

e de pesquisa. No meu entender, os nossos cursos de graduação em Química já deviam incluir uma disciplina específica sobre eletroquímica e que abordasse as pilhas modernas, pilhas de combustível, eletrodeposições, sínteses eletroquímicas inorgânicas e processos de eletroanálise qualitativa. Esses aspectos da eletroquímica estão presentes no mundo moderno com grande intensidade e a tendência é que a participação deles na nossa vida seja cada vez maior. Lembremos que o Brasil é um país onde a eletricidade é um recurso relativamente abundante e, portanto, a química das eletrólises deveria ser sempre ensinada com grande riqueza de detalhes, uma vez que temos a matéria prima essencial do processo.

AGRADECIMENTOS

À aluna do curso de Farmácia da UFRJ, Maria Lúcia Alves Borges que muito me ajudou na realização das ati-

dades experimentais que resultaram neste trabalho; à Profa. Leonor Reise de Miranda, do IQ-UFF, pelo forte estímulo à criação de práticas novas; aos alunos da UFF, que serviram de material humano para esta bem sucedida experiência didática e ao Prof. Noojin Walker que, ao formular uma pergunta ao final do seu artigo³, me levou a aprender tudo que hoje sei na área das eletrólises com eletrodos ativos.

REFERÊNCIAS

- 1 W. Derske, "Popper's Epistemology as a Pedagogic and Didactic Principle, or Let them make more "mistakes"", J. Chem. Educ. 58 (7), 565 (1981).
- 2 Existem vários livros bons sendo o F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" 3a. Ed., John Wiley & Sons, 1972 um deles (já existe a 4a. Ed.).
- 3 N. Walker, "Synthesis and Decomposition of ZnI₂", J. Chem. Educ. 57 (10), 738 (1980).

REVISÃO

RELAÇÕES EMPÍRICAS EM RMN DE ¹³C. O EFEITO ALFA

Roberto Rittner

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
C.P. 6154 - 13083 - Campinas - SP

1. INTRODUÇÃO

Uma das mais importantes observações no campo da ressonância magnética nuclear de Carbono-13, se não a mais importante do ponto de vista da Química Orgânica, foi a da notável aditividade dos efeitos empíricos dos substituintes nos deslocamentos químicos¹. Esta propriedade tem sido extensivamente aplicada, de forma explícita ou implícita, na atribuição de sinais na grande maioria dos trabalhos de r.m.n. de ¹³C de compostos orgânicos.

De uma maneira geral os efeitos dos substituintes podem ser tratados de duas maneiras distintas: estrutural e empírica²⁻⁴. Do ponto de vista estrutural podem ser consideradas a presença de pares eletrônicos não compartilhados, a hibridização, o efeito indutivo, o efeito mesomérico, a hiperconjugação, a anisotropia de vizinhança, o efeito isotópico, etc, do substituinte em questão. A abordagem empírica considera o efeito de cada constituinte como um todo e o seu efeito no deslocamento químico é um dado experimental.

Embora os efeitos estruturais sejam importantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos, os efeitos empíricos os superam em termos de aplicabilidade na interpretação dos espectros, conduzindo à atribuição praticamente inequívoca dos sinais observados.

Por outro lado a amplitude do tema e a diversidade de abordagens não permitem que se faça uma revisão completamente geral, incluindo todos os sistemas estudados.

Assim nesta revisão procuraremos abordar os diversos efeitos empíricos, dando-se maior ênfase apenas ao efeito alfa e a sua aplicação a sistemas alifáticos saturados, mencionando-se *en passant* os demais efeitos e também algumas considerações a sistemas alicíclicos. Serão incluídos alguns dos resultados obtidos em nossos laboratórios, nos últimos cinco anos⁵⁻¹⁰, sem entretanto discutir os efeitos conformacionais e de interações de orbitais, responsáveis pela não aditividade dos efeitos empíricos em sistemas difuncionais geminais, ainda em fase de desenvolvimento¹¹⁻¹⁵.

Outros tipos de tratamento têm sido revistos na literatura tanto em termos de estrutura eletrônica¹⁶, como de estereoquímica¹⁷ e de cálculo de orbitais moleculares¹⁸. Revisões não críticas de alguns dos métodos empíricos foram publicadas recentemente^{18,19}.

2. MÉTODOS DE CÁLCULO EMPÍRICO

Os cálculos empíricos não seguem uma única metodologia, sendo portanto brevemente analisados, para que se possa bem definir e situar os efeitos empíricos dos substituintes e suas formas de aplicação. Serão mencionados apenas os métodos que envolvem o cálculo empírico de deslocamentos químicos de carbonos sp³.

2.1 - Método de Grant e Paul

Em 1964 Grant e Paul²⁰ propuseram um método de cál-

culo de deslocamentos químicos para os átomos de carbono de alcanos de cadeia linear ou ramificada, baseado na aditividade de parâmetros associados às características estruturais. Esse método utiliza a Equação 1 para o cálculo do deslocamento químico do carbono k-ésimo ($\delta_C(k)$).

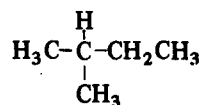
$$\delta_C(k) = B + \sum_{\ell} A_{\ell} \eta_{k\ell} + \sum S_{k(j)} \quad (1)$$

Nessa equação B é uma constante para todos os alcanos lineares ou ramificados (deslocamento químico do metano, -2,38 ppm); A_{ℓ} parâmetro para o carbono em posição ℓ ; $\eta_{k\ell}$ é o número de carbonos na posição ℓ , em relação ao k-ésimo; $S_{k(j)}$ termo de correção devido à ramificação, referindo-se o índice j ao carbono adjacente ao k (Exemplo 1). Essa equação fornece valores de deslocamentos químicos bem próximos dos valores experimentais (desvio < 1 ppm).

Embora a sua aplicação seja relativamente simples, os termos definidos são válidos apenas para os alcanos.

Exemplo 1

Cálculo do deslocamento químico do carbono metílico, em posição 1, de 2-metil-n-butano.



$$\delta_C(1) = B + A_{\alpha} \cdot 1 + A_{\beta} \cdot 2 + A_{\gamma} \cdot 1 + S_1(3)$$

$$\delta_C(1) = -2,38 + 9,09 \cdot 1 + 9,40 \cdot 2 + (-2,49) \cdot 1 + (-1,12)$$

$$\delta_C(1) = 21,90$$

$$\text{Valor experimental}^{20}: \delta_C(1) = 21,90.$$

2.2 - Método de Malinowski e Vladimiroff

Este método²¹ data de 1966 e se refere ao cálculo de deslocamentos químicos de carbonos contendo "dois substituintes". Na verdade o método se aplica a derivados do metano contendo até quatro substituintes diferentes. Consiste na determinação de parâmetros η_{ij} para cada par de substituintes i e j , cuja somatória conduz ao deslocamento químico calculado (Equação 2).

$$\delta_C = \sum_{i < j} \eta_{ij} \quad (2)$$

A concordância entre os valores calculados e observados é razoável (desvios < 4 ppm), se levarmos em conta, que se tem grupos funcionais ligados a um mesmo carbono, interagindo entre si (Exemplo 2). O método tem a desvantagem de requerer a determinação de um grande número de fatores η_{ij} , específicos para cada par de substituintes.

Exemplo 2

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 1, de bromoetano.



$$\delta_C(1) = \eta_{\text{H,H}} + 2\eta_{\text{H,Br}} + 2\eta_{\text{H,CH}_3} + \eta_{\text{Br,CH}_3}$$

$$\delta_C(1) = 22,53 + 2 \cdot 15,20 + 2 \cdot 18,60 + 6,65$$

$$\delta_C(1) = 96,78$$

$$\text{Valor experimental}^{77}: \delta_C(1) = 100,3^{\dagger}$$

(\dagger Valor de δ em relação ao benzeno, tomado como referência).

2.3 - Método de Bucci

Em 1968, Bucci²² verificou que os deslocamentos químicos de carbono-13 de compostos do tipo $(\text{CH}_3)_n\text{M}$ e $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{M}$, se correlacionavam com os valores de eletro-negatividade de Pauling (E) do elemento M, através de expressões empíricas (Equações 3 e 4), onde m é o número de pares de elétrons solitários de M (Exemplo 3).

$$\delta_{\text{CH}_3\text{M}} = 234 - 55E + 13m \quad (3)$$

$$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{M}} = 208 - 45E + 7m \quad (4)$$

Embora os valores calculados apresentem uma boa concordância com os valores experimentais, o método é muito particularizado e não foi aplicado posteriormente a nenhum outro sistema.

Exemplo 3

Cálculo do deslocamento químico do carbono metílico de clorometano.



$$\delta_C = 234 - 55E_{\text{Cl}} + 13m_{\text{Cl}}$$

$$\delta_C = 234 - 55 \cdot 3,16 + 13 \cdot 3$$

$$\delta_C = 99,2$$

$$\text{Valor experimental}^{77}: \delta_C = 103,4^{\dagger}$$

(\dagger Valor de δ em relação ao benzeno, tomado como referência).

2.4. Método de Litchman e Grant

A verificação de que derivados halogenados não obedecem às regras simples de aditividade, levou estes autores²³ a postularem a introdução de um termo de interação na expressão de Grant e Paul²⁰. Assim, em 1968, surgia a primeira expressão do tipo Grant e Paul, para o cálculo de deslocamentos químicos em compostos funcionalizados. Nessa expressão (Equação 5) δ_{RXX} é o deslocamento químico do carbono ligado a dois substituintes X e X', δ_{RH} é o do carbono do hidrocarboneto correspondente, $\Delta(X)$ e $\Delta(X')$ os incrementos dos substituintes X e X' e $\Delta(X-X')$ o termo de interação (Exemplo 4). Os valores calculados para 17 compostos se correlacionam bem com os experimentais ($r = 0,997$), com um desvio padrão de 4,0 ppm.

$$\delta_{\text{RXX}} = \delta_{\text{RH}} + \Delta(X) + \Delta(X') + \Delta(X-X') \quad (5)$$

O método em princípio é simples em sua formulação

e os termos de interação, podem ser interpretados como resultantes de interações eletrônicas ou estéricas entre os substituintes.

Exemplo 4

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico de dibromometano.

$$\begin{aligned} & \text{Br-CH}_2\text{-Br} \\ \delta_{\text{C}} &= \delta_{\text{RH}} + 2\Delta(\text{Br}) + \Delta(\text{Br-Br}) \\ \delta_{\text{C}} &= -8,92 + 2.24,18 + (-18,88) \\ \delta_{\text{C}} &= 20,56 \\ \text{Valor experimental}^{78}: \delta_{\text{C}} &= 20,30. \end{aligned}$$

Simultaneamente, Lippmaa e Pehk²⁴ apresentaram dados para 105 compostos monofuncionais, sugerindo que havia uma perfeita regularidade no efeito dos substituintes permitindo uma fácil atribuição dos deslocamentos químicos de cada carbono. Não fornecem entretanto nenhuma tabela de efeito dos substituintes, nem o método utilizado no cálculo.

2.5. Método de Roberts

Roberts²⁵ propôs, em 1970, um método de cálculo de deslocamento químicos de álcoois alifáticos e alicíclicos, a partir dos valores correspondentes dos hidrocarbonetos, através da Equação 6.

$$\delta_{\text{C}}^{\text{ROH}}(k) = a_k \cdot \delta_{\text{C}}^{\text{RCH}_3}(k) + b_k \quad (6)$$

Na Equação 6, k indica o carbono α , β , etc., em relação ao grupo OH, e a_k e b_k são os fatores determinados empiricamente (Exemplo 5). Os valores calculados e experimentais se correlacionam satisfatoriamente ($r \geq 0,98$).

Exemplo 5

Cálculo do deslocamento químico do carbono metínico, em posição 1, de ciclohexanol.



$$\begin{aligned} \delta_{\text{C}}^{\text{ROH}}(1) &= a_{\alpha} \cdot \delta_{\text{C}}^{\text{RCH}_3}(\alpha) + b_{\alpha} \\ \delta_{\text{C}}^{\text{ROH}}(1) &= 0,83.159,3 + (-10,5) \\ \delta_{\text{C}}^{\text{ROH}}(1) &= 121,7 \\ \text{Valor experimental}^{25}: \delta_{\text{C}}^{\text{ROH}}(1) &= 123,0^{\dagger} \end{aligned}$$

(\dagger Valor de δ em relação ao sulfeto de carbono, tomado como referência).

Já no caso de alquilcicloexanonas, Roberts²⁶ propôs uma relação empírica um pouco diferente da dos álcoois, expressa pela Equação 7.

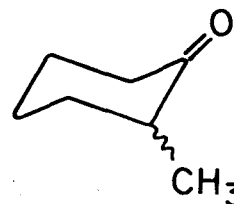
$$\Delta\delta^{\text{R}} = \delta_{\text{C}}^{\text{C}(k)} - \delta^{\text{H}} + \delta^{\text{RH}(k)} - \delta^{\text{H}} \quad (7)$$

Nesta equação $\Delta\delta^{\text{R}}$ é o efeito calculado do substituinte alquila (R) na alquilcicloexanona. Os termos $\delta_{\text{C}}^{\text{C}(k)}$, $\delta^{\text{RH}(k)}$ e δ^{H} são os deslocamentos químicos do carbono k-ésimo da cetona não substituída (cicloexanona), do hidrocarboneto contendo o substituinte R (alquilcicloexano) e do hidrocarboneto não substituído (cicloexano), respectivamente. Esses valores previstos de $\Delta\delta^{\text{R}}$ foram comparados com os valores calculados de $\Delta\delta^{\text{R}}$ obtidos da diferença entre os valores experimentais dos deslocamentos químicos dos carbonos k-ésimos da alquilcicloexanona $\delta^{\text{RC}(k)}$ e do cicloexano (Exemplo 6). A excelente concordância entre ambos os valores de $\Delta\delta^{\text{R}}$ permitiu confirmar a atribuição dos sinais, observando-se pequenos desvios (2 a 3 ppm) que foram atribuídos a diferenças de conformação.

É importante salientar que este método proposto por Roberts²⁷ é uma decorrência natural do método de Dalling e Grant para metilcicloexanos²⁷ e para outras classes de hidrocarbonetos alicíclicos mono- e polissubstituídos^{28,29}.

Exemplo 6

Cálculo da diferença entre os deslocamentos químicos do carbono metilênico, em posição 3, de 2-metilcicloexanona e cicloexano.



$$\begin{aligned} \Delta\delta_{\text{calc.}}^{\text{CH}_3}(3) &= \delta_{\text{C}}^{\text{C}(3)} - \delta^{\text{H}} + \delta^{\text{RCH}_3(3)} - \delta^{\text{H}} \\ \Delta\delta_{\text{calc.}}^{\text{CH}_3}(3) &= 166,0 - 165,5 + 156,6 - 165,5 \\ \Delta\delta_{\text{calc.}}^{\text{CH}_3}(3) &= -8,4 \\ \Delta\delta_{\text{obs.}}^{\text{CH}_3}(3) &= \delta^{\text{RC}(3)} - \delta^{\text{H}} \\ \Delta\delta_{\text{obs.}}^{\text{CH}_3}(3) &= 157,3 - 165,5 \\ \Delta\delta_{\text{obs.}}^{\text{CH}_3}(3) &= -8,2^{\dagger} \\ (\dagger \text{ Dados da Ref. 26}). \end{aligned}$$

2.6. Método de Lindeman e Adams

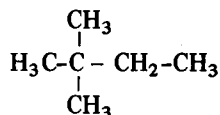
Nessa mesma época Lindeman e Adams³⁰, apresentaram uma nova versão do método de Grant e Paul, para o cálculo de deslocamentos químicos de alcanos. Esse método é operacionalmente mais complexo e os valores fornecidos, para os parâmetros da Equação 8, são mais precisos, pois foram obtidos a partir de dados de 62 compostos. Nessa equação $\delta_{\text{C}}(k)$ é o deslocamento químico do carbono k-ésimo; B_S é uma constante que depende do número S de átomos de carbono ligados ao carbono k-ésimo, D_M é

o número de carbonos, que possuem M átomos de carbono, ligados ao carbono k-ésimo; A_{SM} é uma constante para cada par de valores de S e M; γ_S e Δ_S são constantes que dependem do valor de S; N_{k3} e N_{k4} se referem ao número de átomos de carbono afastados por 3 e 4 ligações, respectivamente, do carbono k-ésimo (Exemplo 7).

$$\delta_C(k) = B_S + \sum_{M=2}^4 D_M A_{SM} + \gamma_S N_{k3} + \Delta_S N_{k4} \quad (8)$$

Exemplo 7

Cálculo do deslocamento químico do carbono metílico, em posição 4, de 2,2-dimetil-n-butano.



$$\delta_C(4) = B_1 + 1.A_{12} + 3.\gamma_1$$

$$\delta_C(4) = 6,80 + 1.9,56 + 3(-2,99)$$

$$\delta_C(4) = 7,39$$

$$\text{Valor experimental}^{30}: \delta_C(4) = 8,5.$$

2.7. Método de Maciel

Num trabalho com cerca de 54 etanos 1,2-dissubstituídos Maciel e col.³¹ exploraram o princípio da aditividade, utilizando dados mais precisos de deslocamentos químicos. A característica essencial do método é a determinação de parâmetros específicos para cada substituinte, em oposição ao método de Bucci²², que requeria parâmetros para pares de substituintes. O cálculo desses parâmetros foi efetuado através das Equações 9 e 10, onde $\delta(x)$ e $\delta(y)$ são os deslocamentos químicos dos carbonos x e y, Δ_α e Δ_β são os efeitos dos substituintes nas posições α e β , e δ_E é o deslocamento químico do etano.

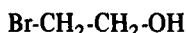
$$\begin{array}{l} \text{X}-\text{CH}_2(x)-\text{CH}_2(y)-\text{Y} \\ \delta(x) = \Delta_\alpha^x + \Delta_\beta^y + \delta_E \end{array} \quad (9)$$

$$\delta(y) = \Delta_\alpha^y + \Delta_\beta^x + \delta_E \quad (10)$$

Os resultados obtidos mostraram que, dos 54 compostos estudados, 43 apresentavam desvios inferiores a 3 ppm (Exemplo 8). Tais desvios foram observados com X = I ou H. No caso do iodo, esses desvios podem ser atribuídos a efeitos anisotrópicos (efeito de átomo pesado³) e no caso do hidrogênio à ausência de interações X/Y, existentes nos demais compostos.

Exemplo 8

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 1, de 2-bromoetanol.



$$\delta(y) = \Delta_\alpha^{\text{OH}} + \Delta_\beta^{\text{Br}} + \delta_E$$

$$\delta(y) = (-48,17) + (-7,97) + 19,19$$

$$\delta(y) = 36,95$$

$$\text{Valor experimental}^{31}: \delta(y) = -35,73^\dagger$$

(\dagger Valor de δ em relação ao cicloexano, tomado como referência).

2.8. Método de Djerassi

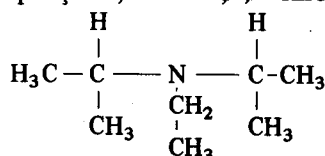
Em 1973, Eggert e Djerassi³² propuseram um método para o cálculo de deslocamentos químicos de aminas alifáticas. Embora a equação fosse muito simples (Equação 11), o número de parâmetros envolvidos no cálculo dos deslocamentos químicos das 103 aminas estudadas era extremamente grande (35 parâmetros).

$$\delta^{\text{R-N}}(k) = A.\delta^{\text{R-H}}(k) + B + C \quad (11)$$

Os parâmetros A e B dependem da posição do carbono em relação ao nitrogênio (α , β e γ) e são diferentes dependendo de se tratar de uma amina 1^{ária}, 2^{ária} ou 3^{ária} (2 x 3 x 3 = 18 parâmetros). Os demais parâmetros representados por C são os termos de correção, que variam em função das ramificações e do grau de substituição no nitrogênio (Exemplo 9). Assim a dificuldade do método é a escolha dos termos de correção adequados no caso de cada composto.

Exemplo 9

Cálculo do deslocamento químico do carbono metínico, em posição 1, de N-etil,N,N-diisopropilamina.



$$\delta^{\text{R-N}}(1) = A_{30}.\delta^{\text{R-H}}(1) + B_{30}^\alpha + C_{\text{Et},20,20}$$

$$\delta^{\text{R-N}}(1) = 0,914.29,0 + 22,62 + (-4,50)$$

$$\delta^{\text{R-N}}(1) = 44,63$$

$$\text{Valor experimental}^{32}: \delta^{\text{R-N}}(1) = 48,27.$$

2.9. Método de Konno e Hikino

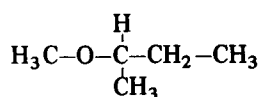
Em 1976, Konno e Hikino³³ calcularam os deslocamentos químicos de éteres através de uma expressão semelhante a de Grant e Paul⁸² (Equação 12).

$$\delta_i = B_i + \sum n_j A_j + \sum C_i \quad (12)$$

Nesta equação B_i é o deslocamento químico do carbono i-ésimo do álcool correspondente, A_j é o parâmetro aditivo do substituinte do carbono j-ésimo do outro grupo alquila e n_j o fator de população na posição j. C_i são os parâmetros de correção para os éteres ramificados (Exemplo 10). O método conduz a uma razoável concordância entre os valores experimentais e observados para os diversos tipos de éteres ($r = 0,92 - 0,98$).

Exemplo 10

Cálculo do deslocamento químico do carbono metílico, em posição 1, do 3-metil-2-oxapentano.



$$\delta_{\text{C}(1)} = B_{\text{CH}_3\text{OH}} + A_{\alpha'} + 2 \cdot A_{\beta'} + A_{\gamma'} + C_{30}^{\alpha'}$$

$$\delta_{\text{C}(1)} = 50,5 + 10,6 + 2 \cdot (-2,1) + 0,1 + (-1,4)$$

$$\delta_{\text{C}(1)} = 55,6$$

$$\text{Valor experimental}^{33}: \delta_{\text{C}(1)} = 56,4.$$

2.10. Método de Beierbeck, Saunders e ApSimon

Em 1977, surgiu um primeiro trabalho de natureza totalmente diferente dos anteriores. Neste trabalho Beierbeck, Saunders e ApSimon³⁴ propuseram o cálculo dos deslocamentos químicos para compostos cíclicos contendo anéis de seis membros, como cicloexanos, decalinas e esteróides. Atribuíram um valor de referência para o carbono, dependendo de o mesmo ser primário, secundário, etc., e a esse valor seriam somados os valores de efeito do substituinte e os de interações entre hidrogênios e entre carbonos em posição 1,3-diaxial, corrigidos para o ângulo formado entre esses grupos. O método conduz a resultados bastante concordantes, mas requer uma certa prática na sua aplicação.

2.11. Método de Echart

Echart propôs em 1980 e 1981 um método de cálculo para os deslocamentos químicos de carbonos sp^3 com o substituinte ligado a um carbono primário³⁵ e a um carbono secundário³⁶. Basicamente, o método consiste no emprego de uma equação de primeiro grau cujos coeficientes angular (a_x) e linear (b_x) convertem o deslocamento químico do alcano (δ_{RH}) no do composto monossubstituído correspondente (Equação 13).

$$\delta_{\text{RX}} = a_x \cdot \delta_{\text{RH}} + b_x \quad (13)$$

Uma comparação entre os valores obtidos para a_x e b_x no primeiro caso³⁵, permitem simplificá-la na forma da Equação 14, onde A é uma constante, ficando assim o deslocamento químico dependente de apenas um parâmetro (a_x) do substituinte. Entretanto a Equação 14 só é satisfatória para o carbono α , apresentando desvios consideráveis no caso dos demais carbonos (Exemplo 11).

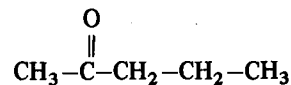
$$\delta_{\text{RX}} = a_x \cdot \delta_{\text{RH}} + A(1 - a_x) \quad (14)$$

No caso de compostos com substituintes ligados a carbonos secundários³⁶ foi utilizado o mesmo tipo de correlação (Equação 13). Obteve-se valores de a_x maiores do que no caso dos primários, indicando diferenças de densidade

eletrônica entre os carbonos $-\text{CHX}$ e CH_2X . Os valores de b_x variaram de maneira aleatória, não se verificando nenhuma correlação com os de a_x .

Exemplo 11

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 3, de 2-pentanona.



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

$$\delta_{\text{C}(3)} = 0,948 \cdot 41,9 + 125,89(1 - 0,948)$$

$$\delta_{\text{C}(3)} = 46,27$$

$$\text{Valor experimental}^{35}: \delta_{\text{C}(3)} = 45,68.$$

2.12. Método do Efeito Global

Em 1983, este autor³⁷ sugeriu a generalização das diversas expressões de cálculo empírico e a sua simplificação, para uma expressão do tipo Grant e Paul na forma descrita pela Equação 15. Essa expressão seria aplicável à praticamente todos os sistemas anteriormente descritos, alifáticos ou alicíclicos, desde que não ramificados ou desde que se definissem os parâmetros para grupos não lineares (e.g. *sec*-butila). A Equação 15 prevê a definição de parâmetros globais para os substituintes e não somatórias de parâmetros, sendo, por exemplo, o grupo etoxila considerando como um todo e não como a soma de um grupo oximetilênico e um grupo metila. Além da sua simplicidade o método teria a vantagem de apresentar um paralelismo com os tratamentos utilizados no estudo de Relações Lineares de Energias Livres (LFER), onde se emprega valores de σ para grupos como um todo e não para fragmentos de grupos.

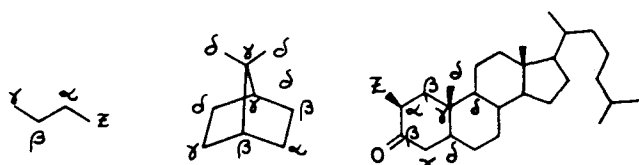
$$\delta_{\text{R-Z}} = \delta_{\text{R-H}} + i_Z \quad (15)$$

Nessa Equação 15, o termo $\delta_{\text{R-H}}$ se refere ao deslocamento químico do carbono do hidrocarboneto de referência e i_Z aos efeitos α , β , γ , etc. do substituinte Z (Exemplos 12 a 17, Seção 4).

3. EFEITOS EMPÍRICOS DOS SUBSTITUINTES

Como já mencionamos anteriormente, a enorme dificuldade em se avaliar, qualitativa ou quantitativamente, a influência dos efeitos estruturais nos deslocamentos químicos deu origem às relações empíricas de aditividade e à conseqüente definição dos efeitos empíricos dos substituintes.

Os parâmetros empíricos são definidos por uma letra grega (α , β , γ , ...) com um subscrito Z, que indica o substituinte. Esses parâmetros em sua atual conceituação se referem à diferenças de deslocamentos químicos entre o átomo de carbono de uma determinada molécula (e.g. 1, 2 e 3), que contém um substituinte Z na posição i e o respectivo carbono da molécula correspondente não substituída, calculados de acordo com a Equação 16.



$$\nu_Z = \delta_{R-Z} - \delta_{R-H}; \nu(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots) \quad (16)$$

Na Tabela 1 foram reunidos os dados desses efeitos, publicados em duas monografias^{2,3}.

TABELA 1

Efeitos Empíricos dos Substituintes^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados (R-Z).

Z	α	β	γ	δ
CH ₃	+ 9	+10	-2	0,3
COOH	+21	+ 3	-2	0
COOR	+20	+ 3	-2	0
COR	+30	+ 1	-2	0
OH	+48	+10	-5	0
OR	+58	+ 8	-3	-0,5
NH ₂	+29	+11	-5	0
NHR	+37	+ 8	-4	-0,5
NR ₂	+42	+ 6	-3	-0,5
NO ₂	+63	+ 4	-4	-1
SH	+11	+12	-4	0
SR	+20	+ 7	-3	0
F	+68	+ 9	-4	0
Cl	+31	+11	-4	-0,5
Br	+20	+11	-3	-0,5
I	- 6	+11	-1	-1

^a Dados em ppm, das Refs. 2 (p. 208) e 3 (p. 37).

3.1. Efeito α

O efeito α de um substituinte Z é calculado na forma definida acima, de acordo com a Equação 16.

Os valores de α_Z dependem principalmente da eletronegatividade de Z. Esses valores são um pouco menores (10 a 20%) no caso de carbonos, secundários em relação aos primários. Um confronto entre os valores do efeito α , publicados na literatura, é apresentado na Tabela 2. Embora em nenhuma dessas coleções de dados, esteja expressamente mencionado, esses valores se referem provavelmente a valores médios obtidos de dados de deslocamentos químicos, de compostos com quatro ou mais átomos de carbono, uma vez que para compostos contendo de um a três átomos de carbono, os valores desses efeitos não são constantes.

Essa variabilidade do efeito α , associada ao fato de se encontrar apenas valores médios para grupos tais como alcóxila, dialquilamino, etc., sugeriu uma investigação mais detalhada sobre os valores individuais para cada um dos substituintes em estudo.

TABELA 2

Comparação dos Efeitos Alfa^a dos Substituintes em Compostos Alifáticos Não Ramificados (R-Z)

Z	Ref. (1)	(2)	(3)	(17)	(38) ^b
Cl	+31,2	+31	+31	+31,2	+23
Br	+20,0	+20	+20	+20,0	+12
I	- 6,0	- 7	- 6	-10,0	-14
COOH		+20	+21	+20,9	+ 3
COOR		+22,5	+20		+ 5
COR	+30,2	+29	+30		+12
OH	+48,3	+49	+48	+48,3	+40
OR	+61,5		+58		+43
SR		+20,5	+20		
NR ₂		+40,5	+42		+29

^a Em ppm. ^b Os autores³⁸ comparam os compostos CH₃-X com o CH₃-CH₃ ao invés de H₃C-H.

Foi efetuado um levantamento exaustivo de dados de deslocamentos químicos de todas as funções, cujo efeito do substituinte se pretendia avaliar, ou seja, alcanos²⁰, fluoralcenos^{39,40}, cloroalcenos^{24,41,42}, bromoalcenos^{41,42}, iodoalcenos^{41,43}, éteres⁴⁴, tioéteres^{37,45,46}, aminas³², aldeídos² e cetonas^{1,37,47-50}. Os dados encontrados foram convertidos para a escala δ , tomando-se o sinal do TMS como referência, utilizando-se para essa conversão, os valores de deslocamentos químicos das demais referências (CS₂, benzeno, etc), de acordo com os valores determinados por Levy e Cargioli⁵¹.

Como primeira conclusão, verificamos uma razoável variabilidade nos dados de deslocamentos químicos em função das condições de determinação (solvente, concentração, etc), e de autor para autor. Assim nos casos de duplicidade de informações, foram escolhidos os dados de espectros determinados em solvente inerte, em maior diluição, mais recente e mais consistentes. Um exemplo dessa variabilidade é apresentado na Tabela 3.

TABELA 3

Deslocamentos Químicos^a de Carbono-13 da Acetona

Solvente	δ		(Ref.)
	Me	CO	
CDCl ₃	30,9	206,6	(52)
CCl ₄	30,1	203,9	(47)
	30,7	206,7	(2)
CCl ₄		204,8	(49)
		205,1	(1)
CS ₂	28,1	204,1	(48)

^a Em ppm.

A falta de dados de compostos de enxofre nos conduziu a preparação de 1-metiltiopropano, 1-metiltiobutano, 1-etiltiobutano e 1,1'-tio-bis-n-butano, de acordo com o

procedimento já descrito⁵³, e a determinação dos seus deslocamentos químicos³⁷ de Carbono-13.

A partir dos dados obtidos nesse levantamento bibliográfico foram calculados os efeitos α_Z , para cada substituinte Z, considerando-se sempre o substituinte como um todo, como uma entidade determinada (e.g. OEt, MeCO, NMe₂, etc). Os valores obtidos para cada substituinte, em cada composto, são apresentados na Tabela 4. Uma análise desses valores, indica claramente que o efeito α varia muito para os primeiros membros da série, se tornando praticamente constante a partir do terceiro ou quarto composto. A Figura 1 exemplifica essa variação no caso dos halogênios. Escolheu-se os melhores valores para representar o efeito α_Z de cada substituinte Z, tomando-se o valor médio dentre os últimos de cada série, os quais são apresentados na Tabela 5 junto com os melhores valores de literatura, para fins de comparação.

Em compostos cíclicos^{19,40} os valores de efeito α são ligeiramente diferentes dos valores dos compostos alifáticos. Esses valores dependem da classe de compostos que está sendo considerada e também da posição estereoquímica do substituinte. Por exemplo, no caso de cicloexanos, esses valores variam muito, dependendo do substituinte ser axial ou equatorial^{28,54,55} como se pode verificar dos dados da Tabela 6, que inclui também valores dos efeitos β , γ e δ . Na Tabela 7 são apresentados os valores desses efeitos para esses sistemas, a temperatura ambiente, que correspondem a médias ponderadas dos efeitos individuais.

Em compostos bicíclicos¹⁷ os valores desses efeitos são também muito próximos dos valores dos compostos alifáticos (Tabela 8).

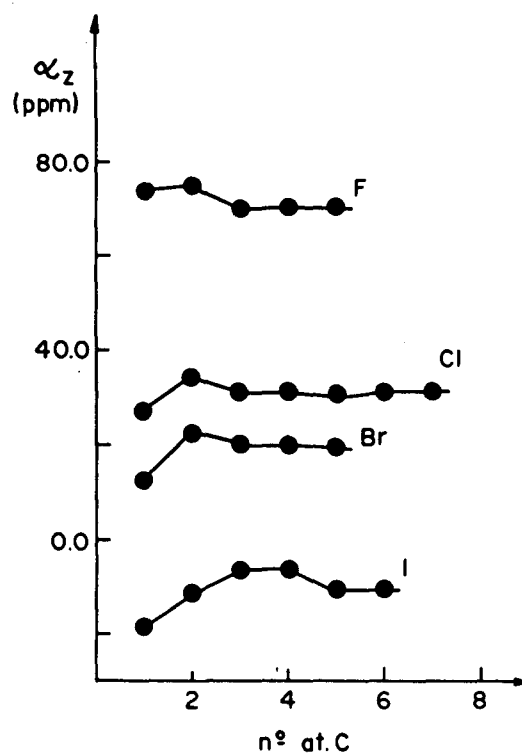


Fig. 1. Variação do efeito α_Z em função do número de átomos da cadeia, para 1-halo-n-alcenos.

TABELA 4
Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados

Z	α_Z Número de Átomos da Cadeia Carbônica								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F	73,9	74,4	69,8	70,5	70,6				
Cl	27,4	34,2	31,3	31,5	31,0	31,5	31,5		
Br	12,5	22,6	20,3	21,1	19,8				
I	-18,2	-11,3	-6,2	-6,0	-10,6	-10,5			
OMe	62,0	62,0	59,3	59,6	59,3				
OEt	59,8	60,2	57,1	57,4	57,2				
SMe	21,6	20,9	21,0					20,6	
SEt		19,8		18,6					
NMe ₂	49,9					46,4			
NEt ₂	43,3	41,2		40,1					
Me	8,0	10,2	9,5	9,5	9,1	9,1	9,1	9,0	8,9
Et	17,7	19,2	19,2	18,8	18,5	18,5	18,5	18,4	
Pr ⁿ	15,4	16,9	16,5	16,2	15,8	16,0	16,0		
Bu ⁿ	16,0	17,1	16,8	16,4	16,3	16,4			
HCO	33,5	31,0	30,3	30,5		31,6		30,1	
MeCO	32,4	30,6	29,8	30,4		30,9			
EtCO	31,0	29,3							

^a Em ppm.

TABELA 5
Valores Médios do Efeito Alfa^a em Compostos Alifáticos Não Ramificados

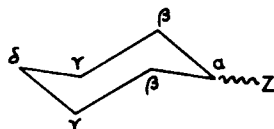
Z	α_Z	Z	α_Z
F	70,5	Net ₂	40,1
Cl	31,5	Me	9,1
Br	20,0	Et	18,5
I	-10,5	Pr ⁿ	16,0
OMe	59,5	Bu ⁿ	16,4
OEt	57,3	Am ⁿ	16,6
SMe	20,8	HCO	30,3
SEt	18,6	MeCO	30,4
NMe ₂	46,4	EtCO	30,0

^a Em ppm, estimados a partir dos dados da Tabela 4.

para os elementos da primeira fila (C, N, O e F) e outra para os do sétimo grupo (F, Cl, Br e I). Este fato poderia indicar que o efeito α , dependeria em parte da eletronegatividade e em parte do número de pares eletrônicos não compartilhados.

Por outro lado, no caso específico dos halogênios, surgiram diversas explicações para os valores observados. Um dos trabalhos mais relevantes é o de Spiesecke e Schneider⁴², que sugeriram que o efeito anisotrópico seria o fator dominante, sendo entretanto demonstrado posteriormente que esse efeito era muito pequeno⁵⁸. Embora tenham surgido outras interpretações^{23,59}, a mais recente é a de Wi-berg, Pratt e Bailey³⁹. Estes autores utilizaram uma técnica fatorial que permitiu desdobrar os efeitos α , β , γ , etc., dos halogênios em três fatores: (a) um termo constante para todos os halogênios, que é atribuído ao efeito polar do halogênio em relação ao hidrogênio; (b) um fator que aumenta na relação 1:2:3:4; para a série do F ao I, que foi

TABELA 6
Efeitos dos Substituintes em Posições Axiais e Equatoriais em Cicloexanos Monossustituídos^a.



Z	α_e	α_a	β_e	β_a	γ_e	γ_a	δ_e	δ_a
F	+64,4	+61,1	+ 5,5	+2,9	-3,5	-7,1	-2,6	-2,1
Cl	+32,8	+33,1	+10,6	+6,9	-0,1	-6,6	-1,8	-1,0
Br	+25,1	+28,4	+11,8	+7,9	+1,4	-5,5	-1,4	-0,6
I	+ 3,6	+11,3	+13,4	+9,0	+2,3	-4,2	-1,7	-0,9
CH ₃	+ 5,9	+ 1,4	+ 9,0	+5,4	0,0	-6,4	-0,2	-0,3
OH	+42,6		+ 8,0		-2,7		-2,0	
OCH ₃	+51,8	+47,0	+ 4,5	+1,8	-2,8	-7,2	-1,8	-1,4
NH ₂	+23,8		+ 9,9		-1,6		-1,0	

^a Dados em ppm, das Refs. 28, 54 e 55.

3.2. Natureza do Efeito Alfa

Embora existam algumas considerações específicas para certos substituintes e no caso de algumas classes de compostos, a grande maioria dos trabalhos apenas apresenta os seus valores numéricos e as vezes comparações qualitativas em termos de aumento ou diminuição desses efeitos. Em outras palavras, não se encontra na literatura uma teoria bem definida em torno do efeito α e de um modo geral sobre qualquer um dos demais efeitos, que permita explicar os valores obtidos com fundamentos nas teorias estruturais da Química Orgânica ou da Ressonância Magnética Nuclear.

Entretanto mencionaremos a seguir algumas conclusões, que possam servir à uma avaliação do atual estado de conhecimento do efeito α .

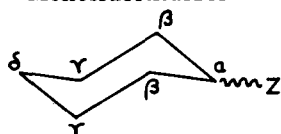
Foi constatado²² que no caso de compostos do tipo (CH₃)_nM, o confronto dos deslocamentos químicos de ¹³C com os de ¹H conduz a duas correlações lineares, uma

atribuído a "liberdade" dos elétrons de valência dos halogênios; (c) um fator menos significativo e bem menos definido, do que os outros dois.

No caso de compostos de enxofre⁴⁵, o efeito α do átomo de enxofre, bem como os demais efeitos (β , γ , etc), são da mesma ordem que os do átomo de carbono. A transformação do tiol num metilsulfeto conduz à uma posterior blindagem de cerca de 10 ppm, que pode ser interpretada como uma transmissão do efeito β do grupo metila através do enxofre.

No caso de cicloexanos monossustituídos, foi observada uma boa correlação (0,986) entre o efeito α e a eletronegatividade de Pauling dos substituintes⁵⁴ ou com os valores de σ^* de Taft⁴⁰, não se observando entretanto, diferenças significativas, numa mesma direção, entre um substituinte axial e um equatorial, que pudessem servir como critério de distinção entre os dois estereoisômeros⁵⁴ (v. Tabela 6).

TABELA 7
Efeitos Médios dos Substituintes em Cicloexanos
Monossustituídos^{a,b}



Z	α	β	γ	δ	-ΔG. ^d	% axial ^e
F	63,0	5,6	-4,0	-1,5	0,15	42
Cl	32,3	9,7	-2,3	-1,9	0,43	33
Br	25,1	10,4	-1,4	-1,9	0,38	35
I	4,3	12,3	-0,1	-2,0	0,43	33
OMe	51,1	4,8	-3,2	-0,8	0,60	27
Me	5,9	8,5	-0,4	-0,5	1,70	5
<i>t</i> -Bu	21,3	0,6	0,2	-0,4	> 4,2	~ 0
NH ₂	23,5	10,1	-1,8	-1,1	1,20	12
OH	42,4	8,4	-2,6	-1,2	0,52	30
=O ^c	13,4	-0,5	-3,2			

^a Efeitos médios correspondentes a $\delta_{\text{exp}} = x_{\text{ax}} \cdot \delta_{\text{ax}} + x_{\text{eq}} \cdot \delta_{\text{eq}}$.

^b Dados em ppm, da Ref. 40. ^c Dados em ppm, da Ref. 19.

^d Dados em kcal/mol, da Ref. 56. ^e Dados da Ref. 57.

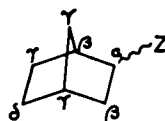
No caso dos norbornanos, a diminuição do efeito α , em relação aos alcanos, têm sido atribuída⁶⁰ a variação do efeito estérico pela remoção de um hidrogênio.

No caso de grupos alquila, Jackman e Kelly⁴⁸ postularam que o grupo metila teria um efeito indutivo $-I_s$, em oposição ao que até então era admitido, que os grupos alquila teriam efeito $+I_s$. Essa hipótese entretanto, foi logo refutada por Lewis e Robinson⁶¹, que sugeriram que a resposta a essa questão só poderia ser obtida com a evolução da teoria de r.m.n. sobre mecanismos de blindagem.

A variabilidade do efeito α em função do número de átomos de carbono da cadeia, aparentemente ignorada, é um fato evidente nos gráficos de deslocamentos químicos contra o número de átomos da cadeia carbônica no caso de alcanos²⁰ e de haletos de alquila⁶². Entretanto, nesses dois trabalhos e aparentemente em nenhum outro, não se discute esse fato, numa tentativa de se apresentar as prováveis causas dessa variabilidade.

É possível supor que no caso do primeiro composto de cada série, ou seja, no CH₃-Z o valor do efeito α seja essencialmente o reflexo do efeito indutivo ou da eletronegatividade do substituinte, ao qual se somaria o seu efeito

TABELA 8
Efeitos dos Substituintes em Norbornanos 2-Monossustituídos^a



Z	Orientação	α	β		γ	δ		
		C-2	C-1	C-3	C-4	C-6	C-7	C-5
Me	exo	6,7	6,7	10,1	0,5	-0,9	-3,7	0,2
	endo	4,5	5,4	10,6	1,4	-7,7	0,2	0,5
NH ₂	exo	25,3	8,9	12,4	-0,4	-3,1	-4,4	-1,2
	endo	23,3	6,8	10,5	1,2	-9,5	0,3	0,6
OH	exo	44,3	7,7	12,3	-1,0	-5,2	-4,1	-1,3
	endo	42,4	6,3	9,5	0,9	-9,7	-0,9	0,2
OMe	exo	54,2	3,4	9,6	-1,8	-5,3	-3,2	-1,1
	endo	51,9	2,9	7,4	0,1	-9,6	-1,4	0,1
Br	exo	23,5	10,1	14,2	0,7	-2,2	-2,8	-1,6
	endo	23,7	7,5	11,8	0,6	-5,2	0,9	-0,2
Cl	exo	32,1	9,6	13,8	0,0	-3,1	-3,3	-1,6
	endo	31,0	7,2	11,2	0,6	-7,4	-0,4	-0,2

^a Dados em ppm, da Ref. 17.

É importante notar que uma comparação dos valores de deslocamentos químicos do carbono substituído em cicloexanos, com os do carbono correspondente em derivados isopropílicos, mostrou a existência de uma inesperada e excelente correlação⁴⁰ (0,998). Isto foi surpreendente uma vez que em ambos os casos se tem valores médios entre isômeros conformacionais, em proporções que variam para cada substituinte.

anisotrópico. Entretanto, tentativas de correlacionar esses valores com os parâmetros σ_L (efeito polar de Charton⁶³), E_p (eletronegatividade de Pauling⁶⁴), χ_R (eletronegatividade de grupos⁶⁵) ou F (efeito de Campo de Swain e Lupton⁶⁶), não forneceram nenhuma correlação linear geral (Tabela 9; e.g. σ_L , Figura 2). Pode-se apenas dizer que existem correlações aproximadas, para grupos de substituintes, sendo possível também assegurar que os desvios

observados são muito grandes para serem atribuídos ao efeito anisotrópico do hetero átomo⁵⁸.

Por outro lado quando se considera os demais membros de cada uma das séries homólogas, introduz-se interações entre os diversos átomos, denominadas de interações *gauche*^{67,68}, que devem ser as responsáveis pelas variações do efeito alfa dentro de cada série. Assim quando se passa do fluormetano ao fluoretano, o deslocamento químico de C-1 vai de 71,6 para 80,1 ppm, com o efeito α do flúor variando de 73,9 para 74,4 ppm. Isto significa que as interações *gauche* no etano e fluoretano são muito semelhantes. Quando se passa para o fluorpropano (δ 85,2; α 69,8) observa-se uma redução do efeito α , que se mantém constante para os demais membros da série. Essa redução poderá ser atribuída às diferenças conformacionais entre o propano e o 1-fluorpropano, pois sabe-se que o primeiro ocorre predominantemente na conformação totalmente dispersa (4) enquanto o segundo na conformação *gauche* (5). Estas conformações aparentemente idênticas, diferem no fato de que em 5 existem forças atrativas (forças de London) entre o flúor e os hidrogênios do grupo metila, aumentando a barreira rotacional⁶⁹ de 2,88 para 3,3 Kcal/mol, conduzindo na média a interações diferentes e portanto a efeitos α diferentes. Quando se considera os homólogos superiores, a constância do efeito α pode ser atribuída ao fato de que a substituição de um hidrogênio do metila terminal, por um grupo metila, não introduz novas interações no conformero mais estável.

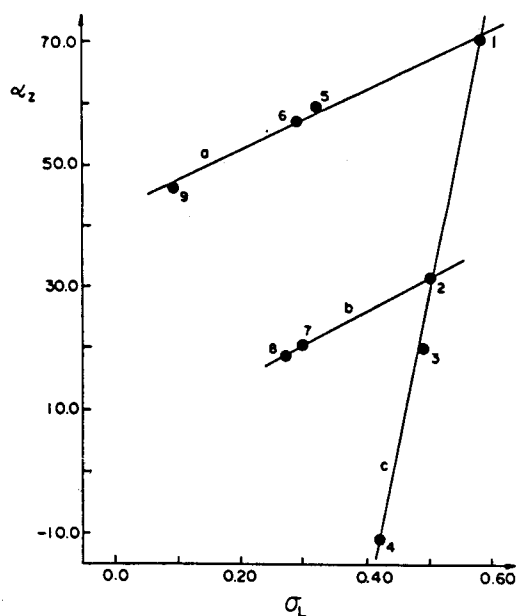
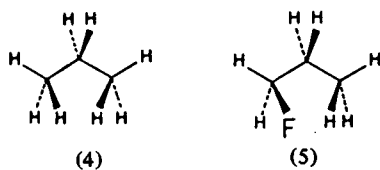


Fig. 2. Correlação entre α_z e σ_L , para diversos substituintes. ($r_a = 0,996$; $r_b = 0,999$ e $r_c = 0,996$). A numeração dos pontos se encontra na Tabela 9.

TABELA 9

Parâmetros dos Substituintes: Efeito Polar Localizado de Charton (σ_L), Eletronegatividade de Pauling (E_p), Eletronegatividade de Grupos (χ_R) e Efeito de Campo (\mathcal{F}).

Comp.	Z	σ_L^a	E_p^b	χ_R^c	\mathcal{F}^d
—	H	0,00	2,20	2,28	0,00
—	Me	-0,02	2,55	2,30	-0,04
1	F	0,58	3,98	3,95	0,43
2	Cl	0,50	3,16	3,03	0,41
3	Br	0,49	2,96	2,80	0,44
4	I	0,42	2,66	2,47	0,40
5	OMe	0,32	3,44	3,70	0,26
6	OEt	0,29			0,22
7	SMe	0,30	2,58	2,80	0,20
8	SEt	0,27			0,23
9	NMe ₂	0,09	3,04	3,35	0,10
—	NEt ₂				0,01

^a Ref. 63. ^b Ref. 64. ^c Ref. 65. ^d Ref. 66.

3.3. Efeito β

O efeito β é calculado de maneira análoga ao efeito α .

Os valores de β são praticamente constantes (+7 a +11) para a maioria dos substituintes, excetuando-se os grupos carbonila e nitro (Tabela 1). Embora algumas explicações tenham sido aventadas⁷⁰, o que se pode concluir é que o efeito β deve ser resultante de efeitos competitivos. A sua variação aparentemente aleatória não tem encorajado quaisquer tentativas de estudos sistemáticos e interpretações do seu significado físico. Dados de efeito β para outras classes de compostos se encontram nas Tabelas 6-8.

3.4. Efeito γ

O efeito γ também é calculado de maneira análoga ao efeito α . O efeito γ , em contraste aos efeitos α e β , é um efeito diamagnético, numericamente pequeno, e tem sido caracterizado e interpretado em função da relação estereoquímica entre o substituinte e o carbono em questão, sendo denominado de efeito γ -*gauche* e efeito γ -*trans* (ou γ -*anti*). A importância desse efeito em estereoquímica foi amplamente discutida numa revisão recente por Wilson e Stothers¹⁷. Os valores da Tabela 1 se referem a compostos de cadeia aberta e indicam deslocamentos diamagnéticos. Em sistemas rígidos o efeito γ -*trans* (ou γ -*anti*) é praticamente nulo e o efeito γ -*gauche* é considerável, tanto em cicloexanos como em norbornanos (v. Tabelas 6 e 8).

Estudos para esclarecer a natureza do efeito γ de autoria de Eliel, Bailey, Grant, Wenkert *et al.*, reunidos em um único trabalho⁷¹, permitiram verificar que os heteroátomos da 1ª fila (N, O e F) apresentavam um efeito γ -*trans* diamagnético, enquanto os da 2ª fila (S e Cl) praticamente não exerciam nenhum efeito γ -*trans*. Entretanto, em todos

os casos, o efeito γ -*trans* observado era sempre menor do que o efeito γ -*gauche* (v. Tabela 10).

O efeito γ -*trans*, no caso dos heteroátomos da 1ª fila (N, O, F), foi interpretado como devido a uma interação hiperconjugativa entre os pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo com a ligação $C_{\alpha} - C_{\beta}$, acompanhada de uma alternância subsequente de densidade de carga no carbono γ -*trans*. Esse entrosamento de orbitais é particularmente favorecido para esses heteroátomos, pois a ligação C-Z é curta e o raio desses átomos é semelhante ao do carbono. Por outro lado o Cl e S tem um raio covalente bem maior e o entrosamento com os orbitais p_{π} do carbono é dificultado (v. Figura 3).

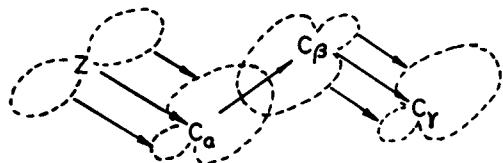


Fig. 3. Transferência hiperconjugativa de densidade de carga, dos elétrons não ligados, do átomo Z para o carbono γ -*trans*⁷¹.

TABELA 10
Efeitos γ -*gauche* e γ -*trans* dos Substituintes em Norbornanos 2-monossustituídos^a.

Z	γ_g	γ_t
CH ₃	-7,7	-0,9
OH	-9,7	-5,2
OCH ₃	-9,6	-5,3
NH ₂	-9,5	-3,1
F	—	-7,5
Cl	-7,4	-3,1

^a Dados em ppm, da Ref. 71.

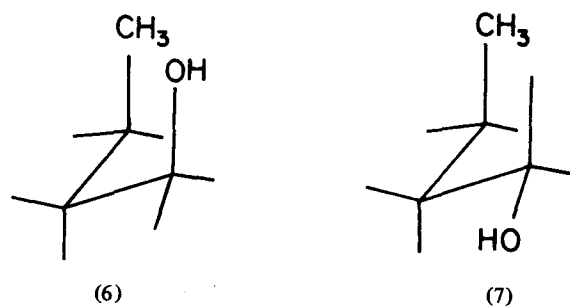
O efeito γ -*gauche* tem sido interpretado⁷¹ como resultante de interações estéricas entre o substituinte e o hidrogênio do carbono que está sendo considerado, alterando a polarização da ligação C-H desse carbono.

Esses efeitos estéricos têm sido observados tanto no caso de grupos alquila como no de heteroátomos. Esses efeitos se originam da grande proximidade ou mesmo superposição dos raios de van der Waals de átomos muito próximos. Assim, por exemplo, quando se tem carbonos hidrogenados em posição γ -*gauche*, a repulsão entre os hidrogênios conduziria a uma polarização da ligação C-H na direção do carbono, resultando em um deslocamento diamagnético⁷⁰. Eliel *et al.*⁷² questionaram essa interpretação, argumentando que deve existir uma causa comum para explicar as diferenças nos deslocamentos químicos de prótons diastereotópicos, usualmente interpretadas como devido a diferenças de anisotropia diamagnética de ligações C-C ou C-X, e as diferenças nos deslocamentos químicos de carbonos me-

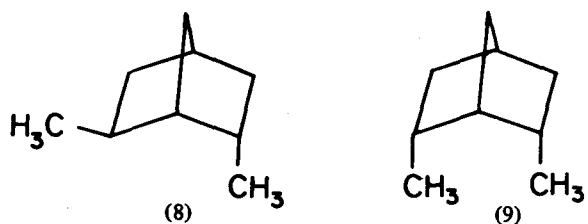
tálicos diastereotópicos, interpretadas em termos de interações estéricas. Assim, o fato de um próton axial no cicloexano entrar em ressonância em campo mais alto do que o equatorial correspondente e o carbono de um metila axial em metilcicloexano também entrar em ressonância em campo mais alto do que um metila equatorial correspondente, devem ter uma razão comum. Apesar dos mecanismos que governam as constantes de blindagem, serem diferentes para o ¹H e o ¹³C, esses resultados experimentais demonstram que alguma analogia deve de existir.

3.5. Efeito δ

O efeito δ também é um efeito usualmente muito pequeno (ver Tabela 1). Ele entretanto demonstra como foi salientado por Stothers *et al.*⁷³, que o modelo de polarização estérica do efeito γ , não se aplica aos efeitos observados para arranjos *syn-axial*. Nestas interações-1,5, as distâncias interatômicas, entre os átomos não ligados quimicamente entre si, são semelhantes aquelas das configurações γ -*gauche*. Foram encontrados efeitos de +2,0 a +3,5ppm (desblindagem) para compostos do tipo 6 e efeitos menores para outros tipos de compostos, e.g. 7 indicando que a associação entre deslocamentos diamagnéticos e interações estéricas é um tanto prematura.



Num trabalho posterior, Stothers *et al.*⁷⁴ estudaram diversos norbornanos e biciclo[2,2,2] octanos 2,6-dissustituídos, tendo chegado as seguintes conclusões. Primeiro, em muitos compostos, o método de aditividade simples funciona muito bem, desde que os substituintes estejam suficientemente afastados um do outro. No caso de substituintes vicinais ou em carbonos alternados (2,6), os isômeros nos quais o ângulo diedro entre estes substituintes é próximo de 120° (8, *gauche*), apresentam deslocamentos químicos experimentais muito próximos dos calculados. Por outro lado, quando o ângulo diedro é próximo de zero, tem-se interações *syn-axial*, que afetam não só o carbono metílico em C-6 (ou C-2), mas também os carbonos C-2 e C-6 (9), observando-se desvios de aditividade (-5 a -10 ppm).



3.6. Efeitos Empíricos em Carbonos Funcionalizados.

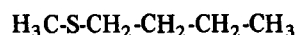
Embora as considerações anteriores sejam perfeitamente válidas para carbonos funcionalizados, a estrutura eletrônica mais complexa desses grupos, dificulta a interpretação da variação dos deslocamentos químicos observados em função das variações estruturais. Por essas razões os grupos funcionais se constituem num capítulo a parte da r.m.n. de ^{13}C e não serão discutidos nesta revisão.

4. EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Discutiremos a seguir exemplos de aplicação do método do efeito global (Seção 2.12), preconizado por este autor (Equação 15), empregando os valores dos efeitos α (ou β , etc.), considerando o substituinte como um todo (Tabela 5).

Exemplo 12

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 1, do 1-metiltiobutano.



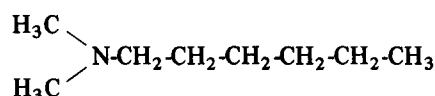
$$\delta_{\text{C}(1)} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{SMe}} + \alpha_{\text{Pr}^n}$$

$$\delta_{\text{C}(1)} = -2,3 + 20,8 + 16,0 = 34,5$$

$$\text{Valor experimental}^{37}: \delta_{\text{C}(1)} = 34,1$$

Exemplo 13

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 1, de *N,N*-dimetil-*N-n*-hexilamina.



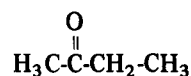
$$\delta_{\text{C}(1)} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{NMe}_2} + \alpha_{\text{Am}^n}$$

$$\delta_{\text{C}(1)} = -2,3 + 46,4 + 16,6 = 60,7$$

$$\text{Valor experimental}^{32}: \delta_{\text{C}(1)} = 60,1.$$

Exemplo 14

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 3, de 2-butanona.



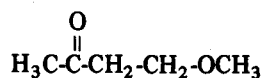
$$\delta_{\text{C}(3)} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{Ac}} + \alpha_{\text{Me}}$$

$$\delta_{\text{C}(3)} = -2,3 + 30,4 + 9,1 = 37,2$$

$$\text{Valor experimental}^{47}: \delta_{\text{C}(3)} = 36,3.$$

Exemplo 15

Cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos metilênicos, nas posições 3 e 4, da 4-metóxiбутанона.



$$\delta_{\text{C}(3)} = \delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_3} + \alpha_{\text{Ac}} + \beta_{\text{OMe}}$$

$$\delta_{\text{C}(3)} = 5,7 + 30,4 + 7,2$$

$$\delta_{\text{C}(3)} = 5,7 + 30,4 + 7,2 = 43,3$$

$$\text{Valor experimental}^{50}: \delta_{\text{C}(3)} = 43,7.$$

$$\delta_{\text{C}(4)} = \delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_3} + \beta_{\text{Ac}} + \alpha_{\text{OMe}}$$

$$\delta_{\text{C}(4)} = 5,7 + 2,1 + 59,5 = 67,3$$

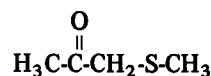
$$\text{Valor experimental}^{50}: \delta_{\text{C}(4)} = 67,6$$

Como se verifica nos quatro exemplos citados, o método, por nós preconizado, permite uma rápida e simples avaliação dos deslocamentos químicos dos carbonos de compostos contendo um grupo funcional ou dois grupos funcionais, não geminais, avaliação esta bastante concordante com os valores experimentais.

Entretanto, quando se tem dois substituintes em posição geminal os valores são bastante divergentes (v. infra) indicando não se tratar apenas de efeitos conformacionais ou estéricos, mas sim de efeitos eletrônicos, que afetam também outras propriedades desses sistemas (e.g. potenciais de ionização⁷⁵).

Exemplo 16

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 1, de 1-metiltioacetona.



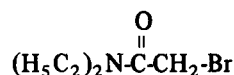
$$\delta_{\text{C}(1)} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{Ac}} + \alpha_{\text{SMe}}$$

$$\delta_{\text{C}(1)} = -2,3 + 30,4 + 20,8 = 48,9$$

$$\text{Valor experimental}^{37}: \delta_{\text{C}(1)} = 43,1.$$

Exemplo 17

Cálculo do deslocamento químico do carbono metilênico, em posição 2, de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida.



$$\delta_{\text{C}(2)} = \delta_{\text{CH}_4} + \alpha_{\text{CONEt}_2} + \alpha_{\text{Br}}$$

$$\delta_{\text{C}(2)} = -2,3 + 23,5 + 20,0 = 41,2$$

$$\text{Valor experimental}^{76}: \delta_{\text{C}(2)} = 25,8.$$

Estudos com compostos contendo substituintes, em posição geminal, estão em andamento para esclarecer essa não aditividade dos efeitos empíricos, em diversos sistemas alifáticos e alicíclicos.

CONCLUSÕES

Os efeitos estruturais não têm sido aplicados na interpretação dos deslocamentos químicos de Carbono-13, devido a sua grande diversidade e impossibilidade prática de isola-

mento de cada um desses efeitos. Têm dado lugar aos efeitos empíricos, que embora não tenham um significado físico bem definido, permitem estimar com grande exatidão os deslocamentos químicos. Esses efeitos empíricos vêm sendo gradativamente esclarecidos e já se começa a compreender alguns dos seus aspectos.

Os métodos de cálculo empírico, que utilizam esses efeitos, de uma ou de outra forma, publicados nos últimos vinte anos, têm tido um grande sucesso, principalmente os do tipo Grant e Paul. Têm sido aplicados a hidrocarbonetos, a compostos monofuncionais e alguns métodos específicos a compostos polifuncionais. Nesta revisão, propomos a simplificação desses métodos a uma expressão única e extremamente simples, aplicável a compostos polifuncionais, utilizando parâmetros globais, em oposição aos sistemas de somatórias. Fica entretanto em aberto, quer se considere os demais métodos, quer se considere o método por nós proposto, a análise de sistemas com substituintes geminais.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. Marcos A.P. Martins pelo auxílio nos cálculos preliminares, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Financiadora de Estudos e Projetos pelos auxílios concedidos.

Referências

- Stothers, J.B. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- Breitmaier, E.; Voelter, W. *¹³C NMR Spectroscopy, Methods and Applications in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, 2ª ed.
- Wehrli, F.W.; Wirthlin, T. *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden & Son Ltd, London, 1976.
- Levy, G.C.; Nelson, G.L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley Interscience, New York, 1972.
- Freire, H.R.; Fujiwara, F.Y.; Rittner, R.; XXXIII Congresso da SBPC, Salvador, 1981 (*Cienc. e Cult.* 33, 395 (1981)).
- Martins, M.A.P.; Rittner, R., 3º Encontro Regional de Química da SBQ, Ribeirão Preto, 1981 (*Livro de Resumos*, p. 60 (1981)).
- Zanatta, N.; Rittner, R., XXXIV Congresso da SBPC, Campinas, 1982 (*Cienc. e Cult.* 34, 452 (1982)).
- Grehs, J.; Rittner, R., XV Congresso Latinoamericano de Química, San Juan, (Porto Rico), 1982 (*Resúmenes*, A-K-8 (1982)).
- Grehs, J.; Rittner, R., I Encontro de Química do Nordeste, Natal, 1983 (*Livro de Resumos*, I, 52 (1983)).
- Fujiwara, F.Y.; Freire, H.R.; Rittner, R., *Org. Magn. Reson.* 22, 199 (1984).
- Martins, M.A.P.; Rittner, R., *Org. Magn. Reson.* 14, 522 (1980).
- Gutierrez, M.A.; Martins, M.A.P.; Rittner, R.; XIV Congresso Latinoamericano de Química, San José (Costa Rica), 1982 (*Memoria*, 036 (1981)).
- Martins, M.A.P.; Rittner, R.; Olivato, P.R., *Spectrosc. Lett.* 14, 505 (1981).
- Gutierrez, M.A.; Martins, M.A.P.; Rittner, R., *Org. Magn. Reson.* 20, 20 (1982).
- Guerrero, S.A.; Barros, J.R.T.; Wladislaw, B.; Rittner, R.; Olivato, P.R., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1053 (1983).
- Nelson, G.L.; Williams, E.A., *Prog. Phys. Org. Chem.*, 12, 229-342 (1976).
- Wilson, N.K.; Stothers, J.B., *Top. Stereochem.*, 8, 1-158 (1974).
- Martin, G.J.; Martin, M.L.; Odier, S., *Org. Magn. Reson.*, 7, 2-17 (1975).
- Pregosin, P.S.; Randall, E.W., em: F.C. Nachod e J.J. Zuckerman (eds), *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, London, 1971, Vol. 4, p. 263-322.
- Grant, D.M.; Paul, E.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2984-2990 (1964).
- Malinowski, E.R.; Vladimiroff, T.; Tavares, R.F., *J. Phys. Chem.*, 70, 2046-2048 (1966).
- Bucci, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 252-253 (1968).
- Litchman, W.M.; Grant, D.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1400-1407 (1968).
- Lippmaa, E.; Pehk, T., *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.*, 17, 210-216 (1968).
- Roberts, J.D.; Weigert, F.J.; Kroschwitz, J.I.; Reich, H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1338-1347 (1970).
- Weigert, F.J.; Roberts, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1347-1350 (1970).
- Dalling, D.K.; Grant, D.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6612-6622 (1967).
- Dalling, D.K.; Grant, D.M.; Paul, E.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5318-5324 (1972).
- Dalling, D.K.; Grant, D.M.; Paul, E.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3718-3724 (1973).
- Lindeman, L.P.; Adams, J.Q., *Anal. Chem.*, 43, 1245-1252 (1971).
- Maciel, G.E.; Simeral, L.; Elliott, R.L.; Kaufman, B.; Cribley, K., *J. Phys. Chem.*, 76, 1466-1469 (1972).
- Eggert, H.; Djerassi, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3710-3718 (1973).
- Konno, C.; Hikino, H., *Tetrahedron*, 32, 325-331 (1976).
- Beierbeck, H.; Saunders, J.K.; Apsimon, J.W., *Can. J. Chem.*, 55, 2813-2828 (1977).
- Ejchart, A., *Org. Magn. Reson.*, 13, 368-371 (1980).
- Ejchart, A., *Org. Magn. Reson.*, 15, 22-24 (1981).
- Rittner, R., *Tese de Livre Docência*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.
- Lippmaa, E.; Pehk, T.; Paasivirta, J.; Belikova, N.; Platé, A.; *Org. Magn. Reson.*, 2, 581-604 (1970).
- Wiberg, K.B.; Pratt, W.E.; Bailey, W.F., *J. Org. Chem.*, 45, 4936-4947 (1980).
- Pehk, T.; Lippmaa, E., *Org. Magn. Reson.*, 3, 679-687 (1971).
- Brown, T.D., *Tese de Doutorado*, Utah, 1965.
- Spiesecke, H.; Schneider, W.G., *J. Chem. Phys.*, 35, 722-730 (1961).
- Marker, A.; Doddrell, D.; Riggs, N.V., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, 724-725.
- Delseth, C.; Kintzinger, J.P., *Helv. Chim. Acta*, 61, 1327-1334 (1978).
- Barbarella, G.; Dembeck, P.; Garbesi, A.; Fava, A., *Org. Magn. Reson.*, 8, 108-114 (1976).
- Shapiro, M.J., *J. Org. Chem.*, 43, 742-743 (1978).
- Yalpani, M.; Modarai, B.; Khoshdel, E., *Org. Magn. Reson.*, 12, 254-256 (1979).
- Jackman, L.M.; Kelly, D.P., *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 102-110.
- Dubois, J.E.; Doucet, J.P.; Tiffon, B., *J. Chim. Phys.*, 70, 805-806 (1973).
- Loots, M.J.; Weingarten, L.R.; Levin, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4571-4577 (1976).
- Levy, G.C.; Cargioli, J.D., *J. Magn. Reson.*, 6, 143-144 (1972).
- Andrieu, C.G.; Debryne, D.; Paquer, D., *Org. Magn. Reson.* 11, 528-532 (1978).
- Mc Allan, D.T.; Cullum, T.V.; Dean, R.A.; Fidler, F.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3627-3631 (1951).
- Schneider, H.J.; Hoppen, V., *Tetrahedron Lett.*, 1974, 579-582.
- Subbotin, O.A.; Sergeev, N.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1080-1084 (1975).
- Hirst, J.A., *Top. Stereochem.*, 1, 199-222 (1967).
- Booth, H., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 5, 149-381 (1969).
- Pitcher, E.; Buckingham, A.D.; Stone, F.G.A., *J. Chem. Phys.*, 36, 124-129 (1962).

- 59 Miyajima, G.; Nishimoto, K., *Org. Magn. Reson.*, 6, 313-321 (1974).
- 60 Grutzner, J.B.; Jautelat, M.; Dence, J.B.; Smith, R.A.; Roberts, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7107-7120 (1970).
- 61 Lewis, P.M.E.; Robinson, R., *Tetrahedron Lett.*, 1970, 2783-2787.
- 62 Tanaka, S.; Toda, S.; Nagata, C.; Kanohta, K.; Saito, J.; Mitsui-shi, T.; Hashimoto, S.; Shimizu, Y.; Kitazawa, H., *Bunseki Kagaku*, 21, 1011-1016 (1972).
- 63 Charton, M., em E.B. Roche (ed.), *Design of Biopharmaceutical Properties Through Pro-drugs and Analogs*, American Pharmaceutical Association, Washington, 1977.
- 64 Allred, A.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215-221 (1961).
- 65 Wells, P.R., *Prog. Phys. Org. Chem.*, 6, 111-145 (1968).
- 66 Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. Wiley-Interscience, New York, 1979.
- 67 Juaristi, E., *J. Chem. Educ.*, 56, 438-441 (1979).
- 68 Wolfe, S., *Acc. Chem. Res.*, 5, 102-111 (1972).
- 69 Testa, B., *Principles of Organic Stereochemistry*, M. Dekker, New York, 1979.
- 70 Grant, D.M.; Cheney, B.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5315-5318 (1967).
- 71 Eliel, E.L.; Bailey, W.F.; Kopp, L.D.; Willer, R.L.; Grant, D.M.; Bertrand, R.; Christensen, K.A.; Dalling, D.K.; Duch, M.W.; Wenkert, E.; Schell, F.M.; Cochran, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 322-330 (1975).
- 72 Eliel, E.L.; Rao, V.S.; Vierhapper, F.W.; Juaristi, G.Z.; Kenan Jr, W.R. *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4339-4342.
- 73 Grover, S.H.; Guthrie, J.P.; Stothers, J.B.; Tan, C.T., *J. Mag. Reson.*, 10, 227-230 (1973).
- 74 Stothers, J.B.; Tan, C.T.; Teo, K.C., *J. Magn. Reson.*, 20, 570-574 (1975).
- 75 Olivato, P.R.; Viertler, H.; Wladislaw, B.; Cole, K.C.; Sandorfy, C., *Can. J. Chem.*, 54, 3026-3030 (1976).
- 76 Martins, M.A.P., *Tese de doutoramento*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
- 77 Spiesscke, H.; Schneider, W.G., *J. Chem. Phys.*, 35, 722-730 (1961).
- 78 Lauterbur, P.C., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 70, 841 (1958).

NOTA TÉCNICA

CONSTRUÇÃO DE UMA CELA CRIOGÊNICA DE BAIXO CUSTO E SIMPLES DE OPERAR A 77 K.

Yoshitaka Gushikem

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
C.P. 6154, 13100 - Campinas (SP)*

A manipulação de substâncias sensíveis ao ar, normalmente exige a utilização de técnicas não convencionais de obtenção de espectros no infravermelho. Mesmo para substâncias não sensíveis ao ar, a utilização de técnicas de pastilhamento em KBr ou emulsão em óleo mineral, traz inúmeros inconvenientes como espalhamento de luz, transparência e resolução das bandas observadas.

A deposição de películas sólidas a 77 K numa janela de CsI, constitui numa técnica altamente vantajosa, pois que o espectro observado corresponde ao da substância "isolada", sem interferência de óleo mineral, sais alcalinos, umidade, etc.¹.

Na figura 1 (corte YZ) e figura 2 (corte XZ), observamos o detalhe do criostato. O mesmo foi construído em tubo de aço inoxidável sem costura e o "dedo frio" em cobre. O suporte da cela (a), também de cobre, é fixado ao dedo frio através de dois parafusos que não são mostrados na fig. 1 para efeito de clareza. A janela de CsI é fixada ao suporte (a) através de quatro parafusos e o contacto metal-janela é melhorado usando-se Apiezon-M ao invés da película metálica de In.

As janelas de KBr são fixadas e mantidas na abertura (d) (fig. 2) sob vácuo, que é conseguido através da conexão da junta plana (b) à linha de vácuo.

Obtenção do Espectro

Numa câmara seca, a amostra é colocada na cavidade do microforno (fig. 3) e o conjunto é introduzido através

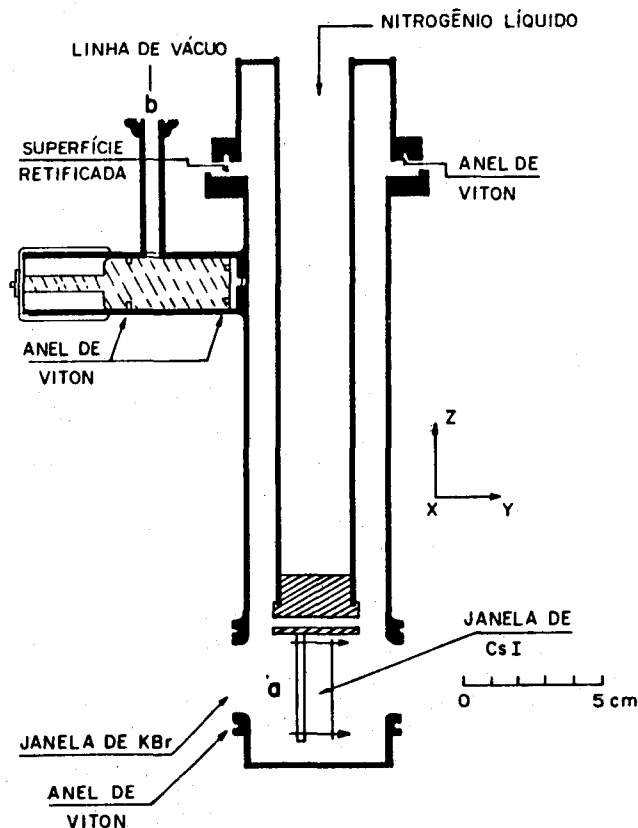


Fig. 1. Vista lateral (plano YZ) do criostato desenhado em escala. Alguns detalhes foram omitidos para efeito de maior clareza (veja texto)