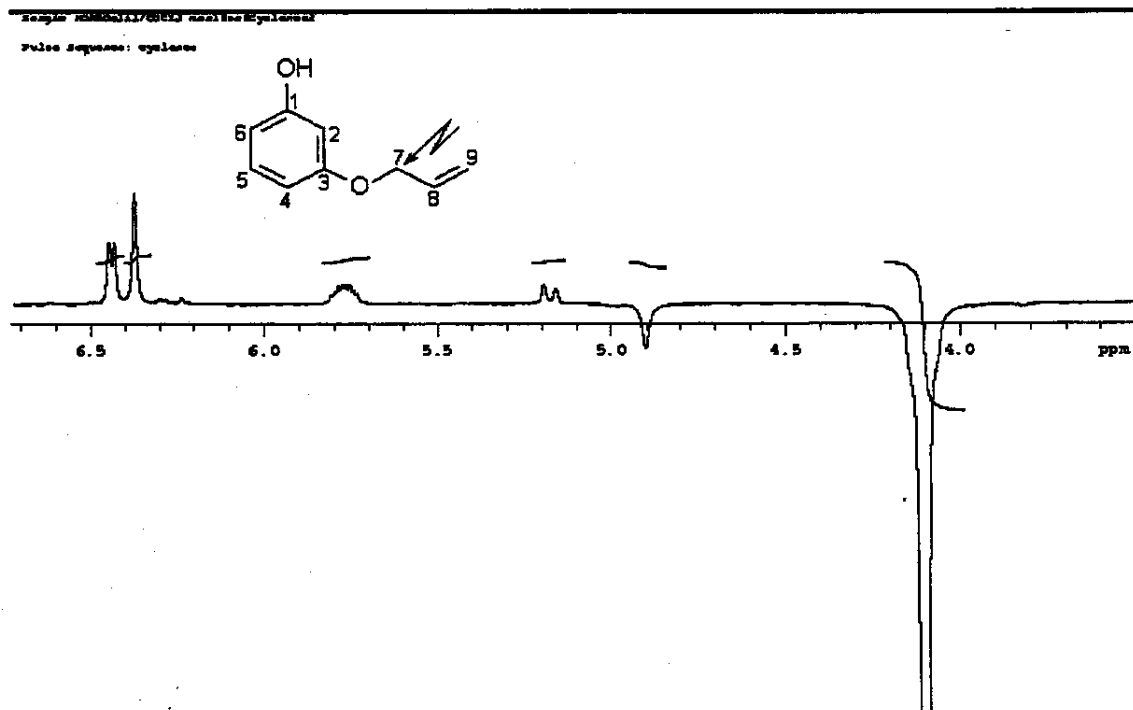
E019: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-allyloxi-hidroxi-benzeno 23.



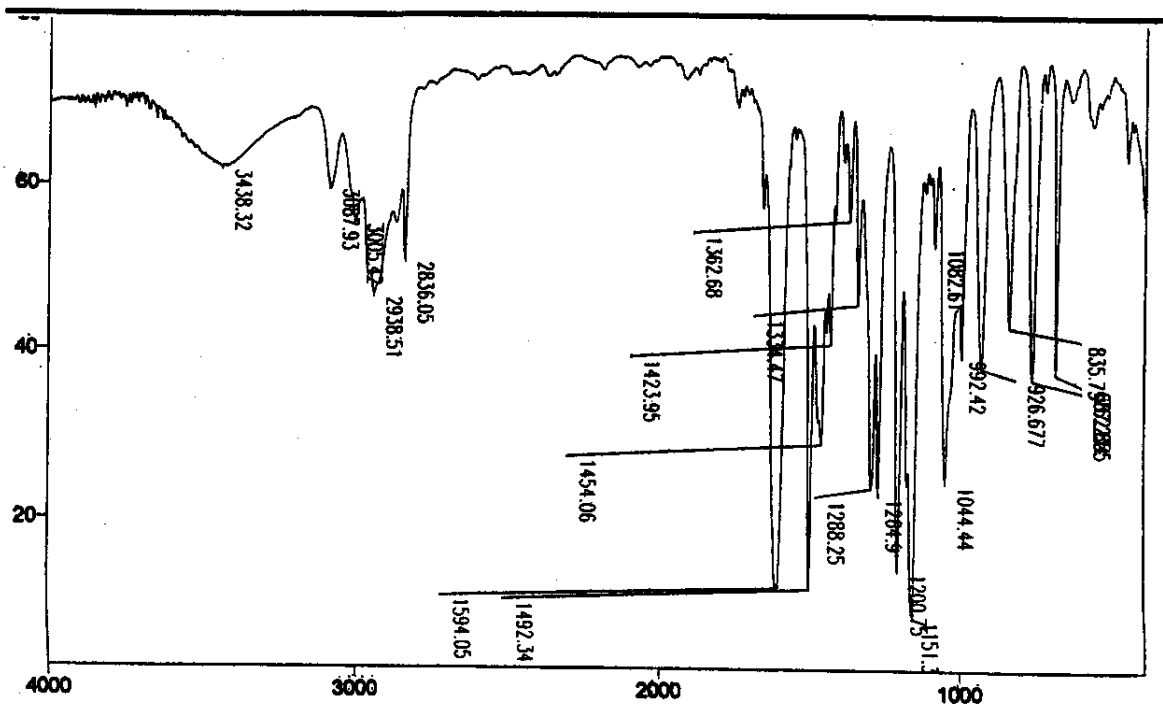
E020: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-allyloxi-hidroxi-benzeno 23.



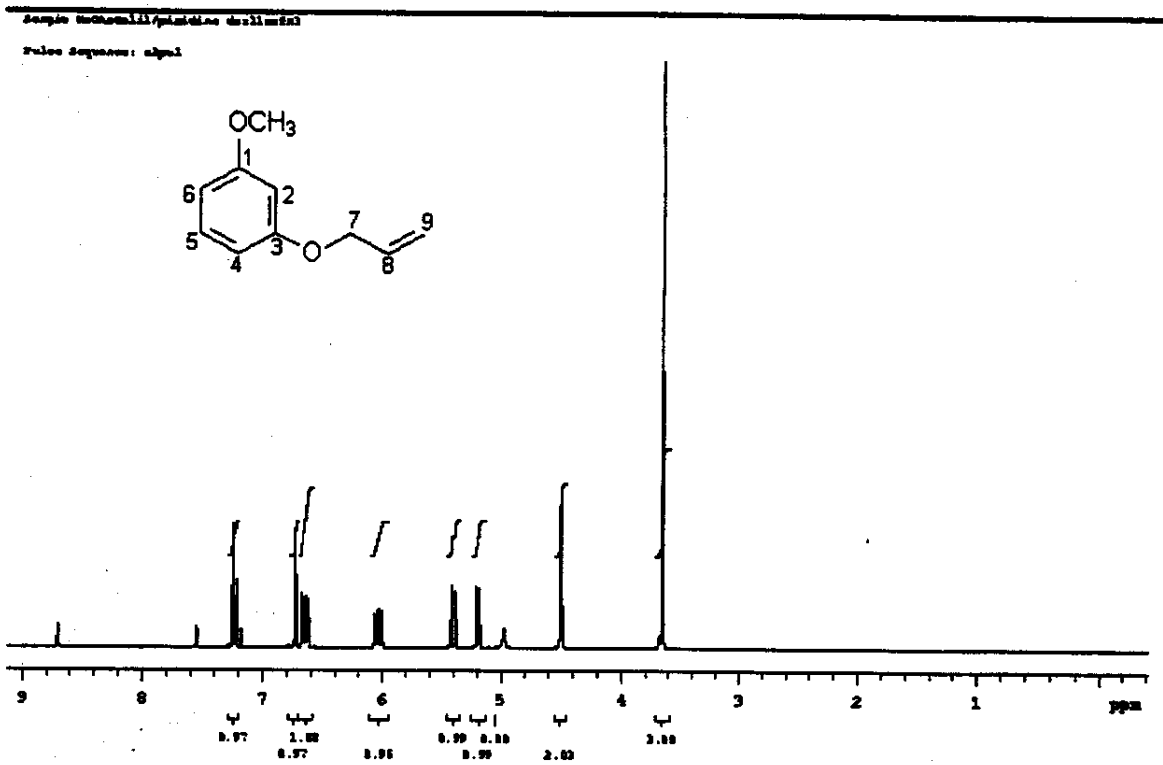
E021: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliíoxi-hidroxibenzeno **23** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



E022: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliíoxi-hidroxibenzeno **23** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



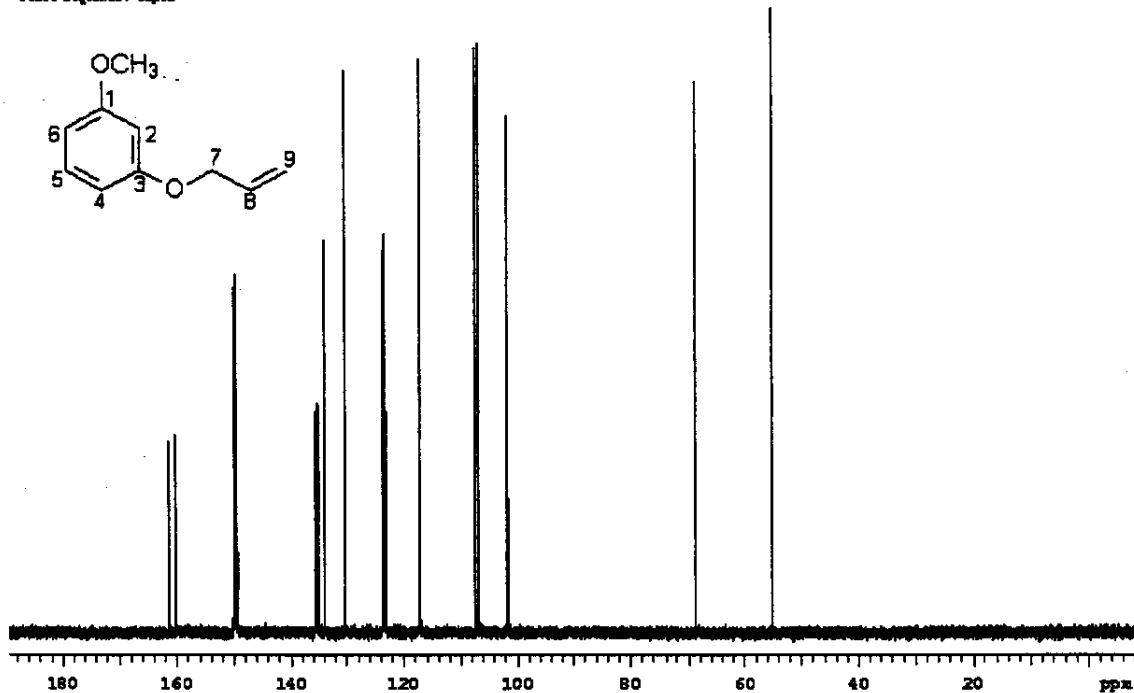
E023: Espectro no infravermelho (filme) do 3-aliíoxi-metoxibenzeno 24.



E024: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; C₆D₆N; δ_{CDCl₃} 8,70) do 3-aliíoxi-metoxibenzeno 24.

Sample Name: 3-allyloxybenzene

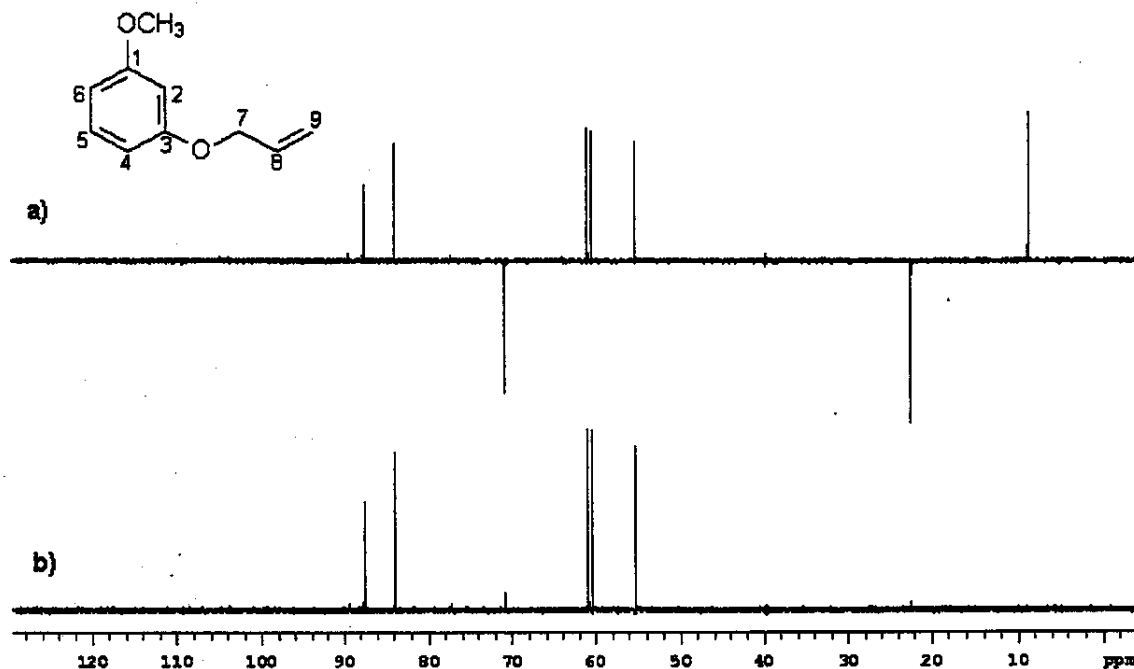
Pulse Sequence: cpzg



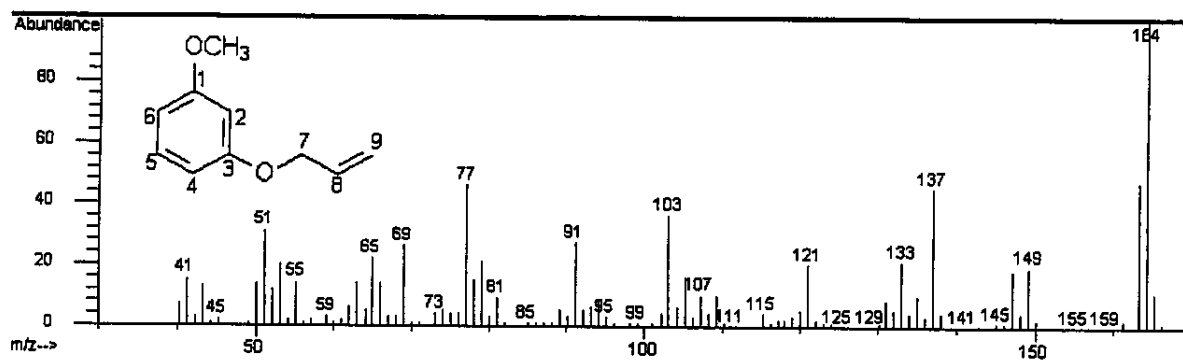
E025: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}}$ 149,8) do 3-allyloxi-metoxibenzeno 24.

Sample Name: 3-allyloxybenzene

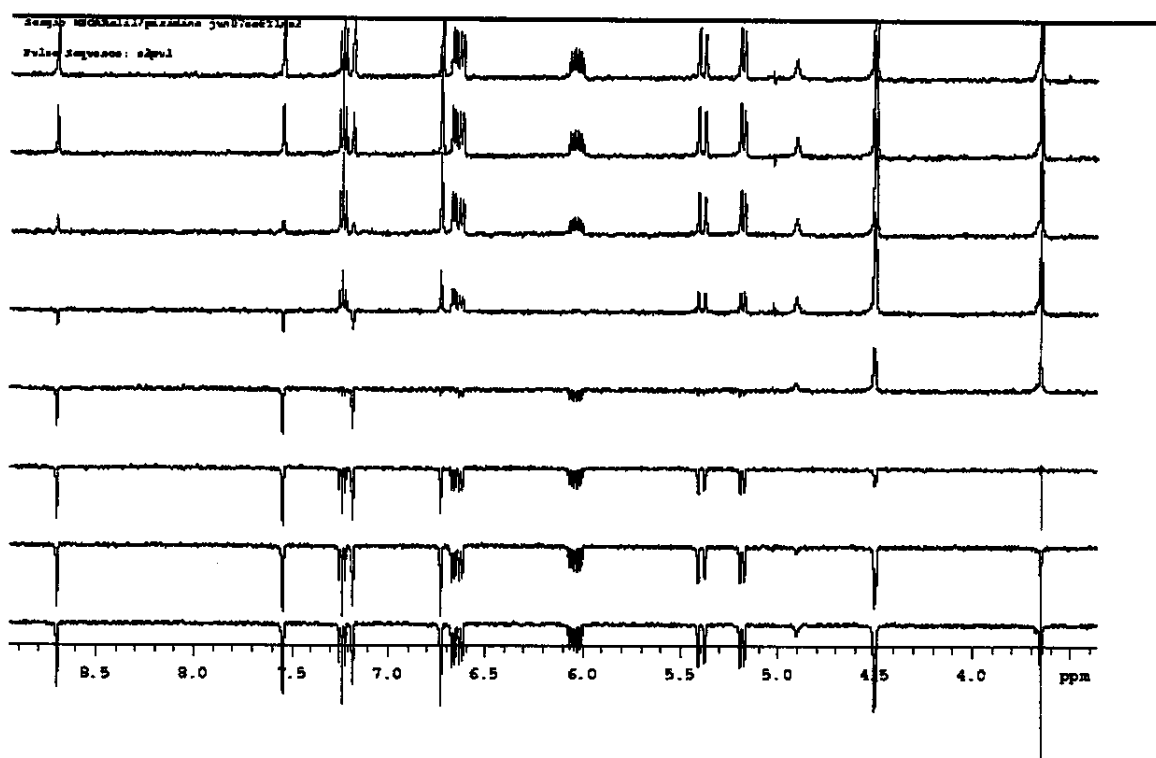
Pulse Sequence: dept



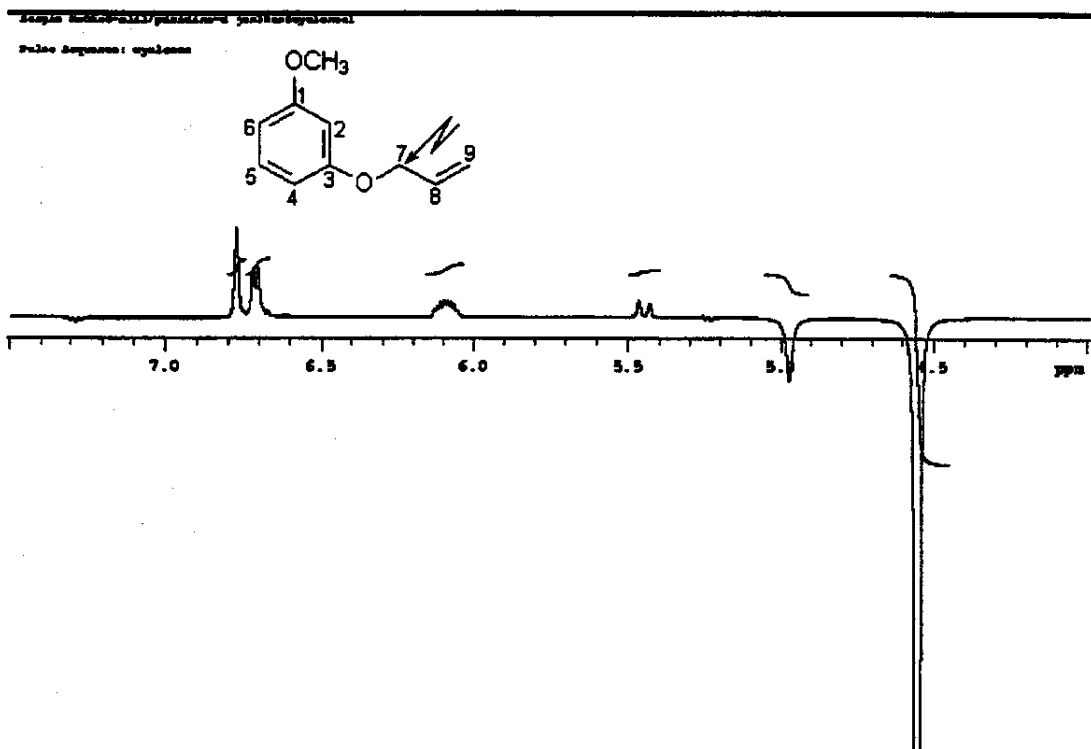
E026: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ do 3-allyloxi-metoxibenzeno 24.



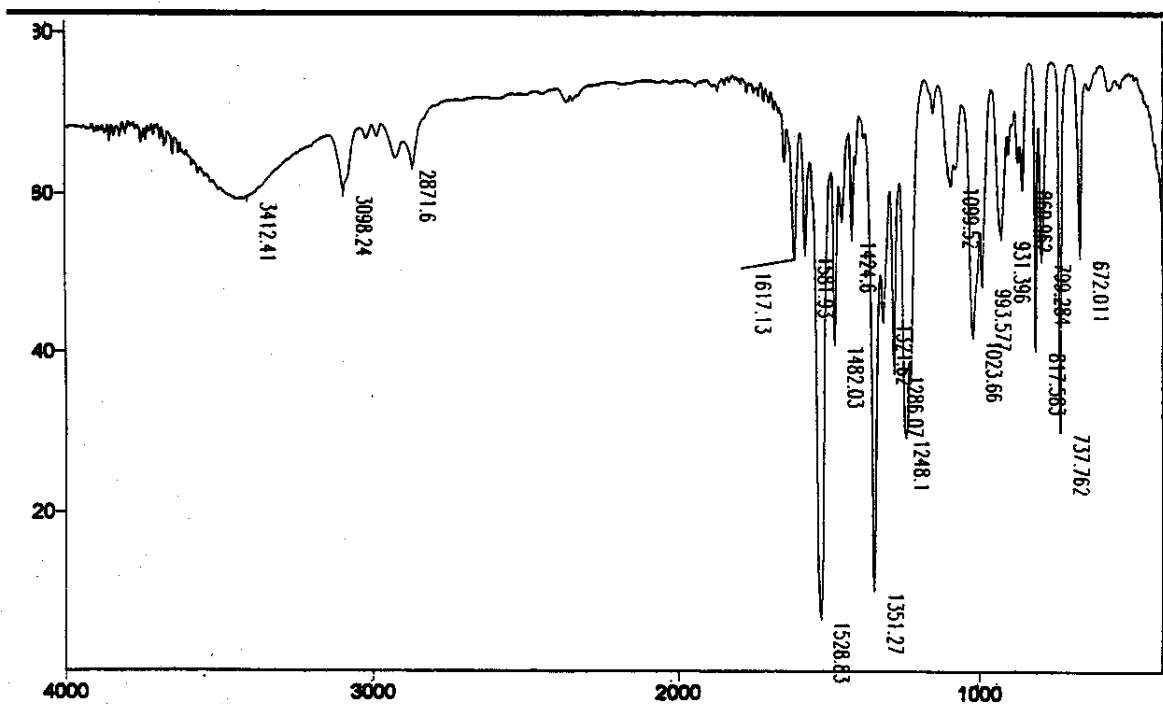
E027: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliíoxi-metoxibenzeno **24**.



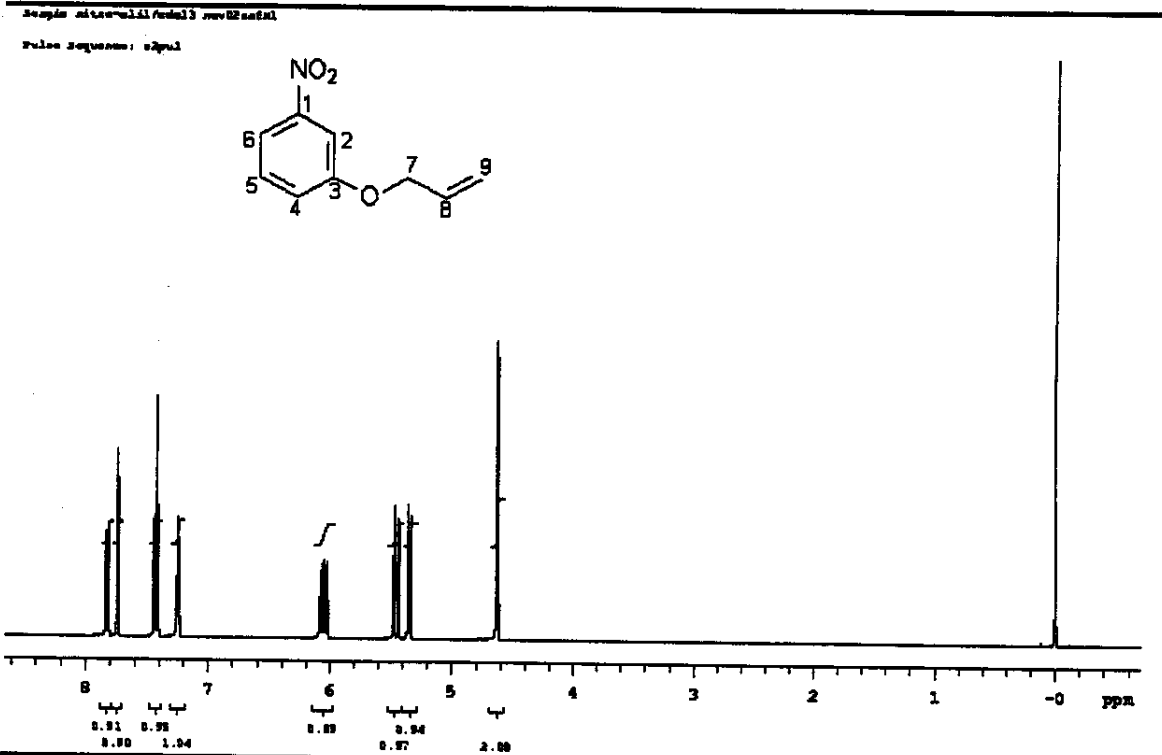
E028: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}}$ 8,70). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1 do 3-aliíoxi-metoxibenzeno **24** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



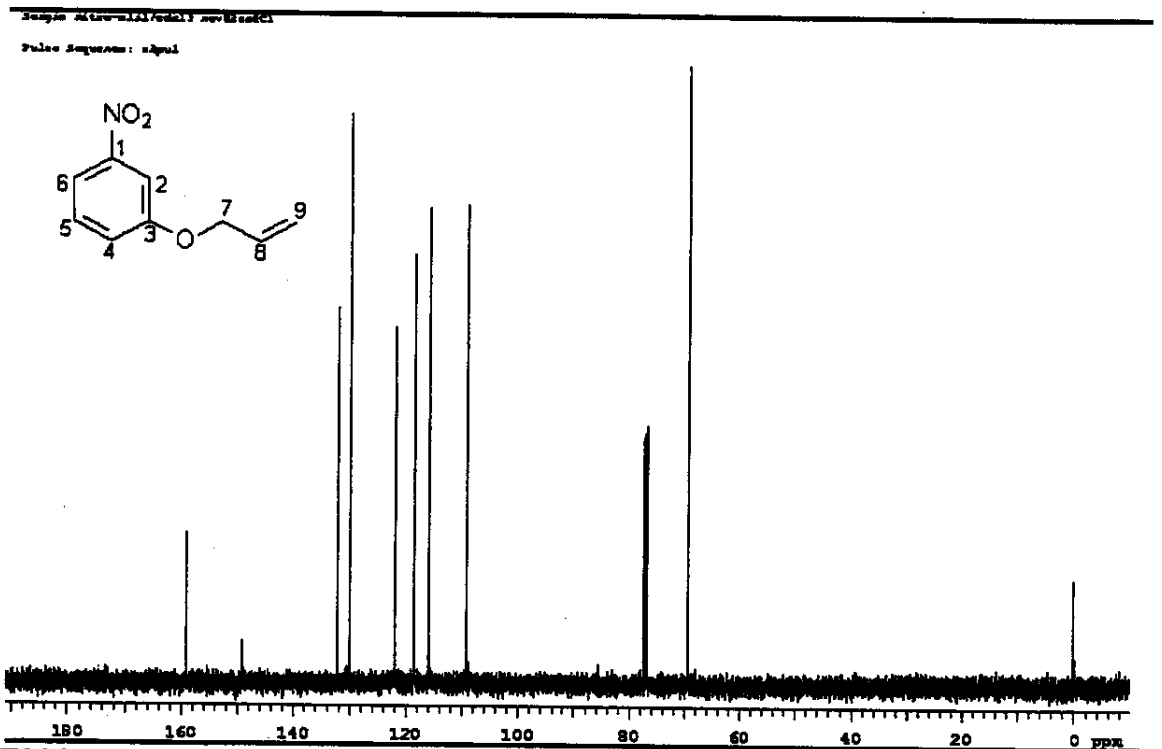
E029: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$; $\delta_{\text{CSD}_6\text{N}}$ 8,70). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-allyloxi-metoxibenzeno **24** (0,2 mol L $^{-1}$).



E030: Espectro no infravermelho (filme) do 3-allyloxi-nitrobenzeno **26**.



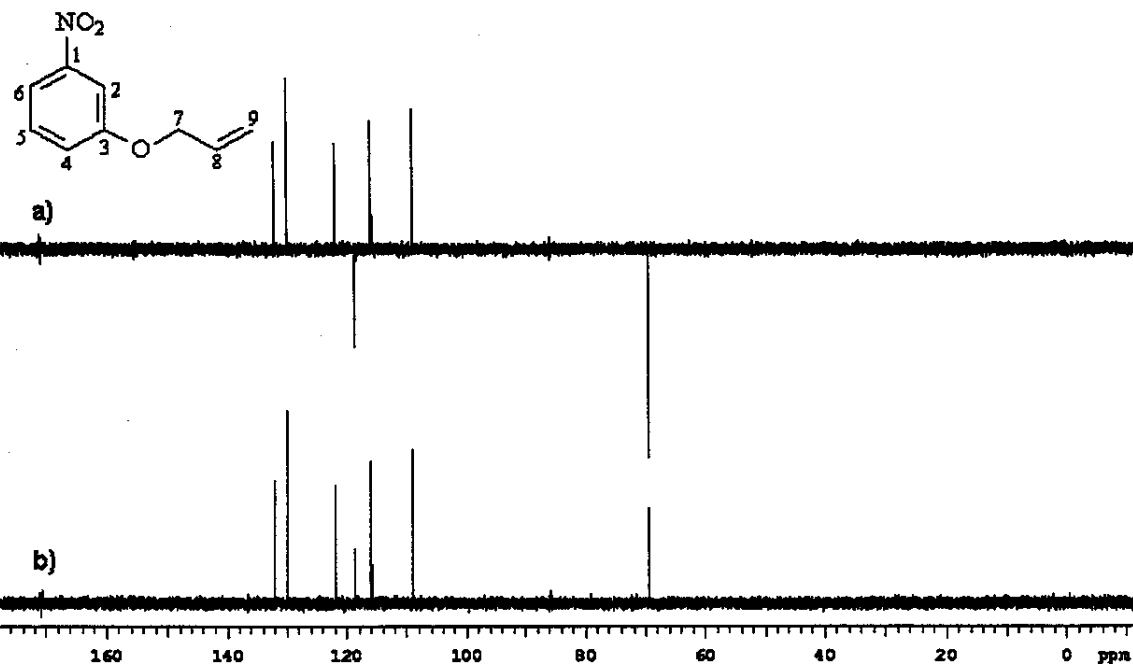
E031: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-allyloxi-nitrobenzeno 26.



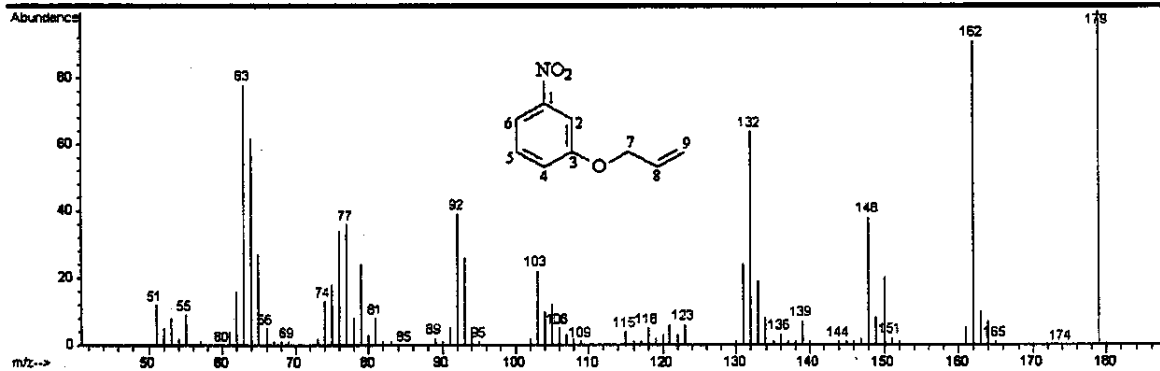
E032: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-allyloxi-nitrobenzeno 26.

Sample Name: 3-allyloxy-1-nitrobenzene

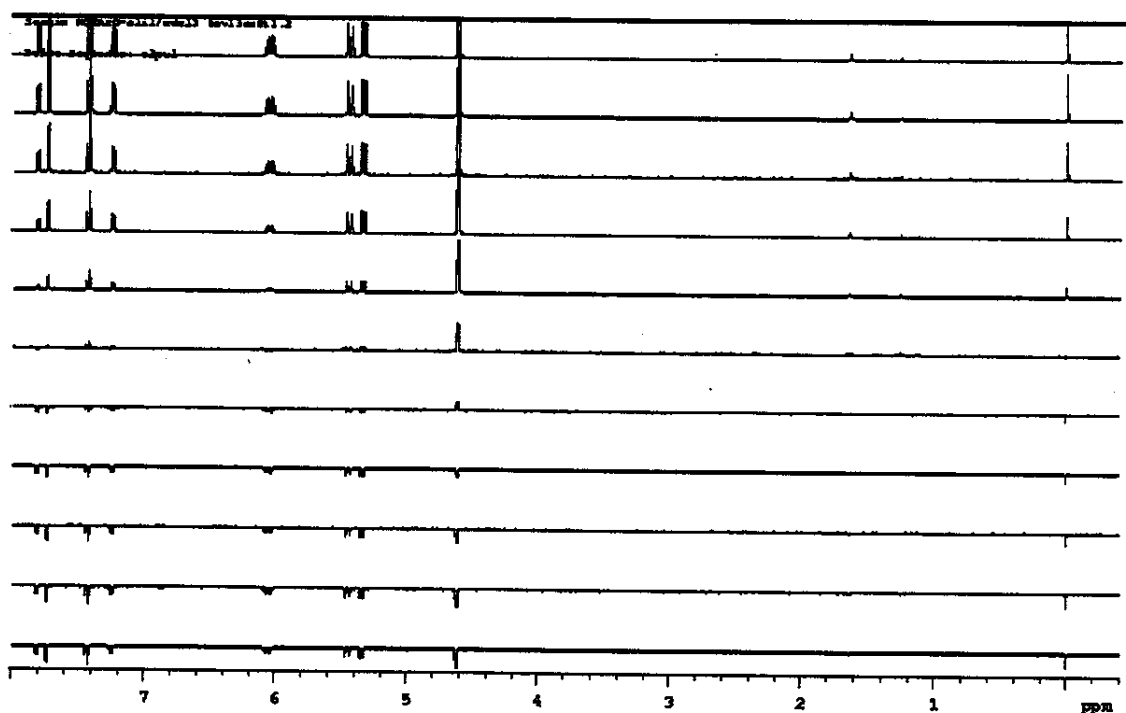
Pulse Sequence: dept



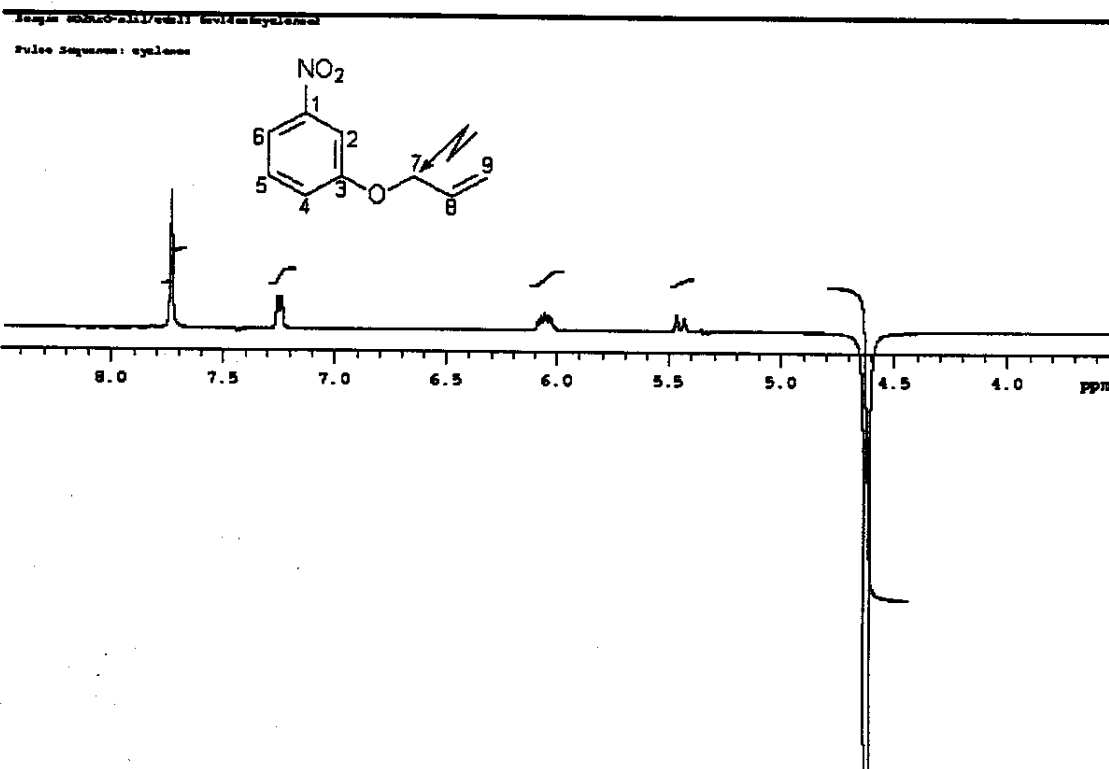
E033: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-alióxi-nitrobenzeno 26.



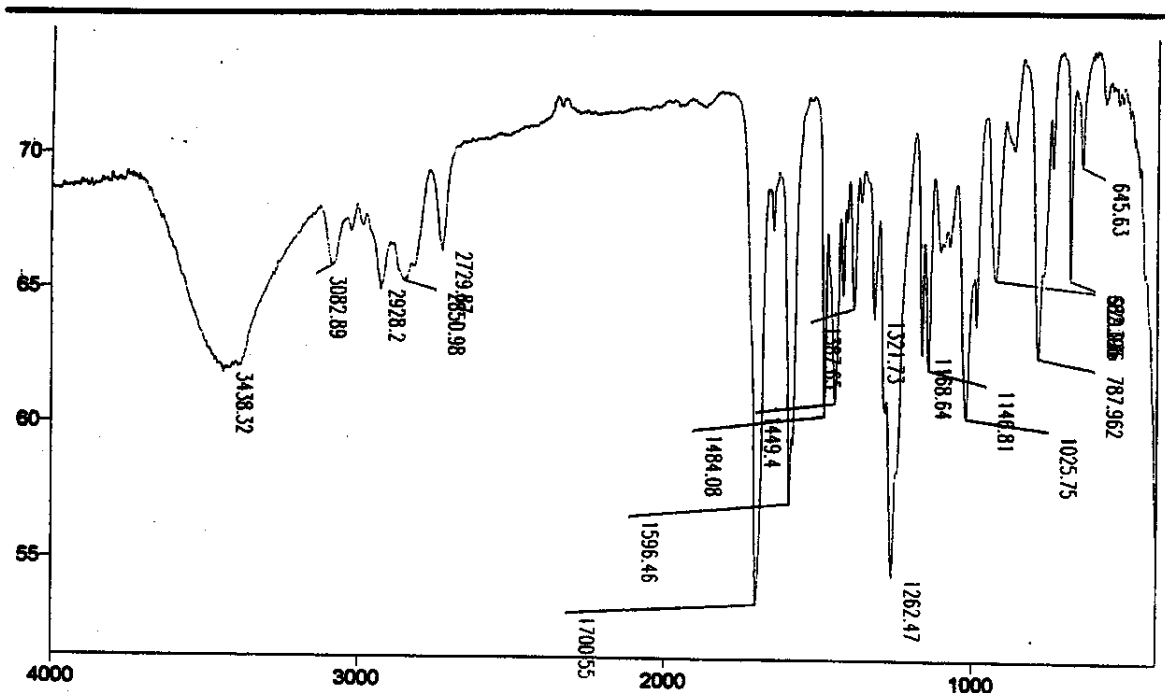
E034: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-alióxi-nitrobenzeno 26.



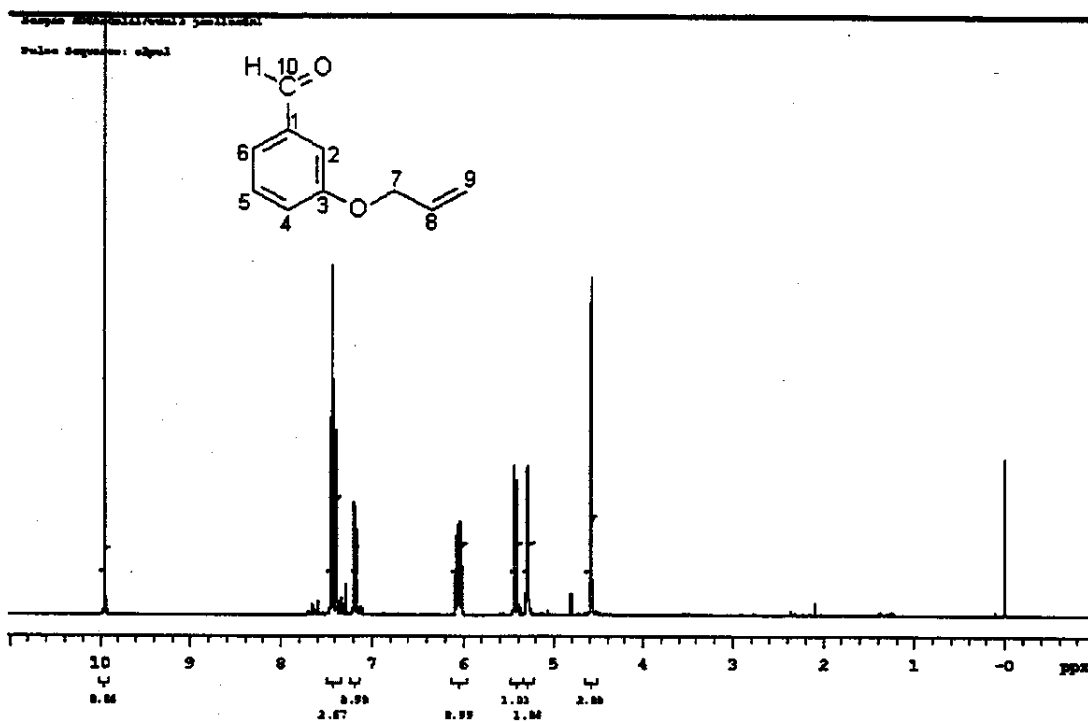
E035: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-alióxi-nitrobenzeno **26** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



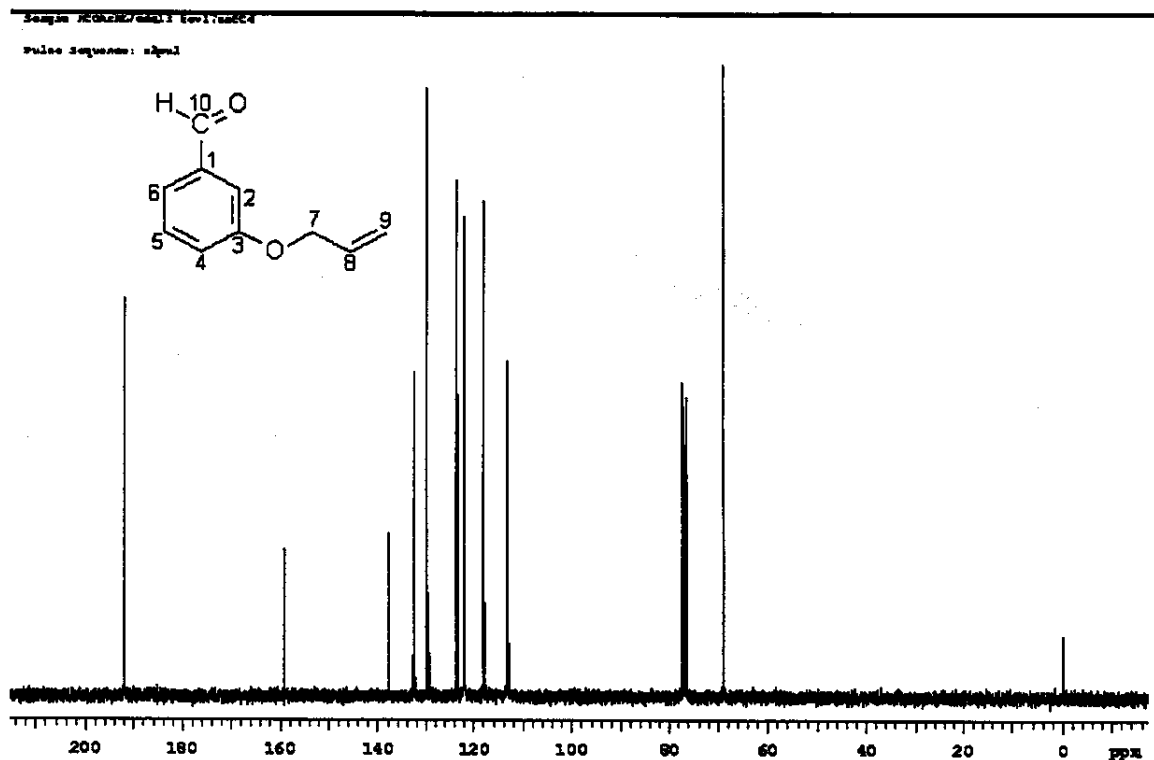
E036: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-alióxi-nitrobenzeno **26** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



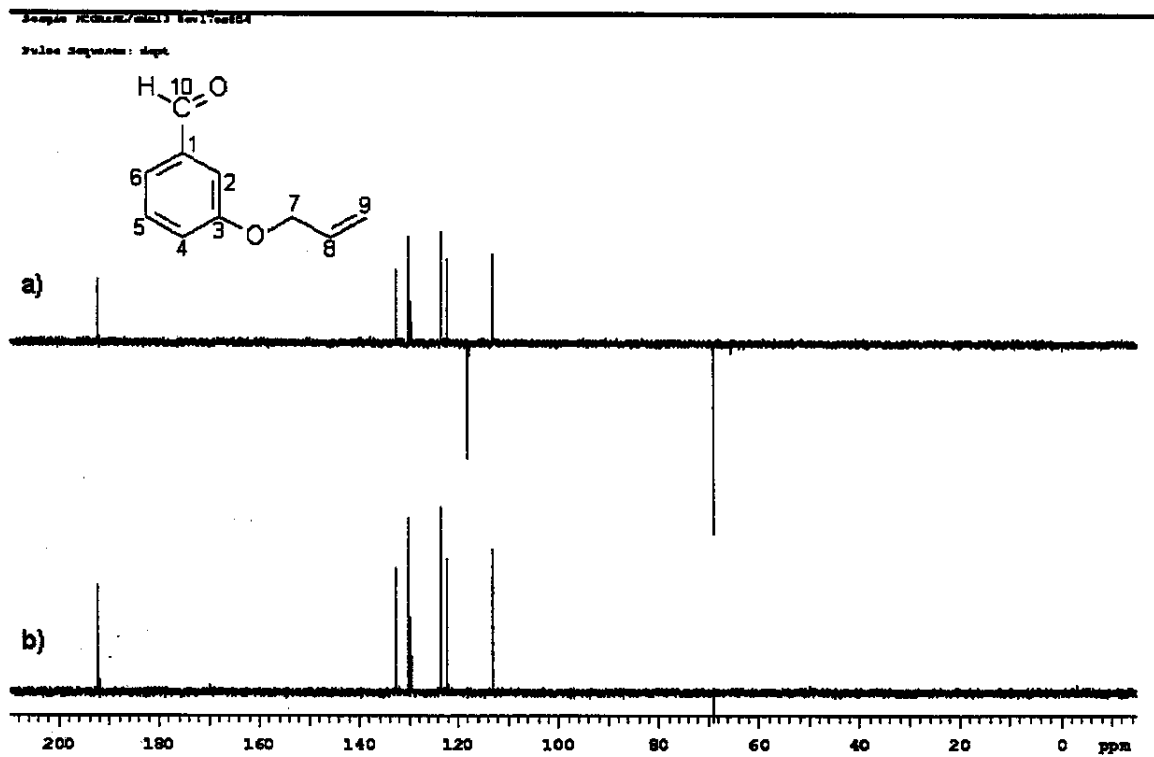
E037: Espectro no infravermelho (filme) do 3-allyloxi-benzaldeído 28.



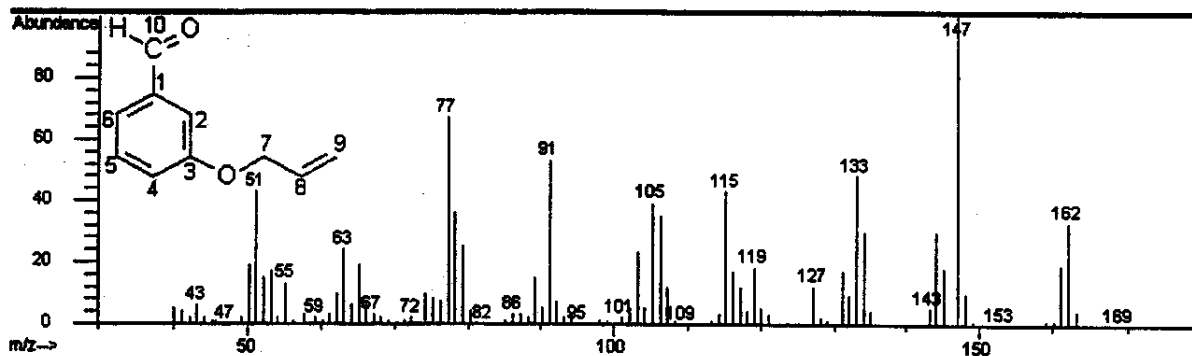
E038: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) do 3-allyloxi-benzaldeído 28.



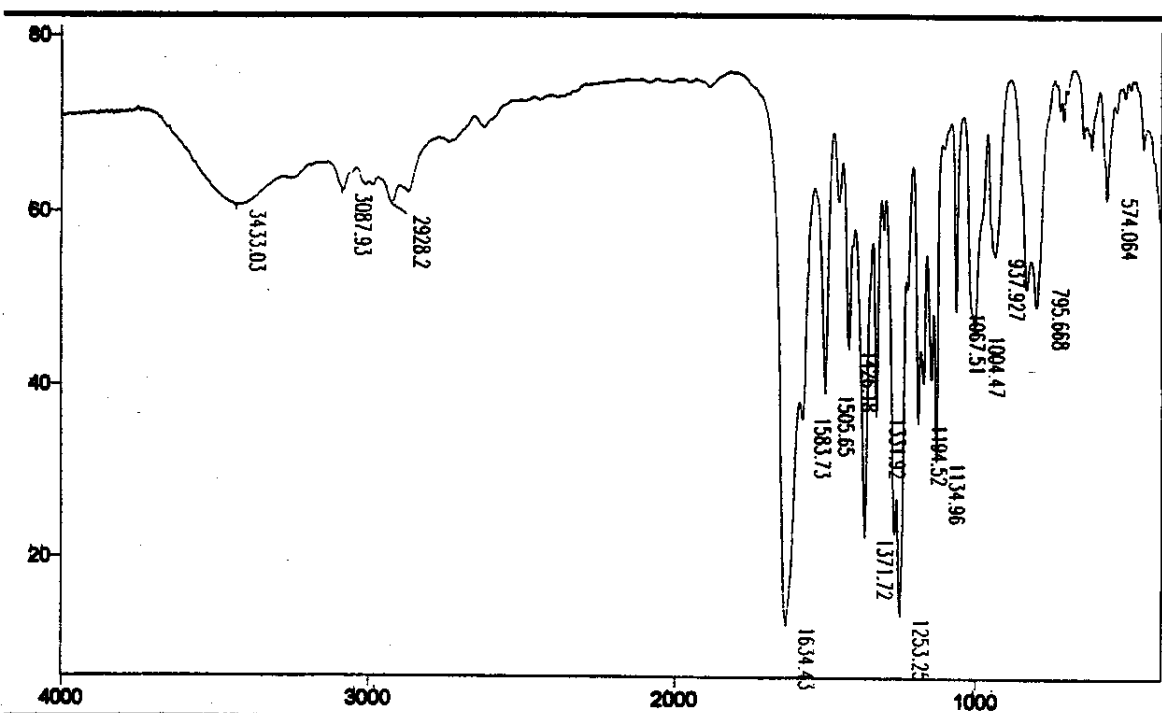
E039: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-aliloxi-benzaldeído 28.



E040: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliloxi-benzaldeído 28.



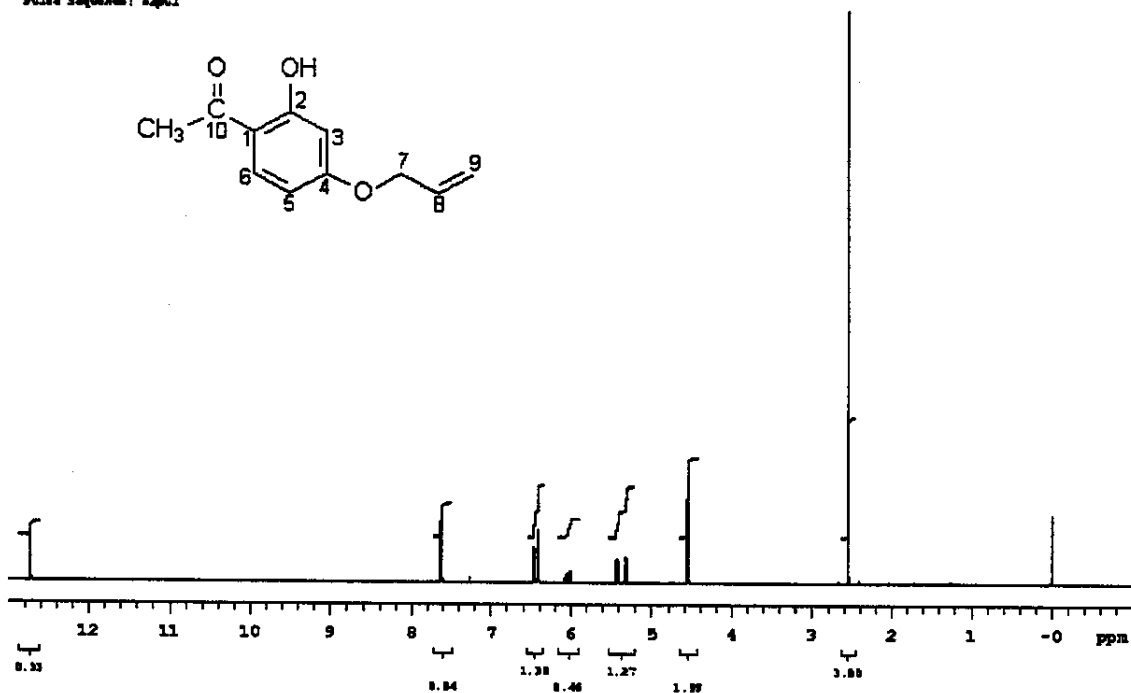
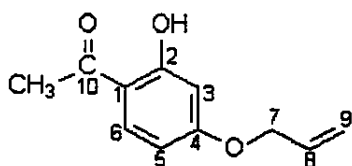
E041: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliíoxi-benzaldeído 28.



E042: Espectro no infravermelho (filme) do 4-aliíoxi-2-hidroxi-acetofenona 30.

Amplio 2.0000, 2000000000/400000000

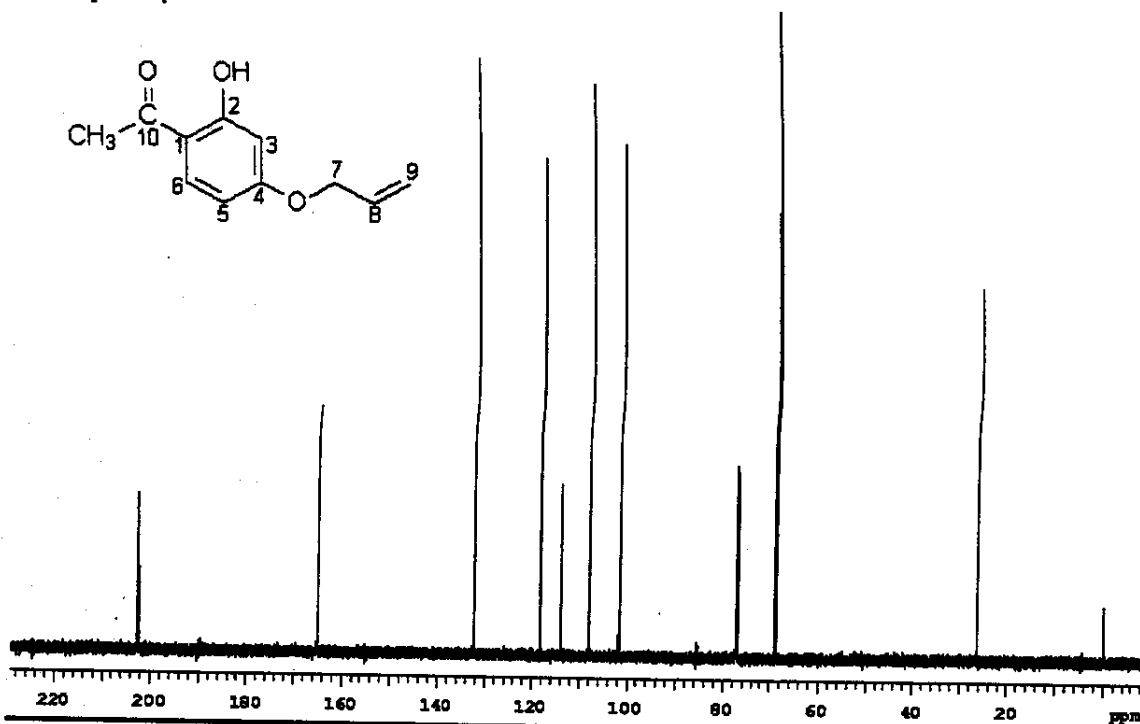
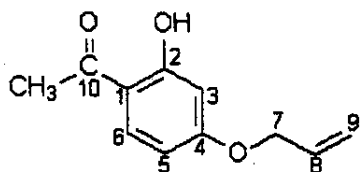
Pulse Sequence: zgpg30



E043: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-allyloxi-2-hidroxi-acetofenona 30.

Amplio 2.40000000, 2000000000/400000000

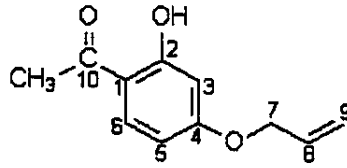
Pulse Sequence: zgpg30



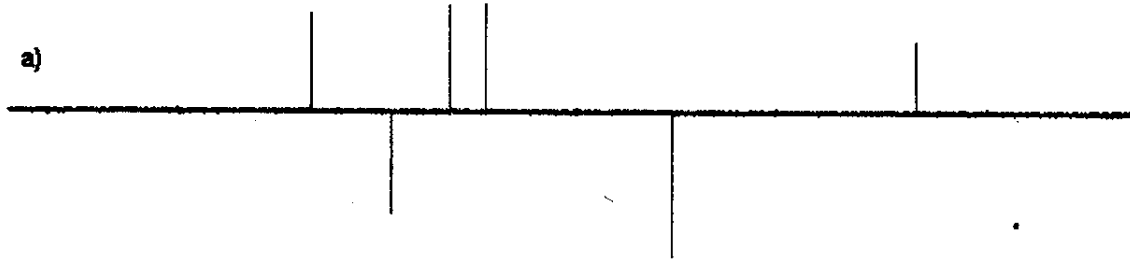
E044: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-allyloxi-2-hidroxi-acetofenona 30.

Exemplo 2. 4-O-metoxifenona (alil) hidroxilada

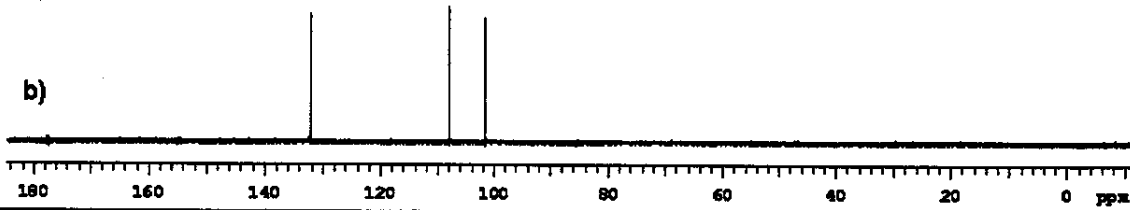
Regras sequencia: deqz



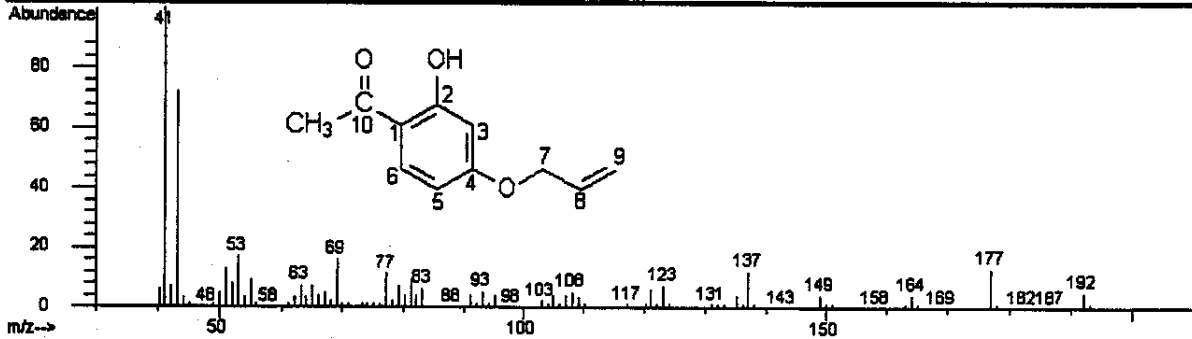
a)



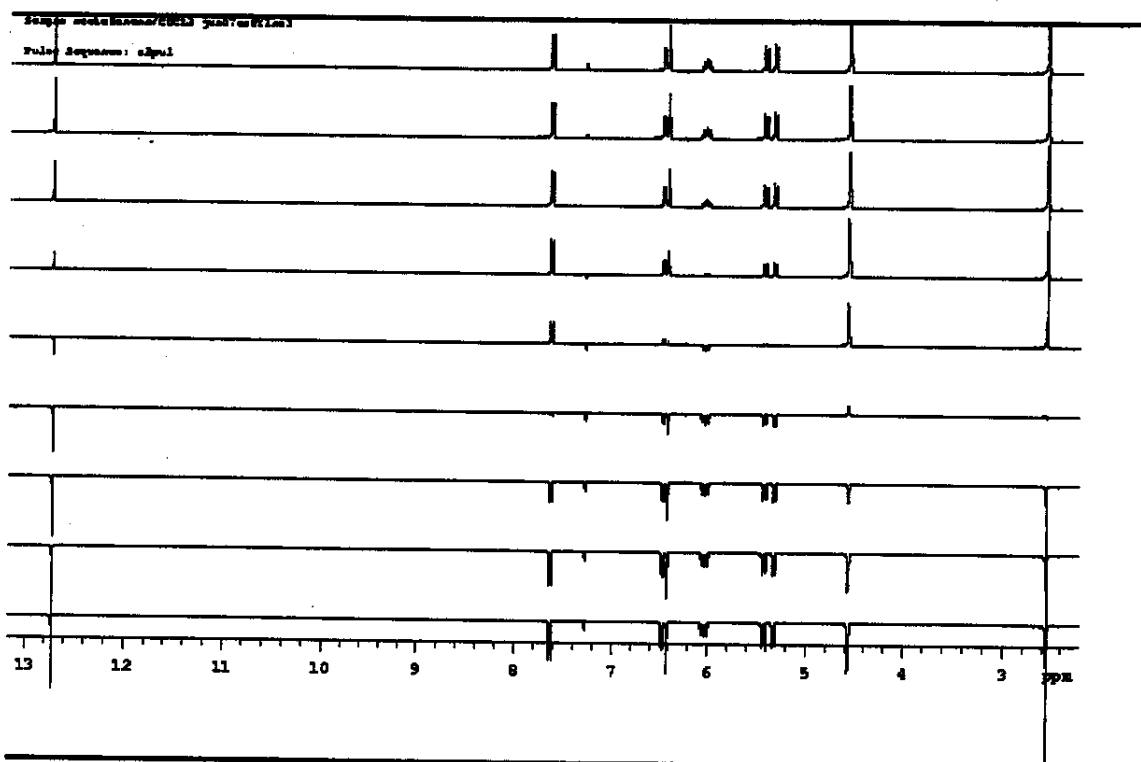
b)



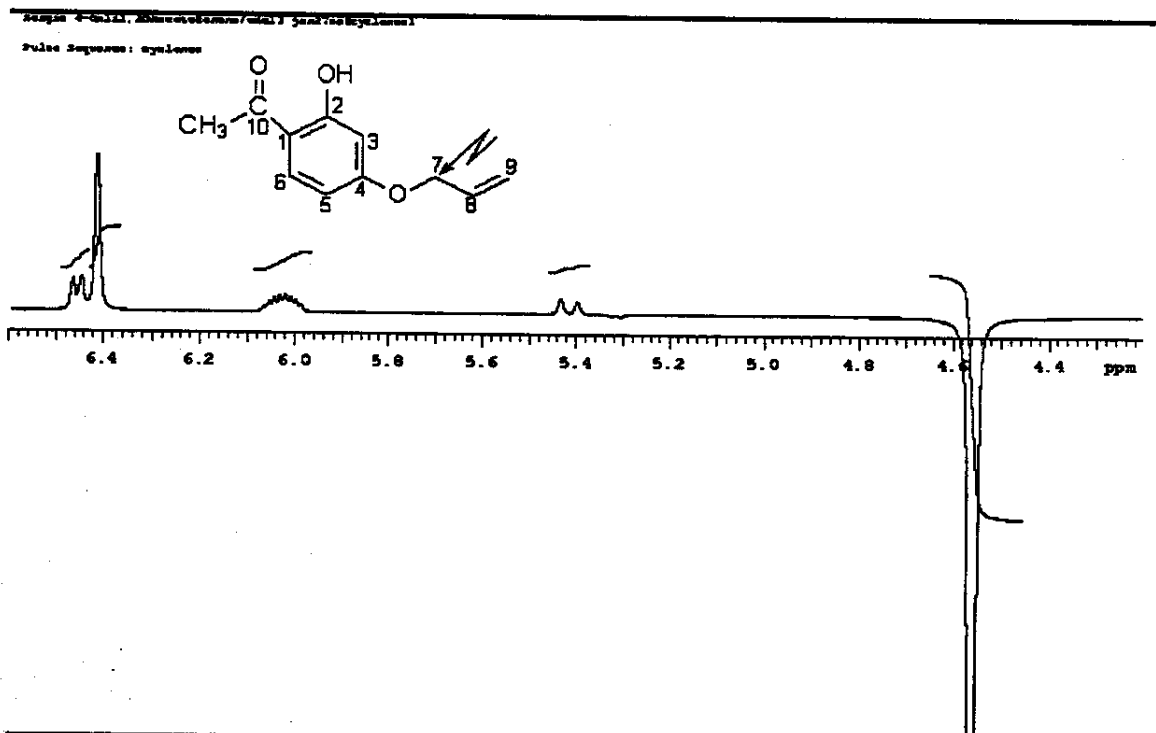
E045: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 4-alióxi-2-hidróxi-acetofenona 30.



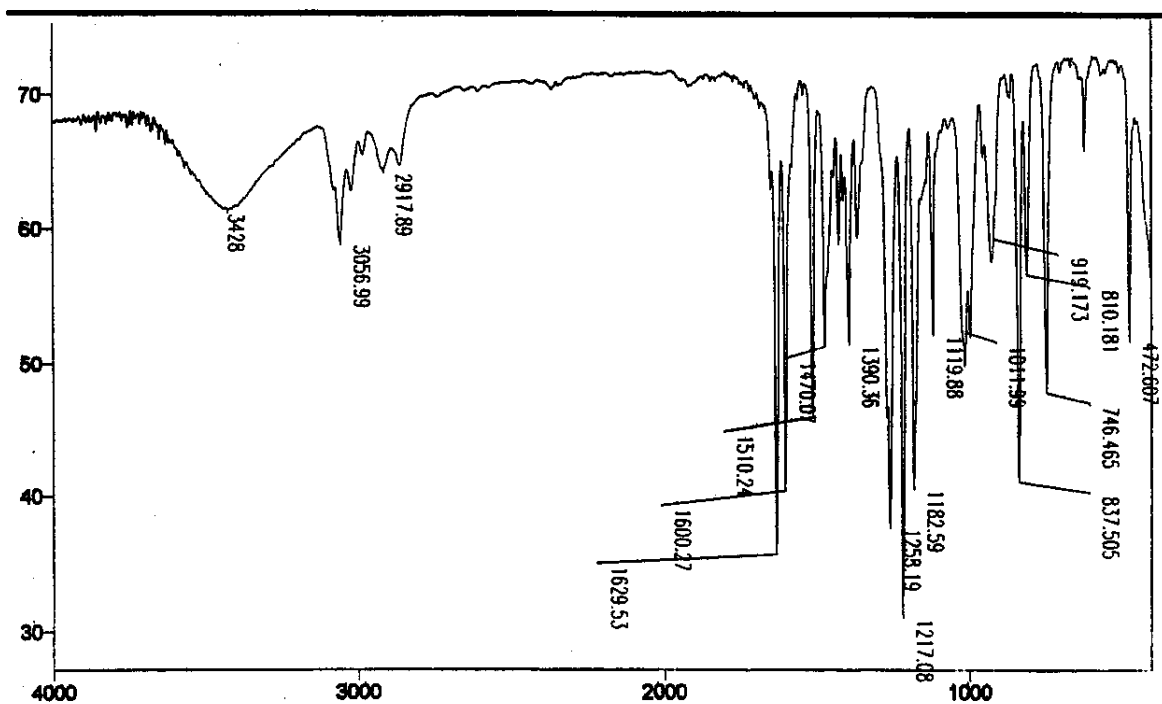
E046: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-alióxi-2-hidróxi-acetofenona 30.



E047: Espectros de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T₁^{ns} do 4-allyloxi-2-hidroxi-acetofenona 30 (0,2 mol L⁻¹).



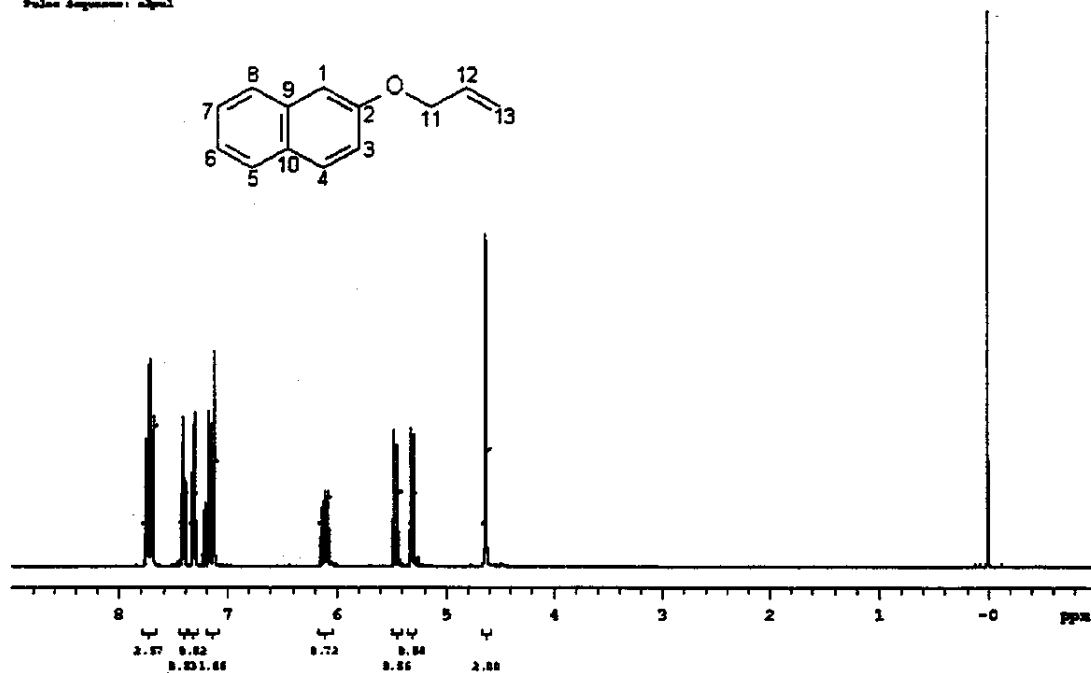
E048: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 4-allyloxi-2-hidroxi-acetofenona 30 (0,2 mol L⁻¹).



E049: Espectro no infravermelho (filme) do 2-aliiloxinaftaleno 32.

Espectro 1H-RM de 2-aliiloxinaftaleno 32

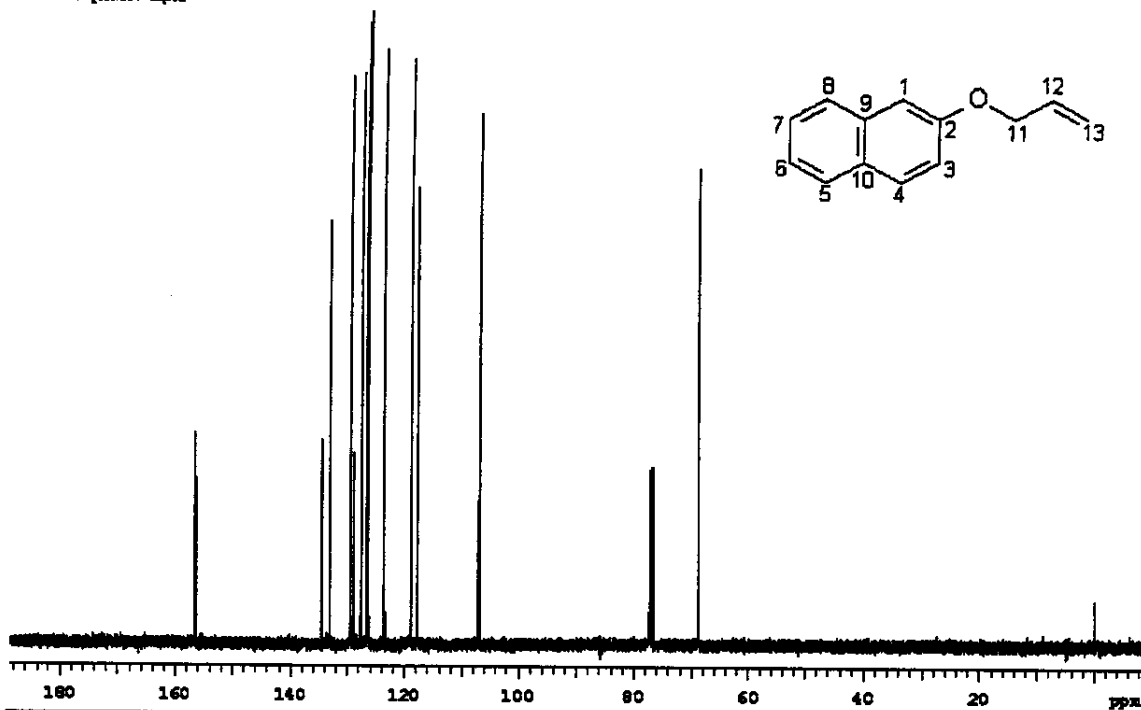
Polímero dissolvido em CDCl3



E050: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) do 2-aliiloxinaftaleno 32.

Sample: E051 (0.001) rev150003

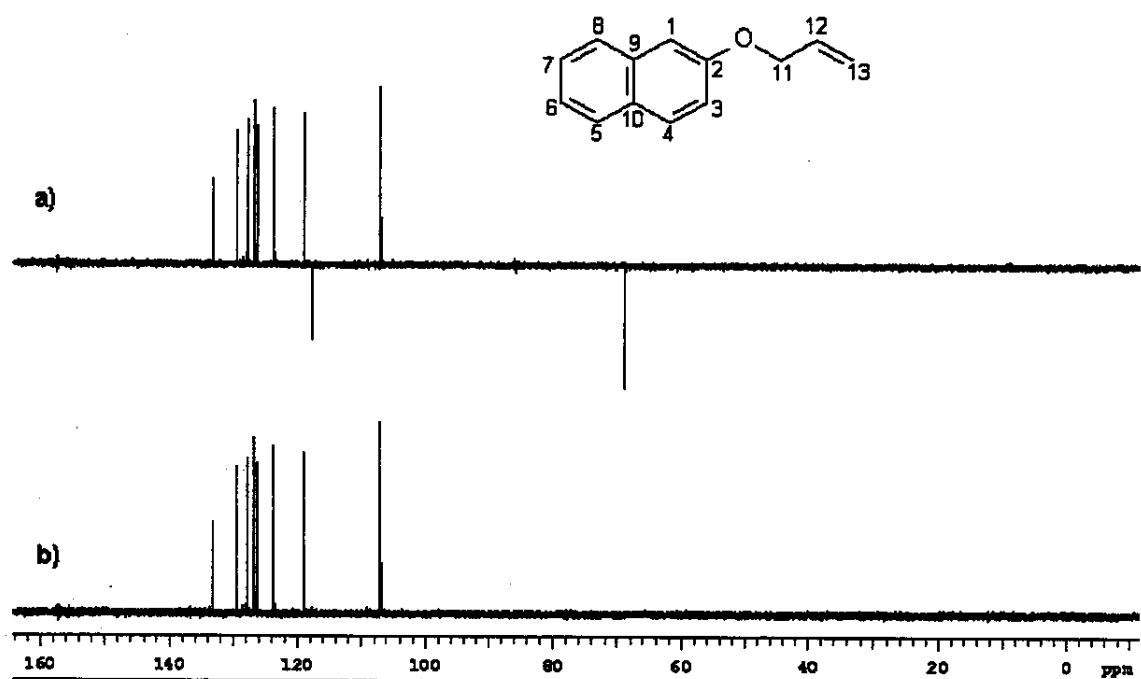
Pulse Sequence: zgpg30



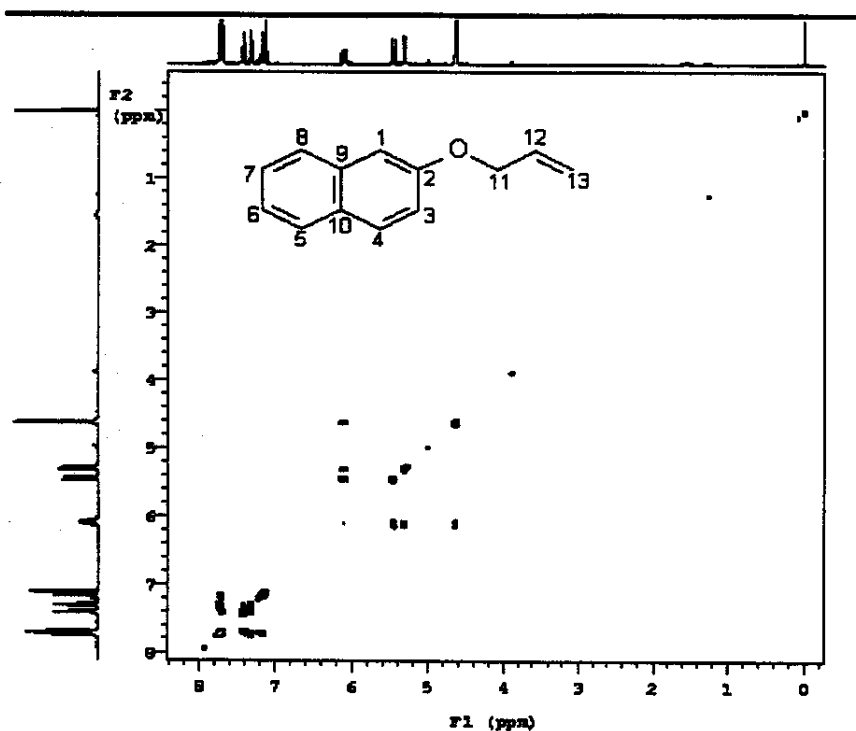
E051: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-allyloxinaftaleno 32.

Sample: E052 (0.001) rev150003

Pulse Sequence: dept

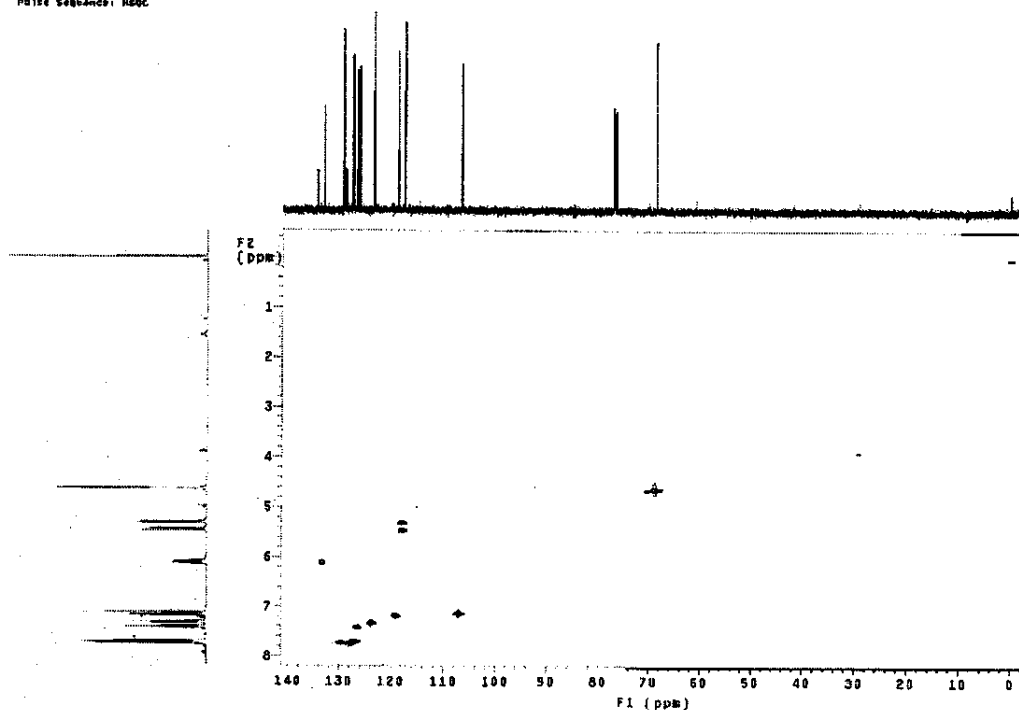


E052: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-allyloxinaftaleno 32.

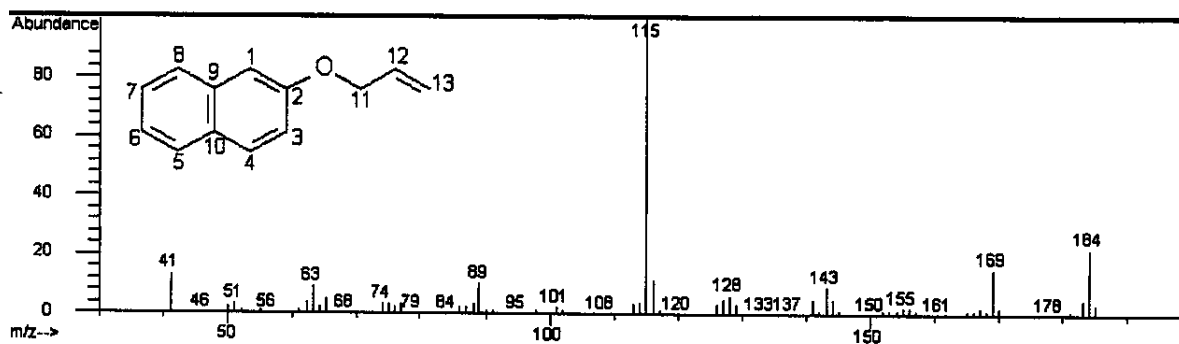


E053: Mapa de contornos de g-COSY (500 MHz; CDCl₃; δ_{CDCl₃} 0,00) do 2-aliioxinaftaleno **32.**

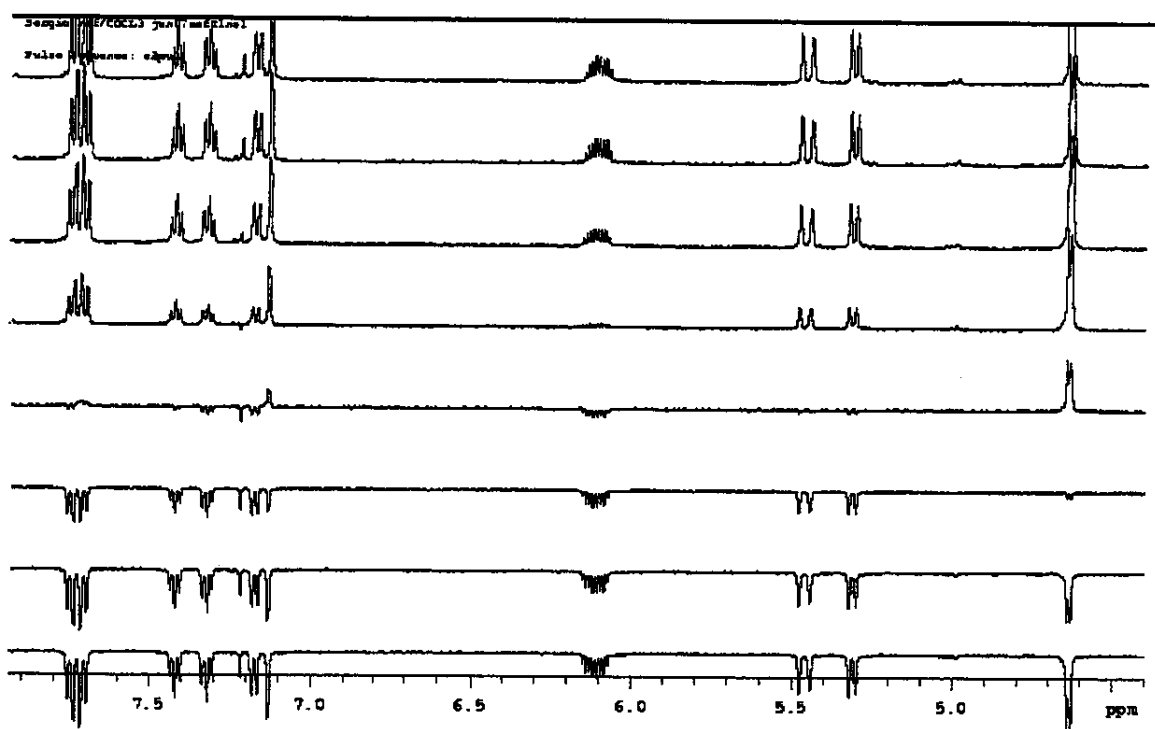
Sergio MAF/CDCl₃ 00050549HSQC
 Pulse Sequence: HSQC



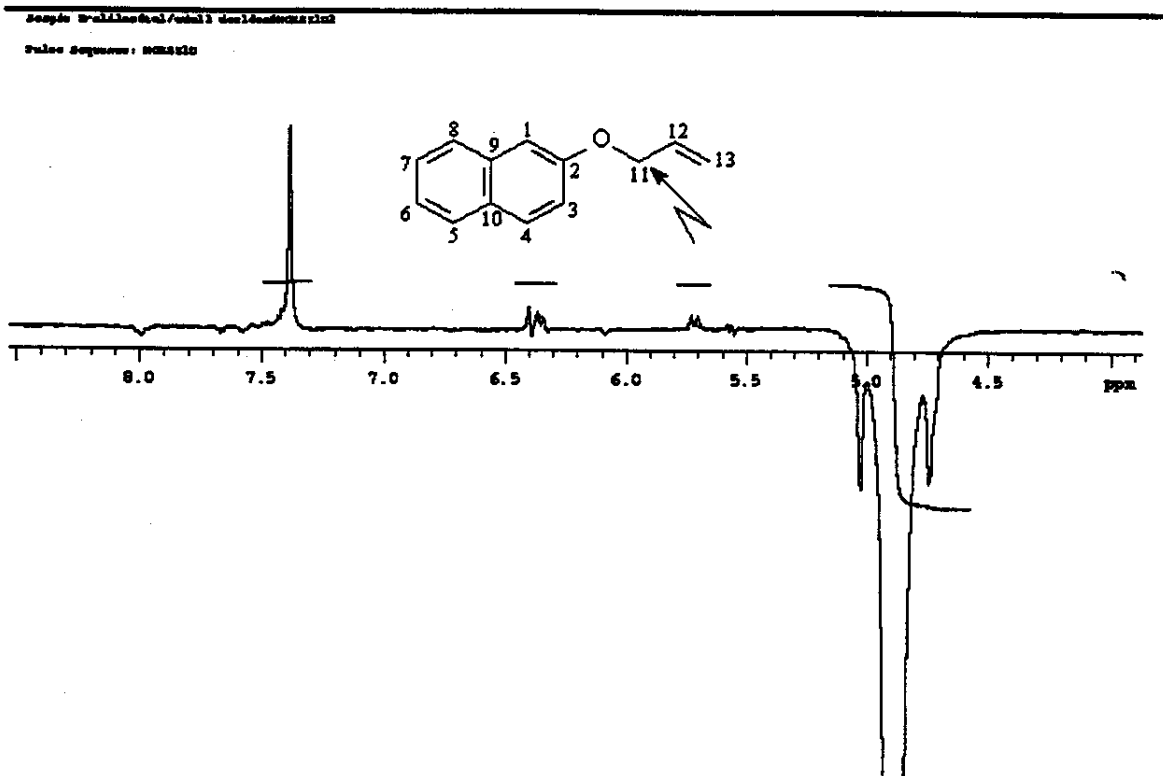
E054: Mapa de contornos de HSQC (500 MHz; CDCl₃; δ_{CDCl₃} 0,00) do 2-aliioxinaftaleno **32.**



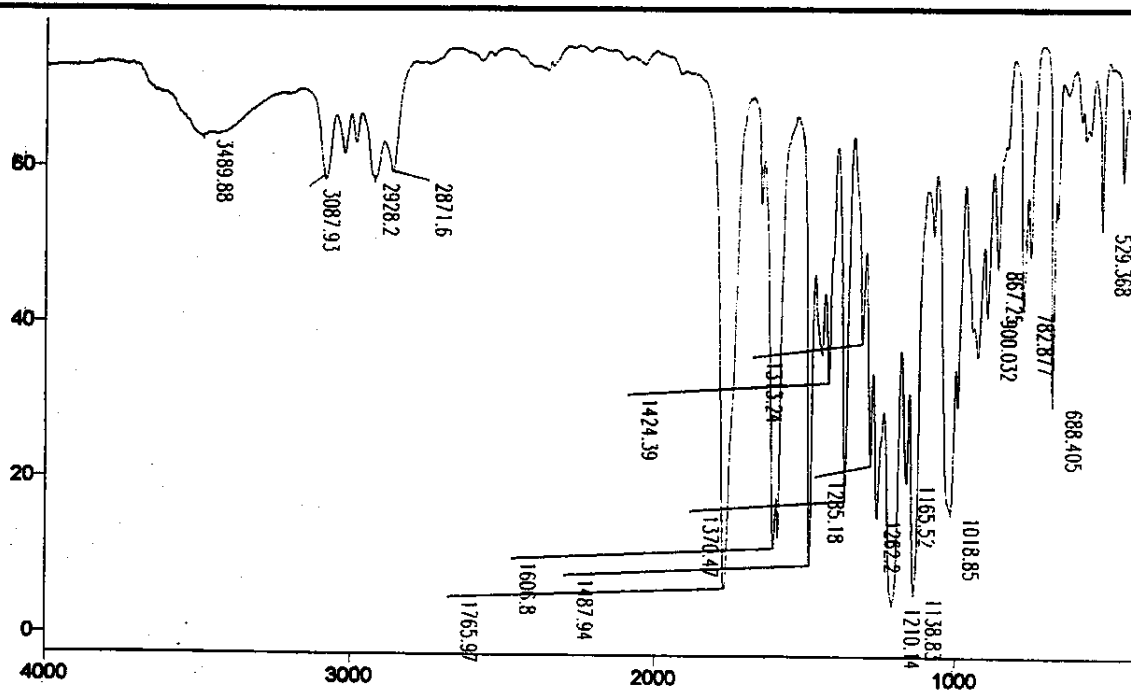
E055: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-aliloxinaftaleno 32.



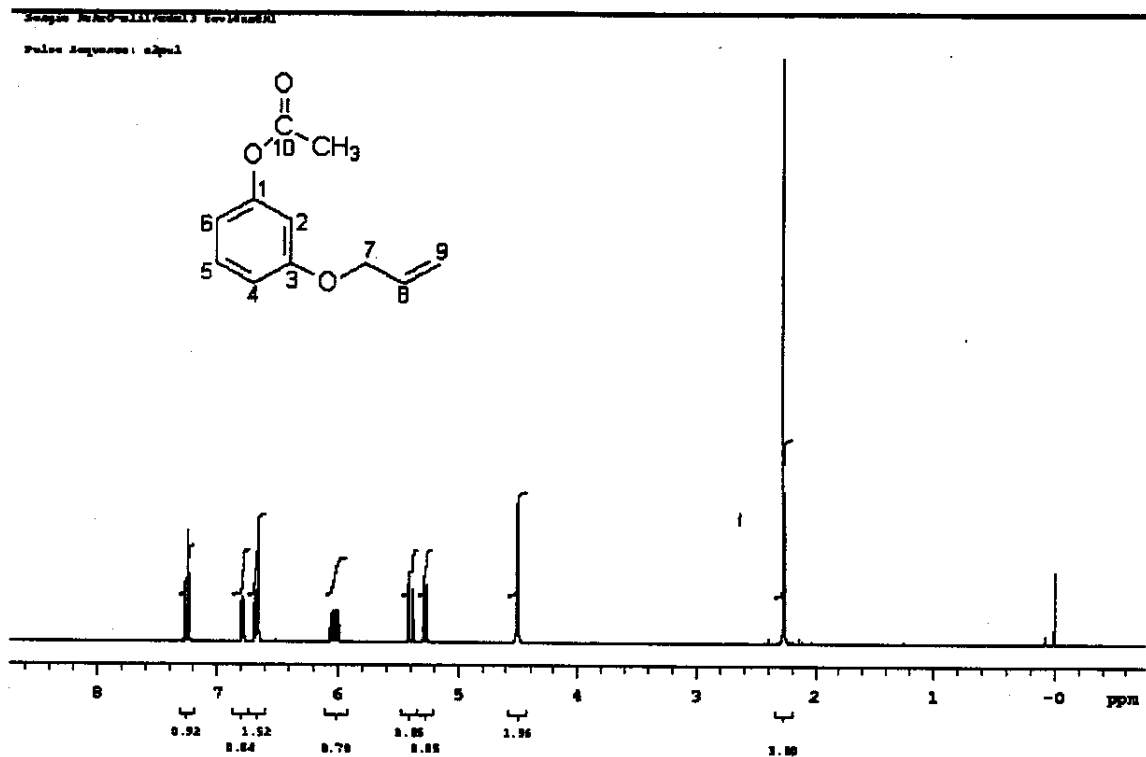
E056: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 2-aliloxinaftaleno 32 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



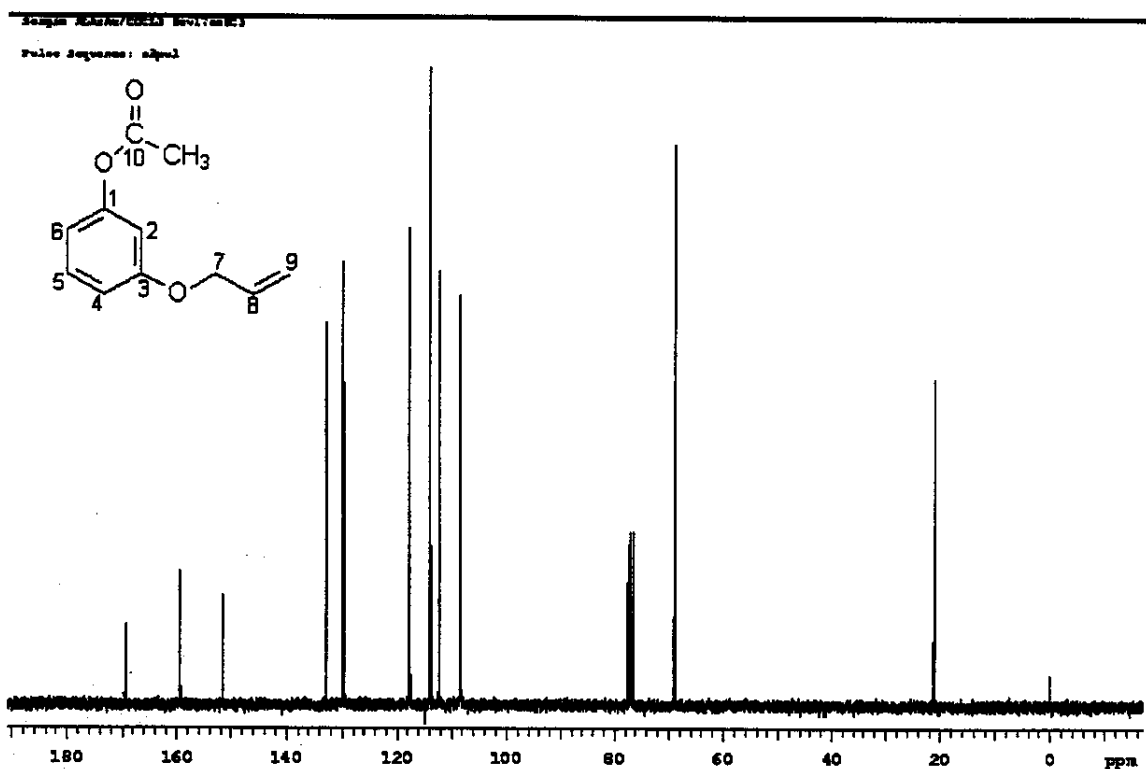
E057: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 2-aliioxinaftaleno **32** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



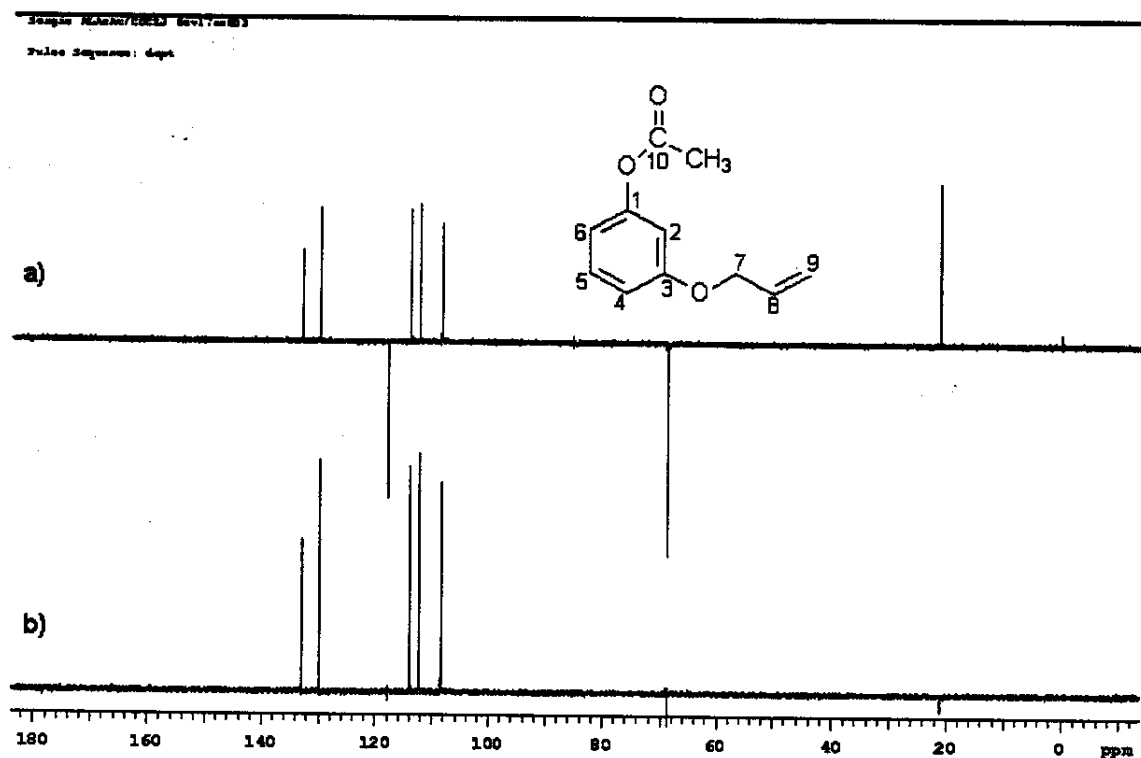
E058: Espectro no infravermelho (filme) do 3-alioksi-acetilbenzeno **33**.



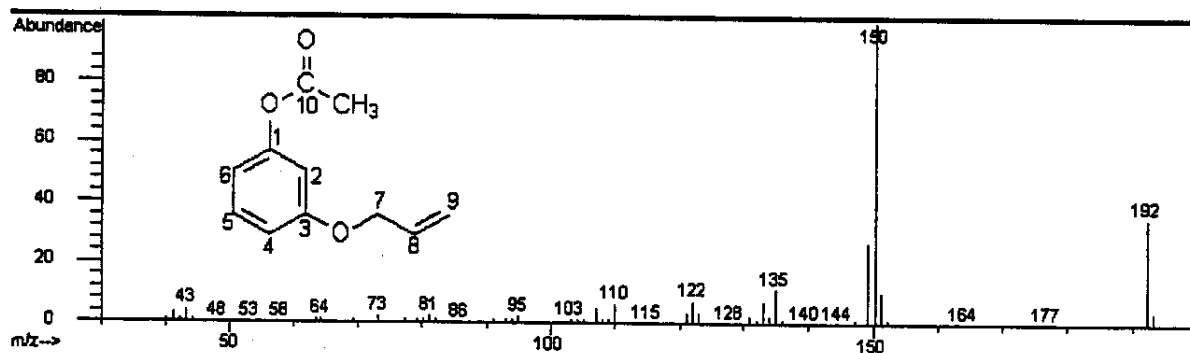
E059: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-allyloxi-acetilbenzeno 33.



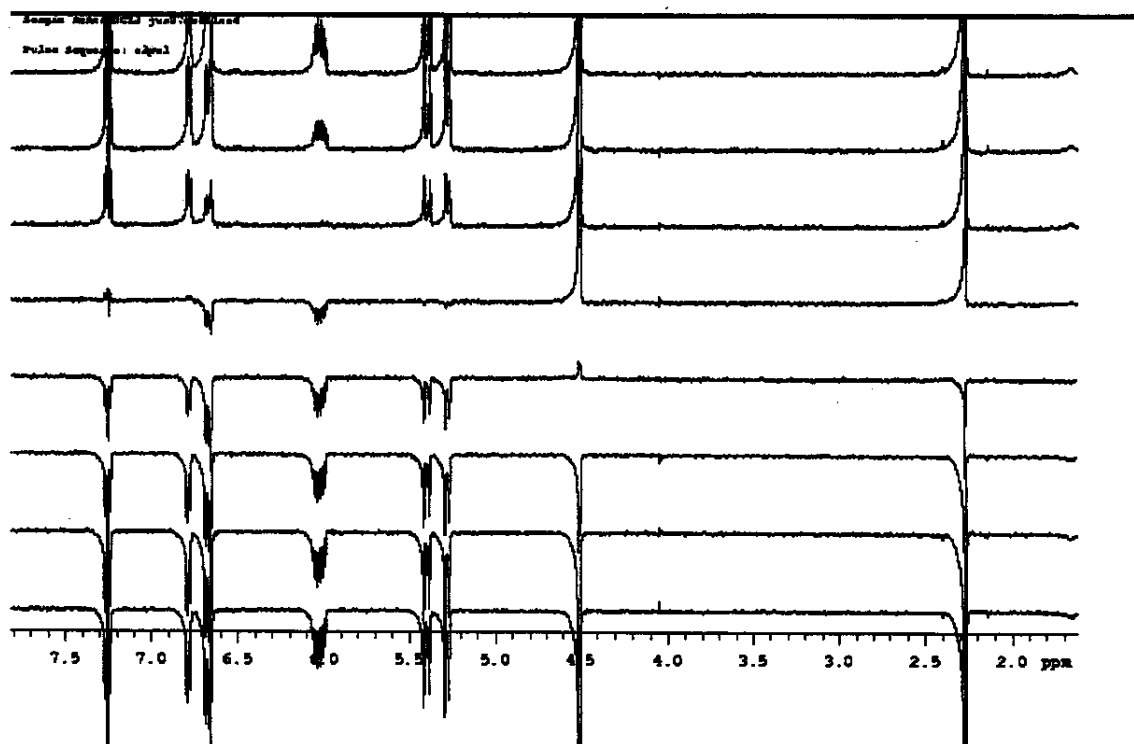
E060: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-allyloxi-acetilbenzeno 33.



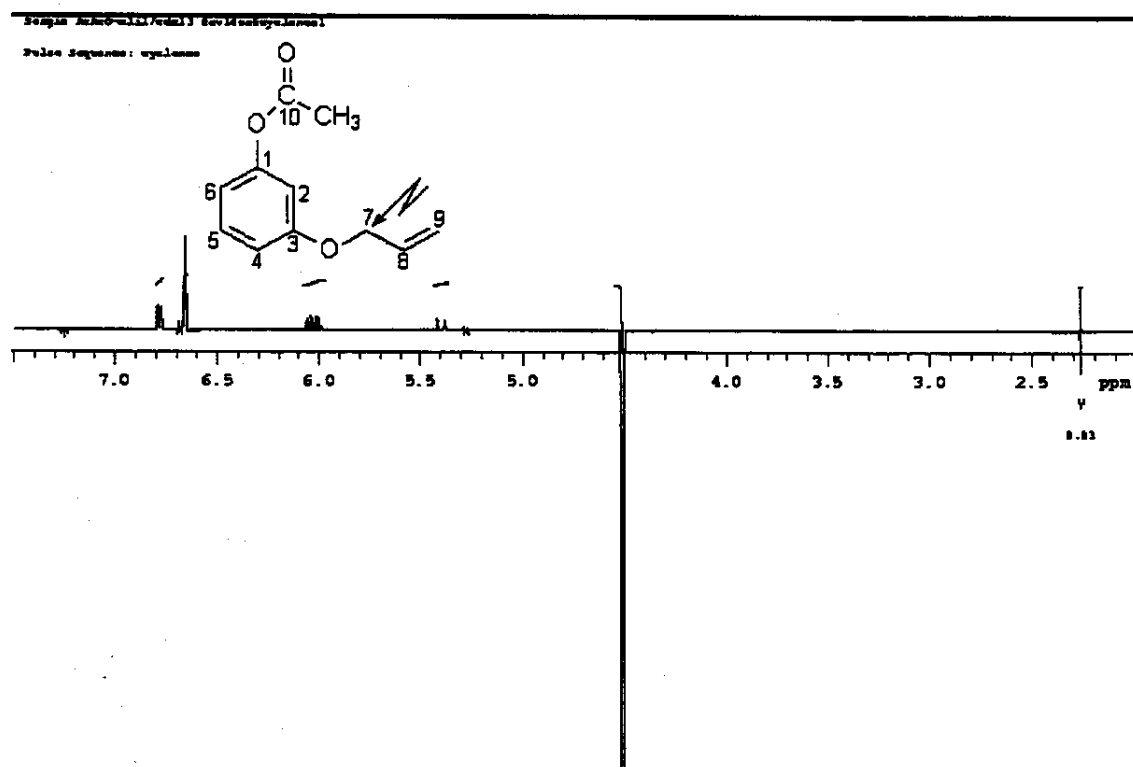
E061: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 3-aliíoxi-acetilbenzeno 33.



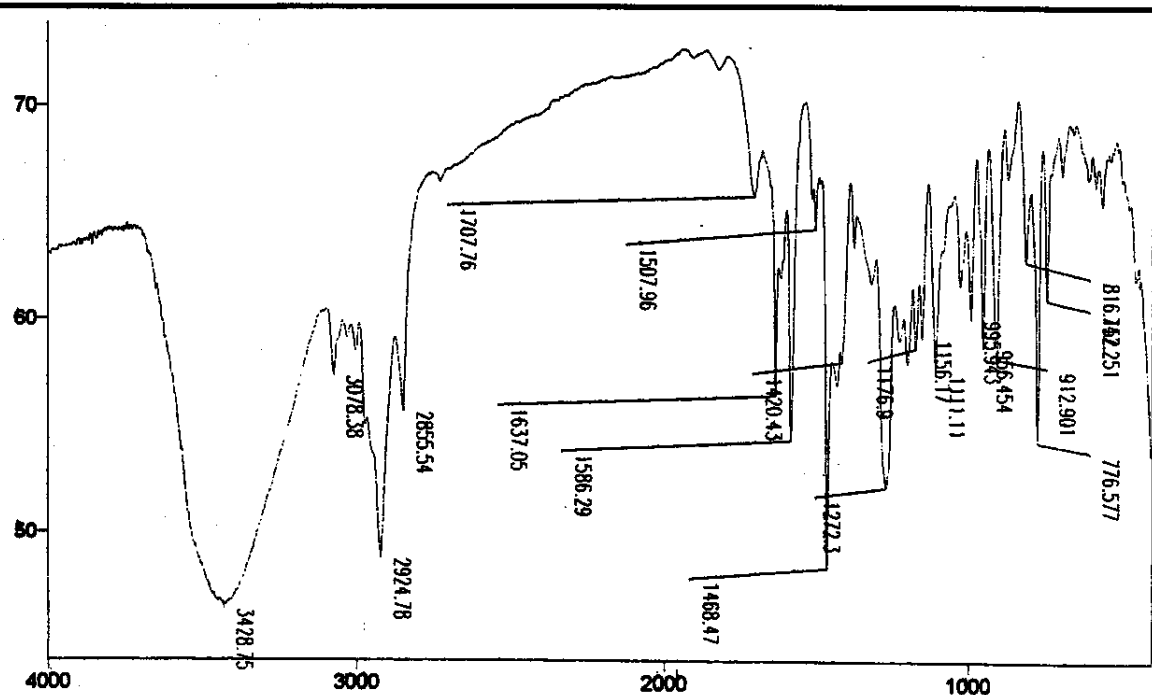
E062: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliíoxi-acetilbenzeno 33.



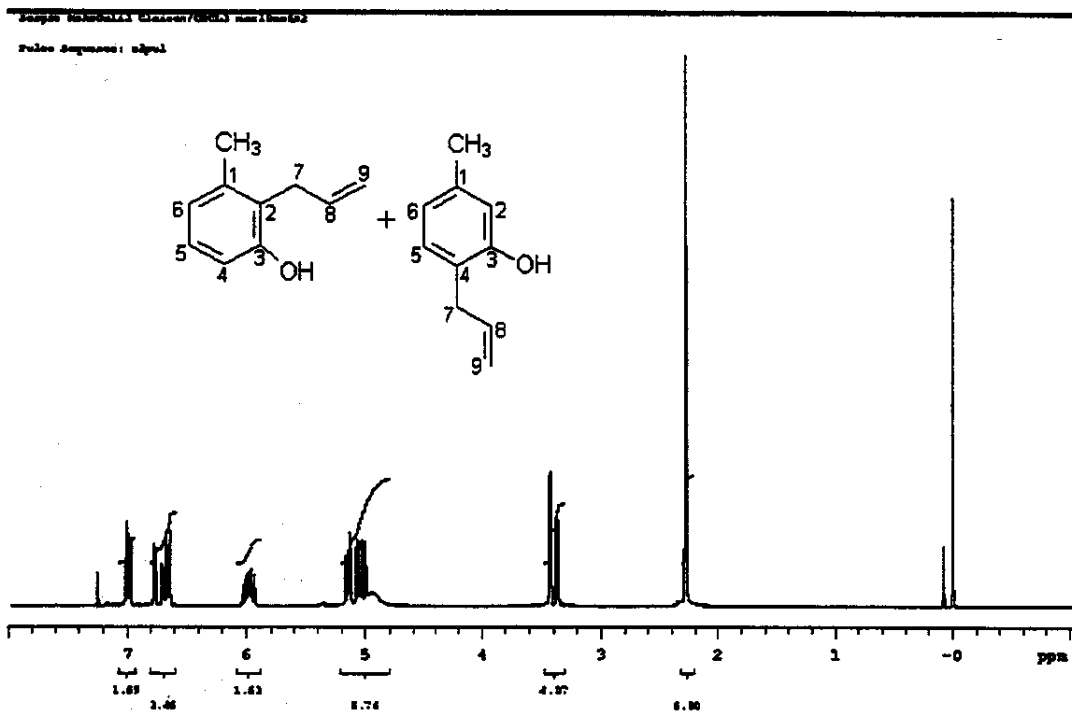
E063: Espectros de RMN ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 3-aliloxi-acetilbenzeno **33** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



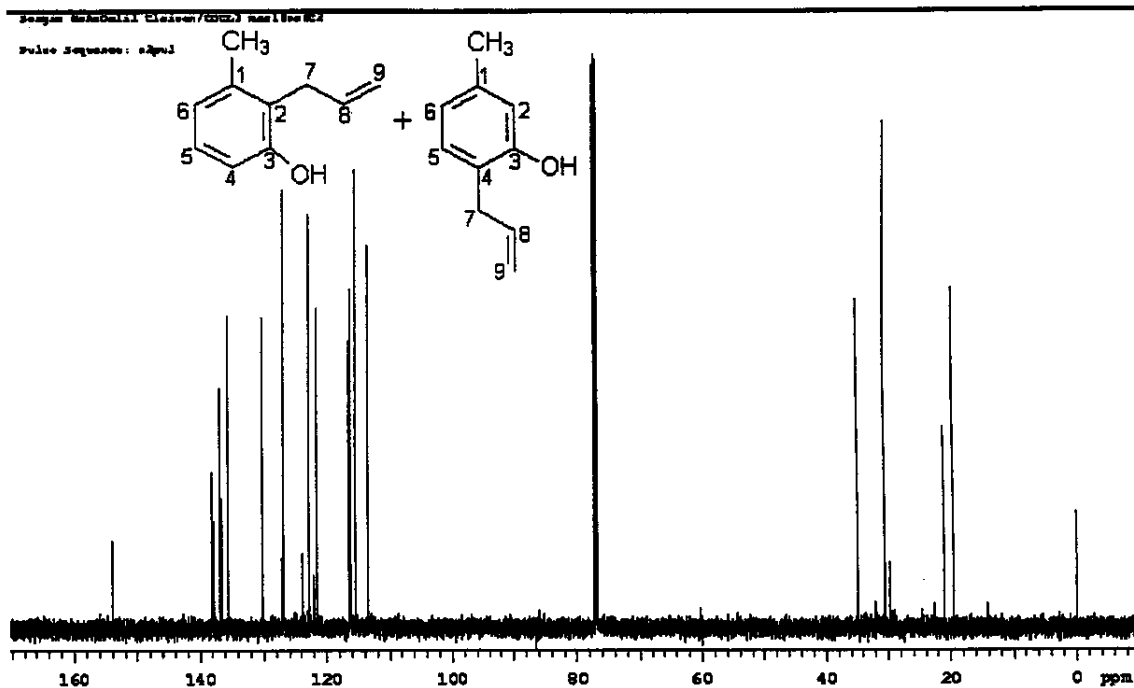
E064: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de diferença de nOe (Cyclenoe) do 3-aliloxi-acetilbenzeno **33** ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).



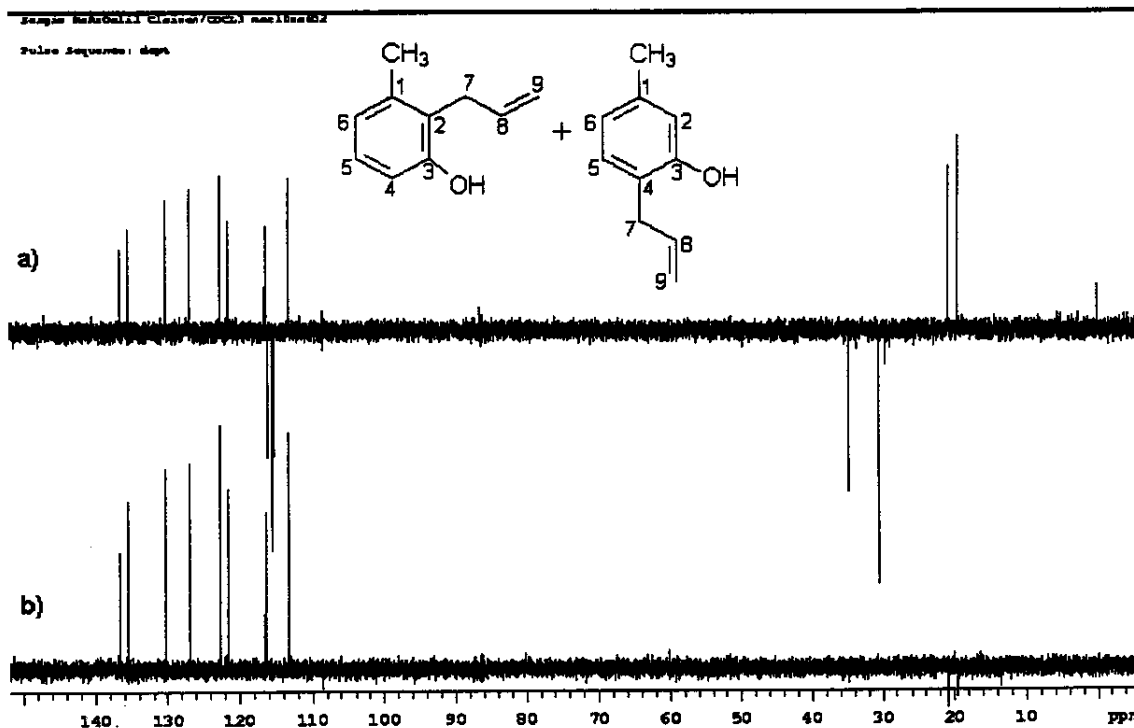
E065: Espectro no infravermelho (filme) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b.



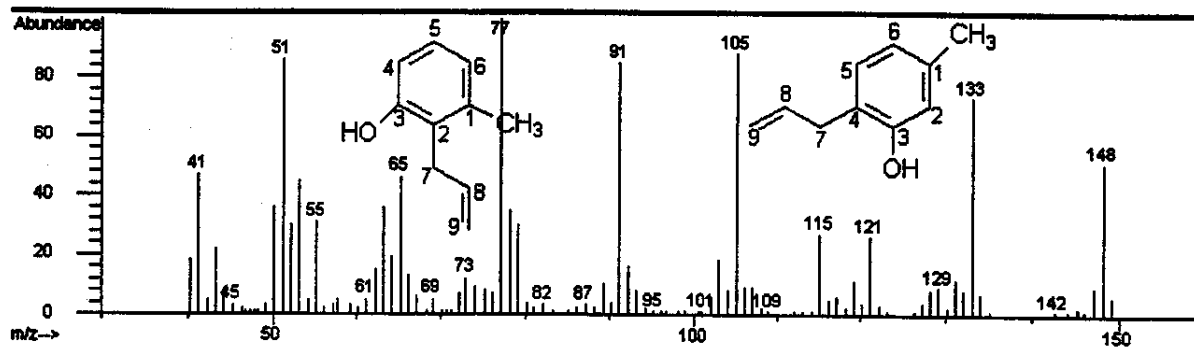
E066: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b.



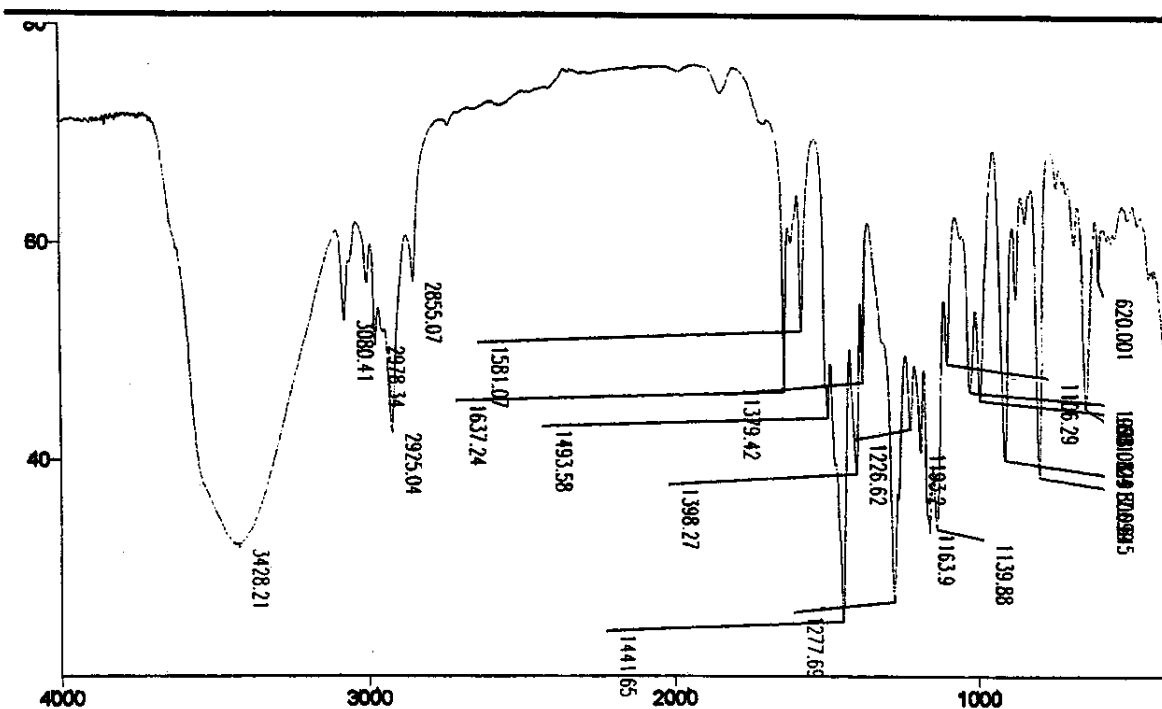
E067: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) da mistura do 2-*alil*-3-hidroxi-metilbenzeno **19a** e 4-*alil*-3-hidroxi-metilbenzeno **19b**.



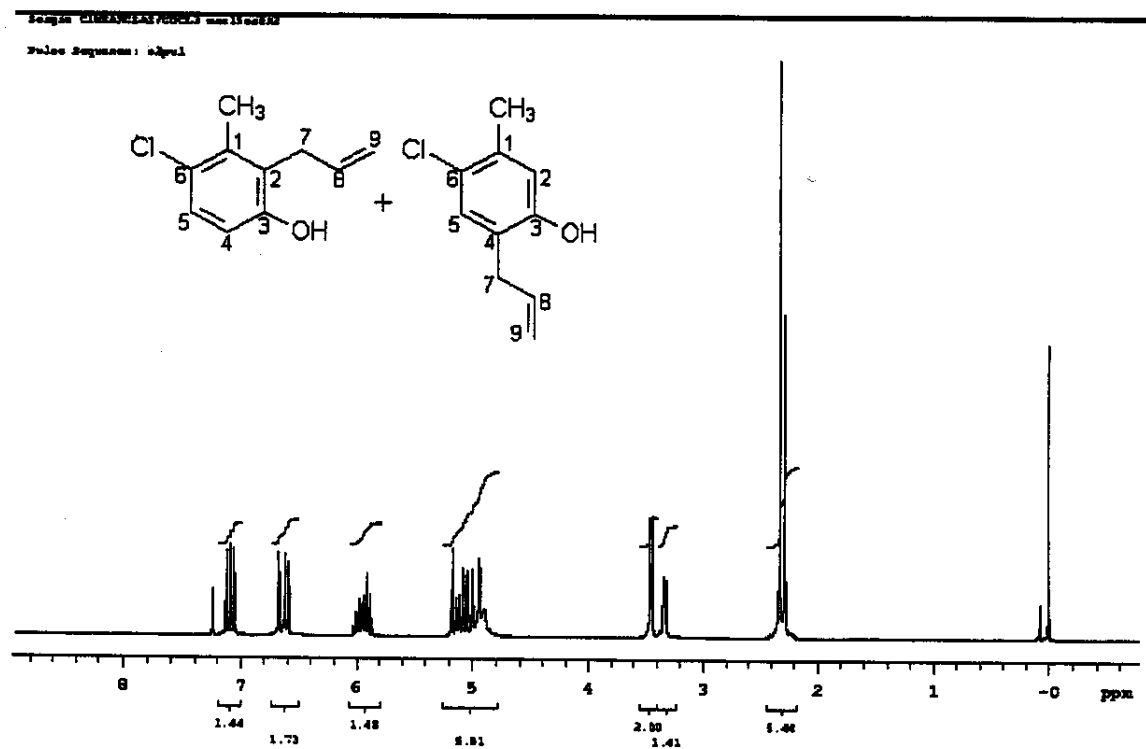
E068: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ da mistura do 2-*alil*-3-hidroxi-metilbenzeno **19a** e 4-*alil*-3-hidroxi-metilbenzeno **19b**.



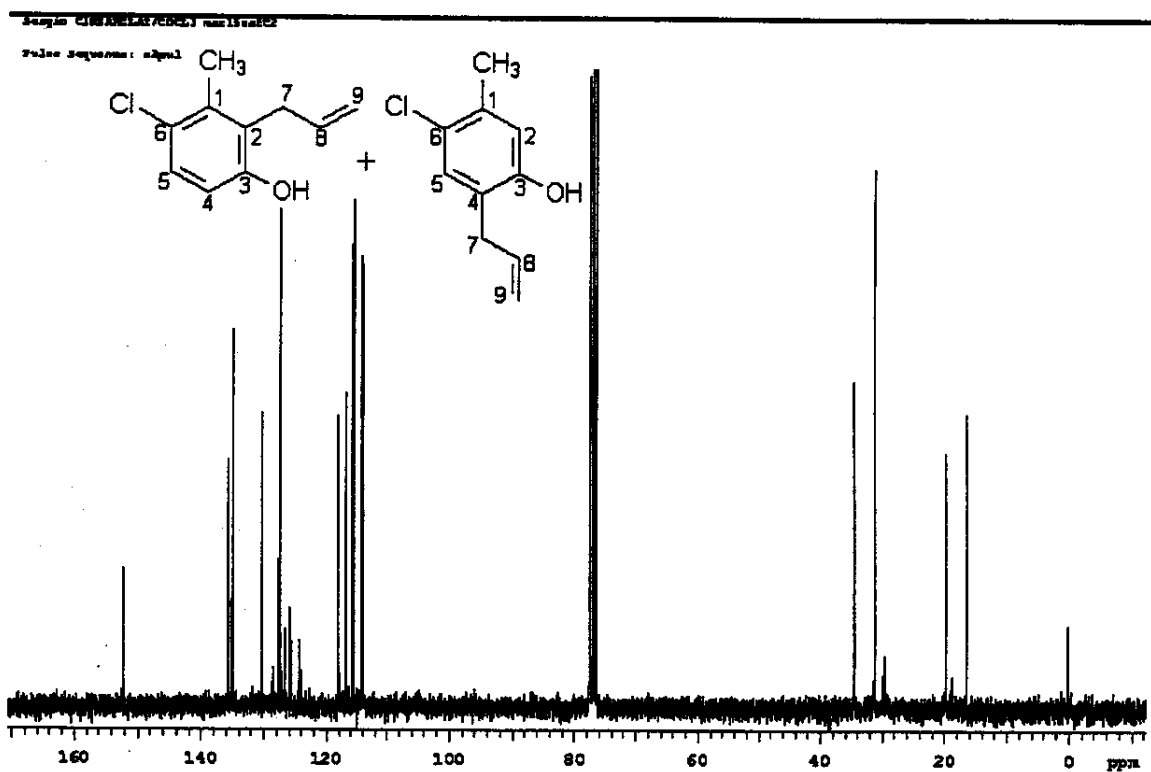
E069: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19a e 4-alil-3-hidroxi-metilbenzeno 19b.



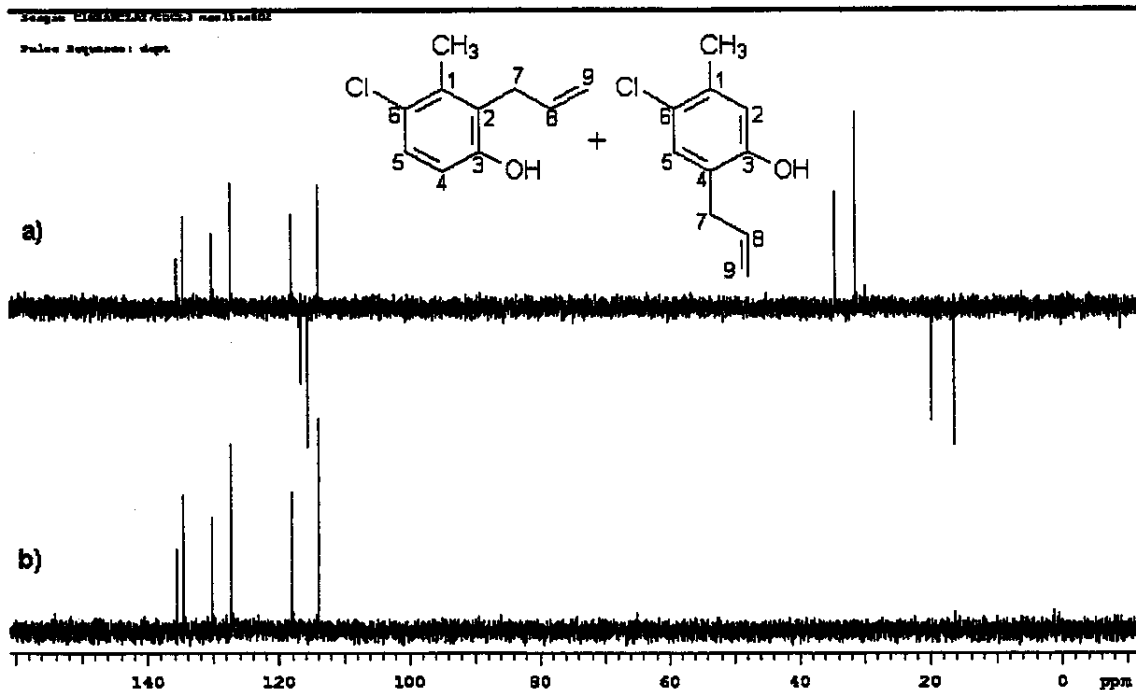
E070: Espectro no infravermelho (filme) da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b.



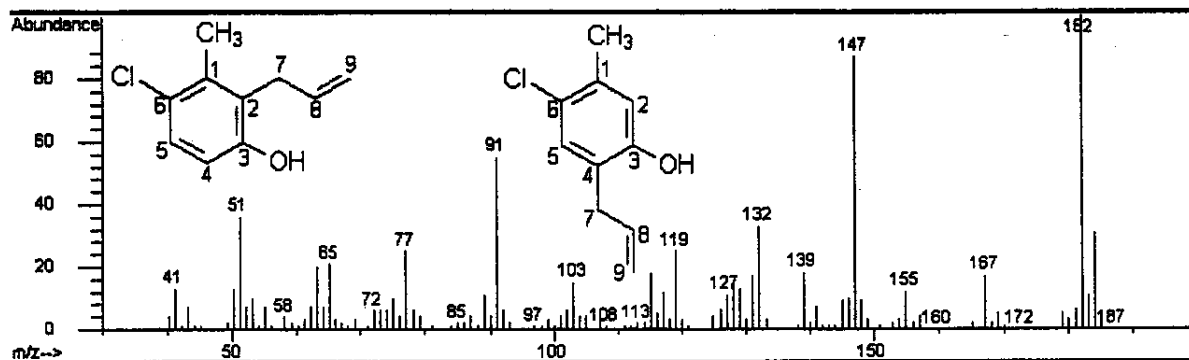
E071: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) da mistura do 2-aliil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-aliil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b.



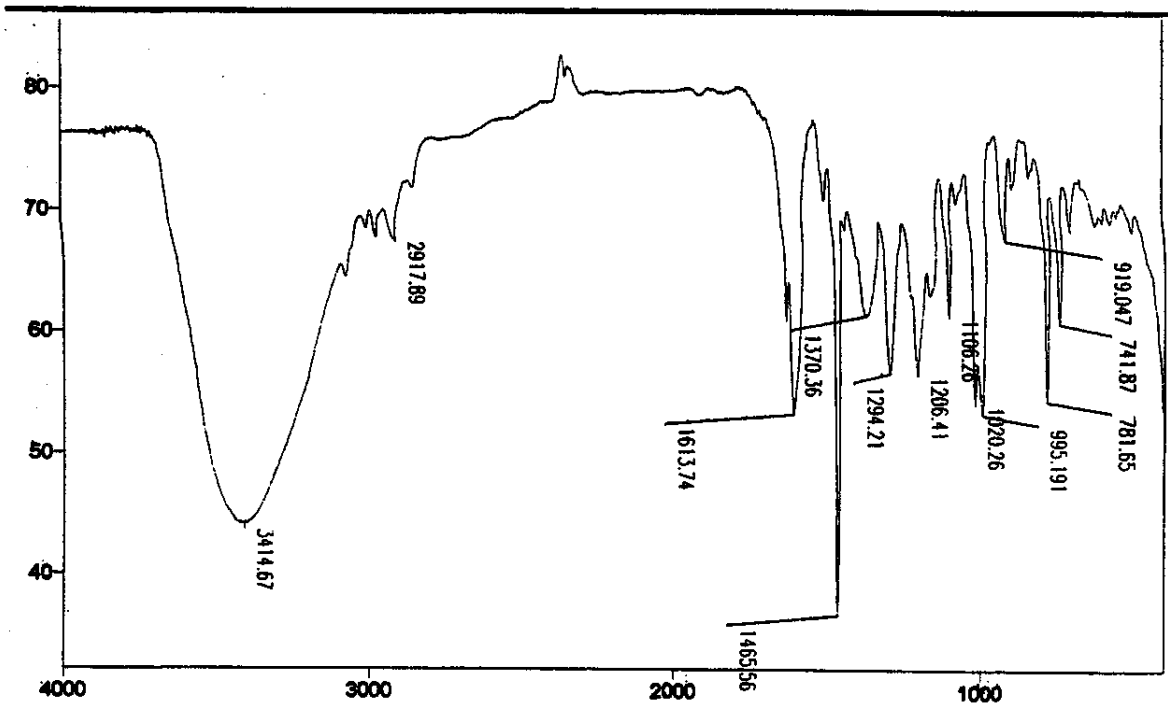
E072: Espectro de RMN de ¹³C (1H) (75,5 MHz; CDCl₃; δ_{CDCl₃} 77,00) da mistura do 2-aliil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-aliil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b.



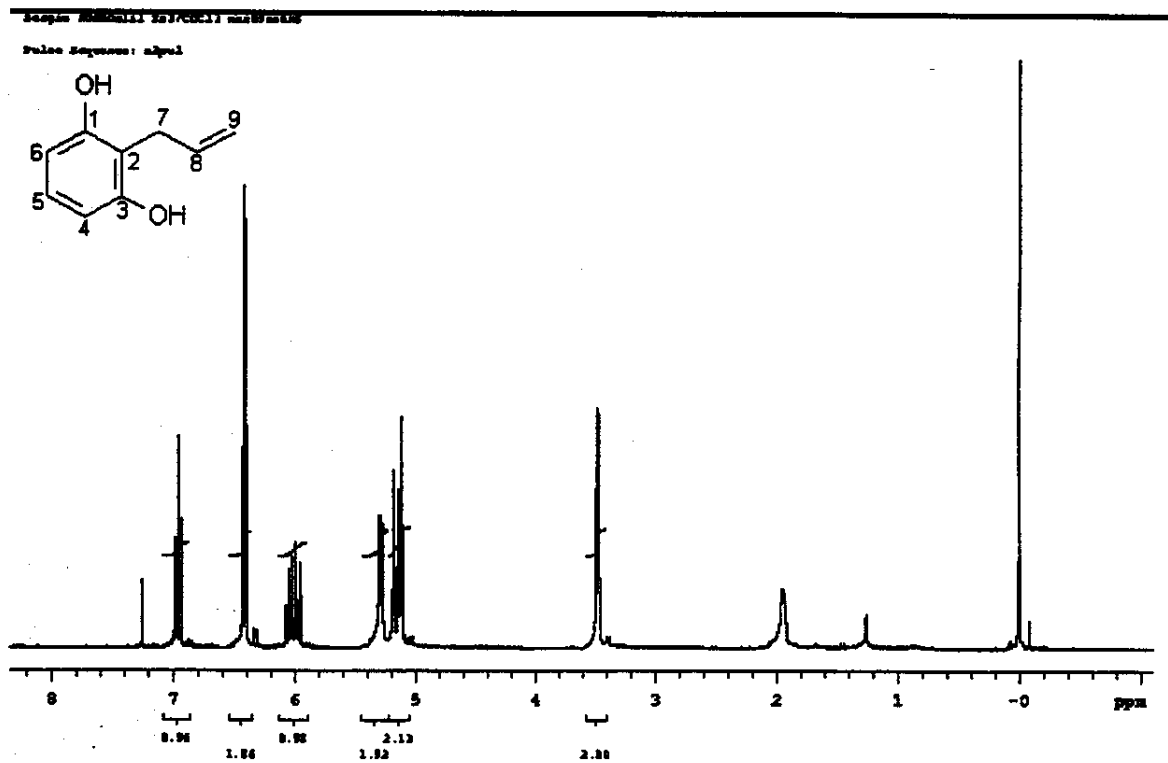
E073: Espectro de RMN de ¹³C (75,5 MHz; CDCl₃) a) DEPT 135° b) DEPT 90° da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b.



E074: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da mistura do 2-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21a e 4-alil-6-cloro-3-hidroxi-metilbenzeno 21b.



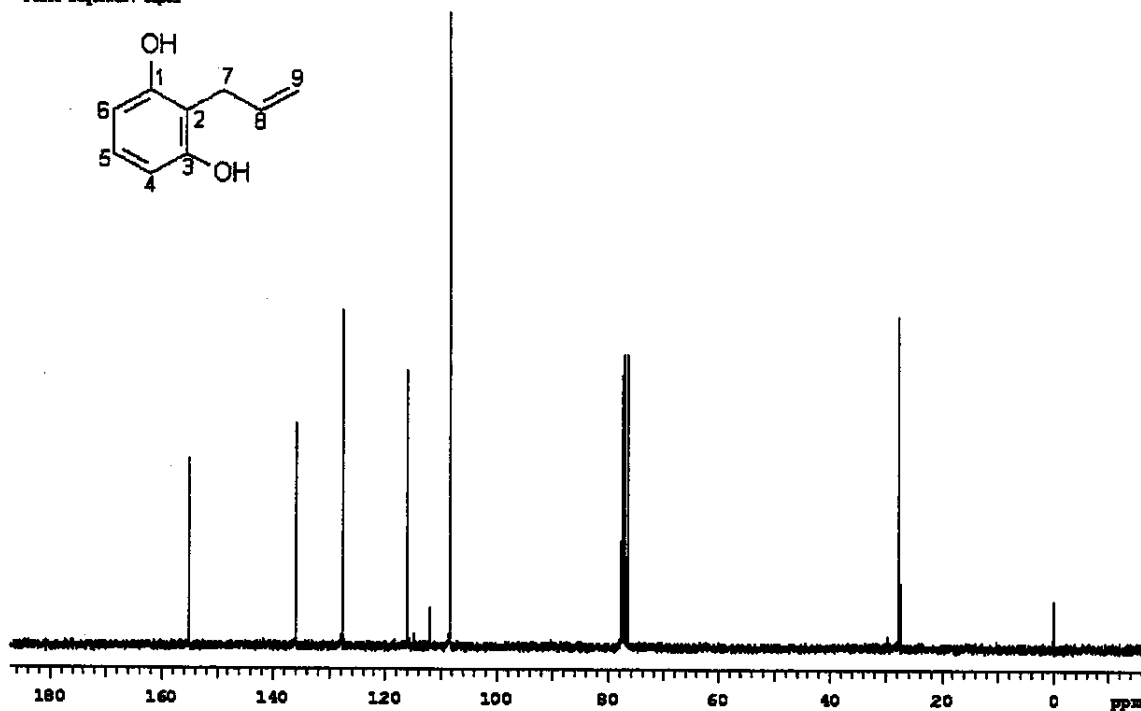
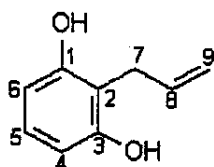
E075: Espectro no infravermelho (filme) do 2-*alil*-1,3-diidroxibenzeno **23a**.



E076: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 2-*alil*-1,3-diidroxibenzeno **23a**.

Sample: 20100113_01/CDCl3_msd010101

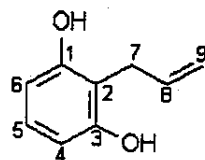
Pulse Sequence: zgpg30



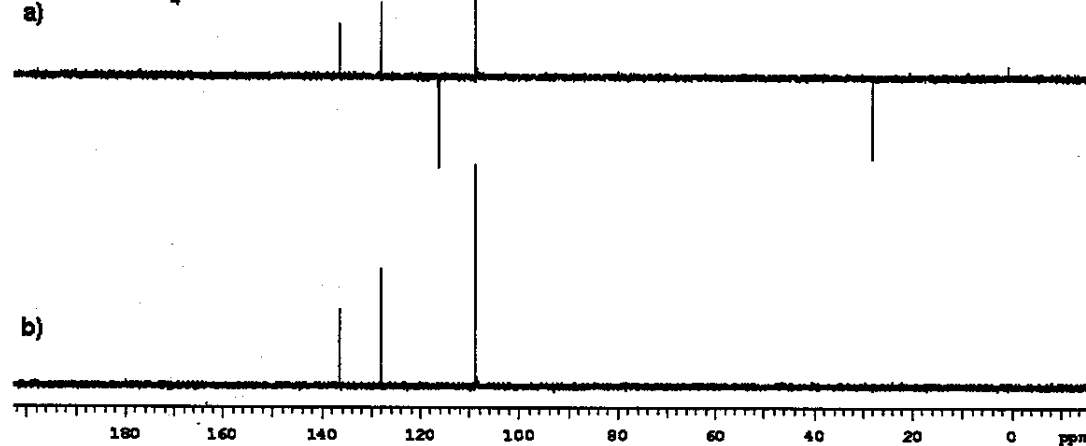
E077: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (75,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-aliil-1,3-diidroxibenzeno 23a.

Sample: 20100113_01/CDCl3_msd010101

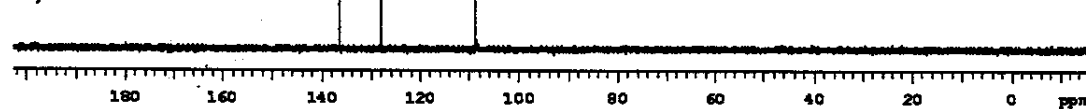
Pulse Sequence: dept



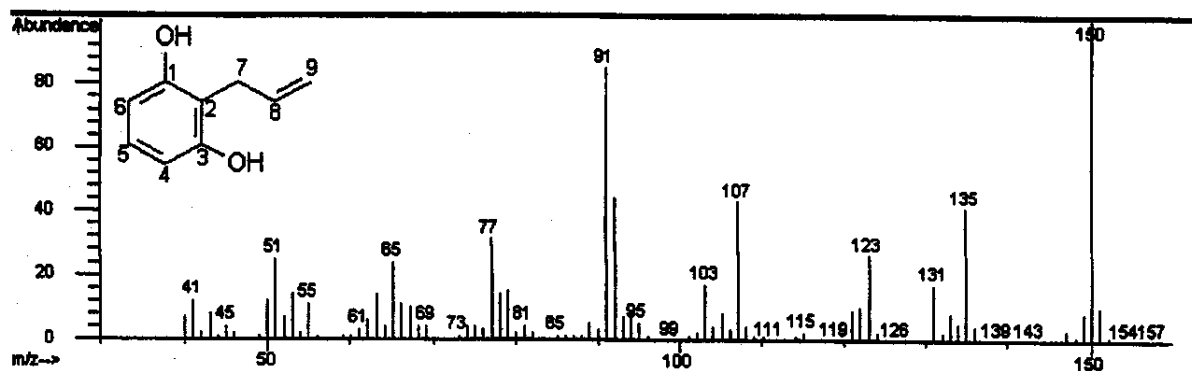
a)



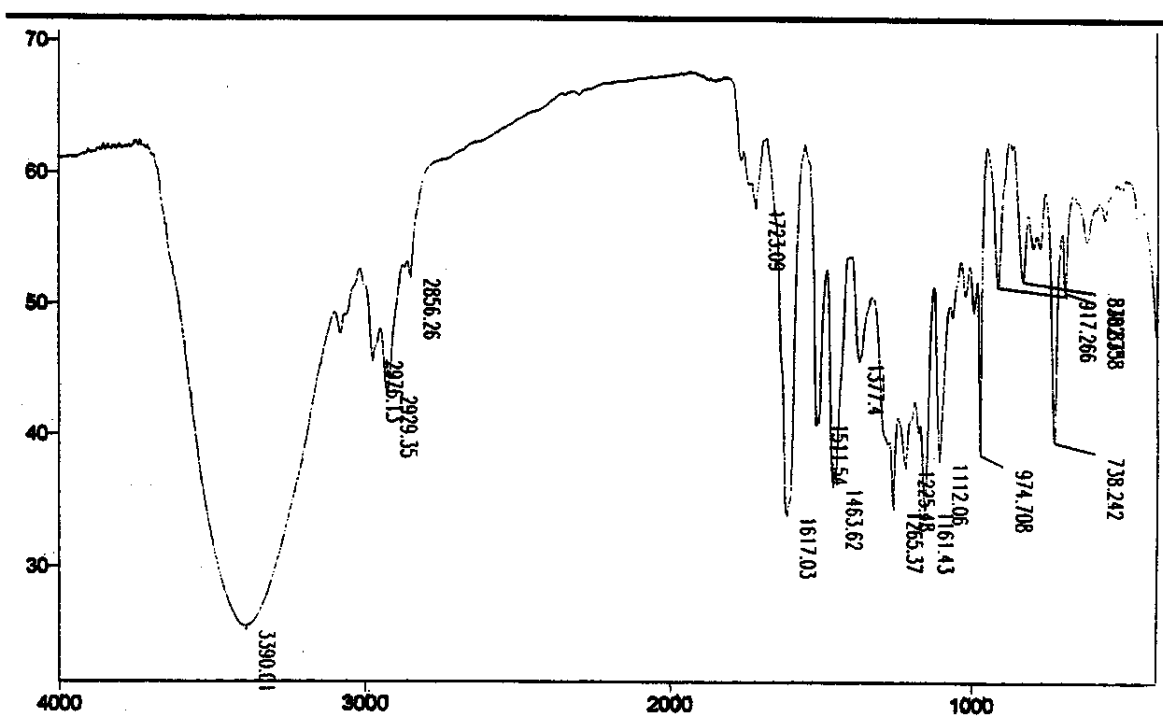
b)



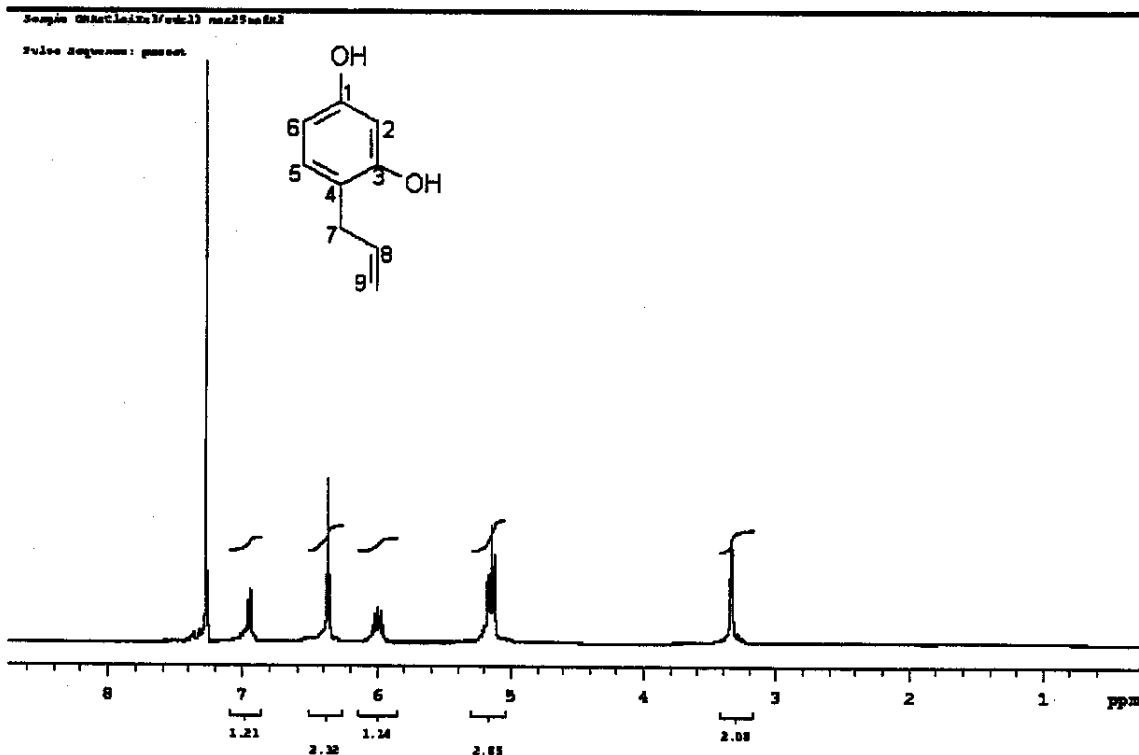
E078: Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-aliil-1,3-diidroxibenzeno 23a.



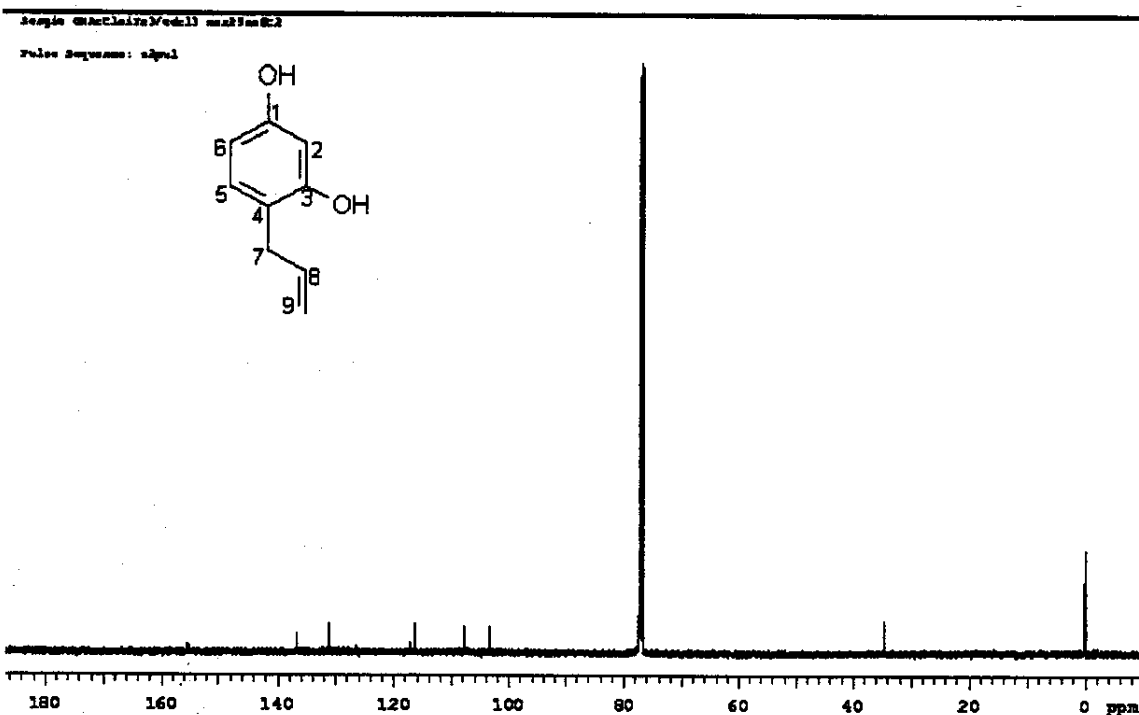
E079: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-*alil*-1,3-dihidroxi**benzeno 23a**.



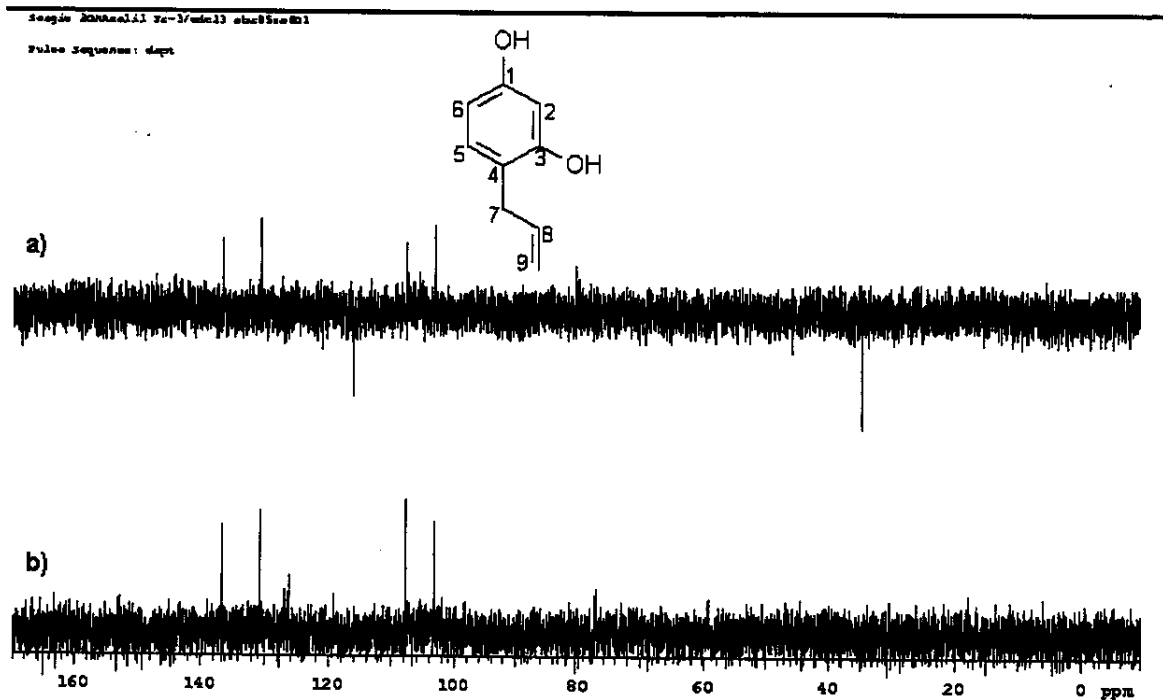
E080: Espectro no infravermelho (filme) do 4-*alil*-1,3-dihidroxi**benzeno 23b**.



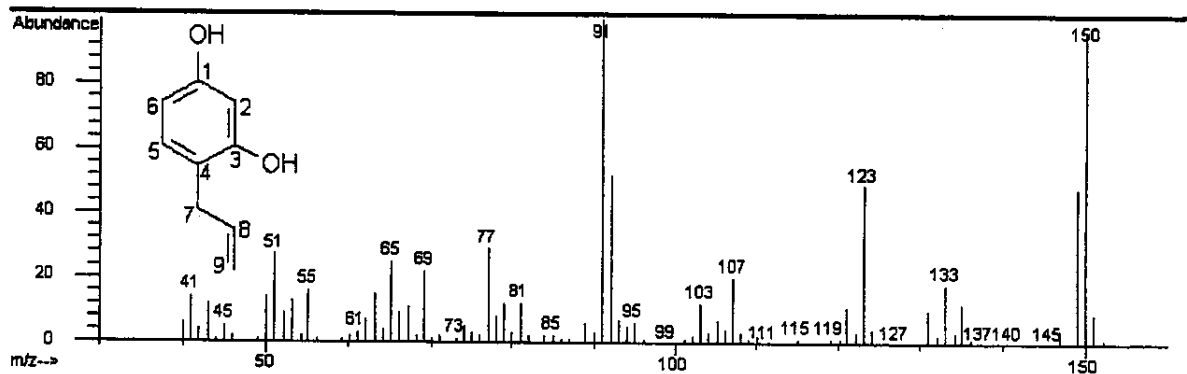
E081: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-*alil*-1,3-diidroxi**benzeno** 23b.



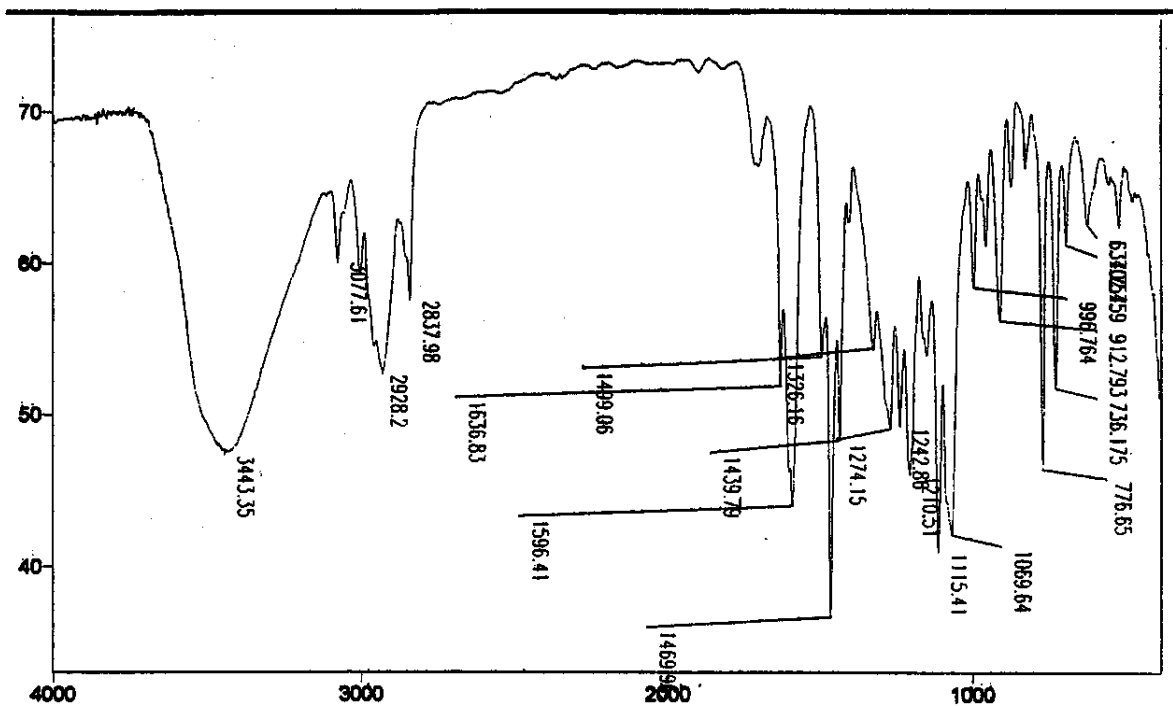
E082: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (75,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-*alil*-1,3-diidroxi**benzeno** 23b.



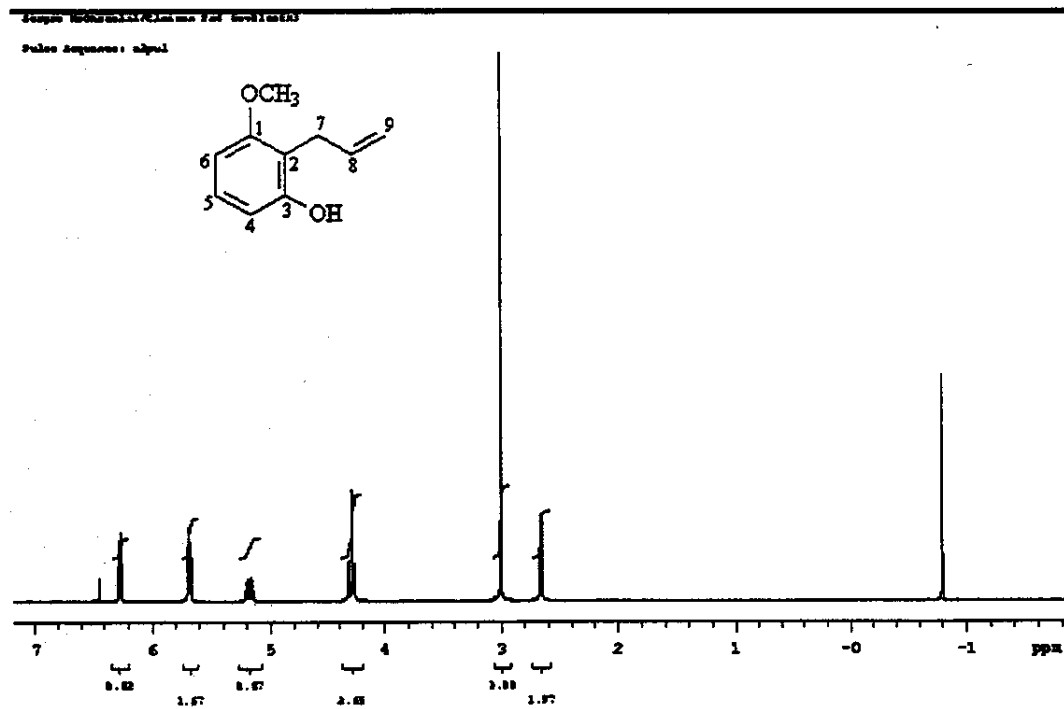
E083: Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135 $^\circ$ b) DEPT 90 $^\circ$ do 4-*alil*-1,3-diidroxibenzeno 23b.



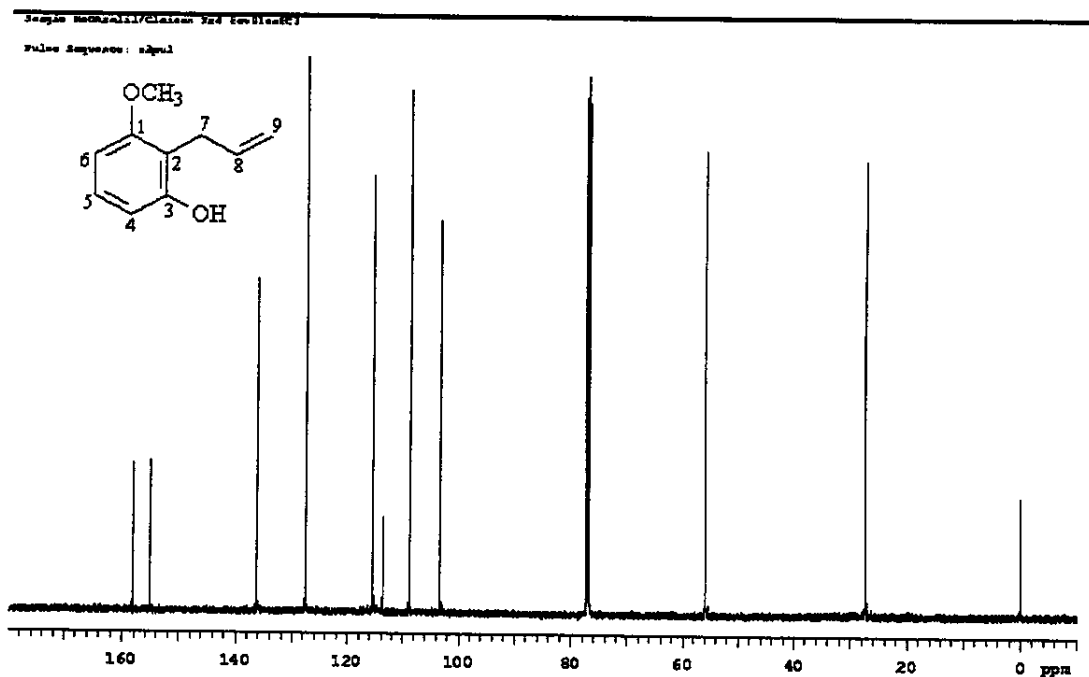
E084: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-*alil*-1,3-diidroxibenzeno 23b.



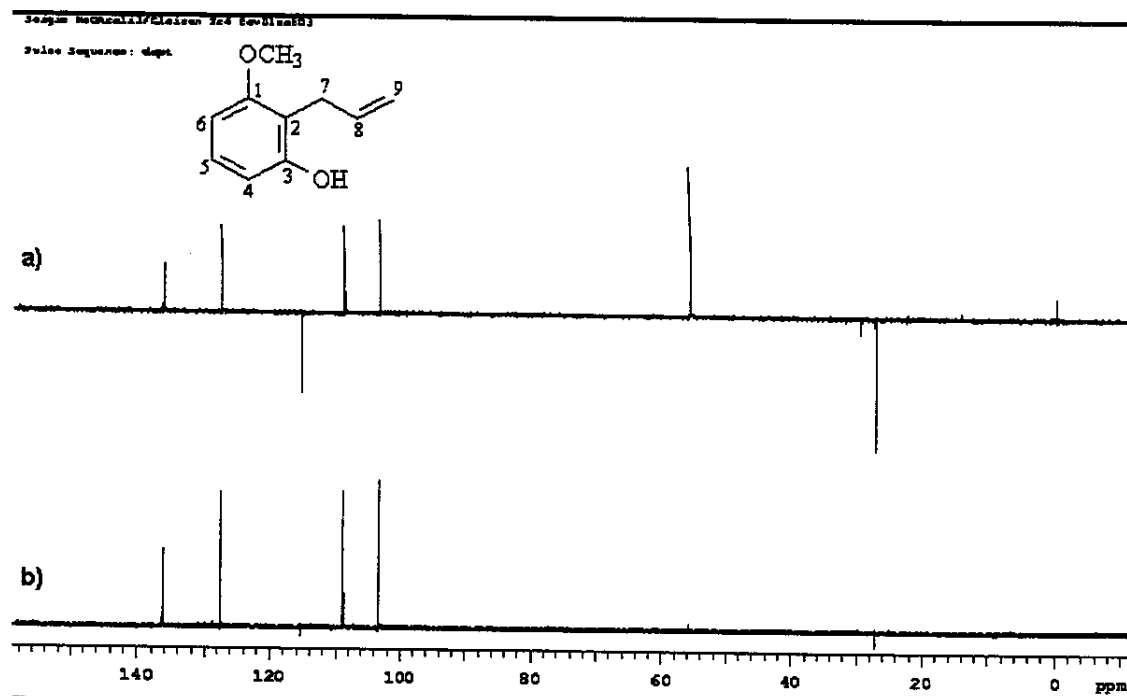
E085: Espectro no infravermelho (filme) do 2-aliil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a.



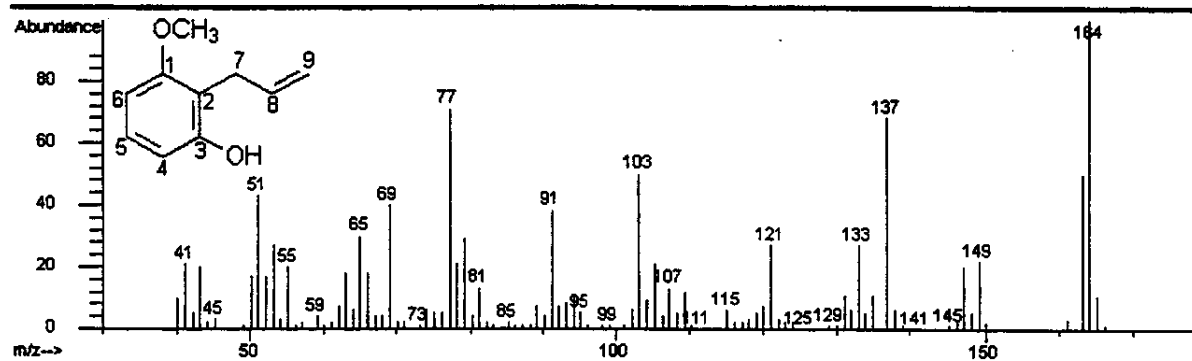
E086: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 2-aliil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a.



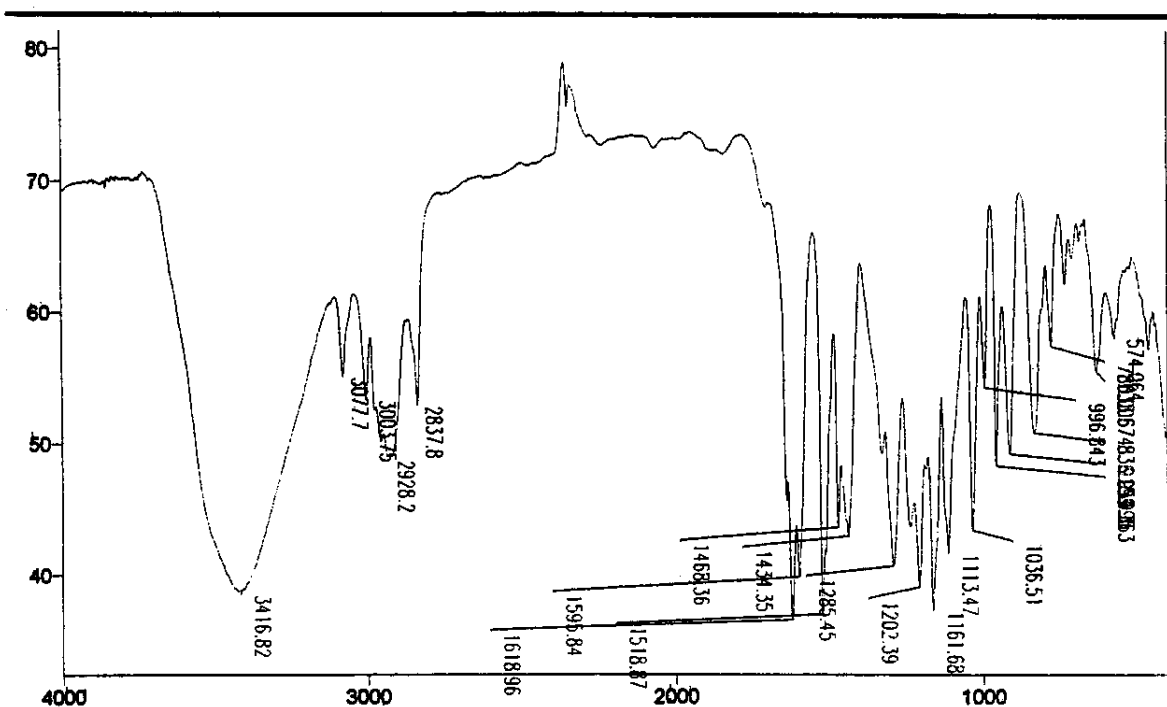
E087: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-aliil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a.



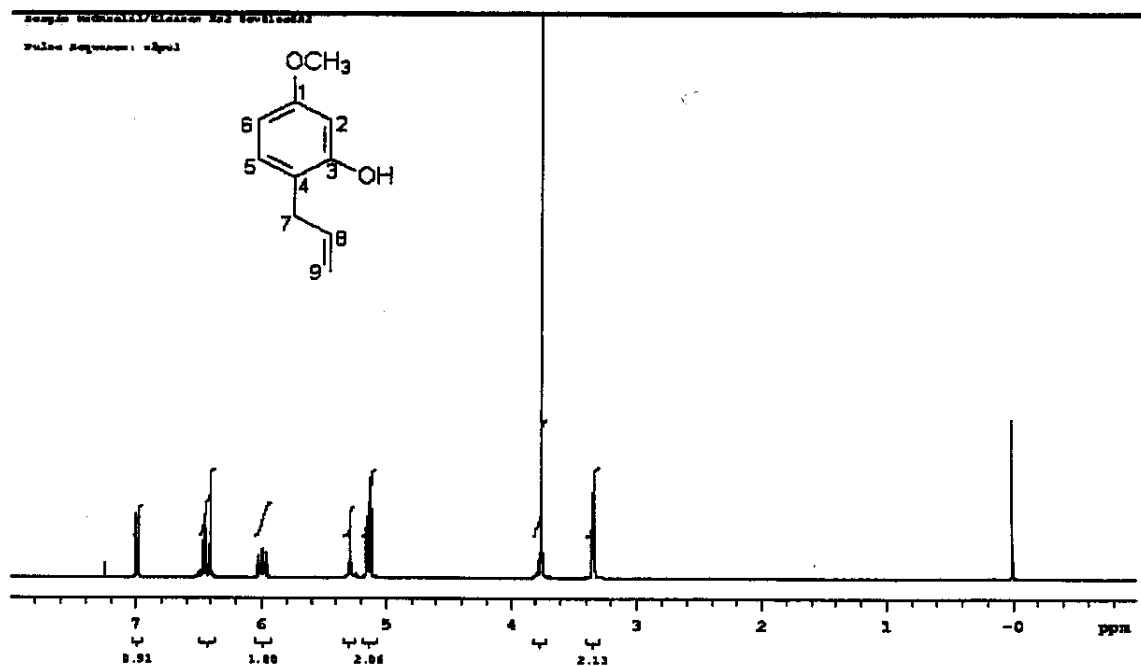
E088: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-aliil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a.



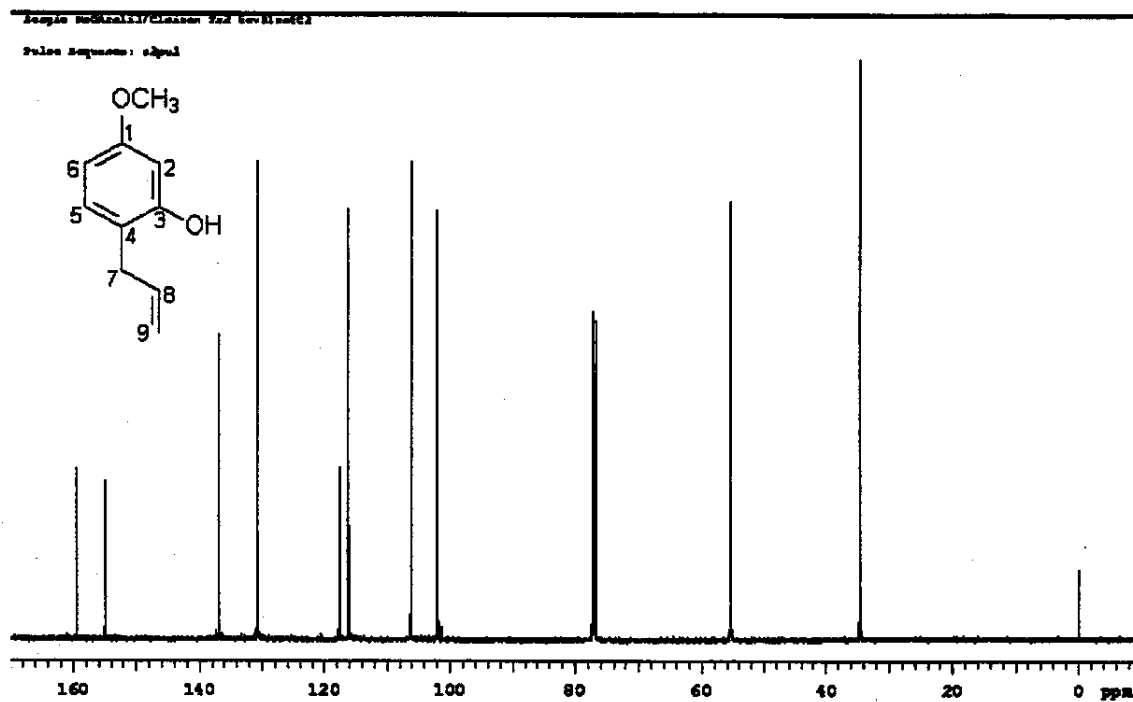
E089: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-*alil*-3-hidroxi-metoxibenzeno 24a.



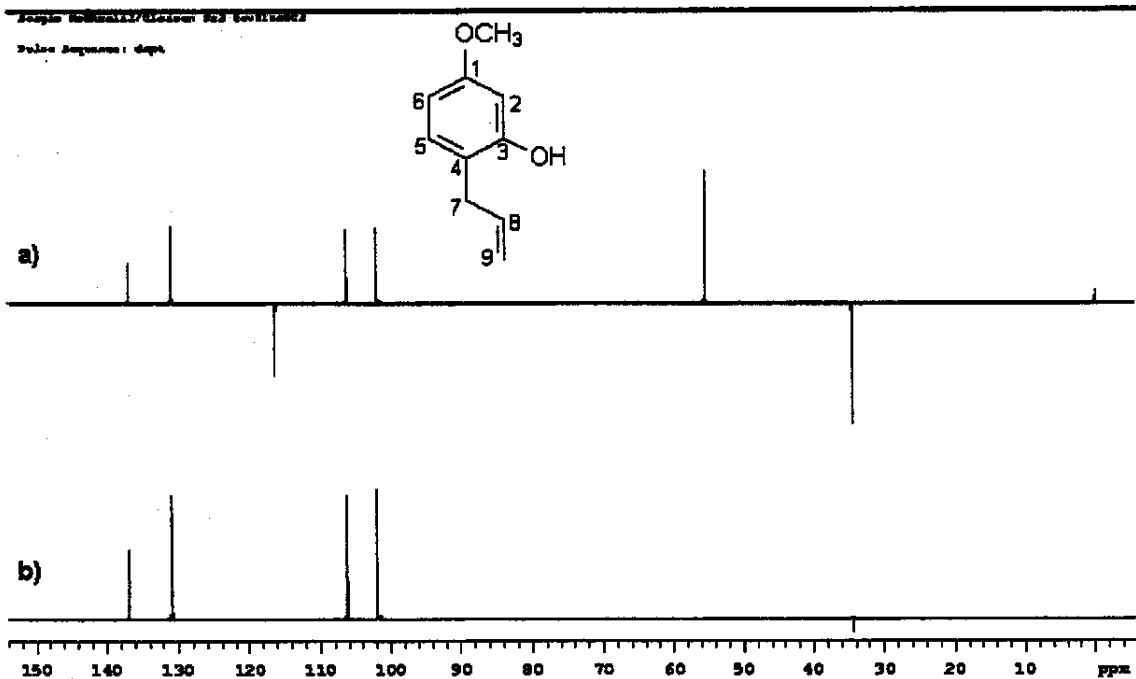
E090: Espectro no infravermelho (filme) do 4-*alil*-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b.



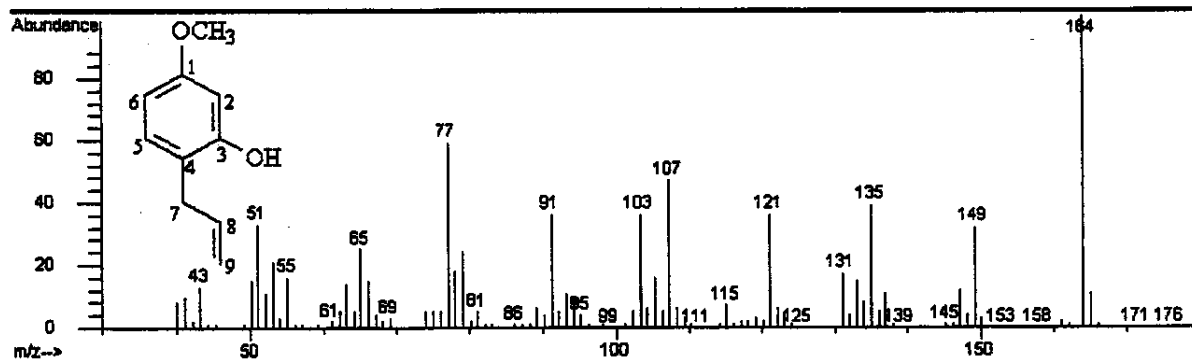
E091: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-*alil*-3-hidroxi-metoxibenzeno **24b**.



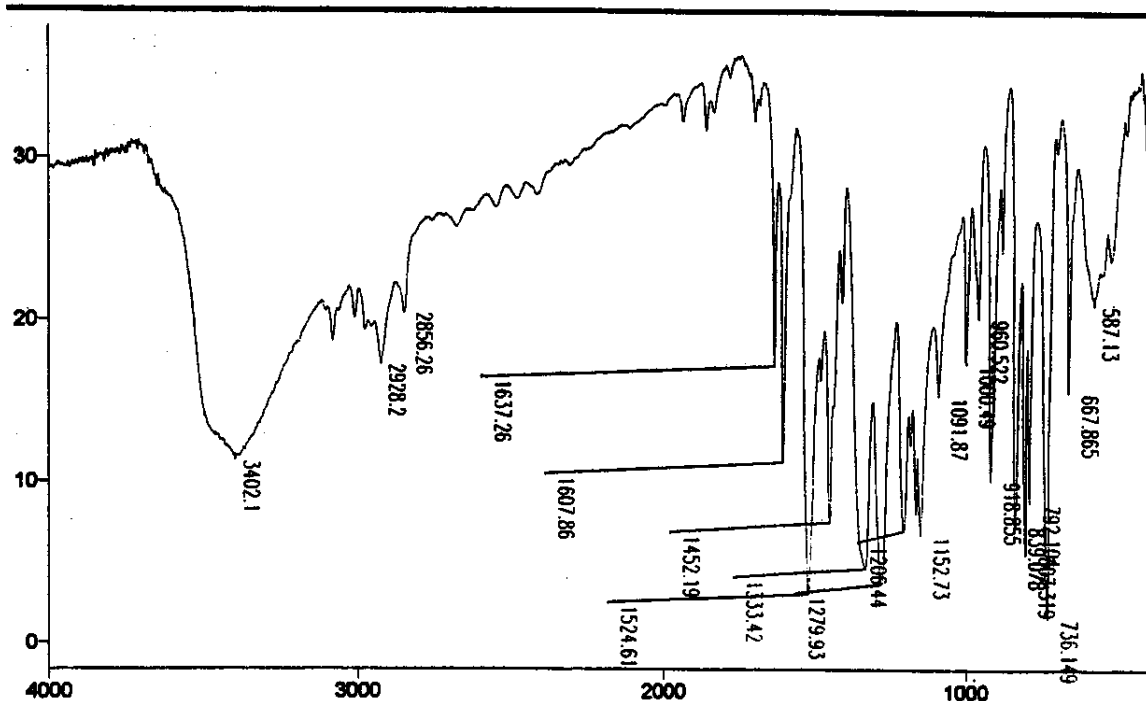
E092: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-*alil*-3-hidroxi-metoxibenzeno **24b**.



E093: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 4-aliil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b.



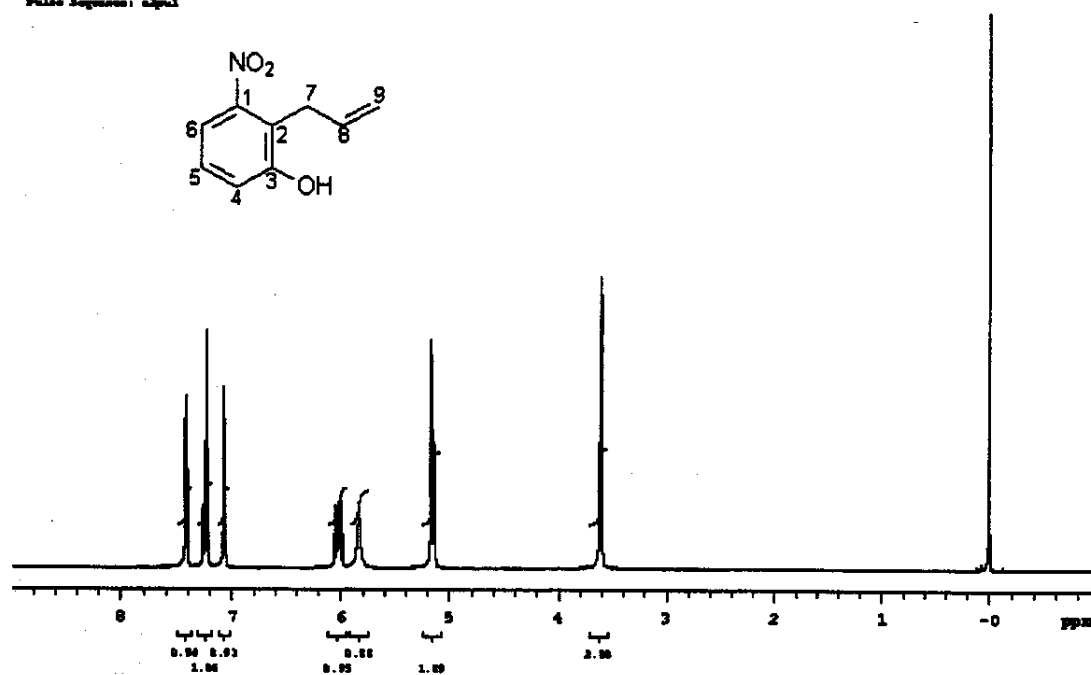
E094: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-aliil-3-hidroxi-metoxibenzeno 24b.



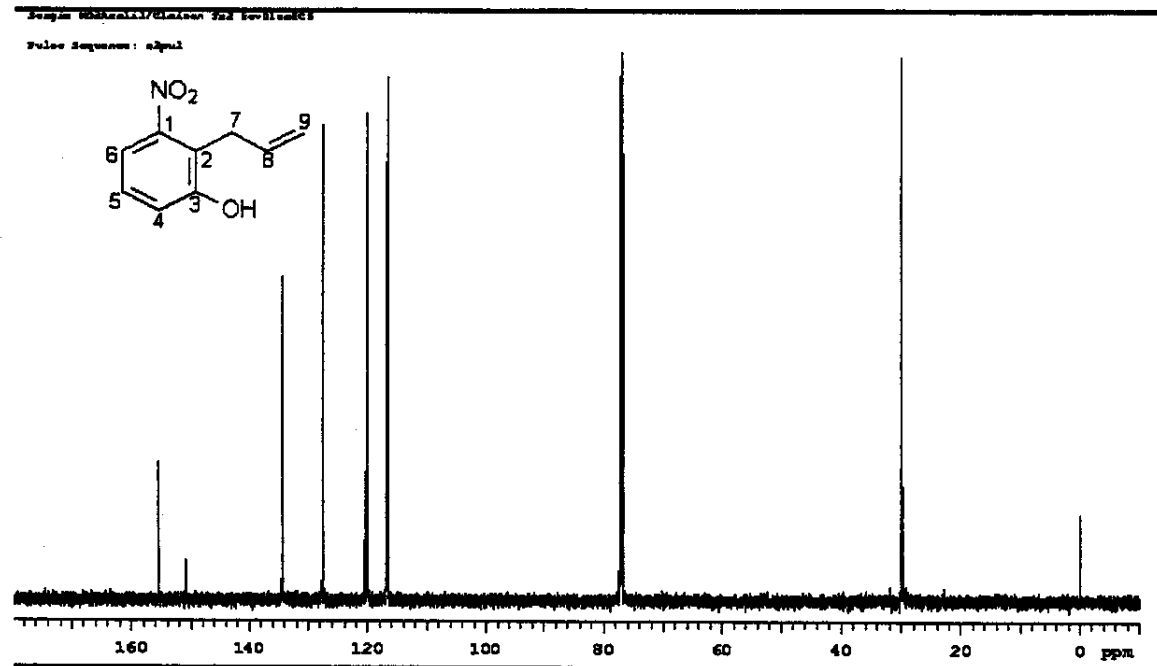
E095: Espectro no infravermelho (filme) do 2-allyl-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a.

Ampliação: 1000000/1000000 722 500-1000000

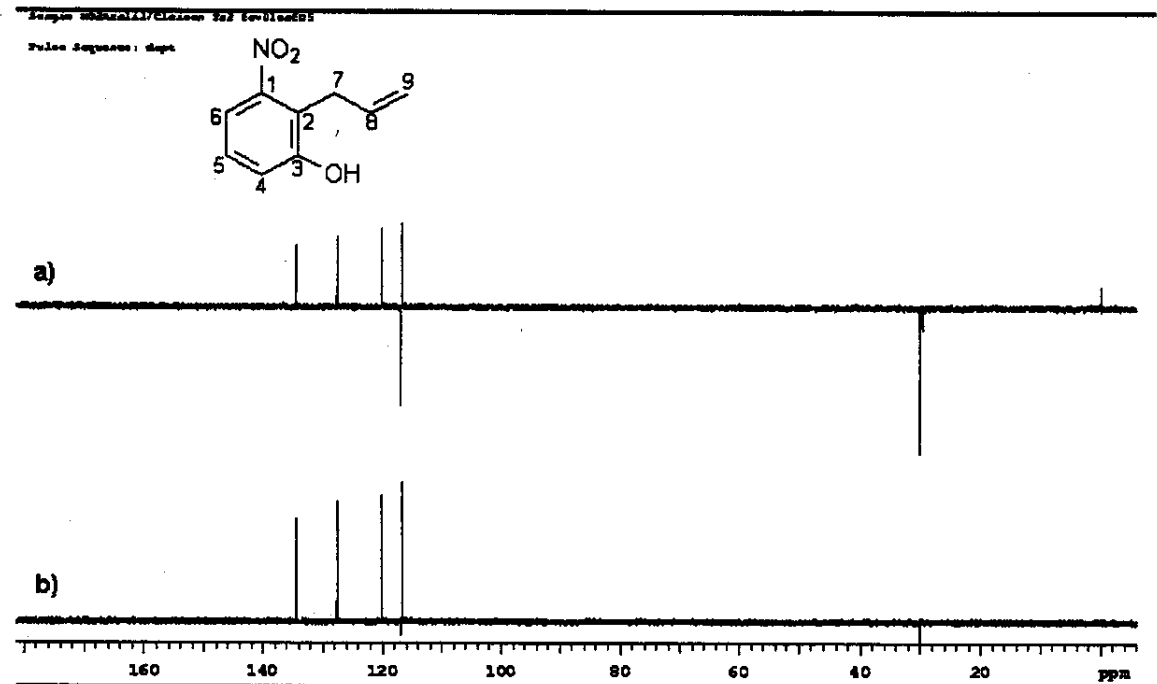
Pulsos Acquisicao: 100000



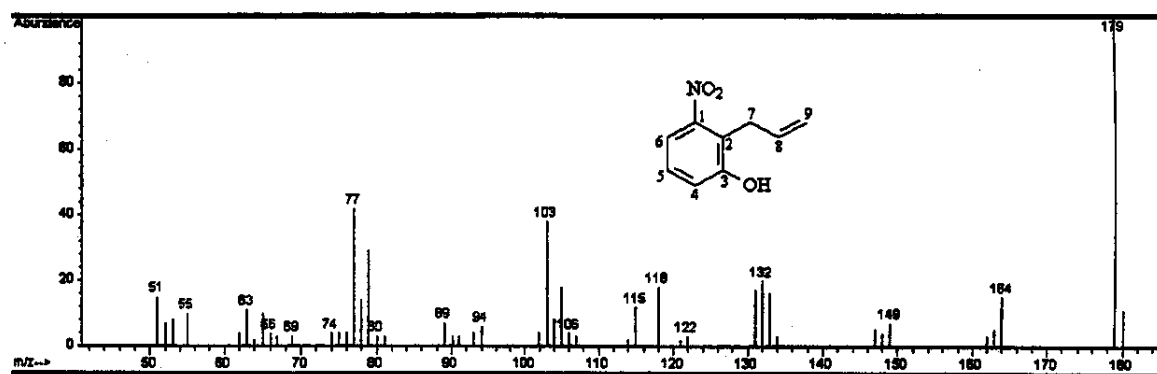
E096: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) do 2-allyl-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a.



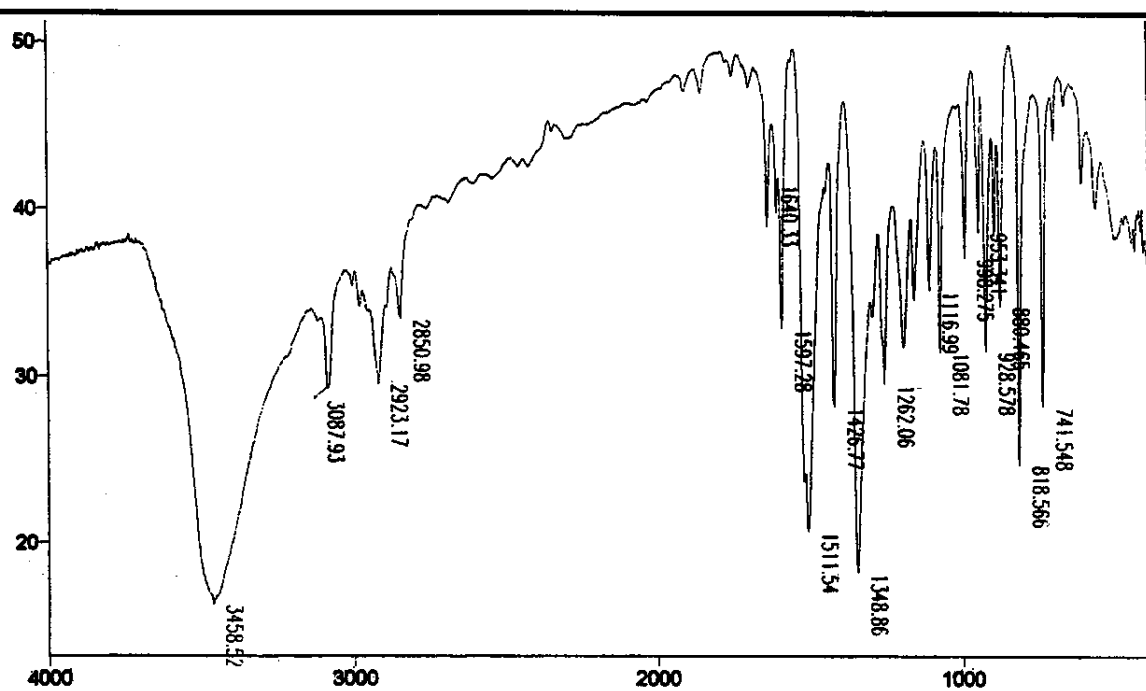
E097: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 2-aliil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a.



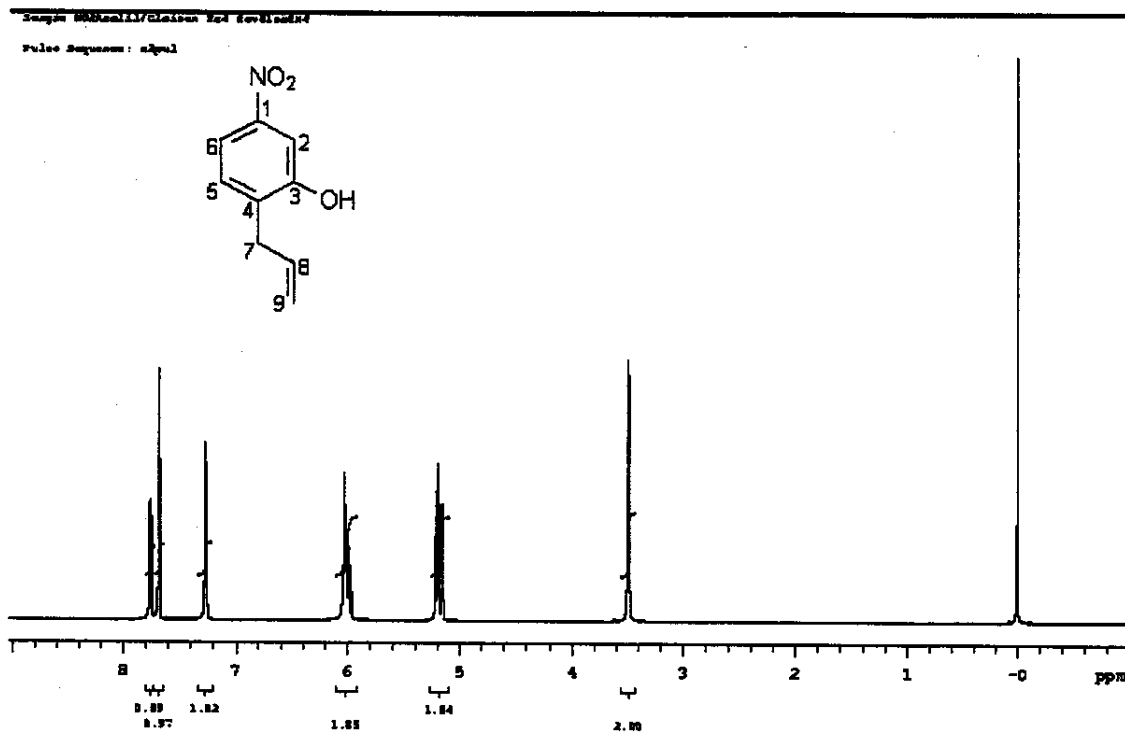
E098: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 2-aliil-3-hidroxi-nitrobenzeno 26a.



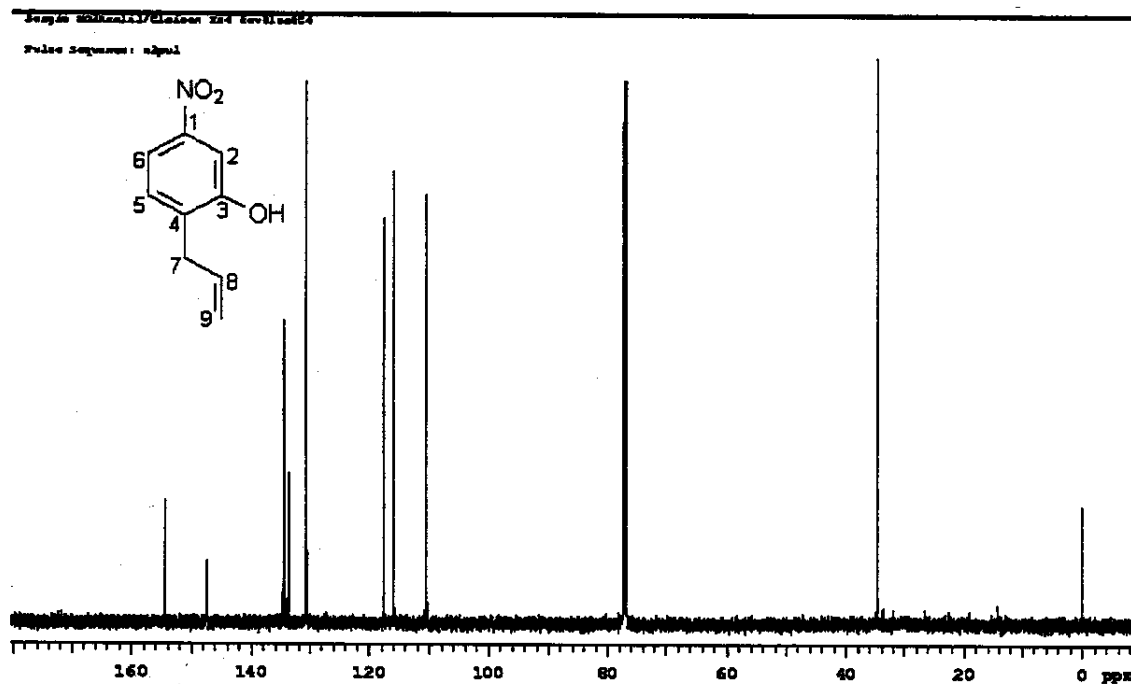
E099: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 2-allyl-3-hidroxi-nitrobenzeno **26a**.



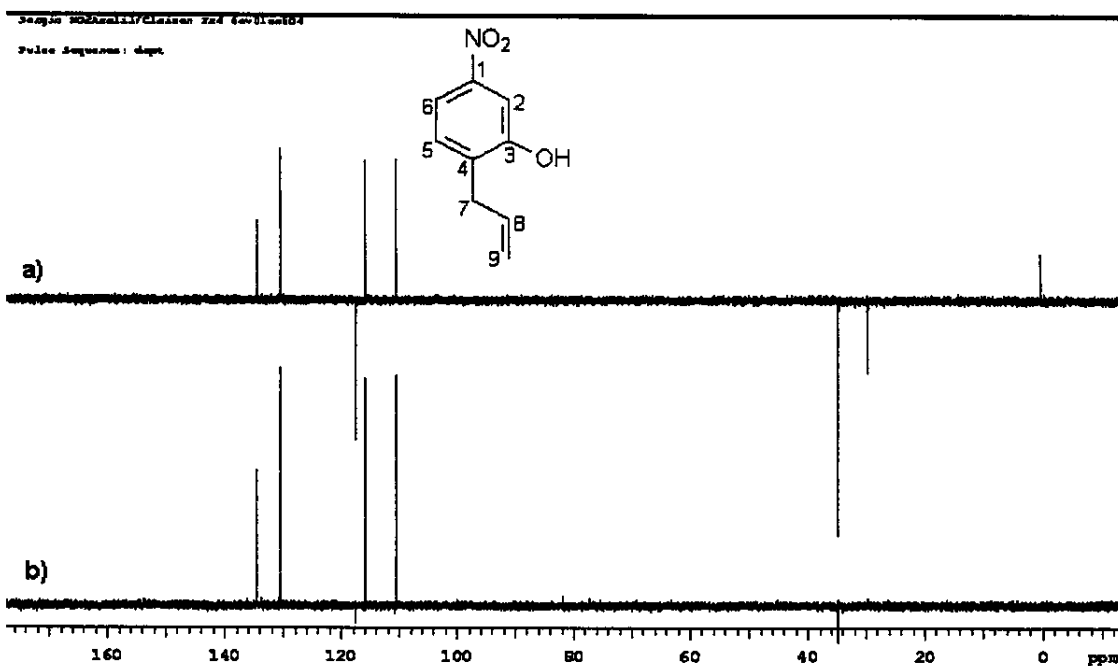
E100: Espectro no infravermelho (filme) do 4-allyl-3-hidroxi-nitrobenzeno **26b**.



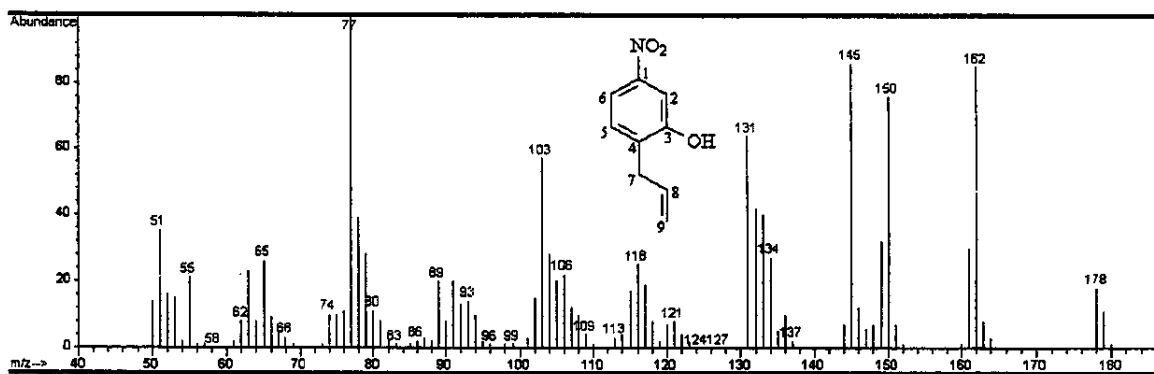
E101: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 4-*alil*-3-hidroxi-nitrobenzeno **26b**.



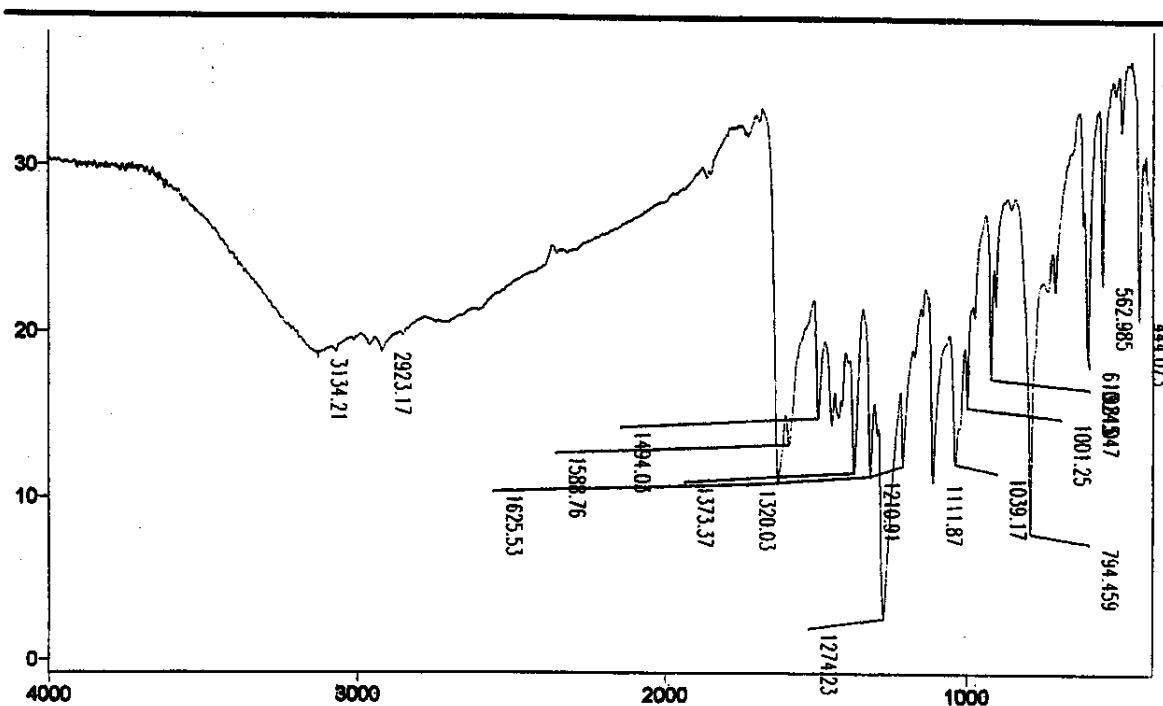
E102: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 4-*alil*-3-hidroxi-nitrobenzeno **26b**.



E103: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 4-aliil-3-hidroxi-nitrobenzo 26b.



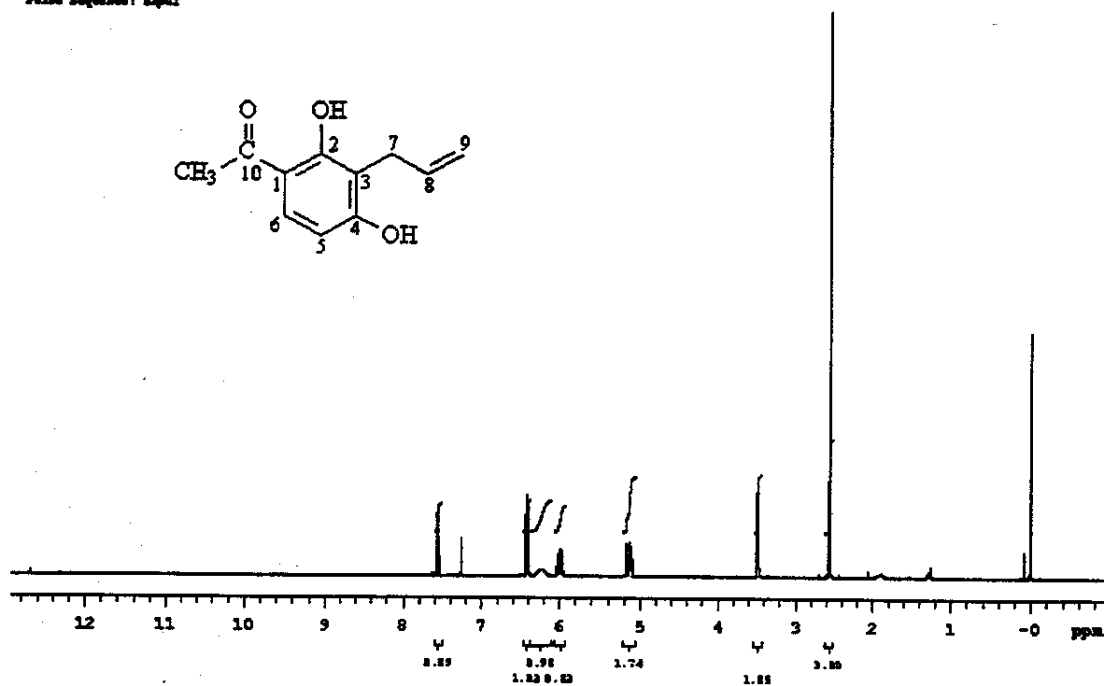
E104: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 4-aliil-3-hidroxi-nitrobenzo 26b.



E105: Espectro no infravermelho (filme) do 3-alil-2,4-dihidroxi-acetofenona 30a.

Ampla 4-2011, 20000000/0013 10/10/2011

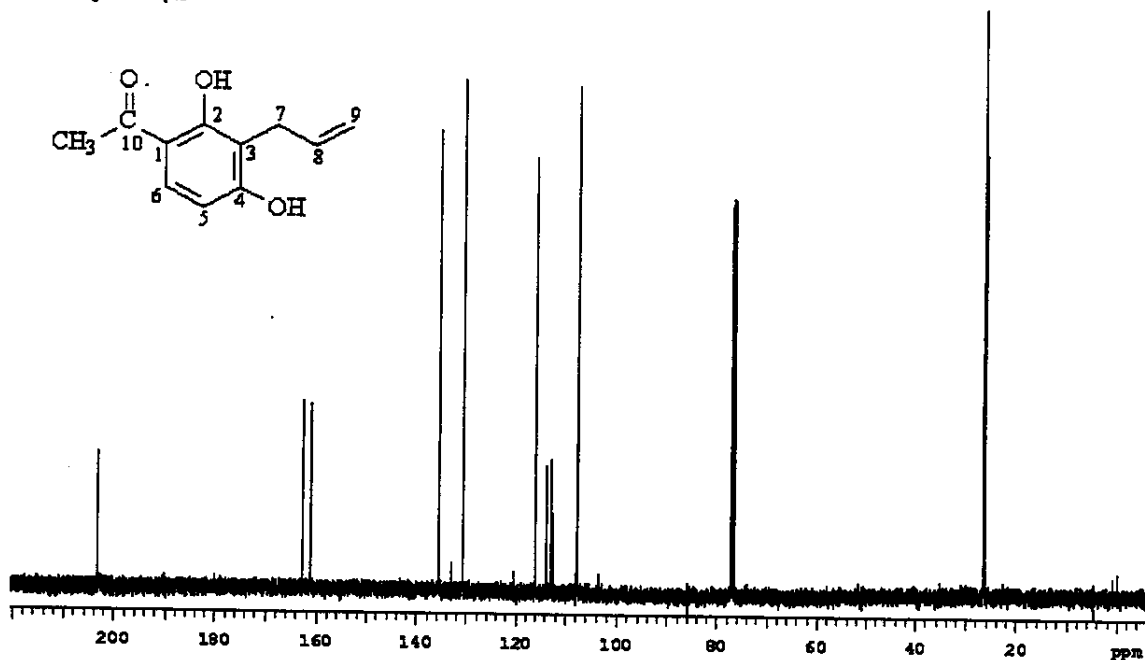
Trilce sequencia: alipol



E106: Espectro de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00) do 3-alil-2,4-dihidroxi-acetofenona 30a.

Ampliação: 1000/1000000

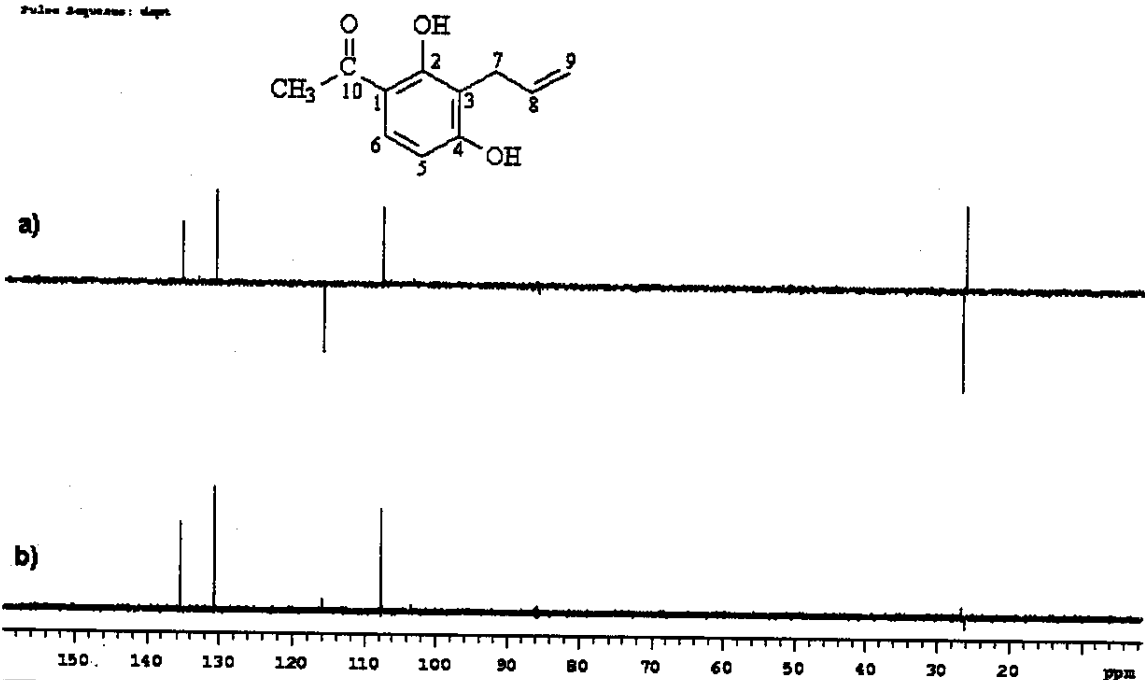
Pulsos sequenciais: 1/1



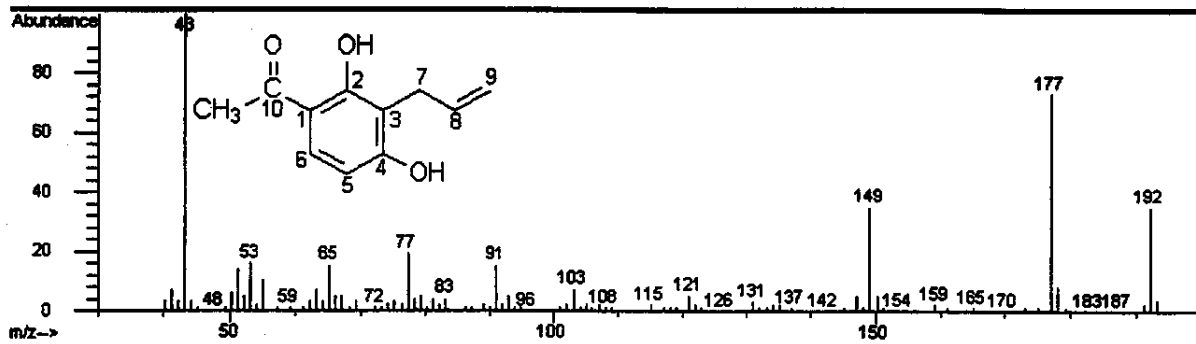
E107: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do 3-allyl-2,4-dihidroacetofenona 30a.

Ampliação: 1000/1000000

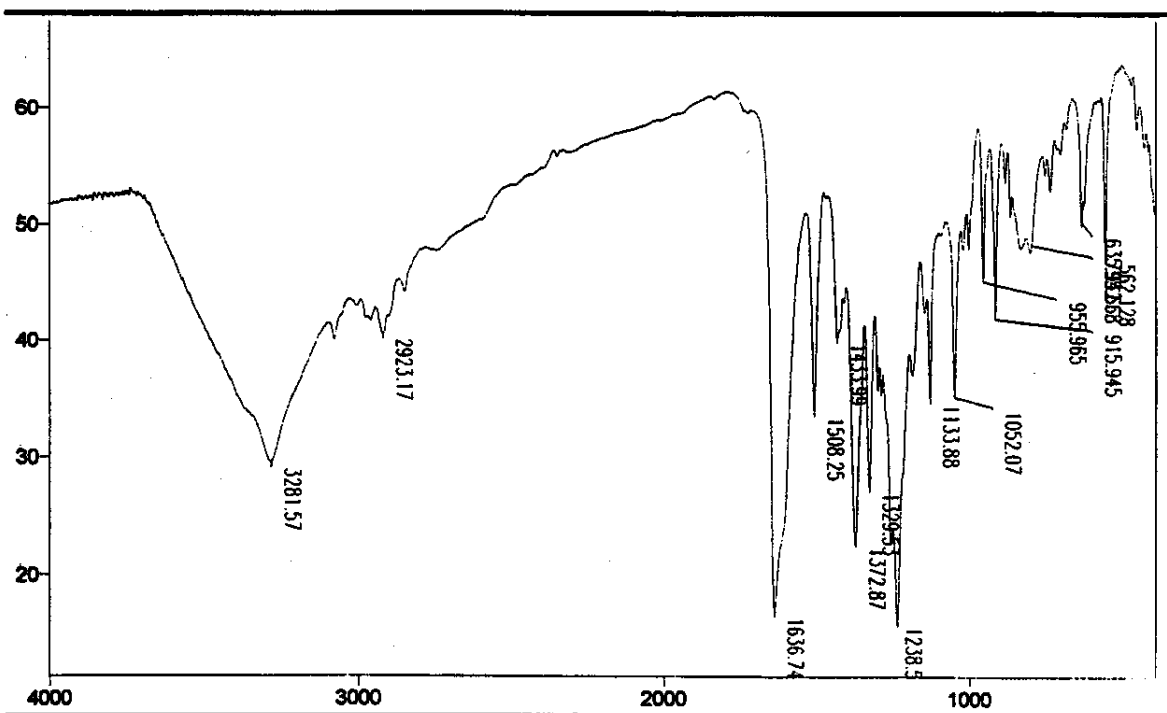
Pulsos sequenciais: dept



E108: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 133° b) DEPT 90° do 3-allyl-2,4-dihidroxi-acetofenona 30a.



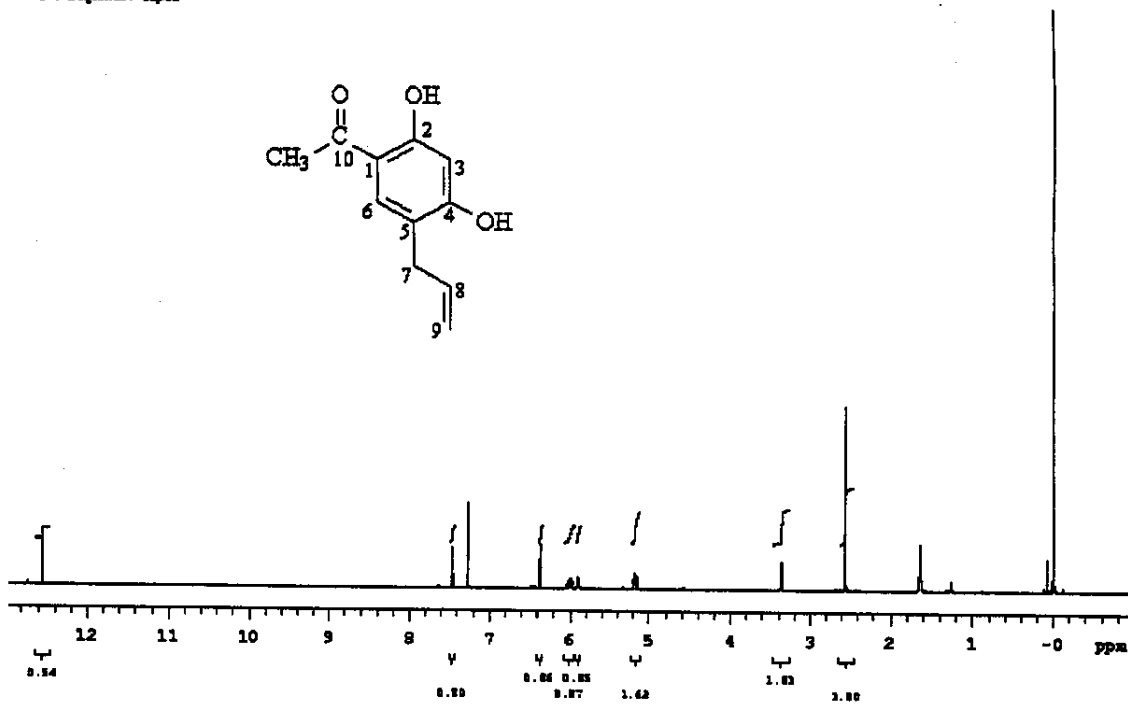
E109: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 3-aliil-2,4-diidroxi-acetofenona 30a.



E110: Espectro no infravermelho (filme) do 5-aliil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b.

Sample: E111, 5-allyl-2,4-dihydroxyacetophenone/CDCl3

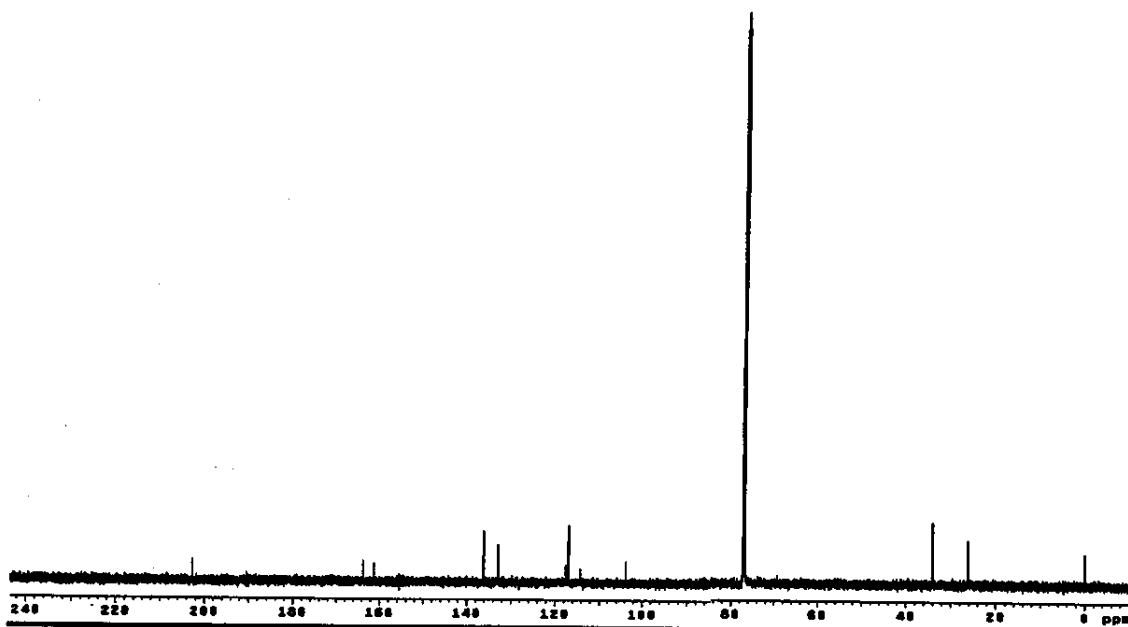
Pulse Sequence: zgpg30



E111: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) do 5-aliil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b.

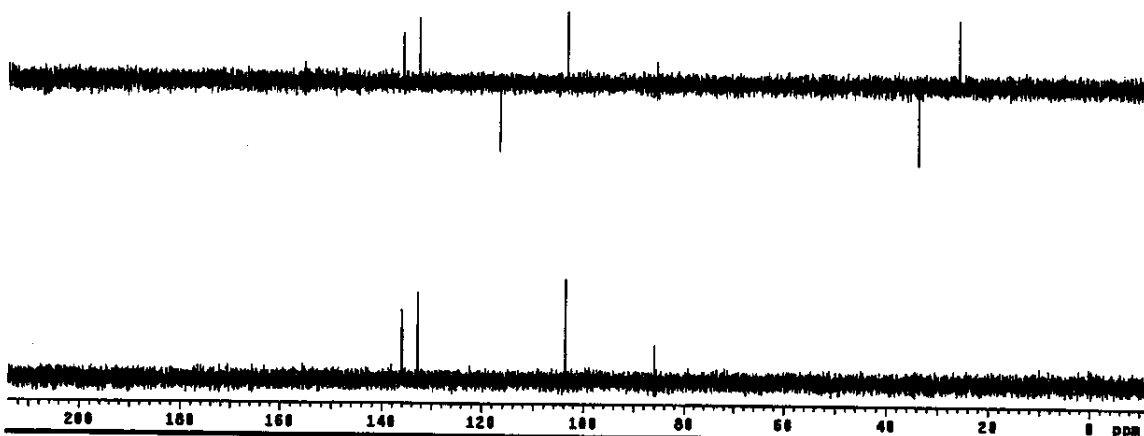
Sample: E112, 5-allyl-2,4-dihydroxyacetophenone/CDCl3

Pulse Sequence: zgpg30

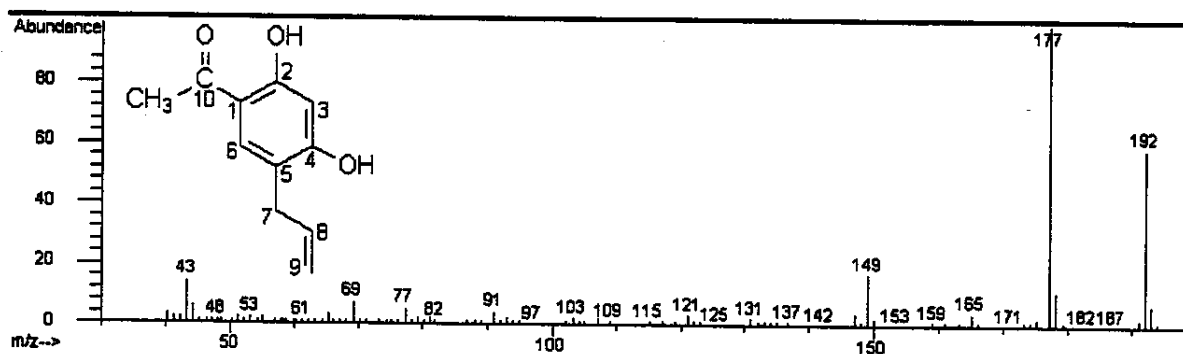


E112: Espectro de RMN de ¹³C {¹H} (125,5 MHz; CDCl₃; δ_{CDCl3} 77,00) do 5-aliil-2,4-diidroxi-acetofenona 30b.

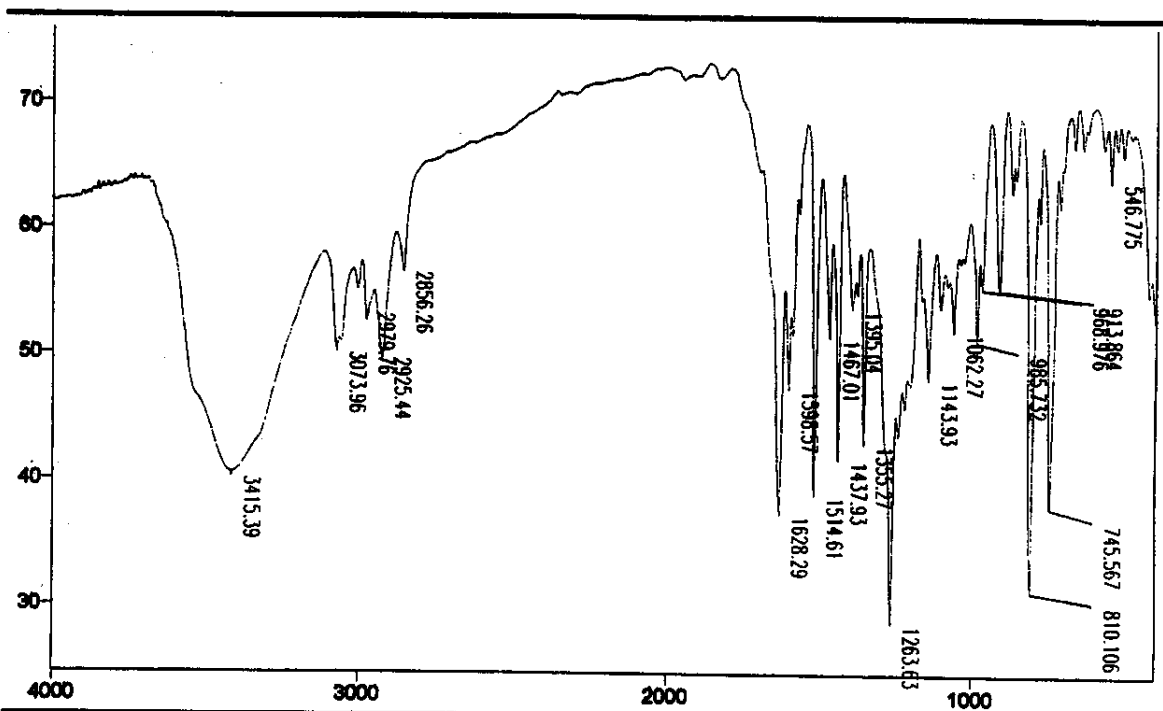
Bergio acetof/Claisen F15, CDCl₃ m1066aF01
Pulse Sequence: dept



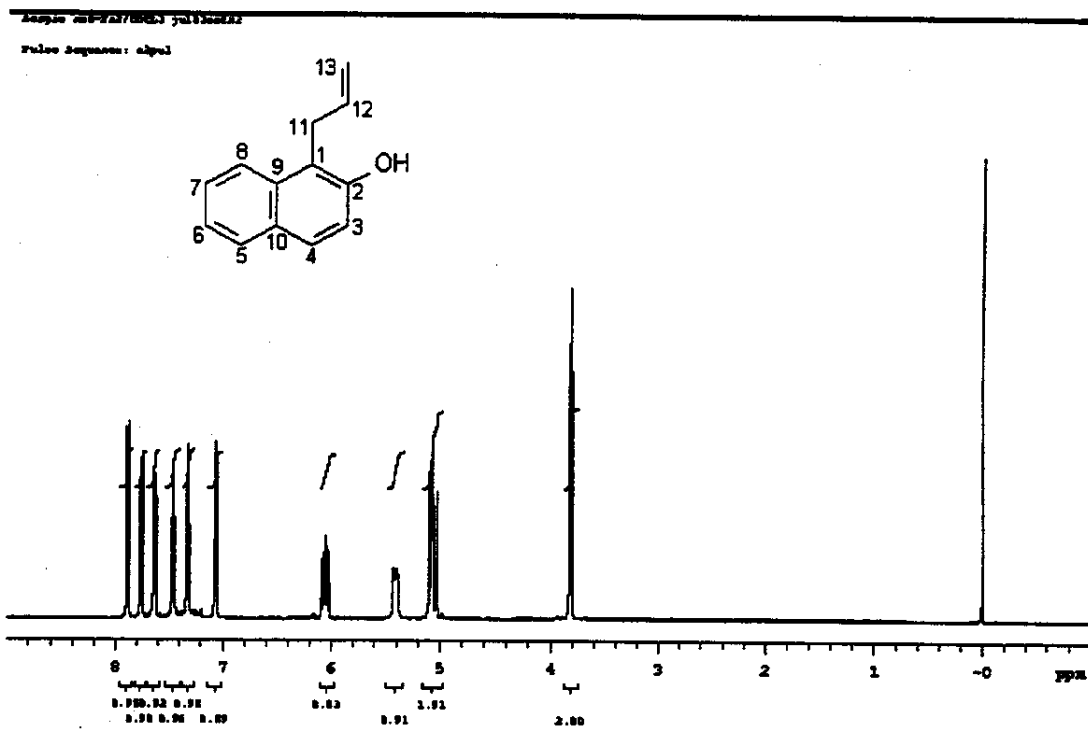
E113: Espectro de RMN de ¹³C (125,5 MHz; CDCl₃; δ_{CDCl₃} 77,00) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do 5-*alil*-2,4-dihidroxi-acetofenona **30b**.



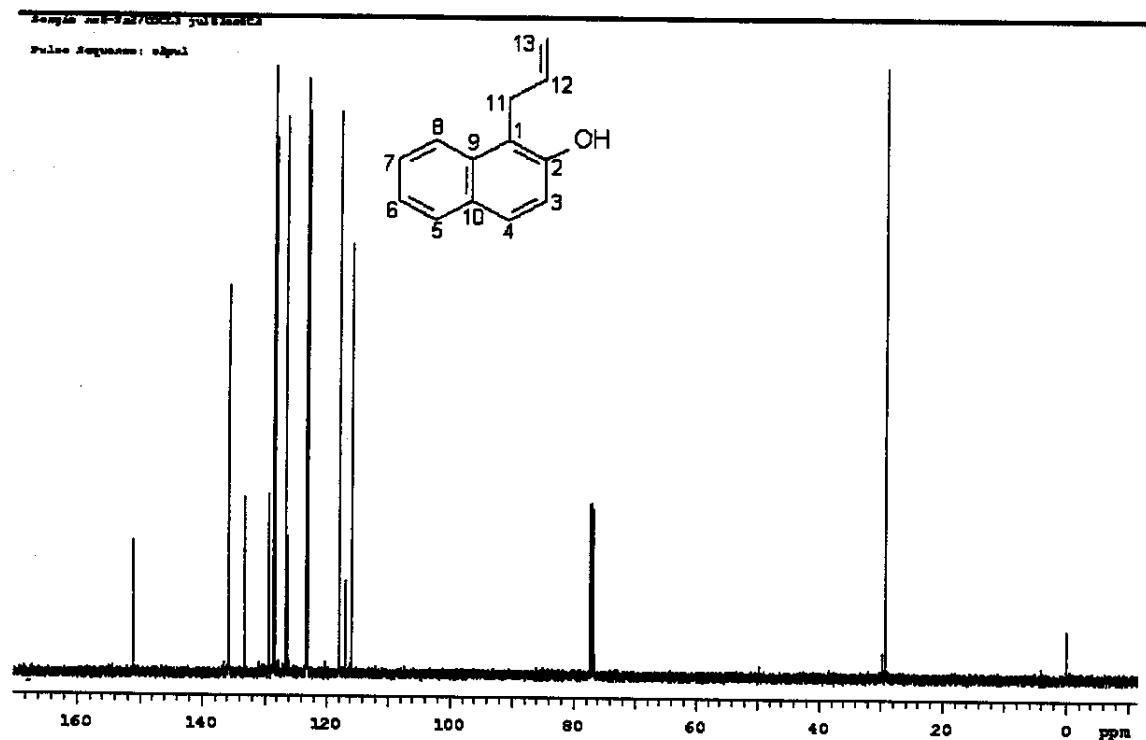
E114: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do 5-*alil*-2,4-dihidroxi-acetofenona **30b**.



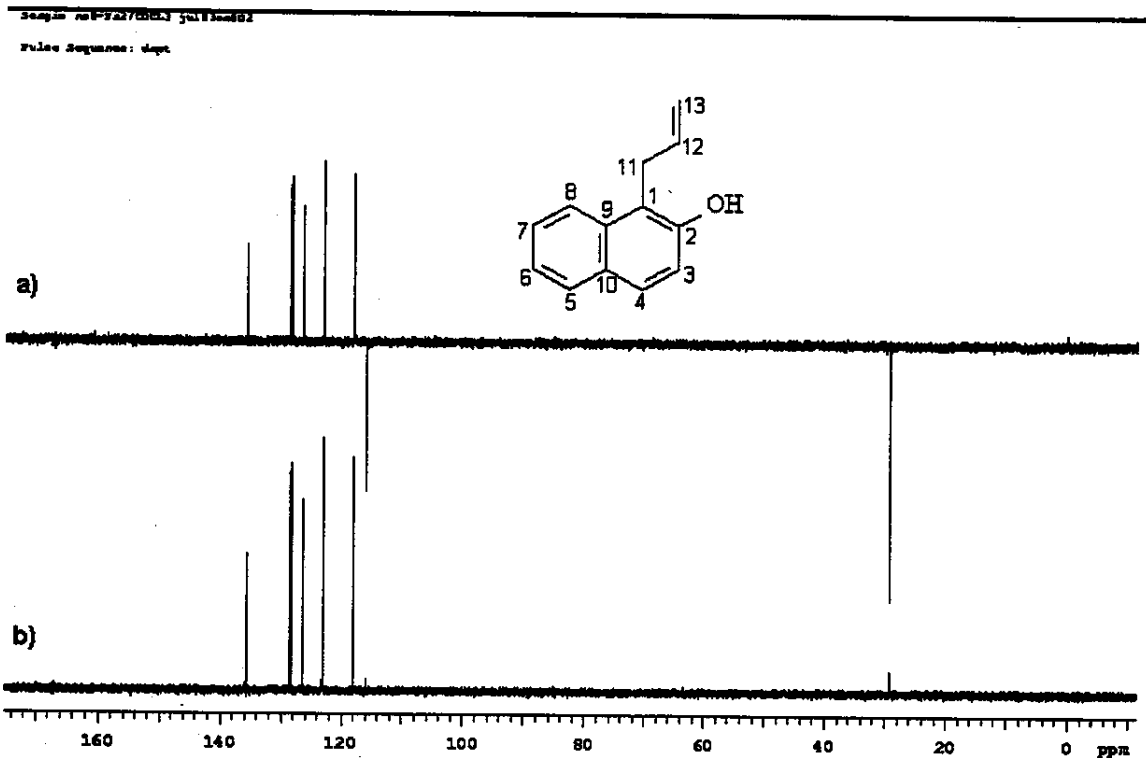
E115: Espectro no infravermelho (filme) do alil-2-naftol 32a.



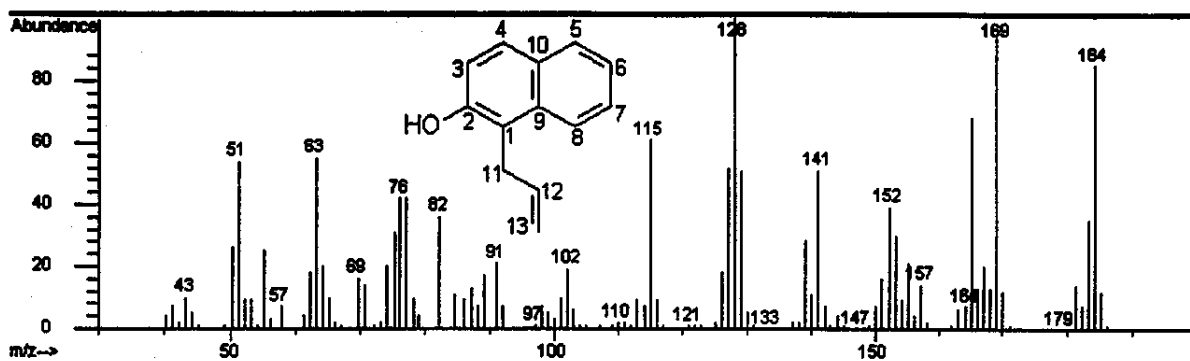
E116: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) do alil-2-naftol 32a.



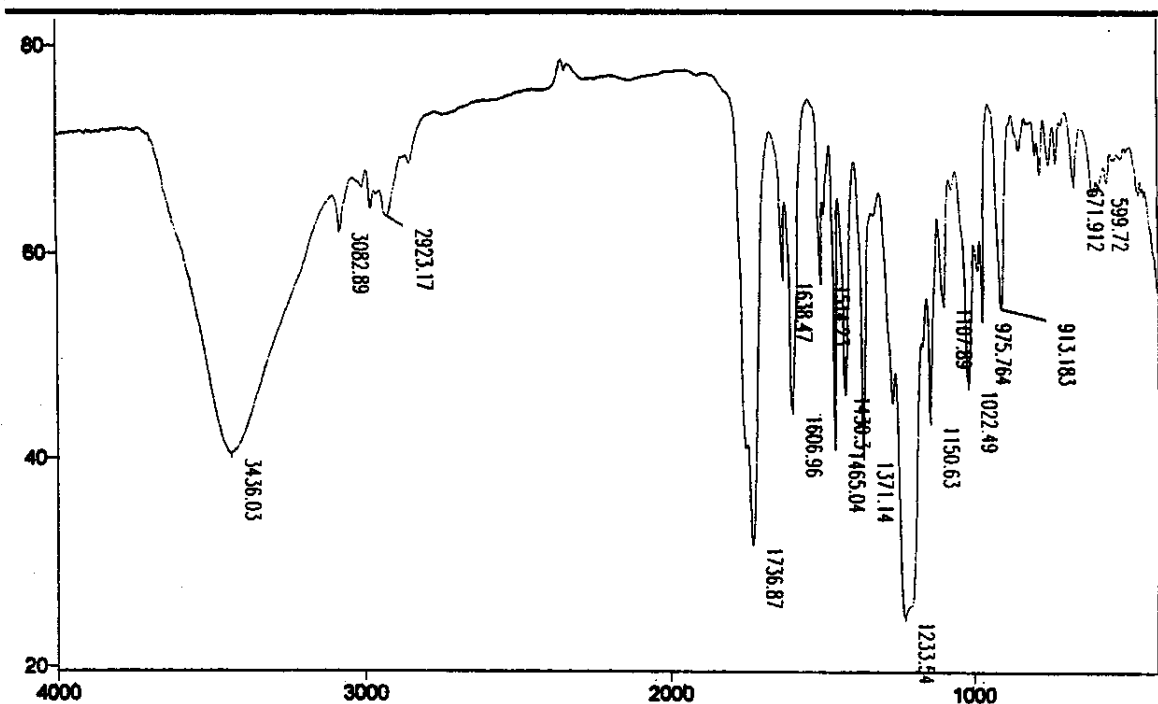
E117: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125,5 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00) do alil-2-naftol 32a.



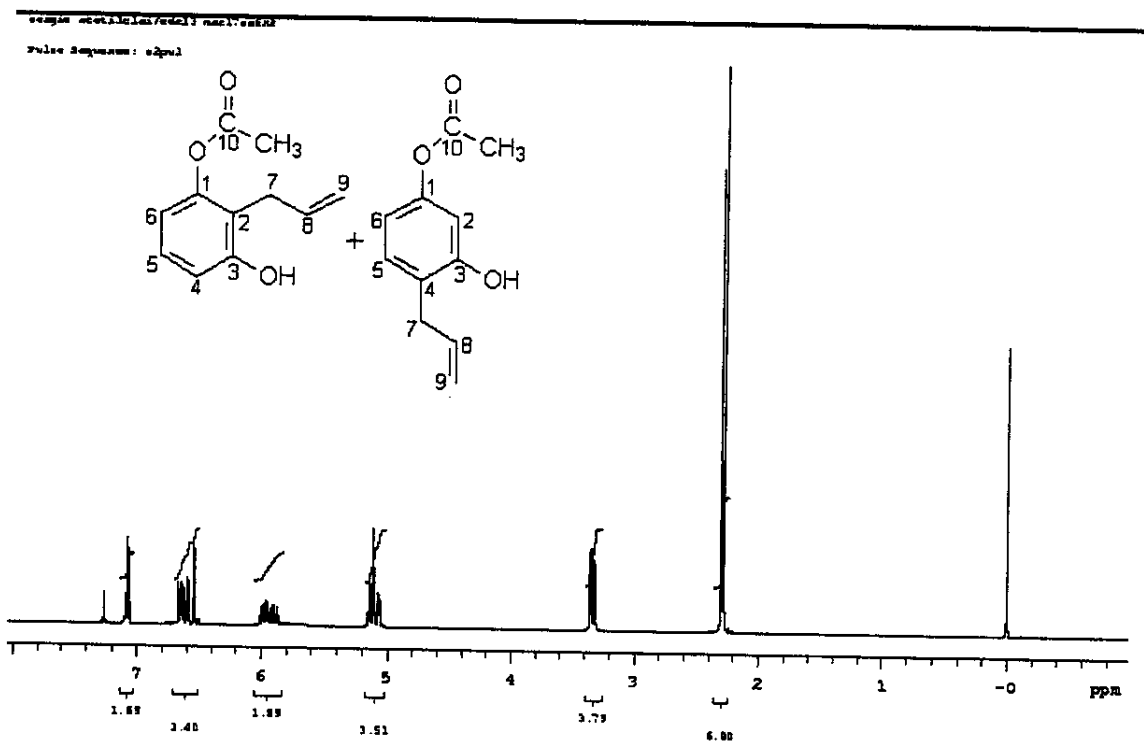
E118: Espectro de RMN de ^{13}C (125,5 MHz; CDCl_3) a) DEPT 135° b) DEPT 90° do alil-2-naftol 32b.



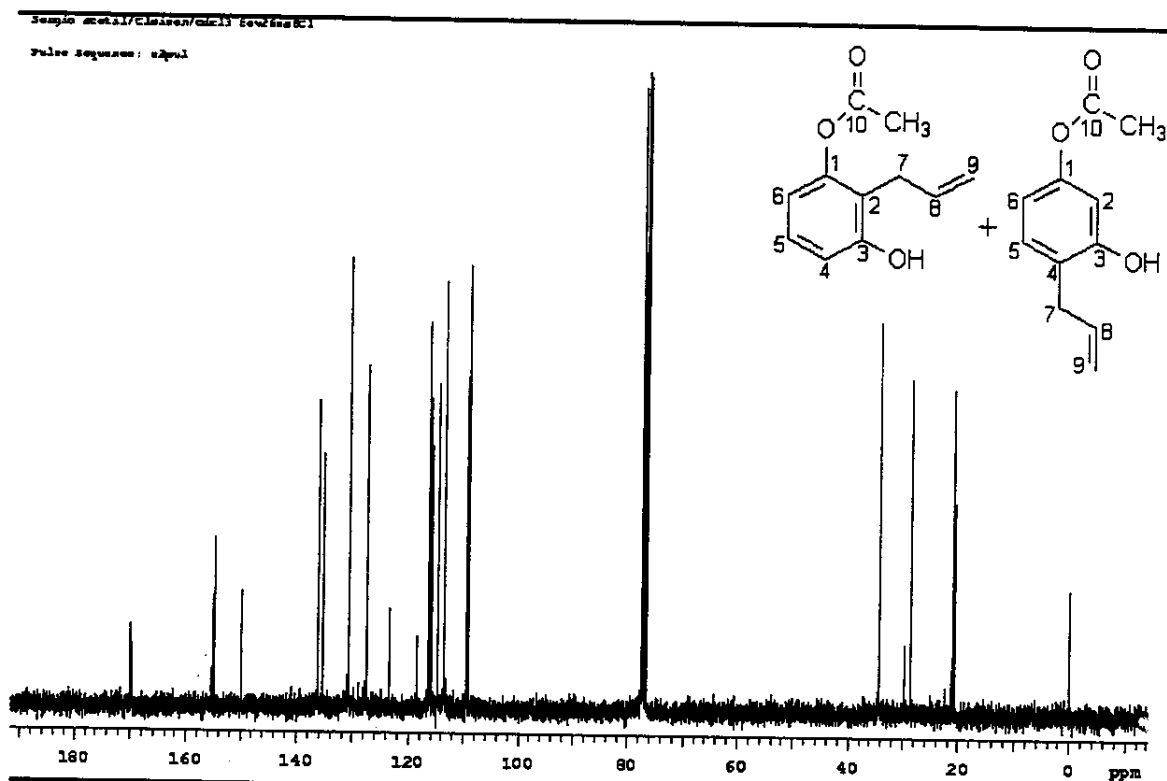
E119: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do alil-2-naftol 32a.



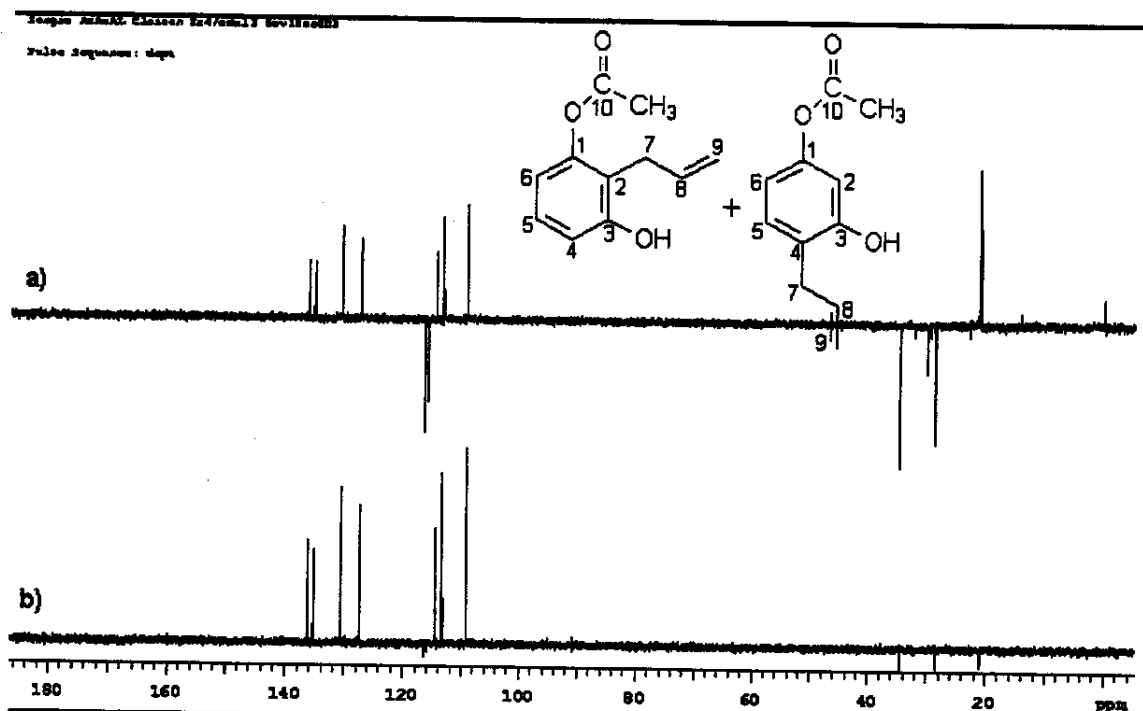
E120: Espectro no infravermelho (filme) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b.



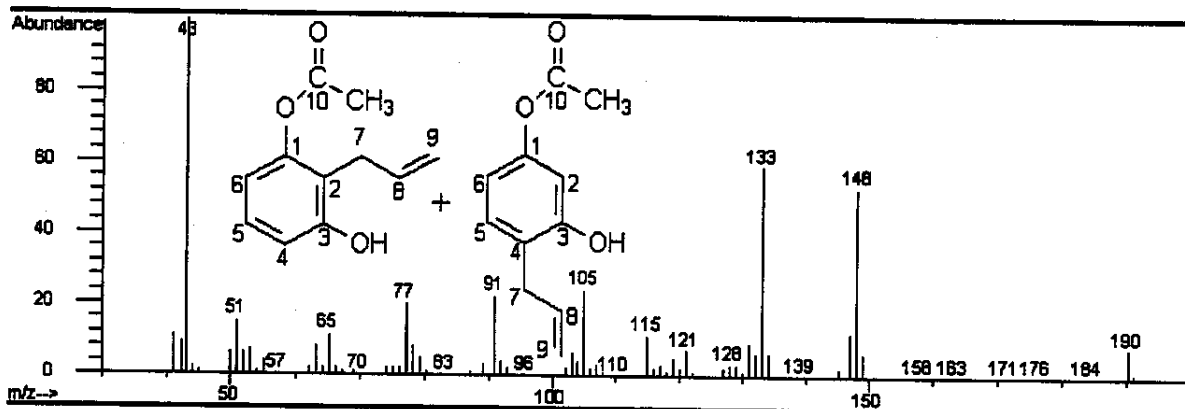
E121: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz; CDCl₃; δ_{TMS} 0,00) da mistura do 2-aliil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-aliil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b.



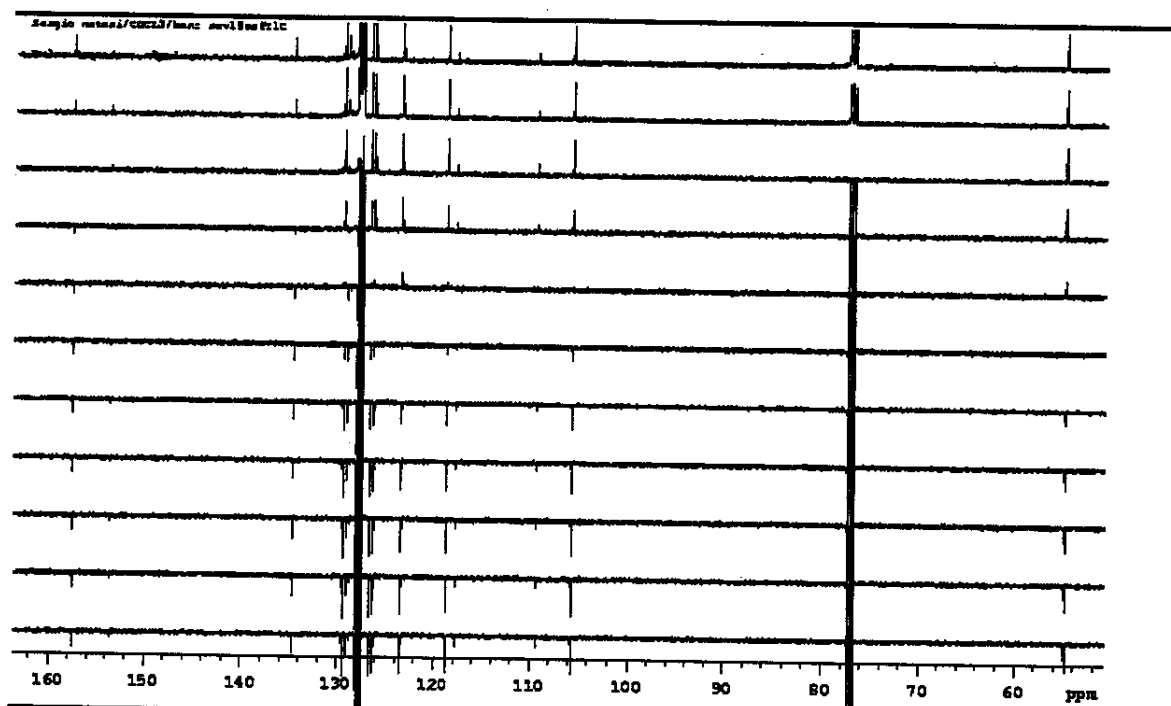
E122: Espectro de RMN de ¹³C (75,5 MHz; CDCl₃; δ_{CDCl₃} 77,00) da mistura do 2-aliil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-aliil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b.



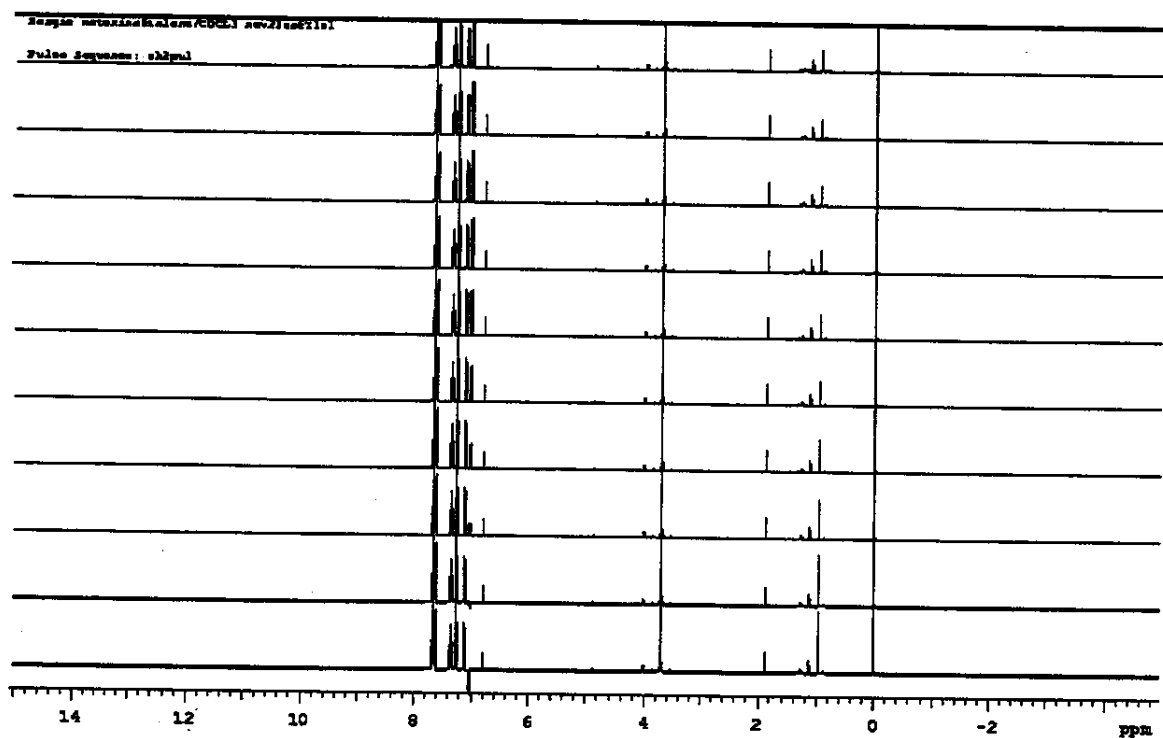
E123: Espectro de RMN de ¹³C (75,5 MHz; CDCl₃) a) DEPT 135° b) DEPT 90° da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b.



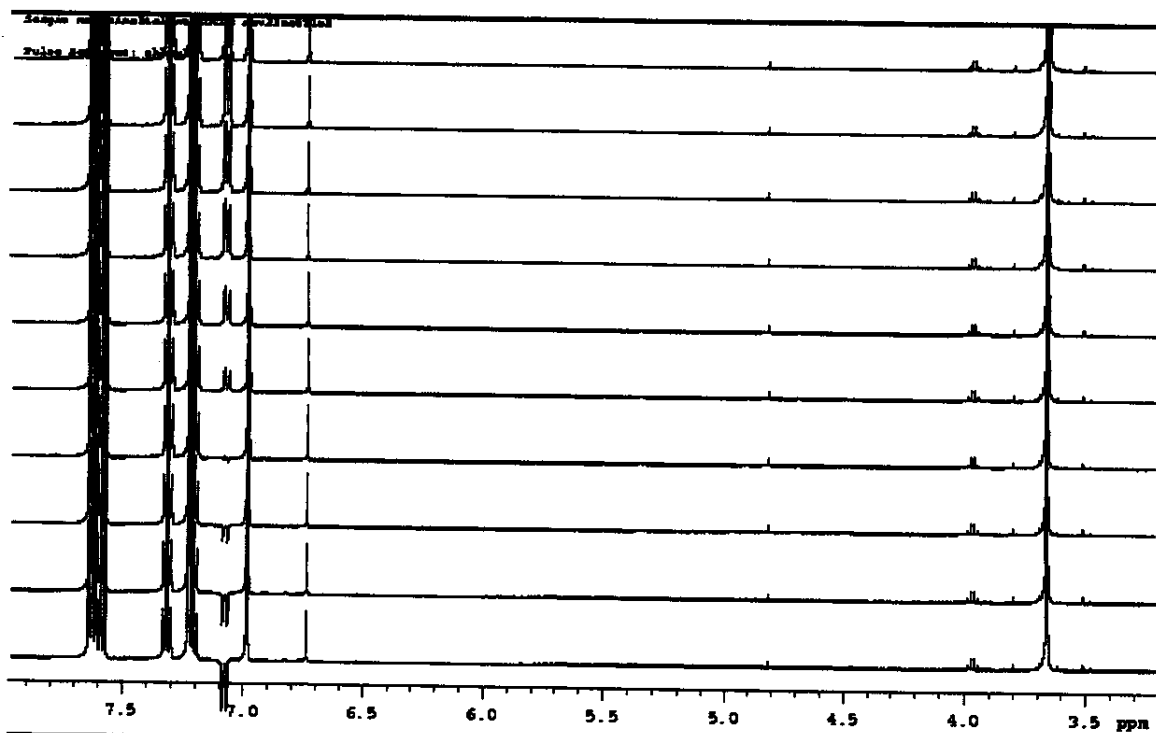
E124: Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da mistura do 2-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33a e 4-alil-3-hidroxi-acetilbenzeno 33b.



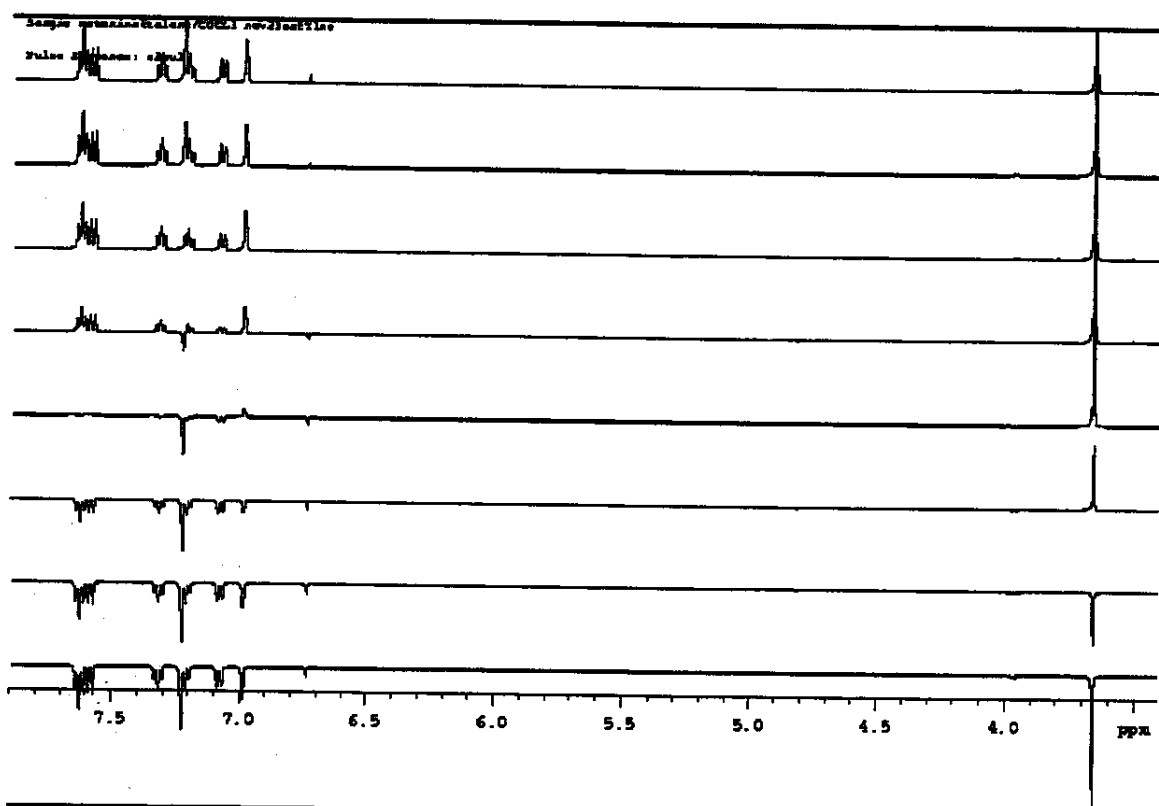
E125: Espectros de RMN de ^{13}C (500 MHz; 2:1 $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$; δ_{CDCl_3} 77,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 2-metoxibenzeno ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



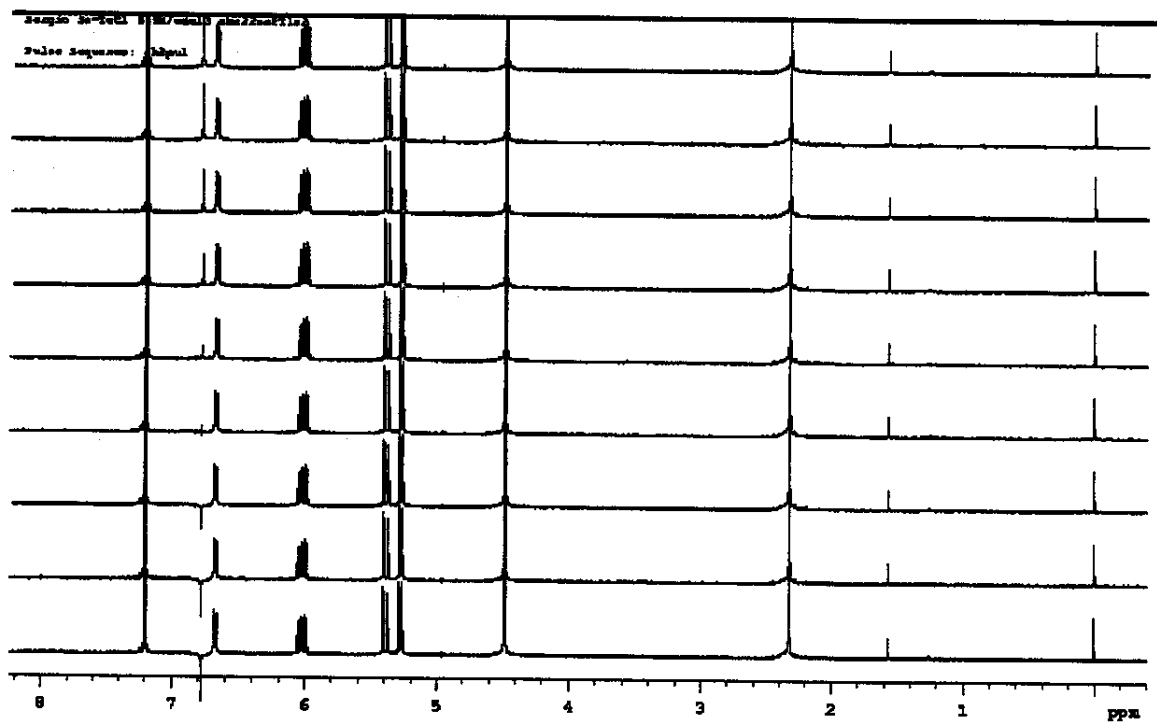
E126: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{s} do 2-metoxibenzeno ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



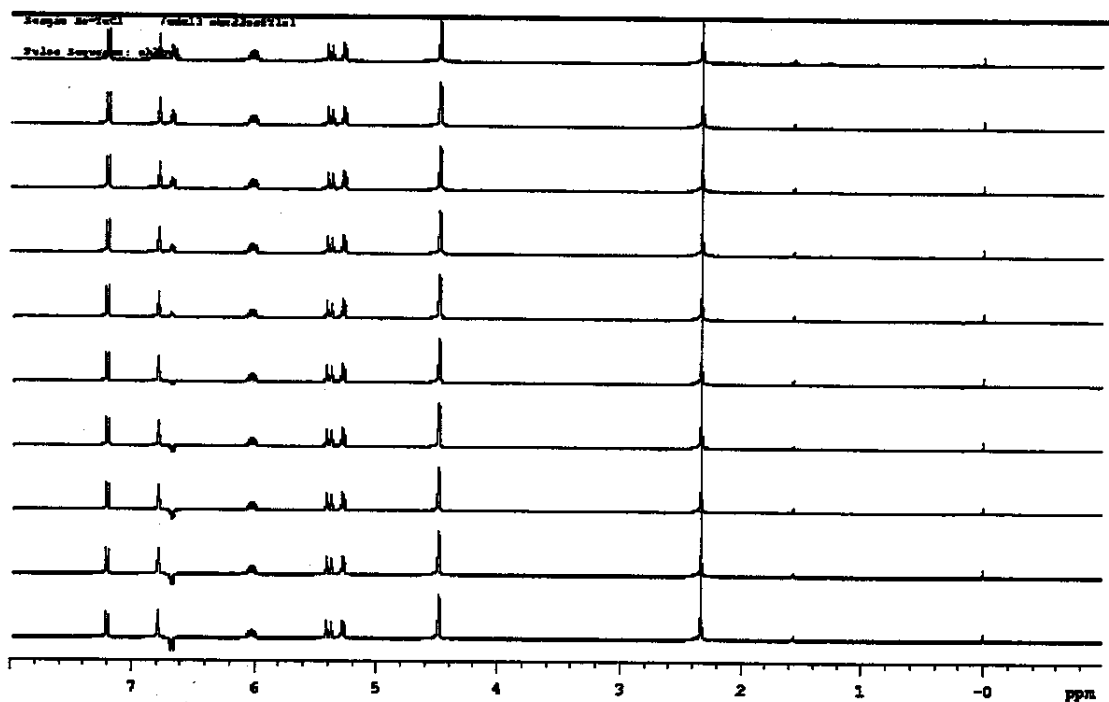
E127: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^s do 2-metoxibenzeno ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



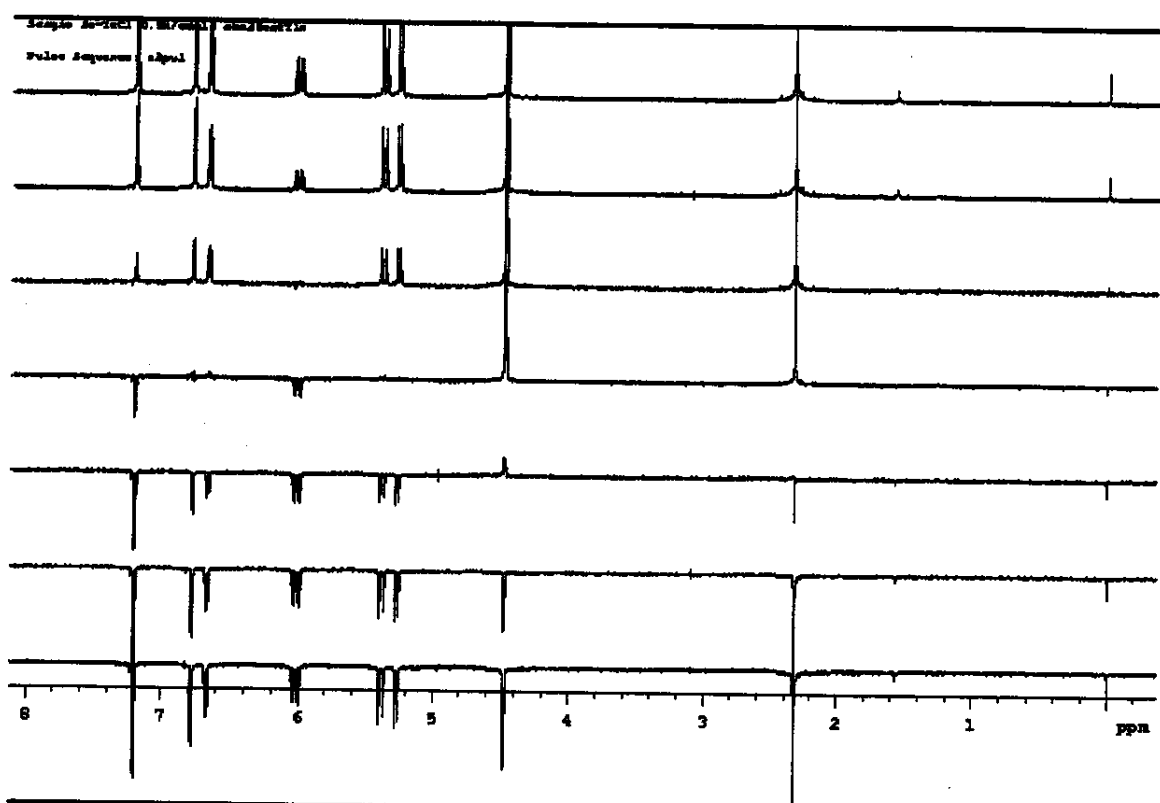
E128: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{ns} do 2-metoxibenzeno ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



E129: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl $_3$; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1 do 3-alloxi-6-cloro-metilbenzeno **21** (0,1 mol L $^{-1}$).



E130: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl $_3$; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1 do 3-alloxi-6-cloro-metilbenzeno **21** (0,1 mol L $^{-1}$).



E131: Espectros de RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 ; δ_{TMS} 0,00). Experimento de inversão-recuperação para medida de T_1^{no} do 3-alióxi-6-cloro-metilbenzeno **21** ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).