UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Efeitos dos Substituintes em Ésteres sobre
a Polaridade da Carbonila*

ANTONIA TAVARES DO AMARAL
Dissertação de Mestrado

Orientador
Prof. Dr. LUCIANO DO AMARAL

São Paulo
1972

A meus pais

e

à minha avó

Agradecimento especial ao
Prof. Dr. Luciano do Amaral pelos
esclarecimentos, orientação, es-
tímulo e grande entusiasmo trans-
mitidos durante a elaboração da
presente dissertação de mestrado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Marcello de Moura Campos, pela gentil acolhida e interesse demonstrado na elaboração da presente dissertação de mestrado.

Ao Prof. Ioshio Kawano, pelas valiosas sugestões e esclarecimentos sobre a parte de espectroscopia.

Aos colegas de laboratório, pela constante colaboração e amizade, pelas valiosas discussões e em particular ao Dr. Omar A. El Seoud pela gentileza de ter cedido dois de seus compostos.

Aos meus amigos do Departamento de Química, que gentilmente contribuíram e deram seu apoio, tornando possível a realização deste trabalho.

Aos srs. K. Hata e P. Miele, pela execução de alguns espectros I.V.

À sra. Fuyuka Ono e srta. Marisa Alves, pela execução das microanálises.

À sra. Neyde Mathias, pela paciência e esmero na datilografia.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas Bôlsas concedidas.

À Fund for Overseas Research Grants Education, pelo auxílio concedido para a aquisição de reagentes utilizados neste trabalho.

ÍNDICE

	Pag.
Objetivos do trabalho	i
<u>CAPÍTULO I</u> - Estudo da variação da frequência de es- tiramto do grupo carbonila	1
A - Efeitos que atuam sobre a frequência de esti- ramto do grupo carbonila	1
1. Características gerais	1
2. Efeitos de massa e de acoplamento	4
3. Efeitos de mudanças nos ângulos e na for- ça das ligações adjacentes	6
4. Efeitos químicos	10
5. Efeitos de campo	13
6. Efeitos de mudança de fase e solvente	15
7. Pontes de hidrogênio.	21
B - Basicidade de compostos carbonílicos	22
C - Correlações Tipo Hammett para as frequências de estiramento do grupo carbonila	26
1. Correlações gerais	26
2. Correlações com as constantes de substi- tuíntes	29
<u>CAPÍTULO II</u> - Discussão dos resultados obtidos.	37
A - Introdução de grupos substituíntes na posi- ção <u>para</u> do alilacetato de fenila	37

	Pag.
1. Introdução	37
2. Sínteses efetuadas	38
3. Espectros no infravermelho	39
3.1 - Método de trabalho	39
3.2 - Apresentação dos resultados.	39
4. Aplicação da equação tipo Hammett.	42
4.1 - Considerações gerais	42
4.2 - Aplicação aos nossos resultados.	44
B - Introdução de grupos fenila, na posição α ao grupo carboalcóxila do alilacetato de fe nila	53
1. Introdução	53
2. Espectros no infravermelho	54
2.1 - Apresentação dos resultados.	54
<u>CAPÍTULO III</u> - Parte Experimental	59
A - Sínteses efetuadas	59
Experiência nº 1	
Preparação do alilmalonato de etila	59
Experiência nº 2	
Preparação do ácido alilmalônico	59
Experiência nº 3	
Preparação do ácido alilacético	60
Experiência nº 4	
Preparação do alilacetato de fenila	60

Experiência nº 5	
Preparação do alilacetato de <u>para</u> -nitro- fenila	62
Experiência nº 6	
Preparação do alilacetato de <u>para</u> -bromo- fenila	62
Experiência nº 7	
Preparação do alilacetato de <u>para</u> -tolila	63
Experiência nº 8	
Preparação do alilacetato de <u>para</u> -metoxi fenila	64
B - Espectroscopia no Infravermelho	65
1. Aparelhos empregados	65
2. Método de trabalho	66
3. Resultados obtidos (tabelas de ns. <u>XIII</u> a <u>XXI</u>)	68
APÊNDICE	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

OBJETIVO DO TRABALHO

É conhecido que a introdução de substituintes na posição α de ácidos γ, δ -insaturados, ou de seus ésteres, acelera a velocidade de sua reação com reagentes eletrófilos, a qual dá origem à formação de γ -lactonas substituídas. O efeito produzido pelos substituintes pode ser de caráter eletrônico ou de natureza estereoquímica.

O objetivo precípua deste trabalho foi o de verificar a influência exercida pelos substituintes em α e em para nos ésteres fenílicos do ácido alilacético sobre a posição da banda de absorção do grupo carbonila, no espectro de infravermelho, com a finalidade de se verificar se o efeito dos substituintes é predominantemente eletrônico ou estereoquímico.

CAPÍTULO I

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO DO GRUPO CARBONILA

A-EFEITOS QUE ATUAM SOBRE A FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO DO GRUPO CARBONILA

1.Características gerais

Todos os compostos que contêm grupo carbonila dão origem à forte banda de absorção, na região entre 1928 e 1515cm^{-1} (o menor valor de frequência foi observado no ceropteno, uma β -tricetona enolizada, e o maior no fluoreto de carbonila) banda esta atribuída à vibração de estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ (10,33,44,79a).

A natureza terminal do grupo carbonila e o alto valor da constante de força da ligação minimizam os efeitos de acoplamento com outros grupos adjacentes, enquanto que a polarizabilidade do grupo torna-o susceptível a efeitos provenientes da circunvizinhança do mesmo.

Os compostos que contêm o grupo carbonila apresentam esta banda, a qual, na maioria das vezes caracteriza-se por ter sua posição relativamente constante, ser livre da interferência de outras vibrações e ter alta intensidade (82).

A posição exata da frequência de absorção, na faixa acima citada, dependerá da ação de diversos fatores,

geralmente aditivos. Por conveniência pode-se dividi-los em dois grupos: fatores mecânicos, provenientes de modificações no sistema ligado ao grupo carbonila, e, principalmente, fatores eletrônicos, que afetam a constante de força da ligação C=O. Fatores mecânicos incluem os efeitos devidos a variações no ângulo e massa dos grupos substituintes, bem como acoplamento da vibração C=O com outras vibrações na molécula e mudança nos valores das constantes de força das ligações adjacentes. Entre os fatores eletrônicos (ou químicos) citam-se os efeitos indutivo, mesomérico e de campo.

Geralmente, as frequências do grupo C=O de cetonas saturadas são tomadas como referência para analisar as variações observadas nas frequências de compostos, que contenham o grupo carbonila, em termos dos fatores considerados anteriormente.

Na ausência de pontes de hidrogênio, trabalhando-se sempre no mesmo solvente e desde que os ângulos das ligações na carbonila permaneçam próximos a 120° , as variações na frequência podem ser atribuídas quase que exclusivamente à ação dos efeitos químicos.

Deve-se considerar também que mudanças de fase, efeitos de solvente e formação de pontes de hidrogênio afetam a posição e intensidade da banda de absorção do grupo carbonila.

É possível delimitarem-se faixas de frequências características para os diferentes tipos de compostos que

contêm o grupo carbonila.

As frequências de estiramento do grupo carbonila, em alguns compostos, são apresentadas na tabela I^(33,77a).

TABELA I

Frequências (cm^{-1}) de estiramento C=O em compostos
que contêm o grupo carbonila

Composto	Posição da banda (cm^{-1})
Cetonas alifáticas	1725 - 1705
Cetonas α,β -insaturadas	1685 - 1660
Cetonas aromáticas	1700 - 1680
Cetonas α -halogenadas	1745 - 1725
Aldeídos alifáticos	1740 - 1720
Ácidos carboxílicos (monômero)	1800 - 1740
Ácidos carboxílicos (dímero)	1720 - 1680
Ésteres alifáticos	1750 - 1735
Ésteres aromáticos e α,β -insaturados (a)	1730 - 1715
Ésteres vinílicos	1800 - 1770
Amidas (b)	1695 - 1630
Anilidas	$\sim$ 1700
Haletos de acila	1815 - 1770

(a) Grupos substituintes atraentes de elétrons no oxigênio aumentam o valor da frequência.

(b) Grupos substituintes atraentes de elétrons no nitrogênio aumentam o valor da frequência.

2.Efeitos de massa e de acoplamento

Os efeitos de massa são difíceis de serem estudados isoladamente, a não ser que se empregue a técnica da substituição isotópica.

A substituição de um elemento por outro, introduz invariavelmente, além de um efeito de massa, fatores de caráter elétrico, podendo também alterar a sensibilidade a efeitos de acoplamento mecânico. Observam-se, então, maiores variações nos valores de frequência do que se estivesse ocorrendo somente o efeito de massa. Os prováveis deslocamentos na frequência, devidos somente a efeitos de massa, podem contudo, ser previstos em alguns casos por meio de cálculos teóricos⁽²⁷⁾.

J.O.Halford⁽⁴⁸⁾ discutiu o efeito de massa nos compostos carbonílicos do tipo $X_2C=O$. Quando se passa de X de massa unitária para grupos X de massa sucessivamente 2,3,4...12, há uma variação correspondente na frequência da carbonila. Aumentos maiores na massa do grupo X, praticamente não mais alteram a frequência daquele grupo. Assim, em cetonas, a variação na frequência da $C=O$ com a massa dos substituintes é pequena. Nos ésteres, $R-CO_2R'$, os efeitos são também diminutos para a substituição do radical R, com possível excessão nos acetatos, e é inteiramente desprezível com a substituição do radical R' ,^(70,71).

As variações na frequência, que aparecem devido a efeito de acoplamento, estão extremamente relacionadas

a efeitos de massa operantes quando a massa do grupo substituinte está entre 2 e 12. Ocorre acoplamento quando próximo à carbonila tem-se uma ligação com frequência de absorção semelhante e com simetria que permita a interação.

Nas moléculas do tipo $X_2C=O$, nas quais X é hidrogênio, ou deutério, as frequências de estiramento da ligação C-X são muito altas para haver acoplamento com a frequência da ligação C=O. À medida, porém, que a massa de X é aumentada, elas se aproximam desta região e ocorrem então interações. Nesse caso as frequências são mistas, e nenhuma delas é característica de C-X ou C=O. Quando a massa de X atinge o valor 12, a frequência de vibração da ligação C-X torna-se tão inferior à da C=O, que não há acoplamento.

São conhecidos muitos exemplos nos quais aparecem desdobramentos anormais das bandas de estiramento do grupo C=O, os quais não podem ser explicados pela existência de um equilíbrio conformacional ou por associação. A ciclopentanona, por exemplo, apresenta um desdobramento da banda de estiramento C=O (duplete), quando se trabalha com alta resolução (1746 e 1728cm^{-1}) (2,5).

Desdobramentos semelhantes ocorrem em lactonas insaturadas⁽⁵³⁾ e cloretos de benzoila⁽⁸⁰⁾. Nestes casos, o desdobramento é causado pelo acoplamento entre o modo de estiramento da carbonila e a banda de combinação ou "overtone" de um outro modo de vibração mais baixo.

3. Efeitos de mudanças nos ângulos e na força das ligações adjacentes

Em sistemas cíclicos, com o aumento da tensão do anel observa-se um deslocamento da frequência para valores maiores.

Existem duas explicações para este fato⁽¹⁹⁾. Uma delas associa o aumento da frequência com um efeito de acoplamento, efeito este que causaria uma mudança do valor da frequência, sem contudo que houvesse a correspondente mudança na constante de força. Assim, à medida que o ângulo X-C-Y diminui, o movimento do átomo de carbono carbonílico torna-se limitado e a compressão das ligações CX(CY) torna-se mais importante.

Uma explicação alternativa, baseia-se na sugestão de Coulson e Moffitt⁽³⁷⁾, e atribui o efeito a variações na hibridação dos orbitais do carbono dirigidos ao átomo de oxigênio. O aumento da frequência neste caso poderia ser acompanhado de uma variação na polaridade e na constante de força da ligação C=O.

A escolha de uma das alternativas pode ser feita, verificando-se se há, ou não, variação significativa na constante de força, $k_{C=O}$, com a mudança do ângulo da ligação.

Se a constante de força do grupo carbonila muda significativamente com o tamanho do anel numa série de compostos correlatos, a polaridade também deve mudar e com ela a basicidade.

Bellamy e Pace⁽¹⁹⁾ mostraram que a basicidade da carbonila de compostos sob tensão, em relação ao próton, é praticamente constante. Tal observação sugere que, em anéis sob tensão, o aumento no valor da frequência é devido principalmente a efeitos de acoplamento, havendo pequena ou nenhuma mudança na polaridade da ligação.

A grandeza deste efeito foi estimada como sendo de aproximadamente $1,5$ a 2cm^{-1} por grau que o ângulo da ligação C-CO-C se afasta de 120° (27,48,74).

Assim, este efeito será importante somente em sistemas onde há significativos desvios no ângulo, como por exemplo, em anéis sob tensão.

Analogamente, os baixos valores de frequência encontrados nas metilarilcetonas α -substituídas⁽¹⁾ são atribuídos, principalmente, ao aumento no ângulo da ligação C-CO-C provocado por fatores estéricos dos substituintes. A variação que se observa na frequência, porém, é em direção oposta à apresentada pelos anéis sob tensão, onde há um decréscimo no ângulo da ligação C-CO-C (tabela II).

Os deslocamentos observados na frequência C=O, em sistemas cíclicos de diferentes tamanhos, muitas vezes, não podem ser atribuídos somente a efeitos de acoplamento. Em tais casos, deve-se considerar que o relaxamento da tensão estérica, pelo alargamento do ângulo de ligação, pode ser acompanhado de uma variação no caráter dos orbitais ligantes. Um aumento do caráter π da ligação

C-C corresponderá a um alargamento do ângulo C-CO-C, ao mesmo tempo que o maior caráter π da ligação C=O levará a uma maior polaridade e a uma menor constante de força da mesma^(11,71).

TABELA II

Frequências (cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila
em cetonas

Tipo estrutural	Posição da banda (cm^{-1})
R-CO-R ^(77a)	1715
^(77a)	
n = 1	1784
n = 2	1745
n = 3	1715
n = 4	1705
H ₃ C-CO-C ₆ H ₅ ⁽¹⁾	1691
(H ₃ C) ₃ C-CO-C ₆ H ₅ ⁽¹⁾	1680

Em compostos acíclicos os ângulos entre as ligações, normalmente, estarão próximos a 120° . Na di-t-butilcetona atribuiu-se⁽⁷⁸⁾ o baixo valor encontrado para a frequência de vibração C=O, 1687cm^{-1} , a algum efeito de massa. No entanto, modelos indicam que os efeitos es-

téricos causados pela presença dos grupos alquila, produzem um aumento do ângulo da ligação. Mostrou-se⁽⁴⁸⁾ também que o ângulo da ligação seria de 130 a 135° se o baixo valor da frequência fosse somente proveniente deste último efeito.

Durante o estiramento da ligação C=O, admite-se que possa ocorrer um acoplamento com as ligações C-C adjacentes, ou seja, haverá uma alteração nos comprimentos das ligações adjacentes. Esta interação tem certo efeito na frequência da carbonila.

Os deslocamentos observados nas frequências de estiramento da carbonila, à qual os grupos substituintes estejam ligados mais fortemente ou mais fracamente são devidos ao acoplamento e não a constantes de força.

No entanto, os cálculos necessários para se avaliar a ação de tais efeitos são bastante difíceis, devido principalmente a possíveis deformações das ligações.

Cálculos feitos por Overender e Scherer⁽⁷⁴⁾, sugerem que mudanças nas frequências da carbonila devidas ao fortalecimento das ligações adjacentes podem ser de grande importância. Assim, por exemplo, fluoretos de ácido apresentam frequências de estiramento da ligação C=O, cerca de 50cm⁻¹ mais altas que os correspondentes cloretos ou brometos, devido a substituição da forte ligação C-F por outra relativamente fraca C-Cl ou C-Br.

Medidas da basicidade mostraram, porém, que estas variam regularmente com a frequência da carbonila⁽¹⁹⁾, o

que não ocorria em sistemas cíclicos. As variações na frequência, em sistemas de cadeia aberta, são, pois, acompanhadas por uma variação sistemática das constantes de força da carbonila, e portanto provenientes em grande parte da ação de efeitos químicos.

Os efeitos de acoplamento nestes compostos, porém, não devem ser totalmente ignorados, sendo provável que o alto valor encontrado para frequência da $C=O$, no F_2CO , seja devido às ligações fortes $C-F$. Estes efeitos, porém, são geralmente muito menores que os efeitos químicos.

4. Efeitos químicos

Existe maior número de evidências para interpretar as variações nas frequências em termos da ação de efeitos químicos do que mecânicos.

Assim, em geral, as variações que ocorrem nos valores da frequência do grupo carbonila em função da natureza dos substituintes, podem ser consideradas, em termos qualitativos, como resultado da ação de efeitos químicos⁽¹⁹⁾.

Os efeitos químicos abrangem os fatores que causam uma variação na distribuição eletrônica da carbonila. Assim, trataremos de deslocamentos de frequência provenientes de uma mudança real no valor da constante de força da ligação $C=O$.

Serão considerados os efeitos indutivos e de ressonância.

Muitas v $\hat{e}$ zes, tais efeitos, atuam em dire $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s opo $\tilde{s}$ tas. Assim a exten $\tilde{c}$ ao e o sentido do deslocamento da fre $\tilde{q}$ u $\tilde{e}$ ncia, em fun $\tilde{c}$ ao da natureza dos substituintes, depender $\tilde{a}$ o da a $\tilde{c}$ ao resultante daqueles dois efeitos. Na deter $\tilde{m}$ ina $\tilde{c}$ ao da frequ $\tilde{e}$ ncia de absor $\tilde{c}$ ao, aparecem exce $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s quando est $\tilde{a}$ o presentes fatores de acoplamento, modifica $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s de $\hat{a}$ ngulo e principalmente efeitos de campo.

A substitui $\tilde{c}$ ao de um grupamento X, por um outro com grande poder atraente de el $\tilde{e}$ trons, diminui a carga negativa no $\hat{a}$ tomo de oxig $\tilde{e}$ nio carbon $\tilde{i}$ lico.

Consequentemente reduz-se a polaridade da liga $\tilde{c}$ ao, ou seja, h $\hat{a}$ uma menor contribui $\tilde{c}$ ao da forma polar ($\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{O}$). Como os raios covalentes s $\tilde{a}$ o menores que os i $\hat{o}$ n $\tilde{i}$ cos, resulta uma contra $\tilde{c}$ ao da liga $\tilde{c}$ ao e se observa aumento no valor da frequ $\tilde{e}$ ncia.

Considerem-se as seguintes estruturas de resson $\tilde{a}$ ncia:

A extens $\tilde{a}$ o em que (a), (b), (c) e (d) contri-
buem para o h $\tilde{i}$ brido depender $\hat{a}$ da natureza dos substituintes.

O car $\hat{a}$ ter, pois, de atrair ou repelir el $\tilde{e}$ trons, pelos efeitos indutivo e de resson $\tilde{a}$ ncia dos substituintes, determinar $\hat{a}$ a maior ou menor contribui $\tilde{c}$ ao dada pelas di-

versas estruturas.

Assim, os haletos de ácido absorvem em frequências mais altas ($\sim 1800\text{cm}^{-1}$), mostrando que o efeito indutivo, $-I$, predomina sobre o de ressonância. Por outro lado, em amidas a banda aparece próximo a 1670cm^{-1} , mostrando que a ressonância predomina sobre o efeito indutivo, do átomo de nitrogênio. Quando, porém, essa ressonância é diminuída encontra-se um mais alto valor da frequência da carbonila. Assim, por exemplo, o N-acetil derivados do pirrol, do imidazol, do 1,2,4-triazol e do tetrazol, apresentam valores crescentes de frequência $\text{C}=\text{O}$. Os valores medidos em clorofórmio são respectivamente, 1732, 1747, 1765 e 1779cm^{-1} (86).

Analogamente, os altos valores de frequência da $\text{C}=\text{O}$ em ésteres vinílicos, quando comparados com ésteres saturados são provavelmente devidos à competição entre o grupo carbonila e à dupla olefínica, pelo par de elétrons do oxigênio.

Em sistemas conjugados, geralmente, a banda de absorção da carbonila desloca-se para valores mais baixos (aproximadamente 20 a 40cm^{-1}) (77a), devido a uma deslocalização dos elétrons π dos grupos insaturados, diminuindo o caráter de dupla ligação da carbonila. Efeitos estéricos, que dificultam a coplanaridade do sistema, reduzem o efeito de conjugação.

5. Efeitos de campo

Pensava-se que os efeitos indutivos e mesoméricos fossem os únicos fatores de natureza eletrônica que pudessem estar atuando nas frequências de vibração da carbonila. A análise, porém, de alguns valores de frequência, aparentemente estranhos, fez com que se considerasse um outro fator: o efeito de campo.

Jones e colaboradores^(55,56) estudaram ceto-esteróis α -halogenados. Observaram um aumento no valor da frequência, de aproximadamente 25cm^{-1} , quando o átomo de halogênio em α estava em posição equatorial. O mesmo não ocorria quando o substituintes estava em posição axial. Casos semelhantes foram observados nas ciclohexanonas α -halogenadas^(35,36).

Encontrou-se também que a substituição de um segundo átomo de halogênio no carbono α não tem efeito, ou tem efeito muito pequeno, na frequência da carbonila. Se este, porém, é introduzido na posição α' observa-se um novo aumento no valor da frequência.

Essas observações levaram vários autores^(12,13,14,15,54) a sugerir que efeitos de campo poderiam estar atuando em tais casos.

A frequência seria, pois, influenciada por forças intramoleculares de natureza eletrônica, que atuam através do espaço e não através das ligações.

Como um bom exemplo da presença de tais forças em cetonas de cadeia aberta, cita-se a 1,3-dicloroacetona,

considerando-se as três seguintes conformações, cada uma delas, com frequência de absorção característica⁽¹²⁾:

Foram constatados isômeros rotacionais semelhantes devido a efeitos de campo, em várias cetonas, ésteres, amidas, aldeídos e cloretos de α -ácido α -halogenados^(12,23). O mesmo ocorre em acetofenonas orto-substituídas⁽⁵⁴⁾.

Os efeitos de campo não se restringem somente a interações com átomos de halogênio, embora seja esta a classe de compostos onde maior número de exemplos foi estudado.

Interações com vários outros elementos na posição α , também são conhecidas^(29,59,68,87,96,97).

Se os átomos de halogênio estão nas posições β ou γ , esta substituição tem geralmente pequeno ou nenhum efeito na frequência da carbonila, pois, as distâncias interatômicas são grandes. Em casos, porém, onde tais substituintes são forçados a ficarem suficientemente próximos, haverá interação. Os exemplos mais comuns são os anéis aromáticos orto-substituídos. São raras as interações com átomos em posições mais afastadas que β .

6. Efeitos de mudança de fase e solvente

A banda de absorção do grupo carbonila é sensível a mudanças de estado físico do composto, embora, com menor intensidade que as vibrações do grupo O-H⁽⁷⁷⁾.

Mudando-se de um solvente para outro observa-se, geralmente, variações no formato, na intensidade e na frequência das bandas.

Em geral, compostos que contêm o grupo carbonila apresentam seu mais alto valor de frequência no estado de vapor. Em solução, o valor mais alto é encontrado em solventes apolares ou de baixa polaridade, tais como tetracloreto de carbono e dissulfeto de carbono. Em solventes como clorofórmio e bromofórmio, a variação observada na frequência da carbonila pode ser de cerca de 20cm^{-1} , para alguns sistemas conjugados^(11,20,57).

As diversas classes de compostos carbonílicos comportam-se semelhantemente, quanto ao deslocamento da frequência da carbonila, embora a sensibilidade individual varie consideravelmente nas diferentes funções^(25,57).

A ordem com que os solventes atuam abaixando o valor da frequência da carbonila é sempre a mesma, e existe uma relação quantitativa entre os efeitos produzidos pelos diversos solventes.

Colocando-se, então, em um gráfico os deslocamentos relativos das frequências da carbonila, $\Delta\nu/\nu$, ou seja, $(\nu_{\text{vap}} - \nu_{\text{soln}})/\nu_{\text{vap}}$, para um dado composto, em diversos solventes, contra os deslocamentos correspondentes de um com

posto padrão, escolhido arbitrariamente, obtem-se uma linha reta. Desvios da linearidade são uma indicação de que estão ocorrendo efeitos de interação.

O coeficiente angular da reta determina a sensibilidade da carbonila, do composto analisado, a mudanças de solvente, sendo importante para a identificação de compostos carbonílicos. Os coeficientes angulares observados em alguns compostos estão apresentados na tabela III⁽²⁵⁾.

TABELA III

Coeficientes angulares determinados pelo gráfico $\Delta\nu/\nu$ do composto em função da $\Delta\nu/\nu$ da acetofenona, tomada como composto de referência

Composto	Coeficiente angular
Cloreto de acetila	1,55
Benzofenona	1,12
Acetona	1,08
Acetofenona	1,00
Acetato de metila	0,81
Ciclohexanona	0,74
Dimetilformamida	0,59
Di-isopropilcetona	0,96
Acetaldeído	0,55

Deve-se salientar o fato de que nesses gráficos não se observou nenhuma inflexão ou mudança de inclinação da reta obtida, ao se passar de um solvente prótico, como pirrol, a um aprótico, como éter. Concluiu-se, então, que em ambos os casos os fatores responsáveis pelos deslocamentos são os mesmos, embora diferindo, mais em intensidade que em tipo de interação.

A sensibilidade do grupo carbonila a efeitos de solvente, medida pelo valor do coeficiente angular, é provavelmente resultado da ação de diversos fatores, entre os quais a própria estrutura da molécula. Assim, explicar-se-iam os valores diferentes dos coeficientes angulares para acetona e di-isopropilcetona (vide tabela III⁽²⁵⁾).

As vibrações de ligações diferentes não se comportam da mesma maneira em relação a mudanças de solvente. É possível então, em alguns casos, verificar-se se uma determinada banda de absorção apresenta, em solução, o deslocamento característico esperado para aquele tipo de ligação. Assim as frequências do grupo carbonila foram diferenciadas das bandas de estiramento da ligação C=C, pelo uso da técnica da variação do solvente⁽²²⁾.

Dabrowski e Kamienska-Trela⁽³⁸⁾, entretanto, restringem a aplicabilidade da técnica da variação do solvente para a identificação de determinada frequência, aplicando-a somente a casos nos quais se sabe, "a priori", que a vibração a ser analisada não está envolvida em

acoplamento com outras vibrações.

As ligações do mesmo tipo funcional apresentam o mesmo comportamento em relação ao solvente, porém, o valor do coeficiente angular, " S "⁽⁴⁹⁾, pode caracterizá-la.

As ligações carbonílicas cetônicas tem valor de " S " próximo a um, enquanto que para as amidas e uretanas, que apresentam frequências semelhantes às cetonas, o valor de " S " está entre 0,4 e 0,6.

Na região de absorção do grupo carbonila pode-se, em muitos casos, reconhecer a presença de bandas de combinação ou "overtone" por seu comportamento diferente em relação ao solvente, em confronto com o comportamento da carbonila⁽²⁵⁾.

O uso de misturas de solventes possibilita, em alguns casos, o esclarecimento do tipo da interação que é responsável pela variação observada na frequência⁽⁹⁵⁾.

Encontram-se muitos trabalhos relacionados com a natureza e a extensão dos deslocamentos observados na frequência, pela mudança de solvente. Um tratamento geral desse assunto foi proposto primeiramente por Breit e Salant⁽²⁸⁾.

Posteriormente, Kirkwood⁽⁶²⁾, Bauer e Magat⁽⁸⁾ deduziram uma expressão simplificada (K.B.M.), na qual estabeleceram uma relação entre o deslocamento relativo de frequência, $\Delta\nu/\nu$, e a constante dielétrica do solvente, ϵ . Esta aproximação mostrou-se em geral inadequada^(9,58).

Tratamento mais cuidadoso dos efeitos de perturbação do solvente sobre os níveis de energia do soluto

foi desenvolvido por Buckingham^(30,31) e Pullin⁽⁷⁶⁾.

Tais teorias, porém, se utilizavam do seguinte modelo: um oscilador diatômico numa cavidade esférica em um meio de constante dielétrica uniforme, ϵ . Os deslocamentos nas frequências, por essa aproximação, são função de ϵ e, ou n (índice de refração).

Estas relações mostraram-se inadequadas, pois ignorava-se a existência de interações específicas soluto-solvente. Estas, no entanto, por evidências experimentais tem um papel importante, mesmo quando não há formação de pontes de hidrogênio.

Bellamy e colaboradores estudaram extensivamente os efeitos dos solventes em grande número de cromóforos dos tipos $X-H$ ($X=C, O, N$) e $Y=O$ ($Y=S, N, C, P$)^(11,18,21,24,25), e concluíram que as variações nas frequências pelo efeito de solvente em todas as transições vibracionais são devidas, somente, a associações locais. Tais associações ocorrem tanto em solvente polar como apolar, embora as energias de associação possam variar muito.

Conhecem-se vários casos, porém, onde é necessário considerar-se tanto as teorias de associação locais como teorias eletrostáticas^(32,49,50,88).

Thompson e Caldow⁽³²⁾ calcularam as contribuições individuais dos efeitos dielétricos e das interações específicas. Em compostos carbonílicos, provavelmente, efeitos dielétricos contribuem com cerca de 30% no deslocamento total, do que decorre a aplicabilidade da relação K.B.M. aos dipolos $C=O$.

Hallam e Ray⁽⁵⁰⁾ sugeriram que nenhum desses dois fatores, que contribuem para os deslocamentos nas frequências, podem ser ignorados. Sua importância relativa varia de caso para caso, dependendo do tipo de dipolo como também de próprio solvente.

Kagarise e Whetsel^(61,94,95) mostraram que as variações de frequências do grupo carbonila, induzidas pelo solvente, dependem principalmente de uma complexa função do dielétrico e de efeitos de interações específicas, não sendo possível pois, interpretar tais deslocamentos, baseando-se em teorias simplificadas, onde se assume por exemplo a ausência ou predominância de interações específicas.

Muitas das controvérsias que aparecem nessas teorias, segundo Bellamy⁽¹¹⁾, provêm da falta de uma definição clara sobre o que se entende por efeito de solvente.

Ao se analisar as grandezas dos deslocamentos, geralmente toma-se como referência a frequência medida no estado de vapor. A variação total, então, resulta da alteração, na vizinhança do grupo carbonila, de um estado de isolamento completo a um estado, em que, aquele grupo está totalmente circundado por moléculas de solvente, devendo serem levados também em consideração os efeitos produzidos pela polaridade do solvente.

Estes dois efeitos podem não serem controlados pelos mesmos fatores, como é o caso dos dipolos X-H. No grupo carbonila, entretanto, os deslocamentos provenientes da

mudança de fase são da mesma ordem de grandeza que os originados pela mudança de solvente.

Tomando-se como ponto de referência a frequência no estado de vapor, qualquer justificativa para explicar o deslocamento da frequência provocado pela variação do solvente, leva a conclusão de que fatores referentes a constante dielétrica têm uma contribuição significativa.

No entanto, se tomarmos como referência a frequência em n-hexano, por exemplo, poder-se-ia chegar a uma conclusão contrária. A variação total na frequência seria, então, atribuída a interações dipolares localizadas.

7. Pontes de hidrogênio

A frequência de absorção do grupo carbonila desloca-se para valores menores pela formação de pontes de hidrogênio. Este efeito é observado, por exemplo, nas o-hidroxiacetofenonas, na forma enólica da acetilacetona e nos ácidos carboxílicos^(77a).

Informações sobre a existência de pontes de hidrogênio intra ou intermolecular, podem ser obtidas pela observação da banda de absorção da carbonila.

Assim, por exemplo, α -hidroxicetonas apresentam, além da banda característica da C=O, uma segunda banda em frequência menor, atribuída a vibração do grupo carbonila ligado à hidroxila por ponte de hidrogênio. Nessas moléculas, as intensidade das bandas de estiramento das ligações O-H associadas e livres, bem como da ligação

C=O são independentes da concentração do composto, indicando a existência de pontes de hidrogênio intramoleculares.

Em ácidos carboxílicos, as intensidades das bandas de absorção da carbonila serão funções da concentração das formas monômera e dímera, por se tratar da formação de pontes de hidrogênio intermoleculares.

B-BASICIDADE DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

A determinação da basicidade de compostos que contêm o grupo C=O é útil para identificar a maneira pela qual os substituintes atuam, causando o deslocamento da banda de absorção em relação às cetonas saturadas.

Dessa determinação se pode concluir se a variação na posição da banda de absorção da C=O é, ou não, acompanhada de mudanças na distribuição eletrônica da ligação C=O.

A basicidade pode ser medida através do decréscimo na frequência do grupo C=O ao se ligar a ácidos de Lewis, como por exemplo BF_3 , ou por medidas das forças das pontes de hidrogênio formadas por doadores de prótons padrão, como por exemplo fenol, pirrol e fenilacetileno^(7,19,47). Em tais casos, as variações nas frequências das ligações X-H fornecem uma medida comparativa da polaridade da ligação C=O.

Estas variações, ($\Delta\nu_{\text{X-H}}$), podem ser comparadas

com as frequências de vibração C=O dos compostos não associados. Somente existirá uma relação aproximada entre elas se fatores químicos estiverem atuando na determinação do valor de frequência de vibração do grupo carbonila.

Morgan e Unwin⁽⁷¹⁾ estudaram as frequências de estiramento do grupo carbonila em uma série de cetonas alifáticas. Verificaram que a variação da frequência na série estudada não era acompanhada por uma mudança significativa na força das pontes de hidrogênio formadas entre os doadores padrão e os compostos carbonílicos. Alguns dos valores encontrados estão apresentados nas tabelas IVa e IVb⁽⁷¹⁾.

TABELA IVa

Frequências de vibração do grupo C=O
em cetonas alifáticas

Composto	Frequência (cm ⁻¹)		
	Vapor	Solvente	
		CCl ₄	HCCl ₃
H ₃ C-CO-CH ₂ -CH ₃	1738,5	1720,5	1712
H ₃ C-CO-CH(CH ₃) ₂	1734,5	1718,5	1708,5
H ₃ C-CO-C(CH ₃) ₃	1725,5	1710	1703,5

TABELA IVb

Frequências de vibração do grupo C-H, do fenilacetileno,
em presença de cetonas alifáticas

Cetona	Frequência (cm ⁻¹)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3261
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3262
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3262

Embora as frequências de estiramento da carbonila sugiram que fatores estéricos são de grande importância nesta série de cetonas, elas não identificam a maneira pela qual estes fatores operam.

Se a variação no ângulo da ligação fosse acompanhada por mudanças na polaridade da ligação, haveria uma variação correspondente nas frequências X-H. Observou-se, usando-se como doador de prótons o fenilacetileno, que os valores de frequências são idênticos, dentro do erro experimental ($\pm 3\text{cm}^{-1}$). Pelos resultados obtidos, os autores⁽⁷¹⁾ concluíram que, em tais casos, as variações na frequência da carbonila são devidas à ação de efeitos mecânicos, sem uma mudança significativa na polaridade da ligação C=O.

Em outra publicação⁽⁷⁰⁾ esses dois autores realizaram o mesmo tipo de estudo na série de ésteres alifáticos. Alguns valores encontrados estão apresentados nas tabelas Va e Vb⁽⁷⁰⁾.

TABELA Va

Frequências de vibração do grupo C=O em
ésteres alifáticos

Composto	Vapor	CCl ₄	HCCl ₃
H ₃ C-CO ₂ CH ₃	1770	1748,5	1737,5
H ₅ C ₂ -CO ₂ CH ₃	1765	1745	1734
H ₅ C ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	1759,5	1739,5	1727
H ₅ C ₂ -CO ₂ CH(CH ₃) ₂	1754,5	1734	1723,5
H ₅ C ₂ -CO ₂ C(CH ₃) ₃	1750,5	1733	1722
(H ₃ C) ₂ CH-CO ₂ CH ₃	1759,5	1741	1731,5
(H ₃ C) ₃ C-CO ₂ CH ₃	1755	1736	1723

TABELA Vb

Frequências de vibração do grupo N-H
do pirrol em presença de ésteres

Éster	ν (cm ⁻¹)
	Pirrol
H ₃ C-CO ₂ CH ₃	3422
H ₅ C ₂ -CO ₂ CH ₃	3419
H ₅ C ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	3415
H ₅ C ₂ -CO ₂ CH(CH ₃) ₂	3412
H ₅ C ₂ -CO ₂ C(CH ₃) ₃	3413
(H ₃ C) ₂ CH-CO ₂ CH ₃	3418
(H ₃ C) ₃ C-CO ₂ CH ₃	3415

Pelos resultados obtidos, concluíram que em tais casos, os valores das frequências de estiramento do grupo C=O são determinados principalmente, pela ação dos efeitos polares dos grupos alquila. Ao contrário do que ocorre em cetonas, nos ésteres estudados haverá pequena interação estérica entre os dois grupos alquila, ligados à carbonila. Modelos indicam que mesmo nos ésteres mais substituídos, não é necessário para acomodar tais grupos, qualquer distorção dos ângulos de valência da carbonila.

Em solução, os valores observados nas frequências de estiramento N-H do pirrol decrescem com o aumento da substituição nos ésteres. Observa-se uma razoável relação linear, ao se colocar em um gráfico os valores de $\nu(\text{N-H...éster})$ em função de $\nu(\text{C=O})$ do éster, indicando que em tais casos, a posição da banda de absorção do grupo C=O resulta mais da ação de efeitos polares dos grupos metila do que de efeitos mecânicos.

C-CORRELAÇÕES TIPO HAMMETT PARA AS FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO DO GRUPO CARBONILA

1. Correlações gerais

Nos compostos que contêm o grupo carbonila, conhecem-se muitos exemplos de relações quantitativas entre os deslocamentos observados na posição da banda de absorção da carbonila e as variações observadas em alguma outra sua propriedade, ambos, deslocamentos e variações,

resultantes da mudança da natureza dos grupos substitu_{in}tes.

Essas relações são encontradas em sistemas nos quais os t_êrmos de interação sejam pequenos ou constantes, e a posição da banda de absorção seja resultado da ação de efeitos qu_ímicos. Em tais casos, as frequ_ências es_tão diretamente relacionadas com a polaridade da ligação C=O. Encontram-se, ent_ão, relações entre os deslocamentos na frequ_ência da carbonila e variações em outras propriedades que sejam funç_ões da polaridade da ligação C=O.

Assim por exemplo, obtem-se uma correlaç_ão linear entre os valores de frequ_ência de estiramento do grupo C=O, de acetofenonas para-substitu_ídas, e os correspondentes valores de σ_p de Hammett^(45,54,90).

V_ários tipos de correlaç_ões s_ão descritas na literatura:

Kagarise⁽⁶⁰⁾ colocando em um gr_áfico os valores de frequ_ência de estiramento C=O, de haletos de ácido e de ésteres, em funç_ão da soma das eletronegatividades dos átomos ligados ao carbono carbon_ílico, obteve linhas re_tas, mostrando um aumento de frequ_ência com o aumento da eletronegatividade do grupo substituinte.

Bellamy e Williams⁽¹²⁾ calcularam os momentos dipolares da carbonila em compostos nos quais atuam principalmente efeitos indutivos; obtiveram uma boa concord_ância com os valores experimentais. Os momentos dipolares assim obtidos mostraram uma correlaç_ão linear com as frequ_ências, $\nu(C=O)$, correspondentes.

Fayet, Mermillod-Blardet e Mauret⁽⁴¹⁾ encontraram uma correlação do mesmo tipo: as frequências do grupo carbonila variam linearmente com os momentos dipolares da ligação, calculados pelo método de Smith e Eyring, a partir dos momentos moleculares⁽⁸⁴⁾. Os momentos dipolares da ligação C=O, nas moléculas (XY)CO com X e/ ou Y=Ø, R, H e as respectivas frequências do grupo carbonila, mostraram-se linearmente relacionados.

Cook⁽³⁴⁾ encontrou uma correlação linear entre o potencial de ionização e os valores de frequência C=O, em vários compostos carbonílicos. Como consequência dividiu os compostos carbonílicos, (XX')CO, em duas classes distintas: (A) onde não existe conjugação entre X e C=O, operando somente o efeito indutivo; e (B) onde há tal conjugação. Em ambos os casos, porém, há uma correlação linear obtendo-se duas retas, que diferem apenas nos seus coeficientes angulares. Estas correlações são úteis para se decidir se existe, ou não, conjugação em determinada molécula. Assim, ácidos carboxílicos e ésteres encontram-se na curva correspondente à classe (A), ou seja, não existe conjugação entre o grupo C=O e o grupo alcóxila, ou pelo menos esta é bem pequena.

Acetato de fenila por exemplo, apresenta alto valor de frequência, $\nu_{C=O}$ de 1780cm^{-1} , e potencial de ionização de 10,7 e.v., deduzido a partir da curva (A). Seria necessário ter-se um valor de aproximadamente 12,6 e.v. para pertencer à curva (B), o que parece ser muito alto

para esta molécula. A não conjugação entre os grupos carbonila e fenoxi é verificada através de modelos, sendo impossível construir um modelo no qual haja coplanaridade entre os grupos carbonila e fenoxi.

Correlações entre as frequências do grupo C=O de benzofenonas e o potencial de meia onda também foram encontradas⁽⁴⁶⁾.

Outras propriedades como pK_a ⁽⁷⁵⁾, pK_b ⁽⁶⁶⁾, comprimentos da ligação⁽⁶⁷⁾ e estabilidade de quelatos⁽¹⁷⁾ foram também correlacionadas com as frequências de estiramento do grupo C=O.

2. Correlações com as constantes de substituintes

Das correlações estudadas, apresentam maior interesse as que relacionam as variações de frequência do grupo carbonila com as constantes de substituintes dos grupos à ela ligados.

Os valores das constantes de substituintes, σ , foram calculados primeiramente por Hammett⁽⁵¹⁾. Esses valores são determinados pelos efeitos indutivo e de ressonância, exercidos pelo grupo substituinte. A constante, σ , característica do grupo substituinte, mede então, a variação da densidade eletrônica no centro de reação.

Encontram-se na literatura inúmeros exemplos em que constantes de velocidade ou constantes de equilíbrio são correlacionadas com σ ^(52,93).

Para se obter boas correlações com certos tipos de

sistemas, foram propostos outros valores de σ . Encontram-se na literatura revisões sobre as várias constantes de substituintes propostas^(63,81,93).

Embora essas constantes fossem propostas para correlacionar a estrutura de moléculas orgânicas com sua reatividade química, muitas propriedades físicas das moléculas, também podem estar correlacionadas com tais constantes⁽⁵²⁾, através de relações muitas vezes empíricas ou semiempíricas.

Flett⁽⁴³⁾ estudou a variação nas frequências de absorção dos grupos C=O, -NH₂ e -C≡N, em séries de compostos estruturalmente semelhantes; interpretou os deslocamentos em termos das reatividades e natureza eletrônica das ligações envolvidas. As frequências do grupo carbonila do ácido benzóico para-substituído, foram colocadas em um gráfico, em função de σ de Hammett⁽⁵¹⁾, obtendo-se boa correlação.

Depois dos primeiros trabalhos de Flett⁽⁴³⁾, várias tentativas foram feitas no sentido de relacionar as frequências de estiramento de determinado grupo, ν , em um anel aromático, às diversas constantes de substituintes de Hammett, através da equação:

$$\nu - \nu^0 = \rho \sigma$$

onde ν é a frequência do grupo observada, em posição meta ou para no anel aromático disubstituído; ν^0 é a frequência do grupo, observada no anel aromático monosubsti-

tuido; σ é a constante do grupo substituinte; e ρ mede a susceptibilidade da propriedade medida em relação aos substituintes.

Desde que a variação do substituinte vá afetar a frequência de vibração, alterando a constante de força da ligação, Thompson, Needham e Jameson⁽⁹⁰⁾ sugeriram ser mais adequado colocar-se ν^2 em função de σ . Procedendo-se dessa forma desaparece a ligeira curvatura dos gráficos de ν em função de σ . A variação de frequência, porém, é tão pequena que é difícil decidir-se por qualquer das duas relações.

Davidson⁽³⁹⁾ estabeleceu correlações análogas para os peróxidos de dibenzoila e perésteres substituídos.

Fuson, Josien e Skelton⁽⁴⁶⁾ estudando as frequências de estiramento C=O de acetofenonas e benzofenonas substituídas encontraram correlações análogas. Para expressá-las, porém, utilizaram-se de funções lineares (traçaram linhas retas e não curvas como fizeram Flett⁽⁴³⁾ e Davidson⁽³⁹⁾).

Thompson e colaboradores⁽⁹⁰⁾, dando sequência a esses estudos, mediram o efeito dos substituintes no anel, sobre a frequência e as intensidades do grupo carbonila em compostos do tipo $X-C_6H_4-CO-R$, nos quais $-R$: $-OC_2H_5$, $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$ e $-C_6H_5$. Colocando em um gráfico os valores das frequências de estiramento do grupo C=O em função dos valores σ de Hammett, obtiveram uma razoável linearidade.

Soloway e Friess⁽⁸⁵⁾, observando as frequências de absorção C=O das acetofenonas meta e para - substituídas em relação aos valores σ de Hammett, concluíram que apesar dos resultados não indicarem uma linearidade completa entre os valores de ν C=O e σ , existe uma certa correlação entre estes valores. Concluíram ainda que existe correspondência entre as frequências e as constantes de velocidade para a reação de acetofenona com perácidos por eles estudada.

Jones, Forbes e Mueller⁽⁵⁴⁾ e Freedman⁽⁴⁵⁾ verificaram também as posições da banda de absorção do grupo C=O, em acetofenonas meta e para-substituídas. Os resultados encontrados por esses autores foram análogos aos anteriormente obtidos^(46,85): uma correlação linear foi encontrada entre ν C=O e a constante do substituinte. Estes fatos permitiram concluir-se^(45,54,85) que os mesmos fatores são responsáveis pela variação na frequência de estiramento da carbonila bem como pela sua reatividade.

Thompson, Needham e Jameson⁽⁹⁰⁾ verificaram o efeito da substituição nos compostos $X-C_6H_5-CO-OC_2H_5$ (benzoatos de etila para-substituídos) observando uma razoável linearidade entre as frequências do grupo C=O e os valores σ de Hammett.

Um estudo das variações de frequências do grupo carbonila, nos derivados meta e para-substituídos do acetato de fenila e acetanilida, foi desenvolvido por Freedman⁽⁴⁵⁾. Neste trabalho, mostrou que as variações

nos valores de frequência do grupo C=O, nas acetanilidas, apresentam uma correlação linear com os valores ρ de Hammett, relativos aos substituintes, enquanto que uma relação deste tipo não se observa para os acetatos de fenila.

Dos estudos da estrutura molecular desses compostos, bem como da análise dos deslocamentos nos valores da frequência do grupo C=O dos respectivos compostos substituídos, Freedman⁽⁴⁵⁾ concluiu que a diferença apresentada, entre o comportamento das acetanilidas e acetatos de fenila, deve-se a diferenças nos mecanismos de transferência do efeito polar dos substituintes.

Enquanto que nos acetatos de fenila o efeito indutivo tem um papel predominante, nas acetanilidas a ressonância é que seria de maior importância. Isto se deve a não coplanaridade dos acetatos de fenila^(34,45).

A conclusões análogas chegaram Simov, Galabov e Kalcheva⁽⁸³⁾, utilizando-se desses mesmos sistemas como modelos para o estudo do mecanismo de transmissão dos efeitos polares, dos substituintes, ao grupo carbonila, em várias benzoxazolonas.

Correlações entre as variações nos valores de frequência de estiramento C=O, em acetanilidas para-substituídas e as constantes de Hammett tinham sido estabelecidas por Thompson e Jameson⁽⁸⁹⁾. Mais recentemente, estudo análogo foi feito por Bennett e Maire⁽²⁶⁾.

Uma avaliação estatística das correlações lineares empíricas entre as posições (e as intensidades) das ban-

das de absorção e as diversas constantes de substituintes, em derivados benzênicos e alifáticos, foi desenvolvida por Rao e Venkataraghavan⁽⁷⁹⁾.

As correlações entre as frequências de vários grupos e as constantes de substituintes, geralmente, apresentam razoáveis valores de coeficientes de correlação e baixos valores de desvio padrão. (As correlações entre frequências C=O, medidas em CCl₄, e σ por eles⁽⁷⁹⁾ estabelecidas apresentam um valor de 0,950 para a média dos coeficientes de correlação e um valor de 2,4 para a média dos desvios padrão).

Nas correlações entre as posições das bandas e σ parece não existir uma relação definida entre o sinal e a grandeza de ρ com a natureza da ligação ou do grupo envolvido na vibração⁽⁷⁹⁾. Nas correlações de suas intensidades, porém, há uma variação sistemática do sinal de ρ com a natureza da ligação envolvida.

Estão apresentadas na tabela VI⁽⁷⁹⁾ os valores de $\rho_{(f)}$ e $\rho_{(i)}$ determinados pelas correlações entre frequências e σ , e entre intensidades e σ , respectivamente, em exemplos que envolvem a vibração de diferentes ligações.

TABELA VI

Alguns valores de ρ em exemplos que envolvem
a vibração de diferentes ligações

Série de compostos	Grupo	$\rho(f)$	$\rho(i)$
	Vibrante		
Fenóis	(O-H)	-13,4	0,137
Benzoatos de etila	(C=O)	14,9	-0,080
Benzonitrilas	(C $\equiv$ N)	7,4	-0,787

(f) calculado a partir da relação entre a posição da banda de absorção e $\bar{\nu}$.

(i) calculado a partir da relação entre o logaritmo da intensidade da banda de absorção ($\log A$) e $\bar{\nu}$.

Mais recentemente, mediram-se^(64,65) com precisão as frequências ν (OH), ν (NH₂), ν (C=O) e ν (C $\equiv$ N) respectivamente, de um grande número de fenóis, de anilinas, de ácidos benzóicos e de acetofenonas e de benzofenonas, e de benzonitrilas. Relacionaram esses valores com as diversas constantes de substituintes e testaram o valor dessas equações de correlação por métodos estatísticos.

Obtiveram boas correlações entre as frequências dos grupos estudados e as constantes de substituintes, confirmando mais uma vez que as primeiras variam principalmente pela ação de efeitos eletrônicos dos substituintes.

Estão apresentando na tabela VII os valores dos

coeficientes de correlações obtidos^(64,65).

TABELA VII

Correlações obtidas entre as frequências de estiramento do grupo C=O e as diversas constantes de substituintes

Composto	$r(\sigma)$	$r(\sigma^+)$	$r(\sigma^n)$	N
p-X-C ₆ H ₄ COCH ₃	0,978	0,983	-	10
p-X-C ₆ H ₄ -COOH(d)	0,986	0,986	-	12
p-X-C ₆ H ₄ -COC ₆ H ₅	0,976	0,994	-	7
p-X-C ₆ H ₄ -CH ₂ -COOH	0,913	-	0,947	7

onde r é coeficiente de correlação estimado pelas relações respectivamente com σ , σ^+ e σ^n e N é o número de compostos utilizados na correlação.

CAPÍTULO II

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

A-INTRODUÇÃO DE GRUPOS SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO PARA DO ALILACETATO DE FENILA

1.Introdução

Uma das linhas de pesquisa desenvolvida na área de Química Orgânica do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo é a reação de ácidos α, δ -insaturados, ou de seus ésteres, com reagentes eletrófilos, reação que leva a formação de α -lactonas δ -substituídas, e que se processa com a participação do grupo carboxila, ou carboalco-xila^(4,6,72,73).

Diversos aspectos dessa reação têm sido estudados. Entre eles, a influência da densidade eletrônica do grupo carbonila na velocidade de lactonização. Assim, observou-se que carboxilatos reagem mais rapidamente do que os ácidos carboxílicos correspondentes, e que estes reagem mais rapidamente do que os seus ésteres^(42,73).

M.Moura Campos mostrou que a p-metoxianilida do ácido alilbenzilacético reage com iodo com maior velocidade do que a anilida do mesmo ácido, e esta, com maior velocidade do que a p-nitroanilida, o que se atribuiu à variação na densidade eletrônica da carbonila⁽⁷²⁾

B.F.Altshuller observou que a velocidade de reação dos alilacetatos de fenila, bem como a dos alilacetatos de benzila, com iodo, aumenta na seguinte ordem: p-nitro, não-substituído, p-metoxi⁽³⁾. Observou ainda, com medições aproximadas, que a frequência de estiramento da carbonila desses ésteres decresce nessa mesma ordem, para ambas as classes de ésteres.

2. Sínteses efetuadas

No presente trabalho, sintetizamos diversos ésteres fenílicos para-substituídos do ácido alilacético com a finalidade de medir a influência exercida pelos substituintes sobre a posição da banda de absorção do grupo carbonila, no infravermelho, a qual reflete a densidade eletrônica daquele grupo.

Em primeiro lugar preparamos o ácido alilacético, pela síntese malônica (Exps.ns. 1 a 3). Esse ácido foi transformado no seu cloreto e este imediatamente foi levado a reagir com o fenol desejado, dando origem ao éster fenílico correspondente. Foram sintetizados os seguintes ésteres: alilacetato de fenila (Exp.nº 4), alilacetato de p-nitrofenila (Exp.nº 5), alilacetato de p-bromofenila (Exp.nº 6), alilacetato de p-tolila (Exp.nº 7) e alilacetato de p-metoxifenila (Exp.nº 8). Os quatro últimos ésteres sintetizados não tinham sido descritos anteriormente na literatura química. Foram identificados pela análise elementar e pelas bandas características no infravermelho.

3. Espectros no infravermelho

3.1- Método de trabalho

Determinou-se a seguir, para cada um dos ésteres sintetizados, a frequência de absorção do grupo carbonila em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio.

Para que os valores fossem determinados com precisão, para cada composto, em tetracloreto de carbono, efetuamos a determinação em três diferentes concentrações (0,040, 0,050 e 0,060M), e em clorofórmio, efetuamos a determinação em duas diferentes concentrações (0,040 e 0,060M ou 0,050 e 0,060M). Com cada uma das concentrações correu-se três vezes o espectro na região compreendida entre aproximadamente 5,2 a 7,0 μ ($\sim 1920-1430\text{cm}^{-1}$), calibrando-se cada espectro com a banda de absorção de referência ($1601,4\text{cm}^{-1}$) de um filme de poliestireno.

A banda de absorção da carbonila apresentou-se com traçado simétrico, o que facilitou a determinação de sua posição exata no espectro.

Os valores das frequências de absorção do grupo carbonila, $\nu_{\text{C=O}}$, nas diferentes concentrações, estão apresentadas nas tabelas de ns. XIII a XVII.

3.2- Apresentação dos resultados

Pelos resultados apresentados nas tabelas de ns. XIII a XVII, constata-se que a frequência da carbonila

de cada um dos ésteres não variou significativamente em função da concentração dos ésteres. A média aritmética dos valores obtidos, $\nu_m(C=O)$, foi considerada como uma estimativa de valor verdadeiro da frequência, uma vez que esta não variou significativamente em função da concentração (tabela VIII)

Como se pode observar dos valores apresentados na tabela VIII, as diferenças entre as frequências de absorção determinadas são bastante pequenas. Dessa observação decorreu a necessidade de se obter os valores com grande precisão.

Verifica-se, pela tabela VIII, que grupos substituintes atraentes de elétrons (σ positivo) deslocam a posição da banda de absorção para valores maiores de frequência (cm^{-1}), em relação ao composto não substituído.

Deslocamento oposto é observado (em tetracloreto de carbono) com grupos substituintes que cedem elétrons (σ negativo).

O comportamento anômalo do metoxi-derivado, em clorofórmio, pode ser explicado considerando-se o valor da incerteza de que está afetada a medida relativamente ao deslocamento verificado ($\Delta \nu$) em comparação com o composto não-substituído.

A presença do grupo metila, porém, não causa uma variação significativa no valor da frequência $C=O$. Este comportamento é explicado considerando-se o pequeno efeito indutivo exercido por tal grupo ($\sigma_{CH_3} = -0,17$).

TABELA VIII

Frequências (cm^{-1}) de absorção do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila para-substituídos

Substi- tuinte	CCl_4			HCCl_3		
-R	$\sigma_{(a)}$	$\sigma^n(b)$	ν_m	$\Delta\nu(c)$	ν_m	$\Delta\nu(c)$
-NO ₂	$0,78 \pm 0,02$	0,778	$1771,5 \pm 0,6$	$9,7 \pm 0,8$	$1757,5 \pm 0,6$	$10,5 \pm 0,8$
-Br	$0,23 \pm 0,02$	$0,265 \pm 0,033$	$1765,2 \pm 0,9$	$3,4 \pm 1,1$	$1750,7 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,7$
-H	0,00	0,000	$1761,8 \pm 0,6$	0,0	$1746,0 \pm 0,6$	0,0
-CH ₃	$-0,17 \pm 0,02$	$-0,129 \pm 0,037$	$1762,1 \pm 0,9$	$0,3 \pm 1,1$	$1747,3 \pm 0,9$	$1,3 \pm 1,1$
-OCH ₃	$-0,27 \pm 0,02$	$-0,111 \pm 0,021$	$1758,7 \pm 0,9$	$-3,1 \pm 1,1$	$1747,9 \pm 0,9$	$1,9 \pm 1,1$

(a) Valores de σ (69)

(b) Valores de σ^n (91)

(c) $\Delta\nu = \nu_m^a - \nu_m^H$

Observa-se ainda, que os valores das frequências da carbonila determinados em tetracloreto de carbono são maiores do que os determinados em clorofórmio. Esse comportamento era esperado uma vez que em solução, valores mais altos de frequência (cm^{-1}) são encontrados em solventes apolares (tetracloreto de carbono) do que em solventes polares (clorofórmio)^(29a,32).

4. Aplicação da equação tipo Hammett

4.1- Considerações gerais

H.H.Freedman⁽⁴⁵⁾ efetuou a determinação da frequência de absorção do grupo carbonila de uma série de acetos de fenila m/p-substituídos, em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio. Com os valores determinados, aquele autor tentou estabelecer uma relação de Hammett entre as frequências de absorção da carbonila e os valores de σ . Os pontos marcados no gráfico mostraram-se dispersos, indicando apenas a tendência dos valores das frequências de aumentarem com os valores de σ .

De acordo com o critério proposto por Jaffé⁽⁵²⁾ a equação de Hammett se aplica satisfatoriamente quando o coeficiente de correlação é superior a 0,95.

Efetuamos o cálculo do coeficiente de correlação para os resultados de Freedman, (para os valores tomados no mesmo solvente) obtendo o valor 0,78.

Os resultados obtidos por Freedman para os acetatos de fenila foram confirmados por D.Simov, B.Galabov e V.Kalcheva⁽⁸³⁾.

H.H.Freedman⁽⁴⁵⁾ efetuou também a determinação das frequências de estiramento do grupo carbonila para uma série de acetanilidas m/p-substituídas e para uma série de acetofenonas m/p-substituídas. Os valores obtidos, segundo o autor, puderam ser correlacionados aos valores de σ através da equação de Hammett. Efetuamos o cálculo dos coeficientes de correlação para as duas séries de compostos (para valores tomados no mesmo solvente) e obtivemos, respectivamente, os valores 0,93 e 0,95.

Para explicar a diferença de comportamento entre os acetatos de fenila e as acetanilidas, Freedman admitiu que nos primeiros compostos, o efeito eletrônico transmitido do grupo substituinte para a carbonila fosse somente o efeito indutivo, enquanto que para as acetanilidas houvesse uma transmissão dos efeitos indutivo e de ressonância. Nos acetatos de fenila, a ressonância não atua, ou somente o faz com pequena intensidade, devido à falta de coplanaridade necessária⁽³⁴⁾.

Considerando-se que nos acetatos de fenila p-substituídos houvesse grande predominância do efeito indutivo, ou que somente este atuasse, quiz nos parecer que a equação de Hammett pudesse ser aplicada quando se empregassem valores de σ^n para tal correlação. Calculamos o valor do coeficiente de correlação entre os valores das

frequências de estiramento da C=O determinados por Freedman, para os acetatos de fenila, em tetracloreto de carbono, e os valores de σ^n e encontramos o valor 0,81, o qual não é satisfatório.

4.2-Aplicação aos nossos resultados

Neste trabalho conseguimos aplicar satisfatoriamente a equação de Hammett para as frequências de absorção do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila p-substituídos, em solução de tetracloreto de carbono e em solução de clorofórmio, tanto em função de σ , como em função de σ^n .

Construímos então gráficos de Hammett, com os valores apresentados na tabela VIII, colocando os valores das frequências, $\nu_m(C=O)$, no eixo das ordenadas e, respectivamente os valores de σ (Fig. Ia, Ib) e de σ^n (Fig. IIa, IIb), no eixo das abcissas.

Fig. 1a - Relação entre as frequências, ν_m (cm⁻¹), de estiramento do grupo carbonila, medidas em tetracloreto de carbono, e σ

Fig. 1b - Relação entre as frequências, $\nu_m(\text{cm}^{-1})$, de estiramento do grupo carbonila, medidas em cloroformio, e σ

Fig. IIa - Relação entre as frequências, $\nu_m (\text{cm}^{-1})$, de estiramento do grupo carbonila, medidas em tetracloreto de carbono, e σ^+

Fig. IIb - Relação entre as frequências, $\nu_m (\text{cm}^{-1})$, de estiramento do grupo carbonila, medidas em clorofórmio, e n_D^{20}

Os pontos constantes dos gráficos mostraram-se dispersos e os parâmetros da melhor reta que se adapta a tais pontos foi determinada pelo método dos mínimos quadrados. Estão apresentados na tabela IX, as equações da reta obtida da regressão para cada série de pontos, bem como os coeficientes de correlação r .

TABELA IX

Figura	Equação da reta	Solvente	r	$\rho(\text{cm}^{-1})$
<u>Ia</u>	$\nu = 1762,6 + 11,4 \sigma$	CCl_4	0,98	11,4
<u>IIa</u>	$\nu = 1761,9 + 12,3 \sigma^n$	CCl_4	0,96	12,3
<u>Ib</u>	$\nu = 1748,7 + 10,2 \sigma$	HCCl_3	0,93	10,2
<u>IIb</u>	$\nu = 1748,0 + 11,6 \sigma^n$	HCCl_3	0,96	11,6

Observa-se na tabela IX que obtivemos melhor correlação com σ do que com σ^n para os valores determinados em solução de tetracloreto de carbono, enquanto que obtivemos melhor correlação com σ^n do que com σ para os valores determinados em clorofórmio. Não pudemos, pois, concluir qual das séries de constantes de substituintes aplicar-se-ia melhor a nossos resultados.

Para o fato de termos conseguido aplicar a equação de Hammett entre os valores das frequências da carbonila e os valores de σ ou de σ^n para os alilacetatos de fenila, enquanto não se conseguiu^(45 e 83) aplicá-la aos

acetatos de fenila, poderíamos sugerir várias explicações.

Uma delas é que tenhamos conseguido maior precisão nos resultados, uma vez que a incerteza das medições de Freedman é de $\pm 1,5\text{cm}^{-1}$, enquanto que a do nosso trabalho é no máximo de $\pm 0,9\text{cm}^{-1}$ (tabela VIII). Essa diferença no valor da incerteza torna-se apreciável quando se considera que as variações máximas entre os valores das frequências da carbonila (p-nitro e p-metoxi) são de $12,8\text{cm}^{-1}$ em tetracloreto de carbono e de $9,6\text{cm}^{-1}$ em clorofórmio.

Outra explicação é a de que haja alguma espécie de efeito causado pela presença do radical alila insaturado, nos nossos ésteres, o qual influísse sobre a sensibilidade da frequência de vibração da carbonila em função dos substituintes. Essa possibilidade poderia ser testada, efetuando-se a determinação das frequências da carbonila de uma série de valeratos de fenila m/p-substituídos, e verificando-se se os valores de frequência determinados se relacionam satisfatoriamente aos valores de σ ou σ^n pela equação de Hammett.

Na tabela IX, observa-se que os valores de ρ e ρ^n são ligeiramente maiores para as determinações em tetracloreto de carbono do que em clorofórmio, o que significa que a sensibilidade da variação da frequência da carbonila, em função de grupos substituintes na posição para, é ligeiramente maior em tetracloreto de carbono do que

em clorofórmio. Essa ligeira diferença observada poderia ser atribuída a uma maior sensibilidade na frequência da carbonila em função dos substituintes, em solventes apolares.

Para se ter uma idéia da grandeza dos valores de ρ por nós determinados, juntamos a tabela X, onde estão apresentados alguns valores de ρ , encontrados a partir da relação entre as frequências de estiramento C=O e σ , em derivados meta e para-substituídos de compostos que contêm o grupo carbonila⁽⁷⁹⁾.

TABELA X

Alguns valores de ρ , em exemplos que envolvem a vibração da ligação C=O

Série de compostos	Grupo Vibrante	ρ (a) (cm ⁻¹)
Benzoatos de etila	C=O	14,9
Acetofenonas	C=O	15,9
Acetanilidas	C=O	21,1 (b)

(a) Calculado a partir da relação entre a posição da banda de estiramento C=O, medidas em CCl₄, e σ .

(b) Medições feitas em HCCl₃

Para tornar os valores de ρ adimensionais⁽⁵²⁾, colocamos em gráficos os valores de $(\nu - \nu^0)/\nu^0$ contra σ e σ^n , onde ν e ν^0 são, respectivamente, as frequências de estiramento $C=O$ do composto substituído e não substituído.

Analogamente determinou-se os parâmetros da melhor reta a ser traçada, pelo método dos mínimos quadrados.

Os valores de ρ por nós calculados estão apresentados na tabela XI.

Para as acetofenonas para-substituídas encontrou-se⁽⁵²⁾ valor de ρ de 0,0195 (medições feitas em Nujol).

TABELA XI

Valores de ρ e ρ^n obtidos das correlações entre $(\nu - \nu^0)/\nu^0$ e as constantes de substituintes σ e σ^n nos alilacetatos de fenila para-substituídos

Equação da reta	Solvente	ρ
$(\nu - \nu^0)/\nu^0 = 0,00043 + 0,00648 \sigma$	CCl_4	0,0065
$(\nu - \nu^0)/\nu^0 = 0,00004 + 0,00691 \sigma^n$	CCl_4	0,0070
$(\nu - \nu^0)/\nu^0 = 0,00156 + 0,00583 \sigma$	$HCCl_3$	0,0058
$(\nu - \nu^0)/\nu^0 = 0,00114 + 0,00658 \sigma^n$	$HCCl_3$	0,0066

B-INTRODUÇÃO DE GRUPOS FENILA, NA POSIÇÃO α AO GRUPO
CARBOALCOXILA DO ALILACETATO DE FENILA

1.Introdução

Outro aspecto da reação de ácidos γ, δ -insaturados com reagentes eletrófilos que tem sido estudado em nosso Departamento, é o da influência exercida pela presença de substituintes na posição α do ácido carboxílico.

Assim M.Moura Campos⁽⁷³⁾ estudou a influência exercida pela presença de substituintes na posição α do ácido alilmalônico, observando que estes causam aumento na velocidade da reação com iodo.

L. do Amaral⁽⁴⁾ estudou a influência exercida pela presença de substituintes na posição α do ácido alilacético, tendo constatado que na presença destes, há aumento da velocidade de reação com iodo.

Mais recentemente, O.A.El Seoud⁽⁴⁰⁾ efetuou um estudo cinético da reação de ésteres fenílicos dos ácidos alilacético, alilfenilacético (mono-substituído em α) e alildifenilacético (di-substituído em α) com cloreto de mercúrio II, em solução de água-etanol (50% v/v). Nesse trabalho determinou a lei cinética: $v = k_2(\text{éster})(\text{HgCl}_2)$ e os valores das constantes de velocidades das reações. Estes são, respectivamente os seguintes na temperatura de 25°C: $1,4 \times 10^{-3}$, $6,3 \times 10^{-3}$ e $1,1 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Verifica-se, pois, que a introdução de um grupo fenila na po

sição α do alilacetato de fenila aumenta cerca de cinco vzes a velocidade de reao, e que a introduo simultnea de dois grupos fenila na mesma posio daquele ster, aumenta cerca de oitenta vzes a velocidade de reao. A explicao aventada para essa observao foi a de que as conformaes mais favorveis, para os steres substitidos, fossem aquelas em que o grupo carbonila e a dupla ligao estivessem prximos um do outro.

2. Espectros no infravermelho

2.1- Apresentao dos resultados

No presente trabalho determinamos com preciso, usando o mesmo mtodo anteriormente descrito, a frequncia de absoro da carbonila do alilacetato de fenila, do alilfenilacetato de fenila e do alildifenilacetato de fenila, em soluo de tetracloreto de carbono e em soluo de clorofrmio. Os valores obtidos nas diferentes concentraes so apresentados nas tabelas de ns. XIX e XX.

Constata-se tambm, em tais casos, que a frequncia da carbonila de cada um dos steres no variou significativamente em funo da concentrao. A mdia aritmtica dos valores obtidos, $\nu_m(C=O)$, foi considerada como uma estimativa do valor verdadeiro da frequncia (tabela XII).

TABELA XII

Frequências (cm^{-1}) de absorção do grupo carbonila dos alilacetatos de fenila α -substituídos

Éster	CCl_4		HCCl_3	
	ν_m (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) (a)	ν_m (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) (a)
Alildifenilacetato de fenila	$1751,3 \pm 0,9$	$-10,5 \pm 1,1$	$1749,2 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,7$
Alilfenilacetato de fenila	$1758,9 \pm 0,6$	$-2,9 \pm 0,8$	$1751,3 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,7$
Alilacetato de fenila	$1761,8 \pm 0,6$	$0,0$	$1746,0 \pm 0,6$	$0,0$

(a) $\Delta\nu = \nu_m^R - \nu_m^H$

onde ν_m^R é a frequência de absorção do grupo carbonila do composto substituído em α e ν_m^H relativa ao composto não-substituído.

Observa-se que, em solução de tetracloreto de carbono, os valores da frequência de absorção da carbonila de crescem na seguinte ordem: alilacetato de fenila, alilfenilacetato de fenila e alildifenilacetato de fenila. Esse comportamento, em solvente apolar, poderia ser consequência de um dos seguintes efeitos:

a) efeito de massa, uma vez que se introduzem sucessivamente grupos fenila no carbono α . No entanto, foi demonstrado que o grupo carbonila é particularmente insensível ao efeito de massa proporcionado por grupos a ele ligados⁽⁷¹⁾.

b) efeito de mudança de ângulo. Foi mostrado, no entanto, que em ésteres não é necessária uma distorção dos ângulos de valência do grupo carbonila para acomodar os grupos a ele ligados, ainda que volumosos⁽⁷¹⁾.

c) efeito indutivo, causado pela presença de grupos fenila em α . No entanto, deve ser considerado que os grupos fenila exercem pequeno efeito indutivo, $-I$, e se tal efeito fosse significativo deveria deslocar a frequência de absorção da carbonila para valores maiores, ao contrário do que foi observado.

d) interação entre o grupo carbonila e a dupla etilênica do radical alila. A análise conformacional dos três ésteres acima citados mostra que a introdução sucessiva de substituintes, na posição α , faz com que a conformação mais estável seja aquela em que o grupo carbonila e a dupla ligação estejam próximos. Mais uma vez apa-

rece, pois, a possibilidade de que haja alguma espécie de efeito causado pela presença da dupla ligação sobre a frequência de absorção da carbonila.

Observa-se na tabela XII, que em solução clorofórmica não foi constatada a mesma ordem encontrada em solução de tetracloreto de carbono, mas os valores da frequência do grupo carbonila decresceram da seguinte maneira: alilfenilacetato de fenila, alildifenilacetato de fenila e alilacetato de fenila. Observa-se ainda que as variações medidas em tetracloreto de carbono são bem mais acentuadas do que as medidas em clorofórmio.

Em solução de clorofórmio, solvente polar, os fatores predominantes seriam dois:

a) a possível interação, entre a carbonila e a dupla ligação, que deverá atuar no mesmo sentido do que em solução de tetracloreto de carbono, ou seja, a introdução sucessiva de grupos fenila no carbono α deve deslocar a posição da banda de absorção da carbonila para regiões de frequências (cm^{-1}) menores.

b) o efeito do solvente. A ação dos solventes polares sobre o grupo carbonila deverá diminuir na seguinte ordem: alilacetato de fenila, alilfenilacetato de fenila e alildifenilacetato de fenila, devido a efeitos estereográficos.

Passando-se pois, de tetracloreto de carbono para clorofórmio, o efeito da mudança de solvente deve fazer-se sentir mais no alilacetato de fenila. Como a mu-

dança para solventes polares desloca a posição da banda de absorção da carbonila para valores menores de frequência (cm^{-1}), deverá ter havido maior deslocamento, para frequências menores, para o alilacetato de fenila, depois para o alilfenilacetato de fenila e finalmente para o alildifenilacetato de fenila; deslocamento oposto ao observado como resultado da interação entre a carbonila e a dupla ligação.

A ordem observada em solução de clorofórmio poderá, pois, ser explicada como resultante da ação conjunta e oposta desses dois efeitos.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

A-SÍNTESES EFETUADAS

Experiência nº 1 - Preparação do alilmalonato de etila

Procedendo-se de acordo com as indicações de L.do Amaral⁽⁴⁾, partiu-se de 600 ml de álcool etílico absoluto, 28 g de sódio (1,22 átomos-grama), 194,4 g de malonato de etila (1,22 moles) e de 197,0 g de brometo de alila (1,62 moles); obteve-se 172,5 g (71%) de alilmalonato de etila, P.E. 86-91°C/6 mm de Hg.

(P.E. lit. 103-108°C/15 mm de Hg⁽⁴⁾).

Experiência nº 2 - Preparação do ácido alilmalônico

Procedendo-se de acordo com as indicações de L.do Amaral⁽⁴⁾, partiu-se de 172,5 g de alilmalonato de etila (0,86 moles), 1000 ml de uma solução de hidróxido de sódio 2,58 M, 520 ml de ácido clorídrico (50%); obteve-se 94,7 g (77,4%) de ácido alilmalônico, P.F. 96-103°C.

(P.F. lit. 99-102°C⁽⁴⁾).

Experiência nº 3 - Preparação do ácido alilacético

Procedendo-se de acordo com as indicações de L.do Amaral⁽⁴⁾, partiu-se de 94,7 g de ácido alilmalônico (0,65 moles) obtendo-se 40,2 g (61%) de ácido alilacético, P.E. 80-82°C/5 mm de Hg.

(P.E. lit. 55-57°C/2 mm de Hg⁽⁴⁾).

Experiência nº 4 - Preparação do alilacetato de fenila

Procedendo-se de acordo com as indicações de Womack e Mc Whirter⁽⁹⁸⁾, em um balão de fundo redondo munido de condensador de refluxo, protegido por tubo de cloreto de cálcio, o qual foi ligado a uma trompa de água, colocaram-se 5,0 g de ácido alilacético (0,050 moles) e 11,9g de cloreto de tionila (0,10 moles) previamente purificado com quinolina (de acordo com as indicações de Vogel⁽⁹²⁾).

A mistura de reação foi deixada à temperatura ambiente durante duas horas. A seguir foi aquecida em banho de água até cessar o desprendimento de gás. O condensador de refluxo foi, então, substituído por outro, de destilação.

Destilou-se sob pressão ambiente o excesso de cloreto de tionila presente.

O condensador de destilação foi substituído por outro de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio e, após esfriar a mistura de reação, adicionaram-se 4,7g

de fenol (0,050 moles), previamente purificado por destilação.

A mistura de reação foi, então, refluxada até cessar o desprendimento de cloreto de hidrogênio (cerca de 13 horas).

O produto obtido foi agitado com solução resfriada de hidróxido de sódio a 10%, em funil de separação, e extraído com éter etílico.

A solução etérea foi lavada com água até que esta se mostrasse neutra.

A seguir, a solução etérea foi secada com sulfato de sódio anidro, o sal inorgânico filtrado, e o éter destilado.

O resíduo obtido foi destilado sob pressão reduzida, recolhendo-se a fração que passou a 93-100°C/3,5 mm Hg. Foram obtidos 4,6 g (52%) de alilacetato de fenila.

Para purificação do produto obtido, repetiu-se o tratamento acima descrito e recolheu-se a fração que destilou a 73°C/ a 0,12 mm Hg após o que mostrou-se pura, quando submetida à análise cromatográfica em camada desgada.

(P.E. lit. 86-88°C/3 mm de Hg⁽³⁾ e 80-82°C/ 0,2 mm de Hg⁽⁴⁰⁾).

Infravermelho (filme)

ν (cm⁻¹): 3060, 1760, 1640, 1580, 1500, 750, 680.

Experiência nº 5 - Preparação do alilacetato de para-nitrofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 4, e partindo-se de 5,0 g de ácido alilacético (0,050 moles), de 11,9 g de cloreto de tionila (0,10 moles) e de 7,0 g de para-nitrofenol (0,050 moles), recolheu-se a fração que destilou a 130°C/0,15 mm de Hg. Foram obtidos 6,0 g (55%) de alilacetato de para-nitrofenila, o qual se mostrou puro quando submetido à análise cromatográfica em camada delgada.

Análise elementar:

Calc. C(59,72%); H(5,01%) - Enc. C(60,72%); H(5,04%)

Infravermelho(Filme)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 3060, 1765, 1640, 1610-1580, 1530, 1340, 1220, 1010, 850.

Experiência nº 6 - Preparação do alilacetato de para-bromofenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 4, e partindo-se de 5,0 g de ácido alilacético (0,050 moles), de 11,9 g de cloreto de tionila (0,10 moles) e de 8,7 g de para-bromofenol (0,050 moles), recolheu-se a fração que destilou a 126-140°C/0,14 mm de Hg. Foram obtidos 10,1 g (79%) de alilacetato de para-bromofenila.

Após a purificação através de tratamento com solu-

ção resfriada de hidróxido de sódio a 10%, (analogamente à experiência nº 4), o produto obtido foi redistilado recolhendo-se a fração que destilou a 94-95°C/0,12 mm Hg, mostrando-se puro quando submetido à análise cromatográfica em camada delgada.

Análise elementar:

Calc. C(51,79%); H(4,35%) - Enc. C(52,21%); H(4,85%)

Infravermelho (filme)

ν (cm⁻¹): 3100, 1760, 1660, 1600, 1490, 1220, 1015, 840, 520.

Experiência nº 7 - Preparação do alilacetato de para-tolila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 4, e partindo-se de 5,0 g de ácido alilacético (0,050 moles), de 11,9 g de cloreto de tionila (0,10 moles) e de 5,5 g de para-xilol (0,050 moles), recolheu-se a fração que destilou a 112-118°C/5-7 mm de Hg. Foram obtidos 6,1 g (64%) de alilacetato de para-tolila

Após a purificação, através de tratamento com solução resfriada de hidróxido de sódio a 10%, (analogamente à experiência nº 4), o produto obtido foi redistilado, recolhendo-se a fração que destilou a 81-82°C/0,12 mm de Hg, mostrando-se puro quando submetido à análise cromatográfica em camada delgada.

Análise elementar:

Calc.: C(75,76%); H(7,42%) - Enc. C(74,32%); H(7,49%)

Infravermelho (filme)

ν (cm⁻¹): 3060, 1765, 1640, 1580, 1220, 1020, 840.

Experiência nº 8 - Preparação do alilacetato de para-metoxifenila

Procedendo-se analogamente à experiência nº 4, e partindo-se de 5,0 g de ácido alilacético (0,050 moles), de 11,9 g de cloreto de tionila (0,10 moles) e de 6,2 g de para-metoxifenol (0,050 moles), recolheu-se a fração que destilou a 132-138°C/4-6 mm Hg. Foram obtidos 5,8 g (56,3%) de alilacetato de para-metoxifenila.

Após purificação, através de tratamento com solução resfriada de hidróxido de sódio a 10%, (analogamente à experiência nº 4), o produto obtido foi redestilado, recolhendo-se a fração que destilou a 103-105°C/0,14 mm Hg, mostrando-se puro quando submetido à análise cromatográfica em camada delgada.

Análise elementar:

Calc.: C(69,88%); H(6,84%) - Enc. C(69,84%); H(7,04%)

Infravermelho (filme)

ν (cm⁻¹): 3100, 2850, 1760, 1650, 1610-1590, 1500, 1460-1440, 1220, 1020, 840.

Análises elementares

Foram efetuadas no Laboratório de Micro-análise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Cromatografias em camada delgada de sílica-gel

As amostras foram analisadas por meio de placas cromatográficas de camada delgada, recobertas com uma camada de Sílicagel (Sílicagel 6 seg. Stahl-Merck).

As amostras foram consideradas puras quando após correrem em três solventes (benzeno; benzeno-acetato de etila 8:2; benzeno-acetato de etila 1:1) mostravam somente uma mancha depois de revelação na câmara de iodo.

B-ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

1. Aparelhos empregados

Os espectros no infravermelho foram determinados utilizando-se os seguintes instrumentos:

a) Perkin-Elmer, modelo 137, equipado com prisma de cloreto de sódio e modelo 337, com grade de difração, para as análises qualitativas.

b) Perkin-Elmer, modelo 221, com prisma de cloreto de sódio, para as determinações das posições da banda de absorção do grupo carbonila dos ésteres do ácido alilacético.

2. Método de trabalho

Os espectros obtidos no espectrofotômetro, Perkin-Elmer, modelo 221, foram registrados nas seguintes condições de ajuste:

a) tempo de varredura total do espectro: 32 minutos; b) supressão: 3; c) expansão da escala (eixo das ordenadas): 1 x; d) resolução: atenuador de velocidade-11, ganho do amplificador -4, programação da fenda -9,27; e) engrenagens A e B: 45 dentes (especificações contidas no catálogo anexo ao aparelho).

Para se determinar a escala a ser usada no eixo das abcissas, nas condições de trabalho, registrou-se o espectro do filme de poliestireno, determinando-se com precisão as distâncias entre os picos $1801,6$ e $1601,4\text{cm}^{-1}$ ($5,550 - 6,224\mu$) e $1801,6$ e $1583,1\text{cm}^{-1}$ ($5,550 - 6,317\mu$) nas mesmas condições em que foram registrados os espectros. Tirou-se a média aritmética dos valores obtidos, pois os resultados não foram constantes. Simplesmente, aplicando-se uma regra de três, determinou-se a escala a ser usada no eixo das abcissas (linear em comprimento de onda): $3,942\text{ cm}/\text{micron}$.

Para as determinações das posições da banda de absorção da carbonila dos ésteres do ácido alilacético, foram preparadas soluções de diferentes concentrações dos mesmos, em tetracloreto de carbono e em clorofórmio (0,040 e/ou 0,050 e/ou 0,060 M).

As medições foram feitas utilizando-se de uma cela

de cloreto de sódio, de 0,099 mm de espessura e calibrando-se as frequências de absorção com um filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura (banda de absorção de referência: $1601,4 \text{ cm}^{-1}$ ou $6,244 \mu$).

Com cada uma das concentrações utilizadas, repetiram-se os espectros três vezes na região compreendida entre aproximadamente $5,2$ e $7,0 \mu$.

A banda de absorção da carbonila apresentou-se com traçado simétrico, o que facilitou a determinação de sua posição exata no espectro.

A determinação da distância entre a posição da banda de absorção da carbonila e a posição da banda de referência ($6,244 \mu$) foi feita com o emprego de um paquímetro, "Mitutoyo" com divisões no nônio de $1/50 \text{ mm}$, obtendo-se leituras com incerteza de $\pm 0,004 \text{ cm}$.

Com a escala anteriormente determinada, foi possível calcular-se os valores das frequências de absorção dos grupos carbonila (tabelas de ns. XIII a XVII, XIX e XX).

A partir dos valores $\nu_{\text{C=O}}$ determinados nas diferentes concentrações, para cada éster calculou-se a média aritmética, $\bar{\nu}_{\text{m}}(\text{C=O})$, e o desvio-padrão, S , correspondente (tabelas XVIII e XXI).

Considerou-se $\bar{\nu}_{\text{m}}(\text{C=O})$ como uma estimativa do valor verdadeiro da frequência e S como uma medida da dispersão dos valores em relação à média.

Assim, a precisão obtida em cada medida de frequên-

cia será dada pelo desvio padrão calculado (valor máximo obtido: $0,003\mu$ ou $0,9\text{ cm}^{-1}$).

A exatidão, porém, está relacionada com um erro sistemático de $\pm 0,015\mu$ ($\pm 4,5\text{ cm}^{-1}$) (de acordo com as especificações do aparelho).

3. Resultados obtidos

Os valores das frequências de absorção do grupo carbonila, $\nu_{\text{C=O}}$, dos alilacetatos de fenila para-substituídos e alilacetatos de fenila α -substituídos, nas diferentes concentrações, em solução de tetracloreto de carbono e clorofórmio, estão apresentados nas tabelas de ns. XIII a XVII, XIX e XX.

Nas tabelas XVIII e XXI estão apresentados a média aritmética das frequências, $\nu_m(\text{C=O})$, bem como o desvio-padrão, S, respectivamente dos alilacetatos de fenila para-substituídos e α -substituídos.

TABELA XIII

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alilacetato de fenila, em soluções de
tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4		HCCl_3	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,678	1761,2	5,726	1746,4
	5,678	1761,2	5,729	1745,5
	5,675	1762,1	5,728	1745,8
0,050	5,674	1762,4		
	5,672	1763,0	-	-
	5,674	1762,4		
0,060	5,678	1761,2	5,725	1746,7
	5,678	1761,2	5,727	1746,2
	5,674	1762,4	5,730	1745,2

TABELA XIV

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alilacetato de para-nitrofenila, em soluções
de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4		HCCl_3	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,647	1770,8		
	5,647	1770,8	-	-
	5,648	1770,5		
0,050	5,646	1771,2	5,692	1756,8
	5,647	1770,8	5,690	1757,5
	5,642	1772,4	5,693	1756,5
0,060	5,645	1771,5	5,688	1758,1
	5,642	1772,4	5,691	1757,2
	5,645	1771,5	5,688	1758,1

TABELA XV

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alilacetato de para-bromofenila, em soluções
de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4		HCCl_3	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,665	1765,2		
	5,661	1766,5	-	-
	5,666	1764,9		
0,050	5,668	1764,3	5,714	1750,1
	5,669	1764,0	5,712	1750,7
	5,662	1766,2	5,710	1751,3
0,060	5,662	1766,2	5,711	1751,0
	5,668	1764,3	5,711	1751,0
	5,668	1764,3	5,711	1751,0

TABELA XVI

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alilacetato de para-tolila, em soluções de
tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4		HCCl_3	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,674	1762,4		
	5,680	1760,6	-	-
	5,680	1760,6		
0,050	5,675	1762,1	5,725	1746,7
	5,672	1763,0	5,724	1747,0
	5,676	1761,8	5,718	1748,9
0,060	5,673	1762,7	5,724	1747,0
	5,672	1763,0	5,721	1748,0
	5,679	1760,9	5,725	1746,7

TABELA XVII

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alilacetato de para-metoxifenila, em soluções
de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl ₄		HCCl ₃	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,684	1759,2		
	5,682	1759,9	-	-
	5,688	1758,1		
0,050	5,684	1759,3	5,718	1748,9
	5,687	1758,4	5,716	1749,5
	5,685	1759,0	5,724	1747,0
0,060	5,684	1759,3	5,721	1747,9
	5,690	1757,5	5,723	1747,3
	5,688	1758,1	5,722	1747,6

TABELA XVIII

Frequências (μ e cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila, $\nu_m(\text{C=O})$, nos alilacetatos de fenila para-substituídos

Substituente	CCl ₄			HCCl ₃				
	$\nu_m(\mu)$	$s(\mu)$	$\nu_m(\text{cm}^{-1})$	$s(\text{cm}^{-1})$	$\nu_m(\mu)$	$s(\mu)$	$\nu_m(\text{cm}^{-1})$	$s(\text{cm}^{-1})$
-NO ₂	5,645	0,002	1771,5	0,6	5,690	0,002	1757,5	0,6
-Br	5,665	0,003	1765,2	0,9	5,712	0,001	1750,7	0,3
-H	5,676	0,002	1761,8	0,6	5,728	0,002	1746,0	0,6
-CH ₃	5,675	0,003	1762,1	0,9	5,723	0,003	1747,3	0,9
-OCH ₃	5,686	0,003	1758,7	0,9	5,721	0,003	1747,9	0,9

TABELA XIX

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alilfenilacetato de fenila^(a), em soluções
de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl_4		HCCl_3	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,686	1758,9	5,711	1751,0
	5,683	1759,7	5,712	1750,7
	5,687	1758,4	5,711	1750,9
0,060	5,687	1758,4	5,709	1751,5
	5,687	1758,4	5,708	1752,0
	5,683	1759,5	5,711	1751,0
			5,709	1751,5

(a) Preparado por Omar A.El Seoud⁽⁴⁰⁾

TABELA XX

Frequências de estiramento C=O (μ e cm^{-1}) do
alildifenilacetato de fenila^(a), em soluções
de tetracloreto de carbono e de clorofórmio

conc(M)	CCl ₄		HCCl ₃	
	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
0,040	5,711	1750,9	5,717	1749,3
	5,708	1751,8	5,720	1748,4
			5,718	1748,9
			5,717	1749,2
0,060	5,713	1750,5	5,715	1749,8
	5,706	1752,5	5,715	1749,7
	5,712	1750,8	5,717	1749,2
			5,717	1749,1

(a) Preparado por Omar A. El Seoud⁽⁴⁰⁾

TABELA XXI

Frequências (μ e cm^{-1}) de estiramento do grupo carbonila, $\nu_m(\text{C=O})$, nos alilacetatos de fenila

α -substituídos

Ester	CCl_4		HCCl_3	
	$\nu_m(\mu)$	$\nu_m(\text{cm}^{-1})$	$\nu_m(\mu)$	$\nu_m(\text{cm}^{-1})$
Alilfenilacetato de				
fenila	5,686	0,002	1758,9	0,6
			5,710	0,002
			1751,3	0,4
Alildifenilacetato de				
fenila	5,710	0,003	1751,3	0,9
			5,717	0,002
			1749,2	0,4

APÊNDICE

Os cálculos das médias, dos desvios-padrão, dos coeficientes da regressão linear, bem como dos coeficientes de correlação, foram efetuados utilizando-se uma calculadora Hewlett-Packard, modelo 9100 A. Os programas empregados estão especificados pelos números correspondentes constantes do catálogo anexo à calculadora.

1 - Média ($\bar{X}$) e desvio-padrão (S)

(Programa nº 09100 - 70801)

As médias e os desvios-padrão foram calculados através das seguintes equações:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \qquad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

2 - Regressão linear e coeficiente de correlação (r)

(Programa nº 09100 - 70803)

Este programa calcula os parâmetros da equação da reta que melhor se adapta a uma série de pontos dados. A melhor adaptação é determinada tornando mínima a soma dos quadrados dos desvios dos pontos obtidos, em relação à reta resultante (método dos mínimos-quadrados).

O programa calcula m e b para a equação:

$$Y = m X + b$$

O programa calcula, também, o coeficiente de correlação $\underline{r}$, uma indicação do grau de dependência entre Y e X.

Em nossos trabalhos, $\underline{r}$ nos fornece uma medida da precisão com que os resultados se correlacionam, através da equação de Hammett.

Segundo o critério proposto por Jaffé⁽⁵²⁾, a equação de Hammett aplicar-se-á satisfatoriamente a um conjunto de dados quando o valor de $\underline{r}$ for superior a 0,95.

Foram utilizadas as seguintes equações:

$$a) \ m = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$b) \ b = \bar{Y} - m \bar{X}$$

$$\text{onde } \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} \quad \text{e} \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$c) \ r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Adelfang, J.L., Hess, H.H. e Cromwell, N. H.,
J.Org.Chem., 1961, 26, 1402.
- (2) - Allen, G., Elington, P. S. e Meakins, G. D.,
J.Chem.Soc., 1960, 1908.
- (3) - Altschüler, B.F., Tese de Doutorado, U. S. P.
(1970).
- (4) - Amaral, L., Tese de Doutorado, U.S.P. (1964).
- (5) - Angell, C.L., Krueger, P.J., Lauzon, R., Leitch,
L.C., Noack, K., Smith, R.J.D. e Jones, R. N. ,
Spectrochim. Acta, 1959, 11, 926.
- (6) - Arnold, R.T., Moura Campos, M. e Lindsay, K.L.,
J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 1044.
- (7) - Baker, A.W. e Harris, G.H., J.Amer.Chem.Soc., 1960,
82, 1923.
- (8) - Bauer, E. e Magat, M., J.Phys.radium, 1938, 9,
319, apud Rao, C.N.R."Chemical Applications of
Infrared Spectroscopy"-Academic Press, New York,
1963, p.578.
- (9) - Bayliss, N.S., Cole, A. R. H. e Little, L. H.,
Australian J.Chem., 1955, 8, 26, apud Rao, C.N.R.,
"Chemical Applications of Infrared Spectroscopy"
Academic Press, New York, 1963, p.578.

- (10) - Bellamy, L.J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co.Ltd. - London, John Wiley & Sons inc. - New York, 2ª edição, 1958,p.377-407.
- (11) - Bellamy, L.J., " Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen & Co.Ltd. - Great Britain, 1968, p. 123-190.
- (12) - Bellamy, L.J. e Williams, R.L., J.Chem.Soc.,1957, 4294.
- (13) - Bellamy, L.J., Thomas, L.C. e Williams, R.L., J. Chem.Soc., 1956, 3704.
- (14) - Bellamy, L.J. e Williams, R.L., J.Chem.Soc.,1957, 861.
- (15) - Bellamy, L.J. e Williams, R.L., J.Chem.Soc.,1957, 863.
- (16) - Bellamy, L.J., Spectrochim. Acta, 1958, 13, 60.
- (17) - Bellamy, L.J. e Branch, R.F., J.Chem.Soc., 1954, 4491.
- (18) - Bellamy, L.J. e Hallam, H.E., Trans.Faraday Soc., 1959, 55, 220.
- (19) - Bellamy, L.J. e Pace, R.J., Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1831.
- (20) - Bellamy, L.J. e Pace, R.J., Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 705.
- (21) - Bellamy, L.J., Conduit, C. P., Pace, R. J. e Williams, R.L.,Trans.Faraday Soc.,1959,55,1677.

- (22) - Bellamy, L.J. e Rogasch, P.E., Spectrochim. Acta, 1960, 16, 30.
- (23) - Bellamy, L.J. e Williams, R.L., J.Chem.Soc.,1958, 3465.
- (24) - Bellamy, L.J. e Williams, R.L., Proc.Roy.Soc.(A), 1960, 255, 22.
- (25) - Bellamy, L.J. e Williams, R.L., Trans.Faraday Soc., 1959, 55, 14.
- (26) - Bennett, J. e Maire, J.C., J.Chem.Soc.(B),1971, 309.
- (27) - Bratoz, S. e Besnainou, S., Compt. rend., 1959, 248, 546.
- (28) - Breit, G. e Salant, E.O., apud Rao, C. N. R. , "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, 1963, p.577.
- (29) - Brown, T.L., Spectrochim. Acta, 1961, 18, 1615, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 3513.
- (30) - Buckingham, A.D., Proc.Roy.Soc.(A),1958,248,169.
- (31) - Buckingham, A.D., Trans.Faraday Soc.,1960,56,753.
- (32) - Caldow, G.L. e Thompson, H.W., Proc. Roy. Soc.(A), 1960, 254, 1.
- (33) - Colthup, N. B., Daly, L. H. e Wiberley, S. E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York-London, 1964, p.239-268.
- (34) - Cook, D., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 49.
- (35) - Corey, E.J., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2301.

- (36) - Corey, E.J., Topir, T.H., Wozniak, W.A., J. Amer. Chem.Soc., 1955, 77, 5415- Corey, E.J.,Burke, H. J., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 5418.
- (37) - Coulson, C.A. e Moffitt, W., Phil.Mag.,1949,40,1, apud Morgan, K.J. e Unwin, N., J. Chem. Soc. (B), 1967, 1366.
- (38) - Dabrowski, J. e Kamienska-Trela, K., Spectrochim. Acta, 1966, 22, 211.
- (39) - Davidson, J., J.Chem.Soc., 1951, 2456.
- (40) - El Seoud, O.A., Tese de Doutorado,U.S.P.(1972).
- (41) - Fayet, J.P., Mermillod-Blardet, D. e Mauret, P., Compt. rend. (C), 1971, 272, 716.
- (42) - Feltre, R., Tese de Doutorado, U.S.P. (1964).
- (43) - Flett, M. St. C., Trans.Faraday Soc.,1948,44,767.
- (44) - Forsén, S., Spectrochim.Acta, 1962, 18, 595.
- (45) - Freedman, H.H., J.Amer.Chem.Soc., 1960, 82, 2454.
- (46) - Fuson, N., Josien, M.L. e Shelton, E.M., J.Amer. Chem.Soc., 1954, 76, 2526.
- (47) - Gramstad, T. e Fuglevik, W.J. Spectrochim. Acta, 1965, 21, 343.
- (48) - Halford, J.O., J.Chem.Phys., 1956, 24, 830.
- (49) - Hallam, H.E., "Solvent Effects on Infra-red Group Frequencies", in CONFERENCE on Spectroscopy,edited by M.J.Wells, Institute of Petroleum,London,1962 p. 245-264.

- (50) - Hallam, H.E. e Ray T.C., Nature, 1961, 189, 915.
- (51) - Hammett, L.P., "Physical Organic Chemistry",
Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1940,
p. 184-228.
- (52) - Jaffé, H.H., Chem.Rev., 1953, 53, 191.
- (53) - Jones, R.N., Angell, C.L., Ito, T. e Smith ,
R.J.D., Canad.J.Chem., 1959, 37, 2007.
- (54) - Jones, R.N., Forbes, W.F. e Mueller, W.A., Canad.
J.Chem., 1957, 35, 504.
- (55) - Jones, R. N., Ramsay, D. A., Herlinger, F. e
Dobriner, K., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 2828.
- (56) - Jones, R.N., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 4839.
- (57) - Jones, R.N. e Sandorfy, C., "Technique of Organic
Chemistry", 1956, IX, p. 443-509.
- (58) - Josien, M.L. e Fuson, N., J.Chem.Phys., 1954, 22,
1169.
- (59) - Josien, M.L., Castinel, C., Bull.Soc.chim.France,
1958, 801.
- (60) - Kagarise, R.E., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 1377.
- (61) - Kagarise, R.E. e Whetsel, K.B., Spectrochim.Acta ,
1962, 18, 341.
- (62) - Kirkwood, J.G., apud Rao, C. N. R., "Chemical
Applications of Infrared Spectroscopy", Academic
Press, New York, 1963, p. 577.

- (63) - Laurence, C. e Wojtkowiak, B., Ann. Chim., 1970, 5, 163.
- (64) - Laurence, C. e Wojtkowiak, B., Bull. Soc. chim. France, 1971, 3124.
- (65) - Laurence, C. e Wojtkowiak, B., Bull. Soc. chim. France, 1971, 3833.
- (66) - Liler, M., Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 139.
- (67) - Margoshes, M., Fillwalk, F., Fassel, V. A. e Rundle, R.E., J.Chem.Phys., 1954, 22, 381.
- (68) - Mc Callum, K.S. e Emmons, W.D., J.Org.Chem., 1956, 21, 367.
- (69) - Mc Daniel, D.H. e Brown, H.C., J.Org.Chem., 1958, 23, 420.
- (70) - Morgan, K.J. e Unwin, N., J.Chem.Soc.(B), 1967, 1336.
- (71) - Morgan, K.J. e Unwin, N., J.Chem.Soc.(B), 1968, 880.
- (72) - Moura Campos. M., Tese de Livre Docência, U.S.P. (1954).
- (73) - Moura Campos, M., Tese, Cadeira de Química Orgânica, U.S.P., (1956).
- (74) - Overender, J. e Scherer, J.R., Spectrochim. Acta, 1960, 16, 773.
- (75) - Peltier, D., Pichevin, A., Dizabo, P. e Josien, M.L., Compt.rend., 1959, 248, 1148.
- (76) - Pullin, A.D.E., Spectrochim. Acta, 1958, 13, 125.

- (77) - Rao, C.N.R., "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, 1963, p.175; a) p.192-237.
- (78) - Rao, C.N.R., Goldman, G.K. e Lurie, C., J. Phys. Chem., 1959, 63, 1311.
- (79) - Rao, C.N.R. e Venkataraghavan, R., Canad.J.Chem., 1961, 39, 1757.
- (80) - Rao, C.N.R. e Venkataraghavan, R., Spectrochim. Acta, 1962, 18, 273.
- (81) - Ritchie, C.D. e Sager, W.F., Progr.Phys.Org.Chem., 1960, 2, 323.
- (82) - Silverstein, R.M. e Bassler, G. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 2ª edição, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967, p.87-94.
- (83) - Simov, D., Galabov, B. e Kalcheva, V., Proc.Acad. Sci.U.S.S.R., Phys.Chem.Sect., 1970, 190, 105.
- (84) - Smith, R.P. e Taikyue, R., Magee, J.L. e Eyring, H., J.Amer.Chem.Soc., 1951, 73, 2263.
- (85) - Soloway, A.H. e Friess, S.L., J.Amer.Chem. Soc., 1951, 73, 5000.
- (86) - Staab, H.E., Otting, W. e Uberle, A., Z.Elektrochem., 1957, 61, 1000.
- (87) - Stradling, S.S. e Tarbell, D.S., J.Org.Chem., 1964, 29, 1170.

- (88) - Thompson, H.W. "Factors Affecting the Characteristics of Infra-red and Raman Vibrational Bands" in CONFERENCE on Spectroscopy, edited by M.J.Wells, Institute of Petroleum, London, 1962, p.223-232.
- (89) - Thompson, H.W. e Jameson, D.A., Spectrochim.Acta, 1958, 13, 236.
- (90) - Thompson, H.W., Needham, R.W. e Jameson, D., Spectrochim. Acta, 1957, 2, 208.
- (91) - Van Bekkum, H., Verkade, P.E. e Wepster, B.M., Rec.Trav.chim., 1959, 78, 815.
- (92) - Vogel, A.J., " A Text Book of Practical Organic Chemistry ", Longmans London, 3ª edição, 1967, p.189.
- (93) - Wells, P.R., Chem.Rev., 1963, 63, 171.
- (94) - Whetsel, K.B. e Kagarise, R.E., Spectrochim.Acta, 1962, 18, 315.
- (95) - Whetsel, K.B. e Kagarise, R.E., Spectrochim.Acta, 1962, 18, 329.
- (96) - Wladislaw, B., Rittner, R. e Viertler, H., J.Chem. Soc.(B), 1971, 1859.
- (97) - Wladislaw, B., Viertler, H. e Demant, E.B., J.Chem. Soc.(B), 1971, 565.
- (98) - Womack, E.B. e Mc Whirter, J., Org.Synth., 1940, 20, 77.