

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**RMN DE NAFTALENOS 1,4- E 1,4,8-SUBSTITUÍDOS:
ESTUDO DA INTERDEPENDÊNCIA DO DESLOCAMENTO QUÍMICO E DA
CONSTANTE DE ACOPLAMENTO COM AS PROPRIEDADES DO
SUBSTITUINTE**

Dissertação

Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
a obtenção do título de *Mestre em Ciências*

Aluno: Fernando Hallwass

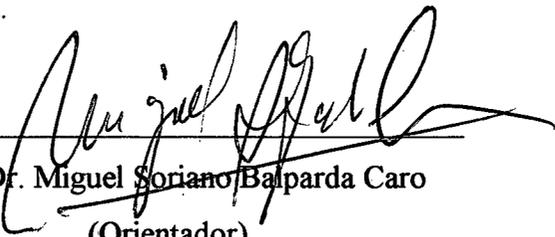
Orientador: Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro

Florianópolis, 4 de julho de 1996.

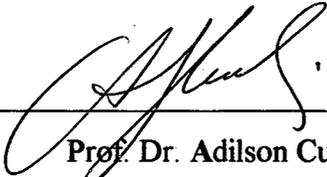
**RMN DE NAFTALENOS 1,4- E 1,4,8-SUBSTITUÍDOS:
ESTUDO DA INTERDEPENDÊNCIA DO DESLOCAMENTO QUÍMICO E DA
CONSTANTE DE ACOPLAMENTO COM AS PROPRIEDADES DO
SUBSTITUINTE**

FERNANDO HALLWASS

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da Banca Examinadora.



Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro
(Orientador)



Prof. Dr. Adilson Curtius
(Coordenador do Curso de Pós Graduação)

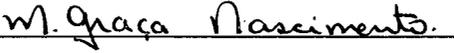
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo
(Universidade Federal de Santa Catarina)



Prof. Dr. Valdir Rosa Correia
(Universidade Federal de Santa Catarina)



Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento
(Universidade Federal de Santa Catarina)

Aos meus pais e irmãos.

RESUMO

A atribuição de sinais em espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em compostos aromáticos mostra-se normalmente complexa devido à proximidade dos sinais.

Neste trabalho, efetua-se um estudo sistemático em duas séries de derivados naftalênicos: 1-X-4-Y-dissubstituídos (I) [X, Y = OH, Cl (2); NH₂, Cl (3); NH₂, NO₂ (4); F, CO₂H (5); OH, NH₃⁺ (6)] e 4-Y-1,8-anidrido naftálico (II) [Y = H (7); NO₂ (8); NH₂ (9); Br (10); Cl (11)]. Atribuem-se os sinais de deslocamento químico de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos de 2 a 11, e determinam-se as constantes de acoplamento homonuclear e heteronuclear. A seguir, estuda-se a interdependência dos valores de deslocamento químico e das constantes de acoplamento com a alternância dos substituintes.

Avaliam-se, enfim, as correlações entre (a) valor de deslocamento químico de ^{13}C e densidade eletrônica do carbono, (b) $^3\text{J}(\text{H,H})$ e $^3\text{J}(\text{C,H})$, (c) magnitude da constante de acoplamento vicinal e comprimento de ligação C-C, e (d) $^1\text{J}(\text{C,H})$ e eletronegatividade do substituinte.

ABSTRACT

Signal assignments of ^1H and ^{13}C in NMR spectra of aromatic compounds are usually complex due to the proximity of both signals.

In this work, we studied two series of naphthalenic derivatives to assess such behaviour: 1-X-4-Y, with two substitutions (I) [X, Y = OH, Cl (2); NH₂, Cl (3), NH₂, NO₂ (4); F, CO₂H (5); OH, NH₃⁺ (6)] and 4-Y-1,8-naphthalic anhydride (II) [Y = H (7), NO₂ (8), NH₂ (9), Br (10); Cl (11)]. The signals corresponding to chemical shift NMR of ^1H and ^{13}C of those compounds from 2 to 11 are assigned and their homonuclear and heteronuclear coupling constants determined. Studies of the interdependency of chemical shifts and the coupling constants with changes of substituents were also performed.

We assessed the following correlations: (a) values of chemical shifts in ^{13}C with carbon electron density; (b) $^3\text{J}(\text{H,H})$ and $^3\text{J}(\text{C,H})$; (c) values of coupling vicinal constants with bond length of both C-C: and (d) $^1\text{J}(\text{C,H})$ and electronegativity of the substituent.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA	3
2.1. Deslocamento químico	3
2.1.1. Deslocamento químico de ^1H	6
2.1.2. Deslocamento químico de ^{13}C	9
2.1.2.1. Correlações	13
2.1.3. Critério da aditividade	16
2.2. Acoplamento spin-spin	17
2.2.1. Acoplamento vicinal H,H [$^3\text{J}(\text{H,H})$]	17
2.2.2. Acoplamentos H,H à longa distância [$^4\text{J}(\text{H,H})$ e $^5\text{J}(\text{H,H})$]	18
2.2.3. Constantes de acoplamento em derivados naftalênicos	20
2.2.4. Acoplamento direto C,H (através de uma ligação)	20
2.2.5. Acoplamento geminal C,H (através de duas ligações)	24
2.2.6. Acoplamento vicinal C,H (através de três ligações)	24
2.2.7. Acoplamento C,H à longa distância	28
2.2.8. Acoplamento heteronuclear C,F	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1. Metodologia empregada para atribuição dos sinais de ^1H e ^{13}C , e determinação das constantes de acoplamento	37
3.2. Propriedades físicas e descrição espectroscópica dos compostos estudados	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Atribuição dos sinais e constantes de acoplamento H,H em espectros de RMN ^1H	45
4.2. Atribuição dos sinais e constantes de acoplamento C,H em espectros de RMN ^{13}C	48
4.2.1. Deslocamento químico ^{13}C	48
4.2.2. Constantes de acoplamento heteronuclear	61

4.2.2.1. Constantes de acoplamento direto C,H e fatores que a influenciam	61
4.2.2.2. Constantes de acoplamento vicinal C,H e fatores que a influenciam	66
4.2.2.3. Constantes de acoplamento geminal C,H e à longa distância	70
4.2.2.4. Aplicação das constantes de acoplamento C,F	72
5. CONCLUSÃO	73
6. ANEXOS	74
6.1. Anexo I	74
6.2. Anexo II	76
7. BIBLIOGRAFIA	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Série I e II dos compostos estudados	2
Figura 2.	Esquema explicativo do efeito da corrente no anel, destacando-se as regiões de blindagem (+) e desblindagem (-)	5
Figura 3.	Efeito do campo elétrico no nitrobenzeno	5
Figura 4.	Conformação preferencial do 1-naftaldeído	9
Figura 5.	Formas canônicas do naftaleno com substituinte que apresentam efeito + M	11
Figura 6.	Formas canônicas do naftaleno com substituinte que apresentam efeito - M	11
Figura 7.	Representação do ângulo de valência (θ) entre a ligação C ₉ -C ₁ -X	12
Figura 8.	Variação do deslocamento químico com a tensão do anel naftalênico	13
Figura 9.	Estrutura quinóide no naftaleno	17
Figura 10.	Fatores que influenciam a constante de acoplamento vicinal H,H	18
Figura 11.	Dependência da constante de acoplamento vicinal H,H com a eletronegatividade do substituinte	19
Figura 12.	Relação entre $^1J(C,H)$ e o caráter s na hibridização do carbono do etano, etileno e acetileno	21
Figura 13.	Fatores que influenciam a constante de acoplamento vicinal C,H	25
Figura 14.	Dependência da constante de acoplamento vicinal C,H com o comprimento de ligação	26
Figura 15.	Espectro de RMN 1H do 4-Cloro-1-naftol (2) em CDCl ₃ e as ampliações das regiões entre 8.15 a 8.30 ppm e 7.50 a 7.65 ppm, com a aplicação da multiplicação de Gauss	31
Figura 16.	Espectro de RMN ^{13}C do 4-Cloro-1-naftol (2) em CDCl ₃	32
Figura 17.	Ampliação da região entre 120 e 132 ppm do espectro de RMN ^{13}C totalmente acoplado do 4-Cloro-1-naftol (2) em CDCl ₃	33
Figura 18.	Espectro de RMN 1H do 4-Bromo-1,8-anidrido naftálico (10) em DMSO- <i>d</i> ₆	34
Figura 19.	Espectro de RMN ^{13}C do 4-Bromo-1,8-anidrido naftálico (10) em DMSO- <i>d</i> ₆	35

Figura 20.	Espectro de RMN ^{13}C totalmente acoplado do 4-Bromo-1,8-anidrido naftálico (10) em DMSO- d_6	36
Figura 21.	Série I e II dos compostos estudados	44
Figura 22.	Estrutura do ácido 1-Flúor-4-naftóico	47
Figura 23.	Estrutura quinóide do 4-Amino-1,8-anidrido naftálico	55
Figura 24.	Correlação: Densidade eletrônica versus Deslocamento químico	58-59
Figura 25.	Influência do substituinte Y sobre o valor do deslocamento químico da carbonila (C-11)	60
Figura 26.	Variação da constante de acoplamento direto C,H em derivados halogenados	61
Figura 27.	Variação do $^1\text{J}(\text{C,H})$ na posição <i>peri</i>	65
Figura 28.	Aditividade no valor da constante de acoplamento direto C,H	66
Figura 29.	Constante de acoplamento vicinal C,H do composto 5	68
Figura 30.	Constantes de acoplamento vicinal C,H do carbono-1 no naftaleno ...	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Deslocamento químico ^1H de naftalenos α -substituídos	6
Tabela 2.	Deslocamento químico ^1H em 4-X-1-nitronaftalenos	7
Tabela 3.	Deslocamento químico ^1H em 4-X-1-metóxi-naftalenos	7
Tabela 4.	Deslocamento químico ^1H em 4-X-1-tiometil-naftalenos	8
Tabela 5.	Deslocamento químico ^1H em 4-X-1-acetilnaftalenos	8
Tabela 6.	Deslocamento químico ^{13}C de naftalenos α -substituídos	10
Tabela 7.	Deslocamento químico ^{13}C em 4-X-1-nitronaftalenos	14
Tabela 8.	Deslocamento químico ^{13}C em 4-X-1-metóxi-naftalenos	14
Tabela 9.	Deslocamento químico ^{13}C em 4-X-1-tiometil-naftalenos	15
Tabela 10.	Deslocamento químico ^{13}C em 4-X-1-acetilnaftalenos	15
Tabela 11.	Constantes de acoplamento H,H e os respectivos comprimentos de ligação C-C	18
Tabela 12.	Constantes de acoplamento H,H em 1-X-4-metóxi-naftalenos	20
Tabela 13.	Constantes de acoplamento direto C,H em ciclo-alcanos	21
Tabela 14.	Constantes de acoplamento $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ em metanos substituídos	22
Tabela 15.	Constantes de acoplamento direto C,H de naftalenos α -substituídos; entre parênteses a diferença relativa ao naftaleno	23
Tabela 16.	Constantes de acoplamento C,H e os respectivos comprimentos de ligação C-C	25
Tabela 17.	Acoplamento vicinal dos carbonos quaternários (C-9 e C-10) em naftalenos substituídos	27
Tabela 18.	Acoplamento vicinal em benzenos monossustituídos	28
Tabela 19.	Constantes de acoplamento C,F em 1-Flúor-naftaleno	29
Tabela 20.	Deslocamento químico de ^1H dos naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos	45
Tabela 21.	Constantes de acoplamento H,H dos naftalenos 1-X-4-Y-dissubsti- tuídos	46
Tabela 22.	Deslocamento químico de ^1H dos derivados 4-Y-1,8-anidrido-naftá- lico	46
Tabela 23.	Constantes de acoplamento H,H dos derivados 4-Y-1,8-anidrido- naftálico	47

Tabela 24.	Deslocamento químico ^{13}C dos naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos.	48
Tabela 25.	Deslocamento químico ^{13}C dos 4-Y-1,8-anidridos-naftálicos	49
Tabela 26.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 2	50
Tabela 27.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 3	51
Tabela 28.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 4	51
Tabela 29.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 5	52
Tabela 30.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 6.....	53
Tabela 31.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 8	54
Tabela 32.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 9	55
Tabela 33.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 10	56
Tabela 34.	Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do compostos 11	57
Tabela 35.	Constante de acoplamento direto C,H em naftalenos 1,4-dissubstituídos; entre parênteses a diferença relativa ao naftaleno	63
Tabela 36.	Constante de acoplamento direto C,H em 4-Y-1,8-anidrido-naftálico; entre parênteses a diferença relativa ao 1,8-anidrido-naftálico	64
Tabela 37.	Constantes de acoplamento vicinal C,H em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos	67
Tabela 38.	Constantes de acoplamento vicinal C,H em 4-Y-1,8-anidrido-naftálico	69
Tabela 39.	Constantes de acoplamento geminal C,H em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos	70

Tabela 40.	Constantes de acoplamento à longa distância C,H em naftlenos 1-X-4-Y-dissubstituídos	71
Tabela 41.	Constantes de acoplamento C,F no ácido 1-Flúor-4-naftálico	72
Tabela 42.	Densidade eletrônica em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos	74
Tabela 43.	Densidade eletrônica em 4-Y-1,8-anidrido-naftálico	75
Tabela 44.	Comprimentos de ligação dos derivados estudados (Å)	76

Abreviações

B_0	Campo magnético aplicado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
exp	experimental
s	singlete
d	dublete
dd	dublete de dublete
ddd	dublete de dublete de dublete
dddd	dublete de dublete de dublete de dublete
dt	Dublete de triplete
t	triplete
δ	deslocamento químico
σ	constante de blindagem
ν	frequência
G	Grupo doador ou receptor de elétrons
I	Efeito indutivo
J	Constante de acoplamento
M	Efeito mesomérico
TMS	Tetrametil silano
X e Y	Substituintes

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é um dos métodos analíticos mais precisos utilizados rotineiramente em química orgânica. Em nossos dias, é praticamente impossível avaliar em que nível estaríamos e qual a velocidade em que nossas pesquisas andariam, especialmente na área de síntese orgânica e na caracterização de substâncias naturais desconhecidas, sem a descoberta deste tão jovem método analítico que a cada momento, nos contagia com suas novas aplicações.

Com o avanço tecnológico, surgem aparelhos de RMN cada vez mais sofisticados, com seqüências de pulsos mais precisas e variadas, para resolução específica dos diversos problemas de determinação estrutural que nos acompanham cotidianamente.

Dentro deste quadro, a necessidade de estudos sistemáticos, que envolvam determinados tipos de compostos (variação nos valores de deslocamento químico causada pelo substituinte, fatores influenciadores sobre as constantes de acoplamento entre os núcleos e suas magnitudes, tempo de relaxação dos diferentes núcleos, etc.) é notória para a correta aplicação e utilização dos experimentos disponíveis de forma rápida e racional.

Os compostos aromáticos mostram-se uma classe interessante para a realização deste tipo de estudo, uma vez que seus espectros de RMN de ^1H e ^{13}C são complexos para a atribuição dos sinais. Mesmo nos espectros de ^{13}C , aparentemente simples, a proximidade dos sinais dificulta a sua atribuição. Como um dos representantes desta classe, o naftaleno apresenta características peculiares, que o tornam interessante para pesquisa, pois possui numa mesma molécula, quando substituído, as posições *orto*, *meta*, *para* e *peri*.

Neste trabalho, serão estudadas duas séries de naftalenos: a primeira, de derivados 1,4-dissubstituídos (I), e a segunda, de derivados 4-substituídos-1,8-anidrido-naftálicos (II). Dar-se-á um maior interesse aos efeitos causados pelos substituintes sobre o deslocamento químico e sobre as constantes de acoplamento H,H e C,H.

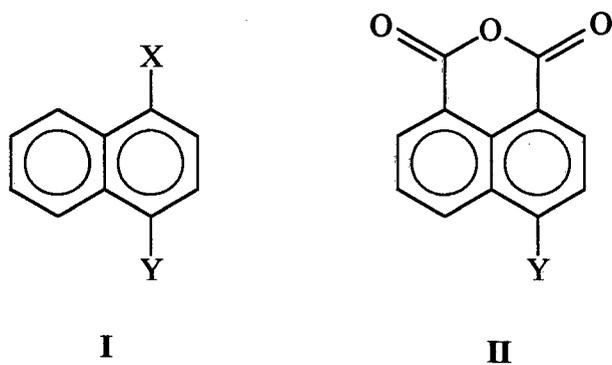


Figura 1. Série I e II dos compostos estudados.

Inicialmente, serão atribuídos os valores de deslocamento químico de ^1H e ^{13}C e se determinarão as constantes de acoplamento $H_{\text{H,H}}$ e $C_{\text{H,H}}$ dos compostos propostos para estudo. De posse destes dados, tentar-se-á aplicar a eles as teorias de correlações existentes, tais como: deslocamento químico de ^{13}C com a densidade eletrônica dos carbonos; relação entre constantes de acoplamento $H_{\text{H,H}}$ e $C_{\text{H,H}}$ através de três ligações, constante de acoplamento vicinal com o comprimento de ligação carbono-carbono e constante de acoplamento com a eletronegatividade dos substituintes.

Além do estudo espectroscópico, objetiva-se analisar a eficiência de vários experimentos de RMN para aplicação nesta classe de compostos.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão comentados conceitos importantes que envolvem este trabalho, como deslocamento químico e constantes de acoplamento, e os fatores que os influenciam, ressaltando-se o comportamento dos compostos aromáticos e, em particular, do naftaleno, que é o objetivo principal do estudo.

2.1. DESLOCAMENTO QUÍMICO

O deslocamento químico é representado pela letra grega “ δ ”, e sua unidade é ppm. Ele é medido em relação a um padrão, normalmente TMS, que se convencionou como zero ppm.

O deslocamento químico é calculado através da equação (1):

$$\delta = \frac{\nu_n - \nu_{apl}}{\nu_{apl}} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (1)$$

onde ν_n corresponde à frequência de ressonância do núcleo em estudo e ν_{apl} , à frequência de irradiação do aparelho.

A frequência de ressonância do núcleo é proporcional ao campo magnético do núcleo, B_n (equação 2).

$$\nu_n \sim B_n \quad (2)$$

O valor de B_n é proporcional à constante de blindagem, σ , e ao campo magnético induzido pelo aparelho, B_o , conforme representa a equação (3):

$$B_n = B_o - \sigma B_o = (1 - \sigma)B_o \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2), obtém-se (4):

$$\nu_n \sim (1 - \sigma)B_o \quad (4)$$

ou seja, ν_n é função da constante de blindagem e do campo magnético induzido pelo aparelho.

O valor da constante de blindagem é o somatório das contribuições diamagnética (σ_{dia}) e paramagnética (σ_{para})

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} \quad (5)$$

Para o hidrogênio, que possui somente um elétron e simetria esférica, o termo mais importante para o cálculo da constante de blindagem é o diamagnético (σ_{dia}). Para corrigir os desvios referentes aos orbitais não simétricos, como por exemplo, o carbono, introduz-se o segundo termo (σ_{para}) na equação (5).

O principal fator que influencia a constante de blindagem dos núcleos são os efeitos eletrônicos: mesomérico e indutivo. Os grupos doadores de elétrons aumentam a constante de blindagem, causando deslocamento químico a campo baixo. Os grupos receptores de elétrons diminuem a constante de blindagem, causando deslocamento químico a campo alto.

Nem sempre, entretanto, os termos σ_{dia} e σ_{para} são suficientes para que se possa ajustar os cálculos teóricos aos resultados experimentais. Por isso, é necessário acrescentar outros termos à equação (5) considerando outros efeitos como: σ_{N} (efeito anisotrópico), σ_{R} (efeito da corrente elétrica em anéis), σ_{E} (efeito do campo elétrico intramolecular), σ_{W} (efeito de van der Waals), etc.

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{N}} + \sigma_{\text{R}} + \sigma_{\text{E}} + \dots \quad (6)$$

Na presença de um campo magnético externo, as ligações químicas criam um momento magnético induzido devido ao movimento dos elétrons, que desblindará ou blindará os núcleos espacialmente próximos. Em ligações duplas e triplas, este efeito, chamado anisotrópico (σ_{N}), é maior.

O efeito da corrente elétrica em anéis (σ_{R}) surge nos sistemas aromáticos. Os elétrons π deslocalizados criam um campo magnético adicional na presença do campo magnético externo. O efeito da corrente elétrica em anéis é responsável pela maior desblindagem dos prótons aromáticos em relação aos alcenos¹ (Fig. 2).



Figura 2. Esquema explicativo do efeito da corrente no anel, destacando-se as regiões de blindagem (+) e desblindagem (-).

O efeito do campo elétrico intramolecular (σ_E) está presente em moléculas que possuem grupos polares, em que o momento dipolar causa deformação na nuvem eletrônica, como acontece no nitrobenzeno (Fig. 3)². Os elétrons da ligação C-H se dirigem ao próton ou ao carbono, dependendo da localização da ligação. Com isso, muda a blindagem do núcleo. Mudanças no deslocamento químico de ^1H e ^{13}C , devido à protonação, tais como o grupo amônio, também seguem este efeito.

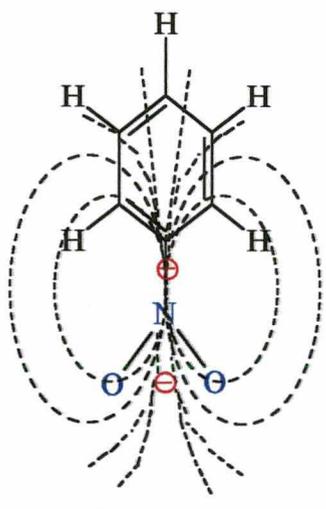


Figura 3. Efeito do campo elétrico no nitrobenzeno.

Em compostos alifáticos cíclicos, o efeito de van der Waals (σ_w) tem grande importância no deslocamento químico quando grupos eletronegativos estão espacialmente próximos aos prótons.

2.1.1. DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ^1H

A escala do deslocamento químico nos espectros de RMN ^1H varia, normalmente, entre 0 e 15 ppm, dependendo da blindagem dos prótons. Os prótons aromáticos são observados, normalmente, na faixa entre 6.0 e 8.5 ppm.

O naftaleno possui duas posições química e magneticamente diferentes: prótons- α (7.81 ppm) e prótons- β (7.46 ppm). O efeito da corrente elétrica em anéis é responsável por esta diferenciação, pois os prótons- α estão mais próximos do centro do anel vizinho². A Tabela 1 mostra o deslocamento químico de alguns naftalenos α -substituídos.

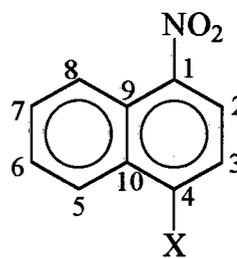
Tabela 1. Deslocamento químico ^1H (ppm) de naftalenos α -substituídos.

X	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	outros
H ^a	7.46	7.46	7.81	7.81	7.46	7.46	7.81	
NO ₂ ^b	8.24	7.56	8.13	7.97	7.63	7.73	8.57	
OMe ^b	6.61	7.25	7.34	7.70	7.39	7.40	8.26	3.77
SMe ^b	7.33	7.38	7.62	7.79	7.47	7.51	8.27	2.52
Ac ^c	7.95	7.44	7.89	7.84	7.50	7.58	8.75	2.72
CN ^d	7.80	7.44	7.97	7.83	7.54	7.61	8.18	
N(CH ₃) ₂ ^d	6.93	7.24	7.38	7.68	7.32	7.35	8.14	n.d.
Me ^e	7.26	7.33	7.66	7.80	7.43	7.46	7.95	2.64

n.d.= não determinado; ^a Ref. 2; ^b Ref.3; ^{c,e} Ref. 4; ^d Ref. 5; ^e Ref. 6.

Luccini e Wells⁷ estudaram três séries de naftalenos dissustituídos: 4-X-1-nitronaftalenos (Tabela 2), 4-X-1-metóxi-naftalenos (Tabela 3) e 4-X-1-tiometil naftalenos (Tabela 4). Perumal et al⁴ estudaram uma série de derivados 4-X-1-acetil-naftalenos (Tabela 5).

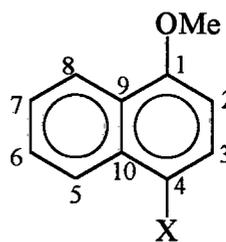
Tabela 2. Deslocamento químico ^1H (ppm) em 4-X-1-nitronaftalenos.



X	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8	outros
NH_2^{a}	8.42	6.70	8.33	7.56	7.76	8.94	7.63
OMe^{b}	8.41	6.82	8.37	7.59	7.74	8.88	4.12
Me^{b}	8.14	7.38	8.10	7.66	7.72	8.61	2.77
NHAc^{a}	8.37	8.20	8.41	7.77	7.84	8.51	2.30 / 10.38
F^{b}	8.31	7.21	8.21	7.69	7.78	8.68	
Cl^{a}	8.31	7.93	8.39	7.90	7.90	8.42	
NO_2^{a}	8.41	8.41	8.31	7.96	7.96	8.31	

^a em DMSO-d_6 ; ^b em CDCl_3

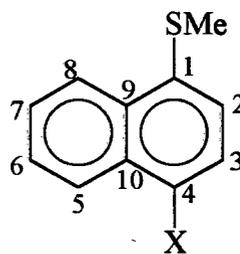
Tabela 3. Deslocamento químico ^1H (ppm) em 4-X-1-metóxi-naftalenos^a.



X	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8	OMe	outros
OMe	6.69	6.69	8.20	7.50	7.50	8.20	3.95	
SMe	6.76	7.51	8.36	7.58	7.50	8.28	3.99	
NHAc	8.74	7.52	7.77	7.50	7.60	8.27	3.98	2.26
Me	6.52	7.07	7.82	7.43	7.42	8.29	3.78	2.52
Br	6.57	7.59	8.14	7.56	7.47	8.23	3.90	
CHO	6.74	7.78	9.28	7.64	7.51	8.25	3.96	10.12
Ac	6.77	8.02	9.02	7.63	7.53	8.31	4.07	2.71
CN	6.83	7.85	8.10	7.89	7.58	8.32	4.08	
CO_2Me	6.79	8.23	9.04	7.63	7.55	8.31	3.96	4.04
NO_2	6.82	8.41	8.88	7.74	7.59	8.37	4.12	

^a em CDCl_3 .

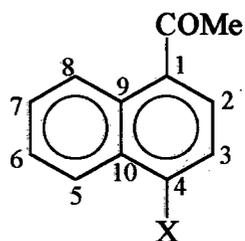
Tabela 4. Deslocamento químico ^1H (ppm) em 4-X-1-tiometil-naftalenos^a.



X	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8	SMe	outros
OMe	7.51	6.76	8.28	7.50	7.58	8.36	2.48	3.99
Me	7.31	7.24	7.97	7.52	7.54	8.34	2.52	2.64
Et	7.33	7.24	8.03	7.50	7.52	8.35	2.52	1.35/3.05
F	7.35	7.07	8.09	7.54	7.58	8.30	2.50	
Cl	7.24	7.48	8.27	7.62	7.58	8.28	2.54	
Br	7.16	7.68	8.24	7.61	7.56	8.24	2.54	
Ac	7.25	7.92	8.88	7.64	7.56	8.25	2.64	5.72

^a em CDCl_3 .

Tabela 5. Deslocamento químico ^1H (ppm) em 4-X-1-acetilnaftalenos^a.



X	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8	Me	outros
NH_2	7.94	6.69	7.79	7.48	7.61	9.21	2.68	
OMe	8.02	6.77	8.31	7.53	7.63	9.02	2.71	4.07
SMe	7.92	7.25	8.25	7.56	7.64	8.88	2.72	2.64
Me	7.77	7.25	7.97	7.51	7.57	8.84	2.68	2.67
F	7.97	7.16	8.15	7.61	7.67	8.89	2.74	
Cl	7.82	7.58	8.34	7.64	7.66	8.76	2.74	
Br	7.74	7.83	8.33	7.64	7.66	8.72	2.74	
CN	7.86	7.96	8.31	7.73	7.76	8.57	2.77	
SO_2Me	7.87	8.38	8.50	7.72	7.77	8.82	2.78	3.24

^a em CDCl_3 .

Emsley et al⁸, utilizando o deslocamento químico do H-8 no 1-naftaldeído (12)($\delta = 9.19$ ppm) e no 2-hidroxi-1-naftaldeído (13)($\delta = 8.20$ ppm), concluíram que a conformação mais estável do 1-naftaldeído é a A (Fig. 4). O composto 13 apresenta pontes de hidrogênio, garantindo a conformação B. O H-8 em 13 está fora do cone de desblindagem da carbonila, enquanto em 12 o H-8 sofre o efeito anisotrópico da carbonila, causando deslocamento à alta frequência.

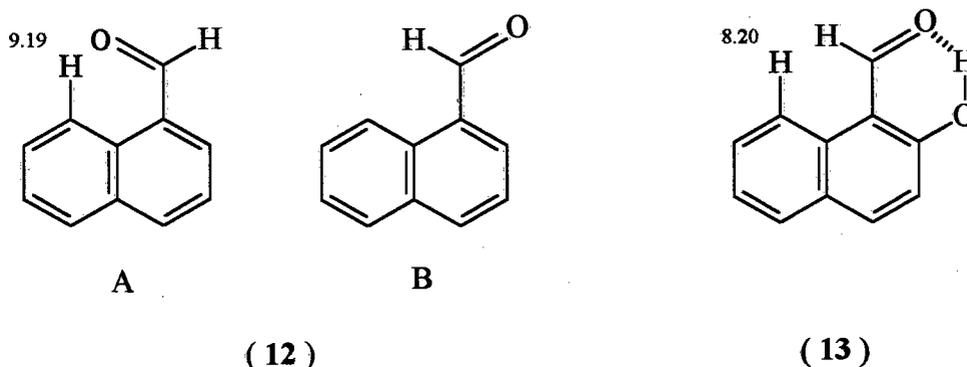


Figura 4. Conformação preferencial do 1-naftaldeído.

2.1.2. DESLOCAMENTO QUÍMICO DE CARBONO-13

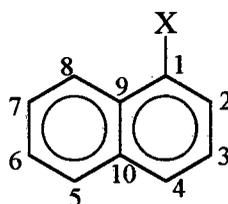
A escala de deslocamento químico de RMN ¹³C varia, normalmente, entre 0 e 200 ppm. Os núcleos de carbono são suscetíveis aos mesmos efeitos de blindagem mencionados anteriormente, porém o efeito anisotrópico perde um pouco sua importância, uma vez que a sua contribuição é menor que um ppm. Os sinais do deslocamento químico dos núcleos dos carbonos aromáticos compreendem normalmente, a faixa de 100 a 160 ppm. Jones et al⁹, investigando os compostos aromáticos, determinaram que a variação na densidade eletrônica dos carbonos é responsável pelas diferenças observadas no deslocamento químico.

Os naftalenos possuem três tipos de núcleos magneticamente diferentes: Carbonos- α ($\delta = 127.7$ ppm), Carbonos- β ($\delta = 125.6$ ppm) e Carbonos quaternários ($\delta = 133.3$ ppm). Em geral, o deslocamento químico induzido pelo substituinte em naftalenos β -substituídos assemelha-se ao observado nos derivados do benzeno, ao passo que, em naftalenos α -

substituídos, pode ser diferenciado¹⁰. A Tabela 6 apresenta o deslocamento químico de alguns derivados naftalênicos α -substituídos.^{11,12}

Os efeitos mesoméricos e indutivos do substituinte são os principais fatores que causam mudanças na densidade eletrônica e, conseqüentemente, no deslocamento químico. As estruturas de ressonância podem auxiliar na previsão do deslocamento químico. Grupos com efeito + M causam blindagem nas posições 2, 4, 5, 7 e 9 no naftaleno (Fig. 4), e grupos - M causam desblindagem nas mesmas posições (Fig. 5). Entre estas, os maiores efeitos são sempre observados nas posições *para* (4) e *orto* (2)¹³.

Tabela 6. Deslocamento químico ¹³C (ppm) de naftalenos α -substituídos.



X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
H	127.7	125.6	125.6	127.7	127.7	125.6	125.6	127.7	133.3	133.3
F ^a	159.4	110.2	126.6	124.7	128.5	127.8	127.2	120.8	124.3	135.9
Cl ^a	132.1	126.9	126.6	128.2	129.1	127.6	128.0	124.6	131.4	135.5
Br ^a	122.9	130.7	127.1	128.9	129.2	127.5	128.2	127.3	132.6	135.5
I ^a	99.6	138.2	127.7	129.8	129.4	127.5	128.5	132.4	134.9	134.9
Me	134.0	126.4	125.3	126.2	128.3	125.2	125.4	123.9	132.5	133.4
<i>i</i> -Pr	135.9	128.9	125.2	126.6	128.5	125.2	125.2	125.2	133.3	133.9
<i>t</i> -Bu	145.9	123.1	125.0	127.4	129.6	124.5	124.5	126.8	132.0	135.8
OH ^b	151.5	108.7	125.8	120.7	127.6	126.4	125.2	121.4	124.3	134.6
OMe ^b	155.3	103.6	125.7	120.1	127.3	126.2	125.0	121.9	125.5	134.4
NH ₂ ^b	142.0	109.4	126.2	118.7	128.3	125.6	124.6	120.7	123.4	134.3
NH ₃ ⁺	124.2	121.3	125.0	131.4	129.4	128.0	128.7	119.0	126.2	134.8
NO ₂ ^b	146.5	123.8	123.9	134.5	128.5	127.2	129.3	122.9	124.9	134.2
CO ₂ H ^a	128.0	131.2	125.5	134.1	129.4	127.0	128.3	126.7	132.3	134.9
CN ^a	110.6	133.5	126.0	134.2	129.7	128.4	129.5	125.3	132.9	133.8

^a em acetona-d₆; ^b em CDCl₃.

O efeito *orto* é diferenciado nas duas posições (C-2 e C-9). No carbono-2, ele pode ser até três vezes maior que no carbono-9¹³. As formas canônicas (Fig. 5 e 6) confirmam isto, pois, quando a carga está localizada no carbono-2, mantém-se a aromaticidade em um dos anéis, conferindo-lhe maior estabilidade. No 1-naftol, por exemplo, o carbono-2 e o carbono-9 estão 16.9 ppm e 9 ppm mais blindados que o naftaleno, respectivamente¹⁵. A variação do deslocamento químico induzido no carbono-2 é quase o dobro que o induzido no carbono-9.

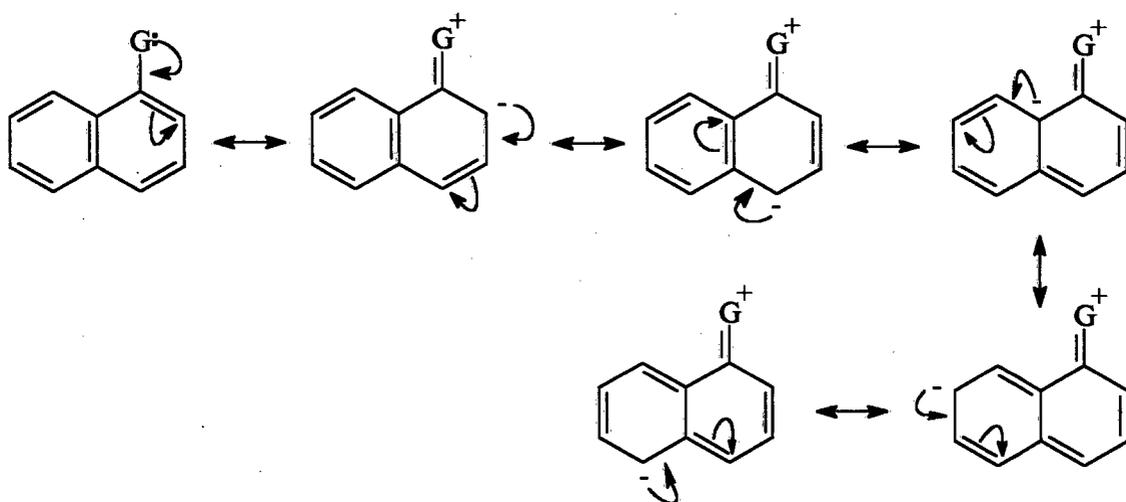


Figura 5. Formas canônicas do naftaleno com substituintes que apresentam efeito +M.

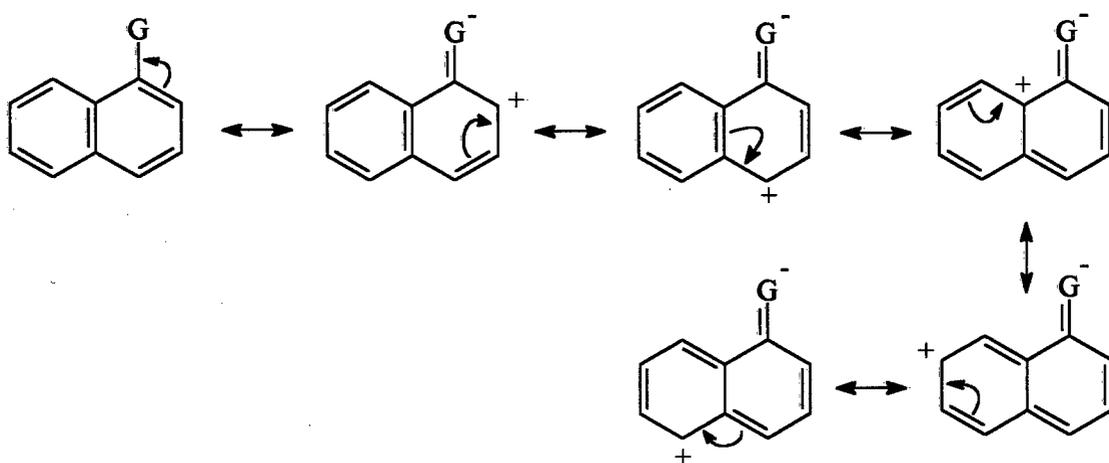


Figura 6. Formas canônicas do naftaleno com substituintes que apresentam efeito -M.

O efeito indutivo sobre o valor do deslocamento químico é observado no carbono *ipso* (C-1). Mesmo substituintes com efeito + M, porém com efeito - I, causam deslocamento deste carbono à alta frequência¹⁶. Neste caso, o efeito indutivo sobrepõe-se ao efeito mesomérico. Como exemplos deste comportamento, cita-se o 1-flúor-naftaleno, 1-naftol, 1-amino-naftaleno e 1-metóxi-naftaleno.

A blindagem do carbono-2 em 1-nitronaftaleno de 1.8 ppm em relação ao naftaleno, quando se esperava o deslocamento a campo baixo, foi justificada por Ernst¹⁷ através do efeito do campo elétrico intramolecular. A ligação C-H na presença do grupo nitro é polarizada, diminuindo a densidade eletrônica dos prótons e aumentando a do núcleo de carbono. Em alguns casos, o deslocamento químico a campo alto do carbono-2, quando substituintes como F, NH₂ e OH estão presentes, pode ser, em parte, atribuído a este efeito¹⁸.

Em naftalenos α -substituídos, espera-se, quando o substituinte for volumoso, devido ao efeito γ ou efeito de compressão estérea, o deslocamento a campo alto do carbono *peri*. No caso dos substituintes alquila, entretanto, ocorre polarização na ligação C-H, sendo o efeito observado o contrário. Ernst¹⁹ observou o mesmo: estudando uma série de α -halonaftalenos, concluiu que quanto maior o átomo do halogênio, mais desblindado o C-8 devido ao aumento do ângulo de valência (θ) entre a ligação C9-C1-X.

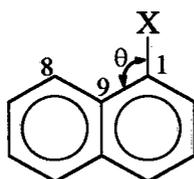


Figura 7. Representação do ângulo de valência (θ)
entre a ligação C9-C1-X.

Estudos com nafto- β -ciclopropeno (14), 1,8-metanonaftaleno (15), acetonaftaleno (16) e 1,8-dimetilnaftaleno (17) demonstram a importância do efeito de tensão do anel no deslocamento químico (Fig. 8)²³.

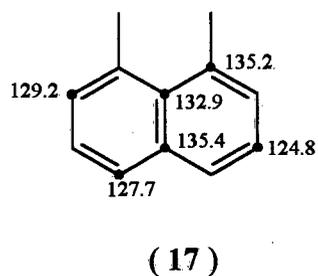
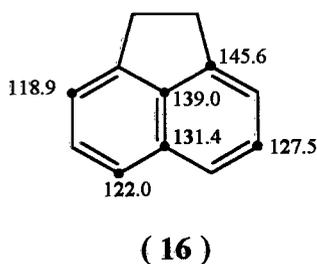
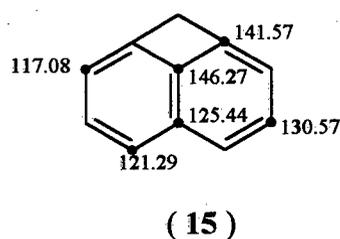
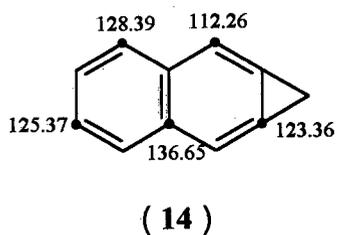


Figura 8. Variação do deslocamento químico causado pela tensão do anel naftalênico.

Perumal et al⁴, em seus estudos com acetil naftalenos 4-substituídos, concluíram que o efeito de desblindagem da carbonila era transmitido através das ligações π conjugadas.

As Tabelas 7, 8, 9 e 10 mostram algumas séries de naftalenos 1,4-dissubstituídos citados na literatura^{3,4}.

2.1.2.1. CORRELAÇÕES

Wilson e Stothers²⁶, com base nos estudos de Jones⁹, tentaram correlacionar linearmente a densidade eletrônica dos carbonos com deslocamento químico em 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, 1,2-dimetilnaftaleno, 1,3-dimetilnaftaleno e 1,8-dimetilnaftaleno. Entretanto, os resultados encontrados não apresentaram boa concordância com o esperado.

Ernst¹⁷ investigou a relação entre a densidade eletrônica e o deslocamento químico em alguns derivados do naftaleno monossubstituído: NO₂, CHO, CO₂H, CN, COMe, OH, NH₂, F, Me e OMe. Foi encontrada a relação linear nas posições *para* e nos carbonos quinóides, ou seja, carbonos 4 e 7 em naftalenos α -substituídos, e carbonos 6, 8 e 10 em β -substituídos.

Tabela 7. Deslocamento químico ^{13}C (ppm) em 4-X-1-nitronaftalenos.

X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	outros
NH ₂ ^a	131.21	129.88	104.84	153.15	122.86	124.38	129.77	123.08	127.46	120.14	
NHAc ^a	141.09	122.78	116.93	139.48	124.70	126.33	128.98	122.21	125.80	124.78	23.48 / 169.03
OMe ^a	138.84	127.15	101.76	160.45	122.64	126.36	129.88	123.22	126.62	125.35	56.18
Me ^b	145.17	123.75	124.91	142.32	124.63	127.06	128.85	123.51	125.03	132.98	20.12
F ^b	—	125.63	108.25	163.60	121.19	127.67	130.52	123.47	127.02	126.95	
Cl ^a	145.16	122.93	125.30	137.01	128.88	130.29	124.53	124.13	125.20	130.21	
NO ₂ ^a	148.41	122.04	122.04	148.41	121.63	129.85	129.85	121.63	124.03	124.03	

^a em DMSO-d₆; ^b em CDCl₃.

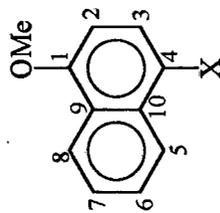


Tabela 8. Deslocamento químico ^{13}C (ppm) em 4-X-1-metóxi-naftalenos^a.

X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	OMe	outros
OMe	149.38	103.08	103.08	149.38	121.70	125.76	125.76	121.70	126.25	126.25	55.58	
SMe	154.91	103.85	125.43	126.10	124.85	126.89	128.45	122.54	125.68	133.43	55.41	18.37
Me	153.95	103.23	126.15	125.69	123.91	126.15	124.78	122.41	125.69	133.31	55.11	18.75
Br	155.01	104.32	129.38	113.07	126.68	127.63	125.79	122.37	126.68	132.25	55.41	
COMe	159.15	101.98	131.94	127.13	126.20	128.65	125.71	122.04	125.70	—	55.73	29.27 / 199.90
CHO	160.49	102.68	139.68	124.50	124.57	129.22	126.08	122.19	125.16	131.51	55.70	192.12
NO ₂	160.45	101.76	127.15	138.84	123.22	129.88	126.36	122.64	125.35	126.62	56.18	
CO ₂ Me	159.25	102.43	132.31	125.59	125.71	128.22	125.41	122.25	125.59	132.81	55.65	51.74 / 167.66
CN	158.83	102.94	133.59	101.16	124.21	128.44	126.19	122.40	124.63	132.86	55.60	118.10

^a em CDCl₃.

Tabela 9. Deslocamento químico ^{13}C (ppm) em 4-X-1-tiometil-naftalenos^a.

X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	SMe	outros
OMe	126.10	125.43	103.43	154.91	122.54	128.45	126.89	124.85	133.43	125.68	18.37	55.58
Me	132.72	124.06	126.34	133.29	124.52	125.83	125.59	124.80	131.95	131.68	16.35	19.11
Et	133.32	124.15	124.60	137.98	124.15	125.85	125.52	125.02	131.94	131.94	16.37	14.86 / 25.59
F	133.09	126.42	109.28	157.62	121.00	127.10	125.21	124.66	130.67	123.96	17.13	
Cl	135.24	122.50	125.60	129.06	124.75	127.04	126.51	124.37	132.06	130.38	15.69	
Br	136.16	122.70	129.50	119.75	127.45	127.33	126.52	124.33	132.06	131.46	15.64	
Ac	143.35	119.02	129.02	131.31	126.78	128.31	126.32	123.78	130.11	131.04	14.96	29.62 / 200.76

^a em CDCl_3 .

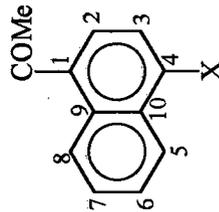


Tabela 10. Deslocamento químico ^{13}C (ppm) em 4-X-1-acetilnaftalenos^a.

X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	Me	CO	outros
NH_2	124.38	133.17	106.73	147.59	120.56	125.29	128.50	127.53	132.44	122.67	29.12	199.47	
OMe	127.13	131.94	101.98	159.15	122.04	125.71	128.65	126.20	—	125.70	29.27	199.90	55.73
SMe	131.31	129.09	119.02	143.35	123.78	126.32	128.31	126.78	131.04	130.11	29.62	200.76	14.96
Me	133.13	128.68	124.88	139.70	123.89	125.86	126.35	127.23	129.96	132.58	29.38	200.91	19.70
F	131.09	130.08	107.96	161.11	120.51	126.65	129.00	126.19	132.18	123.89	29.49	200.00	
Cl	134.33	128.25	124.70	136.69	124.57	127.40	128.60	126.37	130.96	131.18	29.86	200.70	
Br	135.19	128.33	128.60	128.17	127.48	127.75	128.66	126.38	131.13	132.23	30.05	200.98	
CN	140.31	125.68	131.18	113.73	125.46	129.20	128.93	126.41	129.32	132.74	30.37	201.17	117.05

^a em CDCl_3 .

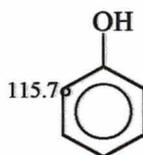
2.1.3. CRITÉRIO DA ADITIVIDADE

Estudos sistemáticos com várias classes de compostos demonstraram que é possível prever-se o valor do deslocamento químico de compostos desconhecidos a partir de valores experimentais através da somatória dos incrementos provocados por cada substituinte isoladamente.

Exemplificando, mostra-se o procedimento para que se possa prever o deslocamento químico do Carbono-6 do *m*-Cloro-fenol. Inicialmente, calculam-se os incrementos (a e b) no valor do deslocamento químico em relação ao benzeno, causado pelos substituintes na posição correspondente ao carbono-6 do *m*-Cloro-fenol, conforme mostra o esquema abaixo:

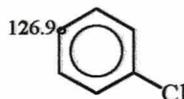
$$115.7 - 128.5 = -12.8$$

a



$$126.9 - 128.5 = -1.6$$

b

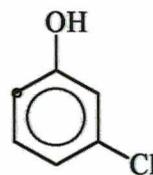


A somatória dos incrementos (a+b), acrescida ao valor do deslocamento químico do benzeno, fornece o valor teórico do deslocamento químico do carbono-6 (114.1 ppm) que, neste caso, é bastante próximo do valor experimental (113.9 ppm).

$$\delta = 128.5 + a + b$$

$$\delta = 128.5 + (-12.8) + (-1.6) = 114.1$$

$$\delta_{\text{exp.}} = 113.9$$



Nem sempre, porém, os valores de deslocamento químico teórico e experimental são coincidentes. Quando interações estéreas ou rearranjos eletrônicos estão presentes, podem ocorrer desvios ao critério da aditividade, pois estes efeitos são desconsiderados no cálculo teórico.

No naftaleno, a presença de substituintes em posição *para* com efeitos contrários, por exemplo + M e - M substituídos nas posições 1 e 4, pode causar rearranjo eletrônico. Esta interação é melhor observada no naftaleno que em sistemas benzênicos devido à existência de estruturas quinóides (Fig. 9), que são mais estáveis no naftaleno²⁵.

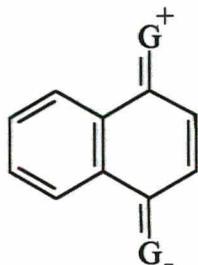


Figura 9. Estrutura quinóide no naftaleno.

2.2. ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

A constante de acoplamento mede a influência de um núcleo com spin nuclear sobre os núcleos vizinhos. Ela é representada pela letra “J”: seu índice refere-se ao número de ligações distantes entre os núcleos que acoplam. Entre parênteses, representa-se os tipos de núcleos que estão sendo estudados.

2.2.1 ACOPLAMENTO VICINAL H,H [$^3J(H,H)$]

A magnitude do acoplamento vicinal H,H é influenciada por diversos fatores (Fig. 10), entre os quais os mais importantes são:

- (a) o ângulo diedro ϕ entre a ligação HC-CH;
- (b) o ângulo de valência H-C-C (θ e θ');
- (c) o comprimento da ligação C-C e
- (d) a eletronegatividade do substituinte X.

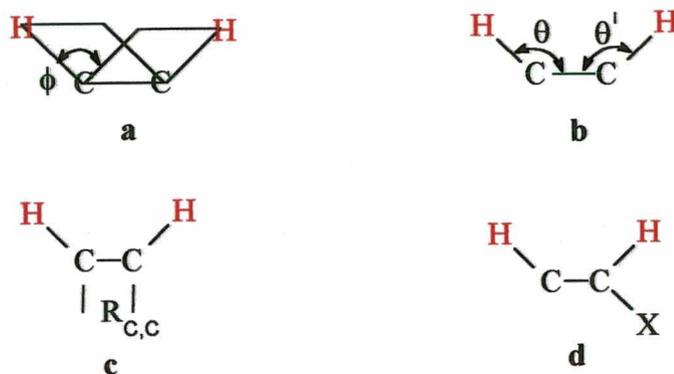


Figura 10. Fatores que influenciam a constante de acoplamento vicinal H,H.

Em sistemas aromáticos, nos quais não há variação no ângulo diedro (Fig. 10a), o acoplamento vicinal diminui com o aumento do comprimento da ligação e com o aumento do ângulo de valência. No naftaleno, são encontrados dois acoplamentos vicinais distintos. A diferença no comprimento da ligação é a responsável por estes valores (Tabela 11)²⁷.

Tabela 11. Constantes de acoplamento H,H e os respectivos comprimentos de ligação C-C.

	$^3J(\text{H,H})$ Hz	Compr. de lig. (Å)
	8.3	1.361
	7.5	1.397
	6.9	1.421

Estudos com benzeno mostraram que substituintes eletronegativos e eletropositivos na posição 1 causam aumento e diminuição, respectivamente, no valor da constante de acoplamento entre os prótons *orto* e *meta* [$^3J(\text{H-2,H-3})$]. A Figura 11 mostra esta relação²⁸: nela, os vários pontos atribuídos ao carbono, nitrogênio e oxigênio referem-se à

série dos derivados estudados em que estes elementos estavam ligados diretamente ao anel benzênico.

2.2.2. ACOPLAMENTOS H,H À LONGA DISTÂNCIA [$^nJ(H,H)$ $n \geq 4$]

Em sistemas saturados, o acoplamento entre prótons, através de quatro ou mais ligações, é normalmente menor que 1 Hz. Nas estruturas rígidas que possuem um caminho de acoplamento em forma de W, esses valores são maiores, podendo atingir até 8 Hz²⁹.

Nos sistemas insaturados, com duplas ligações conjugadas, estes valores são significativos. No naftaleno, observa-se acoplamento *meta* $^4J(H-1,H-3) = 1,2$ Hz e *para* $^5J(H-1,H-4) = 0,7$ Hz. Além destes, os acoplamentos que seguem o caminho zigzague, por exemplo, $^5J(H-1,H-5) = 0,8$ Hz e $^6J(H-2,H-7) = 0,2$ Hz no naftaleno, são observados algumas vezes em aparelhos de maior frequência (por exemplo 300 MHz)³⁰.

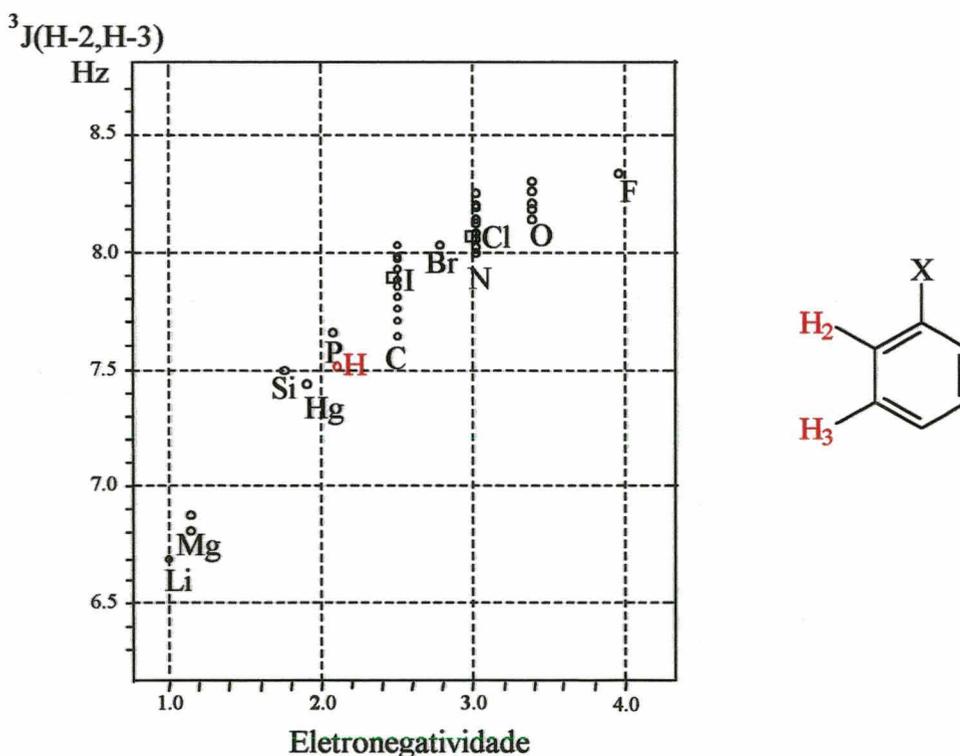


Figura 11. Dependência da constante de acoplamento vicinal H,H com a eletronegatividade do substituinte X.

2.2.3. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO EM DERIVADOS NAFTALÊNICOS

Smith et al³¹, determinaram as constantes de acoplamento H,H em uma série de 1-X-4-metóxi-naftalenos (Tabela 12). Eles observaram o aumento médio de, aproximadamente, 1.7 Hz no $^3J(H-2,H-3)$ em relação ao naftaleno. A diminuição do comprimento de ligação C₂-C₃, originada pela interação entre os substituintes, é a causadora do aumento observado.

Tabela 12. Constantes de acoplamento H,H em 1-X-4-metóxi-naftalenos (Hz).

X	$^3J(H-2,H-3)$	$^3J(H-5,H-6)$	$^4J(H-5,H-7)$	$^5J(H-5,H-8)$	$^3J(H-6,H-7)$	$^4J(H-6,H-8)$	$^3J(H-7,H-8)$
OMe	n.d.	8.47	1.26	0.73	6.83	1.26	8.47
Me	7.74	8.44	1.24	0.71	6.79	1.24	8.59
Cl	8.21	8.48	1.33	0.72	6.88	1.33	8.51
Br	8.16	8.41	1.23	0.61	6.84	1.23	8.56
I	8.13	8.41	1.37	0.68	6.85	1.37	8.51
CN	8.00	8.47	1.30	0.70	6.95	1.30	8.43
NO ₂	8.67	8.61	1.37	0.72	6.88	1.37	8.87
CHO	8.00	8.49	1.41	0.73	6.91	1.41	8.65

n.d. = não determinado.

2.2.4. ACOPLAMENTO DIRETO C,H (ATRAVÉS DE UMA LIGAÇÃO)

O principal fator sobre a magnitude da constante de acoplamento carbono-próton através de uma ligação é a hibridização do átomo de carbono (Fig. 12). Müller, Pritchard³² e Shooley³³ propuseram a seguinte relação empírica:

$$^1J(C,H) = 500 s \text{ (Hz)}$$

onde *s* corresponde ao caráter *s* do orbital híbrido do carbono.

Outros aspectos importantes que podem influenciar no $^1J(C,H)$ são os efeitos estéreos e de tensão, que causam distorções nos ângulos e no comprimento das ligações. A eletronegatividade dos substituintes também tem um papel importante.

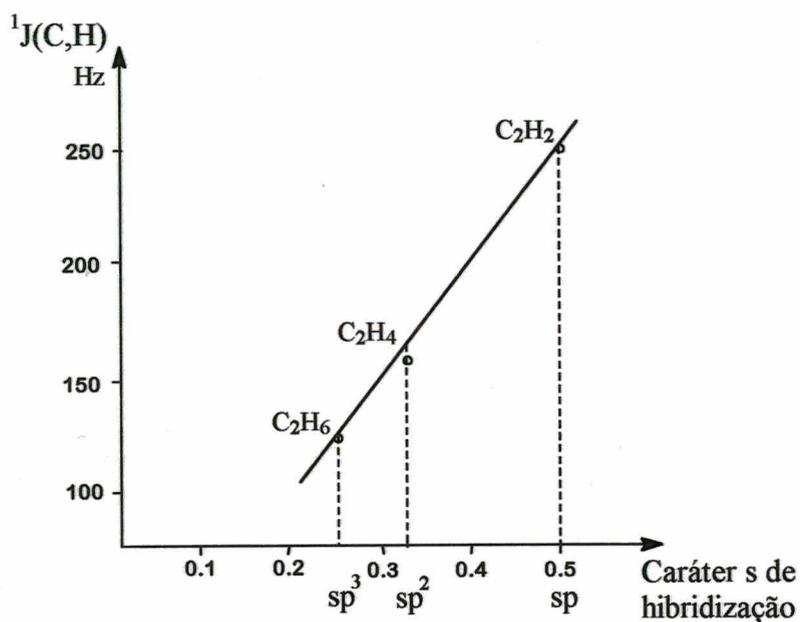
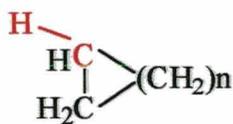


Figura 12. Relação entre $^1J(C,H)$ e o caráter s na hibridização do carbono do etano, etileno e acetileno¹⁰.

Em cicloalcanos, observa-se claramente a dependência do $^1J(C,H)$ com a tensão do anel³⁴ (Tabela 13). No caso extremo do ciclopropano, o valor da constante de acoplamento aproxima-se ao valor do etileno. Isto se deve ao aumento do caráter s do orbital do carbono.

Tabela 13. Constantes de acoplamento direto C,H em Ciclo-alcanos.

n	Ciclo-alcano	$^1J(C,H)$ Hz
1	Ciclo-propano	160.3
2	Ciclo-butano	133.6
3	Ciclo-pentano	128.5
4	Ciclo-hexano	125.1
5	Ciclo-heptano	123.6
6	Ciclo-octano	124.5
7	Ciclo-nonano	124.0
8	Ciclo-decano	124.3



A Tabela 14 mostra o efeito da eletronegatividade sobre a magnitude da constante de acoplamento direto C,H em uma série do metano substituído³⁵. Observa-se a tendência de aumento na constante de acoplamento direto por causa do aumento da eletronegatividade do substituinte.

Tabela 14. Constante de acoplamento $^1J(C,H)$ em metano substituídos.

Composto	$^1J(C,H)$ Hz
Me-Li	98
Me-H	125
Me-CHO	127
Me-CO ₂ H	130
Me-NH ₂	133
Me-NH ₃ ⁺	145
Me-NO ₂	147
Me-OH	141
Me-I	151
Me-Br	151
Me-Cl	150
Me-F	149

A variação do valor da constante de acoplamento direto C,H em função da eletronegatividade do substituinte, em compostos aromáticos, não é muito grande. O efeito do substituinte em benzenos monossustituídos, por exemplo, causa variação máxima de 12 Hz no valor da constante de acoplamento $^1J(C-2,H-2)$, 9 Hz no valor de $^1J(C-3,H-3)$ e apenas 5 Hz no valor de $^1J(C-4,H-4)$ ³⁶. Em naftalenos substituídos, a variação da constante de acoplamento direto C,H em função dos substituintes é menor, não ultrapassando 8.0 Hz.

Estudos³⁷ sobre a variação no valor da constante de acoplamento em função do substituinte em naftalenos α -substituídos (Tabela 15) mostraram aumento no $^1J(C,H)$ do carbono *orto*, para os substituintes Br e NO₂ e decréscimo para os substituintes Me e NH₂. Nenhum efeito foi observado para o substituinte oxo. Em relação à posição *meta*, foi observado que o grupo NO₂ causa grande aumento no valor desta constante de acoplamento.

Tabela 15. Constantes de acoplamento direto C,H de naftalenos α -substituídos(Hz) (diferença relativa ao naftaleno).

X	$^1J(C-1,H-1)$	$^1J(C-2,H-2)$	$^1J(C-3,H-3)$	$^1J(C-4,H-4)$	$^1J(C-5,H-5)$	$^1J(C-6,H-6)$	$^1J(C-7,H-7)$	$^1J(C-8,H-8)$
H ^a	158.82	159.46	159.46	158.82	158.82	159.46	159.46	158.82
Br ^b	—	166 (6.54)	163 (3.54)	162 (3.18)	160 (1.18)	160 (0.54)	161 (1.54)	160 (1.18)
Me ^b	—	157 (-2.46)	159 (-0.46)	—	161 (2.18)	160 (0.54)	159 (-0.46)	159 (0.18)
CHO ^b	—	159 (-0.46)	164 (4.54)	161 (2.18)	161 (2.18)	162 (2.54)	160 (0.54)	164 (5.18)
NO ₂ ^b	—	167 (7.54)	167 (7.54)	163 (4.18)	161 (2.18)	162 (2.54)	163 (3.54)	166 (7.18)
NH ₂ ^b	—	156 (-3.46)	159 (-0.46)	161 (2.18)	160 (1.18)	160 (0.54)	161 (1.54)	156 (-2.82)
OH ^b	—	156 (-3.46)	161 (1.54)	162 (3.18)	162 (3.18)	160 (0.54)	161 (1.54)	163 (4.18)
OMe ^b	—	158 (-1.46)	160 (0.54)	161 (2.18)	158 (-0.82)	160 (0.54)	161 (1.54)	165 (6.18)

^a Ref. 37; ^b Ref 11.

A posição *peri* também sofre influência do substituinte. Quando estes são NO₂, OH, OMe, CHO, aumenta o valor da constante de acoplamento. Quando o substituinte Br está presente, um pequeno efeito é observado, e o valor diminui no caso dos substituintes NH₂ e Me.

2.2.5. ACOPLAMENTO GEMINAL C,H (ATRAVÉS DE DUAS LIGAÇÕES)

A constante de acoplamento C,H através de duas ligações, normalmente, possui pequena magnitude. Ela é utilizada em estudos estereoquímicos de determinadas classes de compostos, como por exemplo, em glicosídeos, olefinas e cicloalcanos. A presença de substituintes, sua eletronegatividade e o comprimento da ligação são fatores que influenciam a sua grandeza. Os acoplamentos envolvendo carbonos sp³ e sp² são menores, e a diferença entre eles é pequena, com exceção dos prótons formila, que apresentam uma variação de 20 a 50 Hz. Nos acetilenos, nos quais estão envolvidos carbonos sp, ela é grande, variando entre 40Hz e 66 Hz³⁸.

No naftaleno, os acoplamentos geminais variam entre 0.50 e 1.80 Hz, dependendo do caminho percorrido e dos prótons e carbonos envolvidos: ${}^2J(\text{C-1,H-2}) = 1.10 \text{ Hz}$; ${}^2J(\text{C-2,H-1}) = 0.64 \text{ Hz}$; ${}^2J(\text{C-3,H-2}) = 1.56 \text{ Hz}$ e ${}^2J(\text{C-9,H-1}) = 1.83 \text{ Hz}$ ¹².

2.2.6. ACOPLAMENTO VICINAL C,H (ATRAVÉS DE TRÊS LIGAÇÕES)

A constante de acoplamento ${}^3J(\text{C,H})$ varia entre 0.0 e 16.0 Hz e possui uma proporcionalidade com o acoplamento ${}^3J(\text{H,H})$, uma vez que os fatores que as influenciam são os mesmos. Assim, considerando o fragmento H-C_γ-C_β-C_α, são eles³⁷ (Fig. 13):

- (a) o ângulo diedro ϕ entre a ligação C_α-C_β e C_γ-H;
- (b) o comprimento da ligação entre os carbonos γ e β (R_{C-C});
- (c) o ângulo de valência θ e θ' entre C_αC_βC_γ e HC_γC_β;
- (d) a eletronegatividade do substituinte X e a posição em que ele se encontra.

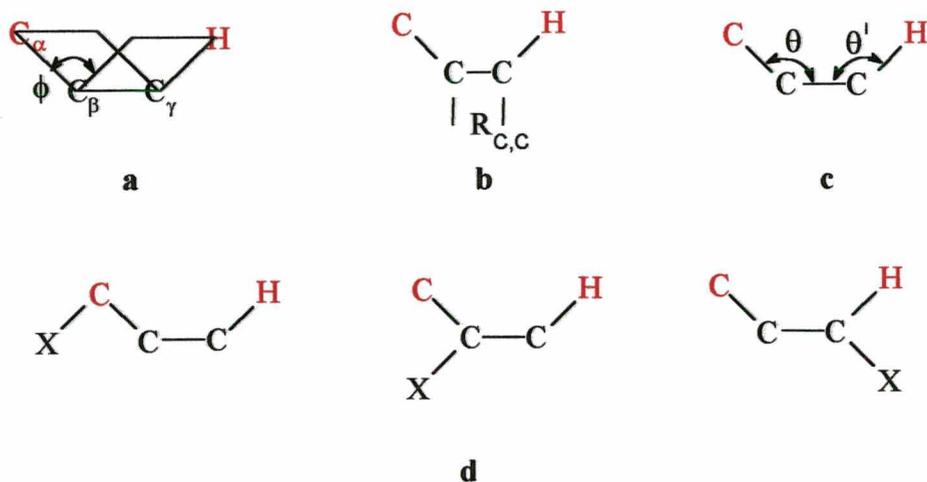


Figura 13. Fatores que influenciam a constante de acoplamento vicinal C,H.

Em hidrocarbonetos alifáticos, a dependência do ângulo diedro é o fator dominante, e o valor do $^3J(\text{C,H})$ tem sido muito usado em estudos estereoquímicos.

A dependência do comprimento da ligação com o $^3J(\text{C,H})$ é observada mais claramente em sistemas cíclicos com ligações π -conjugadas^{10,12}, (Tabela 16).

Tabela 16. Constantes de acoplamento C,H e os respectivos comprimentos de ligação C-C.

	$^3J(\text{C,H})$ Hz	Compr. de lig. (Å)
	$^3J(\text{C-1,H-8}) = 4.7$ $^3J(\text{C-10,H-1}) = 5.9$ $^3J(\text{C-1,H-3}) = 6.7$ $^3J(\text{C-9,H-2}) = 8.1$ $^3J(\text{C-2,H-4}) = 8.4$	1.425 1.425 1.421 1.361 1.361
	$^3J(\text{C-H}) = 7.6$	1.397

Seita et al¹¹ utilizaram os valores do acoplamento vicinal para atribuir o deslocamento químico dos carbonos 5, 6, 7 e 8 em naftalenos substituídos, a partir da observação de que as constantes de acoplamento entre os carbonos- β e os prótons- α (**a**), por exemplo ${}^3J(\text{C-6,H-8})$ e ${}^3J(\text{C-7,H-5})$, são maiores que os valores das constantes de acoplamento entre os carbonos- α e os prótons- β (**b**), por exemplo ${}^3J(\text{C-8,H-6})$ e ${}^3J(\text{C-5,H-7})$ (Fig. 14). Os comprimentos de ligação desempenham um papel fundamental nesta situação. No caso **a**, o comprimento de ligação que influencia a constante de acoplamento é entre os carbonos $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ (C8-C7), que é 0.06 \AA menor que a ligação $\text{C}\beta\text{-C}\beta$ (C7-C6); portanto, o valor da constante de acoplamento será maior em **a** que em **b**.

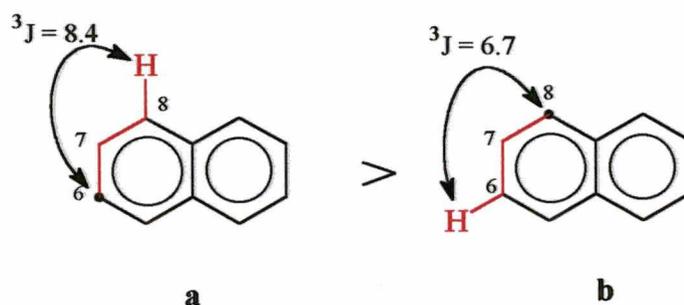
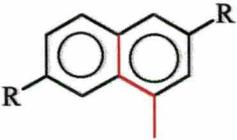
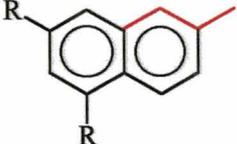
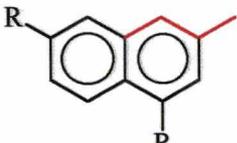
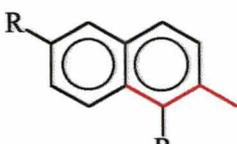


Figura 14. Dependência da constante de acoplamento vicinal C,H com o comprimento da ligação.

Os acoplamentos dos carbonos quaternários (C-9 e C-10), em naftalenos substituídos, foram classificados de acordo com o caminho do acoplamento: (1) acoplamento através dos anéis; (2) acoplamento atravessando o anel em anel não substituído; (3) acoplamento atravessando o anel em anel com substituinte e (4) acoplamento atravessando o anel através do substituinte^{39,40} (Tabela 17).

Tabela 17. Acoplamento vicinal dos carbonos quaternário (C-9 e C-10) em naftalenos substituídos(Hz).

Caso	Caminho	$^3J(C,H)$
1		6.0 - 7.5
2		6.0 - 7.5
3		7.5 - 9.0
4		5.1 - 6.0

Spoormaker e de Bie⁴¹ estudaram a influência da eletronegatividade do substituinte no acoplamento $^3J(C,H)$ em derivados do propano monossustituídos. O aumento da eletronegatividade, quando o substituinte está ligado ao carbono intermediário ($C\beta$), causa diminuição na constante de acoplamento. O efeito contrário observa-se nos casos em que o substituinte está ligado ao carbono periférico ($C\alpha$).

Os benzenos monossustituídos apresentam o mesmo comportamento: o aumento da eletronegatividade causa diminuição no valor de $^3J(C-2,H-6)$ e, aumento no valor de $^3J(C-1,H-3)$ ³⁶ (Tabela 18).

Tabela 18. Acoplamento vicinal em benzenos monossustituídos (Hz)

X	${}^3J(\text{C-1,H-3})$	${}^3J(\text{C-2,H-6})$
Si(CH ₃) ₃	6.3	8.6
H	7.6	7.6
NH ₂	8.1	5.4
OH	9.7	4.7
I	10.8	6.1
Br	11.2	5.4
Cl	10.9	5.1
F	11.0	4.1

2.2.7. ACOPLAMENTO C,H À LONGA DISTÂNCIA

Os valores das constantes de acoplamento C,H através de quatro ou mais ligações são, na maioria dos casos, muito pequenos e por isso, frequentemente, não são resolvidos. Normalmente, eles estão presentes em sistemas que possuem elétrons- π conjugados ou em estruturas rígidas através do caminho em forma de W⁴².

No naftaleno, foram medidos para ${}^4J(\text{C-4,H-1})$ e ${}^4J(\text{C-10,H-2})$, 0.64 Hz e 1.10 Hz, respectivamente⁴³.

Devido a sua pequena magnitude, esses acoplamentos não são observados na maioria dos casos, o que restringe o seu uso como ferramenta para elucidação estrutural; mas quando presentes, fornecem importantes informações.

2.2.8. ACOPLAMENTO HETERONUCLEAR C,F

O flúor possui número quântico magnético $\frac{1}{2}$ e abundância natural de 100%. Com essas características, acopla com prótons e carbonos, possibilitando que ele seja usado, freqüentemente, como ferramenta auxiliar na elucidação estrutural.

Os acoplamentos C,F são relativamente grandes, podendo chegar a 410 Hz, e são observados através de até oito ligações no caso de sistemas com ligações π conjugadas. A Tabela 19 apresenta os valores das constantes de acoplamento C,F do 1-Flúor-naftaleno

44,45

Tabela 19. Constantes de acoplamento C,F em
1-Flúor-naftaleno.

Acoplamento	Magnitude (Hz)
$^1\text{J}(\text{C-1},\text{F})$	251.18
$^2\text{J}(\text{C-2},\text{F})$	19.81
$^3\text{J}(\text{C-3},\text{F})$	8.36
$^4\text{J}(\text{C-4},\text{F})$	4.10
$^4\text{J}(\text{C-5},\text{F})$	3.18
$^5\text{J}(\text{C-6},\text{F})$	0.94
$^4\text{J}(\text{C-7},\text{F})$	1.82
$^3\text{J}(\text{C-8},\text{F})$	5.14
$^2\text{J}(\text{C-9},\text{F})$	16.40
$^3\text{J}(\text{C-10},\text{F})$	4.78

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os derivados dos naftalenos estudados foram adquiridos comercialmente da empresa fornecedora Aldrich. Seus espectros demonstraram ser desnecessária purificação adicional. As amostras foram preparadas em solvente deuterado (CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$, acetona- d_6), na concentração de 0,1 mol/l e 0,5 mol/l para ^1H e ^{13}C , respectivamente, utilizando-se TMS como referência interna.

Os espectros dos compostos da série I foram medidos em espectrômetro de RMN Bruker AC-250 F, à temperatura de 298K. Os interferogramas foram processados em computador ASPECT 3000, utilizando-se multiplicação de Fourier para transformação dos espectros. Para leitura das constantes de acoplamento, foi realizada a multiplicação de Gauss antes da transformada de Fourier. Os espectros de ^1H foram gravados com 32K de memória e resolução de 0.368 Hz/Pt. Os espectros de ^{13}C foram gravados com 64K e resolução de 0.526 Hz/Pt, e os espectros de ^{13}C acoplado com 64K e 0.477 Hz/Pt.

Como ilustração, a Fig. 15 apresenta o espectro de RMN ^1H do 4-Cloro-1-naftol, representando a primeira série dos compostos estudados. A Fig. 16 mostra o espectro de RMN ^{13}C , e a Fig. 17 exibe a região entre 120 e 132 ppm do espectro do RMN ^{13}C totalmente acoplado do mesmo composto.

Os compostos 7 a 11 foram medidos em espectrômetro de RMN Bruker AC-200 F, à temperatura de 298K. Os interferogramas foram processados em computador ASPECT 3000, utilizando-se multiplicação de Fourier para transformação dos espectros. Para leitura das constantes de acoplamento, foi realizada a multiplicação de Gauss antes da transformação de Fourier. Os espectros de ^1H foram gravados com 32K de memória e resolução de 0.305 Hz/Pt. Os espectros de ^{13}C foram gravados com 64K e resolução de 0.462 Hz/Pt, e os espectros de ^{13}C acoplado com 64K e 0.418 HZ/Pt.

Os espectros do composto 4-Bromo-1,8-anidrido naftálico representam a segunda série dos compostos estudados. As Fig. 18, 19 e 20 exibem, respectivamente, os espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C e RMN ^{13}C totalmente acoplado.

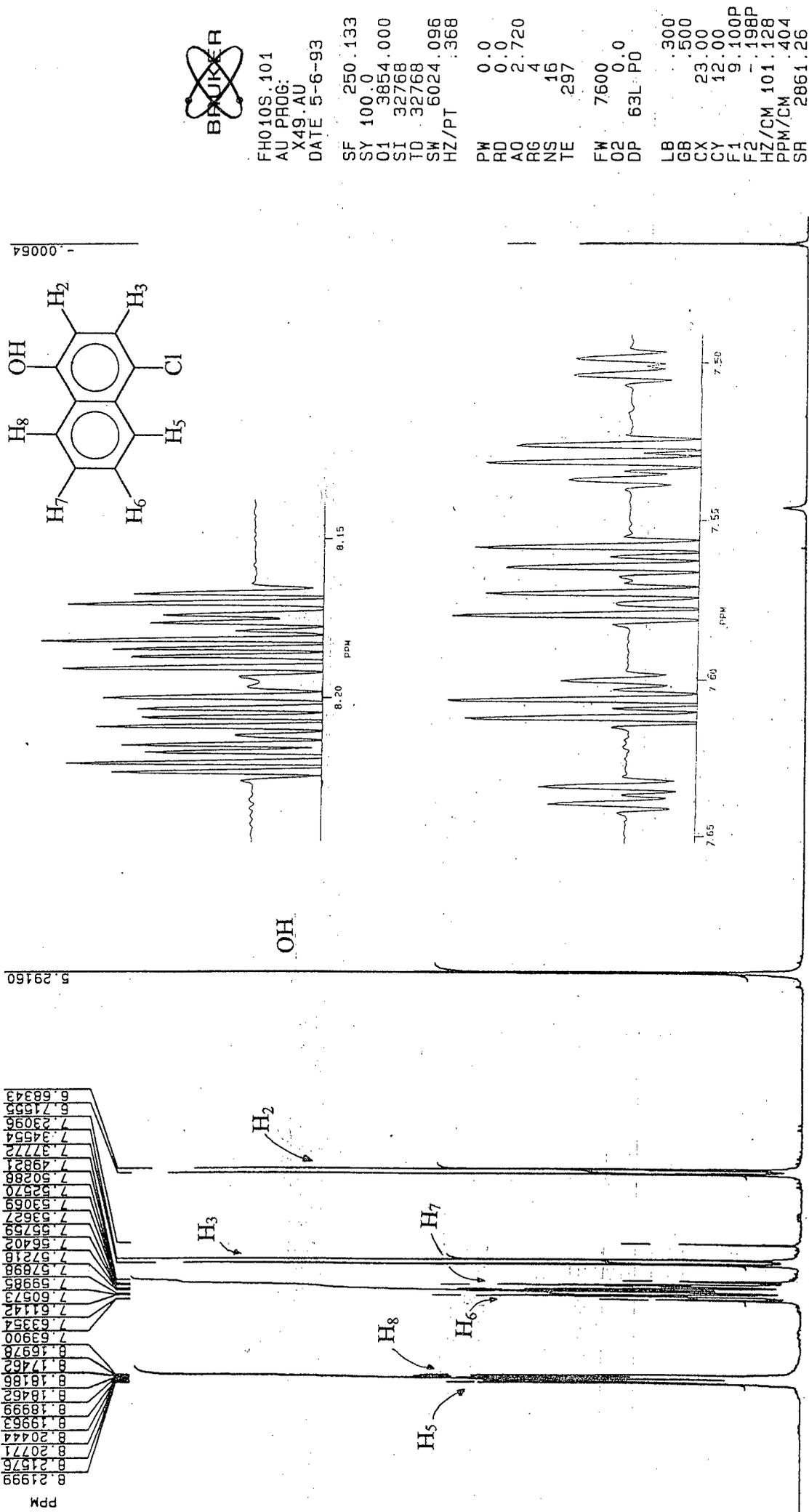
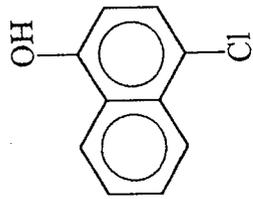
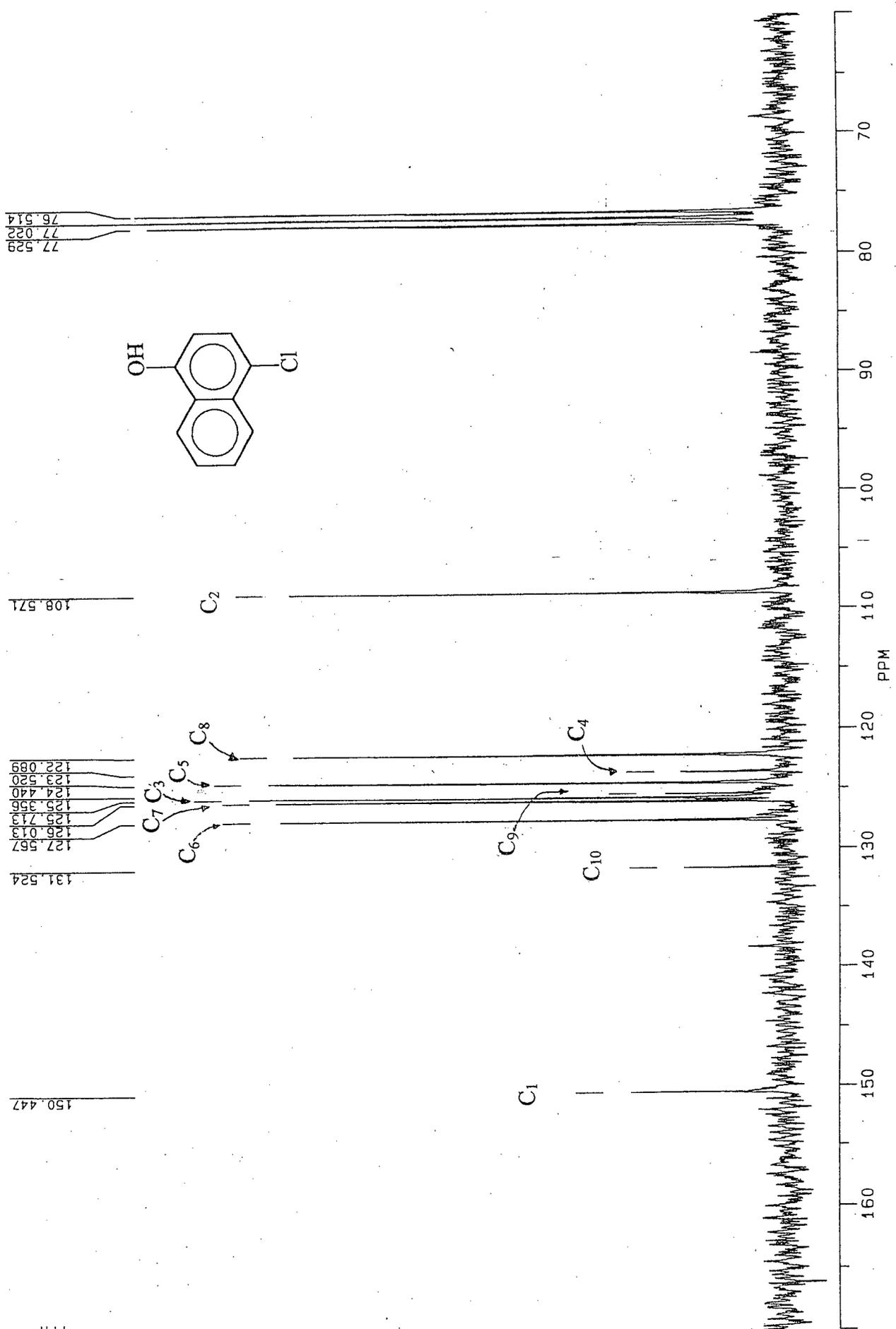


Figura 15. Espectro de RMN ¹H do 4-Cloro-1-naftol (2) em CDCl₃ e as ampliações das regiões entre 8.15 à 8.30 ppm e 7.50 à 7.65 ppm, com a aplicação da multiplicação de Gauss.

4-CHLOR-1-NAPHTOL



FH011S.101
AU PROG:
X02.AU
DATE 5-6-93

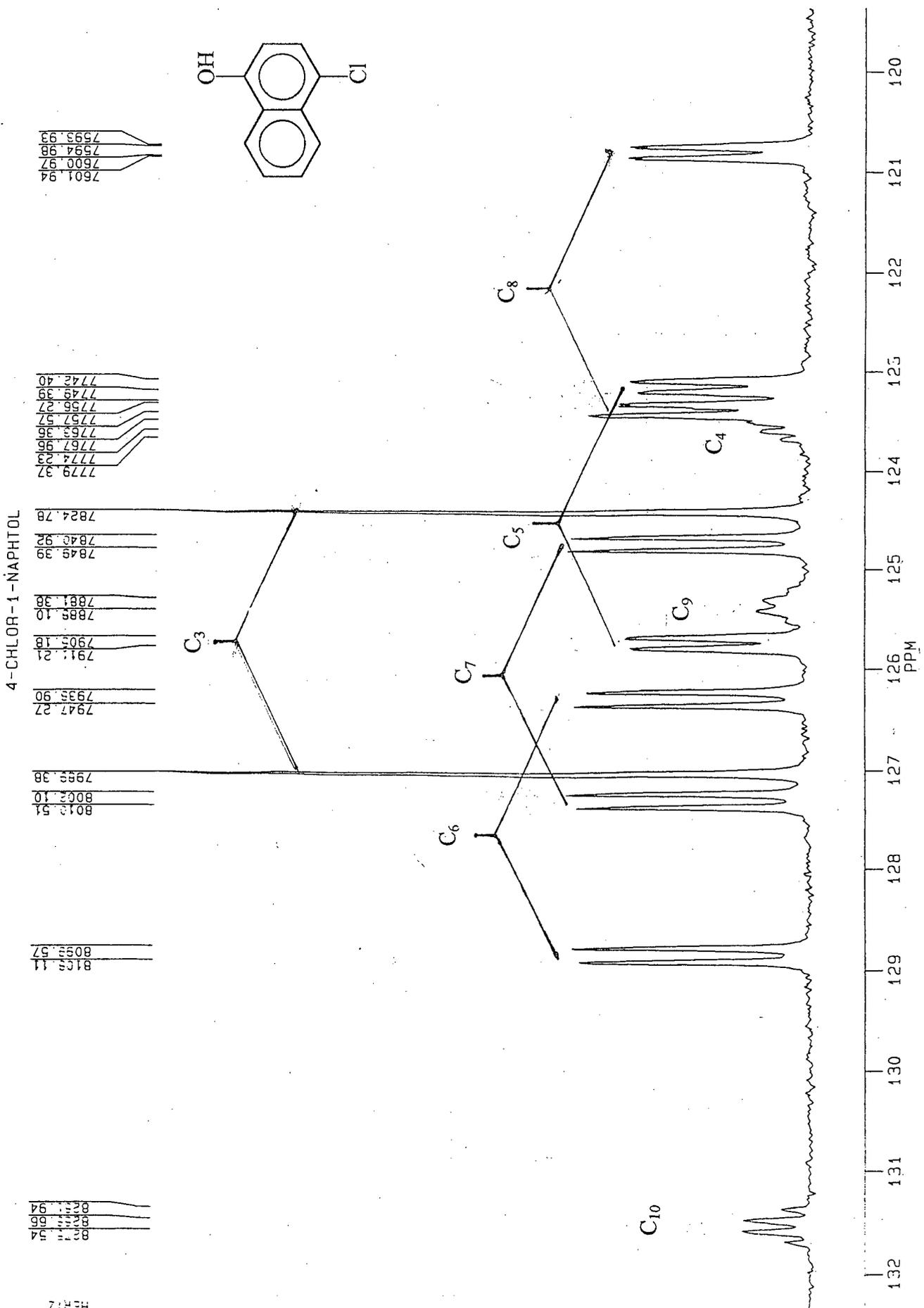
SF 62.896
SY 62.0
O1 2243.000
SI 65536
TD 65536
SW 17241.379
HZ/PT 526

PW 0.0
RD 0.0
AQ 1.901
RG 160
NS 120
TE 297

FW 21600
O2 3900.000
DP 18H.D0

LB 3.000
GB 0.0
CX 24.00
CY 12.00
F1 170.000P
F2 60.000P
HZ/CM 288.273
PPM/CM 4.583
SR -4042.66

Figura 16. Espectro de RMN ¹³C do 4-Cloro-1-naftol (2) em CDCl₃.



~~BRUKER~~

FH010F.102
 AU PROG:
 X04.AU
 DATE 6-6-93

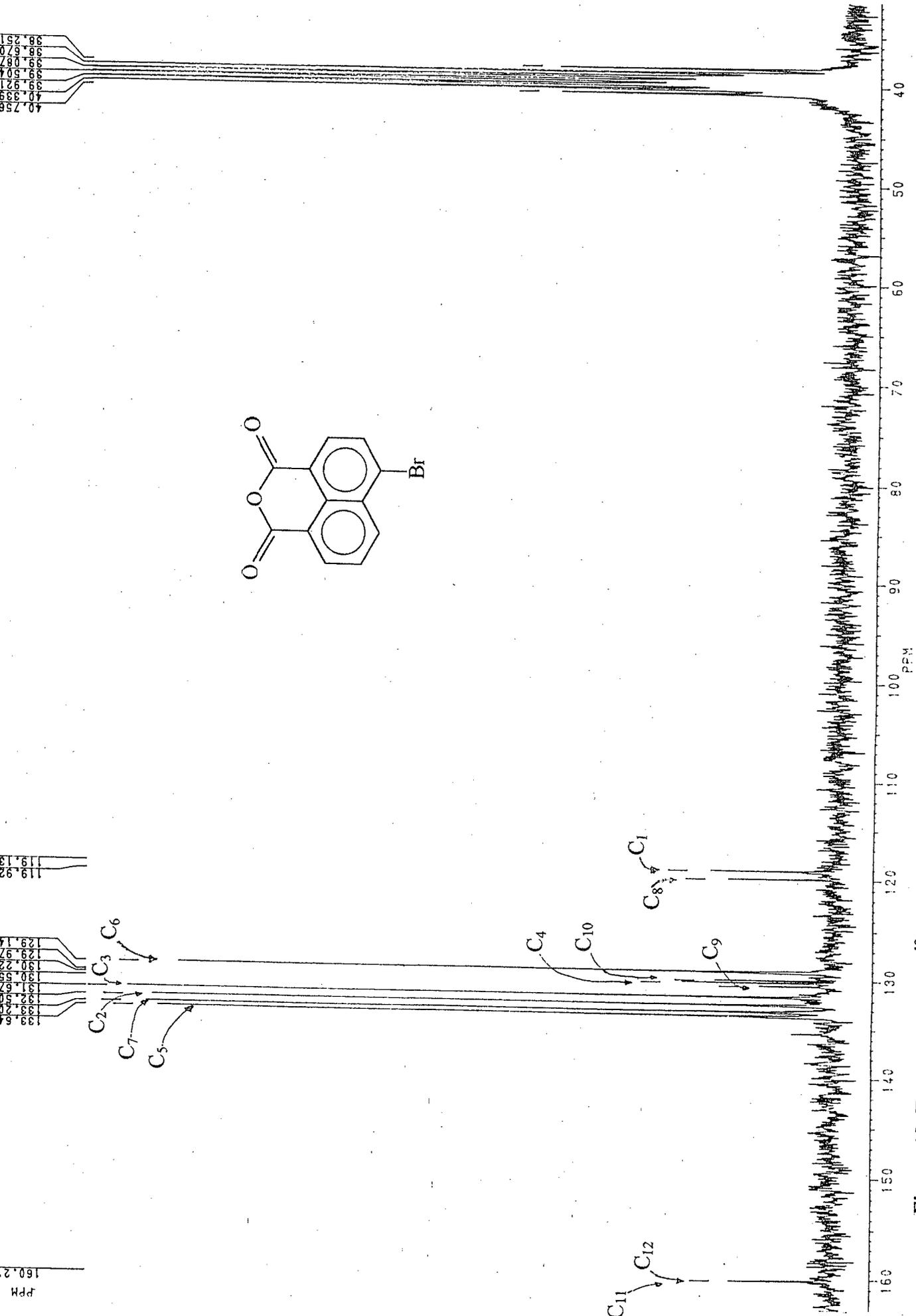
SF 62.896
 SY 62.0
 O1 2268.997
 SI 65536
 TD 65536
 SW 15625.000
 HZ/PT .477

PW 0.0
 RD 0.0
 AO 2.097
 RG 160
 NS 12000
 TE 297

FW 19600
 O2 3871.265
 DP 16H 00.

LB 1.000
 GB 0.0
 CX 24.00
 CY 12.00
 F1 132.398P
 F2 119.343P
 HZ/CM 34.213
 PPM/CM 34.544
 SR -4042.74

Figura 17. Ampliação da região entre 120 e 132 ppm do espectro de RMN ¹³C totalmente acoplado do 4-Cloro-1-naftol (2) em CDCl₃.



BROKER
 JANE25.003
 DATE 26-1-96
 SF 50.324
 SY 50.0
 OI 8000.009
 SI 32768
 ID 16384
 SW 15151.51E
 HZ/PT .925
 PW 7.8
 RD 3.000
 AQ .541
 RG 3200
 NS 3565
 TE 297
 FW 19000
 O2 4200.000
 DP 18H GPD
 LB 2.000
 GB 0.0
 CX 35.00
 CY 0.0
 F1 163.229P
 F2 31.525P
 HZ/CM 189.368
 PPM/CM 3.763
 SR 3579.14

Figura 19. Espectro de RMN ¹³C do 4-Bromo-1,8-anidrido naftálico (10) em DMSO-d₆.

As técnicas 2D COSY H-H, COSY C-H e NOESY, e 1D ^{13}C totalmente acoplado e irradiação seletiva de prótons em espectro de ^{13}C totalmente acoplado foram utilizadas para a atribuição dos sinais e para o cálculo das constantes de acoplamento.

Os cálculos de densidade eletrônica dos átomos de carbono, de comprimentos de ligação e de ângulos de ligação foram realizados com programa MOPAC (Anexo I e II). O programa Hyper Chem também foi utilizado para confirmação de alguns valores.

3.1. METODOLOGIA EMPREGADA PARA ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DE ^1H E ^{13}C E PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE ACOPLAMENTO

A seqüência empregada na análise de RMN inicia sempre pela realização do espectro de próton, seguida pelo experimento de ^{13}C , técnicas bidimensionais e outras técnicas específicas de acordo com o objetivo e a necessidade do usuário. Neste trabalho, foi adotada a mesma seqüência, obedecendo-se à ordem: espectro de ^1H , ^{13}C desacoplado, técnicas bidimensionais (COSY-H-H e COSY-C-H), ^{13}C completamente acoplado e irradiação seletiva de ^1H em espectro de ^{13}C (parcialmente acoplado).

Com auxílio dos valores de deslocamento químico de prótons dos naftalenos monossustituídos disponíveis na literatura, calculou-se a variação de deslocamento químico induzido pelos substituintes nas diversas posições da estrutura examinada. Estes valores, aplicando-se a regra da aditividade, foram comparados aos deslocamentos químicos obtidos experimentalmente. Nem sempre, porém, estes valores eram exatamente coincidentes.

A multiplicidade dos sinais serviu, neste momento, para identificar os sinais, pois os prótons 2 e 3 desdobram-se em dubletes (acoplamento *orto*); os sinais dos prótons 5, 6, 7 e 8 desdobram-se em dubletes de dubletes de dubletes, porém com aparência distinta. Os prótons 5 e 8 possuem um acoplamento *orto*, um acoplamento *meta* e um *para*, ao passo que os prótons 6 e 7 possuem dois acoplamentos *orto* (com magnitudes diferentes) e um acoplamento *meta*.

Nos derivados naftalênicos 1,4-dissustituídos (I), para segura atribuição dos prótons ligados ao anel não substituído (H-5, H-6, H-7 e H-8), recorreu-se ao experimento COSY H-

H, no qual, além dos acoplamentos anteriormente determinados, observavam-se pequenos *cross-peaks* entre os prótons H-6/H-3 e H-7/H-2 devido à pequena magnitude deste acoplamento, que seguia o caminho em forma de W, não sendo possível quantificá-lo. Para o Composto 5, foi necessária ainda, a realização do experimento NOESY. Utilizando o efeito Nuclear Overhauser do NH_3^+ e do OH, pôde-se atribuir com segurança os prótons H-2, H-3, H-5 e H-8.

Vale ressaltar que, para a determinação das constantes de acoplamento, efetuou-se transformação de Gauss, que permite melhor separação dos sinais, facilitando a sua medida. Para execução deste tipo de transformação, bastante trabalhosa, mas muito eficiente, é necessário otimizar três parâmetros: LB (largura do linha), GB (amplitude de Gauss) e SI (número de pontos de memória).

Atribuídos os sinais no espectro de ^1H , o passo seguinte foi a atribuição dos sinais no espectro de ^{13}C . Repetiu-se, para os carbonos, o mesmo procedimento adotado anteriormente para os prótons: utilizando-se os dados disponíveis na literatura e aplicando-se a regra da aditividade, tentou-se atribuir os sinais do espectro.

A proximidade dos sinais dificultou a segura atribuição dos mesmos. A disponibilidade do espectro de próton corretamente atribuído, juntamente com o experimento COSY C-H, tornou possível a atribuição dos sinais correspondentes aos carbonos protonados, uma vez que este experimento fornece somente as correlações entre carbonos e prótons diretamente ligados.

Seguindo a seqüência inicial, o próximo experimento foi o espectro de ^{13}C totalmente acoplado. Além de este experimento fornecer todas as constantes de acoplamento C,H medidas durante este trabalho, ele também auxiliou, através da multiplicidade dos sinais, a atribuição dos carbonos quaternários.

Os carbonos-9 e carbonos-10, na série I, devido à presença dos três acoplamentos vicinais (C-9 com H-2, H-5 e H-7, e C-10 com H-3, H-6 e H-8) de magnitudes muito próximas, aparentam quartetos embora sejam, na verdade, dubletos de dubletos de dubletos. O carbono-1 e o carbono-4 foram reconhecidos pelos dois acoplamentos vicinais (interanel e intra-anel) com diferentes constantes de acoplamento. Percebeu-se, neste momento, a importância dos acoplamentos vicinais C,H na elucidação estrutural.

Nos derivados do 1,8-anidrido-naftálico (II), os carbonos quaternários também eram identificados com auxílio da multiplicidade dos sinais. Nestes compostos, porém, a posição 8 também era substituída. Desta forma, o carbono-10 perde um acoplamento vicinal, assemelhando-se a um triplete; porém, na realidade, é um dublete de dublete. O mesmo acontece com o C-1, que se desdobra em simples dublete.

Nem sempre, entretanto, a atribuição dos espectros de ^{13}C mostrou-se tão simples. Frequentemente, os sinais encontravam-se sobrepostos ou colapsados, dificultando a interpretação dos espectros e a atribuição dos sinais. Para resolver estes problemas, recorreu-se ao experimento de irradiação seletiva de prótons em espectro de ^{13}C ⁵⁰, que causa o desaparecimento de alguns acoplamentos C,H no espectro.

Por último, então, utilizou-se a técnica de irradiação seletiva de prótons em espectro de ^{13}C . Neste experimento, os prótons são irradiados com uma quantidade correta de energia, suficiente para desacoplá-los e, simultaneamente, não influenciar outros acoplamentos. Esta técnica exige muita atenção do operador para que possa escolher corretamente os sinais passíveis à irradiação e que forneçam maior número de informações. Nos compostos estudados durante este trabalho, a proximidade dos picos no espectro de ^1H limitou algumas vezes o uso desta técnica irradiação.

Com os espectros de ^{13}C acoplados e a irradiação seletiva de ^1H em espectro de ^{13}C , para facilitar as medidas das constantes de acoplamento, adotou-se a mesma metodologia aplicada anteriormente nos espectros de RMN de ^1H , através da multiplicação de Gauss.

3.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E DESCRIÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

Os compostos foram identificados através dos métodos espectroscópicos de RMN:

(1) *naftaleno*: (C_{10}H_8), P.M.: 128.17, p.f. teórico: 80 - 82°C, p.e. teórico: 217.7°C. Espectro de ^1H : Ref. 2. Espectro ^{13}C : Ref. 11.

(2) *4-Cloro-1-naftol*: ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}$) pureza: 99%, P.M.: 178.62, p.f. teórico: 120-121°C, p.f. exp.: 123°C. Espectro de ^1H (CDCl_3 , ppm): 5.29 (1H, s, OH); 6.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2); 7.36 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-3); 7.53 (1H, ddd, J = 8.3 Hz, 6.9 Hz, 1.5 Hz, H-7); 7.60 (1H, ddd,

$J = 8.3 \text{ Hz}$, 6.9 Hz , 1.5 Hz , H-6); 8.19 (1H, ddd, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1.5 Hz , 0.7 Hz , H-8); 8.20 (1H, ddd, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1.5 Hz , 0.7 Hz , H-5). Espectro ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 108.57 (d, $J = 159.2 \text{ Hz}$, C-2); 122.09 (dd, $J = 162.3 \text{ Hz}$, 7.1 Hz , C-8); 123.52 (ddd, $J = 9.7 \text{ Hz}$, 4.1 Hz , 0.3 Hz , C-4); 124.44 (dd, $J = 162.9 \text{ Hz}$, 7.0 Hz , C-5); 125.35 (ddd, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 6.9 Hz , 6.9 Hz , C-9); 125.71 (d, $J = 164.6 \text{ Hz}$, C-3); 126.01 (dd, $J = 161.1 \text{ Hz}$, 8.8 Hz , C-7); 127.56 (dd, $J = 160.8 \text{ Hz}$, 8.4 Hz , C-6); 131.52 (ddd, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 7.1 Hz , 6.3 Hz , C-10); 150.45 (ddd, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 3.8 Hz , 1.4 Hz , C-1). COSY H-H apresentou as seguintes correlações: H-2/H-3; H-5/H-6; H-5/H-7; H-5/H-8; H-6/H-7, H-6/H-8; ainda, um fraco sinal de correlação entre o H-2/H-7 e o H-3/H-6 foi observado. COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6; C-7/H-7; C-8/H-8.

(3) 4-Cloro-1-naftilamina: ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClN}$), pureza: 98%, P.M.: 177.63, p.f. teórico: $98-100^\circ\text{C}$, p.f. exp.: 100°C . Espectro de ^1H (CDCl_3 , ppm): 4.06 (2H, s, NH_2); 6.61 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-2); 7.32 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-3); 7.45 (1H, ddd, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 6.8 Hz , 1.4 Hz , H-7); 7.55 (1H, ddd, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 6.8 Hz , 1.4 Hz , H-6); 7.75 (1H, ddd, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1.4 Hz , 0.7 Hz , H-8); 8.21 (1H, ddd, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1.4 Hz , 0.7 Hz , H-5). Espectro ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 109.49 (d, $J = 158.2 \text{ Hz}$, C-2); 121.20 (dd, $J = 159.0 \text{ Hz}$, 6.9 Hz , C-8); 121.37 (dddd, $J = 10.5 \text{ Hz}$, 5.2 Hz , 5.2 Hz , 1.7 Hz , C-4); 124.57 (ddd, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6.8 Hz , 6.8 Hz , C-9); 125.01 (dd, $J = 162.1 \text{ Hz}$, 7.0 Hz , C-5); 125.48 (dd, $J = 163.5 \text{ Hz}$, 8.5 Hz , C-7); 126.37 (d, $J = 163.2 \text{ Hz}$, C-3); 126.90 (dd, $J = 160.9 \text{ Hz}$, 8.3 Hz , C-6); 131.10 (ddd, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6.2 Hz , 6.2 Hz , C-10); 141.40 (ddd, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 3.7 Hz , 1.3 Hz , C-1). COSY H-H apresentou as seguintes correlações: H-2/H-3; H-5/H-6; H-5/H-7; H-5/H-8; H-6/H-7, H-6/H-8; ainda, um fraco sinal de correlação entre o H-2/H-7 e o H-3/H-6 foi observado. COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6; C-7/H-7; C-8/H-8.

(4) 4-Nitro-1-naftilamina: ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) pureza: 97%, P.M.: 188.19, p.f. teórico: $190-193^\circ\text{C}$, p.f. exp.: $191-193^\circ\text{C}$. Espectro de ^1H (acetona- d_6 , ppm): 4.94 (2H, s, NH_2); 6.70 (1H, d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, H-2); 7.56 (1H, ddd, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 6.9 Hz , 1.3 Hz , H-7); 7.73 (1H, ddd, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 6.9 Hz , 1.3 Hz , H-6); 7.83 (1H, ddd, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1.3 Hz , 0.7 Hz , H-8); 8.39 (1H, d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, H-

3); 8.98 (1H, ddd, J = 8.8 Hz, 1.3 Hz, 0.7 Hz, H-5). Espectro ^{13}C (acetona- d_6 , ppm): 106.34 (d, J = 163.8 Hz, C-2); 122.26 (C-9); 123.45 (dd, J = 158.7 Hz, 7.4 Hz, C-8); 124.89 (dd, J = 165.8 Hz, 6.9 Hz, C-5); 126.12 (dd, J = 162.8 Hz, 8.6 Hz, C-7); 128.96 (C-10); 130.27 (d, J = 163.5 Hz, C-3); 130.80 (dddd, J = 8.0 Hz, 3.9 Hz, 3.9 Hz, 1.2 Hz, C-4); 130.80 (dd, J = 161.5 Hz, 8.2 Hz, C-6); 153.37 (ddd, J = 8.9 Hz, 3.9 Hz, 1.1 Hz, C-1). COSY H-H apresentou as seguintes correlações: H-2/H-3; H-5/H-6; H-5/H-7; H-5/H-8; H-6/H-7, H-6/H-8; ainda, um fraco sinal de correlação entre o H-2/H-7 e o H-3/H-6 foi observado. COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6; C-7/H-7; C-8/H-8.

(5) **Ácido 4-flúor-1-naftóico**: Ressalva: Para fins didáticos, será utilizada a nomenclatura comercial para este derivado, ou seja, ác. 1-flúor-4-naftóico. ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{FO}_2$) pureza: 98%, P.M.: 190.18, p.f. teórico: 224-227°C, p.f. exp.: 225°C. Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , ppm): 7.21 (1H, dd, J = 9.7 Hz, 8.2 Hz, H-2); 7.64 (1H, ddd, J = 8.3 Hz, 7.2 Hz, 1.7 Hz, H-7); 7.73 (1H, ddd, J = 8.7 Hz, 7.2 Hz, 1.6 Hz, H-6); 8.20 (1H, dddd, J = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 0.9 Hz, 0.8 Hz, H-8); 8.42 (1H, dd, J = 8.2 Hz, 5.8 Hz, H-3); 9.15 (1H, dddd, J = 8.7 Hz, 1.7 Hz, 1.0 Hz, 0.9 Hz, H-5); 13.30 (1H, s, COOH). Espectro ^{13}C (DMSO- d_6 , ppm): 108.94 (dd, J = 167.0 Hz, 20.4 Hz, C-2); 120.39 (ddd, J = 163.4 Hz, 6.5 Hz, 6.4 Hz, C-8); 123.05 (ddd, J = 15.7 Hz, 7.5 Hz, 4.6 Hz, C-9); 124.97 (dddd, J = 7.2 Hz, 3.7 Hz, 4.3 Hz, C-4); 125.92 (ddd, J = 165.5 Hz, 6.6 Hz, 3.3 Hz, C-5); 126.90 (ddd, J = 162.6 Hz, 8.6 Hz, 2.0 Hz, C-7); 128.77 (ddd, J = 162.2 Hz, 8.4 Hz, 0.9 Hz, C-6); 131.33 (dd, J = 165.3 Hz, 10.0 Hz, C-3); 132.70 (d, J = 5.2 Hz, C-10); 160.45 (dddd, J = 251.2 Hz, 11.1 Hz, 5.5 Hz, 4.2 Hz, C-1); 167.84 (d, J = 4.9 Hz, COOH). COSY H-H apresentou as seguintes correlações: H-2/H-3; H-5/H-6; H-5/H-7; H-5/H-8; H-6/H-7, H-6/H-8; ainda, um fraco sinal de correlação entre o H-2/H-7 e o H-3/H-6 foi observado. COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6; C-7/H-7; C-8/H-8.

(6) **Hidrocloreto de 4-Amônio-1-naftol**: ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClNO}$) pureza: 90%, P.M.: 195.65, p.f. teórico: 273°C, p.f. exp.: 270°C. Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , ppm): 6.99 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-2); 7.59 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-3); 7.59 (1H, ddd, J = 8.2 Hz, 6.8 Hz, 1.3 Hz, H-7); 7.67 (1H, ddd, J = 8.3 Hz, 6.8 Hz, 1.5 Hz, H-6); 8.01 (1H, ddd, J = 8.3 Hz, 1.3 Hz, 0.7 Hz, H-5); 8.25

(1H, ddd, J = 8.2 Hz, 1.5 Hz, 0.7 Hz, H-8); 10.69 (3H, s, NH₃⁺); 10.78 (1H, s, OH). Espectro ¹³C (DMSO-*d*₆, ppm): 106.67 (d, J = 151.8 Hz, C-2); 118.11 (dddd, J = 9.0 Hz, 4.1 Hz, 3.2 Hz, 1.3 Hz, C-4); 121.38 (d, J = 161.0 Hz, C-3); 121.60 (dd, J = 158.4 Hz, 7.3 Hz, C-5); 122.47 (dd, J = 162.9 Hz, 6.6 Hz, C-8); 124.68 (ddd, J = 6.9 Hz, 6.9 Hz, 6.9 Hz, C-9); 125.49 (dd, J = 162.0 Hz, 8.0 Hz, C-7); 127.00 (ddd, J = 6.5 Hz, 6.5 Hz, 6.5 Hz, C-10); 127.60 (dd, J = 160.9 Hz, 8.5 Hz, C-6); 153.34 (ddd, J = 6.5 Hz, 3.8 Hz, 1.3 Hz, C-1). COSY H-H apresentou as seguintes correlações: H-2/H-3; H-5/H-6; H-5/H-7; H-5/H-8; H-6/H-7, H-6/H-8; ainda, um fraco sinal de correlação entre o H-2/H-7 e o H-3/H-6 foi observado. NOESY-2D apresentou as seguintes correlações: H-2/OH; H-3/OH; H-5/OH; H-3/NH₃; H-5/NH₃. COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6; C-7/H-7; C-8/H-8.

(7) 1,8-Anidrido naftálico: (C₁₂H₆O₂) P.M.: 198.18, p.f. teórico: 267-269°C, p.f. exp.: 266-268°C. Espectro de ¹H (DMSO-*d*₆, ppm): 7.92 (2H, dd, J = 8.1 Hz, 7.4 Hz, H-3 e H-6); 8.53 (2H, dd, J = 7.4 Hz, 1.4 Hz, H-2 e H-7); 8.55 (2H, dd, J = 8.1 Hz, 1.4 Hz, H-4 e H-5). Espectro ¹³C (DMSO-*d*₆, ppm): 119.04 (d, J = 7.8 Hz, C-1 e C-8); 127.56 (d, J = 165.4 Hz, C-3 e C-6); 129.72 (C-9); 131.37 (C-10); 132.46 (dd, J = 165.6 Hz, 8.3 Hz, C-2 e C-7); 135.39 (ddd, J = 164.6 Hz, 7.4 Hz, 4.6 Hz, C-4 e C-5); 160.71 (d, J = 5.5 Hz, C=O). COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-4/H-4.

(8) 4-Nitro-1,8-anidrido naftálico: (C₁₂H₅NO₅) pureza: 95%, P.M.: 243.17, p.f. teórico: 227-229°C, p.f. exp.: 228°C. Espectro de ¹H (DMSO-*d*₆, ppm): 8.04 (1H, dd, J = 8.7 Hz, 7.3 Hz, H-6); 8.47 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2); 8.55 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-3); 8.57 (1H, dd, J = 7.3 Hz, 0.9 Hz, H-7); 8.67 (1H, dd, J = 8.7 Hz, 0.9 Hz, H-5). Espectro ¹³C (DMSO-*d*₆, ppm): 120.04 (d, J = 7.0 Hz, C-8); 122.88 (C-10); 124.08 (d, J = 7.0 Hz, C-1); 124.38 (d, J = 173.3 Hz, C-2); 129.79 (dd, J = 172.7 Hz, 6.6 Hz, C-5); 130.28 (d, J = 167.4 Hz, C-6); 130.58 (ddd, J = 6.5 Hz, 6.5 Hz, 6.5 Hz, C-9); 131.06 (d, J = 173.0 Hz, C-3); 133.19 (dd, J = 170.5 Hz, 8.2 Hz, C-7); 149.54 (dd, J = 7.7 Hz, 3.7 Hz, C-4); 159.44 (d, J = 4.6 Hz, C-12); 160.05 (d, J = 4.9 Hz, C-11). COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6 e C-7/H-7.

(9) 4-Amino-1,8-anidrido naftálico: (C₁₂H₇NO₃) P.M.: 213.20, p.f. exp.: 209°C. Espectro de ¹H (DMSO-*d*₆, ppm): 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3); 7.26 (1H, dd, J = 8.4 Hz, 7.3 Hz, H-6); 7.78 (2H, s, NH₂); 8.18 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-2); 8.42 (1H, dd, J = 7.3 Hz, 1.2 Hz, H-7); 8.68 (1H, dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, H-5). Espectro ¹³C (DMSO-*d*₆, ppm): 108.63 (dt, J = 162.6 Hz, 6.0 Hz, C-3); 118.16 (d, J = 7.6 Hz, C-8); 119.21 (dd, J = 6.4 Hz, 6.4 Hz, C-10); 120.14 (d, J = 7.7 Hz, C-1); 124.28 (d, J = 165.8 Hz, C-6); 130.60 (dd, J = 168.2 Hz, 7.2 Hz, C-5); 132.48 (C-9); 132.90 (dd, J = 165.5 Hz, 8.4 Hz, C-7); 135.80 (d, J = 161.9 Hz, C-2); 153.81 (dd, J = 8.6 Hz, 3.2 Hz, C-4); 160.23 (d, J = 3.6 Hz, C-11); 161.90 (d, J = 4.2 Hz, C-12). COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6 e C-7/H-7.

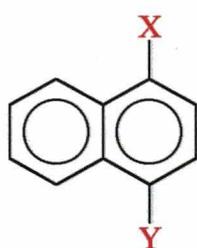
(10) 4-Bromo-1,8-anidrido naftálico: (C₁₂H₅BrO₃) pureza: 95%, P.M.: 277.08, p.f. teórico: 217-219°C, p.f. exp.: 215°C. Espectro de ¹H (DMSO-*d*₆, ppm): 8.03 (1H, dd, J = 8.3 Hz, 7.5 Hz, H-6); 8.25 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-3); 8.36 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-2); 8.60 (1H, dd, J = 7.5 Hz, 1.0 Hz, H-7); 8.61 (1H, dd, J = 8.3 Hz, 1.0 Hz, H-5). Espectro ¹³C (DMSO-*d*₆, ppm): 119.13 (d, J = 7.3 Hz, C-1); 119.88 (d, J = 7.8 Hz, C-8); 129.15 (d, J = 167.1 Hz, C-6); 129.97 (C-10); 130.55 (C-9); 130.68 (C-4); 131.68 (d, J = 172.1 Hz, C-3); 132.50 (d, J = 169.6 Hz, C-2); 133.20 (dd, J = 166.9 Hz, 8.3 Hz, C-7); 133.65 (dd, J = 165.4 Hz, 7.2 Hz, C-5); 160.21 (C-11 e C-12). COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6 e C-7/H-7.

(11) 4-Cloro-1,8-anidrido naftálico: (C₁₂H₅ClO₃) P.M.: 232.63, p.f. teórico: 207-210°C, p.f. exp.: 208-210°C. Espectro de ¹H (DMSO-*d*₆, ppm): 8.03 (1H, dd, J = 8.5 Hz, 7.3 Hz, H-6); 8.05 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-3); 8.43 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-2); 8.59 (1H, dd, J = 7.3 Hz, 1.0 Hz, H-7); 8.64 (1H, dd, J = 8.5 Hz, 1.0 Hz, H-5). Espectro ¹³C (DMSO-*d*₆, ppm): 118.53 (d, J = 7.5 Hz, C-1); 119.88 (d, J = 7.6 Hz, C-8); 128.01 (d, J = 172.8 Hz, C-3); 128.58 (dd, J = 8.5 Hz, 5.8 Hz, C-10); 128.95 (d, J = 166.8 Hz, C-6); 130.64 (C-4); 131.08 (dd, J = 165.6 Hz, 7.2 Hz, C-7); 132.48 (d, J = 170.6 Hz, C-2); 133.22 (dd, J = 166.9 Hz, 6.5 Hz, C-5); 138.54 (ddd, J = 9.8 Hz, 4.8 Hz, 4.8 Hz, C-9); 159.97 (d, J = 3.7 Hz, C-12); 160.27 (d, J = 4.5 Hz, C-11). COSY C-H apresentou as correlações: C-2/H-2; C-3/H-3; C-5/H-5; C-6/H-6 e C-7/H-7.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

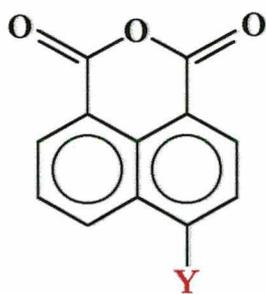
No presente trabalho, foram estudadas duas séries de compostos naftalênicos: 1,4-dissubstituídos (I) e derivados do 4-substituído-1,8-anidrido naftálico (II) (Fig. 21).

A escolha dos compostos levou em consideração a presença de substituintes nas posições 1 e 4 que apresentassem, preferencialmente, fortes ou moderados efeitos eletrônicos, com efeitos contrários na mesma molécula, para que se pudessem observar mudanças na distribuição eletrônica⁴⁶, desvios à regra da aditividade, enfim, um comportamento anômalo ao convencional.



I

I	X	Y
1	H	H
2	OH	Cl
3	NH ₂	Cl
4	NH ₂	NO ₂
5	F	CO ₂ H
6	OH	NH ₃ ⁺



II

II	Y
7	H
8	NO ₂
9	NH ₂
10	Br
11	Cl

Figura 21. Série I e II dos compostos estudados.

A seguir, apresentam-se os valores do deslocamento químico de RMN de ^1H e ^{13}C e das constantes de acoplamento H,H, C,H e C,F, determinadas neste trabalho, e avalia-se o comportamento destes sistema frente aos vários substituintes empregados.

4.1. ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS E CONSTANTES DE ACOPLAMENTO H,H EM ESPECTROS DE RMN ^1H

A Tabela 20 apresenta os valores dos deslocamentos químicos de RMN ^1H , e a Tabela 21, as constantes de acoplamento H,H dos compostos **1** a **6**.

Tabela 20. Deslocamento químico de ^1H dos naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos (ppm).

composto	X	Y	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8
1	H	H	7.52	7.52	7.92	7.52	7.52	7.92
2	OH ^a	Cl	6.70	7.36	8.20	7.60	7.53	8.19
3	NH ₂ ^b	Cl	6.61	7.32	8.21	7.55	7.45	7.75
4	NH ₂ ^c	NO ₂	6.70	8.39	8.98	7.73	7.56	7.83
5	F	CO ₂ H ^d	7.21	8.42	9.15	7.73	7.64	8.20
6	OH ^e	NH ₃ ^{+f}	6.99	7.59	8.01	7.67	7.59	8.25

^a OH = 5.29; ^b NH₂ = 4.06; ^c NH₂ = 4.94; ^d CO₂H = 13.30; ^e OH = 10.78; ^f NH₃⁺ = 10.69

Os sinais dos espectros de próton foram atribuídos, utilizando-se as constantes de acoplamento H,H como ferramenta auxiliar. Os prótons H-2 e H-3 apresentam-se como simples dubletes, tratando-se de um sistema de spin AB, sem nenhum outro acoplamento além do $^3\text{J}(\text{H-2},\text{H-3})$. O composto **5**, que possui flúor como substituinte, apresentou, ainda, um desdobramento adicional devido ao acoplamento H,F. Neste caso, os sinais correspondem a uma sistema de spin ABX.

Os prótons 5, 6, 7 e 8 formam um sistema de spin ABCD, e a diferença dos valores de acoplamentos entre eles facilita a atribuição dos sinais. Os prótons *peri* (H-5 e H-8) apresentam acoplamento *orto*, *meta* e *para* (dublete de dublete de dublete); os prótons H-6 e H-7, dois acoplamentos *orto*, com magnitudes diferentes, e um acoplamento *meta* (dublete de dublete de dublete). O composto **5** apresentou, ainda, os acoplamentos $^4\text{J}(\text{H-8},\text{F})$ e $^5\text{J}(\text{H-5},\text{F})$.

Tabela 21. Constantes de acoplamento H-H dos naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos (Hz).

Composto	1	2	3	4	5	6
X	H	OH	NH ₂	NH ₂	F ^a	OH
Y	H	Cl	Cl	NO ₂	CO ₂ H	NH ₃ ⁺
³ J(H-2,H-3)	6.8	8.0	8.0	8.6	8.2	8.1
³ J(H-5,H-6)	8.3	8.3	8.4	8.8	8.7	8.3
³ J(H-6,H-7)	6.8	6.9	6.8	6.9	7.2	6.8
³ J(H-7,H-8)	8.3	8.3	8.3	8.4	8.3	8.2
⁴ J(H-5,H-7)	1.2	1.5	1.4	1.3	1.7	1.3
⁴ J(H-6,H-8)	1.2	1.5	1.4	1.3	1.6	1.5
⁵ J(H-5,H-8)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.7

^a ³J(H-2,F) = 9.7; ⁴J(H-3,F) = 5.8; ⁵J(H-5,F) = 1.0; ⁴J(H-8,F) = 0.8

As Tabelas 22 e 23 apresentam, respectivamente, os deslocamentos químicos de RMN ¹H e as constantes de acoplamento H,H da série II dos compostos estudados.

Os espectros dos derivados dos anidridos naftálicos apresentam um sistema isolado de spin AB, devido ao acoplamento do próton H-2 com o H-3, e um segundo sistema ABC, formado pelos prótons H-5, H-6 e H-7. O próton H-6 desdobra-se em dubletes de dubletes, devido aos seus dois acoplamentos *orto*, com diferentes magnitudes. Os prótons H-5 e H-7 apresentam um acoplamento *orto* e um *meta*, configurando dublete de dublete.

Tabela 22. Deslocamento químico de ¹H dos derivados 4-Y-1,8-anidrido-naftálico (ppm).

Composto	Y	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7
7	H	8.53	7.92	8.55	7.92	8.53
8	NO ₂	8.47	8.55	8.67	8.04	8.57
9	NH ₂ ^a	8.18	6.87	8.68	7.26	8.42
10	Br	8.36	8.25	8.61	8.03	8.60
11	Cl	8.43	8.05	8.64	8.03	8.59

^a NH₂ = 7.78

Tabela 23. Constantes de acoplamento H,H dos derivados 4-Y-1,8-anidrido-naftálico (Hz).

Composto	7	8	9	10	11
Y	H	NO ₂	NH ₂	Br	Cl
³ J(H-2,H-3)	7.4	8.0	8.5	7.9	7.9
³ J(H-5,H-6)	8.1	8.7	8.4	8.3	8.5
³ J(H-6,H-7)	7.4	7.3	7.3	7.5	7.3
⁴ J(H-7,H-5)	1.5	0.9	1.2	1.0	1.0

O valor da constante de acoplamento no naftaleno entre os prótons-β é 6.8 Hz. Nas duas séries estudadas, observou-se que o acoplamento entre os prótons H-2 e H-3 aumenta consideravelmente em relação ao naftaleno não substituído. No composto **4**, no qual se observa a maior diferença, ela chega a 1.8 Hz. O principal motivo deste aumento é a diminuição do comprimento de ligação, causada pelo rearranjo eletrônico devido à presença dos substituintes. Embora fosse esperada, não se obteve boa correlação entre o comprimento de ligação C₂-C₃ e o ³J(H-2,H-3), provavelmente devido à influência de outros fatores sobre o valor da constante de acoplamento, como por exemplo, a eletronegatividade do substituinte.

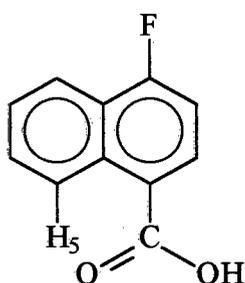


Figura 22. Estrutura do ácido 1-Flúor-4-naftóico.

O deslocamento químico dos prótons aromáticos em estudo apresenta-se na faixa de 6.61 ppm, no composto **3**, devido ao efeito *orto* do grupo amino, a 9.15 ppm, correspondente ao H-5 no composto **5**. Esta grande desblindagem do H-5, em **5**, é causada pelo efeito anisotrópico da carbonila do grupo carboxila, que envolve espacialmente o H-5 (Fig. 22). O grupo nitro, através do efeito anisotrópico, causa a desblindagem do próton *peri* nos compostos **4** ($\delta_H = 8.98$) e **8** ($\delta_H = 8.67$).

O deslocamento químico dos prótons nas posições 6 e 7 é pouco influenciado pelo substituinte, porque eles se encontram no anel não substituído e distantes do substituinte.

4.2. ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS E CONSTANTES DE ACOPLAMENTO C,H EM ESPECTROS DE RMN ¹³C

4.2.1. DESLOCAMENTO QUÍMICO ¹³C

A faixa de deslocamento químico para os sinais de carbono-13 dos compostos estudados, está compreendida entre 106.34 ppm, relativo ao C-2 no composto 4, e 160.45 ppm, relativo ao C-1 no composto 5.

A Tabela 24 apresenta os valores de deslocamento químico de RMN ¹³C dos derivados naftalênicos 1-X-4-Y-dissubstituídos (I), e a Tabela 25 corresponde aos derivados do 4-Y-1,8-anidrido-naftálico (II), atribuídos neste trabalho.

Tabela 24. Deslocamento químico ¹³C dos naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos (ppm).

Composto	1	2	3	4	5	6
X	H	OH	NH ₂	NH ₂	F	OH
Y	H	Cl	Cl	NO ₂	CO ₂ H ^a	NH ₃ ⁺
C-1	127.7	150.45	141.40	153.37	160.45	153.34
C-2	125.6	108.57	109.49	106.34	108.94	106.67
C-3	125.6	125.71	126.37	130.27	131.33	121.38
C-4	127.7	123.52	121.37	130.80	124.97	118.11
C-5	127.7	124.44	125.01	124.89	125.92	121.60
C-6	125.6	127.56	126.90	130.80	128.77	127.60
C-7	125.6	126.01	125.48	126.12	126.90	125.49
C-8	127.7	122.09	121.20	123.45	120.39	122.47
C-9	133.3	125.35	124.57	122.26	123.05	124.68
C-10	133.3	131.52	131.10	128.96	132.70	127.00

^a CO₂H = 167.84.

Tabela 25. Deslocamento químico ^{13}C dos 4-Y-1,8-anidridos-naftálicos (ppm).

Composto	7	8	9	10	11
Y	H	NO ₂	NH ₂	Br	Cl
C-1	119.04	124.08	120.14	119.13	118.53
C-2	132.46	131.06	135.80	132.50	132.48
C-3	127.56	124.38	108.63	131.68	128.01
C-4	135.39	149.54	153.81	130.68	130.64
C-5	135.39	129.79	130.60	133.65	133.22
C-6	127.56	130.28	124.28	129.15	128.95
C-7	132.46	133.19	132.90	133.20	131.08
C-8	119.04	120.14	118.16	119.93	119.88
C-9	129.72	130.58	132.48	130.55	138.54
C-10	131.37	122.88	119.21	129.97	128.58
C-11	160.71	160.15	160.23	160.21	160.27
C-12	160.71	159.44	161.90	160.21	159.97

No composto **6**, o efeito da corrente elétrica intramolecular causa o deslocamento químico a campo alto dos carbonos 3 e 4. O grupo amônio causa deslocalização da nuvem eletrônica, aumentando a densidade eletrônica do carbono nestas posições. A blindagem do carbono-3 no composto **8** é explicada também pelo efeito da corrente elétrica intramolecular, que polariza a ligação C-H, aumentando a densidade eletrônica e a blindagem do carbono, como observada no nitrobenzeno.

Conforme citado anteriormente, as interações eletrônicas entre os substituintes não são consideradas para o cálculo do deslocamento químico quando se aplica o critério da aditividade. Conseqüentemente, a comparação entre os valores calculados teoricamente e os obtidos experimentalmente fornece resultados que podem ser usados na observação da existência de rearranjos eletrônicos intramoleculares.

Para observar os desvios causados pelos rearranjos eletrônicos a partir das medidas de deslocamento químico, construíram-se as Tabelas 26 a 31. Elas apresentam o

deslocamento químico do naftaleno e o deslocamento químico dos naftalenos monossustituídos retirados da literatura. Seguindo o critério da aditividade, calculou-se teoricamente o valor do deslocamento químico de cada carbono (quinta coluna), comparando-o ao valor encontrado experimentalmente (sexta coluna). Comparando-se os dois últimos valores, obtém-se o desvio ao critério da aditividade, que reflete os rearranjos presentes na molécula. Na última coluna, o sinal negativo corresponde à maior blindagem que o esperado, e o sinal positivo significa desblindagem.

No composto 2 (Tabela 26) e 3 (Tabela 27), observam-se apenas pequenos desvios à regra da aditividade. O maior desvio é observado no carbono-4, em ambos compostos. O efeito *para* do grupo hidroxila (2) e do grupo amino (3), presentes na posição 1, causa uma blindagem do carbono-4 maior que o esperado.

Tabela 26. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 2.

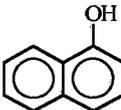
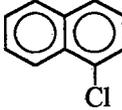
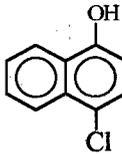
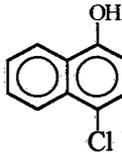
				 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	127.7	151.5	128.2	152.0	150.45	-1.55
C-2	125.6	108.7	126.6	109.7	108.57	-1.13
C-3	125.6	125.8	126.9	127.1	125.71	-1.39
C-4	127.7	120.7	132.1	125.1	123.52	-1.58
C-5	127.7	127.6	124.6	124.5	124.44	-0.06
C-6	125.6	126.4	128.0	128.8	127.56	-1.24
C-7	125.6	125.2	127.6	127.2	126.01	-1.19
C-8	127.7	121.4	129.1	122.8	122.09	-0.71
C-9	133.3	124.3	135.5	126.5	125.35	-1.15
C-10	133.3	134.6	131.4	132.7	131.52	-1.18

Tabela 27. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 3.

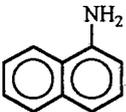
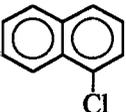
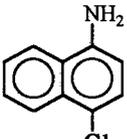
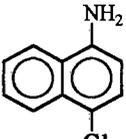
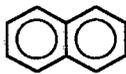
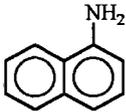
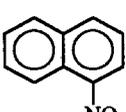
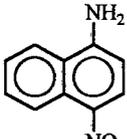
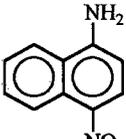
				 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	127.7	142.0	128.2	142.5	141.40	-1.10
C-2	125.6	109.4	126.6	110.4	109.49	-0.91
C-3	125.6	126.2	126.9	127.5	126.37	-1.13
C-4	127.7	118.7	132.1	123.1	121.37	-1.73
C-5	127.7	128.3	124.6	125.2	125.01	-0.19
C-6	125.6	125.6	128.0	128.0	126.90	-1.10
C-7	125.6	124.6	127.6	126.6	125.48	-1.12
C-8	127.7	120.7	129.1	122.1	121.20	-0.90
C-9	133.3	123.4	135.5	125.6	124.57	-1.03
C-10	133.3	134.3	131.4	132.4	131.10	-1.30

Tabela 28. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 4.

				 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	127.7	142.0	134.5	148.8	153.37	4.57
C-2	125.6	109.4	123.9	107.7	106.34	-1.36
C-3	125.6	126.2	123.8	124.4	130.27	5.87
C-4	127.7	118.7	146.5	137.5	130.80	-6.70
C-5	127.7	128.3	122.9	123.5	124.89	1.39
C-6	125.6	125.6	129.3	129.3	130.80	1.50
C-7	125.6	124.6	127.2	126.2	126.12	-0.08
C-8	127.7	120.7	128.5	121.5	123.45	1.95
C-9	133.3	123.4	134.2	124.3	122.26	-2.04
C-10	133.3	134.3	124.9	125.9	128.96	3.06

No composto 4 (Tabela 28), os valores de desvios à regra da aditividade são maiores, chegando a, aproximadamente, 7.0 ppm. Observa-se, neste caso, claramente, o efeito *para* do substituinte. A frequência de ressonância do carbono-1 está 4.57 ppm mais alta do que o esperado. Este deslocamento é causado pelo efeito *para* do grupo nitro, que desblinda nesta posição. O carbono-4, por sua vez, desloca-se 6.70 ppm a campo mais alto devido ao efeito *para* do grupo amino (blindagem).

Tabela 29. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 5.

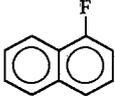
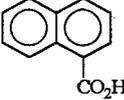
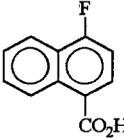
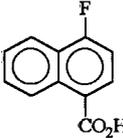
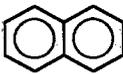
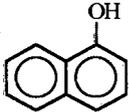
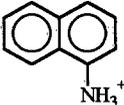
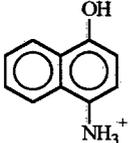
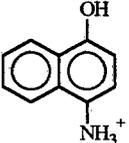
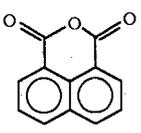
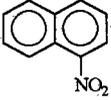
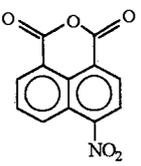
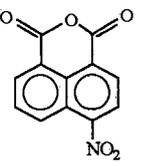
				 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	127.7	159.4	134.1	165.8	160.45	-5.35
C-2	125.6	110.2	125.5	110.1	108.94	-1.16
C-3	125.6	126.6	131.2	132.2	131.33	-0.87
C-4	127.7	124.7	128.0	125.0	124.97	-0.03
C-5	127.7	128.5	126.7	127.5	125.92	-1.76
C-6	125.6	127.8	128.3	130.5	128.77	-1.73
C-7	125.6	127.2	127.0	128.6	126.90	-1.70
C-8	127.7	120.8	129.4	122.5	120.39	-2.11
C-9	133.3	124.3	134.9	125.9	123.05	-2.85
C-10	133.3	135.9	132.3	134.9	132.70	-2.20

Tabela 30. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 6.

				 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	127.7	151.5	131.4	155.20	153.34	-1.86
C-2	125.6	108.7	125.0	108.06	106.67	-1.39
C-3	125.6	125.8	121.3	121.50	121.38	-0.12
C-4	127.7	120.7	124.2	117.22	118.11	0.89
C-5	127.7	127.6	119.0	118.99	121.60	2.61
C-6	125.6	126.4	128.7	129.51	127.60	-1.91
C-7	125.6	125.2	128.0	127.57	125.49	-2.08
C-8	127.7	121.4	129.4	123.08	122.47	-0.61
C-9	133.3	124.3	134.8	125.77	124.68	-1.09
C-10	133.3	134.6	126.2-	127.47	127.00	-0.47

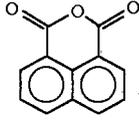
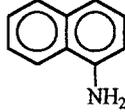
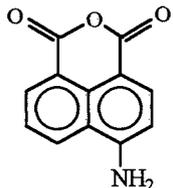
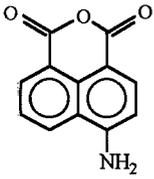
O mesmo procedimento adotado na série I, para observar desvios ao critério da aditividade, é adotado para os compostos da série II (Tabelas 31 a 34). Os valores de deslocamento químico do 1,8-anidrido naftálico foram determinados por este trabalho.

Tabela 31. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto **8**.

			 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	119.04	134.5	125.84	124.08	-1.76
C-2	132.46	123.9	130.76	131.06	0.30
C-3	127.56	123.8	125.76	124.38	-1.38
C-4	135.39	146.5	154.19	149.54	-4.65
C-5	135.39	122.9	130.59	129.79	-0.80
C-6	127.56	129.3	131.26	130.28	-0.98
C-7	132.46	127.2	134.06	133.19	-0.87
C-8	119.04	128.5	119.84	120.14	0.30
C-9	129.72	134.2	130.62	130.58	-0.04
C-10	131.37	124.9	122.97	122.88	-0.09

A Tabela 31 mostra uma blindagem do carbono-4 (4.65 ppm) maior que o esperado, provavelmente devido ao efeito da corrente elétrica intramolecular. Se considerarmos os efeitos eletrônicos, o carbono-4 deveria estar mais desblindado uma vez que o grupo nitro possui forte efeito - M.

Tabela 32. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 9.

					$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
			calculado	experimental	
C-1	119.04	118.7	110.04	120.14	10.10
C-2	132.46	126.2	133.06	135.80	2.74
C-3	127.56	109.4	114.36	108.63	-5.73
C-4	135.39	142.0	149.69	153.81	4.12
C-5	135.39	120.7	128.39	130.60	2.21
C-6	127.56	124.6	126.56	124.28	-2.28
C-7	132.46	125.6	132.46	132.90	0.44
C-8	119.04	128.3	119.64	118.16	-1.48
C-9	129.72	134.3	130.76	132.48	1.72
C-10	131.37	123.4	121.47	119.21	-2.26

Os maiores desvios ao critério da aditividade foram observados no composto 9. O carbono-1 está, aproximadamente, 10 ppm mais desblindado que o esperado. Um dos fatores desta discrepância é a existência de rearranjos eletrônicos, representados pelas estruturas quinóides (Fig. 23).

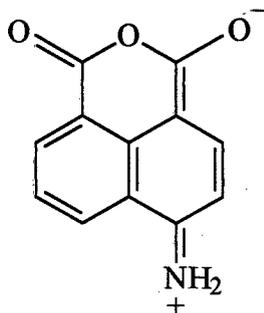
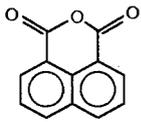
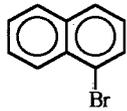
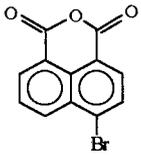
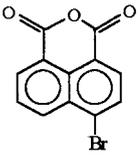


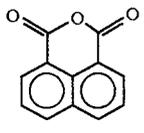
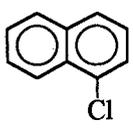
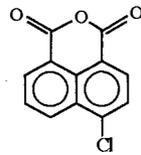
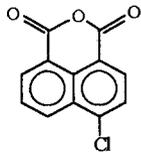
Figura 23. Estrutura quinóide do 4-Amino-1,8-anidrido naftálico.

Tabela 33. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 10.

			 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	119.04	128.9	118.84	119.13	0.29
C-2	132.46	127.1	132.56	132.50	-0.06
C-3	127.56	130.7	131.46	131.68	0.22
C-4	135.39	122.9	130.29	130.68	0.39
C-5	135.39	127.3	134.39	133.65	-0.74
C-6	127.56	128.2	128.86	129.15	0.29
C-7	132.46	127.5	133.16	133.20	0.04
C-8	119.04	129.2	119.24	119.93	0.69
C-9	129.72	135.5	130.62	130.55	-0.07
C-10	131.37	132.6	129.67	129.97	0.30

No composto 10, observam-se pequenos desvios ao critério da aditividade. Entretanto, no composto 11, substituído pelo Cloro, observam-se grandes desvios no carbono-4 e no carbono-9.

Tabela 34. Aplicação do critério da aditividade para o cálculo do deslocamento químico (ppm) do composto 11.

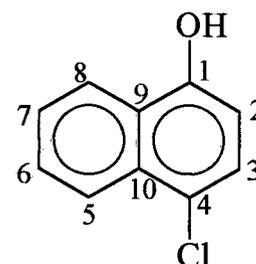
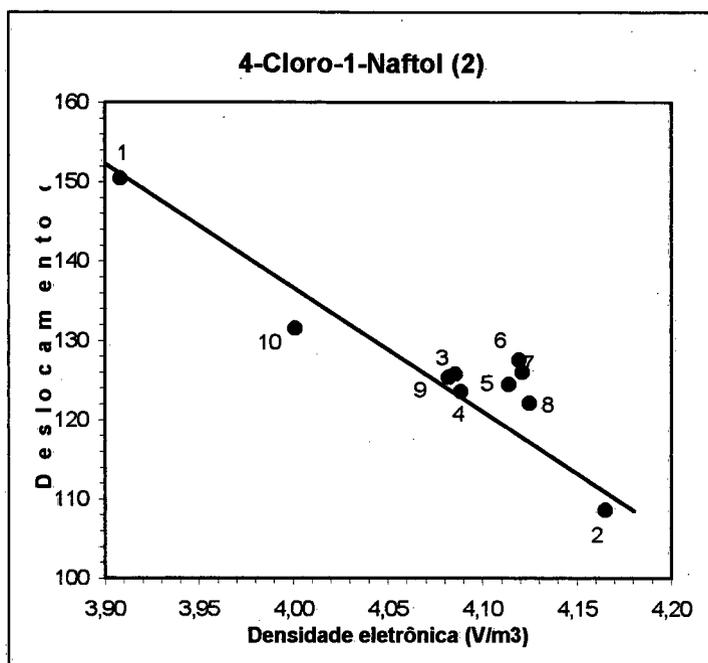
			 calculado	 experimental	$\Delta\delta = \delta_{\text{exp.}} - \delta_{\text{calc.}}$
C-1	119.04	128.2	119.54	118.53	-1.01
C-2	132.46	126.6	133.46	132.48	-0.98
C-3	127.56	126.9	128.86	128.01	-0.85
C-4	135.39	132.1	139.79	130.64	-9.15
C-5	135.39	124.6	132.29	133.22	0.93
C-6	127.56	128.0	129.96	128.95	-1.01
C-7	132.46	127.6	134.46	131.08	-3.38
C-8	119.04	129.1	120.44	119.88	-0.56
C-9	129.72	135.5	131.92	138.54	6.62
C-10	131.37	131.4	129.47	128.58	-0.89

Via de regra, pode-se concluir que, segundo o observado nos compostos estudados, os carbonos substituídos, normalmente, não seguem a regra da aditividade, principalmente se os substituintes nas posições 1 e 4 possuírem efeitos fortes. Os Carbonos 2, 3, 9 e 10 também apresentaram, em alguns casos, desvios à regra, influenciados pelo efeito *orto* do substituinte. Nestes casos, o comportamento dos derivados di- e trissubstituídos assemelha-se ao comportamento do naftaleno monossubstituído.

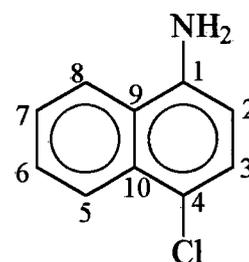
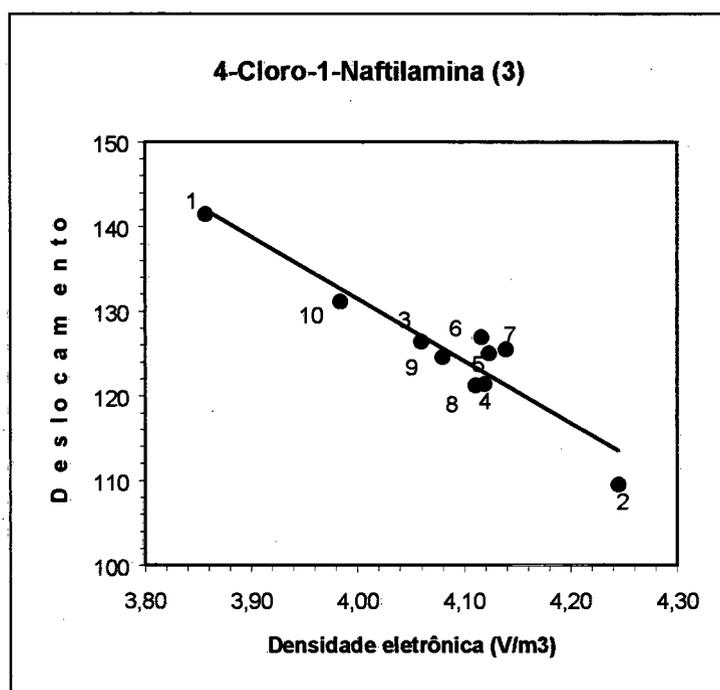
Os carbonos 6 e 7 não apresentaram pronunciados desvios à regra da aditividade, uma vez que os efeitos dos substituintes diminuem com a distância.

A densidade eletrônica no núcleo de carbono é responsável pela blindagem sofrida por este, que se reflete no deslocamento químico. Calcularam-se as densidades eletrônicas dos carbonos para os compostos 1 a 11, as quais foram correlacionadas com o correspondente deslocamento químico. Nos derivados 2, 3, 9 e 11, obteve-se boa correlação (Fig. 24a - 24d), enquanto para os demais compostos a relação não foi satisfatória. Os cálculos teóricos de densidade eletrônica são otimizados para condições a

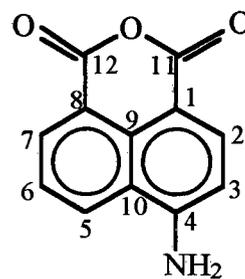
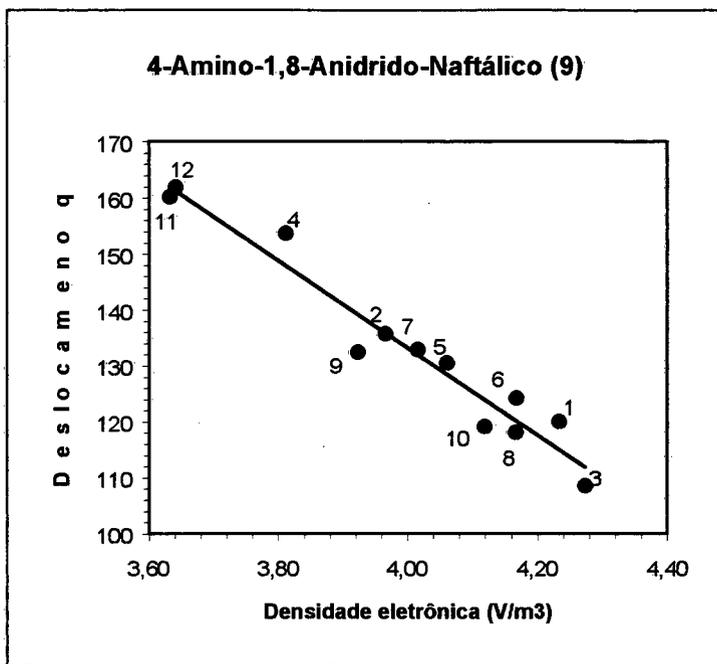
vácuo. Supõe-se que, em solução, possam entrar em jogo algumas variáveis não consideradas, o que justifica os desvios observados nesta classe de compostos.



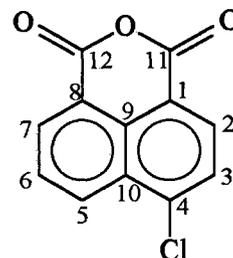
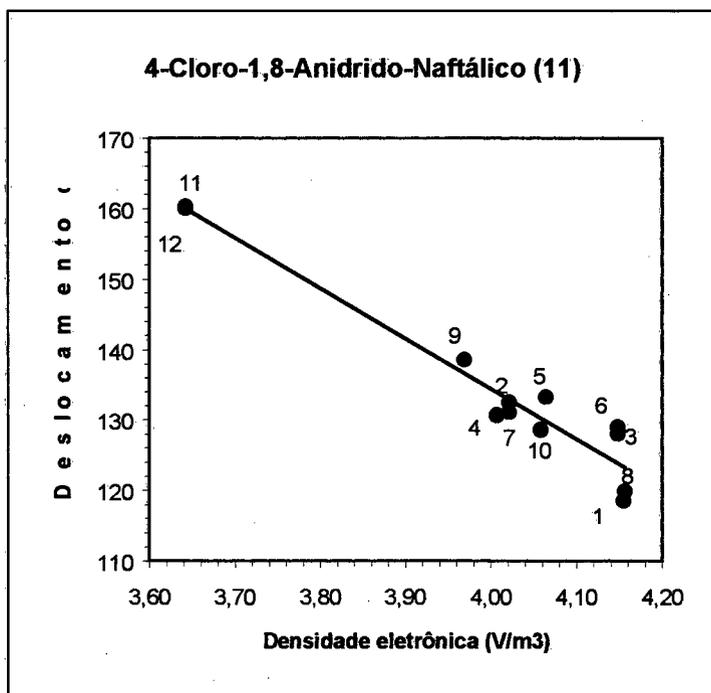
a



b



c



d

Figura 24. Correlação: Densidade eletrônica versus deslocamento químico (ppm).

Uma observação prática importante, que auxilia na atribuição dos sinais em compostos substituídos com o grupo amino, é de que o carbono diretamente ligado a ele apresenta um aumento na intensidade quando comparado aos outros carbonos quaternários. Isto se deve ao momento quadrupolar do nitrogênio, que auxilia no mecanismo de relaxação, causando aumento na intensidade do sinal ⁴⁷. O Br, através do mesmo efeito, causou aumento na intensidade de sinal no C-4 do composto **10**.

Na série **II**, a carbonila do anidrido (C-11), ligada ao anel substituído, mesmo quando localizada cinco ligações distante do substituinte Y, sofre influência do mesmo, refletida na variação do deslocamento químico (Fig. 25). No composto **8**, em que o grupo nitro está presente, a carbonila ligada ao anel substituído está 0.71 ppm a campo mais baixo que a carbonila ligada ao anel não substituído. No composto **9**, o grupo amino provoca, na carbonila, blindagem de 1.67 ppm. A presença de substituintes cloro e bromo causa menor efeito sobre o deslocamento químico da carbonila. No composto **10**, em que o cloro é o substituinte, nenhuma mudança no deslocamento da carbonila é observada; já, para o substituinte Br (**11**), pequena diferença é observada, 0.3 ppm.

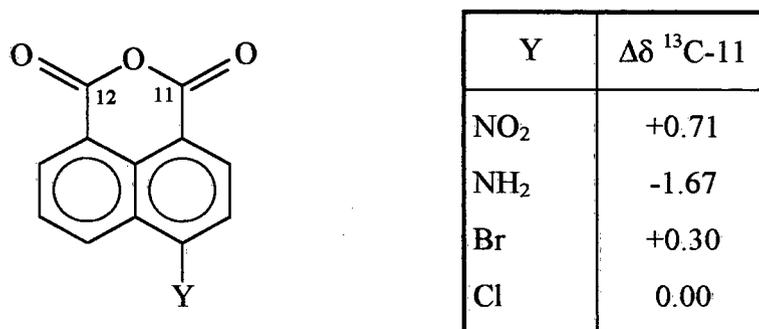


Figura 25. Influência do substituinte Y sobre o valor do deslocamento químico da carbonila (C-11).

4.2.2. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO HETERONUCLEAR

4.2.2.1. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DIRETO C,H E FATORES QUE A INFLUENCIAM

Comparando-se, qualitativamente, os dados da Tabela 15 (acoplamentos em naftalenos monossustituídos) e das Tabelas 35 e 36, correspondentes aos compostos di- e trissustituídos, observam-se as mesmas variações no valor da constante de acoplamento.

Os compostos estudados substituídos com halogênios apresentam aumento no valor da constante de acoplamento do carbono *orto*, mas não se pode concluir que o aumento da constante de acoplamento direto C,H é diretamente proporcional à eletronegatividade do substituinte. O maior aumento, de 7.5 Hz, é observado para o carbono 2 no composto 5, com substituinte Flúor. Os compostos 11 e 10, que possuem substituinte Cl e Br na posição 4, respectivamente, mostram aumento de 7.4 Hz e 6.7 Hz para o carbono 3 (Fig. 26). Nos compostos 2 e 3, que possuem substituinte Cl na posição 4, o aumento é de 5.14 Hz e 3.74 Hz para o carbono 3. Nos compostos 11 e 10, os substituintes Cl e Br causam aumento na constante de acoplamento na posição *meta* e um pequeno aumento na posição *peri*. O mesmo efeito é observado no carbono *peri* para o composto 5.

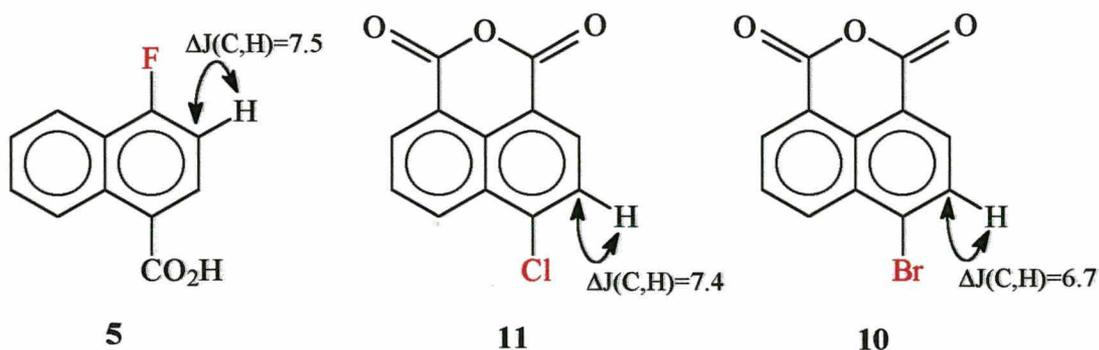


Figura 26. Variação da constante de acoplamento direto C,H em derivados halogenados.

A literatura³⁷ cita que o grupo hidróxi, em naftalenos α -substituídos, causa aumento na magnitude da constante de acoplamento direto no carbono *peri*. Nos dois exemplos estudados em que o grupo hidróxi está presente, compostos 2 e 6, este efeito é observado, sendo o aumento, aproximadamente, de 4.0 Hz.

Os efeitos dos grupos nitro e amino sobre o acoplamento direto são facilmente observados nos compostos **8** e **9**. Quando subtraído o efeito do anidrido naftálico da constante de acoplamento dos anidridos naftálicos substituídos, observa-se claramente que o grupo nitro causa aumento na constante nas posições *orto*, *meta* e *peri*. O contrário é observado quando o substituinte é NH₂, pois os acoplamentos nas posições *orto* e *meta* sofrem diminuição no valor da constante de acoplamento. Comportamento contrário ao descrito na literatura, conforme Tabela 15, é observado no C-5 (*peri* ao NH₂), no composto **9**: nele era esperado uma diminuição no acoplamento; todavia, experimentalmente, observou-se aumento de 3.6 Hz.

Os compostos que apresentam carbonila na molécula, tais como o grupo carboxílico (**5**) e os anidridos naftálicos (**7**, **8**, **9**, **10** e **11**), mostram em todos os casos aumento na constante de acoplamento nas posições *orto*, *meta*, *para* e *peri*.

As variações provocadas pelos substituintes nas posições 6 e 7 são muito pequenas, o que limita a utilização dessa medida como auxiliar na elucidação estrutural nas posições mais distantes ao substituinte.

O efeito do substituinte na posição *peri* pode ser usado como ferramenta importante na elucidação estrutural para diferenciação do carbono-5 e do carbono-8 (Fig. 27). No composto **4**, por exemplo, observa-se claramente o aumento do acoplamento de, aproximadamente, 7 Hz na posição *peri* ao grupo nitro e, nenhum efeito na posição *peri* ao grupo amino. Os compostos **2** e **3**, com Cloro na posição 4, apresentam a mesma tendência no carbono *peri* (C-5), ou seja, aumento do acoplamento, que também é observado no composto **11**.

Tabela 35. Constante de acoplamento direto C,H em naftalenos 1,4-dissubstituídos(Hz) (diferença relativa ao naftaleno).

Compostos	X	Y	¹ J(C-2,H-2)	¹ J(C-3,H-3)	¹ J(C-5,H-5)	¹ J(C-6,H-6)	¹ J(C-7,H-7)	¹ J(C-8,H-8)
1	H	H	159.46	159.46	158.82	159.46	159.46	158.82
2	OH	Cl	159.2 (-0.26)	164.6 (5.14)	162.9 (4.08)	160.8 (1.34)	161.1 (1.64)	162.3 (3.48)
3	NH ₂	Cl	158.2 (-1.26)	163.2 (3.74)	162.1 (3.28)	160.9 (1.44)	163.5 (4.04)	159.0 (0.18)
4	NH ₂	NO ₂	163.8 (4.34)	163.5 (4.04)	165.8 (6.98)	161.5 (2.04)	162.8 (3.34)	158.7 (-0.12)
5	F	CO ₂ H	167.0 (7.54)	165.3 (5.84)	165.5 (6.68)	162.2 (2.74)	162.6 (3.14)	163.4 (4.58)
6	OH	NH ₃ ⁺	151.8 (-7.66)	161.0 (1.54)	158.4 (-0.42)	160.9 (1.44)	162.0 (2.54)	162.9 (4.08)

Tabela 36. Constantes de acoplamento direto C,H em 4-Y-1,8-anidrido-naftálico (Hz) (diferença relativa ao 1,8-anidrido-naftálico).

Composto	Y	$^1J(C-2,H-2)$	$^1J(C-3,H-3)$	$^1J(C-5,H-5)$	$^1J(C-6,H-6)$	$^1J(C-7,H-7)$
7	H	165.6	165.4	164.6	165.4	165.6
8	NO ₂	173.3 (7.7)	173.0 (7.6)	172.7 (8.1)	167.4 (2.0)	170.5 (4.9)
9	NH ₂	161.9 (-3.7)	162.6 (-2.8)	168.2 (3.6)	165.8 (0.4)	165.5 (-0.1)
10	Br	169.6 (4.0)	172.1 (6.7)	165.4 (0.8)	167.1 (1.7)	166.9 (1.3)
11	Cl	170.6 (5.0)	172.8 (7.4)	166.9 (2.3)	166.8 (1.4)	165.6 (0.0)

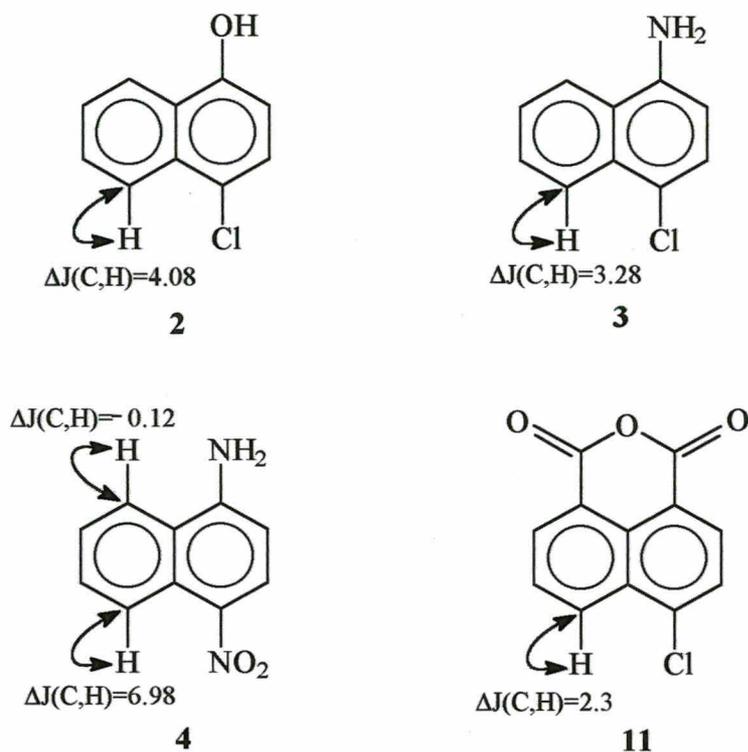


Figura 27. Variação do $^1J(\text{C,H})$ na posição *peri*.

Em alguns casos, os efeitos causados pelos substituintes sobre a constante de acoplamento mostram-se aditivos (Fig. 28). No composto **8**, o grupo nitro causa aumento no valor da constante de acoplamento, de 7.7 Hz e 7.6 Hz no C-2 e C-3, respectivamente. No composto **9**, observa-se efeito contrário, diminuindo de 3.7 Hz e 2.8 Hz as constantes de acoplamento nos mesmos carbonos. Os mesmos efeitos são observados, experimentalmente, na 4-nitro-1-naftilamina (**4**): o carbono 2 apresenta um aumento na constante de 4.3 Hz em relação ao naftaleno e o C-3, um aumento de 4.0 Hz. Somando-se os efeitos causados nos compostos **8** e **9** nos respectivos carbonos, observa-se que os efeitos são aditivos. Para o C-2, calcula-se um aumento de 3.9 Hz e, no C-3, 4.9 Hz, um aumento muito próximo do encontrado.

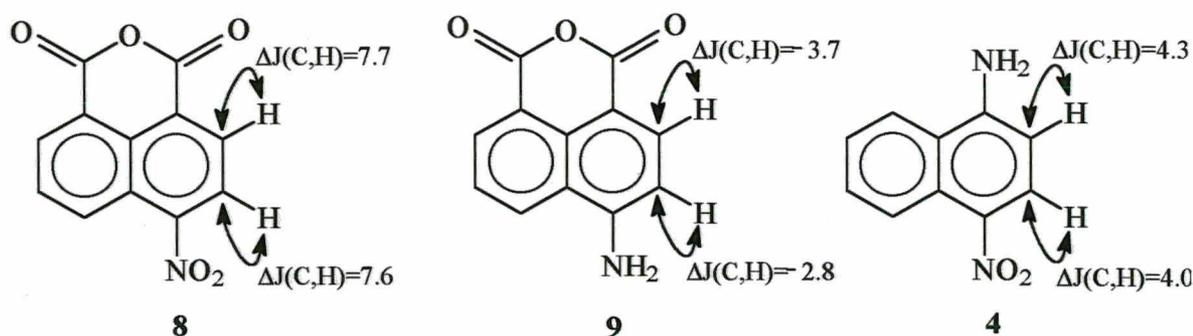


Figura 28. Aditividade no valor da constante de acoplamento direto C,H.

Outro exemplo que segue a regra da aditividade no valor da constante de acoplamento é o composto 4-cloro-1-naftilamina (**3**). Somados os efeitos do Cl e do NH₂ sobre o acoplamento ¹J(C-3,H-3), espera-se um aumento 3.7 Hz, que concorda com o encontrado experimentalmente.

Chertkov e Sergeyev⁴⁸ propuseram que o aumento de 0.02 Å no comprimento da ligação C-H causaria um aumento aproximado de 2 Hz na constante de acoplamento direto C,H. Pelos dos cálculos teóricos do comprimento de ligação feitos com o programa MOPAC, a variação no comprimento da ligação sempre foi menor que 0.02Å, e a constante de acoplamento apresentou variações maiores. Possivelmente, este efeito se encontre mascarado devido a sua pequena magnitude, perante a outros efeitos.

4.2.2.2. CONSTANTE DE ACOPLAMENTO VICINAL C,H E FATORES QUE A INFLUENCIAM

Considerando a multiplicidade dos sinais, o acoplamento vicinal carbono-próton mostrou-se importante na atribuição dos sinais do espectro, principalmente dos carbonos quaternários⁴⁹ (Tabelas 37 e 38). Primeiramente, os acoplamentos entre os carbonos-β e os prótons-α, ³J(C-6,H-8) e ³J(C-7,H-5) (**a**), são, em média, 1.36 Hz maiores que a constante de acoplamento carbonos-α e prótons-β (**b**), ³J(C-5,H-7) e ³J(C-8,H-6). A maior diferença

(2.0 Hz) é encontrada para o composto **5**, entre o $^3J(C-5,H-7)$ e $^3J(C-7,H-5)$, e a menor (0.7 Hz), para o composto **6**, entre os mesmos acoplamentos (Fig. 29).

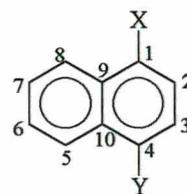


Tabela 37. Constantes de acoplamento vicinal C,H

em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos (Hz).

Composto	1	2	3	4	5	6
X	H	OH	NH ₂	NH ₂	F	OH
Y	H	Cl	Cl	NO ₂	CO ₂ H	NH ₃ ⁺
$^3J(C-1,H-3)$	6.7	8.2	8.3	8.9	11.1	6.5
$^3J(C-1,H-8)$	4.7	3.8	3.7	3.9	5.5	3.8
$^3J(C-4,H-2)$	6.7	*	10.5	8.0	7.2	9.0
$^3J(C-4,H-5)$	4.7	*	5.2	3.9	3.7	4.4
$^3J(C-5,H-7)$	6.7	7.0	7.0	6.9	6.6	7.3
$^3J(C-6,H-8)$	8.4	8.4	8.3	8.2	8.4	8.5
$^3J(C-7,H-5)$	8.4	8.8	8.5	8.6	8.6	8.0
$^3J(C-8,H-6)$	6.7	7.1	6.9	7.4	6.5	6.6
$^3J(C-9,H-2)$	8.1	6.9	5.8	*	n.d.	6.9
$^3J(C-9,H-5)$	5.9	6.9	5.8	*	n.d.	6.9
$^3J(C-9,H-7)$	8.1	6.9	7.9	*	n.d.	6.9
$^3J(C-10,H-3)$	8.1	6.3	6.2	*	*	6.5
$^3J(C-10,H-6)$	8.1	7.1	8.0	*	*	6.5
$^3J(C-10,H-8)$	5.9	7.1	6.2	*	*	6.5

* sinal sobreposto. n.d. = não determinado.

O comprimento de ligação é o causador desta diferença. O comprimento de ligação relevante, para a constante de acoplamento vicinal, é entre C7-C8, para o caso **a**, e C6-C7, para o caso **b**. A ligação C7-C-8 é menor que a ligação C6-C7; conseqüentemente, sua constante de acoplamento será maior.

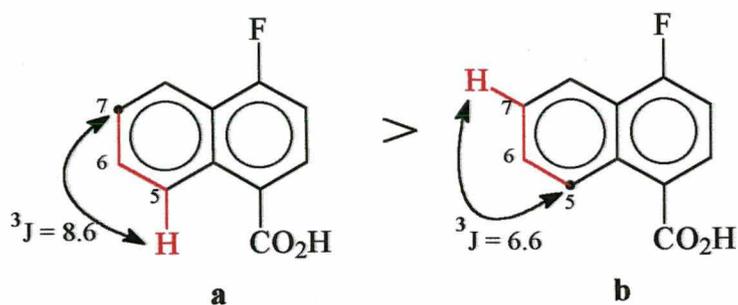


Figura 29. Constantes de acoplamento vicinal C,H do composto 5.

Os valores das constantes de acoplamento vicinal, relativo aos carbonos *ipso*, são sempre maiores intra-anel que interanel (Fig. 30). Pode-se estabelecer a relação aproximada ${}^3J_{\text{intra-anel}} \approx 2 {}^3J_{\text{interanel}}$. Além disso, substituintes retiradores de elétrons aumentam o valor da constante de acoplamento, e substituintes doadores de elétrons diminuem.

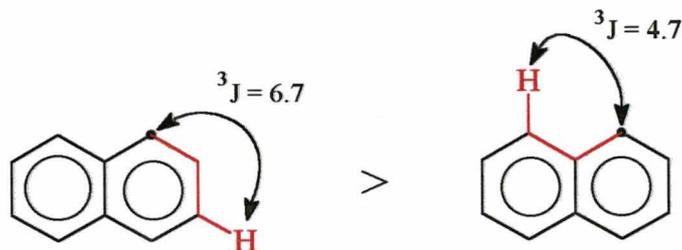


Figura 30. Constantes de acoplamento vicinal C,H do carbono-1 no naftaleno.

Os valores de 3J (C,H), em alguns carbonos quaternários, não foram determinados, porque seus sinais aparecem sobrepostos, dificultando a medida das constantes de acoplamento. Além disso, em alguns casos, a presença de pequenas constantes de acoplamento, tais como 2J (C,H) e 4J (C,H), desdobra os sinais em multipletos complexos, de difícil resolução, que podem levar a falsas conclusões.

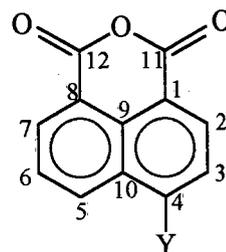


Tabela 38. Constantes de acoplamento vicinal C,H em 4-Y-1,8-anidrido-naftálico (Hz).

Composto	7	8	9	10	11
Y	H	NO ₂	NH ₂ ^a	Br	Cl
³ J(C-1,H-3)	7.8	7.0	7.7	7.3	7.5
³ J(C-4,H-2)	7.4	7.7	8.6	*	*
³ J(C-4,H-5)	4.6	3.7	3.2	*	*
³ J(C-5,H-7)	7.4	6.6	7.2	7.2	6.5
³ J(C-7,H-5)	8.3	8.2	8.4	8.3	7.2
³ J(C-8,H-6)	7.8	7.0	7.6	7.8	7.6
³ J(C-9,H-2)	*	6.5	*	*	4.8
³ J(C-9,H-5)	*	6.5	*	*	9.8
³ J(C-9,H-7)	*	6.5	*	*	4.8
³ J(C-10,H-3)	*	*	6.4	*	5.8
³ J(C-10,H-6)	*	*	6.4	*	8.5
³ J(C-11,H-2)	5.5	4.9	3.6	n.d.	4.5
³ J(C-12,H-7)	5.5	4.6	4.2	n.d.	3.7

^a ³J(C-3,NH₂) = 6.0 Hz. * sinal sobreposto. n.d.= não determinado.

Inicialmente, referiu-se que os fatores que influenciam na magnitude da constante de acoplamento vicinal H,H são os mesmos da constante de acoplamento vicinal C,H. Por consequência, deveriam apresentar uma relação linear. Contudo, não se obteve nenhuma correlação satisfatória que demonstre tal comportamento.

4.2.2.3. CONSTANTES DE ACOPLAMENTO GEMINAL C,H E À LONGA DISTÂNCIA

As constantes de acoplamento à longa distância foram observadas em alguns casos (Tabelas 39 e 40), mas seus pequenos valores não permitiram que se estabelecesse uma relação quantitativa que pudesse, mais tarde, ser utilizada como ferramenta para elucidação estrutural.

Tabela 39. Constantes de acoplamento geminal C,H em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos (Hz).

Composto	1	2	3	4	5	6
X	H	OH	NH ₂	NH ₂	F	OH
Y	H	Cl	Cl	NO ₂	CO ₂ H	NH ₃ ⁺
² J(C-1,H-2)	1.10	3.0	1.3	0.0	4.2	0.0
² J(C-3,H-2)	1.56	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0
² J(C-4,H-3)	1.10	4.1	5.2	3.9	0.0	3.2
² J(C-5,H-6)	1.10	1.2	1.1	1.2	1.1	0.0
² J(C-6,H-7)	1.56	1.2	1.0	1.3	0.0	1.5
² J(C-7,H-6)	1.56	1.3	1.4	1.6	1.5	1.9
² J(C-8,H-7)	1.10	1.2	1.0	1.3	1.1	0.0
² J(C-10,H-5)	1.83	0.8	0.9	*	*	1.2

* sinal sobreposto

Tabela 40. Constantes de acoplamento à longa distância C,H em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos (Hz).

Composto	1	2	3	4	5	6
X	H	OH	NH ₂	NH ₂	F	OH
Y	H	Cl	Cl	NO ₂	CO ₂ H	NH ₃ ⁺
⁴ J(C-1,H-5)	0.64	1.4	1.3	1.1	1.5	1.3
⁴ J(C-4,H-6)	n.e.	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0
⁴ J(C-4,H-8)	0.64	0.0	1.7	1.2	0.0	1.3
⁴ J(C-5,H-3)	n.e.	2.1	1.9	2.3	2.3	0.0
⁴ J(C-5,H-8)	0.64	1.2	1.1	1.2	1.1	0.0
⁴ J(C-8,H-2)	n.e.	2.0	2.0	1.7	2.3	0.0
⁴ J(C-8,H-5)	0.64	1.2	1.0	1.3	1.1	0.0
⁴ J(C-9,H-3)	1.10	1.0	2.1	*	*	1.5
⁴ J(C-9,H-6)	1.10	1.0	1.0	*	*	1.5
⁴ J(C-10,H-2)	1.10	0.8	0.9	*	*	1.2
⁴ J(C-10,H-7)	1.10	0.8	0.9	*	*	0.0
⁵ J(C-6,H-3)	n.e.	0.6	0.5	0.4	0.0	0.0
⁵ J(C-7,H-2)	n.e.	0.6	0.7	0.9	0.0	0.0

* sinal sobreposto; n.e. = não encontrado.

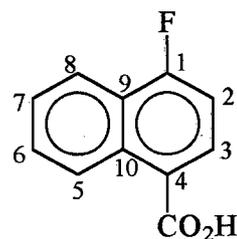
Para os derivados dos anidridos naftálicos, série **II**, não foi determinada nenhuma constante de acoplamento geminal e nem à longa distância. A razão disso é a utilização do aparelho de RMN com menor campo magnético, insuficiente para o desdobramento dos sinais.

4.2.2.4. APLICAÇÃO DAS CONSTANTES DE ACOPLAMENTO C,F

Conforme foi citado anteriormente, o acoplamento C,F é uma medida muito usada na elucidação estrutural. Sua magnitude diminui com o aumento da distância entre o Flúor e o Carbono. No composto **5**, ela serviu como ferramenta para a atribuição dos sinais. Os valores de acoplamento encontrados para o composto **5** (Tabela 41) estão muito próximos dos citados na literatura, o que confirma a aplicabilidade desta estratégia como auxiliar na atribuição dos sinais.

Tabela 41. Constantes de acoplamento C,F no ácido 1-Flúor-4-naftóico.

Acoplamento	Magnitude (Hz)
$^1\text{J}(\text{C-1},\text{F})$	257.8
$^2\text{J}(\text{C-2},\text{F})$	20.4
$^3\text{J}(\text{C-3},\text{F})$	10.0
$^4\text{J}(\text{C-4},\text{F})$	4.2
$^4\text{J}(\text{C-5},\text{F})$	3.2
$^5\text{J}(\text{C-6},\text{F})$	0.9
$^4\text{J}(\text{C-7},\text{F})$	2.1
$^3\text{J}(\text{C-8},\text{F})$	6.3
$^2\text{J}(\text{C-9},\text{F})$	15.7
$^3\text{J}(\text{C-10},\text{F})$	5.2



5. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho, chegou-se a algumas conclusões importantes que poderão ser aplicadas na elucidação estrutural de outros compostos desconhecidos que possuam naftaleno em seu esqueleto.

No que tange aos efeitos do substituinte, conclui-se que:

a) os efeitos do substituinte sobre o valor do deslocamento químico e sobre a constante de acoplamento são, em geral, mais intensos no núcleo do anel substituído;

b) a comparação entre o valor de deslocamento químico teórico e o experimental mostra que, quando os substituintes estão localizados nas posições 1 e 4, ocorrem interações entre eles, o que causa desvios no critério da aditividade;

c) o aumento no valor da constante de acoplamento $^3J(H-2,H-3)$, nos derivados 1,4-substituídos em relação ao naftaleno, confirma a presença de formas quinóides;

d) na série II dos compostos estudados, é observado o efeito do substituinte sobre o valor do deslocamento químico da carbonila (C-11).

Quanto à atribuição dos sinais dos espectros, conclui-se que:

a) a atribuição dos sinais correspondentes aos carbonos quaternários foi auxiliada pelo espectro de RMN ^{13}C parcialmente acoplado;

b) em compostos contendo átomos, tais como nitrogênio e bromo, a atribuição dos sinais dos carbonos diretamente ligados a eles é facilitada pela maior intensidade do sinal, pois estes substituintes auxiliam no mecanismo de relaxação dos carbonos.

Por fim, a análise das correlações propostas inicialmente leva a concluir-se que:

a) para a classe de compostos estudados, não se pode afirmar, genericamente, que o valor do deslocamento químico e da densidade eletrônica se correlaciona linearmente; somente os compostos 2, 3, 9, 11 apresentam dependência direta;

b) embora o valor das constantes de acoplamento $^3J(H,H)$ e $^3J(C,H)$ seja influenciado pelos mesmos fatores, não se obteve nenhuma correlação linear satisfatória entre essas duas medidas nos sistemas estudados.

6. ANEXOS

6.1. ANEXO I

Tabela 42. Densidade eletrônica em naftalenos 1-X-4-Y-dissubstituídos.

Composto	1	2	3	4	5	6
H-2	0.8683	0.8434	0.8657	0.8557	0.8405	0.8280
H-3	0.8683	0.8495	0.8565	0.8298	0.8416	0.8465
H-5	0.8680	0.8512	0.8532	0.8213	0.8510	0.8823
H-6	0.8683	0.8622	0.8657	0.8590	0.8580	0.8397
H-7	0.8683	0.8636	0.8677	0.8625	0.8576	0.8324
H-8	0.8680	0.8495	0.8795	0.8787	0.8504	0.8242
C-1	4.1175	3.9082	3.8574	3.8129	3.8653	3.8045
C-2	4.1277	4.1652	4.2448	4.2744	4.1859	4.2541
C-3	4.1277	4.0854	4.0601	3.9882	4.0373	4.0063
C-4	4.1175	4.0886	4.1195	4.2023	4.1664	4.2278
C-5	4.1175	4.1140	4.1235	4.1348	4.1493	4.1926
C-6	4.1277	4.1193	4.1160	4.1025	4.0976	4.0441
C-7	4.1277	4.1211	4.1390	4.1384	4.1286	4.1274
C-8	4.1175	4.1247	4.1109	4.1097	4.0993	4.0560
C-9	4.0369	4.0822	4.0798	4.1042	4.0773	4.0691
C-10	4.0369	3.9997	3.9846	3.9367	3.9920	3.9747

Tabela 43. Densidade eletrônica em 4-Y-1,8-anidrido-naftálico.

Composto	7	8	9	10	11
H-2	0.8354	0.8197	0.8387	0.8297	0.8302
H-3	0.8516	0.8127	0.8563	0.8382	0.8377
H-5	0.8566	0.8146	0.8724	0.8426	0.8451
H-6	0.8516	0.8424	0.8538	0.8484	0.8486
H-7	0.8354	0.8288	0.8356	0.8330	0.8332
C-1	4.1538	4.1086	4.2332	4.1416	4.1545
C-2	4.0253	4.0530	3.9658	4.0315	4.0207
C-3	4.1499	4.0768	4.2728	4.1223	4.1480
C-4	4.0685	4.0749	3.8119	4.1134	4.0068
C-5	4.0685	4.0735	4.0604	4.0702	4.0639
C-6	4.1499	4.1367	4.1679	4.1442	4.1480
C-7	4.0253	4.0217	4.0161	4.0237	4.0213
C-8	4.1539	4.1532	4.1668	4.1541	4.1562
C-9	3.9773	3.9894	3.9236	3.9762	3.9691
C-10	4.0626	4.0143	4.1186	4.0408	4.0580
C-11	3.6417	3.6487	3.6319	3.6435	3.6419
C-12	3.6417	3.6440	3.6412	3.6425	3.6421

6.2. ANEXO II

Tabela 44. Comprimentos de ligação dos derivados estudados (Å).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C ₂ -C ₃	1.421	1.419	1.419	1.417	1.420	1.419	1.421	1.418	1.420	1.420	1.420
C ₅ -C ₆	1.361	1.318	1.318	1.320	1.319	1.320	1.320	1.218	1.319	1.319	1.321
C ₆ -C ₇	1.421	1.419	1.419	1.415	1.420	1.420	1.421	1.416	1.420	1.420	1.420
C ₇ -C ₈	1.361	1.318	1.318	1.316	1.318	1.319	1.321	1.318	1.320	1.320	1.320
C ₂ -H ₂	1.103	1.102	1.103	1.103	1.102	1.103	1.102	1.103	1.102	1.102	1.102
C ₃ -H ₃	1.103	1.103	1.103	1.101	1.103	1.103	1.103	1.101	1.103	1.103	1.103
C ₅ -H ₅	1.102	1.102	1.101	1.096	1.101	1.102	1.102	1.096	1.101	1.101	1.102
C ₆ -H ₆	1.103	1.103	1.103	1.103	1.103	1.103	1.103	1.104	1.103	1.103	1.103
C ₇ -H ₇	1.103	1.103	1.103	1.103	1.103	1.103	1.102	1.102	1.102	1.102	1.102
C ₈ -H ₈	1.102	1.102	1.101	1.101	1.102	1.103	—	—	—	—	—

7. BIBLIOGRAFIA

1. FRIEBOLIN, H. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung, 2. Auflage, pag. 47, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992.
2. GÜNTHER, H. NMR-Spektroskopie, 3. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Thieme, Stuttgart 1992.
3. PERUMAL, S.; VASUKI, G.; WILSON, D.A.; BOYKIN, D.W. *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 320, 1992.
4. PERUMAL, S.; VASUKI, G.; WILSON, D.A. *Magn. Reson. Chem.*, **28**, 257, 1990
5. LUCCHINI, V.; WELLS, P.R. *Org. Magn. Reson.*, **3**, 137, 1976.
6. WILSON, N.K.; STOTHERS, J.B. *J. Magn. Reson.* **15**, 31, 1974.
7. LUCCHINI, V.; WELLS, P.R. *Org. Magn. Reson.*, **10**, 112, 1977.
8. EMSLEY, W.J.; LINDON, J.C.; SALMAN, S.R.; CLARK, D.T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 611, 1973.
9. JONES, A.J.; ALGER, T.D.; GRANT, D.M.; LITCHMAN, W.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2386. 1970.
10. KALINOWSKI, H.O.; BERGER, S.; BRAUN, S. ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984

11. SEITA, J.; DRAKENBERG, T.; SANDSTRÖM, J. *Org. Magn. Reson.*, **11**, 239, 1978.
12. HANSEN, P.E. *Org. Magn. Reson.*, **12**, 109, 1979.
13. ERNST, L. *Chem. Ber.*, **108**, 2030, 1975.
14. SMITH, W.B.; PROULX, T.W. *Org. Magn. Reson.*, **8**, 567, 1976.
15. RÄISÄNEN, K.; LAJUNEN, L.H.J. *Org. Magn. Reson.*, **11**, 12, 1978.
16. HANSEN, P.E. *Magn. Reson. Rev.*, **10**, 1, 1985.
17. ERNST, L. *J. Magn. Reson.*, **22**, 279, 1976
18. ADCOCK, W.; COX, D.P. *J. Org. Chem.*, **44**, 3004, 1979.
18. ERNST, L. *Z. Naturforsch. Teil B*, **30**, 794, 1975.
20. WELLS, P.R.; ARNOLD, D.P.; DODDRELL, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1745, 1974.
21. ERNST, L. *J. Magn. Reson.*, **20**, 544, 1975.
22. ERNST, L. *Org. Magn. Reson.*, **8**, 161, 1976.
23. ADCOCK, W.; GUPTA, B.D.; KHOR, T.C.; DODDRELL, D.; KITCHING, W. *J. Org. Chem.*, **41**, 751, 1976.
24. HUNTER, D.H.; STOTHERS, J.B. *Can. J. Chem.*, **51**, 2884, 1973.

25. BROMILOW, J.; BROWNLEE, R.T.C.; CRAIK, D.J.; SADEK, M.; TAFT, R.W.
J. Org. Chem., **45**, 2429, 1980.
26. WILSON, N.K.; STOTHERS, J.B. *J. Magn. Reson.*, **15**, 31, 1974.
27. FRIEBOLIN, H. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung,
2. Auflage, pág. 93, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992.
28. CASTELLANO, S.; SUN, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4741, 1966.
29. ZANGER, M., *Org. Magn. Reson.*, **4**, 215, 1972.
30. PAWLICZEK, J.B.; GÜNTHER, H. *Tetrahedron*, **26**, 1755, 1970.
31. SMITH, B.W.; DEAVENPORT, D.L.; IHRIG, A.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1959,
1972
32. MÜLLER, N.; PRITCHARD, D.E. *J. Chem. Phys.*, **31**, 768, 1959.
33. SHOOLERY, J.N. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1427, 1959.
34. AYDIN, R.; GÜNTHER, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1301, 1981.
35. SELL, H.; AYDIN, R.; GÜNTHER, H. *Z. Naturforsch. Teil B*, **33**, 353, 1978.
36. HANSEN, P.E. *Org. Magn. Reson.*, **11**, 215, 1978.
37. HANSEN, P.E. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **14**, 175, 1981.
38. STOTHERS, J.B. Carbon-13 NMR-Spectroscopy, pág. 360, Academic Press, Inc.
London 1972.

39. OSBORNE, A.G.; HASTINGS, J.J. *Spectrochimica Acta.*, **47A**, 1583, 1991.
40. GRANGER, P.; MAUGRAS, M. *J. Magn. Reson.*, **22**, 405, 1976.
41. SPOORMAKER, T.; DE BIE, M.J.A. *Recuil*, **97**,135, 1978.
42. HANSEN, P.E.; BERG, A. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3377, 1971.
43. LONG, S.A.T.; MEMORY, J.D. *J. Magn. Reson.*, **29**, 119, 1978.
44. HANSEN, P.E.; BERG, A.; JAKOBSEN, H.J.; MANZARA, A.P.; MICHL, J. *Org. Magn. Reson.*, **10**, 179, 1977.
45. DODDRELL, D.; BARFIELD, M.; ADCOCK, W.; AURANGZEB, M.; JORDAN, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 402, 1976.
46. WILSON, N.K.; ZEHR, R.D. *J. Org. Chem.*, **43**, 1768, 1978.
47. POPLE, J.A.; SCHNEIDER, W.G.; BERNSTEIN, H.J. High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, pág. 214, Mc Graw-Hill, New York 1959.
48. CHERTKOV, V.A.; SERGEYEV, N.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6750, 1977.
49. CARO, M.S.B.; FISCHER, P; BÄUERLE, P.; PFAU, F.; SCHLUPP, H.; WÜRTHNER, F.; GAUDL, K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 489. 1993.
50. CARO, M.S.B. Dr. Tese, Universität Stuttgart, Alemanha 1993