

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

TESE DE DOUTORADO



ANÁLISE CONFORMACIONAL POR RMN, IV E
CÁLCULOS TEÓRICOS: ACETONAS 1-
MONOSSUBSTITUÍDAS E 1,1-DISSUBSTITUÍDAS

Telma Rie Doi
Aluna



1150066304



T/UNICAMP D684a

Prof. Dr. Roberto Rittner Neto
Orientador

Junho de 2005

UNIDADE	DQ
Nº CHAMADA	T1 UNICAMP
	D684a
V	EX
TOMBO	66304
PROC.	16-86-03
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	05/12/05
Nº CPD	

Bib ID. 373492

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

D684a

Doi, Telma Rie.

Análise conformacional por RMN, IV e cálculos teóricos: acetonas 1- monossustituídas e 1,1- dissustituídas / Telma Rie Doi. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Roberto Rittner Neto.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Análise conformacional. 2. Acetonas heterossustituídas. 3. RMN. 4. Cálculos teóricos.
I. Rittner Neto, Roberto. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Conformational analysis of 1-monosubstituted and 1,1-disubstituted acetones by NMR, IR and theoretical calculations.

Palavras-chave em inglês: Conformation analysis, Heterosubstituted acetones, NMR, Theoretical calculations.

Área de concentração: Química Orgânica.

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Rogério Custódio, Prof. Dr. Yuji Takahata, Prof. Dr. Carlos Roland Kaiser, Dr. Matheus Puggina de Feitas.

Data de defesa: 10/06/2005.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner
- Ao Dr. Cláudio Tormena (FFCLRP-USP)
- Ao Prof. Dr. Emani Basso (DQI-UEM)
- À Sonia Fanelli, Sonia Crisóstomo e Silvana Rocco
- Ao pessoal do laboratório
- A minha família e meus amigos
- À FAPESP

CURRICULUM VITAE

Telma Rie Doi
Rua Dr. Ruy Vicente de Mello, 333
Cidade Universitária
13083-745 Campinas, SP
Telefone: (19) 3289-2815
e-mail: telmaried@uol.com.br

Brasileira, solteira, 26 anos.

Formação

Tecnologia de Alimentos, Colégio Técnico de Campinas – Cotuca (1º e 2º anos);
EPSG Colégio Integral (3º ano)

Bacharelado em Química, Instituto de Química – Unicamp (1997 a 2000)

Doutorado em Química Orgânica, Instituto de Química – Unicamp

Iniciação Científica: Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos inorgânicos: tripolifosfato de Cr(III), sob orientação do Prof. Dr. Fernando Galembeck. (06/1999 a 12/2000)

Participações em congressos

Participação em quatro Reuniões Anuais da SBQ e em cinco Encontros/Jornadas da AUREMN.

Publicações

- 1- Doi, T.R.; Yoshinaga, F.; Tormena, C.F.; Rittner, R.; Abraham, R.J.; *Spectrochimica Acta Part A* 61, 2221-2230 (2005).
- 2- Tormena, C.F.; Yoshinaga, F.; Doi, T.R.; Rittner, R.; *Spectrochimica Acta Part A*, aceito.

RESUMO

ANÁLISE CONFORMACIONAL POR RMN, IV E CÁLCULOS TEÓRICOS: ACETONAS 1-MONOSSUBSTITUÍDAS E 1,1-DISSUBSTITUÍDAS

Estudou-se o equilíbrio conformacional de acetonas 1-monossubstituídas e 1,1-dissubstituídas por RMN, IV e cálculos teóricos. Os resultados que foram obtidos para as acetonas 1-halossubstituídas (cloro-, bromo-, e iodoacetona) mostraram a existência de dois rotâmeros mais estáveis, em todos os casos: *cis* e *gauche*, que foram previstos pelos cálculos teóricos e observados experimentalmente. O estudo conformacional realizado em cima das constantes de acoplamento $^3J_{CH}$ indicou que a população dos rotâmeros variava de acordo com a polaridade do solvente, sendo o rotâmero *gauche* predominante em solventes apolares e o *cis* predominante em solventes polares. Para as haloacetonas, as diferenças de energia entre os rotâmeros, calculadas e experimentais, mostraram uma boa correlação.

O estudo do isomerismo rotacional das demais acetonas mostrou que o comportamento da constante de acoplamento $^3J_{CH}$ sofre variação com a conformação molecular, como havia sido observado para as haloacetonas, somente para a metoxiacetona e 1,1-dicloroacetona. Essa constante, portanto, só pôde ser empregada no estudo conformacional dessas duas acetonas. Para a metoxiacetona, os rotâmeros mais estáveis são o *trans* e o *cis*, sendo que a variação de J_{CH} é devido aos sub-rotâmeros *trans*. Já para a 1,1-dicloroacetona, o rotâmero *cis* é predominante em solventes apolares e o *gauche* em solventes polares. Neste caso, também existe uma boa correlação entre os resultados calculados e experimentais.

Para os outros compostos (hidroxiacetona, 1,1-dibromoacetona e N,N-dimetilaminoacetona), o uso de resultados de cálculos de efeito de solvente usando a teoria de Onsager auxiliaram no estudo do isomerismo rotacional.

ABSTRACT

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF 1-MONOSUBSTITUTED AND 1,1-DISUBSTITUTED ACETONES BY NMR, IR AND THEORETICAL CALCULATIONS.

The conformational equilibrium of 1-monosubstituted and 1,1-disubstituted acetones was studied by NMR, IR, and theoretical calculations. The existence of two most stable rotamers – *cis* and *gauche* – was shown to occur in all 1-halosubstituted acetones (chloro-, bromo- and iodoacetone), as predicted by the theoretical calculations and observed experimentally. The $^3J_{CH}$ -based conformational study indicated that the rotamer population changed according to the solvent polarity: *gauche* predominates in less polar solvents, and *cis* predominates in more polar solvents. For the haloacetones, there was good correlation between the calculated and experimental rotamer energy differences.

The study of the rotational isomerism of the other acetones showed that a similar behaviour of the $^3J_{CH}$ coupling constant only happened for methoxyacetone and 1,1-dichloroacetone. That constant, therefore, could only be used in the conformational study of those two acetones. *Cis* and *trans* rotamers are the most stable forms for methoxyacetone, and the J_{CH} variation is due to the *trans* sub-rotamers. For 1,1-dichloroacetone, *cis* predominates in less polar solvents, and *gauche* in more polar solvents. In this case, there is also a good correlation between calculated and experimental results.

For the other compounds (hydroxyacetone, 1,1-dibromoacetone, and N,N-dimethylaminoacetone), the use of solvent effect calculations based on Onsager's theory helped understand their rotational isomerism.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Isomerismo Rotacional em Acetonas Heterossustituídas	1
1.2 Utilização da Espectroscopia de RMN em Análise Conformacional	5
1.3 Acoplamento Spin-Spin Nuclear	6
1.3.1 Acoplamento Dipolar (D)	7
1.3.2 Acoplamento Escalar (J)	7
1.4 Determinação do Isomerismo Conformacional a partir das Constantes de Acoplamento	8
1.4.1 Método da Variação do Solvente em RMN	9
1.4.2 Teoria do Efeito do Solvente, Modelo do Campo de Reação (MODELS)	12
1.5 Cálculos Teóricos de Orbitais Moleculares	13
2 OBJETIVOS	16
3 PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1 Equipamentos	17
3.2 Síntese dos compostos	17
3.3 Espectros de RMN	22
3.4 Espectros no Infravermelho	23
3.5 Cálculos teóricos	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Cloroacetona	25
4.2 Bromoacetona	33
4.3 Iodoacetona	41
4.4 Hidroxiacetona	47
4.5 N,N-dimetilaminoacetona	55
4.6 Metoxiacetona	64
4.7 1,1-Dicloroacetona	73
4.8 1,1-Dibromoacetona	82
5. CONCLUSÃO	87
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
7. APÊNDICE	91
7.1 Teoria do Efeito do Solvente, Modelo do Campo de Reação (MODELS)	91
7.2 Interações Dipolo-Dipolo	94
7.3 Cálculos Teóricos	97
7.3.1 GAUSSIAN 98	97
7.3.2 CHARGE 6	98
7.3.3 MODELS	98
7.3.4 BESTFIT	98
8. ANEXOS	104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Razões entre as Populações dos Rotâmeros <i>cis/gauche</i> de Acetonas α -Heterossustituídas- $[X-CH_2-C(O)CH_3]^a$	13
Tabela 2. Geometrias e energias calculadas para a cloroacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	36
Tabela 3. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a cloroacetona.	37
Tabela 4. Deslocamentos químicos (ppm) para a cloroacetona.	37
Tabela 5. Constantes de acoplamento (Hz) para a cloroacetona.	38
Tabela 6. Diferenças de energia ($kcal\ mol^{-1}$), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a cloroacetona.	40
Tabela 7. Energias relativas ($kcal\ mol^{-1}$) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a cloroacetona.	42
Tabela 8: Populações dos rotâmeros mais estáveis da cloroacetona.	43
Tabela 9. Geometrias e energias calculadas para a bromoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	45
Tabela 10. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a bromoacetona.	46
Tabela 11. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a bromoacetona.	47
Tabela 12. Diferenças de energia ($kcal\ mol^{-1}$), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a bromoacetona.	50

Tabela 13. Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a bromoacetona.	51
Tabela 14: Populações dos rotâmeros mais estáveis da bromoacetona.	52
Tabela 15. Geometrias e energias calculadas para a iodoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p) para C, H e O e pseudopotencial LANL2DZ para I.	54
Tabela 16. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a iodoacetona.	54
Tabela 17. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a iodoacetona.	55
Tabela 18. Diferenças de energia (kcal mol^{-1}), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a iodoacetona.	56
Tabela 19. Geometrias e energias calculadas para a hidroxiacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	60
Tabela 20. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a hidroxiacetona.	60
Tabela 21. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a hidroxiacetona.	61
Tabela 22: Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares (n_B/n_A) para a hidroxiacetona calculados pelo efeito do solvente da teoria de Onsager.	66
Tabela 23. Energias (Hartrees) e momentos de dipolo (D) para os sub-confôrmeros da N,N-dimetilaminoacetona.	68
Tabela 24. Geometrias e energias calculadas para a N,N-dimetilaminoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	69

Tabela 25. Deslocamentos químicos (ppm) para a N,N-dimetilaminoacetona.	70
Tabela 26. Constantes de acoplamento (Hz) para a N,N-dimetilaminoacetona.	70
Tabela 27. Energias relativas (kcal mol ⁻¹) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a N,N-dimetilaminoacetona.	74
Tabela 28. Geometrias e energias calculadas para a metoxiacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	78
Tabela 29. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a metoxiacetona.	78
Tabela 30. Deslocamentos químicos (ppm) para a metoxiacetona.	79
Tabela 31. Constantes de acoplamento (Hz) para a metoxiacetona.	80
Tabela 32. Geometrias e energias calculadas para os sub-rotâmeros <i>trans</i> da metoxiacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	83
Tabela 33. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a metoxiacetona.	83
Tabela 34. Energias relativas (kcal mol ⁻¹) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a metoxiacetona.	86
Tabela 35. Geometrias e energias calculadas para a dicloroacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	88
Tabela 36. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a dicloroacetona.	89
Tabela 37. Deslocamentos químicos (ppm) para a dicloroacetona.	89
Tabela 38. Constantes de acoplamento (Hz) para a dicloroacetona.	90
Tabela 39. Diferenças de energia (kcal mol ⁻¹), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a	91

dicloroacetona.

Tabela 40. Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a dicloroacetona.	92
Tabela 41: Populações dos rotâmeros mais estáveis da dicloroacetona.	92
Tabela 42. Geometrias e energias calculadas para a dibromoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).	97
Tabela 43. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a dibromoacetona.	98
Tabela 44: Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares (n_B/n_A) para a dibromoacetona calculados pelo efeito do solvente da teoria de Onsager.	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Conformêros <i>trans</i> (I) e <i>gauche</i> (II) da 1,1-dicloroacetona.	12
Figura 2. Conformêros G- β (I) e G- λ (II) da N,N-dimetilaminoacetona.	14
Figura 3. Conformêros G- β (I), G- δ (II) e G- λ (III) da metoxiacetona.	14
Figura 4. Superfície de energia potencial da cloroacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).	35
Figura 5. Rotâmeros <i>cis</i> e <i>gauche</i> da cloroacetona.	36
Figura 6. Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a cloroacetona em diferentes solventes.	39
Figura 7: Superfície de energia potencial da bromoacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).	44
Figura 8. Rotâmeros <i>cis</i> e <i>gauche</i> da bromoacetona.	45
Figura 9. Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a bromoacetona em diferentes solventes.	49
Figura 10: Superfície de energia potencial da iodoacetona em nível B3LYP/3-21g(d,p).	53
Figura 11: Rotâmeros <i>cis</i> e <i>gauche</i> da iodoacetona.	53
Figura 12: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a iodoacetona em diferentes solventes.	57
Figura 13: Superfície de energia potencial da hidroxiacetona em nível	58

B3LYP/6-31g(d,p).

Figura 14: Rotâmeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da hidroxiacetona.	59
Figura 15: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a hidroxiacetona em diferentes solventes.	62
Figura 16: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (overtone) para a hidroxiacetona em diferentes solventes.	63
Figura 17: Confômeros <i>cis</i> (I) e <i>gauche</i> (II) da hidroxiacetona.	64
Figura 18. Superfície de energia potencial da hidroxiacetona <i>cis</i> em nível B3LYP/6-31g(d,p).	65
Figura 19: Superfície de energia potencial da N,N-dimetilaminoacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).	67
Figura 20: Sub-confômeros <i>cis</i> (I, G-β), <i>cis</i> 1 (II) e <i>cis</i> 2 (III) da N,N-dimetilaminoacetona.	67
Figura 21: Rotâmeros <i>cis</i> 1 e <i>gauche</i> da N,N-dimetilaminoacetona.	68
Figura 22: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a N,N-dimetilaminoacetona em diferentes solventes.	72
Figura 23: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (overtone) para a N,N-dimetilaminoacetona em diferentes solventes.	73
Figura 24: Confômeros <i>cis</i> (I) e <i>gauche</i> (II) da N,N-dimetilaminoacetona.	74
Figura 25: Superfície de energia potencial da metoxiacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).	76
Figura 26: Rotâmeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da metoxiacetona.	76
Figura 27: Confômeros <i>cis</i> (I) e <i>trans</i> (II) da metoxiacetona.	77
Figura 28. Superfície de energia potencial da metoxiacetona <i>trans</i> em nível	81

B3LYP/6-31g(d,p).

Figura 29: Sub-rotâmeros *gauche-trans* e *trans-trans* da metoxiacetona. 82

Figura 30: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a metoxiacetona em diferentes solventes. 85

Figura 31: Superfície de energia potencial da dicloroacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p). 87

Figura 32: Rotâmeros *cis* e *gauche* da dicloroacetona. 87

Figura 33: Confômeros *cis* (I) e *gauche* (II) da dicloroacetona. 88

Figura 34: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a dicloroacetona em diferentes solventes. 94

Figura 35: Superfície de energia potencial da dibromoacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p). 96

Figura 36: Rotâmeros *cis* e *gauche* da dibromoacetona. 96

Figura 37: Confômeros *cis* (I) e *gauche* (II) da dibromoacetona. 96

1 INTRODUÇÃO

Esta introdução compreende um breve resumo histórico sobre o isomerismo rotacional em acetonas α -monossustituídas e dissustituídas e uma apresentação do método baseado na variação das constantes de acoplamento com o solvente.

1.1 Isomerismo Rotacional em Acetonas Heterossustituídas.

Pouca atenção tem sido dada aos compostos di-halossustituídos, não havendo nenhum trabalho sobre a 1,1-dibromoacetona publicado até o momento. No caso da 1,1-dicloroacetona, o primeiro trabalho data de 1990. Durig *et al.* [Durig, 1990], efetuaram um estudo sobre o isomerismo rotacional em 1,1-dicloroacetona, através da espectroscopia Raman, infravermelho e momento dipolar, em conjunto com cálculos *ab initio*. Concluíram que ela apresentava dois isômeros rotacionais no estado líquido e gasoso e apenas um no estado sólido. No estado gasoso, o rotâmero menos polar, *trans* (I) [H *trans* a CH₃] (Figura 1), é o mais abundante, enquanto no estado líquido este é o isômero menos estável e não está presente no estado sólido. O outro isômero, mais polar, é o isômero *gauche* (II) [H *gauche* a CH₃]. A estabilidade relativa dos dois conformeros foi atribuída às interações dipolo-dipolo, uma vez que o conformero *gauche* tem um momento de dipolo permanente quase 3 vezes maior que o do conformero *trans*.

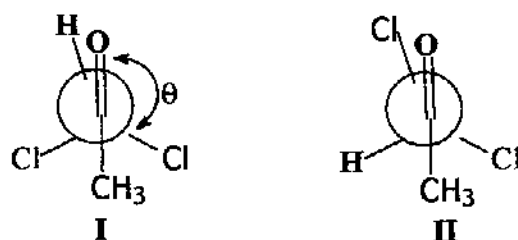


Figura 1. Confômeros *trans* (I) e *gauche* (II) da 1,1-dicloroacetona.

Os cálculos *ab initio* LCAO-MO SCF Hartree-Fock em nível 3-21G* e 6-31G* [Durig, 1990] também indicaram a presença dos mesmos dois rotâmeros, *trans* (HCCO 0°; μ 1,30 D) e *gauche* (HCCO 128,4°; μ 3,74 D), sendo o primeiro mais estável por 0,87 kcal mol⁻¹, o que concorda com os resultados dos dados espectroscópicos na previsão do equilíbrio conformacional.

Cálculos *ab initio* sobre a 1,1-dicloroacetona [Hagen, 2002] em conjunto com dados de difração de elétrons na fase gasosa foram utilizados para o estudo dos equilíbrios conformacionais desse composto. Os cálculos MP2 em nível 6-311+G(d) indicaram a presença de dois confômeros, um *anticlinal* (C-Cl eclipsando C=O; HCCO 146,4°) e um outro *synperiplanar* (C-H eclipsando C=O; HCCO 8,4°), sendo o segundo mais estável por 2,25 kcal mol⁻¹. Esses resultados concordam com os obtidos pelos dados experimentais que indicaram que o confômero *synperiplanar* é o mais estável no estado de vapor. A composição conformacional foi estimada pela diferença de energia eletrônica teórica, pela diferença de entropia calculada e pelas diferenças de energia do ponto zero entre as formas *synperiplanar* e *anticlinal*. Foram obtidos valores que variaram de 8% *anticlinal* e 92% *synperiplanar* (MP2/6-311+G(d)), 9% *anticlinal* e 91% *synperiplanar* (HF/6-31G(d)) a 13% *anticlinal* e 87% *synperiplanar* (MP2/6-31G(d)).

Diversas acetonas α -heterossustituídas foram estudadas [Guerrero, 1983], determinando-se as populações dos conformeros em três solventes de diferentes polaridades (*n*-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio), através da espectroscopia no infravermelho (Tabela 1). Os dados obtidos foram analisados em conjunto com dados das espectroscopias no ultravioleta e fotoeletrônica, concluindo-se que, em solução, o conformero *cis* (HCCO 0°) era desestabilizado pela interação eletrostática repulsiva dos dipolos C-X e C=O (efeito de campo) enquanto o conformero *gauche* era estabilizado pela interação hiperconjugativa entre os orbitais σ_{C-X} e $\pi_{C^*=O}$.

Tabela 1. Razões entre as Populações dos Rotâmeros *cis/gauche* de Acetonas α -Heterossustituídas- $[X-CH_2-C(O)CH_3]^a$

X	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	CCl ₄	CHCl ₃
OMe	0,19	0,29	1,86
NMe ₂	0,29	0,36	1,57

^a [Guerrero, 1983]

Com base nessas razões conformacionais e dos momentos de dipolo experimentais, Lumbroso *et al.* [Lumbroso, 1987] determinaram a composição dos sub-conformeros *gauche* para a N,N-dimetilaminoacetona e metoxiacetona. Para a N,N-dimetilaminoacetona (Figura 2), valores de 0,61 para o conformero G- β e 0,39 para o conformero G- λ (G- β : G- λ = 1,6) foram obtidos, que concordam com o fato de que no conformero G- λ o par de elétrons do nitrogênio aponta para a carbonila, desestabilizando o mesmo. (Aqui, *G* é utilizado para denominar o conformero de *gauche*, no caso, *p(N) gauche* a *COMe*).

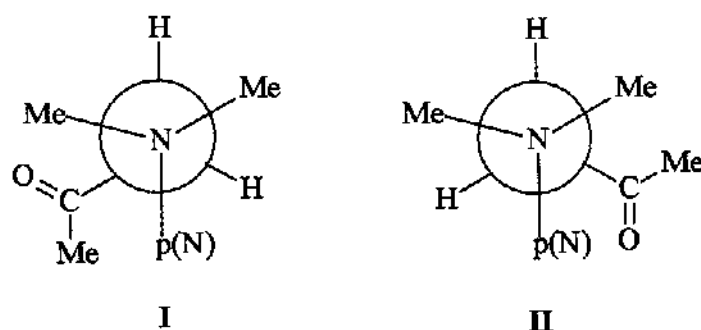


Figura 2. Conformêros G-β (I) e G-λ (II) da N,N-dimetilaminoacetona.

Para a metoxiacetona (Figura 3), a estabilidade dos conformêros, que é determinada por interações eletrostáticas e estéricas, repulsivas e atrativas, foi estipulada como sendo $G-\delta > G-\lambda > G-\beta$. Se para G-β a população for equivalente a 0, G-δ será 0,61 e G-λ será 0,39. (Aqui, G é utilizado para denominar o conformêro de *gauche*, no caso, $p(O)$ *gauche* a $COMe$).

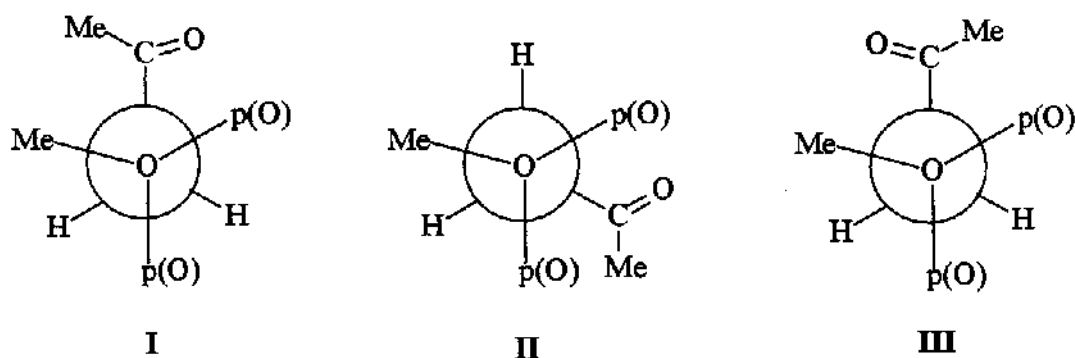


Figura 3. Conformêros G-β (I), G-δ (II) e G-λ (III) da metoxiacetona.

Para a hidroxiacetona, há somente um estudo que trata da conformação da mesma, mas este se refere à influência das ligações de hidrogênio na barreira de rotação interna do grupo metila, determinada por microondas [Kattijaari, 1980].

Estudos sobre os efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos de carbono-13 de compostos carbonílicos alifáticos e alicíclicos α-heterossustituídos

revelaram a não-aditividade dos efeitos dos substituintes nos deslocamentos químicos do carbono α -metilênico e α -metínico, respectivamente, e também uma variação contrária à esperada para os deslocamentos químicos do carbono carbonílico [Rittner, 1987; Rittner, 1988]. Nos substituintes contendo F, O e N, as blindagens não usuais observadas para a carbonila podem não sofrer somente um efeito indutivo que alteraria a polarização do grupo carbonila. No caso das mono- e dihalocetonas, um aumento na blindagem pode ser causada pelas interações dipolo-dipolo. Essas variações foram também atribuídas à ocorrência de interações de orbitais [Guerrero, 1983].

Esses estudos sobre acetonas α -heterossubstituídas foram objeto de uma recente revisão, que também inclui outras séries de compostos carbonílicos [Olivato, 1996]. Nesta revisão, os resultados até então publicados foram analisados comparativamente, fornecendo-se interpretações para os comportamentos observados, semelhantes às apresentadas nos trabalhos originais [Guerrero, 1983; Rittner, 1988].

1.2 Utilização da Espectroscopia de RMN em Análise Conformacional

O uso da espectroscopia de RMN no estudo de equilíbrios conformacionais iniciou-se com o trabalho clássico de Garbisch [Garbisch, 1964], baseado no método de Eliel para a determinação das proporções dos confômeros [Eliel, 1959].

Entretanto, essa metodologia até então estabelecida, baseada no estudo das constantes de acoplamento ou nos deslocamentos químicos do hidrogênio em posição α , era aplicável a cicloexanonas α -heterossubstituídas ou a sistemas semelhantes. Isto porque ela utiliza derivados de estrutura rígida, modelos *ancoméricos* (do grego αναγκειν = fixado por lei ou destino) [Anteunis, 1971],

para a determinação dos deslocamentos químicos ou das constantes de acoplamento dos conformêros individuais. Além desse procedimento ter recebido inúmeras críticas [Basso, 1993; Eliel, 1994], ele não é aplicável a sistemas alifáticos para os quais não se tem os modelos rígidos correspondentes.

Por outro lado, tem sido observado que as constantes de acoplamento, especialmente a vicinal 3J e a 4J , apresentam marcante dependência com a conformação e que os efeitos do solvente, incluindo os anisotrópicos, nas constantes de acoplamento, são muito menores do que aqueles devidos a mudanças conformacionais e por isso são mais confiáveis nos estudos de isomerismo rotacional [Shapiro, 1973]. O acoplamento $^4J_{HH}$, e como foi verificado mais recentemente também $^4J_{HF}$ e $^2J_{CF}$, são facilmente medidos com alta precisão e exibem uma grande dependência relativa com o solvente [Abraham, 1996]. Assim, o uso da variação da constante de acoplamento com o solvente associada a cálculos da energia de solvatação e a cálculos teóricos das energias e geometrias dos conformêros conduziu a elaboração de um método extremamente confiável e preciso para a análise de equilíbrios conformacionais [Abraham, 1996]. Estudos mais recentes com outros sistemas comprovaram a aplicabilidade e precisão desse método [Abraham, 1999; Tormena, 2000].

1.3 Acoplamento Spin-Spin Nuclear

Os espectros de RMN em solução normalmente mostram, além de diferentes frequências para núcleos do mesmo elemento em moléculas, uma certa estrutura fina nos diversos sinais. Certamente é possível pensar que, além da interação dos spins nucleares com o campo magnético aplicado (efeito Zeeman), também podem existir interações dos spins nucleares entre si. Imaginando-se um núcleo atômico com momento diferente de zero, ele se comporta como um pequeno ímã, o qual pode interagir magneticamente com um outro núcleo com

momento diferente de zero. De fato, as interações magnéticas interatômicas podem ser de dois tipos diferentes: diretas, onde os momentos magnéticos nucleares interagem diretamente através do espaço sem a mediação de nenhuma outra entidade, e indiretas, onde a interação ocorre por intermédio dos elétrons que formam as ligações que separam os núcleos em estudo [Villar, 2000].

1.3.1 Acoplamento Dipolar (D)

Em uma molécula no estado sólido os momentos magnéticos dos núcleos interagem diretamente através do espaço e esta interação dipolar é muito grande. Esta interação direta entre os núcleos é denominada de acoplamento dipolar, o qual não é observado em líquidos e gases devido ao movimento rápido das moléculas, que anula esta interação [Abraham, 1988].

1.3.2 Acoplamento Escalar (J)

Já que o acoplamento dipolar em solução é nulo, significa que a estrutura fina que é observada nos espectros de RMN em solução deve ser oriunda do acoplamento indireto (J).

O acoplamento internuclear indireto encontrado nos espectros de alta resolução é transmitido via elétrons das ligações, ou seja, é resultante de interações acopladas de elétrons. Existem três possíveis mecanismos para estas interações:

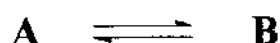
- 1a Interação do momento magnético nuclear com a corrente eletrônica produzida pelos elétrons em órbita;
- 2a Interação dipolar entre o momento magnético nuclear e o momento magnético eletrônico;
- 3a Interação entre o momento magnético nuclear e o spin eletrônico nos orbitais s devido ao fato que a função de onda do elétron tem um valor finito no núcleo, conhecido como termo de contato.

Para todos os acoplamentos envolvendo o átomo de hidrogênio o termo de contato é dominante e os outros termos podem ser desprezados. Por esta razão, existem quase sempre consideráveis similaridades entre o acoplamento H---H e os correspondentes H---X. Porém, para acoplamentos que não envolvam átomos de hidrogênio, os outros termos podem ser importantes e quando isso ocorre, o acoplamento obedece a regras completamente diferentes daquelas correspondentes aos acoplamentos H---H e H---X [Abraham, 1988].

1.4 Determinação do Isomerismo Conformacional a partir das Constantes de Acoplamento

Os fundamentos para essa determinação se encontram bem estabelecidos e descritos na literatura [Abraham, 1974; Eliel, 1994], bem como algumas recentes aplicações [Abraham, 1999; Yoshinaga, 2002].

Se considerarmos uma molécula em equilíbrio entre dois rotâmeros **A** e **B** e se as populações dos dois rotâmeros em alguns solvente (**S**) são n_A e n_B , temos que:



$$K = \frac{n_B}{n_A} = e^{\left(\frac{-\Delta G^S}{RT}\right)} \quad (1)$$

$$n_B + n_A = 1 \quad (2)$$

onde ΔG^S é a diferença de energia livre para o equilíbrio em um dado solvente (**S**).

A diferença de energia em dois solventes ou entre a fase vapor e um solvente, será dada por:

$$\delta\Delta G = \Delta G^V - \Delta G^S$$

Para resolver esta equação, algumas simplificações podem ser feitas: podemos assumir que a diferença de entropia entre os rotâmeros **A** e **B** não será afetada pelo meio, e com isso ΔS será igual a zero [Juaristi, 1999]; podemos também considerar somente as diferenças de energia dos dois rotâmeros em cada solvente, sendo que as contribuições para a energia livre devido à energia do ponto zero, as contribuições para os mais altos estados vibracionais, e o termo $P\Delta V$ se cancelam. E com isso podemos trocar $\delta\Delta G$ por $\delta\Delta E$ e conseqüentemente precisaremos calcular somente a variação de $E_A - E_B$ com o solvente. Dois métodos que podem ser utilizados para obter a energia dos rotâmeros são o método estático e o método dinâmico [Abraham, 1974]. Dentre os métodos estáticos, o método da variação do solvente, em RMN é o mais indicado nestes casos.

1.4.1 Método da Variação do Solvente em RMN

Em um experimento estático, a escala de tempo da técnica experimental é tal que a interconversão entre os rotâmeros ocorre durante uma simples medida e que o valor obtido com esta medida é uma quantidade **M**. O valor deste parâmetro **M** é a média ponderada entre os vários rotâmeros. Por exemplo, no equilíbrio entre **A** e **B**, se M_A e M_B são os valores de **M** para os rotâmeros **A** e **B**, e n_A e n_B as correspondentes frações molares, então teremos:

$$M_{obs} = n_A M_A + n_B M_B \quad (3)$$

No método da variação do solvente em RMN, apenas os valores de constante de acoplamento serão considerados, já que o deslocamento químico

apresenta efeito intrínseco com o solvente. Neste caso, no equilíbrio entre **A** e **B**, J_A e J_B são os valores de J para esses rotâmeros. Então, teremos:

$$J_{observado} = n_A J_A + n_B J_B \quad (4)$$

Os valores de J_A e J_B serão utilizados para obter o valor de ΔE para este sistema. O processo comumente usado é obter os valores de J em função da temperatura T ou do solvente. O gráfico de J *versus* T é uma curva de quatro parâmetros desconhecidos ΔE , ΔS , J_A e J_B , sendo usualmente $\Delta S=0$. Com isso tem-se apenas três parâmetros desconhecidos ΔE , J_A e J_B .

Os valores da medida J_{obs} a uma dada temperatura T e em um dado solvente (eq. 1 e 3), podem ser expressos por:

$$J_{obs} = \frac{(J_A + K J_B)}{(1 + K)}$$

onde: $K = \frac{(J_{obs} - J_A)}{(J_B - J_{obs})}$ (5)

Para este equilíbrio nós temos que:

$$n_A = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}}$$

e

$$n_B = \frac{e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}}{1 + e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}} \quad (6)$$

com isso uma função ϕ é formada e é dada por:

$$\phi = \sum (J_{obs} - n_A J_A - n_B J_B)^2 \quad (7)$$

a qual é minimizada computacionalmente pela variação dos valores 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 para cada solvente ou para cada temperatura pela equação 6.

Estes, quando combinados com os valores experimentais de J_{obs} e a equação 4, fornecem os valores de J_A e J_B , os quais, quando introduzidos na equação 7, conduzem ao valor de ϕ . ΔE é variado até que o valor mínimo de ϕ é encontrado, o qual define o melhor valor de J_A e J_B . Estes cálculos são realizados através do programa BESTFIT, que permite obter os valores de J para cada rotâmero individual. Para obter a população destes rotâmeros em solução se faz necessário o cálculo da energia de solvatação que é feito pelo programa MODELS [Abraham, 1974].

Assim, o solvente é variado para conduzir a mudanças na população dos rotâmeros. O método da variação da temperatura em RMN é análogo, entretanto, a vantagem que este método tem sobre o da variação da temperatura é que o efeito da variação da população dos rotâmeros é muito maior com a variação do solvente do que com a temperatura. Assim, se houvesse um tratamento teórico capaz de prever a variação de energia (ΔE) com o solvente, então o método da variação do solvente poderia ser usado igualmente ao método da variação da temperatura para obter a energia dos rotâmeros e os acoplamentos.

Isto originou um desenvolvimento teórico (Teoria do Efeito do Solvente), que prevê um método de cálculo da diferença de energia na fase vapor (E^v) e em algum solvente (E^s) de uma dada constante dielétrica ϵ . Para isso, vários parâmetros calculados e medidos do soluto e a constante dielétrica do solvente são utilizados.

Na prática, o método do solvente e o da temperatura são complementares. Um fator importante a ser considerado é que a variação na população dos rotâmeros é dependente de dois fatores: da mudança do solvente (mudança da constante dielétrica) e da variação da temperatura. Porém, a constante dielétrica do solvente varia com a temperatura, no caso de solventes polares. Assim sendo, no caso de experimentos com variação da temperatura em

solventes polares, a mudança na população dos rotâmeros se deve também a estes dois fatores [Abraham, 1974].

1.4.2 Teoria do Efeito do Solvente, Modelo do Campo de Reação (MODELS)

A descrição mais detalhada desta teoria se encontra no apêndice.

De uma maneira resumida, pode-se dizer que a energia de solvatação de uma molécula é dada pela inclusão dos campos de reação de dipolo e quadrupolo e também por um termo direto dipolo-dipolo para levar em conta a quebra da teoria do campo de reação de Onsager em meio muito polar.

Com essas considerações, a energia de solvatação de uma molécula em um estado A, por exemplo, é a diferença de energia entre a fase vapor (E_A^V) e em algum solvente (E_A^S) de constante dielétrica ϵ , dada pela equação 8:

$$E_A^V - E_A^S = \frac{k_A x}{(1 - lx)} + \frac{3h_A x}{(5 - x)} + bf \left[1 - e^{-bf/16RT} \right] \quad (8)$$

onde $x = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$; $l = 2(n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2)$; n_D é o índice de refração;

T é a temperatura (K). O primeiro termo é devido ao dipolo do soluto ($k_A = \mu_A^2 / a^3$, μ_A é o dipolo do soluto) e o segundo termo é devido ao quadrupolo do soluto ($h_A = q_A^2 / a^5$, q_A é o quadrupolo do soluto) e a é o raio do soluto. O terceiro termo é o termo dipolo-dipolo em meio muito polar, onde $b = 4,30 \left(\frac{a^{3/2}}{r^3} \right) (k + 0,5h)^{1/2}$ e

$f = \left[(\epsilon - 2)(\epsilon + 2) / \epsilon \right]^{1/2}$ para $\epsilon > 2$ e zero para $\epsilon < 2$. O raio do soluto é obtido diretamente do volume molar (V_M) do soluto ($V_M / N = 4\pi a^3 / 3$) onde N é o número

de Avogadro. O volume molar pode ser obtido da densidade do líquido puro, se conhecido, ou diretamente no programa de aditividade de volumes atômicos (MODELS). Similarmente, o índice de refração do soluto pode ser inserido se conhecido ou calculado diretamente de contribuições aditivas.

Para uma molécula em um estado B, uma equação similar é obtida, diferindo somente nos valores de k_B e h_B . Subtraindo as duas equações obtém-se a quantidade requerida experimentalmente

$$\Delta E^v - \Delta E^s = \left[(E_A^v - E_A^s) - (E_B^v - E_B^s) \right].$$

1.5 Cálculos Teóricos de Orbitais Moleculares

Os métodos da estrutura eletrônica empregam as leis da mecânica quântica ao invés das leis da física clássica como base para seus cálculos. Os métodos da estrutura eletrônica podem ser *semi-empíricos* ou *ab initio*. Os métodos *semi-empíricos* usam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os cálculos. Por outro lado, os métodos *ab initio* não utilizam nenhum parâmetro experimental, apenas os valores da velocidade da luz, massa e carga do elétron e dos núcleos e a constante de Planck [Foresman, 1993]. Os cálculos *ab initio* têm sido mais utilizados para compostos simples e fornecem informações a respeito das propriedades moleculares na fase vapor.

Dentre os métodos *ab initio*, o método Hartree-Fock (HF) produz um modelo razoável para um grande número de sistemas moleculares. Porém, a teoria Hartree-Fock tem suas limitações; elas surgem principalmente do fato que esta teoria não inclui um tratamento dos efeitos da correlação eletrônica, ou seja, não leva em consideração as interações entre os elétrons, pois os elétrons, em um sistema molecular, interagem entre si e tendem a se permanecer afastados.

Para suprir esta limitação, um grande número de métodos tem sido desenvolvidos, os quais incluem alguns efeitos de correlação eletrônica. Dentre

eles, podemos destacar o método MP2 (teoria de perturbação de segunda ordem Möller-Plesset), o qual contabiliza as interações instantâneas dos pares de elétrons com spins opostos [Foresman, 1993]. Portanto, cálculos com teoria MP2 ou outros métodos que levam em consideração as correlações eletrônicas fornecem resultados mais precisos, principalmente em se tratando da geometria molecular e energias, pois há uma diferença considerável nas geometrias obtidas para uma determinada molécula quando se faz uso da teoria HF e quando se utiliza a teoria MP2. Porém, a teoria MP2 necessita de recursos computacionais mais sofisticados, pois seu cálculo é mais complexo e requer um tempo maior de máquina.

Recentemente, uma terceira classe de métodos da estrutura eletrônica, os métodos da teoria do funcional de densidade (DFT) têm sido amplamente empregados. Estes métodos são similares aos métodos *ab initio* em muitos aspectos. O melhor método DFT alcança melhor precisão do que a teoria HF com somente um modesto aumento de custo (tempo de processamento), porém muito menos do que o MP2. Os métodos DFT também incluem alguns dos efeitos de correlação eletrônica muito menos dispendiosos do que os métodos de correlação tradicionais.

Com isso, os métodos DFT, mais especificamente o método Becke3LYP, fornecem geometrias iguais ou melhores do que o método MP2, pois esta teoria necessita de menos recursos computacionais e portanto conjuntos de bases mais sofisticados podem ser empregados [Foresman, 1993].

No caso de moléculas simples, os cálculos *ab initio* e DFT são os que têm sido mais utilizados e fornecem informações a respeito das diferenças de energia entre os conformeros mais estáveis, os momentos de dipolo e as geometrias de cada possível conformero na fase vapor [Foresman, 1993; Frisch, 1998]. Para moléculas com átomos de estrutura eletrônica mais complexa, como é o caso do iodo, o método mais adequado é o método da coordenada geradora ("GCM") [Giordan, 1997]. Eles têm sido utilizados nos estudos de equilíbrios

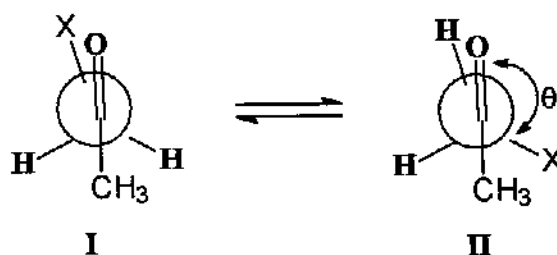
Introdução

conformacionais em nosso laboratório com resultados bastante satisfatórios [Abraham, 1996; Abraham, 1999; Tormena, 2000].

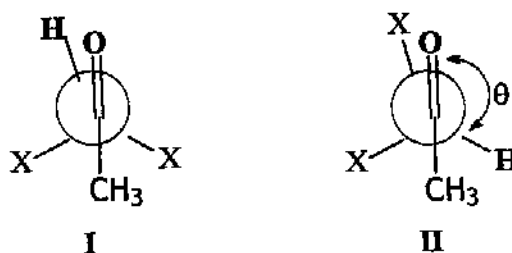
2 OBJETIVOS

Determinar o equilíbrio conformacional de acetonas heterossustituídas, para as quais ainda não existe uma metodologia para o seu estudo pela espectroscopia de RMN, utilizando as constantes de acoplamento $^nJ_{CH}$.

Nas discussões que se seguem, a convenção para nomear os conformeros é a que está sendo usada nas publicações mais recentes.



Isomerismo Conformacional [*cis* (**I**) e *gauche* (**II**), estereoquímica de X em relação a CO] em Acetonas α -Mono-heterossustituídas (X = Cl, Br, I, OMe, NMe₂ e OH)



Isomerismo Conformacional [*cis* (**I**) e *gauche* (**II**), estereoquímica de H em relação a CO] em Acetonas 1,1-Di-halosustituídas (X = Cl e Br)

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Utilizou-se espectrômetros de RMN Varian Gemini 300 e Varian INOVA 500, equipamento GC/MS Shimadzu QP5000, e espectrômetro de infravermelho BOMEM MB100.

3.2 Síntese dos compostos

Cloroacetona:

Utilizou-se cloroacetona de procedência comercial (Aldrich), previamente destilada com coluna vigreux a 120°C.

RMN de ^1H (líquido puro, 500 MHz) (anexo 1): δ 4,69 (2H, s); 2,60 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 125 MHz) (anexo 2): δ 201,17 (C=O); 50,60 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$, $^1\text{J}_{\text{CH}}=149,4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=2,1$ Hz); 27,85 (CH_3 , $^1\text{J}_{\text{CH}}=128,4$ Hz).

Bromoacetona [Levene, 1930]:

Em um balão de duas bocas de 125 mL, equipado com funil de adição, condensador de refluxo, chapa de agitação e banho de gelo, adicionou-se 11,9 g (0,20 mol) de acetona (Vetec) e 60 mL de éter (Vetec). Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se lentamente 31,2 g (0,20 mol) de bromo (Aldrich). Após o término da adição deixou-se a mistura reacional sob agitação por 30 min. Decorrido esse tempo, fez-se uma extração com éter (3 x 20 mL), secou-se com sulfato de magnésio e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O produto foi destilado em coluna vigreux, a 65-70°C/48 mmHg, obtendo-se 6,6 g (24,1%) de um líquido incolor que rapidamente se tornou marrom. A análise desse líquido em um equipamento GC/MS comprovou ser a bromoacetona.

RMN de ^1H (líquido puro, 300 MHz) (anexo 3): δ 4,18 (2H, s); 2,34 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 75 MHz) (anexo 4): δ 201,03 (C=O); 37,91 ($\text{CH}_2\text{-Br}$, $^1J_{\text{CH}}=151,0$ Hz, $^3J_{\text{CH}}=1,9$ Hz); 28,54 (CH_3 , $^1J_{\text{CH}}=128,4$ Hz).

Iodoacetona [Roedig, 1960]:

Em um balão de três bocas de 100mL, equipado com funil de adição, condensador de refluxo, adicionou-se 34,86 g (0,21 mol) de KI (Aldrich) e 15 mL de acetona (Vetec). Em seguida, adicionou-se lentamente 17,43 g (0,19 mol) de cloroacetona (Aldrich), mantendo-se a reação a temperatura ambiente, sob forte agitação, durante 4 horas. Removeu-se o sal formado usando um funil de Buchner e o solvente foi evaporado à vácuo. Obteve-se 8,0 g (22,8%) de um líquido marrom e a sua análise em um equipamento GC/MS comprovou ser a iodoacetona.

RMN de ^1H (líquido puro, 500 MHz) (anexo 5): δ 3,57 (2H, s); 2,00 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 125 MHz) (anexo 6): δ 201,43 (C=O); 10,54 ($\text{CH}_2\text{-I}$, $^1J_{\text{CH}}=151,0$ Hz, $^3J_{\text{CH}}=1,8$ Hz); 27,43 (CH_3 , $^1J_{\text{CH}}=128,6$ Hz).

Hidroxiacetona

Este composto é de procedência comercial, e foi utilizado sem nenhuma purificação adicional.

RMN de ^1H (líquido puro, 500 MHz) (anexo 7): δ 4,93 (1H, s) 4,68 (2H, s); 2,55 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 125 MHz) (anexo 8): δ 210,07 (C=O); 68,66 (CH_2 , $^1J_{\text{CH}}=141,8$ Hz, $^3J_{\text{CH}}=2,1$ Hz); 25,43 (CH_3 , $^1J_{\text{CH}}=127,8$ Hz).

N,N-dimetilaminoacetona

Este composto também é comercial, e foi usado tal qual.

RMN de ^1H (líquido puro, 300 MHz) (anexo 9): δ 3,71 (2H, s); 2,88 (6H, s); 2,75 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 75 MHz) (anexo 10): δ 206,23 (C=O); 70,04 (CH_2 , $^1\text{J}_{\text{CH}}=130,7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=1,4$ Hz); 46,08 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^1\text{J}_{\text{CH}}=132,4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=5,0$ Hz); 27,57 (CH_3 , $^1\text{J}_{\text{CH}}=126,8$ Hz).

Metoxiacetona

Este composto foi sintetizado pela oxidação de 1-metoxi-2-propanol com óxido de cromo VI, em meio ácido e em acetona, pelo procedimento descrito a seguir.

Obtenção do 1-metoxi-2-propanol [Reeve, 1950]:

Em um reator Parr, colocou-se 48 mL (41,3g, 0,71 mol) de óxido de propileno (Acros) e uma solução gelada de metóxido de sódio em metanol, previamente preparada a partir de 1,7 g (0,074 mol) de sódio e 35 mL de metanol. O reator foi aquecido a aproximadamente 100 °C por 4 horas, e após esse período, a mistura reacional foi transferida para um béquer de 500 mL e neutralizada com uma solução 10% (v/v) de ácido clorídrico. O pH foi ajustado a 7 com uma solução saturada de bicarbonato de sódio. Destilou-se com uma coluna Vigreux, recolhendo-se o destilado com p.e. de 112-115 °C (21,0 g, 33%). A análise desta fração por GC-MS indicou ser o 1-metoxi-2-propanol.

Síntese da metoxiacetona [Furniss, 1978]:

Inicialmente, preparou-se o reagente oxidante, adicionando-se 13,4 g de óxido de cromo VI a 30 mL de água e acrescentando-se 12 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Em um balão de três bocas de 500 mL, equipado com condensador de bolas, termômetro, funil de adição e barra magnética, colocou-se 9,0 g (0,1 mol) de 1-metoxi-2-propanol em 175 mL de acetona tratada. Adicionou-se, gota a gota,

o reagente oxidante até que a cor avermelhada do mesmo não desaparecesse, tendo sido necessário o uso de cerca de 8 mL adicionais do oxidante, que foi preparado conforme descrito acima. A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente durante um dia, e após esse período, adicionou-se 8 mL de álcool isopropílico para destruir o excesso de oxidante, até que a solução adquirisse uma coloração verde escura, própria dos íons Cr^{3+} . A mistura reacional foi transferida para um balão de uma boca, e destilou-se com uma coluna Vigreux uma fração de p.e. 110-114 °C (4,2 g, 48%), que a análise por GC-MS mostrou ser a metoxiacetona.

RMN de ^1H (líquido puro, 300 MHz) (anexo 11): δ 4,71 (2H, s); 4,03 (3H, s); 2,77 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 75 MHz) (anexo 12): δ 206,81 (C=O); 77,93 (CH_2 , $^1J_{\text{CH}}=140,3$ Hz, $^3J_{\text{CHOMe}}=5,1$ Hz, $^3J_{\text{CHMe}}=1,7$ Hz); 59,03 (OCH_3 , $^1J_{\text{CH}}=141,1$ Hz, $^3J_{\text{CH}}=4,7$ Hz); 26,13 (CH_3 , $^1J_{\text{CH}}=127,3$ Hz).

1,1-Dicloroacetona

Este composto também é comercial (Aldrich), e foi usado após destilação com coluna Vigreux (p.e. 115-118 °C).

RMN de ^1H (líquido puro, 500 MHz) (anexo 13): δ 6,22 (1H, s); 2,59 (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 125 MHz) (anexo 14): δ 194,57 (C=O, $^2J_{\text{CHMe}}=6,4$ Hz, $^2J_{\text{CHCH}}=1,6$ Hz); 70,53 (CH, $^1J_{\text{CHCH}}=180,8$ Hz, $^3J_{\text{CHMe}}=1,7$ Hz); 23,12 (CH_3 , $^1J_{\text{CHMe}}=126,8$ Hz, $^3J_{\text{CHCH}}=0,7$ Hz).

1,1-Dibromoacetona [Cox, 1972]

A dibromoacetona pode ser obtida como um subproduto na síntese da bromoacetona, com a bromação de acetona em éter.

Síntese da bromoacetona [Levene, 1930]:

Em um balão de duas bocas de 125 mL, equipado com funil de adição, condensador de refluxo, chapa de agitação e banho de gelo, adicionou-se 11,9 g (0,20 mol) de acetona (Vetec) e 60 mL de éter (Vetec). Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se lentamente 31,2 g (0,20 mol) de bromo (Aldrich). Após o término da adição deixou-se a mistura reacional sob agitação por 30 min. Decorrido esse tempo, fez-se uma extração com éter (3 x 20 mL), secou-se com sulfato de magnésio, e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O produto foi destilado em coluna vigreux.

Na 1ª tentativa, obteve-se duas frações, a primeira, um líquido incolor que rapidamente se tornou marrom, foi obtida a 67-70°C/50 mmHg, e a segunda, um líquido marrom escuro, foi obtida a 130-135°C/30 mmHg. A análise por GC/MS (Shimadzu QP5000) confirmou a identidade da primeira fração como sendo a bromoacetona, no entanto, a segunda fração se mostrou impossível de ser caracterizada, tendo vários picos de M/Z não condizentes com a estrutura da dibromoacetona.

Na 2ª tentativa, repetiu-se o mesmo procedimento, mas desta vez usando menor pressão na destilação. A bromoacetona foi obtida a 66-68°C/48 mmHg, e devidamente caracterizada por GC/MS. Uma segunda fração foi também obtida, a 95-100°C/5 mmHg, mas a análise por GC/MS indicou o mesmo problema obtido anteriormente, ou seja, fragmentos de razão massa/carga que não correspondem à dibromoacetona.

Na 3ª tentativa, realizou-se a síntese da bromoacetona pelo mesmo procedimento, destilando-a a 65-67°C/48 mmHg, onde se obteve 6,8 g do produto (25% de rendimento). Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com funil de adição, condensador de refluxo, chapa de agitação e banho de gelo, adicionou-se os 6,8 g (0,05 mol) de bromoacetona sintetizados e 35 mL de éter (Vetec). Em

seguida, sob forte agitação, adicionou-se lentamente 7,8 g (0,05 mol) de bromo (Aldrich). Após o término da adição, deixou-se a mistura reacional sob agitação pelo tempo necessário até que não fosse mais possível verificar a saída de uma fumaça branca, indicando que todo o HBr gasoso formado durante a reação tivesse saído. Decorrido esse tempo, fez-se uma extração com éter (3 x 20 mL), secou-se com sulfato de magnésio, e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O produto, um líquido incolor, foi destilado em coluna vigreux a 130-135°C/30 mmHg, mas rapidamente se tornou marrom escuro. Obteve-se 3,2 g do produto (30% de rendimento), que a análise por GC-MS comprovou ser a dibromoacetona.

3.3 Espectros de RMN

Os espectros de RMN foram obtidos em solventes de diferentes polaridades, sendo eles CCl₄, CDCl₃, CD₂Cl₂, acetona-d₆, CD₃CN, DMSO e o líquido puro (utilizando um tubo de inserção com CDCl₃). Em todos os casos, utilizou-se TMS como referência e o sinal do deutério do solvente como trava. Os espectros foram obtidos nas seguintes condições:

- Espectros de RMN de ¹H a 300,07 MHz

sw = 2500 Hz

lb = 0 Hz

fn = 128k

resolução = 0,04 Hz/ponto

- Espectros de RMN de ¹³C acoplados a 75,45 MHz

sw = 18000 Hz

lb = 0,1 Hz

fn = 256k

resolução = 0,1 Hz/ponto

As amostras para os espectros de ¹H e ¹³C foram preparadas pesando-se cerca de 50 mg do composto, que foi então dissolvido em 0,7 mL de solvente.

Todas as amostras foram filtradas antes da aquisição dos espectros, a fim de se retirar partículas sólidas para obter uma melhor homogeneidade.

3.4 Espectros no Infravermelho

Os espectros no infravermelho também foram obtidos em solventes previamente secos de diferentes polaridades (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , éter, CH_3CN). Para tanto, amostras de concentração 0,02 mol/L foram preparadas e analisadas em um espectrômetro Bomem MB100 utilizando cela de NaCl com espaçador de 0,5 mm, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} e 64 scans. Os espectros foram deconvoluídos usando-se o programa Origin, com uma função lorentziana.

3.5 Cálculos teóricos

Os cálculos com a teoria do funcional de densidade (DFT) foram realizados com o programa GAUSSIAN 98 [Frisch, 1998], utilizando os computadores disponíveis para cálculo no laboratório (4 computadores Pentium 4 HT, 3,2 GHz, 2,0 Gb de RAM e 2 computadores Pentium 4 HT, 2,8 GHz, 2,0 Gb de RAM). As superfícies de energia potencial, bem como as geometrias dos rotâmeros mais estáveis foram calculadas utilizando o funcional Becke3LYP com diferentes conjuntos de bases.

O conjunto de funções de base utilizadas para a realização dos cálculos apresenta funções de polarização (d,p). Neste caso, são adicionadas funções d para os átomos pesados e p para os hidrogênios. Foram utilizadas também funções difusas (+ ou ++), que permitem que os elétrons ocupem uma região maior do espaço [Foresman, 1993]. Cálculos vibracionais foram realizados para se obter a energia do ponto zero (ZPE) [Scott, 1996].

As superfícies de energia potencial foram obtidas variando um ângulo diedro, geralmente o ângulo X-C-C=O de 0 a 180° de 10 em 10°. Em cada passo,

Parte Experimental

a geometria da molécula foi otimizada e um gráfico de energia em função do ângulo diedro foi construído.

Os parâmetros necessários para os cálculos da energia de solvatação foram obtidos através do programa MODELS [Abraham, 1974] utilizando a geometria otimizada pelo GAUSSIAN. Esses parâmetros são k (função do momento de dipolo), h (função do momento de quadrupolo) e l (função do índice de refração do composto). Os melhores valores para os acoplamentos para cada rotâmero individual, bem como a diferença de energia experimental na fase vapor foram obtidos através do programa BESTFIT [Abraham, 1974], utilizando os valores dos acoplamentos experimentais. Estes cálculos foram realizados em um microcomputador Athlon 800 MHz no ambiente DOS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cloroacetona

Construiu-se primeiramente o gráfico da superfície de energia potencial da cloroacetona (Figura 4) a partir de cálculos B3LYP/6-31g(d,p), com o intuito de se encontrar os rotâmeros mais estáveis. Dois rotâmeros mais estáveis são observados: o *cis* e o *gauche*.

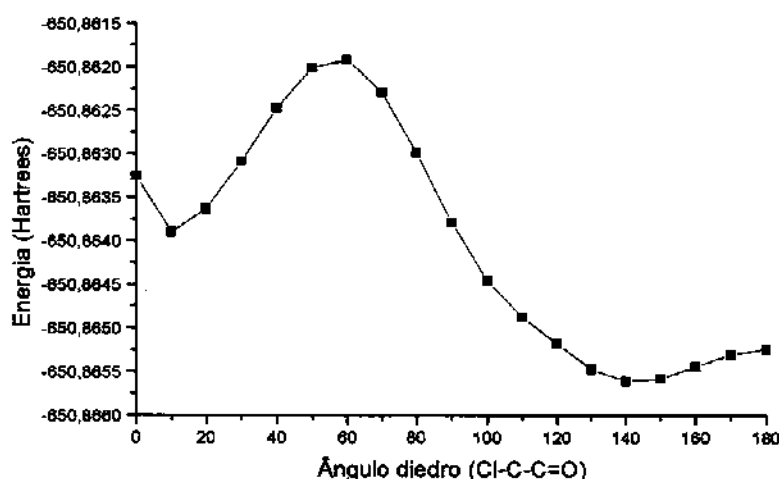


Figura 4: Superfície de energia potencial da cloroacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).

As geometrias e as energias dos rotâmeros *cis* e *gauche* da cloroacetona foram então otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p) e cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE) foram obtidos. As energias e as geometrias obtidas estão listadas na Tabela 2 e a representação espacial dos átomos é dada na Figura 5.

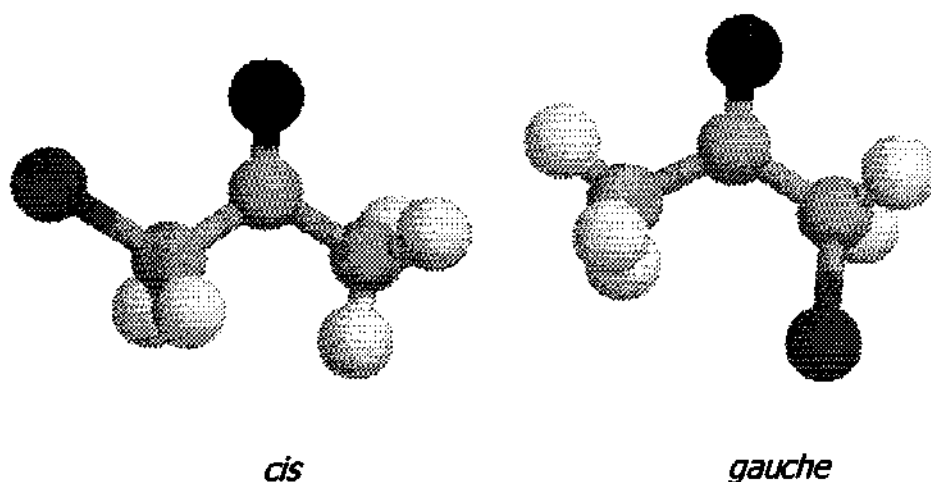


Figura 5. Rotâmeros *cis* e *gauche* da cloroacetona.

Tabela 2. Geometrias e energias calculadas para a cloroacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis	Gauche
$r(\text{C}=\text{O})^a$	1,204	1,210
$r(\text{C}-\text{C})$	1,521	1,506
$r(\text{C}-\text{C}_{\text{Me}})$	1,526	1,531
$r(\text{C}-\text{Cl})$	1,789	1,811
$r(\text{C}-\text{H})^b$	1,092	1,091
$\angle(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	122,2	123,1
$\angle(\text{Cl}-\text{C}-\text{C})$	114,3	115,5
$\angle(\text{H}-\text{C}-\text{C})^b$	109,8	109,5
$\phi(\text{Cl}-\text{C}-\text{C}=\text{O})$	0,00	155,13
Energia (Hartrees)	-652,75823	-652,760408
Energia relativa (kcal mol^{-1})	1,36	0,00
Momento de dipolo (Debye)	4,19	1,47

a- angstroms; b- valores médios

Após essa etapa, as geometrias dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Tabela 2) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 3) para se obter a energia de solvatação para a cloroacetona.

Tabela 3. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação para a cloroacetona.

Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n_D	V_M	I
cis	4,01	7,9804	0,2556	1,4327	80,664	0,5194
gauche	1,25	0,9822	6,4671			

Foram obtidos vários espectros de RMN de ¹H e ¹³C acoplado para a cloroacetona em diferentes solventes (Tabelas 4 e 5).

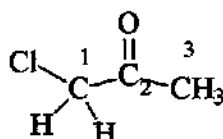
Tabela 4. Deslocamentos químicos (ppm) para a cloroacetona.

Solvente	δ H ₁	δ H ₃	δ C ₁ *	δ C ₂	δ C ₃
CCl ₄	3,93	2,28	48,72	199,17	27,28
CDCl ₃	3,98	2,25	49,46	201,08	27,76
CD ₂ Cl ₂	4,14	2,26	49,28	200,08	27,09
Acetona-d ₆	4,37	2,24	49,40	199,64	26,63
CD ₃ CN	4,28	2,19	50,14	200,25	27,19
DMSO-d ₆	4,50	2,17	49,56	200,08	26,98
líq. puro	4,69	2,60	50,60	201,17	27,85

*- CH₂-Cl

Tabela 5. Constantes de acoplamento (Hz) para a cloroacetona.

Solvente	ε	$^1J_{CH}^*$	$^1J_{CH}$	$^3J_{CH}^*$	$^2J_{CH_2}$	$^2J_{CH_3}$
CCl ₄	2,24	149,3	128,4	1,5		
CDCl ₃	4,8	148,9	128,6	1,8	4,0	6,1
CD ₂ Cl ₂	8,9	149,0	128,5	1,9	3,8	6,2
Acetona-d ₆	20,7	149,8	128,4	2,1	4,0	6,2
CD ₃ CN	37,5	149,3	128,3	2,2	3,9	6,0
DMSO-d ₆	46,7	150,4	128,6	2,3	3,1	6,2
Líqu. puro		149,4	128,4	2,1	4,1	6,4

*- CH₂-Cl

O uso de constantes de acoplamento no estudo de isomerismo rotacional já se encontra bem estabelecido em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo [Abraham, 1996; Abraham, 1999; Tormena, 2000], onde as constantes $^4J_{HF}$, $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ de compostos contendo átomos de flúor foram analisadas.

Para acetonas α -substituídas, a constante $^1J_{CH}$ não pode ser utilizada, pois seu valor não depende da conformação do composto uma vez que não mostrou variação progressiva com a polaridade dos solventes utilizados; o que não é o caso da constante $^3J_{CH}$ (Tabela 5). Observou-se que o acoplamento $^3J_{CH}$ apresenta um pequeno aumento com o aumento da polaridade do solvente, o que indica que o rotâmero *cis* (de maior polaridade) possui constante de acoplamento maior que o *gauche*. Esta pequena variação nos acoplamentos é devido principalmente a uma maior estabilidade de um dos rotâmeros em relação ao outro em solvente de

baixa e média polaridade, como pode ser observado analisando os estiramentos do grupo carbonila nos espectros no infravermelho (Figura 6).

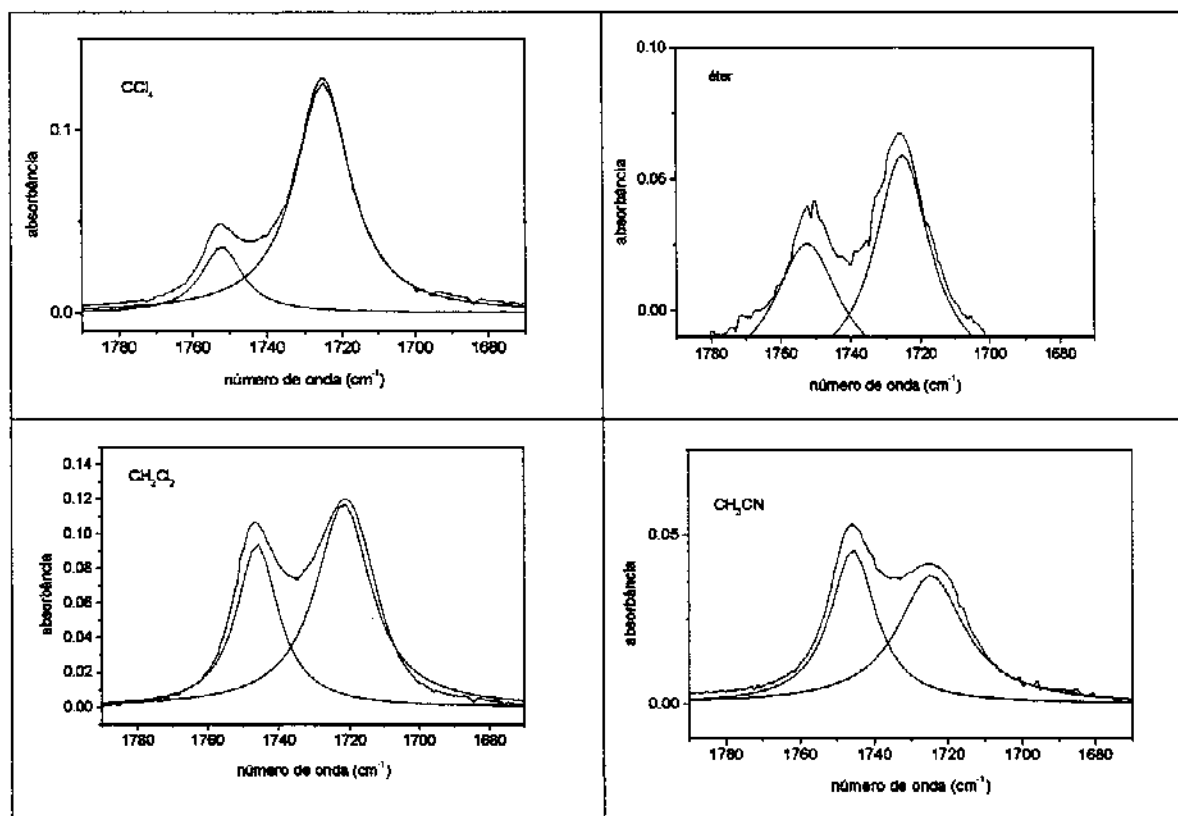


Figura 6. Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a cloroacetona em diferentes solventes.

Nos solventes apolares, observa-se a predominância do rotâmero *gauche*, cuja banda está em frequências menores. Já em acetonitrila, o rotâmero *cis* (maior frequência) apresenta uma maior população em relação ao *gauche*.

Os resultados dos cálculos DFT com o programa GAUSSIAN 98 também mostraram a presença de dois rotâmeros estáveis na fase vapor: o *cis* e o *gauche*.

Quando os valores dos acoplamentos $^3J_{CH}$ em diferentes solventes são introduzidos no programa BESTFIT [Abraham, 1974], obtém-se os melhores valores de $^3J_{CH}$ para os rotâmeros individuais, que são $^3J_{CH(cis)} = 2,4$ Hz e $^3J_{CH(gauche)} = 1,4$ Hz, assim como a diferença de energia na fase vapor, $\Delta E^V = 1,70$ kcal mol⁻¹. Estes valores quando empregados na Equação 7, fornecem os valores de $^3J_{CH}$ calculados e as diferenças de energia em solução (Tabela 6).

$$J_{obs} = n_{cis}J_{cis} + n_{gauche}J_{gauche}$$

$$n_{cis} + n_{gauche} = 1$$

$$\frac{n_{gauche}}{n_{cis}} = 2e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}$$

$$\Delta E = E_{cis} - E_{gauche} \quad (7)$$

Tabela 6. Diferenças de energia (kcal mol⁻¹), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a cloroacetona.

Solvente	$E_{cis} - E_{gauche}$	$^3J_{CH}$ calc.	$^3J_{CH}$ obs.	% cis	% gauche
CCl ₄	0,76	1,5	1,5	10,3	89,7
CDCl ₃	0,00	1,7	1,8	39,9	60,1
CD ₂ Cl ₂	-0,47	1,9	1,9	49,8	50,2
Acetona-d ₆	-0,93	2,1	2,1	69,6	30,4
CD ₃ CN	-1,27	2,2	2,2	79,4	20,6
DMSO-d ₆	-1,40	2,3	2,3	89,3	10,7
líq. puro	-0,95	2,1	2,1	69,6	30,4

Para a cloroacetona, os dados de RMN juntamente com os espectros no IV nos permitem concluir que o equilíbrio acontece entre os rotâmeros *cis* e *gauche*, com uma diferença de energia na fase vapor de $1,70 \text{ kcal mol}^{-1}$, obtida através da teoria do efeito de solvente, que apresenta uma boa concordância com aquela calculada com o método B3LYP/6-311++g(d,p), que é de $1,36 \text{ kcal mol}^{-1}$. O valor relatado por Durig [Durig, 1991] foi de $1,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ para cálculos com MP2/6-31G*.

Com os cálculos de efeito de solvente usando a teoria de Onsager (Tabela 7), observa-se que há inversão da população dos rotâmeros com a variação da polaridade do solvente somente a partir de DMSO. O aumento da polaridade do solvente favorece a forma mais polar (*cis*), que se torna cada vez mais abundante. Esse tipo de cálculo, feito pelo programa GAUSSIAN 98 a partir das geometrias previamente otimizadas dos rotâmeros, permite verificar a energia relativa entre os conformeros com o efeito dos vários solventes, e também a razão molar entre os mesmos, pela equação (1), onde *A* é o conformero mais estável e *B* é o menos estável. Valores encontrados na literatura [Guerrero, 1983] (Tabela 1), utilizando a espectroscopia no infravermelho, mostram que há predominância da forma *gauche* pelo menos até o clorofórmio, em concordância qualitativa.

Tabela 7. Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a cloroacetona.

	Energia relativa		n_B/n_A
	<i>Cis</i>	<i>gauche</i>	
			<i>cis/gauche*</i>
CCl_4	0,66	0,00	0,16
CHCl_3	0,14	0,00	0,40
			<i>gauche/cis</i>
CH_2Cl_2	0,00	0,15	2,00
Acetona	0,00	0,33	1,15
Acetonitrila	0,00	0,37	1,06
Nitrometano	0,00	0,39	1,03
DMSO	0,00	0,43	0,98

*- A coluna n_B/n_A está dividida em suas sub-colunas, porque os cálculos são diferentes quando o conformero mais estável for o *cis* de quando for o *gauche*, pois existem duas formas *gauche* equivalentes.

Comparando-se os resultados obtidos pelo programa BESTFIT e pelos cálculos do efeito do solvente (Tabela 8) para a cloroacetona, verifica-se que ambos mostram que há aumento da população do rotâmero *cis* com o aumento da polaridade do solvente. No entanto, os cálculos de efeito de solvente indicam que o aumento na quantidade da forma *cis* fica estagnado a partir da acetona, com inversão da população dos rotâmeros a partir de DMSO (onde *cis* se torna mais abundante que *gauche*), o que não ocorre com os dados obtidos pelo BESTFIT, onde há inversão da população dos rotâmeros já desde a acetona. Essa tendência também foi verificada nos espectros no infravermelho, sendo que a inversão de população ocorria com a acetonitrila.

Tabela 8: Populações dos rotâmeros mais estáveis da cloroacetona.

	Bestfit		Efeito do solvente	
	%cis	%gauche	%cis	%gauche
CCl ₄	10,3	89,7	13,8	86,2
CHCl ₃	39,9	60,1	28,6	71,4
CH ₂ Cl ₂	49,8	50,2	33,3	66,7
Acetona	69,6	30,4	46,5	53,5
Acetonitrila	79,4	20,6	48,5	51,5
Nitrometano	—	—	49,3	50,7
DMSO	89,3	10,7	50,5	49,5

Cálculos preliminares de constante de acoplamento usando o programa DALTON para a cloroacetona levaram ao valor calculado para a constante utilizada nos cálculos teóricos com o programa BESTFIT ($^3J_{CH}$) na forma *cis*, como sendo de 2,18 Hz. O valor de $^3J_{CH(ds)}$ intrínseco, relatado nas páginas anteriores, é de 2,4 Hz. Essa boa concordância inicial entre os valores obtidos leva a crer que o mesmo ocorrerá para as outras moléculas estudadas.

4.2 Bromoacetona

A superfície de energia potencial da bromoacetona (Figura 7) é similar à da cloroacetona no sentido de existirem os mesmos dois rotâmeros mais estáveis: *cis* e *gauche*.

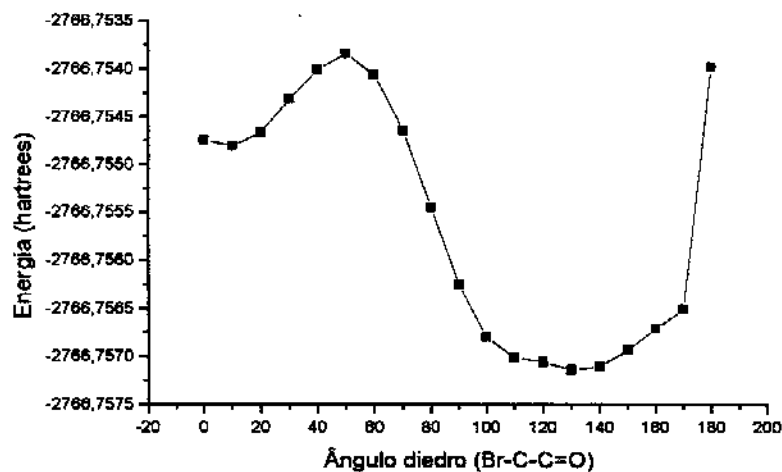


Figura 7: Superfície de energia potencial da bromoacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).

Analogamente ao caso da cloroacetona, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis da bromoacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p), estando os valores obtidos listados na Tabela 9 e as geometrias otimizadas representadas na Figura 8.

Tabela 9. Geometrias e energias calculadas para a bromoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis	Gauche
$r(\text{C=O})^a$	1,204	1,210
$r(\text{C-C})$	1,522	1,510
$r(\text{C-C}_{\text{Me}})$	1,524	1,523
$r(\text{C-Br})$	1,951	1,977
$r(\text{C-H})^b$	1,092	1,090
$\angle(\text{C-C=O})$	124,0	118,4
$\angle(\text{Br-C-C})$	114,7	113,6
$\angle(\text{H-C-C})^b$	110,0	110,0
$\phi(\text{Br-C-C=O})$	0,00	132,45
Energia (Hartrees)	-2766,680464	-2766,682712
Energia relativa (kcal mol^{-1})	1,4	0,0
Momento de dipolo (Debye)	4,07	2,07

^a- angstroms; ^b- valores médios

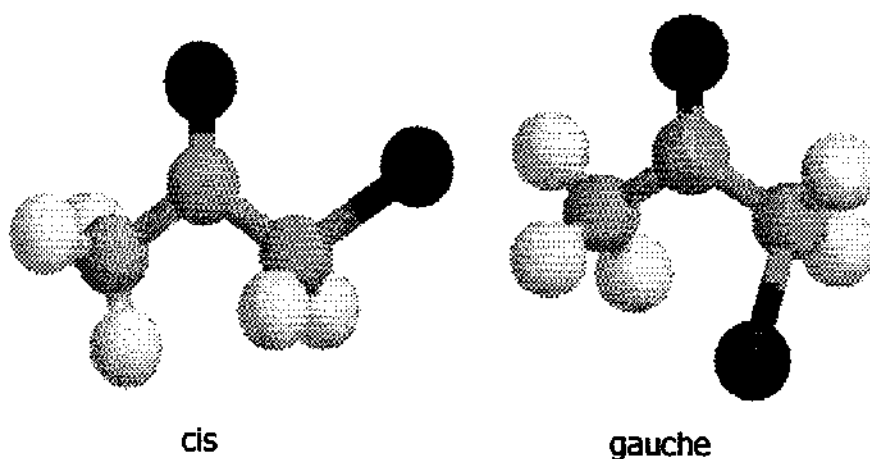


Figura 8. Rotâmeros *cis* e *gauche* da bromoacetona.

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da bromoacetona (Tabela 10) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *gauche*.

Tabela 10. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação para a bromoacetona.

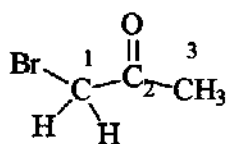
Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n_D	V_M	I
cis	3,95	6,6577	0,2796	1,4722	85,144	0,5602
gauche	1,88	1,5054	4,6564			

Foram obtidos também vários espectros de RMN de ¹H e ¹³C acoplado para a bromoacetona em diferentes solventes (Tabela 11). Neste caso, não foi possível observar os acoplamentos ²J_{CH₂} e ²J_{CH₃}, pois o sinal do carbono carbonílico não estava muito bem resolvido.

Não foi possível obter espectros usando DMSO como solvente devido à cristalização da amostra quando em contato com o mesmo. Isso ocorreu provavelmente devido à formação de um sal de oxossulfônio do DMSO com a bromoacetona, o que levou à formação de um cristal de coloração amarelada. Também não foi possível utilizar acetona deuterada como solvente, pois houve troca do deutério por hidrogênio durante o equilíbrio ceto-enólico da mesma. Desta forma, utilizou-se acetona normal com capilar de D₂O para lock.

Tabela 11. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a bromoacetona.

Solvente	δH_1	δH_3	δC_1^*	δC_2	δC_3	$^1J_{CH}^*$	$^1J_{CH}$	$^3J_{CH}^*$
CCl ₄	3,67	2,23	34,76	197,64	27,12	150,4	127,8	1,6
CDCl ₃	3,91	2,37	34,95	199,29	27,16	150,7	128,3	1,7
CD ₂ Cl ₂	3,94	2,32	35,65	199,30	27,23	150,3	128,4	1,8
Acetona	—	—	36,60	198,90	27,01	150,8	128,0	1,8
CD ₃ CN	4,08	2,25	37,78	200,43	27,97	150,8	128,2	2,0
DMSO-d ₆	—	—	—	—	—	—	—	—
líq. puro	4,18	2,34	37,91	201,03	28,54	151,0	128,4	1,9

* - CH₂-Br

Uma análise das constantes $^3J_{CH}$ nos mostra que elas são praticamente idênticas às constantes da cloroacetona. Esta constatação, aliada ao fato da diferença de energia ser a mesma para ambos os compostos, e dos mesmos rotâmeros serem os mais estáveis, leva a crer que eles apresentam o mesmo comportamento conformacional nos diferentes solventes, assim como constantes de acoplamentos intrínsecas idênticas.

Os espectros no infravermelho (Figura 9) mostram um comportamento similar ao da cloroacetona, onde o rotâmero apolar (*gauche*, menor frequência) é predominante nos solventes apolares, enquanto que o rotâmero *cis* (mais polar, maior frequência) predomina em acetonitrila, que é mais polar.

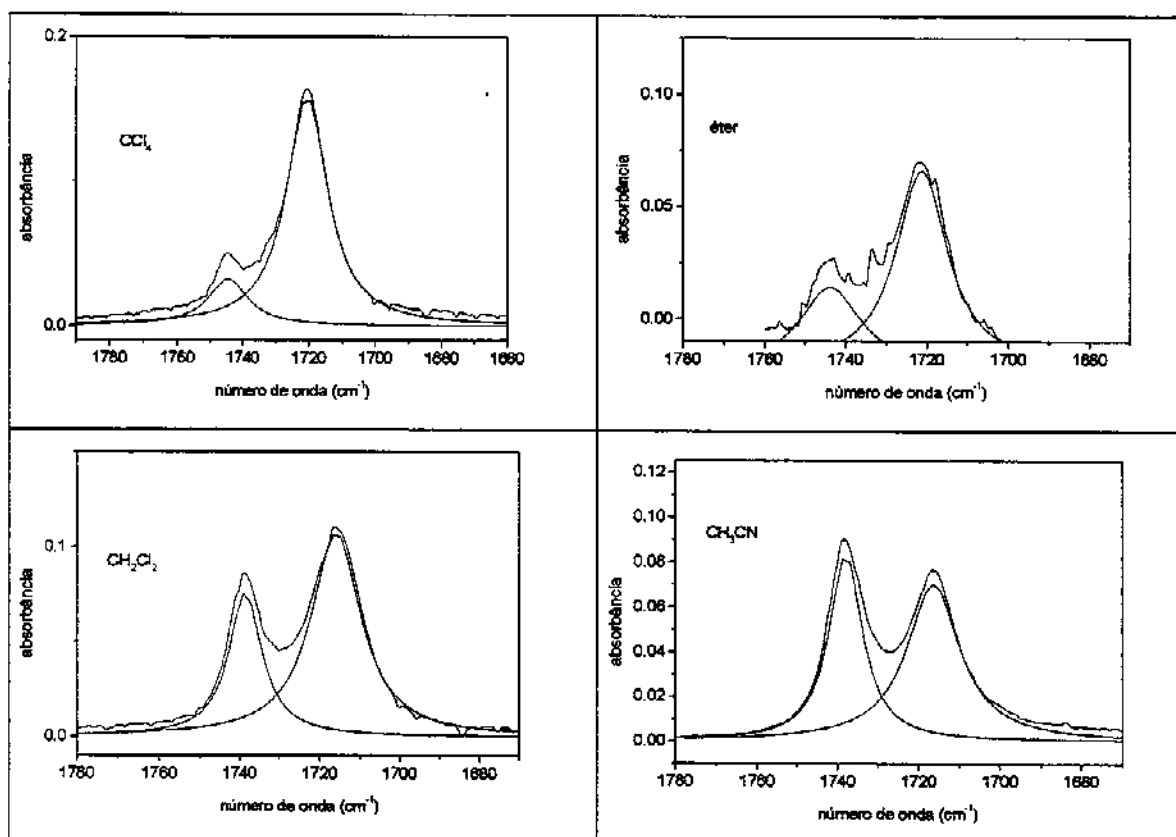


Figura 9. Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a bromoacetona em diferentes solventes.

Obteve-se os melhores valores das constantes $^3J_{CH}$ para os rotâmeros individuais pelo programa BESTFIT, fazendo uso das constantes experimentais e dos parâmetros obtidos do programa MODELS. Os valores obtidos foram $^3J_{CH(cis)} = 2,3$ Hz e $^3J_{CH(gauche)} = 1,5$ Hz e a diferença de energia na fase vapor foi de $1,80$ kcal mol⁻¹. Os valores das constantes de acoplamento calculadas, as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros estão apresentados na Tabela 12. A tendência da população calculada dos rotâmeros variar conforme o solvente também foi observada nos espectros no infravermelho (Figura 9).

Tabela 12. Diferenças de energia (kcal mol^{-1}), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a bromoacetona.

Solvente	$E_{\text{cis}}-E_{\text{gauche}}$	$^3J_{\text{CH}}$ calc.	$^3J_{\text{CH}}$ obs.	% cis	% gauche
CCl_4	0,90	1,6	1,6	9,4	90,6
CDCl_3	0,40	1,7	1,7	22,3	77,7
CD_2Cl_2	0,06	1,8	1,8	35,2	64,8
Acetona- d_6	-0,30	1,9	1,8	35,2	64,8
CD_3CN	-0,54	2,0	2,0	61,0	39,0
DMSO- d_6	—	—	—	—	—
líq. puro	-0,37	1,9	1,9	48,1	51,9

Assim como para a cloroacetona, os valores obtidos através dos cálculos teóricos se mostraram muito parecidos com os obtidos experimentalmente, sendo a diferença de energia na fase vapor de $1,80 \text{ kcal mol}^{-1}$, e aquela calculada com o método B3LYP/6-311++g(d,p), de $1,40 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto o valor da literatura é de $0,504 \text{ kcal mol}^{-1}$ [Durig, 1992] para cálculos HF/4-31G*/MIDI-4*. É interessante notar que tanto no caso da cloroacetona como no da bromoacetona os cálculos anteriores [Durig, 1991; Durig, 1992] subestimaram as diferenças de energia entre os dois conformeros, obtendo $1,04$ e $0,504 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente, que são discordantes dos nossos “experimentais” ($1,70$ e $1,80 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente).

Os resultados dos cálculos do efeito do solvente usando a teoria de Onsager (Tabela 13) mostram que não há inversão da população (*cis* se tornando mais abundante que *gauche*) com o aumento da polaridade do solvente, mesmo a partir do diclorometano, onde *cis* passa a ser a forma mais estável. Os cálculos para clorofórmio e DMSO apresentaram problemas durante sua execução, sendo que estes não puderam ser sanados.

Tabela 13. Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a bromoacetona.

	Energia relativa		n_B/n_A
	<i>cis</i>	<i>gauche</i>	(<i>cis/gauche</i>)
			<i>Cis/gauche</i>
CCl_4	0,65	0,00	0,17
			<i>Gauche/cis</i>
CH_2Cl_2	0,00	0,11	2,00
Acetona	0,00	0,24	1,34
Acetonitrila	0,00	0,28	1,25
Nitrometano	0,00	0,32	1,16

Essa tendência vai contra a dos valores obtidos pelo programa BESTFIT (Tabela 14) e que também foi observada nos espectros no infravermelho, onde a população da forma *cis* sempre aumenta.

Tabela 14: Populações dos rotâmeros mais estáveis da bromoacetona.

	Bestfit		Efeito do solvente	
	%cis	%gauche	%cis	%gauche
CCl_4	9,4	90,6	14,5	85,5
CHCl_3	22,3	77,7	—	—
CH_2Cl_2	35,2	64,8	33,3	66,7
Acetona	35,2	64,8	41,3	58,7
Acetonitrila	61,0	39,0	44,4	55,6
Nitrometano	—	—	46,3	53,7
DMSO	—	—	—	—

Os dados obtidos pelo uso do programa BESTFIT mostram que a forma *cis* passa a ser a mais abundante a partir da acetonitrila, fato observado também nos espectros no infravermelho, mas que não ocorre nos cálculos do efeito do solvente.

4.3 Iodoacetona

No caso da iodoacetona, a superfície de energia potencial (Figura 10) mostra que os rotâmeros mais estáveis também são o *cis* e o *gauche* (Figura 11). Aqui, a estabilidade do rotâmero *gauche* em relação ao rotâmero *cis* é ainda maior que aquela observada para a cloro- e bromoacetona ($\Delta E = 1,6$ kcal/mol em relação a $\Delta E = 1,4$ kcal/mol).

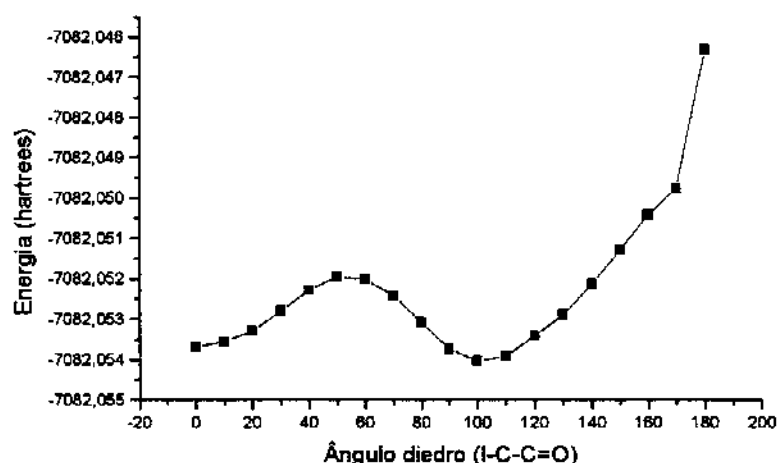


Figura 10: Superfície de energia potencial da iodoacetona em nível B3LYP/3-21g(d,p).

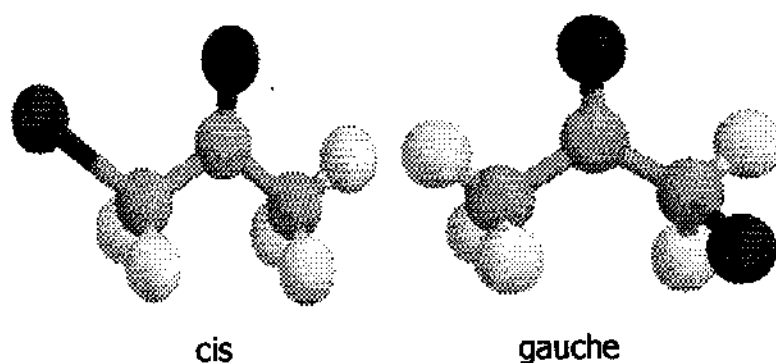


Figura 11: Rotâmeros *cis* e *gauche* da iodoacetona.

Assim como no caso da cloroacetona e da bromoacetona, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis da iodoacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p), para os átomos de C, H e O, mas fazendo uso do pseudopotencial LANL2DZ para I, estando os valores obtidos listados na Tabela 15.

Tabela 15. Geometrias e energias calculadas para a iodoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p) para C, H e O e pseudopotencial LANL2DZ para I.

Parâmetros	Cis	Gauche
$r(\text{C=O})^a$	1,205	1,210
$r(\text{C-C})$	1,520	1,513
$r(\text{C-C}_{\text{Me}})$	1,526	1,521
$r(\text{C-I})$	2,146	2,175
$r(\text{C-H})^b$	1,092	1,090
$\angle(\text{C-C=O})$	122,4	122,6
$\angle(\text{I-C-C})$	123,7	120,0
$\angle(\text{H-C-C})^b$	110,0	110,6
$\phi(\text{I-C-C=O})$	0,00	103,94
Energia (Hartrees)	-204,002460	-204,005015
Energia relativa (kcal mol^{-1})	1,6	0,0
Momento de dipolo (Debye)	3,80	2,74

a- angstroms; **b-** valores médios

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da iodoacetona (Tabela 16) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *gauche*.

Tabela 16. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação para a iodoacetona.

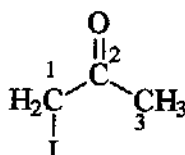
Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol^{-1})	h (kcal mol^{-1})	n_D	V_M	I
Cis	3,95	6,2114	0,1731	1,5528	91,272	0,6398
Gauche	2,77	3,0588	2,5991			

Foram obtidos também vários espectros de RMN de ^1H e ^{13}C acoplado para a iodoacetona em diferentes solventes (Tabela 17). Neste caso, também não foi possível observar os acoplamentos $^2\text{J}_{\text{CH}_2}$ e $^2\text{J}_{\text{CH}_3}$, pois os sinais da carbonila não estavam muito bem resolvidos.

Tabela 17. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a iodoacetona.

Solvente	$\delta \text{ H}_1$	$\delta \text{ H}_3$	$\delta \text{ C}_1^*$	$\delta \text{ C}_2$	$\delta \text{ C}_3$	$^1\text{J}_{\text{CH}}^*$	$^1\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}^*$
CCl_4	3,62	2,83	26,14	198,23	6,53	150,2	128,2	1,6
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$	3,85	2,41	26,74	200,95	7,73	150,1	128,2	1,7
Acetona	—	—	26,40	200,62	8,71	150,5	128,1	1,8
CD_3CN	3,93	2,31	26,65	201,33	9,33	150,1	128,0	1,8
DMSO-d_6	—	—	—	—	—	—	—	—
líq. Puro	3,57	2,00	27,43	201,43	10,54	151,0	128,6	1,8

*- $\text{CH}_2\text{-I}$



Não foi possível obter espectros usando DMSO como solvente devido à cristalização da amostra quando em contato com o mesmo. Isso ocorreu provavelmente devido à formação de um sal de oxossulfônio do DMSO com a iodoacetona, o que levou à formação de um cristal de coloração amarelada. Também não foi possível utilizar acetona deuterada como solvente, pois houve troca do deutério por hidrogênio durante o equilíbrio ceto-enólico da mesma. Desta forma, também utilizou-se acetona não deuterada com capilar de D_2O para lock. Ao contrário das haloacetonas já estudadas, neste caso não foi possível obter

espectros em CDCl_3 e CD_2Cl_2 devido à formação de um precipitado esbranquiçado, cujo aparecimento se deu por um motivo desconhecido.

Os valores obtidos pelo programa BESTFIT (Tabela 18) foram $^3J_{\text{CH}(\text{cis})} = 2,1$ Hz e $^3J_{\text{CH}(\text{gauche})} = 1,4$ Hz e a diferença de energia na fase vapor foi de $1,10 \text{ kcal mol}^{-1}$. A tendência da população calculada dos rotâmeros variar conforme o solvente também foi observada nos espectros no infravermelho (Figura 12), onde o rotâmero apolar (*gauche*, menor frequência) é predominante nos solventes apolares, enquanto que o rotâmero *cis* (mais polar, maior frequência) predomina em acetonitrila, que é mais polar.

Tabela 18. Diferenças de energia (kcal mol^{-1}), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a iodoacetona.

Solvente	$E_{\text{cis}} - E_{\text{gauche}}$	$^3J_{\text{CH}}$ calc.	$^3J_{\text{CH}}$ obs.	% cis	% gauche
CCl_4	0,46	1,6	1,6	18,5	81,5
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$	-0,12	1,7	1,7	37,9	62,1
Acetona	-0,37	1,8	1,8	49,8	50,2
líq. Puro	-0,47	1,8	1,8	52,8	47,2
CD_3CN	-0,54	1,8	1,8	54,3	45,7

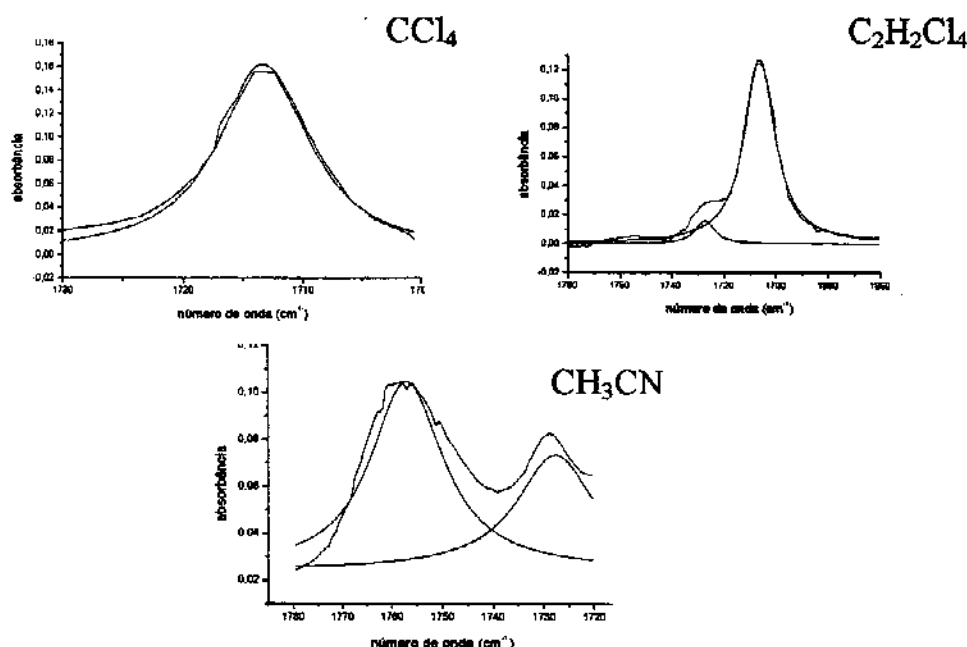


Figura 12: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a iodoacetona em diferentes solventes.

Neste caso, as diferenças de energia calculada e experimental também apresentaram boa concordância: 1,1 kcal mol⁻¹ (na fase vapor) e 1,6 kcal mol⁻¹ (calculada com o método B3LYP/6-311++g(d,p) para os átomos de C, H e O e pseudopotencial LANL2DZ para o átomo de I). A razão *cis* : *gauche* em CCl₄ (0,23) é meio discrepante com relação àquele obtido por Guerrero *et al.* [Guerrero, 1983], que é 0,09. Entretanto, essa discordância já era esperada, uma vez que no método de infravermelho é necessário admitir que as absorptividades molares dos dois conformeros são iguais.

Não foi possível realizar cálculos do efeito do solvente usando a teoria de Onsager para a iodoacetona devido ao uso do pseudopotencial. Como um pseudopotencial foi utilizado no cálculos das energias dos rotâmeros, seria adequado que o mesmo também fosse utilizado nos cálculos de efeito de solvente.

Esses cálculos, no entanto, não comportam o uso de pseudopotenciais, o que inviabilizou a análise da iodoacetona por este método.

4.4 Hidroxiacetona

Para a hidroxiacetona, a superfície de energia potencial (Figura 13) mostra que os rotâmeros mais estáveis são o *cis* e o *trans* (Figura 14). No entanto, o rotâmero *cis* é claramente de energia muito menor em relação à do rotâmero *trans*. De todas as acetonas estudadas até o momento, somente a fluoracetona apresentou um rotâmero *trans* ao invés de *gauche* [Abraham, 1996].

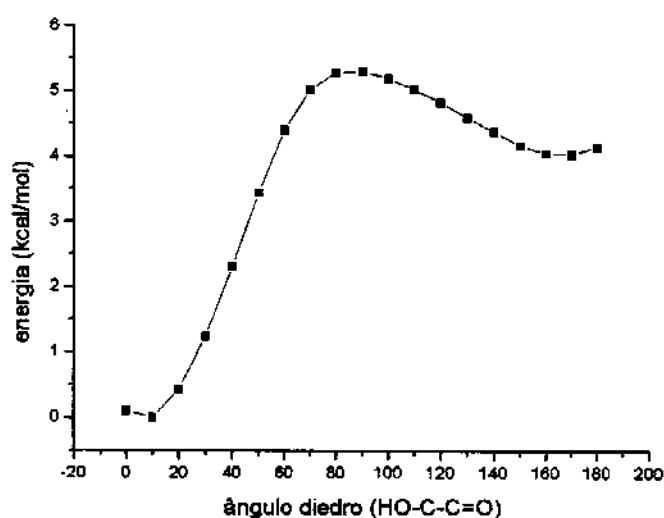
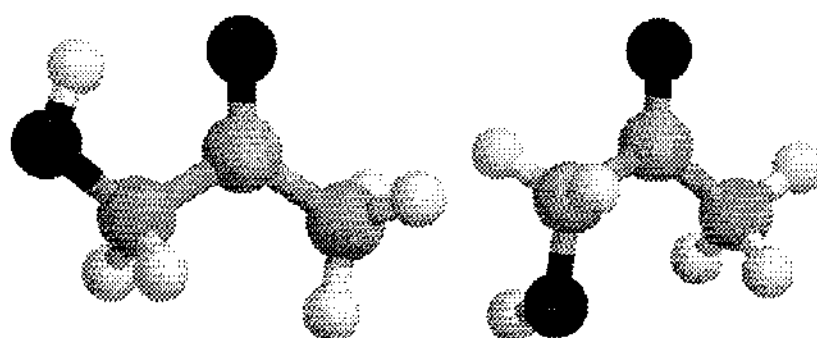


Figura 13: Superfície de energia potencial da hidroxiacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).



cis

trans

Figura 14: Rotâmeros *cis* e *trans* da hidroxiacetona.

Assim como no caso das haloacetonas, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis da hidroxiacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p), estando os valores obtidos listados na Tabela 19.

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da hidroxiacetona (Tabela 20) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *trans*.

Tabela 19. Geometrias e energias calculadas para a hidroxiacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis	Trans
$r(C=O)^a$	1,214	1,212
$r(C_{C=O}-C_{CH_2})$	1,518	1,534
$r(C_{C=O}-C_{Me})$	1,511	1,510
$r(C_{CH_2}-O_{OH})$	1,401	1,421
$r(O-H)$	0,971	0,962
$r(C_{CH_2}-H)^b$	1,101	1,095
$r(C_{Me}-H)^b$	1,092	1,092
$\angle(C_{CH_2}-C=O)$	119,4	119,0
$\angle(O_{OH}-C-C)$	112,3	115,5
$\angle(H-C_{CH_2}-C)^b$	108,1	107,3
$\angle(H-C_{Me}-C)^b$	110,2	110,1
$\phi(O-C-C=O)$	0,00	166,24
Energia (Hartrees)	-268,369873	-268,364012
Energia relativa (kcal mol ⁻¹)	0,0	3,7
Momento de dipolo (Debye)	3,33	2,23

a- angstroms; b- valores médios

Tabela 20. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação para a hidroxiacetona.

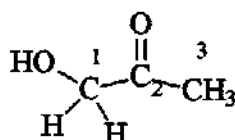
Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n_D	V_M	I
Cis	2,54	3,2267	3,0588	1,4009	72,791	0,4858
Trans	2,20	2,4130	5,9919			

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e ^{13}C acoplado para a hidroxiacetona em diferentes solventes (Tabela 21). Neste caso, assim como aconteceu para as haloacetonas já estudadas, também não foi possível observar os acoplamentos $^2\text{J}_{\text{CH}_2}$ e $^2\text{J}_{\text{CH}_3}$, pois os sinais da carbonila não estavam muito bem resolvidos.

Tabela 21. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a hidroxiacetona.

Solvente	$\delta \text{H}_{\text{CH}_3}$	$\delta \text{H}_{\text{CH}_2}$	δOH	$\delta \text{C}_{\text{CH}_3}$	$\delta \text{C}_{\text{CO}}$	$\delta \text{C}_{\text{CH}_2}^*$	$^1\text{J}_{\text{CH}}^*$	$^1\text{J}_{\text{CH}_3}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}^*$
CCl_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CDCl_3	2,17	4,26	3,45	25,06	207,36	68,44	142,8	128,0	2,2
CD_2Cl_2	2,13	4,22	3,36	25,31	207,64	68,72	142,3	127,7	2,2
Acetona- d_6	2,11	4,18	3,87	25,36	208,64	68,98	141,5	127,6	2,0
CD_3CN	2,06	4,14	3,35	25,56	209,18	69,07	142,0	127,8	2,0
$\text{DMSO-}d_6$	2,03	4,03	3,42	25,80	209,32	68,08	140,0	127,4	1,7
líq. Puro	2,55	4,68	4,93	25,43	210,07	68,66	141,8	127,8	2,1

*- $\text{CH}_2\text{-OH}$



Não foi possível obter espectros usando CCl_4 como solvente devido à precipitação da amostra quando em contato com o mesmo. Isso ocorreu provavelmente devido à grande diferença de polaridade do composto em questão em relação ao solvente, fazendo com que um sólido branco finamente dividido se formasse, deixando turva a solução.

A constante de acoplamento $^3\text{J}_{\text{CH}}$ apresenta uma variação linear, embora pequena, com a constante dielétrica do solvente, fato que tem sido observado

desde o estudo das haloacetonas. Essa constante é utilizada nos cálculos teóricos, obtendo-se como resultado final as populações dos rotâmeros. Entretanto, neste caso, por ser uma variação pequena, é provável que os cálculos teóricos indiquem a predominância de um único rotâmero em solução, como foi observado nos espectros no infravermelho (Figuras 15 e 16).

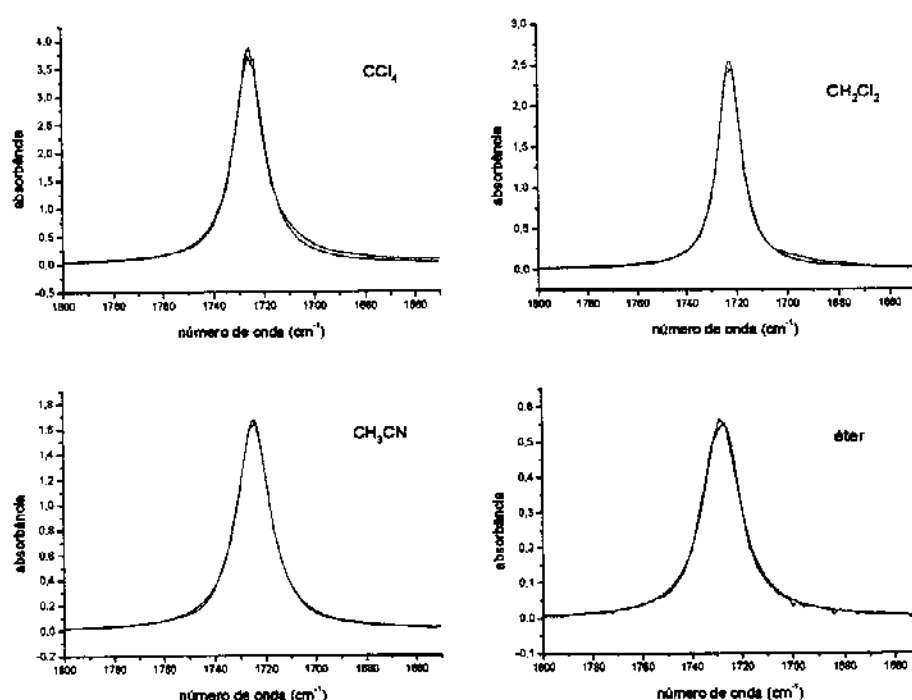


Figura 15: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a hidroxiaçetona em diferentes solventes.

Resultados e Discussão

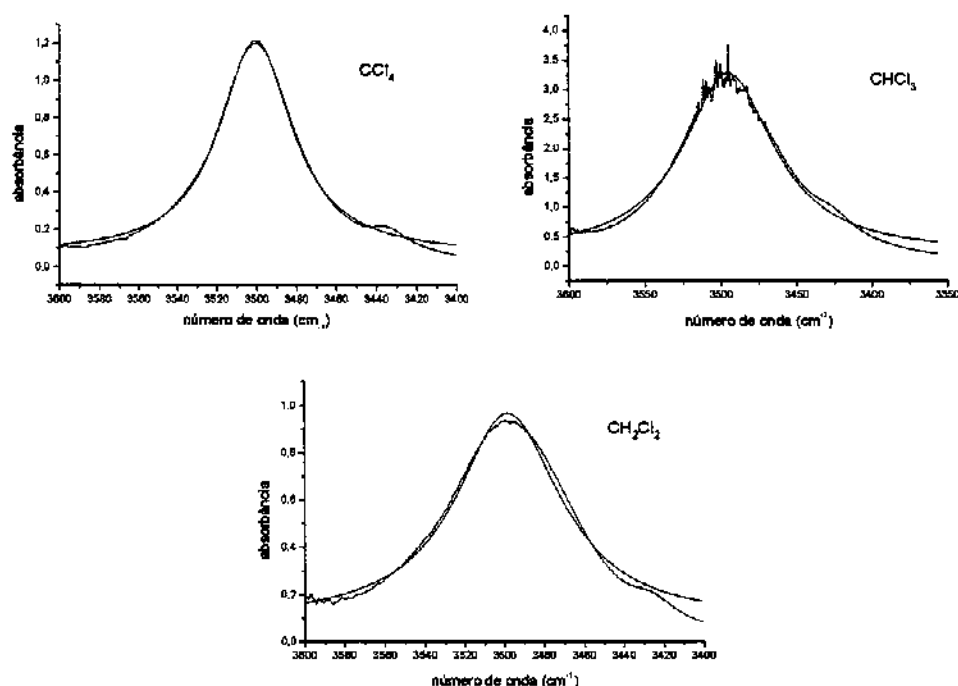


Figura 16: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (overtone) para a hidroxiacetona em diferentes solventes.

O espectro referente ao overtone da carbonila (Figura 16) em solução de clorofórmio não possui uma banda "uniforme", sendo as irregularidades presentes devido à superposição da banda da carbonila com a do OH.

Nestes espectros, observa-se somente uma banda, ao invés de duas, que seria o esperado. Analisando os rotâmeros possíveis para a hidroxiacetona (Figura 17), chega-se à conclusão que a forma *cis* deverá ser a mais estável, pela interação do hidrogênio da hidroxila com o par de elétrons do oxigênio da carbonila, e deve ser, conseqüentemente, a única presente em solução.

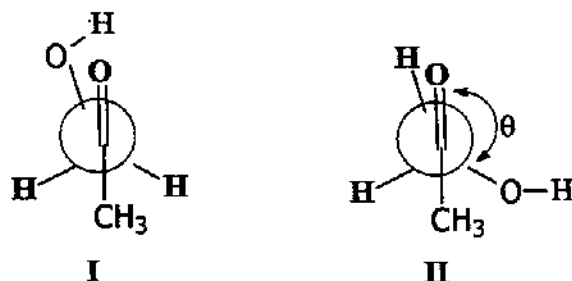


Figura 17: Confômeros *cis* (I) e *gauche* (II) da hidroxiacetona.

Não foi possível calcular os valores intrínsecos de $^3J_{\text{CH(cis)}}$ e $^3J_{\text{CH(trans)}}$ pelo programa BESTFIT, pois a variação do valor de $^3J_{\text{CH}}$ com o solvente era muito pequena, dando origem a erros muito grandes que não chegavam a nenhum mínimo. Desta maneira, também não foi possível determinar as populações dos rotâmeros nos diferentes solventes.

Analisando os rotâmeros possíveis para a hidroxiacetona, chega-se à conclusão que a forma *cis* é a mais estável, e conseqüentemente a única presente em solução, pela interação do hidrogênio da hidroxila com o par de elétrons do oxigênio da carbonila, e pela formação de uma ligação de hidrogênio. No entanto, cálculos teóricos mostram que essa segunda hipótese não ocorre, como pode ser visto na Figura 18.

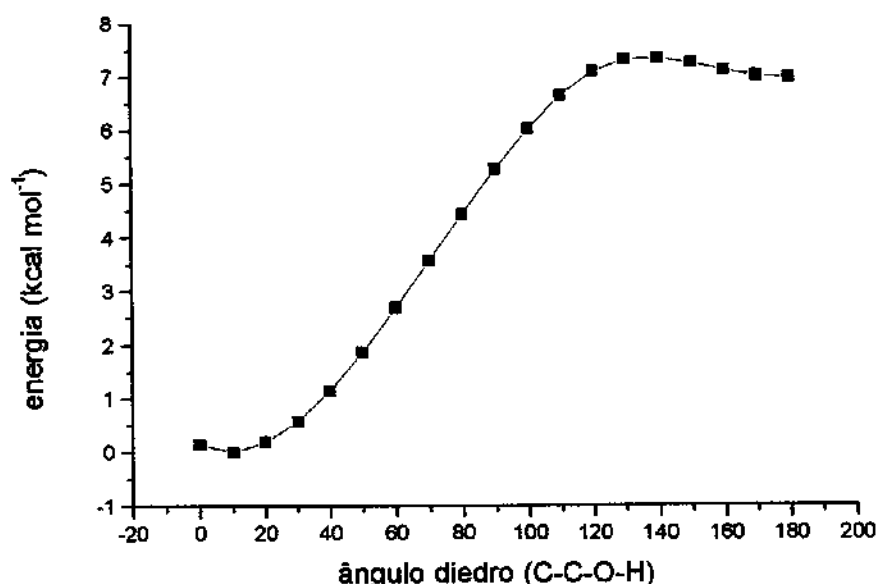


Figura 18. Superfície de energia potencial da hidroxiacetona *cis* em nível B3LYP/6-31g(d,p).

Se houvesse formação de uma ponte de hidrogênio, o mínimo de energia observado por volta de 10° não seria de energia similar ao das estruturas de 0° e 20°, mas sim formaria uma depressão muito mais acentuada no gráfico, indicando a enorme estabilização da estrutura.

Os cálculos de efeito de solvente usando a teoria de Onsager (Tabela 22) reafirma todas as observações feitas anteriormente: a grande diferença de energia entre os rotâmeros ($E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}} = 3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) torna quase impossível a interconversão da molécula do rotâmero *cis* para o rotâmero *trans*. A não ser se uma energia alta estiver sendo aplicada no sistema, grande parte das moléculas estará presente somente na forma *cis*. Isso é comprovado pelos valores de n_B/n_A , que são sempre próximos de zero, indicando predominância do conformero *cis*.

Tabela 22: Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares (n_B/n_A) para a hidroxiacetona calculados pelo efeito do solvente da teoria de Onsager.

	Energia relativa		n_B/n_A	%cis	%trans
	<i>cis</i>	<i>Trans</i>	<i>trans/cis</i>		
CCl_4	0,00	3,16	0,00	100,0	0,0
CHCl_3	0,00	2,80	0,01	99,0	1,00
CH_2Cl_2	0,00	2,65	0,01	99,0	1,00
Acetona	0,00	2,56	0,01	99,0	1,00
Acetonitrila	0,00	2,47	0,02	98,0	2,00
Nitrometano	0,00	2,50	0,01	99,0	1,00
DMSO	0,00	2,49	0,02	98,0	2,00

Essa tendência da população dos rotâmeros de não variar conforme o solvente também havia sido observada nos espectros no infravermelho e dos valores de J dos espectros de RMN, e foi agora comprovada pelos cálculos teóricos.

4.5 *N,N*-dimetilaminoacetona

No caso da *N,N*-dimetilaminoacetona, a superfície de energia potencial (Figura 19) mostra que os rotâmeros mais estáveis também são o *cis* e o *gauche*. Aqui, o rotâmero *gauche* é claramente de energia menor que a do rotâmero *cis*, o que também era observado antes para as haloacetonas, onde o *gauche* era bem mais estável que o *cis*.

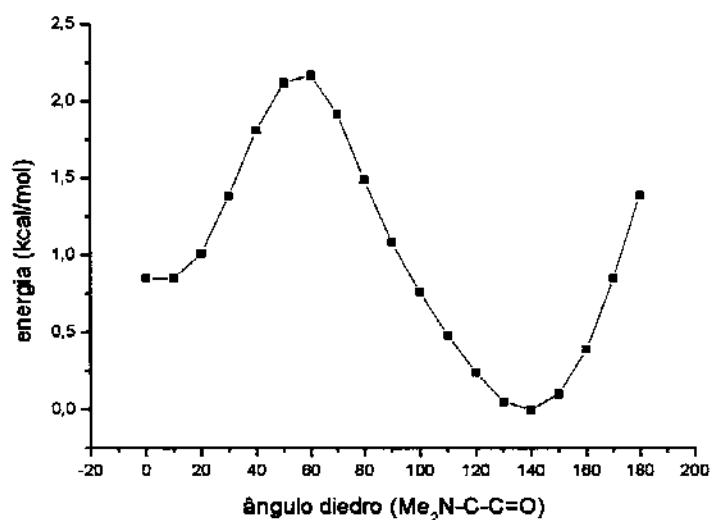


Figura 19: Superfície de energia potencial da N,N-dimetilaminoacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).

Entretanto, os rotâmeros *cis* e *gauche* possuem ainda três sub-rotâmeros, que podem ser definidos a partir da posição do par de elétrons do nitrogênio em relação à carbonila, como pode ser visto na Figura 20, para a forma *cis*.

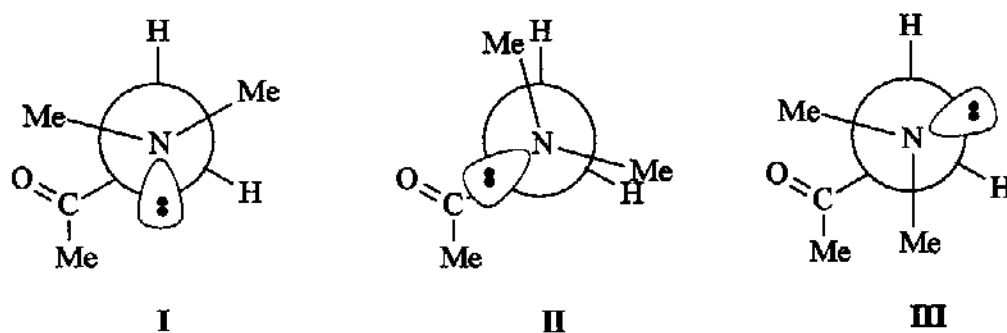


Figura 20: Sub-confôrmeros *cis* (I), *cis* 1 (II) e *cis* 2 (III) da N,N-dimetilaminoacetona.

Assim como no caso das haloacetonas, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis (sub-rotâmeros *cis* e sub-rotâmeros *gauche*) da N,N-

dimetilaminoacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p). Os três sub-confôrmeros *cis*, por exemplo, possuem energias muito próximas, sendo a forma *cis 2* mais estável (Tabela 23). No entanto, por se tratar de um confôrmero *cis*, onde o grupo N,N-dimetilamino se encontra eclipsado à carbonila, deve-se considerar o rotâmero de maior momento de dipolo, ou seja, o *cis 1*, que seria o mais afetado pela polaridade do solvente. Os sub-rotâmeros *gauche* foram tratados da mesma maneira. Todos os outros rotâmeros não serão levados em conta a partir deste ponto.

Tabela 23. Energias (Hartrees) e momentos de dipolo (D) para os sub-confôrmeros *cis* da N,N-dimetilaminoacetona.

Sub-rotâmero	Energias	Momento de dipolo
<i>Cis</i>	-327,054123	3,1930
<i>Cis 1</i>	-327,054123	3,1932
<i>Cis 2</i>	-327,054503	2,2885

As geometrias (Figura 21) e as energias dos rotâmeros mais estáveis estão listadas na Tabela 24.

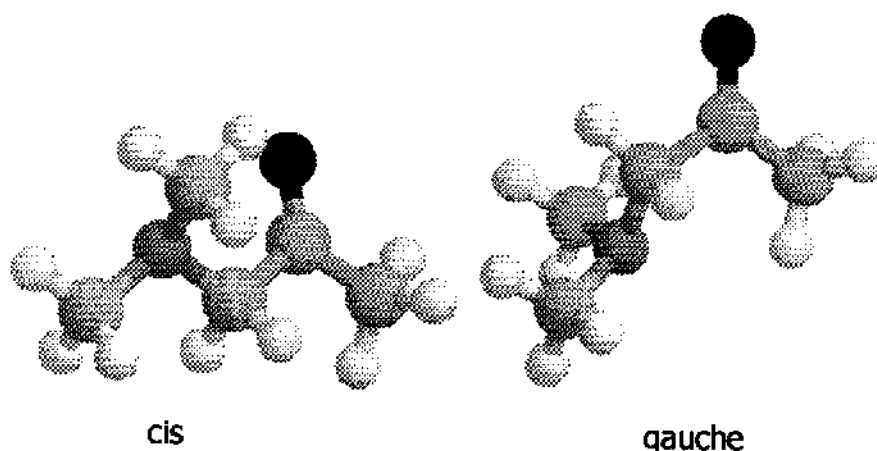


Figura 21: Rotâmeros *cis 1* e *gauche* da N,N-dimetilaminoacetona.

Tabela 24. Geometrias e energias calculadas para a N,N-dimetilaminoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis 1	Gauche
$r(\text{C}=\text{O})^{\text{a}}$	1,209	1,212
$r(\text{C}_{\text{C}=\text{O}}-\text{C}_{\text{CH}_2})$	1,528	1,532
$r(\text{C}_{\text{C}=\text{O}}-\text{C}_{\text{Me}})$	1,519	1,517
$r(\text{C}-\text{N})$	1,445	1,456
$r(\text{C}_{\text{NMe}_2}-\text{N})^{\text{b}}$	1,458	1,459
$r(\text{C}_{\text{NMe}_2}-\text{H})^{\text{b}}$	1,097	1,097
$r(\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{H})^{\text{b}}$	1,105	1,100
$r(\text{C}_{\text{Me}}-\text{H})^{\text{b}}$	1,093	1,092
$\angle(\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{C}=\text{O})$	123,4	120,3
$\angle(\text{N}-\text{C}-\text{C})$	115,8	113,9
$\angle(\text{H}-\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{C})^{\text{b}}$	106,6	106,7
$\angle(\text{H}-\text{C}_{\text{Me}}-\text{C})^{\text{b}}$	110,2	110,0
$\angle(\text{H}-\text{C}-\text{N})^{\text{b}}$	110,7	110,8
$\phi(\text{N}-\text{C}-\text{C}=\text{O})$	3,51	138,5
Energia (Hartrees)	-327,054123	-327,055115
Energia relativa (kcal mol^{-1})	0,6	0,0
Momento de dipolo (Debye)	3,19	3,02

a- angstroms; **b-** valores médios

Foram obtidos também vários espectros de RMN de ^1H e ^{13}C acoplado para a N,N-dimetilaminoacetona em diferentes solventes (Tabelas 25 e 26). Neste caso, também não foi possível observar os acoplamentos $^2J_{\text{CH}_2}$ e $^2J_{\text{CH}_3}$ pois os sinais da carbonila não estavam muito bem resolvidos.

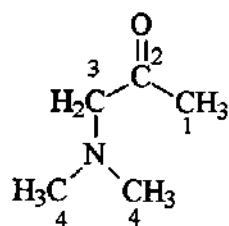
Tabela 25. Deslocamentos químicos (ppm) para a N,N-dimetilaminoacetona.

Solvente	δ H _{CH₃}	δ H _{CH₂}	δ H _{NMe}	δ C _{CH₃}	δ C _{CO}	δ C _{CH₂}	δ C _{NMe}
CCl ₄	2,05	2,89	2,20	27,22	205,15	69,90	45,92
CDCl ₃	2,15	3,15	2,28	27,51	206,28	69,34	45,66
CD ₂ Cl ₂	2,10	3,07	2,23	27,59	206,62	69,70	45,75
Acetona-d ₆	2,09	3,05	2,21	27,27	207,18	70,03	45,79
CD ₃ CN	2,06	3,06	2,19	27,79	207,50	70,00	45,92
DMSO-d ₆	2,06	3,08	2,17	27,43	207,14	68,97	45,36
líq. Puro	2,75	3,71	2,88	27,57	206,23	70,04	46,08

Tabela 26. Constantes de acoplamento (Hz) para a N,N-dimetilaminoacetona.

Solvente	$^1J_{CH}^*$	$^1J_{CH}$	$^3J_{CH(CH_3)}^*$	$^3J_{CH(NMe)_2}$	$^1J_{CH(NMe)_2}^*$	$^3J_{CH}$
CCl ₄	131,2	127,3	1,2	5,1	133,0	5,1
CDCl ₃	130,1	127,2	1,6	5,1	133,1	5,0
CD ₂ Cl ₂	130,2	127,0	1,5	5,1	132,8	5,0
Acetona-d ₆	131,1	127,3	1,4	5,1	132,9	5,1
CD ₃ CN	130,6	126,9	1,4	5,0	132,5	5,1
DMSO-d ₆	131,1	127,3	1,4	5,0	132,9	5,8
líq. Puro	130,7	126,8	1,3	5,0	132,4	5,0

*- CH₂-NMe₂



Aqui também se observa que a variação da constante $^3J_{CH(CH_3)}$ é linear e em função da polaridade do solvente. Desta forma, se espera que o uso desse parâmetro nos cálculos teóricos seja bem-sucedido, dando resultados de acordo com aqueles observados nos espectros no infravermelho, a seguir.

Neste caso, assim como ocorreu com a hidroxiacetona, também não foi possível utilizar o programa BESTFIT para se obter os valores de $^3J_{CH(d\acute{s})}$ e $^3J_{CH(gauche)}$ e ΔE na fase vapor. Pode-se dizer que como não houve variação significativa de $^3J_{CH}$ com a polaridade do solvente (cerca de 1 Hz para $\Delta\epsilon \approx 40$), os erros obtidos pelo uso dessa constante nos programas MODELS e BESTFIT seriam muito grandes.

A tendência da população dos rotâmeros variar conforme o solvente foi observada nos espectros no infravermelho (Figuras 22 e 23), onde o rotâmero apolar (*gauche*, menor frequência) é predominante nos solventes apolares. Entretanto, não se observa a inversão da população com o aumento da polaridade, como ocorria para as haloacetonas, sendo os dois rotâmeros presentes em quantidades aparentemente equivalentes nos solventes de alta polaridade.

Resultados e Discussão

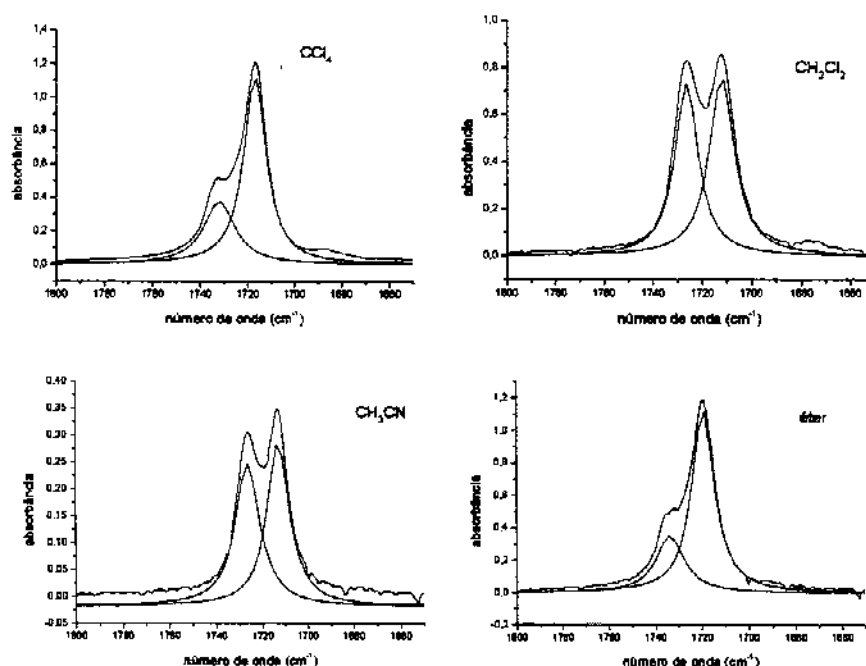


Figura 22: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a N,N-dimetilaminoacetona em diferentes solventes.

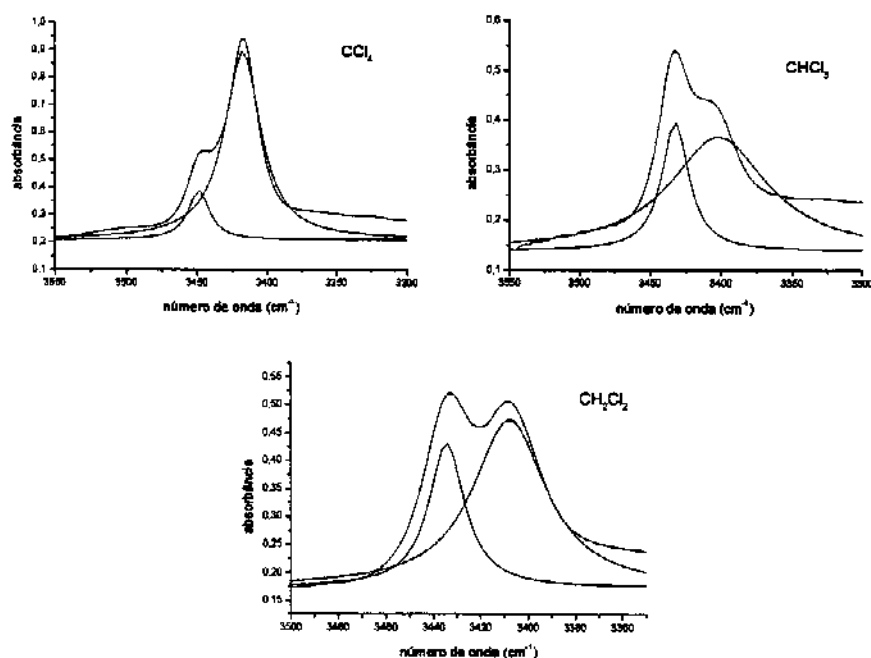


Figura 23: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (overtone) para a N,N-dimetilaminoacetona em diferentes solventes.

No espectro da banda do overtone da carbonila em clorofórmio, a banda referente ao rotâmero *cis* (maior frequência) aparenta ser de maior intensidade que a do rotâmero *gauche* (menor frequência). Apesar disso, a deconvolução das mesmas indica que a área relativa ao rotâmero *cis* é menor que aquela referente ao outro rotâmero, ou seja, a proporção dos rotâmeros deve ser similar àquela observada no espectro em éter, que é um solvente de constante dielétrica parecida com a do clorofórmio.

Um detalhe que chama a atenção nesses espectros é o fato dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Figura 24) existirem na mesma proporção em solventes muito polares. Aparentemente, a forma *cis*, que seria a mais favorecida devido à polaridade, é desfavorecida por causa do impedimento estérico entre as duas metilas e a carbonila. Isso acaba favorecendo o rotâmero *gauche*, que não chega a ser predominante, tendo em vista a alta polaridade do solvente. Esses resultados inesperados podem ser devido a vários fatores, como: ressonância de Fermi, absorptividades molares diferentes (este método admite absorptividades molares iguais para os diferentes rotâmeros), interação soluto-solvente e também auto-associação (levando à formação de dímeros etc.).

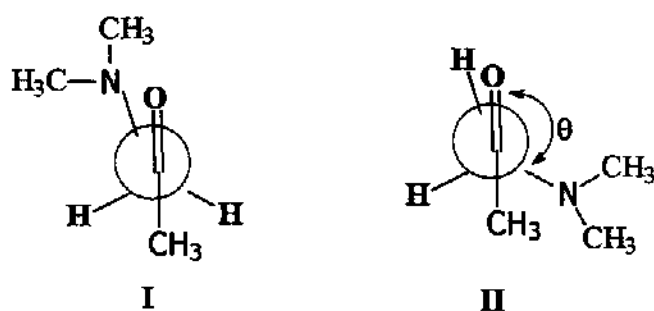


Figura 24: Conformeros *cis* (I) e *gauche* (II) da N,N-dimetilaminoacetona.

Os cálculos de efeito de solvente fazendo uso da teoria de Onsager, e os resultados obtidos estão listados na Tabela 27.

Tabela 27. Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a N,N-dimetilaminoacetona.

	Energia relativa		n_B/n_A	%cis	%gauche
	<i>Cis</i>	<i>1 gauche</i>			
	<i>cis/1 gauche</i>				
CCl_4	0,68	0,00	0,16	13,8	86,2
	<i>gauche/cis</i>				
CH_2Cl_2	0,00	0,72	0,59	62,9	37,1
Acetona	0,00	0,90	0,44	69,4	30,6
Acetonitrila	0,00	0,35	1,12	47,2	52,8

Apenas os cálculos de ambos os rotâmeros com o efeito dos solventes CCl_4 , CH_2Cl_2 , acetona e acetonitrila foram finalizados (Tabela 27), pois os problemas encontrados durante a execução dos cálculos da bromoacetona também ocorreram para a N,N-dimetilaminoacetona.

Apesar da pouca quantidade de dados disponíveis, é possível conhecer um pouco do comportamento dos rotâmeros da N,N-dimetilaminoacetona pelos valores das razões molares. Sem o efeito do solvente e em CCl_4 , o rotâmero *gauche* é mais estável que *cis*, e também o mais abundante, e quando se passa para CH_2Cl_2 , isso se reverte, com *cis* passando a ser o mais abundante e o mais estável, e há um aumento na população da forma *cis* com o aumento da polaridade do solvente, com exceção da acetonitrila. Os cálculos com os demais solventes deverão permitir esclarecer porque neste caso a forma *gauche* se torna a mais abundante. Segundo Guerrero *et al.* (Tabela 1) [Guerrero, 1983], essa

inversão de população já ocorria desde o clorofórmio, que é um solvente muito menos polar.

Entretanto, os resultados obtidos dos espectros no infravermelho indicam sempre a predominância do rotâmero *gauche*, independente da polaridade do solvente. Essa aparente discordância dos resultados de infravermelho com os cálculos teóricos deve ser devida ao fato de os confômeros apresentarem diferentes absorptividades molares, conforme discutido em um trabalho anterior [Freitas, 2003], não se podendo utilizar as intensidades das bandas como uma medida de população dos confômeros.

Aparentemente, o comportamento dos rotâmeros da N,N-dimetilaminoacetona observado pelos cálculos de efeito de solvente pode ser explicado pela polaridade do solvente e dos rotâmeros. O rotâmero *gauche*, por ser o menos polar, predomina nos solventes apolares; já o rotâmero *cis*, que é o mais polar, predomina nos solventes polares, com exceção da acetonitrila.

4.6 Metoxiacetona

No caso da metoxiacetona, a superfície de energia potencial (Figura 25) mostra que os rotâmeros mais estáveis são o *cis* e o *trans* (Figura 26 e 27), sendo o rotâmero *trans* muito mais estável que o *cis*.

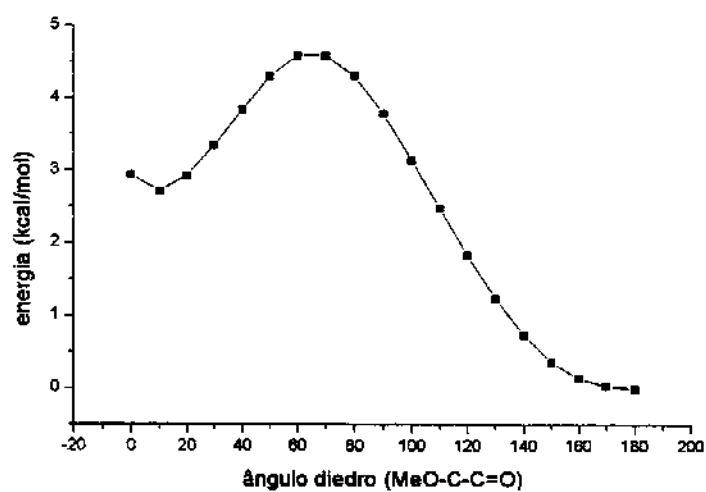


Figura 25: Superfície de energia potencial da metoxiacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).

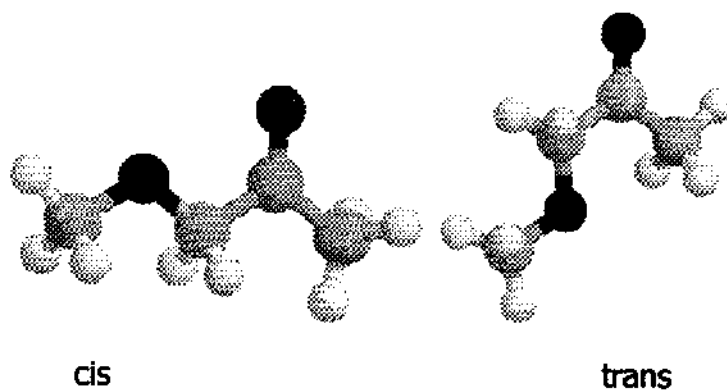


Figura 26: Rotâmeros *cis* e *trans* da metoxiacetona.

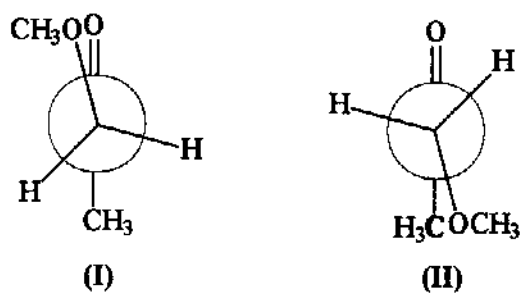


Figura 27: Confômeros *cis* (I) e *trans* (II) da metoxiacetona.

Neste caso, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis da metoxiacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p), estando os valores obtidos listados na Tabela 28. A forma *cis* mais estável é correspondente à forma com a geometria dos átomos $\text{RH}_2\text{C-O-CH}_3$ denominada de G- δ (Figura 3) por Lumbroso *et al.* [Lumbroso, 1987], ou seja, com a metila da metoxila *anti* à carbonila.

Tabela 28. Geometrias e energias calculadas para a metoxiacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis	Trans
$r(\text{C=O})^a$	1,206	1,211
$r(\text{C}_\text{C}=\text{O}-\text{C}_{\text{CH}_2})$	1,523	1,528
$r(\text{C}_\text{C}=\text{O}-\text{C}_\text{Me})$	1,521	1,507
$r(\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{O}_\text{Me})$	1,396	1,411
$r(\text{C}_\text{Me}-\text{O}_\text{Me})$	1,416	1,417
$r(\text{C}_\text{Me}-\text{H})^b$	1,093	1,092
$r(\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{H})^b$	1,105	1,101
$r(\text{C}_\text{Ome}-\text{H})^b$	1,096	1,096
$\angle(\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{C}=\text{O})$	123,0	118,6
$\angle(\text{O}_\text{Me}-\text{C}-\text{C})$	111,7	111,6
$\angle(\text{H}-\text{C}_\text{Me}-\text{C})^b$	110,3	109,8
$\angle(\text{H}-\text{C}_{\text{CH}_2}-\text{C})^b$	107,6	107,5
$\angle(\text{H}-\text{C}_\text{Ome}-\text{O})^b$	110,0	109,9
$\phi(\text{O}_\text{Me}-\text{C}-\text{C}=\text{O})$	0,00	179,97
Energia (Hartrees)	-307,644084	-307,648663
Energia relativa (kcal mol^{-1})	2,9	0,0
Momento de dipolo (Debye)	4,18	3,08

a- angstroms; **b-** valores médios

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da metoxiacetona (Tabela 29) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *trans*.

Tabela 29. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação para a metoxiacetona.

Rotâmero	Mom. dip (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n _D	V _M	I
Cis	4,05	6,5160	2,7781	1,4020	91,577	0,4870
Trans	2,40	2,2910	4,2613			

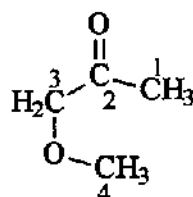
Foram obtidos vários espectros de RMN de ¹H e ¹³C acoplado para a metoxiacetona em diferentes solventes (Tabelas 30 e 31). Neste caso, assim como aconteceu para as haloacetonas já estudadas, também não foi possível observar os acoplamentos ²J_{C2-H1} e ²J_{C2-H3} pois os sinais da carbonila não estavam muito bem resolvidos.

Tabela 30. Deslocamentos químicos (ppm) para a metoxiacetona.

Solvente	δ H ₁	δ H ₃	δ H ₄	δ C ₁	δ C ₂	δ C ₃	δ C ₄
CCl ₄	2,05	3,78	3,32	26,18	205,45	78,06	59,07
CDCl ₃	2,15	4,02	3,43	26,08	206,06	77,67	59,07
CD ₂ Cl ₂	2,10	3,98	3,38	26,20	206,15	77,92	59,16
Acetona-d ₆	2,06	3,99	3,34	26,06	205,86	78,02	58,97
CD ₃ CN	2,04	4,00	3,33	26,23	207,29	78,13	59,19
DMSO-d ₆	2,04	4,03	3,29	26,11	205,89	76,95	58,40
líq. Puro	2,77	4,71	4,03	26,13	206,81	77,93	59,03

Tabela 31. Constantes de acoplamento (Hz) para a metoxiacetona.

Solvente	$^1J_{C1-H1}$	$^1J_{C4-H4}$	$^3J_{C4-H3}$	$^1J_{C3-H3}$	$^3J_{C3-H1}$	$^3J_{C3-H4}$
CCl ₄	127,7	141,2	4,5	140,6	1,2	5,1
CDCl ₃	127,5	141,5	4,3	139,9	1,7	5,1
CD ₂ Cl ₂	127,3	141,3	4,5	139,9	1,7	5,2
Acetona-d ₆	127,3	142,0	4,8	140,3	1,6	5,0
CD ₃ CN	127,7	141,6	4,7	140,6	1,7	5,2
DMSO-d ₆	127,1	141,0	4,9	140,2	1,7	5,0
líq. Puro	127,3	141,1	4,7	140,3	1,7	5,1



A constante $^3J_{C3-H1}$ não sofre variação com a polaridade do solvente, por isso não pode ser utilizada nos cálculos teóricos, a fim de se obter as populações dos rotâmeros. Esse fato está de acordo com os dados de energias da Tabela 28, que mostram que o conformero *trans* é muito mais estável que o *cis*.

No entanto, a constante $^3J_{C4-H3}$ sofre variação com o solvente, e por ser linear, pode ser aplicada aos cálculos teóricos. Deve-se enfatizar, entretanto, que essa constante não é observada para as outras acetonas que foram e vêm sendo estudadas, por estar relacionada com a variação do ângulo C-O-C, e não envolver a carbonila, devendo existir sub-conformeros *trans* que sejam responsáveis por essa variação.

Construiu-se novamente uma superfície de energia potencial (Figura 28), mas desta vez para o ângulo diedro OC-C-O-CH₃, somente para a forma *trans*, por

ela ser a mais estável na fase vapor, a fim de se verificar a existência ou não de sub-rotâmeros *trans*.

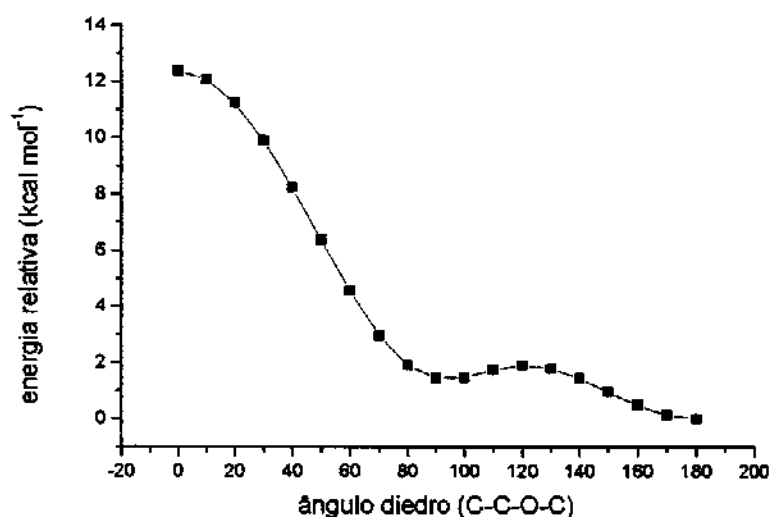


Figura 28. Superfície de energia potencial da metoxiacetona *trans* em nível B3LYP/6-31g(d,p).

Observa-se pela Figura 28 que existem dois sub-confôrmers *trans* (Figura 29), sendo aquele onde a metila da metoxila está *anti* à carbonila (180°, denominado *trans-trans* ou TT deste ponto em diante) o sub-rotâmero mais estável, e aquele com a metila da metoxila *gauche* à carbonila (cerca de 90°, denominado *gauche-trans* ou GT deste ponto em diante) o sub-rotâmero menos estável. A variação de $^3J_{C4+H3}$ deve ser, portanto, atribuída à existência dos sub-rotâmeros *trans*, e os valores que podem ser obtidos pelo programa BESTFIT serão devido a esses sub-rotâmeros, e não aos rotâmeros *cis* e *trans* da metoxiacetona.

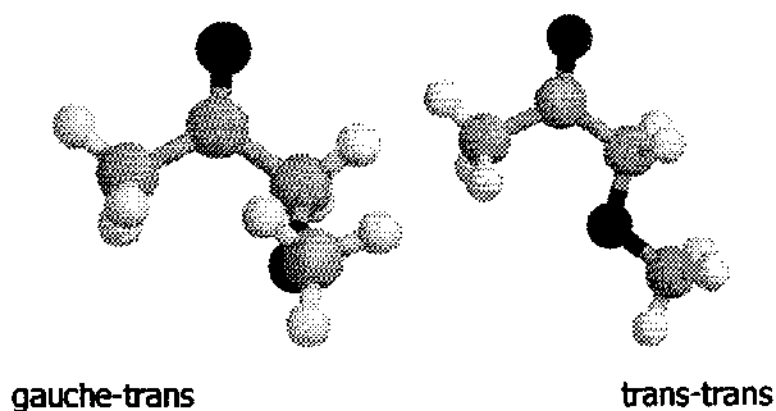


Figura 29: Sub-rotâmeros *gauche-trans* e *trans-trans* da metoxiacetona.

Não se pode esquecer, no entanto, que os cálculos só podem prosseguir após a otimização das geometrias dos sub-rotâmeros mais estáveis e o uso subsequente do programa MODELS, para então poder calcular os valores de $^3J_{CH}$ intrínsecos e as populações dos sub-confômeros. As geometrias e as energias dos sub-rotâmeros mais estáveis, calculadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p) estão listadas na Tabela 32.

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da metoxiacetona (Tabela 33) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos sub-rotâmeros *gauche-trans* e *trans-trans*.

Tabela 32. Geometrias e energias calculadas para os sub-rotâmeros *trans* da metoxiacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	gauche-trans	trans-trans
$r(C=O)^a$	1,211	1,212
$r(C_C=O-C_{CH_2})$	1,535	1,528
$r(C_C=O-C_{Me})$	1,511	1,507
$r(C_{CH_2}-O_{Me})$	1,413	1,411
$r(C_{Me}-O_{Me})$	1,420	1,417
$r(C_{Me}-H)^b$	1,092	1,092
$r(C_{CH_2}-H)^b$	1,097	1,101
$r(C_{O_{Me}}-H)^b$	1,095	1,096
$\angle(C_{CH_2}-C=O)$	119,5	118,6
$\angle(O_{Me}-C-C)$	115,1	111,6
$\angle(H-C_{Me}-C)^b$	110,1	109,8
$\angle(H-C_{CH_2}-O)^b$	109,4	111,4
$\angle(H-C_{O_{Me}}-O)^b$	110,0	109,9
$\phi(C-O_{Me}-C-CO)$	82,34	179,98
Energia (Hartrees)	-307,646241	-307,648664
Energia relativa (kcal mol ⁻¹)	1,5	0,0
Momento de dipolo (Debye)	2,27	3,08

a- angstroms; b- valores médios

Tabela 33. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação para a metoxiacetona.

Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n_D	V_M	I
GT	1,84	1,3452	5,1000	1,4020	91,577	0,4870
TT	2,40	2,2908	4,2615			

Os valores calculados pelo programa BESTFIT para a constante $^3J_{C+H3}$ se mostraram absurdos, tendo sido obtido o valor intrínseco de $J_{CH} = -19,3$ Hz para o sub-rotâmero GT e de $J_{CH} = 6,8$ Hz para o sub-rotâmero TT. Esses valores discrepantes talvez sejam reflexo dos momentos de dipolo incoerentes observados na Tabela 33, que são muito menores que aqueles calculados pelo Gaussian. Os autores do programa já foram contatados com o intuito de se resolver esse problema, e uma resposta está sendo aguardada.

Com relação aos rotâmeros *cis* e *trans* da metoxiacetona, observa-se que a forma *trans* nem sempre é a mais estável. Os espectros no infravermelho mostram a predominância do rotâmero *cis* sobre o *trans* somente a partir de $CHCl_3$, (Figura 30). Guerrero *et al.* [Guerrero, 1983] (Tabela 1) também determinaram que há predominância da forma *cis* em $CHCl_3$, o que não ocorria com *n*-hexano e CCl_4 .

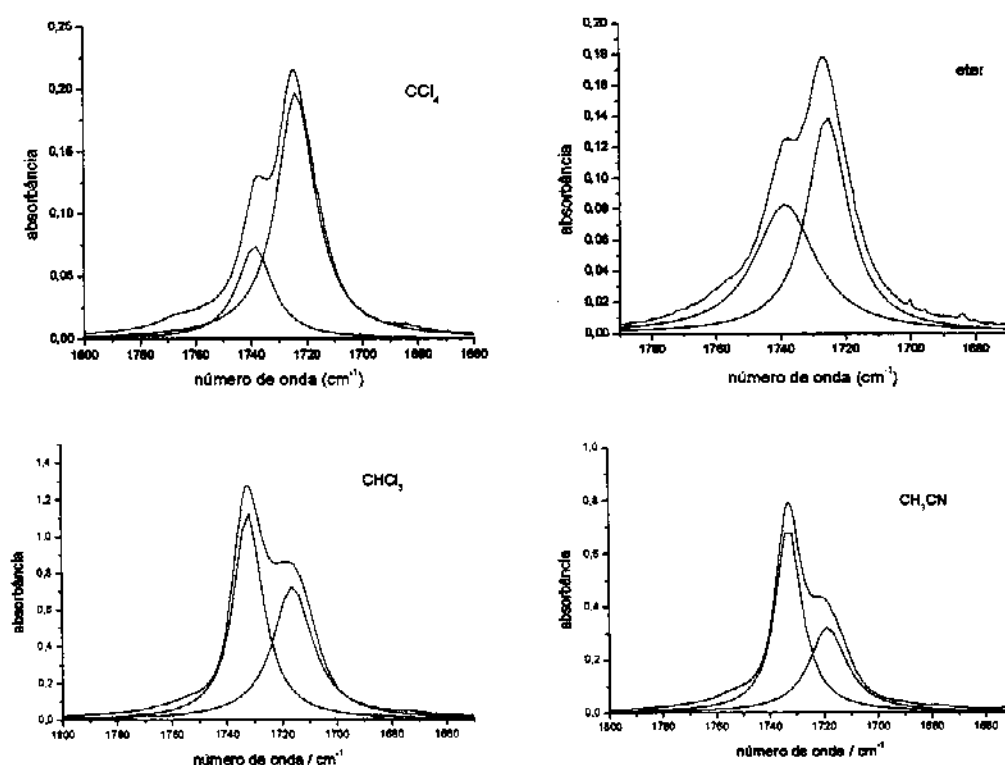


Figura 30: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a metoxiacetona em diferentes solventes.

Com relação aos rotâmeros da metoxiacetona, os cálculos de efeito de solvente pela teoria de Onsager (Tabela 34) mostram que nos solventes clorados o rotâmero *trans* é o mais estável e a razão molar entre os rotâmeros só vai até 0,32, ou seja, ainda há grande quantidade do rotâmero *trans* em relação ao *cis*. Não foi possível realizar cálculos para os solventes mais polares, devido aos mesmos problemas enfrentados com a bromoacetona e a N,N-dimetilaminoacetona.

Tabela 34. Energias relativas (kcal mol⁻¹) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a metoxiacetona.

	Energia relativa		n_B/n_A <i>cis/trans</i>	%cis	%trans
	<i>Cis</i>	<i>trans</i>			
CCl ₄	2,01	0,00	0,03	2,9	97,1
CHCl ₃	1,20	0,00	0,13	15,5	84,5
CH ₂ Cl ₂	0,68	0,00	0,32	24,2	75,8

A análise conjunta dos resultados dos espectros de infravermelho e dos cálculos teóricos indica que existe inversão da população da metoxiacetona, passando da predominância do rotâmero *trans* para a do rotâmero *cis* quando se aumenta a polaridade do solvente. Isso é condizente com o esperado, uma vez que o rotâmero *cis* é de maior polaridade que o rotâmero *trans*.

4.7 1,1-Dicloroacetona

No caso da dicloroacetona, a superfície de energia potencial (Figura 31) mostra que os rotâmeros mais estáveis também são o *cis* e o *gauche* (Figura 32).

No entanto, o rotâmero *gauche* é claramente de energia maior que a do rotâmero *cis*. Por se tratar de uma acetona α -dissubstituída, o rotâmero *cis* é aquele onde o hidrogênio é eclipsado à carbonila, e o *gauche* é aquele onde o hidrogênio é *gauche* à carbonila, sendo a proporção *cis* : *gauche* de 1:2, como pode ser visto nas Figuras 32 e 33.

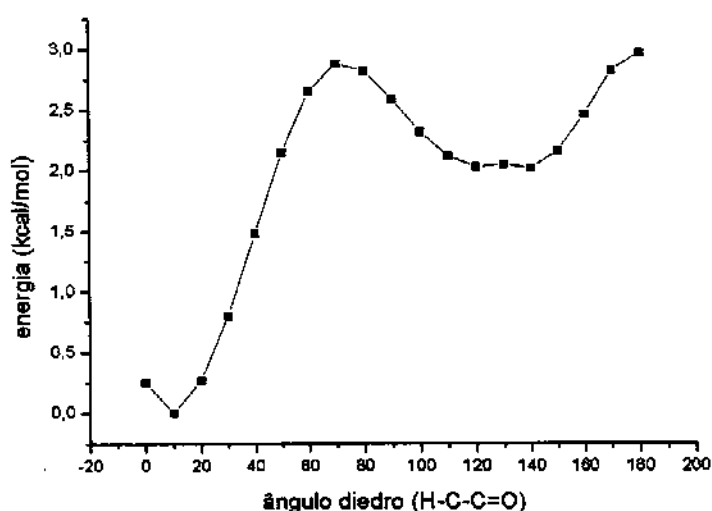


Figura 31: Superfície de energia potencial da dicloroacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).

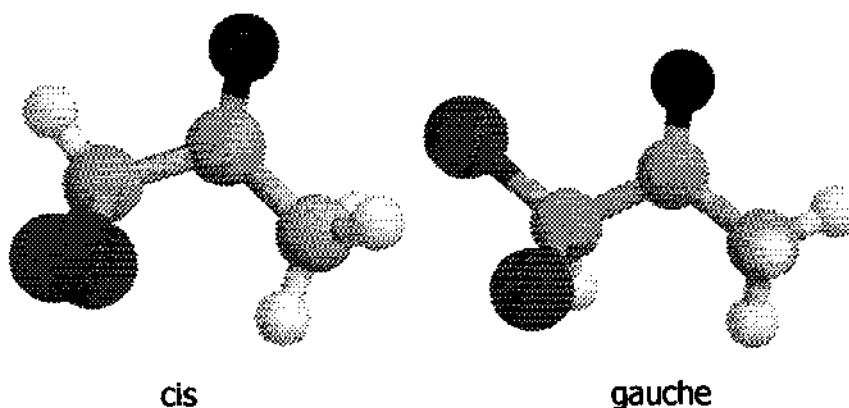


Figura 32: Rotâmeros *cis* e *gauche* da dicloroacetona.

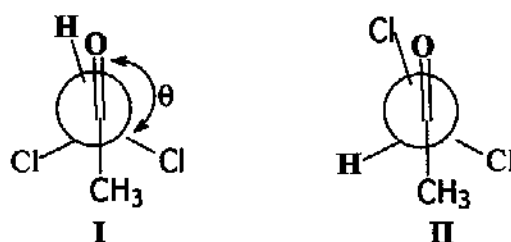


Figura 33: Confômeros *cis* (I) e *gauche* (II) da dicloroacetona.

Assim como no caso de todas as acetonas estudadas, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis da dicloroacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p), estando os valores obtidos listados na Tabela 35.

Tabela 35. Geometrias e energias calculadas para a dicloroacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis	Gauche
$r(C=O)^a$	1,206	1,201
$r(C_{C=O}-C_{CH})$	1,539	1,551
$r(C_{C=O}-C_{Me})$	1,510	1,514
$r(C_{CH}-Cl)^b$	1,800	1,794
$r(C_{CH}-H)$	1,084	1,088
$r(C-H)^b$	1,091	1,092
$\angle(C_{CH}-C=O)$	119,0	115,4
$\angle(H_{CH}-C-C)$	109,6	110,1
$\angle(H-C-C)^b$	110,0	110,1
$\phi(H-C-C=O)$	0,00	123,96
Energia (Hartrees)	-1112,385124	-1112,381322
Energia relativa (kcal mol ⁻¹)	0,0	2,4
Momento de dipolo (Debye)	1,40	3,28

a- angstroms; b- valores médios

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da dicloroacetona (Tabela 36) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *gauche*.

Tabela 36. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a dicloroacetona.

Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n_D	V_M	I
Cis	1,44	0,7957	3,5096	1,4582	94,847	0,5449
Gauche	3,34	4,2780	1,1380			

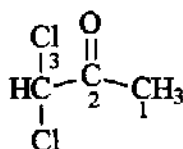
Foram obtidos também vários espectros de RMN de ¹H e ¹³C acoplado para dicloroacetona em diferentes solventes (Tabelas 37 e 38).

Tabela 37. Deslocamentos químicos (ppm) para a dicloroacetona.

Solvente	δ H ₁	δ H ₃	δ C ₁	δ C ₂	δ C ₃
CCl ₄	2,34	5,63	21,76	193,24	70,33
CDCl ₃	2,45	5,81	22,43	194,29	70,02
CD ₂ Cl ₂	2,43	5,87	22,90	194,79	70,54
Acetona-d ₆	2,43	6,45	23,82	194,17	71,26
CD ₃ CN	2,34	6,20	24,21	195,24	71,40
DMSO-d ₆	2,38	6,80	24,52	194,52	70,99
Líqu. Puro	2,59	6,22	23,12	194,57	70,53

Tabela 38. Constantes de acoplamento (Hz) para a dicloroacetona.

Solvente	$^1J_{C1-H1}$	$^3J_{C1-H3}$	$^1J_{C3-H3}$	$^3J_{C3-H1}$	$^2J_{C2-H1}$	$^2J_{C2-H3}$
CCl ₄	129,6	1,4	181,4	1,2	6,4	2,4
CDCl ₃	129,5	1,2	180,4	1,4	6,4	2,2
CD ₂ Cl ₂	129,9	1,0	180,4	1,3	6,4	2,0
Acetona-d ₆	129,4	0,6	180,9	1,8	6,4	1,4
CD ₃ CN	129,8	—	180,8	1,9	6,4	1,3
DMSO-d ₆	129,7	1,2	182,3	2,0	6,4	1,2
líq. Puro	129,9	0,7	180,8	1,7	6,4	1,6



Aqui também se observa que a variação da constante $^3J_{C3-H1}$ é linear e ocorre em função da polaridade do solvente, podendo ser utilizada na determinação das populações dos rotâmeros e do cálculo dos $^3J_{CH}$ intrínsecos.

Os valores obtidos pelo programa BESTFIT (Tabela 39) foram $^3J_{CH(als)} = 0,9$ Hz e $^3J_{CH(gauche)} = 2,9$ Hz e a diferença de energia na fase vapor foi de $2,20 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tabela 39. Diferenças de energia (kcal mol^{-1}), constantes de acoplamento calculadas e observadas (Hz) e populações dos rotâmeros para a dicloroacetona.

Solvente	$E_{\text{gauche}} - E_{\text{cis}}$	$^3J_{\text{CH}}$ calc.	$^3J_{\text{CH}}$ obs.	% cis	% gauche
CCl_4	1,52	1,2	1,2	86,8	13,2
CDCl_3	1,13	1,4	1,4	76,8	23,2
líq. Puro	0,68	1,7	1,7	61,7	38,3
Acetona- d_6	0,61	1,8	1,8	56,7	43,3
CD_3CN	0,42	1,9	1,9	51,7	48,3
DMSO-d_6	0,34	2,0	2,0	46,7	53,3

Os resultados obtidos dos cálculos de efeito de solvente pela teoria de Onsager (Tabela 40), apesar de não serem numericamente concordantes com os valores obtidos pelo BESTFIT (Tabela 41), apresentam a mesma tendência, no que se refere à população dos rotâmeros: há aumento da forma *gauche* (mais polar) com o aumento da polaridade do solvente. As razões molares aumentam com a polaridade do solvente, indicando favorecimento da forma *gauche*, e as energias relativas diminuem com o aumento da polaridade do solvente, mostrando que a interconversão do rotâmero *cis* para *gauche* ocorre cada vez mais facilmente, embora isso não seja completamente favorável.

Tabela 40. Energias relativas (kcal mol^{-1}) e razões molares obtidos pelos cálculos de efeito de solvente para a dicloroacetona.

	Energia relativa		n_B/n_A
	<i>cis</i>	<i>gauche</i>	<i>gauche/cis</i>
CCl_4	0,00	1,77	0,10
CHCl_3	0,00	3,91	0,00
CH_2Cl_2	0,00	1,04	0,35
Acetona	0,00	0,84	0,48
Acetonitrila	0,00	0,76	0,55
Nitrometano	0,00	0,75	0,57
DMSO	0,00	0,75	0,56

Tabela 41: Populações dos rotâmeros mais estáveis da dicloroacetona.

	Bestfit		Efeito do solvente	
	%cis	%gauche	%cis	%gauche
CCl_4	86,8	13,2	90,9	9,1
CHCl_3	76,8	23,2	100,0	0,0
CH_2Cl_2	—	—	74,1	25,9
Acetona	56,7	43,3	67,6	32,4
Acetonitrila	51,7	48,3	64,5	35,5
Nitrometano	—	—	63,7	36,3
DMSO	46,7	53,3	64,1	35,9

Um detalhe que chama a atenção na Tabela 41 é o fato dos rotâmeros *cis* e *gauche* existirem quase na mesma proporção em acetonitrila e em DMSO (resultados do BESTFIT), que são solventes muito polares. A explicação para isso também pode ser o efeito Corey (repulsão dipolo-dipolo) ou o impedimento

estérico entre o átomo de cloro que circunda a carbonila na forma *gauche* e o próprio grupo carbonila.

O resultado aparentemente anômalo para o CHCl_3 ($\%gauche=0$) se deve provavelmente ao fato conhecido do CHCl_3 formar ligação de hidrogênio com a carbonila, mais facilmente com o conformero *cis* do que com o *gauche*, uma vez que a repulsão entre o clorofórmio e o átomo de cloro na forma *gauche* deva impedir essa associação.

A tendência da população dos rotâmeros variar conforme o solvente também foi observada nos espectros no infravermelho (Figura 34), onde o rotâmero menos polar (*cis*, menor frequência, $\nu_{\text{CO}} \approx 1740 \text{ cm}^{-1}$) é predominante nos solventes apolares e o rotâmero mais polar (*gauche*, maior frequência) só pode ser visto como um pequeno ombro, bem observável em CH_2Cl_2 , à esquerda do pico maior. No espectro em acetonitrila, verifica-se que houve inversão da população, o que havia sido previsto pelos cálculos teóricos para ocorrer somente a partir do DMSO.

Um detalhe que chama a atenção nesses espectros é o fato dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Figura 34) existirem quase na mesma proporção em acetonitrila e em DMSO, que são solventes muito polares. Aparentemente, a forma *gauche*, que seria a mais favorecida devido à polaridade do solvente, é desfavorecida por causa do impedimento estérico ou repulsão dipolo-dipolo (efeito Corey [Corey, 1953]) do átomo de cloro que circunda a carbonila. Isso acaba favorecendo o rotâmero *cis*, que não chega a ser predominante, tendo em vista a alta polaridade do solvente.

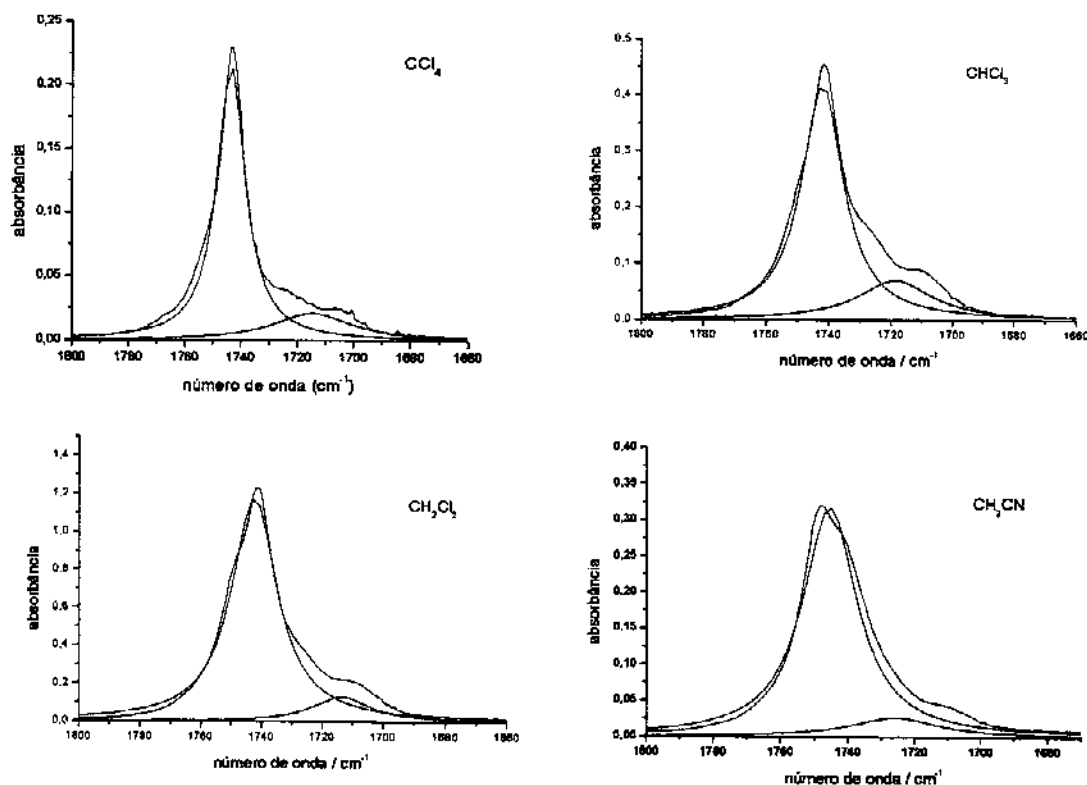


Figura 34: Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila (fundamental) para a dicloroacetona em diferentes solventes.

Neste caso, as diferenças de energia calculada e experimental também apresentaram boa concordância: $2,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (na fase vapor) e $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (calculada com o método B3LYP/6-311++g(d,p)). Esses valores estão um pouco distantes do $0,87 \text{ kcal mol}^{-1}$ obtido por Durig *et al.* [Durig, 1990], usando cálculos HF/3-21G* e 6-31G*, mas possuem uma boa concordância com o valor obtido por Hagen *et al.* [Hagen, 2002] usando cálculos MP2/6-311G*, que é de $2,25 \text{ kcal mol}^{-1}$. As populações calculadas por esses autores no mesmo nível também possuem boa concordância com aqueles obtidos neste trabalho, sendo de 8% *anticlinal* e 92% *synperiplanar* e 3% *gauche* e 97% *cis*, respectivamente.

4.8 1,1-Dibromoacetona

A síntese da dibromoacetona por duas vezes foi mal-sucedida quanto à destilação da fração que seria correspondente ao produto desejado. A diminuição da pressão aplicada no sistema após a total destilação da bromoacetona, feita na segunda tentativa, não foi suficiente para garantir a destilação da dibromoacetona antes da sua decomposição. Uma terceira tentativa foi realizada, e embora desta vez bem sucedida, não foi possível obter os espectros de RMN e IV, pois o composto se decompunha muito rapidamente.

A superfície de energia potencial da dibromoacetona (Figura 34) mostra que os rotâmeros mais estáveis são o *cis* e o *gauche* (Figura 36), assim como foi observado para as haloacetonas já estudadas (exceto fluoracetona [Abraham, 1996]). O rotâmero *cis* possui energia muito menor que o rotâmero *gauche*. Por se tratar de uma acetona α -dissubstituída, o rotâmero *cis* é aquele onde o hidrogênio é eclipsado à carbonila, e o *gauche* é aquele onde o hidrogênio é *gauche* à carbonila, sendo a proporção *cis* : *gauche* de 1:2, como pode ser visto nas Figuras 36 e 37.

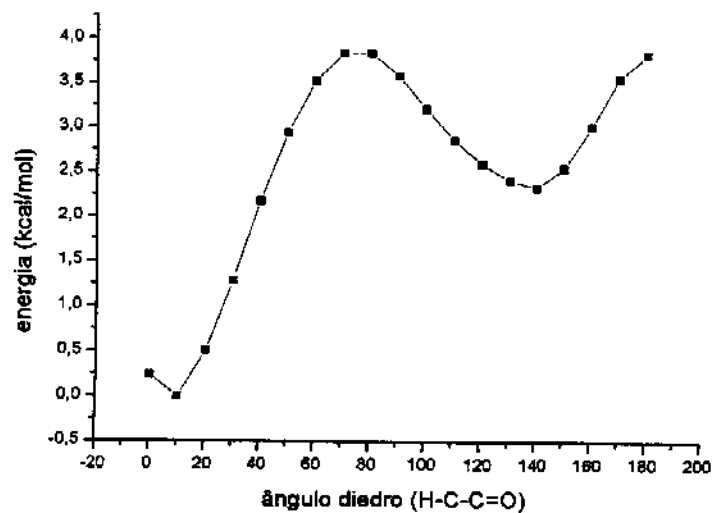


Figura 35: Superfície de energia potencial da dibromoacetona em nível B3LYP/6-31g(d,p).

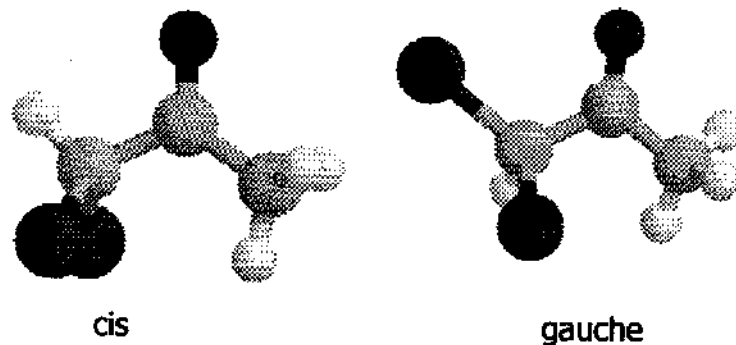


Figura 36: Rotâmeros *cis* e *gauche* da dibromoacetona.

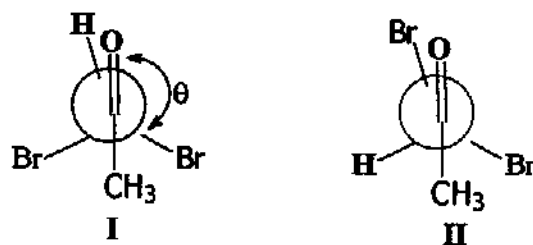


Figura 37: Conformeros *cis* (I) e *gauche* (II) da dibromoacetona.

Assim como no caso de todas as acetonas estudadas, as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis da dibromoacetona foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p), estando os valores obtidos listados na Tabela 42.

Tabela 42. Geometrias e energias calculadas para a dibromoacetona em nível B3LYP/6-311++g(d,p).

Parâmetros	Cis	Gauche
$r(C=O)^a$	1,207	1,202
$r(C_{C=O}-C_{CH})$	1,533	1,542
$r(C_{C=O}-C_{Me})$	1,510	1,517
$r(C_{CH}-Br)^b$	1,966	1,960
$r(C_{CH}-H)$	1,083	1,086
$r(C-H)^b$	1,091	1,091
$\angle(C_{CH}-C=O)$	117,3	121,9
$\angle(H_{CH}-C-C)$	110,0	111,2
$\angle(H-C-C)^b$	110,0	110,1
$\phi(H-C-C=O)$	0,00	132,46
Energia (Hartrees)	-5340,228669	-5340,224587
Energia relativa (kcal mol ⁻¹)	0,0	2,56
Momento de dipolo (Debye)	1,54	3,17

a- angstroms; b- valores médios

Os parâmetros necessários para o cálculo da energia de solvatação da dibromoacetona (Tabela 43) foram obtidos fazendo uso do programa MODELS e das geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *gauche*.

Tabela 43. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a dibromoacetona.

Rotâmero	μ (D)	k (kcal mol ⁻¹)	h (kcal mol ⁻¹)	n_D	V_M	I
Cis	1,44	0,7265	1,3096	1,5216	103,807	0,6096
Gauche	3,18	3,5400	0,5693			

Como não foi possível analisar a dibromoacetona, não se determinou suas constantes de acoplamento, e conseqüentemente, as populações dos rotâmeros utilizando o programa BESTFIT. Entretanto, pelo cálculo do efeito do solvente usando a teoria de Onsager [Foresman, 1993], é possível determinar a proporção dos mesmos em cada solvente utilizado. Os valores das energias relativas e das razões molares estão listados na Tabela 44, em ordem crescente de constante dielétrica dos solventes.

Tabela 44: Energias relativas (kcal mol⁻¹) e razões molares (n_B/n_A) para a dibromoacetona calculados pelo efeito do solvente da teoria de Onsager.

	Energia relativa		n_B/n_A <i>gauche/cis</i>	%cis	%gauche
	<i>cis</i>	<i>gauche</i>			
CCl ₄	0,00	1,96	0,07	93,5	6,5
CHCl ₃	0,00	1,52	0,15	87,0	13,0
CH ₂ Cl ₂	0,00	1,14	0,29	77,5	22,5
Acetona	0,00	1,07	0,33	75,2	24,8
Acetonitrila	0,00	1,03	0,35	74,1	25,9
Nitrometano	0,00	1,01	0,36	73,5	26,5
DMSO	0,00	0,97	0,39	71,9	28,1

Pelos valores listados na Tabela 44, observa-se que há aumento na população do rotâmero *gauche* (de maior momento de dipolo) com o aumento da

polaridade do solvente. Como esse tipo de comportamento vem sendo claramente observado nos espectros no infravermelho, pode-se esperar que, para o caso da dibromoacetona, a tendência indicada pelos cálculos de efeito de solvente também será observada.

Esse aumento, entretanto, não chega a ser uma inversão de população, onde o rotâmero *gauche* seria mais abundante, mas indica que o aumento da polaridade do solvente favorece cada vez mais a conformação *gauche*, mesmo esta sendo a mais desfavorável. Aparentemente, a forma *gauche*, que seria a mais favorecida devido à polaridade do solvente, é desfavorecida por causa do impedimento estérico ou repulsão dipolo-dipolo (efeito Corey [Corey, 1953]) entre os dois átomos de bromo circundando a carbonila. Isso acaba favorecendo o rotâmero *cis*, que é a forma predominante.

5. CONCLUSÃO

A variação observada da constante de acoplamento $^3J_{CH}$ em função da polaridade do solvente, tendo como base as haloacetonas e os haloacetatos de metila já estudados no laboratório, indica que ela nem sempre é sensível à variação populacional, e por isso se deve ter cuidado ao empregá-la no estudo do isomerismo rotacional em sistemas alifáticos.

Os espectros no Infravermelho conseguem mostrar na maioria das vezes a proporção dos rotâmeros presentes em solução, sendo possível, a partir deles, estimar os resultados dos cálculos teóricos.

O efeito do solvente pela teoria de Onsager mostra tendências similares às aquelas observadas com os cálculos do programa BESTFIT, embora não concordantes numericamente. Essas discrepâncias são devido à natureza dos cálculos, sendo o cálculo de efeito de solvente *ab initio* e o pelo programa BESTFIT baseado em dados empíricos.

Ao contrário de todas as outras acetonas α -monossustituídas estudadas até agora, a hidroxiacetona e a metoxiacetona apresentaram um rotâmero *trans*, ao contrário de *gauche*. Foi comprovado que a hidroxiacetona está presente somente na forma *cis*, independentemente da polaridade do solvente, o que mostra que neste caso, a interação estabilizante entre o hidrogênio da hidroxila e o par de elétrons da carbonila é maior que aquela promovida pelo solvente. Por causa disso, não houve variação significativa de $^3J_{CH}$, e não foi possível finalizar os cálculos pela teoria de solvatação. A metoxiacetona apresenta um rotâmero *trans* que é o mais estável em CCl_4 , mas deixa de ser predominante com o aumento da polaridade do solvente. Sua constante $^3J_{C3-H1}$ também não apresentou variações, no entanto, a variação linear da constante $^3J_{C4-H3}$ que só é presente neste composto, tomou-a apta a ser utilizada no restante dos cálculos. Essa constante

mostrou ser proveniente da existência de dois sub-rotâmeros *trans*, chamados de *trans-trans* e *gauche-trans*, e não do equilíbrio entre as formas *cis* e *trans*.

Já a N,N-dimetilaminoacetona apresenta inversão da configuração da molécula de acordo com a polaridade do solvente, como foi observado para as haloacetonas estudadas. O rotâmero *gauche*, por ser o menos polar, predomina em solventes apolares, e o rotâmero *cis*, mais polar, é mais abundante nos solventes polares. Neste caso, a variação da população dos rotâmeros conforme a polaridade do solvente não se refletiu na constante $^3J_{CH}$, e também não foi possível realizar os cálculos com o programa BESTFIT.

A dicloroacetona apresentou um comportamento similar, embora não idêntico, ao das monohaloacetonas estudadas: há aumento da quantidade da forma *gauche*, mais polar, com o aumento da polaridade do solvente. Realizou-se o cálculo das populações dos rotâmeros a partir de $^3J_{CH}$ sem nenhum problema, como ocorria com as haloacetonas, dando a entender que a variação de $^3J_{CH}$ ocorre mais nitidamente quando o α -substituinte é um halogênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abraham, R. J.; Bretschneider, E.; "Medium Effects on Rotational and Conformational Equilibria". In *Internal Rotation in Molecules*, Orville-Thomas, W. J. Ed., Capítulo 13, Academic Press: Londres, 1974.
2. Abraham, R. J.; Fisher, J.; Loftus, P., "Introduction to NMR Spectroscopy", Wiley: Londres, 1988.
3. Abraham, R. J.; Jones, A. D.; Warne, M.; Rittner, R.; Tormena, C. F., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 533 (1996).
4. Abraham, R. J.; Tormena, C. F.; Rittner, R., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1663 (1999).
5. Anteunis, M. J. O.; "Some Results and Limitations in Conformational Studies of Six-Membered Heterocycles". In *Conformational Analysis*, Chiurdoglu, G. Ed.; Academic Press: Nova Iorque, 1971; pp. 31.
6. Basso, E. A.; Kaiser, C.; Rittner, R.; Lambert, J. B., *J. Org. Chem.* 58, 7865 (1993).
7. Corey, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2301 (1953).
8. Durig, J. R.; Hardin, J. A.; Tolley, C. L., *J. Mol. Struct.* 224, 323 (1990).
9. Eliel, E. L., *Chem. Ind.* 568 (1959).
10. Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. "Stereochemistry of Organic Compounds"; Wiley: Nova Iorque, 1994.
11. Foresman, J. B.; Frisch, A. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", 2ª ed., Gaussian Inc.: Pittsburgh, 1993.
12. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Cheeseman, J. R.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. GAUSSIAN 98; Gaussian Inc.: Pittsburgh, 1998.
13. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Rogers, V.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman: London, 1978, 4ª ed.
14. Garbisch, W., *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1780 (1964).

15. Guerrero, S. A.; Barros, J. R. T.; Wladislaw, B.; Rittner, R.; Olivato, P. R., *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1053 (1983).
16. Hagen, K.; Shen, Q.; Carter, R.; Marion, M., *J. Phys. Chem.* 106, 4263 (2002).
17. Karabatsos, G. J.; Fenoglio, D. J., *Top. Stereochem.* 5, 167 (1970).
18. Kattijaari, M.; Harmony, M. D., *Int. J. Quantum Chem.* 17, 443 Suppl. 14 (1980).
19. Levene, P. A., *Org. Synth.* 10, 12 (1930).
20. Lumbroso, H.; Liégeois, Ch.; Olivato, P. R., *J. Mol. Struct.* 162, 131 (1987).
21. Olivato, P. R.; Rittner, R., *Rev. Heteroatom Chem.* 15, 115 (1996).
22. Reeve, W.; Sadle, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1251 (1950).
23. Rittner, R. "Substituent Effects of α -Heteroatoms. Stereochemical Consequences". In *Recent Advances in Organic NMR Spectroscopy*, Lambert, J. B.; Rittner, R. Eds.; Norell Press: Landisville, 1987; pp. 127-136.
24. Rittner, R.; Vanin, J. A.; Wladislaw, B., *Magn. Reson. Chem.* 26, 51 (1988).
25. Roedig, A. "Iodoacetone". In *Methoden der Organischen Chemie*, Müller, E. Ed.; G. Thieme: Stuttgart, 1960; Vol. 5 (parte 4); pp. 601.
26. Shapiro, B. L.; Tseng, C. K.; Johnston, M. D., *J. Magn. Reson.* 10, 65 (1973).
27. Tormena, C. F.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; Basso, E. A.; Pontes, R. M., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 2054 (2000).
28. Villar, J. D. F., "Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear" vol. 2, Ed. AUREMN: Rio de Janeiro, 2000.
29. Yoshinaga, F.; Tormena, C. F.; Freitas, M. P.; Rittner, R.; Abraham, R. J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1494 (2002).

7. APÊNDICE

7.1 Teoria do Efeito do Solvente, Modelo do Campo de Reação (MODELS)

A teoria geral das propriedades dielétricas é bem conhecida e derivada dos trabalhos de Debye, Onsager e Bottcher. A diferença de energia dos rotâmeros varia muito com o solvente devido aos diferentes campos elétricos dos rotâmeros nos solventes. O potencial de qualquer sistema de cargas, tal como uma molécula de soluto, é representado como devido a uma carga, mais um dipolo, mais um quadrupolo etc, situados na origem. A energia de solvatação de uma molécula não polarizável de momento de dipolo (m) em um solvente de constante dielétrica ϵ é a diferença entre a energia da molécula na fase vapor (E^v) e em um solvente (E^s), sendo dada por:

$$E^v - E^s = \left[\frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \right] \left(\frac{m^2}{a^3} \right) \quad (9)$$

onde a é o raio da cavidade do soluto, admitida como sendo esférica [Abraham, 1974].

Para o equilíbrio entre dois rotâmeros **A** e **B**, a equação 9 é válida para ambos os rotâmeros e os resultados das equações podem ser combinados para dar

$$\Delta E^v - \Delta E^s = \left[\frac{(m_A^2 - m_B^2)}{a^3} \right] \left[\frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \right]$$

que pode ser reescrita como

$$\Delta E^v - \Delta E^s = (k_A - k_B)x \quad (10)$$

$$\text{onde } k_{A,B} = \frac{m_{A,B}^2}{a^3} \text{ e } x = \left[\frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \right].$$

O próximo passo a considerar é a polarização da molécula de soluto em seu próprio campo de reação. Estes cálculos são dados pela seguinte expressão:

$$\Delta E^v - \Delta E^s = \frac{(k_A - k_B)x}{(1 - lx)} \quad (11)$$

onde $l = \frac{2\alpha}{a^3}$, sendo α a polarizabilidade molecular do soluto, usualmente dada por

$$\frac{2(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)}, \text{ onde } n_D \text{ é o índice de refração do soluto.}$$

Se o termo dipolar for o único termo importante, então a equação 11 deverá prever os valores observados das diferenças nas energias dos isômeros rotacionais, indo do gás para o líquido. Porém, a equação 11 prevê diferenças de energia no mínimo duas vezes maior que o esperado. Um tratamento mais elaborado derivado do exposto acima foi utilizado no caso dos 1,2-dihaloetanos, considerando os dois dipolos C-X situados ao longo das ligações apropriadas, conduzindo a resultados bastante concordantes com os experimentais. Entretanto, esse tratamento era extremamente complexo e não foi generalizado para nenhum outro sistema.

Em um outro exemplo, Abraham e col. [Abraham, 1974] calcularam o segundo termo quadrupolar do campo elétrico molecular e mostraram que se obtinha uma fórmula geral e simples. Esta teoria se faz necessária considerar com detalhes. Consideremos um quadrupolo q na origem. O potencial deste quadrupolo em qualquer ponto $P(r, \theta, \phi)$ é:

$$\begin{aligned} \varphi = & q_{xx}r^{-3}(3\cos^2\theta - 1) + q_{zz}r^{-3}(3\sin^2\theta\cos^2\phi - 1) + q_{yy}r^{-3}(3\sin^2\theta\sin^2\phi - 1) + \\ & (q_{xz} + q_{zx})r^{-3}3\sin\theta\cos\theta\sin\phi + (q_{xy} + q_{yx})r^{-3}3\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi + \\ & (q_{yz} + q_{zy})r^{-3}\sin\theta\cos\theta\sin\phi \end{aligned} \quad (12)$$

onde q_{ij} é igual a $\mu_i \times j$, portanto q_{ii} são quadrupolos axiais ($\leftrightarrow$) e q_{ij} são os quadrupolos perpendiculares ($\uparrow\downarrow$).

As funções de potenciais para q_{ij} e q_{ji} são as mesmas, assim como as distribuições de carga são idênticas para ambas. A energia da interação deste quadrupolo em uma cavidade esférica de raio a com um meio externo de constante dielétrica ε é dada por:

$$W = - \left[\frac{5(\varepsilon - 1)}{\pi(2 + 3\varepsilon)} \right] \int E \cdot E dV \quad (13)$$

onde a integral se estende através do meio fora da cavidade e E é igual ao gradiente Φ , que é o campo elétrico do quadrupolo.

Quando as operações necessárias e a integração são feitas, as equações 12 e 13 se combinam para dar:

$$W = -h \left[\frac{(\varepsilon - 1)}{(2 + 3\varepsilon)} \right]$$

onde

$$h = \frac{3}{2a^5} \sum_{i,j=x,y,z}^{i \neq j} \left[4q_{ii}^2 + 3(q_{ij} + q_{ji})^2 - 4q_{ii}q_{jj} \right] \quad (14)$$

sendo h o quadrupolo análogo de k na equação 10. É conveniente escrever h como $\frac{3q}{2a^5}$, onde q^2 é a somatória na equação 14. Portanto, q pode ser considerado como o momento de quadrupolo molecular. Para um sistema contendo termos de dipolo e quadrupolo, pode ser mostrado que os termos cruzados se cancelam na

integração, e a diferença de energia resultante dos dois rotâmeros **A** e **B** em algum solvente **S** é dada pela combinação das equações 11 e 14, conduzindo a uma equação básica:

$$\Delta E^v - \Delta E^s = \frac{kx}{(1-ix)} - \frac{3hx}{(5-x)} \quad (15)$$

onde

$$k = k_A - k_B \quad \text{e} \quad h = h_A - h_B$$

Esta equação pode ser aplicada diretamente para qualquer sistema de rotâmeros se interconvertendo, uma vez que os momentos de dipolo e quadrupolo tenham sido calculados [Abraham, 1974].

7.2 Interações Dipolo-Dipolo

Uma das considerações básicas da teoria do campo de reação de Onsager é que o solvente é tratado como um meio contínuo de uma dada constante dielétrica. Conseqüentemente, o campo de reação do soluto e, portanto, os campos elétricos externos do soluto, que são integrados para obter a equação 15, seguem a orientação do dipolo do soluto.

A teoria de Onsager, na qual a equação 15 é baseada, não apresenta resultados satisfatórios em meios muito polares, e algumas tentativas têm sido feitas para estender o tratamento para estes solventes. Uma recente reformulação desta teoria básica consiste em que x , na equação 14, deve ser dado por:

$$x - 1 = \varepsilon \log^2 \varepsilon / 2[1 - \varepsilon(1 - \log \varepsilon)]$$

Esta equação tem a considerável vantagem de que quando $\varepsilon \rightarrow \infty$, $x \rightarrow \infty$ também, e o rotâmero mais polar se tornará infinitamente estabilizado.

Os resultados não satisfatórios obtidos através da equação 14 em solventes muito polares foram notados através de estudos do isomerismo rotacional por RMN. Este desvio foi atribuído à interações dipolo-dipolo entre os dipolos do solvente e do soluto. Com isso, a alternativa foi calcular estas interações dipolo-dipolo.

A energia de interação de dois dipolos m_1 e m_2 a uma distância r é dada por:

$$W = \left(\frac{m_1 m_2}{\epsilon r^3} \right) f(\Theta, \phi) \quad (16)$$

onde Θ e ϕ definem a orientação relativa dos dipolos.

A energia média da interação $\langle W \rangle$ para todas as orientações soluto-solvente é obtida pela integração de W sobre Θ e ϕ com r constante, levando em conta o movimento térmico dos dipolos, sendo dada por:

$$\langle W \rangle = \frac{\left[\int W e^{-W/kT} dN_1 dN_2 \right]}{\left[\int e^{-W/kT} dN_1 dN_2 \right]} \quad (17)$$

A integral na equação 17 não pode ser explicitamente estimada, exceto para alguns casos limites ($W/kT \ll 1$). Nestes casos limites, ela foi resolvida numericamente, e mostrou ser uma função exponencial simples. O cálculo foi estendido considerando-se um arranjo octaédrico das moléculas de solvente e, para este arranjo, a energia média por ser escrita como:

$$\langle W \rangle / kT = -C \left[1 - e^{-C/2} \right] \quad (18)$$

onde $C = \frac{m_1 m_2}{r^3 kT}$.

O momento de dipolo do solvente (m_1) foi relacionado com a sua constante dielétrica pela fórmula de Onsager, assumindo um índice de refração do solvente de $2^{1/2}$, sendo dado por:

$$m_1^2 = \left(\frac{9kT}{32\pi N_0} \right) (\varepsilon - 2) \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} \quad (19)$$

Combinando as equações 18 e 19 e convertendo para um mol de soluto, obtém-se assim:

$$\langle W \rangle_m = -bf \left[1 - e^{-bf/16RT} \right] \quad (20)$$

onde

$$b = 4,30 \left(\frac{a^{3/2}}{r^3} \right) (k + 0,5h)^{1/2}$$

e

$$f = \left[(\varepsilon - 2)(\varepsilon + 2) / \varepsilon \right]^{1/2}$$

Esta situação prediz que, quando $\varepsilon \rightarrow \infty$, a energia de solvatação $\langle W \rangle \rightarrow \infty$ também, e conseqüentemente, está de acordo com a mais recente abordagem alternativa.

Portanto, nesta correção da teoria do Campo de Reação original, a equação 15 é agora modificada pela adição do termo da equação 20.

Com isso a energia de solvatação de uma molécula é dada pela inclusão dos campos de reação de dipolo e quadrupolo e também por um termo direto dipolo-dipolo para levar em conta o erro da teoria do campo de reação de Onsager em meios muito polares. Assim sendo, a energia de solvatação de uma molécula em um estado **A** é dada pela diferença de energia na fase vapor (E_A^V) e em algum solvente (E_s^V) de uma dada constante dielétrica ε pela equação 21,

$$E_A^V - E_A^S = \frac{k_A x}{(1 - lx)} + \frac{3h_A x}{(5 - x)} + bf \left[1 - e^{-bf/16RT} \right] \quad (21)$$

onde k_A e h_A são μ_A^2/a^3 e q_A^2/a^5 respectivamente, μ_A e q_A são o momento de dipolo e quadrupolo da molécula no estado **A**; a é o raio do soluto; r é a distância soluto-solvente, dada como $a+1,8\text{\AA}$. O raio do soluto é obtido diretamente do volume molar $V_M/N = 4\pi a^3/3$, onde N é o número de Avogadro.

O volume molar pode ser obtido do índice de refração do líquido puro, se conhecido, ou diretamente calculado no programa de aditividade de volumes atômicos, assim como o índice de refração, o qual pode ser calculado diretamente de contribuições aditivas. Para uma molécula no estado **B**, uma equação similar é obtida, diferindo apenas nos valores de k_B e h_B .

Os parâmetros necessários para resolver a equação 21, e com isso obter a energia de solvatação de uma determinada molécula em algum solvente de constante dielétrica ϵ são obtidos através do programa MODELS [Abraham, 1974].

7.3 Cálculos Teóricos

Para a realização dos cálculos teóricos e dos cálculos de solvatação, utilizou-se programas como o GAUSSIAN 98 e MODELS. A seguir estão descritos como estes programas são utilizados, tomando como modelo a iodoacetona.

7.3.1 GAUSSIAN 98

Para a otimização da geometria do composto pelo GAUSSIAN é necessário construir um *input* contendo o método e as bases a serem utilizados e a geometria

da molécula desejada. No caso da iodoacetona, foi utilizado também um pseudopotencial LANL2DZ para o átomo de iodo. O programa fornece a geometria otimizada, através da qual é possível obter uma superfície de energia potencial que mostra os rotâmeros mais estáveis do composto em questão. É feito um novo *input* para cada rotâmero (um para o rotâmero *cis* e outro para o rotâmero *gauche*) e essas geometrias são novamente otimizadas. A figura a seguir (Figura A) apresenta a matriz com a geometria otimizada da molécula, fornecida pelo *output* do programa.

7.3.2 CHARGE 6

O *output* fornecido pelo GAUSSIAN98 com a geometria otimizada é então introduzido no programa CHARGE6, que fornece os dados de momento de dipolo do composto desejado e a matriz no formato correto para servir de *input* ao programa MODELS. A Figura B apresenta o *output* fornecido pelo CHARGE6.

7.3.3 MODELS

O *output* fornecido pelo CHARGE6 é introduzido no programa MODELS, que fornece os parâmetros (k , l , h) para o cálculo da energia de solvatação da molécula. A Figura C apresenta o *output* fornecido por este programa.

7.3.4 BESTFIT

Os parâmetros para o cálculo da energia de solvatação fornecidos pelo MODELS, juntamente com as constantes de acoplamento experimentais são introduzidas no programa BESTFIT, que calcula os melhores valores das

constantes de acoplamento individuais para cada rotâmero, bem como a diferença de energia entre os rotâmeros na fase vapor. São fornecidos vários valores, dentre os quais aqueles que melhor se aproximam da realidade, e que são os que promovem a minimização da função (equação 7). Esses valores de constantes de acoplamento e de diferença de energia na fase vapor (EG) são então introduzidos na equação 15, a qual fornece os valores de diferença de energia em solução (*ENERGY*), constantes de acoplamento e porcentagem dos rotâmeros em solução. A Figura D apresenta o *output* fornecido pelo programa.

Apêndice

B3LYP/6-311++g(d,p) para C,H,O e pseudopotencial LANL2DZ para I

iodoacetona cis

scf done: -204.002460

O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0
C	1.204625	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0
C	1.519810	1	122.390000	1	0.000000	0	2	1
C	1.525704	1	123.744000	1	180.000000	1	2	1
H	1.089007	1	109.390000	1	0.000000	1	3	2
H	1.094211	1	110.499000	1	120.796000	1	3	2
H	1.094211	1	110.499000	1	239.204000	1	3	2
H	1.090647	1	109.886000	1	239.190000	1	4	2
H	1.090647	1	109.886000	1	120.810000	1	4	2
I	2.146306	1	115.017000	1	0.000000	1	4	2

Dipole moment (Debye):

X= 0.5960 Y= 3.7532 Z= 0.0000 Tot= 3.8003

Figura A: Matriz fornecida pelo GAUSSIAN98 com a geometria otimizada para a iodoacetona cis.

Apêndice

iodoacetona cis

NUMBER OF ATOMS 10

NUMBER OF CHARGES ADDED 0

AROMATIC SYSTEM No 1, 2 ATOMS AND 2 ELECTRONS, ATOM No 1 2

AT No	ESTERIC	CSTERIC	YSTER	CANIS	COANIS	CTANIS	CHEFLD	CYEFLD	RINGCT	PSHIFT
5	-0.0127	0.0000	0.0192	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0200	0.0854	0.0000	0.0000
6	-0.0781	0.0000	0.0317	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0600	0.0653	0.0000	0.0000
7	-0.0781	0.0000	0.0317	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0600	0.0653	0.0000	0.0000
8	-0.1717	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0734	0.0000	0.0000	0.0000
9	-0.1717	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0734	0.0000	0.0000	0.0000

GEOMETRY (Z-MATRIX)

NO AN		BL	ALPHA	BETA	CHARGE	PIEIS	SHIFT
1 60	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.3286	-0.1889 0.000
2 55	1	1.2046	0	0.0000	0	0.1508	0.1889 171.423
3 6	2	1.5198	1 122.3900	0	0.0000	0	-0.0538 0.0000 49.769
4 6	2	1.5257	1 123.7440	3 180.0000	0	0.0463	0.0000 93.558
5 1	3	1.0890	2 109.3900	1	0.0000	0	0.0524 0.0000 1.861
6 1	3	1.0942	2 110.4990	1 120.7960	0	0.0537	0.0000 1.861
7 1	3	1.0942	2 110.4990	1 239.2040	0	0.0537	0.0000 1.861
8 1	4	1.0906	2 109.8860	1 239.1900	0	0.0639	0.0000 3.360
9 1	4	1.0906	2 109.8860	1 120.8100	0	0.0639	0.0000 3.360
10 53	4	2.1463	2 115.0170	1	0.0000	0	-0.1025 0.0000 0.000

DIPOLE MOMENT = 3.950 DEBYES

CONTRIBUTIONS X 1.346 Y 0.000 Z 3.713

Figura B: *Output* fornecido pelo CHARGE6.

Apêndice

iodoacetona cis

***** CHARGES INPUT VIA Z MATRIX *****

MOLECULAR WEIGHT 183.98

Z MATRIX									CHARGE	V3	V2	V1
1	60	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.3286			
2	55	1	1.2046	0	0.0000	0	0.0000	0	0.1508			
3	6	2	1.5198	1	122.3900	0	0.0000	0	-0.0538			
4	6	2	1.5257	1	123.7440	3	180.0000	0	0.0463	0.00	0.00	0.00
5	1	3	1.0890	2	109.3900	1	0.0000	0	0.0524	-2.14	0.00	0.00
6	1	3	1.0942	2	110.4990	1	120.7960	0	0.0537	0.00	0.00	0.00
7	1	3	1.0942	2	110.4990	1	239.2040	0	0.0537	0.00	0.00	0.00
8	1	4	1.0906	2	109.8860	1	239.1900	0	0.0639	-2.14	0.00	0.00
9	1	4	1.0906	2	109.8860	1	120.8100	0	0.0639	0.00	0.00	0.00
10	53	4	2.1463	2	115.0170	1	0.0000	0	-0.1025	0.00	0.00	0.00

***** NON ITERATIVE MODE *****

No. of interactions 21

STERIC ENERGY = -0.117

POLAR ENERGY = -5.568

TORSION ENERGY = 0.0010

VAPOUR PHASE ENERGY = -5.684

DIPOLE MOMENT = 3.949

COORDINATES

ATOM	AT.NO.	X	Y	Z
1	60	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2	55	0.00000000	0.00000000	1.20460000
3	6	1.28335200	0.00000000	2.01872500
4	6	-1.26866200	-0.00000011	2.05210100
5	1	2.13891500	0.00000000	1.34498000
6	1	1.32582500	0.88039620	2.66708700
7	1	1.32582500	-0.88039610	2.66708700
8	1	-1.28534300	0.88083080	2.69495900
9	1	-1.28534200	-0.88083110	2.69495900
10	53	-3.10377300	-0.00000027	0.93900980

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 91.272 MOL RADIUS 3.3073 CENTRE OF MOLECULE -0.224 0.000 1.220
REFRACTIVE INDEX 1.5528 K 6.2114 L 0.6398 H 0.1731

Figura C: *Output* fornecido pelo MODELS.

Apêndice

```

SOLVENTS BESTFIT FOR VARIABLE EG (EA-EB)

iodoacetona
-----
      K      E      Z      VOLUME      L
A 6.2114  0.1731  1.0    91.272    0.6398
B 3.0588  2.5991  2.0

SOLUTE CONC= 0.30 MLS IN 10MLS SOLVENT

SOLV.DIEL  2.240  9.000 20.700 30.000 37.500
SOLV.DIEL  2.831  9.487 20.946 30.000 37.266
JOBS      1.550  1.680  1.760  1.780  1.790
TEMP      25.00  25.00  25.00  25.00  25.00

EG= 0.00    C = 1.80    JA =    1.874 JB =    1.052 ERROR=0.016
TEMP 25.00 25.00 25.00 25.00 25.00
DIEL  2.83  9.49 20.95 30.00 37.27
JOBS  1.55  1.68  1.76  1.78  1.79
JCALC 1.54  1.71  1.76  1.77  1.78
ENERGY -0.64 -1.22 -1.47 -1.57 -1.64

EG= 0.10    C = 1.80    JA =    1.882 JB =    1.120 ERROR=0.014
TEMP 25.00 25.00 25.00 25.00 25.00
DIEL  2.83  9.49 20.95 30.00 37.27
JOBS  1.55  1.68  1.76  1.78  1.79
JCALC 1.54  1.71  1.76  1.77  1.78
ENERGY -0.54 -1.12 -1.37 -1.47 -1.54
...

```

Figura D: *Output* fornecido pelo programa BESTFIT.

Claudio CIA CDC13/puro Jan26cftH1

Pulse Sequence: s2pul

Solvent: CDC13

Ambient Temperature

File: Jan26cftH1

INOVA-500 "hmrsum"

Pulse 3.5 degrees

Acq. time 3.277 sec

Width 10000.0 Hz

64 repetitions

OBSERVE H1, 499.8627653 MHz

DATA PROCESSING

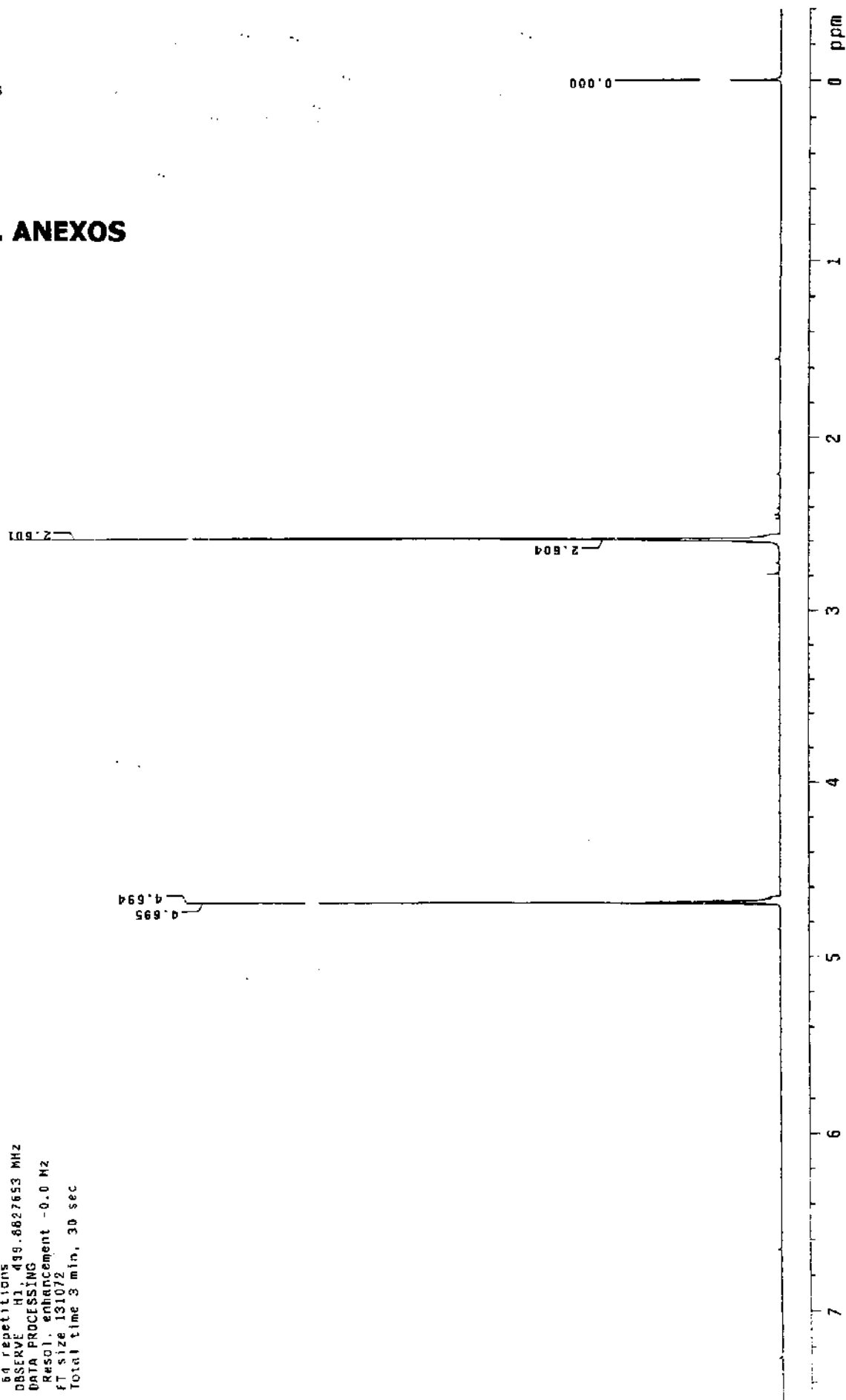
Resol. enhancement -0.0 Hz

FT size 131072

Total time 3 min, 30 sec

Anexos

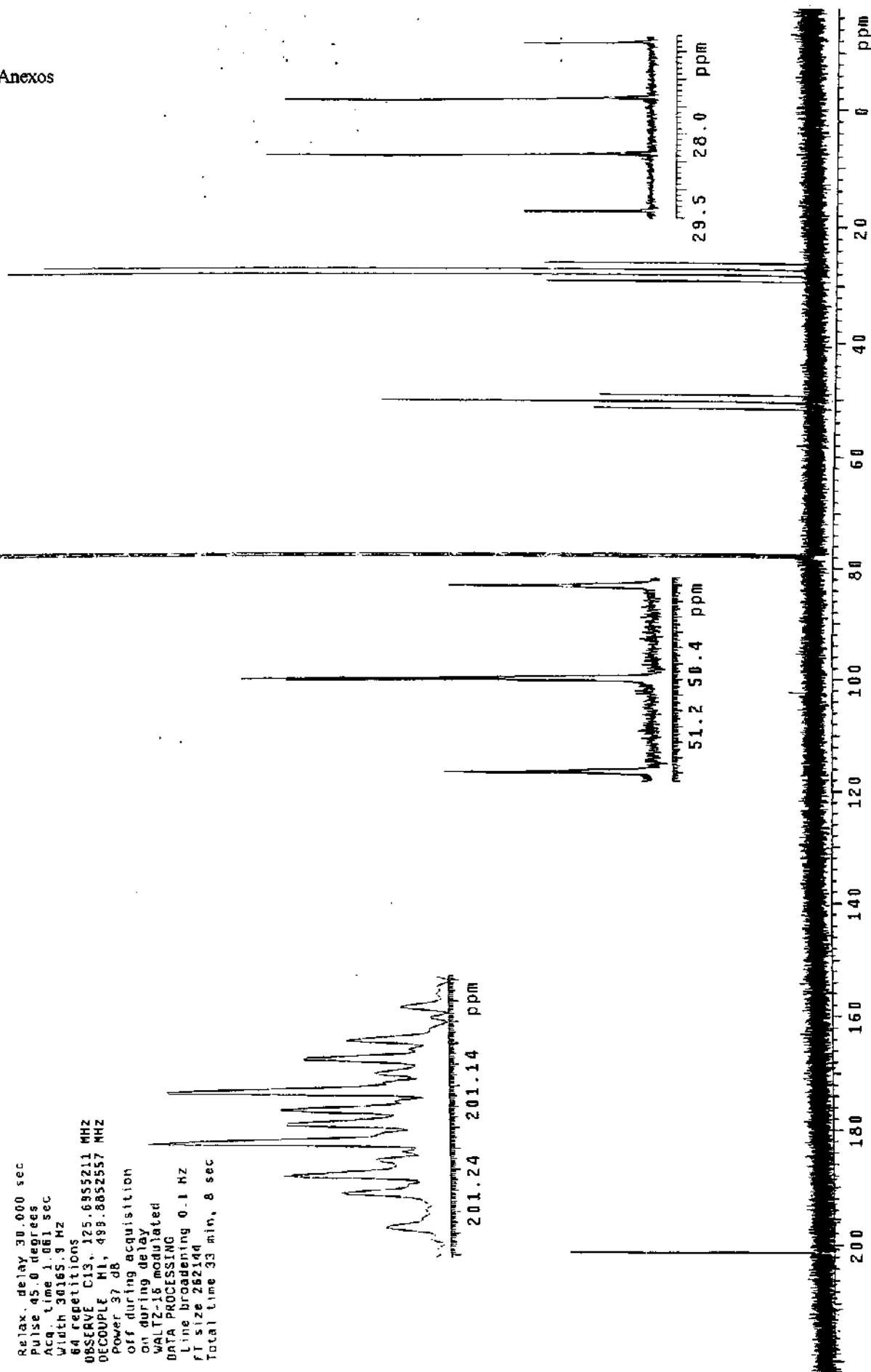
8. ANEXOS



Anexo 1: Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz para a cloroacetona no líquido puro.

Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDC13
 Ambient temperature
 User: 1-14-02
 File: jan26crt01
 INOVA-500 "mersun"
 Relax. delay 30.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 1.061 sec
 Width 30165.9 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE C13, 125.6855211 MHz
 DECOUPLE H1, 499.8832557 MHz
 Power 37 dB
 off during acquisition
 on during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.1 Hz
 FT size 262144
 Total time 33 min, 8 sec

Anexos



Anexo 2: Espectro de RMN de ^{13}C a 125 MHz para a cloroacetona no líquido puro.

121mm B1AC d90171r01

Pulse Sequence: zgpg30

Solvent: CDCl₃

Ambient temperature

File: d90171r01

INOVA-500 "nmrSun"

Relax. delay 0.200 sec

Pulse 31.3 degrees

Acq. time 2.667 sec

Width 6000.0 Hz

16 repetitions

OBSERVE H1, 300.0673503 MHz

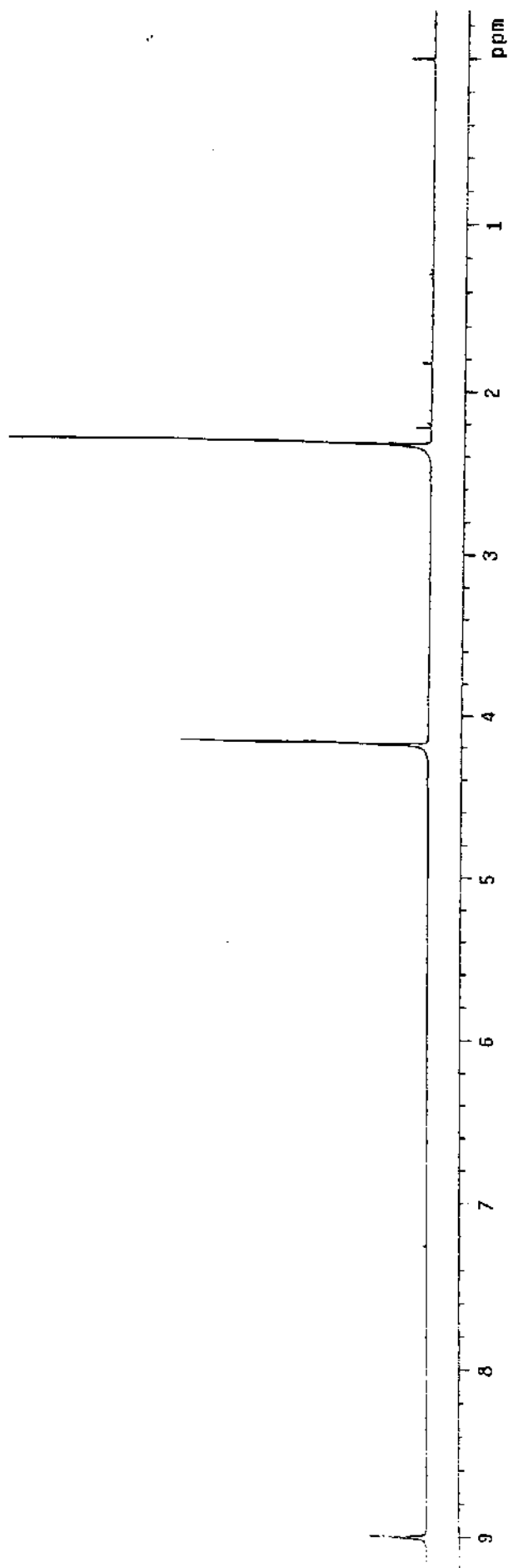
DATA PROCESSING

Resol. enhancement -0.0 Hz

FT size 131072

Total time 0 min, 46 sec

Apexos

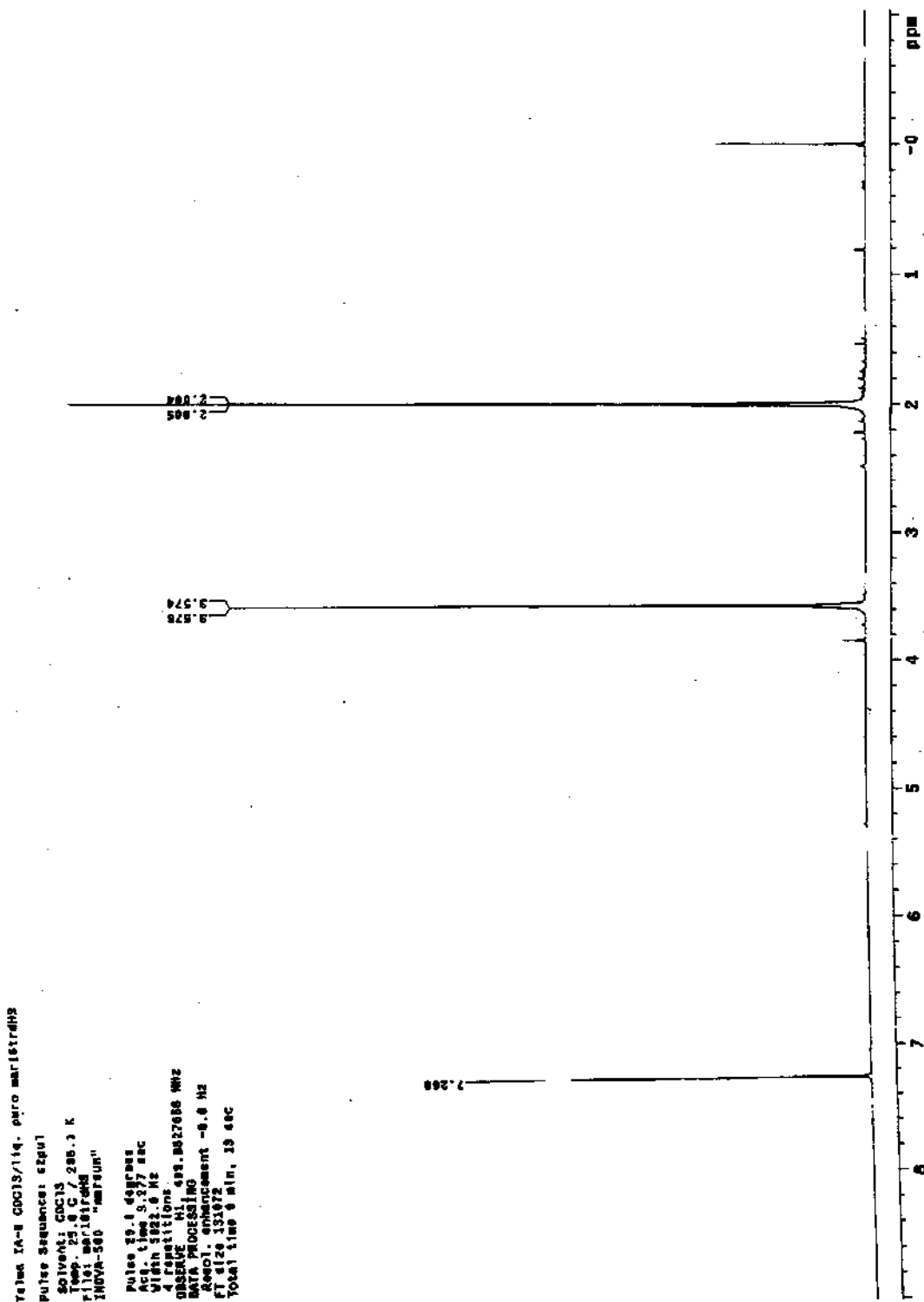


Anexo 3: Espectro de RMN de ¹H a 300 MHz para a bromoacetona no líquido puro.

Pulse Sequence: zgpg30
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
File: zgpg30trdC
NOVA-500 "nmrsub"

Relax. delay 15.000 sec
Pulse 45.4 degrees
Acq. time 1.751 sec
Width 18278.6 Hz
259 repetitions
OBSERVE C13, 75.4518393 MHz
P1 0.00000000
P2 0.00000000
P3 0.00000000
P4 0.00000000
P5 0.00000000
P6 0.00000000
P7 0.00000000
P8 0.00000000
P9 0.00000000
P10 0.00000000
P11 0.00000000
P12 0.00000000
P13 0.00000000
P14 0.00000000
P15 0.00000000
P16 0.00000000
P17 0.00000000
P18 0.00000000
P19 0.00000000
P20 0.00000000
P21 0.00000000
P22 0.00000000
P23 0.00000000
P24 0.00000000
P25 0.00000000
P26 0.00000000
P27 0.00000000
P28 0.00000000
P29 0.00000000
P30 0.00000000
P31 0.00000000
P32 0.00000000
P33 0.00000000
P34 0.00000000
P35 0.00000000
P36 0.00000000
P37 0.00000000
P38 0.00000000
P39 0.00000000
P40 0.00000000
P41 0.00000000
P42 0.00000000
P43 0.00000000
P44 0.00000000
P45 0.00000000
P46 0.00000000
P47 0.00000000
P48 0.00000000
P49 0.00000000
P50 0.00000000
P51 0.00000000
P52 0.00000000
P53 0.00000000
P54 0.00000000
P55 0.00000000
P56 0.00000000
P57 0.00000000
P58 0.00000000
P59 0.00000000
P60 0.00000000
P61 0.00000000
P62 0.00000000
P63 0.00000000
P64 0.00000000
P65 0.00000000
P66 0.00000000
P67 0.00000000
P68 0.00000000
P69 0.00000000
P70 0.00000000
P71 0.00000000
P72 0.00000000
P73 0.00000000
P74 0.00000000
P75 0.00000000
P76 0.00000000
P77 0.00000000
P78 0.00000000
P79 0.00000000
P80 0.00000000
P81 0.00000000
P82 0.00000000
P83 0.00000000
P84 0.00000000
P85 0.00000000
P86 0.00000000
P87 0.00000000
P88 0.00000000
P89 0.00000000
P90 0.00000000
P91 0.00000000
P92 0.00000000
P93 0.00000000
P94 0.00000000
P95 0.00000000
P96 0.00000000
P97 0.00000000
P98 0.00000000
P99 0.00000000
P100 0.00000000
P101 0.00000000
P102 0.00000000
P103 0.00000000
P104 0.00000000
P105 0.00000000
P106 0.00000000
P107 0.00000000
P108 0.00000000
P109 0.00000000
P110 0.00000000
P111 0.00000000
P112 0.00000000
P113 0.00000000
P114 0.00000000
P115 0.00000000
P116 0.00000000
P117 0.00000000
P118 0.00000000
P119 0.00000000
P120 0.00000000
P121 0.00000000
P122 0.00000000
P123 0.00000000
P124 0.00000000
P125 0.00000000
P126 0.00000000
P127 0.00000000
P128 0.00000000
P129 0.00000000
P130 0.00000000
P131 0.00000000
P132 0.00000000
P133 0.00000000
P134 0.00000000
P135 0.00000000
P136 0.00000000
P137 0.00000000
P138 0.00000000
P139 0.00000000
P140 0.00000000
P141 0.00000000
P142 0.00000000
P143 0.00000000
P144 0.00000000
P145 0.00000000
P146 0.00000000
P147 0.00000000
P148 0.00000000
P149 0.00000000
P150 0.00000000
P151 0.00000000
P152 0.00000000
P153 0.00000000
P154 0.00000000
P155 0.00000000
P156 0.00000000
P157 0.00000000
P158 0.00000000
P159 0.00000000
P160 0.00000000
P161 0.00000000
P162 0.00000000
P163 0.00000000
P164 0.00000000
P165 0.00000000
P166 0.00000000
P167 0.00000000
P168 0.00000000
P169 0.00000000
P170 0.00000000
P171 0.00000000
P172 0.00000000
P173 0.00000000
P174 0.00000000
P175 0.00000000
P176 0.00000000
P177 0.00000000
P178 0.00000000
P179 0.00000000
P180 0.00000000
P181 0.00000000
P182 0.00000000
P183 0.00000000
P184 0.00000000
P185 0.00000000
P186 0.00000000
P187 0.00000000
P188 0.00000000
P189 0.00000000
P190 0.00000000
P191 0.00000000
P192 0.00000000
P193 0.00000000
P194 0.00000000
P195 0.00000000
P196 0.00000000
P197 0.00000000
P198 0.00000000
P199 0.00000000
P200 0.00000000
P201 0.00000000
P202 0.00000000
P203 0.00000000
P204 0.00000000
P205 0.00000000
P206 0.00000000
P207 0.00000000
P208 0.00000000
P209 0.00000000
P210 0.00000000
P211 0.00000000
P212 0.00000000
P213 0.00000000
P214 0.00000000
P215 0.00000000
P216 0.00000000
P217 0.00000000
P218 0.00000000
P219 0.00000000
P220 0.00000000
P221 0.00000000
P222 0.00000000
P223 0.00000000
P224 0.00000000
P225 0.00000000
P226 0.00000000
P227 0.00000000
P228 0.00000000
P229 0.00000000
P230 0.00000000
P231 0.00000000
P232 0.00000000
P233 0.00000000
P234 0.00000000
P235 0.00000000
P236 0.00000000
P237 0.00000000
P238 0.00000000
P239 0.00000000
P240 0.00000000
P241 0.00000000
P242 0.00000000
P243 0.00000

107



Anexo 5: Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz para a iodoacetona no líquido puro.

Telma IA-6 CDC13/11q, puro ead161r4C3

Pulse Sequence: s2pul

Solvent: CDCl3

Temp: 25.0 C / 218.1 K

Ueat: 1-14-87

File: ead161r4C3

INMVA-500 "hmrtn"

Relax. delay: 15.000 sec

Pulse: 45.0 degrees

Acq. time: 1.024 sec

Width: 28964.1 Hz

25.000000000000000

QRESOLV: 112.315.8056189 MHz

QRESOLV: 112.315.8056189 MHz

QRESOLV: 112.315.8056189 MHz

Power: 40 db

off during acquisition

on during delay

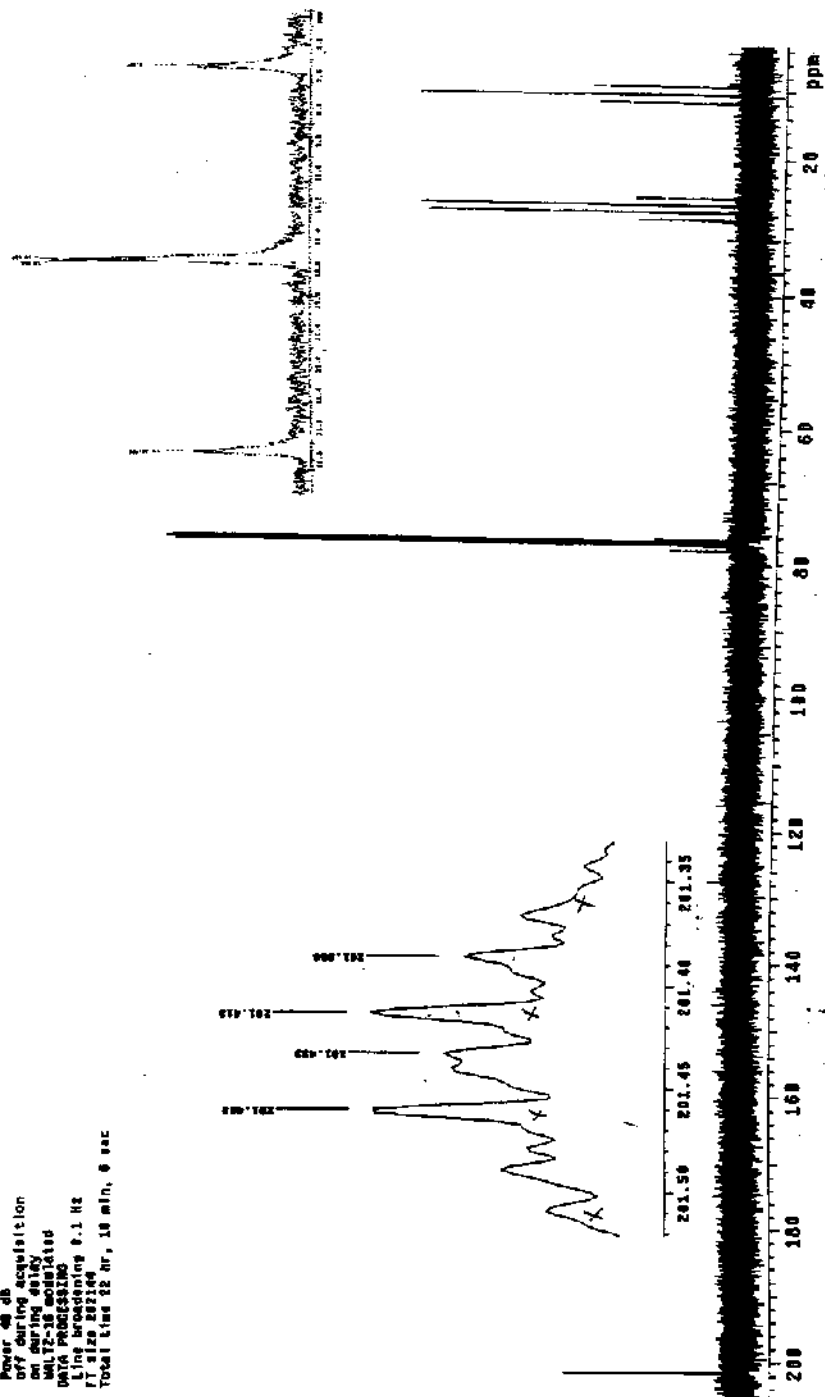
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening: 0.1 Hz

FI size: 282164

Total time: 12 hr, 10 min, 0 sec



Anexo 6: Espectro de RMN de ^{13}C a 125 MHz para a iodoacetona no líquido puro.

Yalem H4-1a 11g puro/cdc13/bhav out184r.d12

Pulse Sequence: zgpg30

Solvent: CDCl3

Ambient temperature

File: out184r.d12

INSTRUMENT: spect

Pulse 59.9 degrees

Acq. time 3.277 sec

Width 18000.0 Hz

Resolution 0.000100 Hz

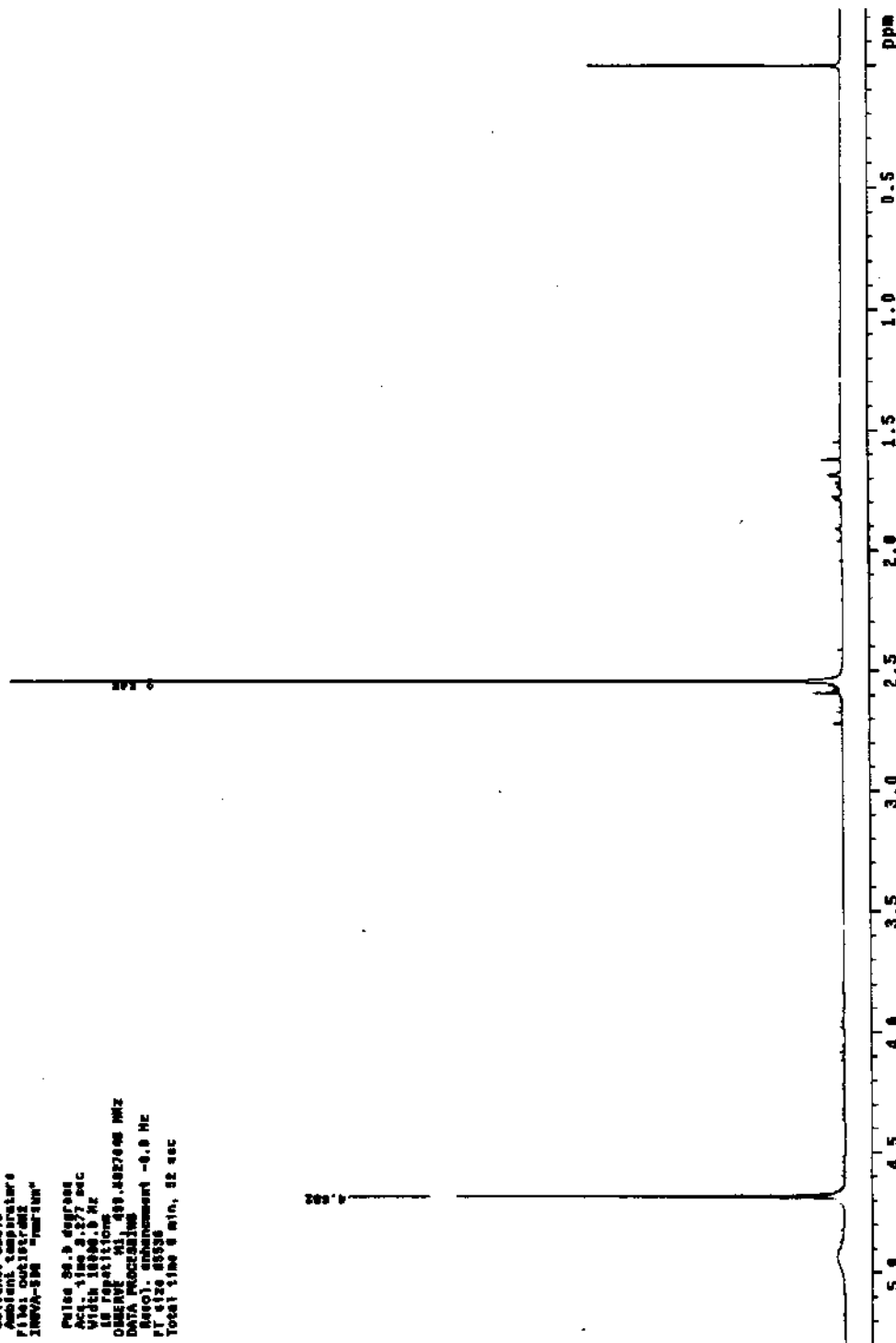
Observed frequency 49.4027000 MHz

DATA ACQUISITION

Base1: enhancement -0.0 Hz

PT size 65536

Total time 8 min, 52 sec



Anexo 7: Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz para a hidroxiaçetona no líquido puro.

Tetrah W-1a 11q.puro/cdc19/bbw out16trdc2

Pulse sequence: zgpg30

Solvent: CDCl₃

Ambient temperature

User: j-14-87

File: out16trdc2

INVA-500 "mhzsun"

Relax. delay 30.000 sec

Pulse 16.000 sec

Acq. time 1.000 sec

Chem. shift 77.000 Hz

71.000 Hz

Observed C13, 125.055203 MHz

Observed H1, 400.852558 MHz

Power 37 dB

on during acquisition

on during delay

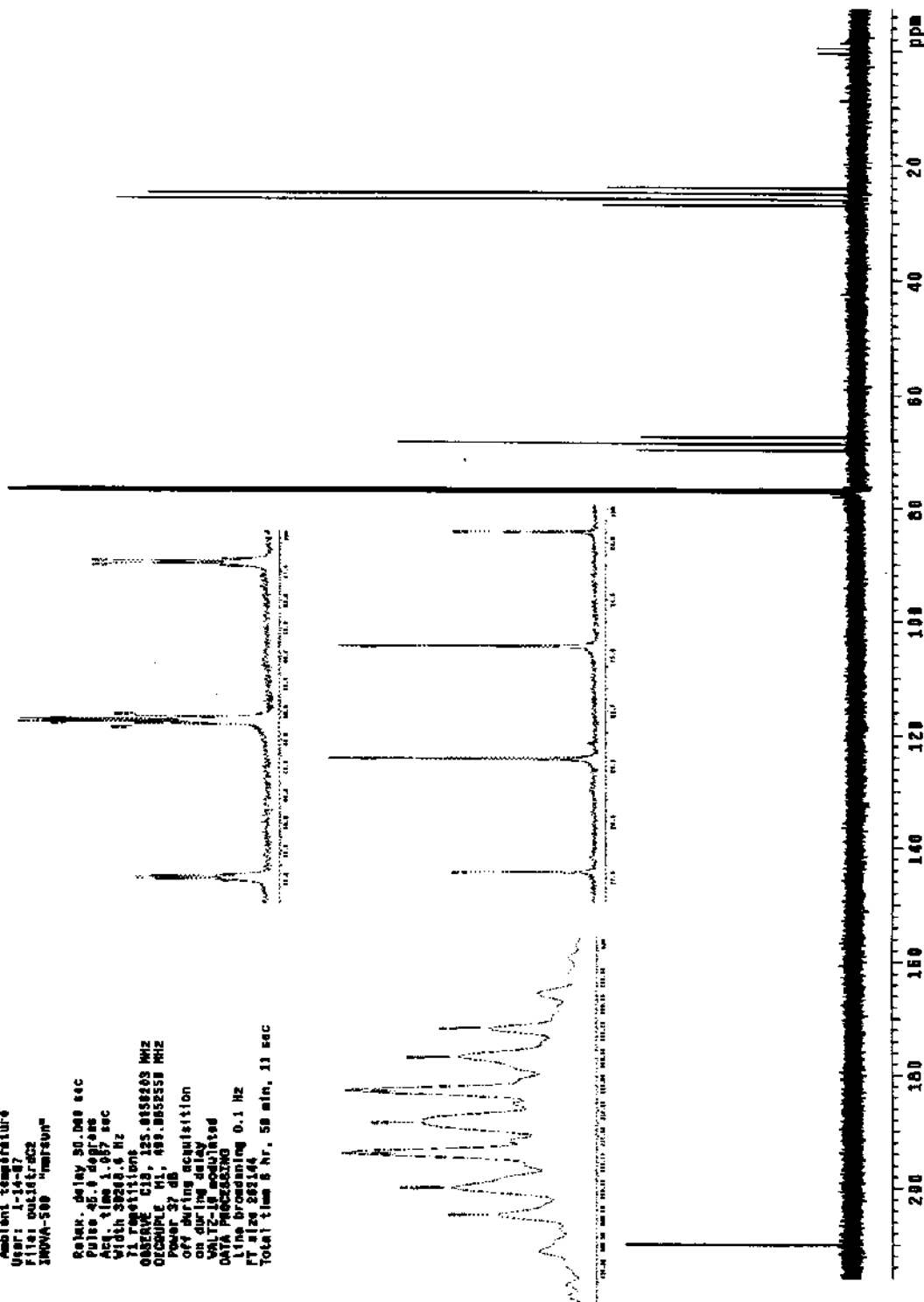
VALTZ-16 module

DATA PROCESSING

Line broadening 0.1 Hz

FT size 262144

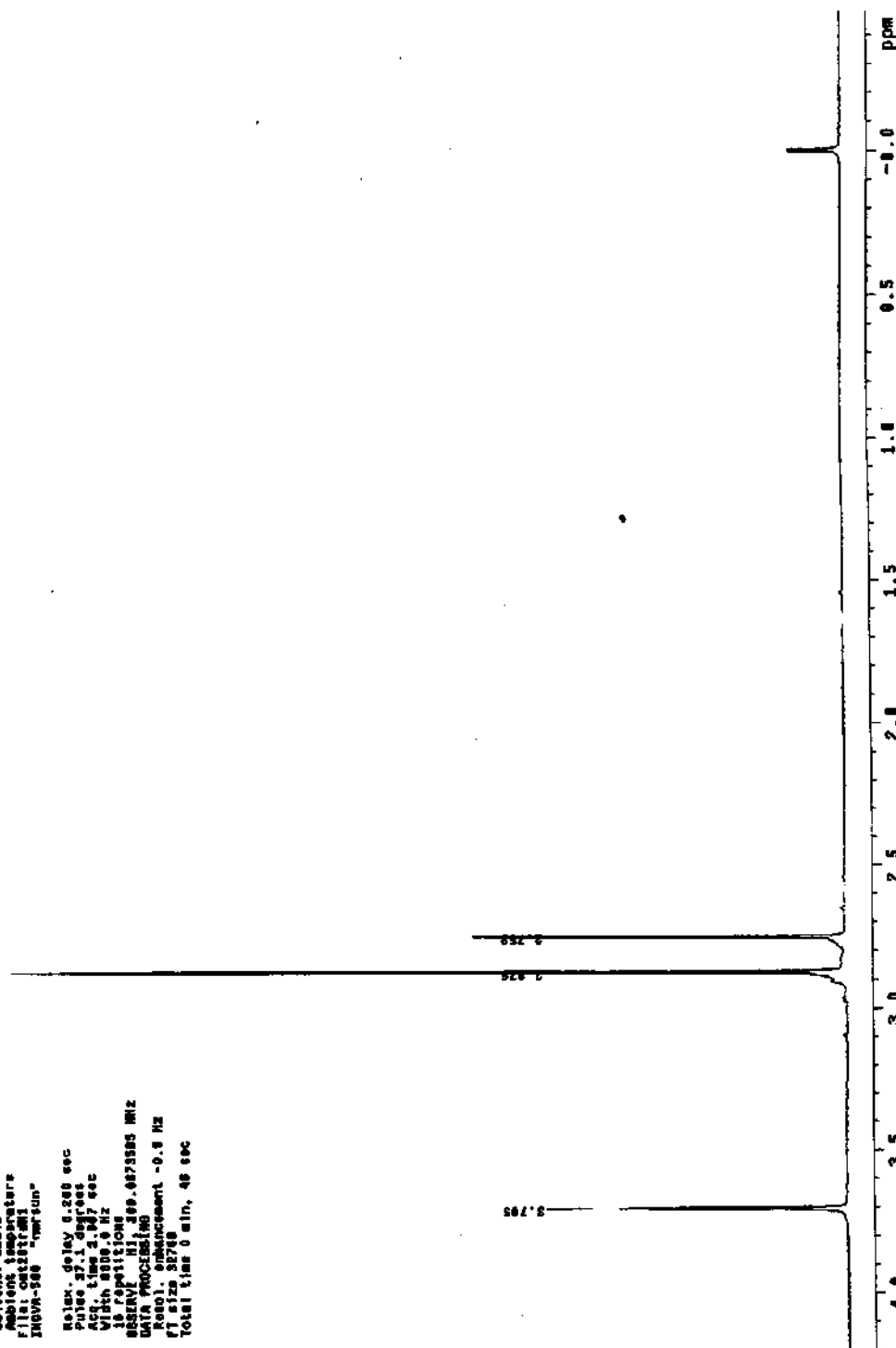
Total time 5 hr, 58 min, 11 sec



Anexo 8: Espectro de RMN de ¹³C a 125 MHz para a hidroxiacetona no líquido puro.

Telem DMA-1a 11q puro/cd019 out58trd41

Pulse Sequence: zgpg3
 Solvent: CDCl3
 Acquisition Temperature
 File: out58trd41
 INOVA-500 "nuc1un"
 Relax. delay 5.200 sec
 Pulse 37.1 degrees
 Acq. time 3.947 sec
 Width 8800.0 Hz
 18 repetitions
 OBSERVED FID 269.8875885 MHz
 Data Processing
 F2 size 32768
 Total time 0 min, 48 sec

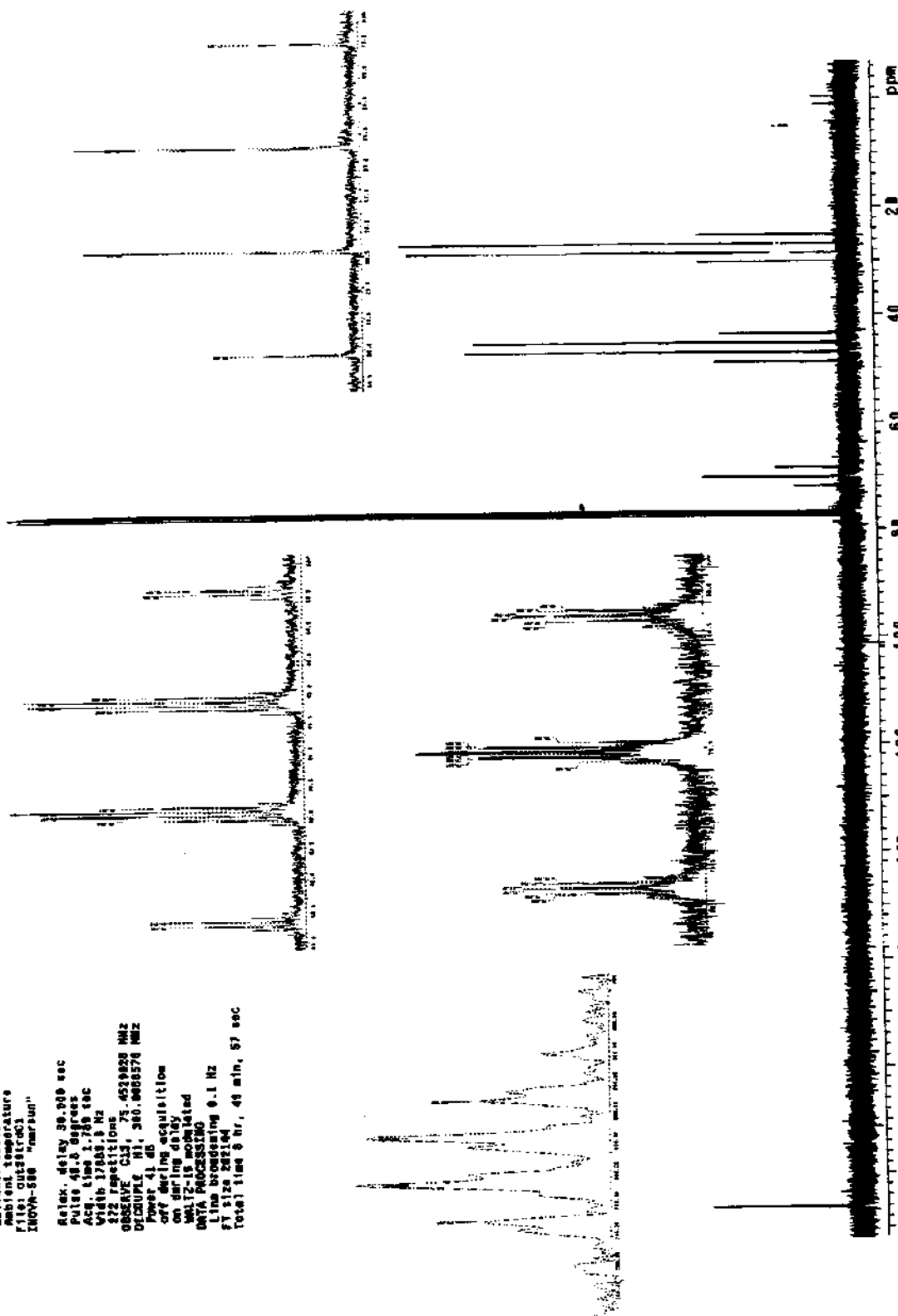


Anexo 9: Espectro de RMN de ¹H a 300 MHz para a N,N-dimetilaminoacetona no líquido puro.

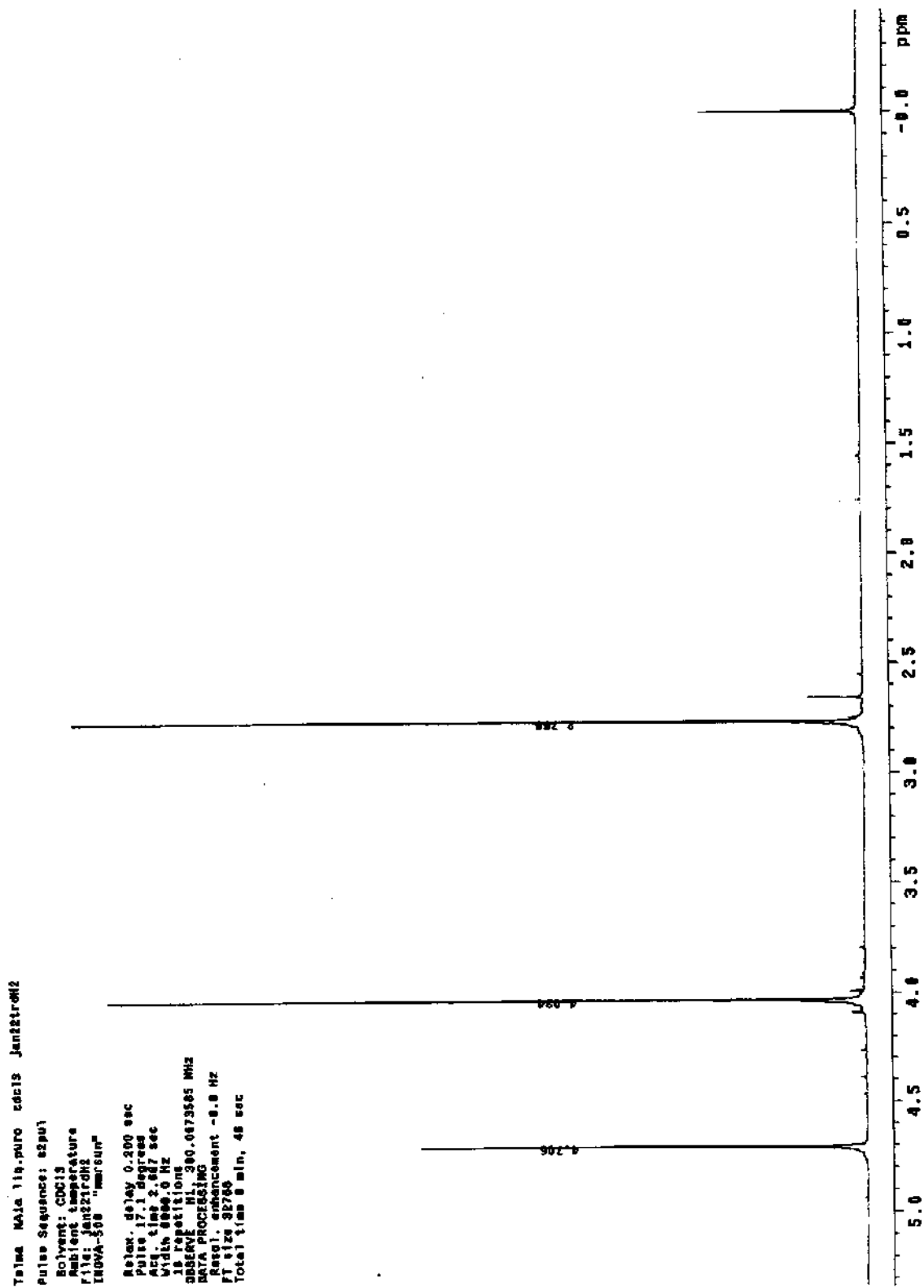
Telma DMA-1a 11q puro/cdc13/acoplado out29trdc1

Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDC13
Ambient temperature
File: Out29trdc1
INOVA-500 "mrsun"

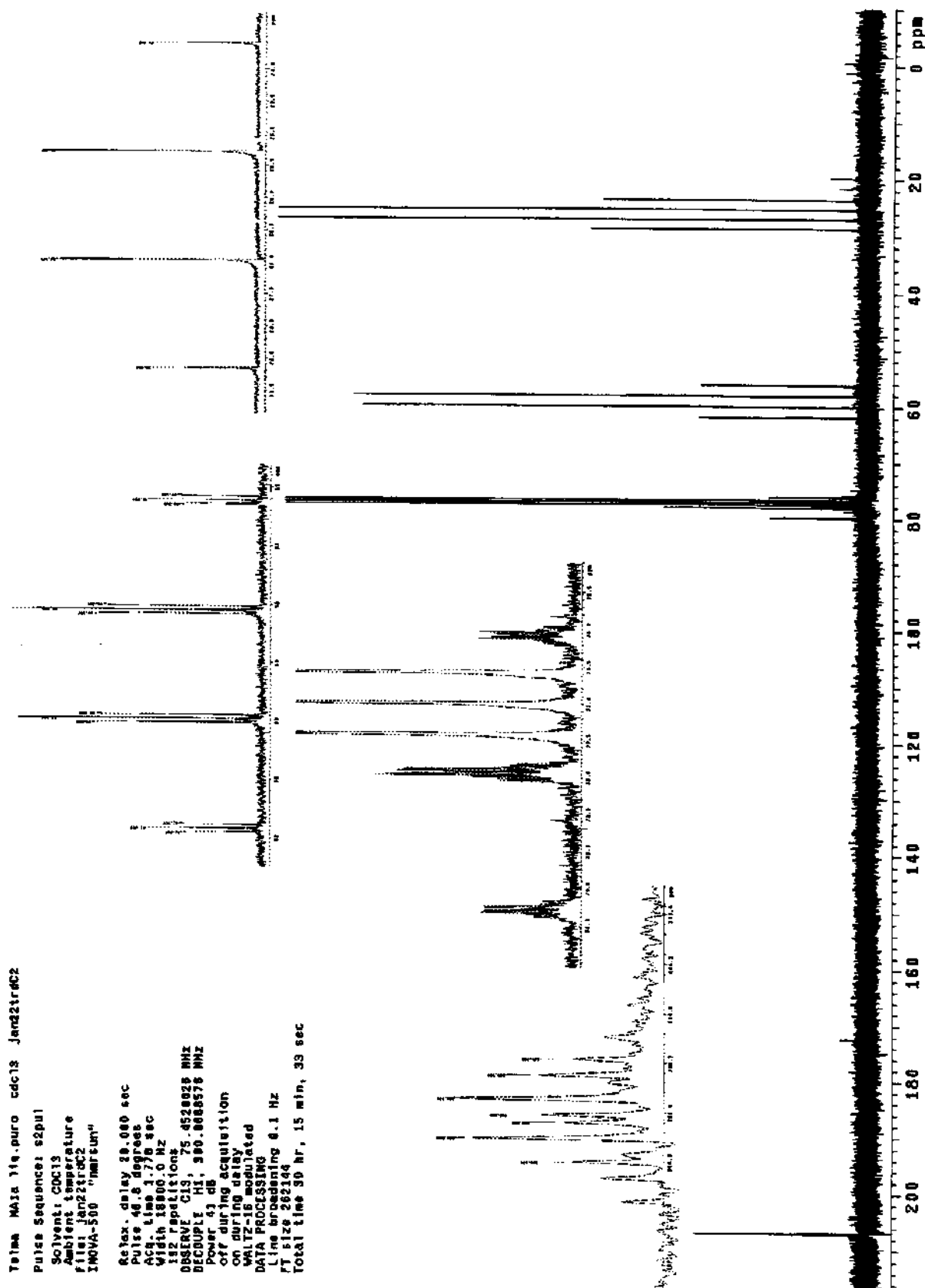
Relax. delay 30.000 sec
Pulse 48.0 degrees
Acq. time 1.740 sec
Width 17888.0 Hz
472 repetitions
OBSERVE C13, 75.4529850 MHz
DECOUPLE H1, 300.905578 MHz
Power 41 dB
on during acquisition
on during delay
MELT-15 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 0.1 Hz
SI size 284800
Total time 8 hr, 40 min, 57 sec



Anexo 10: Espectro de RMN de ^{13}C a 75 MHz para a N,N-dimetilaminoacetona no líquido puro.



Anexo 11: Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz para a metoxiacetona no líquido puro.



Anexo 12: Espectro de RMN de ^{13}C a 75 MHz para a metoxiacetona no líquido puro.

Tela DCA1a 11g puro/Cdc13 fav08trdhl

Pulse Sequence: sfgpu1

Solvent: CDCl3

Ambient temperature

File: fav08trdhl

INOVA-500 "HAREUN"

Pulse 30.0 degrees

Acq. time 3.177 sec

Width 10000.0 Hz

16 repetitions

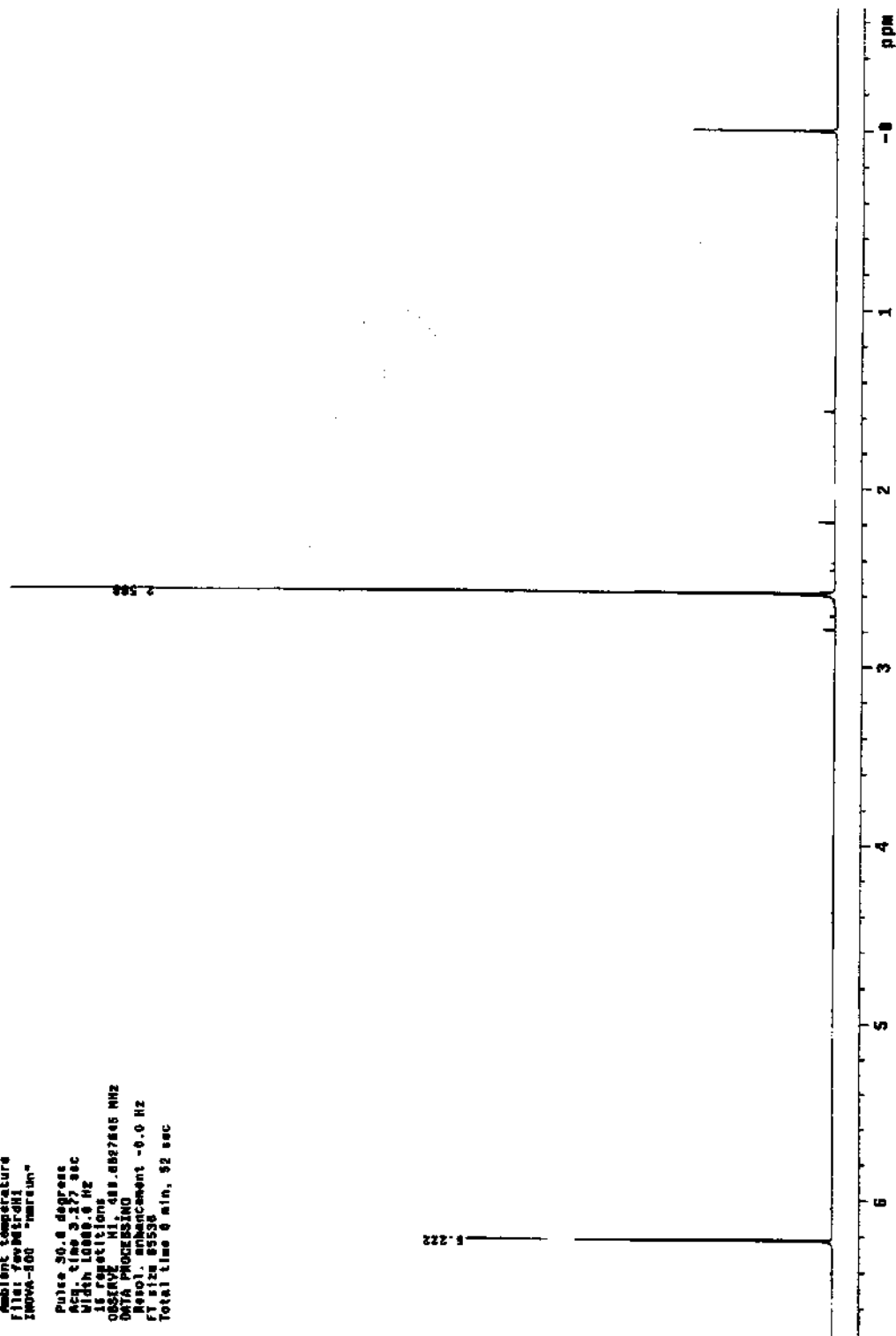
QASAVE H1.488.8527845 MHz

DATA PROCESSING

Resol. enhancement -0.0 Hz

FT size 65536

Total time 8 min, 52 sec



Anexo 13: Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz para a dicloroacetona no líquido puro.

Telma DCA1A 11e puro/cac13 fav86trdC1

Pulse Sequence: e2pal

Solvent: CDCl3

Ambient temperature

User: j-14-87

File: fav86trdC1

INOVA-500 "nmrSun"

Relax. delay 20.000 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 1.056 sec

Width 38231.6 Hz

132 repetitions

OBSERVE C13, 125.0958218 MHz

DECOUPLE N1, 499.0852559 MHz

Power 37 dB

off during acquisition

on during delay

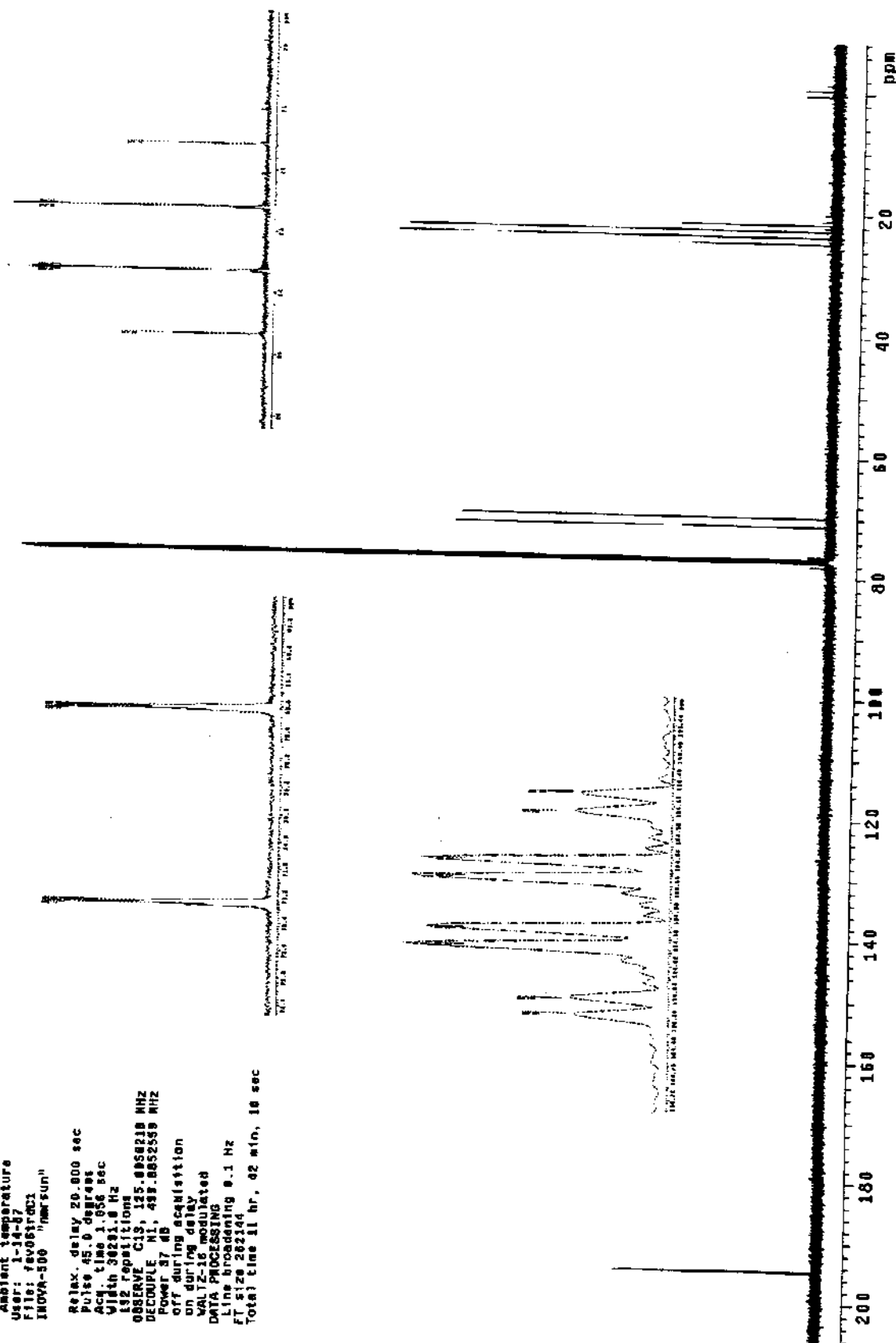
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening 0.1 Hz

FT size 282144

Total time 11 hr, 42 min, 10 sec



Anexo 14: Espectro de RMN de ¹H a 125 MHz para a dicloroacetona no líquido puro.