



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Orgânica

Tese de Doutorado

**“Estudos Estruturais de 2-metilpropenos
3-monossustituídos”**

Aluna: Ivânia Teresinha Albrecht Schuquel

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rittner Neto

Campinas, junho de 2002.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner pela orientação e confiança depositada;
 - A Universidade Estadual de Maringá e ao Departamento de Química (DQI) pela liberação para o Doutorado e do uso dos equipamentos de RMN e IV;
 - A todos os professores do DQI/UEM pelo apoio, incentivo e compreensão;
 - A CAPES/PICDT pela bolsa de estudo concedida;
 - A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos auxílios concedidos;
 - Ao Centro Nacional de Computação de Alto Desempenho (CENAPAD-SP) pela utilização dos recursos computacionais;
 - A UNICAMP e ao Instituto de Química (IQ) pela acolhida;
 - Aos professores do IQ pela formação, e aos funcionários de forma geral;
 - Ao Prof. Dr. Rogério Custódio pela realização dos cálculos de energias de ionização, pela atenção dispensada e valiosa contribuição na discussão dos dados;
 - Ao Prof. Dr. Dieter Klapstein pela obtenção dos espectros fotoeletrônicos;
 - A Profa. Dra. Anita Marsaioli pela atenção dispensada e auxílio na realização dos experimentos de RMN de ^{13}C acoplado;
 - Ao Paulinho e ao Rodrigo pela amizade e pelo auxílio na instalação de alguns programas computacionais e na realização dos cálculos teóricos;
 - Ao Prof. Dr. Willian da Costa pelo auxílio na instalação de alguns programas computacionais;
 - Ao Marcos pela amizade e pela digitalização dos espectros fotoeletrônicos;
 - Ao Matheus pelo auxílio na parte experimental;
 - Ao Prof. Dr. Gentil J. Vidotti e a Profa. Dra. Cleuza C. da Silva pela amizade e incentivo para a realização deste curso;
-

-
- A Ana e ao Frimmel pela amizade, compreensão e pelo suporte nas tarefas de trabalho durante o meu afastamento para o doutorado;
 - A minha mãe, ao meu pai (*in memoriam*), irmãos, irmãs e sobrinhos pelo carinho, confiança, incentivo e apoio em todos os momentos de minha existência;
 - A todos os colegas do laboratório, em especial a Silvana, o Rinaldo, a Buba e o Paulinho pela amizade surgida durante este curso, constante incentivo e auxílio prestado;
 - A Ângela, Dora, Cleuza, Creusa, Silvana Maria, Sula, Silvana, Buba, Inês, Claudenice, Florângela, Clarinha, Conceição, Regina, Laverde, Juliana, Ítalo, Verinha, Isis, Tereza, Leila, Ilaine, Evani, Rose, Jaime, Vera Regina, Vera Vianna, Rui, Eliseu, Odete, Marli, Meko, Girleu, Isabel, Tânia, Elaine, Leonir e Sandra, pela amizade, sem a qual a minha vida não teria sentido;
 - Ao Jorge pelos bons momentos e incentivo no decorrer deste curso;
 - A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.
-

RESUMO

“Estudos Estruturais de 2-metilpropenos 3-monossustituídos”

Autor: Ivânia Teresinha Albrecht Schuquel

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rittner

Palavras-chave: 2-metilpropenos 3-monossustituídos; estudo conformacional; constantes de acoplamento ^{13}C - ^1H ; cálculos *ab initio* e TFD; energias de ionização.

Neste trabalho foi investigado o comportamento conformacional de 2-metilpropenos 3-monossustituídos ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{SH}, \text{SMe}, \text{SEt}, \text{NMe}_2$ e NEt_2), por meio de cálculos teóricos *ab initio* e TFD, e na fase líquida por IV e RMN variando-se a polaridade do solvente. Também foram realizados estudos de energias de ionização experimentais e teóricas (CASPT2) e de constantes de acoplamento ^{13}C - ^1H a uma, duas e três ligações, objetivando avaliar o efeito do substituinte sobre estes parâmetros, assim como correlacioná-los com a preferência conformacional. Dos resultados dos cálculos teóricos, todos os compostos apresentam equilíbrio conformacional entre as formas *gauche* e *s-cis* ($\theta \text{ C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$), sendo a primeira mais estável, exceto para os derivados OH e F que as duas formas tem igual estabilidade, e para NEt_2 que a *s-cis* é ligeiramente mais estável. Na fase líquida, foi observado que as populações dos rotâmeros não são afetadas significativamente com a mudança da polaridade do solvente, provavelmente devido à pequena diferença entre os valores de momentos dipolares. Da análise dos dados de energias de ionização, para os compostos com halogênios e oxigênio o HOMO corresponde ao orbital $\pi_{\text{C}=\text{C}}$, e para os demais compostos é o orbital n_X . Do estudo de constantes de acoplamento ($^nJ_{\text{C,H}}$, $n = 1, 2$ e 3) foi observado que para os compostos substituídos com diferentes heteroátomos ocorrem variações significativas na magnitude das mesmas. Sendo que, as variações de $^1J_{\text{C,H}}$ do carbono diretamente substituído foram atribuídas principalmente ao efeito de campo (indutivo) do substituinte.

ABSTRACT

“Structural Studies of 3-monosubstituted 2-methylpropenes”

Author: Ivânia Teresinha Albrecht Schuquel

Advisor: Prof. Dr. Roberto Rittner

Keywords: 3-monosubstituted 2-methylpropenes; conformational study; ^{13}C - ^1H spin-spin coupling constants; *ab initio* and DFT calculations; ionization energies.

In this work the conformational behavior of 3-monosubstituted 2-methylpropenes ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{SH}, \text{SMe}, \text{SEt}, \text{NMe}_2$ and NEt_2) was investigated in the gaseous phase by *ab initio* and DFT theoretical calculations, and in solution by IR and NMR spectroscopy in solvents with different dielectric constants. Studies of the experimental and theoretical (CASPT2) ionization energies and of the one bond, geminal and vicinal ^{13}C - ^1H spin-spin coupling constants were also performed, in order to evaluate the substituent effect on these parameters, as well as to correlate the data to conformational preference. From the theoretical calculations all these compounds presents conformational equilibrium between the *gauche* and *s-cis* forms ($\theta \text{ C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$). In general, the *gauche* rotamer is the more stable form, except for the OH and F derivatives that the two conformers occur with nearly equal stability, and for the NEt_2 that the *s-cis* rotamer is slightly more stable than *gauche* form. In solution, it was observed that the rotamers populations are not significantly affected by changing the solvent polarity, probably due to the small difference in dipolar moment values. Analysis of the ionization energies data showed that the $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ orbital is the HOMO for the halogen and oxygen substituted compounds, and the n_X orbital is the HOMO for to others compounds. It was observed that for substituted compounds bearing different heteroatoms, significant variation occurs in the magnitude of the spin-spin coupling constants ($^nJ_{\text{C,H}}$, $n = 1, 2$ and 3). The observed variations in the coupling constants ($^1J_{\text{C,H}}$) of the substituted carbon were attributed as being mainly due to the substituent inductive effect.

CURRICULUM VITAE

Ivânia Teresinha Albrecht Schuquel
Rua Jangada, 507 Apto. A4
Jardim Universitário
87020-180 – MARINGÁ / PR

1 – Formação Acadêmica

Doutorado (1997/em andamento)

“Estudos Estruturais de 2-metilpropenos 3-monossubstituídos”

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rittner Neto

Bolsa-CAPES/PICDT

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Mestrado (1993/1996)

“Estudo Químico e Avaliação de Atividade Antibacteriana da Espécie Vegetal
Bouchea fluminensis (Vell.) Mold. (Verbenaceae)”

Orientador: Prof. Dr. Gentil José Vidotti

Bolsa-CNPq

Departamento de Química – Universidade Estadual de Maringá

Graduação (1982/1988)

Ciências / Habilitação em Química

UNIJUÍ – Universidade de Ijuí

2 – Cursos Extracurriculares

“Tópicos Especiais em Química Aplicada I: Fundamentos em RMN”

Pós-Graduação em Química – Dep. de Química

Universidade Estadual de Maringá (2º. sem/97)

Carga Horária: 30 horas/aula

Prof. Ministrante: Dr. José Daniel Figueroa Villar

“Curso Tópicos Especiais: Preparação, Reatividade e Propriedades de Compostos Heterocíclicos”

Pós-Graduação em Química – Dep. de Química

Universidade Estadual de Maringá (nov/99)

Carga Horária: 30 horas/aula

Prof. Ministrante: Dr. Ronaldo A. Pilli

3 – Experiência Profissional

Técnico em Química (01/03/89 a 12/02/93)

Laboratório de Análises de Solos e Corretivos – Dep. de Estudos Agrários

Universidade de Ijuí

Químico (18/04/95 – atividade atual)

Laboratório de RMN – Dep. de Química

Universidade Estadual de Maringá

4 – Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos

“Estudo de Constantes de Acoplamento Carbono-Hidrogênio (J_{C-H}) de Compostos Metalílicos 3-monossustituídos”, VIII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear – Mangaratiba/RJ (maio/2001)

“Isomerismo Rotacional de Compostos Metalílicos”, 24^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas/MG (maio/2001)

“A Theoretical Study of Structural and Photoelectronic Properties of a Family of 2-Methylallyl Derivatives”, XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica – Caxambu/MG (nov/2001)

5 – Publicações

“3- β -O- β -D-Glucopyranosylsitosterol in Species of Labiatae, Verbenaceae and Apocynaceae”, A. K. Matida, M. H. Rossi, E. E. A. Blumenthal, I. T. A. Schuquel, A. Malheiros, G. J. Vidotti, *An. Assoc. Bras. Quím.*, **45, 147 (1996)**

“Atribuição Inequivoca de Deslocamentos Químicos de RMN de 1H e ^{13}C de Plumierídeo Isolado da *Allamanda cathartica*”, A. Malheiros, I. T. A. Schuquel, G. J. Vidotti, *Quím. Nova*, **20, 457 (1997)**

“Iridoid Glucosides from *Bouchea fluminensis*”, I. T. A. Schuquel, A. Malheiros, M. H. Sarragiotto, G. J. Vidotti, *Phytochemistry*, **49, 2409 (1998)**

“Solvent Effects on the Miscibility of PMMA/PVAc Blends II. Using Two-Dimensional NMR Method, NOESY”, E. G. Crispim, I. T. A. Schuquel, A. F. Rubira, E. C. Muniz, *Polymer*, **41, 933 (2000)**

“Triterpenic Acids from *Eugenia moraviana*”, I. Lunardi, J. L. B. Peixoto, C. C. Silva, I. T. A. Schuquel, E. A. Basso, G. J. Vidotti, *J. Braz. Chem. Soc.*, **12, 180 (2001)**

“Semiempirical and *ab initio* Calculations versus Dynamic NMR on Conformational Analysis of Cyclohexyl-*N,N*-dimethylcarbamate”, E. A. Basso, P. R. Oliveira, J. Caetano, I. T. A. Schuquel, *J. Braz. Chem. Soc.*, **12, 215 (2001)**

ÍNDICE ANALÍTICO

Resumo	vi
Abstract	vii
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	5
3 – FUNDAMENTOS	6
3.1 – ISOMERISMO ROTACIONAL	6
3.1.1 – Compostos Alílicos – Propenos 3-monossustituídos	6
3.1.2 – Compostos Metalílicos – 2-metilpropenos 3-monossustituídos	12
3.2 – TÉCNICAS UTILIZADAS EM ESTUDOS CONFORMACIONAIS E CONSIDERAÇÕES GERAIS	19
3.2.1 – Espectroscopia no Infravermelho (IV)	20
3.2.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	21
3.2.3 – Teoria do Efeito do Solvente	25
3.2.4 – Cálculos Teóricos de Orbitais Moleculares	28
3.3 – ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA (PES) – ENERGIAS DE IONIZAÇÃO	36
3.4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) – CONSTANTES DE ACOPLAMENTO ESCALAR HETERONUCLEAR ^{13}C - ^1H ($J_{\text{C,H}}$).....	41
3.4.1 – Acoplamento Spin-Spin	41
3.4.2 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H a uma Ligação $^1J_{\text{C,H}}$	45
3.4.3 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H Geminal $^2J_{\text{C,H}}$	51
3.4.4 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H Vicinal $^3J_{\text{C,H}}$	55
4 – PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1 – INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTOS GERAIS	59
4.1.1 – Espectros no Infravermelho (IV)	59
4.1.2 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	59

4.1.3 – Espectros Fotoeletrônicos (PES)	61
4.1.4 – Cálculos Teóricos	61
4.2 – SOLVENTES	64
4.3 – COMPOSTOS SINTETIZADOS E/OU PURIFICADOS	64
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 – ESTUDO CONFORMACIONAL	70
5.1.1 – Cálculos Teóricos	70
5.1.2 – Infravermelho (IV)	87
5.1.3 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	97
5.1.4 – Preferência Conformacional de 2-metilpropenos 3-monossustituídos e Comparação com os Correspondentes Propenos 3-monossustituídos e com as Propanonas α -heterossustituídas	99
5.2 – ENERGIAS DE IONIZAÇÃO (EI) DE 2-METILPROPENOS 3-MONOSSUBSTITUÍDOS	110
5.2.1 – Energias de Ionização Experimentais	110
5.2.2 – Energias de Ionização Calculadas	120
5.3 – RMN DE ^{13}C – CONSTANTES DE ACOPLAMENTO ^{13}C - ^1H ($^nJ_{\text{C,H}}$) DE 2-METILPROPENOS 3-MONOSSUBSTITUÍDOS	123
5.3.1 – Análise dos Espectros	123
5.3.2 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H a uma Ligação ($^1J_{\text{C,H}}$)	137
5.3.3 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H a Duas Ligações ou Geminais ($^2J_{\text{C,H}}$)	140
5.3.4 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H a Três Ligações ou Vicinais ($^3J_{\text{C,H}}$)	143
6 – CONCLUSÕES	151
7 – REFERÊNCIAS	155
ANEXO I	163
ANEXO II	175
ANEXO III	198
ANEXO IV	205

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Rotâmeros de 2-metilpropenos 3-monossustituídos.....	2
Figura 2 – Rotâmeros de compostos carbonílicos α -heterossustituídos.....	3
Figura 3 – Interações de orbitais $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ e $\pi_{C=C}/\sigma^*_{C-X}$ em compostos metálicos...	4
Figura 4 – Rotação da ligação simples sp^2-sp^3	6
Figura 5 – Isômeros rotacionais de propenos 3-monossustituídos.....	7
Figura 6 – Possíveis rotâmeros de 3-aminopropeno.....	8
Figura 7 – Conformação preferida de 3- <i>N</i> -metilaminopropeno na fase de vapor	9
Figura 8 – Conformações do álcool alílico na fase de vapor	10
Figura 9 – Conformações do álcool alílico em solução de CCl_4	10
Figura 10 – Conformações do 3-metoxipropeno	11
Figura 11 – Confômeros do 3-metiltiopropeno	12
Figura 12 – Confômeros do 3-cloro-2-metilpropeno	13
Figura 13 – Confômeros do 3-bromo-2-metilpropeno	15
Figura 14 – Conformação preferida do 3-iodo-2-metilpropeno	15
Figura 15 – Geometrias otimizadas por cálculos ab initio 4-21G para o álcool metálico, ângulos diedros (θ/θ_1° C=C-C-O/C-C-O-H) e energias relativas ($\Delta E/kcal\ mol^{-1}$).....	18
Figura 16 – Fotoionização de um elétron 1s	36
Figura 17 – Mecanismo de transmissão spin-spin C,H diretamente ligado	42
Figura 18 – Orientação relativa dos spins nucleares nos estados de baixa e alta energia	44
Figura 19 – Confômeros de 2-vinilpiridina	48
Figura 20 – Propenos metil substituídos	49
Figura 21 – Acetaldeído, fluoracetaldeído e propeno	50
Figura 22 – Caminhos de acoplamento $^2J_{C,H}$ I e II em propenos substituídos	52
Figura 23 – Acetaldeído	53
Figura 24 – Constantes de acoplamento (Hz) $^2J_{C_1,H_{2ax}}$ e $^2J_{C_1,H_{2eq}}$ de derivados 4- <i>t</i> -Bu-cicloexanos	54

Figura 25 – Superfície de energia potencial para o 3-flúor-2-metilpropeno	71
Figura 26 – Rotâmeros otimizados para o 3-flúor-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	71
Figura 27 – Superfície de energia potencial para o 3-cloro-2-metilpropeno	71
Figura 28 – Rotâmeros otimizados para o 3-cloro-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	71
Figura 29 – Superfície de energia potencial para o 3-bromo-2-metilpropeno	72
Figura 30 – Rotâmeros otimizados para o 3-bromo-2-metilpropeno MP2/6-31G(d,p)	72
Figura 31 – Superfície de energia potencial para o 3-iodo-2-metilpropeno	72
Figura 32 – Rotâmeros otimizados para o 3-iodo-2-metilpropeno – MP2/3-21G	72
Figura 33 – Superfície de energia potencial para o 2-metilpropen-1-ol, a) θ C=C-C-O, b) θ_1 C-C-O-H para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-O), e c) θ_1 para <i>s-cis</i> (C=C-C-O)	73
Figura 34 – Rotâmeros otimizados para o 2-metilpropen-1-ol – MP2/6-31G(d,p)	74
Figura 35 – Superfícies de energia potencial para o 3-metoxi-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-O, e b) θ_1 C-C-O-C para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-O)	74
Figura 36 – Rotâmeros otimizados para o 3-metoxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	75
Figura 37 – Superfícies de energia potencial para o 3-etoxi-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-O, e b) θ_1 C-C-O-C para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-O)	75
Figura 38 – Rotâmeros otimizados para o 3-etoxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	75
Figura 39 – Superfícies de energia potencial para o 1-tiol-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-S, b) θ_1 C-C-S-H para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-S), e c) θ_1 para <i>s-cis</i> (C=C-C-S)	76
Figura 40 – Rotâmeros otimizados para o 1-tiol-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	76
Figura 41 – Superfícies de energia potencial para o 3-metiltio-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-S, b) θ_1 C-C-S-C para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-S)	77

Figura 42 – Rotâmeros otimizados para o 3-metiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	77
Figura 43 – Superfícies de energia potencial para o 3-etiltio-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-S, e b) θ_1 C-C-S-C para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-S)	78
Figura 44 – Rotâmeros otimizados para o 3-etiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	78
Figura 45 – Superfícies de energia potencial para o 3- <i>N,N</i> -dimetilamino- 2-metilpropeno, a) θ C=C-C-N, e b) θ_1 C-C-N-C para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-N)	79
Figura 46 – Rotâmeros otimizados para o 3- <i>N,N</i> -dimetilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	79
Figura 47 – Superfícies de energia potencial para o 3- <i>N,N</i> -dietilamino- 2-metilpropeno, a) θ C=C-C-N, e b) θ_1 C-C-N-C para <i>gauche</i> 120 (C=C-C-N)	79
Figura 48 – Rotâmeros otimizados para o 3- <i>N,N</i> -dietilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)	80
Figura 49 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-cloro-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	88
Figura 50 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-bromo-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	89
Figura 51 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-iodo-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	89
Figura 52 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 2-metilpropen-1-ol em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	90
Figura 53 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-metoxi-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	90

Figura 54 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-etoxi-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	91
Figura 55 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 1-tiol-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; e c) CHCl ₃	91
Figura 56 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-metiltio-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	92
Figura 57 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-etiltio-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	92
Figura 58 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3- <i>N,N</i> -dimetilamino-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	93
Figura 59 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3- <i>N,N</i> -dietilamino-2-metilpropeno em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ ; d) CH ₂ Cl ₂ e e) CH ₃ CN	93
Figura 60 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento da ligação OH, ν_{OH} , para o 2-metilpropen-1-ol em: a) <i>n</i> -hexano; b) CCl ₄ e c) CHCl ₃	96
Figura 61 – Principais interações de orbitais nas conformações <i>s-cis</i> ($n_X/\pi^*_{C=C}$ e $n_X/\pi_{C=C}$) e <i>gauche</i> 120 ($\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$) em sistemas alílicos	105
Figura 62 – Interação Alílica 1,3 em sistemas alílicos	106
Figura 63 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com halogênios	110
Figura 64 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com oxigênio	111
Figura 65 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com enxofre	111
Figura 66 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com nitrogênio	112

- Figura 67 – Diagrama de correlação das energias de ionização verticais do orbital $\pi_{C=C}$ do etileno e dos orbitais $\pi_{C=C}$ e n_X dos compostos metalílicos114
- Figura 68 – Diagrama de correlação das energias de ionização verticais do orbital $\pi_{C=C}$ do etileno e dos orbitais $\pi_{C=C}$ e n_X de compostos alílicos115
- Figura 69 – Correlação entre as energias de ionização (EI/eV) dos orbitais $\pi_{C=C}$ dos derivados metalílicos *versus* os correspondentes derivados alílicos116
- Figura 70 – Correlação entre as energias de ionização (EI/eV) dos orbitais $\pi_{C=C}$ dos derivados metalílicos e, a) Parâmetro Indutivo de Taft (σ_I) e b) Efeito de Campo de Swain-Lupton modificado ($\mathcal{F}$)118
- Figura 71 – Correlação entre as energias de ionização (EI/eV) dos orbitais n_X dos derivados metalílicos e, a) Parâmetro Indutivo de Taft (σ_I), b) Efeito de Campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$)119
- Figura 72 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-cloro-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 124
- Figura 73 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-bromo-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 125
- Figura 74 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-iodo-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 126
- Figura 75 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 2-metilpropen-1-ol (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; c.1) C_3 ($I_b = -1,1$ e $g_f = 0,78$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 127
- Figura 76 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-metoxi-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; c.1) C_3 ($I_b = -0,5$ e $g_f = 0,35$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 128
- Figura 77 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-etoxi-

2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl ₄): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C ₄ ; c) sinal do C ₃ ; c.1) C ₃ (Ib = -0,5 e gf = 0,35); d) sinal do C ₂ e e) sinal do C ₁	129
Figura 78 – Espectro de RMN de ¹³ C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-tiol-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl ₄): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C ₄ ; c) sinal do C ₃ ; c.1) C ₃ (Ib = -0,5 e gf = 0,35); d) sinal do C ₂ e e) sinal do C ₁	130
Figura 79 – Espectro de RMN de ¹³ C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-metiltio-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl ₄): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C ₄ ; c) sinal do C ₃ ; c.1) C ₃ (Ib = -0,5 e gf = 0,30); d) sinal do C ₂ e e) sinal do C ₁	131
Figura 80 – Espectro de RMN de ¹³ C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-etiltio-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl ₄)	132
Figura 81 – Espectro de RMN de ¹³ C acoplado (“Gated decoupling”) do 3- <i>N,N</i> -dimetilamino-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl ₄): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C ₄ ; c) sinal do C ₃ ; c.1) C ₃ (Ib = -0,9 e gf = 0,50); d) sinal do C ₂ e e) sinal do C ₁	133
Figura 82 – Espectro de RMN de ¹³ C acoplado (“Gated decoupling”) do 3- <i>N,N</i> -dietilamino-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl ₄): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C ₄ ; c) sinal do C ₃ ; c.1) C ₃ (Ib = -0,9 e gf = 0,50); d) sinal do C ₂ e e) sinal do C ₁	134
Figura 83 – Expansões dos espectros “Gated” processados com funções de apodização, referentes ao sinal do C ₂ para: a) 2-metilpropen-1-ol e b) 1-tiol-2-metilpropeno	135
Figura 84 – Compostos modelos utilizados para atribuição dos acoplamentos ² J _{C₂,H_a} e ² J _{C₂,H_b}	137
Figura 85 – Correlação entre ¹ J _{C₃,H_c} e, a) Parâmetro Indutivo de Taft (σ _I), b) Efeito de Campo de Swain-Lupton (ℱ)	139
Figura 86 – Acoplamentos geminais (² J _{C₂,H}) entre o C ₂ e os hidrogênios olefínicos (H _a e H _b) e com os hidrogênios metilênicos (H _c) nos compostos metalílicos	141

Figura 87 – Correlação entre ${}^2J_{C_2,H_b}$ e ${}^2J_{H_a,H_b}$	142
Figura 88 – Acoplamentos vicinais ${}^3J_{C_4,H_a}$, ${}^3J_{C_4,H_b}$, ${}^3J_{C_3,H_a}$ e ${}^3J_{C_3,H_b}$, envolvendo o sistema ${}^{13}C-C=C-{}^1H$	144
Figura 89 – Acoplamentos vicinais ${}^3J_{C_4,H_c}$, ${}^3J_{C_3,H_d}$, envolvendo o sistema ${}^{13}C-C(=C)-C-{}^1H$	146
Figura 90 – Correlação linear entre ${}^3J_{C_4,H_c}$ e a eletronegatividade dos grupos substituintes (χ)	147
Figura 91 – Correlação entre ${}^3J_{C_3,H_d}$ e a) ${}^3J_{C_3,H_a}$ e b) ${}^3J_{C_3,H_b}$	148
Figura 92 – Acoplamentos vicinais ${}^3J_{C_1,H_c}$ e ${}^3J_{C_1,H_d}$, envolvendo o sistema ${}^{13}C=C-C-{}^1H$	149
Figura 93 – Correlação linear entre ${}^3J_{C_1,H_c}$ e a eletronegatividade dos grupos substituintes (χ)	150

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Energias relativas ($\Delta E/\text{cal mol}^{-1}$) dos confôrmeros de 3-ciano e 3-halo-2-metilpropenos	17
Tabela 2 – Constantes de Acoplamentos $^1\text{H}-^1\text{H}$, $J_{\text{H,H}}$ (Hz) de 2-metilpropenos 3-monossubstituídos	24
Tabela 3 – Valores experimentais e teóricos de diferenças de energias ($\Delta E/\text{cal mol}^{-1}$) entre os confôrmeros adotados por 3-halopropenos	34
Tabela 4 – Energias de ionização vertical em eV (tipo de orbital molecular) do propeno e de propenos 3-substituídos ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{X}$)	40
Tabela 5 – Constantes de acoplamento $^1J_{\text{C}_\beta, \text{H}_\text{A}}$ e $^1J_{\text{C}_\beta, \text{H}_\text{B}}$ de 2-vinilpiridina com a dependência da distância $r(\text{N} \cdots \text{H}_\text{A})$	49
Tabela 6 – Energias totais ($E/\text{Hartrees}$) e relativas ($E_{\text{rel.}}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos substituídos com halogênios	81
Tabela 7 – Dados relatados de relativas ($E_{\text{rel.}}/\text{kcal mol}^{-1}$) para os confôrmeros de 3-halo-2-metilpropenos	82
Tabela 8 – Energias totais ($E/\text{Hartrees}$) e relativas ($E_{\text{rel.}}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos substituídos com oxigênio	84
Tabela 9 – Energias totais ($E/\text{Hartrees}$) e relativas ($E_{\text{rel.}}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos substituídos com enxofre	85
Tabela 10 – Energias totais ($E/\text{Hartrees}$) e relativas ($E_{\text{rel.}}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos 3-aminossustituídos	86
Tabela 11 – Dados de IV, frequências de estiramento $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e intensidades relativas	95
Tabela 12 – Momentos dipolares (μ/debye) dos confôrmeros de 2-metilpropenos 3-monossustituídos – CHARGE-7h	96
Tabela 13 – Constantes de acoplamento $^1J_{\text{C,H}}$ (em Hz) do C_3 com a dependência	

do solvente	98
Tabela 14 – Frações molares ($n_I + n_{II} = 1$) dos confôrmeros de 2-metilpropenos substituídos com halogênios	100
Tabela 15 – Frações molares dos confôrmeros de propenos 3-substituídos com halogênios - Dos dados de energias relativas relatados	100
Tabela 16 – Frações molares dos confôrmeros de 2-metilpropenos substituídos com oxigênio	101
Tabela 17 – Frações molares dos confôrmeros de 2-metilpropenos substituídos com enxofre	101
Tabela 18 – Frações molares dos confôrmeros de 2-metilpropenos 3-aminossustituídos	102
Tabela 19 – Frações molares dos confôrmeros de propenos 3-substituídos com oxigênio e enxofre - Dos dados de energias relativas relatados	102
Tabela 20 – Frações molares (n) dos confôrmeros de propanonas α -heterossustituídas – Dados de IV.....	107
Tabela 21 – Ângulos diedros dos rotâmeros <i>gauche</i> ₁₂₀ (θ° C=C-C-X) e proporções de <i>gauche</i> : <i>s-cis</i> para 2-metilpropenos 3-monossustituídos – MP2/6-31G(d,p)	108
Tabela 22 – Energias de ionização (EI/eV) dos compostos metálicos e de compostos relatados	113
Tabela 23 – Energias de Ionização (EI/eV) dos orbitais n_X dos compostos metálicos, dos correspondentes metanos substituídos, diferenças de energias entre os orbitais n_X dos dois tipos de compostos (ΔEI n_X /eV), parâmetro indutivo de Taft (σ_I) e o efeito de campo de Swain-Lupton modificado ($\mathcal{F}$)	119
Tabela 24 – Energias de Ionização (EI/eV) calculadas por diferentes níveis de cálculos	121
Tabela 25 – Constantes de acoplamento a uma ligação $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^1J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult.)	138
Tabela 26 – Parâmetro indutivo de Taft (σ_I), efeito de campo de Swain-Lupton modificado ($\mathcal{F}$) e eletronegatividade dos grupos substituintes (χ)	139

Tabela 27 – Constantes de acoplamento geminais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^2J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult.)	141
Tabela 28 – Constantes de acoplamento vicinais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^3J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult.), para os carbonos C_3 e C_4 , que constituem o sistema $^{13}\text{C}-\text{C}=\text{C}-^1\text{H}$	144
Tabela 29 – Constantes de acoplamento vicinais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^3J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult.), para os carbonos C_4 e C_3 , que constituem o sistema $^{13}\text{C}-\text{C}(=\text{C})-\text{C}-^1\text{H}$..	147
Tabela 30 – Constantes de acoplamento vicinais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^3J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult.), para o carbono C_1 , que constituem o sistema $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$	149

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EI – Energia de Ionização

v/v – volume/volume

X – Substituinte

Φ – Ângulo diedro entre os átomos acoplados ($^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$)

ϕ – Ângulo diedro entre o hidrogênio acoplado de uma ligação alílica $\text{C}_\alpha\text{-H}$ e o sistema π ($^1\text{H}-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{C}$)

ϕ_1 – Ângulo diedro definido pelo substituinte X em C_α e o hidrogênio acoplado ($\text{X}-\text{C}_\alpha-\text{C}-^1\text{H}$), para acoplamentos $^2J_{\text{C}_\alpha\text{H}}$.

ϕ_α – Ângulo diedro definido pelo substituinte X em posição α - e o C_γ ($\text{X}-^{13}\text{C}_\alpha-\text{C}-\text{C}_\gamma-^1\text{H}$), para acoplamentos $^3J_{\text{C}_\alpha\text{H}}$.

ϕ_β – Ângulo diedro definido pelo substituinte X em posição β - e o hidrogênio acoplado ($\text{X}-\text{C}_\beta(^{13}\text{C})-\text{C}-^1\text{H}$), para acoplamentos $^3J_{\text{C,H}}$.

θ – Ângulo diedro que define a conformação com relação ao fragmento $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$ do sistema metálico.

θ_1 – Ângulo diedro que define a conformação com relação ao fragmento $\text{C}-\text{C}-\text{X}-\text{R}$ do sistema metálico.

1 – INTRODUÇÃO

O estudo estrutural de moléculas pequenas como sistemas modelo é de grande interesse em Química Orgânica, pois muitas delas constituem unidades fundamentais em moléculas mais complexas de significativa importância em processos químicos e biológicos. Para estas últimas, em geral os dados espectrais são de difícil análise, sendo então necessário o uso de compostos modelos para a sua elucidação estrutural.

Em estudos sistemáticos de compostos modelos, muitas vezes estão envolvidos efeitos de substituintes. A natureza de um substituinte X pode alterar equilíbrios conformacionais e outras propriedades moleculares, por meio de interações eletrônicas e estereoespaciais, conferindo características específicas a um determinado composto tanto na reatividade química como em processos biológicos. Neste contexto, para uma racionalização de equilíbrios conformacionais, da reatividade química e de outras propriedades, é fundamental o conhecimento detalhado dos vários tipos de interações eletrônicas intramoleculares.

Compostos alílicos alifáticos 3-monossustituídos compõem uma unidade importante em química orgânica, pois o fragmento alílico ($C=C-C-X$) existe desde moléculas mais simples utilizadas como intermediários sintéticos, como também em inúmeras moléculas de complexidade crescente e de grande importância biológica.

O fragmento alílico $C=C-C-X$ (X = heteroátomo) apresenta propriedades relevantes devidas a interações estereoespaciais e interações de orbitais entre o heteroátomo e o grupo vinílico.^{1,2} Estas propriedades, também são de forma análoga características para o fragmento $O=C-C-X$, presente em compostos carbonílicos α -heterossustituídos, já estudados em nosso laboratório.^{3,4}

Dentre os compostos alílicos alifáticos 3-monossustituídos encontram-se os metalílicos (ou metilalílicos), nos quais está presente um grupo metila no carbono C_2 do grupo vinílico ($C=C(CH_3)C-X$). Para o sistema metalílico, 2-metilpropenos 3-monossustituídos constituem os modelos mais simples que podem ser usados para o estudo das propriedades moleculares do fragmento $C=C-C-X$.

Muitos compostos alílicos ocorrem como unidades constituintes de moléculas mais complexas, como polímeros naturais e sintéticos, e em inúmeros produtos naturais, muitos deles de grande interesse biológico, como os retinóis, carotenóides, lipídios, celulosas e queratinas.^{5,6} Além disso, compostos 2-metilpropenos são utilizados como intermediários sintéticos em vários tipos de reações químicas.⁷⁻¹²

Alguns 2-metilpropenos 3-monossustituídos são produzidos em escala industrial. Como exemplo o 3-cloro-2-metilpropeno é produzido em grande escala, e é usado primariamente como intermediário sintético na produção do inseticida carbofurano.¹³ O 3-cloro-2-metilpropeno é um agente suspeito de causar câncer em humanos, baseado em evidências experimentais de carcinogenicidade em testes com ratos.^{13,14} Para outros 2-metilpropenos 3-monossustituídos, objetos de nosso estudo, os quais são utilizados principalmente como intermediários sintéticos em laboratórios de pesquisa, não há relatos de serem agentes suspeitos de causar câncer.

Do ponto de vista estrutural, uma característica relevante de compostos metalílicos é o equilíbrio conformacional devido à rotação da ligação simples (sp^2 - sp^3), entre o carbono olefínico e o carbono metilênico substituído. De estudos conformacionais¹⁵⁻¹⁹ envolvendo 2-metilpropenos 3-monossustituídos ($X = F, Cl, Br$ e OH), por cálculos teóricos e técnicas espectroscópicas de IV, Raman e Microondas, foi encontrado que o equilíbrio ocorre entre as formas *gauche*120 (I) e *s-cis* (II), com relação o ângulo diedro $C=C-C-X$ (Figura 1). Para o fluoreto de metalila¹⁵ foi encontrado que o rotâmero *s-cis* é o mais estável, enquanto que para os derivados com cloro¹⁶ e bromo¹⁷ o rotâmero *gauche*120 foi predominante, sendo que a população deste aumenta no sentido do derivado com cloro para o de bromo.

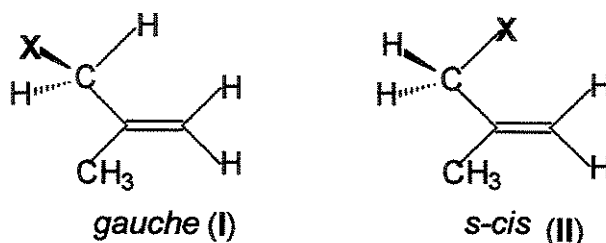


Figura 1 – Rotâmeros de 2-metilpropenos 3-monossustituídos.

O comportamento conformacional deste tipo de compostos é esperado ser análogo ao das propanonas α -heterossustituídas, devido à semelhança estrutural entre as duas classes de compostos, salvo a presença de um grupo metilvinílico em vez de um grupo acetila.

Dentro da linha de pesquisa desenvolvida em nosso laboratório, já foi investigado o isomerismo rotacional de muitos compostos carbonílicos α -heterossustituídos ($X = F, Cl, Br, I, OMe, NR_2$ e SR), entre eles as propanonas,²⁰⁻²² acetofenonas,²³ acetatos de metila,^{24,25} e N,N -dialquilacetamidas.²⁶⁻²⁹ Os estudos realizados por cálculos teóricos de orbitais moleculares e técnicas espectroscópicas, principalmente IV e RMN, indicaram a existência de isomerismo *cis-gauche* para estes compostos, exceto para a fluoracetona e o fluoracetato de metila que foi encontrado o isomerismo *cis-trans* (Figura 2).

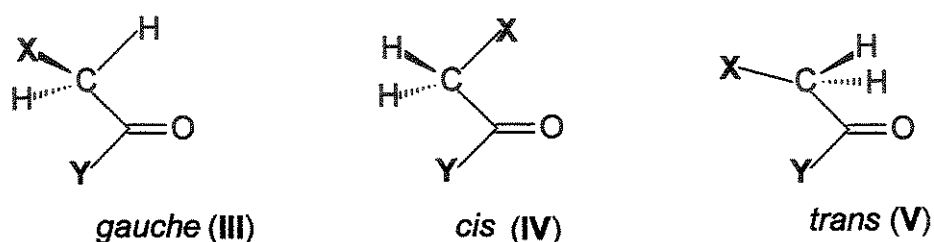


Figura 2 – Rotâmeros de compostos carbonílicos α -heterossustituídos.

O progressivo aumento observado na população do rotâmero *gauche* (III) em cada série destes compostos, no sentido dos derivados halogenados α -cloro para α -iodo, foi explicado principalmente pela crescente contribuição de interações dos orbitais moleculares $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=O}$ e $n_X/\pi^*_{C=O}$. Além de interações eletrônicas, as repulsões estereoespaciais entre os substituintes em α e o oxigênio carbonílico, como também com o grupo ligado à carbonila, foram fatores considerados na determinação das populações dos confôrmeros.

Interações eletrônicas, do tipo hiperconjugativa entre os orbitais σ_{C-X} e $\pi^*_{C=O}$ também são importantes em 2-metilpropenos 3-monossustituídos, como já observado de estudos realizados por nosso grupo de pesquisa. Anteriormente foi avaliado o efeito do substituinte ($X = Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, NMe_2, NEt_2, SH, SMe$ e SEt) sobre os deslocamentos químicos (δ) de RMN de 1H e ^{13}C .^{1,30} Do estudo¹ de

^{13}C , foi proposto que interações eletrônicas intramoleculares são responsáveis por alterações na eletronegatividade efetiva do heteroátomo. A não aditividade do efeito do substituinte sobre o deslocamento químico do carbono metilênico α -substituído, para os derivados contendo oxigênio e halogênios, foi atribuída a interação hiperconjugativa entre os orbitais moleculares ligante $\sigma_{\text{C-X}}$ e o antiligante $\pi^*_{\text{C=C}}$. Enquanto que, para os derivados com enxofre e nitrogênio, foi sugerido que as variações nos deslocamentos químicos do mesmo carbono, se devem principalmente a interações entre o orbital ligante $\pi_{\text{C=C}}$ e o antiligante $\sigma^*_{\text{C-X}}$ (Figura 3).

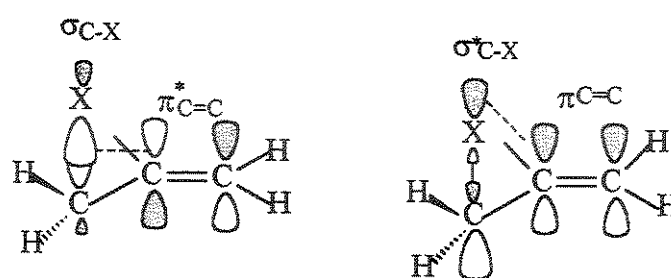


Figura 3 – Interações de orbitais $\sigma_{\text{C-X}}/\pi^*_{\text{C=C}}$ e $\pi_{\text{C=C}}/\sigma^*_{\text{C-X}}$ em compostos metálicos.

2 – OBJETIVOS

Em função do exposto anteriormente, consideramos que o sistema metálico é um interessante sistema no que concerne sua estrutura molecular, assim surgindo o interesse pelos 2-metilpropenos 3-monossustituídos, cuja geometria molecular é semelhante a das propanonas α -heterossustituídas anteriormente estudadas em nosso laboratório.

Inicialmente é proposto como objetivo deste trabalho, investigar o comportamento conformacional em função dos diferentes substituintes e então comparar com dados relatados para os propenos 3-monossustituídos e para as propanonas, com estes últimos por considerar o sistema metálico mais simples, devido à substituição do oxigênio carbonílico pelo carbono olefínico. Como uma segunda etapa deste trabalho, é objetivo investigar o efeito do substituinte sobre as energias de ionização e as constantes de acoplamento de $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ($^nJ_{\text{C,H}}$), na tentativa de elucidar os principais efeitos, tanto eletrônicos como estereoespaciais, envolvidos nas estruturas de tais compostos, assim como correlacionar estes efeitos com a preferência conformacional.

Assim, o presente trabalho envolve o estudo de 2-metilpropenos 3-monossustituídos de fórmula geral $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{SH}, \text{SMe}$ e SEt), no qual o comportamento conformacional será investigado por meio de cálculos teóricos *ab initio* e TFD, e na fase líquida por técnicas espectroscópicas de IV e RMN de ^{13}C acoplado com variação da polaridade dos solventes. Para avaliar o efeito do substituinte sobre as energias de ionização serão realizadas medidas experimentais e por cálculos *ab initio*, e o estudo de constantes de acoplamento $^nJ_{\text{C,H}}$ será feito por técnicas convencionais da RMN.

3 – FUNDAMENTOS

3.1 – ISOMERISMO ROTACIONAL

3.1.1 – Compostos Alílicos – Propenos 3-monossustituídos

A existência de equilíbrios entre isômeros rotacionais em compostos alílicos do tipo $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3, \text{SH}$ e SCH_3) já foi bem estabelecida, com base em dados experimentais principalmente por espectroscopia de ressonância magnética nuclear,^{31,32} infravermelho,³³⁻³⁸ Raman,^{36,39} fotoeletrônica^{40,41} e microondas,^{37,42-49} e em estudos teóricos de cálculos de orbitais moleculares.^{33-35,37,38,40,41}

Os diferentes isômeros rotacionais destes compostos surgem devido à rotação da ligação simples ($\text{sp}^2\text{-sp}^3$) entre o carbono olefínico e o carbono metilênico substituído (Figura 4).

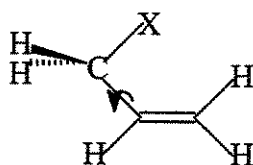


Figura 4 – Rotação da ligação simples $\text{sp}^2\text{-sp}^3$.

Esta rotação gera diferentes ângulos de torção (ângulo diedro) entre as ligações levando a inúmeros confôrmeros. Entretanto, são consideradas conformações estáveis aquelas localizadas nos mínimos de energia da superfície de energia potencial.⁵⁰ Os derivados alílicos normalmente adotam conformações *s-cis* e *gauche* (Figura 5). Na primeira forma o esqueleto $\text{X-C-C}=\text{C}$ é plano, enquanto que na forma *gauche* a ligação C-X é em torno de 120° fora deste plano.⁴⁴ A outra forma plana, *s-trans*, não é comum em tais sistemas.

Muitos fatores podem determinar as preferências conformacionais de um composto, tais como repulsão estereoespacial, ligação de hidrogênio intramolecular

e repulsão entre o par de elétrons desemparelhado do heteroátomo e os elétrons π da dupla ligação.⁴⁴

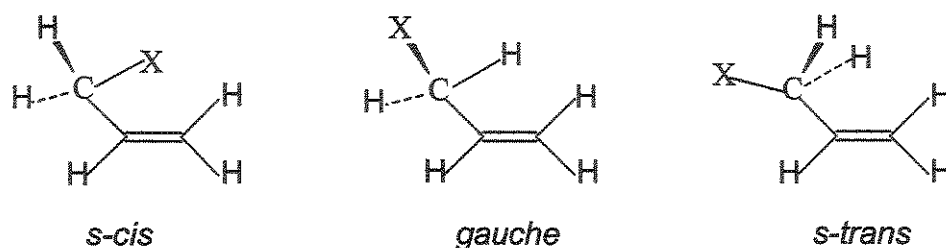


Figura 5 – Isômeros rotacionais de propenos 3-monossustituídos.

De estudos conformacionais de 3-halopropenos e 3-cianopropeno,³¹ estes ocorrem em equilíbrio entre as formas *s-cis* e *gauche*¹²⁰. Sendo que, para o fluoreto e cianeto alílicos o rotâmero *s-cis* é mais estável, enquanto a população desta forma diminui no sentido do derivado de cloro para iodo, provavelmente devido ao efeito estereoespacial dos substituintes, sendo a forma *gauche*¹²⁰ mais estável para estes derivados. Rondeau e Harrah³² com base em dados de RMN e IV, determinaram a abundância relativa do conformero *s-cis* de 3-halopropenos, como 0,35 para o flúor, 0,16 para o cloro, 0,03 para o bromo e zero para o iodo, sendo consistente com a repulsão estérea mencionada.

Ao investigar o isomerismo rotacional de 3-cloropropeno, Hirota⁴⁹ observou que o ângulo interatômico C-C-Cl é muito maior na forma *s-cis* (115,2°) que na forma *gauche* (109,6°). Assumindo que o conformero *s-cis* é menos estável, atribuiu a maior abertura do ângulo à repulsão estereoespacial entre o átomo de cloro e o grupo vinílico.

De estudos mais recentes³³⁻³⁵ por cálculos teóricos sofisticados e por FT-IR, das amostras em soluções de gases raros, como argônio, xenônio e criptônio, envolvendo 3-halopropenos (X = F, Cl e Br), também foi encontrado o isomerismo *s-cis* – *gauche*¹²⁰. Foi concluído que para o fluoreto alílico a forma *s-cis* é mais estável, e que para o cloreto e brometo alílicos a forma *gauche*¹²⁰ é mais estável.

Resultados de outros estudos envolvendo técnicas espectroscópicas de microondas,⁴⁶⁻⁴⁹ infravermelho³⁷ e Raman³⁷ estão em similar conclusão ao mostrar

que os isômeros mais estáveis para o cloreto, brometo e iodeto alílicos são as formas *gauche*, e para o fluoreto alílico a forma *s-cis*.

Propenos 3-monossustituídos com outros substituintes e que apresentam diferentes conformações resultantes de mais de um eixo de rotação interna, também tem sido amplamente investigados quanto às preferências conformacionais. 3-aminopropeno é um exemplo, cinco formas rotaméricas são possíveis para esta molécula, como mostradas na Figura 6. A primeira letra g (*gauche*120°) ou c (*s-cis*) representa a conformação correspondente ao ângulo diedro C=C-C-N e a segunda letra g (*gauche*60°) ou t (*trans*) corresponde ao eixo de rotação C-N, considerando o par de elétrons do nitrogênio com relação ao CH vinílico.³⁸

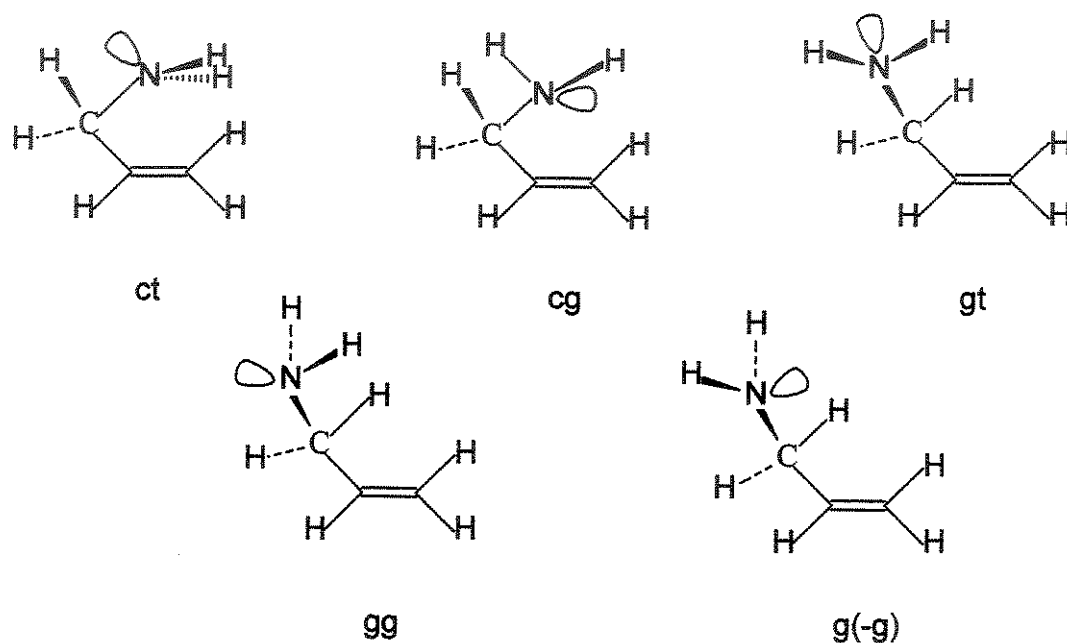


Figura 6 – Possíveis rotâmeros de 3-aminopropeno.³⁸

Roussy e col.,⁴³ baseados em espectros microondas assinalaram a existência das quatro primeiras formas, e das medidas das intensidades de transições rotacionais estimaram a abundância relativa dos confômeros *gauche*120 e *s-cis* (θ C=C-C-N) de 7:3, respectivamente. Estes resultados são concordantes com os estudos por infravermelho (fase gasosa) e cálculos teóricos, realizados por Yamanouchi e col.,³⁸ dos quais foram calculadas as abundâncias relativas de

gg:gt:ct:cg:g(-g) nas proporções de 44:32:16:7:1, o que corresponde à uma razão de 77:23 de *gauche*₁₂₀ para *s-cis*.

Para 3-*N*-metilaminopropeno, que difere de 3-aminopropeno pela substituição de um átomo de hidrogênio do grupo amino por um grupo metila, somente a forma *gauche*₁₂₀ com o grupo metila em posição *trans* com relação ao CH vinílico foi assinalada de estudos por microondas,⁴⁴ a qual seria favorecida por 3 KJ mol⁻¹ (717 cal mol⁻¹) sobre qualquer outra possível forma rotamérica (Figura 7).

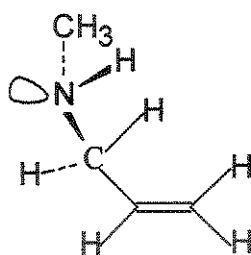


Figura 7 – Conformação preferida de 3-*N*-metilaminopropeno na fase vapor.⁴⁴

Nesta conformação existem condições estereoespaciais ideais, pois o grupo metila está em posição *anti* à ligação CH₂CH e uma presumível repulsão entre o par de elétrons do átomo de nitrogênio e os elétrons π da dupla ligação também é minimizada. Além disso, a preferência conformacional pode ser atribuída a uma fraca ligação de hidrogênio intramolecular, formada entre o átomo de hidrogênio do grupo amino e a dupla ligação.⁴⁴

As condições para formar ligação de hidrogênio interna são muito melhores em 3-aminopropeno do que em 3-*N*-metilaminopropeno. Nos quatro rotâmeros encontrados em maiores populações para 3-aminopropeno, ligações de hidrogênio intramolecular estão presentes.⁴³

Em 1-tiolpropeno e álcool alílico as preferências conformacionais também podem ser explicadas em termos de ligação de hidrogênio intramolecular. De estudos espectroscópicos por microondas, Sastry e col.⁴⁶ concluíram que na fase de vapor o 1-tiolpropeno apresenta somente o isômero *gauche*₁₂₀ com relação ao ângulo diedro C=C-C-S, e que a posição do átomo de hidrogênio tiólico é relativamente próxima aos elétrons π da dupla ligação, com um ângulo diedro C-C-S-H de -50°. Os autores argumentam que a estabilidade do confômero pode ser

devido à atração eletrostática entre os elétrons π da dupla ligação e o hidrogênio tiólico.

Um estudo por difração de elétrons e cálculos *ab initio*³⁷ do 2-propen-1-ol (álcool alílico) tem sugerido que na fase de vapor a forma *s-cis/gauche60* é tão estável quanto a *gauche120/gauche-60* (Figura 8), existindo nas proporções de 57 e 43%, respectivamente. Entretanto, no espectro de microondas³⁷ o conformero *s-cis* não foi encontrado.

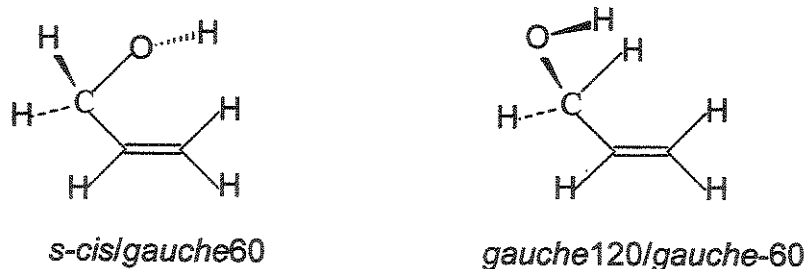


Figura 8 – Conformações do álcool alílico na fase vapor.³⁷

Bacon e col.¹⁸ estudaram o equilíbrio conformacional do álcool alílico em solução de CCl_4 por infravermelho, e concluíram que a preferência dos rotâmeros difere daquela no estado de vapor. Com relação ao ângulo diedro $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$ a conformação *gauche120* é exclusivamente a predominante, em contraste com a fase vapor onde o rotâmero *s-cis* tem sido assinalado. Considerando o eixo de rotação em torno da ligação $\text{C}-\text{O}$, foram encontradas duas formas em equilíbrio, a *gauche-60* e uma significativa população da *trans* (Figura 9).

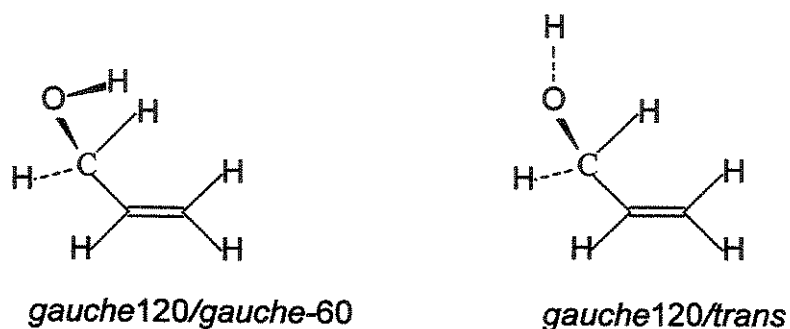


Figura 9 – Conformações do álcool alílico em solução de CCl_4 .

As diferenças entre as conformações preferidas no estado de vapor e em solução de CCl_4 mostraram substancial evidência para a existência de uma associação do sistema π e o hidrogênio hidroxílico. Em solução existe uma competição entre o sistema π e o solvente com o OH. Em um solvente chamado “inerte”, como CCl_4 , existe uma interação entre o solvente e o hidrogênio do grupo OH de tal maneira, que não difere apreciavelmente daquela de uma ligação de hidrogênio intramolecular. Dessa forma, a solvatação do hidrogênio hidroxílico compete com a formação da ligação de hidrogênio intramolecular e, a conformação livre, *trans*, poderia ser mais estável que a *gauche*-60°. Entretanto, esta estabilização não é suficiente para minimizar a repulsão entre os pares de elétrons do oxigênio e o sistema π , com isso a conformação dominante ainda é a do tipo *gauche*-60.¹⁸

A formação da ligação de hidrogênio e a repulsão dos pares de elétrons do oxigênio e o sistema π são termos inseparáveis, ou seja, um é uma consequência do outro. A repulsão causa uma troca na posição do rotâmero preferido, com a rotação em torno da ligação C-O, e a conformação de menor energia tem o hidrogênio hidroxílico na direção dos elétrons π da dupla ligação, orientado para a formação de uma ligação de hidrogênio interna.¹⁸

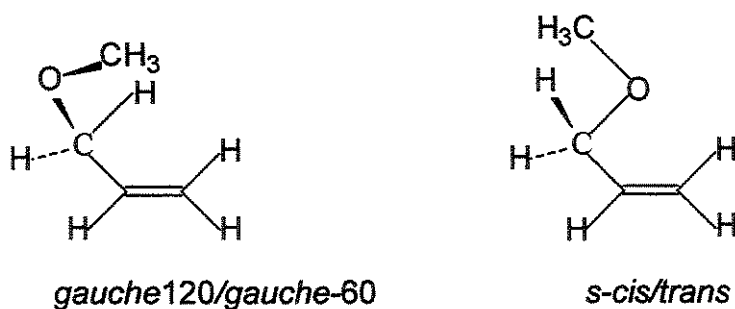


Figura 10 – Conformações do 3-metoxipropeno.⁴²

No 3-metoxipropeno, que difere do álcool alílico pela substituição do hidrogênio hidroxílico por um grupo metila, uma ligação de hidrogênio intramolecular não é possível, e como consequência o equilíbrio conformacional poderia ser diferente. Baseados em estudos espectroscópicos por microondas, Caminati e col.⁴² encontraram que na fase vapor a molécula existe nas formas *s-cis/trans* e *gauche*120/*gauche*-60, sendo a primeira mais estável por 114 cal mol^{-1} (Figura 10). E

concluíram que independente da ligação de hidrogênio intramolecular, as posições *s-cis* e *gauche*120 do átomo de oxigênio com relação à dupla ligação são preferidas.

O 3-metiltiopropeno, de acordo com estudos por microondas,⁴⁵ na fase de vapor existe predominantemente na forma *gauche*120, considerando o átomo de enxofre com relação a dupla ligação. A posição do grupo metila é equivalente aquela do hidrogênio tiólico em 1-tiolpropeno, *gauche*-60, o que indica que a troca do hidrogênio tiólico pelo grupo metila tem pouca influência sobre o comportamento conformacional. O rotâmero *gauche*120/*gauche*-60 foi estimado ser mais estável por 0,5 kcal mol⁻¹ que qualquer outra possível forma rotamérica.

Devlin e col.³⁹ baseados em estudos por espectroscopia Raman, concluíram que o 3-metiltiopropeno na fase sólida ocorre somente na forma *gauche*120/*trans*, e que na fase líquida com relação ao eixo de rotação C-C somente o rotâmero *gauche*120 existe, enquanto que devido à rotação da ligação C-S, há um equilíbrio entre os confôrmeros *trans* e *gauche*-60, com ângulos diedros (C-C-S-C) de 180 e 70°, respectivamente (Figura 11). A forma *trans* é mais estável, mas a diferença de entalpia não foi determinada.



Figura 11 – Confôrmeros de metiltiopropeno.

3.1.2 – Compostos Metalílicos – 2-metilpropenos 3-monossustituídos.

Os compostos metalílicos diferem dos alílicos pela substituição do hidrogênio do CH vinílico por um grupo metila, o que é esperado ter pouca influência sobre o equilíbrio conformacional. Desde que esta substituição poderia resultar somente em um pequeno aumento na diferença de entalpia entre os confôrmeros, por razões estereoespaciais.

- 3-cloro-2-metilpropeno

Um primeiro estudo de equilíbrio conformacional deste composto foi publicado por Pentin e Morozov⁵¹ em 1966. Baseados em dados experimentais da dependência da intensidade das bandas espectrais com a variação da temperatura, em espectros no infravermelho e Raman, e através de cálculos de frequências de várias conformações de equilíbrio, concluíram que o composto existe em equilíbrio de três isômeros rotacionais na fase líquida, denominados como *s-cis*, *s-trans* e um isômero intermediário não simétrico (Figura 12). Foi estimado existirem numa razão molar cerca de 0,34, 0,53 e 0,13, respectivamente. Entretanto não foi conclusivo sobre qual conformação é termodinamicamente preferida.

Estes resultados são divergentes daqueles encontrados por Compton e col.⁵² Com base em estudos por espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman, sendo observada a dependência das intensidades relativas das bandas Raman com a temperatura, para os diferentes confôrmeros, foi determinado que o composto apresenta uma mistura de dois rotâmeros nas fases líquida e gasosa, denominados *s-cis* e *gauche*¹²⁰ e que o confôrmero *gauche*¹²⁰ é mais estável por 598 ± 120 cal mol⁻¹. Os autores fizeram uma comparação dos espectros no infravermelho e Raman com os publicados anteriormente por Pentin e Morozov⁵¹ e mostraram que a amostra utilizada por eles era significativamente mais pura e que a presença de impurezas na amostra anterior mostrou muitas bandas adicionais nos espectros levando a evidência da presença de três confôrmeros.

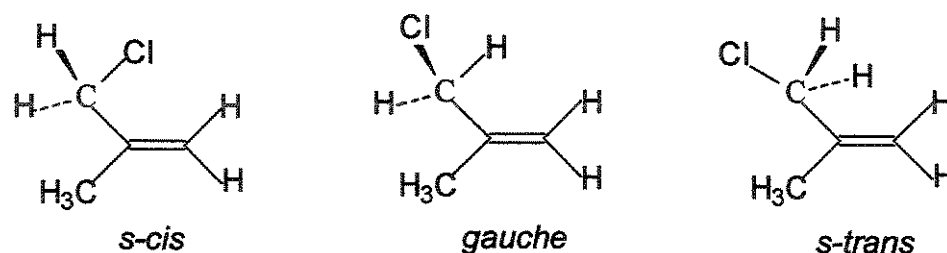


Figura 12 – Confôrmeros do 3-cloro-2-metilpropeno.

Posteriormente, Durig e col.¹⁶ realizaram um estudo de estabilidade conformacional por espectroscopia no infravermelho afastado (far-IR), do composto

na fase gasosa, e por cálculos de orbitais moleculares pelo método HF com bases 3-21G* e 6-31G*. Os resultados foram consistentes com as conclusões de Compton e col.,⁵² confirmaram o equilíbrio de dois confôrmeros, *s-cis* e *gauche*, apontando o *gauche*120 como mais estável por uma diferença de entalpia, ΔH , de 430 ± 71 cal mol⁻¹.

- 3-bromo-2-metilpropeno

O isomerismo rotacional do brometo de metalila foi estudado pela primeira vez por Diallo⁵³ através de espectroscopia no infravermelho, variando as condições experimentais como solvente e temperatura. A análise dos dados mostrou que o sistema molecular, à temperatura ambiente, existe como uma mistura de três isômeros rotacionais, *s-cis*, *s-trans* e *gauche*120, em proporções muito diferentes tanto na fase gasosa como na fase líquida, com uma clara predominância da forma aparentemente menos polar. Baseando-se nos experimentos de temperatura variável, foi estimada a diferença de energia (ΔE) de 350 cal mol⁻¹, entre os dois rotâmeros predominantes na fase líquida.

Schei^{54,55} criticou as conclusões feitas por Diallo,⁵³ apontando que foram baseadas em uma interpretação limitada dos dados dos espectros no infravermelho. A partir de estudos do composto na fase gasosa por difração de elétrons,⁵⁴ cálculos de mecânica molecular⁵⁴ e cálculos de freqüências vibracionais por coordenadas normais,⁵⁵ Schei propôs a existência da mistura das formas *s-cis* e *gauche*120, sendo a última predominante. Pelos cálculos de mecânica molecular, a diferença de energia (ΔE) foi de 6,8 KJ mol⁻¹ (1,63 kcal mol⁻¹). Stavnebrekk e col.⁵⁶ fundamentados em cálculos de mecânica molecular também determinaram que o composto existe como uma mistura de dois confôrmeros, *s-cis* e *gauche*120, e que a forma *gauche* é mais estável por 1200 cal mol⁻¹, na fase gasosa (Figura 13).

Posteriormente, Durig e col.¹⁷ realizaram um estudo de estabilidade conformacional do composto por espectroscopia vibracional, no infravermelho (3200-35 cm⁻¹) e Raman (3200-30 cm⁻¹), e cálculos *ab initio* RHF/STO-3G*, RHF/LANLIDZ e MP2/LANLIDZ. Dos dados espectrais foi concluído que somente o confôrmero *gauche* 120 está presente na fase sólida e que ocorre como uma mistura dos

rotâmeros *s-cis* e *gauche*¹²⁰ nas fases gasosa e líquida, sendo o *gauche* mais abundante e conseqüentemente o mais estável. Dos espectros Raman à temperatura variável, foi determinada uma diferença de entalpia, ΔH , de $1567 \pm 97 \text{ cal mol}^{-1}$ entre as duas formas na fase líquida. Os cálculos *ab initio* foram consistentes com estes resultados.

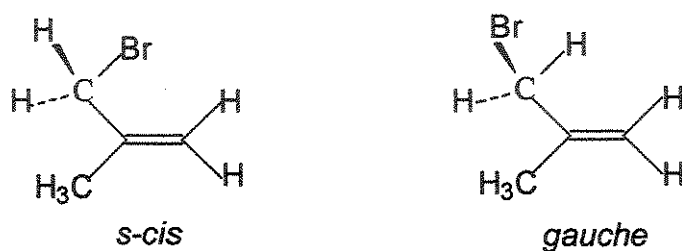


Figura 13 – Confômeros do 3-bromo-2-metilpropeno.

- 3-iodo-2-metilpropeno

Northam e col.⁵⁷ estudaram o isomerismo rotacional desse composto por infravermelho. No estado líquido à temperatura ambiente foi detectada somente a presença do isômero *s-trans* e no estado de vapor foi observada a existência de um segundo isômero (Figura 14). A forma *s-trans* seria favorecida sobre uma menos estável, presumidamente a forma intermediária, por cerca de 4 kcal mol^{-1} .

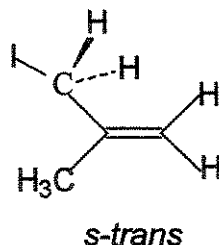


Figura 14 – Conformação preferida do 3-iodo-2-metilpropeno.

- 3-flúor-2-metilpropeno

O primeiro estudo de equilíbrio conformacional deste composto foi relatado por Little e Durig.⁵⁸ Com base em dados espectrais de infravermelho ($500\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$), Raman ($3500\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$) e microondas ($40\text{-}18 \text{ GHz}$), os autores propuseram que o composto apresenta uma mistura dos confômeros *s-cis* e *gauche*¹²⁰, na fase gasosa. Dos dados experimentais, a função potencial que governa a rotação interna

do fragmento CH_2F foi calculada, sendo consistente com a preferência conformacional do rotâmero *s-cis* por 435 cal mol^{-1} , entretanto de forma não conclusiva. Em contraste, os resultados dos cálculos de mecânica molecular, publicados por Stavnebrekk,⁵⁹ indicaram que a forma *gauche*₁₂₀ é favorecida por $0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ sobre a *s-cis*.

Durig e col.¹⁵ publicaram um outro estudo de estabilidade conformacional desse composto, feito por cálculos teóricos HF/3-21G e HF/6-31G* e por espectroscopia no infravermelho ($3500\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$), Raman ($3500\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$) e microondas ($39,0\text{--}18,0 \text{ GHz}$), variando condições experimentais como temperatura e solvente. Foi concluído que o composto existe nas formas *s-cis* e *gauche*₁₂₀, sendo a *s-cis* mais estável por 154 cal mol^{-1} na fase líquida e por 297 cal mol^{-1} na fase vapor, e única no estado sólido.

- 3-metil-3-butenonitrila

Em um primeiro estudo, Diallo⁶⁰ reportou a existência de três isômeros rotacionais no estado líquido para o cianeto de metalila: *s-cis*, *s-trans* e *gauche*₁₂₀. O isomerismo rotacional da molécula foi investigado com base na dependência da absorção nos espectros no infravermelho com solventes e temperatura. Dos experimentos com variação do solvente, a diferença de energia entre as formas menos polar e mais polar foi estimada em $1,35 \text{ kcal mol}^{-1}$. Em um outro estudo, Compton e col.⁶¹ consideram estas conclusões errôneas, ao verificar que os espectros no infravermelho eram correspondentes ao 3-metil-2-butenonitrila contendo impurezas do cloreto de metalila.

Compton e col.⁶² baseados em estudos espectroscópicos de infravermelho e Raman, concluíram que a molécula 3-metil-3-butenonitrila existe em equilíbrio conformacional no estado líquido, nas formas *s-cis* e *gauche*₁₂₀. Dos experimentos à temperatura variável, observando as intensidades relativas das bandas Raman para os dois confôrmeros foi estimado que o rotâmero *s-cis* é mais estável por $2,6 \pm 0,2 \text{ KJ mol}^{-1}$ ($621,4 \pm 48 \text{ cal mol}^{-1}$).

Estes resultados são consistentes com estudos por FT-IV de soluções de xenônio com temperatura variável e por cálculos *ab initio*, realizados por Guirgis e

col.⁶³ Foi concluído que o composto existe em equilíbrio nas formas *s-cis* e *gauche*₁₂₀ nas fases líquida e de vapor, sendo a *s-cis* mais estável e única no estado sólido. Dos experimentos com dependência da temperatura foi estimado que a diferença de energia entre as duas formas é de $497 \pm 57 \text{ cal mol}^{-1}$.

Na Tabela 1 estão reunidos alguns dados de ΔE (cal mol^{-1}) dos confôrmeros adotados por 3-ciano- e 3-halopropenos.

Tabela 1 – Energias relativas ($\Delta E/\text{cal mol}^{-1}$) dos confôrmeros de 3-ciano- e 3-halo-2-metilpropenos.

X	Método	Estado Físico	Energias Relativas		Ref.
			<i>s-cis</i>	<i>gauche</i> ₁₂₀	
CN	Raman	líquido	0	621 ± 48	62
	IV	líquido	0	497 ± 57	63
	RHF/6-31G(d,p)		0	141	63
	MP2(full)/6-31G(d,p)		0	186	63
	MP2(full)/6-311G(d,p)		0	282	63
	MP2(full)/6-311+G(d,p)		0	518	63
	MP2(full)/6-311+G(2d,2p)		75	0	63
F	IV	vapor	0	435	58
	Raman	líquido	0	197	15
	Raman	vapor	0	297	15
	MM		600	0	59
	HF/3-21G		0	1172	15
	HF/6-31G(d)		4	0	15
Cl	Raman	líquido	598 ± 120	0	52
	IV	vapor	430 ± 71	0	16
	HF/3-21G(d)		1192	0	16
	HF/6-31G(d)		1369	0	16
Br	Raman	líquido	1567 ± 97	0	17
	MM		1630	0	54
	RHF/STO-3G(d)		1286	0	17
	RHF/LANLIDZ		2758	0	17
	MP2/LANLIDZ		2335	0	17
I	IV	vapor	^a 4×10^3	^b 0	57

^aOutro isômero não é atribuído; ^b*s-trans*.

- 2-metilpropen-1-ol

Caminati e col.^{19,64} estudaram o comportamento conformacional do álcool metálico (2-metilpropen-1-ol) na fase gasosa, por espectroscopia microondas^{19,64} e

cálculos *ab initio* 4-21G.¹⁹ Dos dados experimentais foram encontradas as formas *s-cis/gauche60* e *gauche120/gauche-60*, considerando os ângulos diedros C=C-C-O e C-C-O-H, respectivamente. Foi estimado que a segunda forma é mais estável por 0,5 kcal mol⁻¹.

Dos cálculos teóricos, cinco rotâmeros foram encontrados (Figura 15) e não estão em concordância com os dados experimentais, ao predizer que o confômero *s-cis/gauche60* é ligeiramente mais estável que o *gauche120/gauche-60*.

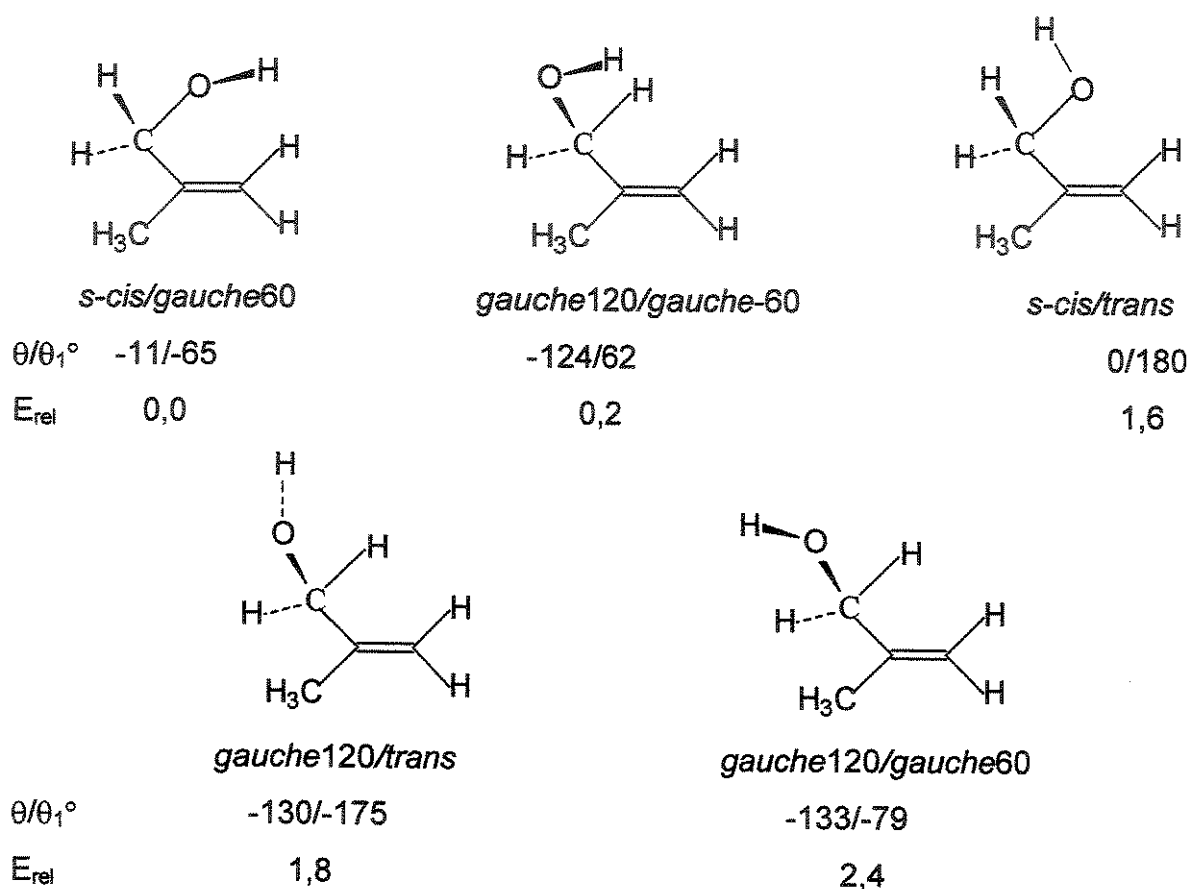


Figura 15 – Geometrias otimizadas por cálculos *ab initio* 4-21G para o álcool metalílico, ângulos diedros (θ/θ_1° C=C-C-O/C-C-O-H) e energias relativas ($\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$).¹⁹

Bacon e col.¹⁸ estudaram o comportamento conformacional de uma série de álcoois alílicos, inclusive o metalílico, em solução de CCl₄ por IV, observando a absorção de estiramento do grupo OH (ν_{OH}). Os autores concluíram que a

preferência conformacional do álcool metálico na fase líquida difere da fase de vapor. Foi encontrado o equilíbrio entre as formas, *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ e *gauche*₁₂₀/*trans*, sendo a primeira predominante.

3.2 – TÉCNICAS UTILIZADAS EM ESTUDOS CONFORMACIONAIS E CONSIDERAÇÕES GERAIS

Considerando um sistema em equilíbrio constituído de dois rotâmeros, A e B, cujas populações em um determinado meio sejam n_A e n_B , temos que:



$$K = n_B/n_A = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} \quad (1)$$

$$(\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S)$$

$$R = 1,99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ e } T \text{ (em K)}$$

e

$$n_A + n_B = 1$$

onde ΔG° é a diferença de energia livre para o equilíbrio.

O equilíbrio conformacional, em princípio pode ser determinado por inúmeros métodos de medidas, que podem ser classificados em estáticos e dinâmicos. Em determinados casos, é necessário o uso combinado de vários métodos experimentais associados a cálculos teóricos.

Num método estático, a escala de tempo da técnica experimental é tal que a interconversão entre os rotâmeros ocorre durante uma simples medida, e o resultado obtido corresponde a uma média ponderada dos diferentes rotâmeros. Enquanto que, num método dinâmico a escala de tempo da técnica experimental é tal que a interconversão entre os rotâmeros é lenta comparada com a frequência nas medidas, e assim são obtidos sinais distintos para os rotâmeros individuais.^{50,65}

Primariamente podem ser considerados como métodos estáticos, os de difração, medidas de momentos de dipolo e espectroscopia de RMN, entre outros. E como métodos dinâmicos, os espectroscópicos como infravermelho, Raman, microondas e especialmente a RMN dinâmica para barreiras de interconversão conformacional de 20-100 KJ mol⁻¹ (5-24 kcal mol⁻¹).⁶⁶

Dos vários métodos de medidas que podem ser usados em estudos conformacionais, aqui serão abordados apenas os utilizados em nosso estudo.

3.2.1 – Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Da Equação (2) onde c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm s⁻¹), ν é a frequência ou escala de tempo das medidas, e λ é o comprimento de onda, pode-se estimar que a espectroscopia no IV ($\lambda \sim 3$ μm; 0,0003 cm para um estiramento C-H), tem uma escala de tempo na faixa de 10^{13} - 10^{14} s.⁵⁰ Esta escala de tempo é relativamente rápida, e os espectros no IV usualmente mostram bandas de absorção devidas a confômeros individuais.

$$\nu = c/\lambda \quad (2)$$

A intensidade (I) das bandas de absorção é proporcional a população dos confômeros, sendo assim a intensidade de cada banda dada por $I = \alpha c \ell$, onde α é o coeficiente de absorção integrado, c é a concentração, e ℓ é o comprimento da cela. Para um sistema em equilíbrio entre dois rotâmeros A e B, serão observadas bandas distintas para cada rotâmero. Assim, a expressão para a constante de equilíbrio (K) é dada pela seguinte equação:

$$K = c_B/c_A = \alpha_A I_B / \alpha_B I_A \quad (3)$$

Uma dificuldade em calcular o equilíbrio pela Equação (3), se deve ao fato que os coeficientes de absorção (α) para os rotâmeros individuais geralmente diferem entre si e são desconhecidos. Teoricamente, o coeficiente de absorção integrado de uma banda no IV é independente da temperatura na fase gasosa, mas não necessariamente é em solução, pois pode variar com a densidade e o índice de refração do meio. Na prática, uma consideração geralmente feita é assumir que os coeficientes de absorção são constantes na faixa de temperatura utilizada, e iguais entre si, e então calcular a constante de equilíbrio através da Equação (3).

A razão I_B/I_A pode ser obtida diretamente das medidas das intensidades das bandas nos espectros, desde que atribuídas inequivocamente. Entretanto, nem sempre é possível obter com precisão estas medidas, pois pode haver contaminação com bandas de outros confômeros. Na prática, a razão I_B/I_A comumente é obtida

pela medida das intensidades de um certo número par de bandas (uma para cada rotâmero) em função de duas ou mais temperaturas.⁵⁰ Dessa forma, da Equação (3) associada a isócora de van't Hoff (4) pode ser calculado ΔH° .

$$\ln (K_{T_2}/K_{T_1}) = (\Delta H^\circ / R (1/T_1 - 1/T_2)) \quad (4)$$

onde, ΔH° é a diferença de entalpia entre os dois confôrmeros, T_1 e T_2 são as duas temperaturas, e K_{T_1} e K_{T_2} são as constantes de equilíbrio nas respectivas temperaturas.

Um método bastante utilizado na espectroscopia de IV é o da variação dos solventes. Se os momentos de dipolo dos rotâmeros individuais são diferentes, as populações dos mesmos dependerão da constante dielétrica do solvente. Esta dependência será particularmente pronunciada quanto maior for a diferença entre os momentos de dipolo dos diferentes rotâmeros.³¹ Dessa forma, o aumento na polaridade do solvente causa um aumento na população do confôrmero mais polar e conseqüentemente um decréscimo na população da forma menos polar, o que é refletido na intensidade das bandas no espectro IV, pois a intensidade é proporcional a concentração da população dos rotâmeros. Entretanto, a escolha do solvente muitas vezes é limitada devido a fortes absorções do próprio solvente no infravermelho.

Apesar das limitações mencionadas, a técnica de IV tem sido muito utilizada em determinações de equilíbrios conformacionais, porém os valores absolutos de diferenças de energias em diferentes solventes devem ser tratados com cuidado.⁶⁵

3.2.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Nas últimas décadas, a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H) tem sido a mais poderosa técnica no estudo de análises conformacionais. O sucesso se deve principalmente a alta abundância isotópica (99,98 %), a alta sensibilidade do núcleo de ^1H e seu spin nuclear $\frac{1}{2}$.

Desta técnica, os parâmetros mais importantes para análise conformacional são o deslocamento químico (δ) e a constante de acoplamento escalar (J). Entretanto, o deslocamento químico apresenta uma maior dependência intrínseca

com o solvente e pode variar com a temperatura, com isso o parâmetro constante de acoplamento escalar (J) prevalece em estudos conformacionais, principalmente a constante de acoplamento vicinal (3J) por sua conhecida dependência com o ângulo diedro, relação tipo Karplus.⁵⁰

A escala de tempo da técnica, para uma separação de um sinal de 100 Hz, é de 10^{-2} s. Sendo que, a temperatura ambiente, a rotação em torno de uma ligação simples geralmente é rápida comparada a esta escala de tempo, e como resultado, tanto os deslocamentos químicos (δ) como as constantes de acoplamento (J) correspondem a uma média de todos os confôrmeros.⁵⁰ As Equações (5) e (6) representam um sistema em equilíbrio entre dois confôrmeros, A e B.

$$\delta_{\text{obs}} = n_A \delta_B + n_B \delta_A \quad (5)$$

$$J_{\text{obs}} = n_A J_B + n_B J_A \quad (6)$$

onde, n_A e n_B correspondem as frações molares dos confôrmeros A e B, e δ e J os deslocamentos químicos e constantes de acoplamento, respectivamente.

Entretanto, como já mencionado a espectroscopia de RMN pode ser usada como método estático ou dinâmico.

Na RMN dinâmica, a qual envolve experimentos com temperatura variável, abaixo da temperatura de coalescência as condições de interconversão conformacional tornam-se lentas e no espectro podem ser observados sinais distintos para os confôrmeros individuais. Uma prática comum com esta técnica é assumir que as áreas dos sinais são diretamente proporcionais as concentrações dos rotâmeros. E da razão das áreas dos sinais referentes a cada confôrmero determina-se a constante de equilíbrio (K) e conseqüentemente ΔG° , conforme Equação (1). Tanto a RMN de ^1H como a de ^{13}C podem ser utilizadas para esse objetivo, no entanto em determinadas situações os sinais de RMN de ^1H são de difícil análise e com isso o deslocamento químico de ^{13}C torna-se o preferido.

Como método estático no estudo de compostos cíclicos, alternativamente utiliza-se o método de Eliel, o qual prevê o deslocamento químico e ou constante de acoplamento de ^1H , absorvendo como uma média ponderada. Uma vez que, à temperatura ambiente a velocidade de interconversão conformacional é alta impossibilitando a observação de sinais distintos para cada confôrmero, neste

método utiliza-se modelos derivados *t*-butilícos rígidos conformacionalmente, que fornecem os valores extremos utilizados nas equações (5) e (6).^{50,67}

O método da variação do solvente, o qual consiste em variar o solvente para conduzir a mudanças populacionais dos rotâmeros, também é largamente empregado em RMN. Neste método, apenas os valores de constantes de acoplamento escalar (J) podem ser considerados, já que o deslocamento químico apresenta um maior efeito intrínseco com o solvente, e em geral a variação nos valores dos acoplamentos (J) com a dependência do solvente é muito maior para mudanças populacionais dos rotâmeros, do que devido a dependência intrínseca do solvente.⁶⁵ Este método tem a vantagem de não precisar da utilização de modelos e portanto, pode ser utilizado para compostos acíclicos para os quais não existem modelos rígidos.

Porém, com este método a variação nas populações dos rotâmeros não é facilmente obtida da Equação (6). Isto originou um desenvolvimento teórico (Teoria do Efeito do Solvente),⁶⁵ o qual prevê um método de cálculo da diferença de energia entre a fase de vapor (E^V) e em algum solvente (E^S) de uma dada constante dielétrica (ϵ). Para isso, são utilizados vários parâmetros calculados e medidos. Inicialmente, são necessárias as otimizações das geometrias por cálculos teóricos, para se ter informações a respeito das diferenças de energias entre os confôrmeros mais estáveis, os momentos de dipolo e as coordenadas geométricas de cada possível confôrmero na fase de vapor. Esses dados introduzidos no programa MODELS,⁶⁵ fornecem o cálculo de energia de solvatação. Com estas informações juntamente com as medidas de J experimentais são obtidas as populações dos confôrmeros em solução, através de cálculos utilizando o programa BESTFIT,⁶⁵ o qual prevê as constantes de acoplamento intrínsecas de cada confôrmero. No próximo item, os cálculos para energia de solvatação serão abordados com mais detalhes.

Entretanto, muitas vezes as constantes de acoplamento $J_{H,H}$ são de difícil análise devido à complexidade dos sinais, como no caso dos compostos metálicos. Os espectros de RMN de 1H dos compostos metálicos em estudo apresentam sinais na forma de multipletos complexos, principalmente para os hidrogênios olefínicos,

pois todos os hidrogênios acoplam entre si, sendo um acoplamento geminal entre os hidrogênios olefinicos e os demais são 4J . De acordo com a Tabela 2, a magnitude destes acoplamentos é muito pequena, sendo em torno de 1,0 Hz, e foram medidas com o auxílio de espectros simulados.³⁰ Devido a complexidade dos sinais, o estudo conformacional por RMN de ^1H com variação da polaridade dos solventes para estes compostos, provavelmente seria de difícil análise.

Tabela 2 – Constantes de Acoplamento ^1H - ^1H , $J_{\text{H,H}}$, (Hz) de 2-metilpropenos 3-monossustituídos.³⁰

$ \begin{array}{c} \text{aH} \quad \quad \quad \text{c} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{4} \\ \quad \quad \quad \text{d} \\ \text{bH} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{X} \\ \quad \quad \quad \text{1} \quad \quad \quad \text{2} \quad \quad \quad \text{3} \end{array} $						
X	$^2J_{\text{H}_{\text{a,b}}}$	$^4J_{\text{H}_{\text{b,c}}}$	$^4J_{\text{H}_{\text{a,d}}}$	$^4J_{\text{H}_{\text{a,c}}}$	$^4J_{\text{H}_{\text{b,d}}}$	$^4J_{\text{H}_{\text{c,d}}}$
Cl	1,0	0,8	1,4	0,6	0,9	
Br	1,0	0,8	1,4	1,1	0,9	
I	1,0	0,8	1,4	-	0,8	
OH	2,0	1,6	1,5	1,1	0,9	
OMe	2,5	1,4	1,4	0,9	1,0	0,5
OEt	2,0	1,4	1,5	0,9	1,0	0,4
NMe ₂	2,1	1,0	1,2	0,8	1,0	
NEt ₂	2,3	1,0	1,6	0,8	1,0	
SH	1,0	1,1	1,4	1,2	0,8	0,5
SMe	1,0	1,2	1,4	0,8	0,8	
SEt	1,0	1,0	1,4	0,8	0,9	

Uma opção é utilizar medidas de constantes de acoplamento heteronuclear ^{13}C - ^1H ($J_{\text{C,H}}$), para as quais a magnitude é maior se comparadas a $J_{\text{H,H}}$, e o efeito do solvente poderá conduzir a variações mais significativas nos valores absolutos, devidos a variações populacionais.

A espectroscopia de RMN de ^{13}C tem sido usada menos extensivamente que a RMN de ^1H em análises conformacionais de compostos acíclicos, principalmente devido a baixa abundância isotópica do núcleo de ^{13}C , o que muitas vezes torna necessário o enriquecimento isotópico do substrato.⁵⁰ Em geral, a técnica é usada como ferramenta alternativa, quando as informações derivadas de outros parâmetros

mais convencionais da RMN, tais como $J_{H,H}$, não são suficientes para resolver um determinado problema.^{68,69}

Em estudos conformacionais de sistemas alifáticos saturados, envolvendo constantes de acoplamento heteronuclear $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ($J_{C,H}$), o acoplamento vicinal ($^3J_{C,H}$) é o mais utilizado, devido sua clara dependência sobre o ângulo diedro, de forma análoga a $^3J_{H,H}$.^{70,71} Entretanto, a aplicação de $^1J_{C,H}$ também tem sido largamente investigada. Como já demonstrado, a constante de acoplamento a uma ligação entre o carbono e o hidrogênio α -substituídos ($^1J_{C_{\alpha},H_{\alpha}}$) é dependente da orientação angular do substituinte X.⁷² Já, a constante de acoplamento geminal ($^2J_{C,H}$), tem aplicação limitada devido aos pequenos valores absolutos e a ausência de uma clara dependência sobre os parâmetros estruturais.⁶⁹

3.2.3 – Teoria do Efeito do Solvente (Modelo de Campo de Reação)

A energia de solvatação de uma molécula é dada pela inclusão dos campos de reação dipolo e quadrupolo e também um termo direto de dipolo-dipolo para levar em consideração a teoria do campo de reação de Onsager em meios muito polares.⁶⁵

Assim, a energia de solvatação de uma molécula no estado A, isto é, a diferença de energia no vapor (E_A^V) e em algum solvente (E_A^S) de constante dielétrica ϵ , é dada pela Equação (7),

$$E_A^V - E_A^S = K_A \chi / (1 - l \chi) + 3h_A \chi / (5 - \chi) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (7)$$

onde $\chi = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, $l = 2(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$, $b = 4,30(\alpha^{3/2}/r^3)(K_A + 0,5 h_A)^{1/2}$ e $f = \{(\epsilon - 2)(\epsilon + 1)/\epsilon\}^{1/2}$ para $\epsilon > 2$ e é zero nos demais casos, n_D é o índice de refração do meio, T é a temperatura (K), K_A e h_A são μ_A^2/α^3 e q_A^2/α^5 , μ_A e q_A sendo os momentos de dipolo e quadrupolo da molécula A, respectivamente, e α o raio do soluto, r é a distância soluto-solvente dado como $\alpha + 1,8 \text{ \AA}$. O raio do soluto é obtido diretamente do volume molar (V_M) do soluto pela equação $V_M/N = 4\pi\alpha^3/3$, onde N é o número de Avogadro. O volume molar pode ser obtido da densidade do líquido

puro, se conhecida, ou diretamente pelo programa MODELS através da aditividade dos volumes atômicos. Similarmente, o índice de refração do soluto pode ser inserido, se conhecido, ou pode ser calculado diretamente de contribuições aditivas.

Para uma molécula no estado B, uma equação similar é obtida, diferindo somente nos valores de K_B e h_B . A subtração das duas equações fornece o valor experimental de ΔE^S ($E_A^S - E_B^S$), a diferença de energia em um solvente (S) de uma dada constante dielétrica (ϵ), em termos de ΔE^V ($E_A^V - E_B^V$), parâmetros calculados ou medidos.⁶⁵

Antes da aplicação desta teoria pelo programa MODELS, os momentos de dipolo (μ) e quadrupolo (q) das moléculas devem ser calculados colocando-se os dipolos pontuais ao longo das ligações apropriadas. Isto é feito por um procedimento preciso e computacionalmente simples, que obtém esses parâmetros diretamente das cargas atômicas parciais na molécula, calculadas pela rotina CHARGE.⁷³

Um importante fator na determinação do equilíbrio conformacional entre dois confôrmeros de momentos de dipolo muito diferentes é que a dependência da constante dielétrica (ϵ) do líquido puro (ou do solvente) com a temperatura pode afetar apreciavelmente o valor da diferença de energia obtida.⁶⁵ Isto mostra, que o verdadeiro valor da diferença de energia livre a uma dada temperatura [$\Delta H(T)$] está relacionado com aquele obtido usando a Equação de van't Hoff (8), como pode ser observado na Equação (9).

$$d\ln K/dT = - \Delta H^\circ/R \quad (8)$$

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + T(dH/dT) \quad (9)$$

O fator de correção $T(dH/dT)$ tem mostrado ser aproximadamente 0,5 kcal mol⁻¹ para solutos e solventes moderadamente polares⁶⁵ e portanto, não podem ser ignorados para uma determinação exata das energias dos confôrmeros.

Para calcular o equilíbrio através da Equação (1), para um sistema constituído de dois rotâmeros, A e B, podem ser feitas algumas simplificações. Se admitirmos que a diferença de entropia entre os rotâmeros A e B não será afetada pelo meio, o termo ΔS será igual a zero, as contribuições de estados vibracionais e os termos $P\Delta V$ se cancelam, então ΔG pode ser substituído por ΔE , e conseqüentemente

somente a variação de energia, $E_A - E_B$, será calculada.⁶⁵ Sendo assim, a Equação (1) pode ser reescrita,

$$K = n_B/n_A = e^{(-\Delta E^S/RT)} \quad (10)$$

$$n_B + n_A = 1$$

onde ΔE^S é a diferença de energia para o equilíbrio em um dado solvente (S). No estado de vapor (V) ΔE^S torna-se ΔE^V . Assim, a diferença de energia em dois solventes ou entre a fase de vapor e um solvente, será dada por:

$$\delta\Delta E = \delta\Delta E^V - \delta\Delta E^S \quad (11)$$

Conforme a equação (6) para a rotação de uma ligação simples de um sistema em equilíbrio entre dois rotâmeros, A e B, a temperatura ambiente, as constantes de acoplamento observadas (J_{obs}) correspondem a uma média dos rotâmeros. Neste caso, associando a Equação (6) à Equação (10), os valores de medidas de J_{obs} podem ser expressos por:

$$J_{obs} = (J_A + KJ_B)/(1 + K) \quad (12)$$

onde, $K = (J_{obs} - J_A)/(J_B - J_{obs})$.

Para este equilíbrio tem-se que:

$$n_A = 1/[1 + e^{(-\Delta E/RT)}]$$

$$e \quad n_B = e^{(-\Delta E/RT)}/[1 + e^{(-\Delta E/RT)}] \quad (13)$$

Para se resolver esse sistema constrói-se uma função ϕ (mínimos quadrados) dada por:

$$\phi = \sum (J_{obs} - n_A J_A - n_B J_B)^2 \quad (14)$$

a qual é minimizada computacionalmente pela variação de ΔE , J_A e J_B .

Na prática, um valor arbitrário de ΔE é introduzido e os valores de n_A e n_B são calculados pelas Equações (13). Estes, quando combinados com os valores experimentais de J_{obs} e a Equação (6), fornecem os valores de J_A e J_B , os quais, quando introduzidos na Equação (14), conduzem ao valor de ϕ . ΔE é variado até que o valor mínimo de ϕ seja encontrado, o qual define os melhores valores de J_A e J_B .⁶⁵

A Equação (14) é resolvida pelo programa BESTFIT,⁶⁵ utilizando alguns parâmetros fornecidos pelo programa MODELS⁶⁵ e dados experimentais (J_{obs} e T na qual foram feitos os experimentos) e tabelados (ϵ dos solventes).

3.2.4 – Cálculos Teóricos de Orbitais Moleculares

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades estão entre os principais objetivos dos cálculos teóricos aplicados a sistemas químicos.⁷⁴ Dentro do universo de métodos de cálculos desenvolvidos, desde o advento da mecânica quântica e dos métodos computacionais, duas classificações são possíveis para agrupá-los:

- Os métodos de Mecânica Molecular (MM) que são fundamentados em modelos da mecânica clássica para descrever a geometria (átomos como esferas rígidas e ligações como molas) e energias moleculares, bem como outras propriedades físico-químicas, desprezando assim os efeitos eletrônicos;
- Os métodos de Estrutura Eletrônica que são baseados na mecânica quântica para descrever as propriedades físico-químicas mais variadas das moléculas, utilizando para tal uma descrição criteriosa sobre os elétrons de uma molécula, suas interações e efeitos nas ligações químicas e na construção de orbitais atômicos e moleculares.

Dentre os métodos de estrutura eletrônica, podemos dividi-los em mais duas classes: os métodos *semi-empíricos*, que utilizam métodos da mecânica quântica parametrizados com dados experimentais; e os métodos *ab initio*, que somente utilizam a carga e massa do elétron, massa dos núcleos atômicos parametrizados, velocidade da luz (c) e constante de Planck (h) como dados para montar as funções de base, utilizando o método Hartree-Fock-Roothaan (HFR).⁷⁵

Com o método Hartree-Fock obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, ou seja, um produto anti-simétrico de funções de um elétron ou orbitais.⁷⁶

Na equação de Schrödinger (15), H representa o operador Hamiltoniano do sistema de partículas, Ψ representa a função de onda em coordenadas espaciais de todas as partículas do sistema e, E representa o autovalor, associado à função Ψ , da energia do sistema no estado estacionário.⁷⁷⁻⁸⁰

$$H\Psi = E\Psi \quad (15)$$

A primeira aproximação no método Hartree-Fock (HF) é a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera núcleos atômicos como estacionários. Assim a

equação (15) pode ser interpretada como essencialmente dependente apenas das coordenadas eletrônicas (Eq. 16).

$$H^{el}\Psi^{el} = E^{el}\Psi^{el} \quad (16)$$

O Hamiltoniano eletrônico H^{el} expresso em unidades atômicas, consiste de três parcelas que representam: a repulsão entre os elétrons ($\sum r_{ij}^{-1}$), a atração entre o elétron e núcleo ($-\sum \sum Z_A r_{Ai}^{-1}$) e a energia cinética dos elétrons ($-\sum 1/2 \nabla_i^2$, onde $\nabla_i^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$).

$$H^{el} = -\sum \sum Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum r_{ij}^{-1} - \sum 1/2 \nabla_i^2 \quad (17)$$

A segunda aproximação transforma a função de vários elétrons, $\Psi = \Psi(1, 2, \dots)$, em uma combinação de várias funções monoelétrônicas ($\Psi_1(1), \Psi_2(2), \dots$). A função $\Psi(i)$ é dependente exclusivamente das coordenadas espaciais do elétron i e é chamada de orbital molecular (OM), enquanto a equação (18) é conhecida como produto de Hartree.

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \quad (18)$$

Se fosse possível expressar o Hamiltoniano H^{el} como uma soma de operadores monoelétrônicos, a solução da equação de Schrödinger seria facilitada devido à separação das variáveis. Em geral, o Hamiltoniano pode ser expresso como uma soma dos Hamiltonianos monoelétrônicos e de mais um termo, designado $V(i)$, que é dependente das coordenadas instantâneas dos elétrons (i e j) e é chamado de potencial efetivo.⁷⁷⁻⁸⁰

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum H_i = \sum [-1/2 \nabla_i^2 + V(i)] \quad (19)$$

O potencial efetivo para um elétron deve incluir um efeito de campo devido à presença dos outros elétrons. Para calcular este potencial, é necessário propor um conjunto de funções monoelétrônicas.

$$V(i) = \sum \{ |\Psi_j|^2 / d\tau / (r_i - r_j) \} \quad (20)$$

Se as funções Ψ_i obtidas através da solução da equação (16) tornam-se iguais àquelas utilizadas na determinação de $V(i)$ (conjunto proposto), esses orbitais são designados como auto-consistentes ou consistentes com o seu potencial. Apesar de providenciar a distribuição espacial exata do elétron, a função Ψ_i ainda é incompleta devido à existência do spin do elétron.⁷⁷⁻⁸⁰

A função de onda completa de um elétron representa o produto da função espacial com relação à função de spin, a qual é chamada de spin-orbital - $\Psi_i(i)\alpha(i)$ ou $\Psi_i(i)\beta(i)$. O termo spin-orbital foi introduzido por Fock.

A expressão final da energia eletrônica total na teoria de Hartree-Fock é dada pela equação (21), em que J_{ij} e K_{ij} são conhecidos como integrais Coulombianas de troca.

$$E = \sum H_i + \sum \sum (J_{ij} - K_{ij}) \quad (21)$$

A integral monoelétrica H_i , representa a energia de um elétron do orbital molecular Ψ_i no campo do núcleo nu.

A integral de dois elétrons, J_{ij} , representa a interação entre as distribuições de cargas, expressas como os produtos $\Psi_i^* \Psi_i$ e $\Psi_j^* \Psi_j$, e fornece a energia total da repulsão entre os elétrons. Essa integral considera o elétron em movimento independente da presença de outros elétrons.

As integrais de troca, K_{ij} , participam com sinal negativo (Eq. 21), diminuindo a energia total da interação entre os elétrons com spin paralelo nos diferentes orbitais Ψ_i e Ψ_j . Estas refletem o princípio da anti-simetria e da estabilização de energia, devido à correlação parcial dos elétrons de spin paralelo. Estas integrais de troca representam a única diferença entre os métodos de Hartree e de Fock.⁷⁷⁻⁸⁰

Entretanto, mesmo com estas simplificações, as equações resultantes ainda eram muito complexas para serem resolvidas rotineiramente na investigação de propriedades moleculares. Uma contribuição importante foi feita por Roothaan, o qual sugere que a função de uma partícula, o orbital, seja expandida como uma combinação linear de funções de base. Para moléculas, esta proposta é o embrião da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) para formar o Orbital Molecular (Ψ_i).⁷⁶

$$\Psi_i = \sum c_{iv} \phi_v \quad (22)$$

em que c_{iv} corresponde ao conjunto de coeficientes dos orbitais atômicos, e ϕ_v são os vários orbitais atômicos, ou funções atômicas, dos átomos que formam a molécula, pertencentes ao chamado conjunto de funções de base. O requerimento de que os orbitais Ψ_i sejam ortogonais é cumprido com a utilização de um número de orbitais

atômicos (conjunto de base) igual, ou maior do que é o número dos orbitais moleculares ocupados.

Então, encontrar a função de onda Ψ que satisfaça a equação de Schrödinger modificada é equivalente a encontrar um conjunto de coeficientes c_{iv} dos orbitais atômicos. Aplicando o princípio variacional, podemos encontrar esse conjunto minimizando a energia E com relação aos coeficientes c_{iv} , ou seja, quando a derivada de E em relação a cada c_{iv} é zero (Eq. 23).

$$\partial E / \partial c_{iv} = 0 \quad \text{para cada } i \text{ e } v \quad (23)$$

As condições de mínimo, descritas pela equação (23), fornecem um conjunto de equações homogêneas cuja resolução requer que o determinante secular associado a esse sistema de equações seja zero:

$$\sum (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) c_{iv} = 0 \quad (24)$$

em que E_i é o autovalor associado ao orbital molecular Ψ_i , $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker e os elementos de Fock $F_{\mu\nu}$ são os elementos da chamada matriz de Fock. Os cálculos de $F_{\mu\nu}$ envolvem o conhecimento dos coeficientes c_{iv} . Então, achar Ψ corresponde a achar os coeficientes c_{iv} , através da solução da equação (24). Para resolver esta equação, é necessário conhecer os elementos da matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$) que dependem por sua vez, do conhecimento prévio dos valores de c_{iv} . Uma proposta inicial de distribuição de carga permite calcular os coeficientes (c_{iv}) e, a partir deles, calcular os elementos de Fock ($F_{\mu\nu}$). Esse processo conduz aos valores de E_i e dos orbitais moleculares Ψ_i . Os novos coeficientes c_{iv} associados aos novos orbitais permitem recalcular os elementos de Fock ($F_{\mu\nu}$) e, de posse deles, resolver novamente a equação (24). Esse processo é repetido várias vezes até que, a diferença entre os valores encontrados para cada c_{iv} em dois cálculos sucessivos seja menor que um valor pré-estipulado. Essa seqüência de operações é conhecida como método do campo auto-consistente (SCF – Self Consistent Field).⁷⁷⁻⁸⁰

Outra contribuição importante foi feita por Boys, ao mostrar que, funções gaussianas possuem o comportamento matemático adequado para expandir as funções de uma partícula. Esta modificação na matemática é extremamente importante, pois funções Ψ_i possuem um comportamento radial oscilante, o que dificulta o cálculo de integrais utilizando métodos numéricos. A expansão destas

funções em bases gaussianas possibilita que as integrais sejam calculadas analiticamente, reduzindo assim eventuais problemas numéricos.⁷⁶

O método Hartree-Fock, ao considerar a interação entre as partículas através do campo médio não inclui a correlação instantânea existente entre os elétrons (correlação elétron-elétron), introduzindo desta forma um erro na energia total obtida. Com a finalidade de solucionar tal problema, surgiram os métodos pós-Hartree-Fock. Foi desenvolvida a teoria da perturbação de Møller-Plesset,⁸¹ que utiliza funções de onda de estados fundamentais (HFR) com estados excitados. A energia Møller-Plesset é dada pela energia Hartree-Fock, adicionando-se um termo de correlação eletrônica, o mais comum de segunda ordem (MP2). Estes métodos *ab initio* padrões possuem um inconveniente, principalmente devido ao elevado custo computacional, limitando o tamanho e complexidade das estruturas possíveis de serem estudadas.

Em contrapartida, foram desenvolvidos os métodos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (TFD), que emergiram como alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e *semi-empíricos*. A grande vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os outros métodos padrões (baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan) está no ganho em velocidade computacional e espaço de memória, possibilitando o estudo de estruturas maiores e mais complexas e, ao mesmo tempo, com um grau de confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab initio* mais rigorosos que incluem efeito de correlação eletrônica e a dados experimentais.⁷⁴

A entidade básica na TFD é a densidade eletrônica $\rho(r)$, 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 multieletrônica que aparece nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger.⁷⁴

Uma alternativa simples para a equação de Schrödinger foi proposta por Thomas e Fermi em 1927, conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Nesta aproximação, ao invés da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(r)$. A energia total E do sistema é escrita como um funcional de $\rho(r)$, ou

seja, $E[\rho(r)]^E$. Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de N elétrons, e portanto, com $3N$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em três dimensões apenas. Inicialmente, esta aproximação não foi muito bem sucedida, produzindo muito pouco impacto no desenvolvimento da química quântica.⁷⁶

Em 1964 Hohenberg e Kohn demonstraram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma partícula determina, de forma unívoca, todas as propriedades do estado fundamental desta molécula. Ou seja, estes autores provaram a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em um trabalho posterior, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica $\rho(r)$ utilizando procedimentos baseados no método variacional. Esta metodologia recebe o nome de Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Cabe ressaltar que a viabilidade da TFD depende do conhecimento do funcional $E[\rho(r)]$ que expressa a energia total E do sistema em função de $\rho(r)$. Esta tarefa não é simples, pois não existe um formalismo exato que auxilie a construção deste funcional.⁷⁶

Assim, surgiu uma gama imensa de métodos baseados na TFD, sejam eles utilizando bases numéricas (polarização numérica DN* e polarização total numérica DN**) ou bases gaussianas, por exemplo, o modelo auto consistente de Becke-Perdew (BP), o modelo Becke-Perdew perturbativo (pBP) e o modelo híbrido da terceira parametrização do tipo Becke, com correção de Lee-Yang-Parr (B3LYP).⁷⁵

Os métodos de cálculos teóricos, tanto *ab initio* como TFD são largamente aplicados em estudos conformacionais, fornecendo importantes parâmetros estruturais, bem como as energias dos rotâmeros. Entretanto, a escolha do conjunto de funções de base a ser aplicado num determinado método é relevante.

De estudos conformacionais, de alguns propenos 3-substituídos, por IV e cálculos teóricos (Tabela 3), foi observado que em geral os cálculos teóricos por diferentes métodos superestimam os valores de diferenças de energias entre os confôrmeros, quando comparados com os valores de ΔE experimentais.

Tabela 3 – Valores experimentais e teóricos de diferenças de energias ($\Delta E/\text{cal mol}^{-1}$) entre os confôrmeros adotados por 3-halopropenos.

X (Ref.)	Método	Estado físico	ΔE entre os confôrmeros	
			<i>s-cis</i>	<i>gauche120</i>
F (34)	IV	Líquido (xenônio)		172 ± 31
	IV	Líquido (argônio)		232 ± 3
	IV	Vapor		373 ± 72
	RHF/STO-3G			410
	RHF/6-31G(d)			424
	RHF/6-31G(d,p)			490
	RHF/6-311G(d,p)			499
	RHF/6-311++G(d,p)			54
	MP2/4-31G			620
	MP2/6-31G(d,p)			734
	MP2/6-311G(d,p)			548
	MP2/6-311++G(d,p)		336	
	MP4/4-31G			792
	MP4/6-31G(d,p)			763
Cl (35)	IV	Líquido (xenônio)	421 ± 57	
	IV	Líquido (criptônio)	275 ± 14	
	RHF/3-21G(d)		1052	
	RHF/6-31G(d)		1259	
	MP2/6-31G(d)		955	
	MP2/6-311++G(d,p)		1311	
Br (33)	IV	Líquido (xenônio)	526 ± 33	
	RHF/3-21G(d)		1052	
	RHF/6-31G(d)		1440	
	MP2/6-31G(d)		858	
	MP2/6-311+G(d,p)		1755	
	MP2/6-311+G(2d,2p)		1193	
	B3LYP/6-31G(d)		1319	
	B3LYP/6-311+G(d,p)		1945	
	B3LYP/6-311+G(2d,2p)		1910	

Para o 3-fluorpropeno o aumento da base (6-311++G(d,p)) para o método de cálculo MP2 dá o confôrmero *gauche120* como o mais estável, o que é inconsistente com todos os estudos conformacionais experimentais relatados para este composto.³⁴ Para os compostos 3-cloro- e 3-bromo- propenos, o aumento no tamanho da base para o mesmo método de cálculo também forneceu valores de ΔE muito acima daqueles determinados experimentalmente. Isso indica que para este

tipo de compostos, possivelmente um nível de cálculo muito alto seria necessário para obter valores de ΔE próximos do experimental.³⁵

Dos métodos de cálculos utilizados nesses estudos de 3-halopropenos, foi concluído que os cálculos teóricos ao nível MP2 com bases relativamente grandes podem fornecer parâmetros geométricos mais precisos, e razoável assinalamento vibracional. Entretanto, as informações sobre estabilidade conformacional devem ser tratadas com cuidado, principalmente quando a diferença de energia experimental entre dois confôrmeros em equilíbrio, é menor que $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, como é o caso de 3-halopropenos. Ao mesmo tempo, os resultados dos cálculos devem ser verificados por uma investigação experimental.³⁴

Matematicamente, os orbitais moleculares são tratados como combinações lineares de orbitais atômicos ($\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots c_n\phi_n$, onde os coeficientes c indicam a contribuição de cada orbital atômico para o orbital molecular). A combinação de orbitais atômicos escolhida é chamada de base, ou seja, as bases são expressões matemáticas que descrevem as propriedades dos orbitais, e podem ser interpretadas como restringindo cada elétron para uma região particular no espaço.⁷⁵

Uma base contém um conjunto de funções de base para cada átomo. Uma base mínima contém um número mínimo de funções de base necessárias para cada átomo, e os orbitais do tipo atômicos são de tamanho fixo. A base mínima para moléculas contendo C, H, O e N consiste de orbitais 2s, 2px, 2py e 2pz para C, O e N e de um orbital 1s para cada hidrogênio. Aumentar uma base significa aumentar o número de funções de base por átomo. Bases maiores aproximam mais precisamente os orbitais, por impor menores restrições sobre a localização dos elétrons no espaço.⁷⁵

Dos exemplos na Tabela 3, a base STO-3G (Slater Type Orbital) é uma base mínima, a qual inclui três gaussianas primitivas (3G) por função de base. Já a base 6-31G tem um conjunto de seis bases gaussianas para os elétrons internos, e os elétrons de valência são divididos em dois conjuntos, um com três bases e um com uma base gaussiana. A base 6-311G inclui seis bases gaussianas para os elétrons

internos, e a camada de valência é dividida em três partes, com três, uma e uma base gaussiana.

O termo (d,p) diz respeito às funções de polarização, que expandem os níveis de energia dos átomos pesados (C, O, N, etc.) ao nível d, e dos átomos leves (H) ao nível p. As funções de polarização (2d,2p) incluem duas funções d para os átomos pesados e duas funções p para os átomos de hidrogênio. Funções de polarização são importantes em descrever as interações entre elétrons em métodos que incluem correlação eletrônica.⁷⁵

Outro recurso utilizado é o de funções difusas (expressas pelo símbolo “+” ou “++”), as quais expandem o orbital permitindo que os elétrons ocupem uma maior região no espaço. O primeiro símbolo “+” significa adicionar função difusa para os átomos pesados (C, etc.) e o segundo símbolo “+” para os átomos leves (H). Funções difusas são importantes para sistemas em que os elétrons estão relativamente distantes do núcleo, como moléculas com pares de elétrons não ligantes, ânions e outros sistemas com significativa carga negativa.⁷⁵

3.3 – ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA (PES) – ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica mede energias de ionização de moléculas quando os elétrons são ejetados de diferentes orbitais, pelo processo de fotoionização (Figura 16).

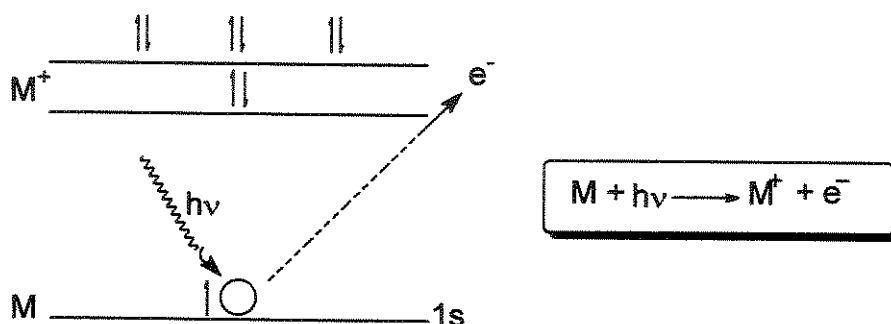


Figura 16 – Fotoionização de um elétron 1s.

A energia cinética do elétron ejetado (E_c) é essencialmente a diferença entre energia do fóton incidente ($h\nu$) e a energia de ligação (E_{I_i}) do elétron (esta equivale à energia de ionização do orbital envolvido).

$$E_c = h\nu - E_{I_i} \quad (25)$$

A energia requerida para ionizar um átomo de hidrogênio corresponde à energia requerida para remover um elétron da atração coulômbica do núcleo para o infinito, ou seja, é a energia do elétron num dado orbital, medida relativa para o limite de ionização. Assim, a energia de ionização (E_{I_i}) pode ser igualada à energia necessária para remover um elétron de um orbital molecular particular da molécula. A primeira energia de ionização (E_{I_1}) dá a energia necessária para remover um elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) na molécula neutra (M), a segunda energia de ionização (E_{I_2}) fornece a energia requerida para remover um elétron do próximo orbital molecular ocupado, e assim sucessivamente.⁸²

A interpretação dos espectros fotoeletrônicos usualmente é feita pela correlação das medidas de energias de ionização (E_{I_i}) e as energias dos orbitais (ϵ_i) calculadas, usando a aproximação de Koopman (Eq. 26). As energias dos orbitais moleculares normalmente são obtidas de cálculos teóricos *semi-empíricos* ou *ab initio*.^{66,83} O sinal negativo é requerido pelo fato que as energias dos orbitais são medidas relativas para o limite de ionização.⁸²

$$E_{I_i} \approx -\epsilon_i \quad (26)$$

Considerando que um elétron está alocado em um orbital molecular particular na molécula neutra, a fotoionização consiste simplesmente na remoção do elétron deste orbital para o infinito, sendo que todos os elétrons permanecem não perturbados em seus orbitais originais. Em outras palavras, a energia E_{I_i} requerida para remover o elétron pode ser interpretada como uma medida direta da energia do orbital (ϵ_i). Esta interpretação foi inicialmente proposta por Koopman e é conhecida como teorema de Koopman ($E_{I_i} = -\epsilon_i$). De sua dependência sobre os orbitais moleculares, o teorema de Koopman deve ser aproximado, conforme Equação (26). Desde que, dentro da teoria de orbitais moleculares assume que os elétrons numa molécula movem-se independentemente e por isso ignora a correlação entre eles causada pela repulsão elétron-elétron. Em adição a isso, o teorema de Koopman

assume que os orbitais da molécula neutra (M) e da molécula ionizada (M^+) são idênticos. Isso claramente não é verdadeiro, porque os elétrons no estado iônico se reorganizarão ligeiramente após a ionização para estabelecer um novo mínimo de energia (reorganização de elétrons).⁸²

A quantidade, a qual é medida no espectro fotoeletrônico é a energia de ionização, que corresponde à diferença em energia entre a molécula no estado iônico e no estado neutro. A aproximação de Koopman surge do envolvimento dos orbitais, sendo numa análise final, uma construção teórica imperfeita. Entretanto, é muito útil porque mostra que as medidas de energias de ionização no espectro fotoeletrônico dão uma representação direta do diagrama de orbitais moleculares da molécula, e por isso é válido.⁸²

A espectroscopia fotoeletrônica, em combinação com cálculos teóricos da química quântica, permite prever as principais interações de orbitais moleculares entre grupos funcionais de uma molécula.^{83,84} Como a extensão de uma interação estereoeletrônica pode variar com a conformação da molécula, o conhecimento sobre a estrutura geométrica é essencial para a interpretação dos espectros.⁸⁴ Dessa forma, a técnica de espectroscopia fotoeletrônica pode ser usada em análises conformacionais de moléculas orgânicas que apresentam interações de orbitais, cuja extensão destas depende de um ângulo diedro. O método é particularmente útil para compostos contendo pares de elétrons vicinais ou sistemas π . Em muitos casos, complementa métodos convencionais de análises conformacionais.⁶⁶

A análise conformacional por este método é baseada sobre a validade do teorema de Koopman ou aproximação de Koopman, assim como sobre a possibilidade de atribuir inequivocamente as bandas de ionização observadas para orbitais específicos e distintos.⁶⁶

São inúmeros os estudos relatados envolvendo a aplicação do método de espectroscopia fotoeletrônica. Em estudos das estruturas eletrônicas de alguns propenos 3-monossustituídos, as variações observadas nas energias de ionização dos orbitais moleculares π foram explicadas sob os conceitos de interações de ressonância (π, σ) e efeito indutivo do substituinte.^{2,40,85}

Da análise dos espectros fotoeletrônicos dos compostos alílicos 3-halossustituídos ($X = F, Cl, Br$ e I), Schmidt e Schweig² demonstraram que a estabilidade dos orbitais $\pi_{C=C}$ depende da interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ e do efeito indutivo do substituinte X . Sendo que, a interação hiperconjugativa desestabiliza o orbital $\pi_{C=C}$ (combinação antiligante $\pi-CH_2X$) e o efeito indutivo estabiliza $\pi_{C=C}$.

Estes compostos existem em equilíbrio entre as formas *s-cis* e *gauche*, entretanto, devido a diferentes populações das duas formas, somente o confômero *gauche*, o mais abundante, pode ser observado no espectro fotoeletrônico.² Neste confômero ocorrem duas interações hiperconjugativas envolvendo as ligações C-X e C-H ($\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ e $\sigma_{C-H}/\pi^*_{C=C}$, respectivamente), enquanto que na forma *s-cis* somente ligações C-H estão envolvidas.

Dos resultados obtidos (Tabela 4),² para os compostos com cloro, bromo e iodo, o orbital $\pi_{C=C}$ é desestabilizado com relação ao etileno principalmente pelo efeito hiperconjugativo, enquanto que para o derivado com flúor o orbital $\pi_{C=C}$ é estabilizado particularmente pelo alto efeito indutivo do átomo de flúor. Entretanto, os dois tipos de efeitos não podem ser separados para compostos alílicos. Deste estudo² também foi proposto o poder de hiperconjugação da ligação C-X, na seguinte ordem: $C-F < C-Cl \approx C-H < C-Br < C-I$.

Da análise dos espectros fotoeletrônicos do propeno e de outros propenos 3-sustituídos ($X = NH_2, SH$ e OH), Katrib e Rabalais⁸⁵ propuseram que no propeno ocorre interação hiperconjugativa (ressonância) entre os orbitais σ_{C-H} do grupo metila e o orbital $\pi_{C=C}$. Como o orbital σ_{C-H} é o mais estável, o orbital $\pi_{C=C}$ adquire caráter antiligante e é desestabilizado, enquanto que o orbital σ_{C-H} do grupo metila é estabilizado. Como o grupo metila também exerce efeito indutivo doador de elétrons, este é no mesmo sentido que o efeito de hiperconjugação, resultando em um orbital $\pi_{C=C}$ de baixa energia.

Dos dados obtidos para a primeira e segunda energia de ionização (EI_1 e EI_2), conforme Tabela 4, em 3-aminopropeno e 1-tiolpropeno os orbitais $\pi_{C=C}$ são inerentemente mais estáveis que os orbitais não ligantes, n_N e n_S , respectivamente.

Como resultado da interação de ressonância ($n_X/\pi_{C=C}$) que desestabiliza o orbital n_X e estabiliza o orbital $\pi_{C=C}$. O efeito indutivo do átomo de nitrogênio em 3-aminopropeno também estabiliza o orbital $\pi_{C=C}$ e desestabiliza o orbital n_N . Dessa forma, os efeitos de ressonância e indutivo para o 3-aminopropeno são na mesma direção.

Tabela 4 – Energias de ionização vertical em eV (tipo de orbital molecular) do propeno e de propenos 3-substituídos ($H_2C=CHCH_2X$).^{2,85}

X	El ₁	El ₂
H	9,88 ($\pi^{*}_{C=C}$)	-
F	10,56 ($\pi_{C=C}$)	12,55 (σ_{C-F})
Cl	10,34 ($\pi_{C=C}$)	11,23 (n_{Cl})
Br	10,18 ($\pi_{C=C}$)	10,47 (n_{Br})
I	9,30 (n_I)	9,75 ($\pi_{C=C}$)
NH ₂	9,44 (n^{*}_N)	10,04 ($\pi^{*}_{C=C}$)
SH	9,25 (n^{*}_S)	10,05 ($\pi^{*}_{C=C}$)
OH	10,16 ($\pi^{*}_{C=C}$)	10,93 (n^{*}_O)

No álcool alílico (2-propen-1-ol) o principal efeito é a influência indutiva da eletronegatividade do átomo de oxigênio, resultando na estabilização do orbital $\pi_{C=C}$. Interações de ressonância são muito pequenas devido a grande diferença de energia entre os orbitais $\pi_{C=C}$ e n_O .⁸⁵

Turchaninov e Mirskova⁴⁰ fizeram objeções a estas conclusões, ao considerarem que: os níveis de deslocamentos nos potenciais de ionização (energias de ionização) da amina e mercaptana alílicas são relativamente pequenos com relação aos correspondentes compostos modelos; e que os derivados alílicos estudados não são únicos conformacionalmente. Esses compostos exibem isomerismo rotacional, e refletindo sobre a essência de interações do tipo 1,3 o máximo de mistura dos orbitais n_X e $\pi_{C=C}$ deveria ocorrer na forma *s-cis*. Nos conformêros *gauche* pode mudar para interações do tipo 1,2- com a mistura dos orbitais σ_{C-X} e $\pi_{C=C}$.

Dos dados de medidas de energias de ionização relatados, e cálculos semi-empíricos (AM1), Turchaninov e Mirskova⁴⁰ analisaram a estabilidade dos rotâmeros de uma série de propenos 3-monossustituídos (X = F, Cl, Br, NH₂, OH, OCH₃, SH e SCH₃). Por correlação das medidas de energias de ionização com os momentos de

dipolo dos grupos substituintes, e pelo particionamento da energia total do sistema molecular em energia de ressonância e eletrostática, os autores demonstraram que o efeito indutivo é o principal fator na estabilização do orbital $\pi_{C=C}$ dos derivados alílicos estudados, exceto para o brometo alílico no qual ocorre interação de ressonância adicional. Também foi concluído que os rotâmeros energeticamente desfavorecidos são desestabilizados principalmente por interações eletrostáticas.

Estudos envolvendo análise conformacional de compostos carbonílicos α -heterossustituídos, por espectroscopia fotoeletrônica, entre eles as propanonas,⁸⁶ as quais assemelham-se quanto a geometria molecular com os compostos metálicos, que são objetos deste estudo, as *N,N*-dietilacetamidas⁸⁷ e os acetatos de metila²⁴ também já foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Prof. Rittner.

Destes estudos, foi concluído que o efeito indutivo do substituinte prevalece sobre acoplamentos através de ligação e através do espaço entre os orbitais n'_O e n_X . Também foi demonstrado que interações do tipo hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=O}$ são o principal fator que governa a estabilidade conformacional.

Os resultados de uma investigação⁸⁸ das estruturas eletrônicas e conformações de acetonas oximas α -heterossustituídas, indicaram que as propriedades das mesmas são governadas principalmente pela mistura dos orbitais dos fragmentos X e C=N e por interações eletrostáticas entre hidrogênio e os átomos eletronegativos. Quando o substituinte X não é um bom doador e acceptor de elétrons (X = F e OCH₃), a preferência conformacional muda, sendo que a estabilidade neste caso pode ser explicada principalmente por fortes interações eletrostáticas.

3.4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) – CONSTANTES DE ACOPLAMENTO ESCALAR HETERONUCLEAR ^{13}C - ^1H ($J_{C,H}$).

3.4.1 – Acoplamento Spin-Spin

A teoria básica fundamental que descreve o acoplamento spin-spin foi desenvolvida por Ramsey, que se fundamenta nas interações magnéticas entre os elétrons e os núcleos atômicos. De acordo com esta teoria a interpretação do

mecanismo de acoplamento spin-spin é baseada sobre três tipos de interações mediadas por elétrons: a interação do momento magnético nuclear com o momento magnético orbital eletrônico, chamado de termo orbital eletrônico; a interação entre o momento magnético nuclear e o momento magnético de spin eletrônico, chamado de termo de spin eletrônico, e a interação termo de contato de Fermi, através do contato direto entre o núcleo e o elétron, que acontece em função da probabilidade de se encontrar o elétron no núcleo atômico ser diferente de zero, chamado de termo de contato. Tanto o termo de contato como o de spin eletrônico são devidos a interações entre os momentos magnéticos originados pelo spin do elétron e do núcleo, com a diferença de que no caso do termo de spin eletrônico a interação é através do espaço, razão pela qual também é chamado de termo dipolar.^{89,90}

Geralmente é aceito que acoplamentos envolvendo hidrogênio são dominados pela interação contato de Fermi.⁹⁰ O mecanismo proposto para esta interação de acoplamento assume que os spins nucleares interagem através de polarização de spins dos elétrons ligantes. Assim, na Figura 17, dois núcleos A e B de spin $I = \frac{1}{2}$ estão sob a influência do campo aplicado B_0 e admite-se que o spin nuclear do núcleo A está orientado paralelo a este campo. O elétron ligante próximo ao núcleo A tende a orientar seu spin antiparalelo ao spin nuclear para favorecer pareamento dos momentos magnéticos. Como resultado, tem-se que o elétron ligante próximo a B se orientará antiparalelo àquele de A, obedecendo assim o princípio de exclusão de Pauli. Isto induz a uma orientação antiparalela do spin nuclear de B. O resultado final é que os spins nucleares A e B são antiparalelos entre si.⁹¹

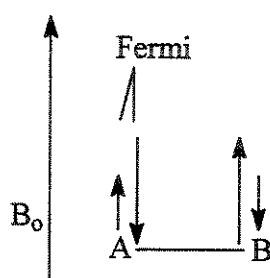


Figura 17 – Mecanismo de transmissão spin-spin C,H diretamente ligado.⁹¹

Somente elétrons em orbitais *s* podem contribuir para o mecanismo de contato de acoplamento de Fermi, já que orbitais *p* possuem um nodo no núcleo. Como o elétron do hidrogênio está alocado em orbital *s*, é necessário considerar que para outros núcleos somente a proporção de um orbital que tem caráter *s* contribui para o acoplamento. Isto levou à definição de uma correlação linear entre a percentagem de caráter *s* do orbital do carbono e o acoplamento a uma ligação $^1J_{C,H}$, conforme a Equação (27).⁹¹

$$\% (C-H) = 0,2 \ ^1J_{C,H} \quad (27)$$

Esta relação funciona bem para hidrocarbonetos, mas tem algumas limitações para moléculas polares, já que não apenas efeitos de hibridização, mas também outros fatores como variações na carga nuclear efetiva contribuem para alterar a constante de acoplamento. No entanto, a relação *J-s* da Eq. (27) serve como fonte empírica de informação de hibridização uma vez conhecida a constante de acoplamento $^{13}C-^1H$ ou para se estimar $^1J_{C,H}$ caso se conheça a percentagem de caráter *s* envolvida.⁹¹

Independente do mecanismo exato de transmissão de informação envolvido no acoplamento spin-spin, a participação dos elétrons pode ser representada de forma vetorial, de acordo com o modelo vetorial de Dirac. O qual fundamenta-se em três princípios: o primeiro é a maior estabilidade do sistema elétron-elétron quando o spin eletrônico é antiparalelo ao spin nuclear, que está de acordo com o termo de contato de Fermi. O segundo é o princípio de exclusão de Pauli, que força os elétrons que ocupam um mesmo orbital a orientarem seus spins antiparalelos. O terceiro é a regra de Hund, que indica que os elétrons de um mesmo átomo que ocupam orbitais ligantes diferentes devem apresentar spins paralelos na situação de menor energia. Considerando estes conceitos, o acoplamento entre dois núcleos com um número variável de ligações químicas entre eles, como mostrado na Figura 18, de acordo com a orientação relativa dos spins nucleares, o estado de menor energia corresponde aos spins antiparalelos quando o número de ligações for ímpar (Figura 18-a). Neste caso, por convenção, se diz que o acoplamento é positivo. Já para núcleos separados por um número par de ligações, o estado de menor energia

corresponde aos dois spins nucleares paralelos, ou seja, com acoplamento negativo. (Figura 18-b).⁸⁹

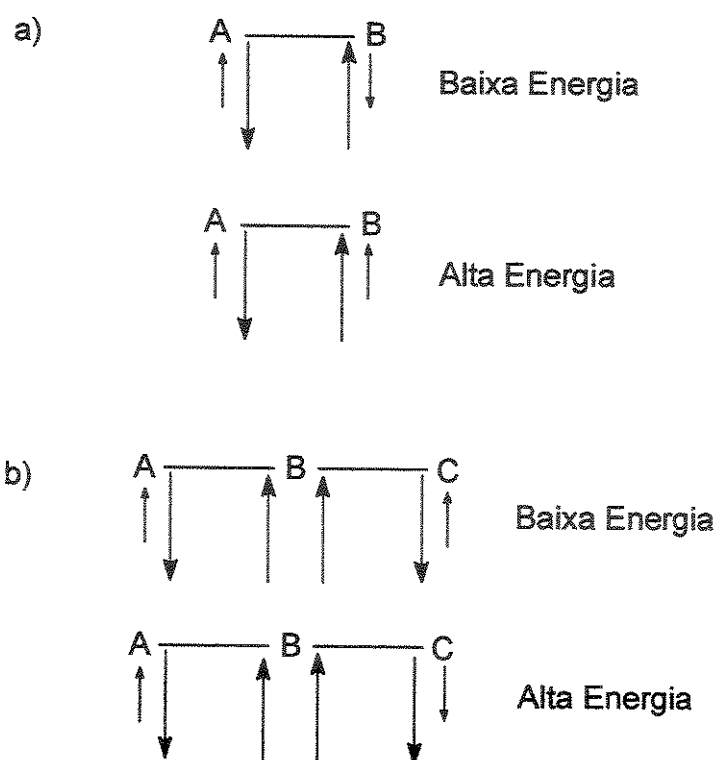


Figura 18 – Orientação relativa dos spins nucleares nos estados de baixa e alta energia.⁸⁹

Evidentemente, o número de elétrons envolvidos no processo é fundamental na transferência de informação. Este por um lado varia de acordo com o número de ligações que separam os núcleos acoplados, e por outro com a ordem destas ligações. Estes dois aspectos devem ser considerados separadamente, pois de certa forma são antagônicos. Por um lado, quanto mais ligações separam os dois núcleos acoplados, maior é a possibilidade das informações serem diluídas no processo, o que leva a uma diminuição de J . Dessa forma, nJ normalmente diminui quando o número de ligações n aumenta. Neste sentido, é importante ressaltar que há exceções a esta regra, principalmente para 2J , pois neste caso podem existir contribuições negativas e positivas para J , o que leva a valores muitas vezes menores que aqueles detectados para 3J .⁸⁹

Por outro lado, o aumento no número de elétrons entre os núcleos acoplados em função do aumento na ordem das ligações leva ao aumento na magnitude da constante de acoplamento. É como se vários canais de transferência de informação núcleo-núcleo trabalhassem em paralelo, garantindo que a informação seja passada com eficiência.

Certamente, quaisquer fatores que influenciam a distribuição eletrônica molecular vão influenciar a constante de acoplamento. É evidente que o acoplamento é profundamente afetado pelo número de ligações que separam os núcleos acoplados, não só no que se refere ao sinal do acoplamento, mas também a magnitude do mesmo. Entretanto, a magnitude de constantes de acoplamento spin-spin pode ser afetada por inúmeros outros fatores, como por exemplo, a conformação e configuração molecular, a ordem das ligações químicas envolvidas na transferência de informação, a hibridização e a eletronegatividade dos átomos acoplados, dos átomos ligados aos núcleos acoplados e dos núcleos que participam das ligações por onde se transfere a informação, etc.⁸⁹

Existe uma gama imensa de estudos envolvendo constantes de acoplamento tanto homonuclear como heteronuclear para diversos núcleos. Porém, tendo em vista que o presente estudo envolve somente constantes de acoplamento heteronuclear ^{13}C - ^1H ($J_{\text{C,H}}$) apenas estas serão aqui abordadas.

3.4.2 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H a uma Ligação, $^1J_{\text{C,H}}$

Durante as últimas décadas vem ocorrendo um importante aumento no uso de constantes de acoplamento $^1J_{\text{C,H}}$ em estudos conformacionais de compostos biologicamente importantes.⁹²

Historicamente, os valores experimentais de $^1J_{\text{C,H}}$ tem sido interpretados em termos da hibridização dos orbitais do carbono em ligações C-H. Com base na idéia de que o termo de contato é predominantemente responsável por interações C-H, Muller e Pritchard⁹³ propuseram uma relação linear (Eq. 28) entre $^1J_{\text{C,H}}$ e a fração do caráter s (s_c).

$$^1J_{\text{C,H}} = 500 s_c \text{ (Hz)} \quad (28)$$

A interpretação desta relação tem sido objeto de muita controvérsia. Desde então, surgiram numerosas propostas de correlações lineares modificadas tratando da hibridização. Outros fatores de possível importância em determinar constantes de acoplamento, levando em conta as eletronegatividades, carga nuclear efetiva e polaridade da ligação, são extensivamente discutidos na literatura. Em hidrocarbonetos, nos quais estes fatores não são esperados variar de uma molécula para outra, o modelo simples de Müller e Pritchard geralmente é aceito como válido.⁹⁰ Entretanto, em outros sistemas a magnitude de constantes de acoplamento $^1J_{C,H}$ pode ser afetada por inúmeros outros fatores.

Dentre esses fatores, podemos citar os efeitos dos substituintes. Um substituinte X pode afetar $^1J_{C,H}$ por provocar alterações geométricas, modificações na densidade de carga do núcleo envolvido, polarização da ligação C-H por campos elétricos através do espaço, e efeitos indutivos e conjugativos. Em geral, verifica-se um aumento na magnitude do acoplamento ($^1J_{C,H}$) do carbono diretamente substituído com o aumento da eletronegatividade de X. A não aditividade é atribuída principalmente à mudanças na geometria da molécula.⁹⁴

Existem principalmente seis importantes efeitos que definem a dependência angular de acoplamentos $^1J_{C,H}$. (i) Quando a correspondente ligação C-H está em posição α - a um sistema eletrônico π , como por exemplo em peptídios, a interação hiperconjugativa ($C_{\alpha}-H$) $\rightarrow \pi^*$ leva a um decréscimo no correspondente acoplamento $^1J_{C_{\alpha},H}$. (ii) Interações de delocalização em um orbital antiligante σ^*_{C-H} também levam a um decréscimo no respectivo acoplamento $^1J_{C,H}$. (iii) Outras interações de delocalização da ligação C-H, diferentes da que ocorre em (i), também levam a um decréscimo no correspondente acoplamento $^1J_{C,H}$. Por exemplo, interações do tipo (C-H) $\rightarrow \sigma^*$, as quais são importantes quando as ligações C-H e σ estão em relação *trans* e σ^* é um orbital antiligante bom aceptor de elétrons. (iv) O efeito eletrostático de um grupo espacialmente próximo à ligação C-H, o correspondente efeito depende da direção da componente de campo elétrico em torno da ligação C-H. (v) Os ângulos interligação envolvendo a ligação C-H acoplado. (vi) A sensibilidade de acoplamentos $^1J_{C,H}$ à orientação de um par de elétrons de um heteroátomo em

posição α - a ligação C-H, i. e. o efeito Perlin o qual em muitos exemplos é o mais importante destes seis efeitos.⁹²

A existência do efeito Perlin na RMN é remanescente de um efeito no infravermelho, conhecido como bandas de Bohlmann. Toda a origem tem sido previamente explicada pela teoria da perturbação de orbitais moleculares em termos dos efeitos dos pares de elétrons sobre comprimentos, forças e reatividades químicas de ligações C-H vicinais.⁹⁵

O efeito Perlin foi primeiramente proposto por Perlin e Casu⁹⁶ ao descobrirem que existe uma diferença de aproximadamente 10 Hz entre $^1J_{C_1,H_{eq}}$ e $^1J_{C_1,H_{ax}}$ dos centros anoméricos de α - e β -D-glucopiranoses, respectivamente. No anômero α o hidrogênio ligado ao C_1 está em posição *equatorial* e apresenta maior constante de acoplamento $^1J_{C_1,H_{eq}}$. É conhecido que a ligação C_1 -H *axial* no anômero β é de maior comprimento e mais fraca que a ligação C_1 -H *equatorial* no anômero α , como consequência de uma presumível interação estereoeletrônica entre o orbital n dos pares de elétrons do oxigênio e o orbital antiligante (σ^*_{C-H}) da ligação C-H *axial*. Desde que o termo contato de Fermi é o mecanismo dominante para acoplamentos de núcleos diretamente ligados, a magnitude do acoplamento $^1J_{C,H}$ deve variar inversamente com o comprimento da ligação C-H.⁹²

As observações originais de Perlin e Casu foram rapidamente estendidas pelos mesmos e subseqüentemente por muitos outros pesquisadores. Assim, o efeito Perlin é conhecido existir em uma série de outras moléculas cíclicas e acíclicas.^{95,97,98}

O efeito da orientação de um par de elétrons de um heteroátomo sobre constantes de acoplamento é um fenômeno muito bem conhecido, e largamente usado para obter informações configuracionais e conformacionais.⁹⁹ Contatos do tipo C-H....X, onde X é um átomo eletronegativo, são conhecidos em alguns casos causar um aumento no correspondente acoplamento $^1J_{C,H}$. Por exemplo, em éteres heteroarilvinílicos a interação de proximidade C-H...O foi encontrado causar um aumento de ~6-7 Hz no correspondente acoplamento $^1J_{C,H}$. Este tipo de contato C-H....X é atribuído como ligação de hidrogênio, e pode envolver importante transferência de carga assim como interações eletrostáticas. Já é conhecido há

muito tempo que campos elétricos podem afetar acoplamentos $^1J_{C,H}$, a magnitude do efeito dependendo da componente do campo elétrico ao longo da respectiva ligação C-H. Se a componente do campo elétrico em torno da ligação C-H está na direção do átomo de carbono para o de hidrogênio, causa um ligeiro encurtamento no comprimento da ligação C-H, enquanto que um campo elétrico oposto causa um aumento no comprimento da ligação C-H. Por outro lado, interações de transferência de carga em um orbital antiligante σ^*_{C-H} , causam um ligeiro aumento no comprimento da correspondente ligação C-H.⁹²

Afonin e col.¹⁰⁰⁻¹⁰² investigaram o efeito da interação específica C-H...X sobre constantes de acoplamento $^{13}C-^1H$ a uma ligação ($^1J_{C,H}$), em uma série de compostos vinil-heterocíclicos. Estes autores concluíram que, interações intramoleculares específicas C-H...X, caracterizadas como uma fraca ligação de hidrogênio, causam um aumento substancial no acoplamento $^1J_{C,H}$, da correspondente ligação C-H onde o átomo de hidrogênio participa da interação.

Como exemplo, foi realizado um estudo teórico¹⁰² do composto 2-vinilpiridina, no qual foram calculadas as constantes de acoplamento $^1J_{C_{\beta},H_B}$ e $^1J_{C_{\beta},H_A}$ do carbono vinílico, esta última em função da distância $r(N...H_A)$, por girar a ligação C_2-C_{α} . Este composto ocorre como uma mistura dos conformêros *s-trans* e *s-cis* considerando o átomo de nitrogênio com relação ao grupo vinílico (Figura 19).

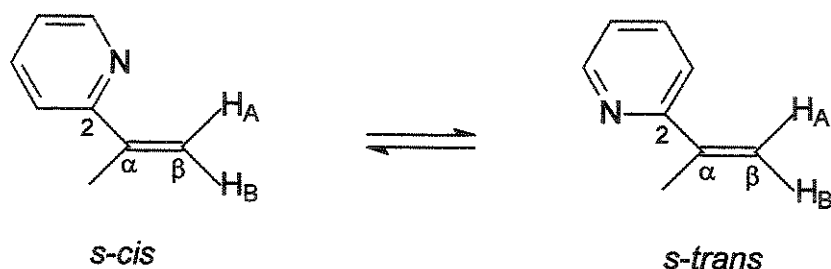


Figura 19 – Conformêros de 2-vinilpiridina.¹⁰²

Dos resultados obtidos (Tabela 5), os valores de $^1J_{C_{\beta},H_A}$ e $^1J_{C_{\beta},H_B}$ para as duas conformações, diferem significativamente. O valor de $^1J_{C_{\beta},H_A}$ do conformêro *s-cis* é

6 Hz maior, e o de $^1J_{C_\beta, H_B}$ é 7 Hz menor que os correspondentes valores para o conformero *s-trans*.

Para o conformero *s-cis*, no qual há a proximidade do par de elétrons do nitrogênio com H_A , é observado um aumento no valor de $^1J_{C_\beta, H_A}$ e, simultaneamente um decréscimo em $^1J_{C_\beta, H_B}$. Os valores experimentais de $^1J_{C_\beta, H_A}$ e $^1J_{C_\beta, H_B}$ são de 155,5 e 160,3 Hz, respectivamente. Neste caso, correspondem a valores médios para o equilíbrio *s-cis* e *s-trans*, no qual o efeito de proximidade $C-H_A \cdots N$ manifesta-se somente em parte.¹⁰²

Tabela 5 – Constantes de acoplamento $^1J_{C_\beta, H_A}$ e $^1J_{C_\beta, H_B}$ de 2-vinilpiridina com a dependência da distância $r(N \cdots H_A)$.¹⁰²

Conformero	$^1J_{C,H}$ (Hz)			$r(N \cdots H_A)$ (Å)
	$^1J_{C_\beta, H_A}$	$^1J_{C_\beta, H_B}$	$-\Delta J$	
<i>s-cis</i>	169,2	144,0	25,2	2,56
	166,8	146,7	20,1	2,61
	164,5	149,2	15,3	2,66
	163,1	150,8	12,3	2,69
<i>s-trans</i>	163,3	151,3	12,0	

Em propenos, as constantes de acoplamento $^1J_{C,H}$ do grupo etilênico também podem ser afetadas pela substituição por grupos alquila. Dubs e von Philipsborn¹⁰³ estudaram constantes de acoplamento $^{13}C-^1H$ em propenos, obtendo $^1J_{C_1, H_A} = 153$ Hz e $^1J_{C_1, H_B} = 157$ Hz para o propeno, sendo o acoplamento com o hidrogênio (H_B) em relação *trans* com o grupo metila, maior que o acoplamento com o hidrogênio (H_A) em relação *cis*, conforme já havia sido observado por Nicholas e col.¹⁰⁴

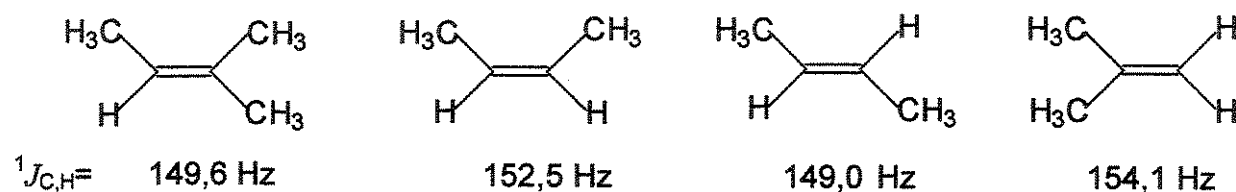


Figura 20 – Propenos metil substituídos.¹⁰³

Devido a aditividade observada pelo efeito do grupo metila na magnitude de $^1J_{C,H}$ nestes compostos, Dubs e von Philipsborn,¹⁰³ propuseram o uso de incrementos para o grupo metila nas posições *gem*, *cis* e *trans* em relação a ligação C-H, obtendo $^1J_{gem-Me} = -4,5$ Hz, $^1J_{trans-Me} = 0,6$ Hz e $^1J_{cis-Me} = -2,9$ Hz. Estes incrementos possibilitam a previsão de valores de $^1J_{C,H}$ em alcenos metil substituídos (Figura 20).

Com relação ao primeiro efeito citado para a dependência angular, quando uma ligação C-H está em posição α - a um sistema eletrônico π , é possível uma interação hiperconjugativa $(C_\alpha-H) \rightarrow \pi^*$. O correspondente acoplamento $^1J_{C_\alpha,H}$ é esperado ser dependente de φ , o ângulo entre a ligação $C_\alpha-H$ e o plano definido pelo esqueleto σ do sistema eletrônico π .⁹²

Através de estudos teóricos⁹² este efeito foi avaliado para acetaldeído, fluoracetaldéido e propeno como compostos modelos (Figura 21). Foi calculada a dependência do termo contato de Fermi de $^1J_{C_\alpha,H_2}$ versus ângulo diedro φ , com a rotação da ligação simples entre o C_α e o carbono do sistema π .

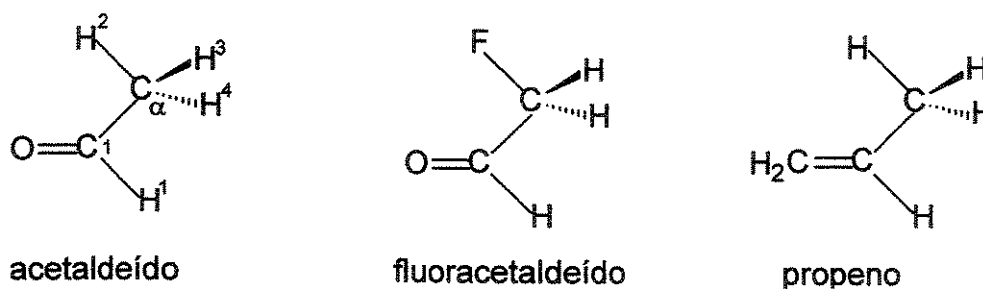


Figura 21 – Acetaldeído, fluoracetaldéido e propeno.

Para o acetaldeído, o maior acoplamento $^1J_{C_\alpha,H_2}$ foi encontrado para $\varphi = 0^\circ$, que corresponde à conformação em que $C_\alpha-H_2$ está eclipsada ao sistema carbonílico (*cis*), e o menor valor de $^1J_{C_\alpha,H_2}$ quando $\varphi \cong 120^\circ$. Este decréscimo é consistente com a dependência da interação hiperconjugativa $(C_\alpha-H_2) \rightarrow \pi^*$, pois quando $C_\alpha-H_2$ está em torno de 120° fora do plano do sistema eletrônico π , há uma melhor orientação dos orbitais envolvidos e a interação é mais efetiva. Também foi observada uma marcada assimetria para $^1J_{C_\alpha,H_2}$ quando $\varphi = 0^\circ$ e $\varphi = 180^\circ$, provavelmente devido à influência de outras interações, como eletrostáticas.

Para avaliar quanto são diferentes os efeitos sobre $^1J_{C_\alpha, H_2}$ devidos a interações hiperconjugativas $(C_\alpha-H_2) \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $(C_\alpha-H_2) \rightarrow \pi^*_{C=C}$, envolvendo um grupo carbonílico e um vinílico respectivamente, foi realizado o estudo do propeno.⁹² As principais características observadas para ambos acetaldeído e propeno foram similares, exceto que a diferença entre o maior valor de $^1J_{C_\alpha, H_2}$ ($\varphi = 0^\circ$) e o menor valor ($\varphi = 120^\circ$) é muito maior para o acetaldeído (~12 Hz) que para o propeno (~2 Hz). Este comportamento é consistente com o maior poder de aceptor de elétrons do orbital antiligante $\pi^*_{C=O}$ que do $\pi^*_{C=C}$.

O fluoracetaldéído foi usado como composto modelo para avaliar o quanto um grupo eletronegativo ligado ao C_α afeta a dependência angular do acoplamento $^1J_{C_\alpha, H_2}$. Os resultados quando comparados com os do respectivo composto não substituído, mostraram que o maior valor de $^1J_{C_\alpha, H_2}$, o qual corresponde a conformação eclipsada ($\varphi = 0^\circ$), é muito maior para o fluoracetaldéído, em concordância com o esperado efeito do substituinte flúor sobre $^1J_{C_\alpha, H_2}$. Por outro lado, o decréscimo na magnitude do mesmo acoplamento devido à interação hiperconjugativa $(C_\alpha-H_2) \rightarrow \pi^*$ é menor no composto substituído, o que pode ser explicado pela simples teoria da perturbação de orbitais moleculares. Desde que o substituinte flúor em C_α causa um aumento no caráter s das duas ligações $C_\alpha-H$, estas se tornam doadoras de elétrons mais fracas diminuindo desta forma, a intensidade da interação hiperconjugativa.⁹²

3.4.3 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - 1H Geminal, $^2J_{C,H}$.

Constantes de acoplamento a duas ligações, também chamadas geminais ($^2J_{C,H}$), geralmente tem limitada aplicação em análise estereoquímica, devido aos pequenos valores absolutos e a ausência de uma clara dependência sobre os parâmetros estruturais.^{69,105}

Podem ser observados valores típicos, que variam na faixa de +20 à -10 Hz, exceto em casos especiais de aldeídos e acetilenos que podem ocorrer valores nas

faixas de +20 à +40 e +40 à +65 Hz, respectivamente.¹⁰⁶ Entretanto, em geral os valores absolutos de $^2J_{C,H}$ são pequenos.

A magnitude de acoplamentos geminais $^{13}C-^1H$ ($^2J_{C,H}$) pode ser correlacionada com vários parâmetros estruturais, como ângulos e comprimentos de ligações e efeitos de substituintes, entretanto muitas destas correlações são de limitada importância prática.¹⁰⁷ Observa-se também uma grande dependência com a hibridização.

Vögeli e col.¹⁰⁶ investigaram o efeito do substituinte em etilenos mono- di- e trissubstituídos, com o objetivo de aplicar estas constantes de acoplamento em atribuições configuracionais. Neste estudo, as constantes de acoplamento geminal foram discutidas em termos de dois caminhos de acoplamentos, I e II (Figura 22), com vários substituintes em três diferentes posições em ambos os fragmentos.

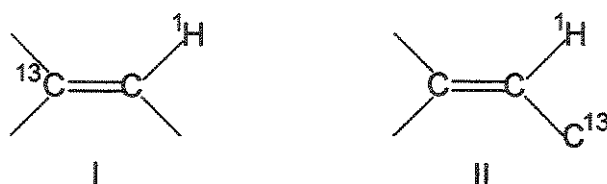


Figura 22 – Caminhos de acoplamento $^2J_{C,H}$ I e II em propenos substituídos.¹⁰⁶

Os fatores estruturais que determinam estes acoplamentos foram racionalizados em termos dos efeitos da eletronegatividade dos substituintes em posições α - e β -, pares de elétrons não ligantes adjacentes a ligações π e alterações nos ângulos das ligações. Foi observado que a influência de um substituinte eletronegativo no carbono α é fortemente dependente da conformação, ou seja, da orientação relativa do substituinte X. Um incremento positivo foi observado para um arranjo *trans*, enquanto que para um arranjo *cis* foi observado um incremento negativo no valor de $^2J_{C,H}$.

Para acoplamentos $^2J_{C,H}$ através do caminho I, foram determinados parâmetros aditivos para efeitos de substituintes. O uso de parâmetros aditivos para cálculo de $^2J_{C,H}$ de etilenos di- e trihalogenados já havia sido aplicado por Weigert e Roberts.¹⁰⁸

Em sistemas em que o acoplamento $^2J_{C,H}$ envolve uma ligação C-H em posição α - a um sistema eletrônico π , como um grupo carbonílico ($^1H-C-^{13}C=O$), o respectivo acoplamento também apresenta uma dependência angular sobre a conformação. De um estudo teórico⁹² de acetaldeído (Figura 23), no qual foi avaliado o termo contato de Fermi em função do ângulo diedro (φ) formado pela ligação $C_\alpha-H_2$ e o sistema π , pela rotação da ligação simples C_1-C_α , foi observado um máximo de contribuição positiva para o acoplamento $^2J_{C_1,H_2}$ para o arranjo *antiperiplanar* e um máximo de contribuição negativa quando a ligação $C_\alpha-H_2$ está perpendicular ao plano carbonílico. O que foi atribuído devido a uma interação hiperconjugativa entre os orbitais moleculares $\sigma_{C_\alpha-H_2} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Para o arranjo *cis*, onde o ângulo diedro φ entre a ligação $C_\alpha-H_2$ e o sistema π é zero, também foi observada uma contribuição negativa, neste caso, a ligação $C_\alpha-H_2$ está em posição *trans* com relação à ligação C_1-H_1 , e nesta conformação as interações hiperconjugativas $\sigma_{C_\alpha-H_2} \rightarrow \sigma^*_{C_1-H_1}$ e $\sigma_{C_1-H_1} \rightarrow \sigma^*_{C_\alpha-H_2}$ são mais fortes. Assim, os resultados podem ser entendidos como uma competição de vários efeitos, dois deles são os seguintes efeitos opostos: quando aumenta o ângulo diedro φ ocorre uma inibição da interação $\sigma_{C_\alpha-H_2} \rightarrow \sigma^*_{C_1-H_1}$ e conseqüentemente repassa para a interação hiperconjugativa $\sigma_{C_\alpha-H_2} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Também deve ser considerado que outros fatores, além da dependência do ângulo de torção podem ser operativos.⁹²

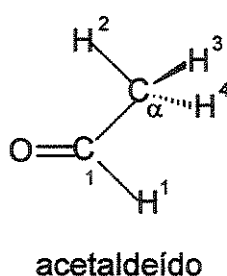


Figura 23 – Acetaldeído.

Este comportamento também já foi observado de dados medidos para outros vários sistemas, incluindo sistemas conformacionalmente livres e rígidos. Parella e col.⁶⁹ estudaram as constantes de acoplamento $J_{C,H}$ em uma série de compostos

rígidos, entre eles derivados *t-Bu*-cicloexanos, norbornanos e adamantanos, e os resultados obtidos para $^2J_{C,H}$ são concordantes com o estudo teórico do acetaldeído. Como exemplo, na Figura 24 em 4-*eq-t-Bu*-cicloexanona $^2J_{C_1,H_{eq}} = -6,7$ Hz ($\varphi \cong 0^\circ$) e $^2J_{C_1,H_{ax}} = -5,6$ Hz ($\varphi \cong 120^\circ$). Deste estudo,⁶⁹ também foi proposto que em sistemas $C=^{13}C-C-^1H$ e $O=^{13}C-C-^1H$, os respectivos acoplamentos podem ser resultantes de dois mecanismos de transmissão independentes. O mecanismo de elétrons σ e o mecanismo de elétrons π resultante da interação hiperconjugativa $\sigma_{C_\alpha-H}/\pi^*$, sendo que é o ângulo diedro definido pela ligação $C_\alpha-H$ alílica e o sistema π quem governa qual dos dois mecanismos é o dominante.

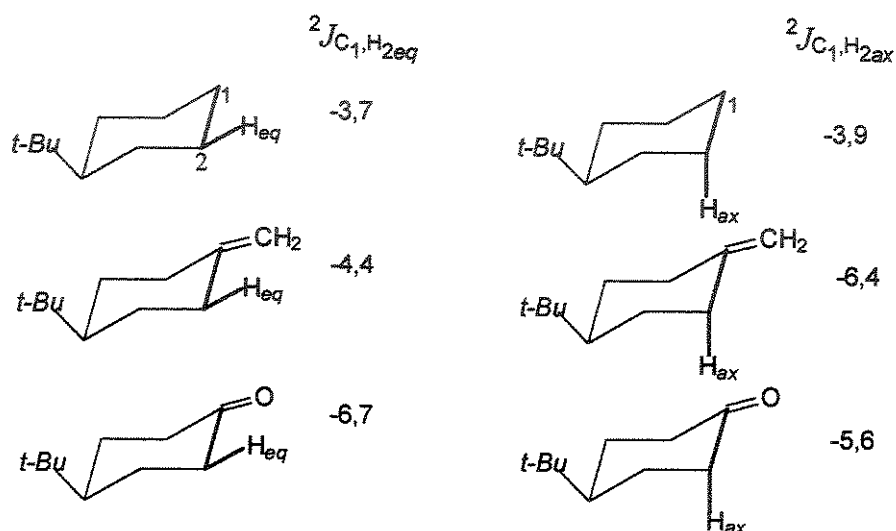


Figura 24 – Constantes de acoplamento (Hz) $^2J_{C_1,H_{2ax}}$ e $^2J_{C_1,H_{2eq}}$ de derivados 4-*t-Bu*-cicloexanos.⁶⁹

Em um fragmento $^1H-C_\beta-^{13}C_\alpha-X$ de sistemas saturados, onde o carbono envolvido no caminho do acoplamento tem um substituinte eletronegativo (X) em posição α -, o correspondente acoplamento $^2J_{C_\alpha,H}$ depende da eletronegatividade de X e da orientação relativa dos núcleos do substituinte X e do hidrogênio acoplado, definido pelo ângulo diedro φ_1 . Neste caso, dois fatores devem ser considerados: (i) a eletronegatividade de X e (ii) o efeito do par de elétrons não ligantes de X. Uma grande contribuição positiva para $^2J_{C_\alpha,H}$ é esperada para uma conformação antiperiplanar ($\varphi_1 = 180^\circ$) e uma menor contribuição negativa para uma disposição

sinclinal ($\varphi_1 = 0^\circ$) do substituinte X. Isto tem sido citado e aplicado como uma regra geral.^{69,92,105}

Quando o substituinte X está em posição β - ($^1\text{H}-\text{C}_\beta(\text{X})-^{13}\text{C}_\alpha$) com relação o caminho do acoplamento, o efeito da eletronegatividade de X leva a contribuições positivas sobre $^2J_{\text{C}_\alpha\text{H}}$.⁶⁹

Para sistemas $^1\text{H}-\text{C}-^{13}\text{C}-\text{C}-\text{X}$ e $^1\text{H}-\text{C}(\text{C}-\text{X})-^{13}\text{C}$, (onde X pode ser um heteroátomo ou um grupo carbonílico), nos quais o substituinte X não está diretamente ligado a carbonos envolvidos no caminho do acoplamento, o efeito sobre $^2J_{\text{C}_\alpha\text{H}}$ é mínimo, mas a possibilidade de interações através do espaço aumenta, e em determinados casos podem ser observadas variações significativas.⁶⁹

3.4.4 – Constantes de Acoplamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ Vicinal, $^3J_{\text{C,H}}$.

Das constantes de acoplamento heteronuclear $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, a constante de acoplamento vicinal ($^3J_{\text{C,H}}$) em geral é a mais utilizada para a elucidação estrutural de moléculas orgânicas e bio-orgânicas saturadas. Como no caso do acoplamento $^1\text{H}-^1\text{H}$ ($^3J_{\text{H,H}}$), a importância de $^3J_{\text{C,H}}$ em análises estereoquímicas se deve principalmente à dependência tipo Karplus de $^3J_{\text{C,H}}$ sobre o ângulo torcional Φ ($^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$) entre os átomos acoplados.^{68,71,105}

A dependência de $^3J_{\text{C,H}}$ sobre o ângulo diedro Φ , incluindo efeitos de substituintes, foi intensivamente estudada por vários autores. Com base em dados obtidos para compostos cíclicos rígidos, Aydin e Günther¹⁰⁹ propuseram uma expressão qualitativa para a dependência de $^3J_{\text{C,H}}$ sobre o ângulo diedro em hidrocarbonetos saturados. Em tais sistemas, o efeito de sobreposição dos orbitais de ligações σ é o fator dominante a ser considerado, e valores máximos de $^3J_{\text{C,H}}$ são esperados para ângulos diedros de aproximadamente 0° e 180° , e mínimo para $\Phi \cong 90^\circ$.

Entretanto, em sistemas insaturados, onde elétrons π estão envolvidos na transmissão do acoplamento, não há uma relação tipo Karplus da dependência de $^3J_{\text{C,H}}$ com o ângulo torcional Φ . Conseqüentemente, esta constante de acoplamento

$^3J_{C,H}$ deixa de ser um parâmetro útil em análises conformacionais de sistemas insaturados.

Um estudo sistemático de $^3J_{C,H}$ em etilenos substituídos, foi feito por Vögeli e von Philipsborn,¹¹⁰ ressaltando vários parâmetros estruturais, como a ordem da ligação π , ângulo torcional, eletronegatividade do substituinte e efeitos estereoespaciais na variação do acoplamento vicinal. Deste estudo, foi atribuído que em um fragmento $^{13}C-C=C-^1H$, o acoplamento $^3J_{C,H}$ *trans* geralmente é maior que o acoplamento *cis*, da mesma forma que em sistemas equivalentes $^1H-^1H$, sendo que esta desigualdade pode ser utilizada como critério em análises de isômeros configuracionais de alcenos substituídos.¹¹⁰

Para este tipo de acoplamento ($^{13}C-C=C-^1H$), a orientação da ligação π não influencia na magnitude, devido a coplanaridade do sistema como um todo. Entretanto, em outros sistemas como $^{13}C=C-C-^1H$, a orientação da ligação π é um fator essencial a ser considerado.⁶⁸

De estudos teóricos¹¹¹ e experimentais⁶⁸ foi proposto a quebra da relação de Karplus para o sistema heteronuclear $^{13}C=C-C-^1H$, considerando que o acoplamento do mesmo resulta de dois mecanismos de transmissão independentes, e que o ângulo diedro definido pela geometria das ligações envolvidas governa qual dos dois mecanismos é dominante. Se $\Phi \cong 0$ ou 180° , o mecanismo de elétrons σ opera como em análogos sistemas saturados, com contribuições máximas em torno de 5-7 Hz. Por outro lado, quando $\Phi \cong 90^\circ$ predomina o mecanismo de elétrons π , resultante da interação entre os orbitais π da dupla ligação e os orbitais σ da ligação alílica C-H, com contribuições máximas em torno de 5 Hz para acoplamento livre de efeitos de substituintes.⁶⁸

Os efeitos da natureza, posição e orientação dos substituintes ao longo do caminho do acoplamento em sistemas $^{13}C=C-C-^1H$, também devem ser considerados como em análogos sistemas saturados.⁶⁸

Em sistemas saturados, de estudos teóricos^{71,105,111,112} e experimentais,^{69,105} tem sido comprovado que para uma substituição em posição α - ($X-^{13}C_\alpha-C_\beta-C_\gamma-^1H$), a magnitude de $^3J_{C,H}$ depende principalmente do ângulo diedro entre os átomos acoplados, Φ ($^{13}C_\alpha-C_\beta-C_\gamma-^1H$), da orientação do substituinte X em C_α -, φ_α ($X-^{13}C_\alpha-C_\beta-$

C_γ), e da eletronegatividade (χ) de X. Se $\varphi_\alpha < 60^\circ$, $^3J_{C_\alpha,H}$ diminui com o aumento da eletronegatividade, enquanto que para $\varphi_\alpha \cong 180^\circ$ há uma contribuição positiva para $^3J_{C_\alpha,H}$, alcançando maiores valores quando $\Phi = 180^\circ$, e os efeitos são negligenciáveis quando φ_α ou Φ são em torno de 90° . A amplitude do efeito da orientação de X aumenta com o aumento da eletronegatividade do substituinte.

A magnitude de $^3J_{C,H}$ também é influenciada por outros fatores estruturais considerados secundários, tais como, alterações geométricas, substituintes em posições β - e γ -, interações estereoeletrônicas, etc.⁷¹

O efeito do substituinte em posições β - ($^{13}C_\alpha-C_\beta(X)-C_\gamma-^1H$) e γ - ($^{13}C_\alpha-C_\beta-C_\gamma(X)-^1H$) no acoplamento vicinal, mostra uma forte dependência sobre o ângulo diedro (Φ) entre os átomos acoplados, sendo geralmente muito pequena a dependência angular da orientação de X.⁷¹ Normalmente o aumento da eletronegatividade de X em posições β - e γ - leva a um pequeno decréscimo no valor de $^3J_{C_\alpha,H}$, sendo que a extensão do mesmo depende de Φ .^{69,71,113}

Para sistemas $^{13}C_\alpha-(C=O)-C_\gamma-^1H$, nos quais um carbono carbonílico está em posição β - podem ocorrer contribuições negativas mais pronunciadas. Como exemplo, em *t*-Bu-cicloexanona (Figura 24) para o acoplamento $^3J_{C_6,H_{2eq}}$ onde os ângulos diedros Φ ($^{13}C_6-(C=O)-C_2-^1H$) e φ_β ($O=C-C_2-^1H$) são na faixa de ~ 160 - 180° e ~ 0 - 30° , respectivamente, foi observada uma forte contribuição entre -3 e -5 Hz comparado ao respectivo acoplamento em *t*-Bu-cicloexano. Provavelmente devido a efeitos dos pares de elétrons do oxigênio carbonílico.⁶⁹ Com $\varphi_\beta \cong 0$ - 30° , o sistema carbonílico é coplanar ao hidrogênio acoplado, e neste caso dois ou mais fatores operando na mesma direção, devem afetar a magnitude de $^3J_{C_6,H_{2eq}}$. Parte deste caminho de acoplamento é envolvido em uma interação hiperconjugativa muito forte $n_O \rightarrow \sigma^*_{C_6-C_1}$.⁹²

Por outro lado, uma contribuição negativa mínima de $-0,7$ Hz foi observada para o acoplamento $^3J_{C_6,H_{2ax}}$, onde Φ é em torno de 120° e $\varphi_\beta \cong 60$ - 120° . Neste caso, não ocorre a interação hiperconjugativa $n_O \rightarrow \sigma^*_{C_6-C_1}$, a qual é predominante quando $\varphi_\beta \cong 0^\circ$, e sim uma interação hiperconjugativa entre a ligação C_2-H_{ax} e o sistema π

($\sigma_{C_2-H_{ax}} \rightarrow \pi^*_{C=O}$), a qual é predominante para $\phi_\beta \cong 90^\circ$. O que encontra suporte em dados experimentais do composto em que na posição C_1 tem um grupo vinílico, em vez de um carbonílico, neste sistema ($^{13}C-C(=C)-C-^1H$) os acoplamentos $^3J_{C_6,H_{2eq}}$ e $^3J_{C_6,H_{2ax}}$ são aproximadamente de mesma magnitude.⁶⁹

Em sistemas $X-C-^{13}C-C-C-^1H$, onde X pode ser um heteroátomo ou um grupo carbonílico, é esperado contribuições muito pequenas sobre $^3J_{C,H}$. Entretanto, aumenta a possibilidade de interações não ligadas, principalmente se $X = C=O$, e podem ocorrer variações significativas no acoplamento.⁶⁹

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTOS GERAIS

4.1.1 – Espectros no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados num espectrômetro FTIR BOMEN, modelo MB 100 (DQI/UEM). Os mesmos foram obtidos de soluções de diferentes solventes: *n*-hexano, CCl₄, CH₂Cl₂, CHCl₃ e CH₃CN a 0,1 mol L⁻¹, utilizando-se cela de NaCl com espaçador de 0,5 mm. Para cada espectro foram feitas 64 varreduras com resolução de 1 cm⁻¹.

Quando necessário, foi feito deconvolução do sinal de absorção da ligação C=C, utilizando-se o programa GRAMS/32 do próprio equipamento.

4.1.2 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Varian, modelo Gemini 2000 BB (DQI-UEM), operando a 300,064 MHz para ¹H e a 75,451 para ¹³C.

Para o estudo das constantes de acoplamento, ⁿJ_{C,H}, foram feitos experimentos de RMN de ¹³C acoplado com ¹H utilizando-se a seqüência de pulsos “Gated Decoupling” com efeito de NOE, ou seja, com o desacoplador ligado durante d1 e pw, e desligado somente durante o tempo de aquisição (at). Sendo que os principais parâmetros foram:

- largura espectral (sw): ~12.300 Hz
- número de pontos de dados (np): 64 K
- tempo de espera da reciclagem (d1): 2 s
- duração de pulso (pw): 6,4 μs (45°)
- número de transientes acumulados (nt): entre 1024 e 2048
- temperatura: 25° C
- número de pontos na transformada de Fourier (fn): 256 K
- alargamento da linha (lb): 0,1 Hz

No processamento dos espectros, quando necessário também foram utilizadas funções de apodização. Os espectros foram inseridos no texto através do programa NUTS.¹¹⁴

Para o auxílio nas medidas de constantes de acoplamento ($J_{C,H}$) foram feitos espectros de dupla ressonância e os parâmetros principais foram os mesmos utilizados na sequência "Gated Decoupling". Nestes experimentos, a potência do desacoplador foi ajustada de forma que as constantes de acoplamento a uma ligação ($^1J_{C,H}$) fossem o mais próximo possível do valor real, ou seja, daquele medido nos espectros totalmente acoplados.

As amostras foram preparadas em tubos de 5 mm de diâmetro, a uma concentração de aproximadamente 50 % em CCl_4 (v/v), contendo 5 % de cicloexano deuterado para "lock". Os espectros foram referenciados pelo sinal do CCl_4 ($\delta = 95,3$ ppm).

Para o estudo de isomerismo rotacional através de constantes de acoplamento, $J_{C,H}$, foram feitos espectros de ^{13}C acoplado com 1H , usando a sequência de pulsos DEPT 45°, tendo como parâmetros principais:

- largura espectral (sw): em torno de 12.300 Hz
- número de pontos de dados (np): 64 K
- tempo de espera da reciclagem (d1): 1 s
- número de transientes acumulados (nt): entre 1024 e 2048
- temperatura: 25° C

Neste estudo foram determinados espectros em soluções de CCl_4 contendo 5% de cicloexano deuterado para "lock", $CDCl_3$, CD_3CN e $DMSO-d_6$ com uma concentração de amostra de 1 mol L^{-1} , em tubos de 5 mm de diâmetro interno. Também foram feitos espectros do líquido puro, neste caso contendo um tubo de inserção com referência e acetona deuterada para "lock". Como referência utilizou-se o TMS ($\delta = 0$ ppm).

Nestes experimentos, as amostras foram relativamente diluídas (1 mol L^{-1}) para obter espectros de ^{13}C acoplado, por isso optou-se pela sequência de pulsos DEPT, a qual devido a transferência de polarização permite um ganho na intensidade dos sinais.⁹⁴ Sendo que este ganho depende do ângulo de nutação θ , o último pulso

de polarização. Com $\theta = 135^\circ$, os carbonos CH_3 e CH aparecem com uma fase, e os carbonos CH_2 com fase oposta, já com $\theta = 45^\circ$ todos os carbonos protonados aparecem com mesma fase.

4.1.3 – Espectros Fotoeletrônicos (PES)

Os espectros fotoeletrônicos foram obtidos com um espectrômetro Nicolet 1170, contendo uma lâmpada de descarga de hélio de alta voltagem e usando a linha de ressonância do hélio à 58,4 nm (21,2 eV). A escala de energias de ionização foi calibrada usando nitrogênio, argônio e iodometano como referências internas. A resolução dos espectros obtidos foi de 40 meV. (Estes experimentos foram realizados pelo Prof. Dr. Dieter Klapstein no Departamento de Química da St. Francis Xavier University, Nova Scotia, Canadá).

4.1.4 – Cálculos Teóricos

Para o estudo conformacional, foram realizados cálculos teóricos para as superfícies de energia potencial e otimização das geometrias mais estáveis, com o programa Gaussian 98,¹¹⁵ em um PC Pentium III 500 MHz, no ambiente DOS, e em estações de trabalho do CENAPAD-SP. O CENAPAD-SP é um dos cinco Centros Nacionais de Processamento de Alto Desempenho que compõe o programa SINPAD implementado no Brasil pelo MCT. Ele disponibiliza a seus usuários um ambiente computacional poderoso, tanto em *hardware* quanto em *software*, bem como os suportes técnicos e operacionais necessários. Baseia-se em máquinas RISC e sistema operacional UNIX.

As geometrias das moléculas foram modeladas e previamente otimizadas por cálculos de mecânica molecular (MM) e *semi-empírico* (AM1), utilizando-se o programa HYPERCHEM.¹¹⁶

Os cálculos de superfícies de energia potencial foram feitos pela Teoria do Funcional de Densidade (TFD), pelo método B3LYP com base 6-31G e com funções de polarização d,p, exceto para os compostos 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno e 3-iodo-2-metilpropeno, para os quais utilizou-se a base 3-21G. Foram obtidos

variando o ângulo diedro C=C-C-X de 0 à 180° com otimização da geometria de 10 em 10°. Para as moléculas que exibem rotâmeros devidos a dois eixos de rotação interna, também foram feitos cálculos variando o ângulo diedro C-C-X-R de 0 à 360°. Dos dados foram construídos gráficos de energia *versus* ângulo diedro.

As geometrias dos rotâmeros mais estáveis, encontrados através da análise da superfície de energia potencial, foram otimizadas por cálculos *ab initio* e TFD, pelos métodos MP2 e B3LYP, respectivamente. Também foram realizados cálculos vibracionais para obter a energia do ponto zero (ZPE).¹¹⁷ Com o método MP2, os cálculos foram feitos somente com a base 6-31G(d,p) e com o método B3LYP foram realizados com dois diferentes conjuntos de funções de base, 6-31G(d,p) e 6-311+G(d,p). A notação 6-31G(d,p) é interpretada da seguinte maneira: o cálculo a ser executado terá suas bases construídas por seis bases gaussianas para os elétrons internos, e os elétrons de valência terão suas bases divididas em duas partes, uma com três e outra com uma base gaussiana. O termo (d,p) diz respeito à funções de polarização, que expande os níveis de energia dos átomos pesados (carbono, etc.) ao nível d, e dos átomos leves (hidrogênio) ao nível p. Com a base 6-311+G(d,p) aumento o nível de teoria, nesta, a camada de valência é dividida em três partes, com três, uma e uma base gaussiana. Também inclui funções difusas para os átomos pesados (expressas pelo símbolo "+"), as quais expandem os orbitais de forma que os elétrons ocupem uma maior região no espaço.

Para o derivado de iodo, como as bases de seis gaussianas não são parametrizadas para este átomo, nos cálculos de otimizações das geometrias pelos dois métodos foram utilizadas as bases 3-21G e CEP-31G, ou seja, níveis de teorias inferiores. A base 3-21G inclui um conjunto de três bases gaussianas para os elétrons internos, e os elétrons de valência são divididos em dois conjuntos: um com duas e outro uma base gaussiana. Na base CEP-31G os elétrons de valência são divididos em dois conjuntos, um com três e outro com uma base gaussiana, e os elétrons internos próximos ao núcleo são tratados em um caminho aproximado via ECPs ("Effective Core Potentials"), incluindo efeitos relativísticos.

Os arranjos espaciais dos átomos das geometrias otimizadas, foram incluídos no texto através do programa Molden.¹¹⁸

Os parâmetros necessários para os cálculos de energia de solvatação foram obtidos através do programa MODELS,⁶⁵ utilizando a geometria otimizada pelo Gaussian¹¹⁵ e dados calculados pelo CHARGE.⁷³ Os melhores valores para os acoplamentos ($J_{C,H}$) em cada rotâmero individual, bem como a diferença de energia experimental na fase vapor, foram obtidos através do programa BESTFIT,⁶⁶ utilizando-se os dados experimentais.

Para auxílio na atribuição da primeira energia de ionização experimental, foram feitos cálculos *ab initio* para o rotâmero mais estável de alguns dos compostos alílicos e metálicos, pelo método CAS e CASPT2 (Espaço Ativo Completo acompanhado de Teoria de Perturbação de segunda ordem), utilizando-se o programa MOLCAS.¹¹⁹ Para isso, a geometria do rotâmero mais estável para o propeno, o 2-metilpropeno e seus derivados 3-cloro, 3-bromo e o álcool foi reotimizada com níveis de teorias mais elevados, pelos métodos HF e MP2 usando dois diferentes conjuntos de bases em cada método: aug-cc-pVDZ e ANO-S¹²⁰ (ANO – Atomic Natural Orbital). A base aug-cc-pVDZ (cc – consistente correlação) é uma dupla zeta (DZ), ou seja, os elétrons de valência são divididos em dois conjuntos de bases. Nesta base, por definição já são incluídas funções de polarização, sendo: para H (2s,1p); para C e O (3s,2p,1d) e para Cl (4s,3p,1d). O prefixo aug significa que inclui funções difusas para cada tipo de função usada para cada átomo. A base ANO-S foi obtida por um procedimento médio de cálculo, utilizando matriz de densidade, onde foram considerados estados eletrônicos dos átomos e íons, o que é importante na formação de ligações químicas. Assim, com esta base são obtidos bons resultados em cálculos de propriedades moleculares, potenciais de ionização e afinidade de elétrons.¹²⁰ A base ANO-S inclui funções de base por átomo como segue: H = 7s3p.3s2p; C = 10s6p3d.4s3p2d; Cl = 13s10p4d.5s4p3d; Br = 17s15p9d.9s7p5d e O = 10s6p3d.4s3p2d). A primeira notação (antes do ponto) indica o número máximo de funções de base para o átomo, e a segunda notação indica o número de funções de base utilizada.

A geometria otimizada para o rotâmero mais estável destes compostos foi usada para determinar as energias de ionização e possível atribuição dos espectros fotoeletrônicos dos respectivos compostos. Para avaliar as energias totais das

espécies neutras e ionizadas foram feitos cálculos CAS e CASPT2 (com as bases aug-cc-pVDZ e ANO-S) para as geometrias em equilíbrio usando diferentes conjuntos de espaço ativo. Testes usando conjuntos de orbitais inativos foram considerados na aplicação do método CASPT2. (Estes cálculos com o MOLCAS foram realizados pelo Prof. Dr. Rogério Custódio do Instituto de Química da UNICAMP).

4.2 – SOLVENTES

Os solventes utilizados para a síntese dos compostos em estudo, foram de qualidade técnica purificados segundo procedimentos usuais, ou *p. a.*

Na obtenção dos espectros de RMN foi utilizado CCl_4 de grau espectroscópico, e solventes deuterados da Aldrich.

4.3 – COMPOSTOS SINTETIZADOS E/OU PURIFICADOS

A obtenção dos compostos foi verificada por RMN de ^1H (ANEXO I).

- 3-cloro-2-metilpropeno

O 3-cloro-2-metilpropeno de procedência comercial (Aldrich) foi destilado à pressão atmosférica, coletando-se uma fração de p. e. 72°C (lit.¹²¹ 72°C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 5,07 (1H, *m*, HC=), 4,93 (1H, *m*, HC=), 4,08 (2H, *m*, CH_2Cl), 1,85 (3H, *m*, CH_3).

- 3-bromo-2-metilpropeno¹²²

Em balão de duas bocas de 50 mL, provido de um condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio, placa de aquecimento com agitador magnético, colocou-se 6 mL (5,50 g; 0,06 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno previamente destilado, 8 mL de acetona e 5,70 g (0,065 mol) de brometo de lítio. A mistura foi aquecida a refluxo e com agitação por 12 horas. Após resfriar, transferiu-se para um funil de separação com 8 mL de água, a fase orgânica foi separada e

lavada várias vezes com água. Secou-se sob sulfato de magnésio, filtrou-se e submeteu-se a destilação fracionada, obtendo-se 4,20 g (53%) de 3-bromo-2-metilpropeno, p. e. 93° C (lit.¹²² 91-94° C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 5,12 (1H, *m*, HC=), 4,95 (1H, *m*, HC=), 3,95 (2H, *m*, CH_2Br), 1,88 (3H, *m*, CH_3).

- 3-iodo-2-metilpropeno¹²³

Em balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio e agitador magnético, colocou-se 20 mL de acetona, (11,5 g 0,08 mol) de iodeto de sódio previamente seco em bomba de vácuo, e 6 mL (5,50 g; 0,06 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno previamente destilado. Aqueceu-se à refluxo por aproximadamente 30 horas. Após, transferiu-se para um funil de separação com 30 mL de água e extraiu-se com éter etílico. A fase etérea foi lavada com solução aquosa à 10 % de metabissulfito de sódio e novamente com aproximadamente 50 mL de água. Secou-se sob sulfato de sódio anidro, filtrou-se, evaporou-se o éter em evaporador rotatório. O produto foi destilado à 50° C à pressão reduzida, 70 mm Hg, obtendo-se 3,9 g (35 %) de 3-iodo-2-metilpropeno (p. e. lit.¹²⁴ 25-30° C a 5 mm Hg).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 5,19 (1H, *m*, HC=), 4,90 (1H, *m*, HC=), 3,91 (2H, *m*, CH_2I), 1,90 (3H, *m*, CH_3).

- 2-metilpropen-1-ol

O 2-metilpropen-1-ol de procedência comercial (Aldrich) foi destilado à pressão atmosférica, coletando-se uma fração intermediária à 114-115° C (p. e. lit.¹²⁴ 114,49° C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 4,97 (1H, *m*, HC=), 4,85 (1H, *m*, HC=), 4,02 (2H, *sl*, CH_2OH), 2,55 (1H, *m*, OH), 1,74 (3H, *m*, CH_3).

- 3-metóxi-2-metilpropeno¹²⁵

Em balão de três bocas (50 mL), provido de condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 16 mL (14,00 g; 0,18 mol) de 2-metilpropen-1-ol previamente destilado. Introduziu-se 1,5

g de sódio metálico limpo em pequenos pedaços e deixou-se sob refluxo até que todo o sódio reagisse. Adicionou-se através do funil de adição 3,5 mL (7,98 g; 0,05 mol) de iodeto de metila, gota a gota à solução gelada e sob agitação. Após a adição total, aqueceu-se à refluxo por duas horas e deixou-se sob agitação por uma noite. Destilou-se diretamente do balão reacional à 50-52 ° C, obtendo-se 3,54 g (73 %) de 3-metóxi-2-metilpropeno (p. e. lit.¹²⁶ 66,2° C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 4,95 (1H, *m*, HC=), 4,90 (1H, *m*, HC=), 3,83 (2H, *m*, CH_2OCH_3), 3,32 (3H, *s*, OCH_3), 1,73 (3H, *m*, CH_3).

- 3-etóxi-2-metilpropeno¹²⁵

Em balão de três bocas (50 mL) equipado com condensador de refluxo, protegido com tubo de cloreto de cálcio, funil de adição e agitador magnético, colocou-se 15 mL (13,00 g; 0,17 mol) de 2-metilpropen-1-ol previamente destilado. Introduziu-se 1,3 g de sódio metálico limpo em pequenos pedaços. Deixou-se sob refluxo até que todo o sódio reagisse. Através do funil de adição foi adicionado gota a gota à solução gelada e sob agitação, 4,7 mL (9,16 g; 0,06 mol) de iodeto de etila. Após adição total, introduziu-se mais alguns pedaços de sódio metálico e aqueceu-se à refluxo por duas horas. Deixou-se sob agitação durante a noite. Destilou-se em coluna Vigreux diretamente do balão de reação, redestilou-se a 84-86° C, obtendo-se 3,21 g (54 %) de 3-etóxi-2-metilpropeno (p. e. lit.¹²⁴ 84,8-86,8° C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 4,96 (1H, *m*, HC=), 4,88 (1H, *m*, HC=), 3,87 (2H, *m*, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3,46 (2H, *q*, OCH_2CH_3), 1,74 (3H, *m*, CH_3), 1,22 (3H, *t*, OCH_2CH_3).

- 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno¹²⁷

Em balão de três bocas, provido de condensador de refluxo, termômetro, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 9 mL (8,25 g; 0,09 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno previamente destilado, adicionou-se lentamente, através do funil de adição, 61 mL (24,36 g; 0,54 mol) de solução aquosa à 40 % de dimetilamina. Agitou-se por duas horas e deixou-se em repouso durante a noite. Alcalinizou-se com hidróxido de sódio 6 M (pH ~ 12), extraiu-se com éter etílico, secou-se sob

sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e destilou-se o produto em coluna Vigreux, à pressão atmosférica, obtendo-se 2,41 g (27 %) de 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno, p. e. 80-83° C (lit.¹²⁷ 82-83,5° C).

RMN de ¹H, δ (CDCl₃, 300 MHz): 4,85 (2H, *m*, H₂C=), 2,79 (2H, *sl*, CH₂N(CH₃)₂), 2,18 (6H, *s*, N(CH₃)₂), 1,75 (3H, *m*, CH₃).

- 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno¹²⁷

Em balão de três bocas, provido de condensador de refluxo, agitador magnético, funil de adição e termômetro, colocou-se 16 mL (15,00 g; 0,16 mol) de 3-cloro-2-metilpropeno previamente destilado, adicionou-se lentamente, através do funil de adição, 84 mL (14,70 g; 0,20 mol) de solução aquosa à 25 % de dietilamina e deixou-se sob agitação durante a noite. Extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente em evaporador rotatório. Destilou-se o produto à pressão atmosférica na faixa de 100-103° C, obtendo-se 4,9 g (24 %) de 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno (p. e. lit.¹²⁸ 100-104° C).

RMN de ¹H, δ (CDCl₃, 300 MHz): 4,87 (1H, *m*, HC=), 4,81 (1H, *m*, HC=), 2,91 (2H, *sl*, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 2,46 (4H, *q*, N(CH₂CH₃)₂), 1,74 (3H, *m*, CH₃), 1,00 (6H, *t*, N(CH₂CH₃)₂).

- 1-tiol-2-metilpropeno¹²⁹

Em balão de três bocas provido de condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 20 mL de 3-cloro-2-metilpropeno (18,34 g; 0,20 mol), previamente destilado. Foi adicionado 19 g (0,25 mol) de tiouréia dissolvido em 20 mL de água. Aqueceu-se a refluxo por aproximadamente trinta minutos e em seguida adicionou-se lentamente, através do funil de adição, 25 mL de solução aquosa 10 M de hidróxido de sódio, deixou-se sob agitação por mais dez minutos e em repouso durante a noite. Destilou-se diretamente da mistura reacional, sob atmosfera de nitrogênio e o tiol liberado foi oxidado em banho de solução de permanganato de potássio, redestilou-se nas mesmas condições a 92-94° C, obtendo-se 11,5 g (65 %) de 1-tiol-2-metilpropeno (p. e. lit.¹²⁹ 93,5° C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 4,92 (1H, *m*, HC=), 4,78 (1H, *m*, HC=), 3,14 (2H, *m*, CH_2SH), 1,85 (3H, *m*, CH_3), 1,45 (1H, *t*, SH).

- 3-metiltio-2-metilpropeno¹²⁵

Em balão de três bocas equipado com condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 25 mL (5,2 g; 0,13 mol) de solução de hidróxido de sódio 5,2 M. Adicionou-se gota a gota 11,0 g (0,125 mol) de 1-tiol-2-metilpropeno, mantendo-se o balão em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se rapidamente 7,7 mL (17,6 g; 0,125 mol) de iodeto de metila. Após a adição aqueceu-se a mistura reacional a refluxo por três horas. Destilou-se por arraste de vapor, saturou-se o destilado com cloreto de sódio e em seguida extraiu-se com éter. Destilou-se e redestilou-se o composto, à 110° C (p. e. lit.¹³⁰ 113° C), obtendo-se 2,2 g (17 %) de 3-metiltio-2-metilpropeno.

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 4,85 (1H, *m*, HC=), 4,80 (1H, *m*, HC=), 3,07 (2H, *m*, CH_2SCH_3), 1,97 (3H, *s*, SCH_3), 1,81 (3H, *m*, CH_3).

- 3-etiltio-2-metilpropeno¹³⁰

Em balão de três bocas provido de condensador de refluxo, funil de adição e agitador magnético, colocou-se 30 mL de etanol anidro, introduziu-se 1,2 g de sódio metálico em pequenos pedaços, deixou-se todo o sódio reagir, colocou-se 4,1 mL (3,32 g; 0,05 mol) de etanotiol, adicionou-se lentamente através do funil de adição, 5,2 mL de 3-cloro-2-metilpropeno previamente destilado. Após adição total gelou-se a solução, filtrou-se, juntou-se à 100 mL de água, extraiu-se com éter, secou-se sob sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e destilou-se à 129-130° C, obtendo-se 2,32 g (44%) de 3-etiltio-2-metilpropeno (p. e. lit.¹³¹ 140-142° C).

RMN de ^1H , δ (CDCl_3 , 300 MHz): 4,83 (2H, *m*, $\text{H}_2\text{C=}$), 3,13 (2H, *m*, CH_2SCH_3), 2,32 (2H, *q*, SCH_2CH_3), 1,82 (3H, *m*, CH_3), 1,23 (3H, *t*, SCH_2CH_3).

- 3-flúor-2-metilpropeno

Este composto pode ser obtido pela reação do álcool metalílico com trifluoreto de (dietilamino) sulfúrico (DAST).¹³² Como em nosso laboratório, não havia a

disponibilidade do reagente DAST, foi feita uma tentativa de obter o fluoreto de metalila via reação de Wittig.¹²⁵

Em balão de 125 mL de 3 bocas, equipado com agitador magnético, condensador de refluxo e funil de adição, adicionou-se uma suspensão de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{Br}^-$ (4,64 g, 0,013 mol) em 50 mL de THF seco, sob atmosfera de nitrogênio. Agitou-se moderadamente, mantendo-se a atmosfera de nitrogênio. Foi resfriado a -78°C com banho de gelo seco e acetona. Adicionou-se gota a gota 5,20 mL de *n*-BuLi (0,013 mol) em *n*-hexano, após adição total foi mantida a agitação por aproximadamente 1 hora, a -78°C . Em seguida adicionou-se 1 mL (1,02 g, 0,013 mol) de fluoracetona. Após mais 2 horas de agitação a -78°C , foi retirado o banho de resfriamento, e a mistura reacional a temperatura ambiente foi submetida a destilação, utilizando-se sistemas de “trap” com gelo seco e acetona. Do destilado, não foi obtido o 3-flúor-2-metilpropeno, possivelmente houve a perda do composto no processo de manipulação, pois o mesmo deve ser gasoso a temperatura ambiente (p. e. não encontrado na literatura).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – ESTUDO CONFORMACIONAL

5.1.1 – Cálculos Teóricos

Com o objetivo de avaliar o comportamento conformacional, foram feitos cálculos TFD para as superfícies (curvas) de energia potencial através do método B3LYP com base 6-31G(d,p), exceto para os derivados com iodo e dietilamino que utilizou-se a base 3-21G (Gaussian 98).¹¹⁵ Os cálculos foram feitos variando o ângulo diedro (θ) C=C-C-X de 0 a 180°, com otimização da geometria de 10 em 10°. Para os compostos que apresentam diferentes rotâmeros devidos a dois eixos de rotação interna (X = OH, OMe, OEt, SH, SMe, SEt, NMe₂ e NEt₂), também foram feitos cálculos variando o ângulo diedro (θ_1) C-C-X-R de 0 a 360° com otimização da geometria de 10 em 10°.

As geometrias mais estáveis, encontradas das análises das curvas de energia potencial, foram otimizadas pelos métodos MP2 e B3LYP, com dois diferentes conjuntos de funções de bases, 6-31G(d,p) e 6-311+G(d,p) para o método B3LYP, e para MP2 somente com a base 6-31G(d,p). Como as bases de seis gaussianas não são parametrizadas para o átomo de iodo, para a otimização das geometrias do composto 3-iodo-2-metilpropeno utilizou-se as bases 3-21G e CEP-31G nos dois métodos. Também foram feitos cálculos de frequência vibracional para correção da energia do ponto zero (ZPE).¹¹⁷ Os principais parâmetros, como momentos de dipolo, comprimentos de ligações, ângulos interatômicos e diedros das geometrias otimizadas pelos dois métodos, encontram-se no ANEXO II.

Dos gráficos de superfícies de energia potencial (Figuras 25, 27, 29 e 31), para os 2-metilpropenos 3-halossustituídos (X = F, Cl, Br e I), para os quais a conformação é definida por somente um ângulo diedro (C=C-C-X), observa-se que todos apresentam dois mínimos de energia com ângulos diedros próximos a 0 e 120°, correspondentes ao equilíbrio entre as formas *s-cis* (II) e *gauche*120(I).

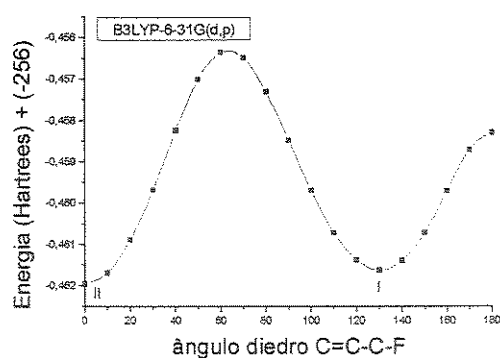


Figura 25 – Superfície de energia potencial para o 3-flúor-2-metilpropeno.



Figura 26 – Rotâmeros otimizados para o 3-flúor-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

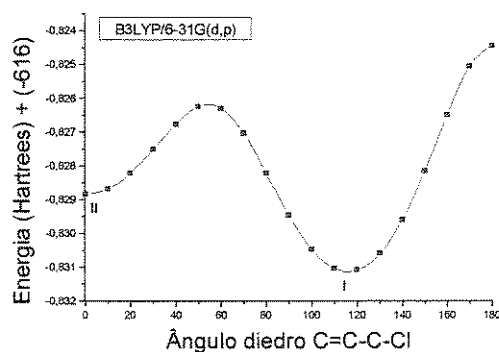


Figura 27 – Superfície de energia potencial para o 3-cloro-2-metilpropeno.



Figura 28 – Rotâmeros otimizados para o 3-cloro-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

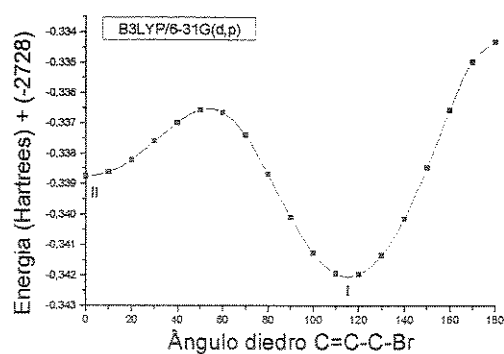


Figura 29 – Superfície de energia potencial para o 3-bromo-2-metilpropeno.



Figura 30 – Rotâmeros otimizados para o 3-bromo-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

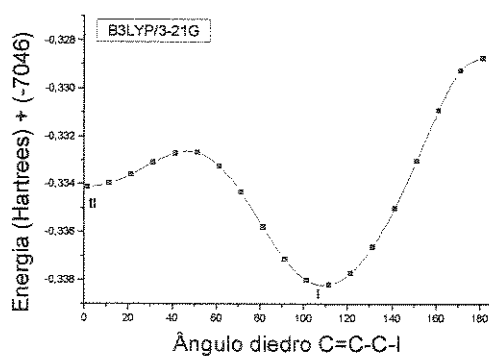


Figura 31 – Superfície de energia potencial para o 3-iodo-2-metilpropeno.



Figura 32 – Rotâmeros otimizados para o 3-iodo-2-metilpropeno – MP2/3-21G.

Para o álcool metálico, da Figura 33-a observa-se que com relação ao ângulo diedro C=C-C-O ocorrem dois mínimos de energia referentes às conformações *s-cis* (II) e *gauche*120 (I). Com relação ao ângulo diedro C-C-O-H, foram feitos cálculos de superfícies de energia potencial variando este ângulo para os conformêros *gauche*120 (θ , C=C-C-O) (Figura 33-b) e *s-cis* (θ , C=C-C-O) (Figura 33-c). Para o primeiro, são observados três conformêros, *gauche*120/*gauche*-60 (VI), *gauche*120/*gauche*60 (VII) e *gauche*120/*trans* (VIII). Para o rotâmero *s-cis*, a rotação em torno da ligação C-O de 0 a 180° e de 180 a 360° é equivalente, com isso na Figura 33-c dois rotâmeros são considerados, *s-cis*/*gauche*60 (IX) e *s-cis*/*trans* (X). Dessa forma, o equilíbrio conformacional do 2-metilpropen-1-ol ocorre entre cinco formas.

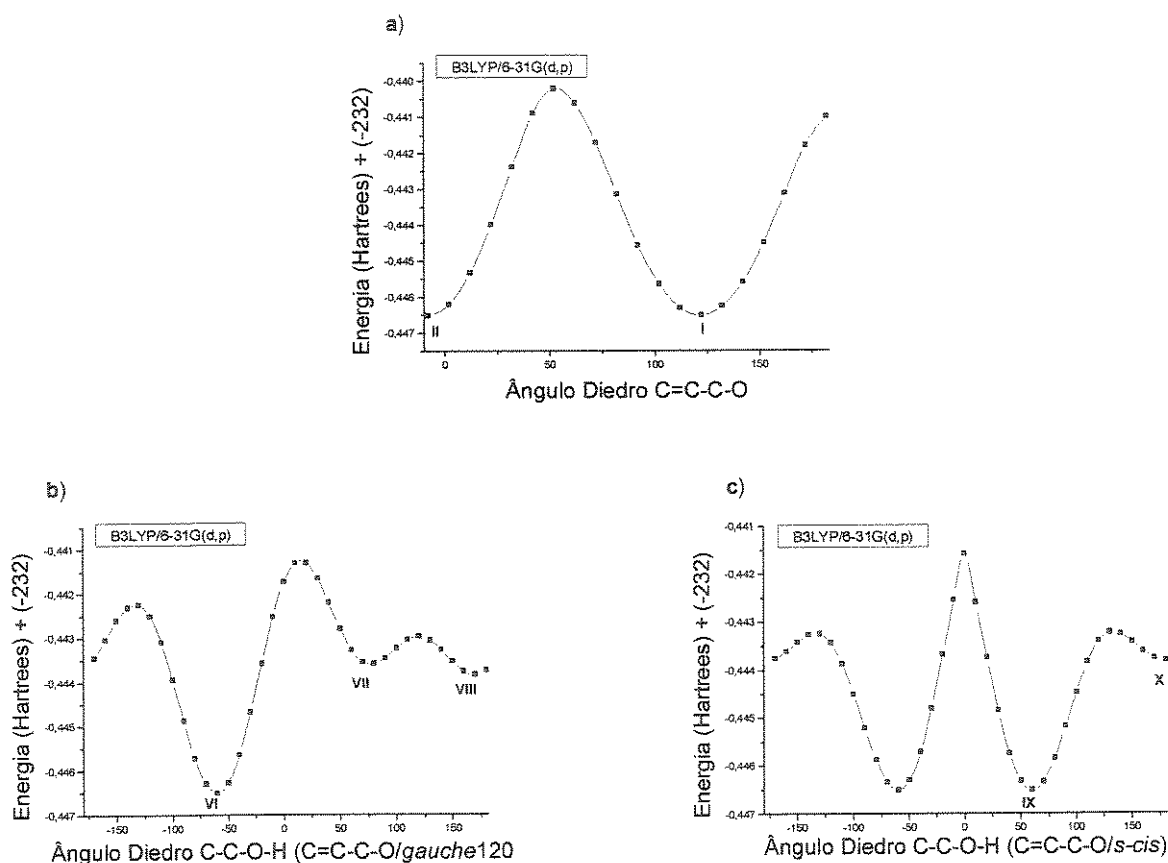


Figura 33 – Superfícies de energia potencial para o 2-metilpropen-1-ol, a) θ C=C-C-O, b) θ_1 C-C-O-H para *gauche*120 (C=C-C-O), e c) θ_1 C-C-O-H para *s-cis* (C=C-C-O).

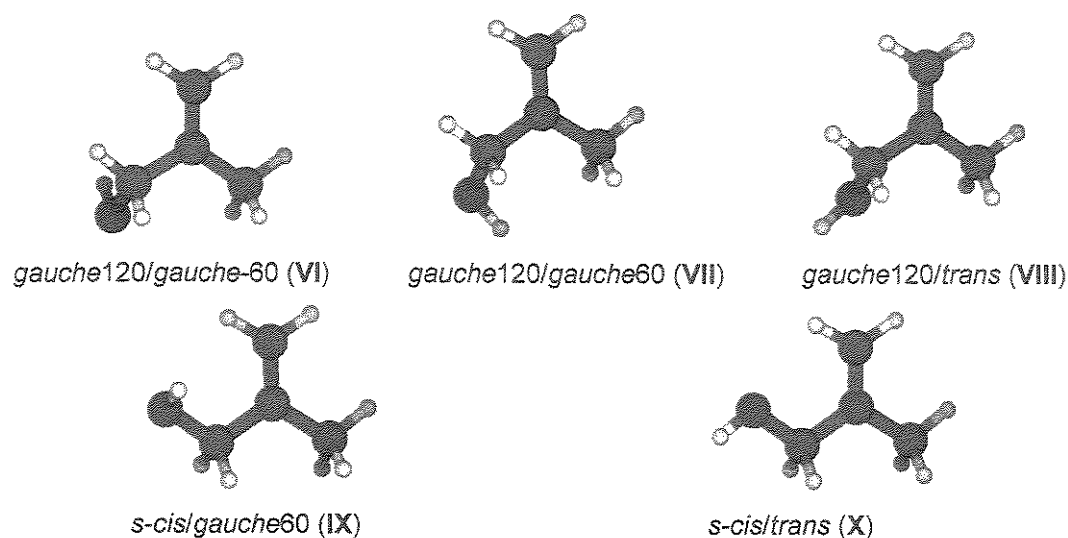


Figura 34 – Rotâmeros otimizados para o 2-metilpropen-1-ol – MP2/6-31G(d,p).

Das Figuras 35-a e 37-a, para o 3-metóxi- e 3-etoxi- 2-metilpropenos a rotação da ligação C-C, também leva a dois mínimos de energia com ângulos diedros próximos a 0 e 120°, *s-cis* (II) e *gauche120* (I), respectivamente. Com relação o ângulo diedro C-C-O-C, os cálculos foram feitos partindo do rotâmero *gauche120* (θ , C=C-C-O), como a geometria foi otimizada em cada passo, na geometria de transição próxima a 0° passa para o rotâmero *s-cis* (θ , C=C-C-O), possivelmente devido a interações estereoespaciais, e como resultado são observados quatro rotâmeros em equilíbrio, *gauche120/gauche-60* (VI), *gauche120/trans* (VIII), *s-cis/gauche60* (IX) e *s-cis/trans* (X), sendo dois *gauche120* e dois *s-cis* considerando o ângulo diedro C=C-C-O (Figuras 35-b e 37-b).

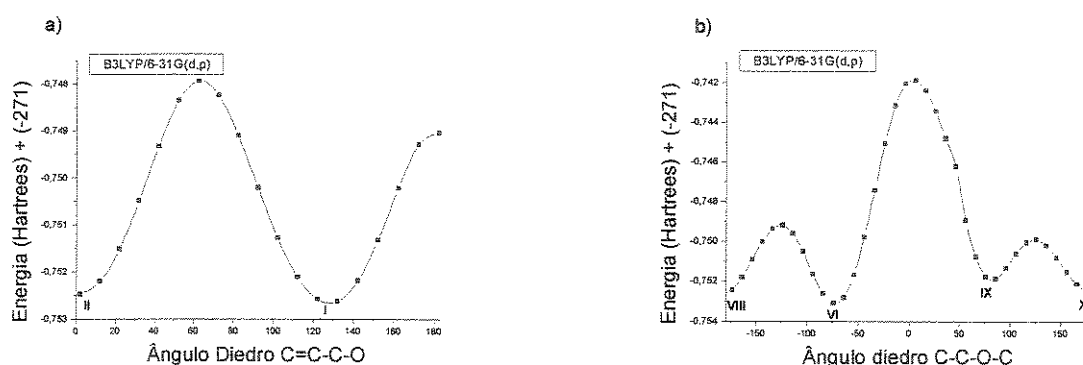


Figura 35 – Superfícies de energia potencial para o 3-metóxi-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-O e b) θ_1 C-C-O-C para *gauche120* (C=C-C-O).

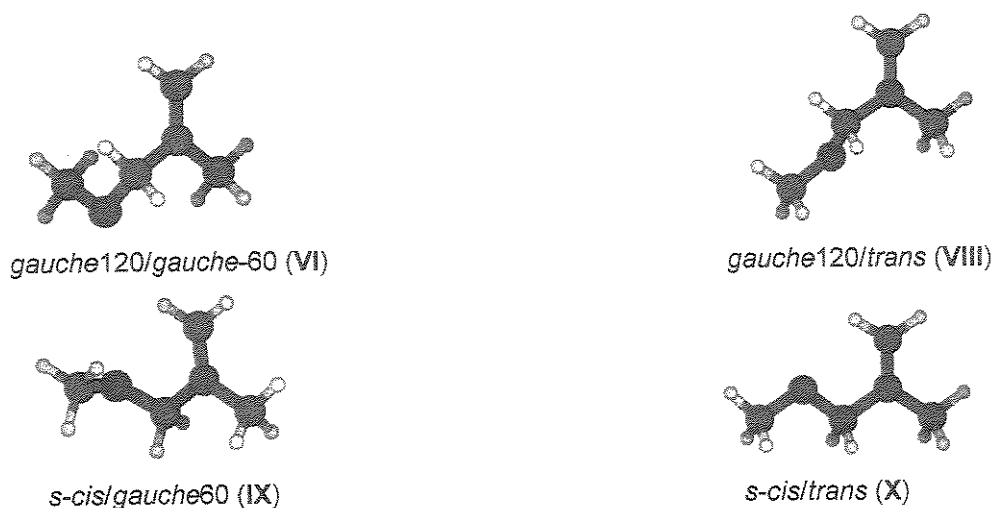


Figura 36 – Rotâmeros otimizados para o 3-metoxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

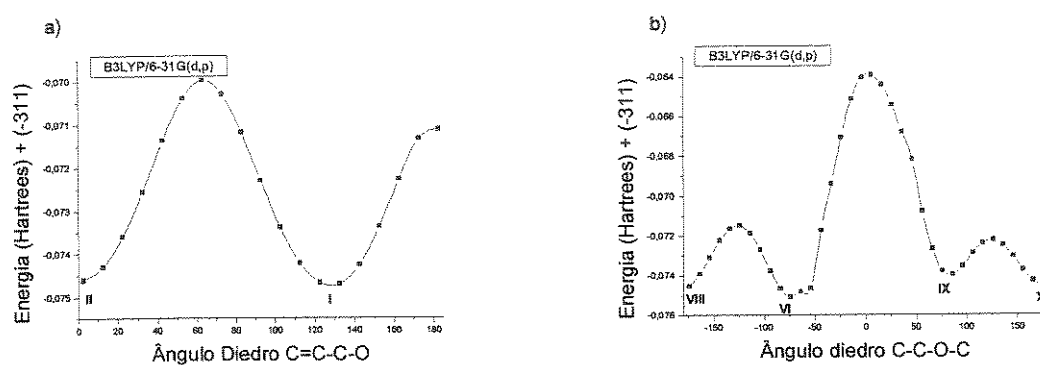


Figura 37 – Superfícies de energia potencial para o 3-etóxi-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-O e b) θ_1 C-C-O-C para *gauche120* (C=C-C-O).

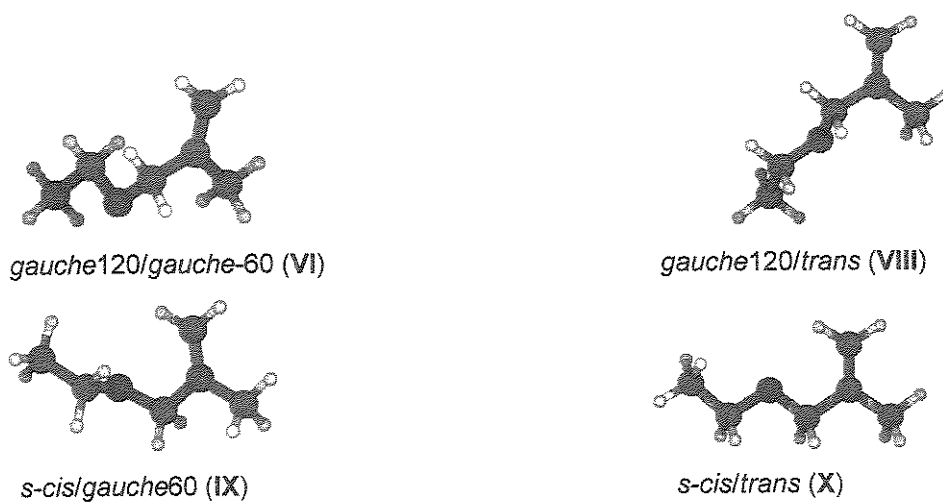


Figura 38 – Rotâmeros otimizados para o 3-etoxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Para o 1-tiol-2-metilpropeno os cálculos de superfícies de energia potencial (Figura 39-a, b e c) foram feitos de forma análoga ao 2-metilpropen-1-ol, e para o equilíbrio conformacional também são observados cinco rotâmeros, *gauche*₁₂₀/*gauche*-60 (VI), *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ (VII), *gauche*₁₂₀/*trans* (VIII), *s-cis*/*gauche*₆₀ (IX) e *s-cis*/*trans* (X).

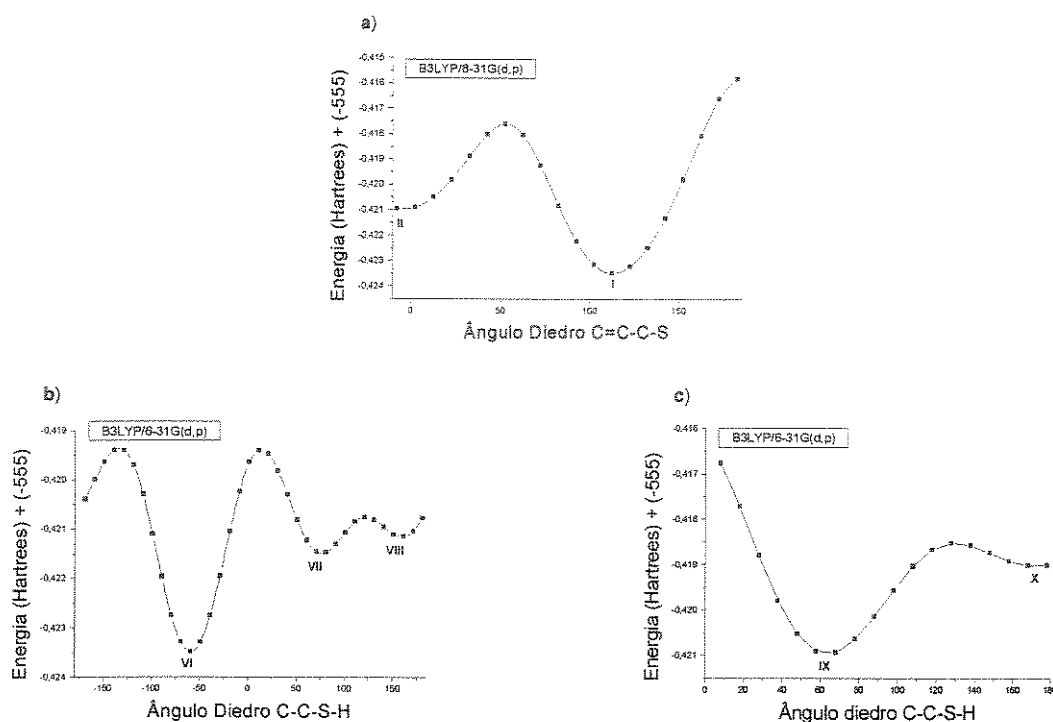


Figura 39 – Superfícies de energia potencial para o 1-tiol-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-S, b) θ_1 C-C-S-H para *gauche*₁₂₀ (C=C-C-S), e c) θ_1 C-C-S-H para *s-cis* (C=C-C-S).

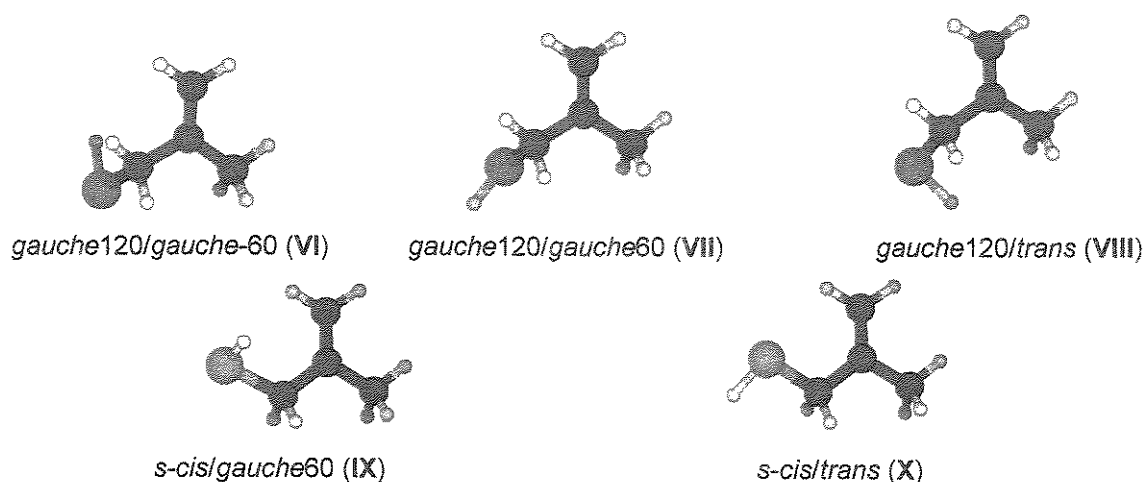


Figura 40 – Rotâmeros otimizados para o 1-tiol-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Os resultados obtidos para os compostos 3-metiltio- (Figura 41) e 3-etiltio- (Figura 43) 2-metilpropenos, indicam a presença de quatro rotâmeros, *gauche*₁₂₀/*gauche*-60 (VI), *gauche*₁₂₀/*trans* (VIII), *s-cis*/*gauche*60 (IX) e *s-cis*/*trans* (X). O comportamento observado nos cálculos de ambos os compostos é de forma similar ao dos compostos 3-metoxi- e 3-etoxi- 2-metilpropenos.

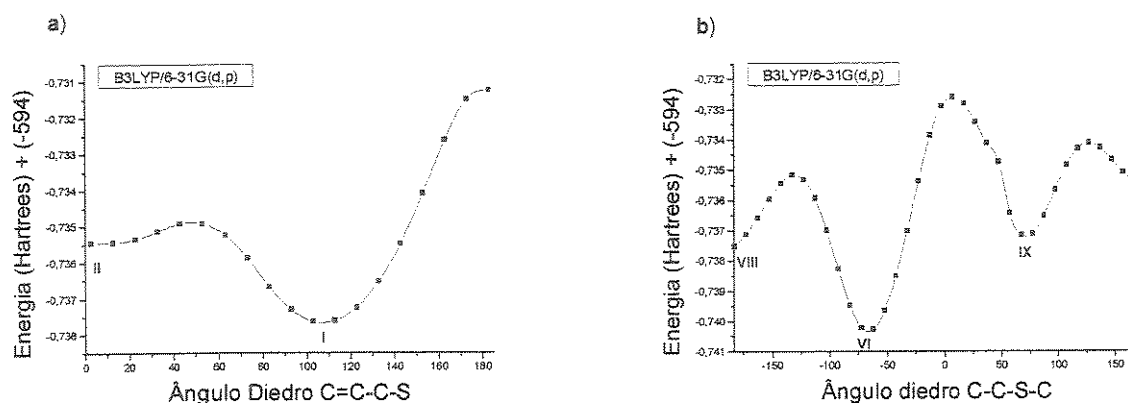


Figura 41 – Superfícies de energia potencial para o 3-metiltio-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-S, b) θ_1 C-C-S-C para *gauche*₁₂₀ (C=C-C-S).

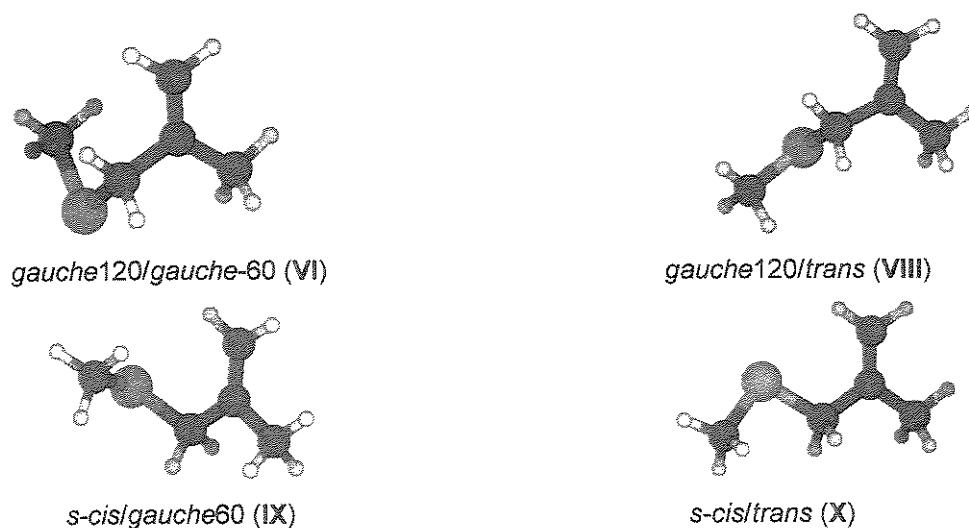


Figura 42 – Rotâmeros otimizados para o 3-metiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

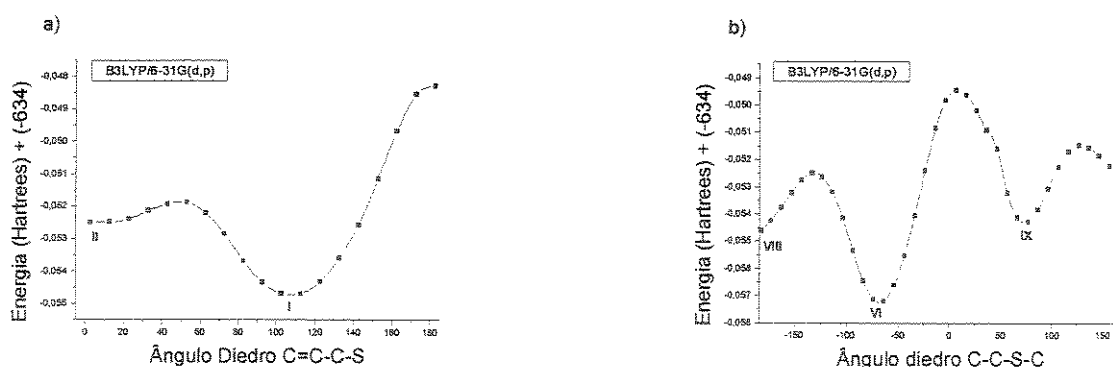


Figura 43 – Superfícies de energia potencial para o 3-etiltio-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-S, b) θ_1 C-C-S-C para *gauche*120 (C=C-C-S).

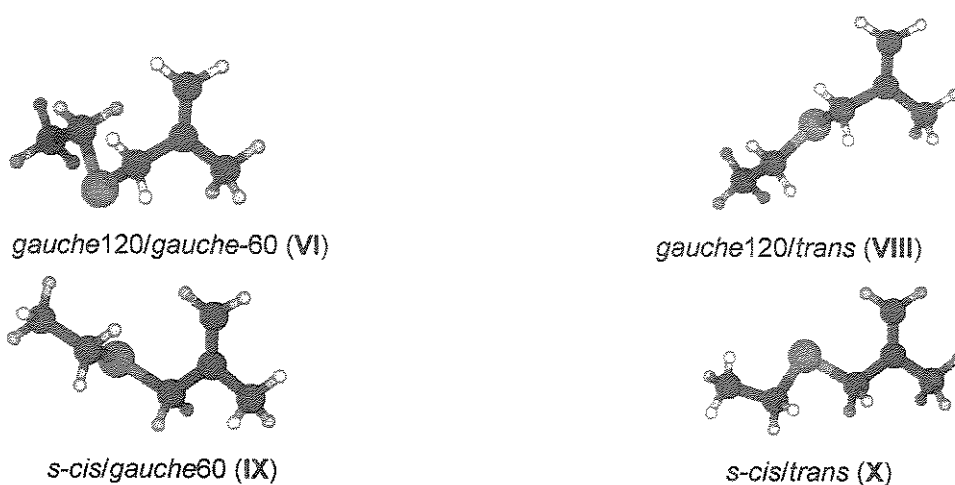


Figura 44 – Rotâmeros otimizados para o 3-etiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Para o 3-*N,N*-dimetilamino- e o 3-*N,N*-dietilamino- 2-metilpropenos, com relação ao ângulo diedro C=C-C-N o equilíbrio também ocorre entre as formas *s-cis* (II) e *gauche*120 (I), de acordo com as Figuras 45-a e 47-a, respectivamente. Considerando o eixo de rotação em torno da ligação C-N para estes compostos, a conformação é definida com relação o par de elétrons do nitrogênio, uma vez que o átomo de nitrogênio possui dois substituintes R iguais.

Para esta situação, os cálculos de superfícies de energia potencial foram feitos por girar a ligação C-N com um ângulo diedro C-C-N-C, partindo do rotâmero *gauche*120 (θ , C=C-C-N) para ambos os compostos. Para o derivado dimetilamino (Figura 45-b), como a geometria foi otimizada a cada passo e possivelmente devido a interações estereoespaciais, observa-se dois rotâmeros *gauche*120 e dois *s-cis* (θ ,

C=C-C-O), *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ (XI), *gauche*₁₂₀/*trans* (XII), *s-cis*/*gauche*₆₀ (XIII) e *s-cis*/*trans* (XIV).

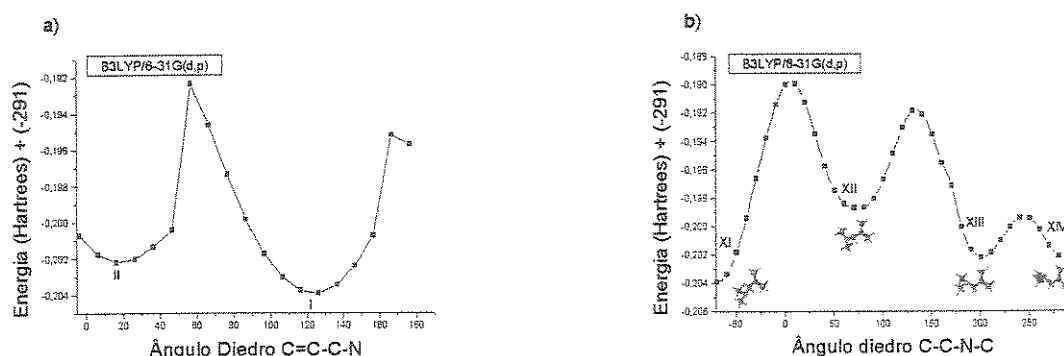


Figura 45 – Superfícies de energia potencial para o 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-N, b) θ_1 C-C-N-C para *gauche*₁₂₀ (C=C-C-N).

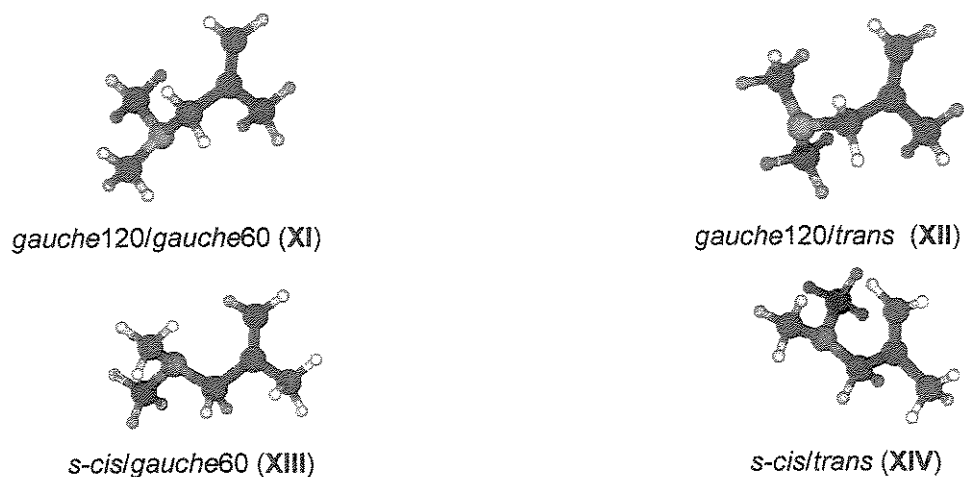


Figura 46 – Rotâmeros otimizados para o 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

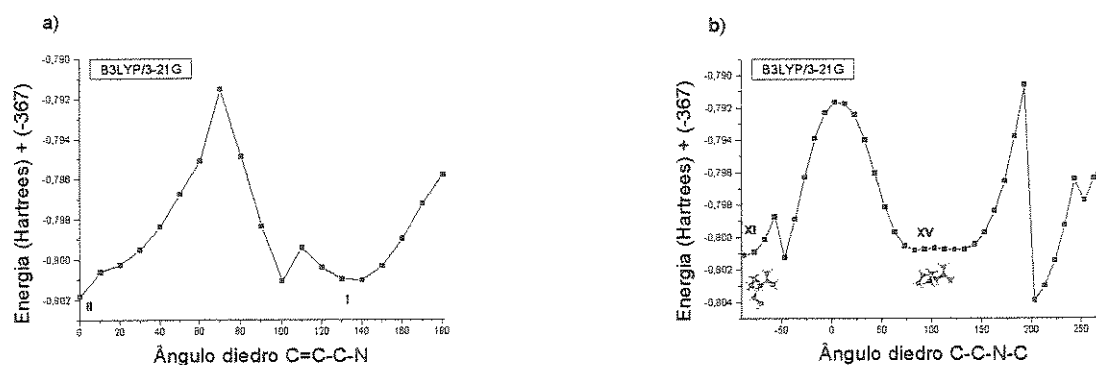


Figura 47 – Superfícies de energia potencial para o 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno, a) θ C=C-C-N, b) θ_1 C-C-N-C para *gauche*₁₂₀ (C=C-C-N).

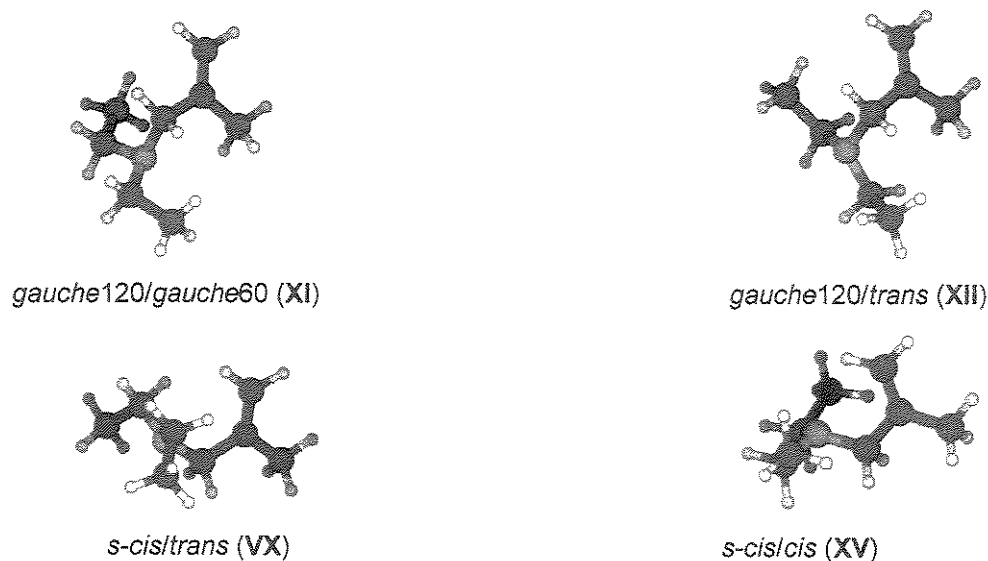


Figura 48 – Rotâmeros otimizados para o 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Para o composto com substituinte dietilamino, da Figura 47-b é considerada a presença de dois rotâmeros, o primeiro corresponde ao *gauche120/gauche60* (XI) e o segundo ao *s-cis/cis* (XV). Mesmo sendo duvidosa a existência dos rotâmeros *gauche120/trans* (XII) e *s-cis/trans* (VX), estes foram modelados e otimizados (Figura 48).

Em conclusão, dos resultados dos cálculos de superfícies de energia potencial, com relação ao ângulo diedro C=C-C-X todos os compostos analisados apresentam equilíbrio conformacional entre as formas *s-cis* (II) e *gauche120* (I). Sendo que, os compostos com dois eixos de rotação interna exibem equilíbrio conformacional entre diferentes formas *s-cis* e *gauche*.

Quanto à estabilidade relativa dos rotâmeros, nas Tabelas 6, 8, 9 e 10 são apresentados os dados de energias obtidos das otimizações das geometrias pelos métodos B3LYP e MP2, os quais são discutidos a seguir.

Os valores de energia mínima conformacional obtidos através dos cálculos não podem ser diretamente comparados com valores experimentais de preferência conformacional. Com isso, somente os valores de energias relativas entre os rotâmeros em equilíbrio podem ser comparados com os determinados experimentalmente. Não se pode também comparar as energias totais mínimas entre

diferentes métodos, visto que possuem diferentes maneiras e parâmetros para a realização dos cálculos. Entretanto, pode ser considerado como melhor método para a determinação da energia final de um sistema, aquele que resultar em menor valor de energia total mínima.

A menor energia encontrada para todos os compostos foi pelo método B3LYP, como pode ser observado nas Tabelas 6, 8, 9 e 10. Comparando as diferentes bases de cálculos utilizadas no método B3LYP, a base 6-311+G(d,p) forneceu os menores valores de energias mínimas, embora a base 6-311G seja considerada uma base que possui erros na sua construção.¹³³

Tabela 6 – Energias totais (E/Hartrees)* e relativas ($E_{rel.}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos substituídos com halogênios.

Método/base	Rotâmeros			
	<i>gauche</i> (I)		<i>s-cis</i> (II)	
	E	$E_{rel.}$	E	$E_{rel.}$
3-flúor-2-metilpropeno				
B3LYP/6-31g(d,p)	-256,36225	0,30	-256,36273	0,00
B3LYP/6-311+g(d,p)	-256,44018	0,00	-256,43983	0,22
MP2/6-31g(d,p)	-255,59573	0,04	-255,59579	0,00
3-cloro-2-metilpropeno				
B3LYP/6-31g(d,p)	-616,73318	0,00	-616,73109	1,31
B3LYP/6-311+g(d,p)	-616,79961	0,00	-616,79740	1,39
MP2/6-31g(d,p)	-615,61303	0,00	-615,61132	1,07
3-bromo-2-metilpropeno				
B3LYP/6-31g(d,p)	-2728,24468	0,00	-2728,24166	1,90
B3LYP/6-311+g(d,p)	-2730,72253	0,00	-2730,71921	2,08
MP2/6-31g(d,p)	-2726,00669	0,00	-2726,00393	1,73
3-iodo-2-metilpropeno				
B3LYP/3-21g	-7046,24045	0,00	-7046,23653	2,46
B3LYP/CEP-31g	-38,09476	0,00	-38,08954	3,27
MP2/3-21g	-7042,80646	0,00	-7042,80433	1,34
MP2/CEP-31g	-37,39626	0,00	-37,39268	2,25

*1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹

Os dados de energias relativas, apresentados na Tabela 6 para os compostos 3-halossustituídos indicam que o 3-flúor-2-metilpropeno ocorre como uma mistura dos rotâmeros *s-cis* (II) e *gauche*₁₂₀ (I) praticamente nas mesmas proporções. Enquanto que para os compostos com cloro, bromo e iodo o rotâmero *gauche*₁₂₀ (I)

tem menor energia, e conseqüentemente é o predominante. Das energias relativas, pode-se inferir que a população deste aumenta no sentido do 3-flúor-2-metilpropeno para o 3-iodo-2-metilpropeno.

Este comportamento é consistente com os dados de energias relativas relatados para estes compostos, de acordo com a Tabela 1 (reapresentada na Tabela 7), exceto para o derivado com iodo.

Para o 3-iodo-2-metilpropeno, há uma discordância com o estudo de infravermelho relatado,⁵⁷ o qual indica somente a existência do rotâmero *s-trans*. Entretanto, este tipo de rotâmero não é comum para o sistema estudado, nem mesmo para o 3-iodopropeno.³¹

Tabela 7 – Dados relatados de energias relativas ($E_{rel}/\text{kcal mol}^{-1}$) para os confôrmeros de 3-halo-2-metilpropenos.

X	Método	Estado Físico	Energias relativas		Ref.
			<i>s-cis</i> (II)	<i>gauche</i> 120 (I)	
F	IV	Vapor	0,00	0,44	58
	Raman	Líquido	0,00	0,20	15
	Raman	Vapor	0,00	0,30	15
	MM ⁺		0,60	0,00	59
	HF/3-21G		0,00	1,17	15
	HF/6-31G(d)		0,06	0,00	15
Cl	Raman	Líquido	$0,60 \pm 0,12$	0,00	52
	IV	Vapor	$0,43 \pm 0,07$	0,00	16
	HF/3-21G(d)		1,19	0,00	16
	HF/6-31G(d)		1,37	0,00	16
Br	Raman	Líquido	$1,57 \pm 0,10$	0,00	17
	MM ⁺		1,63	0,00	54
	RHF/STO-3G(d)		1,29	0,00	17
	RHF/LANLIDZ		2,76	0,00	17
	MP2/LANLIDZ		2,34	0,00	17

Comparando as energias relativas dos rotâmeros em equilíbrio para os compostos 3-halossustituídos (Tabela 6), para os diferentes métodos e bases utilizados na realização dos cálculos, observa-se que para o 3-flúor-2-metilpropeno o método B3LYP com base 6-31G(d,p) indica que o rotâmero *s-cis* (II) é mais estável por uma diferença de energia de $0,30 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que para o mesmo método, aumentando a base para 6-311+G(d,p) o resultado inverte, ou seja, o

*gauche*120 (I) é mais estável por 0,22 kcal mol⁻¹. Já o método MP2 com base 6-31G(d,p) indica que os dois rotâmeros ocorrem em proporções quase iguais, com apenas 0,04 kcal mol⁻¹ em favor do rotâmero *s-cis* (II).

Dos dados experimentais relatados^{15,58} (Tabela 7) para este composto, o rotâmero *s-cis* (II) é mais estável tanto na fase de vapor como na líquida, por 0,30 e 0,20 kcal mol⁻¹, respectivamente. Da Tabela 6, o cálculo B3LYP/6-31G(d,p) é o que forneceu o valor de melhor concordância.

De um estudo do análogo alílico, 3-fluorpropeno,³⁴ no qual foi avaliado diferentes métodos e bases de cálculos (Tabela 3), também foi observado um comportamento semelhante, para o método MP2 o aumento da base de 6-31G(d,p) para 6-311++G(d,p) dá o rotâmero *gauche*120 como o mais estável, em discordância com estudos experimentais.

Para os compostos com cloro e bromo, as energias relativas obtidas dos diferentes métodos e bases são concordantes entre si, com variações pouco significativas. No entanto, se comparadas a dados experimentais reportados^{16,17,52} (Tabela 7), os cálculos superestimam os valores de energias relativas principalmente para o derivado com cloro. De estudos conformacionais dos análogos 3-cloro- e 3-bromo- propenos,^{33,35} também foi observado que os cálculos teóricos superestimam os valores de ΔE , e os autores argumentam que para estes compostos provavelmente um nível muito alto de cálculo seria necessário para obter valores de ΔE próximos do experimental.

Já para o 3-iodo-2-metilpropeno observa-se uma divergência nos valores de energias relativas, quando comparando os diferentes métodos e bases de cálculos (Tabela 6). Neste caso, os cálculos foram obtidos com níveis de teorias inferiores aos usados para os demais compostos.

Para o 2-metilpropen-1-ol (álcool metilílico), os resultados mostrados na Tabela 8 indicam que o rotâmero *gauche*120/*gauche*-60 (VI) e o *s-cis*/*gauche*60 (IX) predominam com semelhante estabilidade. Pelo método B3LYP com base 6-31G(d,p) o segundo é ligeiramente mais estável por 0,10 kcal mol⁻¹, enquanto que com a base 6-311+G(d,p) para o mesmo método, como também pelo MP2/6-31G(d,p) o rotâmero *gauche*120/*gauche*-60 (VI) é o mais estável por 0,25 e 0,23 kcal

mol^{-1} , respectivamente. As energias relativas observadas para os demais rotâmeros em equilíbrio diferem entre si tanto para os diferentes métodos como para as diferentes bases no mesmo método.

Tabela 8 – Energias totais (E/Hartrees) e relativas ($E_{\text{rel.}}$ /kcal mol^{-1}) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos substituídos com oxigênio.

Rotâmeros	Método/base					
	B3LYP/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311+G(d,p)		MP2/6-31G(d,p)	
	E	$E_{\text{rel.}}$	E	$E_{\text{rel.}}$	E	$E_{\text{rel.}}$
2-metilpropen-1-ol						
VI	-232,33509	0,10	-232,40168	0,00	-231,60615	0,00
VII	-232,33253	1,70	-232,39954	1,35	-231,60363	1,58
VIII	-232,33283	1,51	-232,40027	0,89	-231,60425	1,19
IX	-232,33524	0,00	-232,40128	0,25	-231,60579	0,23
X	-232,33307	1,36	-232,40046	0,77	-231,60199	2,61
3-metoxi-2-metilpropeno						
VI	-271,61414	0,00	-271,68425	0,26	-270,74770	0,00
VIII	-271,61393	0,13	-271,68466	0,00	-270,74669	0,63
IX	-271,61303	0,70	-271,68291	1,10	-270,74587	1,15
X	-271,61391	0,15	-271,68449	0,11	-270,74594	1,10
3-etoxi-2-metilpropeno						
VI	-310,90826	0,00	-310,98618	0,30	-309,90717	0,00
VIII	-310,90813	0,08	-310,98666	0,00	-309,90612	0,66
IX	-310,90730	0,60	-310,98505	1,01	-309,90549	1,06
X	-310,90820	0,03	-310,98662	0,03	-309,90537	1,13

De estudos experimentais relatados^{19,64} para o 2-metilpropen-1-ol, na fase de vapor também foram encontrados os rotâmeros VI e IX, sendo o *gauche*120/*gauche*-60 (VI) mais estável por 0,5 kcal mol^{-1} . Entretanto, do estudo teórico¹⁹ através de cálculos 4-21G, o rotâmero *s-cis*/*gauche*60 (IX) foi encontrado ser mais estável por 0,2 kcal mol^{-1} .

A maior divergência entre os dados de energias relativas, de acordo com a Tabela 8 é para os derivados 3-metoxi- e 3-etoxi- 2-metilpropenos. Das quatro formas em equilíbrio, pelo método B3LYP três delas tem praticamente a mesma estabilidade, *gauche*120/*gauche*-60 (VI), *gauche*120/*trans* (VIII) e *s-cis*/*trans* (X). Com a base 6-31G(d,p) a primeira é ligeiramente mais estável, enquanto que com a base 6-311+G(d,p) a segunda é mais estável. Já dos cálculos MP2/6-31G(d,p), o rotâmero *gauche*120/*gauche*-60 (VI) é mais estável por 0,63 e 0,66 kcal mol^{-1} com

relação ao *gauche*120/*trans* (VIII), para os derivados 3-metoxi e 3-etoxi, respectivamente.

Observa-se também que a troca de um grupo metila por etila, dos derivados 3-metoxi- e 3-etoxi- 2-metilpropenos, praticamente não altera o equilíbrio conformacional. Para estes compostos, assim como para os derivados metálicos com enxofre e nitrogênio, não são relatados dados de energias relativas entre os rotâmeros em equilíbrio.

Para os compostos substituídos com enxofre, dos dados de energias apresentados na Tabela 9 observa-se que o rotâmero *gauche*120/*gauche*-60 (VI) é o mais estável tanto para o derivado 1-tiol-, como para o 3-metiltio- e 3-etiltio-.

Tabela 9 – Energias totais (E/Hartrees) e relativas ($E_{rel.}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos substituídos com enxofre.

Rotâmeros	Método/base					
	B3LYP/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311+G(d,p)		MP2/6-31G(d,p)	
	E	$E_{rel.}$	E	$E_{rel.}$	E	$E_{rel.}$
1-tiol-2-metilpropeno						
VI	-555,31740	0,00	-555,38233	0,00	-554,21443	0,00
VII	-555,31556	1,16	-555,38080	0,96	-554,21269	1,09
VIII	-555,31523	1,36	-555,38044	1,18	-554,21246	1,23
IX	-555,31503	1,49	-555,37984	1,56	-554,21228	1,35
X	-555,31336	2,54	-555,37822	2,58	-554,21045	2,50
3-metiltio-2-metilpropeno						
VI	-594,60512	0,00	-594,67683	0,00	-593,36824	0,00
VIII	-594,60262	1,57	-594,67455	1,43	-593,36505	2,00
IX	-594,60215	1,87	-594,67377	1,92	-593,36524	1,88
X	-594,60055	2,87	-594,67230	2,84	-593,36278	3,43
3-etiltio-2-metilpropeno						
VI	-633,89389	0,00	-633,97383	0,00	-632,52311	0,00
VIII	-633,89148	1,51	-633,97167	1,35	-632,51997	1,97
IX	-633,89114	1,72	-633,97108	1,72	-632,52028	1,78
X	-633,88959	2,70	-633,96964	2,63	-632,51767	3,41

Comparando as energias relativas, para o 1-tiol-2-metilpropeno há uma concordância muito boa entre os dados para os diferentes métodos de cálculos, assim como para as diferentes bases utilizadas no método B3LYP. Para o 3-metiltio-2-metilpropeno e o 3-etiltio-2-metilpropeno, as duas bases utilizadas no método B3LYP forneceram valores de energias relativas muito semelhantes. Já o cálculo

MP2/6-31G(d,p) leva a valores de ΔE com diferenças significativas para os rotâmeros *gauche120/trans* (VIII) e *s-cis/trans* (X), quando comparadas aos valores obtidos por B3LYP.

Da mesma forma que para o 3-metoxi- e o 3-etoxi- 2-metilpropenos, a troca de um grupo metila por etila praticamente não altera o comportamento conformacional, como pode ser observado da Tabela 9 os compostos 3-metiltio-2-metilpropeno e 3-etiltio-2-metilpropeno, apresentam similar comportamento conformacional.

Para os compostos aminossustituídos, dos dados de energias apresentados na Tabela 10, observa-se que para o 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno o rotâmero *gauche120/gauche60* (XI) é o predominante pelo dois métodos de cálculos, e conseqüentemente o mais estável. Já para 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno, dos diferentes cálculos predominam os rotâmeros *gauche120/gauche60* (XI) e *s-cis/cis* (XV), sendo este último o mais estável. Os dados de energias relativas para os dois compostos obtidos das duas bases utilizadas no método B3LYP são muito bem concordantes, entretanto há diferenças bastante significativas para os rotâmeros menos estáveis, quando comparadas com as obtidas com o cálculo MP2/6-31G(d,p).

Tabela 10 – Energias totais (E/Hartrees) e relativas ($E_{rel.}/\text{kcal mol}^{-1}$) das geometrias otimizadas para 2-metilpropenos 3-aminossustituídos.

Rotâmeros	Método/base					
	B3LYP/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311+G(d,p)		MP2/6-31G(d,p)	
	E	$E_{rel.}$	E	$E_{rel.}$	E	$E_{rel.}$
3-<i>N,N</i>-dimetilamino-2-metilpropeno						
XI	-291,02533	0,00	-291,09346	0,00	-290,05643	0,00
XII	-291,02000	3,35	-291,08813	3,34	-290,05085	3,50
XIII	-291,02369	1,03	-291,09176	1,06	-290,05397	1,54
VX	-291,01914	3,88	-291,08736	3,86	-290,04812	5,21
3-<i>N,N</i>-dietilamino-2-metilpropeno						
XI	-369,60000	0,35	-369,68358	0,48	-368,36371	0,39
XII	-369,59704	2,21	-369,68093	2,15	-368,36069	2,29
VX	-369,59736	2,01	-369,68152	1,78	-368,35869	3,54
XV	-369,60055	0,00	-369,68435	0,00	-368,36433	0,00

Nos compostos aminossustituídos, a mudança de grupos metila por etila altera o equilíbrio conformacional, pois para o dietilamino- a forma com maior estabilidade é a *s-cis/cis* (XV), a qual não foi encontrada para o derivado

dimetilamino-, possivelmente devido ao aumento do efeito estereoespacial causado pelo grupo dietilamino, que favoreceria o confômero **XV**.

De forma geral, dos resultados dos cálculos teóricos pode-se concluir que, com relação ao ângulo diedro C=C-C-X todos os compostos analisados apresentam equilíbrio conformacional entre as formas *s-cis* (II) e *gauche*₁₂₀ (I), sendo esta última mais estável para os derivados em que X = Cl, Br, I, SH, SMe, SEt e NMe₂. Para os compostos com X = OMe e OEt se considerarmos os diferentes rotâmeros *gauche*₁₂₀ esta forma também é mais estável. Para os derivados com F e OH, as duas formas tem estabilidade consideravelmente iguais, e para o dietilamino- a forma *s-cis* é mais estável. Considerando o ângulo diedro C-C-X-R, para o 2-metilpropen-1-ol e os compostos substituídos com enxofre a forma mais estável é aquela em que R está orientado num ângulo próximo a -60° com relação à ligação C-C (sp²-sp³), *gauche*-60. Para os derivados metoxi- e etoxi- além desta forma também é observada uma apreciável estabilidade da forma *trans*. Para os compostos aminossustituídos, para os quais a conformação é definida com relação o par de elétrons do nitrogênio, a forma mais estável para o derivado dimetilamino- é aquela em que o par de elétrons está orientado num ângulo próximo a 60° com relação a ligação C-C, ou seja, a forma *gauche*₆₀. Enquanto que para o derivado dietilamino- a forma mais estável é a que o par de elétrons do átomo de nitrogênio está orientado em posição *cis*.

5.1.2 – Infravermelho (IV)

Na tentativa de avaliar o comportamento conformacional em solução foram feitos estudos por infravermelho e RMN.

No IV observou-se o comportamento do grupo vinílico ($\nu_{C=C}$) com a variação do solvente, já que são esperadas absorções (bandas) com diferentes frequências referentes a cada um dos confômeros em solução ou no líquido puro.

Na região de absorção de estiramento da ligação C=C, pode ocorrer "overlap" de múltiplas bandas devido a bandas de combinação ou overtone como relatado para algumas moléculas alílicas, e a análise vibracional implica que o estiramento da

dupla ligação contém contribuições substanciais de outras coordenadas internas. Mas, para muitos compostos alílicos e metálicos múltiplas bandas nesta região tem sido atribuídas a isômeros conformacionais.¹³⁴

Para os compostos substituídos com cloro, bromo e iodo, dos espectros no IV apresentados nas Figuras 49, 50 e 51 respectivamente, em todos os solventes analisados observa-se a presença de duas bandas parcialmente resolvidas referentes ao estiramento da ligação $C=C$, $\nu_{C=C}$. Entretanto, visualmente não há variações significativas nas intensidades das mesmas com a mudança da polaridade dos solventes.

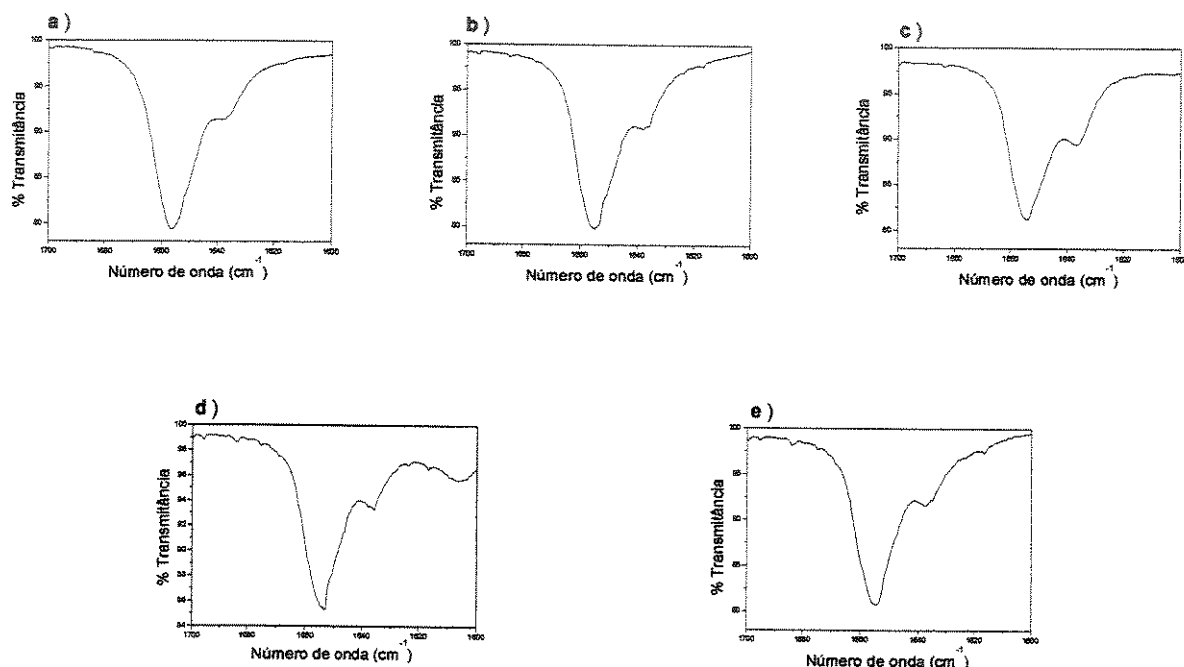


Figura 49 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo $C=C$, $\nu_{C=C}$, para o 3-cloro-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl_4 ; c) $CHCl_3$; d) CH_2Cl_2 e e) CH_3CN .

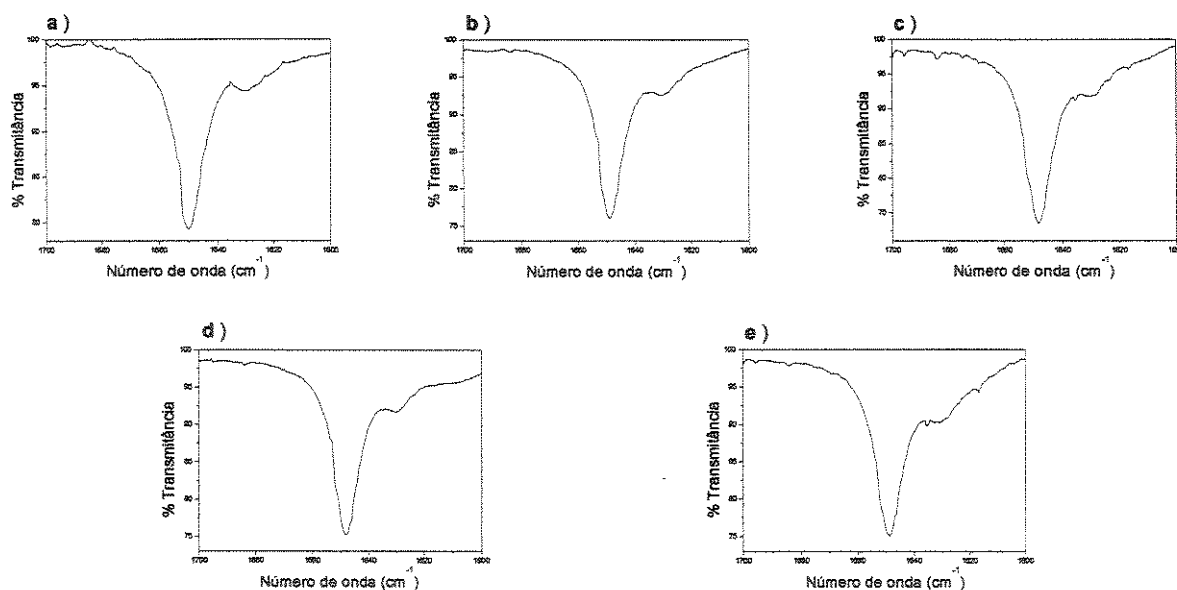


Figura 50 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-bromo-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl_4 ; c) CHCl_3 ; d) CH_2Cl_2 e e) CH_3CN .

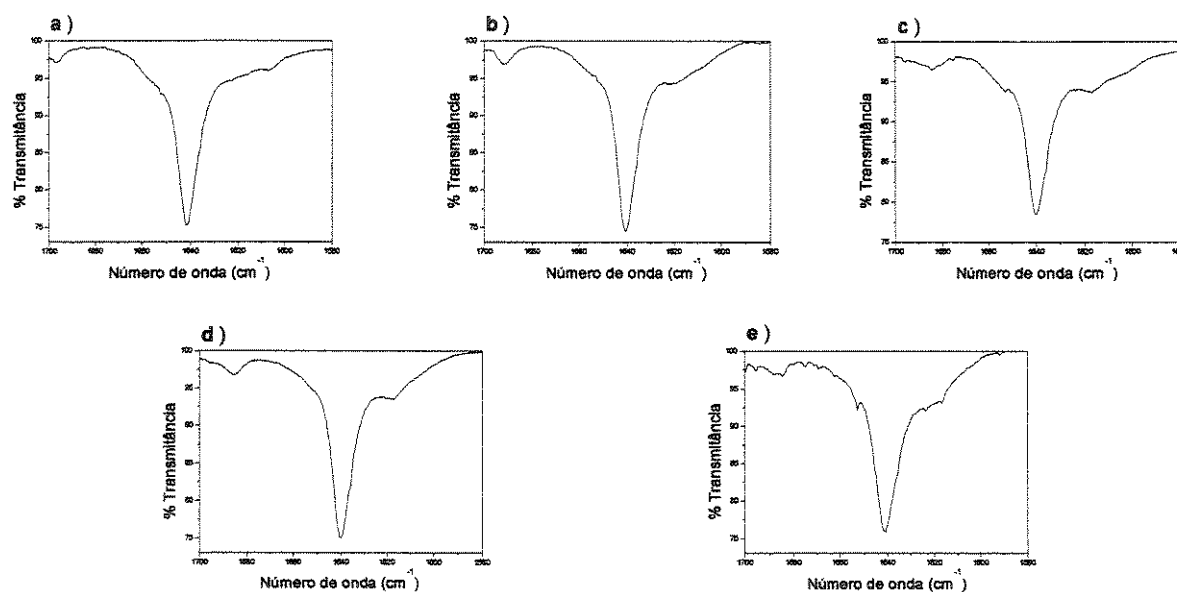


Figura 51 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-iodo-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl_4 ; c) CHCl_3 ; d) CH_2Cl_2 e e) CH_3CN .

Para os compostos substituídos com oxigênio os espectros no IV (Figuras 52, 53 e 54) mostram a presença de uma banda alargada não simétrica referente à

absorção de estiramento da ligação C=C de comportamento similar em todos os solventes analisados, levando a incertezas se é devido a dois ou mais rotâmeros, principalmente no caso do 3-metoxi- e do 3-etoxi- 2-metilpropenos.

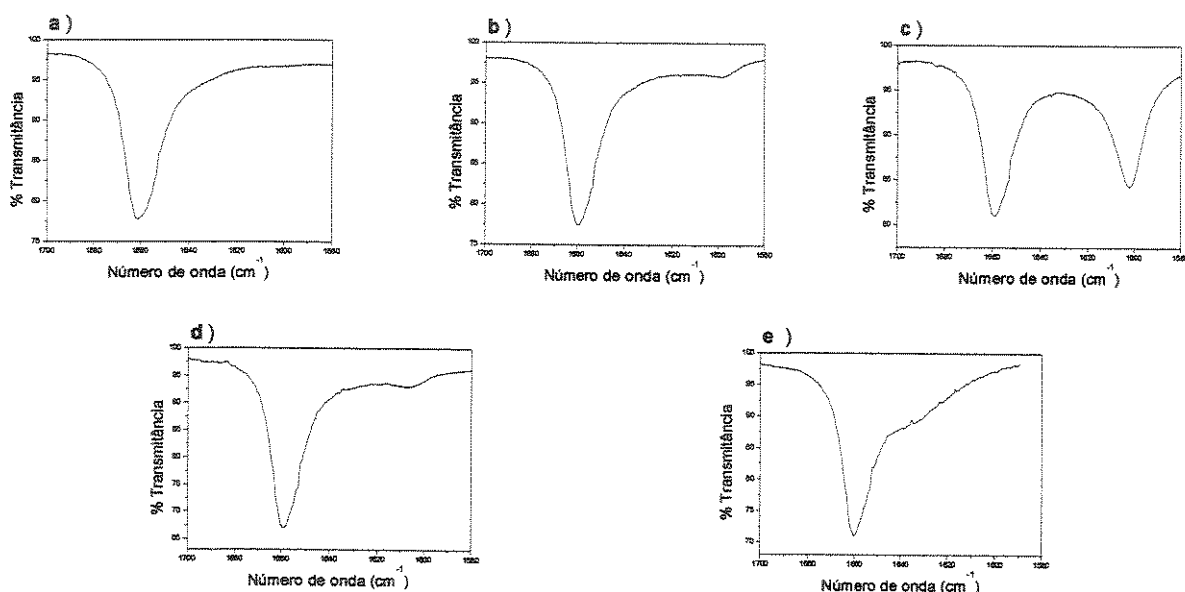


Figura 52 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 2-metilpropen-1-ol em: a) *n*-hexano; b) CCl_4 ; c) $CHCl_3$; d) CH_2Cl_2 e e) CH_3CN .

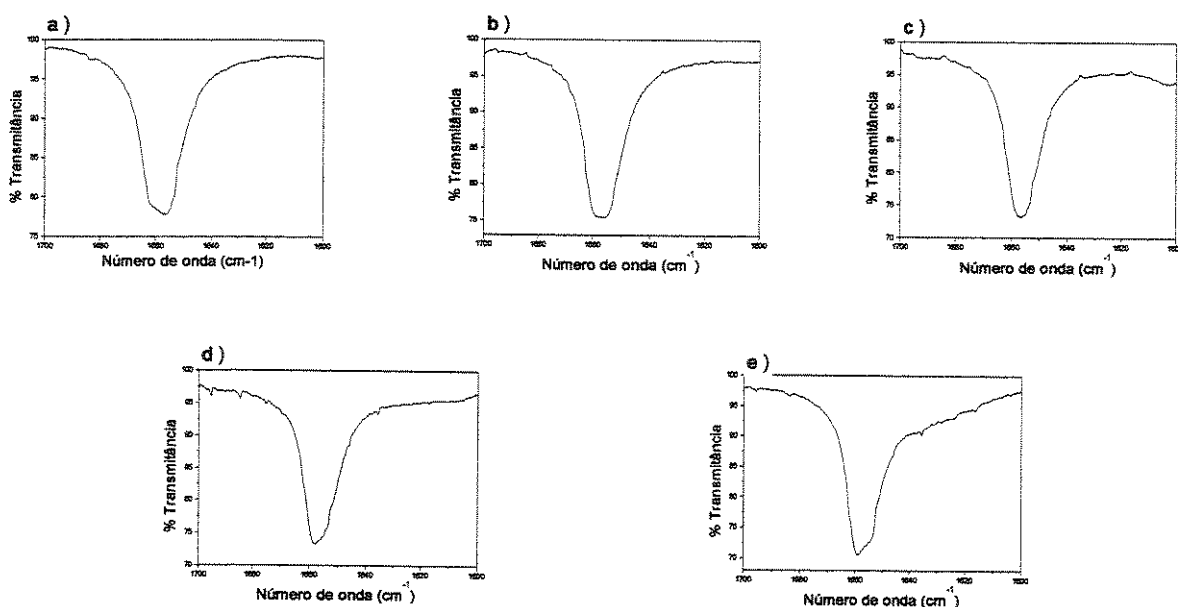


Figura 53 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-metóxi-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl_4 ; c) $CHCl_3$; d) CH_2Cl_2 e e) CH_3CN .

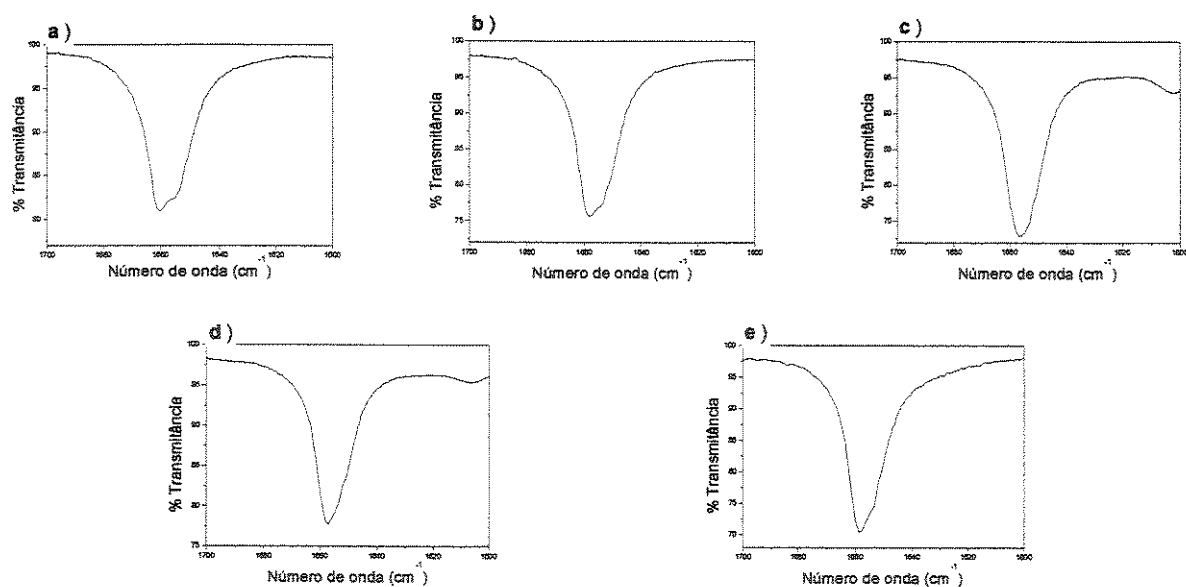


Figura 54 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-etóxi-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl₄; c) CHCl₃; d) CH₂Cl₂ e e) CH₃CN.

Nos espectros de IV do 1-tiol-2-metilpropeno (Figura 55) também pode ser observada uma banda alargada não simétrica referente $\nu_{C=C}$. Já os espectros dos compostos 3-metiltio-2-metilpropeno e 3-etiltio-2-metilpropeno (Figuras 56 e 57) mostram a presença de um "ombro", indicando que ocorrem dois rotâmeros em equilíbrio. Para estes compostos também pode ser observado que praticamente não ocorrem mudanças significativas nos espectros com a variação do solvente.

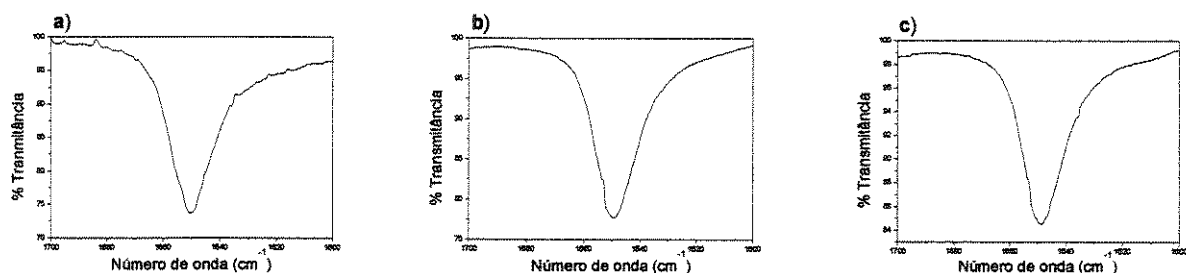


Figura 55 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 1-tiol-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl₄ e c) CHCl₃.

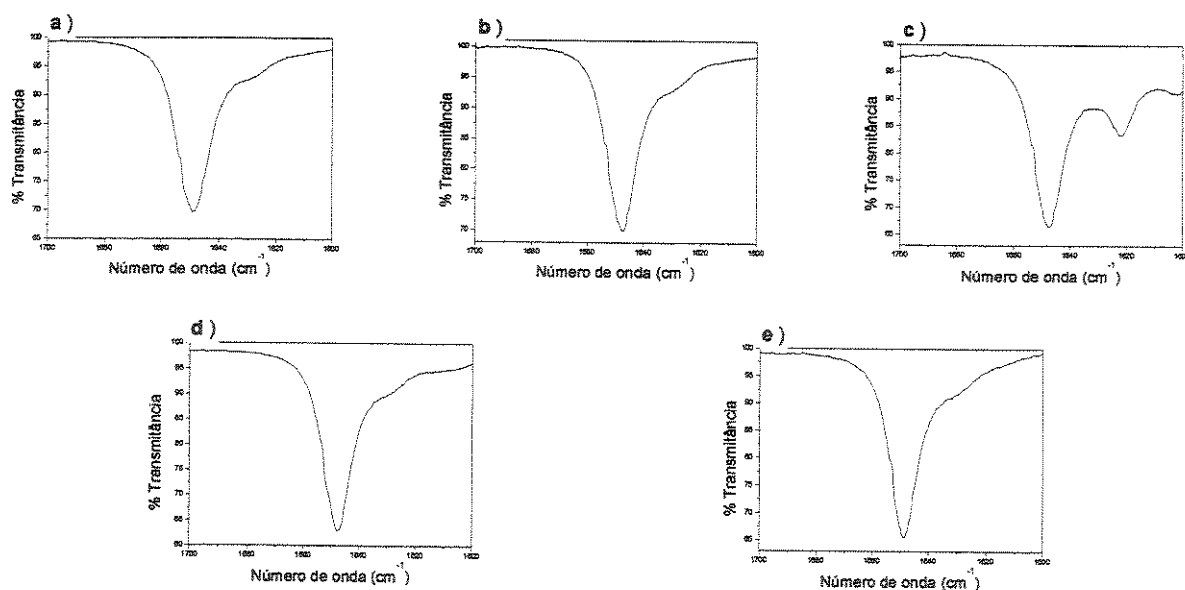


Figura 56 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-metiltio-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl₄; c) CHCl₃; d) CH₂Cl₂ e e) CH₃CN.

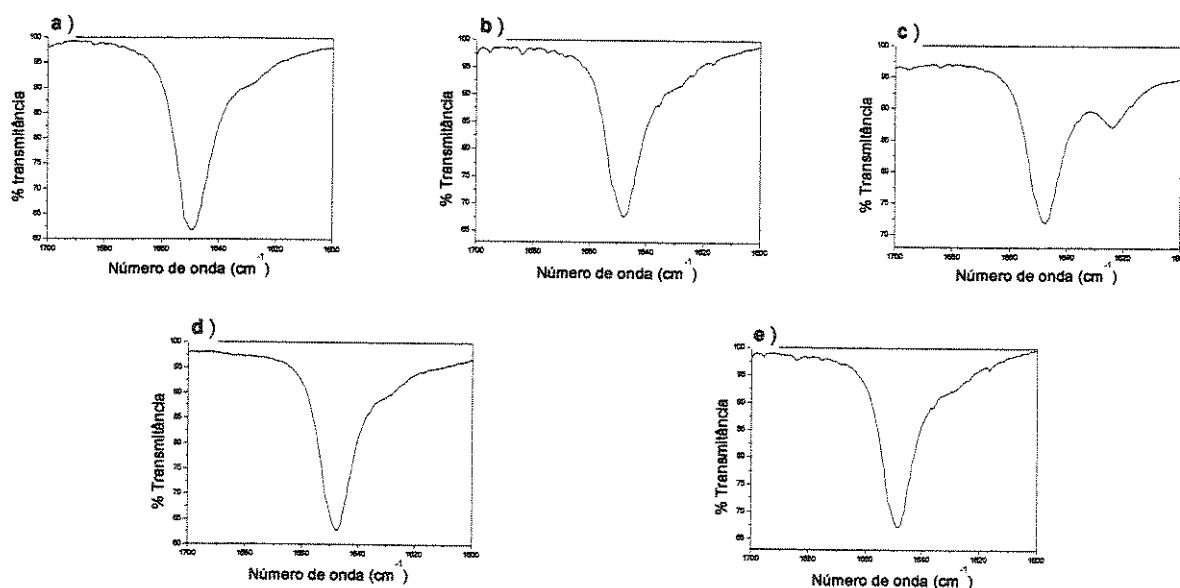


Figura 57 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-etiltio-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl₄; c) CHCl₃; d) CH₂Cl₂ e e) CH₃CN.

Para os compostos aminossustituídos, dos espectros no IV (Figuras 58 e 59) tanto para o derivado dimetilamino como para o dietilamino, observam-se duas

bandas com resolução parcial referentes ao estiramento da ligação C=C, com variações das intensidades pouco significativas com a mudança do solvente.

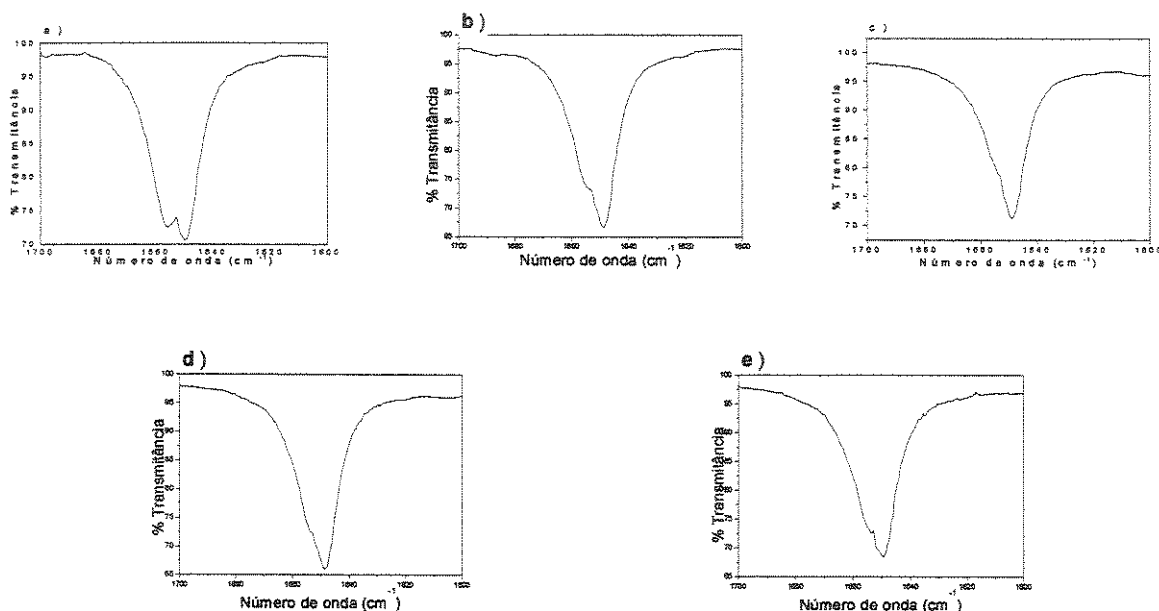


Figura 58 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl₄; c) CHCl₃; d) CH₂Cl₂ e e) CH₃CN.

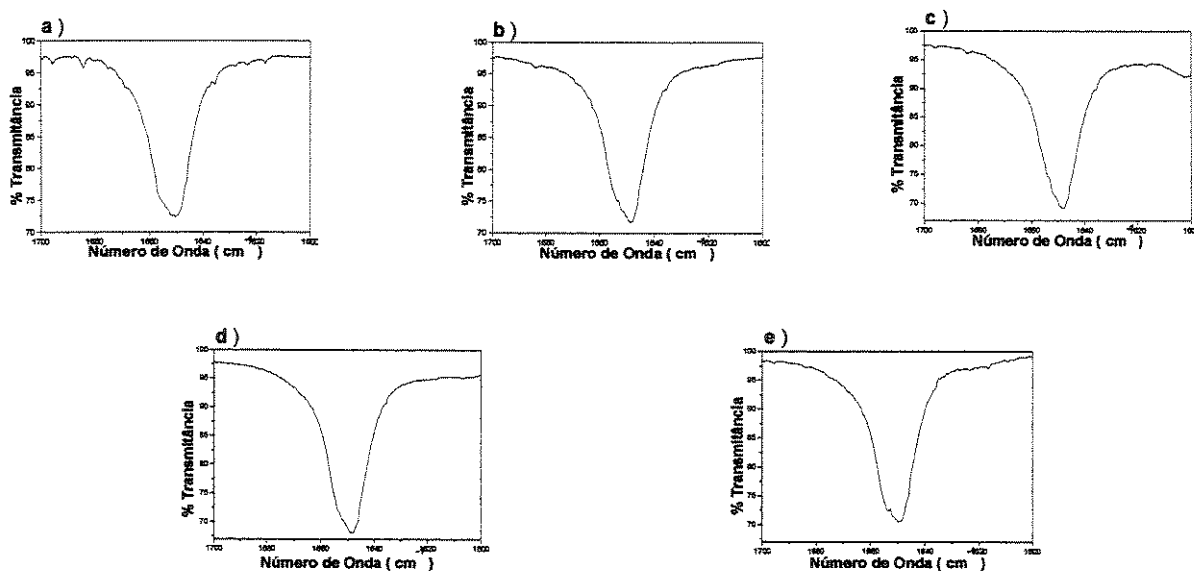


Figura 59 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento do grupo C=C, $\nu_{C=C}$, para o 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno em: a) *n*-hexano; b) CCl₄; c) CHCl₃; d) CH₂Cl₂ e e) CH₃CN.

Na Tabela 11 são apresentados os dados dos espectros no IV somente para os compostos em que foi possível atribuir duas bandas de absorção, por deconvolução com funções gaussianas e lorentzianas. Os resultados indicam que para todos estes compostos ocorrem dois confôrmeros em equilíbrio.

Para os compostos halogenados, a banda de maior frequência (ν_1), a qual é mais intensa, é atribuída ao rotâmero *gauche*₁₂₀ (I), o mais abundante, e a de menor frequência (ν_2) a forma *s-cis* (II), o que está coerente com dados da literatura^{16,17,52} para o Cl e o Br. Para o iodeto, Northam e col.⁵⁷ de estudos por IV encontraram somente a forma *s-trans* em solução, entretanto de nossos cálculos teóricos, o equilíbrio é entre as formas *gauche*₁₂₀ e *s-cis*.

Por comparação com os halogenados, para os derivados metiltio e etiltio as bandas de maiores frequências correspondem ao rotâmero *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ (VI), o mais estável, e as de menores frequências (ν_2) ao rotâmero *s-cis*/*gauche*₆₀ (IX). Esta última atribuição para ν_2 não pode ser conclusiva, pois de acordo com os resultados dos cálculos teóricos os rotâmeros *s-cis*/*gauche*₆₀ (IX) e *gauche*₁₂₀/*trans* (VIII) têm praticamente a mesma estabilidade.

Para os derivados dimetilamino e dietilamino as duas bandas de absorção do estiramento da dupla ligação têm intensidades muito próximas, indicando que ocorrem duas formas em equilíbrio com populações semelhantes, possivelmente aquelas mais abundantes encontrados dos cálculos teóricos. Neste caso, as bandas de absorção não foram atribuídas aos correspondentes confôrmeros.

De acordo com as medidas das intensidades relativas das bandas para os compostos apresentados na Tabela 11, as populações dos diferentes confôrmeros em equilíbrio praticamente não variam com a polaridade do solvente. Isso muito provavelmente é devido à pequena diferença entre os valores dos momentos de dipolo (μ) das diferentes formas, como podem ser observados na Tabela 12 dos cálculos feitos pelo programa CHARGE, e também dos cálculos de otimização das geometrias apresentados no ANEXO II. As intensidades relativas das bandas em absorbância foram medidas dos espectros submetidos a deconvolução, e expressas em percentagem.

Tabela 11 – Dados de IV, frequências de estiramento $\nu_{C=C}$ e intensidades relativas.

Solvente	ϵ	ν_1	Int. rel. (%)	ν_2	Int. rel. (%)
3-cloro-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1656	75	1638	25
CCl ₄	2,24	1655	72	1639	28
CHCl ₃	4,81	1654	69	1638	31
CH ₂ Cl ₂	9,01	1655	75	1638	25
CH ₃ CN	37,50	1655	73	1638	27
3-bromo-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1650	86	1628	14
CCl ₄	2,24	1649	79	1630	21
CHCl ₃	4,81	1648	79	1630	21
CH ₂ Cl ₂	9,01	1648	79	1632	21
CH ₃ CN	37,50	1649	75	1630	25
3-iodo-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1641	88	1629	12
CCl ₄	2,24	1640	84	1623	16
CHCl ₃	4,81	1640	83	1616	17
CH ₂ Cl ₂	9,01	1640	85	1618	15
CH ₃ CN	37,50	1641	81	1621	18
3-metiltio-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1649	87	1631	13
CCl ₄	2,24	1648	87	1631	13
CHCl ₃	4,81	1647	-	-	-
CH ₂ Cl ₂	9,01	1648	83	1634	17
CH ₃ CN	37,50	1649	85	1634	15
3-etiltio-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1649	80	1639	20
CCl ₄	2,24	1648	73	1640	27
CHCl ₃	4,81	1648	74	1625	26
CH ₂ Cl ₂	9,01	1648	80	1635	19
CH ₃ CN	37,50	1649	81	1635	19
3-<i>N,N</i>-dimetilamino-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1657	51	1649	49
CCl ₄	2,24	1656	38	1649	62
CHCl ₃	4,81	1656	37	1649	63
CH ₂ Cl ₂	9,01	1655	39	1648	61
CH ₃ CN	37,50	1655	48	1649	52
3-<i>N,N</i>-dietilamino-2-metilpropeno					
<i>n</i> -hexano	1,89	1656	48	1649	51
CCl ₄	2,24	1655	41	1648	59
CHCl ₃	4,81	1654	37	1648	63
CH ₂ Cl ₂	9,01	1653	46	1647	54
CH ₃ CN	37,50	1654	49	1648	51

Tabela 12 – Momentos dipolares (μ /debye) dos confôrmeros de 2-metilpropenos 3-monossustituídos – CHARGE-7h.

Rotâ- meros	Momento Dipolar (μ /debye)											
	F	Cl	Br	I	OH	OMe	OEt	SH	SMe	SEt	NMe ₂	NEt ₂
I	1,66	1,65	1,51	1,34								
II	2,26	2,17	2,04	1,84								
VI					1,28	0,99	0,88	1,13	1,37	1,26		
VII					1,83			1,52				
VIII					1,54	1,27	1,17	1,40	1,69	1,65		
IX					1,73	1,63	1,46	1,64	1,93	1,85		
X					1,91	1,76	1,55	1,79	2,06	2,01		
XI											0,62	0,55
XII											0,85	0,76
XIII											1,25	
VX											0,46	0,43
XV												1,03

Para o álcool metilílico, também foi observada a banda referente à absorção de estiramento do grupo OH (ν_{OH}), com a dependência do solvente. Dos espectros no IV apresentados na Figura 60, em *n*-hexano e em CCl₄ ocorrem duas bandas em 3645 e 3626 e em 3638 e 3620 cm⁻¹, respectivamente. A de maior frequência é a menos intensa nos dois solventes, porém ocorre um aumento na intensidade desta banda do *n*-hexano para o CCl₄. Nos demais solventes (CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃CN) foi observada uma única banda alargada (representadas na Figura 60-c pelo espectro em CHCl₃), provavelmente devido à associação por ligação de hidrogênio com o álcool metilílico.

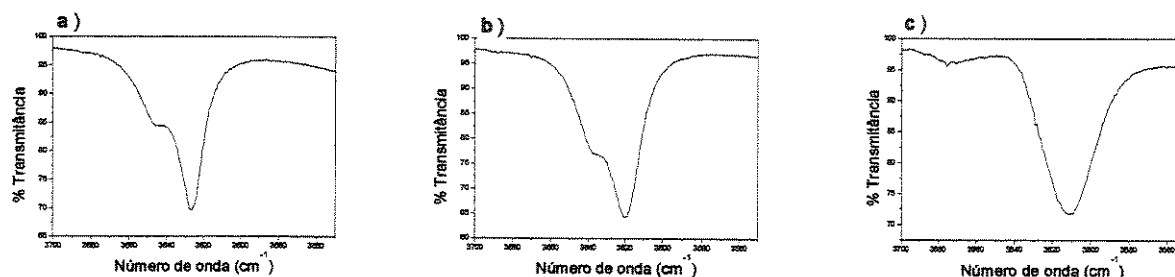


Figura 60 – Bandas no infravermelho referentes ao estiramento da ligação OH, ν_{OH} , para o 2-metilpropen-1-ol em: a) *n*-hexano; b) CCl₄ e c) CHCl₃.

Bacon e col.¹⁸ estudaram o comportamento conformacional de uma série de álcoois alílicos, inclusive o metalílico, em solução de CCl₄ por IV, observando a banda de estiramento do grupo OH (ν_{OH}). Para o álcool metalílico também foram observadas as bandas em 3638 e 3620 cm⁻¹ referentes a dois confôrmers, sendo a de menor frequência a mais intensa. Os autores atribuíram a banda de maior frequência ao confômero *gauche*₁₂₀/*trans* (VIII), baseados em comparação dos espectros no IV com o do análogo álcool saturado. Já a banda de menor frequência, referente ao confômero mais abundante, foi atribuída a forma *gauche*₁₂₀/*gauche*-60 (VI), considerando que nesta forma existe a possibilidade de ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio hidroxílico e o sistema π , o que causaria menor absorção da frequência de estiramento do grupo OH.

5.1.3 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

No estudo do equilíbrio conformacional em solução por RMN, observou-se a dependência de $^1J_{C,H}$ do carbono diretamente substituído (C₃) com o solvente. Para isso, foram obtidos espectros de ¹³C acoplado à ¹H, do líquido puro e em soluções a 1 mol L⁻¹ de diferentes solventes, utilizando-se a sequência de pulsos DEPT 45 (espectros não apresentados).

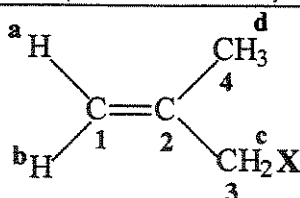
Dos dados da Tabela 13, observa-se que para os compostos halogenados e com enxofre, há uma pequena tendência a um aumento da magnitude de $^1J_{C_3,H}$ com o aumento de ϵ , o que indica um crescimento na população do confômero mais polar com o aumento da polaridade do solvente. Enquanto que, para o álcool metalílico, considerando os solventes de menor e maior polaridade há um decréscimo no valor de $^1J_{C_3,H}$ com o aumento de ϵ .

Estas variações observadas para $^1J_{C_3,H}$ destes compostos são consideradas devido à mudanças populacionais e não a dependência intrínseca do solvente, pelo fato que não foi observada nenhuma alteração nas constantes de acoplamento $^1J_{C,H}$ do C₄, e se plotadas com os valores de ϵ há uma correlação linear, exceto para o álcool metalílico.

Para os demais compostos com oxigênio e nitrogênio, considerando os solventes de menor e maior polaridade não há mudanças significativas nas constantes de acoplamento $^1J_{C_3,H}$. Nesta situação, os grupos metila e etila ligados a oxigênio e nitrogênio possivelmente dificultam o acesso do solvente. Já em $CDCl_3$, para todos os compostos oxigenados e nitrogenados observa-se um aumento aleatório nos valores de $^1J_{C_3,H}$, principalmente para o álcool metálico. Este aumento muito provavelmente ocorre devido à associação do tipo ligação de hidrogênio intermolecular, entre o solvente e o os compostos metálicos.

Tabela 13 – Constantes de acoplamento $^1J_{C,H}$ (em Hz) do C_3 com a dependência do solvente.

X	$^1J_{C_3,H}$ com a dependência do solvente				
	Liq. Puro	CCl_4	$CDCl_3$	CD_3CN	$DMSO-d_6$
Cl	150,3	149,7	150,4	151,5	151,8
Br	152,3	151,8	152,4	153,4	154,0
I	151,9	151,4	151,9	152,8	153,2
OH	140,5	140,7	141,2	140,2	138,7
OMe	139,6	139,6	140,3	140,2	140,2
OEt	139,4	139,4	140,1	140,0	139,9
NMe ₂	130,5	130,6	131,2	131,0	130,8
NEt ₂	130,1	130,1	130,6	130,4	130,4
SMe	137,8	137,8	138,3	138,6	138,7
SEt	137,7	137,6	138,1	138,3	138,5



Para os compostos que mostram variações significativas nos valores de $^1J_{C_3,H}$ com a dependência do solvente, os dados experimentais de $^1J_{C_3,H}$ em diferentes solventes foram introduzidos no programa BESTFIT⁶⁵, sendo que os parâmetros necessários para os cálculos de energia de solvatação foram obtidos através do programa MODELS⁶⁵, utilizando as geometrias otimizadas pelo Gaussian (B3LYP/6-31G(d,p)). Porém estes cálculos não conduziram a bons resultados, como pode ser observado do exemplo para o 3-cloro-2-metilpropeno (ANEXO III), pela variação no

erro do cálculo não houve uma convergência levando a incertezas sobre os melhores valores de $^1J_{C_3,H}$ intrínsecos para cada conformero. Provavelmente isto ocorreu devido a pequena diferença entre os valores de momentos de dipolo dos diferentes rotâmeros, como já observado na Tabela 12. Com isso, por este método não foi possível determinar as populações dos rotâmeros em equilíbrio em solução.

5.1.4 – Preferência Conformacional de 2-metilpropenos 3-monossustituídos e Comparação com os Correspondentes Propenos 3-monossustituídos e com as Propanonas α -heterossustituídas

As populações dos conformeros de 2-metilpropenos 3-monossustituídos foram calculadas a partir dos dados de energias relativas dos cálculos teóricos de otimizações das geometrias apresentados nas Tabelas 6, 8, 9 e 10, através da Equação 10, onde $R = 1,99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$ (temperatura ambiente).

$$K = n_B/n_A = e^{-\Delta E/RT} \quad (10)$$

$$n_A + n_B = 1$$

Neste caso, os valores de ΔE podem ser igualados aos valores de ΔH com base nas Equações 29 e 30, levando em consideração que os cálculos foram realizados no vácuo e não existe variação de volume, sendo portando $\Delta V = 0$, e que a variação de entropia deve ser muito pequena, podendo inclusive ser considerada nula ($\Delta S = 0$).

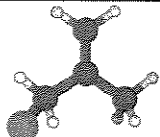
$$\Delta E = \Delta H + P\Delta V \quad (29)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (30)$$

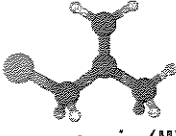
Nas Tabelas 14, 16, 17 e 18 são apresentadas as frações molares das populações calculadas para os conformeros em equilíbrio dos 2-metilpropenos 3-monossustituídos, e para efeitos de comparação nas Tabelas 15 e 19 são apresentadas as frações molares das populações dos conformeros, calculadas de dados relatados, dos correspondentes propenos 3-monossustituídos.

Tabela 14 – Frações molares ($n_I + n_{II} = 1$) dos confôrmeros de 2-metilpropenos substituídos com halogênios.

X	Método	Frações Molares (n) dos Rotâmeros	
		I	II
F	B3LYP/6-31G(d,p)	0,38	0,62
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,59	0,41
	MP2/6-31G(d,p)	0,48	0,52
	Raman ¹⁵ (vapor)	0,38	0,62
	IV ⁵⁸ (vapor)	0,32	0,68
Cl	B3LYP/6-31G(d,p)	0,90	0,10
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,91	0,09
	MP2/6-31G(d,p)	0,86	0,14
	IV ¹⁶ (vapor)	0,67	0,33
Br	B3LYP/6-31G(d,p)	0,96	0,04
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,97	0,03
	MP2/6-31G(d,p)	0,95	0,05
	Raman ¹⁷ (líquido)	0,93	0,07
I	B3LYP/3-21G	0,98	0,02
	B3LYP/CEP-31G	1,00	0,00
	MP2/3-21G	0,91	0,09
	MP2/CEP-31G	0,98	0,02



gauche120 (I)



s-cis (II)

Tabela 15 – Frações molares dos confôrmeros de propenos 3-substituídos com halogênios – Dos dados de energias relativas relatados.

X	Método	Estado Físico	Frações Molares dos Confôrmeros		Ref.
			I	II	
F	IV	Vapor	0,35	0,65	34
	IV	Líquido	0,40	0,60	34
	MP2/6-311G(d,p)		0,72	0,28	34
	MP2/6-311++G(d,p)		0,36	0,64	34
Cl	IV	Líquido	0,67	0,33	35
	MP2/6-31G(d)		0,83	0,17	35
Br	IV	Líquido	0,71	0,29	33
	B3LYP/6-311+G(d,p)		0,96	0,04	33
	MP2/6-31G(d)		0,81	0,19	33
I	Microondas	Vapor	~1,00	-	47

Tabela 16 – Frações molares dos conformêros de 2-metilpropenos substituídos com oxigênio.

X	Método	Frações Molares (n) dos Conformêros				
		VI	VII	VIII	IX	X
OH	B3LYP/6-31G(d,p)	0,40	0,03	0,04	0,48	0,05
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,44	0,05	0,10	0,29	0,12
	MP2/6-31G(d,p)	0,53	0,03	0,07	0,36	0,01
	Microondas ^{19,64}	0,70	-	-	0,30	-
OMe	B3LYP/6-31G(d,p)	0,35	-	0,28	0,10	0,27
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,24	-	0,38	0,06	0,32
	MP2/6-31G(d,p)	0,61	-	0,21	0,08	0,10
OEt	B3LYP/6-31G(d,p)	0,31	-	0,27	0,12	0,30
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,22	-	0,36	0,07	0,35
	MP2/6-31G(d,p)	0,61	-	0,20	0,10	0,09

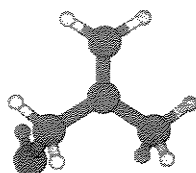
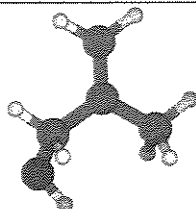
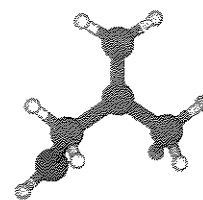
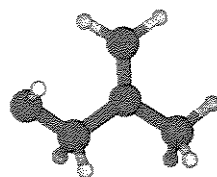
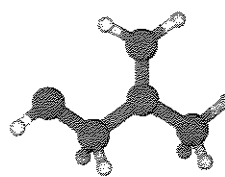
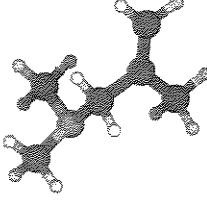
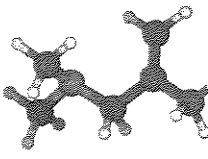
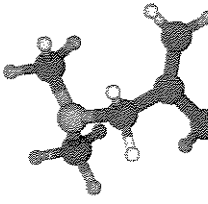
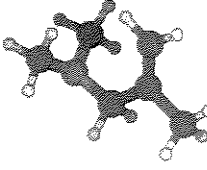
*gauche120/gauche-60 (VI)**gauche120/gauche60 (VII)**gauche120/trans (VIII)**s-cis/gauche60 (IX)**s-cis/trans (X)*

Tabela 17 – Frações molares dos conformêros de 2-metilpropenos substituídos com enxofre.

X	Método	Frações Molares (n) dos Conformêros				
		VI	VII	VIII	IX	X
SH	B3LYP/6-31G(d,p)	0,75	0,11	0,08	0,05	0,01
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,70	0,14	0,10	0,05	0,01
	MP2/6-31G(d,p)	0,72	0,11	0,09	0,07	0,01
SMe	B3LYP/6-31G(d,p)	0,89	-	0,07	0,04	<0,01
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,88	-	0,08	0,03	0,01
	MP2/6-31G(d,p)	0,93	-	0,03	0,04	<0,01
SEt	B3LYP/6-31G(d,p)	0,87	-	0,07	0,05	0,01
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,85	-	0,09	0,05	0,01
	MP2/6-31G(d,p)	0,92	-	0,03	0,05	<0,01

Tabela 18 – Frações molares dos confôrmeros de 2-metilpropenos 3-aminossustituídos.

X	Método	Frações Molares (n) dos Confôrmeros				
		XI	XII	XIII	VX	XV
NMe ₂	B3LYP/6-31G(d,p)	0,85	<0,01	0,15	<0,01	-
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,86	<0,01	0,14	<0,01	-
	MP2/6-31G(d,p)	0,93	<0,01	0,07	<0,01	-
NEt ₂	B3LYP/6-31G(d,p)	0,35	0,01	-	0,02	0,62
	B3LYP/6-311+G(d,p)	0,29	0,02	-	0,03	0,66
	MP2/6-31G(d,p)	0,34	<0,01	-	0,01	0,65

gauche120/gauche60 (XI)
s-cis/gauche60 (XIII)
gauche120/trans (XII)
s-cis/trans (VX)

Tabela 19 – Frações molares dos confôrmeros de propenos 3-sustituídos com oxigênio e enxofre – Dos dados de energias relativos relatados.

X	Método	Estado Físico	Frações Molares dos Confôrmeros					Ref.
			VI	VII	VIII	IX	X	
OH	HF/4-21G		0,26	0,01	0,01	0,65	0,07	37
	Microondas	Vapor	0,57	-	-	0,43	-	37
	IV	Líquido	*	-	*	-	-	18
OMe	Microondas	Vapor	**	-	-	-	**	15
	AM1		0,78	-	-	0,17	0,05	40
SH	Microondas	Vapor	~1,00	-	-	-	-	46
	6-31G		0,79	0,06	0,11	0,03	0,01	40
	AM1		0,60	0,32	0,08	-	-	40
SMe	Microondas	Vapor	1,00	-	-	-	-	45
	AM1		0,48	0,31	0,21	-	-	40
	Raman	Sólido	-	-	1,00	-	-	39
	Raman	Líquido	*	-	*	-	-	39

* VI e VIII em equilíbrio com VIII predominante.

** VI e X em equilíbrio com X predominante.

Dos dados da Tabela 14 para os compostos substituídos com halogênios, como já discutido dos dados de energias relativas obtidas dos cálculos teóricos, o rotâmero *gauche120* (I) é o mais abundante, exceto para o fluoreto de metalila que

os rotâmeros *gauche*₁₂₀ (I) e o *s-cis* (II) apresentam populações quase equimolares. Esses resultados de certa forma são concordantes com os estudos experimentais da literatura, tanto na fase vapor como na líquida para o fluoreto de metalila^{15,58} é relatado que o rotâmero *s-cis* (II) é ligeiramente mais estável que o *gauche*₁₂₀ (I), e para os derivados com cloro^{16,52} e bromo¹⁷ o rotâmero *gauche*₁₂₀ é predominante, aumentando a população desta forma no sentido do derivado com cloro para o de bromo. A única discordância é para o iodeto de metalila, para o qual é relatado⁵⁷ somente o isômero *s-trans*, o qual não foi encontrado dos cálculos de superfícies de energia potencial para nenhum dos compostos metálicos, aqui estudados. Entretanto, Karabatsos e Fenoglio³¹ argumentam que deste estudo⁵⁷ a escolha do rotâmero *s-trans* foi intuitiva e arbitrária e poderia muito bem ser o rotâmero *gauche*₁₂₀.

Para o 2-metilpropen-1-ol (Tabela 16) poderia se dizer que o rotâmero *gauche*₁₂₀/*gauche*-60 (VI) é tão estável quanto o *s-cis*/*gauche*-60 (IX), sendo consistente com dados experimentais⁶⁴ e teóricos¹⁹ para o equilíbrio na fase de vapor. Porém diverge de estudos em solução,¹⁸ onde o equilíbrio é entre os rotâmeros *gauche*₁₂₀/*gauche*-60 (VI) e *gauche*₁₂₀/*trans* (VIII), com o primeiro predominante.

Para os demais compostos com oxigênio, enxofre e nitrogênio (Tabelas 16, 17 e 18, respectivamente), com relação ao ângulo diedro C=C-C-X a forma *gauche*₁₂₀ é mais abundante, exceto para o derivado dietilamino que a forma *s-cis* predomina. Para estes compostos não há dados na literatura para efeitos de comparação, visto que este é o primeiro estudo conformacional. Entretanto, para alguns dos análogos propenos 3-substituídos são relatados dados de estudos conformacionais, os quais podem ser comparados com os obtidos para os 2-metilpropenos 3-monossustituídos, devido à semelhança estrutural entre eles, com a diferença que para os últimos ocorre a presença de um grupo metila no C₂ do grupo vinílico, que provavelmente exerce um efeito pequeno sobre o equilíbrio conformacional, pelo fato que de uma comparação dos efeitos dos substituintes sobre os deslocamentos químicos de RMN de ¹³C do C_α substituído e do C₂ entre os derivados alílicos,

metalílicos e propanonas α -substituídas, foi observada praticamente a mesma correlação.¹

Os dados da Tabela 15 para os propenos 3-substituídos com halogênios indicam que para estes compostos ocorre semelhante comportamento conformacional quando comparado aos respectivos 2-metilpropenos 3-halossustituídos (Tabela 14).

O mesmo pode ser observado para o álcool alílico em relação ao álcool metalílico, Tabelas 19 e 16, respectivamente. Já para os análogos derivados metoxi não há uma concordância muito boa quanto à preferência conformacional, para o 3-metoxipropeno (Tabela 19) o rotâmero *s-cis/trans* é predominante, enquanto que para o 3-metoxi-2-metilpropeno (Tabela 16) considerando o ângulo diedro C=C-C-O há maior população da forma *gauche*₁₂₀, e com relação ao ângulo diedro C-C-O-C a forma *gauche*-60 e a *trans* têm semelhante estabilidade. Para os compostos substituídos com enxofre também pode ser observada a mesma preferência conformacional na fase gasosa, ao compararmos os propenos (Tabela 19) com os correspondentes 2-metilpropenos (Tabela 17).

No caso dos derivados 2-metilpropenos 3-aminossustituídos não há dados relatados para os correspondentes propenos com os mesmos substituintes. No entanto, para o 3-aminopropeno, de estudos por IV,³⁸ na fase vapor o rotâmero *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ é o mais abundante, e para o 3-*N*-metilaminopropeno⁴⁴ na fase vapor foi encontrada somente a forma *gauche*₁₂₀ (θ C=C-C-N) com o grupo metila em posição *trans* com relação ao C₂. Para estes dois compostos as conformações preferidas tem o par de elétrons do nitrogênio orientado num ângulo de aproximadamente 60° com relação ao C₂ do grupo vinílico, sendo equivalente ao confôrmero *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ (XI), o de maior população para o 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno (Tabela 18).

De forma geral, pode ser concluído que a preferência conformacional de 2-metilpropenos 3-monossustituídos é de forma análoga a dos correspondentes propenos 3-monossustituídos, isso indica que para os dois tipos de compostos estão envolvidos os mesmos efeitos na estabilização dos rotâmeros.

Em termos de preferência conformacional, tanto os efeitos eletrônicos como os estereoespaciais devem ser avaliados.

Com relação ao ângulo diedro C=C-C-X, na conformação *s-cis* (II) a principal interação de estabilização pode ocorrer entre o orbital não ligante do par de elétrons do heteroátomo (n_X) e o orbital antiligante do sistema π ($\pi^*_{C=C}$), sendo uma interação do tipo 1,3-⁴⁰ Mas , também há interação desestabilizante (repulsiva) entre o orbital não ligante n_X e o orbital molecular ligante $\pi_{C=C}$. Enquanto que na conformação *gauche*₁₂₀ (I) a principal interação estabilizante é do tipo 1,2-, entre o orbital ligante da ligação C-X (σ_{C-X}) e o orbital antiligante $\pi^*_{C=C}$ (interação hiperconjugativa).⁴⁰ Nesta conformação, as interações repulsivas entre o par de elétrons do heteroátomo e o sistema π podem ser minimizadas (Figura 61).

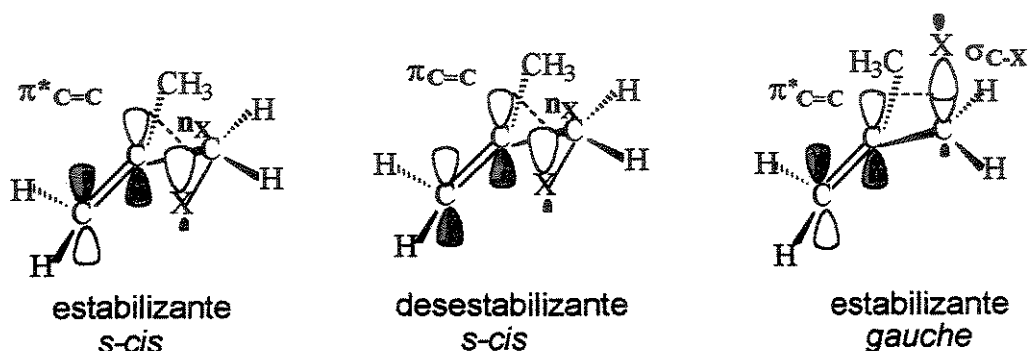


Figura 61 – Principais interações de orbitais nas conformações *s-cis* ($n_X/\pi^*_{C=C}$ e $n_X/\pi_{C=C}$) e *gauche*₁₂₀ ($\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$) em sistemas alílicos.

Também foi observado que o aumento do tamanho do heteroátomo favorece a preferência pelo rotâmero *gauche*₁₂₀ (θ C=C-C-X), como já discutido para alguns derivados alílicos,³¹ com isso, deve ser considerado que tanto os efeitos estereoespaciais como a interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ contribuem para a estabilização deste rotâmero.

É conhecido que em sistemas alílicos a principal interação estereoespacial é a interação alílica 1,3 ou tensão alílica, a qual ocorre na conformação *s-cis* (Figura 62), levando a preferência pelo rotâmero *gauche* no caso de substituintes volumosos.¹³⁵

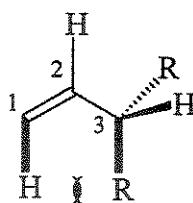


Figura 62 – Interação Alílica 1,3 em sistemas alílicos.¹³⁵

Com relação ao ângulo diedro C-C-X-R, em geral a conformação *gauche*-60 é a preferida. Esta preferência pode ser associada ao fato que na conformação *gauche*120/*gauche*-60 (θ/θ_1° C=C-C-X/C-C-X-R), R estando orientado num ângulo próximo a -60° minimiza a interação repulsiva entre os orbitais não ligantes do pares de elétrons do heteroátomo (n_X) e o ligante do sistema vinílico ($\pi_{C=C}$). Isto já havia sido discutido para alguns propenos 3-monossustituídos.^{18,42,44,45} Para os compostos em que R = H, o álcool e o tiol metálicos, nesta conformação, além da minimização de interações repulsivas há a possibilidade de estabilização por ligação de hidrogênio intramolecular.^{18,44,46}

Porém, quando R é um grupo muito volumoso, como para o derivado dietilamino, possivelmente os efeitos estereoespaciais são mais importantes na estabilização dos confôrmeros, do que os efeitos eletrônicos.

Para as propanonas α -heterosustituídas, as quais assemelham-se quanto à geometria molecular com os 2-metilpropenos 3-sustituídos, tem sido proposto que a interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=O}$ é a principal responsável pela predominância dos rotâmeros *gauche*120.²⁰

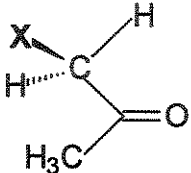
De estudos por IV²⁰ foram estimadas as populações dos confôrmeros *cis* e *gauche* em diferentes solventes para algumas propanonas α -heterosustituídas (Tabela 20). Cabe salientar que deste estudo, mesmo para os compostos que podem apresentar diferentes rotâmeros devidos a dois eixos de rotação interna, as populações dos rotâmeros foram determinadas somente com relação ao ângulo diedro O=C-C-X.

Dos dados da Tabela 20 observa-se que o aumento da polaridade do solvente conduz a um aumento na população do confôrmero mais polar (*cis*), comportamento este que praticamente não foi observado do estudo por IV (Tabela 11) para os

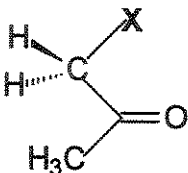
compostos metálicos, possivelmente devido à pequena diferença entre os momentos de dipolo dos diferentes confôrmeros, como já citado. Já para as propanonas é esperado maior diferença entre os momentos de dipolo dos rotâmeros em equilíbrio pelo fato que a ligação C=O é mais polar que C=C.

Tabela 20 – Frações molares (n) dos confôrmeros de propanonas α -heterossubstituídas – Dados de IV.²⁰

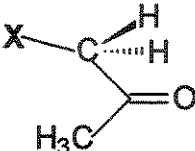
X	<i>n</i> -hexano		CCl ₄		CHCl ₃	
	n _{III}	n _{IV}	n _{III}	n _{IV}	n _{III}	n _{IV}
Cl	0,78	0,22	0,72	0,28	0,47	0,53
Br	0,82	0,18	0,77	0,23	0,53	0,47
I	0,93	0,07	0,91	0,09	0,88	0,12
OMe	0,81	0,19	0,71	0,29	0,47	0,53
SEt	0,93	0,07	0,91	0,09	0,77	0,23
NMe ₂	0,71	0,29	0,64	0,36	0,37	0,63



gauche (III)



cis (IV)



trans (V)

Comparando os dados das frações molares dos confôrmeros *cis* e *gauche* das propanonas obtidos no solvente menos polar (*n*-hexano), com os dos 2-metilpropenos obtidos dos cálculos teóricos, para os respectivos substituintes, de forma geral há uma mesma tendência no comportamento conformacional. Para os compostos substituídos com halogênios, exceto quando X = F, tanto para as propanonas (Tabela 20) como para os 2-metilpropenos (Tabela 14) o rotâmero *gauche* predomina, e a população deste aumenta no sentido dos derivados com cloro para os com iodo. Da mesma forma que para os derivados OMe, SEt e NMe₂, tanto para as propanonas (Tabela 20) como para os metálicos (Tabelas 16, 17 e 18, respectivamente) o rotâmero *gauche* é predominante. No caso do 3-metoxi-2-metilpropeno se considerarmos os diferentes rotâmeros *gauche*₁₂₀ (VI e VIII, Tabela 16) este é o mais abundante.

Quando X = F, para a fluoracetona na fase de vapor o equilíbrio é entre as formas *cis* e *trans* (V), sendo a última predominante, o que é atribuído a uma

interação vicinal entre o átomo de flúor e o do oxigênio carbonílico,²² já para o 3-flúor-2-metilpropeno o equilíbrio é entre as formas *s-cis* e *gauche*, na proporção de aproximadamente 1:1 (Tabela 14).

Para os 2-metilpropenos o conformero *s-trans* é muito menos favorecido, pois nesta conformação ocorrem duas interações repulsivas entre os orbitais ligantes das ligações C-H alílicas do carbono metilênico substituído e os orbitais π ($\pi_{C=C}$) da dupla ligação, já para as propanonas estas interações são menos pronunciadas devido o menor caráter π da ligação $O=C \leftrightarrow O-C$.^{50,136}

Para as propanonas também foi discutido²⁰ que o aumento da população do rotâmero *gauche*120 no sentido do derivado cloro para o de iodo pode ser atribuído ao progressivo decréscimo no ângulo diedro ($O=C-C-X$) deste rotâmero indo do cloro para o iodo, já que é conhecido que este decréscimo leva a um maior "overlap" entre os orbitais σ_{C-X} e $\pi^*_{C=O}$, ou seja, a interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=O}$ torna-se mais efetiva.

Tabela 21 – Ângulos diedros dos rotâmeros *gauche*120 (θ° C=C-C-X) e proporções de *gauche*:*s-cis* para 2-metilpropenos 3-monossustituídos – MP2/6-31G(d,p).

X	θ° (C=C-C-X) <i>gauche</i> 120	$n_{gauche} : n_{s-cis}$
F	129,2	0,48 : 0,52
Cl	115,8	0,86 : 0,14
Br	116,4	0,95 : 0,05
I	108,2*	0,98 : 0,02
OH	119,6	0,63 : 0,37
OMe	124,6 (126,5)**	0,82 : 0,18
OEt	125,6 (126,5)**	0,81 : 0,19
SH	110,3	0,92 : 0,08
SMe	108,5	0,96 : 0,04
SEt	109,2	0,95 : 0,05
NMe ₂	123,9	0,93 : 0,07
NEt ₂	134,7	0,34 : 0,66

*base CEP-31G

** θ do conformero VIII

O mesmo poderia ser atribuído aos derivados 2-metilpropenos, pois de acordo com a Tabela 21, na qual são apresentados os valores de ângulos diedros para os rotâmeros *gauche*120 mais abundantes bem como as proporções de *gauche*120 e *s-*

cis obtidos dos cálculos MP2/6-31G(d,p), de forma geral há uma tendência a um aumento da população do rotâmero *gauche* com o decréscimo do ângulo diedro C=C-C-X.

Na Tabela 21, as proporções de *s-cis* para *gauche* foram calculadas considerando todos os rotâmeros em equilíbrio para cada composto.

Desta comparação, conclui-se que para estes substituintes, os efeitos envolvidos na estabilização dos rotâmeros são semelhantes tanto para os propenos e 2-metilpropenos 3-monossustituídos como para as propanonas α -heterosustituídas, exceto quando X = F que para as propanonas o isomerismo rotacional difere dos propenos e 2-metilpropenos.

5.2 – ENERGIAS DE IONIZAÇÃO (EI) DE 2-METILPROPENOS 3-MONOSSUBSTITUÍDOS

As medidas de energias de ionização foram feitas com o objetivo de avaliar o efeito dos substituintes sobre as mesmas, assim como correlacionar estes efeitos com a preferência conformacional.

5.2.1 – Energias de Ionização Experimentais

Nas Figuras 63-66 são apresentados os espectros fotoeletrônicos dos compostos metalílicos. Os espectros mostram bandas com baixas energias de ionização seguidas da sobreposição de muitas bandas do tipo σ . As atribuições das mesmas foram feitas por comparação com as relatadas^{2,85,137,138} para os correspondentes compostos alílicos e/ou outros compostos modelos, como os correspondentes metanos substituídos.

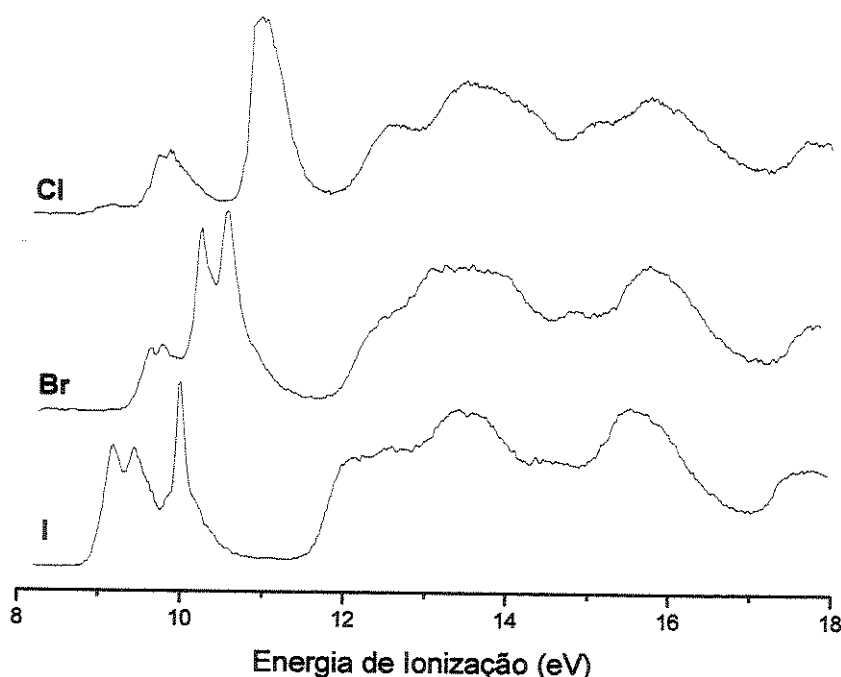


Figura 63 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com halogênios.

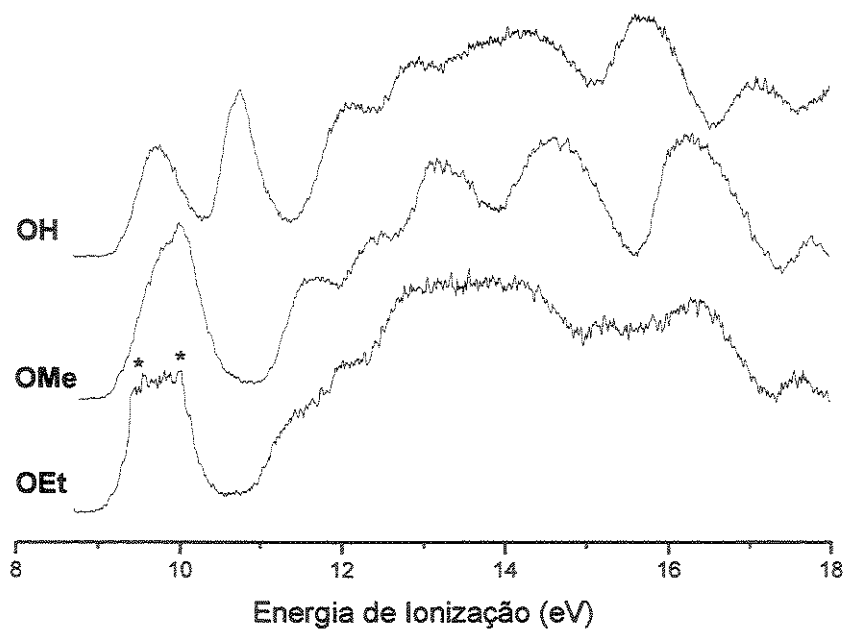


Figura 64 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com oxigênio.
(*impurezas)

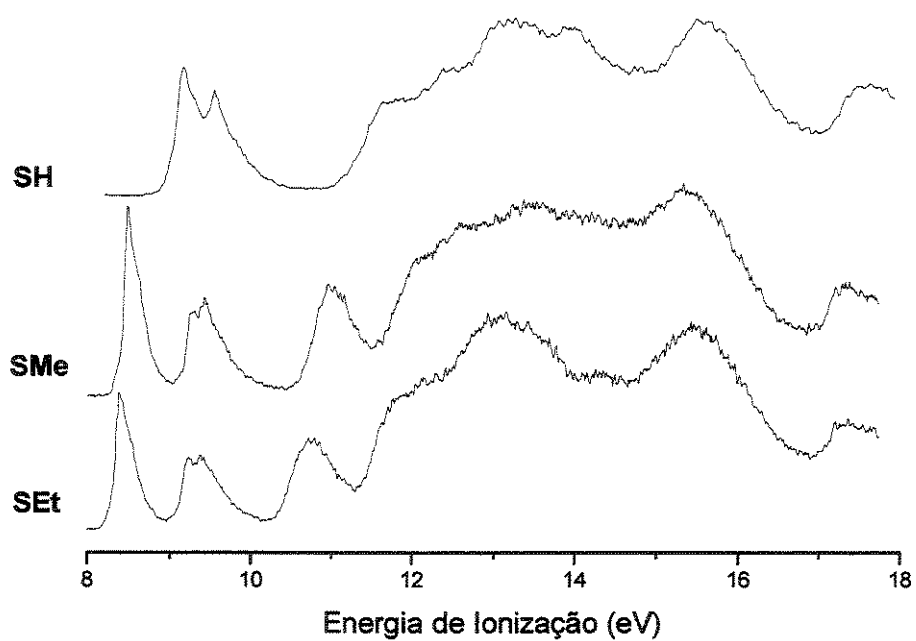


Figura 65 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com enxofre.

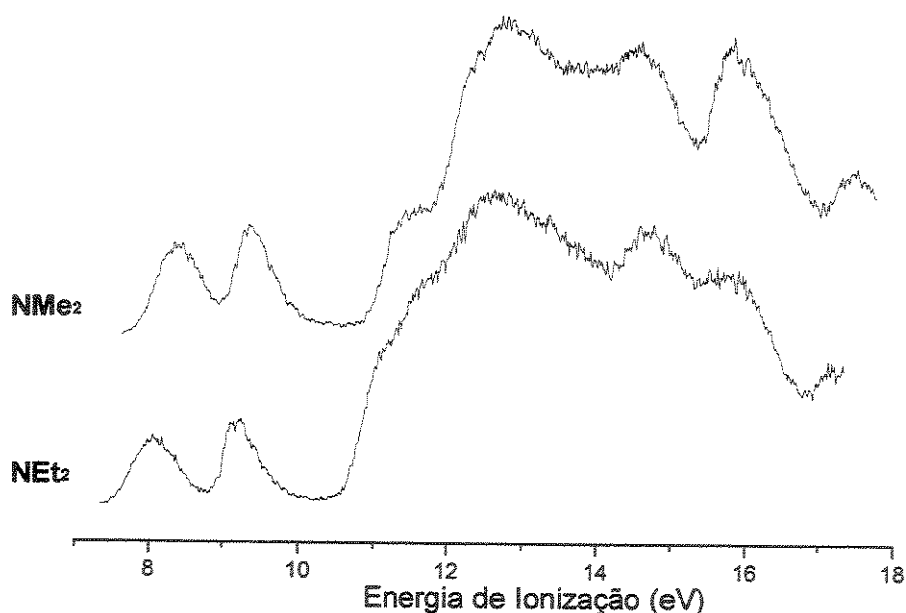


Figura 66 – Espectros fotoeletrônicos de 2-metilpropenos substituídos com nitrogênio.

Na interpretação dos espectros fotoeletrônicos, os diferentes confôrmeros em equilíbrio devem ser considerados. No entanto, como relatado² para os compostos alílicos substituídos com halogênios, os quais ocorrem em equilíbrio entre as formas *s-cis* e *gauche*¹²⁰, devido a grande diferença nas populações das duas formas somente o rotâmero mais abundante, neste caso o *gauche*, pode ser observado nos espectros fotoeletrônicos.

Na Tabela 22 são apresentados os dados experimentais das energias de ionização, juntamente com os dados de compostos relatados,^{2,85,137,138} os quais foram utilizados como auxílio na atribuição das energias aos orbitais específicos dos 2-metilpropenos 3-monossustituídos.

Os resultados das atribuições das bandas fotoeletrônicas para os orbitais $\pi_{C=C}$ e n_X são dispostos graficamente no diagrama de correlação apresentado na Figura 67, o qual mostra como as energias de ionização (energia do orbital) variam com a mudança do substituinte. Para efeitos de comparação, na Figura 68 é apresentado o diagrama de correlação para os derivados alílicos.

Tabela 22 – Energias de ionização (EI/eV) dos compostos metálicos e de compostos relacionados.

Molécula	EI ₁	EI ₂	EI ₃	EI ₄	EI ₅	EI ₆	Ref.
H ₂ C=CH ₂	10,51 (V) π ^π C=C	12,40 (V)	13,20 (V)	14,5 (V)	14,6 π ^π	15,8	137
H ₂ C=CHCH ₃	9,72 (A), 9,88 (V) π ^π C=C						85
H ₂ C=C(CH ₃) ₂	9,45 π ^π C=C	11,81 σ	12,93 π ^π CH ₃	13,2	13,8 π ^π CH ₃	15,03 π ^π CH ₃	137
H ₂ C=CHCH ₂ Cl	10,22 π ^π C=C	11,17 n _{Cl}					138
	10,34 π ^π C=C	11,23 n _{Cl}					
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl	9,71 (A,V) π ^π C=C	10,91 n ^π Cl	13,00	13,88	15,05	15,5	02
H ₂ C=CHCH ₂ Br	10,01 π ^π C=C	10,38 n _{Br}	11,06 n ^π Cl	12,6	13,5	14,2	*
	10,18 π ^π C=C	10,47 n _{Br}	10,75 n _{Br}	12,96	13,4	14,6	138
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Br	9,64 (A,V) π ^π C=C	10,24 n _{Br}	10,56 n _{Br}	12,6	13,1		02
H ₂ C=CHCH ₂ I	9,30 n _I	9,75 π ^π C=C	10,22 n _I	12,40	13,0	14,70	02
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ I	9,18 (A,V) π ^π C=C	9,45 n ^π _I	10,00 n ^π _I	12,1	12,6	13,4	*
H ₂ C=CHCH ₂ OH	9,63 (A), 10,16 (V) π ^π C=C	10,93 n ^π _O	12,2	13,3	14,2	15,2	85
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ OH	9,68 (V) π ^π C=C	10,70 (V) n ^π _O	12,0	12,8	13,8	14,1	*
CH ₃ OCH ₃	10,04 n ^π _O						137
CH ₃ OCH ₂ CH ₃	9,86 n ^π _O						137
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	9,16 (A), 9,78 (V) π ^π C=C	9,94 n ^π _O ^a	11,15	12,2	13,0	13,3, 14,4...	*
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ OCH ₂ CH ₃	9,23 (A), 9,50 (V) π ^π C=C	9,80 n ^π _O ^a	11,6	11,9	12,8	13,2, 14,1	*
H ₂ C=CHCH ₂ SH	9,25 (V) n _S	10,05 π ^π C=C	11,9	12,7	13,6	14,6	85
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ SH	9,06 (A), 9,23 (V) n _S	9,60 π ^π C=C	11,7	12,6	13,1	14,0	*
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	8,39 (A), 8,54 (V) n _S	9,30 π ^π C=C	11,0	12,1	12,6	13,4	*
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ SCH ₂ CH ₃	8,31 (A), 8,45 (V) n _S	9,38 π ^π C=C	10,8	11,8	12,2	13,1	*
H ₂ C=CHCH ₂ NH ₂	8,76 (A), 9,44 (V) n ^π _N	10,04 π ^π C=C	12,4	13,2	14,5		85
CH ₃ N(CH ₃) ₂	8,44 n ^π _N		12,3	12,74			137
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	7,95 (A), 8,39 (V) n ^π _N	9,38 π ^π C=C	11,4	12,7	14,1	14,5	*
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	7,60 (A), 8,10 (V) n ^π _N	9,23 π ^π C=C	11,1	11,6	12,6	14,7	*

*Referência é este trabalho; ^{an}overlapⁿ; (A) EI adiabática (V) EI vertical.

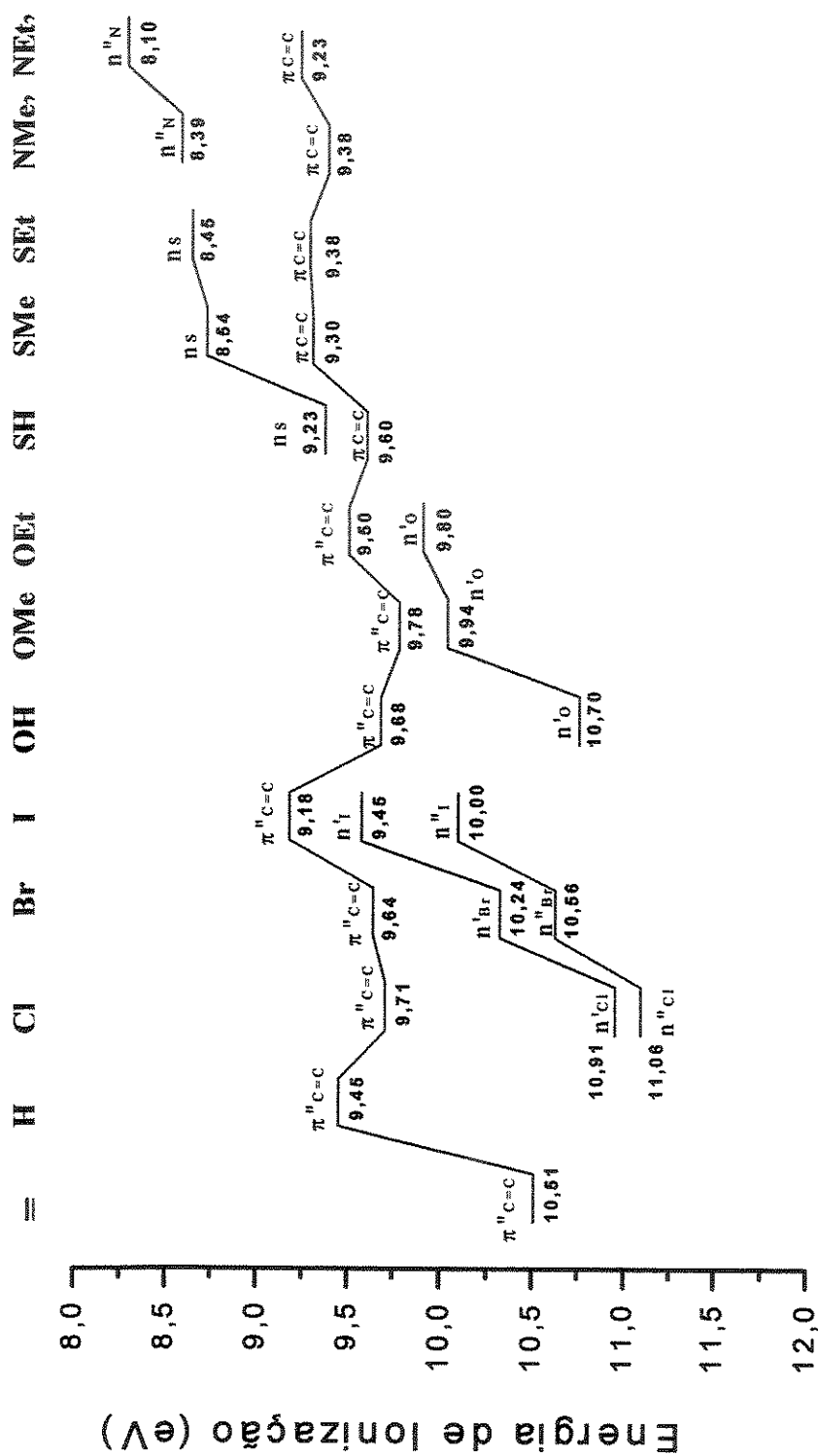


Figura 67 – Diagrama de correlação das energias de ionização verticais do orbital $\pi_{C=C}$ do etileno ($\equiv$) e dos orbitais $\pi_{C=C}$ e n_X dos compostos metálicos.

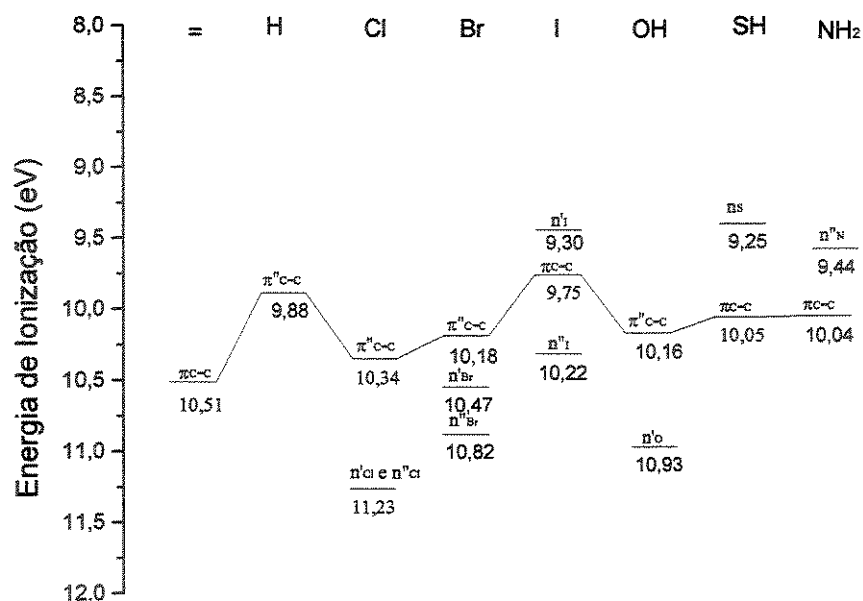


Figura 68 – Diagrama de correlação das energias de ionização verticais do orbital $\pi_{C=C}$ do etileno ($=$) e dos orbitais $\pi_{C=C}$ e n_X de compostos alílicos.^{2,85}

Dos resultados das atribuições observa-se que, tanto para os compostos metalílicos assim como para os alílicos, a primeira energia de ionização (EI_1), a qual corresponde ao HOMO, para os derivados com halogênios e oxigênio é para o orbital $\pi_{C=C}$, exceto para o iodeto alílico que é o orbital n_I , enquanto que para os derivados com enxofre e nitrogênio o HOMO está localizado nos orbitais n_S e n_N , respectivamente.

Observa-se também que para os compostos metalílicos (Figura 67) a variação na energia do orbital $\pi_{C=C}$ com a mudança do substituinte, aparentemente é de forma análoga aos correspondentes derivados alílicos (Figura 68), porém o orbital $\pi_{C=C}$ é desestabilizado para todos os derivados metalílicos com relação aos correspondentes derivados alílicos.

No propeno, com relação ao etileno, o orbital $\pi_{C=C}$ é desestabilizado por 0,79 eV como consequência do efeito indutivo doador de elétrons do grupo metila e de interações hiperconjugativas entre as ligações C-H do grupo metila e o orbital antiligante $\pi^*_{C=C}$, desde que o propeno ocorre somente na conformação *gauche*.^{2,80}

No 2-metilpropeno estes efeitos podem ser intensificados devido a presença de mais um grupo metila, o que explica a maior desestabilização dos orbitais $\pi_{C=C}$ dos derivados 2-metilpropenos com relação aos derivados alílicos.

A Figura 69 mostra o gráfico de correlação entre as energias de ionização dos orbitais $\pi_{C=C}$ dos 2-metilpropenos e dos correspondentes propenos. Observa-se que há uma boa correlação linear ($r = 0,94122$), sendo que os pequenos desvios possivelmente são devidos ao fato que nos 2-metilpropenos tem o adicional efeito do grupo metila sobre as energias de ionização dos orbitais $\pi_{C=C}$, e com isso o efeito exercido pelo grupo substituinte CH_2X pode não ser na mesma ordem que para os derivados propenos.

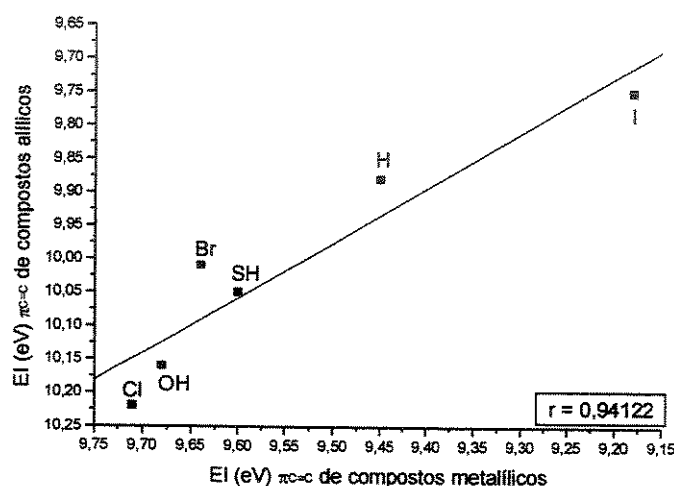


Figura 69 – Correlação entre as energias de ionização (EI/eV) dos orbitais $\pi_{C=C}$ dos derivados metálicos *versus* os correspondentes derivados alílicos.

As interações eletrônicas que ocorrem entre os orbitais π do grupo vinílico e os substituintes X podem ser descritas pelo efeito hiperconjugativo das ligações C-X e C-H (na conformação *s-cis* somente ligações C-H) e pelo efeito indutivo dos substituintes. A interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ desestabiliza o orbital $\pi_{C=C}$, enquanto que o efeito indutivo de um grupo retirador de elétrons estabiliza o orbital $\pi_{C=C}$ e conseqüentemente desestabiliza o orbital n_X .^{2,85} Schmidt e Schweig² analisaram os espectros fotoeletrônicos dos compostos alílicos substituídos com halogênios (X = F, Cl, Br e I) e racionalizaram os resultados em termos destes

efeitos. Para os derivados com cloro, bromo e iodo, o orbital $\pi_{C=C}$ é desestabilizado com relação ao etileno principalmente pela interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$, entretanto o efeito indutivo do substituinte também foi considerado. Deste estudo² foi proposto a seguinte ordem de habilidade hiperconjugativa da ligação C-X: $C-F < C-Cl \cong C-H < C-Br < C-I$.

Para os derivados alílicos com os substituintes OH, NH₂ e SH, Katrib e Rabalais⁸⁵ concluíram que a estabilização dos orbitais $\pi_{C=C}$ com relação ao do propeno, para o álcool alílico o efeito indutivo é o fator preponderante, enquanto que para a amina e a mercaptana alílicas, além do efeito indutivo ocorre adicional efeito de ressonância do tipo $n_X/\pi_{C=C}$, o qual também contribui para a estabilização do orbital $\pi_{C=C}$ com relação ao propeno e para a desestabilização do orbital n_X com relação aos correspondentes metanos substituídos.

Com relação à interação de ressonância $n_X/\pi_{C=C}$ deve ser considerado que esta é uma interação repulsiva e poderia ocorrer nas formas *s-cis*, de acordo com estudos conformacionais relatados^{38,43,46} para os derivados alílicos com NH₂ e SH, estes ocorrem em equilíbrio com as formas do tipo *gauche* predominantes. Entretanto, Katrib e Rabalais⁸⁵ não levaram em consideração o equilíbrio conformacional. Este ponto foi criticado por Turchaninov e Mirskova,⁴⁰ os quais avaliaram as energias de ionização relatadas para a série de derivados alílicos considerando a preferência conformacional, e concluíram que o efeito indutivo é o fator preponderante na estabilização do orbital $\pi_{C=C}$, exceto para o derivado com bromo que poderia ocorrer adicional interação de ressonância.

Para os compostos metálicos, dos dados da Tabela 22 e do diagrama de correlação na Figura 67, observa-se que para os derivados com Cl, Br, OH, OMe, OEt e SH o orbital $\pi_{C=C}$ é estabilizado com relação ao do 2-metilpropeno, o que pode ser atribuído ao efeito indutivo dos grupos substituintes, já para os derivados com I, SMe, SEt, NMe₂ e NEt₂ o orbital $\pi_{C=C}$ é desestabilizado com relação ao 2-metilpropeno. Correlacionando as energias de ionização dos orbitais $\pi_{C=C}$ com o parâmetro indutivo de Taft (σ_I)¹³⁹ e com o efeito de campo de Swain-Lupton modificado ($\mathcal{F}$)¹⁴⁰ dos substituintes (Tabela 23), observa-se que para ambos não há

uma correlação linear geral ($r = 0,36099$ e $0,40468$, Figuras 70-a e 70-b, respectivamente), indicando que ocorre uma competição entre o efeito indutivo e efeitos de interações de orbitais. Os efeitos de interações de orbitais possivelmente com contribuições maiores para os substituintes contendo elementos do terceiro e quarto período e menores contribuições para os grupos mais eletronegativos, em concordância com o decréscimo de interações hiperconjugativas $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ para os últimos.⁸⁸

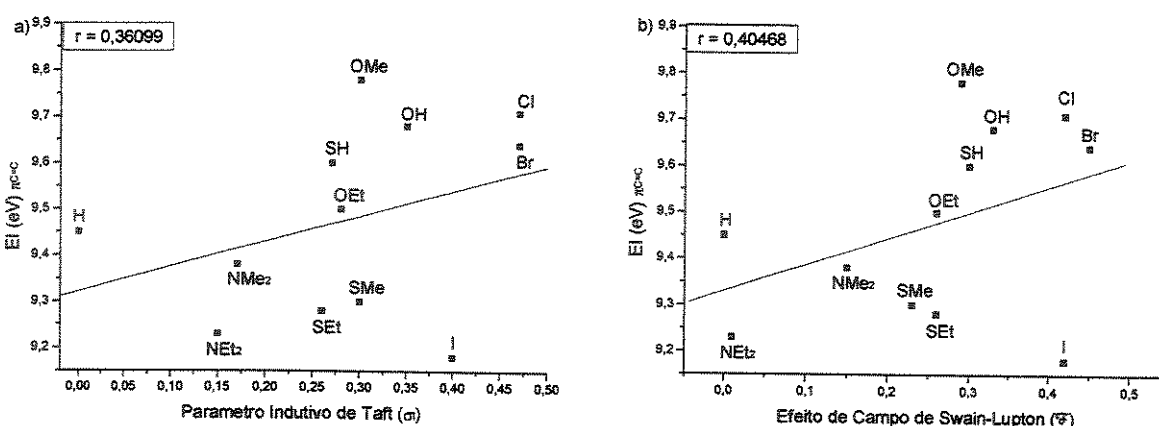


Figura 70 – Correlação entre as energias de ionização (EI/eV) dos orbitais $\pi_{C=C}$ dos derivados metálicos e, a) Parâmetro Indutivo de Taft (σ_I), b) Efeito de Campo de Swain-Lupton modificado (F).

Para todos os derivados metálicos os orbitais n_X dos substituintes quando comparados aos respectivos orbitais n_X dos metanos substituídos (Tabela 23) são desestabilizados indicando o efeito indutivo exercido pelos mesmos. Porém, não há uma boa correlação linear entre as energias de ionização dos orbitais n_X e o parâmetro indutivo de Taft¹³⁹ ($r = 0,85044$, Figura 71-a) nem com o efeito de campo de Swain-Lupton¹⁴⁰ ($r = 0,80474$, Figura 71-b). O que também indica a competição entre o efeito indutivo e interações de orbitais dos grupos substituintes.

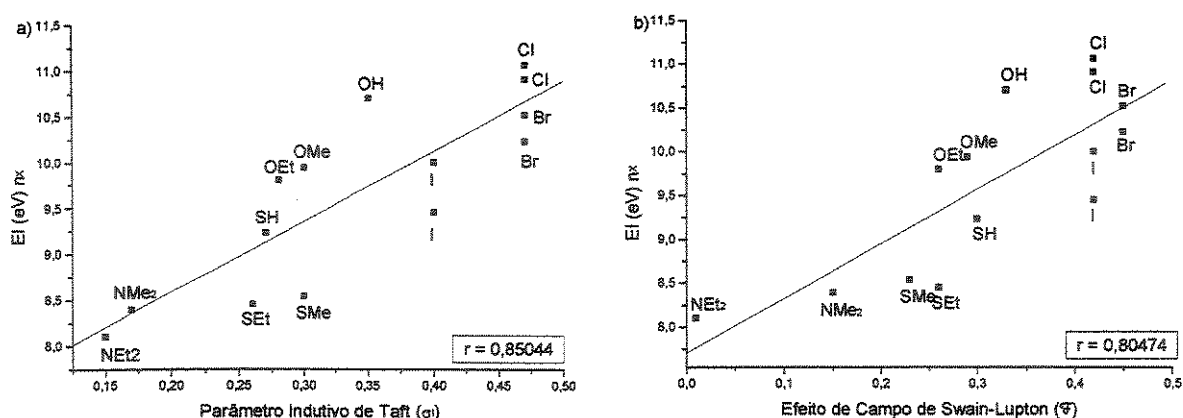


Figura 71 – Correlação entre as energias de ionização (EI/eV) dos orbitais n_x dos derivados metálicos e, a) Parâmetro Indutivo de Taft (σ_I), b) Efeito de Campo de Swain-Lupton (F).

Tabela 23 – Energias de Ionização (EI/eV) dos orbitais n_x dos compostos metálicos, dos correspondentes metanos substituídos¹³⁷, diferenças de energias entre os orbitais n_x dos dois tipos de compostos (ΔEI n_x /eV), parâmetro indutivo de Taft (σ_I)¹³⁹ e o efeito de campo de Swain-Lupton modificado (F).¹⁴⁰

X	EI n_x /H ₃ CX	EI n_x /H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ X	ΔEI n_x (eV)	σ_I	F
Cl	11,29 n'_{Cl} e n''_{Cl}	10,91 n'_{Cl} , 11,06 n''_{Cl}	0,38 e 0,23	0,47	0,42
Br	^a 10,55 n'_{Br} , 10,86 n''_{Br}	10,51 n'_{Br} , 10,52 n''_{Br}	0,32 e 0,34	0,47	0,45
I	^a 9,56 n'_I , 10,16 n''_I	9,45 n'_I , 10,00 n''_I	0,11 e 0,16	0,40	0,42
OH	10,88	10,70	0,18	0,35	0,33
OMe	10,04	9,94	0,10	0,30	0,29
OEt	9,86	9,80	0,06	0,28	0,26
SH	9,42	9,23	0,19	0,27	0,30
SMe	8,67	8,54	0,13	0,30	0,23
SEt	~8,50	8,45	0,05	0,26	0,26
NMe ₂	8,44	8,39	0,05	0,17	0,15
NEt ₂	-	8,10	-	0,15	0,01

^adublete devido ao acoplamento spin-órbita

Da análise das energias de ionização para os orbitais $\pi_{C=C}$, pode ser proposto que ocorre interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ nos derivados com Cl, Br, I, SH, SMe e SEt, a qual deve contribuir para a preferência conformacional, desde que o

rotâmero *gauche*₁₂₀ é predominante para os compostos com halogênios e o rotâmero *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ para os compostos com enxofre.

No caso dos compostos substituídos com nitrogênio, se somente o rotâmero mais abundante pode ser atribuído nos espectros fotoeletrônicos, da análise dos orbitais $\pi_{C=C}$ é difícil prever as principais interações eletrônicas envolvidas na preferência conformacional dos mesmos. Pois para o dimetilamino o rotâmero *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ é o mais abundante e neste caso a interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ é favorecida, a qual contribui para a desestabilização do orbital $\pi_{C=C}$, no entanto para o derivado dietilamino o rotâmero *s-cis/cis* é predominante e nesta conformação os orbitais não são paralelos para permitir interações de ressonância do tipo $n_N/\pi^*_{C=C}$ nem hiperconjugativas $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$ ou $\pi_{C=C}/\sigma^*_{C-X}$.

Para os derivados com oxigênio dos resultados dos cálculos teóricos, o álcool metilílico ocorre em equilíbrio entre cinco formas com os rotâmeros *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ e *s-cis/gauche*₆₀ predominantes praticamente nas mesmas proporções, e os derivados metoxi e etoxi dos cálculos B3LYP três formas tem populações aproximadamente iguais e por MP2/6-31G(d,p) a forma *gauche*₁₂₀/*gauche*₆₀ é mais abundante, mas a forma *gauche*₁₂₀/*trans* tem uma população considerável. Com isso, fica difícil atribuir os espectros fotoeletrônicos a um determinado rotâmero, considerando também que para estes derivados o efeito indutivo parece ser o fator preponderante na estabilização dos orbitais $\pi_{C=C}$.

5.2.2 – Energias de Ionização Calculadas

Para uma atribuição mais precisa da primeira energia de ionização foram feitos cálculos teóricos refinados para alguns dos compostos da série dos metilílicos.

Neste estudo, o confôrmero mais estável do propeno, do 2-metilpropeno, e dos derivados 2-metilpropenos com Cl, Br e OH foram novamente otimizados pelos métodos HF e MP2 com dois diferentes conjuntos de funções de bases: aug-cc-pVDZ e ANO-S¹²⁰ (H = 7s3p.3s2p; C = 10s6p3d.4s3p2d; Cl = 13s10p4d.5s4p3d; Br = 17s15p9d.9s7p5d e O = 10s6p3d.4s3p3d).

Tabela 24 – Energias de Ionização (EI/eV) calculadas por diferentes níveis de cálculos.

Molécula	Método de cálculo	E ⁰ /a. u.	E ¹ /a. u.	EI	E _{exp}
H ₂ C=CHCH ₃	Cas (08,08)/Cas (07,08) ANO-S (MP2)	-117,203292	-116,859555	9,35	9,88
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 3 frozen)*	-117,573584	-117,212791	9,81	9,88
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-117,598866	-117,237731	9,83	9,88
H ₂ C=C(CH ₃) ₂	Cas (08,08)/Cas (07,08) Aug-cc-VDZ (HF)	-156,223255	-155,900322	8,79	9,45
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) Aug-cc-VDZ (HF, 12 frozen)	-156,307289	-155,962366	9,39	9,45
	Cas (08,08)/Cas (07,08) ANO-S (HF)	-156,255060	-155,931966	8,79	9,45
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (HF, 12 frozen)	-156,347867	-156,001155	9,43	9,45
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 12 frozen)	-156,347867	-156,001155	9,43	9,45
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-156,819454	-156,473033	9,43	9,45
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl	Cas (08,08)/Cas (07,08) ANO-S (MP2)	-615,168237	-614,856382	8,49	9,71
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-615,934109	-615,574225	9,79	9,71
	Caspt2 (08,12)/Caspt2 (07,12) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-615,941490	-615,577554	9,90	9,71
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Br	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-2729,124602	-2728,754760	10,06	9,64
	Cas (08,12)/Cas (07,12) ANO-S (MP2)	-2728,150384	-2727,823411	8,90	9,64
	Caspt2 (08,12)/Caspt2 (07,12) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-2729,131446	-2728,772682	9,76	9,64
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ OH	Cas (08,08)/Cas (07,08) aug-pVDZ (MP2)	-231,089536	-230,762003	8,91	9,68
	Cas (08,08)/Cas (07,08) ANO-S (MP2)	-231,1244060	-230,796170	8,93	9,68
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) aug-pVDZ (MP2, 0 frozen)	-231,796597	-231,443575	9,61	9,68
	Caspt2 (08,08)/Caspt2 (07,08) ANO-S (MP2, 0 frozen)	-231,914686	-231,560704	9,63	9,68

*frozen = inativos

Os rotâmeros mais estáveis, no caso o *gauche*120 para o propeno, o 2-metilpropeno, e os derivados 2-metilpropenos com Cl e Br, e o rotâmero *gauche*120/*gauche*-60 para o álcool, foram usados para determinar as energias de ionização e possível atribuição dos espectros fotoeletrônicos para os respectivos compostos. Foram feitos cálculos CAS (8,8) acompanhados de teoria de perturbação Möller-Plesset de segunda ordem, CASPT2, nas geometrias de equilíbrio para obter as energias totais das espécies neutras e ionizadas, avaliando o tamanho do espaço ativo e o nível de cálculo (Tabela 24).

Dos resultados dos cálculos (Tabela 24) pode ser observado que as pequenas diferenças nos parâmetros estruturais calculados pelos métodos HF e MP2 não têm efeitos significativos sobre as energias de ionização, enquanto que os efeitos do tamanho do espaço ativo (CAS) e orbitais internos inativos são significativos. Pode ser observada convergência sobre as energias de ionização para algumas moléculas estudadas, dos cálculos usando CAS (8,8). O uso de CASPT2 forneceu melhor similaridade entre as energias de ionização calculadas usando diferentes espaços ativos, sendo que a melhor concordância com os dados experimentais foi obtida do cálculo CASPT2 usando espaço ativo (8,8) e nenhum orbital inativo.

A precisão da primeira energia de ionização calculada é em torno de 0,05 eV, sendo que desvios dessa magnitude estão em concordância com o erro experimental de 0,04 eV. Uma análise dos orbitais naturais sugere que a primeira energia de ionização calculada pode ser associada com os orbitais do tipo $\pi_{C=C}$ para todas as moléculas estudadas por cálculos teóricos.

5.3 – RMN DE ^{13}C – CONSTANTES DE ACOPLAMENTO ^{13}C - ^1H ($^nJ_{\text{C,H}}$) DE 2-METILPROPENOS 3-MONOSSUBSTITUÍDOS

O efeito dos substituintes sobre os deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos metálicos já foi avaliado em estudos anteriores,^{1,30} os quais foram partes integrantes de teses de doutorado^{128,141} desenvolvidas em nosso laboratório. Como continuidade, o presente estudo visa avaliar o efeito dos substituintes sobre as constantes de acoplamento ^{13}C - ^1H ($^nJ_{\text{C,H}}$) a uma, duas e três ligações. Para isso foram obtidos espectros de RMN de ^{13}C acoplado a hidrogênio, em solução de CCl_4 1:1 (v/v), utilizando-se a sequência de pulsos “Gated Decoupling”, com efeito de NOE.

5.3.1 – Análise dos Espectros

Nas Figuras 72-82 são apresentados os espectros “Gated” dos 2-metilpropenos 3-monossustituídos. As constantes de acoplamento dos núcleos ^{13}C e ^1H diretamente ligados foram facilmente medidas nos espectros, por apresentarem magnitude maior. No entanto, como podem ser observados nos espectros, os sinais são bastante complexos devido aos acoplamentos a três e duas ligações, os últimos somente para o C_2 , pois todos os átomos de carbono acoplam com todos os hidrogênios do sistema metálico.

Para o auxílio nas atribuições dos acoplamentos a três (vicinais, $^3J_{\text{C,H}}$) e duas (geminais, $^2J_{\text{C,H}}$) ligações, foram realizados experimentos de desacoplamento seletivo (espectros apresentados no ANEXO IV, somente para os derivados Cl, I e SMe). Com o auxílio destes experimentos, foi possível confirmar a multiplicidade e então medir nos espectros “Gated” e atribuir os acoplamentos $^2J_{\text{C,H}}$ e $^3J_{\text{C,H}}$. Para as atribuições dos acoplamentos vicinais ($^3J_{\text{C,H}}$) também baseou-se no fato de que em um fragmento ^{13}C - $\text{C}=\text{C}$ - ^1H , o acoplamento *trans* é maior que o acoplamento *cis*, da mesma forma que em sistemas equivalentes ^1H - ^1H , como relatado para os derivados com Cl e OH.¹¹⁰

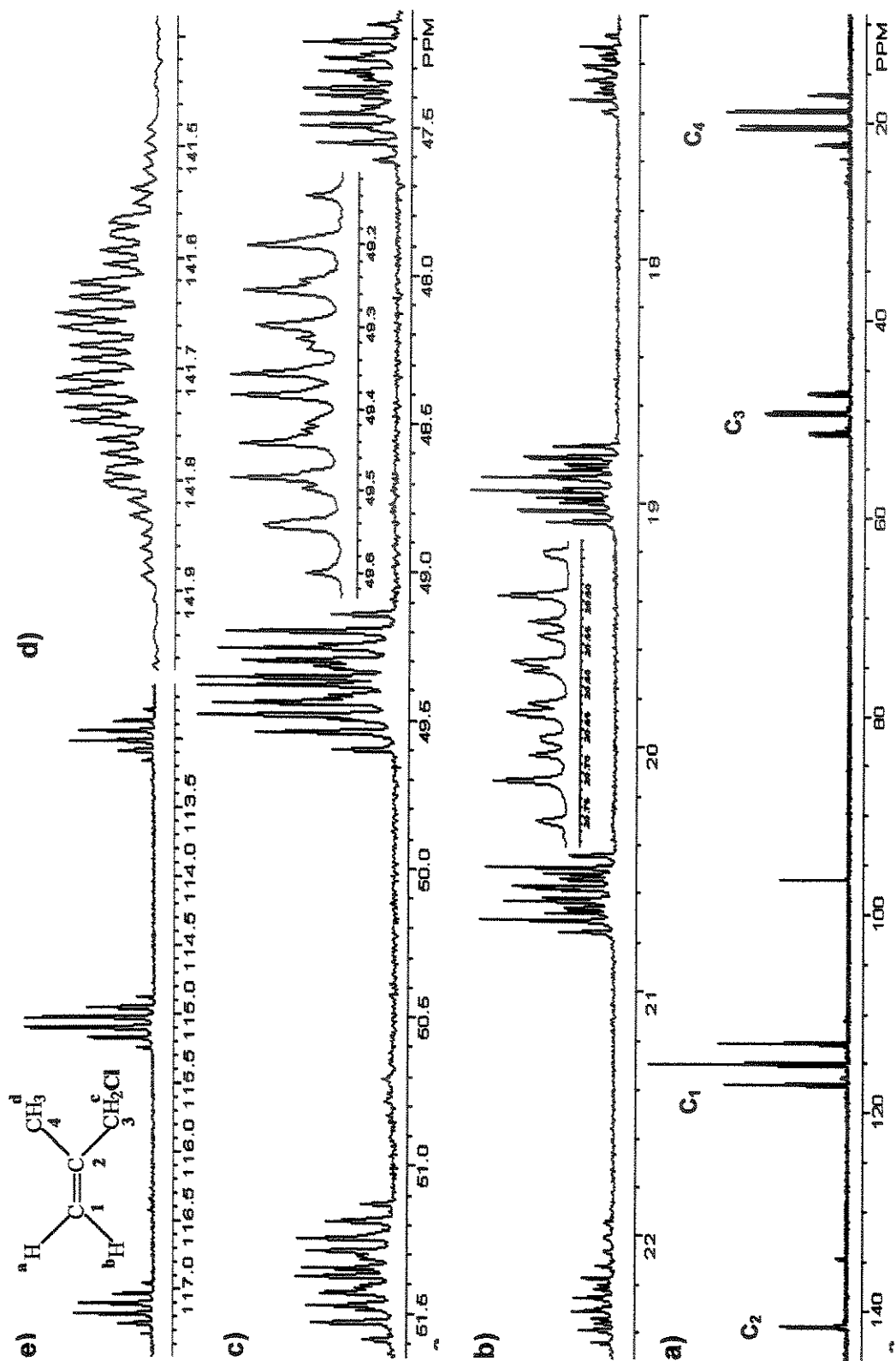


Figura 72 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado ("Gated decoupling") do 3-cloro-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

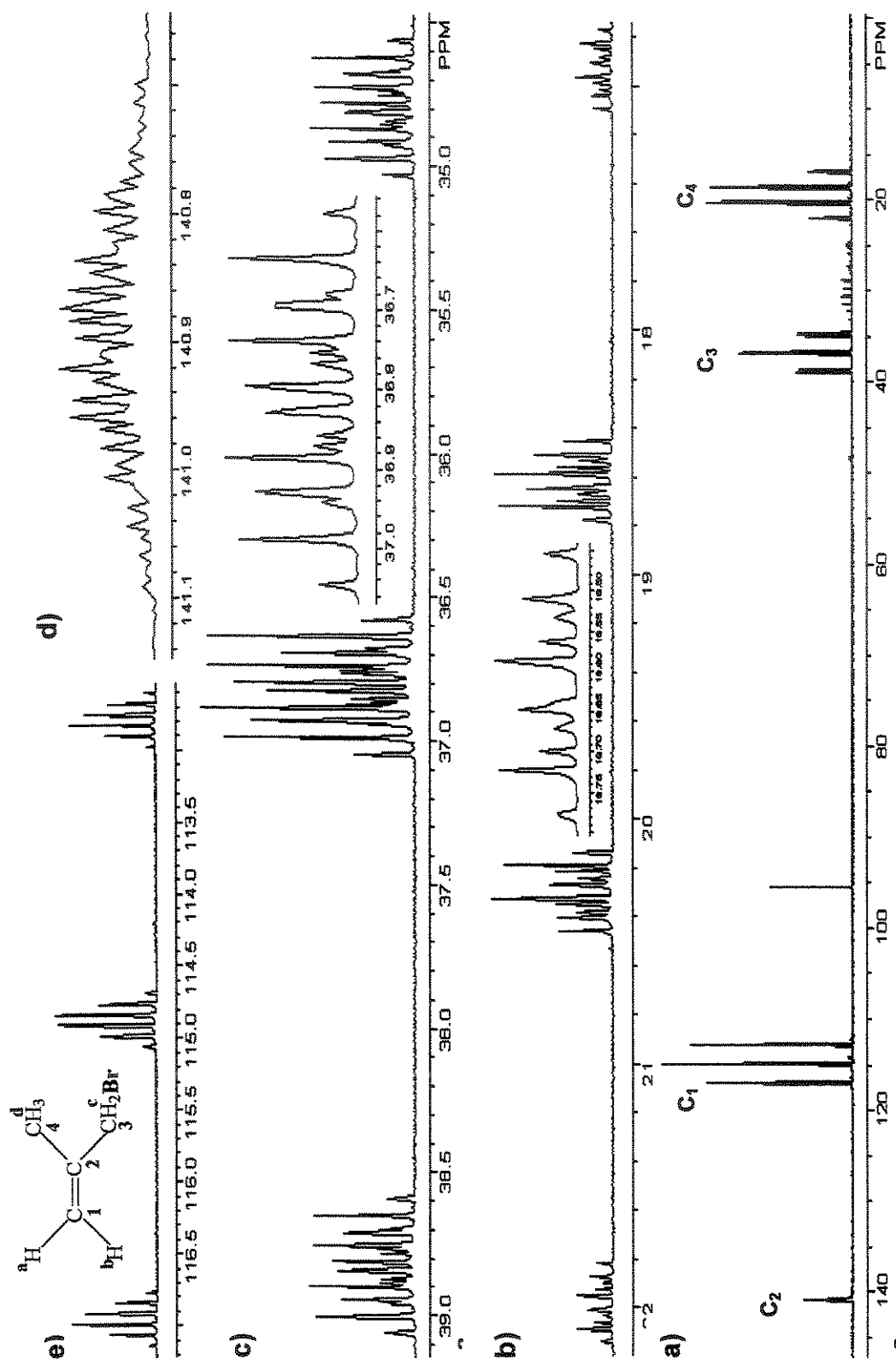


Figura 73 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-bromo-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

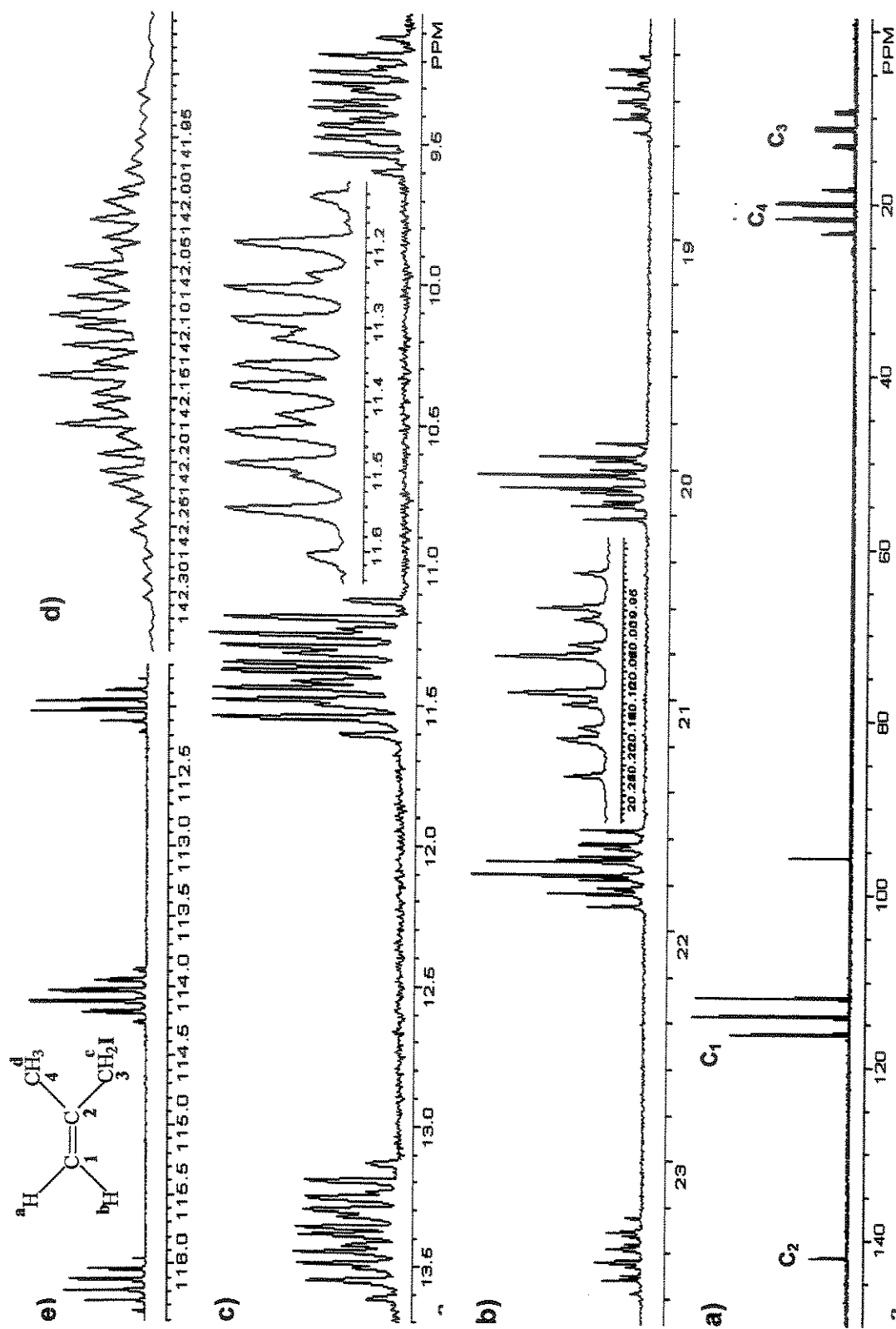


Figura 74 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-iodo-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

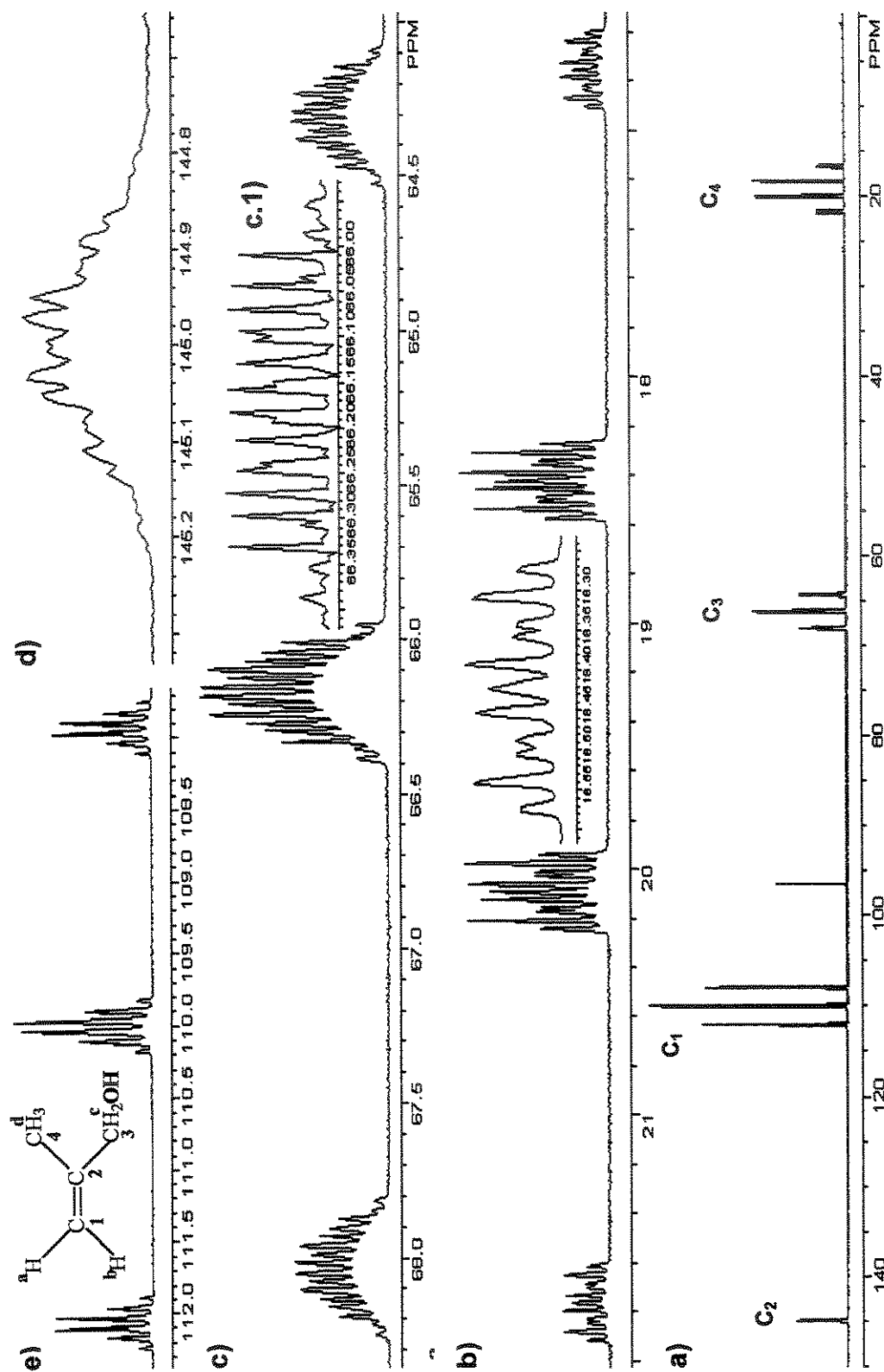


Figura 75 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado ("Gated decoupling") do 2-metilpropen-1-ol (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_3 ; c.1) C_3 ($1b = -1,1$ e $gf = 0,78$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

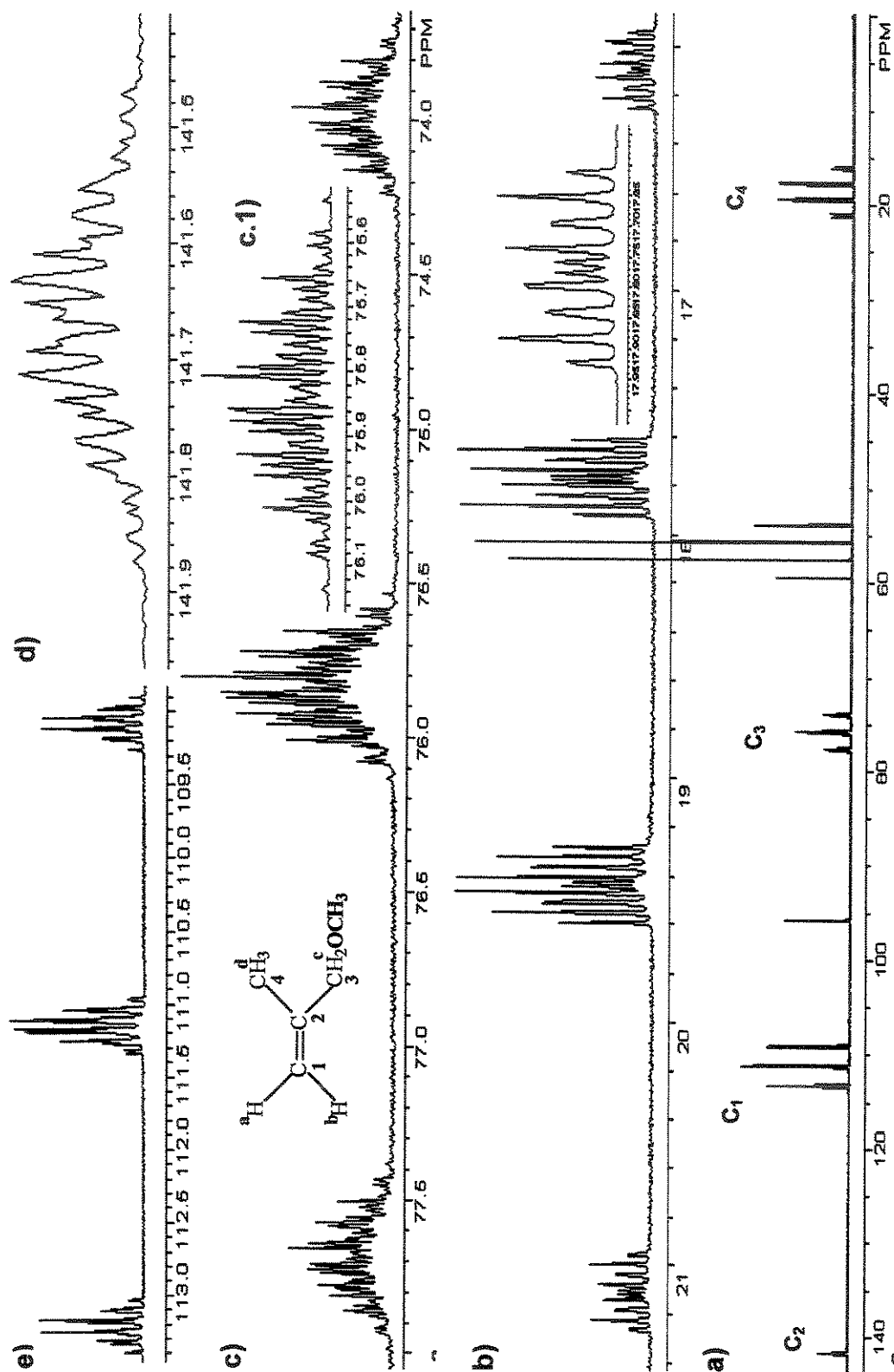


Figura 76 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-metoxi-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

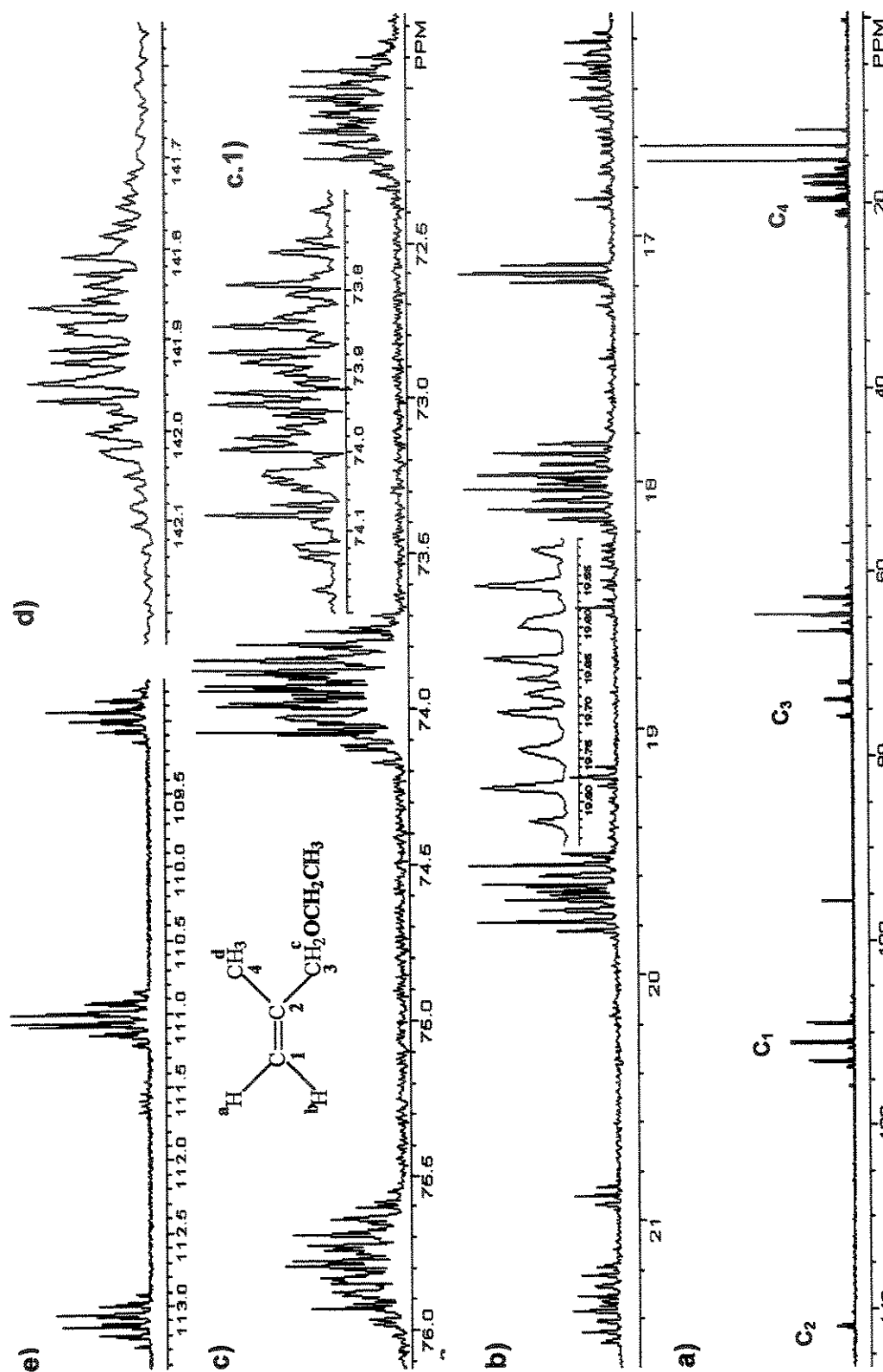


Figura 77 – Espectro de RMN de ¹³C acoplado ("Gated decoupling") do 3-etoxi-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl₄): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C₄; c) sinal do C₃; c.1) C₃ (lb = -0,5 e gf = 0,35); d) sinal do C₂ e e) sinal do C₁.

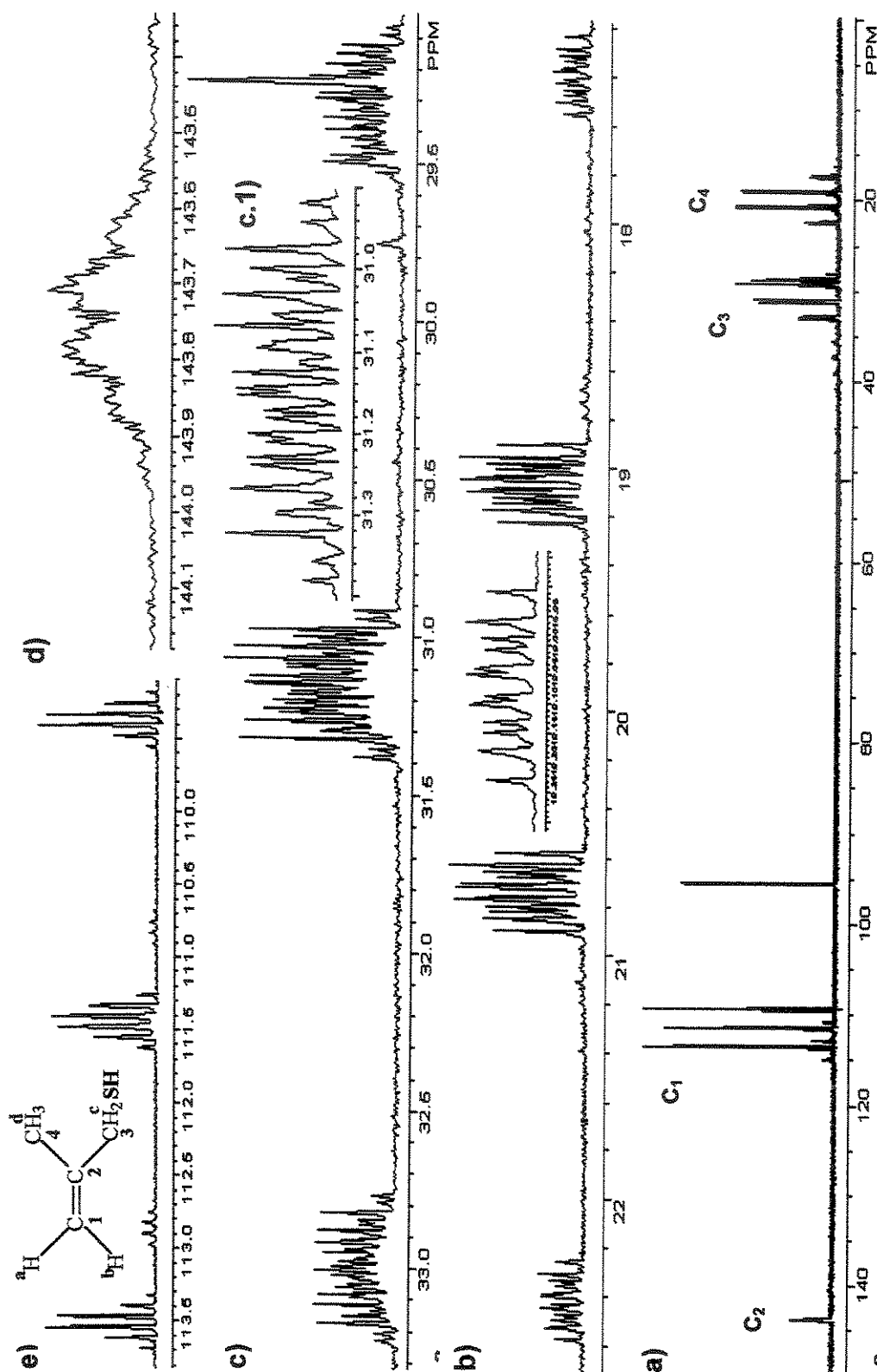


Figura 78 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 1-tiol-2-metilpropeno ($75,5\text{ MHz}$, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ($\text{lb} = -0,5$ e $\text{gf} = 0,35$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

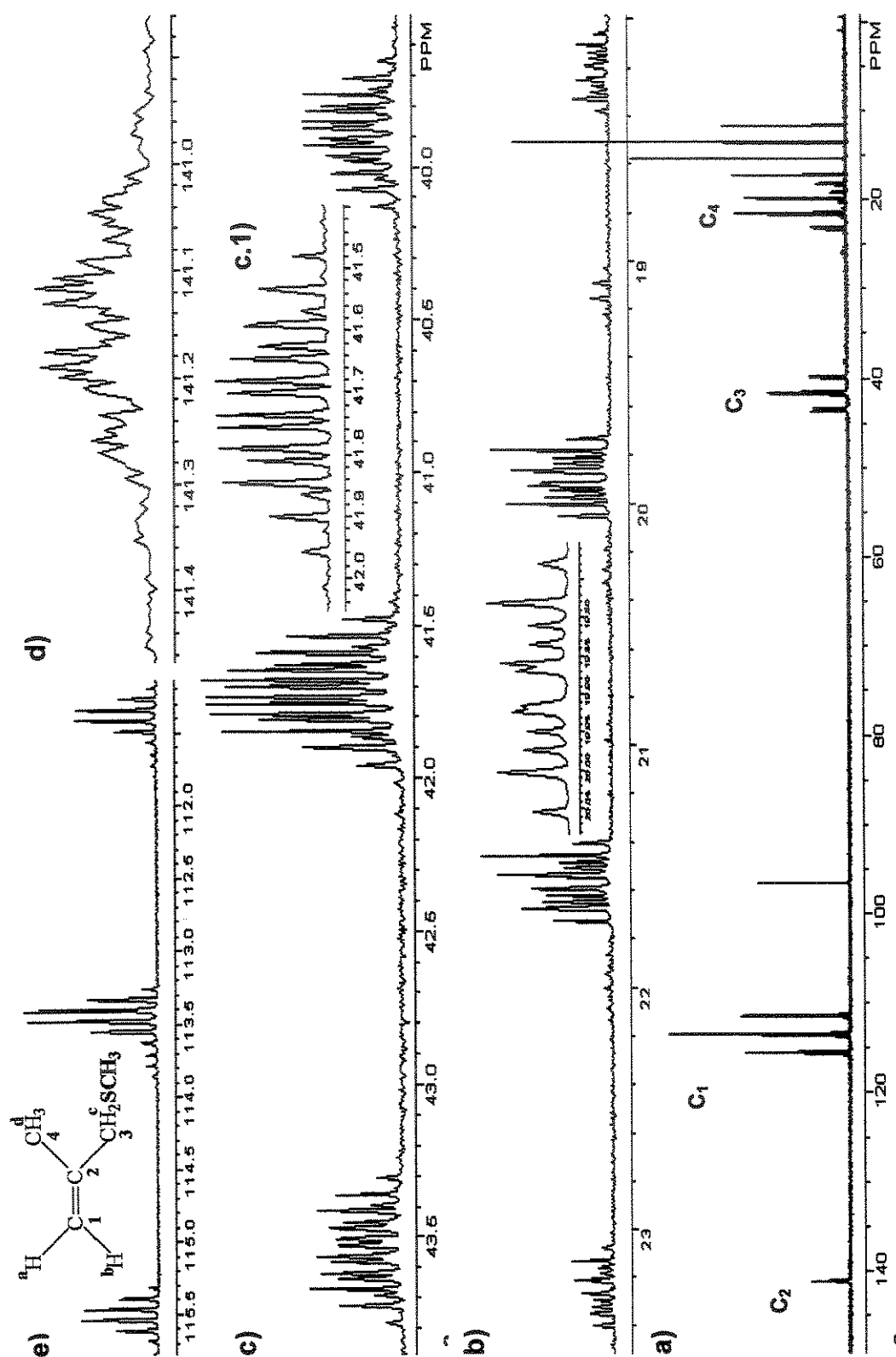


Figura 79 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado ("Gated decoupling") do 3-metil-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4):

a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_3 ; c) C_4 ($\text{Ib} = -0,5$ e $\text{gf} = 0,30$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

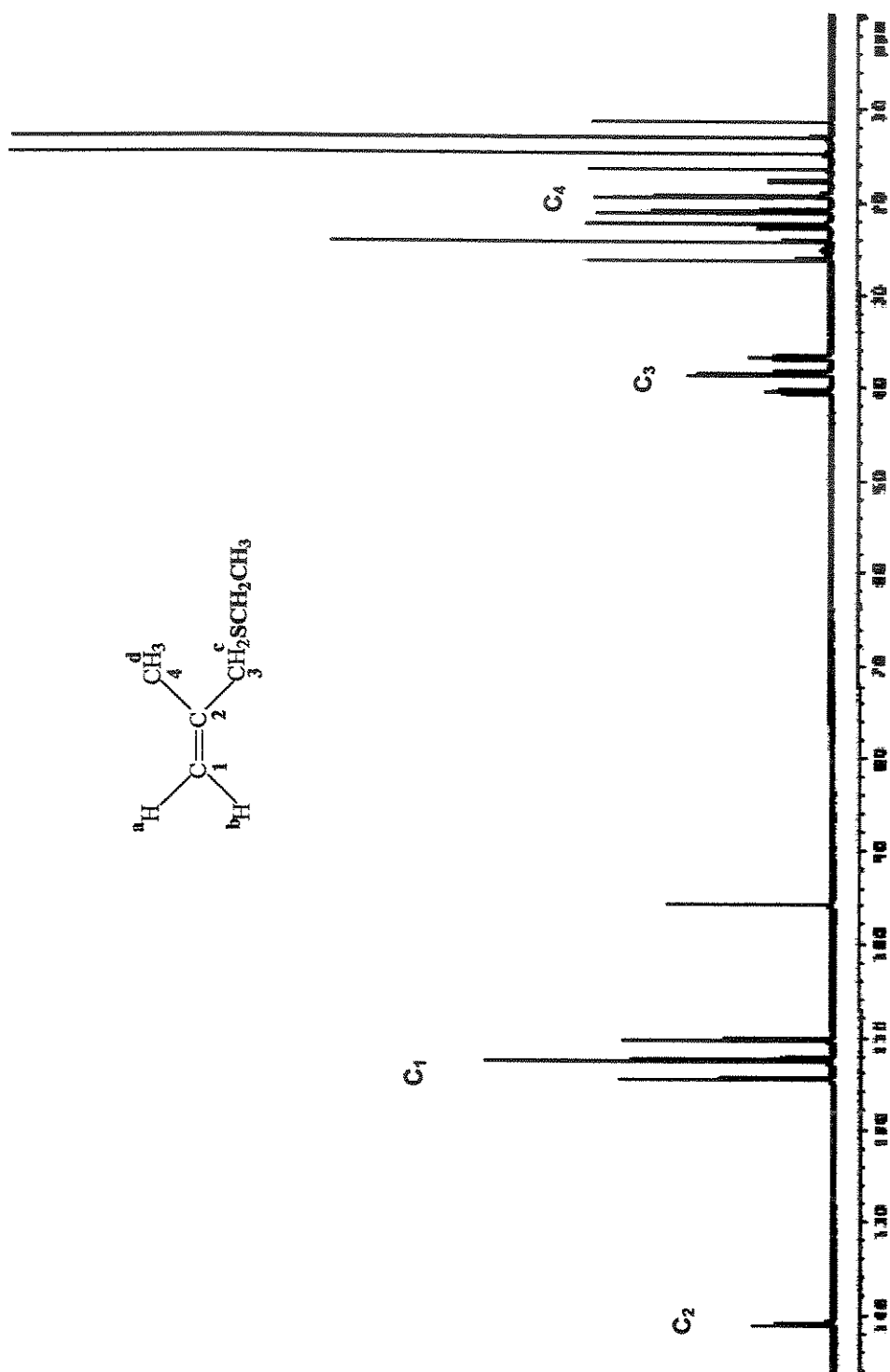


Figura 80 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado ("Gated decoupling") do 3-etiltio-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4).

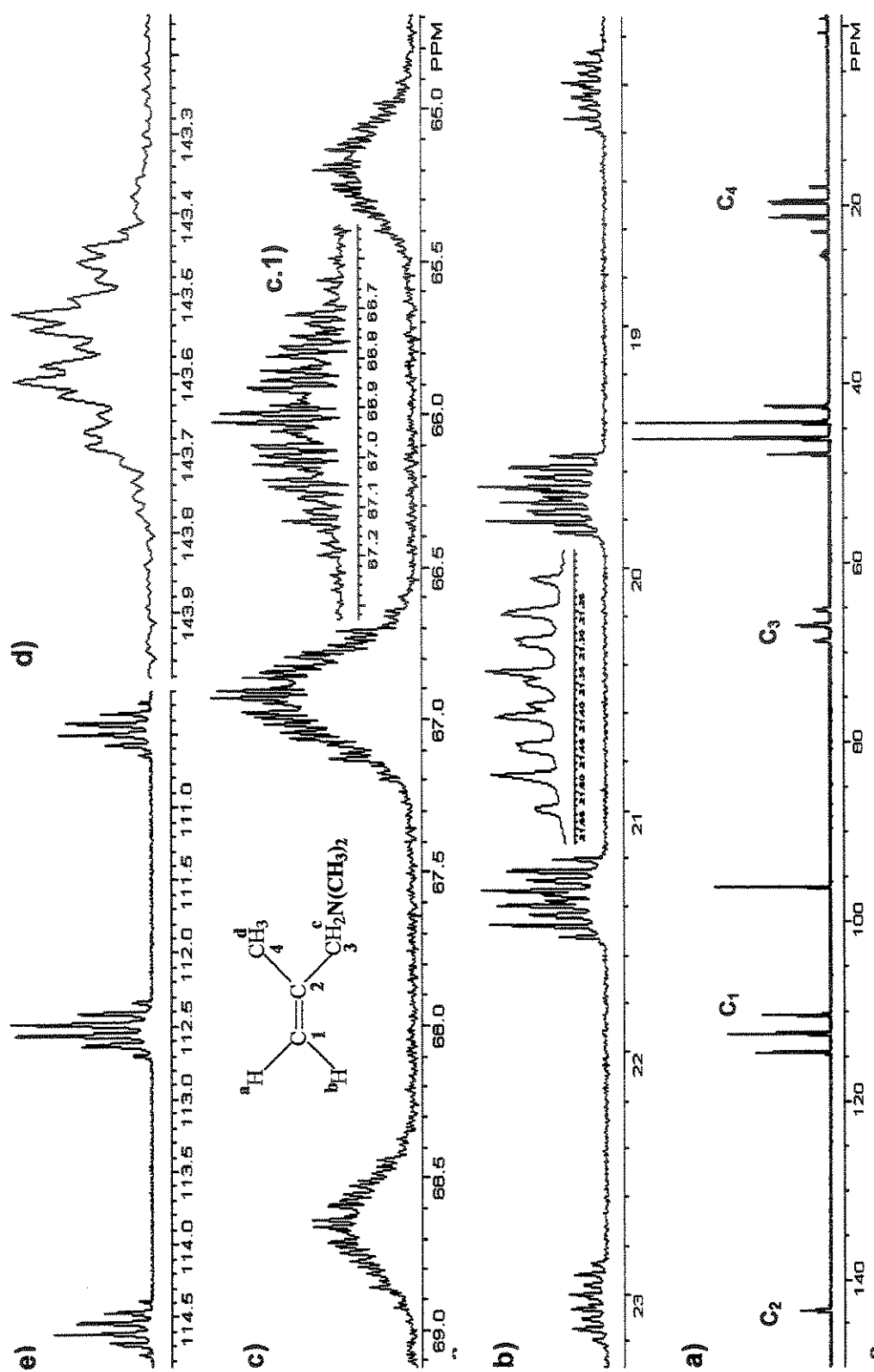


Figura 81 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado (“Gated decoupling”) do 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ; c.1) C_3 ($\text{lb} = -0,9$ e $\text{gf} = 0,50$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

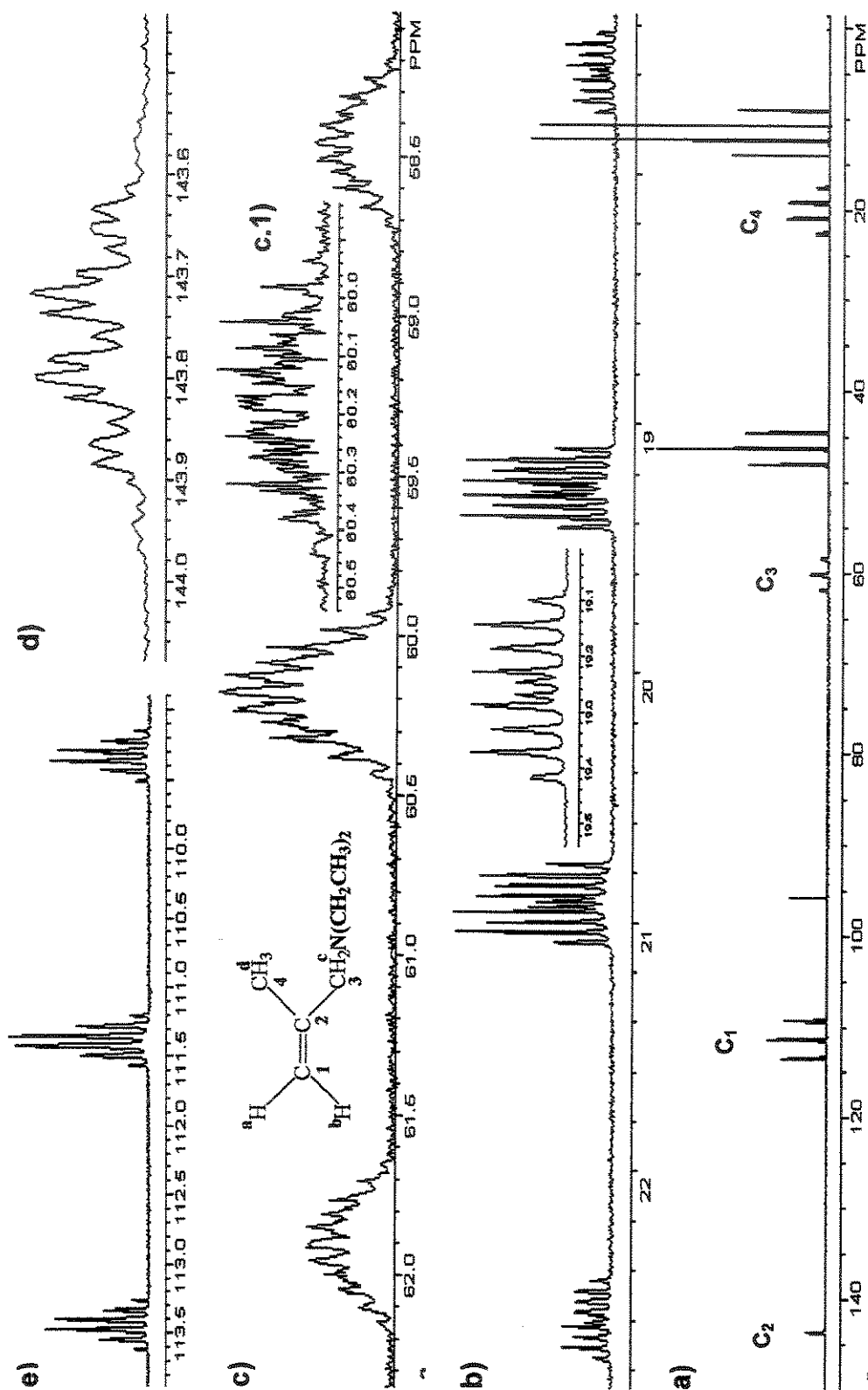


Figura 82 – Espectro de RMN de ^{13}C acoplado ("Gated decoupling") do 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4): a) espectro total. Expansões: b) sinal do C_4 ; c) sinal do C_3 ($\text{Ib} = -0,9$ e $\text{gf} = 0,50$); d) sinal do C_2 e e) sinal do C_1 .

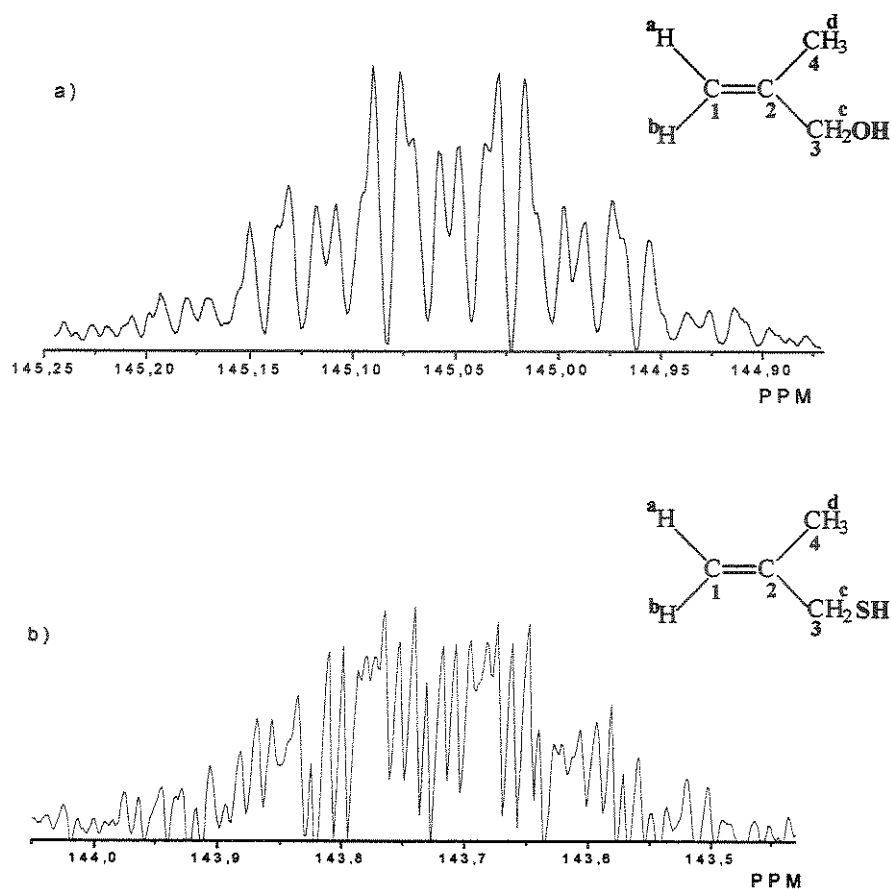


Figura 83 – Expansões dos espectros “Gated” processados com funções de apodização, referentes ao sinal do C_2 para: a) 2-metilpropen-1-ol e b) 1-tiol-2-metilpropeno.

O acoplamento vicinal entre carbono-hidrogênio ($^3J_{C,H}$) para esta série de compostos metálicos é observado para os carbonos C_1 , C_3 e C_4 , sendo que o carbono C_1 acopla com os hidrogênios do grupo metila (H_d) e metileno substituído (H_c), resultando num sexteto (*sext*) para os derivados com Br, I, SMe e SEt (Figuras 73, 74, 79 e 80, expansões e) e para os demais derivados num quarteto de tripletos (*qt*) (Figuras 72, 75-78, 81 e 82, expansões e).

O carbono C_4 acopla com os hidrogênios olefinicos (H_a e H_b) e com os hidrogênios do grupo metilênico substituído (H_c), na forma de um dubleto de dubletos de tripletos (*ddt*), sendo que a maior constante de acoplamento é com H_b , o qual está em relação *trans* (Figuras 72-82, expansões b).

O carbono C_3 acopla com os hidrogênios olefínicos (H_a e H_b) e com os hidrogênios do grupo metila (H_d), resultando num dubleto de dubletos de quartetos (ddq) sendo que a maior constante de acoplamento é com H_a , que está em relação *trans*. Esta multiplicidade foi facilmente observada nos espectros dos derivados com halogênios (Figuras 72-74, expansões c), entretanto para os demais derivados (Figuras 75-82, expansões c) o sinal do carbono C_3 apresenta multipletos muito mais complexos, devido à acoplamentos adicionais. No caso dos compostos com os substituintes OMe, OEt, SMe, SEt, NMe₂ e NEt₂ o C_3 também acopla a três ligações com os hidrogênios dos grupos metílicos ou metilênicos ligados aos heteroátomos. Para os compostos com os substituintes OH e SH, o C_3 apresenta adicional acoplamento geminal com os hidrogênios hidroxílico e tiólico, respectivamente.

Para atribuição dos acoplamentos do carbono C_3 para estes compostos, além do auxílio dos experimentos de dupla ressonância, também foi utilizado o recurso de funções gaussianas e lorentzianas no processamento dos espectros "Gated" (Figuras 75-79, 81 e 82, expansões c.1).

O carbono C_2 acopla a duas ligações com os hidrogênios olefínicos (H_a e H_b) e com os hidrogênios metílicos (H_d) e metilênicos (H_c), na forma de um quarteto de tripletos de dubletos de dubletos ($qtdd$), exceto para os compostos com nitrogênio que é na forma de quarteto de tripletos de tripletos (qtf). Como pode ser observado nos espectros (Figuras 72-82, expansões d), o sinal referente a estes acoplamentos apresenta-se na forma de um multipeto bastante complexo, com uma grande sobreposição de linhas, principalmente devido aos pequenos valores absolutos dos acoplamentos geminais. Apesar disso, foi possível atribuir os respectivos acoplamentos, com o auxílio dos espectros com irradiação seletiva e com processamento especial dos espectros "Gated". Exceto para os derivados com OH e SH, que o C_2 apresenta adicional acoplamento vicinal com os hidrogênios hidroxílico e tiólico, respectivamente. Neste caso, mesmo utilizando funções de apodização no processamento dos espectros "Gated" (Figura 83), não foi possível medir principalmente as constantes de acoplamento $^2J_{C_2,H_a}$ e $^2J_{C_2,H_b}$, sendo que as mesmas foram medidas somente nos espectros de dupla ressonância. Os acoplamentos de C_2 com H_a e H_b constituem um sistema ABX, e para os derivados com SEt e NMe₂ é

de segunda ordem, não sendo possível separar AX de BX, pois no espectro de RMN de ^1H destes derivados foi observado que a diferença entre os deslocamentos químicos de H_a e H_b é em torno de 3 Hz.

Outra dificuldade encontrada foi na atribuição dos acoplamentos $^2J_{\text{C,H}}$ entre o C_2 e os hidrogênios H_a e H_b ligados ao C_1 do grupo vinílico. Exceto para os derivados com NMe_2 e NEt_2 (Figuras 81 e 82, expansão d), para os demais derivados (Figuras 72-80, expansão d) o C_2 acopla com H_a e H_b na forma de um dubleto de dubletos (*dd*) com constantes de acoplamento diferentes. Como os deslocamentos químicos (δ) de RMN de H_a e H_b são muito próximos, nos experimentos de irradiação seletiva (dupla ressonância) ao irradiarmos H_a , o H_b é afetado e vice-versa. Neste caso, as atribuições foram feitas por comparação com dados relatados⁷⁰ para compostos modelos (Figura 84). Para os quais observa-se que, a constante de acoplamento entre C_2 e H_b tem valor absoluto maior que $^2J_{\text{C}_2,\text{H}_a}$.

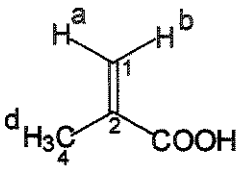
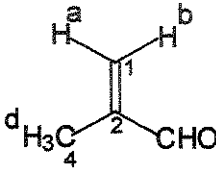
		
$^2J_{\text{C}_2,\text{H}_a}$:	0,5 Hz	1,0 Hz
$^2J_{\text{C}_2,\text{H}_b}$:	-3,1 Hz	-2,2 Hz

Figura 84 – Compostos modelos⁷⁰ utilizados para atribuição dos acoplamentos $^2J_{\text{C}_2,\text{H}_a}$ e $^2J_{\text{C}_2,\text{H}_b}$.

5.3.2 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - ^1H Diretamente Ligados ($^1J_{\text{C,H}}$)

Na Tabela 25 são apresentados os dados de constantes de acoplamento a uma ligação, $^1J_{\text{C,H}}$. Desses dados observa-se que o carbono α -substituído (C_3) apresenta uma grande variação nos valores de $^1J_{\text{C,H}}$ quando comparado com o respectivo acoplamento (126,0 Hz) do 2-metilpropeno. Esta variação reflete a direta substituição, o que proporciona uma modificação na carga nuclear efetiva do carbono. Considerando a eletronegatividade de grupos dos substituintes^{142,143}

(Tabela 26) não há uma correlação linear com o acoplamento $^1J_{C_3,H_c}$. Uma melhor correlação pode ser observada com o parâmetro indutivo de Taft (σ_I)¹³⁹ ($r = 0,95666$) e com o efeito de campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$)¹⁴⁰ ($r = 0,95758$), que expressa o efeito indutivo exercido pelo substituinte (Figura 85). Entretanto, para estes substituintes além do efeito indutivo, outros fatores, como mudanças na geometria da molécula em função do substituinte, devem contribuir para esta constante de acoplamento.

Tabela 25 – Constantes de acoplamento a uma ligação $^{13}C-^1H$, $^1J_{C,H}$ em Hz (mult).

X	$^1J_{C,H}$ (Hz)					
	C_1,H_a	C_1,H_b	C_3,H_c	C_4,H_d	C_5	C_6
H	154,1 ^a (f) ^b	-	126,0 (f)	126,0 (q)	-	-
Cl	157,0 ^a (f)	-	149,9 (f)	126,8 (q)	-	-
Br	157,4 (d)	156,9 (d)	152,0 (f)	126,9 (q)	-	-
I	157,6 (d)	156,6 (d)	151,5 (f)	126,7 (q)	-	-
OH	156,4 (d)	155,5 (d)	140,4 (f)	126,0 (q)	-	-
OMe	156,3 (d)	155,4 (d)	139,5 (f)	126,1 (q)	140,1 (q)	-
OEt	156,4 (d)	155,4 (d)	139,4 (f)	126,1 (q)	139,9 (f)	125,8 (q)
SH	156,4 (d)	156,1 (d)	139,5 (f)	126,4 (q)	-	-
SMe	155,7 ^a (f)	-	137,8 (f)	126,3 (q)	138,0 (q)	-
SEt	155,7 ^a (f)	-	137,7 (f)	126,4 (q)	138,2 (f)	127,1 (q)
NMe ₂	155,4 (d)	155,0 (d)	130,5 (f)	126,0 (q)	132,3 (q)	-
NEt ₂	155,3 (d)	154,7 (d)	130,0 (f)	125,9 (q)	131,4 (f)	125,0 (q)

^a Acoplamento $C_1,H_{a,b}$; ^b Da ref. 103 (valor calculado)

O acoplamento $^1J_{C,H}$ envolvendo um carbono α -substituído (C_α) é esperado ser dependente do ângulo (φ) entre a ligação $C_\alpha-H$ e o plano definido pelo esqueleto σ do sistema eletrônico π . Quando φ é em torno de 120° favorece uma interação hiperconjugativa $\sigma_{C_\alpha-H}/\pi^*_{C=C}$ a qual leva a um decréscimo no correspondente acoplamento $^1J_{C_\alpha,H}$.⁸⁷ Para os compostos metálicos aqui estudados, provavelmente este efeito é muito pouco pronunciado sobre $^1J_{C_\alpha,H}$, uma vez que na forma *gauche* somente uma das ligações $C_\alpha-H$ do carbono metilênico substituído participa da interação hiperconjugativa, e de acordo com os resultados do estudo conformacional, para estes compostos os rotâmeros do tipo *gauche* são predominantes, exceto para

os derivados com OH e NEt_2 que a forma *s-cis* tem quase a mesma proporção que a *gauche* para o primeiro, e é ligeiramente mais estável para o último.

Tabela 26 – Parâmetro indutivo de Taft (σ_I)¹³⁹, efeito de campo de Swain-Lupton modificado (σ^*)¹⁴⁰ e eletronegatividade dos grupos substituintes (χ)^{142,143}.

X	σ_I	φ	χ
H	0,00	0,00	2,176
Cl	0,47	0,42	3,16
Br	0,47	0,45	2,96
I	0,40	0,42	2,66
OH	0,35	0,33	3,494
OMe	0,30	0,29	3,543
OEt	0,28	0,26	3,544
SH	0,27	0,30	2,616
SMe	0,30	0,23	2,592
SEt	0,26	0,26	2,591
NMe ₂	0,17	0,15	3,012
NEt ₂	0,15	0,01	3,011

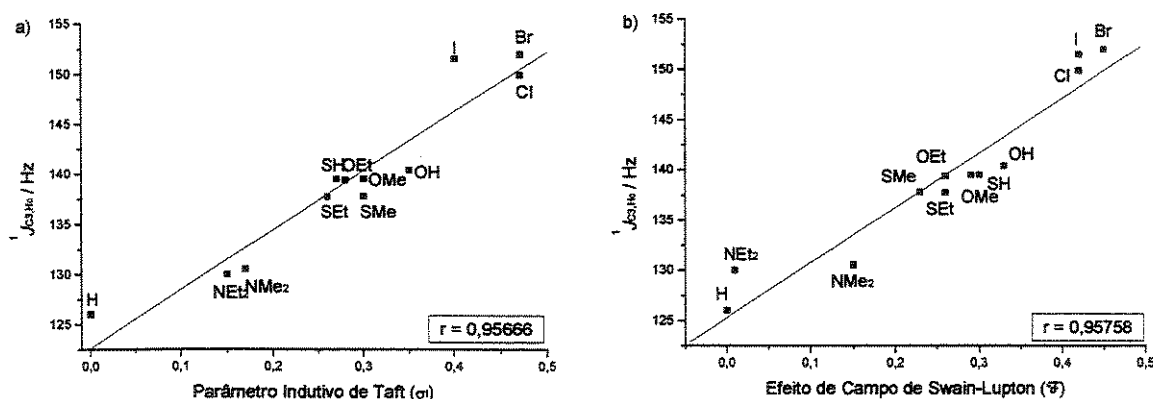


Figura 85 – Correlação entre $^1J_{C_3,H_c}$ e, a) Parâmetro Indutivo de Taft (σ_I), b) Efeito de Campo de Swain-Lupton ($\mathcal{F}$).

Da Tabela 25, para o C₁ o substituinte causa variações significativas nos acoplamentos $^1J_{C_1,H_a}$ e $^1J_{C_1,H_b}$. Com exceção dos derivados com Cl, SMe e SEt, o C₁ acopla com H_a de forma diferente de que com H_b. É conhecido que em sistemas vinílicos, o acoplamento $^1J_{C,H}$ é maior para uma substituição em *trans* com relação ao hidrogênio envolvido no acoplamento.¹⁰³ No caso dos compostos metálicos também

tem o substituinte metila ligado ao C₂, com isso, as atribuições de $^1J_{C_1,H_a}$ e $^1J_{C_1,H_b}$ foram feitas também baseando-se no fato de que as variações observadas para estes acoplamentos em função da substituição podem ser associadas a interações através do espaço, levando em consideração diferentes formas geométricas.

De um estudo teórico e experimental¹⁰² de 2-vinilpiridina, foi proposto que na forma *s-cis* há uma proximidade do par de elétrons do nitrogênio com H_b (N...H_b), caracterizada como uma fraca ligação de hidrogênio intramolecular, o que causa um aumento no valor de $^1J_{C_1,H_b}$ e um decréscimo no valor de $^1J_{C_1,H_a}$. Do estudo conformacional por cálculos teóricos, os compostos metálicos exibem equilíbrio entre as formas *s-cis* e *gauche*¹²⁰ com relação ao ângulo diedro C₁=C₂-C₃-X, sendo a *gauche*¹²⁰ em geral predominante, exceto para NEt₂. Assim, os valores de $^1J_{C_1,H_a}$ e $^1J_{C_1,H_b}$ observados correspondem a valores médios dos confôrmeros *s-cis* e *gauche*, e o efeito de proximidade do par de elétrons do substituinte sobre $^1J_{C_1,H_a}$ e $^1J_{C_1,H_b}$ teria somente pequenas contribuições. Além disso, outros fatores como interações eletrônicas entre os grupos substituintes e o sistema π , em função da preferência conformacional, devem contribuir para as variações observadas nestes acoplamentos.

Também pode ser observado da Tabela 25, que o aumento do tamanho do substituinte R para o mesmo heteroátomo, no caso dos compostos substituídos com oxigênio, enxofre e nitrogênio, praticamente não provoca alterações nas constantes de acoplamento a uma ligação, tanto para o C₃ como para o C₁.

Nas constantes de acoplamento a uma ligação envolvendo o C₄ do grupo metila não ocorrem variações significativas com a substituição, o que é esperado uma vez que o substituinte está distante deste carbono e a possibilidade de interações através do espaço é pequena.

5.3.3 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - 1H a Duas Ligações ou Geminais ($^2J_{C,H}$)

Nesta série de compostos metálicos somente o C₂ apresenta acoplamentos geminais, através da ligação π com os hidrogênios olefínicos, e por meio de ligações

σ com os hidrogênios dos grupos metila e metileno substituído (Figura 86). No primeiro caso, conforme Tabela 27 os acoplamentos são pequenos e conseqüentemente as variações devidas ao efeito do substituinte também são pequenas. Estas variações observadas para $^2J_{C_2,H_a}$ e $^2J_{C_2,H_b}$, possivelmente são devidas a interações estereoeletrônicas e estereoespaciais entre os substituintes X com H_b ou com os orbitais π do grupo vinílico, desde que o substituinte não está diretamente ligado a nenhum dos carbonos envolvidos no caminho destes acoplamentos.

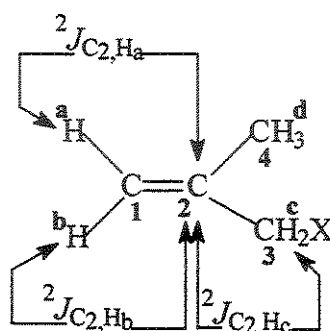


Figura 86 – Acoplamentos geminais ($^2J_{C_2,H}$) entre o C_2 e os hidrogênios olefinicos (H_a e H_b) e com os hidrogênios metilênicos (H_c) nos compostos metalílicos.

Tabela 27 – Constantes de acoplamento geminais $^{13}C-^1H$, $^2J_{C,H}$ em Hz (mult).

X	$^2J_{C,H}$ (Hz)			
	C_2,H_a	C_2,H_b	C_2,H_c	C_2,H_d
Cl	1,0 (d)	2,1 (d)	4,3 (f)	6,4 (q)
Br	1,0 (d)	2,0 (d)	3,7 (f)	6,4 (q)
I	1,0 (d)	1,9 (d)	3,7 (f)	6,4 (q)
OH	1,4 (d) ^a	1,8 (d) ^a	4,3 (f)	6,2 (q)
OMe	1,4 (d)	1,8 (d)	4,1 (f)	6,4 (q)
OEt	1,3 (d)	1,8 (d)	4,1 (f)	6,4 (q)
SH	0,9 (d) ^a	1,6 (d) ^a	4,3 (f)	6,3 (q)
SMe	1,0 (d)	1,8 (d)	4,5 (f)	6,3 (q)
SEt	*	-	4,6 (f)	6,2 (q)
NMe ₂	*1,6 (f) ^b	1,6 (f) ^b	4,8 (f)	6,3 (q)
NEt ₂	1,5 (f) ^b	1,5 (f) ^b	4,8 (f)	6,3 (q)
H ₂ C=C(CH ₃)CHO ⁷⁰	1,1	2,2	-	-

^amedidas dos espectros irradiados; ^bAcoplamento $C_2,H_{a,b}$; *Sistema de acoplamento de 2^a ordem

Também pode ser observado na Figura 87 que há uma boa correlação linear ($r = 0,92474$) entre as constantes de acoplamento $^2J_{C_2,H_b}$ e as constantes de acoplamento 1H - 1H geminais ($^2J_{H_a,H_b}$) relatadas³⁰ para estes compostos.

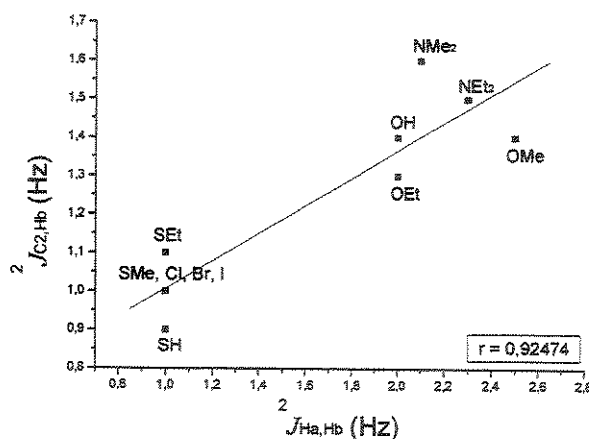


Figura 87 – Correlação entre $^2J_{C_2,H_b}$ e $^2J_{H_a,H_b}$.

A Tabela 27 também mostra que o aumento do substituinte R para o mesmo heteroátomo, praticamente não influencia nas constantes de acoplamento geminais, da mesma forma que para $^1J_{C,H}$.

Como esperado o acoplamento entre o C_2 e os hidrogênios do grupo metila ($^2J_{C_2,H_d}$) não é afetado pela substituição. Já para o acoplamento entre o C_2 e os hidrogênios do grupo metileno substituído ($^2J_{C_2,H_c}$), observa-se que os diferentes substituintes causam variações significativas entre eles e também se comparados ao respectivo acoplamento com os hidrogênios do grupo metila, $^2J_{C_2,H_d}$ (Tabela 27), o qual é livre de efeitos de substituintes.

Para $^2J_{C_2,H_c}$, o substituinte está em posição β - com relação ao caminho do acoplamento, e é conhecido que β -substituintes levam a contribuições positivas na magnitude de $^2J_{C,H}$, sendo que a extensão da mesma depende da eletronegatividade (χ) de X.⁶⁹ Como o sinal do acoplamento $^2J_{C_2,H_c}$ é negativo,¹⁰³ se compararmos com o acoplamento $^2J_{C_2,H_d}$ (-6,3 Hz), para todos os substituintes são observadas contribuições positivas sobre $^2J_{C_2,H_c}$. Entretanto, os valores dos acoplamentos $^2J_{C_2,H_c}$ não obedecem uma correlação linear com a ordem de eletronegatividade dos grupos

substituintes^{142,143} (Tabela 26), o que indica que outros fatores influenciam na magnitude de $^2J_{C_2,H_C}$.

Nesta situação, o acoplamento $^2J_{C_2,H_C}$ envolve hidrogênios de ligações C-H em posição α - a um sistema eletrônico π ($\pi_{C=C}$), com isso o respectivo acoplamento também pode apresentar uma dependência angular com a conformação.^{69,92} Na conformação *s-cis*, na qual o ângulo (φ) entre as duas ligações C₃-H alílicas e o sistema eletrônico π é em torno de 120° é esperado um máximo de contribuição negativa sobre $^2J_{C_2,H_C}$ como consequência de interações hiperconjugativas $\sigma_{C_3-H}/\pi^*_{C=C}$ entre as ligações alílicas C-H do carbono metilênico e o sistema π . Na conformação *gauche* somente uma das ligações C-H está perpendicular ao grupo vinílico favorecendo a interação hiperconjugativa $\sigma_{C_3-H}/\pi^*_{C=C}$, a outra ligação metilênica C-H está eclipsada ao grupo vinílico, e para esta última prevalecem interações σ com os orbitais da ligação C-C entre o carbono vinílico e o grupo metila, $\sigma_{C-C}/\sigma^*_{C_3-H_C}$ e $\sigma_{C_3-H_C}/\sigma^*_{C-C}$, sendo que estas interações também levam a contribuições negativas sobre $^2J_{C_2,H_C}$. Como os compostos metálicos em estudo apresentam diferentes populações dos confôrmeros *gauche* e *s-cis*, e desde que as constantes de acoplamento representam uma média de todos os confôrmeros em equilíbrio, as variações observadas em $^2J_{C_2,H_C}$ com a substituição podem ser entendidas como devidas a uma competição de vários efeitos.

5.3.4 – Constantes de Acoplamento ^{13}C - 1H a Três Ligações ou Vicinais ($^3J_{C,H}$)

Para esta série de compostos metálicos, os acoplamentos vicinais envolvem os carbonos C₁, C₃ e C₄, e podem ser considerados três diferentes caminhos de acoplamentos. Os carbonos C₃ e C₄ acoplam com os hidrogênios olefinicos H_a e H_b através do fragmento $^{13}C-C=C-^1H$, e com os hidrogênios do grupo metila e metileno substituído, respectivamente, por meio do sistema $^{13}C-C(=C)-C-^1H$. O carbono C₁ acopla com os hidrogênios dos grupos metila e metileno substituído através do fragmento $^{13}C=C-C-^1H$.

Em sistemas $^{13}\text{C}-\text{C}=\text{C}-^1\text{H}$, o acoplamento heteronuclear *trans* geralmente é maior que o *cis*, da mesma forma que em sistemas equivalentes $^1\text{H}, ^1\text{H}$.¹¹⁰ Neste caso, o acoplamento obedece a relação de Karplus, ou seja, a orientação da ligação π não influencia a magnitude do acoplamento devido a coplanaridade do sistema como um todo.⁶⁸ Nos compostos metálicos este sistema está presente nos acoplamentos $^3J_{\text{C}_4, \text{H}_a}$, $^3J_{\text{C}_4, \text{H}_b}$, $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_a}$ e $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_b}$ (Figura 88).

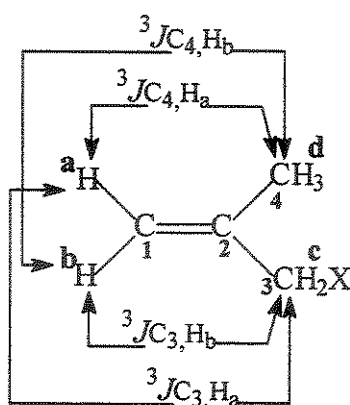


Figura 88 – Acoplamentos vicinais $^3J_{\text{C}_4, \text{H}_a}$, $^3J_{\text{C}_4, \text{H}_b}$, $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_a}$ e $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_b}$, envolvendo o sistema $^{13}\text{C}-\text{C}=\text{C}-^1\text{H}$.

Tabela 28 – Constantes de acoplamento vicinais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^3J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult), para os carbonos C_3 e C_4 , que constituem o sistema $^{13}\text{C}-\text{C}=\text{C}-^1\text{H}$.

X	$^3J_{\text{C,H}}$ (Hz)			
	C_4, H_a	C_4, H_b	C_3, H_a	C_3, H_b
Cl	5,9 (d) (5,9) ^a	10,4 (d) (10,3) ^a	13,9 (d) (13,8) ^a	7,6 (d) (7,6) ^a
Br	5,8 (d)	10,3 (d)	14,4 (d)	7,7 (d)
I	5,8 (d)	10,3 (d)	14,5 (d)	7,8 (d)
OH	6,5 (d) (6,4) ^a	11,1 (d) (11,2) ^a	10,9 (d) (10,8) ^a	6,6 (d) (6,2) ^a
OMe	6,5 (d)	11,0 (d)	11,4 (d)	6,4 (d)
OEt	6,5 (d)	11,0 (d)	11,4 (d)	6,4 (d)
SH	6,0 (d)	10,7 (d)	12,9 (d)	7,2 (d)
SMe	6,1 (d)	10,7 (d)	12,4 (d)	6,8 (d)
SEt	6,3 (d)	10,4 (d)	11,9 (d)	7,2 (d)
NMe ₂	6,3 (d)	10,9 (d)	11,4 (d)	6,4 (d)
NEt ₂	6,3 (d)	11,0 (d)	11,3 (d)	6,4 (d)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,9 ^{a,b}	11,3 ^{a,b}	-	-

^aDa referência 110; ^bAcoplamentos referentes ao carbono metílico

Dos dados apresentados na Tabela 28 para este sistema de acoplamentos, observa-se que para substituintes com diferentes heteroátomos ocorrem variações significativas nos acoplamentos do carbono C_3 com os hidrogênios H_a e H_b , e variações menos significativas para os respectivos acoplamentos do C_4 , ${}^3J_{C_4,H_a}$, e ${}^3J_{C_4,H_b}$. Para estes últimos, o substituinte não está diretamente ligado a nenhum carbono que participa no caminho do acoplamento, e as variações observadas possivelmente são devidas a interações através do espaço entre os substituintes e o grupo vinílico.

Já para os acoplamentos do carbono C_3 com os hidrogênios vinílicos H_a e H_b , ${}^3J_{C_3,H_a}$ e ${}^3J_{C_3,H_b}$, o substituinte está em posição α - com relação ao caminho dos acoplamentos. De estudos relatados,^{71,112} a complexidade deste tipo de acoplamentos se deve principalmente a dependência do ângulo diedro entre os átomos acoplados (Φ), da orientação do substituinte em C_α (φ_α) e da eletronegatividade (χ) de X. Sendo que a extensão do efeito da eletronegatividade de X no C_α acoplado depende da orientação angular de X, e dependendo do ângulo torcional (φ_α , X- C_α -C=C) pode levar a contribuições negativas ou positivas.

Para o acoplamento ${}^3J_{C_3,H_b}$ o ângulo diedro (Φ) entre os átomos acoplados é em torno de 0° e para ${}^3J_{C_3,H_a}$ é em torno de 180° , sendo que para ambos acoplamentos estes ângulos praticamente não variam com a substituição. Com isso, as variações observadas para estes acoplamentos em função da substituição podem ser atribuídas como devidas principalmente à dependência angular de X e ao efeito da eletronegatividade de X, sendo que este último depende do primeiro, ou seja, da orientação relativa do substituinte, neste caso da conformação.

Para avaliar o quanto estas constantes de acoplamento variam com a substituição, as mesmas deveriam ser comparadas com o respectivo acoplamento do composto não substituído, o 2-metilpropeno, entretanto não são relatados os respectivos acoplamentos para o mesmo. Considerando que, as constantes de acoplamento representam uma média de todos os confôrmeros em equilíbrio, para os compostos com oxigênio e nitrogênio, exceto para NMe₂, os acoplamentos ${}^3J_{C_3,H_a}$ e ${}^3J_{C_3,H_b}$ poderiam ter maiores contribuições negativas devido à interações σ_{C_3-}

$H/\pi^*_{C=C}$, pelo fato que do estudo conformacional estes apresentam uma população dos rotâmeros *s-cis* consideravelmente maior que os demais compostos. Além disso, possivelmente outros fatores como interações através do espaço, entre os substituintes e o grupo vinílico, devem contribuir na magnitude dos acoplamentos $^3J_{C_3,H_a}$ e $^3J_{C_3,H_b}$.

No sistema $^{13}C-C(=C)-C-^1H$, o qual está presente nos acoplamentos $^3J_{C_3,H_d}$ e $^3J_{C_4,H_c}$ (Figura 89), o carbono vinílico está em posição β - com relação ao caminho dos acoplamentos, e possivelmente nesta situação o mecanismo de elétrons π , resultante de interações hiperconjugativas entre os orbitais π e os orbitais σ de ligações alílicas, participa na transmissão dos acoplamentos. Entretanto, de estudos experimentais⁶⁹ envolvendo sistemas rígidos, como *t*-Bu-cicloexanos substituídos, foi observado que os acoplamentos através do fragmento $^{13}C-C(=C)-C-^1H$ são praticamente de mesma magnitude para hidrogênios em posições *axial* e *equatorial*.

Dos dados apresentados na Tabela 29, observa-se que para os substituintes com diferentes heteroátomos ocorrem variações significativas nos acoplamentos $^3J_{C_3,H_d}$ e $^3J_{C_4,H_c}$. No acoplamento $^3J_{C_4,H_c}$ o substituinte está em posição γ - com relação ao caminho do acoplamento, e é conhecido que γ -substituintes levam à contribuições negativas sobre $^3J_{C,H}$, com o aumento da eletronegatividade de X.^{71,113} Para $^3J_{C_4,H_c}$, de acordo com a Figura 90 observa-se esta tendência, porém não há uma boa correlação linear ($r = 0,82767$), possivelmente pelo fato que esta constante de acoplamento também é dependente do ângulo diedro entre os átomos acoplados (Φ).

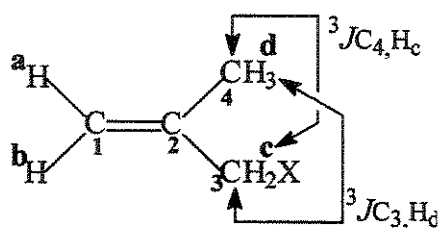


Figura 89 – Acoplamentos vicinais $^3J_{C_4,H_c}$ e $^3J_{C_3,H_d}$, envolvendo o sistema $^{13}C-C(=C)-C-^1H$.

Tabela 29 – Constantes de acoplamento vicinais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^3J_{\text{C,H}}$ em Hz (mult), para os carbonos C_3 e C_4 que constituem o sistema $^{13}\text{C}-\text{C}(=\text{C})-\text{C}-^1\text{H}$.

X	$^3J_{\text{C,H}}$ (Hz)		
	C_3, H_d	C_4, H_c	C_3, H_5
Cl	4,4 (q)	3,7 (t)	-
Br	4,4 (q)	4,1 (t)	-
I	4,6 (q)	4,4 (t)	-
OH	4,3 (q)	2,6 (t)	-
OMe	3,9 (q)	3,0 (t)	5,2 (q)
OEt	4,0 (q)	3,0 (t)	3,0 (t)
SH	4,3 (q)	3,7 (t)	-
SMe	4,2 (sept) ^a	3,9 (t)	4,2 (sept) ^a
SEt	4,0 (sext) ^a	4,0 (t)	4,0 (sext) ^a
NMe ₂	3,6 (q)	3,4 (t)	5,1 (sept)
NEt ₂	3,6 (q)	3,2 (t)	4,5 (quint)

^aAcoplamento $\text{C}_3, \text{H}_{d,5}$

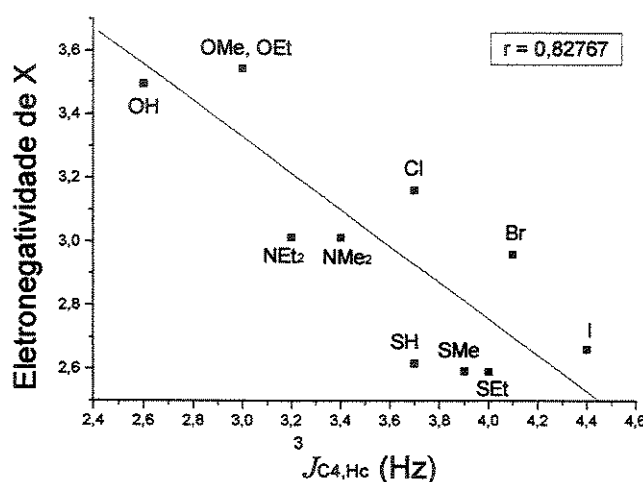


Figura 90 – Correlação linear entre $^3J_{\text{C}_4, \text{H}_c}$ e a eletronegatividade dos grupos substituintes (χ).

No acoplamento do carbono C_3 com os hidrogênios do grupo metila, $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_d}$, o substituinte X está no C_α acoplado, sendo que os efeitos que influenciam na magnitude deste acoplamento devem ser de forma análoga aos discutidos anteriormente para os acoplamentos do mesmo carbono com os hidrogênios vinílicos, $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_a}$, e $^3J_{\text{C}_3, \text{H}_b}$.

Correlacionando as constantes de acoplamento ${}^3J_{C_3,H_d}$ com as do mesmo carbono com os hidrogênios olefinicos H_a e H_b (Figura 91, a e b, respectivamente), observa-se que não há uma boa correlação linear ($r = 0,75776$ e $0,80935$). O que pode ser atribuído ao fato de que estes acoplamentos são dependentes do ângulo diedro entre os átomos acoplados (Φ) e da orientação de X (φ_α), e para ${}^3J_{C_3,H_d}$ estes são diferentes do que para ${}^3J_{C_3,H_a}$ e ${}^3J_{C_3,H_b}$. No caso do acoplamento ${}^3J_{C_3,H_d}$, os ângulos diedros entre os átomos acoplados (Φ) também não devem variar com a substituição, entretanto C_3 tem ângulos diedros com H_c diferentes de C_3 com H_a e H_b . Também são diferentes os ângulos φ_α , para o acoplamento ${}^3J_{C_3,H_d}$ no rotâmero *s-cis* o substituinte X está em posição *anti* com relação ao C_4 (φ_α , X- C_α - C_2 - C_4), e no rotâmero *gauche* está num ângulo de aproximadamente 60° , enquanto que nos acoplamentos ${}^3J_{C_3,H_a}$ e ${}^3J_{C_3,H_b}$, φ_α (X- C_α -C=C) é em torno de 0° e de 120° nos rotâmeros *s-cis* e *gauche*, respectivamente.

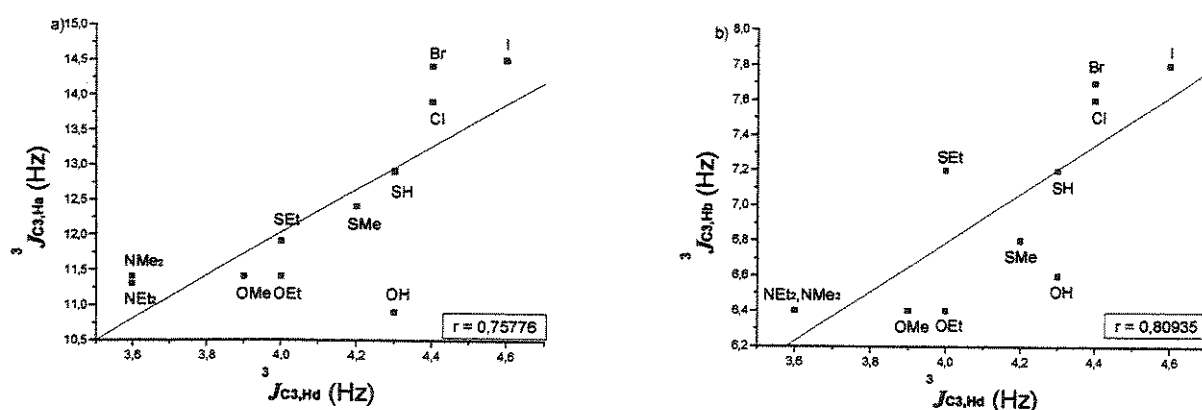


Figura 91 – Correlação entre ${}^3J_{C_3,H_d}$ e a) ${}^3J_{C_3,H_a}$ e b) ${}^3J_{C_3,H_b}$.

Em sistemas ${}^{13}C=C-C-H$, como no caso dos acoplamentos ${}^3J_{C_1,H_c}$ e ${}^3J_{C_1,H_d}$ dos compostos metálicos (Figura 92), a orientação da ligação π é um fator essencial a ser considerado.⁶⁸ De estudos^{68,105,111,113} teóricos e experimentais foi proposto a quebra da relação de Karplus para este sistema heteronuclear, considerando que o mesmo resulta de dois mecanismos de transmissão independentes, e que o ângulo diedro definido pela geometria das ligações envolvidas governa qual dos dois

mecanismos é dominante. Se $\Phi \approx 0$ ou 180° , o mecanismo de elétrons σ opera como em análogos sistemas saturados, com contribuições máximas em torno de 5-7 Hz. Por outro lado, quando $\Phi \approx 90^\circ$ predomina o mecanismo de elétrons π , resultante da interação entre os orbitais π da dupla ligação e os orbitais σ das ligações alílicas C-H, com contribuições máximas em torno de 5 Hz para acoplamento livre de efeitos de substituintes. Os efeitos da natureza, posição e orientação dos substituintes ao longo do caminho do acoplamento em sistemas $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ também devem ser considerados como em análogos sistemas saturados.⁶⁸

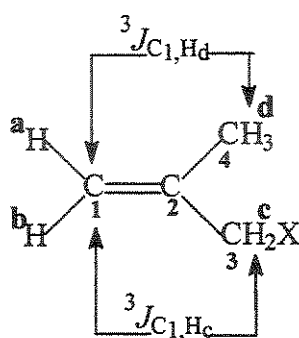


Figura 92 – Acoplamentos vicinais $^3J_{\text{C}_1, \text{H}_c}$ e $^3J_{\text{C}_1, \text{H}_d}$ envolvendo o sistema $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$.

Tabela 30 – Constantes de acoplamento vicinais $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^3J_{\text{C}, \text{H}}$ em Hz (mult), para o carbono C_1 , que constituem o sistema $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$.

X	$^3J_{\text{C}, \text{H}}$ (Hz)	
	C_1, H_c	C_1, H_d
Cl	5,2 (t)	5,7 (q)
Br	5,6(sext) ^a	5,6(sext) ^a
I	5,7(sext) ^a	5,7(sext) ^a
OH	4,7 (t)	5,8 (q)
OMe	4,7 (t)	5,8 (q)
OEt	4,7 (t)	5,8 (q)
SH	5,3 (t)	5,7 (q)
SMe	5,5(sext) ^a	5,5(sext) ^a
SEt	5,6(sext) ^a	5,6(sext) ^a
NMe ₂	5,0 (t)	5,8 (q)
NEt ₂	4,8 (t)	5,7 (q)

^a Acoplamento $\text{C}_1, \text{H}_{c,d}$

Conforme dados apresentados na Tabela 30, não ocorrem variações consideráveis na constante de acoplamento $^3J_{C_1,H_d}$, para os diferentes substituintes. O que está coerente, uma vez que o substituinte não está diretamente ligado a nenhum carbono envolvido no caminho do acoplamento. Já para $^3J_{C_1,H_c}$ podem ser observadas variações consideráveis na magnitude do mesmo, para os substituintes com diferentes heteroátomos.

No caso do acoplamento $^3J_{C_1,H_c}$ o substituinte está em posição γ -, e observa-se que há uma tendência a um decréscimo dos valores de $^3J_{C_1,H_c}$ com o aumento da eletronegatividade de X, porém não observa-se boa correlação linear ($r = 0,85095$), conforme Figura 93. O que pode ser associada ao fato que o efeito do substituinte sobre este acoplamento também é dependente do ângulo diedro entre os átomos acoplados (Φ), e que as populações dos rotâmeros em equilíbrio são dependentes da natureza do substituinte.

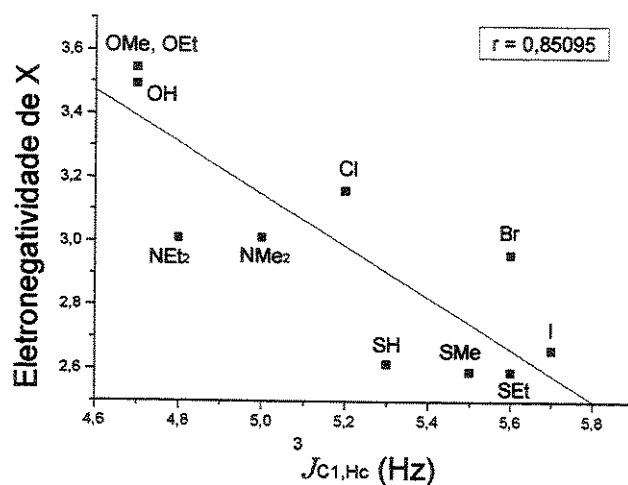


Figura 93 – Correlação linear entre $^3J_{C_1,H_c}$ e a eletronegatividade dos grupos substituintes (χ).

6 – CONCLUSÕES

Do estudo conformacional por cálculos teóricos pode ser concluído que, com relação ao ângulo diedro (θ) C=C-C-X todos os compostos analisados apresentam equilíbrio conformacional entre as formas *s-cis* e *gauche*₁₂₀, sendo esta última mais estável para os derivados com Cl, Br, I, SH, SMe, SEt e NMe₂. Para os compostos em que X = OMe e OEt, se considerarmos os diferentes rotâmeros *gauche*₁₂₀ esta forma também é mais estável. Para os compostos com F e OH, as duas formas tem praticamente a mesma estabilidade, e para o dietilamino a forma *s-cis* é a mais estável. Considerando o ângulo diedro (θ_1) C-C-X-R, para o 2-metilpropen-1-ol e os compostos substituídos com enxofre a forma mais estável é aquela em que R está orientado num ângulo de aproximadamente -60° com relação a ligação C-C (sp²-sp³), ou seja, *gauche*-60. Para os derivados metoxi e etoxi, além desta forma também ocorre a forma *trans*. Para os compostos substituídos com nitrogênio, para os quais a conformação é definida com relação o par de elétrons do nitrogênio, a forma mais estável para o derivado dimetilamino é aquela em que o par de elétrons do nitrogênio está orientado num ângulo de 60° com relação à ligação C-C, ou seja, *gauche*60. Enquanto que para o derivado dietilamino a forma mais estável é a que o par de elétrons do átomo de nitrogênio está em posição *cis*. Também foi observado que para os compostos com oxigênio e enxofre, a mudança do grupo metila ligado ao heteroátomo por grupo etila não influencia no comportamento conformacional.

Os dois métodos de cálculos, MP2 e B3LYP, utilizados nas otimizações dos rotâmeros, indicaram a mesma preferência conformacional, com exceção para os derivados com oxigênio. Também as bases 6-31G(d,p) e 6-311+G(d,p) utilizadas no método B3LYP forneceram dados de energias relativas entre os confômeros em equilíbrio, muito similares, exceto para os derivados com oxigênio. O cálculo MP2/6-31G(d,p) comparado aos B3LYP, também forneceu dados de energias relativas similares para os derivados com halogênios, enxofre e nitrogênio, exceto para o rotâmero menos abundante no caso dos derivados SMe, SEt, NMe₂ e NEt₂.

Dos compostos com oxigênio, para o 2-metilpropen-1-ol os dois métodos de cálculo indicaram que os confômeros *gauche*₁₂₀/*gauche*-60 e *s-cis*/*gauche*60 têm

populações quase eqüimolares, entretanto foi observado que as energias relativas entre os demais confôrmeros em equilíbrio tem diferenças consideráveis tanto de MP2 para B3LYP como para as duas bases utilizadas no método B3LYP. Para os derivados metoxi e etoxi, os diferentes cálculos conduziram a resultados bastante divergentes. Pelo método B3LYP, das duas bases utilizadas (6-31G(d,p) e 6-311+G(d,p)) foi encontrado que das quatro formas em equilíbrio, três delas predominam com similar estabilidade, *gauche*₁₂₀/*gauche*-60, *gauche*₁₂₀/*trans* e *s-cis*/*trans*. Já o cálculo MP2/6-31G(d,p) indicou a primeira forma como a mais estável.

Para o 3-iodo-2-metilpropeno, as bases 3-21G e CEP-31G indicaram a preferência pelo rotâmero *gauche*₁₂₀, mas as energias relativas entre os dois confôrmeros em equilíbrio têm diferenças consideráveis entre as duas bases, assim como pelos dois métodos de cálculo.

Os resultados dos cálculos teóricos foram concordantes com dados experimentais relatados para a preferência conformacional dos derivados metalílicos com F, Cl, Br e OH, porém foi observado que para o composto com Cl, os cálculos superestimam os dados de energias relativas.

Do estudo conformacional também pode ser concluído que os compostos metalílicos tem comportamento conformacional de forma análoga aos correspondentes derivados alílicos. A mesma tendência foi observada da comparação dos compostos metalílicos com as propanonas, exceto quando X = F.

A preferência conformacional dos compostos metalílicos pode ser associada à efeitos estereoespaciais e estereoeletrônicos. Com o aumento do tamanho do substituinte foi observado que aumenta a preferência pelo rotâmero *gauche*₁₂₀ (θ C=C-C-X) e nesta forma predomina a interação hiperconjugativa $\sigma_{C-X}/\pi^*_{C=C}$. Com relação ao ângulo diedro (θ_1) C-C-X-R, a forma *gauche*-60 em geral é predominante, o que foi atribuído ao fato que nesta conformação são minimizadas interações repulsivas entre os pares de elétrons dos heteroátomos e os orbitais do sistema π .

Na fase líquida, de acordo com os dados de RMN e IV, os compostos metalílicos exibem equilíbrio conformacional, possivelmente nas formas mais abundantes encontradas dos cálculos teóricos, exceto para o metoxi e etoxi, para os quais não foi possível obter informações dos espectros no IV e de RMN. Do estudo

por RMN, nos derivados com halogênios e enxofre há uma tendência a um crescimento da forma menos estável (mais polar) com o aumento da polaridade do solvente, enquanto que para os derivados NMe_2 , Net_2 , OMe e OEt não foi observada a dependência das populações dos rotâmeros com a polaridade do solvente. O que foi atribuído à pequena diferença entre os momentos de dipolo dos rotâmeros em equilíbrio, assim o estudo conformacional na fase líquida não foi de forma conclusiva.

Das medidas de energias de ionização, nos compostos com Cl , Br , I , OH , OMe e OEt o HOMO é o orbital $\pi_{\text{C}=\text{C}}$, já nos compostos com enxofre e nitrogênio é o orbital não ligante, n_X . As variações nas energias de ionização dos orbitais $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ de acordo com a substituição são devidas principalmente ao efeito indutivo do substituinte e a interações de orbitais dos grupos substituintes. Correlacionando com a preferência conformacional, pode ser proposto que ocorre interação hiperconjugativa $\sigma_{\text{C-X}}/\pi^*_{\text{C}=\text{C}}$ para os derivados com Cl , Br , I , SH , SMe , SEt e NMe_2 . Para o álcool metilílico, o qual tem os rotâmeros *gauche*₁₂₀ e *s-cis* (θ $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$) praticamente em iguais proporções, e para os derivados metoxi e etoxi devido a divergência pela preferência conformacional dos diferentes cálculos teóricos, é difícil atribuir os espectros fotoeletrônicos a um determinado rotâmero, assim como prever as principais interações eletrônicas. Para o derivado NEt_2 , o qual ocorre em equilíbrio com a forma *s-cis* como a mais estável, também é difícil prever as interações eletrônicas que desestabilizam o orbital $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ com relação ao correspondente do 2-metilpropeno.

As energias de ionização calculadas para os derivados com Cl , Br e OH , são concordantes com as atribuições da primeira energia de ionização experimental para o orbital $\pi_{\text{C}=\text{C}}$.

Do estudo de constantes de acoplamento $J_{\text{C,H}}$, foi observado que as constantes de acoplamento a uma, duas e três ligações são influenciadas pela substituição, para substituintes com diferentes heteroátomos. Na constante de acoplamento $^1J_{\text{C}_3,\text{H}}$ do carbono diretamente substituído o efeito de campo (indutivo) é o fator preponderante, entretanto esta constante de acoplamento pode ter variações devido a orientação angular do substituinte X e com isso poderia ser um parâmetro útil em estudos conformacionais.

As constantes de acoplamento vicinais através do fragmento $^{13}\text{C}-\text{C}=\text{C}-^1\text{H}$ ($^3J_{\text{C}_3,\text{H}_a}$ e $^3J_{\text{C}_3,\text{H}_b}$), nas quais o substituinte está no C_α , são dependentes do ângulo diedro entre os átomos acoplados e da orientação angular de X, ou seja, da conformação, porém no sistema metálico para estes acoplamentos o ângulo diedro entre os átomos acoplados não varia, assim estas constantes são úteis somente em atribuições configuracionais.

Nos sistemas de acoplamentos vicinais através dos fragmentos $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}-\text{C}(=\text{C})-\text{C}-^1\text{H}$, assim como nos acoplamentos geminais através do fragmento $\text{C}=\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$, as constantes de acoplamento são influenciadas pela substituição, quando X está ligado a carbonos envolvidos no caminho dos acoplamentos, e estas constantes ($^3J_{\text{C}_1,\text{H}_c}$, $^3J_{\text{C}_3,\text{H}_d}$, $^3J_{\text{C}_4,\text{H}_c}$ e $^2J_{\text{C}_2,\text{H}_c}$) também são dependentes da conformação. Entretanto, nestes sistemas podem estar envolvidos dois mecanismos de transmissão, o de elétrons σ e o de elétrons π , sendo que as contribuições de cada um dependem do ângulo diedro entre os átomos acoplados, com isso estas constantes de acoplamento não seguem uma relação tipo Karplus e não são informativas em estudos conformacionais.

7 – REFERÊNCIAS

- 1 – Rittner, R. e Braibante, M. E. F. *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 420 (1992).
- 2 – Schimidh, H. e Schweig, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 307 (1973).
- 3 – Olivato, P. R. e Rittner, R., *Rev. Heteroatom Chem.*, **15**, 115 (1996).
- 4 – Rittner, R.; Martins, M. A. P e Clar, G., *Magn. Reson. Chem.*, **26**, 73 (1988).
- 5 – Bowen, R. D.; Edwards, H. G. M.; Farwell, D. W.; Rusike, I. e Saunders, D. M., *J. Chem. Res. (S)*, 426 (1998).
- 6 – Bowen, R. D.; Edwards, H. G. M. e Farwell, D. W., *J. Mol. Struct.*, **351**, 77 (1995).
- 7 – Johnson, D.; Rickard, A.R.; McGill, C. D. e Marston, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 323 (2000).
- 8 – Breit, B. e Zahn, S. K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 969 (1999).
- 9 – Breit, B., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5163 (1998).
- 10 – Breit, B., *Eur. J. Org. Chem.*, 1123 (1998).
- 11 – Breit, B. e Demel, P., *Tetrahedron*, **56**, 2833 (2000).
- 12 – Smith, M. B., “*Organic Synthesis*”, McGraw-Hill, Nova Yorque (1994).
- 13 – Base de dados “chemfinder.com”.
- 14 – Katagiri, T.; Takenchi, T.; Mine, T.; Noguchi, T.; Nishizawa, T.; Yamamoto, S.; Okudaira, M. e Matsushima, T., *Industrial Health*, **38**, 309 (2000).
- 15 – Durig, J. R.; Qiu, H. Z.; Durig, D. T.; Zhen, M. e Little, T. S., *J. Phys. Chem.*, **95**, 2745 (1991).
- 16 – Durig, D. T.; Little, T. S. e Durig, J. R., *Spectroc. Acta, Part A*, **49**, 13/14, 1873 (1993).
- 17 – Durig, J. R.; Eltayeb, S. e Guirgis, G. A., *J. Raman Spectrosc.*, **25**, 436 (1994).
- 18 – Bacon, J. F. e Van Der Maas, J. H., *Spectrochim. Acta, Part A*, **44**, 1243 (1988).
- 19 – Caminati, W.; Fantoni, A. C.; Velino, B.; Sian, K.; Schäfer, L.; Ewbank, J. D. e van Alsenoy, C., *J. Mol. Spectrosc.*, **124**, 72 (1987).
- 20 – Guerrero, S. A.; Barros, J. R. T.; Wladislaw, B.; Rittner, R. e Olivato, P. R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1053 (1983).
- 21 – Abraham, R. J.; Tormena, C. F. e Rittner, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1663 (1999).

-
- 22 – Abraham, R. J.; Jones, A. D.; Warne, M. A.; Rittner, R. e Tormena, C. F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 533 (1996).
- 23 – Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Hase, Y. e Rittner, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 465 (1990).
- 24 – Olivato, P. R.; Klapstein, D.; Rittner, R.; Silva, E. L. e Lopes, J. C. D., *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **37**, 37 (1992).
- 25 – Abraham, R. J.; Tormena, C. F. e Rittner, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 815 (2001).
- 26 – Martins, M. A. P.; Rittner, R. e Olivato, P. R., *Spectrosc. Lett.*, 505 (1981).
- 27 – Klapstein, D.; Olivato, P. R.; Oike, F.; Martins, M. A. P. e Rittner, R., *Can. J. Spectrosc.*, **33**, 161 (1988).
- 28 – Tormena, C. F.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; Basso, E. A. e Pontes, R. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2054 (2000).
- 29 – Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Yreijo, M. H.; Rittner, R. e Tormena, C. F., *J. Mol. Struct.*, **87**, 607 (2002).
- 30 – Rittner, R.; Braibante, M. E. F.; Kovalewski, D. G., Pla, J. C. e Mazzola, E. P., *Magn. Reson. Chem.*, **35**, 147 (1997).
- 31 – Karabatsos, G. J. e Fenoglio, D. J., *Top. Stereochem.*, **5**, 167 (1970).
- 32 – Rondeau, R. E. e Harrah, L. A., *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 332 (1966).
- 33 – Durig, D. T. e Yu, Z., *J. Mol. Struct.*, **550-551**, 481 (2000).
- 34 – van der Veken, B. J.; Herrebout, W. A.; Durig, D. T.; Zhao, W. e Durig, J. R., *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1976 (1999).
- 35 – Durig, J. R.; Durig, D. T.; van der Veken, B. J. e Herrebout, W. A., *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6142 (1999).
- 36 – McLachlan, R. D. e Nyquist, R. A., *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 103 (1967).
- 37 – Vanhouteghem, F.; Pyckhout, W.; van Alsenoy, C.; van den Enden, L. e Geise, H. J., *J. Mol. Struct.*, **140**, 33 (1986).
- 38 – Yamanouchi, K.; Matsuzawa, T.; Kuchitsu, K.; Hamada, Y. e Tsuboi, M., *J. Mol. Struct.*, **126**, 305 (1985).
- 39 – Devlin, M. T.; Barany, G. e Levin, I. W., *J. Mol. Struct.*, **238**, 119 (1990).
- 40 – Turchaninov, V. K. e Mirskova, Yu. R., *Russ. Chem. Bull.*, **44**, 49 (1995).
-

-
- 41 – Isaev, A. N. e Shorygin, P. P., *Russ. Chem. Bull.*, **44**, 37 (1995).
- 42 – Caminati, W.; Fantoni, A. C.; Paolucci, C. e Velino, B., *J. Mol. Spectrosc.*, **145**, 362 (1991).
- 43 – Roussy, G.; Demaisan, J.; Botskor, I. e Rudolph, H. D., *J. Mol. Spectrosc.*, **38**, 535 (1971).
- 44 – Marstokk, K.-M. e Møllendal, H., *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **40**, 615 (1986).
- 45 – Fantoni, A. C., *J. Mol. Struct.*, **243**, 131 (1991).
- 46 – Sastry, K. V.; Dass, S. C.; Brooks, W. V. F. e Bhaumik, A., *J. Mol. Spectrosc.*, **31**, 54 (1969).
- 47 – Sasada, Y.; Niide, Y.; Takano, M. e Satoh, T., *J. Mol. Spectrosc.*, **66**, 421 (1977).
- 48 – Niide, Y.; Takano, M.; Satoh, T. e Sasada, Y., *J. Mol. Spectrosc.*, **63**, 108 (1976).
- 49 – Hirota, E., *J. Mol. Spectrosc.*, **35**, 9 (1970).
- 50 – Eliel, E. L.; Wilen, S. H. e Mander, L. N., “*Stereochemistry of Organic Compounds*”, John Wiley & Sons; Nova Iorque, EUA (1994).
- 51 – Pentin, Yu. A. e Morozov, E. V., *Opt. Spectrosc.*, **20**, 357 (1966).
- 52 – Compton, D. A. C.; Hsi, S. C.; Mantsch, H. H. e Murphy, W. F., *J. Raman Spectrosc.*, **13**, 30 (1982).
- 53 – Diallo, A. O., *Spectrochim. Acta, Part A*, **36**, 799 (1979).
- 54 – Schei, S. H., *J. Mol. Struct.*, **102**, 305 (1983).
- 55 – Schei, S. H., *Spectrochim. Acta, Part A*, **39**, 327 (1983).
- 56 – Stavnebrekk, Per J. e Stølevik, R., *J. Mol. Struct.*, **160**, 143 (1987).
- 57 – Northam, F.; Oliver, J. e Crowder, G. A., *J. Mol. Struct.*, **25**, 436 (1968).
- 58 – Little, T. S. e Durig, J. R., *J. Mol. Struct.*, **114**, 385 (1984).
- 59 – Stavnebrekk, Per J. e Stølevik, R., *J. Mol. Struct.*, **161**, 283 (1987).
- 60 – Diallo, A. O., *Spectrochim. Acta, Part A*, **35**, 1189 (1979).
- 61 – Compton, D. A. C.; Murphy, W. F. e Mantsch, H. H., *Spectrochim. Acta, Part A*, **37**, 453 (1981).
- 62 – Compton, D. A. C.; Hsi, S. C. e Mantsch, H. H., *J. Phys. Chem.*, **85**, 3721 (1991).
-

-
- 63 – Guirgis, G. A.; Shen, S.; Drew, B. R. e Durig, J. R., *J. Mol. Struct.*, **563-564**, 551 (2001).
- 64 – Caminati, W. e Fantoni, A., *Chem. Phys.*, **105**, 59 (1986).
- 65 – Abraham, R. J. e Bretschneider, E. “*Medium Effects on Rotational and Conformational Equilibria, Internal Rotation in Molecules*”, Cap 13, Orville Thomas, W. J. Ed., Academic Press, London (1974).
- 66 – Klessinger, M. e Rademacher, P., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 826 (1979).
- 67 – Basso, E. A.; Kaiser, C.; Rittner, R. e Lambert, J. B., *J. Org. Chem.*, **58**, 7865 (1993).
- 68 – Parella, T.; Sánchez-Ferrando, F. E Virgili, A., *Magn. Reson. Chem.*, **35**, 30 (1997).
- 69 - Parella, T.; Sánchez-Ferrando, F. E Virgili, A., *Magn. Reson. Chem.*, **32**, 657 (1994).
- 70 – Marshal, J. L., “*Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis*”, Verlag Chemie International, Inc., Deerfield Beach, Florida, EUA (1983).
- 71 – San Fábian, J.; Guilleme, J. e Diez, E., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **426**, 117 (1998).
- 72 – Eberstadt, M.; Gemmecker, G.; Mierke, D. F. e Kessler, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1671 (1995).
- 73 – Abraham, R. J.; Grant, G. H.; Hawort, I. S. e Smith, P. E., *J. Compt Aided Mol. Des.*, **5**, 21 (1991).
- 74 – Morgon, N. H. e Custódio, R., *Quím. Nova*, **18**, 44 (1995).
- 75 – Foresman, A. B. e Frisch, A., “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*”, 2ª ed., Gaussian, Inc. Pittsburg, EUA (1995-1996).
- 76 – Freitas, L. C. G., *Quim. Nova*, **22**, 293 (1999).
- 77 – Jaffé, H., *Acc. Chem. Res.*, **2**, 136 (1969).
- 78 – Klopman, G. e Evans, R., “*Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation*”, Part A, (Segal G., ed.), Plenum Press, Nova Iorque (1977).
- 79 – Levine, I., “*Quantum Chemistry*”, 3ª ed., Allyn and Bacon, Massachusetts (1983).
- 80 – Moore, W., “*Físico-Química*”, 4ª ed., Edgard Blücher, São Paulo (1976).
-

-
- 81 – Møller, C. e Plesset, M. S., *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- 82 – Brown, J. M., *"Molecular Spectroscopy"*, Oxford University Press, Nova Iorque, EUA (1998).
- 83 – Muchall, H. M. e Rademacher, P. J., *J. Mol. Struct.*, **435**, 157 (1997).
- 84 – Streng, A. e Rademacher, P., *Eur. J. Org. Chem.*, 1601 (1999).
- 85 – Katrib, A. e Rabalais, J. W., *J. Phys. Chem.*, **77**, 2358 (1973).
- 86 – Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Modelli, A.; Granizzi, G.; Jones, D. e Distefano, G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1505 (1984).
- 87 – Klapstein, D.; Olivato, P. R.; Oike, F.; Martins, M. A. P. e Rittner, R., *Can. J. Spectrosc.*, **33**, 161 (1988).
- 88 – Dal Colle, M.; Distefano, G.; Modelli, A.; Jones, D.; Guerra, M.; Olivato, P. R. e Ribeiro, D. S., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8037 (1998).
- 89 – Villar, J. D. F., *"Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear, Aspectos Quânticos da Ressonância Magnética Nuclear"*, n. 2, AUREMN, Rio de Janeiro (2000).
- 90 – Crăciun, L. e Jackson, J. E., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3738 (1998).
- 91 – Cruz, E. R., *Avanços Recentes & Perspectivas em RMN*, Edição especial do Boletim/RMN, **3**, 1 (1997).
- 92 – Contreras, R. H. e Peralta, J. E., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **37**, 321 (2000).
- 93 – Müller, N. e Pritchard, D. E., *J. Chem. Phys.*, **31**, 768 (1959).
- 94 – Gil, V. M. S. e Geraldès, C. F. G. C., *"Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos, Métodos e Aplicações"*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- 95 – Wolfe, S.; Pinto, B. M.; Varma, V. e Leung, R. Y. N., *Can. J. Chem.*, **68**, 1051 (1990).
- 96 – Perlín, A. S. e Casu, B., *Tetrahedron Lett.*, 292 (1969).
- 97 – Anderson, J. E.; Cai, J. e Davies, A. G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2633 (1997).
- 98 – Cuevas, G.; Juaristi, E. e Vela, A., *J. Phys. Chem. A*, **103**, 932 (1999).
- 99 – Gil, V. M. S. e von Philipsborn, W., *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 409 (1989).
-

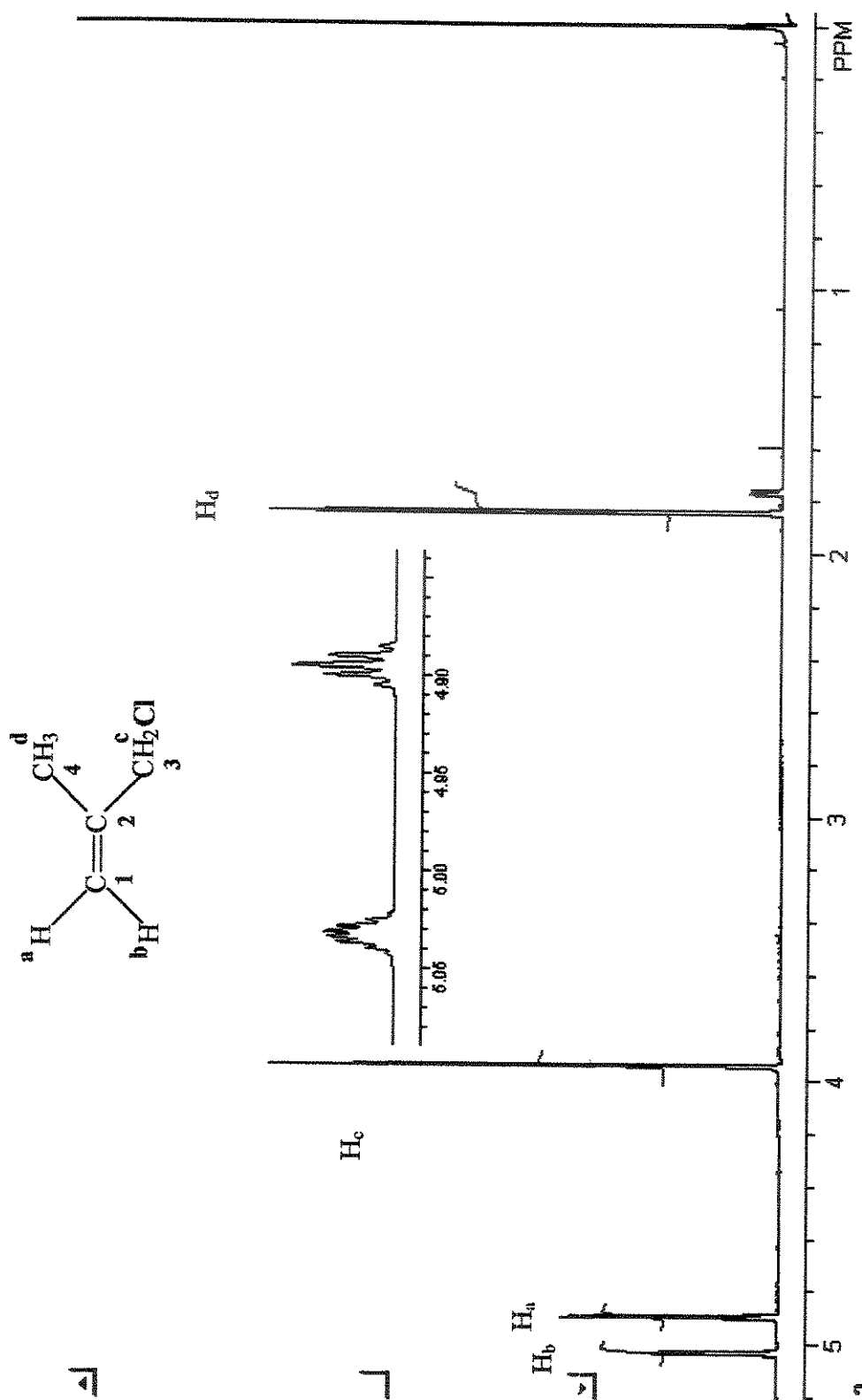
-
- 100 – Afonin, A. V.; Voronov, V. K. E Andriyankov, M. A., *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, 1273 (1986).
- 101 – Afonin, A. V.; Vizioli, C.; Ruiz de Azua, M. e Contreras, R. H., *Russ. Chem. Bull.*, **45**, 1292 (1996).
- 102 – Afonin, A. V.; Peruchena, N. M.; Sosa, L. e Contreras, R. H., *Russ. Chem. Bull.*, **46**, 251 (1997).
- 103 – Dubs, R. V. e von Philipsborn, W., *Org. Magn. Reson.*, **12**, 326 (1979).
- 104 – Nicholas, P. P.; Carman, C. J.; Tarpley, A. R. Jr. e Goldstein, J. H., *J. Phys. Chem.*, **76**, 2877 (1972).
- 105 – Morvai, M.; Nagy, T.; Kocsis, Á.; Szabó, L. F. e Podányi, B., *Magn. Reson. Chem.*, **38**, 343 (2000).
- 106 – Vögeli, U.; Herz, D. e von Philipsborn, W., *Org. Magn. Reson.*, **13**, 200 (1980).
- 107 – Ösz, E.; Szilágyi, L. e Marton, J., *J. Mol. Struct.*, **442**, 267 (1998).
- 108 – Weigert, F. J. e Roberts, J. D., *J. Phys. Chem.*, **73**, 449 (1969).
- 109 – Aydin, R. e Günther, H., *Magn. Reson. Chem.*, **28**, 448 (1990).
- 110 – Vögeli, U. e von Philipsborn, W., *Org. Magn. Reson.*, **7**, 617 (1975).
- 111 – Wasyleshen, R. e Shaefer, T., *Can. J. Chem.*, **51**, 961 (1973).
- 112 – van Beuzekom, A. A.; Leeuw, F. A. A. M. e Altona, C., *Magn. Reson. Chem.*, **28**, 68 (1990).
- 113 – Denisov, A. Yu.; Tyshchishin, E. A.; Tkachev, A. V. e Mamatyuk, V. I., *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 886 (1992).
- 114 – “NUTS – NMR Utility Transform Software”, p/ Windows 95/NT, versão de demonstração 20001026 (2000), Acorn NMR – www.acornnmr.com
- 115 – Frisch, M. J.; Trucks, C. 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.; Pomelli, 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.; Ciolowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox,
-

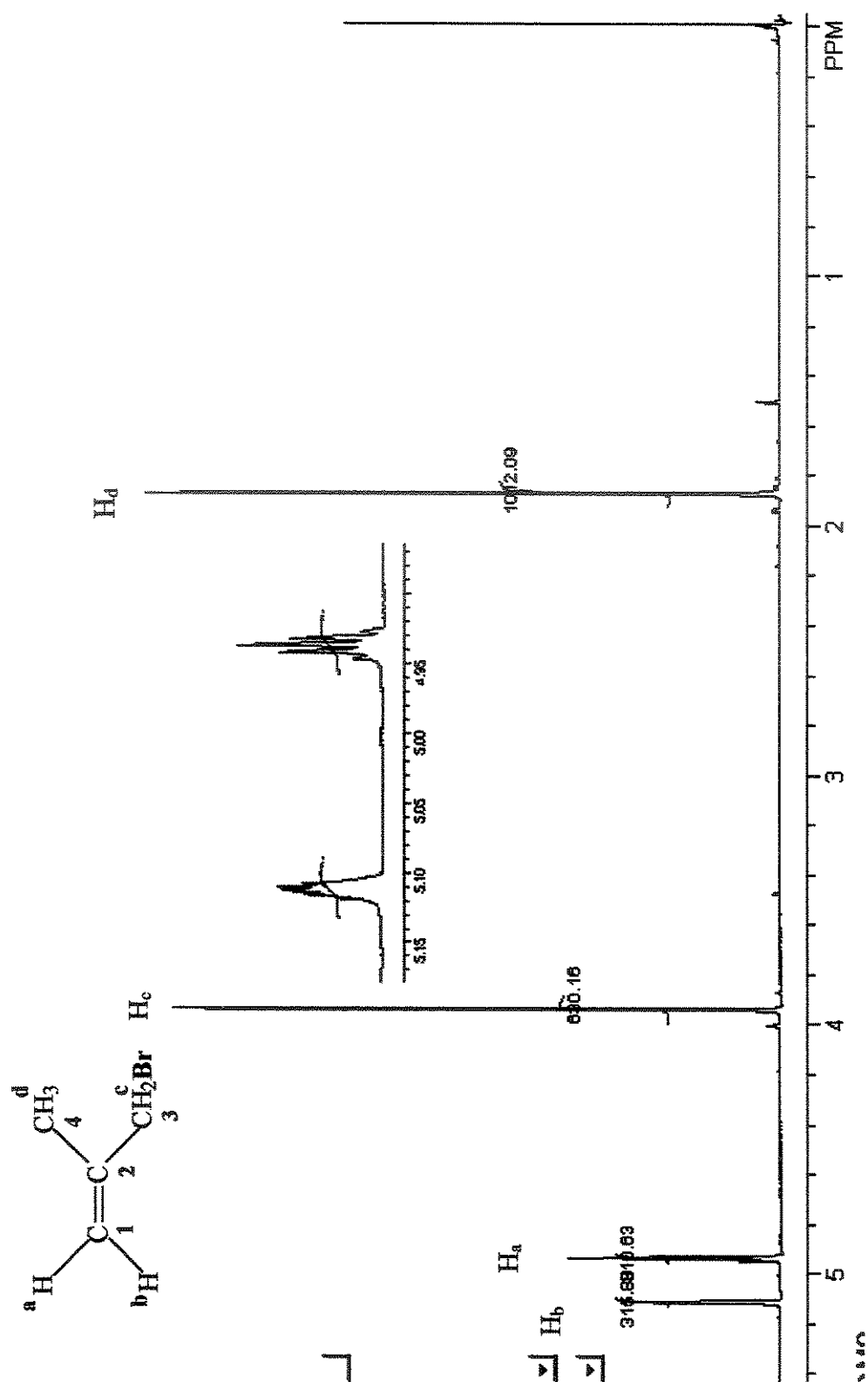
- D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C., Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S. e Pople, J. A., "*Programa Gaussian 98*", versão 5.1, revisão A-7, Gaussian Inc., Pittsburg, PA (1998).
- 116 – "*Hyperchem – Molecular Modeling System*", versão 5,0 para Windows, Hypercube (1997).
- 117 – Scott, A. P. e Radom, L., *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996).
- 118 – "MOLDEN – MOLEcular DENsity", CAOS/CAMM Center Nijmegen, Netherlands, versão 3,6 p/ Windows (2000).
- 119 – Anderson, K.; Blomberg, M. R. A.; Fülsher, M. P.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmquist, P.-A°.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Shütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P. E. M. e Widmark, P.-O., "*Programa Molcas*", versão 5.0, Univ. of Lund, Lund, Sweden (2000).
- 120 – Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P. –O. e Roos, B. O., *Theor. Chim. Acta*, **90**, 87 (1995).
- 121 – "*Handbook of Chemistry and Physics*", 71^a ed., editado por David R. Lide, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, EUA (1990-1991).
- 122 – Brewster, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 366 (1951).
- 123 – Letsinger, R. L. e Traynham, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2818 (1948).
- 124 – Tamele, M.; Ott, C. J.; Marple, K. E. e Hearne, G., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 115 (1941).
- 125 – Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Rogers, V.; Smith, P. W. G. e Tatchell, A. R., "*Vogel's Textbook of Pratical Organic Chemistry*", 4^a ed., Longmans, London (1978).
- 126 – Olson, W. T.; Hipsher, H. F.; Buess, C. M.; Goodman, I. A.; Hart, I.; Lamneck, J. H. Jr e Gibbons, L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 245 (1947).
- 127 – Cope, A. C.; Foster, T. T. e Towle, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3929 (1949).
- 128 – Braibante, M. E. F., "*Tese de Doutorado*", Universidade Estadual de Campinas (1987).
- 129 – Backer, H. J. e Kramer, J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **53**, 1102 (1934).
- 130 – Barnard, D.; Fabian, J. M. e Koch, H. P., *J. Chem. Soc.*, 2442 (1949).

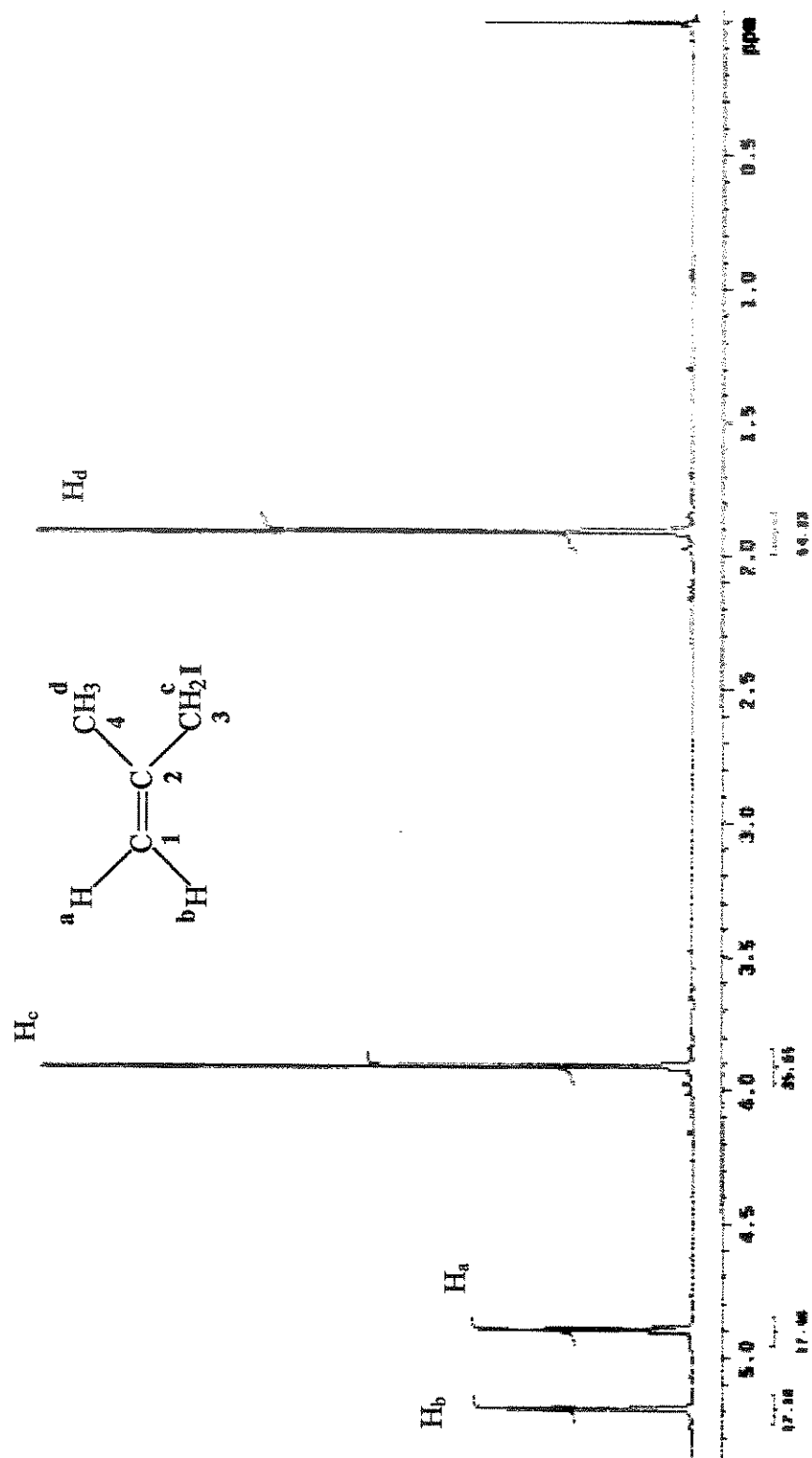
-
- 131 – Virtanen, R., *Acta Chim. Scand., Ser. B*, **40**, 313 (1986).
- 132 – Shaler, T. A. e Morton, T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9222 (1994).
- 133 – Scuseria, G. E. e Shaefer, H. F., *J. Chem. Phys.*, **90**, 3629 (1989).
- 134 – Hill, E. A.; Boyd, W. A.; Desai, H.; Darki, A. e Bivens, L., *J. Organomet. Chem.*, **514**, 1 (1996).
- 135 – Kirby, A. J., *"Stereo-electronic Effects"*, Oxford University Press, Nova Iorque (2000).
- 136 – Carey, F. A. e Sundberg, R. J., *"Advanced Organic Chemistry"*, Part A, 3ª. ed., Plenum Press, Nova Iorque (1990).
- 137 – Kimura, K.; Katsumata, S.; Achiba, Y.; Yamazaki, T. e Iwata, S., *"Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules"*, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1981).
- 138 – Dados fornecidos pelo Dr. Dieter Klapstein.
- 139 – Taft, R. W.; Topsom, R. D., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **16**, John Wiley Interscience, Nova Iorque (1987).
- 140 – Hansch, C.; Leo, A. e Taft, R. W., *Chem. Rev.* **91**, 165 (1991).
- 141 – Tasic, L., *"Tese de Doutorado"*, Universidade Estadual de Campinas (2002).
- 142 – Inamoto, N. e Masuda, S., *Chem. Letters*, 1003 (1982).
- 143 – Allred, A. L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
-

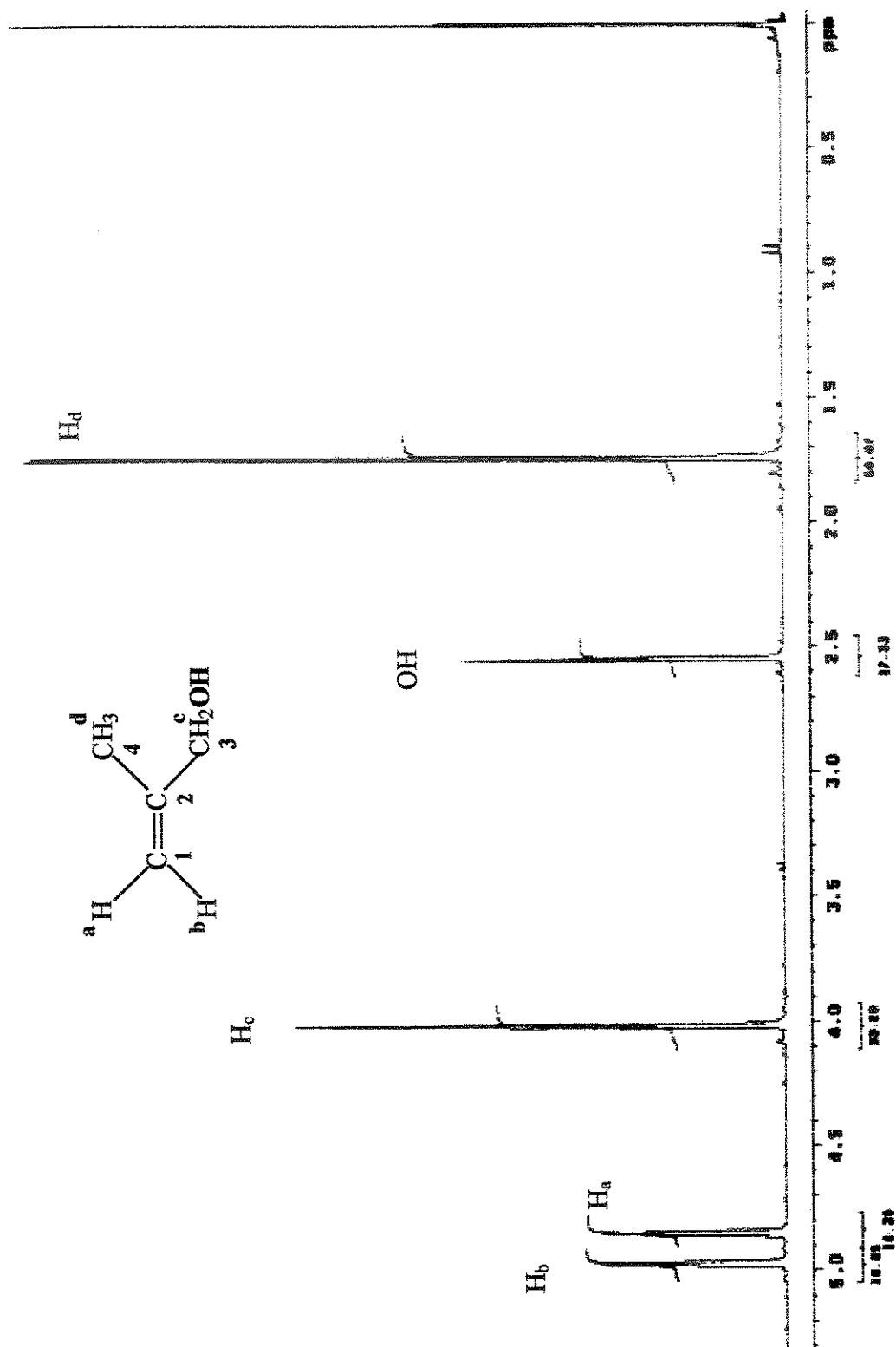
ANEXO I

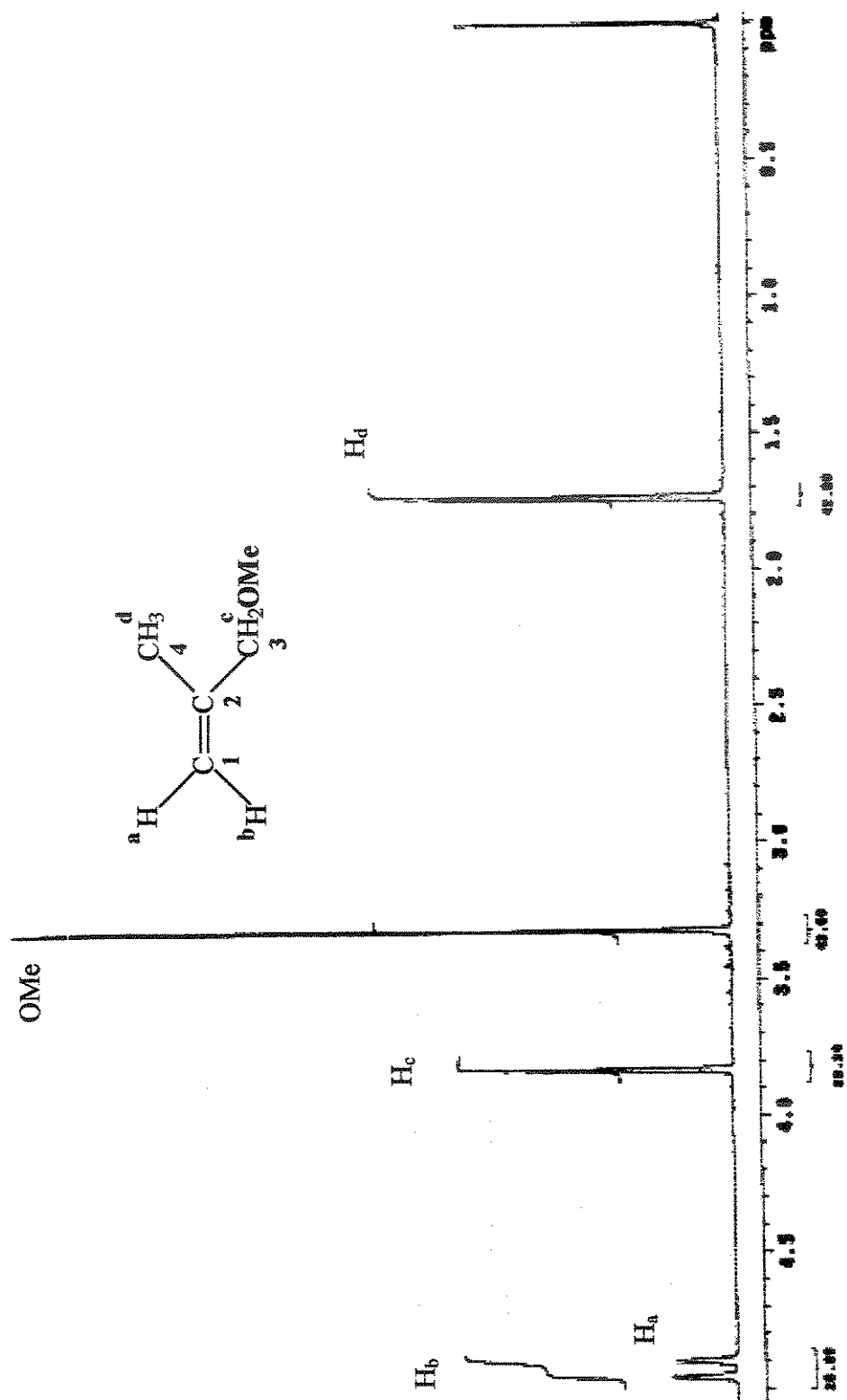
ESPECTROS DE RMN DE ^1H DE 2-METILPROPENOS 3-MONOSSUBSTITUÍDOS.

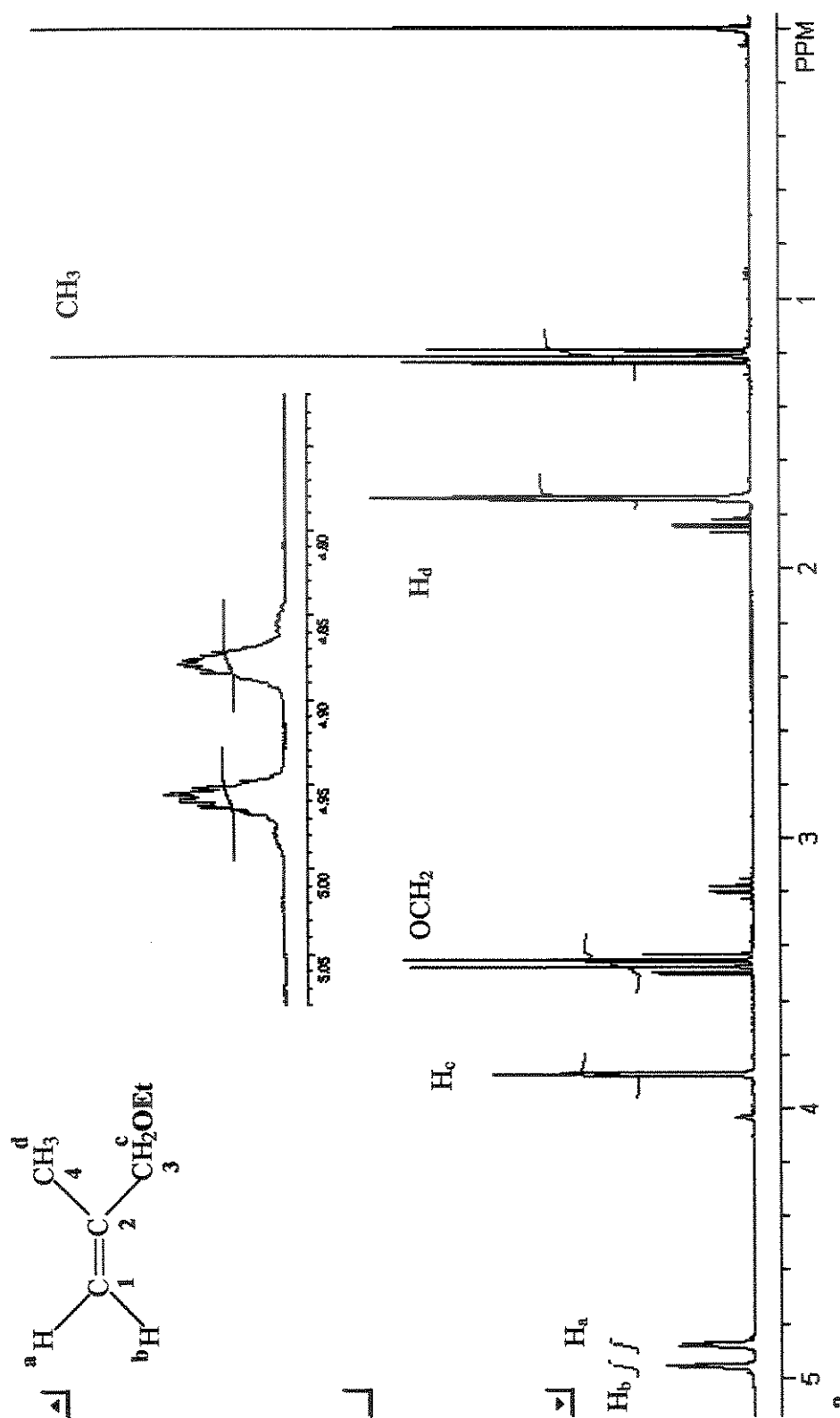
Figura I-1 – Espectro de RMN de ^1H do 3-cloro-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

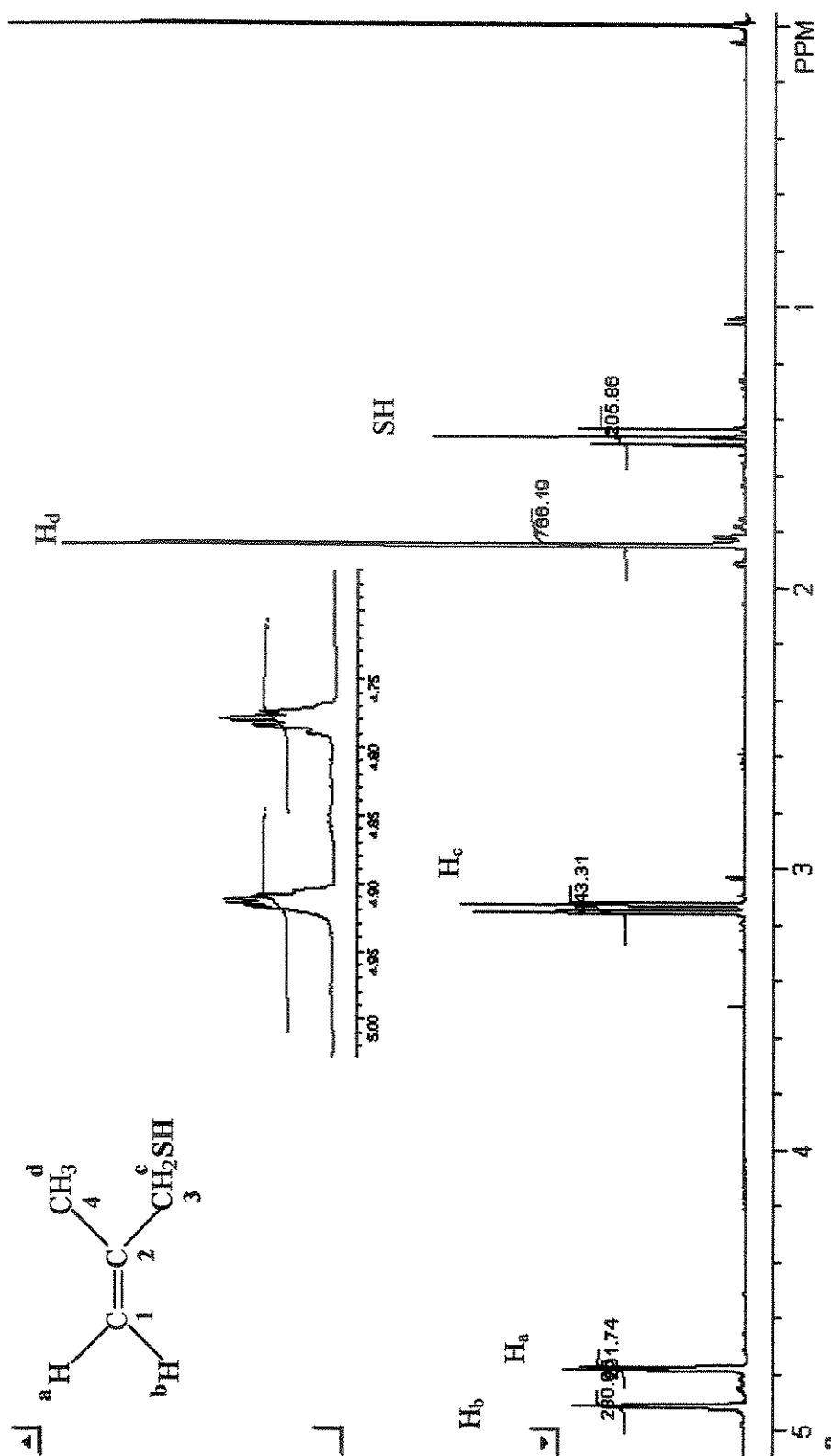
Figura I-2 – Espectro de RMN de ^1H do 3-bromo-2-metilpropeno ($300,064\text{ MHz}$, CDCl_3).

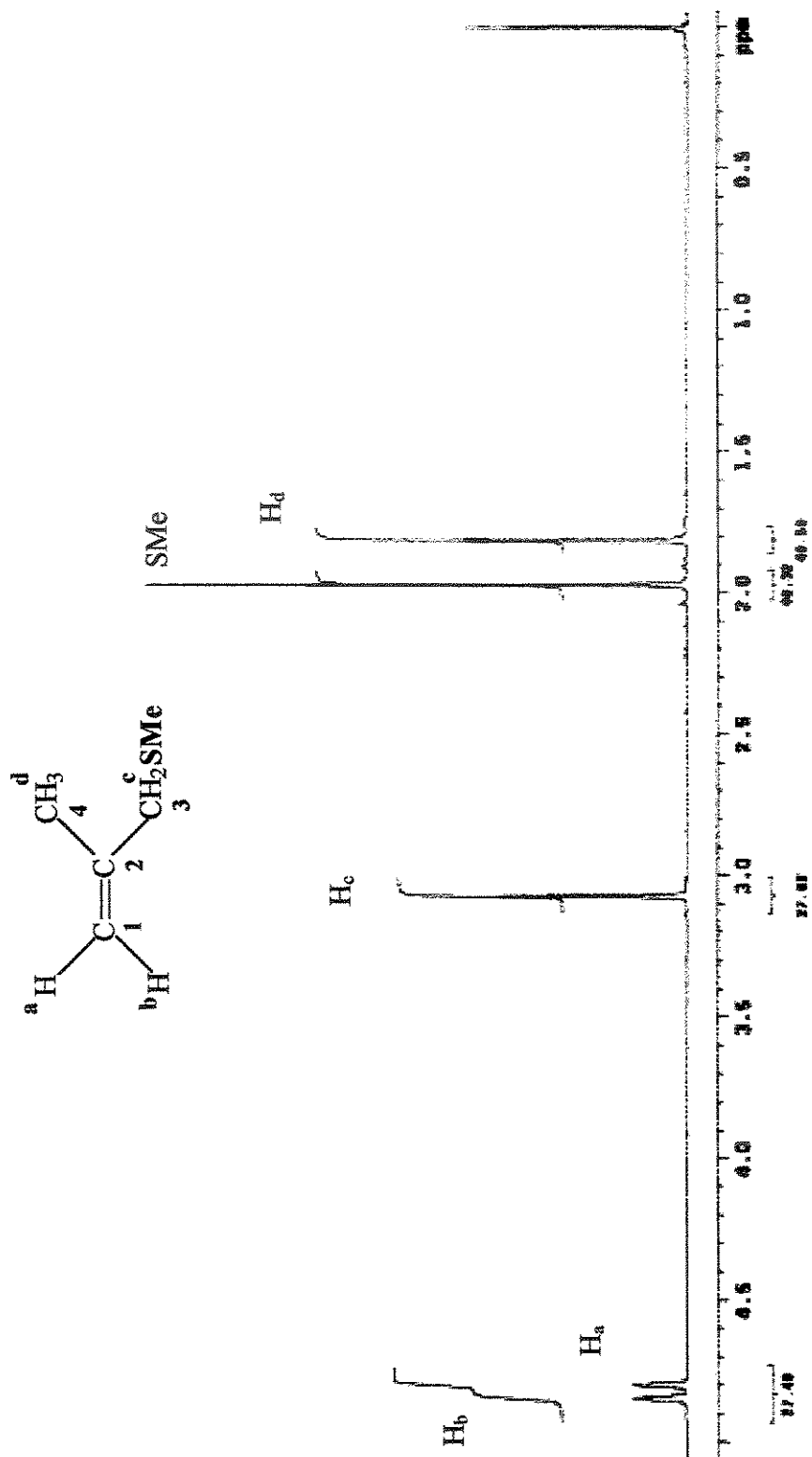
Figura I-3 – Espectro de RMN de ^1H do 3-iodo-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

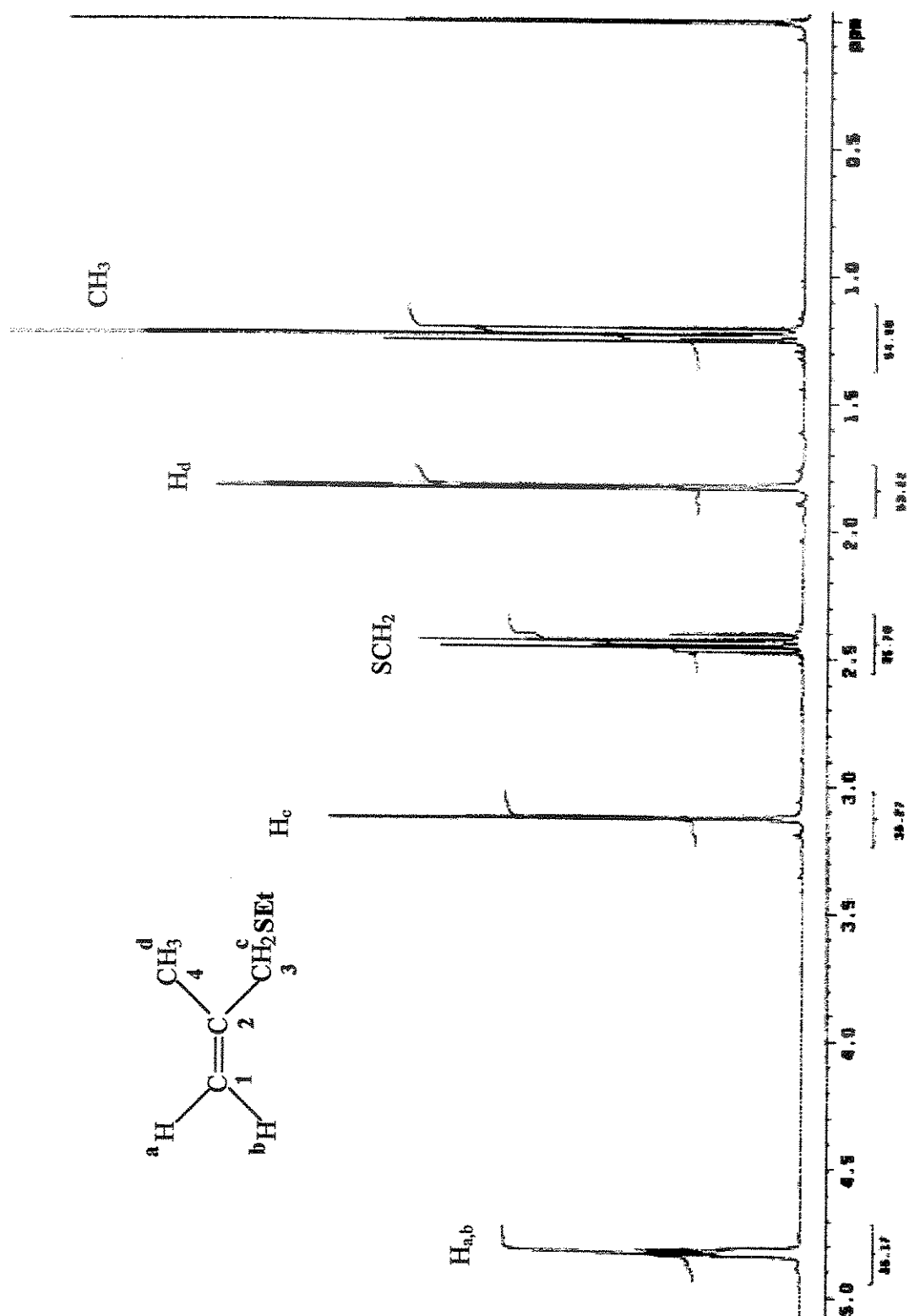
Figura I-4 – Espectro de RMN de ^1H do 2-metilpropen-1-ol (300,064 MHz, CDCl_3).

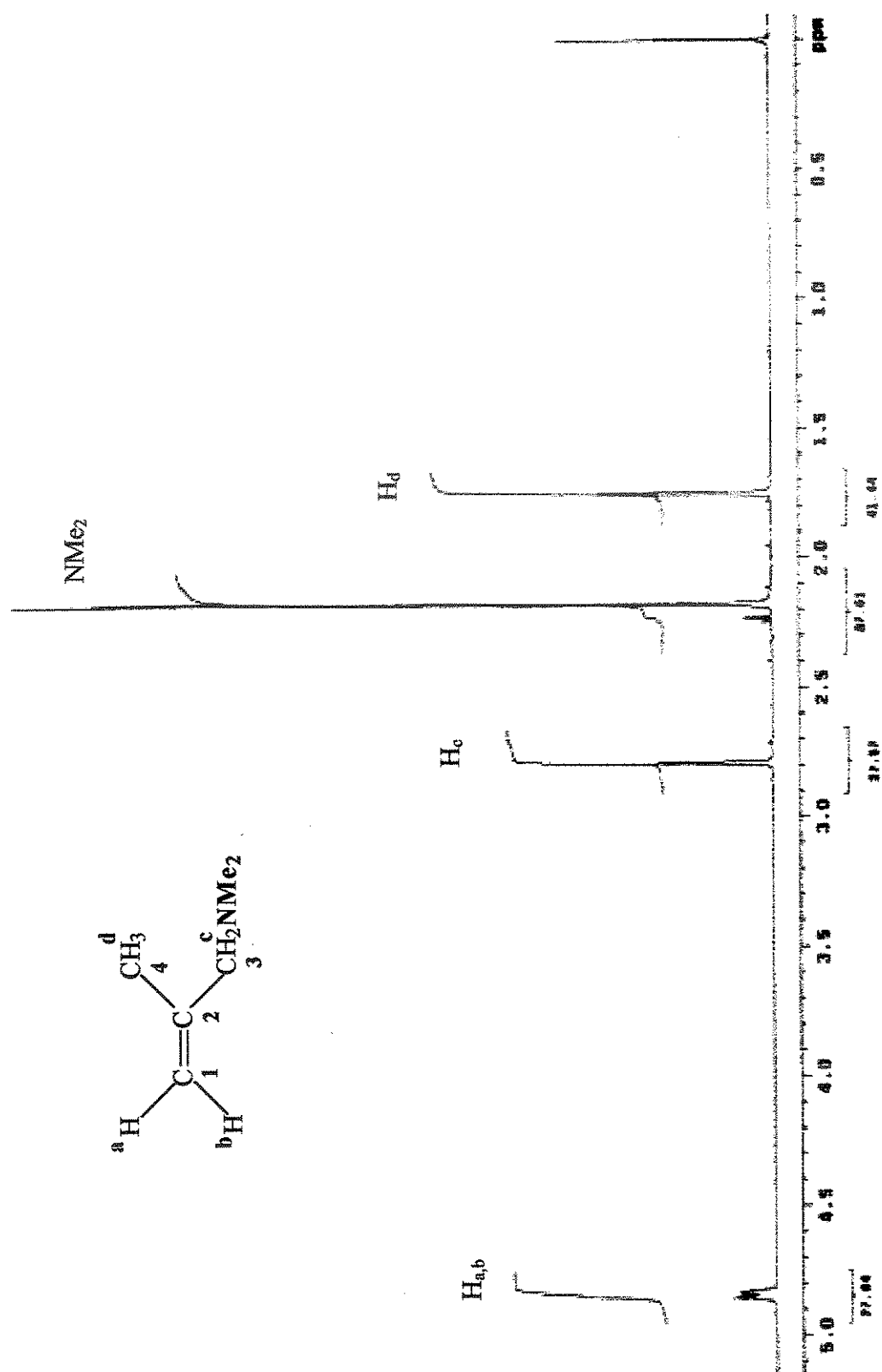
Figura I-5 – Espectro de RMN de ^1H do 3-metoxi-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

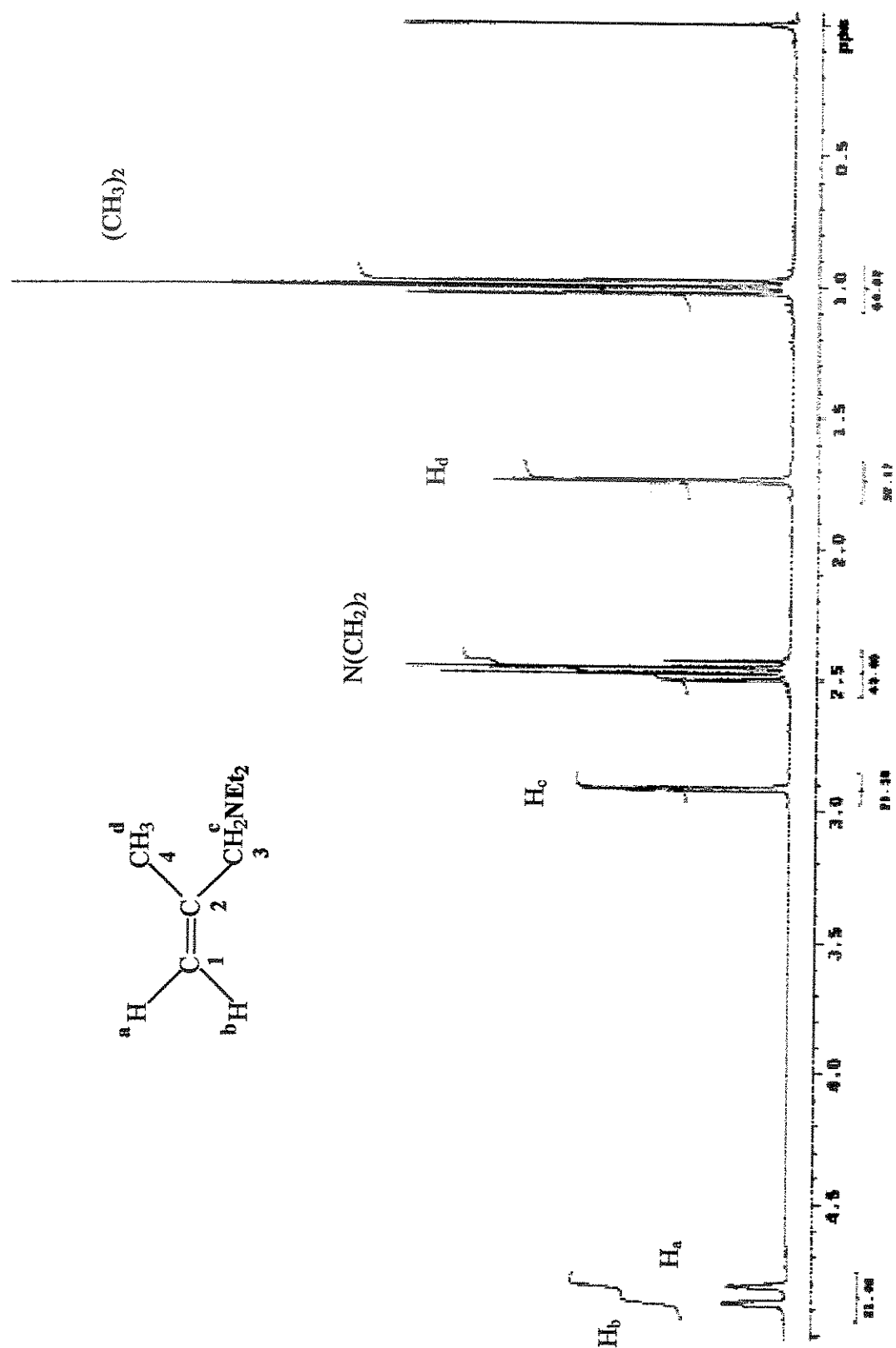
Figura I-6 – Espectro de RMN de ^1H do 3-etoxi-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3)

Figura I-7 – Espectro de RMN de ^1H do 1-tiol-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

Figura I-8 – Espectro de RMN de ^1H do 3-metil-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

Figura I-9 – Espectro de RMN de ^1H do 3-etil-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

Figura I-10 – Espectro de RMN de ^1H do 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl_3).

Figura I-11 – Espectro de RMN de ^1H do 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno (300,064 MHz, CDCl₃).

ANEXO II

**GEOMETRIAS E ENERGIAS CALCULADAS PARA 2-METILPROPENOS
3-MONOSSUBSTITUIDOS PELOS MÉTODOS MP2/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p)
E B3LYP/6-311+G(d,p).**

Tabela II-1 – Geometrias e energias calculadas para o 3-flúor-2-metilpropeno.

Parâmetros	<i>gauche120</i>			<i>s-cis</i>		
	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,335	1,334	1,340	1,334	1,331	1,337
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,505	1,502	1,497	1,506	1,504	1,500
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,505	1,505	1,500	1,507	1,507	1,502
$r(\text{C}_3-\text{F})$	1,399	1,412	1,403	1,387	1,396	1,393
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,087	1,085	1,085	1,085	1,083	1,080
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,097	1,093	1,092	1,100	1,096	1,094
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,095	1,094	1,090	1,096	1,094	1,090
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	120,719	120,186	120,638	121,333	122,161	121,367
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	123,739	123,629	123,735	123,925	123,797	123,856
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{F})$	110,349	110,438	109,731	112,240	112,564	111,937
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,688	121,615	121,467	121,140	121,163	120,967
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	111,060	111,599	111,262	110,326	110,718	110,399
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,941	110,926	110,681	111,329	111,210	111,032
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	115,500	116,170	115,618	114,742	114,042	114,777
$\theta \text{ C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{F}^\circ$	130,2	125,1	129,2	0,0	0,0	0,0
Energia ^b	-256,36225	-256,44018	-255,59573	-256,36273	-256,43983	-255,59579
Energia rel. ^c	0,30	0,00	0,04	0,00	0,22	0,00
Mom. Dipolo ^d	1,47	1,91	1,85	1,86	2,26	2,16

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

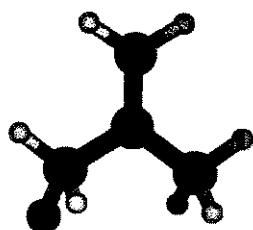
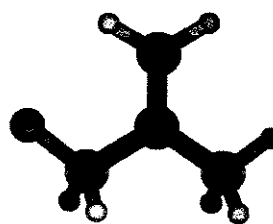
*gauche120* (I)*s-cis* (II)

Figura II-1 – Rotâmeros otimizados para 3-flúor-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-2 – Geometrias e energias calculadas para o 3-cloro-2-metilpropeno.

Parâmetros	<i>Gauche120</i>			<i>s-cis</i>		
	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)
$r(C_1=C_2)^a$	1,337	1,335	1,341	1,333	1,331	1,338
$r(C_2-C_3)$	1,501	1,499	1,497	1,509	1,507	1,504
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,505	1,501	1,511	1,510	1,505
$r(C_3-Cl)$	1,839	1,839	1,798	1,812	1,811	1,781
$r(C_1-H)^*$	1,086	1,085	1,081	1,085	1,083	1,080
$r(C_3-H)^*$	1,091	1,088	1,088	1,094	1,092	1,090
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,094	1,090	1,096	1,094	1,090
$\angle (C_1C_2C_3)^o$	119,777	119,804	119,956	124,737	124,785	124,613
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,159	123,179	123,071	122,785	122,781	122,637
$\angle (C_2C_3Cl)$	112,408	112,184	112,043	115,962	115,963	115,644
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,433	121,575	121,423	121,327	121,302	121,125
$\angle (C_2C_3H)^*$	112,023	112,046	111,223	110,501	110,430	109,784
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,058	110,984	110,802	111,276	111,172	110,999
$\angle (C_3C_2C_4)$	117,044	116,997	116,955	112,479	112,4343	112,750
$\theta C_1=C_2-C_3-Cl^o$	115,6	115,0	115,8	0,1	0,0	0,0
Energia ^b	-616,73318	-616,79962	-615,61303	-616,73109	-616,79740	-615,61132
Energia rel. ^c	0,00	0,00	0,00	1,31	1,39	1,07
Mom. Dipolo ^d	2,17	2,13	2,22	2,33	2,36	2,34

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

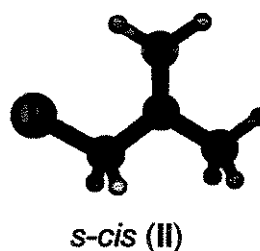
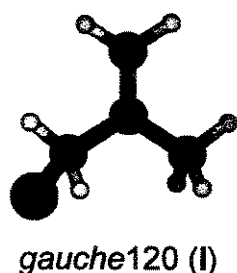


Figura II-2 – Rotâmeros otimizados para 3-cloro-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-3 – Geometrias e energias calculadas para o 3-bromo-2-metilpropeno.

Parâmetros	<i>gauche120</i>			<i>s-cis</i>		
	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)
$r(C_1=C_2)^a$	1,338	1,336	1,342	1,333	1,331	1,338
$r(C_2-C_3)$	1,495	1,494	1,493	1,507	1,506	1,503
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,505	1,501	1,512	1,512	1,506
$r(C_3-Br)$	2,008	2,009	1,978	1,974	1,975	1,957
$r(C_1-H)^*$	1,086	1,084	1,081	1,085	1,083	1,080
$r(C_3-H)^*$	1,089	1,087	1,087	1,093	1,091	1,089
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,094	1,090	1,096	1,094	1,090
$\angle (C_1C_2C_3)^o$	119,924	119,796	119,915	124,918	125,322	124,984
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,194	122,992	123,228	122,692	122,555	122,550
$\angle (C_2C_3Br)$	111,816	112,427	111,247	116,064	116,722	115,767
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,633	121,572	121,412	121,210	121,279	121,066
$\angle (C_2C_3H)^*$	112,924	112,692	112,426	111,190	110,876	110,790
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,943	110,973	110,714	111,252	111,148	110,974
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,864	117,187	116,843	112,390	112,123	112,466
$\theta_{C_1=C_2-C_3-Br}^o$	116,0	112,8	116,4	0,2	0,2	0,1
Energia ^b	-2728,24468	-2730,72253	-2726,00669	-2728,24166	-2730,71921	-2726,00393
Energia rel. ^c	0,00	0,00	0,00	1,90	2,08	1,73
Mom. Dipolo ^d	2,07	2,17	2,25	2,22	2,35	2,41

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

*gauche120* (I)*s-cis* (II)

Figura II-3 – Rotâmeros otimizados para 3-bromo-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-4 – Geometrias e energias calculadas o para o 3-iodo-2-metilpropeno.

Parâmetros	<i>gauche120</i>						<i>s-cis</i>			
	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ CEP-31G	MP2/ 3-21G	MP2/ CEP-31G	B3LYP/ 3-21G	MP2/ CEP-31G	B3LYP/ 3-21G	MP2/ 3-21G	MP2/ CEP-31G	MP2/ CEP-31G
$r(C_1=C_2)^a$	1,338	1,374	1,346	1,393	1,331	1,368	1,341	1,341	1,390	1,390
$r(C_2-C_3)$	1,496	1,514	1,508	1,535	1,512	1,532	1,519	1,519	1,547	1,547
$r(C_2-C_4)$	1,515	1,531	1,523	1,546	1,524	1,539	1,530	1,530	1,553	1,553
$r(C_3-I)$	2,258	2,269	2,227	2,234	2,218	2,217	2,207	2,207	2,207	2,207
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,094	1,087	1,101	1,084	1,093	1,085	1,085	1,100	1,100
$r(C_3-H)^*$	1,089	1,097	1,092	1,106	1,093	1,101	1,094	1,094	1,109	1,109
$r(C_4-H)^*$	1,096	1,104	1,096	1,111	1,096	1,105	1,096	1,096	1,111	1,111
$\angle(C_1C_2C_3)^o$	120,621	119,629	120,919	120,168	126,137	126,132	126,101	126,101	126,218	126,218
$\angle(C_1C_2C_4)$	122,847	122,779	122,649	122,467	122,454	122,032	122,270	122,270	121,625	121,625
$\angle(C_2C_3I)$	112,429	112,745	113,187	113,183	117,289	117,528	117,619	117,619	117,290	117,290
$\angle(C_2C_1H)^*$	121,631	121,515	121,689	121,277	121,466	121,012	121,604	121,604	121,258	121,258
$\angle(C_2C_3H)^*$	112,779	113,534	111,572	111,816	110,676	111,212	109,983	109,983	109,992	109,992
$\angle(C_2C_4H)^*$	110,575	110,955	110,405	110,715	110,674	111,089	110,437	110,437	110,836	110,836
$\angle(C_3C_2C_4)$	116,517	117,572	116,425	117,343	111,409	111,837	111,629	111,629	112,157	112,157
$\theta(C_1=C_2-C_3-I)^o$	109,8	108,9	109,4	108,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Energia ^b	-7046,24045	-38,09476	-7042,80646	-37,39626	-7046,23652	-38,08954	-7042,80433	-7042,80433	-37,48717	-37,48717
Energia relativa. ^c	0,00	0,00	0,00	0,00	2,46	3,27	1,34	1,34	2,25	2,25
Mom. Dipolo (μ) ^d	2,09	2,44	2,16	2,40	2,18	2,48	2,32	2,32	2,53	2,53

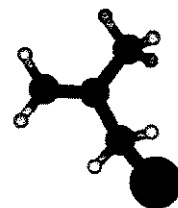
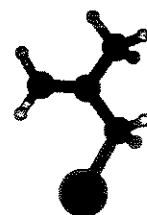
*valores médios; ^aA; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.*gauche120 (I)**s-cis (II)*

Figura II-4 – Rotâmeros otimizados para 3-iodo-2-metilpropeno – MP2/3-21G.

Tabela II-5 – Geometrias e energias calculadas para 2-metilpropen-1-ol – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros				
	VI	VII	VIII	IX	X
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,341	1,340	1,340	1,339	1,338
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,504	1,506	1,500	1,509	1,503
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,501	1,502	1,501	1,502	1,503
$r(\text{C}_3-\text{O})$	1,431	1,431	1,430	1,420	1,421
$r(\text{O}-\text{H})$	0,966	0,964	0,964	0,965	0,964
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,082	1,082	1,082	1,080	1,080
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,093	1,093	1,097	1,095	1,099
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,090	1,090	1,090	1,091	1,091
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	120,793	121,090	120,870	121,637	122,006
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	123,288	122,891	123,265	123,195	123,248
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{O})$	111,786	112,703	107,917	114,705	110,404
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,487	121,479	121,439	121,108	120,908
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	110,372	109,948	109,652	109,229	108,666
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,711	110,927	110,666	111,038	111,072
$\angle (\text{C}_3\text{OH})$	106,149	107,299	107,406	106,386	107,295
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	115,904	116,017	115,861	115,166	114,747
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{O})^\circ$	119,6	126,1	126,1	-8,6	0,0
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{O}-\text{H})$	-60,6	78,0	170,7	-60,7	180,0
Energia ^b	-231,60615	-231,60363	-231,60425	-231,60579	-231,60199
Energia relativa. ^c	0,00	1,58	1,19	0,23	2,61
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,55	1,95	1,76	1,93	2,03

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

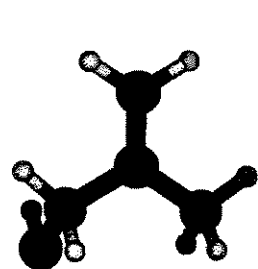
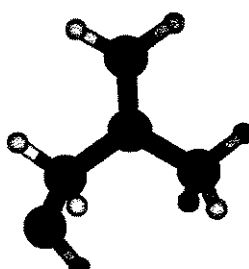
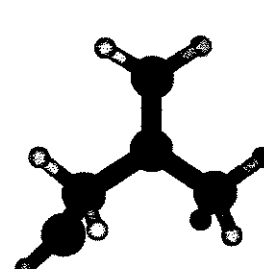
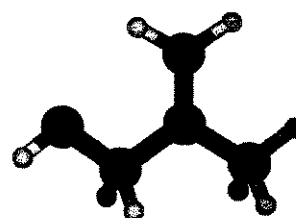
*gauche120/gauche-60 (VI)**gauche120/gauche60 (VII)**gauche120/trans (VIII)**s-cis/gauche60 (IX)**s-cis/trans (X)*

Figura II-5 – Rotâmeros otimizados para 2-metilpropen-1-ol – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-6 – Geometrias e energias calculadas para 2-metilpropen-1-ol – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros				
	VI	VII	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,337	1,335	1,336	1,335	1,334
$r(C_2-C_3)$	1,513	1,515	1,509	1,516	1,509
$r(C_2-C_4)$	1,507	1,507	1,506	1,507	1,508
$r(C_3-O)$	1,429	1,428	1,428	1,416	1,418
$r(O-H)$	0,967	0,965	0,965	0,967	0,965
$r(C_1-H)^*$	1,087	1,087	1,086	1,085	1,085
$r(C_3-H)^*$	1,098	1,099	1,102	1,101	1,105
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,096	1,095	1,096	1,096
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,897	121,142	120,897	121,727	122,067
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,264	122,839	123,211	123,223	123,268
$\angle (C_2C_3O)$	112,524	113,542	108,985	115,152	110,994
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,706	121,703	121,675	121,316	121,104
$\angle (C_2C_3H)^*$	110,151	109,685	109,336	109,102	108,535
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,994	111,212	110,938	111,334	111,368
$\angle (C_3OH)$	106,852	107,904	107,773	107,081	107,847
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,833	116,011	115,882	115,049	114,665
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	121,2	127,0	127,4	-8,0	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-H)$	-60,4	76,8	169,1	-60,1	180,0
Energia ^b	-232,33509	-232,33253	-232,33283	-232,33524	-232,33307
Energia relativa. ^c	0,10	1,70	1,51	0,00	1,36
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,26	1,75	1,55	1,67	1,89

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-7 – Geometrias e energias calculadas para 2-metilpropen-1-ol – B3LYP/6-311+G(d,p).

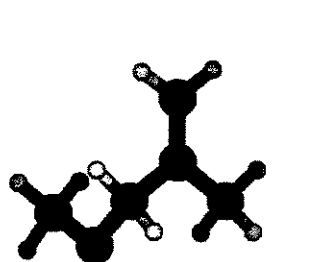
Parâmetros	Rotâmeros				
	VI	VII	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,335	1,334	1,334	1,333	1,332
$r(C_2-C_3)$	1,511	1,512	1,507	1,513	1,507
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,506	1,507	1,507	1,507
$r(C_3-O)$	1,433	1,433	1,434	1,418	1,422
$r(O-H)$	0,963	0,962	0,962	0,963	0,961
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,085	1,085	1,084	1,083
$r(C_3-H)^*$	1,095	1,095	1,098	1,098	1,101
$r(C_4-H)^*$	1,094	1,094	1,094	1,094	1,095
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,616	120,813	120,657	122,490	122,333
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,140	122,772	123,224	123,030	123,308
$\angle (C_2C_3O)$	112,662	113,692	109,076	115,592	111,222
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,641	121,631	121,596	121,402	121,049
$\angle (C_2C_3H)^*$	110,260	109,824	109,511	109,050	108,651
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,980	111,188	110,854	111,217	111,256
$\angle (C_3OH)$	107,953	109,131	108,687	108,325	108,730
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,244	116,402	116,107	114,478	114,358
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	118,8	123,6	125,8	-7,0	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-H)$	-61,6	76,3	169,4	-60,0	180,0
Energia ^b	-232,40168	-232,39954	-232,40027	-232,40128	-232,40046
Energia relativa. ^c	0,00	1,35	0,89	0,25	0,77
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,43	1,93	1,64	1,86	2,08

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

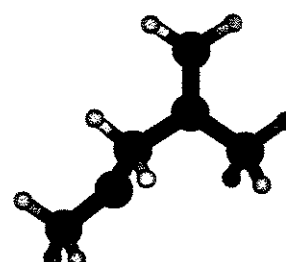
Tabela II-8 – Geometrias e energias calculadas para 3-metóxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,340	1,340	1,339	1,338
$r(C_2-C_3)$	1,506	1,500	1,511	1,502
$r(C_2-C_4)$	1,501	1,501	1,502	1,503
$r(C_3-O)$	1,426	1,423	1,418	1,413
$r(O-C_5)$	1,419	1,416	1,421	1,416
$r(C_1-H)^*$	1,082	1,082	1,080	1,080
$r(C_3-H)^*$	1,095	1,099	1,097	1,101
$r(C_4-H)^*$	1,090	1,090	1,091	1,091
$r(C_5-H)^*$	1,092	1,092	1,091	1,092
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	121,109	120,829	121,511	122,008
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,300	123,384	123,355	123,276
$\angle (C_2C_3O)$	112,342	108,328	114,517	111,010
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,470	121,450	120,947	120,889
$\angle (C_2C_3H)^*$	110,295	110,422	109,343	109,380
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,752	110,656	111,050	111,050
$\angle (C_3OC_5)$	111,524	111,214	111,681	111,275
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,591	115,781	115,098	114,716
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	124,6	126,5	-14,0	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-C_5)$	-68,8	176,6	-79,8	180,0
Energia ^b	-270,74770	-270,74669	-270,74587	-270,74594
Energia relativa. ^c	0,00	0,63	1,15	1,10
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,25	1,46	1,69	1,75

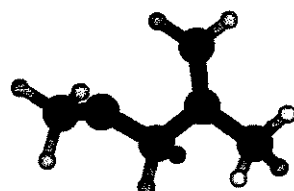
*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.



gauche120/gauche-60 (VI)



gauche120/trans (VIII)



s-cis/gauche60 (IX)



s-cis/trans (X)

Figura II-6 – Rotâmeros otimizados para 3-metóxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-9 – Geometrias e energias calculadas para 3-metoxi-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,336	1,336	1,335	1,334
$r(C_2-C_3)$	1,515	1,509	1,518	1,509
$r(C_2-C_4)$	1,507	1,506	1,507	1,508
$r(C_3-O)$	1,424	1,421	1,414	1,410
$r(O-C_5)$	1,416	1,411	1,417	1,411
$r(C_1-H)^*$	1,087	1,086	1,085	1,085
$r(C_3-H)^*$	1,099	1,104	1,102	1,107
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,095	1,096	1,096
$r(C_5-H)^*$	1,098	1,099	1,097	1,099
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	121,144	120,828	121,866	122,248
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,195	123,253	123,278	123,248
$\angle (C_2C_3O)$	113,320	109,379	115,191	111,560
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,691	121,670	121,194	121,111
$\angle (C_2C_3H)^*$	109,981	110,097	109,146	109,245
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,034	110,940	111,356	111,356
$\angle (C_3OC_5)$	113,224	112,588	113,426	112,768
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,659	115,904	114,833	114,504
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	124,9	127,8	-12,3	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-C_5)$	-72,3	176,1	-82,3	180,0
Energia ^b	-271,61414	-271,61393	-271,61303	-271,61391
Energia relativa. ^c	0,00	0,13	0,70	0,15
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,91	1,14	1,42	1,52

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-10 – Geometrias e energias calculadas para 3-metoxi-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,334	1,334	1,332	1,332
$r(C_2-C_3)$	1,515	1,507	1,517	1,507
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,505	1,506	1,507
$r(C_3-O)$	1,425	1,423	1,414	1,411
$r(O-C_5)$	1,418	1,414	1,419	1,413
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,085	1,084	1,083
$r(C_3-H)^*$	1,097	1,101	1,099	1,104
$r(C_4-H)^*$	1,094	1,094	1,095	1,095
$r(C_5-H)^*$	1,096	1,096	1,095	1,096
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,993	120,684	122,330	122,465
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,082	123,216	123,210	123,254
$\angle (C_2C_3O)$	113,586	109,611	115,478	111,937
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,622	121,595	121,210	121,044
$\angle (C_2C_3H)^*$	109,944	110,034	109,045	109,138
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,992	110,852	111,231	111,242
$\angle (C_3OC_5)$	113,737	112,838	113,906	112,992
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,916	116,085	114,437	114,282
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	124,7	126,5	-11,2	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-C_5)$	-72,3	176,9	-83,6	180,0
Energia ^b	-271,68425	-271,68466	-271,68291	-271,68449
Energia relativa. ^c	0,26	0,00	1,10	0,11
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,05	1,25	1,58	1,70

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-11 – Geometrias e energias calculadas para 3-etoxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,340	1,340	1,339	1,338
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,506	1,500	1,511	1,503
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,501	1,501	1,502	1,503
$r(\text{C}_3-\text{O})$	1,427	1,423	1,418	1,414
$r(\text{O}-\text{C}_5)$	1,425	1,421	1,426	1,421
$r(\text{C}_5-\text{C}_6)$	1,512	1,512	1,512	1,512
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,082	1,082	1,081	1,080
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,095	1,099	1,097	1,101
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,090	1,090	1,091	1,091
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,097	1,098	1,096	1,098
$r(\text{C}_6-\text{H})^*$	1,088	1,088	1,088	1,088
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	121,130	120,862	121,488	121,998
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	123,307	123,389	123,376	123,274
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{O})$	112,330	108,240	114,367	110,965
$\angle (\text{C}_3\text{OC}_5)$	112,014	111,768	112,025	111,832
$\angle (\text{OC}_5\text{C}_6)$	107,400	107,717	107,545	107,698
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,466	121,450	120,940	120,884
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	110,297	110,435	109,368	109,372
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,754	110,650	111,051	111,050
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	115,563	115,744	115,106	114,729
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{O})^\circ$	125,6	126,5	-12,8	0,0
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{O}-\text{C}_5)$	-68,8	176,3	-80,9	180,0
Energia ^b	-309,90717	-309,90612	-309,90549	-309,90537
Energia relativa ^c	0,00	0,66	1,06	1,13
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,12	1,35	1,58	1,64

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

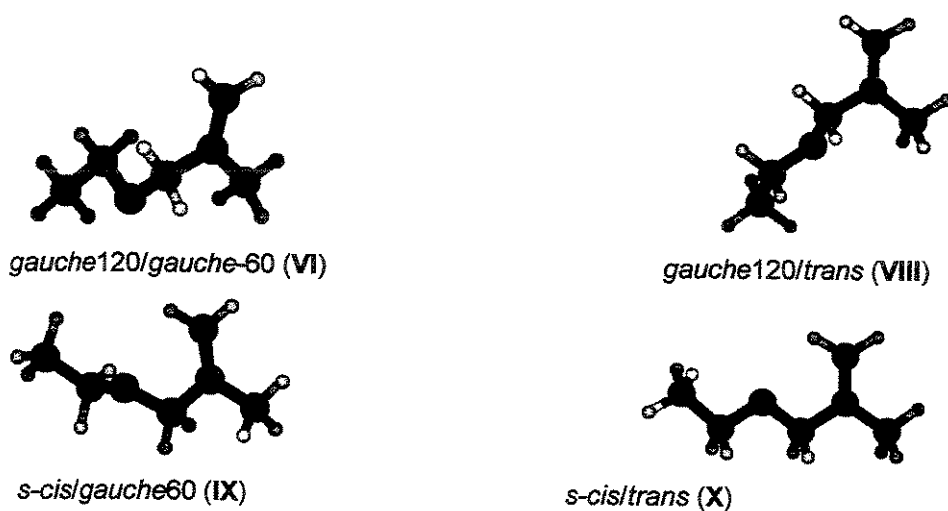


Figura –7 – Rotâmeros otimizados para 3-etoxi-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-12 – Geometrias e energias calculadas para 3-etoxi-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,336	1,336	1,334	1,334
$r(C_2-C_3)$	1,516	1,509	1,518	1,509
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,506	1,507	1,508
$r(C_3-O)$	1,423	1,420	1,413	1,410
$r(O-C_5)$	1,423	1,418	1,424	1,417
$r(C_5-C_6)$	1,519	1,519	1,519	1,519
$r(C_1-H)^*$	1,087	1,086	1,085	1,085
$r(C_3-H)^*$	1,099	1,104	1,102	1,107
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,095	1,096	1,096
$r(C_5-H)^*$	1,102	1,104	1,101	1,104
$r(C_6-H)^*$	1,094	1,094	1,094	1,094
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	121,111	120,849	121,917	122,227
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,213	123,247	123,258	123,239
$\angle (C_2C_3O)$	113,469	109,369	115,197	111,601
$\angle (C_3OC_5)$	113,735	113,083	113,875	113,209
$\angle (OC_5C_6)$	108,110	108,459	108,182	108,465
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,701	121,671	121,180	121,097
$\angle (C_2C_3H)^*$	109,905	110,055	109,083	109,200
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,046	110,945	111,351	111,350
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,672	115,891	114,801	114,535
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	125,6	127,5	-11,8	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-C_5)$	-72,4	176,0	-83,5	180,0
Energia ^b	-310,90826	-310,90813	-310,90730	-310,90820
Energia relativa ^c	0,00	0,08	0,60	0,03
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,79	1,05	1,30	1,41

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-13 – Geometrias e energias calculadas para 3-etoxi-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,334	1,334	1,332	1,332
$r(C_2-C_3)$	1,515	1,507	1,517	1,507
$r(C_2-C_4)$	1,505	1,505	1,507	1,507
$r(C_3-O)$	1,425	1,422	1,414	1,411
$r(O-C_5)$	1,425	1,421	1,426	1,420
$r(C_5-C_6)$	1,518	1,518	1,517	1,518
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,085	1,084	1,083
$r(C_3-H)^*$	1,097	1,101	1,099	1,104
$r(C_4-H)^*$	1,094	1,094	1,095	1,095
$r(C_5-H)^*$	1,100	1,101	1,099	1,101
$r(C_6-H)^*$	1,093	1,093	1,093	1,093
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,950	120,689	122,403	122,474
$\angle (C_1C_2C_4)$	123,086	123,190	123,181	123,233
$\angle (C_2C_3O)$	113,787	109,639	115,518	112,007
$\angle (C_3OC_5)$	114,113	113,201	114,240	113,304
$\angle (OC_5C_6)$	108,376	108,754	108,443	108,745
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,627	121,593	121,194	121,042
$\angle (C_2C_3H)^*$	109,840	109,978	108,974	109,070
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,003	110,866	111,231	111,236
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,950	116,107	114,395	114,293
$\theta (C_1=C_2-C_3-O)^\circ$	125,6	126,2	-10,8	0,0
$\theta (C_2-C_3-O-C_5)$	-72,4	177,4	-84,7	180,0
Energia ^b	-310,98618	-310,98666	-310,98505	-310,98662
Energia relativa ^c	0,30	0,00	1,01	0,03
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,95	1,19	1,49	1,62

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-14 – Geometrias e energias calculadas para 1-tiol-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros				
	VI	VII	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,341	1,341	1,341	1,339	1,339
$r(C_2-C_3)$	1,501	1,502	1,503	1,508	1,508
$r(C_2-C_4)$	1,501	1,502	1,502	1,505	1,504
$r(C_3-S)$	1,829	1,831	1,833	1,816	1,824
$r(S-H)$	1,332	1,331	1,332	1,332	1,331
$r(C_1-H)^*$	1,082	1,082	1,082	1,080	1,080
$r(C_3-H)^*$	1,090	1,090	1,089	1,092	1,092
$r(C_4-H)^*$	1,090	1,090	1,090	1,091	1,091
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,279	120,715	120,538	124,515	124,129
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,711	122,376	122,698	122,115	122,102
$\angle (C_2C_3S)$	113,497	114,839	109,504	118,098	113,372
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,452	121,456	121,406	121,248	121,368
$\angle (C_2C_3H)^*$	110,682	110,492	110,135	109,096	108,812
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,807	110,949	110,819	111,018	110,976
$\angle (C_3SH)$	95,205	96,555	96,630	95,940	95,348
$\angle (C_3C_2C_4)$	117,010	116,901	116,764	113,370	113,756
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	110,3	114,9	104,7	-1,2	-16,3
$\theta (C_2-C_3-S-H)$	-58,0	74,7	161,1	-61,0	164,8
Energia ^b	-554,21443	-554,21269	-554,21246	-554,21228	-554,21045
Energia relativa. ^c	0,00	1,09	1,23	1,35	2,50
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,49	1,78	1,70	1,87	2,00

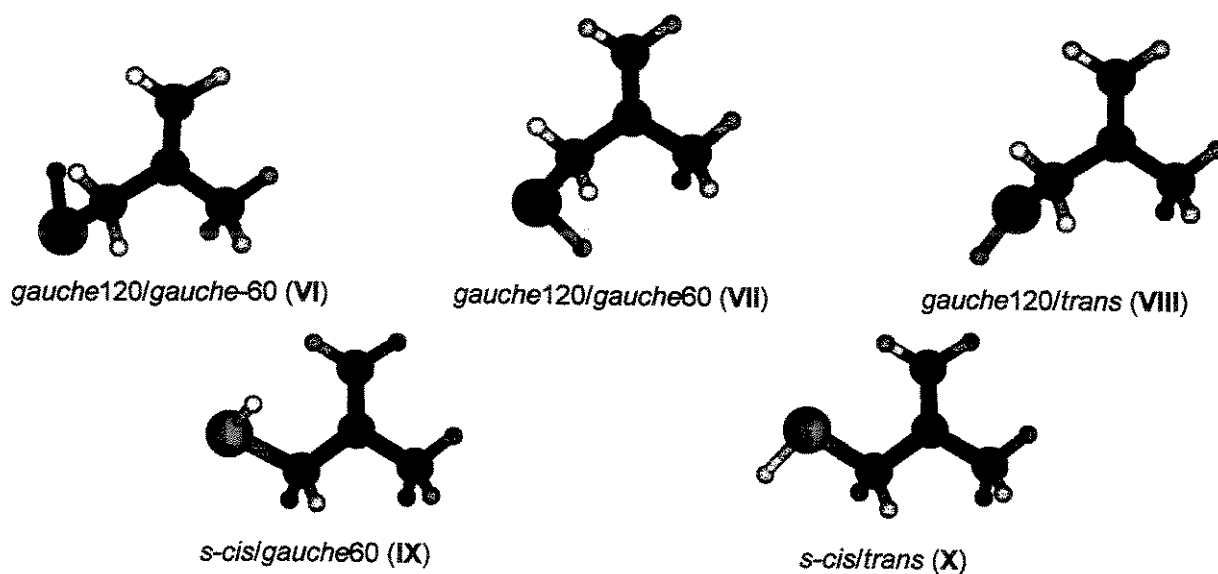
*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Figura II-8 – Rotâmeros otimizados para 1-tiol-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-15 – Geometrias e energias calculadas para 1-tiol-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros				
	VI	VII	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,338	1,337	1,337	1,334	1,335
$r(C_2-C_3)$	1,507	1,508	1,509	1,515	1,512
$r(C_2-C_4)$	1,507	1,507	1,508	1,511	1,510
$r(C_3-S)$	1,858	1,860	1,865	1,838	1,847
$r(S-H)$	1,349	1,348	1,349	1,349	1,348
$r(C_1-H)^*$	1,086	1,086	1,086	1,085	1,085
$r(C_3-H)^*$	1,094	1,093	1,093	1,097	1,096
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,096	1,095	1,096	1,096
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,230	120,615	120,478	124,512	124,358
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,738	122,465	122,696	122,270	122,128
$\angle (C_2C_3S)$	114,328	115,303	110,372	118,573	114,048
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,682	121,680	121,636	121,383	121,718
$\angle (C_2C_3H)^*$	111,189	111,042	110,697	109,642	109,219
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,061	111,216	111,097	111,300	111,268
$\angle (C_3SH)$	96,264	97,296	96,809	96,779	95,449
$\angle (C_3C_2C_4)$	117,029	116,908	116,824	113,218	113,514
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	113,1	113,5	106,9	-3,6	-8,5
$\theta (C_2-C_3-S-H)$	-59,4	75,3	159,6	-63,3	172,1
Energia ^b	-555,31740	-555,31556	-555,31523	-555,31503	-555,31336
Energia relativa. ^c	0,00	1,16	1,36	1,49	2,54
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,43	1,76	1,68	1,83	2,02

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-16 – Geometrias e energias calculadas para 1-tiol-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros				
	VI	VII	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,336	1,335	1,335	1,332	1,333
$r(C_2-C_3)$	1,506	1,506	1,507	1,514	1,511
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,506	1,507	1,510	1,509
$r(C_3-S)$	1,856	1,858	1,864	1,836	1,846
$r(S-H)$	1,349	1,348	1,349	1,349	1,348
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,085	1,085	1,084	1,084
$r(C_3-H)^*$	1,091	1,091	1,090	1,094	1,094
$r(C_4-H)^*$	1,094	1,094	1,094	1,094	1,094
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,326	120,609	120,522	124,528	124,369
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,758	122,489	122,685	122,298	122,165
$\angle (C_2C_3S)$	114,170	115,157	110,481	118,647	114,006
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,608	121,615	121,564	121,314	121,607
$\angle (C_2C_3H)^*$	111,157	110,989	110,638	109,531	109,111
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,974	111,107	111,006	111,182	111,146
$\angle (C_3SH)$	96,156	97,352	96,689	96,746	95,462
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,911	116,888	116,788	113,173	113,465
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	111,9	113,5	107,4	-4,2	-10,9
$\theta (C_2-C_3-S-H)$	-61,4	78,8	157,2	-66,7	168,2
Energia ^b	-555,38233	-555,38080	-555,38044	-555,37984	-555,37822
Energia relativa. ^c	0,00	0,96	1,18	1,56	2,58
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,35	1,68	1,62	1,81	2,02

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-17 – Geometrias e energias calculadas para 3-metiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,342	1,341	1,339	1,340
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,501	1,503	1,512	1,508
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,502	1,503	1,504	1,504
$r(\text{C}_3-\text{S})$	1,824	1,823	1,810	1,814
$r(\text{S}-\text{C}_5)$	1,805	1,807	1,806	1,806
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,082	1,082	1,081	1,081
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,092	1,092	1,091	1,094
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,090	1,090	1,094	1,091
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,088	1,088	1,088	1,088
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	120,649	120,688	124,030	123,961
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	122,572	122,660	122,220	122,057
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{S})$	113,397	110,200	117,775	114,256
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,430	121,404	121,095	121,390
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	110,707	110,256	109,163	108,928
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,789	110,825	111,020	110,973
$\angle (\text{C}_3\text{SC}_5)$	98,613	98,644	98,625	97,662
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	116,776	116,651	113,734	113,970
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{S})^\circ$	108,5	103,9	-13,2	16,5
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{S}-\text{C}_5)$	-64,8	167,4	-69,8	-171,4
Energia ^b	-593,36824	-593,36505	-593,36524	-593,36278
Energia relativa. ^c	0,00	2,00	1,88	3,43
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,46	1,73	1,88	2,01

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

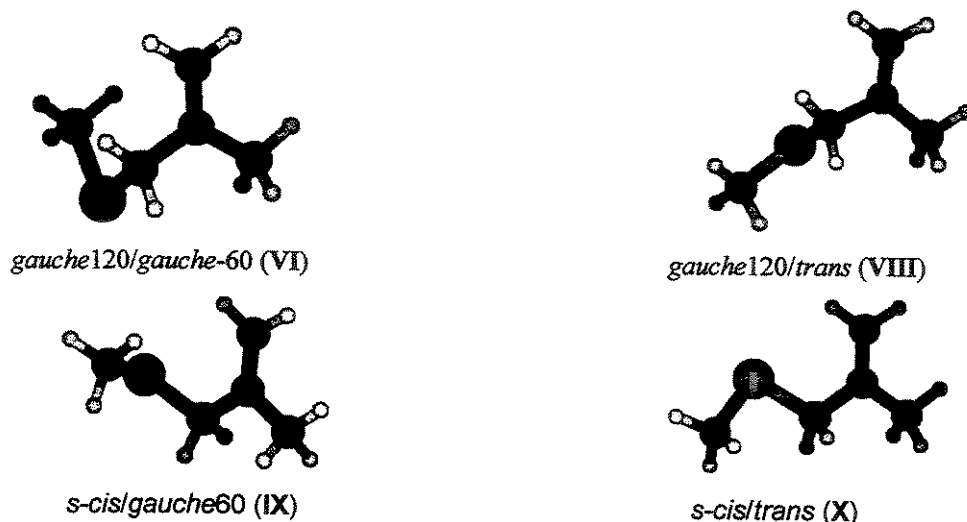


Figura II-9 – Rotâmeros otimizados para 3-metiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-18 – Geometrias e energias calculadas para 3-metilíio-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,339	1,337	1,335	1,335
$r(C_2-C_3)$	1,508	1,509	1,519	1,513
$r(C_2-C_4)$	1,507	1,508	1,510	1,510
$r(C_3-S)$	1,851	1,853	1,832	1,837
$r(S-C_5)$	1,826	1,826	1,828	1,825
$r(C_1-H)^*$	1,086	1,086	1,086	1,085
$r(C_3-H)^*$	1,095	1,095	1,098	1,098
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,095	1,096	1,096
$r(C_5-H)^*$	1,093	1,093	1,092	1,093
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,700	120,680	124,071	124,212
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,540	122,549	122,352	122,044
$\angle (C_2C_3S)$	114,172	110,983	118,430	114,842
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,665	121,628	121,250	121,655
$\angle (C_2C_3H)^*$	111,121	110,638	109,546	109,218
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,056	111,115	111,305	111,275
$\angle (C_3SC_5)$	100,111	99,498	100,142	98,527
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,759	116,771	113,586	113,742
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	110,3	107,4	-12,4	9,9
$\theta (C_2-C_3-S-C_5)$	-67,1	167,4	-72,2	-174,0
Energia ^b	-594,60512	-594,60262	-594,60215	-594,60055
Energia relativa. ^c	0,00	1,57	1,87	2,87
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,34	1,67	1,80	2,00

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-19 – Geometrias e energias calculadas para 3-metilíio-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,336	1,335	1,332	1,333
$r(C_2-C_3)$	1,506	1,507	1,517	1,510
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,507	1,509	1,509
$r(C_3-S)$	1,849	1,852	1,830	1,835
$r(S-C_5)$	1,825	1,826	1,827	1,824
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,085	1,084	1,084
$r(C_3-H)^*$	1,093	1,093	1,096	1,096
$r(C_4-H)^*$	1,094	1,094	1,095	1,094
$r(C_5-H)^*$	1,091	1,091	1,091	1,091
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,767	120,709	124,081	124,231
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,532	122,553	122,363	122,080
$\angle (C_2C_3S)$	114,334	111,065	118,553	114,980
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,606	121,557	121,201	121,606
$\angle (C_2C_3H)^*$	111,062	110,548	109,454	109,094
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,976	111,030	111,186	111,163
$\angle (C_3SC_5)$	100,334	99,446	100,296	98,474
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,701	116,736	113,541	113,688
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	110,7	107,6	-13,0	7,5
$\theta (C_2-C_3-S-C_5)$	-68,7	167,3	-73,3	-175,1
Energia ^b	-594,67683	-594,67455	-594,67377	-594,67230
Energia relativa. ^c	0,00	1,43	1,92	2,84
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,24	1,62	1,79	2,02

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-20 – Geometrias e energias calculadas para 3-etiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,342	1,341	1,339	1,340
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,502	1,503	1,512	1,508
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,502	1,504	1,504	1,504
$r(\text{C}_3-\text{S})$	1,824	1,824	1,811	1,815
$r(\text{S}-\text{C}_5)$	1,813	1,815	1,815	1,814
$r(\text{C}_5-\text{C}_6)$	1,522	1,522	1,522	1,522
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,082	1,082	1,081	1,081
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,092	1,092	1,094	1,094
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,090	1,090	1,091	1,091
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,091	1,091	1,090	1,091
$r(\text{C}_6-\text{H})^*$	1,089	1,089	1,089	1,089
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	120,665	120,682	124,054	124,040
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	122,574	122,665	122,231	122,043
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{S})$	113,482	110,186	117,778	114,347
$\angle (\text{C}_3\text{SC}_5)$	98,897	98,969	98,822	97,950
$\angle (\text{SC}_5\text{C}_6)$	109,983	110,020	110,063	109,957
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,427	121,405	121,075	121,379
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	110,685	110,238	109,155	108,859
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,783	110,820	111,019	110,977
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	116,760	116,651	113,702	113,907
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{S})^\circ$	109,2	104,0	-11,9	15,4
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{S}-\text{C}_5)$	-65,6	166,2	-71,1	-170,4
Energia ^b	-632,52311	-632,51997	-632,52028	-632,51767
Energia relativa ^c	0,00	1,97	1,78	3,41
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,44	1,75	1,87	2,01

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

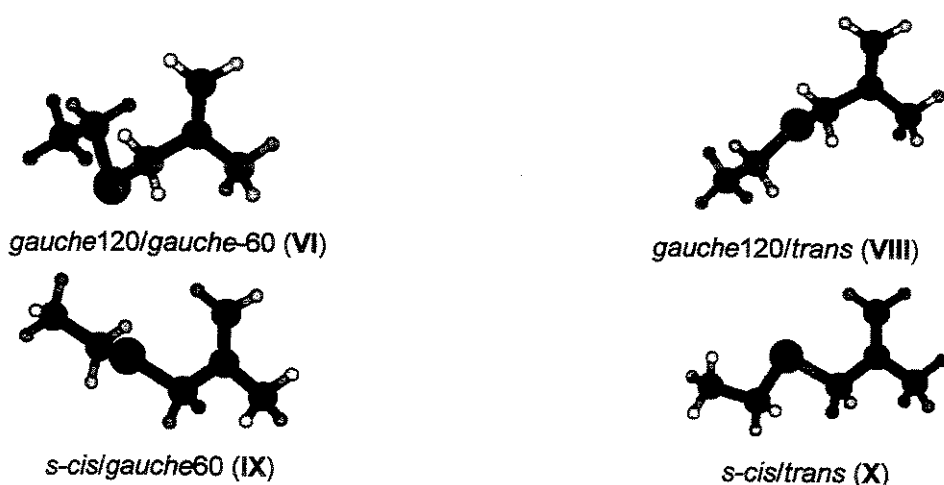


Figura II-10 – Rotâmeros otimizados para 3-etiltio-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-21 – Geometrias e energias calculadas para 3-etiltio-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,338	1,337	1,335	1,335
$r(C_2-C_3)$	1,508	1,509	1,519	1,512
$r(C_2-C_4)$	1,507	1,508	1,510	1,510
$r(C_3-S)$	1,850	1,852	1,832	1,836
$r(S-C_5)$	1,838	1,839	1,841	1,838
$r(C_5-C_6)$	1,528	1,528	1,527	1,528
$r(C_1-H)^*$	1,086	1,086	1,086	1,086
$r(C_3-H)^*$	1,095	1,095	1,098	1,099
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,095	1,096	1,096
$r(C_5-H)^*$	1,095	1,095	1,094	1,095
$r(C_6-H)^*$	1,094	1,094	1,094	1,094
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,751	120,672	124,108	124,309
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,525	122,549	122,316	122,006
$\angle (C_2C_3S)$	114,361	111,042	118,493	115,085
$\angle (C_3SC_5)$	100,291	99,605	100,255	98,471
$\angle (SC_5C_6)$	110,109	110,128	110,132	110,116
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,668	121,630	121,238	121,689
$\angle (C_2C_3H)^*$	111,036	110,574	109,488	109,091
$\angle (C_2C_4H)^*$	111,047	111,109	111,314	111,287
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,723	116,778	113,567	113,684
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	111,0	107,5	-10,5	0,5
$\theta (C_2-C_3-S-C_5)$	-68,2	166,3	-73,6	-179,6
Energia ^b	-633,89389	-633,89148	-633,89114	-633,88959
Energia relativa ^c	0,00	1,51	1,72	2,70
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,31	1,68	1,78	1,99

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-22 – Geometrias e energias calculadas para 3-etiltio-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	VI	VIII	IX	X
$r(C_1=C_2)^a$	1,336	1,335	1,332	1,333
$r(C_2-C_3)$	1,507	1,507	1,518	1,510
$r(C_2-C_4)$	1,506	1,507	1,509	1,510
$r(C_3-S)$	1,848	1,851	1,830	1,836
$r(S-C_5)$	1,838	1,838	1,840	1,837
$r(C_5-C_6)$	1,527	1,527	1,526	1,527
$r(C_1-H)^*$	1,085	1,085	1,084	1,084
$r(C_3-H)^*$	1,093	1,093	1,096	1,096
$r(C_4-H)^*$	1,094	1,094	1,095	1,094
$r(C_5-H)^*$	1,093	1,093	1,092	1,093
$r(C_6-H)^*$	1,093	1,093	1,093	1,093
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	120,810	120,698	124,156	124,300
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,513	122,544	122,359	122,059
$\angle (C_2C_3S)$	114,548	111,133	118,613	115,150
$\angle (C_3SC_5)$	100,505	99,601	100,388	98,542
$\angle (SC_5C_6)$	110,032	110,204	110,091	110,172
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,610	121,557	121,184	121,616
$\angle (C_2C_3H)^*$	110,987	110,490	109,406	108,965
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,961	111,025	111,190	111,170
$\angle (C_3C_2C_4)$	116,675	116,755	113,475	113,641
$\theta (C_1=C_2-C_3-S)^\circ$	111,6	107,8	-10,4	0,5
$\theta (C_2-C_3-S-C_5)$	-69,5	166,2	-75,9	-179,6
Energia ^b	-633,97383	-633,97167	-633,97108	-633,96964
Energia relativa ^c	0,00	1,35	1,72	2,63
Mom. Dipolo (μ) ^d	1,25	1,67	1,80	2,04

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-23 – Geometrias e energias calculadas para 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	XI	XII	XIII	VX
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,341	1,343	1,339	1,340
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,505	1,518	1,511	1,517
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,501	1,505	1,502	1,505
$r(\text{C}_3-\text{N})$	1,463	1,468	1,457	1,450
$r(\text{N}-\text{C}_5)$	1,456	1,454	1,457	1,451
$r(\text{N}-\text{C}_6)$	1,455	1,453	1,456	1,451
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,082	1,082	1,081	1,080
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,100	1,093	1,101	1,097
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,090	1,090	1,091	1,091
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,093	1,093	1,093	1,093
$r(\text{C}_6-\text{H})^*$	1,093	1,093	1,093	1,093
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	121,185	120,561	121,967	125,019
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	122,997	121,520	122,917	121,434
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{N})$	111,637	113,581	114,018	121,112
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_5)$	110,538	112,566	110,462	115,692
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_6)$	110,363	110,793	110,659	115,693
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	115,814	117,912	115,070	113,547
$\angle (\text{C}_5\text{NC}_6)$	110,166	110,793	109,976	114,184
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,427	121,533	120,796	121,545
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	109,482	109,327	108,641	107,428
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,702	111,139	111,041	111,056
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N})^\circ$	123,9	89,3	-19,9	0,0
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_5)$	-67,7	62,0	-75,3	68,7
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_6)$	170,2	-64,9	162,7	-68,7
Energia ^b			-290,05397	-290,04812
Energia relativa ^c				
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,67	0,84	1,11	0,44

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

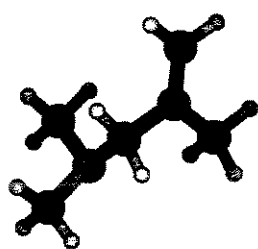
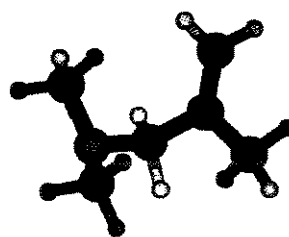
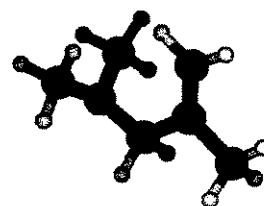
*gauche120/gauche60 (XI)**gauche120/trans (XII)**s-cis/gauche60 (XIII)**s-cis/trans (VX)*Figura II-11 – Rotâmeros otimizados para 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p)

Tabela II-24 – Geometrias e energias calculadas para 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	XI	XII	XIII	VX
$r(C_1=C_2)^a$	1,337	1,338	1,335	1,336
$r(C_2-C_3)$	1,515	1,528	1,519	1,526
$r(C_2-C_4)$	1,507	1,510	1,508	1,510
$r(C_3-N)$	1,466	1,468	1,459	1,451
$r(N-C_5)$	1,458	1,453	1,459	1,452
$r(N-C_6)$	1,456	1,453	1,456	1,452
$r(C_1-H)^*$	1,087	1,087	1,086	1,085
$r(C_3-H)^*$	1,103	1,097	1,105	1,102
$r(C_4-H)^*$	1,095	1,096	1,096	1,096
$r(C_5-H)^*$	1,098	1,099	1,098	1,098
$r(C_6-H)^*$	1,099	1,099	1,099	1,098
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	121,220	120,566	122,488	124,775
$\angle (C_1C_2C_4)$	122,819	121,546	122,760	121,637
$\angle (C_2C_3N)$	112,838	118,033	114,940	121,320
$\angle (C_3NC_5)$	111,971	113,950	111,884	116,755
$\angle (C_3NC_6)$	111,680	112,612	112,057	116,752
$\angle (C_3C_2C_4)$	115,949	117,880	114,723	113,588
$\angle (C_5NC_6)$	111,223	112,612	111,047	114,998
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,651	121,756	121,053	121,759
$\angle (C_2C_3H)^*$	109,071	108,789	108,288	107,302
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,993	111,426	111,352	111,365
$\theta (C_1=C_2-C_3-N)^\circ$	123,6	98,9	-18,3	0,0
$\theta (C_2-C_3-N-C_5)$	-69,1	70,8	-76,1	70,8
$\theta (C_2-C_3-N-C_6)$	165,4	-62,5	158,4	-70,9
Energia ^b	-291,02533	-291,02000	-291,02369	-291,01914
Energia relativa ^c	0,00	3,35	1,03	3,88
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,48	0,63	0,94	0,29

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-25 – Geometrias e energias calculadas para 3-*N,N*-dimetilamino-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	XI	XII	XIII	VX
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,335	1,336	1,333	1,334
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,515	1,527	1,518	1,526
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,506	1,509	1,507	1,509
$r(\text{C}_3-\text{N})$	1,465	1,468	1,458	1,450
$r(\text{N}-\text{C}_5)$	1,458	1,454	1,459	1,452
$r(\text{N}-\text{C}_6)$	1,456	1,454	1,457	1,452
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,085	1,085	1,084	1,083
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,101	1,095	1,103	1,100
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,094	1,094	1,095	1,095
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,097	1,097	1,097	1,097
$r(\text{C}_6-\text{H})^*$	1,098	1,097	1,097	1,097
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	121,133	120,566	122,812	124,727
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	122,709	121,603	122,726	121,801
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{N})$	113,340	118,069	115,468	121,348
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_5)$	112,196	116,506	112,118	117,124
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_6)$	111,697	114,315	112,120	117,123
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	116,135	117,819	114,436	113,472
$\angle (\text{C}_5\text{NC}_6)$	111,391	112,855	111,216	115,072
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,577	121,676	121,058	121,723
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	108,878	108,737	108,077	107,243
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,946	111,296	111,222	111,227
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N})^\circ$	124,7	101,5	-16,9	-0,6
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_5)$	-68,7	72,5	-76,6	71,5
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_6)$	165,4	-62,0	157,5	-71,4
Energia ^b	-291,09346	-291,08813	-291,09176	-291,08736
Energia relativa ^c	0,00	3,34	1,06	3,83
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,47	0,65	0,95	0,32

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-26 – Geometrias e energias calculadas para 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	XI	XII	VX	XV
$r(C_1=C_2)^a$	1,341	1,342	1,340	1,339
$r(C_2-C_3)$	1,509	1,515	1,520	1,510
$r(C_2-C_4)$	1,500	1,505	1,504	1,503
$r(C_3-N)$	1,470	1,468	1,450	1,464
$r(N-C_5)$	1,465	1,464	1,462	1,462
$r(N-C_6)$	1,468	1,461	1,462	1,462
$r(C_5-C_7)$	1,520	1,522	1,524	1,521
$r(C_6-C_8)$	1,521	1,521	1,524	1,521
$r(C_1-H)^*$	1,082	1,082	1,081	1,081
$r(C_3-H)^*$	1,097	1,092	1,096	1,099
$r(C_4-H)^*$	1,090	1,090	1,091	1,091
$r(C_5-H)^*$	1,098	1,096	1,094	1,097
$r(C_6-H)^*$	1,097	1,097	1,094	1,097
$r(C_7-H)^*$	1,088	1,089	1,089	1,089
$r(C_8-H)^*$	1,089	1,089	1,089	1,089
$\angle (C_1C_2C_3)^\circ$	121,109	120,156	124,697	122,354
$\angle (C_1C_2C_4)^\circ$	122,863	121,136	121,616	122,947
$\angle (C_2C_3N)^\circ$	113,937	117,480	119,244	114,925
$\angle (C_3NC_5)^\circ$	111,486	116,448	114,336	111,765
$\angle (C_3NC_6)^\circ$	110,963	112,798	114,315	111,765
$\angle (NC_5C_7)^\circ$	113,357	113,281	111,393	111,666
$\angle (NC_6C_8)^\circ$	112,176	112,517	111,385	111,666
$\angle (C_3C_2C_4)^\circ$	115,913	118,690	113,687	114,700
$\angle (C_5NC_6)^\circ$	110,430	111,443	118,228	112,422
$\angle (C_2C_1H)^*$	121,472	121,546	121,504	120,621
$\angle (C_2C_3H)^*$	108,636	108,708	107,555	108,314
$\angle (C_2C_4H)^*$	110,648	111,103	111,060	111,096
$\theta (C_1=C_2-C_3-N)^\circ$	134,7	118,8	0,1	0,0
$\theta (C_2-C_3-N-C_5)^\circ$	-93,5	79,5	70,3	-116,5
$\theta (C_2-C_3-N-C_6)^\circ$	143,0	-51,2	-70,4	116,5
Energia ^b		-368,36069	-368,35869	-368,36433
Energia relativa ^c				
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,90	0,86	0,49	1,10

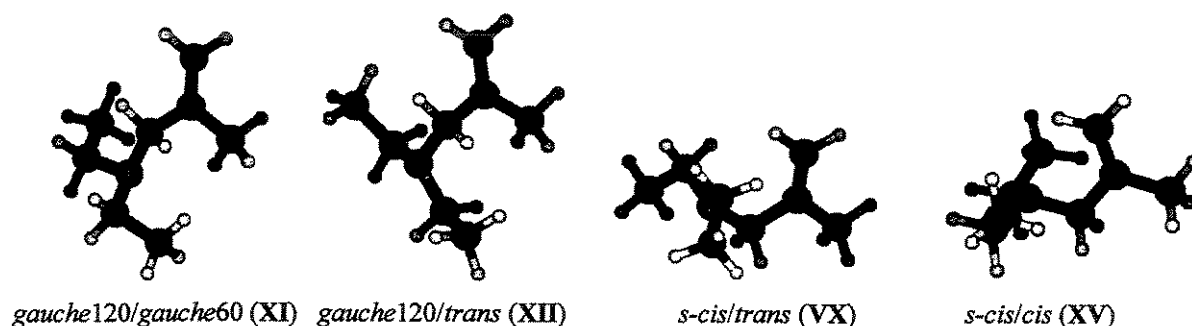
*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.Figura II-12 – Rotâmeros otimizados para 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno – MP2/6-31G(d,p).

Tabela II-27 – Geometrias e energias calculadas para 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno – B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	XI	XII	VX	XV
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,337	1,338	1,336	1,335
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,519	1,527	1,529	1,519
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,506	1,510	1,509	1,508
$r(\text{C}_3-\text{N})$	1,472	1,469	1,445	1,466
$r(\text{N}-\text{C}_5)$	1,470	1,465	1,459	1,466
$r(\text{N}-\text{C}_6)$	1,471	1,464	1,459	1,466
$r(\text{C}_5-\text{C}_7)$	1,530	1,531	1,535	1,529
$r(\text{C}_6-\text{C}_8)$	1,529	1,530	1,535	1,529
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,087	1,087	1,086	1,085
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,101	1,096	1,101	1,103
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,095	1,096	1,096	1,096
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,102	1,101	1,099	1,102
$r(\text{C}_6-\text{H})^*$	1,101	1,101	1,099	1,102
$r(\text{C}_7-\text{H})^*$	1,094	1,095	1,095	1,094
$r(\text{C}_8-\text{H})^*$	1,095	1,094	1,095	1,094
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	120,969	120,314	123,440	122,945
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)^\circ$	122,660	121,257	122,281	122,704
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{N})$	115,504	118,223	118,447	116,150
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_5)$	112,692	116,805	116,849	113,051
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_6)$	111,730	114,484	116,860	112,948
$\angle (\text{NC}_5\text{C}_7)$	114,347	113,540	113,177	113,011
$\angle (\text{NC}_6\text{C}_8)$	113,172	113,156	113,186	113,146
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	116,258	118,404	114,278	114,350
$\angle (\text{C}_5\text{NC}_6)$	111,873	113,809	120,540	112,844
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,675	121,764	121,539	120,953
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	108,067	108,277	107,745	107,980
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,975	111,384	111,374	111,403
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N})^\circ$	133,4	120,4	0,0	1,0
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_5)$	-86,8	84,9	76,8	-116,4
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_6)$	146,2	-51,7	-76,7	113,9
Energia ^b	-369,60000	-369,59704	-369,59736	-369,60055
Energia relativa ^c	0,35	2,21	2,01	0,00
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,74	0,72	0,31	0,96

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

Tabela II-28 – Geometrias e energias calculadas para 3-*N,N*-dietilamino-2-metilpropeno – B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Rotâmeros			
	XI	XII	VX	XV
$r(\text{C}_1=\text{C}_2)^a$	1,335	1,336	1,334	1,332
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	1,518	1,527	1,526	1,518
$r(\text{C}_2-\text{C}_4)$	1,505	1,509	1,509	1,508
$r(\text{C}_3-\text{N})$	1,471	1,469	1,451	1,465
$r(\text{N}-\text{C}_5)$	1,470	1,466	1,461	1,466
$r(\text{N}-\text{C}_6)$	1,471	1,464	1,464	1,466
$r(\text{C}_5-\text{C}_7)$	1,530	1,529	1,531	1,528
$r(\text{C}_6-\text{C}_8)$	1,529	1,529	1,532	1,528
$r(\text{C}_1-\text{H})^*$	1,085	1,085	1,084	1,084
$r(\text{C}_3-\text{H})^*$	1,099	1,093	1,099	1,102
$r(\text{C}_4-\text{H})^*$	1,094	1,094	1,095	1,095
$r(\text{C}_5-\text{H})^*$	1,100	1,099	1,098	1,101
$r(\text{C}_6-\text{H})^*$	1,100	1,099	1,097	1,102
$r(\text{C}_7-\text{H})^*$	1,093	1,093	1,094	1,093
$r(\text{C}_8-\text{H})^*$	1,093	1,093	1,094	1,093
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)^\circ$	120,839	120,303	124,472	123,183
$\angle (\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)$	122,623	121,285	121,910	122,726
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{N})$	115,935	118,399	120,357	116,659
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_5)$	112,814	117,394	117,192	113,123
$\angle (\text{C}_3\text{NC}_6)$	111,569	114,612	116,153	113,038
$\angle (\text{NC}_5\text{C}_7)$	114,605	114,044	112,650	113,301
$\angle (\text{NC}_6\text{C}_8)$	113,543	113,464	113,117	113,401
$\angle (\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4)$	116,422	118,383	113,618	114,091
$\angle (\text{C}_5\text{NC}_6)$	111,861	113,245	116,784	112,581
$\angle (\text{C}_2\text{C}_1\text{H})^*$	121,595	121,687	121,668	120,959
$\angle (\text{C}_2\text{C}_3\text{H})^*$	107,906	108,269	107,360	107,773
$\angle (\text{C}_2\text{C}_4\text{H})^*$	110,914	111,289	111,242	111,266
$\theta (\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N})^\circ$	132,7	120,3	-2,5	0,8
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_5)$	-83,8	82,6	71,0	-116,2
$\theta (\text{C}_2-\text{C}_3-\text{N}-\text{C}_6)$	149,2	-53,9	-73,8	114,3
Energia ^b	-369,68358	-369,68093		-369,68435
Energia relativa ^c	0,48	2,15		0,00
Mom. Dipolo (μ) ^d	0,75	0,77	0,36	0,95

*valores médios; ^aÅ; ^bHartrees (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹); ^ckcal mol⁻¹; ^dDebye.

ANEXO III

RESULTADOS DOS CÁLCULOS PELOS PROGRAMAS MODELS E BESTFIT
PARA O 3-CLORO-2-METILPROPENO.

3-cloro-2-metilpropeno *s-cis*

DIPOLE MOMENT = 2.189

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 89.327 MOL RADIUS 3.2837 CENTRE OF MOLECULE -0.274 0.000 1.298
 REFRACTIVE INDEX 1.4363 K 1.9498 L 0.5232 H 1.2506

TEMP	25	25	25	25	25
DIELETRIC	2.240	4.810	4.500	37.500	46.700
CH EN	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DIP EN	0.500	0.861	0.835	1.251	1.264
QUAD EN	0.178	0.290	0.282	0.399	0.402
DIPOLAR EN	0.004	0.034	0.031	0.341	0.422
EV-ES	0.682	1.185	1.148	1.990	2.088
TOTAL ENERGY	4.136	3.632	3.669	2.828	2.729

3-cloro-2-metilpropeno *gauche*

DIPOLE MOMENT = 1.668

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 89.327 MOL RADIUS 3.2837 CENTRE OF MOLECULE 0.141 0.182 1.497
 REFRACTIVE INDEX 1.4363 K 1.1325 L 0.5232 H 2.1694

TEMP	25	25	25	25	25
DIELETRIC	2.240	4.810	4.500	37.500	46.700
CH EN	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DIP EN	0.291	0.500	0.485	0.726	0.734
QUAD EN	0.308	0.503	0.490	0.692	0.698
DIPOLAR EN	0.003	0.029	0.026	0.295	0.366
EV-ES	0.602	1.033	1.002	1.713	1.798
TOTAL ENERGY	-1.264	-1.694	-1.663	-2.375	-2.460

***** END OF JOB *****

SOLVENTS BESTFIT FOR VARIABLE EG (EA-EB)

3-cloro-2-metilpropeno

	K	H	Z	VOLUME	L
Rotâmero <i>s-cis</i> (A)	1.9498	1.2506	1.0	89.327	0.532
Rotâmero <i>gauche</i> (B)	1.1325	2.1694	2.0		

SOLUTE CONC= 0.90 MLS IN 10MLS SOLVENT

SOLV. DIEL	2.240	4.500	4.810	37.500	46.700
SOLN. DIEL	2.423	4.500	4.784	33.950	41.867
JOBS	149.700	150.300	150.400	151.500	151.800
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00

EG= 0.00	C = 1.80	JA = 165.763	JB = 140.403	ERROR=0.053
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95 41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50 151.80
JCALC	149.71	150.31	150.36	151.60 151.73
ENERGY	-0.09	-0.15	-0.15	-0.27 -0.28

EG= 0.10	C = 1.80	JA = 167.374	JB = 141.063	ERROR=0.044
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95 41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50 151.80
JCALC	149.71	150.30	150.36	151.60 151.73
ENERGY	0.01	-0.05	-0.05	-0.17 -0.18

EG= 0.20	C = 1.80	JA = 169.297	JB = 141.619	ERROR=0.051
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95 41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50 151.80
JCALC	149.72	150.30	150.35	151.60 151.73
ENERGY	0.11	0.05	0.05	-0.07 -0.08

EG= 0.30	C = 1.80	JA = 171.563	JB = 142.091	ERROR=0.048
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95 41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50 151.80
JCALC	149.72	150.30	150.35	151.60 151.73
ENERGY	0.21	0.15	0.15	0.03 0.02

EG= 0.40	C = 1.80	JA = 174.247	JB = 142.488	ERROR=0.047
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95 41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50 151.80
JCALC	149.72	150.30	150.35	151.60 151.73
ENERGY	0.31	0.25	0.25	0.13 0.12

EG= 0.50	C = 1.80	JA = 177.439	JB = 142.820	ERROR=0.054
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.73	150.30	150.35	151.60
ENERGY	0.41	0.35	0.35	0.23
ENERGY			0.22	
EG= 0.60	C = 1.80	JA = 181.193	JB = 143.107	ERROR=0.049
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.73	150.29	150.35	151.60
ENERGY	0.51	0.45	0.45	0.33
ENERGY			0.32	
EG= 0.70	C = 1.80	JA = 185.662	JB = 143.344	ERROR=0.054
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.73	150.29	150.34	151.60
ENERGY	0.61	0.55	0.55	0.43
ENERGY			0.42	
EG= 0.80	C = 1.80	JA = 190.935	JB = 143.547	ERROR=0.051
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.73	150.29	150.34	151.60
ENERGY	0.71	0.65	0.65	0.53
ENERGY			0.52	
EG= 0.90	C = 1.80	JA = 197.149	JB = 143.723	ERROR=0.038
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.60
ENERGY	0.81	0.75	0.75	0.63
ENERGY			0.62	
EG= 1.00	C = 1.80	JA = 204.546	JB = 143.867	ERROR=0.042
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.60
ENERGY	0.91	0.85	0.85	0.73
ENERGY			0.72	
EG= 1.10	C = 1.80	JA = 213.338	JB = 143.985	ERROR=0.053
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.60
ENERGY	1.01	0.95	0.95	0.83
ENERGY			0.82	
EG= 1.20	C = 1.80	JA = 223.785	JB = 144.081	ERROR=0.070
TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00

DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.60	151.74
ENERGY	1.11	1.05	1.05	0.93	0.92

EG= 1.30 C = 1.80 JA = 236.019 JB = 144.172 ERROR=0.056

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.60	151.74
ENERGY	1.21	1.15	1.15	1.03	1.02

EG= 1.40 C = 1.80 JA = 250.305 JB = 144.263 ERROR= -.002

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.59	151.74
ENERGY	1.31	1.25	1.25	1.13	1.12

EG= 1.50 C = 1.80 JA = 268.074 JB = 144.292 ERROR= 0.100

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.74	150.28	150.33	151.59	151.74
ENERGY	1.41	1.35	1.35	1.23	1.22

EG= 1.60 C = 1.80 JA = 287.755 JB = 144.380 ERROR= -.006

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.29	150.34	151.59	151.74
ENERGY	1.51	1.45	1.45	1.33	1.32

EG= 1.70 C = 1.80 JA = 312.052 JB = 144.415 ERROR= 0.061

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.74	150.29	150.34	151.59	151.74
ENERGY	1.61	1.55	1.55	1.43	1.42

EG= 1.80 C = 1.80 JA = 340.456 JB = 144.456 ERROR= 0.035

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.29	150.34	151.59	151.74
ENERGY	1.71	1.65	1.65	1.53	1.52

EG= 1.90 C = 1.80 JA = 375.125 JB = 144.463 ERROR= 0.080

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80

JCALC	149.74	150.28	150.33	151.60	151.74
ENERGY	1.81	1.75	1.75	1.63	1.62

EG= 2.00 C = 1.80 JA = 415.181 JB = 144.491 ERROR= 0.119

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.74	150.28	150.33	151.60	151.74
ENERGY	1.91	1.85	1.85	1.73	1.72

EG= 2.10 C = 1.80 JA = 460.953 JB = 144.548 ERROR= -.001

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.29	150.34	151.59	151.74
ENERGY	2.01	1.95	1.95	1.83	1.82

EG= 2.20 C = 1.80 JA = 518.168 JB = 144.546 ERROR= 0.085

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.28	150.33	151.60	151.74
ENERGY	2.11	2.05	2.05	1.93	1.92

EG= 2.30 C = 1.80 JA = 583.042 JB = 144.584 ERROR= -.011

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.29	150.33	151.59	151.74
ENERGY	2.21	2.15	2.15	2.03	2.02

EG= 2.40 C = 1.80 JA = 663.007 JB = 144.579 ERROR= -.032

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.28	150.33	151.60	151.74
ENERGY	2.31	2.25	2.25	2.13	2.12

EG= 2.50 C = 1.80 JA = 756.209 JB = 144.589 ERROR= -.031

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.75	150.28	150.33	151.60	151.74
ENERGY	2.41	2.35	2.35	2.23	2.22

EG= 2.60 C = 1.80 JA = 859.852 JB = 144.656 ERROR= -.030

TEMP	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
DIEL	2.42	4.50	4.78	33.95	41.87
JOBS	149.70	150.30	150.40	151.50	151.80
JCALC	149.76	150.29	150.34	151.59	151.73
ENERGY	2.51	2.45	2.45	2.33	2.32

EG= 2.70 C = 1.80 JA = 997.991 JB = 144.600 ERROR= 0.169
TEMP 25.00 25.00 25.00 25.00 25.00
DIEL 2.42 4.50 4.78 33.95 41.87
JOBS 149.70 150.30 150.40 151.50 151.80
JCALC 149.75 150.28 150.33 151.60 151.74
ENERGY 2.61 2.55 2.55 2.43 2.42

EG= 2.80 C = 1.80 JA = 1153.368 JB = 144.603 ERROR= 0.261
TEMP 25.00 25.00 25.00 25.00 25.00
DIEL 2.42 4.50 4.78 33.95 41.87
JOBS 149.70 150.30 150.40 151.50 151.80
JCALC 149.75 150.28 150.33 151.60 151.74
ENERGY 2.71 2.65 2.65 2.53 2.52

EG= 2.90 C = 1.80 JA = 1348.629 JB = 144.547 ERROR= 0.449
TEMP 25.00 25.00 25.00 25.00 25.00
DIEL 2.42 4.50 4.78 33.95 41.87
JOBS 149.70 150.30 150.40 151.50 151.80
JCALC 149.74 150.28 150.33 151.61 151.75
ENERGY 2.81 2.75 2.75 2.63 2.62

EG= 3.00 C = 1.80 JA = 1535.411 JB = 144.694 ERROR= -.122
TEMP 25.00 25.00 25.00 25.00 25.00
DIEL 2.42 4.50 4.78 33.95 41.87
JOBS 149.70 150.30 150.40 151.50 151.80
JCALC 149.76 150.29 150.34 151.59 151.73
ENERGY 2.91 2.85 2.85 2.73 2.72

END OF JOB

ANEXO IV

ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C COM DESACOPLAMENTO SELETIVO DOS
DERIVADOS 2-METILPROPENOS COM CLORO, IODO E METILTIO.

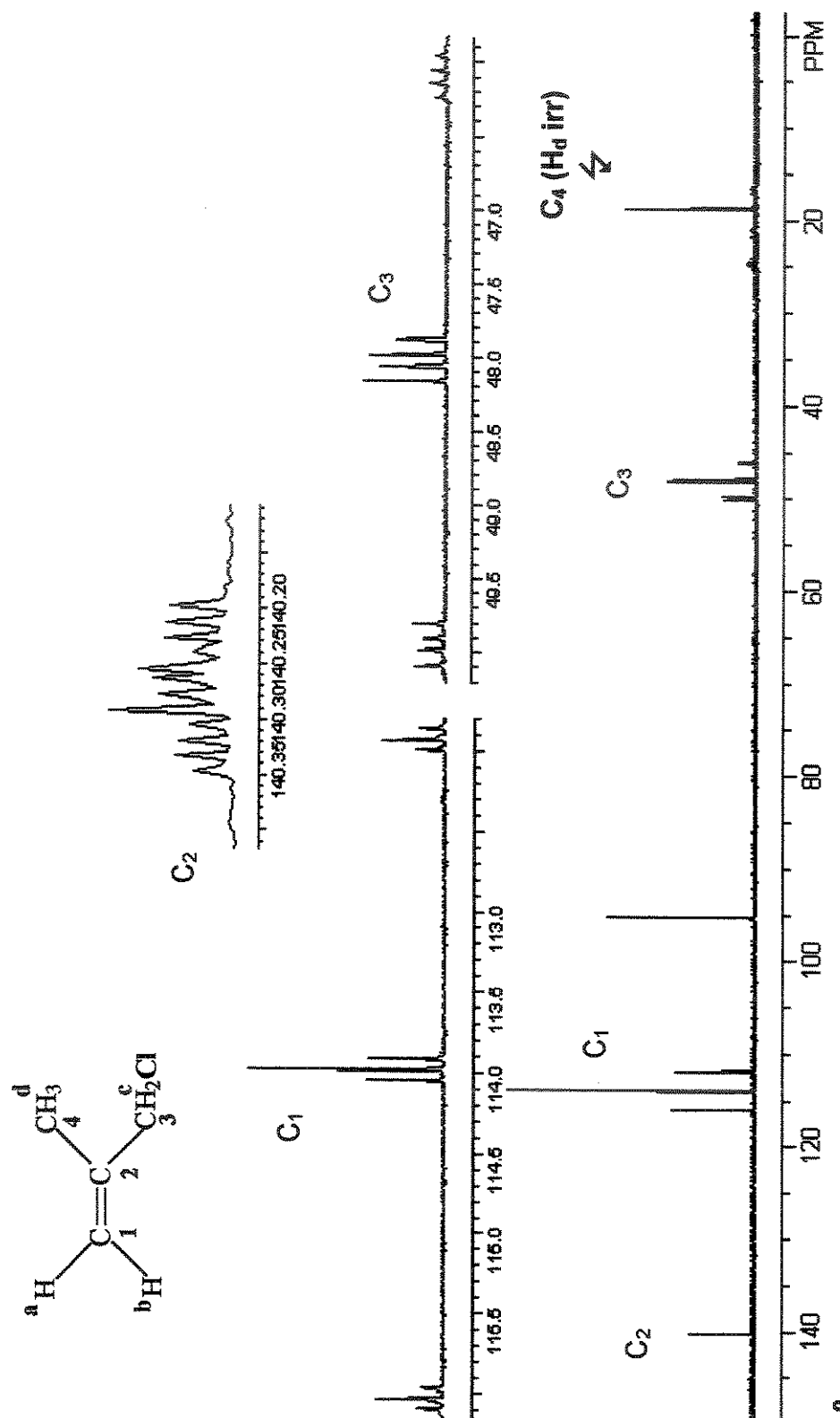


Figura IV-1 – Espectro de RMN de ^{13}C com desacoplamento seletivo (H_d irradiado) do 3-cloro-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4).

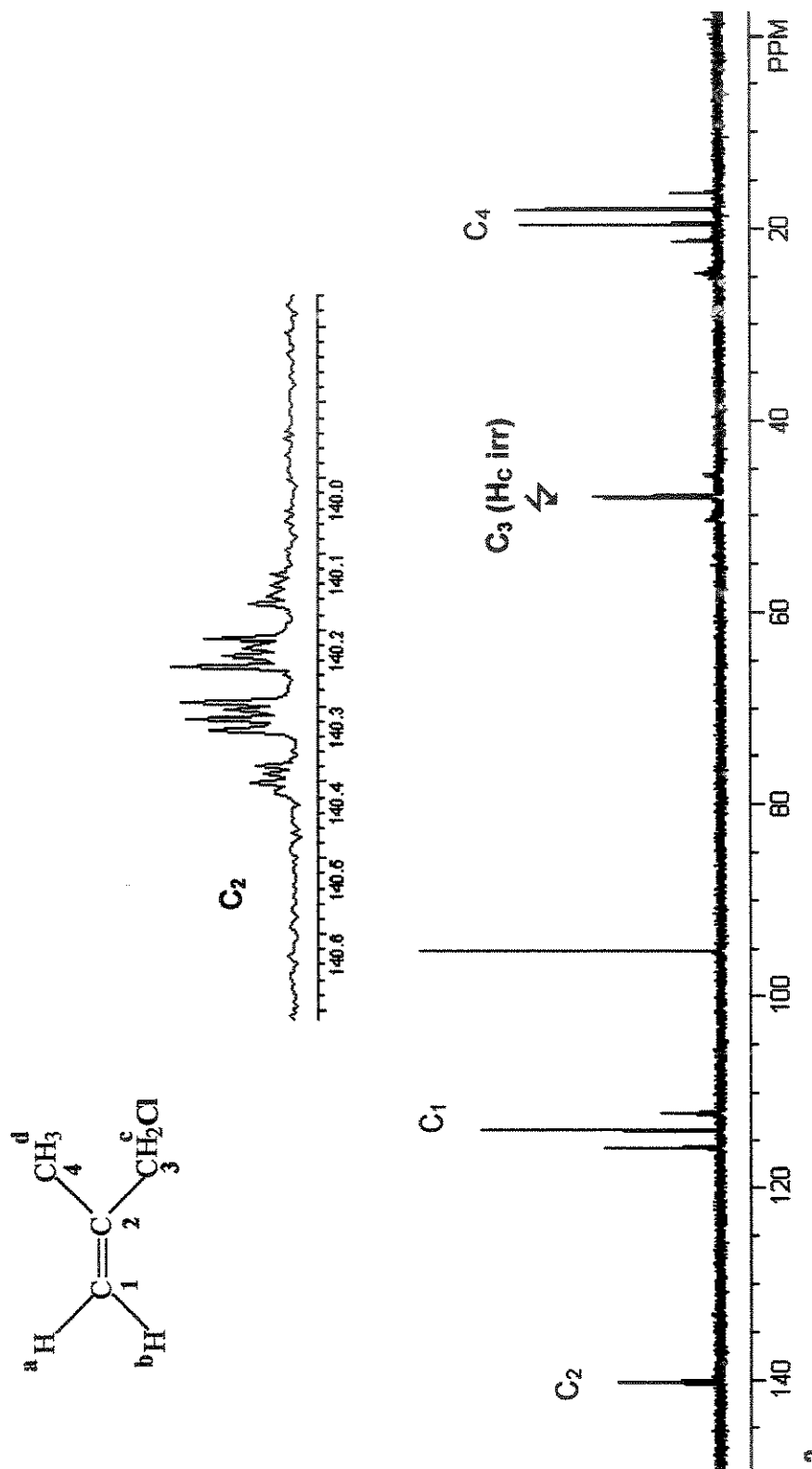


Figura IV-2 – Espectro de RMN de ^{13}C com desacoplamento seletivo (H_c irradiado) do 3-cloro-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4).

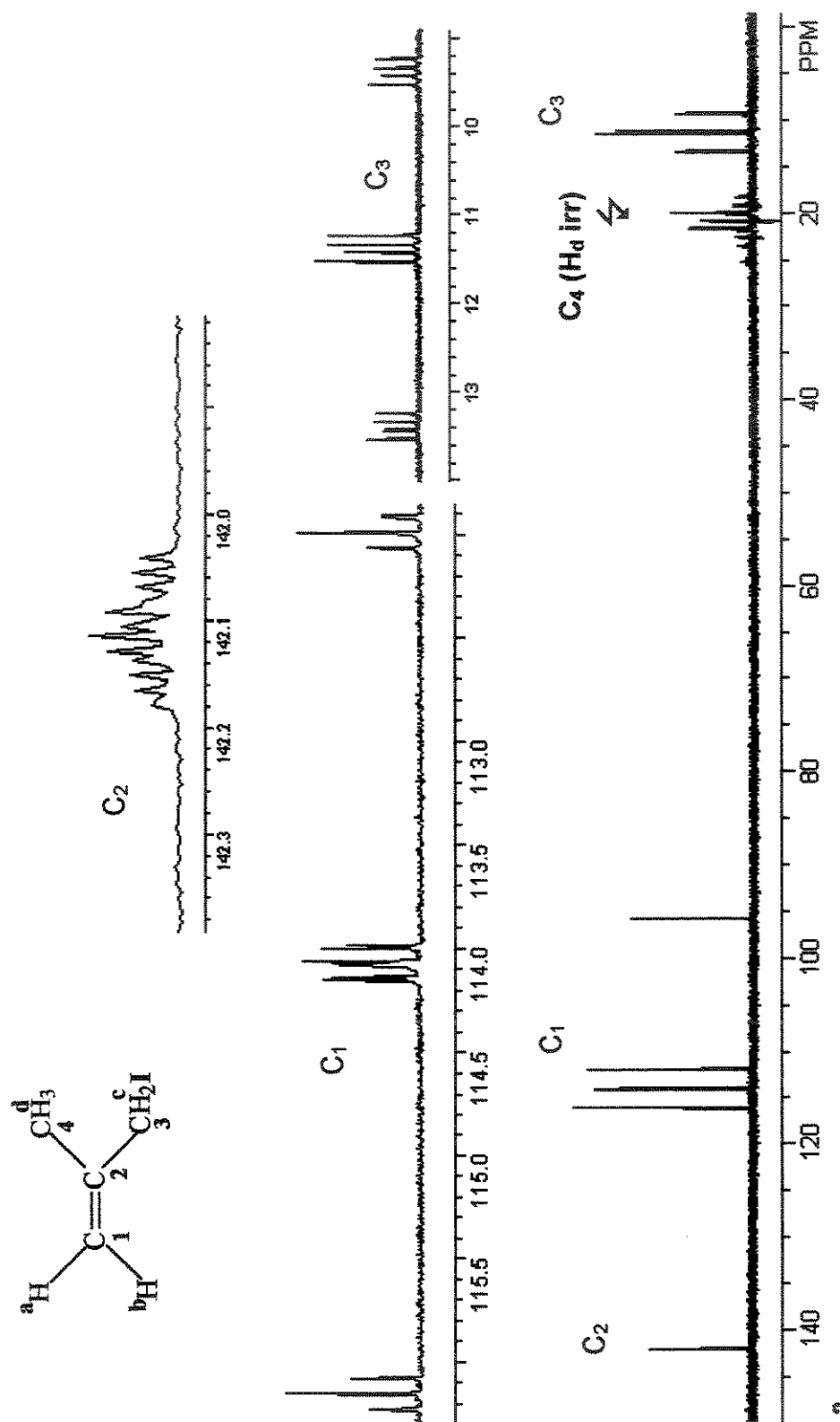


Figura IV-3 – Espectro de RMN de ^{13}C com desacoplamento seletivo (H_d irradiado) do 3-iodo-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4).

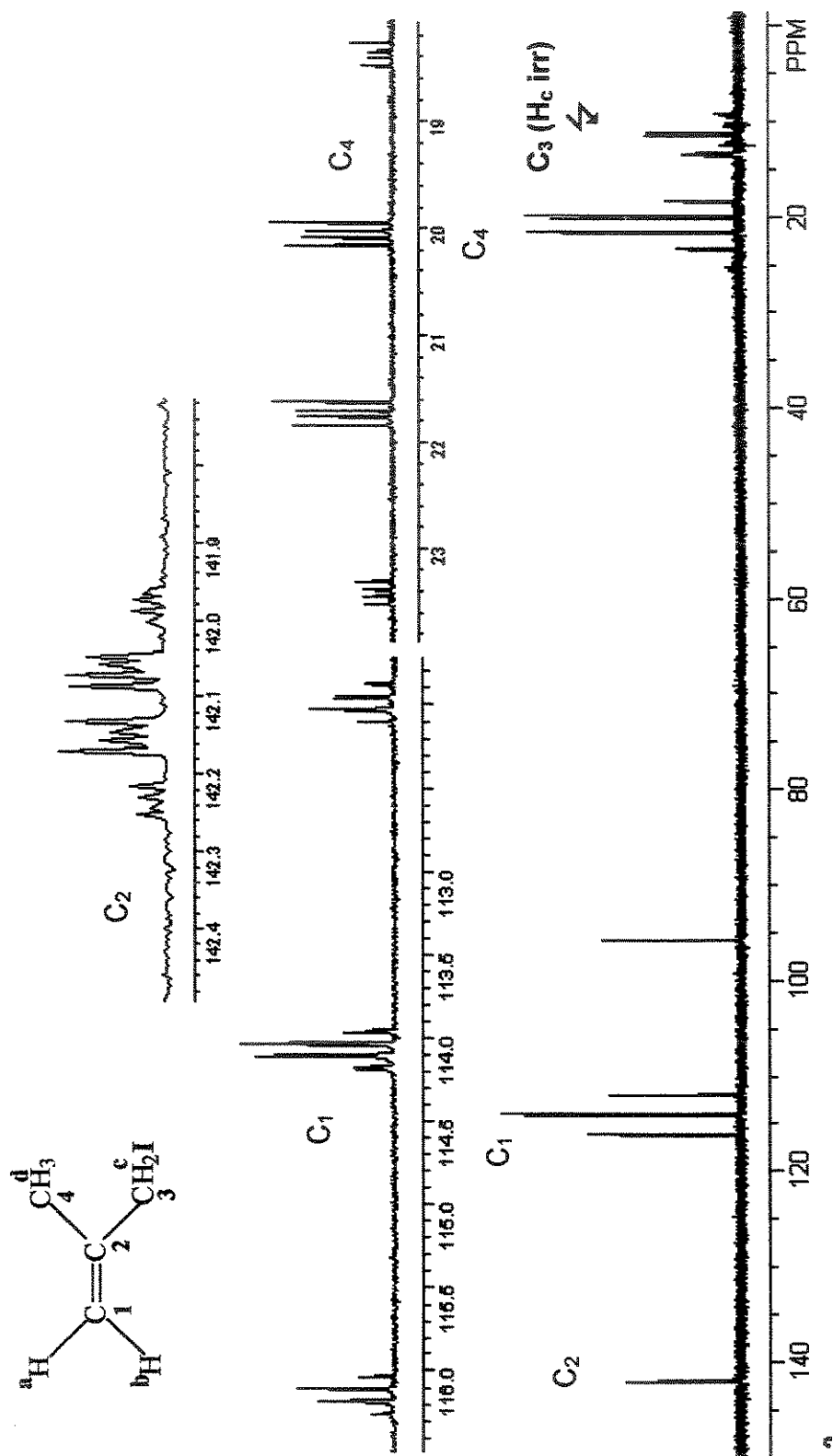


Figura IV-4 – Espectro de RMN de ^{13}C com desacoplamento seletivo (H_c irradiado) do 3-iodo-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4).

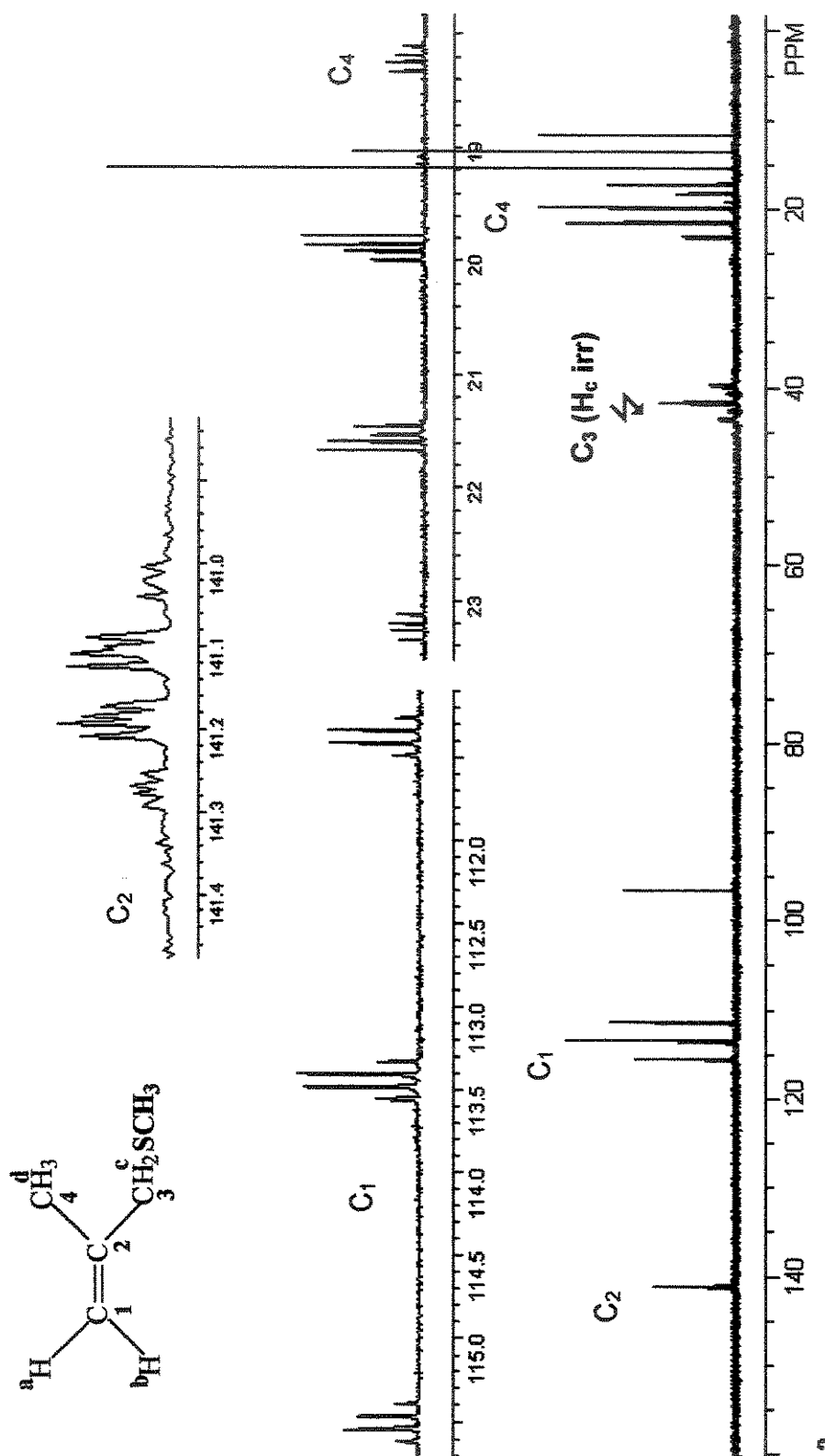


Figura IV-5 – Espectro de RMN de ^{13}C com desacoplamento seletivo (H_c irradiado) do 3-metil-2-metilpropeno (75,5 MHz, CCl_4).