



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

INTERAÇÕES DE ORBITAIS E SEUS EFEITOS NOS
ACOPLAMENTOS $^2J_{HH}$ E $^1J_{CH}$ EM 1,3,5-TRIOXANO, 1,3,5-
TRITIANO E 1,3,5-TRITIANOS MONOSUBSTITUÍDOS: UM ESTUDO
TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Janaina Dantas Vilcachagua

Aluna de mestrado

Prof. Dr. Roberto Rittner

Orientador

Campinas – SP
Fevereiro de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

V711a

Vilcachagua, Janaina Dantas.

Interações de orbitais e seus efeitos nas constantes de acoplamento 2JHH e 1JCH em 1,3,5-trioxano, 1,3,5-tritiano e 1,3,5-tritanos monosubstituídos: um estudo teórico e experimental. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Roberto Rittner.

Mestrado- Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Constantes de acoplamento. 2. Interações hiperconjugativas. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Orbital interactions and their effects on 2JHH and 1JCH coupling constants in 1,3,5-trioxane, 1,3,5-trithiane and 2-substituted-1,3,5-trithianes: experimental and theoretical study.

Palavras-chaves em inglês: Coupling constants, hyperconjugative interactions.

Área de concentração: Química Orgânica.

Titulação: Mestre em Química Orgânica.

Banca examinadora: Prof. Dr. Roberto Rittner (orientador), Prof. Dr. Rogério Custódio (IQ-Unicamp), Prof. Dr. Ernani Abicht Basso (DQ-UEM).

Data de defesa: 16.02.2007

*“No que diz respeito ao desempenho,
ao compromisso, ao esforço e à dedicação
não existe meio termo. Ou você
faz uma coisa bem feita, ou não faz.”*

Ayrton Senna

*Ao meu Pai Oscar, à minha mãe Joá,
ao meu irmão Oscar e ao meu amor Gabriel.
Por todo carinho, compreensão e
Incentivo. Enfim, por todo o
amor durante a minha vida.*

*“Feliz aquele que transfere o que
sabe e aprende o que ensina”
(Cora Coralina)*

*Ao Prof. Dr. Cláudio F. Tormena e
Prof. Dr. Roberto Rittner
pela orientação, confiança, incentivo
e pelo mais importante: amizade.*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado.
- Aos meus pais Oscar e Joá e meu irmão Oscar pelo incentivo e amor;
- Ao meu amor Gabriel, que sempre mostrou dedicação, atenção, incentivo, repreensão, compreensão, carinho e amor, ou seja, peça fundamental na conclusão desse trabalho;
- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner que me acolheu em seu laboratório, sempre com bom humor e palavras de incentivo;
- Ao Prof. Dr. Cláudio F. Tormena, pela orientação, carinho, repreensão, ensinamentos, incentivo e principalmente, confiança e amizade;
- Aos colegas de trabalho: Adriana K.C.A. Reis, Anderson A. Santos (Dino), Aline A. Macedo, Carina R. Martins, Fábio A. Valiante, Franciso P. dos Santos, Gabriela Fantinato, Júlio C. Araújo, Lara Lombardi, Lílian G. Schultz, Lea Maria J. da Silva, Lucas C. Ducati, Paulo R. Oliveira, Pedro Anizelli, Susimair Pedersoli, Telma R. Dói, pela amizade e por todas as colaborações, desde a ajuda com os programas, aquisição de espectros, montagens dos experimentos, até o café nosso de cada dia;
- A todos os meus amigos por todo o amor, carinho, companheirismo e apoio moral, e que mesmo distantes, estiveram sempre presentes em meu pensamento. Do IQ - Unicamp, em especial, Aletéia Anselmo, Andréia Miranda, Bárbara Carlos, Carlos Seno, Carolina Gonçalves, Guilherme Superti (Rato) e Priscila Moncayo. Aliadas, Batcaverna e Brainweb, em especial Eduardo Diz Filho (Duda), Edy Merendino, Mauricio e Roberta Inforçati e Juliana Xavier;
- A Soninha, ao Thiago e a Paula pela paciência e ajuda fundamental na aquisição dos espectros de RMN;
- Ao pessoal da CPG: Bel, Rodrigo e Prof: Dr. Munir Skaf;
- A toda comunidade do Instituto de Química da UNICAMP, por toda a ajuda prestada;

CURRICULUM VITAE

Janaina Dantas Vilcachagua

Contato: Av. Diogo de Azevedo 22, apto 92-A

Vila Antônio – São Paulo – SP – CEP: 05376-140

janadv@gmail.com

F: (11) 3784-7208 / (19) 8132-0558

Formação:

Pós-Graduação: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), curso de Mestrado em Química Orgânica, concluído fevereiro de 2007.

Nível Superior: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), curso de licenciatura em Química, concluído em novembro de 2006.

Nível Superior: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), curso de bacharelado em Química, concluído em agosto de 2004.

Publicações e participações em congressos:

1. Dias, L.C.; Oliveira de, L.G.; Vilcachagua, J.D.; Nigsch, F.

“Total Synthesis of (+)-Crocacin D”;

J. Org. Chem.; **70**, 2225 – 2234 (2005).

2. Tormena, C.F.; Vilcachagua, J.D.; karcher, V.; Rittner, R.; Contreras, R.H.

“Experimental and Theoretical investigation of NMR $^2J_{HH}$ coupling constants on six-membered ring systems containing oxygen or sulfur atoms”

Magn. Reson. Chem.; **45**, 000 – 000 (2007) *in press*

3. Dias, L.C.; Oliveira de, L.G.; Vilcachagua, J.D.; Nigsch, F.

“Síntese Total da Crocacina D”

28ª Reunião anual – Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Apresentação em Painel.

31 de maio de 2005. Angra dos Reis, RJ, Brasil.

4. Tormena, C.F.; Vilcachagua, J.D.; karcher, V.; Rittner, R.; Contreras, R.H.
“ $^2J_{HH}$ Coupling Constants as a Probe for Electronic Interaction Studies in the Heterocyclic Systems”. (Submetido *J. Phys.Chem.A.*)
10th Nuclear Magnetic Resonance users Meeting/ 3rd Portuguese – Brazilian NMR Meeting/ 1st Iberoamerican NMR Meeting. Apresentação oral. 9 a 13 de maio de 2005. Angra dos Reis, RJ, Brasil.

5. Vilcachagua, J.D.; Tormena, C.F.; Rittner, R;
“Interações de Orbitais e seus Efeitos nas constantes de Acoplamento $^1J_{CH}$ em 1,3,5-tritiano e 1,3,5-tritianos monosubstituídos: Estudo teórico”.
IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética. 8 a 11 de agosto de 2006. Recife, PE, Brasil.

Estágios e Iniciação Científica

1. Programa de Estágio Docente (PED) na Atividade Supervisionada de Apoio à Docência, Instituto de Química – UNICAMP, no período de 03/2005 a 07/2005.
2. Projeto de Iniciação Científica na área de Química Orgânica, orientada pelo Prof. Dr. Luiz Carlos Dias: “Síntese da Cadeia Lateral da Crocacina D”. De 07/2002 a 07/2003.

Resumo:

Interações de Orbitais e seus Efeitos nos Acoplamentos $^2J_{HH}$ e $^1J_{CH}$ em 1,3,5-trioxano, 1,3,5-tritiano e 1,3,5-tritianos monosubstituídos: Um Estudo Teórico e Experimental

Palavras-chave: interações hiperconjugativas, constantes de acoplamento

Estudaram-se as interações de orbitais e seus efeitos nas constantes de acoplamento $^2J_{HH}$ e $^1J_{CH}$ em 1,3,5-trioxano, 1,3,5-tritiano e 1,3,5-tritianos monosubstituídos, onde os substituintes foram os halogênios: flúor, cloro, bromo e metil por dados de ressonância magnética nuclear e cálculos teóricos.

Todos os cálculos foram realizados com os programas GAUSSIAN 98 e 03. Os cálculos de otimização de geometrias foram realizados em nível MP2 e a função de base aug-cc-pVTZ. Os cálculos para estudo das interações hiperconjugativas foram feitos com o programa NBO. As constantes de acoplamento foram calculadas utilizando a teoria de perturbação CP-DFT.

Obtiveram-se os espectros de RMN de 1H e de ^{13}C a temperatura ambiente e a baixa temperatura para obtenção dos valores das constantes de acoplamentos experimentais.

*A análise conjunta dos dados teóricos e experimentais para o 1,3,5-trioxano e 1,3,5-tritiano mostrou a influência das interações hiperconjugativas $n_x \rightarrow \sigma^*_{C-Heq}$, $n_x \rightarrow \sigma^*_{C-Hax}$ e $n_x \rightarrow \sigma^*_{C-X}$, onde o X pode ser o átomo de oxigênio ou enxofre, nos valores das constantes de acoplamento $^1J_{CHax}$, $^1J_{CHeq}$ e $^2J_{HH}$.*

A análise conjunta dos dados teóricos e experimentais para 1,3,5-tritianos monosubstituídos mostrou a influência dos átomos eletronegativos, flúor, cloro e bromo, no valor da constante de acoplamento $^1J_{CHax}$ no carbono 6 através do efeito eletrostático. As constantes de acoplamento $^1J_{CHax}$ e $^1J_{CHeq}$, no carbono 2, sofrem influência direta do substituinte eletronegativo. A presença do grupo metila não mostrou nenhum efeito nos valores das constantes de acoplamento estudadas.

Abstract:

Orbital Interactions and their effects on $^2J_{HH}$ e $^1J_{CH}$ Coupling Constants in 1,3,5-trioxane, 1,3,5-trithiane and 2-substituted 1,3,5-trithianes: Experimental and Theoretical Study

Keywords: hyperconjugative interactions, coupling constants

The present work reports the NMR data and theoretical calculations of orbital interactions and their effects on $^2J_{HH}$ e $^1J_{CH}$ coupling constants in 1,3,5-trioxane, 1,3,5-trithiane and 2-substituted 1,3,5-trithianes, where the substituents are fluorine, chlorine, bromine and methyl.

The calculations were carried out with the Gaussian 98 and 03 package of programs. The aug-cc-pVTZ basis sets were employed for geometries optimizations at level MP2. The energies of hyperconjugative interactions were calculated with the NBO program. The coupling constants were evaluated within the CP-DFT perturbative approach.

The 1H and ^{13}C spectra were recorded for all compounds at room and low temperature, for obtained the determination of coupling constants.

*The experimental results and those from theoretical calculations showed the influence of hyperconjugative interactions $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-Heq}$, $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-Hax}$ e $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-X}$, where X is oxygen or sulfur atoms, on $^1J_{CHax}$, $^1J_{Cheq}$ and $^2J_{HH}$ coupling constants in 1,3,5-trioxane and 1,3,5-trithiane.*

The experimental results and those from theoretical calculations showed the influence of electrostatic effects for $^1J_{CHax}$ coupling constant in 2-substituted 1,3,5-

trithianes with electronegative atoms: fluorine, chlorine and bromine. For carbon 2, the $^1J_{CHax}$ and $^1J_{CHeq}$ coupling constants showed the direct influence of the electronegative atom. The alkyl group, methyl, did not present any effects on the coupling constants in study.

Índice

Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Estudo das interações hiperconjugativas.....	3
1.2. A constante de acoplamento indireta spin-spin como ferramenta de estudo de interações eletrônicas.....	4
1.3. A constante de acoplamento indireta spin-spin.....	4
1.4. Predições teóricas sobre os efeitos hiperconjugativos na constante de acoplamento spin-spin $^1J_{CH}$	7
1.5. Aplicações dos estudos com constantes de acoplamento.....	11
1.6. 1,3,5,-trioxano e 1,3,5-tritiano.....	12
1.7. Método Hartree – Fock	13
1.8. Teoria do funcional densidade (Density Functional Theory – DFT).....	15
1.8.1 Alguns tipos de funcionais.....	17
1.8.1.1. Funcional Perdew-Wang 91 (PW91).....	17
1.8.1.2. Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).....	17
1.8.1.3. Funcional híbrido (B3LYP).....	18
1.9. Teoria da perturbação de Møller – Plesset.....	18
1.10. Conjuntos de base.....	19
1.10.1. Conjuntos de bases consistentes de correlação – Bases de Dunning.....	21
1.11. Orbitais Naturais de Ligação – <i>Natural Bond Orbital</i> (NBO).....	22
1.11.1. O programa NBO.....	22
Capítulo 2. Objetivos	25
Capítulo 3. Experimental	29
3.1. Instrumentação.....	31
3.2. Solventes.....	31
3.3. Obtenção dos espectros de RMN de 1H e ^{13}C	31
3.3.1. Condições típicas de Espectros de RMN de 1H	31
3.3.2. Condições típicas dos Espectros de RMN de ^{13}C acoplado...	31

3.3.3. Preparação das Amostras para os Espectros de RMN.....	32
3.4. Detalhes Computacionais.....	33
3.5. Utilização dos dados fornecidos pelos cálculos computacionais...	34
3.6. Compostos sintetizados e/ou Purificados.....	34
3.6.1. 1,3,5-trioxano (TO).....	34
3.6.2. 1,3,5-tritiano (TS).....	35
3.6.3. Síntese do 2-metil-1,3,5-tritiano (MTS).....	35
3.6.4. Síntese do 2-cloro-1,3,5-tritiano (CTS).....	36
Capítulo 4. Resultados e Discussão.....	37
4.1. Estudo dos compostos 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS)....	39
4.2. Estudo do composto 2-flúor-1,3,5-tritiano (FTS).....	43
4.3. Estudo do composto 2-cloro-1,3,5-tritiano (CTS).....	47
4.4. Estudo do composto 2-bromo-1,3,5-tritiano (BTS).....	51
4.5. Estudo do composto 2-metil-1,3,5-tritiano (MTS).....	55
4.6. Comparação entre os halo-derivados e grupo alquil.....	58
Capítulo 5. Conclusão.....	63
Capítulo 6. Bibliografia.....	67
Anexo I.....	71
Anexo II.....	87

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Estudo das interações hiperconjugativas

Atualmente, as interpretações da estrutura e reatividade molecular, usualmente levam em conta as interações estéricas e eletrônicas e cada vez mais, os efeitos estereoeletrônicos. Em particular, isto é realizado pelas orientações entre ligações e pares eletrônicos livres na molécula conduzindo a clivagem de uma ligação estereoespecífica ou a formação de uma ligação. Isto é de fundamental importância em áreas como sínteses diastereo- e enantiosseletivas, e motiva o interesse contínuo no entendimento dos princípios básicos e conseqüências das interações estereoeletrônicas. [Juaristi, 2002]

Interações hiperconjugativas dois-elétrons/dois-orbitais são importantes para o entendimento das propriedades moleculares e reatividade. Estas interações de delocalização causam mudança entre a estrutura idealizada de Lewis e as estruturas de moléculas reais na distribuição de densidade eletrônica, energias de OM, espectroscopia IV e propriedades em RMN. Os efeitos das interações hiperconjugativas podem ser explicitados usando parametrização de mecanismos moleculares para descrever exatamente as propriedades de ligações covalentes. Estas interações podem influenciar no equilíbrio conformacional (efeito anomérico, torção na barreira do etano, e outras moléculas), modificar reatividade e determinar seletividade. Efeitos hiperconjugativos são propostos por serem componentes importantes de interações intermoleculares nos estados fundamental e de transição. [Alabugim, 2000]

Descrições quantitativas das interações hiperconjugativas podem ser obtidas empregando-se o método NBO (Natural Bond Orbital) de Weinhold. Em RMN, interações do tipo, $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$ podem afetar as constantes de acoplamento indireta spin-spin, de maneira significativa; consequentemente é de fundamental importância saber de que maneira eles são afetados. Além disso, as constantes de acoplamento spin-spin podem ser usadas como ferramenta para estudo das interações hiperconjugativas.

O primeiro tipo de interação ($n \rightarrow \sigma^*$) é parte dos efeitos anoméricos conhecidos como “interações hiperconjugativas negativas”. Em geral, é notavelmente a mais forte das quatro. O segundo ($\sigma \rightarrow \pi^*$) e o terceiro ($\pi \rightarrow \sigma^*$) tipos são aceitos como os principais mecanismos de transmissão do acoplamento a longa distância [Contreras, 2006]

1.2. A constante de acoplamento indireta spin-spin como ferramenta de estudo de interações eletrônicas.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear constitui uma ferramenta de grande utilidade para a determinação de estruturas eletrônicas e conformações moleculares. Exceto a constante de blindagem, a constante de acoplamento indireta spin-spin representa a fonte mais importante de informação estrutural em RMN de alta-resolução. Primeiro, a magnitude da constante de acoplamento indireta spin-spin depende da distribuição eletrônica entre os núcleos acoplados, fornecendo valiosas informações sobre ligação química. Segundo, como as constantes de acoplamento indiretas spin-spin são altamente sensíveis à geometria molecular e são extensivamente usadas em estudos conformacionais. Em ambos os casos, cálculos químico-quânticos das constantes indiretas spin-spin podem ter um papel importante na interpretação da magnitude das constantes de acoplamento em termos da estrutura eletrônica e geométrica. [Kaupp, Buhl, Malkin, 2004]

1.3. A constante de acoplamento indireta spin-spin

As constantes de acoplamento nuclear indireta spin-spin são transmitidas através dos elétrons das ligações e, portanto são chamadas interações acopladas de elétrons. A separação dos níveis de energia têm sido interpretadas como devido à interações acopladas de elétrons entre dois spins nucleares I_N e $I_{N'}$, a qual pode ser expressa como:

$$\Delta E = \sum J_{NN'} I_N I_{N'} \quad (17)$$

onde ΔE é a energia de interação entre os dois núcleos com spins I_N e $I_{N'}$; $J_{NN'}$ é a constante de acoplamento nuclear indireta spin-spin e a somatória é sobre todos os pares de núcleos magnéticos. [Ramsey, 1953; Helgaker, 1999]

Ramsey mostrou que $J_{NN'}$ tem quatro contribuições, uma sendo um valor médio do operador diamagnético spin-órbita (DSO) e a outras três contribuições de segunda

ordem envolvendo o contato de Fermi (FC), o spin-dipolar (SD) e o operador paramagnético spin-órbita (PSO). [Ramsey, 1953]

Nos primeiros cálculos *ab initio* de constantes de acoplamento nuclear indireta spin-spin, a contribuição do operador contato de Fermi, foi descrita como sendo dominante. Aplicações recentes têm mostrado que o tamanho da contribuição depende fortemente da molécula em estudo e que nenhum dos termos pode *a priori* ser descartado. [Krivdin, 2002]

O termo de contato de Fermi é o mais difícil de calcular. Este termo requer funções de onda compactas para descrever apropriadamente a densidade de spin eletrônico e não pode ser muito bem descrito em nível Hartree-Fock. Portanto, os primeiros cálculos de $J_{NN'}$ foram desencorajadores. As últimas aplicações, onde todos os termos têm sido considerados e onde mais altos níveis de correlação têm sido usados, tem mostrado que a constante de acoplamento spin-spin pode ser melhor calculada utilizando métodos DFT.

Muitos métodos teóricos foram desenvolvidos e outros aperfeiçoados para calcular as quatro contribuições (FC, SD, PSO e DSO) que fornecem a constante de acoplamento nuclear indireta spin-spin. Estes métodos foram aplicados para um grande número de moléculas, mostrando bons resultados para vários tipos de constantes de acoplamentos, tais como, J_{HH} , J_{CH} , J_{CF} , J_{HF} , J_{FF} . [Contreras, 2000; Krivdin, 2002; Tormena, 2004]

Na mecânica quântica não-relativística a constante de acoplamento nuclear indireta spin-spin para dois núcleos K e L consiste em quatro termos como foi mencionado acima.

As interações diamagnético spin-órbita (DSO) e o paramagnético spin-órbita (PSO), representam as interações do campo magnético do núcleo, mediado pelo movimento orbital dos elétrons onde a parte diamagnética reflete a dependência do Hamiltoniano molecular nos momentos magnéticos nucleares (termo Hellman-Feynman) e a parte paramagnética reflete a resposta dos orbitais moleculares para o campo magnético nuclear. A interação contato de Fermi (FC) é também uma propriedade da resposta que reflete a interação entre o momento magnético do spin dos elétrons próximos ao núcleo e o campo magnético dentro do núcleo. Finalmente, a interação spin-dipolar (SD) representa a interação entre o momento nuclear magnético

mediado pelo momento angular de spin dos elétrons. Para uma exata descrição químico-quântica da constante de acoplamento spin-spin, todos os quatro termos devem ser considerados. [Sychrovsky, 2000]

A constante de acoplamento nuclear indireta spin-spin é a segunda derivada da energia eletrônica e as seguintes expressões para as quatro contribuições podem, portanto, serem derivadas no formalismo das funções de onda pela teoria de perturbação de segunda-ordem

$$J_{KL}^{DSO} = \frac{1}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{\alpha=x,y,z} \left\langle \psi_0 \left| \left(\hat{O}_{KL}^{DSO} \right)_{\alpha\alpha} \right| \psi_0 \right\rangle \quad (18)$$

$$J_{KL}^A = \frac{2}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle \psi_0 \left| \left(\hat{O}_K^A \right)_\alpha \right| \psi_n \right\rangle \left\langle \psi_n \left| \left(\hat{O}_L^A \right)_\alpha \right| \psi_0 \right\rangle}{E_0 - E_n} \quad (19)$$

onde A pode ser FC, SD ou PSO. Os operadores $\hat{O}_{KL}^{DSO}$ e os operadores $\hat{O}_K^A$ para cada termo, onde A é FC, SD ou PSO são definidos como:

$$\left(\hat{O}_{KL}^{DSO} \right)_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \sum_i \frac{\vec{r}_{iL} \cdot \vec{r}_{iK} - (\vec{r}_{iL})_\alpha (\vec{r}_{iK})_\alpha}{|r_{iK}|^3 |r_{iL}|^3} \quad (20)$$

$$\left(\hat{O}_K^{PSO} \right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e\hbar}{m_e} \sum_i \frac{(\vec{l}_{iK})_\alpha}{|r_{iK}|^3} \quad (21)$$

$$\left(\hat{O}_K^{FC} \right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi g_e e\hbar}{3m_e} \sum_i (\vec{s}_i)_\alpha \delta(\vec{r}_{iK}) \quad (22)$$

$$\left(\hat{O}_K^{SD} \right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e e\hbar}{2m_e} \sum_i \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iK})(\vec{r}_{iK})_\alpha - \vec{r}_{iK}^2 (\vec{s}_i)_\alpha}{|r_{iK}|^5} \quad (23)$$

A razão magnetogírica dos núcleos K é γ_K ; $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$ é a diferença do vetor posição do elétron i e o núcleo K; $\vec{s}_i$ é o operador de spin do elétron i e $\vec{l}_{iK} = \vec{l}_i(\vec{R}_K)$ é o operador momento angular orbital do elétron i com respeito a posição do núcleo K (unidade SI) e δ é a função delta de Dirac.

Três dos termos, FC, SD e PSO envolvem a somatória sobre todos os estados excitados da molécula, por outro lado, o termo diamagnético spin-orbital (DSO) são os valores médios do estado fundamental, embora, também é possível expressá-lo como a soma sobre os estados (“sum-over-states”).

O estado excitado ψ_n no termo paramagnético spin-orbital (PSO) apresenta a mesma simetria de spin do estado fundamental, porém, o estado eletrônico excitado ψ_n nos termos FC e SD são estados tripletes para uma molécula em um estado fundamental singlete devido ao aparecimento do operador de spin dos elétrons. [Kaupp, Buhl, Malkin, 2004]

1.4. Predições teóricas sobre os efeitos hiperconjugativos na constante de acoplamento spin-spin $^1J_{CH}$.

Como vimos na seção anterior, de acordo com a teoria não relativística da formulação de Ramsey, a constante de acoplamento indireta spin-spin, tem contribuição de quatro termos, como já citados, contato de Fermi (FC), spin-dipolar (SD), paramagnético spin-órbita (PSO) e diamagnético spin-órbita (DSO), mostrado na equação a seguir:

$$^1J_{CH} = {}^{FC}J_{CH} + {}^{SD}J_{CH} + {}^{PSO}J_{CH} + {}^{DSO}J_{CH} \quad (24)$$

Cada um desses termos pode ser decomposto em contribuições de orbitais moleculares localizados (LMO – Localized Molecular Orbital). Dentro da aproximação da propagação de polarização, os três termos de segunda ordem podem ser expressos como:

$$^1J_{CH} = \sum_{ia,jb} {}^1J_{ia,jb}(CH) \quad (25)$$

onde, i e j são LMOs ocupados, enquanto a e b são LMOs vazios. Para o acoplamento ${}^1J_{CH}$, sabe-se que o termo de contato de Fermi é o mais importante, portanto, ele será o único a ser considerado na análise dos efeitos das interações hiperconjugativas que afetam a constante de acoplamento ${}^1J_{CH}$. As contribuições LMO para o termo FC podem ser escritas como na equação (26):

$${}^1J_{ia,jb}^{FC}(CH) = W_{ia,jb} [U_{ia,C} U_{jb,H} + U_{ia,H} U_{jb,C}] \quad (26)$$

onde, $U_{ia,C}$ ($U_{jb,H}$) são os “perturbados” (i.e. a matriz de elementos do operador FC entre os LMOs ocupados $i(j)$ e os livres $a(b)$ avaliados no sítio C(H) do núcleo acoplado), e eles dão uma medida da força da excitação virtual de $i \rightarrow a$ ($j \rightarrow b$) devido ao operador. $W_{ia,jb}$ são elementos da matriz de propagação de polarização, e eles correspondem a resposta do sistema molecular eletrônico na presença das interações FC elétron-núcleo, conectando duas excitações virtuais $i \rightarrow a$ e $j \rightarrow b$.

No caso particular do termo FC no acoplamento ${}^1J_{CH}$, a soma na equação (25) é fortemente dominada pelos dois seguintes termos:

- (1) $i=j$ corresponde ao LMO localizado na ligação σ_{CH} envolvendo os núcleos acoplados e $a=b$ corresponde ao LMO vazio localizado na ligação σ_{CH} envolvendo estes mesmos núcleos. O termo correspondente na equação (25) é chamado “contribuição de ligação” (J^b) mostrada na Figura 1.
- (2) Quando j ou i corresponde ao LMO ocupado na outra ligação σ_{CX} envolvendo o núcleo acoplado de C; e $a=b$ corresponde aos OM vazios localizados na ligação σ_{CH} contendo o núcleo acoplado de carbono. O termo correspondente na equação (25) é chamado “contribuição de outra ligação” (J^{ob}) mostrada na Figura 1.

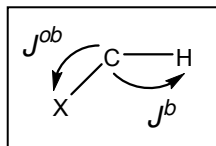


Figura 1: Contribuições J^b e J^{ob} , onde J^b é a “contribuição de ligação” envolvendo núcleos acoplados e J^{ob} é a “contribuição de outra ligação” envolvendo o núcleo acoplado de C com outros átomos.

Para o acoplamento $^1J_{CH}$, a contribuição J^b é positiva enquanto o J^{ob} é negativo, sendo que o valor de J^b é muito maior que o valor de J^{ob} . Desde que somente uma descrição qualitativa é procurada aqui, os LMOs ocupados e vazios na equação (25) podem ser avaliados como os orbitais ligantes e antiligantes dados pela descrição do NBO. Usando essa descrição, é muito mais fácil identificar como as interações hiperconjugativas afetam as contribuições J^b e J^{ob} . Com esta idéia em mente, os elementos da matriz propagação de polarização na equação (26) diminui sempre que existir um aumento no gap da energia de interação entre os ligantes (i ou j) e os antiligantes (a ou b) descritos pelo NBO.

As interações que aumentam o “gap” de energia relevantes em J^b são: (1) interações hiperconjugativas dentro do orbital antiligante (σ^*_{CH}) onde o ligante σ_{CH} contém o núcleo acoplado; (2) interações hiperconjugativas a partir do ligante σ_{CH} contendo o núcleo acoplado.

Interações que aumentam o “gap” de energia relevantes em J^{ob} são: (1) interações hiperconjugativas a partir do orbital ligante que corresponde à “outra ligação” (i.e., ligações envolvendo o núcleo acoplado de C). (2) Da mesma maneira que aqueles citados acima, os valores absolutos de J^{ob} , são notavelmente pequenos em relação a J^b , este efeito, a partir de um ponto de vista qualitativo, pode ser negligenciável.

Os fatores que afetam os “perturbadores” ($U_{ia,C}$ e $U_{jb,C}$) são a porcentagem de caráter d dos orbitais LMO i , j e a,b no átomo de carbono, por exemplo. Estas contribuições são muito grandes quando a porcentagem de caráter s é grande (Supõe-se que estas mudanças na porcentagem do caráter s , grandes no sítio do hidrogênio, são muito menos importantes do que no átomo de carbono).

As considerações acima entre o “gap” de energia dos ocupados i , e vazios a , LMO pode ser interpretado recorrendo a teoria simples PMO (Figura 2)

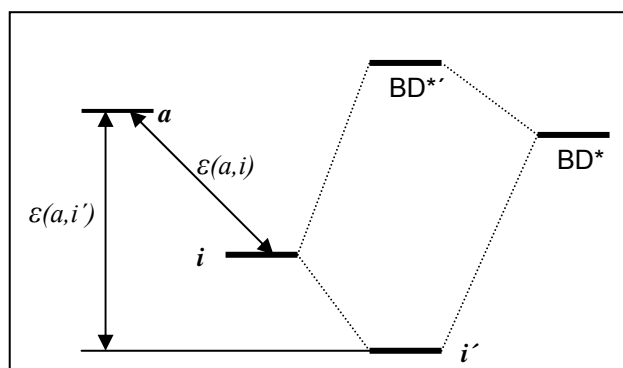


Figura 2. Se o orbital ocupado i submete-se a interação hiperconjugativa do tipo $i \rightarrow BD^*$, então de acordo com a teoria simples PMO, o gap de energia entre dois orbitais mudam a partir da $\epsilon(a,i)$ para $\epsilon(a,i')$. Esta mudança afeta significativamente o “gap” de energia para uma transição virtual $i \rightarrow a$. É importante notar que o a , orbital antiligante não é afetado pela interação hiperconjugativa $i \rightarrow BD^*$.

De fato, a figura mostra esquematicamente porque a interação hiperconjugativa a partir da ligação σ_{CH} , $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{BD}^*$, rende uma diminuição do J^b correspondente ao acoplamento ${}^1J_{CH}$ (σ_{BD}^* apresentando-se como qualquer orbital antiligante pertencente ao composto em estudo).

Deve-se notar que este efeito também aparece em J^{ob} , mas, desde que o valor absoluto de J^b é notavelmente maior do que J^{ob} , na análise qualitativa pode se esperar que o principal efeito dessa interação causa uma diminuição no acoplamento ${}^1J_{CH}$.

Um esquema similar indica que a interação hiperconjugativa no antiligante σ_{CH}^* (i.e., $\sigma_{BD} \rightarrow \sigma_{CH}^*$) diminui a contribuição J^b no termo FC, e em pouca extensão, para o valor absoluto de J^{ob} . (σ_{BD} apresenta-se como qualquer ligação ou par eletrônico livre pertencente ao composto em estudo).

Se a “outra ligação” submete-se a interação hiperconjugativa, então a diminuição no valor absoluto de J^{ob} para o termo FC no acoplamento ${}^1J_{CH}$ é esperada, conseqüentemente uma diminuição no termo FC na constante de acoplamento ${}^1J_{CH}$.

As considerações qualitativas acima são usadas quando olhamos para um conjunto de compostos modelo, onde estudamos a influencia das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento ${}^1J_{CH}$. [Contreras, 2006]

1.5. Aplicações dos estudos com constantes de acoplamento

Dois estudos realizados por Juaristi e colaboradores em 1,3-ditianos e 1,3-dioxanos mostraram que as constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ são muito sensíveis a orientação entre o par de elétron do átomo de enxofre e de oxigênio e a ligação C-H, pois são observados dois valores para o acoplamento $^1J_{CH}$: um para o H na posição *axial* e outro para o H na *equatorial* (Figura 3). [Juaristi, 1994; Cuevas, 1999]

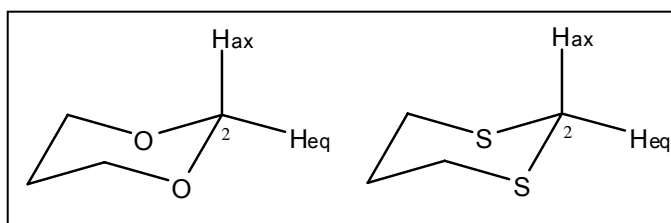


Figura 3. Estruturas para o 1,3-ditiano e 1,3-dioxano.

O acoplamento experimental $^1J_{C2Hax}=154,2$ Hz é maior do que o $^1J_{C2Heq}=146,2$ Hz para o 1,3-ditiano, enquanto que para o 1,3-dioxano um comportamento inverso foi observado, o acoplamento $^1J_{C2Hax}=158,6$ Hz é menor do que o $^1J_{C2Heq}=167,5$ Hz. Estudos posteriores utilizando cálculos de NBO mostraram que os dois sistemas apresentam interações entre os orbitais $\sigma_{C-X} \rightarrow \sigma^*_{C2H}$ e $n_X \rightarrow \sigma^*_{C2H}$, $\sigma_{C2H} \rightarrow \sigma^*_{C-X}$, sendo que a importância dessas interações depende do sistema molecular. [Reed, 1998, Alabugin, 2000]

As regras de análise conformacional dizem que a forma preferencial de um cicloexano substituído apresenta a maioria dos substituintes na posição *equatorial*. O mesmo pode ser aplicado para 2-alkiltetraidropiranos, onde a conformação equatorial é preferida. Porém, se ao invés de um substituinte alquila na posição 2, existir um grupo OR ou um halogênio (F, Cl, Br e I), a preferência conformacional não é mais pela forma *equatorial*, mas sim pela forma *axial*. Esta preferência se deve à interação entre o par de elétrons no orbital n do oxigênio e do orbital σ^*_{C-X} , conforme mostrado na Figura 4, para um tetraidropirano 2-substituído. [Eliel, 1994, Kirb, 2000; Morris, 2001]

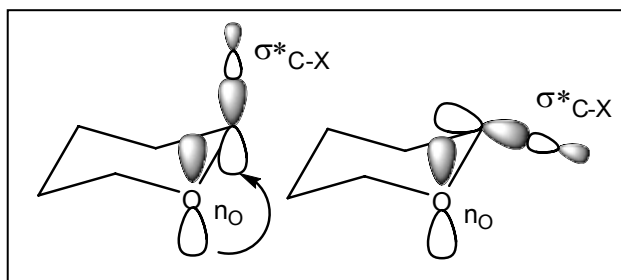


Figura 4. Interação de orbitais do tipo $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-X}$ em 2-halotetraidropiranos

Como pode ser observado na Figura 4, somente com o substituinte na posição *axial* esta interação ocorre, devido ao arranjo adequado dos orbitais. Este tipo de interação causa algumas mudanças na geometria molecular, pois aumenta a distância da ligação C-X para a conformação *axial* e a mudança da densidade eletrônica no carbono 2. Este tipo de interação é chamado de efeito anomérico e é o principal efeito que estabiliza as conformações de açúcares. [Eliel, 1994; Kirb, 2000; Morris, 2001]

Acoplamentos $^1J_{CH}$ são reconhecidamente sensíveis ao efeito anomérico e estudos (teóricos e experimentais) realizados por muitos autores mostram que em muitos casos as constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ são uma ferramenta adequada para estimar esse tipo de interação. [Contreras, 2000]

Os efeitos das interações eletrostáticas na constante de acoplamento $^1J_{CH}$ foi mostrado em recente trabalho, através da análise de dados teóricos e experimentais. Um modelo qualitativo foi usado para prever como as interações hiperconjugativas afetam o acoplamento $^1J_{CH}$ e as interações eletrostáticas foram modeladas pela colocação de uma carga pontual na direção da ligação C-H em estudo. Foi verificado que as interações hiperconjugativas do orbital σ_{C-H} para o orbital σ^*_{C-H} contendo os núcleos que se acoplam, apresentaram uma diminuição no valor do acoplamento $^1J_{CH}$, e as interações hiperconjugativas de outras ligações envolvendo o núcleo de carbono pertencente à ligação dos núcleos acoplados apresentaram um aumento do acoplamento $^1J_{CH}$. [Contreras, 2006]

1.6. 1,3,5-trioxano e 1,3,5-tritiano

As moléculas como 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS) têm muitas aplicações. TO não somente é um aditivo para combustível, mas também trímico cristalino do formaldeído utilizado na produção de polioxometileno (POM), além de

outras aplicações industriais e biológicas. Além disso, o TS tioéter coroa tem função essencial em estruturas de moléculas de significância biológica. TS trissubstituído é usado como material de partida para materiais óticos como lentes para óculos e câmeras, prismas, fibras óticas, substratos para mídias graváveis (como discos óticos e discos magnéticos) assim como para filtros coloridos e filtros de absorção-IR, além de agir como centro ativo de muitas reações redox no processo da vida. [Clayden, 2001; Okubo, 2003; Mohamed, 2005]

Além disso, as moléculas TO e TS são utilizados como modelos para análise de efeitos dos pares de elétrons dos átomos de oxigênio e enxofre, das ligações C-O e C-S nas constantes de acoplamento em estudo, devido ao arranjo espacial dos pares de elétrons.

1.7. Método Hartree – Fock

Para átomos multi-eletrônicos, a eq. de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi \quad (1)$$

não pode ser resolvida de maneira exata. Para o átomo de carbono, por exemplo, o operador Hamiltoniano $\hat{H}$ de seis-elétrons não pode ser escrito simplesmente como uma soma de seis operadores um-elétron, $\hat{h}_1, \dots, \hat{h}_6$, devido aos termos adicionais de repulsão elétron-elétron ($\hat{v}_{ee}$). Entretanto, ambas as evidências teórica e espectral sugerem que os 6 elétrons podem ser mostrados com uma configuração $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ de orbitais como hidrogênio, cada um com no máximo dupla ocupância por orbital (um spin 1/2, um spin -1/2) de acordo com o Princípio de Pauli. Pela escolha do melhor produto orbital anti-simetrizado possível, a função de onda $\psi_0 = \psi_{HF}$ corresponde a este desenho simples de configuração e nos leva a famosa aproximação Hartree-Fock (HF), um modelo simples de sistema multieletrônico.

Os orbitais HF ψ_i podem mostrar como satisfazer a equação auto-valor tipo Schrödinger

$$\hat{F}\psi_i = E_i\psi_i \quad (2)$$

O operador Fock $\hat{F}$ para um sistema atômico ou molecular é uma modificação do Hamiltoniano de um-elétron.

$$\hat{F} = \hat{t}_e + \hat{v}_{ne} + \hat{v}_{ee} \quad (3)$$

que contém um termo de energia potencial ($\hat{v}_{ee}$) para representar a média (campo-principal) da repulsão elétron-elétron, devido aos outros $N - 1$ elétrons. Devido a essa aproximação do campo-central, os movimentos de um elétron em particular não são propriamente “correlatados” com as atuais posições dinâmicas de outros elétrons. A energia de correlação E_{corr} é definida como a diferença da energia variacional entre a energia verdadeira e a energia do modelo Hartree-Fock

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{aproximaçãoBohr-Oppenheimer} \quad (4)$$

e serve como uma medida do erro devido a flutuações na verdadeira repulsão elétron-elétron ao redor do $\hat{v}_{ee}$ do campo-principal estimado. E_{corr} é usualmente da ordem de 1% da energia total do sistema, porém com grande importância na descrição de muitas propriedades químicas.

O modelo Hartree-Fock é único e bem definido quanto a construção matemática para qualquer sistema molecular. A teoria Hartree-Fock é conhecida como teoria do “campo auto consistente” (self-consistent field, SCF), ou seja, gera a si mesmo. Isso porque, se o campo elétrico final for usado como ponto de partida para um novo ciclo de cálculo, o resultado será o próprio campo. [Weinhold, 2005]

1.8. Teoria do funcional densidade (*Density Functional Theory – DFT*)

A entidade básica do DFT é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Ela deve ser adotada como o “observável” mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multi-eletrônica total que aparece em outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger.[Custodio e Morgon, 1994]

As raízes conceituais da teoria DFT, encontram-se no modelo Thomas-Fermi de 1927. Mas desde o começo foi reconhecido que uma teoria simples como a de Thomas-Fermi não poderia dar conta de elucidar as diversas propriedades de um complexo sistema multi-eletrônico como íons e moléculas, objetos de estudo da química quântica.

O modelo Thomas-Fermi mostra que o potencial é relatado para o *momentum* de Fermi, o qual pode ser escrito em termos de densidade de um-elétron. [Kryachko e Ludeña, 1986]

O DFT não foi posto sobre firme fundamento teórico até os teoremas de Hohenberg-Khon (HK) em 1964 sobre gás de elétrons não homogêneos. O primeiro deles mostra que para um sistema multi-eletrônico, a densidade de um-elétron no estado fundamental determina unicamente o potencial externo. Mais adiante, o segundo teorema mostra que a energia exata do estado fundamental para um sistema de N-elétrons com potencial externo, é um funcional associado a densidade eletrônica no estado fundamental.

Os teoremas originais HK mostram unicamente os elétrons no estado fundamental, na ausência de um campo magnético. [Hohenberg e Khon, 1964]

A mais comum implementação do DFT foi através do método Khon e Sham para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo efeitos de troca e correlação.

Eles mostraram que a energia eletrônica exata do estado fundamental para um sistema de N-elétrons poderia ser escrita como:

$$E_{DFT}=E_T+E_V+E_J+E_{XC} \quad (5)$$

Na expressão (5), E_T é a energia cinética dos elétrons; E_V descreve a atração elétron-núcleo e E_J é a repulsão puramente Coulômbica entre os elétrons. O quarto termo E_{XC} , onde $E_{XC}=E_X+E_C$ é a energia de troca e correlação e é um funcional o qual leva em conta as interações não clássicas elétron-elétron em um potencial efetivo. [Khon e Sham, 1965]

A introdução do efeito de correlação eletrônica no modelo de gás uniforme de elétrons leva a uma aproximação mais geral, conhecida como LDA (Local Density Approximation), que é uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local, apresentando tratamento exato para E_{XC} . [Custódio e Morgon, 1994]

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (E_X(\rho(\vec{r})) + E_C(\rho(\vec{r}))) \quad (6)$$

Correções relativísticas como as de acoplamento spin-órbita foram incluídas no formalismo DFT por Khon e Sham. A chamada LSD (Local Spin Density), fornece a seguinte energia de troca-correlação

$$E_{XC}^{LSD}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (E_{XC}(\rho^\alpha(\vec{r}))(\rho^\beta(\vec{r}))) \quad (7)$$

onde, $\rho^\alpha(\vec{r})$ e $\rho^\beta(\vec{r})$, são as densidades de spin 1/2 e spin -1/2 respectivamente.

Os GGA (Generalized Gradient Approximation) usam funcionais de troca incluindo gradientes de primeira ordem e tem demonstrado grande melhora sobre o LDA para as energias de ligação das moléculas, mas eles geralmente se mostram inadequados para o cálculo da termoquímica molecular. Vários funcionais GGA têm provado serem úteis na aplicação em sistemas moleculares. [Xu e Goddard, 2004; Perdew, Burke e Ernzerhof, 1996]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) (\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) \quad (8)$$

1.8.1 Alguns tipos de funcionais

1.8.1.1. Funcional Perdew-Wang 91 (PW91)

O Perdew-Wang é um funcional de correlação. Embora o B88 (funcional de troca de Becke) e LYP (Funcional de correlação de Lee-Yang-Parr) executem bem cálculos atômicos e moleculares típicos, ambos os funcionais falham em mostrar determinados limites característicos do funcional de troca-correlação exato.

Para minimizar essas deficiências, Perdew e colaboradores. desenvolveram um interessante funcional de correlação e uma versão ligeiramente modificada do B88 que corrige algumas de suas fraquezas teóricas. Um grande número de estudos indicam que o funcional é amplamente comparável ao B88 e ao LYP. [Perdew e Wang, 1992]

1.8.1.2. Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

O funcional PBE é construído de maneira que todas as condições essenciais para a que a segurança da aproximação LSD seja preservada. Com todas as obrigações físicas satisfeitas, usa-se a dependência na redução do gradiente de densidade

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad (9)$$

com $k_F = (3\pi\rho)^{1/2}$. A energia de troca-correlação depende de ρ , s e ζ .

$$E_{XC}^{PBE} = \int d^3r \rho(r) E_{XC}^{PBE}(r_s(r), s(r), \zeta(r)) \quad (10)$$

onde $\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})/\rho$ é a polarização do spin e $r_s = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$ é o raio de Wigner-Seitz. O raio de Wigner-Seitz para um gás de elétrons é definido como o raio da esfera que tem o volume do elétron desse gás. Normalmente é dado em função do comprimento do raio de Bohr. [Ernzerhof e Scuseria, 1999]

1.8.1.3. Funcional híbrido (B3LYP)

Este funcional é um híbrido do termo de troca exato (Hartree-Fock) com os termos troca local, gradiente-corrigido e correlação, como primeira sugestão de Becke. O funcional de troca-correlação proposto e testado por Becke foi

$$E_{XC} = (1 - a_0)E_X^{LSD} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + E_C^{LSD} + a_C\Delta E_C^{PW91} \quad (11)$$

Aqui, o ΔE_X^{B88} é o gradiente de correção para o funcional de troca, e ΔE_X^{PW91} é o Perdew-Wang gradiente de correção do funcional de correlação. Becke sugeriu coeficientes $a_0 = 0,2$, $a_X = 0,72$ e $a_C = 0,81$ baseado no ajuste dos calores de formação de pequenas moléculas. Apenas as energias “single-point”, estão envolvidas neste ajuste; nem geometrias moleculares ou frequências são usadas. O funcional Becke3LYP usa os valores de a_0 , a_X e a_C sugeridos por Becke, mas usa o LYP para o funcional de correlação. Desde que LYP não tenha componente local facilmente separável, a expressão VWN de correlação local tem sido usada para fornecer os diferentes coeficientes locais e gradiente-corrigidos do funcional de correlação:[Becke, 1988; Lee, 1998; Becke, 1993]

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSD} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^{B88} + a_CE_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (12)$$

1.9. Teoria da perturbação de Møller – Plesset

A teoria de perturbação de Møller – Plesset é uma implementação da teoria de perturbação em química quântica, na qual fornece um método por adição de excitações na função de onda Hartree-Fock ψ_0 e conseqüentemente incluindo o efeito de correlação eletrônica.

O operador Hamiltoniano não perturbado Hartree-Fock $\hat{H}_0$ é estendido pela adição de uma pequena perturbação $\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (11)$$

onde λ é um parâmetro arbitrário. Se a perturbação é suficientemente pequena, então o resultado da função de onda e a energia podem ser expressos como uma série em λ :

$$\Psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_i^n \lambda^i \Psi^{(i)}, \quad (12)$$

$$E = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_i^n \lambda^i E^{(i)}. \quad (13)$$

Substituindo estas séries dentro da equação de Schrödinger independente do tempo dando uma nova equação:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda V \right) \left(\sum_i^n \lambda^i \Psi^{(i)} \right) = \left(\sum_i^n \lambda^i E^{(i)} \right) \left(\sum_i^n \lambda^i \Psi^{(i)} \right). \quad (14)$$

A solução desta equação para a zero ordem leva a uma energia que é a soma das energias dos orbitais para os elétrons.

A solução para a primeira ordem ($n=1$) corrige esta energia e fornece uma energia e função de onda Hartree-Fock. Para ir além do tratamento Hartree-Fock é necessário ir além da primeira ordem.

Correções de energia podem ser calculadas para segunda (MP2), Terceira (MP3), ou ordens mais altas. [Møller e Plesset, 1934]

1.10. Conjuntos de base

Os cálculos quânticos de química são tipicamente executados dentro de conjuntos de funções de base. As funções de onda sob consideração são todas representadas por vetores, os componentes os quais correspondem a coeficientes na combinação linear de funções de base no conjunto de bases usado. Os operadores são então representados por matrizes. Os termos função de base e orbital atômico podem ser algumas vezes alternáveis, embora se deva notar que essas funções de base são

usualmente orbitais atômicos exatos, ainda que para os átomos correspondentes ao hidrogênio.

Quando cálculos moleculares são executados, é muito comum usar bases compostas de um número finito de orbitais atômicos, centrados em cada núcleo atômico dentro da molécula. Inicialmente, estes orbitais atômicos são tipicamente “orbitais do tipo Slater” (STOs – Slatet Type Orbitals), os quais correspondem a um conjunto de funções que decaem exponencialmente com a distância a partir do núcleo. Depois, observou-se que os STOs poderiam por sua vez serem aproximados preferivelmente a combinações lineares de “orbitais do tipo gaussianos” (GTOs – Gaussian-type Orbitals), por causa da facilidade em calcular overlap e outras integrais com funções de base gaussianas e que conduzem a uma economia computacional muito grande.

O menor conjunto de GTOs é chamado de conjunto mínimo de bases, e eles são tipicamente compostos por um número mínimo de funções de base para representar todos os elétrons em cada átomo. A enormidade destes pode um conjunto infinito de funções ou conjuntos completos de funções.

A adição mais comum a um conjunto mínimo de bases é provavelmente a adição de funções de polarização, denotadas por asterisco (*). Dois asteriscos ** indicam que as funções de polarização são também adicionadas para átomos leves (hidrogênio e hélio). As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Por exemplo, para o átomo de carbono uma função de base convencional incluiria apenas funções de base do tipo s e p. A inclusão de funções de polarização corresponderia a inclusão de funções do tipo d, f, g, etc. Outra notação mais precisa indica exatamente onde e como as muitas funções são adicionadas a um conjunto de bases, como a notação (p,d).

Outra adição comum ao conjunto de bases é a adição de funções difusas, denotadas por um sinal de mais, (+). Dois sinais de mais indicam que as funções difusas são também adicionadas a átomos leves (hidrogênio e hélio). Estas são funções de base gaussianas superficiais, que representam mais precisamente a porção “final” dos orbitais atômicos, os quais são distantes a partir do núcleo atômico. Estas funções

de base adicionais podem ser importantes quando considerando ânions e outros grandes átomos. [Jensen, 1999]

1.10.1. Conjuntos de bases consistentes de correlação – Bases de Dunning

Os conjuntos de base consistentes de correlação são uma seqüência hierárquica dos conjuntos da base que fornecem soluções cada vez mais exatas da equação eletrônica de Schrödinger de acordo com o aumento de tamanho dos conjuntos. O menor conjunto na família fornece uma descrição semi-quantitativa da estrutura eletrônica das moléculas similares àquela fornecida por muitos conjuntos existentes de base, mas com a vantagem que é o primeiro membro de uma família de conjuntos de base com propriedades bem definidas de convergência. Os conjuntos maiores fornecem resultados para uma escala larga das propriedades moleculares que rivalizam na exatidão fornecida pelos mais sofisticados experimentos químicos.

São conjuntos de base onde existem múltiplas funções de base correspondendo a cada orbital atômico, incluindo ambos os orbitais de valência e orbitais caroço ou só orbitais de valência e são chamados conjuntos de base duplo-, triplo-, quádruplo-zeta, etc.

O menor conjunto de base é o cc-pVDZ (consistent correlation polarized valence double zeta), é formado por orbitais atômicos HF 1s, 2s e 2p, mais funções Gaussianas primitivas simples s, p e d. Estes produzem um conjunto [3s2p1d].

O próximo conjunto de base é o cc-pVTZ (consistent correlation polarized valence triple zeta) é construído pela adição de um conjunto otimizado de duas funções primitivas s-, p- e d-, mais um função primitiva simples f-, para os orbitais atômicos HF, resultando em um conjunto [4s3p2d1f].

O "cc-p" (consistent correlation polarized), no começo dos conjuntos de base acima significa conjuntos de bases com consistente de correlação polarizado. Estes são duplos-, triplos-, quádruplos-, quádruplos-zeta unicamente para orbitais de valência (o V significa valência) e incluem sucessivamente grandes camadas de funções de polarização (correlação), d, f, g, etc., que podem apresentar convergência da energia eletrônica para completar o conjunto de bases limitado.

A denominação do conjunto de base aug-cc-pVTZ, onde o “aug” significa “augmented”, ou aumentadas, são justamente versões aumentadas que precedem conjuntos de bases com adição de funções difusas.

Estas funções adicionais de base são importantes ao considerar sistemas moleculares maiores.[Dunning, Peterson, Wonn, 1998]

1.11. Orbitais Naturais de Ligação – Natural Bond Orbital (NBO)

A análise de NBO transforma os orbitais moleculares canônicos delocalizados do tipo Hartree–Fock (HF), ou os correspondentes orbitais naturais de uma descrição correlacionada, em orbitais localizados, os quais são próximos aos conceitos de ligação química. O NBO ocupado descreve estritamente a hipotética estrutura de Lewis localizada. A análise de NBO permite especificar os pares eletrônicos livres delocalizados do orbital antiligante e serem quantificados, a partir dos quais um detalhado panorama de sua contribuição para as diferentes conformações energéticas pode ser obtida. Estas interações entre os orbitais ocupados e vazios representam o desvio das moléculas a partir da estrutura de Lewis e pode ser usada como medida da delocalização. [Weinhold, 2005]

1.11.1. O programa NBO

As análises de NBO compreendem uma seqüência de transformações a partir dos conjuntos de base do *input* $\{\chi_i\}$ para vários conjuntos de bases localizados [orbitais naturais atômicos - *natural atomic orbitals* (NAOs), orbitais híbridos - *hybrids orbitals* (NHOs), orbitais de ligação - *bond orbitals* (NBOs), e orbitais moleculares localizados - *localized molecular orbitals* (NLMOs)]

Input basis $\rightarrow$ NAOs $\rightarrow$ NHOs $\rightarrow$ NBOs $\rightarrow$ NLMOs

Os conjuntos localizados podem ser subseqüentemente transformados para orbitais naturais delocalizados (NOs) ou retornando para orbitais moleculares canônicos (MOs). Estas etapas são realizadas pela rotina NBO, o qual pode ser adicionado a uma variedade de pacotes estruturais eletrônicos *ab initio* e semi-empíricos (GAUSSIAN, GAMESS, MOPAC, AMPAC, etc.). Cada etapa da seqüência envolve um conjunto ortonormal que mede o espaço completo do conjunto de bases do *input* e pode ser

usado para gerar a exata representação da função de onda e operadores (propriedades) calculados do sistema.

O NBO para uma ligação σ localizada entre átomos A e B (σ_{AB}) é formado diretamente dos orbitais híbridos ortonormais h_A e h_B (orbitais naturais híbridos (NHOs)),

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (15)$$

os quais são compostos de um conjunto de orbitais atômicos de valência efetivos (orbitais naturais atômicos (NAOs)), otimizados por uma função de onda escolhida. A principal característica de tais funções naturais localizadas (análogo ao clássico sentido de “orbital natural” delocalizado de Lowdin) é a exigência simultânea de *ortonormalidade* e *máxima ocupação*, conduzindo a expressões compactas para propriedades atômicas e de ligação. Funções de onda *ab initio* transformadas na forma NBO se mostram em boa concordância com conceitos de estrutura química de Lewis e também com a idealização básica de Pauling–Slater–Coulson de hibridização e polarização. Os NBOs completos σ_{AB} da “estrutura natural de Lewis” são portanto adaptados para descrever os efeitos de covalência entre as moléculas.

Entretanto, a transformação geral para NBO também leva aos orbitais não ocupados na estrutura formal de Lewis que podem ser usados para descrever efeitos de não-covalência. Os mais importantes destes orbitais não ocupados são os antiligantes σ^*_{AB} ,

$$\sigma^*_{AB} = c_B h_A + c_A h_B \quad (16)$$

que se originam do mesmo conjunto de orbitais híbridos de valência descritos para funções ligantes (σ_{AB}). [Weinhold, 2005]

Capítulo 2

OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são estudar os efeitos das interações hiperconjugativas nas constantes de acoplamento $^2J_{HH}$ e $^1J_{CH}$ em 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS); e o efeito da substituição de um átomo de hidrogênio pelos halogênios flúor, cloro e bromo além de um substituinte alquila metil (XTS), no acoplamento $^1J_{CH}$. Para isso foram feitas medidas experimentais e cálculos teóricos para os compostos apresentados na Figura 5.

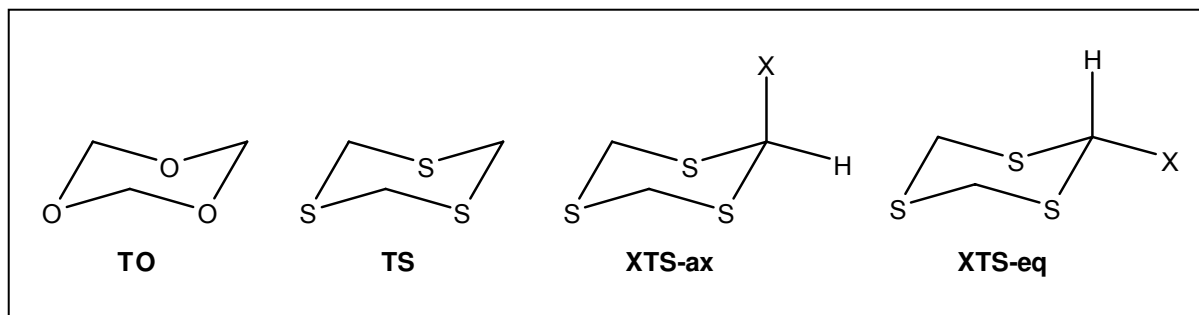


Figura 5. 1,3,5-trioxano (TO), 1,3,5-tritiano (TS), 1,3,5-tritiano monosubstituídos onde X= F, Cl, Br e Me.

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

A instrumentação básica utilizada na realização do trabalho está listada a seguir:

- Espectrômetros de RMN: Varian Gemini 300 MHz e INOVA 500 MHz;
- Microcomputador Intel Pentium 4/Hyper Threading 3.2 GHz, 2 GB de memória RAM e HD de 120 GB. Sistema Operacional FreeBSD, Programa GAUSSIAN 98;
- Microcomputador Intel Pentium 4/Hyper Threading 2.8 GHz, 2 GB de memória RAM e HD de 120 GB. Sistema Operacional Linux Suse 9.3, Programa G03;
- Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS QP5000 SHIMADZU);

3.2. Solventes

Para obtenção dos espectros de RMN foram utilizados solventes deuterados (CIL, Aldrich).

Os solventes utilizados nas sínteses e extrações eram de qualidade técnica ou P.A.;

3.3. Obtenção dos espectros de RMN de 1H e ^{13}C

3.3.1 Condições típicas de Espectros de RMN de 1H

Os espectros de RMN de 1H foram obtidos nas condições padrões de operação.

3.3.2. Condições típicas dos Espectros de RMN de ^{13}C acoplado

- . Frequência: 75 e 125 MHz, dependendo do equipamento utilizado;
- . Trava externa: sinal de deutério do solvente. Como referência interna utilizou-se TMS;
- . Temperaturas: 20 e $-80^{\circ}C$.
- . Largura de varredura (SW): 75 MHz – 18000 Hz;

- . Largura de varredura (SW): 125 MHz – 28000 Hz;
- . Número de pontos de dados 64K;
- . Número de transientes acumulados: 512 à 1028;
- . Número de pontos na transformada (fn): 256K;
- . Line broadening: 0,00
- . Resolução digital média: 0,1 Hz/ponto

A técnica utilizada para obtenção dos espectros acoplados foi Próton Gated Decoupling. Nesta técnica o desacoplador permanece ligado durante o *delay* e durante o pulso, sendo desligado somente durante o período de aquisição. Desta forma obtém-se um espectro de ^{13}C acoplado sem a perda do efeito NOE (Nuclear Overhauser Effect). A sequência de pulsos está mostrada na Figura 6 a seguir

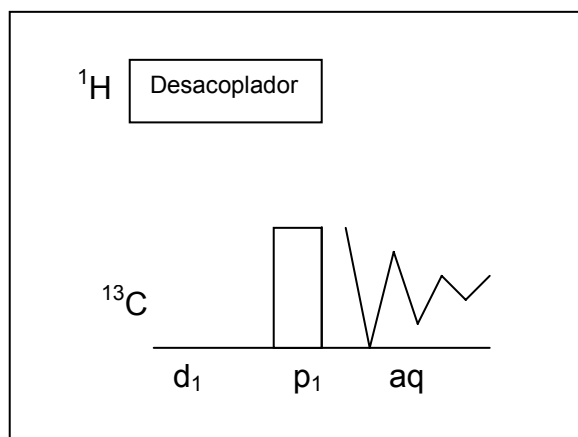


Figura 6. Seqüência de pulsos para aquisição dos espectros de ^{13}C acoplados

3.3.3. Preparação das Amostras para os Espectros de RMN

Preparou-se as amostras para os espectros de ^1H e ^{13}C pesando-se cerca de 50 mg dos compostos, os quais foram dissolvidos em 0,7 mL de solvente. Utilizaram-se os seguintes solventes na obtenção dos espectros (Detalhes sobre os espectros no item 3.6. e no Anexo II):

1. Para o 1,3,5-trioxano a temperatura ambiente (20 °C) em CDCl_3 .
2. Para o 1,3,5-trioxano a baixa temperatura (-80 °C) em Acetona- d_6 .
3. Para o 1,3,5-tritiano a temperatura ambiente (20°C) em DMSO-d_6 .

4. Para o 2-metil-1,3,5-tritiano a temperatura ambiente (20°C) em $CDCl_3$.
5. Para o 2-cloro-1,3,5-tritiano a temperatura ambiente (20°C) em $CDCl_3$.

Todas as amostras foram filtradas antes de adquirir os espectros para obter uma melhor resolução, pois a não presença de partículas sólidas facilita o ajuste do “shim”.

3.4. Detalhes Computacionais

As geometrias de todos os compostos foram otimizadas aplicando a teoria de perturbação de segunda ordem MP2 [Møller-Plesset, 1934] e a função de base aug-cc-pVTZ [Dunning, 1998] com o programa Gaussian98. [Frisch, 1998] Estes métodos de aproximação MP são baseados na teoria de perturbação Møller-Plesset, que corrige as interações instantâneas de elétrons [Barone, 2001] com a adição de perturbações ao operador.

Os cálculos NBO [Glendening, 1998] (Natural Bond Orbital) foram realizados com o programa NBO 3.1 implementado no programa Gaussian98. [Frisch, 1998] Os métodos DFT empregados foram os funcionais híbridos B3LYP [Becke, 1988; Lee, 1988; Becke, 1993], B3PW91 [Becke, 1988; Perdew, 1992; Becke, 1993], e a teoria de perturbação MP2. As funções de base foram a cc-pVTZ [Dunning, 1998] e a cc-pVDZ. [Dunning, 1998]

As constantes de acoplamento calculadas foram obtidas através do programa Gaussian 03. [Frisch, 2004] A teoria de perturbação CP-DFT [Sychrivský, 2000] foi utilizada para o cálculo de todos os três termos de segunda ordem do acoplamento spin-spin; o termo DSO é tratado como uma quantidade de primeira ordem. Os funcionais utilizados nos cálculos das constantes de acoplamento foram o B3LYP [Becke, 1988; Lee, 1988; Becke, 1993] e PBEPBE. [Ernzerhof, 1999] O conjunto de bases usado para os átomos de H e C foi o aug-cc-pVTZ-J [Provási, 2001], específica para cálculos de acoplamento. O conjunto de base aug-cc-pVTZ-J na essência é a aug-cc-pVTZ porém apresenta quatro funções do tipo s de alto expoente, fator este muito importante para uma correta descrição do termo de contato de Fermi (FC), o qual depende dos elétrons nos orbitais s. Para os átomos de oxigênio, enxofre, flúor, cloro e bromo, a base aug-cc-pVTZ foi aplicada.

3.5. Utilização dos dados fornecidos pelos cálculos computacionais

Para o cálculo dos quatro termos que descrevem o valor teórico das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz), foram utilizados dois diferentes funcionais. O B3LYP e o PBE/PBE. Entretanto, o método híbrido B3LYP e o conjunto de base aug-cc-pVTZ-J para os átomos de carbono e hidrogênio e o conjunto de base aug-cc-pVTZ para os átomos de oxigênio, enxofre, flúor, cloro e bromo, mostram-se mais condizentes com os valores experimentais que o outro método utilizado para os cálculos das constantes de acoplamento. Os resultados fornecidos pelo funcional PBE comparados ao funcional B3LYP são mostrados no Anexo I, das Tabelas 1 à 10.

Foram feitos cálculos de NBO, utilizando diferentes teorias e diferentes conjuntos de base, para avaliar a reprodutibilidade nos valores calculados das interações de orbitais com os diferentes métodos utilizados. Observamos então, que todos os cálculos realizados mostram uma mesma tendência nos valores fornecidos. Assim, utilizou-se para a análise de NBO desse trabalho o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base cc-pVTZ. Os demais métodos com os dois conjuntos de bases já citados em 3.4. são mostrados no Anexo I, das Tabelas 11 à 30.

3.6. Compostos sintetizados e/ou Purificados

3.6.1. 1,3,5-trioxano (TO)

De procedência comercial (Aldrich). Foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.

RMN de 1H em $CDCl_3$ a 300 MHz (Anexo II.1): 5,15 ppm (6H, s);

RMN de ^{13}C desacoplado em $CDCl_3$ a 300 MHz (Anexo II.2): 93,62 ppm (3C, s);

RMN de ^{13}C acoplado em $CDCl_3$ a 300 MHz (Anexo II.3): 93,47 ppm (t, 3C, $^1J_{CH}=165,5$ Hz);

RMN de 1H em Acetona- d_6 a 300 MHz a $-80^\circ C$ (Anexo II.4): 5,21 ppm (2H, dd, $^2J_{HH}=6,6$ Hz);

RMN de ^{13}C acoplado em Acetona- d_6 a 300 MHz a $-80^\circ C$ (Anexo II.5): 93,40 ppm (t, CH_2 , $^1J_{CHax}=160,5$ Hz, $^1J_{CHeq}=170,9$ Hz);.

3.6.2. 1,3,5-tritiano (TS)

De procedência comercial (Aldrich). Foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.

RMN de ^1H em DMSO-d_6 a 300 MHz (Anexo II.6): 4,27 ppm (6H, s);

RMN de ^{13}C desacoplado em DMSO-d_6 a 300 MHz (Anexo II.7): 34,41 ppm (3C, s);

RMN de ^{13}C acoplado ^1H em DMSO-d_6 a 300 MHz (Anexo II.8): 34,46 ppm (t, CH_2 , $^1J_{CH}=151,9$ Hz);

3.6.3. Síntese do 2-cloro 1,3,5-tritiano (CTS) [Arai, 1976]

O 2-cloro-1,3,5-tritiano (CTS) foi obtido através da reação do 1,3,5-tritiano com *N*-cloro-succinimida em benzeno seco descrito a seguir:

Em um balão de 10 ml, equipado com condensador de refluxo e chapa de agitação, foi adicionada uma suspensão de 0,100 g de 1,3,5-tritiano ($7,25 \times 10^{-4}$ mol) em 3 mL de benzeno seco, foi adicionado 0,110 g de *N*-cloro-succinimida ($7,95 \times 10^{-4}$ mol) em pó, durante um período de 15 minutos a 20 °C sob agitação em atmosfera de argônio. Após a completa adição do *N*-cloro-succinimida, o sistema foi mantido sob agitação e em atmosfera de argônio por mais 15 minutos. A mistura reacional foi filtrada para remover matérias insolúveis, e o contato com a umidade e com o ar atmosférico foi evitado sempre que possível.

A solução foi concentrada em rotaevaporador e o produto mostrou-se um pó escuro.

Não foi possível a purificação do produto, pois ele degrada rapidamente.

RMN de ^1H em CDCl_3 a 500 MHz (Anexo II.9): 3,78 ppm (2H, d, $^2J_{HH}=14,61$ Hz); 4,27 ppm (1H, s); 5,08 ppm (2H, d, $^2J_{HH}=14,48$ Hz).

RMN de ^{13}C desacoplado em CDCl_3 a 500 MHz (Anexo II.10): 29,3 ppm (CH_2), 47,2 ppm(CH).

RMN DEPT em CDCl_3 a 300MHz (Anexo II.11): 29,3 ppm (CH_2). 47,2 ppp (CH).

3.6.4. Síntese do 2-metil 1,3,5-tritiano (MTS) [Fukunaga, 1972]

O 2-metil-1,3,5-tritiano (MTS) foi obtido através da reação do 1,3,5-tritiano com n-butilítio e iodeto de metila em THF seco como descrito a seguir:

Em um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo e chapa de agitação, adicionou-se 30 mL de THF seco e 0,300 g (2,17 mmol) de 1,3,5-tritiano, sob agitação e atmosfera de argônio, foi adicionado 1,42 mL de n-butilítio 1,7 M (1,3 eq) a 0°C. Após 6 h, foi adicionado sob agitação e a 0 °C, 0,18 mL de iodeto de metila (2,98 mmol) previamente destilado, e a reação foi mantida sob atmosfera de argônio por 12 h.

A mistura reacional foi extraída com água e acetato de etila p.a. para a obtenção do produto, que foi concentrado em rota-evaporador.

Purificação do 2-metil-1,3,5-tritiano por recristalização em hexano com rendimento aproximado de 30%. O produto mostrou-se um sólido amarelo.

RMN de ^1H em CDCl_3 a 500 MHz (Anexo II. 11): 1,52 ppm (3H, d); 3,93 ppm (2H, d, $^2J_{HH}=15,02$ Hz); 4,24 ppm (1H, q); 4,37 ppm (2H, d, $^2J_{HH}=15,08$ Hz)

RMN de ^{13}C desacoplado em CDCl_3 a 500 MHz (Anexo II. 12): 21,6 ppm (CH_3), 36,4 ppm (CH_2), 45,6 ppm(CH).

RMN DEPT em CDCl_3 a 300 MHz (Anexo II.14): 29,3 ppm (CH_2), 47,2 ppm (CH).

RMN de ^{13}C acoplado em CDCl_3 a 300 MHz (Anexo II. 15): 21,6 ppm (CH_3 , qd, $^1J_{CH}=130,03$ Hz; $^2J_{CH}=4,50$ Hz), 37,0 ppm (CH_2 , t, $^1J_{CH}=156,43$ Hz), 45,0 ppm(CH, d, $^1J_{CH}=149,86$ Hz).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo dos compostos 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS)

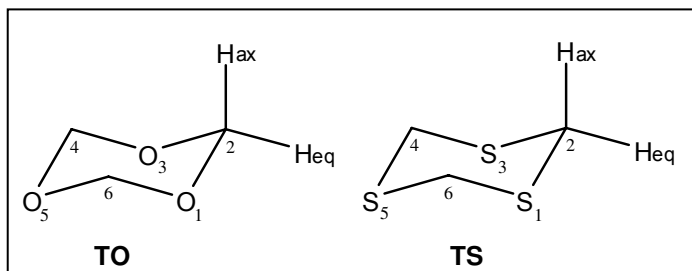


Figura 7. 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS)

Para os compostos 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS) (Figura 7), a análise das constantes de acoplamento geminais $^2J_{HaxHeq}$ mostrou que para o composto TO há um aumento positivo no valor da constante de acoplamento $^2J_{HaxHeq}$ em relação ao TS (Tabela 1).

Tabela 1. Distâncias, ângulos de ligação, constantes de acoplamento calculados e experimentais e, ocupação eletrônica nos orbitais antiligantes e porcentagem do caráter s calculados para o TO e TS.

Parâmetros	TO	TS
$r(C2-H_{ax})^a$	1,111	1,104
$r(C2-H_{eq})$	1,095	1,101
$\angle H_{ax}-C2-H_{eq}^b$	111,62	108,66
$^1J_{C2H_{ax}}^c$	163,7	167,1
$^1J_{C2H_{eq}}$	180,7	158,0
$^2J_{H_{ax}H_{eq}}$	-6,2	-15,6
$^1J_{CH} (exp)$	165,5	151,9
$^1J_{C2H_{ax}} (exp)^c$	160,5	-
$^1J_{C2H_{eq}}(exp)$	170,9	-
$^2J_{HH} (exp)$	-6,6	-15,0
$\sigma^* C2-H_{ax}^d$	0,0467	0,0375
$\sigma^* C2-H_{eq}$	0,0239	0,0149
$C2-H_{ax}^e$	27,7%(C)	26,4%(C)
$C2-H_{eq}$	26,4%(C)	24,4%(C)

^aÅ; ^b Graus; ^c Hz; ^docupação eletrônica; ^ecaráter s (% carbono);

O acoplamento geminal sofre influência dos efeitos hiperconjugativos. Um aumento positivo na constante de acoplamento geminal $^2J_{HH}$ é provocado pelas interações que adicionam carga nos orbitais antiligantes, nesse caso entre os elétrons n de orbitais não ligantes do oxigênio e enxofre, e os orbitais $\sigma^*_{C-H_{ax}}$.

Assim, em TO é observado que o valor da constante de acoplamento $^2J_{H_{ax}H_{eq}} = -6,2$ Hz é devido a interação do tipo $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$, com energia de $6,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que para o TS o valor dessa interação $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ é de $4,72 \text{ kcal mol}^{-1}$ levando a uma constante de acoplamento de $^2J_{H_{ax}H_{eq}} = -15,6$ Hz (Tabela 2). Estas interações estão representadas na Figura 8.

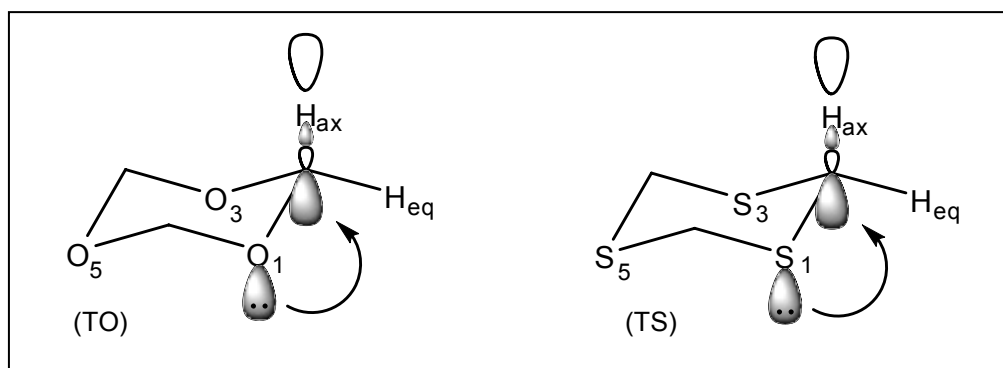


Figura 8. Representação da doação de pares eletrônicos do $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$, para o TO e o TS.

A constante de acoplamento geminal experimental $^2J_{HH} = -6,6$ Hz para o TO foi obtido através do espectro de RMN de 1H a baixa temperatura ($-80^\circ C$), (Anexo II.4) e para o TS, o valor experimental de $^2J_{HH} = -15,0$ Hz foi obtido através do espectro RMN de 1H do 2-metil-1,3,5-tritiano (Anexo II.9) que possui provavelmente constante de acoplamento $^2J_{HH}$ similar ao 1,3,5-tritiano puro.

Tabela 2. Interações de orbitais fornecidos pela análise NBO para os compostos TO e TS.

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (kcal.mol^{-1})	
		TO	TS
$\sigma_{C2-H_{eq}}$	$\sigma^*_{C(4)-X(3)}$	3,61	1,65
σ_{C4-X3}	$\sigma^*_{C(2)-H_{eq}}$	1,42	1,67
n_{X1}	$\sigma^*_{C-H_{eq}}$	2,38	-
n_{X1}	$\sigma^*_{C-H_{ax}}$	6,50	4,72
n_{X5}	$\sigma^*_{C(4)-X(3)}$	12,18	9,30

X=O ou S

A maior contribuição do termo de contato de Fermi na composição do valor total da constante de acoplamento $^1J_{CH}$ é mostrada na Tabela 3 com os valores obtidos para os quatro termos componentes da constante de acoplamento $^1J_{CH}$: FC, SD, PSO e DSO em Hz.

Tabela 3. Quatro termos que descrevem o valor teórico das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para o 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

1J	FC		SD		PSO		DSO	
	TO	TS	TO	TS	TO	TS	TO	TS
C2H _{ax}	162,9	165,5	0,11	0,27	-0,59	0,32	1,25	1,08
C2H _{eq}	179,9	156,3	0,23	0,26	-0,54	0,44	1,14	1,01

Sabe-se que termo contato de Fermi depende dos elétrons nos orbitais s, portanto, quanto maior o caráter s do carbono da ligação C–H e maior população de elétrons nos orbitais antiligantes da mesma, maior será a constante de acoplamento $^1J_{CH}$. [Contreras, 2000]

Para o TS, a constante de acoplamento $^1J_{CHax} = 167,2$ Hz é maior (cerca de 9,1 Hz) do que a constante de acoplamento $^1J_{CHeq} = 158$ Hz. O carbono da ligação C2–H_{ax} possui maior porcentagem de caráter s do que o carbono da ligação C2–H_{eq} (Tabela 1) e a maior população eletrônica está no orbital antiligante na ligação C2–H_{ax} do que no orbital antiligante da ligação C2–H_{eq} (Tabela 1). Estes resultados explicam o maior valor para a constante de acoplamento $^1J_{CHax}$ em relação à $^1J_{CHeq}$.

No TO acontece o inverso do esperado. Observamos que a constante de acoplamento calculada $^1J_{CHeq}=180,7$ Hz é maior (cerca de 17 Hz) do que a constante de acoplamento calculada $^1J_{CHax}=163,7$ Hz. O comportamento desses acoplamentos não pode ser explicado pelas populações eletrônicas dos orbitais antiligantes e nem pelas porcentagem de caráter s nos carbonos das ligações consideradas, que mostram uma maior quantidade de elétrons presentes na ligação C2–H_{ax} e também maior porcentagem de caráter s no carbono desta ligação em relação à ligação C2–H_{eq} (Tabela 1).

Essa inversão ocorre porque há uma diminuição na distância de ligação C2–H_{eq} em TO ($r(C2-H_{eq})=1,095$ Å) em relação à mesma distância em TS ($r(C2-H_{eq})=1,101$

Å). Esta diminuição ocorre devido à uma maior doação de elétrons do orbital ligante σ_{C2-Heq} para o orbital antiligante σ_{C4-X3} , quando o X é o átomo de oxigênio (Tabela 2).

Associado a esse fato, temos a doação dos pares de elétrons não ligantes do O1 para a ligação C2-H_{ax} (Tabela 2) aumentando a ocupação eletrônica da ligação (Tabela 1).

Considerando o operador local contato de Fermi,

$$\left(\hat{O}_K^{FC}\right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi g_e e \hbar}{3m_e} \sum_i (\vec{s}_i)_\alpha \delta(\vec{r}_{iK}) \quad (22)$$

onde, $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$, é a diferença do vetor posição do elétron i e o núcleo K, podemos dizer, quanto a posição dos núcleos acoplados, que quanto menor o comprimento de ligação, maior será o valor do vetor posição para o operador FC, e como consequência maior será o valor da constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

Então, podemos concluir que o fator que predomina no comportamento da constante de acoplamento $^1J_{CHeq}$, é o fator geométrico, pois a distância de ligação C2-H_{eq} é menor que na ligação C2-H_{ax} (Tabela 1), resultando em um $\Delta r = 0,016$ Å.

Isso indica que ao retirar densidade eletrônica da ligação C2-H_{eq} (Tabela 1), no 1,3,5-trioxano, temos uma diminuição da distância de ligação C2-H_{eq} (Tabela 1) o que acarreta uma proximidade entre o spin nuclear e o spin do elétron causando um aumento na constante de acoplamento $^1J_{CHeq}$.

Sendo o 1,3,5-trioxano um anel de seis membros com 3 heteroátomos, esperava-se que a presença desse terceiro átomo de oxigênio no anel, pudesse de alguma maneira influenciar o valor da constante de acoplamento $^1J_{CH}$ em relação ao 1,3-dioxano. Entretanto, os dados experimentais das constantes de acoplamento $^1J_{CHax} = 160,5$ Hz e $^1J_{CHeq} = 170,9$ Hz (Tabela 1), obtidos através do espectro de RMN de ^{13}C acoplado a -80 °C (Anexo II.5), assim como os dados fornecidos pela análise NBO (Tabela 2) mostram que o 1,3,5-trioxano e o 1,3,5-tritiano, comportam-se da mesma maneira que o 1,3-dioxano e o 1,3-ditiano estudados por Alabugim. [Alabugim, 2000]

4.2. Estudo do composto 2-flúor-1,3,5-tritiano (FTS)

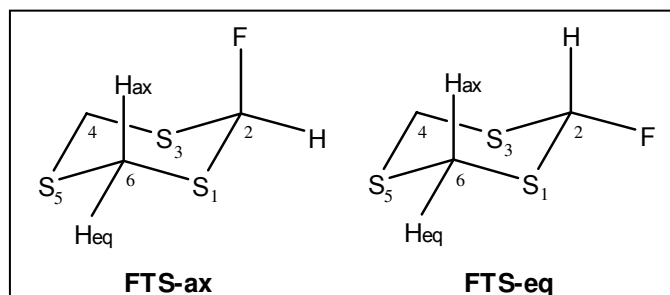


Figura 9. 2-flúor-1,3,5-tritiano axial (FTS-ax) e 2-flúor-1,3,5-tritiano equatorial (FTS-eq)

Os valores para as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$ calculados para os confôrmeros FTS-ax e FTS-eq (Figura 9) são $^1J_{C2H}=181,8$ Hz e $^1J_{C2H}=190,4$ Hz respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4. Distâncias e ângulos de ligação, constantes de acoplamento, ocupação eletrônica dos orbitais antiligantes, porcentagens de caráter s do carbono e cargas de Mulliken, calculados para o FTS-ax e FTS-eq.

Parâmetros	FTS-ax	FTS-eq
$r(C2-H)^a$	1,090	1,093
$r(C6-H_{ax})$	1,089	1,091
$r(C6-H_{eq})$	1,089	1,089
$\angle H_{ax}-C6-H_{eq}^b$	108,73	108,44
$^1J_{C2H}^c$	181,8	190,4
$^1J_{C6H_{ax}}$	169,4	165,4
$^1J_{C6H_{eq}}$	155,0	155,9
$^2J_{H_{ax}H_{eq}}$	-15,1	-15,2
$\sigma^*_{C2-H}^d$	0,0307	0,0533
$\sigma^*_{C6-H_{ax}}$	0,0320	0,0364
$\sigma^*_{C6-H_{eq}}$	0,0134	0,0140
$C2-H^e$	25,8%(C)	27,5%(C)
$C6-H_{ax}$	26,7%(C)	26,3%(C)
$C6-H_{eq}$	24,7%(C)	24,8%(C)
q (carga atômica)	-0,5229	-0,4637

^a Å; ^b Graus; ^c Hz; ^d ocupação eletrônica; ^e caráter s (% carbono).

Os valores calculados dos 4 termos (FC, SD, PSO e DSO) que compõe as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6Hax}$ e $^1J_{C6Heq}$ em Hz, são mostrados na Tabela 5. Podemos confirmar assim a predominância do termo de contato de Fermi no valor total da constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

Tabela 5. Quatro termos que descrevem o valor teórico das constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6Hax}$ e $^1J_{C6Heq}$ (Hz) para o FTS-ax e o FTS-eq

1J	FC		SD	
	FTS-ax	FTS-eq	FTS-ax	FTS-eq
C2H	180,4	189,2	0,35	0,41
C6H _{ax}	167,6	163,7	0,31	0,28
C6H _{eq}	153,2	154,1	0,26	0,28
1J	PSO		DSO	
	FTS-ax	FTS-eq	FTS-ax	FTS-eq
C2H	-0,51	-0,82	1,49	1,58
C6H _{ax}	0,22	0,32	1,19	1,16
C6H _{eq}	0,43	0,44	1,10	1,08

A variação de 8,6 Hz entre as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$ (Tabela 4) dos confôrmeros FTS-ax e FTS-eq (Figura 9) deve-se à diferença entre a porcentagem do caráter s do carbono da ligação C2–H e da ocupação dos orbitais antiligantes da mesma, que são maiores para o confôrmero FTS-eq (Tabela 4).

Quando o substituinte eletronegativo flúor encontra-se na posição equatorial e o hidrogênio está na posição axial no confôrmero FTS-eq (Figura 9), as interações $n_F \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ e $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ (Tabela 6) representadas na Figura 10, aumentam o caráter s do carbono da ligação C2–H e a ocupação do orbital antiligante σ^*_{C2-H} aumentando assim o valor da constante de acoplamento $^1J_{C2H}$ (Tabela 4).

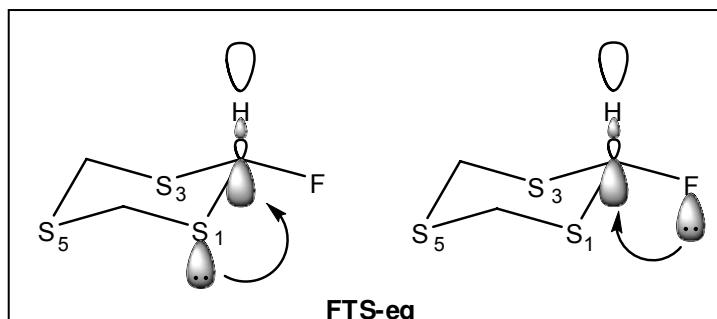


Figura 10. - Representação da doação de pares eletrônicos do $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-Hax}$ e $n_F \rightarrow \sigma^*_{C2-Hax}$, para o FTS-eq

Analisando os valores das constantes de acoplamento $^1J_{C6Hax}=169,4$ Hz para FTS-ax e $^1J_{C6Hax}=165,4$ Hz para o FTS-eq observamos uma variação de 4 Hz entre as constantes $^1J_{C6Hax}$.

Essa variação não pode ser explicada pelo valor das interações $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C6-Hax}$ e $n_{S5} \rightarrow \sigma^*_{C6-Hax}$ (Figura 11) mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Interações de orbitais fornecidos pela análise NBO para os conformêros FTS-ax e FTS-eq.

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (kcal. mol ⁻¹)	
		FTS-ax	FTS-eq
σ_{S1-C2}	σ^*_{C6-Heq}	1,52	1,51
σ_{C6-Heq}	σ^*_{S1-C2}	1,31	1,36
σ_{C4-S5}	σ^*_{C6-Heq}	1,31	1,53
σ_{C6-Heq}	σ^*_{C4-S5}	1,54	1,12
n_{S1}	σ^*_{C6-Hax}	4,56	4,19
n_{S5}	σ^*_{C6-Hax}	4,25	4,45
n_{S1}	σ^*_{C2-H}	-	3,76
n_F	σ^*_{C2-H}	7,16	7,85
$\Delta E = 3,86$ Kcal.mol ⁻¹ (preferência pelo substituinte na posição axial)			

Estes valores mostram que existe uma doação dos pares eletrônicos não ligantes dos enxofres S1 e S5 (Figura 11) para o orbital antiligante da ligação C6–H_{ax} (Tabela 6), entretanto, apesar de mostrar maior valor na doação para o orbital antiligante σ^*_{C6-H} para o conformêro FTS-ax (Figura 9), estes valores são muito

próximos e não justificam o comportamento observado nos valores das constantes $^1J_{C6H_{ax}}$ para ambos os confôrmeros.

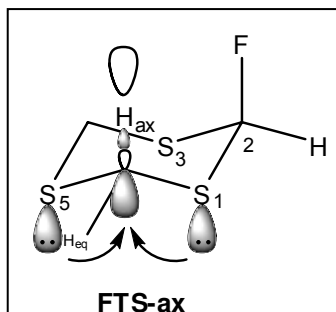


Figura 11: Representação da doação de pares eletrônicos do $n_S \rightarrow \sigma^*_{C6-H_{ax}}$, para o FTS-ax

Um outro fator a ser considerado para a diferença entre os valores das constantes de acoplamento $^1J_{C6H_{ax}}$ para os confôrmeros FTS-ax e FTS-eq (Figura 7) é o fator eletrostático exercido pelo substituinte flúor (Tabela 4), já que as porcentagens de caráter s no carbono da ligação C6–H_{ax} e as populações eletrônicas dos orbitais antiligantes $\sigma^*_{C6-H_{ax}}$ para ambos os confôrmeros são muito similares (Tabela 4).

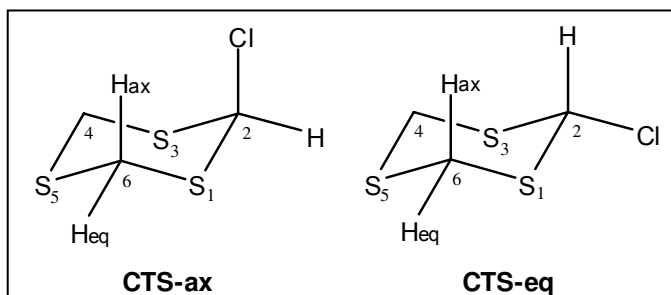
A análise do fator eletrostático exercido pela carga do elemento eletronegativo flúor será analisado mais adiante, quando analisarmos os três compostos de 1,3,5-tritiano monosubstituídos por átomos eletronegativos em conjunto.

As constantes de acoplamento $^1J_{C6H_{eq}}$ e $^2J_{H_{ax}H_{eq}}$ para o FTS-ax e FTS-eq (Figura 9) refletem a invariância da população eletrônica do orbital antiligante $\sigma^*_{C6-H_{eq}}$ e da porcentagem de caráter s no carbono da ligação C6–H_{eq} para ambos os confôrmeros (Tabela 4).

A energia de estabilização, ($\Delta E=3,86 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) para o confôrmero axial, mostrada na Tabela 6, mostra a preferência conformacional, onde o substituinte flúor encontra-se na posição axial.

Devido à grande diferença de energia entre os confôrmero axial e equatorial ($\Delta E=3,86 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), podemos dizer que a forma axial é a única presente no equilíbrio.

4.3. Estudo do composto 2-cloro-1,3,5-tritiano (CTS)

**Figura 12.** 2-cloro-1,3,5-tritiano axial (CTS-ax) e 2-cloro-1,3,5-tritiano equatorial (CTS-eq)

Os valores para as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$ calculados para os confôrmeros CTS-ax e CTS-eq (Figura 12) são $^1J_{C2H}=178,5$ Hz e $^1J_{C2H}=189,2$ Hz respectivamente (Tabela 7).

Tabela 7. Distâncias e ângulos de ligação, constantes de acoplamento, ocupação eletrônica dos orbitais antiligantes, porcentagem de caráter s do carbono e cargas de Mulliken calculados para CTS-ax e CTS-eq.

Parâmetros	CTS-ax	CTS-eq
r (C2–H) ^a	1,088	1,091
r (C6–H _{ax})	1,090	1,092
r (C6–H _{eq})	1,089	1,089
$\angle$ H _{ax} –C6–H _{eq} ^b	108,88	108,51
$^1J_{C2H}$ ^c	178,5	189,2
$^1J_{C6Hax}$	169,6	166,4
$^1J_{C6Heq}$	155,0	157,3
$^2J_{HaxHeq}$	-15,1	-15,2
$^2J_{HH}(\text{exp})$	-14,4	
σ^*_{C2-H} ^d	0,0292	0,0537
σ^*_{C6-Hax}	0,0333	0,0353
σ^*_{C6-Heq}	0,0134	0,0132
C2–H ^e	25,7 (%C)	27,3 (%C)
C6–H _{ax}	26,9 (%C)	26,4 (%C)
C6–H _{eq}	24,6 (%C)	24,7 (%C)
q (carga atômica)	-0,3378	-0,3770

^aÅ; ^b Graus; ^c Hz; ^d ocupação eletrônica; ^e caráter s (% carbono).

Os valores calculados dos 4 termos (FC, SD, PSO e DSO) que compõe as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6Hax}$ e $^1J_{C6Heq}$ em Hz, são mostrados na Tabela 8. Podemos confirmar assim a predominância do termo de contato de Fermi no valor total da constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

Tabela 8. Quatro termos que descrevem o valor teórico das constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6Hax}$ e $^1J_{C6Heq}$ (Hz) para o CTS-ax e o CTS-eq

1J	FC		SD	
	CTS-ax	CTS-eq	CTS-ax	CTS-eq
C2H	176,8	187,7	0,42	0,53
C6H _{ax}	167,8	164,7	0,32	0,31
C6H _{eq}	153,2	155,6	0,26	0,29
1J	PSO		DSO	
	CTS-ax	CTS-eq	CTS-ax	CTS-eq
C2H	-0,20	-0,49	1,43	1,45
C6H _{ax}	0,21	0,33	1,23	1,11
C6H _{eq}	0,45	0,42	1,17	1,05

A variação de 10,7 Hz entre as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$ (Tabela 7) dos confôrmeros CTS-ax e CTS-eq (Figura 12) deve-se à diferença entre a porcentagem do caráter s do carbono da ligação C2–H e da ocupação dos orbitais antiligantes da mesma, que são maiores para o confôrmero CTS-eq. (Tabela 7)

Quando o substituinte eletronegativo cloro encontra-se na posição equatorial e o hidrogênio está na posição axial no confôrmero CTS-eq (Figura 12), as interações $n_{Cl} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ e $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ (Tabela 9) representadas na Figura 13, aumentam o caráter s do carbono da ligação C2–H e a ocupação do orbital antiligante σ^*_{C2-H} aumentando assim o valor da constante de acoplamento $^1J_{C2H}$.

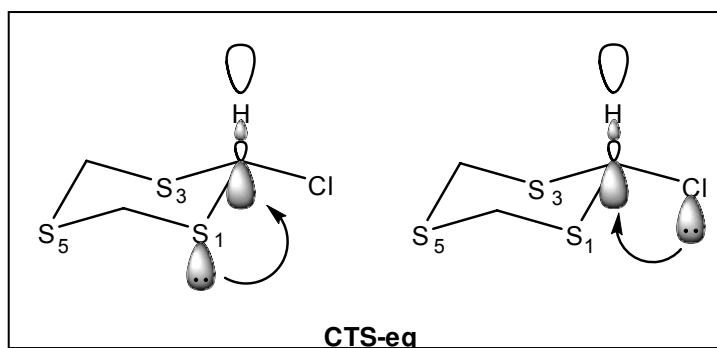


Figura 13. Representação da doação de pares eletrônicos do $n_{Cl} \rightarrow \sigma^*_{C2-Hax}$ e $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ para o CTS-eq.

Analisando os valores das constantes de acoplamento $^1J_{C6Hax}=169,6$ Hz para CTS-ax e $^1J_{C6Hax}=166,4$ Hz para o CTS-eq observamos uma variação de 3,2 Hz entre as constantes $^1J_{C6Hax}$.

Esta variação, assim como nos compostos FTS-ax e FTS-eq (Figura 9) não pode ser explicada pelo valor das interações $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C6-Hax}$ e $n_{S5} \rightarrow \sigma^*_{C6-Hax}$ (Figura 14) mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Interações de orbitais fornecidos pela análise NBO para os conformêros CTS-ax e CTS-eq.

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (kcal. mol ⁻¹)	
		CTS-ax	CTS-eq
σ_{S1-C2}	σ^*_{C6-Heq}	1,49	1,51
σ_{C6-Heq}	σ^*_{S1-C2}	1,35	1,35
σ_{C4-S5}	σ^*_{C6-Heq}	1,25	1,26
σ_{C6-Heq}	σ^*_{C4-S5}	1,53	1,32
n_{S1}	σ^*_{C6-Hax}	4,58	4,26
n_{S5}	σ^*_{C6-Hax}	4,25	4,42
n_{S1}	σ^*_{C2-H}	-	4,71
n_{Cl}	σ^*_{C2-H}	4,30	5,10
$\Delta E = 2,67$ Kcal.mol ⁻¹ (preferência pelo substituinte na posição axial)			

Estes valores mostram que existe uma doação dos pares eletrônicos não ligantes dos enxofres S1 e S5 (Figura 14) para o orbital antiligante da ligação C6–H_{ax} (Tabela 9). A Tabela 9 mostra um valor maior na a doação para o orbital antiligante

σ^*_{C6-H} para o conformero CTS-eq (Figura 12), entretanto, estes valores são muito próximos e não justificam o comportamento observado nos valores das constantes.

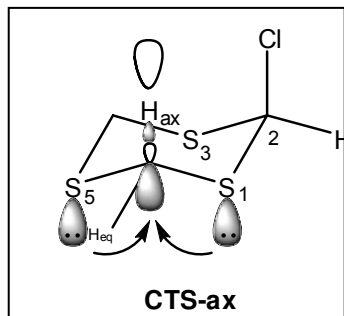


Figura 14. Representação da doação de pares eletrônicos do $n_S \rightarrow \sigma^*_{C6-H_{ax}}$, para o CTS-ax

Assim, da mesma maneira que para o composto anteriormente citado, onde o substituinte era o átomo de flúor, um outro fator a ser considerado para a diferença entre os valores das constantes de acoplamento $^1J_{C6H_{ax}}$ dos conformeros CTS-ax e CTS-eq (Figura 12) é também o fator eletrostático exercido pelo substituinte cloro (Tabela 7) já que as porcentagens de caráter s no carbono da ligação C6-H_{ax} e as populações eletrônicas dos orbitais antiligantes $\sigma^*_{C6-H_{ax}}$ para ambos os compostos são muito similares (Tabela 7).

A análise do fator eletrostático exercido pela carga do elemento eletronegativo cloro será analisado mais adiante, quando analisarmos os três compostos de 1,3,5-tritiano monosubstituídos por átomos eletronegativos em conjunto.

As constantes de acoplamento $^1J_{C6H_{eq}}$ e $^2J_{H_{ax}H_{eq}}$ refletem a invariância da população eletrônica do orbital antiligante $\sigma^*_{C6-H_{eq}}$ e da porcentagem de caráter s da ligação C6-H_{eq} (Tabela 5).

O valor experimental da constante de acoplamento $^2J_{HH}$, obtido através do espectro de RMN de 1H mostra concordância entre os dados computacionais e experimentais.

A energia de estabilização da molécula, ($\Delta E = 2,67 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) mostrada na Tabela 9 rege a preferência conformacional, onde o substituinte cloro se encontra na posição axial, da mesma maneira como ocorre para o composto anterior (FTS).

4.4. Estudo do composto 2-bromo-1,3,5-tritiano (BTS)

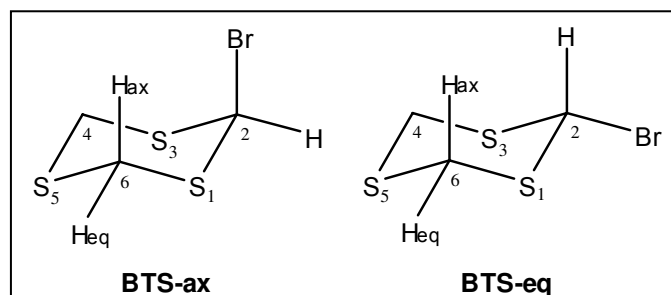


Figura 15. 2-bromo-1,3,5-tritiano axial (BTS-ax) e 2-bromo-1,3,5-tritiano equatorial (BTS-eq)

Os valores para as constantes de acoplamento calculados para os confôrmeros BTS-ax e BTS-eq (Figura 15) são $^1J_{C2H}=177,7$ Hz e $^1J_{C2H}=186,9$ Hz respectivamente. (Tabela 10)

Tabela 10. Distâncias e ângulos de ligação, constantes de acoplamento, ocupação eletrônica em orbitais antiligantes, porcentagem de caráter s do carbono e cargas de Mulliken calculados para o BTS-ax e BTS-eq.

Parâmetros	BTS-ax	BTS-eq
$r(C2-H)^a$	1,088	1,092
$r(C6-H_{ax})$	1,091	1,092
$r(C6-H_{eq})$	1,089	1,089
$\angle H_{ax}-C6-H_{eq}^b$	109,03	108,50
$^1J_{C2H}^c$	177,7	186,9
$^1J_{C6H_{ax}}$	169,6	165,0
$^1J_{C6H_{eq}}$	155,3	155,2
$^2J_{H_{ax}H_{eq}}$	-14,7	-15,1
$\sigma^*_{C6-H}^d$	0,0267	0,0523
$\sigma^*_{C6-H_{ax}}$	0,0343	0,0355
$\sigma^*_{C6-H_{eq}}$	0,0134	0,0133
$C2-H^e$	26,0 (%C)	27,6 (%C)
$C6-H_{ax}$	27,0 (%C)	26,3 (%C)
$C6-H_{eq}$	24,7 (%C)	24,6 (%C)
q (carga atômica)	-0,1641	-0,1152

^aÅ; ^b Graus; ^c Hz; ^d ocupação eletrônica; ^e caráter s (% carbono).

Os valores calculados dos 4 termos (FC, SD, PSO e DSO) que compõe as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6H_{ax}}$ e $^1J_{C6H_{eq}}$ em Hz, são mostrados na Tabela 11. Podemos confirmar assim a predominância do termo de contato de Fermi no valor total da constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

Tabela 11. Quatro termos que descrevem o valor teórico das constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6H_{ax}}$ e $^1J_{C6H_{eq}}$ (Hz) para o BTS-ax e o BTS-eq

1J	FC		SD	
	BTS-ax	BTS-eq	BTS-ax	BTS-eq
C2H	175,7	185,1	0,46	0,51
C6H _{ax}	167,8	163,2	0,32	0,28
C6H _{eq}	153,5	153,3	0,26	0,27
1J	PSO		DSO	
	BTS-ax	BTS-eq	BTS-ax	BTS-eq
C2H	-0,20	-0,47	1,72	1,83
C6H _{ax}	0,20	0,34	1,33	1,18
C6H _{eq}	0,44	0,46	1,16	1,10

A variação de 9,2 Hz entre as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$ (Tabela 10) para os confôrmeros BTS-ax e BTS-eq (Figura 15) deve-se principalmente à ocupação dos orbitais antiligantes $\sigma^*_{C6-H_{ax}}$ que é maior para o confôrmero BTS-eq (Tabela 10). No caso da porcentagem de caráter s do carbono na ligação C2–H, apesar do valor ser ligeiramente maior para o composto BTS-ax, os valores estão muito próximos (Tabela 10).

Quando o substituinte eletronegativo bromo encontra-se na posição equatorial e o hidrogênio está na posição axial no confôrmero BTS-eq (Figura 15), as interações $n_{Br} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ e $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ (Tabela 12) representadas na Figura 16, aumentam a ocupação do orbital antiligante σ^*_{C2-H} (Tabela 12) aumentando assim o valor da constante de acoplamento.

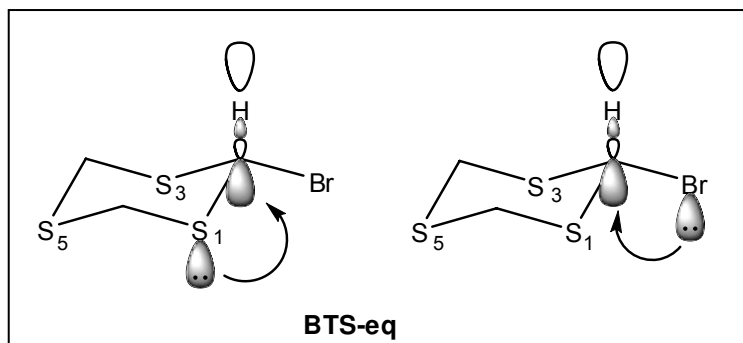


Figura 16. Representação da doação de pares eletrônicos do $n_{Br} \rightarrow \sigma^*_{C2-Hax}$ e $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ para o BTS-eq

Analisando os valores das constantes $^1J_{C6Hax}=169,6$ Hz para BTS-ax e $^1J_{C6Hax}=165,0$ Hz para o BTS-eq observamos uma variação de 4,6 Hz entre as constantes de acoplamento $^1J_{C6Hax}$.

Essa variação, assim como nos compostos anteriores (FTS e CTS – Figuras 9 e 12) não pode ser explicada pelo valor das interações $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C6-Hax}$ e $n_{S5} \rightarrow \sigma^*_{C6-Hax}$ (Figura 17) mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Interações de orbitais fornecidos pela análise NBO para os confôrmeros BTS-ax e BTS-eq.

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (kcal. mol ⁻¹)	
		BTS-ax	BTS-eq
σ_{S1-C2}	σ^*_{C6-Heq}	1,68	1,51
σ_{C6-Heq}	σ^*_{S1-C2}	1,52	1,34
σ_{C4-S5}	σ^*_{C6-Heq}	1,68	1,21
σ_{C6-Heq}	σ^*_{C4-S5}	1,52	1,34
n_{S1}	σ^*_{C6-Hax}	4,53	4,30
n_{S5}	σ^*_{C6-Hax}	4,23	4,42
n_{S1}	σ^*_{C2-H}		5,09
n_{Br}	σ^*_{C2-H}	3,15	3,86
$\Delta E = 2,91$ Kcal.mol ⁻¹ (preferência pelo substituinte na posição axial)			

Estes valores mostram que existe uma doação dos pares eletrônicos não ligantes dos enxofres S1 e S5 (Figura 17) para o orbital antiligante da ligação C6–H_{ax} (Tabela 12), entretanto, apesar de mostrar um valor maior na doação para o orbital antiligante σ^*_{C6-H} para o confôrmero BTS-ax (Figura 17), estes valores são muito

próximos e não justificam o comportamento observado nos valores das constantes de acoplamento.

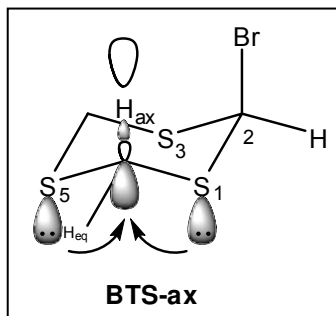


Figura 17: Representação da doação de pares eletrônicos do $n_S \rightarrow \sigma^*_{C6-H_{ax}}$, para o BTS-ax

Assim, da mesma maneira que para os compostos anteriormente citados, onde os substituintes são os átomos de flúor e cloro, um outro fator a ser considerado para a diferença entre os valores das constantes de acoplamento $^1J_{C6H_{ax}}$ dos conformêros BTS-ax e BTS-eq (Figura 15) é também o fator eletrostático exercido pelo substituinte bromo (Tabela 10) já que as porcentagens de caráter s no carbono da ligação C6–H_{ax} e as populações eletrônicas dos orbitais antiligantes $\sigma^*_{C6-H_{ax}}$ para ambos os compostos são muito similares (Tabela 10).

A análise do fator eletrostático exercido pela carga do elemento eletronegativo bromo será analisado mais adiante, quando analisarmos os três compostos de 1,3,5-tritiano monosubstituídos por átomos eletronegativos em conjunto.

As constantes de acoplamento $^1J_{C6H_{eq}}$ e $^2J_{H_{ax}H_{eq}}$ refletem a invariância da população eletrônica do orbital antiligante $\sigma^*_{C6-H_{eq}}$ e da porcentagem de caráter s da ligação C6–H_{eq} (Tabela 5).

A energia de estabilização da molécula ($\Delta E = 2,91 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), mostrada na Tabela 12 mostra que a preferência conformacional, é quando o substituinte bromo se encontra na posição axial, da mesma maneira que para o 2-cloro-1,3,5-tritiano e para o 2-flúor-1,3,5-tritiano.

4.5. Estudo do composto 2-metil 1,3,5-tritiano (MTS)

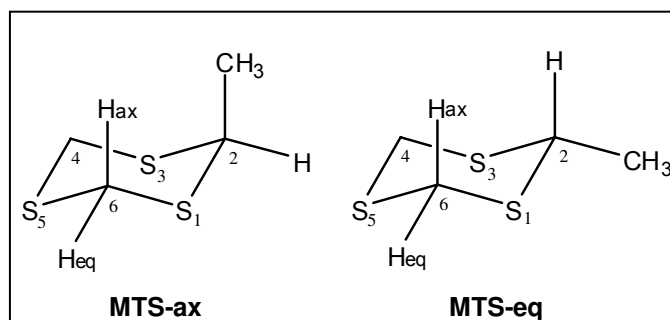


Figura 18. 2-metil-1,3,5-tritiano axial (MTS-ax) e 2-metil-1,3,5-tritiano equatorial (MTS-eq)

Os valores para as constantes de acoplamento calculados para os compostos MTS-ax e MTS-eq (Figura 18), são $^1J_{C2H}=153,7$ Hz e $^1J_{C2H}=165,1$ Hz respectivamente. (Tabela 13)

Tabela 13. Distâncias e ângulos de ligação, constantes de acoplamento, ocupação eletrônica dos orbitais antiligantes e porcentagens de caráter s do carbono calculados para o MTS-ax e MTS-eq.

Parâmetros	MTS-ax	MTS-eq
$r(C2-H)^a$	1,092	1,093
$r(C6-H_{ax})$	1,090	1,092
$r(C6-H_{eq})$	1,089	1,089
$\angle H_{ax}-C6-H_{eq}^b$	108,20	108,60
$^1J_{C2H}^c$	153,7	165,1
$^1J_{C6H_{ax}}$	165,0	164,2
$^1J_{C6H_{eq}}$	154,0	154,7
$^2J_{H_{ax}H_{eq}}$	-15,3	-14,9
$^1J_{CH}(\text{exp})$	157,2	
$^2J_{HH}(\text{exp})$	-15,0	
$\sigma^*_{C2-H}^d$	0,0240	0,0448
$\sigma^*_{C6-H_{ax}}$	0,0364	0,0364
$\sigma^*_{C6-H_{eq}}$	0,0140	0,0123
$C2-H^e$	22,8 (%C)	25,2 (%C)
$C6-H_{ax}$	26,7 (%C)	26,4 (%C)
$C6-H_{eq}$	24,4 (%C)	24,6 (%C)

^aÅ; ^bGraus; ^cHz; ^docupação eletrônica; ^ecaráter s (% carbono).

Os valores calculados dos 4 termos (FC, SD, PSO e DSO) que compõe as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6H_{ax}}$ e $^1J_{C6H_{eq}}$ em Hz, são mostrados na Tabela 14. Podemos confirmar assim a predominância do termo de contato de Fermi no valor total da constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

Tabela 14. Quatro termos que descrevem o valor teórico das constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$, $^1J_{C6H_{ax}}$ e $^1J_{C6H_{eq}}$ (Hz) para o MTS-ax e o MTS-eq

1J	FC		SD	
	MTS-ax	MTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
C2H	151,9	163,4	0,23	0,26
C6H _{ax}	163,2	162,4	0,29	0,27
C6H _{eq}	152,1	153,0	0,26	0,26
1J	PSO		DSO	
	MTS-ax	MTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
C2H	0,23	0,63	1,31	1,38
C6H _{ax}	0,32	0,35	1,18	1,15
C6H _{eq}	0,47	0,48	1,09	1,08

A variação de 11,4 Hz entre as constantes de acoplamento $^1J_{C2H}$ (Tabela 13) dos confôrmeros MTS-ax e MTS-eq (Figura 18) deve-se à diferença entre a porcentagem do caráter s do carbono da ligação C2–H e da ocupação dos orbitais antiligantes da mesma que são maiores para o confôrmero MTS-eq. (Tabela 13)

Quando o substituinte encontra-se na posição equatorial e o hidrogênio está na posição axial no confôrmero MTS-eq (Figura 19), a interação $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ (Tabela 15) representado na Figura 18, aumenta o caráter s do carbono da ligação C2–H e a ocupação do orbital antiligante σ^*_{C2-H} aumentando assim o valor da constante de acoplamento $^1J_{C2H}$.

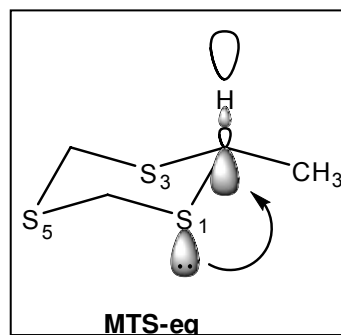


Figura 19. Representação da doação do par eletrônico do $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ para o MTS-eq

Analisando os valores das constantes de acoplamento $^1J_{C2Hax}$, $^1J_{C2Heq}$ e $^2J_{HaxHeq}$ para ambos os conformeros MTS-ax e MTS-eq, juntamente com os dados fornecidos pela análise NBO (Tabela 15), não observamos variações significativas no caráter s do carbono da ligação C6–H e na ocupação dos orbitais antiligantes σ^*_{C6-H} , tanto para a posição axial quanto na equatorial.

Tabela 15. Interação de orbitais fornecidos pela análise NBO para os conformeros MTS-ax e MTS-eq

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (kcal mol ⁻¹)	
		MTS-ax	MTS-eq
σ_{S1-C2}	σ^*_{C6-Heq}	1,60	1,62
σ_{C6-Heq}	σ^*_{S1-C2}	1,60	1,55
σ_{C4-S5}	σ^*_{C6-Heq}	1,30	1,37
σ_{C6-Heq}	σ^*_{C4-S5}	1,93	1,59
n_{S1}	σ^*_{C2-H}	0,83	4,77
n_{S1}	σ^*_{C2-C}	5,63	-
n_{S1}	σ^*_{C6-Hax}	5,04	4,58
n_{S5}	σ^*_{C6-Hax}	4,69	4,59
$\Delta E = 3,78$ Kcal.mol ⁻¹ (preferência pelo substituinte na posição axial)			

A energia de estabilização da molécula MTS ($\Delta E = 3,78$ Kcal.mol⁻¹), mostrada na Tabela 15 mostra a preferência conformacional, onde o substituinte alquila se encontra na posição equatorial.

Os valores experimentais das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ e $^2J_{HH}$, obtidos através dos espectros de RMN de 1H e ^{13}C mostram congruência entre os dados computacionais e experimentais,

4.6. Comparação entre os halo-derivados e grupo alquil. O efeito eletrostático

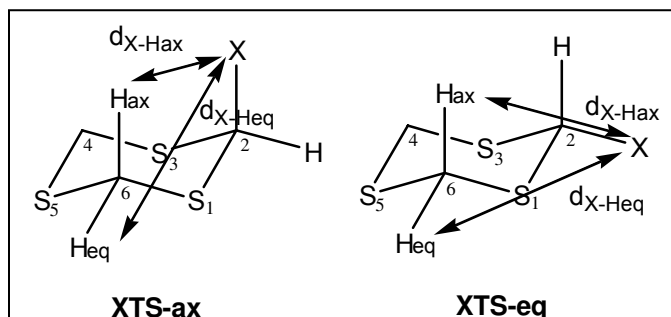


Figura 20. Distâncias $d_{X-H_{ax}}$ e $d_{X-H_{eq}}$ nos compostos 1,3,5-tritiano monosubstituídos, onde X=F, Cl e Br

De acordo com a Tabela 16, podemos observar que a presença dos substituintes (Figura 20), tanto na posição axial, quanto na posição equatorial, não alteram a ocupação eletrônica dos orbitais antiligantes no caminho dos acoplamentos $^1J_{C6H_{ax}}$ e $^1J_{C6H_{eq}}$.

Um estudo recente [Contreras, 2006] mostrou que cargas pontuais, negativas ou positivas, a uma certa distância do eixo da ligação entre os núcleos que se acoplam, exercem efeitos de aumento ou diminuição na constante de acoplamento $^1J_{CH}$. Quando se tem carga negativa ocorre um aumento do valor do acoplamento, e quando a carga é positiva ocorre uma diminuição no valor desse acoplamento.

Os compostos contendo (Figura 20) os átomos de flúor, cloro e bromo, na posição axial, estão próximos espacialmente ao átomo de hidrogênio da ligação C6-H_{ax} (Tabela 16). Como a carga sobre esses átomos (F, Cl e Br) é negativa (Tabela 16), um aumento de cerca de 2,5 Hz no valor do acoplamento $^1J_{C6H_{ax}}$ foi observado quando comparado ao TS. Como pode ser visto na Tabela 16, o acoplamento $^1J_{C6H_{eq}}$ não é afetado pela presença do substituinte, pois esses estão afastados do átomo de hidrogênio da ligação C6-H_{eq} (Tabela 16), não exercendo nenhum efeito eletrostático sobre o acoplamento $^1J_{C6H_{eq}}$.

Tabela 16. Tabela comparativa entre $^1J_{C6H_{ax}}$ e $^1J_{C6H_{eq}}$ para o 1,3,5-tritiano (TS) e os 1,3,5-tritanos monosubstituídos com Flúor, Cloro, Bromo e Metil, nas posições axiais e equatoriais.

Parâmetros	TS	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
$r(C6-H_{ax})^a$	1,104	1,089	1,091	1,090	1,092	1,091	1,092	1,090	1,092
$r(C6-H_{eq})$	1,101	1,089	1,089	1,089	1,089	1,089	1,089	1,089	1,089
$^1J_{C6H_{ax}}^b$	167,1	169,4	165,4	169,6	166,4	169,6	165,0	165,0	164,2
$^1J_{C6H_{eq}}$	158,0	155,0	155,9	155,0	157,3	155,3	155,2	154,0	154,7
$\sigma^{*C6-H_{ax}}^c$	0,0375	0,0320	0,0364	0,0333	0,0353	0,0343	0,0355	0,364	0,0364
$\sigma^{*C6-H_{eq}}$	0,0149	0,0134	0,0140	0,0134	0,0132	0,0134	0,0133	0,140	0,0123
$C6-H_{ax}^d$	26,4	26,7	26,3	26,9	26,4	27,0	26,3	26,7	26,4
$C6-H_{eq}$	24,4	24,7	24,8	24,6	24,7	24,7	24,6	24,4	24,6
$q(carga)^e$	-	-0,5229	-0,4637	-0,3378	-0,3770	-0,1641	-0,1152	-	-
$r(X-C6H_{ax})^f$	-	2,714	4,040	2,814	4,468	2,848	4,618	-	-
$r(X-C6H_{eq})$	-	4,050	4,781	4,267	5,144	4,346	5,275	-	-

^a Å; ^b Hz; ^c ocupação eletrônica; ^d caráter s (% carbono); ^e cargas de Mulliken; ^f Å

Podemos observar (Tabela 16) que o grupo metila não exerce efeito sobre a constante de acoplamento citada, pois a variação entre os valores das constantes é menor que 1 Hz. Portanto, esse resultado corrobora na conclusão de que uma carga negativa causa um aumento no valor da constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

Na Tabela 17, podemos observar que no caso do acoplamento entre o carbono contendo o átomo de halogênio e o hidrogênio nas posições *axial* ($^1J_{C2Hax}$) e *equatorial* ($^1J_{C2Heq}$) observamos uma diferença cerca de 10 Hz entre os acoplamentos $^1J_{C2Hax}$ e $^1J_{C2Heq}$.

Tabela 17: Valores comparativos entre $^1J_{C2Hax}$ e $^1J_{C2Heq}$ para o 1,3,5-tritiano (TS) e os 1,3,5-tritanos monosubstituídos com Flúor, Cloro, Bromo e Metil, nas posições axiais e equatoriais.

Parâmetros	TS	FTS-ax	CTS-ax	BTS-ax	MTS-ax
r (C2-H _{eq}) ^a	1,101	1,090	1,088	1,088	1,092
$^1J_{C2Heq}$ ^b	158,0	181,8	178,5	177,7	153,7
σ^*_{C2-Heq} ^c	0,0149	0,0307	0,0292	0,0267	0,0240
C2-H _{eq} ^d	24,4	25,8	25,7	26,0	22,8
q _x ^e	-	-0,5229	-0,3378	-0,1641	-
Parâmetros	TS	FTS-eq	CTS-eq	BTS-eq	MTS-eq
r (C2-H _{ax}) ^a	1,104	1,093	1,091	1,092	1,093
$^1J_{C2Hax}$ ^b	167,1	190,4	189,2	186,9	165,1
σ^*_{C2-Hax} ^c	0,0375	0,533	0,0537	0,0523	0,0448
C2-H _{ax} ^d	26,4	27,5	27,3	27,6	25,2
q _x ^e	-	-0,4637	-0,3770	-0,1152	-

^aÅ; ^b Hz; ^cocupação eletrônica; ^dcaráter s (% carbono); ^ecarga de Mulliken.

O fator que explica essa variação é o aumento da ocupação do orbital antiligante no caminho do acoplamento e o aumento do caráter *s*. A ocupação do orbital antiligante σ^*_{C2-Hax} é maior que a do orbital σ^*_{C2-Heq} , acarretando um maior valor de acoplamento $^1J_{C2Hax}$ (Tabela 17). Este fato mostra que a inserção do substituinte eletronegativo influencia diretamente no valor da constante de acoplamento, pois altera drasticamente a estrutura eletrônica no caminho do acoplamento. Novamente observamos que existe pouca influencia do substituinte metila no caminho do acoplamento.

Na tabela 17, podemos observar também um aumento de cerca de 20 Hz nas constantes de acoplamento $^1J_{C2Hax}$ (quando o substituinte encontra-se na posição equatorial) e $^1J_{C2Heq}$ (quando o substituinte encontra-se na posição axial) nos derivados halogenados. Esse aumento é devido aos diferentes valores de doação dos átomos S1 e dos átomos eletronegativos X, onde X são Flúor, Cloro e Bromo, mostrados na Tabela 18.

Tabela 18. Interação de orbitais fornecidos pela análise NBO para os compostos FTS, CTS, BTS e MTS.

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (Kcal mol ⁻¹)				
		TS	FTS	CTS	BTS	MTS
σ_{C2-Heq}	σ^*_{S3-C4}	1,53	1,66	1,54	1,52	1,94
σ_{S3-C4}	σ^*_{C2-Heq}	1,56	1,29	1,55	1,68	1,38
n_{S1}	σ^*_{C2-Hax}	4,72	3,76	4,71	5,09	4,77
n_{S1}	σ^*_{C2-Heq}	-	-	-	-	0,83
n_X	σ^*_{C2-Hax}	-	7,85	5,10	3,86	-
n_X	σ^*_{C2-Heq}	-	7,16	4,30	3,15	-

Concluimos então, que os valores maiores para as constantes de acoplamento $^1J_{C2Hax}$ e $^1J_{C2Heq}$ para o composto FTS (2-flúor-1,3,5-tritiano) deve-se à uma maior doação do par de elétrons livres do átomo de flúor, em relação aos outros halogênios. Novamente mostramos que a inserção do substituinte eletronegativo influencia diretamente no valor da constante de acoplamento, pois altera drasticamente a estrutura eletrônica no caminho do acoplamento.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

A análise dos $^2J_{HH}$ mostrou que para o 1,3,5-trioxano há um aumento positivo no valor do acoplamento geminal em relação ao 1,3,5-tritiano. O acoplamento geminal sofre influência dos efeitos hiperconjugativos. O aumento positivo de $^2J_{HH}$ é provocado pelas interações que adicionam carga nos orbitais antiligantes, nesse caso entre os elétrons n (oxigênio e enxofre) e os orbitais σ^*_{C-H} .

Sabe-se que o termo contato de Fermi depende dos elétrons nos orbitais s, portanto, quanto maior o caráter s da ligação C–H e maior população de elétrons nos orbitais antiligantes da mesma, maior será a constante de acoplamento. [Contreras, 2000]

Para o 1,3,5-trioxano, acontece o inverso do esperado. Observamos que a constante de acoplamento $^1J_{CHeq}$ é maior que $^1J_{CHax}$, apesar dos valores das populações eletrônicas nos orbitais antiligantes mostrarem uma maior quantidade de elétrons presentes na ligação C–H_{ax} do que na ligação C–H_{eq}.

Essa inversão ocorre porque há uma diminuição na densidade eletrônica na ligação C–H_{eq}, devido à doação de elétrons para o orbital antiligante da ligação C–O. Associado a esse fato, temos a doação dos pares de elétrons do O para a ligação C–H_{ax} aumentando assim a ocupação eletrônica da ligação.

Podemos inferir para os compostos estudados TO e TS, que o fator que descreve a constante de acoplamento $^1J_{CHeq}$ é o fator geométrico, pois a distância de ligação C–H_{eq} é menor que a ligação C–H_{ax}. Isso indica que ao retirar densidade eletrônica da ligação C–H_{eq}, temos uma diminuição da distância de ligação o que acarreta uma proximidade entre o spin nuclear e o spin do elétron causando um aumento na constante de acoplamento.

Podemos observar que a colocação dos substituintes no composto 1,3,5-tritiano, tanto na posição axial, quanto na posição equatorial, não alteram a ocupação eletrônica dos orbitais antiligantes no caminho dos acoplamentos $^1J_{C6Hax}$ e $^1J_{C6Heq}$, mais distantes dos substituintes. Nos compostos em estudo, os átomos de flúor, cloro e bromo, na posição axial, estão próximos espacialmente ao átomo de hidrogênio da ligação C6–H_{ax}. Como a carga sobre esses átomos (F, Cl e Br) é negativa, um aumento de cerca de 2,5 Hz no valor do acoplamento $^1J_{CHax}$ foi observado quando comparado ao 1,3,5-tritiano. O acoplamento $^1J_{C6Heq}$ não é afetado pela introdução do substituinte, pois esses

estão afastados do átomo de hidrogênio da ligação C6–H_{eq}, não exercendo nenhum efeito eletrostático sobre o acoplamento $^1J_{C6Heq}$.

No caso do acoplamento entre o carbono **contendo** o átomo de halogênio e o hidrogênio nas posições *axial* ($^1J_{C2Hax}$) e *equatorial* ($^1J_{C2Heq}$) observamos uma diferença cerca de 10 Hz entre os acoplamentos $^1J_{C2Hax}$ e $^1J_{C2Heq}$. O fator que explica essa variação é o aumento da ocupação do orbital antiligante no caminho do acoplamento e o aumento do caráter **s**. Este fato mostra que a inserção do substituinte eletronegativo influencia diretamente no valor da constante de acoplamento, pois altera drasticamente a estrutura eletrônica no caminho do acoplamento.

Ainda para as constantes de acoplamentos $^1J_{C2H}$ podemos observar também um aumento de cerca de 20 Hz nas constantes de acoplamento $^1J_{C2Hax}$ (quando o substituinte encontra-se na posição equatorial) e $^1J_{C2Heq}$ (quando o substituinte encontra-se na posição axial) nos derivados halogenados. Esse aumento é devido aos diferentes valores de doação dos átomos de enxofre e dos átomos eletronegativos Flúor, Cloro e Bromo. Assim, concluímos que os valores maiores para as constantes de acoplamento $^1J_{C2Hax}$ e $^1J_{C2Heq}$ para o composto FTS (2-flúor-1,3,5-tritiano) deve-se à uma maior doação do par de elétrons livres do átomo de flúor, em relação aos outros halogênios. Novamente mostramos que a inserção do substituinte eletronegativo influencia diretamente no valor da constante de acoplamento, pois altera drasticamente a estrutura eletrônica no caminho do acoplamento.

Verificamos que com o substituinte alquila metil, não houve mudança significativa nos valores das constantes de acoplamento citadas, uma vez que o grupo metil não altera muito a densidade eletrônica no caminho do acoplamento.

Capítulo 6

BIBLIOGRAFIA

1. Alabugim, I.V., *J.Org. Chem.*, 65, 13, 3910 (2000).
2. Arai, K; Oki, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 2,553 (1976)
3. Barone, V., Peralta J. E., Contreras R. H., Sosnin A. V., Krivdin L. B., *Magn. Reson. Chem.*, 39, 600, (2001).
4. Becke, A. D., *J. Chem. Phys*, 98,1372,5648 (1993).
5. Becke, A. D., *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E., *J. Chem. Phys*, 110, 11, 5029 (1999)
6. Clayden, J., *Organic Chemistry*, Oxford, New York (2001)
7. Contreras, R.H.; Esteban, A.L.; Díez, E.; Della, E.W.; Lochert, I.J.; dos Santos, F.P.; Tormena, C.F., *J. Chem. Phys. A*, 110, 4266 (2006).
8. Contreras, R.H.; Peralta, J.E.; *Prog. Nucl. Magn. Resson. Spectr.*, 37, 321 (2000)
9. Cuevas, G.; Juaristi, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13088 (2002)
10. Dunning, T. H. ; Peterson, K. A. ; Wonn, D.E., in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Ed. Wiley, New York, Vol.1, p88 (1998).
11. Eliel, E.L.; Willen, S.H., *Stereochemistry of Organic Compounds*, Ed. Wiley, New York, (1994).
12. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E., *J. Chem. Phys*, 110, 11, 5029 (1999)
13. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomeli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Pittsburgh, 1998.
14. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennuci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, p.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewzki, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, V.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A. *Gaussian 03*, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
15. Fukunaga, M.; Sugawara, T.; Michiori, O., *Chem.Lett.* 55 (1972)
16. Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. NBO version 3.1; (Included in the GAUSSIAN98 package of programs)
17. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev.*, 136, 3B, 864 (1964).

18. Karplus, M.J. *Chem. Phys.*, 30, 1, 11 (1958).
19. Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V.G.; *Calculation of NMR and EPR Parameters, Theory and Applications*, first edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004).
20. Helgaker, T.; Watson, M.; Handy, N.C., *J. Chem. Phys.*, 113, 21, 9402 (2000).
21. a) Juaristi E.; Cuevas, G.; Vela, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 13, 5769 (1994). b) Cuevas, G.; Juaristi, E.; Vela, A., *J. Chem. Phys. A*, 103, 932 (1999).
22. Khon, W.; Sham, L.J., *Phys. Rev.*, 140, 4A, 1133 (1965).
23. Kirb, A.J, *Stereoelectronic effects*, Oxford, Bath (2000).
24. Krivdin, L.B.; Sauer, S.P.A.; Peralta, J.E.; Contreras, R.H., *Magn. Reson. Chem.*, 40, 187 (2002).
25. Kryachki, E.S.; Ludeña, E.V., *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, Kluwer Academic Publishers (1990).
26. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G., *Phys. Rev.*, 37, 2B, 785 (1988).
27. Mohamed, T.A., *J.Mol.Struct. (Theochem)*, 713, 179 (2005)
28. Møller, C.; Plesset, M.S., *Phys. Rev.*, 46, 618 (1934).
29. Morgon, N.; Custodio, R.; *Química Nova*, 18,1 (1995).
30. Morris, D.G., *Stereochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Bristol (2001)
31. Okubo, T.; Takamatsu, K., *2,4,6-tris(epithiopropylthiomethyl)-1,3,5-trithiane compound are uses for optical products such as plastic lenses*. Patent Number EP131655-A1 (2003)
32. Perdew, J.P.; Wang, Y., *Phys. Rev.*, 45, 23B, 13244 (1992).
33. Provasi, P.F.; Aucar, G.A.; Sauer, S.P.A.; *J. Chem. Phys.*, 115, 1981 (2001)
34. Ramsey, N.F., *Phys. Rev.*, 91, 2, 303 (1953).
35. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.*, 88, 899 (1998), b) Weinhold, F.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Ed. Wiley, New York, Vol.3, p1792 (1998).
36. Stephens, P.J.; Devlin, F.J.; Chabalowski, C.F.; Frisch, M.J., *J. Phys. Chem.*, 98, 11623 (1994).
37. Sychrovský, V.; Gräfestein, J.; Cremer, D., *J. Chem. Phys.*, 113, 9, 3530 (2000).
38. Tormena, C.F.; Dias, L.C.; Rittner, R., *J. Chem. Phys. A*, 109, 6077 (2005).
39. Tormena, C.F.; Rittner, R.; Contreras, R.H.; Peralta, J.E., *J. Chem. Phys. A*, 108, 7762 (2004).
40. Weinhold, F.; Landis, C., *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, First Edition (2005).
41. Xu, X.; Goddard III, W.A., *J. Chem. Phys.*, 121, 9, 4068 (2004).

ANEXO I

Tabela 1: Quatro termos que descrevem o valor calculado das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para o 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

FC			SD		
Funcionais	TO		TS		TS
	C2-H _{ax}	C2-H _{eq}	C2-H _{ax}	C2-H _{eq}	
PBEPBE	146,8	165,4	151,2	142,8	0,31
B3LYP	162,9	180,0	165,5	156,3	0,27
PSO			DSO		
Funcionais	TO		TS		TS
	C2-H _{ax}	C2-H _{eq}	C2-H _{ax}	C2-H _{eq}	
PBEPBE	-0,64	-0,58	0,26	0,38	1,03
B3LYP	-0,59	-0,54	0,31	0,45	1,01

Tabela 2: Constantes de acoplamento totais para o 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

Funcionais	TO			TS		
	$^1J_{C2Hax}$	$^1J_{C2Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2Hax}$	$^1J_{C2Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$
PBEPBE	147,6	166,2	-5,9	152,8	144,5	-4,8
B3LYP	163,7	180,7	-6,5	167,2	158,0	-14,6

Tabela 3: Quatro termos que descrevem o valor calculado das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para o 2-fluor-1,3,5-tritiano axial (FTS-ax) e equatorial (FTS-eq).

Funcionais		FC						SD					
		FTS-ax			FTS-eq			FTS-ax			FTS-eq		
		C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE		166,7	153,8	140,4	174,9	150,3	141,2	0,42	0,35	0,32	0,47	0,33	0,33
B3LYP		180,4	167,6	153,2	189,2	163,7	154,1	0,35	0,31	0,26	0,41	0,28	0,28
		PSO						DSO					
		FTS-ax			FTS-eq			FTS-ax			FTS-eq		
		C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE		-0,74	0,16	0,37	-0,90	0,26	0,38	1,51	1,20	1,12	1,60	1,17	1,11
B3LYP		-0,51	0,22	0,44	-0,81	0,32	0,44	1,49	1,19	1,10	1,58	1,16	1,08

Tabela 4: Contantes de acoplamento totais para o 2-fluor-1,3,5-tritiano axial (FTS-ax) e equatorial (FTS-eq).

Funcionais		FTS-ax				FTS-eq			
		$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$
PBEPBE		168,1	155,6	142,2	-13,3	176,1	152,1	143,0	-13,5
B3LYP		181,8	169,4	155,0	-15,1	190,4	165,4	155,9	-15,2

Tabela 5: Quatro termos que descrevem o valor calculado das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para o 2-cloro-1,3,5-tritiano axial (CTS-ax) e equatorial (CTS-eq).

Funcionais	FC						SD					
	CTS-ax			CTS-eq			CTS-ax			CTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE	163,5	154,0	140,4	174,0	151,2	142,5	0,48	0,36	0,31	0,57	0,35	0,34
B3LYP	176,8	167,8	153,2	187,7	164,7	155,6	0,42	0,32	0,26	0,53	0,31	0,29
Funcionais	PSO						DSO					
	CTS-ax			CTS-eq			CTS-ax			CTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE	-0,27	0,15	0,38	0,58	0,27	0,36	1,45	1,13	1,25	1,47	1,13	1,06
B3LYP	-0,20	0,21	0,45	-0,49	0,33	0,42	1,43	1,23	1,12	1,45	1,11	1,05

Tabela 6: Constantes de acoplamento totais para o 2-cloro-1,3,5-tritiano axial (CTS-ax) e equatorial (CTS-eq).

Funcionais	CTS-ax						CTS-eq					
	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$
PBEPBE	165,2	155,7	142,3	-13,4	175,4	152,9	144,3	-13,5	175,4	152,9	144,3	-13,5
B3LYP	178,5	169,6	155,0	-15,1	189,2	166,4	157,3	-15,2	189,2	166,4	157,3	-15,2

Tabela 7: Quatro termos que descrevem o valor calculado das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para o 2-bromo-1,3,5-tritiano axial (BTS-ax) e equatorial (BTS-eq).

Funcionais	FC						SD					
	BTS-ax			BTS-eq			BTS-ax			BTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE	162,3	153,9	140,7	171,0	149,6	140,5	0,51	0,36	0,31	0,55	0,32	0,32
B3LYP	175,7	167,8	153,5	185,1	163,2	153,3	0,46	0,32	0,26	0,51	0,28	0,27
PSO												
DSO												
Funcionais	BTS-ax			BTS-eq			BTS-ax			BTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE	-0,26	0,14	0,37	0,56	0,28	0,40	1,75	1,35	1,18	1,85	1,20	1,12
B3LYP	-0,20	0,20	0,44	-0,47	0,34	0,46	1,72	1,33	1,16	1,83	1,18	1,10

Tabela 8: Constantes de acoplamento totais para o 2-bromo-1,3,5-tritiano axial (BTS-ax) e equatorial (BTS-eq).

Funcionais	BTS-ax						BTS-eq					
	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$
	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$
PBEPBE	164,3	155,7	142,6	-13,0	172,9	151,4	142,2	-13,4	172,9	151,4	142,2	-13,4
B3LYP	177,7	169,6	155,3	-14,8	186,9	165,0	155,2	-15,1	186,9	165,0	155,2	-15,1

Tabela 9: Quatro termos que descrevem o valor calculado das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para o 2-metil-1,3,5-tritiano axial (MTS-ax) e equatorial (MTS-eq).

FC					SD							
Funcionais	MTS-ax			MTS-eq			MTS-ax			MTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE	139,4	149,5	139,4	150,1	148,8	140,1	0,28	0,34	0,31	0,31	0,32	0,32
B3LYP	151,9	163,2	152,1	163,4	162,4	153,0	0,23	0,29	0,26	0,26	0,27	0,26
DSO												
PSO												
Funcionais	MTS-ax			MTS-eq			MTS-ax			MTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
PBEPBE	0,15	0,27	0,40	-0,17	0,28	0,41	1,33	1,19	1,11	1,40	1,17	1,09
B3LYP	0,23	0,32	0,47	0,63	0,35	0,48	1,31	1,18	1,09	1,38	1,15	1,08

Tabela 10: Constantes de acoplamento totais para o 2-metil-1,3,5-tritiano axial (MTS-ax) e equatorial (MTS-eq).

Funcionais	MTS-ax				MTS-eq			
	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$	$^1J_{C2H}$	$^1J_{C6Hax}$	$^1J_{C6Heq}$	$^2J_{HaxHeq}$
PBEPBE	141,2	151,3	141,3	-13,6	151,7	150,6	142,0	-13,2
B3LYP	153,7	165,0	153,9	-15,3	165,1	164,2	154,7	-14,9

Tabela 11: Caráter s (% carbono) e População em σ^* para os compostos 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS) para diferentes métodos e conjuntos de bases.

Funcionais	Caráter s (% carbono)				População em orbital σ^*			
	TO		TS		TO		TS	
	C2 – Hax	C2 – Heq	C2 – Hax	C2 – Heq	C2 – Hax	C2 – Heq	C2 – Hax	C2 – Heq
B3LYP/cc-pVTZ	25,7	26,4	26,4	24,4	0,0467	0,0240	0,0315	0,0128
B3LYP/cc-pVDZ	27,2	27,6	26,9	25,1	0,0435	0,0193	0,0244	0,0100
B3PW91/cc-pVTZ	25,7	26,5	26,5	24,5	0,0429	0,0196	0,0372	0,0154
B3PW91/cc-pVDZ	27,2	27,7	27,0	25,2	0,0466	0,0247	0,0338	0,0123
MP2/cc-pVTZ	25,5	26,3	25,8	24,1	0,0362	0,0202	0,0315	0,0128
MP2/cc-pVDZ	27,1	27,7	26,6	25,1	0,0326	0,0163	0,0244	0,0100

Tabela 12: Caráter s (% carbono) e População em σ^* para o composto 2-fluór-1,3,5-tritiano axial (FTS-ax) e equatorial (FTS-eq) para diferentes métodos e conjuntos de bases.

Funcionais	Caráter s (% carbono)				População em orbital σ^*							
	FTS-ax		FTS-eq		FTS-ax				FTS-eq			
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C6-H _{eq}
B3LYP/cc-pVTZ	25,8	26,7	24,7	27,5	0,0307	0,0320	0,0134	0,0533	0,0362	0,0362	0,0140	0,0140
B3LYP/cc-pVDZ	27,1	27,6	25,6	28,8	0,0273	0,0258	0,0110	0,0457	0,0292	0,0292	0,0115	0,0115
B3PW91/cc-pVTZ	25,9	27,0	24,8	28,2	0,0325	0,0336	0,0147	0,0523	0,0366	0,0366	0,0152	0,0152
B3PW91/cc-pVDZ	25,9	27,0	24,8	28,2	0,0325	0,0336	0,0147	0,0529	0,0366	0,0366	0,0152	0,0152
MP2/cc-pVTZ	25,1	26,1	24,4	22,8	0,0248	0,0270	0,0114	0,0347	0,0287	0,0287	0,0113	0,0113
MP2/cc-pVDZ	26,6	27,1	25,3	28,1	0,0217	0,0214	0,0094	0,0361	0,0237	0,0237	0,0094	0,0094

Tabela 13: Caráter s (% carbono) e População em σ^* para o composto 2-cloro-1,3,5-tritiano axial (CTS-ax) e equatorial (CTS-eq) para diferentes métodos e conjuntos de bases.

Funcionais	Caráter s (% carbono)						População em orbital σ^*					
	CTS-ax			CTS-eq			CTS-ax			CTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
B3LYP/cc-pVTZ	25,7	26,9	24,6	27,3	26,4	24,7	0,0292	0,0333	0,0134	0,0537	0,0353	0,0132
B3LYP/cc-pVDZ	27,3	27,8	25,6	28,9	27,3	25,6	0,0221	0,0286	0,0110	0,0422	0,0289	0,0110
B3PW91/cc-pVTZ	25,8	27,2	24,7	28,1	26,7	24,7	0,0322	0,0348	0,0145	0,0548	0,0362	0,0145
B3PW91/cc-pVDZ	27,0	27,8	25,5	29,2	27,2	25,5	0,0241	0,0318	0,0115	0,0467	0,0325	0,0115
MP2/cc-pVTZ	25,1	26,2	24,3	26,4	25,8	24,4	0,0454	0,0234	0,0112	0,0454	0,0294	0,0112
MP2/cc-pVDZ	26,7	27,2	25,3	28,1	27,3	25,4	0,0192	0,0231	0,0093	0,0347	0,0234	0,0093

Tabela 14: Caráter s (% carbono) e População em σ^* para o composto 2-bromo-1,3,5-tritiano axial (BTS-ax) e equatorial (BTS-eq) para diferentes métodos e conjuntos de bases.

Funcionais	Caráter s (% carbono)						População em orbital σ^*					
	BTS-ax			BTS-eq			BTS-ax			BTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
B3LYP/cc-pVTZ	26,0	27,0	24,7	27,6	26,3	24,6	0,0267	0,0343	0,0134	0,0523	0,0355	0,0133
B3LYP/cc-pVDZ	27,5	27,8	25,6	29,2	27,3	25,6	0,0422	0,0289	0,0110	0,0193	0,0301	0,0110
B3PW91/cc-pVTZ	26,1	27,2	24,8	28,4	26,7	24,6	0,0300	0,0356	0,0146	0,0540	0,0361	0,0145
B3PW91/cc-pVDZ	27,3	27,9	25,5	29,5	27,2	25,5	0,0212	0,0332	0,0117	0,0449	0,0324	0,0115
MP2/cc-pVTZ	25,3	26,3	24,4	26,7	25,7	24,4	0,0235	0,0283	0,0113	0,0445	0,0293	0,0111
MP2/cc-pVDZ	26,9	27,3	25,4	28,4	26,78	25,4	0,0170	0,0241	0,0094	0,0331	0,0234	0,0093

Tabela 15: Caráter s (% carbono) e População em σ^* para o composto 2-metil-1,3,5-tritiano axial (MTS-ax) e equatorial (MTS-eq) para diferentes métodos e conjuntos de bases.

Funcionais	Caráter s (% carbono)						População em orbital σ^*					
	MTS-ax			MTS-eq			MTS-ax			MTS-eq		
	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}	C2-H	C6-H _{ax}	C6-H _{eq}
B3LYP/cc-pVTZ	22,8	26,7	24,4	25,2	26,4	24,6	0,0240	0,364	0,0140	0,0448	0,0364	0,0123
B3LYP/cc-pVDZ	23,9	27,5	25,3	25,8	27,1	25,6	0,0181	0,0287	0,0110	0,0366	0,0292	0,0111
B3PW91/cc-pVTZ	22,9	26,8	24,5	25,4	26,5	24,7	0,0248	0,0364	0,0145	0,0450	0,0367	0,0148
B3PW91/cc-pVDZ	22,9	26,8	24,5	26,1	27,1	25,5	0,0248	0,0364	0,0116	0,0399	0,0326	0,0116
MP2/cc-pVTZ	22,4	26,1	24,1	24,6	25,8	24,3	0,0212	0,0309	0,0122	0,0389	0,0308	0,0122
MP2/cc-pVDZ	23,6	26,9	25,1	25,3	26,6	25,1	0,0157	0,0235	0,0095	0,0302	0,0236	0,0095

Tabela 16: Interação $\sigma_{C2-Heq} \rightarrow \sigma^*_{C4-X3}$ para 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

Funcionais	TO	TS
B3LYP/cc-pVTZ	3,61	1,65
B3LYP/cc-pVDZ	3,48	1,98
B3PW91/cc-pVTZ	3,67	1,65
B3PW91/cc-pVDZ	3,53	1,65
MP2/cc-pVTZ	4,32	1,99
MP2/cc-pVDZ	3,28	1,58

Tabela 17: Interação $\sigma_{C4-X3} \rightarrow \sigma^*_{C2-Heq}$ para 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

Funcionais	TO	TS
B3LYP/cc-pVTZ	1,42	1,67
B3LYP/cc-pVDZ	1,70	1,98
B3PW91/cc-pVTZ	1,73	1,61
B3PW91/cc-pVDZ	1,47	2,02
MP2/cc-pVTZ	1,97	2,11
MP2/cc-pVDZ	1,97	1,97

Tabela 18: Interação $n_{X1} \rightarrow \sigma^*_{C2-Heq}$ para 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

Funcionais	TO	TS
B3LYP/cc-pVTZ	2,38	-
B3LYP/cc-pVDZ	1,69	-
B3PW91/cc-pVTZ	1,72	0,54
B3PW91/cc-pVDZ	2,53	-
MP2/cc-pVTZ	3,35	0,82
MP2/cc-pVDZ	2,73	-

Tabela 19: Interação $n_{X1} \rightarrow \sigma^*_{C2-Hax}$ para 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

Funcionais	TO	TS
B3LYP/cc-pVTZ	6,50	4,72
B3LYP/cc-pVDZ	6,77	4,89
B3PW91/cc-pVTZ	6,78	4,79
B3PW91/cc-pVDZ	6,60	4,93
MP2/cc-pVTZ	9,14	6,99
MP2/cc-pVDZ	8,71	5,72

Tabela 20: Interação $n_{X5} \rightarrow \sigma^*_{C4-X3}$ para 1,3,5-trioxano (TO) e 1,3,5-tritiano (TS).

Funcionais	TO	TS
B3LYP/cc-pVTZ	12,18	9,30
B3LYP/cc-pVDZ	12,21	9,23
B3PW91/cc-pVTZ	12,34	9,41
B3PW91/cc-pVDZ	12,38	9,19
MP2/cc-pVTZ	15,40	11,36
MP2/cc-pVDZ	16,13	10,57

Tabela 21: Interação $n_X \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ para os 1,3,5-tritanos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	7,16	7,85	4,30	5,10	3,15	3,86
B3LYP/cc-pVDZ	6,79	7,22	3,59	4,08	2,46	2,86
B3PW91/cc-pVTZ	7,20	7,87	4,79	5,77	3,70	4,62
B3PW91/cc-pVDZ	7,20	7,87	3,97	4,85	2,82	3,64
MP2/cc-pVTZ	9,18	4,95	6,14	6,39	6,10	6,38
MP2/cc-pVDZ	5,86	9,19	5,07	5,80	3,60	3,60

Tabela 22: Interação $\sigma_{S1-C2} \rightarrow \sigma^*_{C6-Heq}$ para os 1,3,5-tritianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	1,52	1,51	1,49	1,51	1,68	1,51	1,60	1,62
B3LYP/cc-pVDZ	1,22	1,43	1,20	1,22	1,21	1,19	1,20	1,24
B3PW91/cc-pVTZ	1,42	1,65	1,34	1,35	1,35	1,30	1,30	1,38
B3PW91/cc-pVDZ	1,42	1,65	1,70	1,67	1,73	1,65	1,30	1,65
MP2/cc-pVTZ	1,74	1,42	1,61	1,64	1,60	1,54	1,69	1,76
MP2/cc-pVDZ	1,68	1,98	1,64	1,66	1,66	1,62	1,94	1,98

Tabela 23: Interação $\sigma_{C6-Heq} \rightarrow \sigma^*_{S1-C2}$ para os 1,3,5-tritianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	1,31	1,36	1,35	1,35	1,52	1,34	1,60	1,55
B3LYP/cc-pVDZ	1,45	1,06	1,06	1,28	1,48	1,35	1,57	1,26
B3PW91/cc-pVTZ	1,82	1,37	1,88	1,63	1,83	1,67	1,95	1,61
B3PW91/cc-pVDZ	1,82	1,37	1,84	1,64	1,80	1,68	1,95	1,60
MP2/cc-pVTZ	1,83	1,78	1,84	1,57	1,80	1,63	2,31	1,93
MP2/cc-pVDZ	1,71	1,27	1,79	1,54	1,79	1,79	1,54	1,49

Tabela 24: Interação $\sigma_{C4-S5} \rightarrow \sigma^*_{C6-Heq}$ para os 1,3,5-tritianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	1,31	1,53	1,25	1,26	1,68	1,21	1,30	1,37
B3LYP/cc-pVDZ	1,24	1,43	1,42	1,41	1,41	1,45	1,39	1,42
B3PW91/cc-pVTZ	1,68	1,65	1,64	1,66	1,62	1,66	1,61	1,63
B3PW91/cc-pVDZ	1,68	1,65	1,96	1,99	1,94	1,99	1,61	1,96
MP2/cc-pVTZ	2,02	1,81	1,98	2,00	1,97	2,00	2,06	2,09
MP2/cc-pVDZ	2,03	1,98	1,98	2,02	1,97	1,97	1,70	1,71

Tabela 25: Interação $\sigma_{C6-Heq} \rightarrow \sigma^*_{C4-S5}$ para os 1,3,5-tritianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	1,54	1,12	1,53	1,32	1,52	1,34	1,93	1,59
B3LYP/cc-pVDZ	1,24	1,29	1,28	1,28	1,28	1,27	1,31	1,27
B3PW91/cc-pVTZ	1,54	1,59	1,59	1,57	1,60	1,57	1,62	1,57
B3PW91/cc-pVDZ	1,54	1,59	1,59	1,57	1,60	1,57	1,62	1,57
MP2/cc-pVTZ	1,54	1,61	1,60	1,58	1,60	1,59	1,94	1,88
MP2/cc-pVDZ	1,45	1,51	1,50	4,49	1,50	1,50	1,85	1,50

Tabela 26: Interação $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C6-Heq}$ para os 1,3,5-tritrianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	4,56	4,19	4,58	4,26	4,53	4,30	5,04	4,58
B3LYP/cc-pVDZ	4,06	3,72	4,11	4,08	4,08	3,77	4,40	3,82
B3PW91/cc-pVTZ	4,77	4,44	6,34	4,57	4,30	4,62	5,08	4,60
B3PW91/cc-pVDZ	4,77	4,44	4,89	4,56	4,85	4,57	5,08	4,63
MP2/cc-pVTZ	6,31	6,08	6,39	6,17	6,35	6,21	7,22	6,67
MP2/cc-pVDZ	5,55	5,26	5,64	5,35	5,71	5,71	6,14	5,44

Tabela 27: Interação $n_{S5} \rightarrow \sigma^*_{C6-Heq}$ para os 1,3,5-tritrianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	4,25	4,45	4,25	4,42	4,23	4,42	4,69	4,59
B3LYP/cc-pVDZ	3,72	3,91	3,82	3,91	3,73	3,86	3,89	3,82
B3PW91/cc-pVTZ	4,54	4,71	4,58	4,54	4,54	4,68	4,73	4,62
B3PW91/cc-pVDZ	4,54	4,71	4,64	4,76	4,60	4,75	4,73	4,69
MP2/cc-pVTZ	6,10	6,29	6,14	6,39	6,10	6,38	6,82	6,70
MP2/cc-pVDZ	5,29	5,57	5,29	5,56	5,70	5,70	1,83	1,80

Tabela 28: Interação $n_{S1} \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ para os 1,3,5-tritrianos monosubstituídos.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq	MTS-ax	MTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	-	3.76	-	4.71	-	5.09	-	4.77
B3LYP/cc-pVDZ	-	3.39	-	4.04	-	4.31	-	3.96
B3PW91/cc-pVTZ	0.71	4.04	0.83	5.07	0.82	5.50	0.89	4.82
B3PW91/cc-pVDZ	-	4.21	-	4.89	-	5.15	-	4.67
MP2/cc-pVTZ	0.64	5.43	0.86	7.81	0.88	7.33	1.31	6.97
MP2/cc-pVDZ	-	4.90	-	5.75	-	6.10	*	6.76

Tabela 29: Interação $n_X \rightarrow \sigma^*_{C2-H}$ para os 1,3,5-tritianos monosubstituídos onde X= F, Cl e Br.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	7.16	7.85	4.30	5.10	3.15	3.86
B3LYP/cc-pVDZ	6.79	7.22	3.59	4.08	2.88	2.86
B3PW91/cc-pVTZ	7.20	7.87	4.79	5.77	3.70	4.62
B3PW91/cc-pVDZ	6.70	7.25	3.97	4.85	2.82	3.64
MP2/cc-pVTZ	9.18	4.95	6.28	7.42	4.74	5.75
MP2/cc-pVDZ	8.56	9.19	5.07	5.80	3.60	4.81

Tabela 30: Cargas de Mulliken para os 1,3,5-tritianos monosubstituídos onde X= F, Cl e Br.

Funcionais	FTS-ax	FTS-eq	CTS-ax	CTS-eq	BTS-ax	BTS-eq
B3LYP/cc-pVTZ	-0.5229	-0.4637	-0.3378	-0.3770	-0.1641	-0.1152
B3LYP/cc-pVDZ	-0.4621	-0.4617	-0.0813	-0.0193	0.1111	0.2943
B3PW91/cc-pVTZ	-0.2133	-0.1830	-0.1233	-0.1083	-0.0904	-0.0534
B3PW91/cc-pVDZ	-0.2162	-0.2014	-0.0677	-0.0287	-0.0440	0.0139
MP2/cc-pVTZ	-0.5229	-0.4637	-0.3415	-0.3929	-0.1489	-0.1365
MP2/cc-pVDZ	-0.6318	-0.6434	-0.1180	-0.0444	0.1507	0.4020

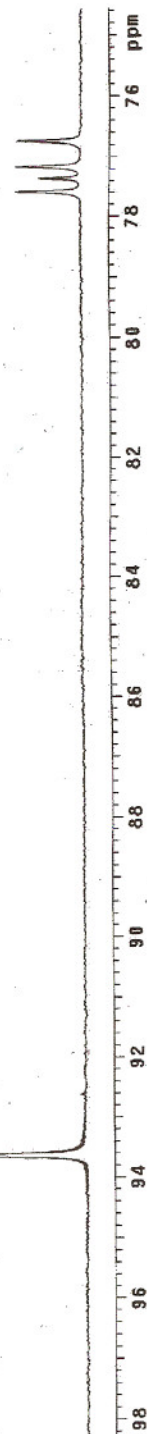
ANEXO II

Janaina Trilex02_CDC13 nov01jdvH2
 Pulse Sequence: szpul
 Solvent: CDC13
 Ambient temperature
 File: nov01jdvH2
 INOVA-500 "hmrSun"
 Relax. delay 0.200 sec
 Pulse 42.0 degrees
 Acq. time 2.007 sec
 Spectroscop
 16 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0616330 MHz
 DATA PROCESSING
 Recor1. enhancement -0.0 Hz
 FT size 282144
 Total time 0 min, 46 sec

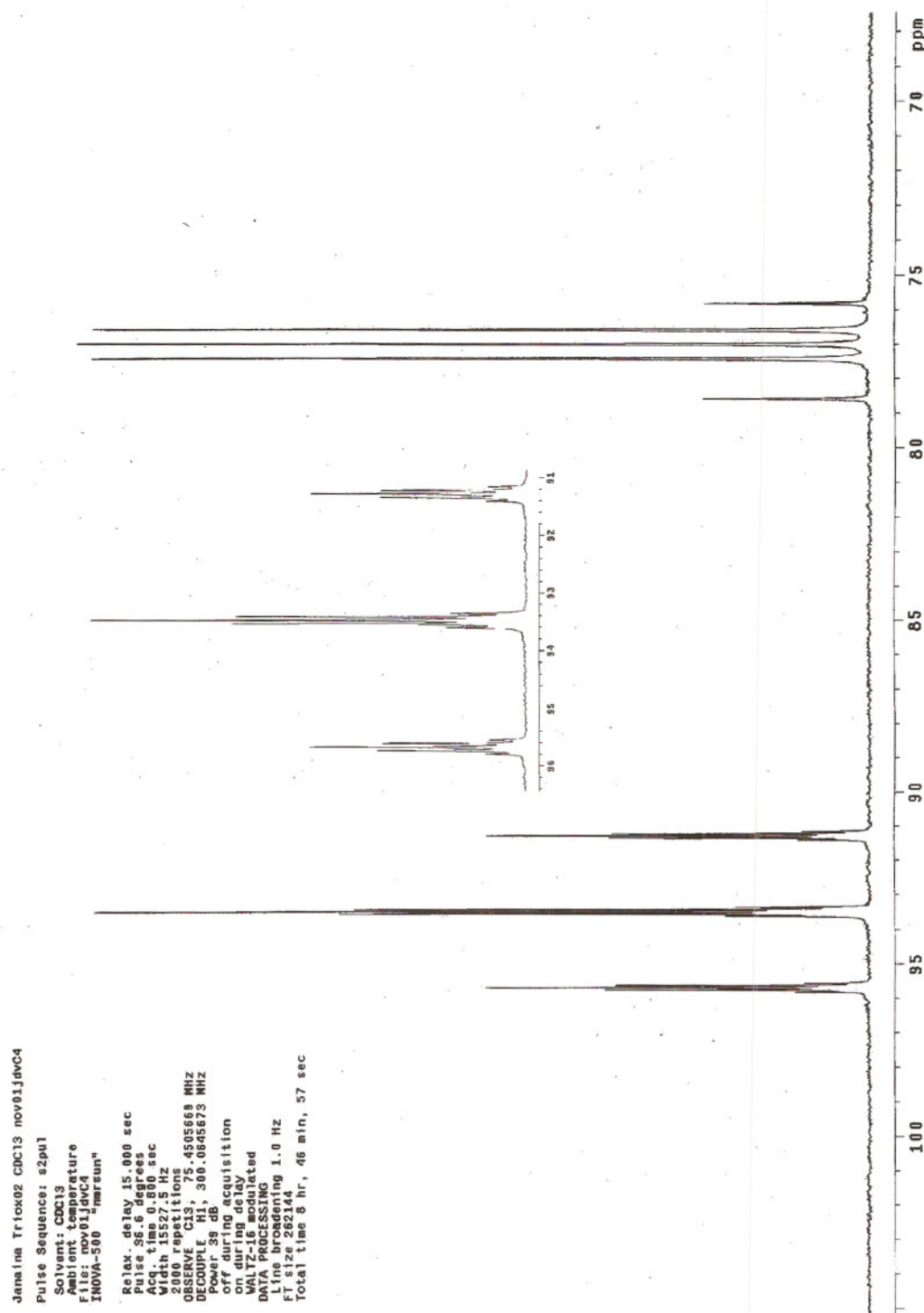


1. Espectro de RMN de 1H em $CDCl_3$ a 300 MHz para o 1,3,5-trioxano

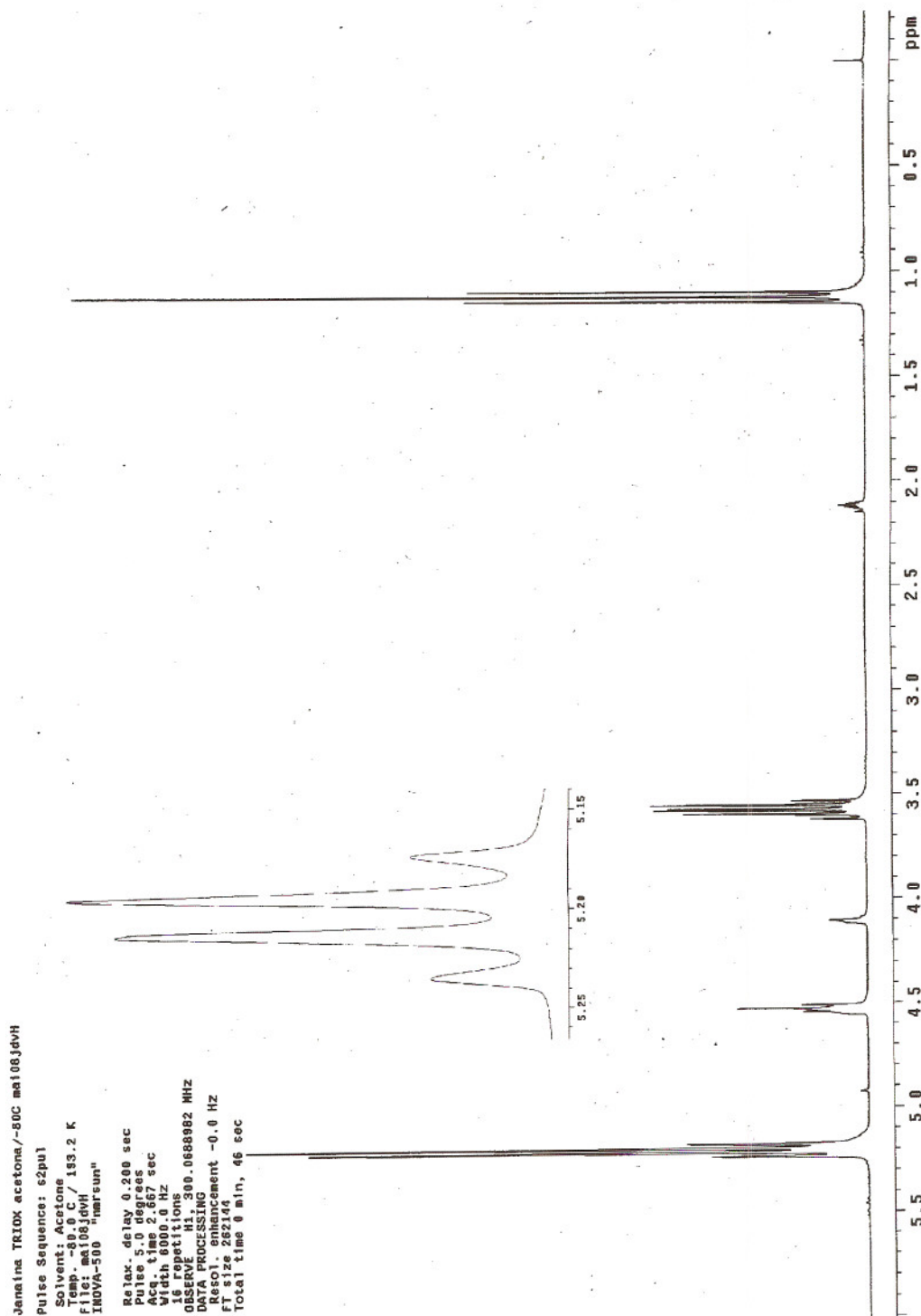
Janaína "Triox02" cdc13/bb5 nov01jvc3
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDC13
Ambient temperature
F1 size 282144
INOVA-500 "Marsun"
Relax. delay 2.000 sec
Pulse 36.8 degrees
Acq. time 0.800 sec
Width 20000.0 Hz
577 repetitions
OBSERVE C13, 75.450554 MHz
DECOUPLE H1, 300.0631420 MHz
Power 59 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
F1 size 282144
Total time 3 hr, 54 min, 4 sec



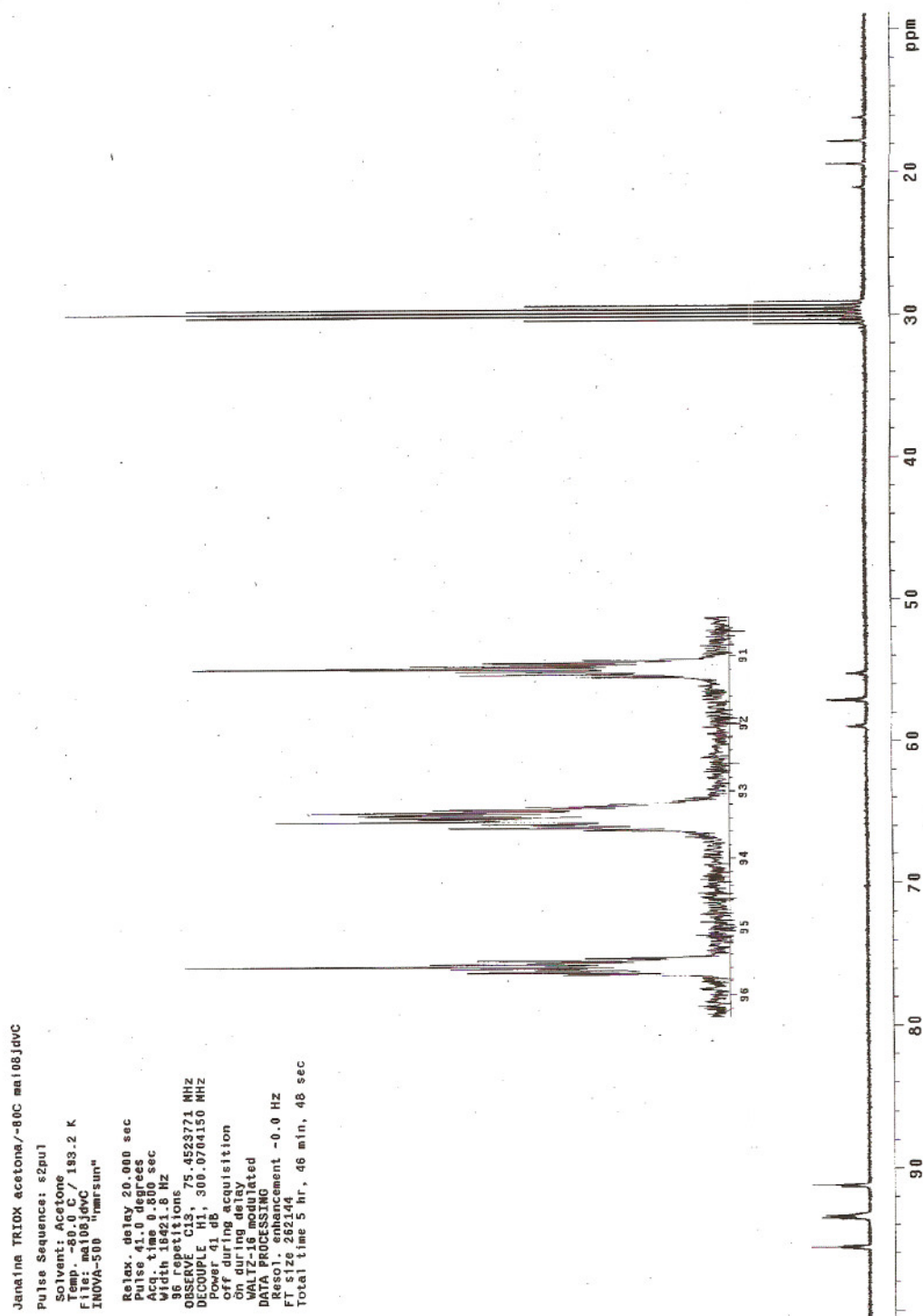
2. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado em CDCl_3 a 300 MHz para o 1,3,5-trioxano



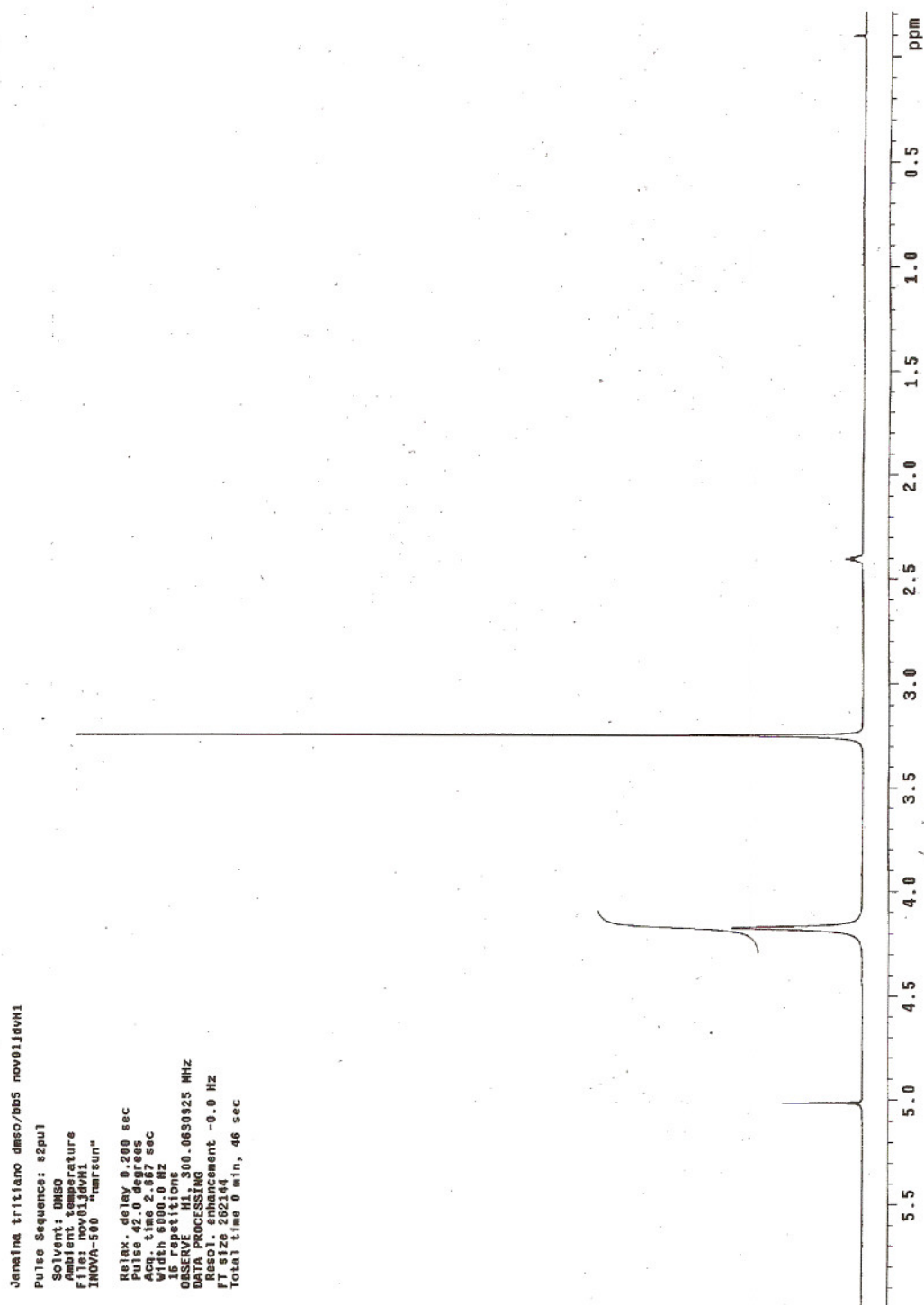
3. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado em CDCl_3 a 300 MHz para o 1,3,5-trioxano



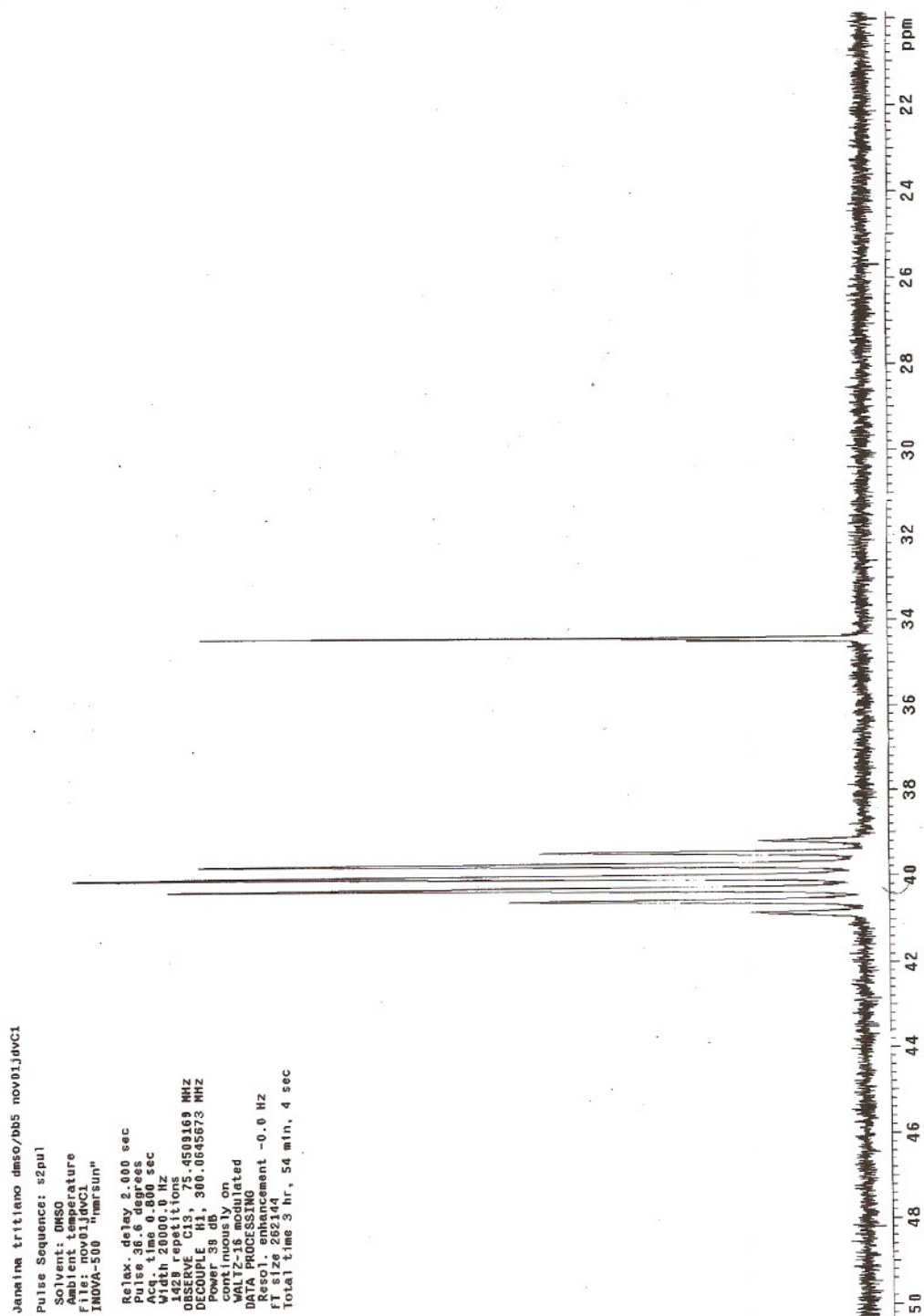
4. Espectro de RMN de 1H em Acetona- d_6 a 300 MHz a $-80\text{ }^{\circ}C$ para o 1,3,5-trioxano



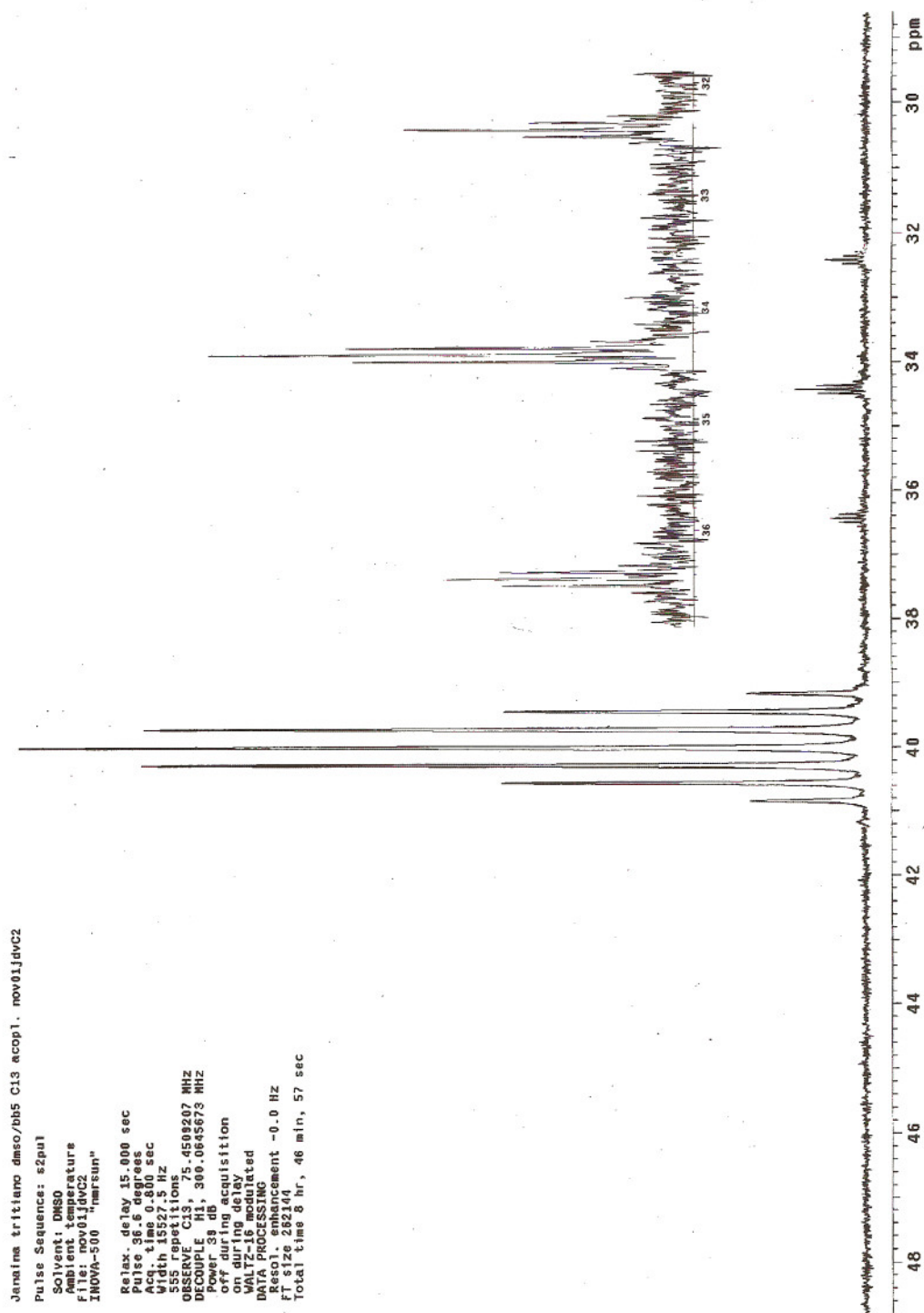
5. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado em Acetona- d_6 a -80°C 300 MHz para o 1,3,5-trioxano



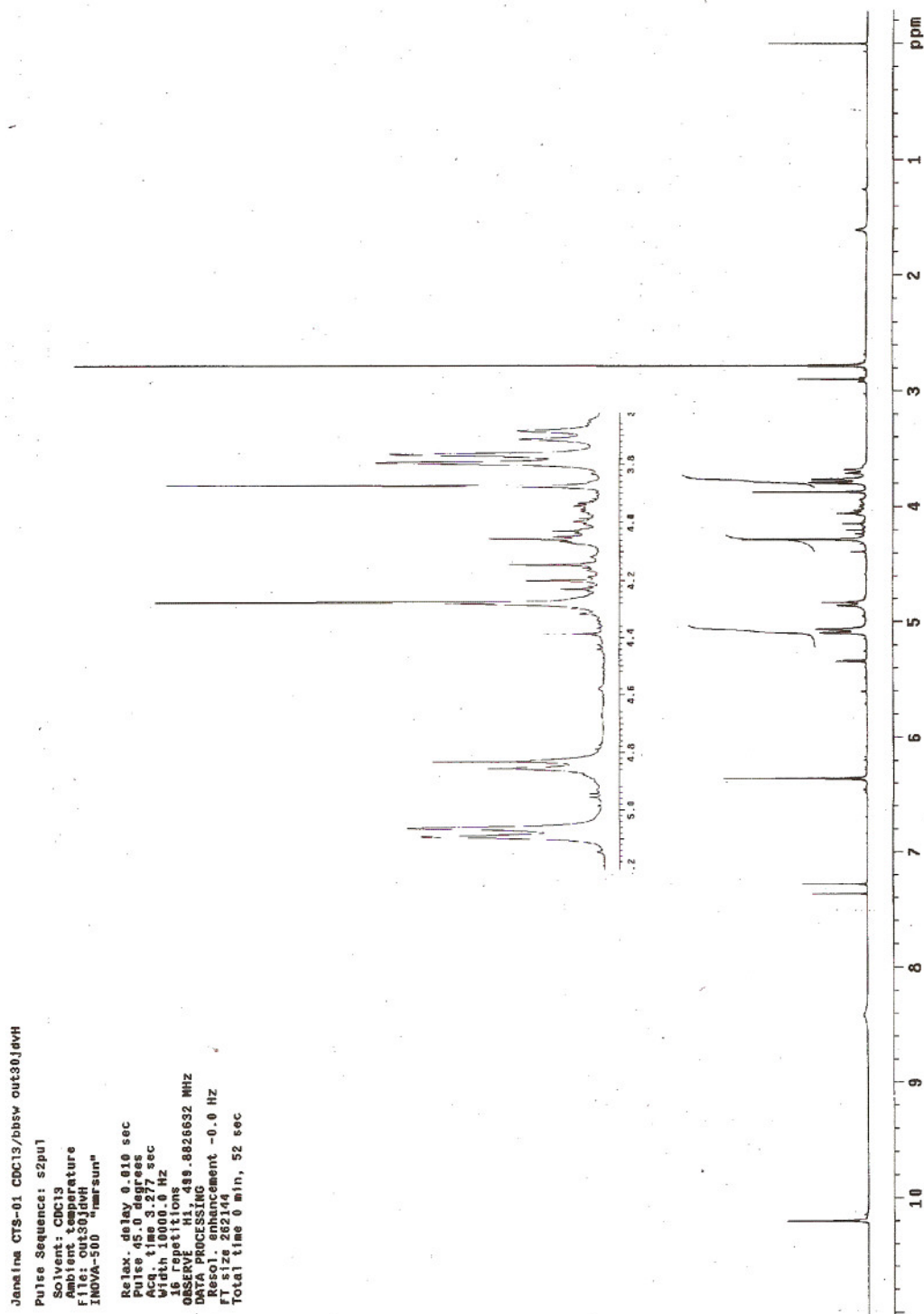
6. Espectro de RMN de 1H em DMSO- d_6 a 300 MHz para o 1,3,5-tritiano



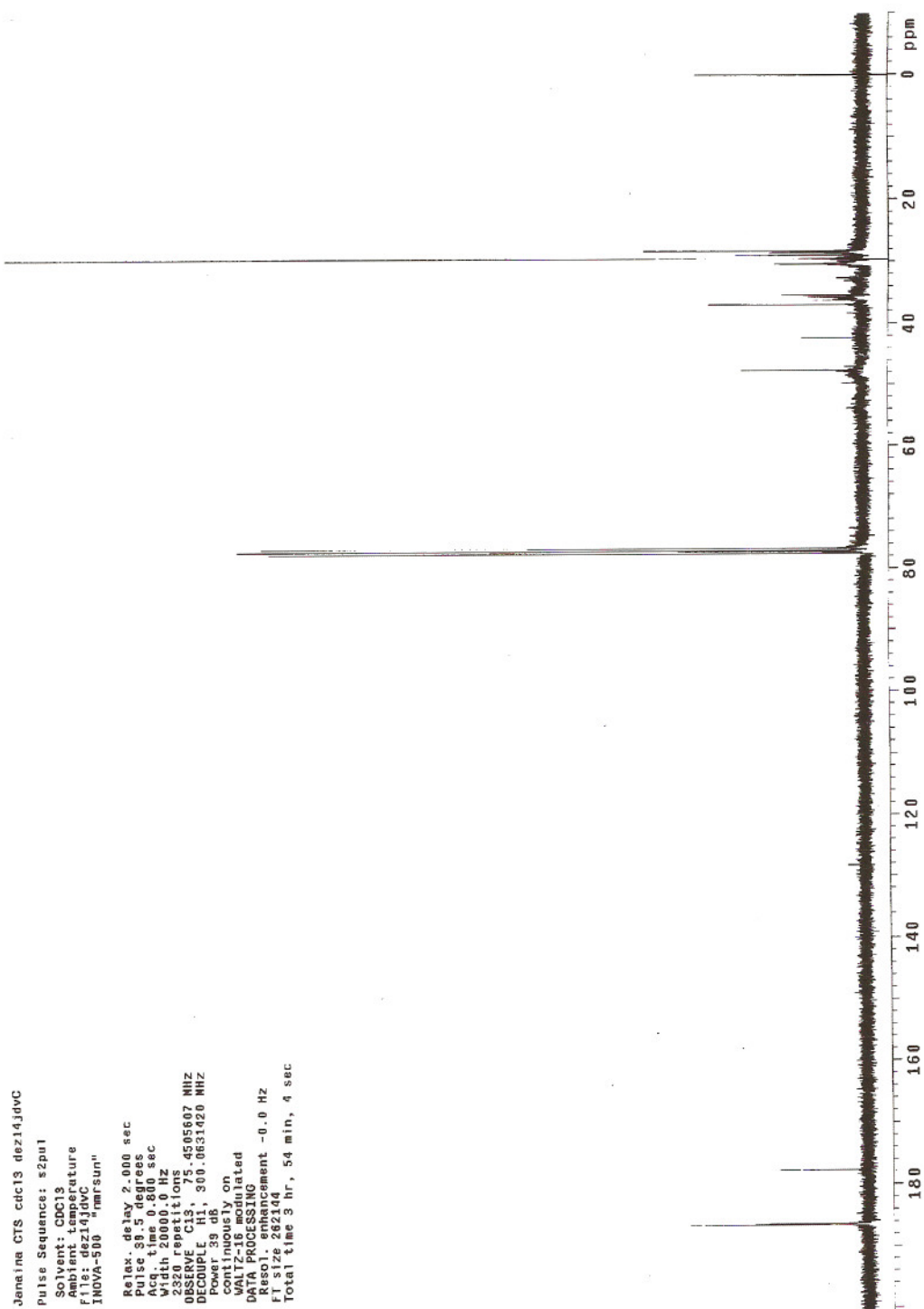
7. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado em DMSO- d_6 a 300 MHz para o 1,3,5-tritiano



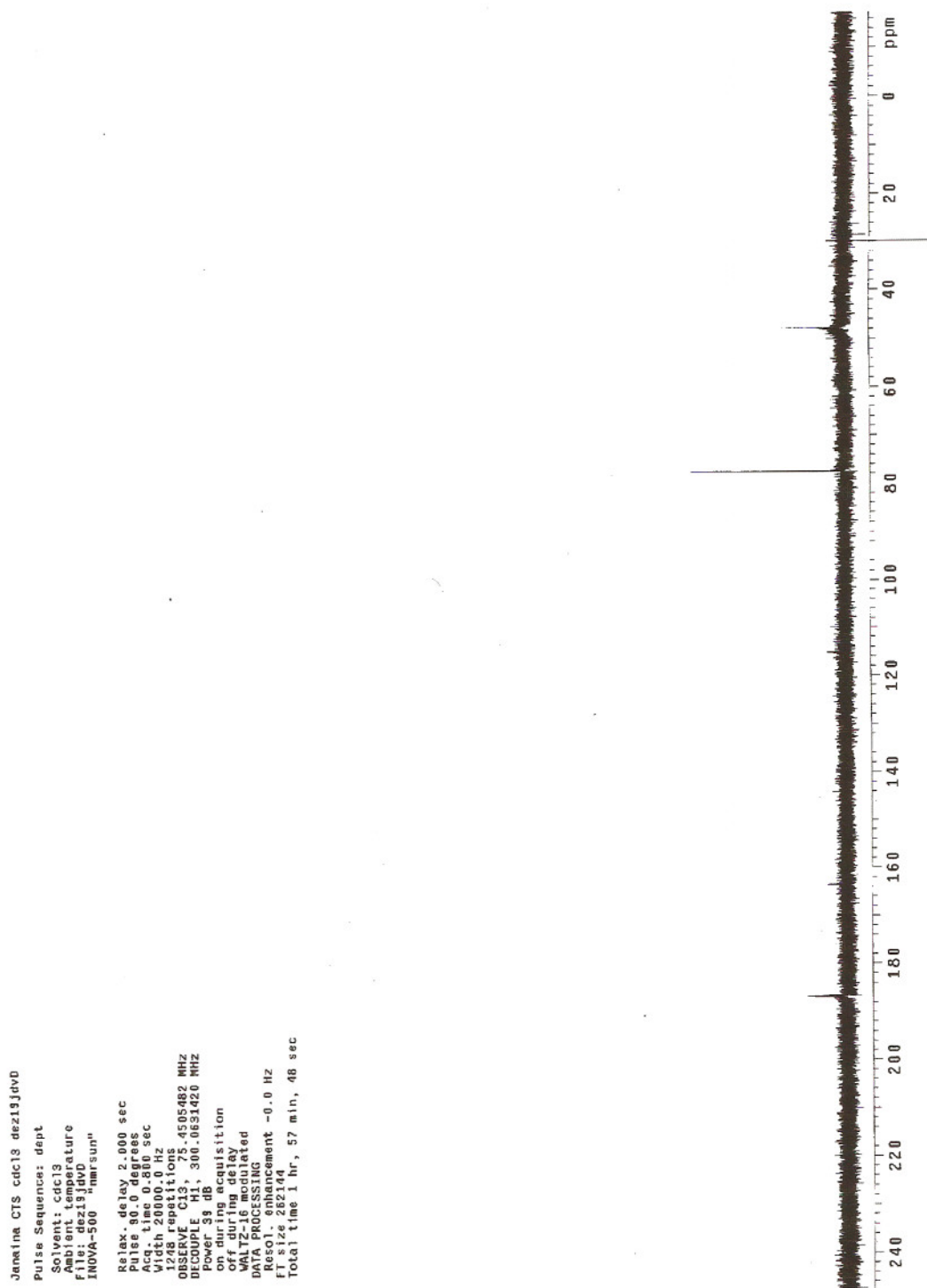
8. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado em DMSO- d_6 a 300 MHz para o 1,3,5-tritiano



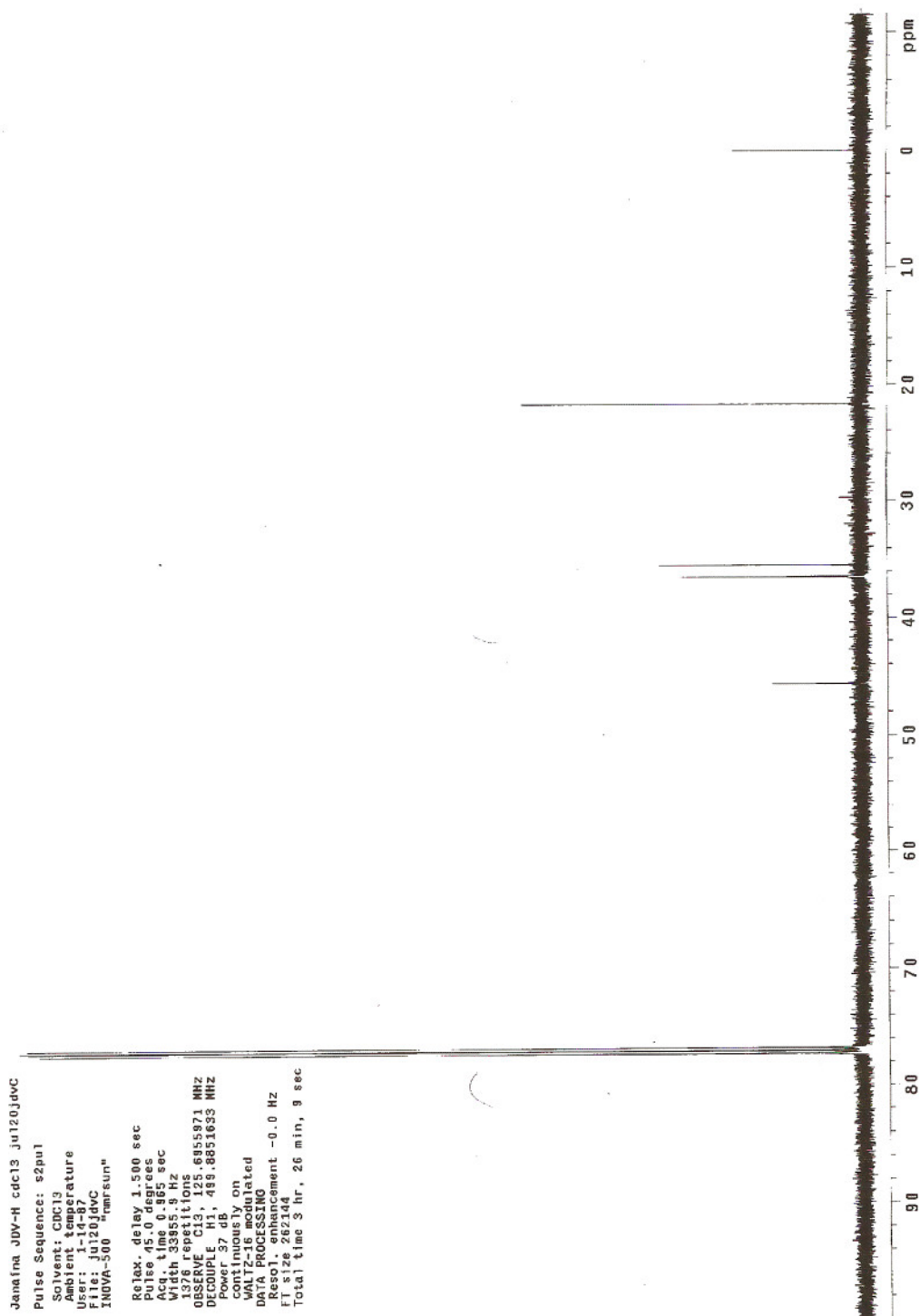
9. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 a 500 MHz para o 2-cloro-1,3,5-tritiano



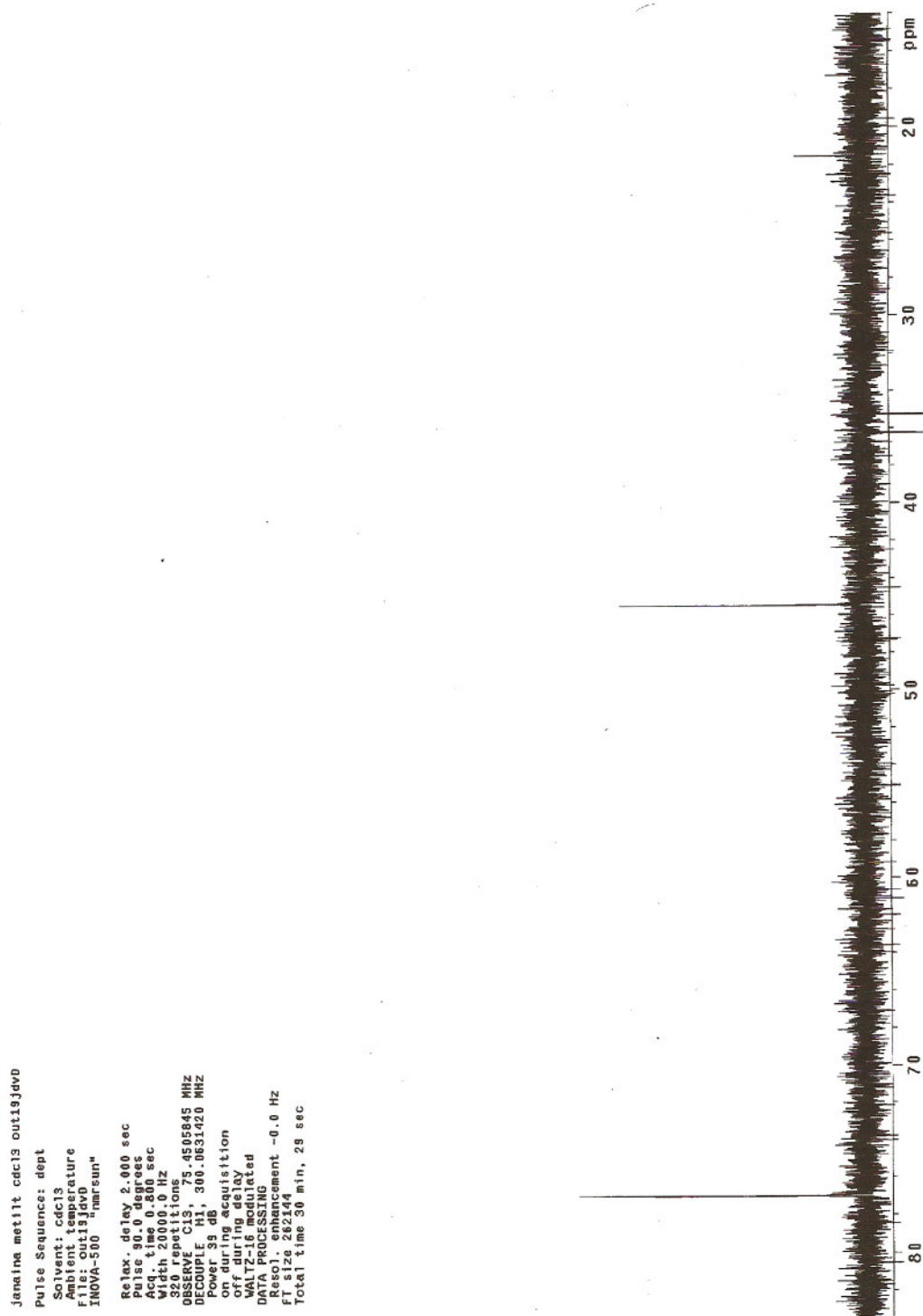
10. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado em CDCl_3 a 300 MHz para o 2-cloro-1,3,5-tritiano



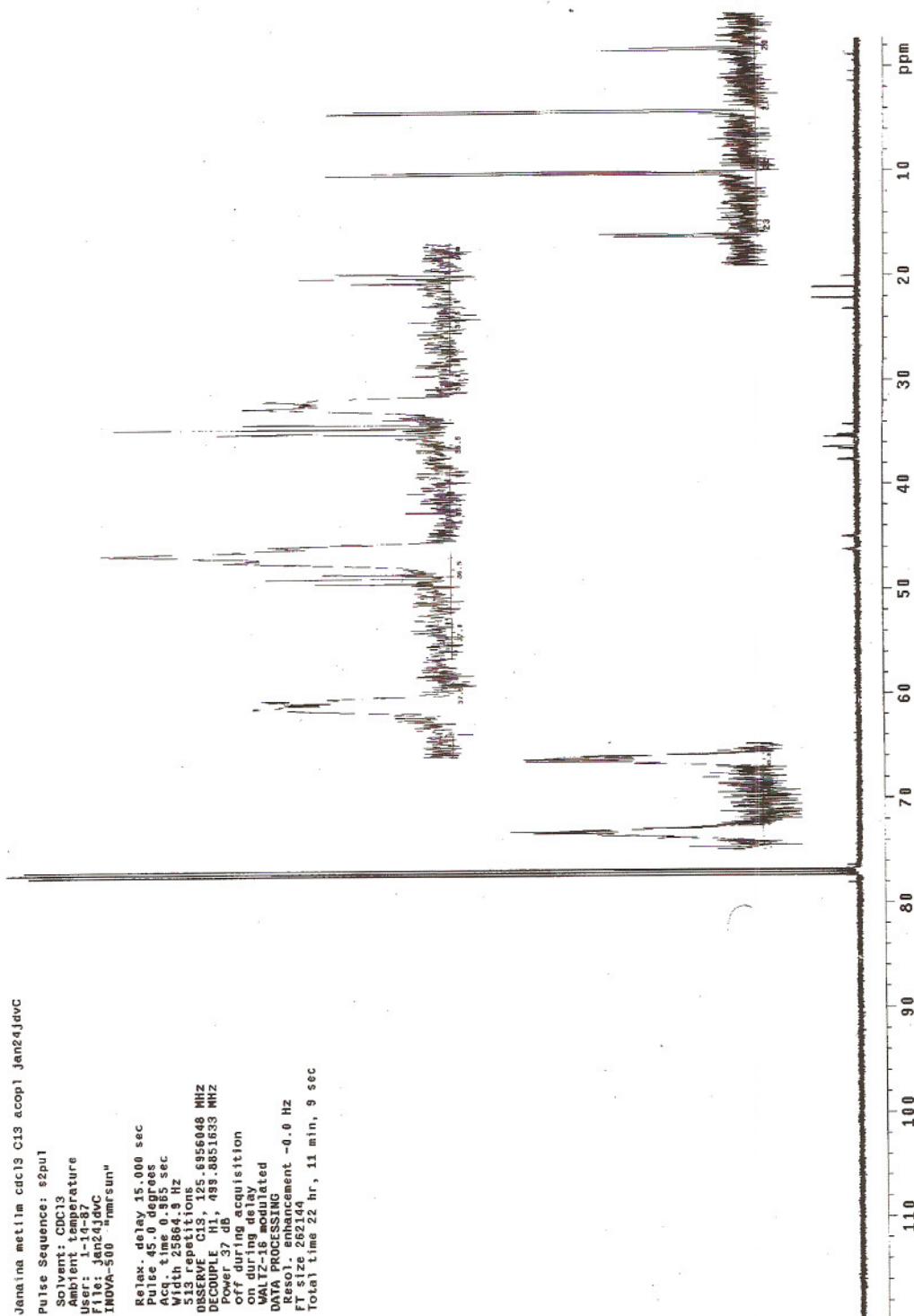
11. Espectro de RMN DEPT a 300 MHz em $CDCl_3$ para o 2-cloro-1,3,5-tritiano



13. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado em CDCl_3 a 500 MHz para o 2-metil-1,3,5-tritiano



14. Espectro de RMN DEPT a 300 MHz em $CDCl_3$ para o 2-metil-1,3,5-tritiano



15. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado a 500 MHz em CDCl_3 para o 2-metil-1,3,5-tritiano