



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA



1150054982

 IQ
T/UNICAMP Y83i 1

**ISOMERISMO ROTACIONAL POR RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR E CÁLCULOS TEÓRICOS:
 α -HALOACETATOS DE METILA**

Fabiana Yoshinaga

aluna de mestrado

Prof. Dr. Roberto Rittner

orientador

Campinas - SP

2003

1150054982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	ICG
Nº CHAMADA	Y83i
V	EX
TOMEO ECI	54982
PROC.	16-124103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/08/03
Nº CPD	

CM0018B022-3

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

BIB 10 297153

Y83i

Yoshinaga, Fabiana

Isomerismo rotacional por ressonância magnética nuclear e cálculos teóricos: α -haloacetatos de metila / Fabiana Yoshinaga. – Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Roberto Rittner.

Co-orientador: Cláudio F. Tormena.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Análise conformacional. 2. RMN. 3. Cálculos teóricos. 4. Haloacetatos de metila. I. Rittner, Roberto. II. Tormena, Cláudio F. III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

“Tudo é ousado para quem nada se atreve.”

Fernando Pessoa

*Ao meu Pai, minha Mãe, meus irmãos
e minha sobrinha por todo o amor,
carinho, compreensão e incentivo
durante toda a minha vida.*

*Ao Prof. Roberto Rittner e
ao Cláudio F. Tormena pela
orientação, confiança, incentivo
e por toda a amizade.*

AGRADECIMENTOS

★ *Aos colegas de trabalho: Matheus P. Freitas, Mateus G. Campos, Telma R. Doi, Paulo R. S. Ferro, Celina L. Obregón, Silvana A. Rocco, Paulo R. Oliveira, Luís Fernando Cabeça, Carina R. Martins, Daniela Antonicelli, Douglas R. Silva, Plínio M. D. Silva, Camilo C. Janeri e Jackeline de Lima pela amizade e por todas as colaborações, desde os treinamentos em equipamentos, aquisição de espectros e ajuda nos mais variados problemas até o café com bolinho das tardes;*

★ *À todos os meus amigos por todo o carinho, companheirismo e apoio moral, e mesmo que algumas vezes distantes, estiveram sempre presentes em meu pensamento.*

★ *Ao Prof. Dr. Rogério Custódio pela atenção e ajuda nos cálculos teóricos;*

★ *À Sonia e a Soninha pela aquisição dos espectros de RMN;*

★ *Ao pessoal da CPG: Bel, André e Rodrigo;*

★ *À toda comunidade do Instituto de Química da UNICAMP, por toda a ajuda prestada;*

★ *À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à CAPES pelo auxílio financeiro;*

★ *Por fim agradeço à Deus por estar sempre ao meu lado, me proporcionando todas as ferramentas para atingir meus objetivos e me fazendo acreditar no progresso da humanidade para um mundo melhor.*

Resumo:**Isomerismo Rotacional por Ressonância Magnética Nuclear e Cálculos Teóricos: α -Haloacetatos de Metila**

Palavras-chave: isomerismo rotacional, constantes de acoplamento

Estudou-se o isomerismo rotacional dos α -haloacetatos de metila (halo = cloro, bromo e iodo) por ressonância magnética nuclear e cálculos teóricos. Esse estudo foi complementado por espectroscopia na região do infravermelho.

*Os cálculos **ab initio** foram realizados com o programa GAUSSIAN 98, com as teorias DFT/B3LYP e MP2 com diferentes conjuntos de base para o cloro- e bromo derivados. Para o iodoacetato de metila as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis foram calculadas empregando-se o método da coordenada geradora e um pseudopotencial LANL2DZ.*

Obtiveram-se os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para os compostos em solventes de diferente polaridade. Os parâmetros necessários para os cálculos da energia de solvatação foram obtidos através do programa MODELS utilizando-se a geometria otimizada pelo Gaussian. 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, utilizando-se os valores dos acoplamentos experimentais.

*A análise conjunta dos dados teóricos e experimentais mostrou que o isomerismo rotacional para os α -haloacetatos de metila é entre as formas **cis** e*

gauche, porém existe uma pronunciada diferença na estabilidade e na população dessas duas formas entre os diferentes halogênios.

Abstract:**Nuclear Magnetic Resonance and Theoretical Investigation of Rotational Isomerism: Methyl α -Haloacetates**

Keywords: rotational isomerism, coupling constants

The present work reports the NMR and theoretical calculations of rotational isomerism in methyl α -haloacetates (halo = chlorine, bromine and iodine). The results were complemented with infrared spectroscopy.

***Ab initio** calculations were performed with GAUSSIAN 98 program, using DFT/B3LYP and MP2 theories at different levels for the chlorine and bromine-derivatives. The geometries and the energies of the principal rotamers in methyl iodoacetate were calculated using the generator coordinated method with a LANL2DZ pseudopotencial.*

The ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained for all compounds in solvents of various polarities. The essential parameters for the solvation energy calculations were obtained through MODELS program using the optimized geometries in Gaussian. The best values of intrinsic coupling constants to each rotamer and the experimental energy difference in the vapour phase were obtained through BESTFIT program, using the experimental coupling constants.

*The experimental results and those from theoretical calculations show that the rotational isomerism in methyl α -haloacetates is between **cis** and **gauche** rotamers,*

however there is a notable difference in the stability and in the population of **cis** and **gauche** forms among the different methyl α -haloacetates.

Fabiana Yoshinaga

Contato: Rua Exp. Arlindo Favorato, 94

Jardim Magnólia – Campinas – SP – cep: 13033-520

fafa@iqm.unicamp.br

F.: (019) 3243-3962 / (019) 9744-8811

Formação:

Pós-Graduação: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), curso de Mestrado em Química Orgânica, em andamento (desde março de 2001).

Nível Superior: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), curso de Bacharelado em Química, concluído em março de 2001.

Publicações científicas e participações em congressos:

1. Yoshinaga, F.; Tormena, C. F.; Freitas, M. P.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; "Conformational analysis of 2-Halocyclohexanones: an NMR, Theoretical and Solvation Study"; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 1494 (2002).
2. Yoshinaga, F.; Tormena, C. F.; Freitas, M. P.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; "Conformational analysis of 2-Halocyclohexanones: an NMR, Theoretical and Solvation Study". Apresentação na forma de painel no Anglo-French Meeting, 09/2002, Inglaterra.
3. Yoshinaga, F.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; "Estudo do Isomerismo Rotacional em Ligações Simples $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ por RMN e Cálculos Teóricos: α -haloacetatos de metila". Apresentação na forma de painel na VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 07/2002, Maringá-PR.
4. Yoshinaga, F.; Bortoleto, G. G.; Cadore, S.; Airoidi, C.; "O uso da sílica gel organofuncionalizada para a determinação de íons cobre". Apresentação em

forma de painel no 11^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 09/2001, Campinas, SP.

5. Yoshinaga, F.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; “Estudo do Equilíbrio Conformacional da α -fluorcicloexanona por ressonância magnética nuclear”. Apresentado em forma oral na VI Jornada Científica de Ressonância Magnética Nuclear, 08/2000, Belo Horizonte, MG.

Estágios e Iniciação científica:

1. Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio à Docência, Instituto de Química – UNICAMP, no período de 03/2002 a 07/2002.
2. Projeto de Iniciação Científica na área de Química Orgânica, orientada pelo Prof. Dr. Roberto Rittner: “Estudo do Equilíbrio Conformacional da α -fluorcicloexanona por ressonância magnética nuclear”. De 02/1999 a 12/2000.

Cursos:

1. “Introdução à RMN”, promovido pela AUREMN (Associação dos Usuários de RMN), 18 e 19 de fevereiro de 2002, Instituto Militar de Engenharia, RJ.
2. “Teoria Básica de RMN”, promovido pela AUREMN (Associação dos Usuários de RMN), 20 e 26 de fevereiro de 2002, Instituto Militar de Engenharia, RJ.
3. “Fundamentos da Análise por Injeção em Fluxo”, 02/1999, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
4. “Biologia Molecular”, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 07/1998, Campinas, SP.

Índice Analítico:

Resumo	xiii
Abstract	xv
Índice Analítico	xix
Índice de Figuras	xxi
Índice de Tabelas	xxiv

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1. Introdução	3
1.1. Conformação	3
1.2. Isomerismo Rotacional em α -Haloacetatos de Metila	4
1.3. Utilização da Espectroscopia de RMN em Análise Conformacional	7
1.4. Determinação do Isomerismo Conformacional a partir das Constantes de Acoplamento	8
1.4.1. Método da Variação do Solvente em RMN	10
1.4.2. Teoria do Efeito do Solvente (Modelo do Campo de Reação)	12
1.5. Cálculos Teóricos de Orbitais Moleculares	13
1.6. Observações Gerais	15

Capítulo 2: OBJETIVOS

2. Objetivos	19
--------------	----

Capítulo 3: EXPERIMENTAL

3. Experimental	23
3.1. Instrumentação	23
3.2. Solventes	23
3.3. Obtenção dos espectros na região do infravermelho	23
3.4. Obtenção dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C	24

3.4.1. Condições Típicas dos Espectros de RMN de ^1H	24
3.4.2. Condições Típicas dos Espectros de RMN de ^{13}C acoplado	24
3.4.3. Preparação das Amostras para os Espectros de RMN	25
3.5. Cálculos teóricos	25
3.6. Obtenção dos compostos	26
3.6.1. Purificação do cloroacetato de metila	26
3.6.2. Síntese do bromoacetato de metila	27
3.6.3. Síntese do bromoacetato de metila deuterado	27
3.6.4. Síntese do iodoacetato de metila	28
 Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Cloroacetato de Metila	33
4.2. Bromoacetato de Metila	42
4.3. Iodoacetato de Metila	54
4.4. Análise Geral dos Dados Obtidos	62
 Capítulo 5: CONCLUSÃO	
5. Conclusão	69
 Capítulo 6: BIBLIOGRAFIA	
6. Bibliografia	73
 Apêndice	77
 Anexos	87

Índice de Figuras

Figura 1: Confôrmeros <i>cis</i> (I) e <i>gauche</i> (II) de haloacetatos	4
Figura 2: Confôrmeros <i>s-cis</i> (III) e <i>s-trans</i> (IV) de ésteres	5
Figura 3: Seqüência de pulsos para aquisição dos espectros de ^{13}C acoplados	25
Figura 4: Superfície de energia potencial para o acetato de metila em nível B3LYP/6-31g(d,p) variando o ângulo diedro C-O-C=O	31
Figura 5: Rotâmeros mais estáveis para o acetato de metila	32
Figura 6: Superfície de energia potencial para o cloroacetato de metila em nível B3LYP/6-31G(d,p)	33
Figura 7: Representação espacial dos átomos para o cloroacetato de metila	35
Figura 8: Espectro na região do infravermelho para o estiramento C=O do cloroacetato de metila. a) CCl_4 , b) Éter etílico, c) CH_2Cl_2 e d) CH_3CN	39
Figura 9: Espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da ligação C=O para o cloroacetato de metila: a) CCl_4 , b) CH_2Cl_2 , c) CHCl_3	40
Figura 10: Reação de obtenção do bromoacetato de metila	42
Figura 11: Mecanismo para obtenção do bromoacetato de metila	42
Figura 12: Superfície de energia potencial para o bromoacetato de metila em nível B3LYP/6-31G(d,p)	43
Figura 13: Representação espacial dos átomos para o bromoacetato de metila, energias e momentos de dipolo	45
Figura 14: Espectro de RMN de ^{13}C (125MHz, líquido puro) para o sinal do carbono carbonílico para o bromoacetato de metila	47
Figura 15: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) para o sinal do carbono carbonílico para o bromoacetato de metila- d_3	48
Figura 16: Espectro na região do infravermelho para o estiramento C=O do bromoacetato de metila. a) CCl_4 , b) éter etílico, c) CH_2Cl_2 e d) CH_3CN	51
Figura 17: Espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da ligação C=O para o bromoacetato de metila: a) CCl_4 , b) CH_2Cl_2 , c) CHCl_3	53

Figura 18: Mecanismo para a reação de obtenção do iodoacetato de metila	54
Figura 19: Superfície de energia potencial para o iodoacetato de metila em nível B3LYP/3-21g(d,p)	54
Figura 20: Representação espacial dos átomos para o iodoacetato de metila	56
Figura 21: Espectro na região do infravermelho para o estiramento C=O do iodoacetato de metila. a) CCl ₄ , b) Éter etílico, c) CH ₂ Cl ₂ e d) CH ₃ CN	59
Figura 22: Espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da ligação C=O para o iodoacetato de metila: a) CCl ₄ , b) CH ₂ Cl ₂ , c) CHCl ₃	60
Figura 23: Representação da interação de dispersão repulsiva entre os orbitais n do halogênio e do oxigênio carbonílico nos haloacetatos de metila	63
Figura 24: Representação do alinhamento entre os orbitais n do halogênio e $\pi^*_{C=O}$ da carbonila nos haloacetatos de metila	65

Apêndice:

Figura a: Matriz fornecida pelo Gaussian 98 com as geometrias otimizadas para o bromoacetato de metila <i>cis</i> e <i>gauche</i>	78
Figura b: <i>Output</i> fornecido pelo CHARGE 6	80
Figura c: <i>Output</i> fornecido pelo MODELS	81
Figura d: <i>Output</i> fornecido pelo programa BESTFIT	84

Anexos:

Figura 1: Espectro de RMN de ¹ H (líquido puro, 300MHz) para o cloroacetato de metila	87
Figura 2: Espectro de RMN de ¹³ C (líquido puro, 75MHz) para o cloroacetato de metila	88
Figura 3: Espectro de RMN de ¹ H (líquido puro, 500MHz) para o bromoacetato de metila	89
Figura 4: Espectro de RMN de ¹³ C (líquido puro, 125MHz) para o bromoacetato de metila	90

Figura 5: Espectro de RMN de ^1H (líquido puro, 500MHz) para o bromoacetato de metila- d_3	91
Figura 6: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) para o bromoacetato de metila- d_3	92
Figura 7: Espectro de RMN de ^1H (líquido puro, 300MHz) para o iodoacetato de metila	93
Figura 8: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 75MHz) para o iodoacetato de metila	94

Índice de Tabelas

Tabela 1: Geometrias e energias calculadas para o cloroacetato de metila	34
Tabela 2: Parâmetros para cálculo das energias de solvatação (Teoria do Campo de Reação) para o cloroacetato de metila	35
Tabela 3: Deslocamentos químicos (ppm) de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o cloroacetato de metila	36
Tabela 4: Constantes de acoplamento individuais e diferença de energia na fase vapor para o cloroacetato de metila, obtidos pelo Bestfit	37
Tabela 5: Diferenças de energia em solução (kcal/mol), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para o cloroacetato de metila	38
Tabela 6: Geometrias e energias calculadas para o bromoacetato de metila	44
Tabela 7: Parâmetros para cálculo das energias de solvatação (Teoria do Campo de Reação) para o bromoacetato de metila	45
Tabela 8: Deslocamentos químicos (ppm) de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o bromoacetato de metila	46
Tabela 9: Deslocamentos químicos (ppm) de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o bromoacetato de metila- d_3	48
Tabela 10: Constantes de acoplamento individuais e diferença de energia na fase vapor para o bromoacetato de metila	50
Tabela 11: Diferenças de energia em solução (kcal/mol), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para o bromoacetato de metila	50
Tabela 12: Geometrias e energias calculadas para o iodoacetato de metila	55
Tabela 13: Parâmetros para cálculo das energias de solvatação (Teoria do Campo de Reação) para o iodoacetato de metila	56
Tabela 14: Deslocamentos químicos (ppm) de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o iodoacetato de metila	57

Tabela 15: Constantes de acoplamento individuais e diferença de energia na fase vapor para o iodoacetato de metila	58
Tabela 16: Diferenças de energia em solução (kcal/mol), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para o iodoacetato de metila	58
Tabela 17: Constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para os rotâmeros individuais dos haloacetatos de metila	62
Tabela 18: Diferenças de energia (kcal mol ⁻¹) na fase vapor obtidas pelo Gaussian e pela Teoria de Solvatação para os rotâmeros mais estáveis para os haloacetatos de metila	64
Tabela 19: População dos rotâmeros em solventes de diferentes polaridades obtidos pela Teoria de Solvatação	65

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

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

1.1. Conformação

Os elétrons das ligações de uma molécula servem não somente como seu esqueleto, mas também como um sistema nervoso rudimentar. Eles revelam os efeitos de perturbações locais de outros centros, mais ou menos efetivos, dependendo da distância e geometria. Portanto, em princípio, muitos núcleos em moléculas podem sentir a presença de um átomo ou grupo fortemente eletronegativo ou a aproximação de outra molécula, ou ainda a mudança na densidade eletrônica que acontece quando ligações são formadas ou quebradas [Kirby, 2000].

Na prática, estes efeitos são localizados e é isso que dá origem aos efeitos estereoeletrônicos. Eles podem causar profundas mudanças na conformação molecular e em mecanismos de reação, e são fundamentais para o entendimento da relação entre estrutura e reatividade. Os efeitos estereoeletrônicos típicos envolvem uma interação eletrônica, a qual estabiliza uma conformação ou um estado de transição e são observados somente quando a geometria correta é alcançada [Eliel, 1959; Kirby, 2000; Morris, 2001].

O estudo do isomerismo conformacional de uma grande diversidade de compostos tem levado à proposição de um correspondente grande número de “efeitos conformacionais”, quando não é possível explicar os resultados apenas em termos de efeitos estéricos. Esses efeitos tem sido denominados de: efeito *gauche*, efeito anomérico, efeito “orelhas de coelho” (“rabbit-ears”), efeitos “tacos de hóquei” (“hockey-sticks”), etc. Além desses, há os de natureza puramente eletrônica: interações de orbitais através das ligações e através do espaço, interações superjacentes, etc [Zefirov, 1977].

O mais importante princípio de análise conformacional é que a rotação sobre uma ligação simples não é livre, mas restringida pela barreira de energia, a qual depende dos substituintes presentes em cada ligação e das interações entre esses substituintes. Conformações alternadas são preferidas, quando grupos volumosos estão presentes, resultando em uma conformação *antiperiplanar* ou *anti*. As preferências são facilmente entendidas em termos de repulsão estérica entre os grupos, as quais são de fato interações entre orbitais preenchidos (ligantes), e portanto são repulsivas. Porém interações entre orbitais ligantes e antiligantes favorecem a estabilização de uma conformação em relação a outra, na qual esta interação não poderia ocorrer [Eliel, 1959; Kirby, 2000; Morris, 2001].

1.2. Isomerismo Rotacional em α -Haloacetatos de Metila

Um estudo inicial sobre o isomerismo rotacional de ésteres alifáticos, através da espectroscopia no infravermelho, indicou a ocorrência de dois confôrmeros, *cis* (I) [θ (X-C-C=O) = 0°] e *gauche* (II) [θ (X-C-C=O) = 120°] (Figura 1), para o α -cloro- e α -bromoacetato de etila [Brown, 1958]. Em um estudo posterior, o próprio Brown [Brown, 1962], obteve dados que indicavam que a estabilidade relativa dos dois confôrmeros dependia do heteroátomo no carbono α , com diferenças de entalpia de 560, 500 e 0 cal/mol para o flúor-, cloro- e bromo-derivados respectivamente, sendo o isômero *cis* mais estável. Esses resultados sugeriam que a repulsão entre o halogênio e o oxigênio etérico devia ser maior do que entre o primeiro e o oxigênio carbonílico.

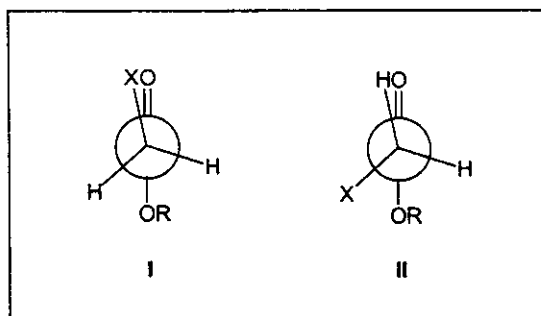


Figura 1: Confôrmeros *cis* (I) e *gauche* (II) de haloacetatos.

Nenhum outro trabalho sobre esses compostos foi publicado até 1970, conforme constatou-se pela análise de uma ampla e abrangente revisão sobre o isomerismo rotacional em torno de ligações simples carbono- sp^2 -carbono- sp^3 [Karabatsos, 1970].

Oki e Nakanishi [Oki, 1970] estudaram o equilíbrio conformacional de ésteres não substituídos, por várias técnicas espectroscópicas, propondo a ocorrência dos dois confôrmeros *s-cis* (III) e *s-trans* (IV) (Figura 2). Observaram que a preferência conformacional dos ésteres estudados era governada por três fatores: interação dipolo-dipolo entre as ligações C=O e O-R₂, repulsão entre o par de elétrons livres dos átomos de oxigênio e repulsão estérica entre a carbonila e R₂ ou entre R₁ e R₂ (Figura 2).

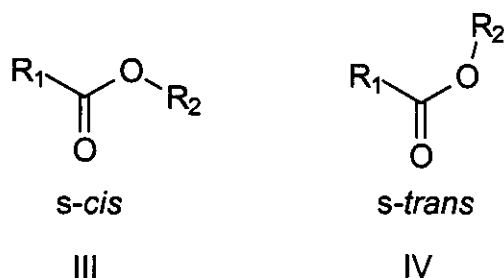


Figura 2: Confôrmeros *s-cis* (III) e *s-trans* (IV) de ésteres.

Na mesma década Jones e Owen [Jones, 1973] realizaram uma revisão abrangente sobre o isomerismo rotacional em ésteres. De uma maneira geral consideraram a existência de duas conformações planas possíveis, *s-cis* e *s-trans* (Figura 2), correspondendo aos valores mínimo e máximo do momento dipolar calculado, respectivamente, sendo a estrutura *s-cis* a mais estável. Na verdade, dados experimentais de momentos dipolares a várias temperaturas, confirmam que essa conformação (III) deve ser a mais estável para a grande maioria dos ésteres estudados, com um valor de ΔH (*trans-cis*) bastante elevado. O arranjo plano da molécula mostrou-se o mais apropriado para permitir o compartilhamento do par de elétrons livres do oxigênio com o orbital π^* , provocando uma estabilização extra do sistema. No caso específico dos monohalogenoacetatos de metila, que apresentam

uma banda dupla para o estiramento do grupo carbonila [e.g. halo=Cl, em 1780 e 1754 cm^{-1}], atribuiu-se a banda de maior frequência ao rotâmero mais polar *cis* (I), resultante do efeito de campo elétrico do halogênio.

O isomerismo rotacional do acetato de metila foi reavaliado por Fausto e Teixeira-Dias [Fausto, 1986], que confirmaram a maior estabilidade do confômero *s-cis* (III), concluindo que o confômero *s-trans* (IV) de maior energia (barreira rotacional de 15,0 kcal/mol) não apresenta uma população significativa à temperatura ambiente.

Mais recentemente, estudos de RMN de ^{13}C de acetatos de metila α -heterossustituídos [Rittner, 1990] indicaram que devem ocorrer interações intramoleculares entre o substituinte e o grupo carbonila conduzindo a valores anômalos para os deslocamentos químicos do carbono α -metilênico, com valores de ICS ("Intramolecular-Interaction Chemical Shifts") que variavam de -17,1 ppm (F) a -8,0 ppm (I). Essas interações devem ser importantes na determinação da razão das populações entre os confômeros *cis* (I) e *gauche* (II) (Figura 1). Consequentemente, esses compostos foram estudados pela espectroscopia no infravermelho [Olivato, 1992], incluindo medidas do potencial de ionização, que levaram a conclusão que a estabilidade dos rotâmeros *gauche* era dependente dos efeitos competitivos entre a interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{C=O}}/\sigma_{\text{C-X}}$ e o efeito indutivo de X. Por outro lado, no caso dos rotâmeros *cis* o efeito predominante era o efeito repulsivo de campo elétrico. Esses dados achavam-se em concordância com os dados de RMN relatados anteriormente. Verificou-se ainda que a razão de populações *cis/gauche* diminuía do flúor (0,94; em *n*-hexano) para o iodo (0,10; em *n*-hexano), nos três solventes estudados (*n*-hexano, CCl_4 e CHCl_3).

Posteriormente, numa revisão abrangente sobre compostos carbonílicos α -heterossustituídos [Olivato, 1996] foi realizada uma análise conjunta dos dados de RMN de ^{13}C com os de infravermelho de diversas séries de compostos carbonílicos alifáticos, incluindo os ésteres, concluindo-se que as interações de orbitais são os efeitos predominantes na determinação dos equilíbrios conformacionais desses compostos.

Perjessy et al. em 1997 [Perjessy, 1997] estudaram diversos acetatos α -substituídos, incluindo alguns haloacetatos de etila, através de espectroscopia no infravermelho em n -C₆H₁₄, CCl₄ e CHCl₃. As duas bandas na região de 1780-1720cm⁻¹ foram relacionadas às conformações *cis* e *gauche*, sendo a de menor número de onda atribuída à conformação *gauche*. Foram obtidas informações como calores de formação (ΔH_f), ordem de ligação e densidade de carga para ambas as conformações, além da identificação do efeito Corey em α -haloacetatos, o qual já tinha sido observado para cetonas α -halossustituídas.

Um último trabalho sobre haloacetatos é o que relata o isomerismo rotacional em α -fluoracetato de metila, realizado neste laboratório [Abraham, 2001], empregando uma metodologia semelhante à proposta no presente trabalho, porém com a vantagem da presença de um núcleo magneticamente ativo – o átomo de flúor. Foram realizados cálculos teóricos, determinados espectros de RMN de ¹H, ¹³C e de infravermelho, em vários solventes, concluindo-se que esse composto apresenta um equilíbrio rotacional entre os rotâmeros *cis* e *trans*, sendo o primeiro mais estável tanto na fase de vapor como em todos os solventes estudados (CCl₄ a DMSO), não se observando a presença do rotâmero *gauche*, de maneira semelhante ao que havia sido observado para α -fluoracetona [Abraham, 1996].

1.3. Utilização da Espectroscopia de RMN em Análise Conformacional

O primeiro trabalho sobre equilíbrio conformacional utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi realizado por Garbisch [Garbisch, 1964], baseado no método de Eliel para a determinação das proporções dos conformeros [Eliel, 1959].

Essa metodologia baseava-se no estudo das constantes de acoplamento ou dos deslocamentos químicos do hidrogênio em posição α , sendo aplicável a cicloexanonas α -heterossustituídas ou a sistemas semelhantes. O procedimento utilizado entretanto, fornece resultados passíveis de erros [Basso, 1993; Eliel, 1959]

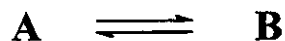
pois esta metodologia utiliza derivados de estrutura rígida, modelos ancoméricos [Anteunis, 1971], para a determinação dos deslocamentos químicos ou das constantes de acoplamento dos confôrmeros individuais. Além disso, esse procedimento não é aplicável a sistemas alifáticos, pois para estes não há os 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 confôrmeros 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; Abraham 2001; Tormena (a), 2000; Yoshinaga, 2002].

1.4. Determinação do Isomerismo Conformacional a partir das Constantes de Acoplamento

A determinação do isomerismo conformacional a partir das constantes de acoplamento e suas aplicações têm sido descritas na literatura [Abraham, 1974; Abraham, 1999; Yoshinaga, 2002], sendo seus principais aspectos discutidos a seguir.

Considerando uma molécula em equilíbrio entre dois rotâmeros A e B, as populações dos dois rotâmeros em algum solvente (S) podem ser descritas por n_A e n_B , respectivamente:



$$n_B + n_A = 1$$

de onde a constante de equilíbrio (K) pode ser descrita por:

$$K = n_B/n_A = \exp(-\Delta G^S/RT) \quad (1)$$

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

A diferença de energia ($\delta\Delta G$) em dois solventes ou entre a fase vapor e um solvente, pode ser dada por:

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

À partir dessa 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 entre os dois rotâmeros em um dado solvente, sendo que as contribuições para a energia livre devido à energia do ponto zero, as contribuições para os mais altos estados vibracionais e os termos PdV se cancelam. E com isso podemos trocar $\delta\Delta G$ por $\delta\Delta E$ e consequentemente 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 velocidade entre as medidas experimentais é menor do que a de interconversão entre os rotâmeros, de forma que essa interconversão ocorre durante uma simples medida e que o valor obtido com esta medida é uma quantidade **M**. Este valor **M** é uma média ponderada entre os valores individuais de cada rotâmero. Assim, no equilíbrio entre dois rotâmeros A e B, os valores M_A e M_B correspondem às quantidades individuais de cada rotâmero, respectivamente, e podem ser relacionados segundo a expressão:

$$M_{obs} = n_A M_A + n_B M_B \quad (2)$$

Essa expressão pode ser escrita para medidas como constantes de acoplamento e neste caso, no equilíbrio entre A e B, J_A e J_B são os valores de J para esses rotâmeros. Então, teremos:

$$J_{observado} = n_A J_A + n_B J_B \quad (2a)$$

Os valores de J_A e J_B podem ser utilizados para obter o valor de ΔE para este sistema. Um processo que pode ser usado é obter os valores de J em função do solvente (utilizando-se solventes de diferentes polaridades). O gráfico obtido (J *versus* constante dielétrica do solvente) é uma curva de quatro parâmetros desconhecidos ΔE , ΔS , J_A e J_B , e como considerado anteriormente, $\Delta S=0$. Assim, tem-se apenas três parâmetros desconhecidos ΔE , J_A e J_B

Das equações 1 e 2a podemos dizer que

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

onde:

$$K = (J_{obs} - J_A) / (J_B - J_{obs}) \quad (3)$$

Para este equilíbrio temos que:

$$n_A = 1/[1 + \exp(-\Delta E/RT)]$$

e

$$n_B = \exp(-\Delta E/RT)/[1 + \exp(-\Delta E/RT)] \quad (4)$$

com isso uma função ϕ (função de mínimos quadrados) é formada e é dada por:

$$\phi = \sum (J_{\text{obs}} - n_A J_A - n_B J_B)^2 \quad (5)$$

Essa função é minimizada computacionalmente pela variação dos valores de ΔE , J_A e J_B . Isso é feito introduzindo-se um valor arbitrário de ΔE , de forma que os valores de n_A e n_B são calculados para cada solvente pela equação 4. Os valores então obtidos para n_A e n_B são combinados com os valores experimentais de J_{obs} pela equação 2a, fornecendo os valores de J_A e J_B , os quais, quando introduzidos na equação 5, conduzem ao valor de ϕ . Na prática o que se faz é variar ΔE até que o valor mínimo de ϕ seja obtido, e desta forma possam ser obtidos os melhores valores 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.

O método da variação da temperatura em RMN é análogo, entretanto, uma grande vantagem que este método tem sobre o da variação da temperatura é que a variação da população dos rotâmeros com a variação do solvente é muito mais sensível do que com a variação da temperatura. Entretanto, a variação na população dos rotâmeros com a temperatura pode ser precisamente conhecida através da Equação (1), o que não acontece para o método da variação do solvente.

Para que o método da variação do solvente possa ser usado igualmente ao método da variação da temperatura para obter a energia dos rotâmeros e os acoplamentos, se faz necessário o uso de um tratamento teórico capaz de prever a variação da energia (ΔE) com o solvente. Isto originou o desenvolvimento da Teoria

do Efeito do Solvente, a qual 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.

O método da variação do solvente e da variação da temperatura são na verdade complementares, de forma que a variação na população dos rotâmeros é dependente tanto da mudança do solvente (mudança da constante dielétrica) como da variação da temperatura. Entretanto, em casos de solventes polares, a constante dielétrica do solvente varia com a temperatura. Assim, no caso de experimentos com variação da temperatura em solventes polares, deve-se considerar que a mudança na população dos rotâmeros se deve também a estes dois fatores [Abraham, 1974].

Cabe salientar que no método da variação do solvente em RMN apenas os valores de constante de acoplamento podem ser considerados, pois os valores de deslocamento químico sofrem alterações devido ao efeito intrínseco com o solvente.

1.4.2. Teoria do Efeito do Solvente (Modelo do Campo de Reação)

Segundo esta teoria a energia de solvatação de uma molécula no estado **A** é dado pela diferença de energia no vapor (E_A^V) e em algum solvente (E_A^S) de constante dielétrica ϵ (equação 6):

$$E_A^V - E_A^S = k_A x / (1 - L x) + 3h_A x / (5 - x) + b f \{1 - \exp(-b f / 16 RT)\} \quad (6)$$

onde:

$$x = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1),$$

$$L = 2 (n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2),$$

$$b = 4,30 (a^{3/2} / r^3) (k_A + 0,5 h_A)^{1/2}, e$$

$f = \{(\epsilon - 2) / (\epsilon + 1) / \epsilon\}^{1/2}$ para $\epsilon > 2$ e é zero para $\epsilon < 2$,

n_D é o Índice de Refração do soluto,

T é a temperatura em (K),

k_A e h_A são μ_A^2 / a^3 e q_A^2 / a^5 respectivamente, onde μ_A e q_A são o momento de Dipolo e Quadrupolo da molécula no estado **A**,

$\underline{a}$ é o raio do soluto e $\underline{r}$ é a distância Solute-Solvente (1,8 Angstrom) e

$\underline{a}$ é obtido do Volume Molar $V_M / N = 4\pi a^3 / 3$.

Para uma molécula no estado **B** uma equação similar é obtida, onde somente k_B e h_B são diferentes. Subtraindo as duas equações temos que a quantidade requerida experimentalmente $\Delta E^S (E_A^S - E_B^S)$, é a diferença de energia em algum solvente **S** de uma dada constante dielétrica. Estes cálculos de energia de solvatação são realizados através do programa MODELS.

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, e podem ser *semi-empíricos* ou *ab initio*. Os métodos *semi-empíricos* usam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os cálculos, enquanto 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, 1996]. 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 completo dos efeitos da correlação eletrônica, ou seja, não leva

em consideração as interações individuais entre os elétrons, pois os elétrons, em um sistema molecular, interagem entre si e tendem a 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 Møller-Plesset), o qual contabiliza as interações instantâneas dos pares de elétrons com spins opostos [Foresman, 1996]. 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 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, o método da teoria do funcional de densidade (DFT) tem sido amplamente empregado [Freitas, 2001; Tormena (b), 2000; 2002]. 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 menor 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, fornece geometrias iguais ou melhores do que o método MP2, pois já que esta teoria necessita de menos recursos computacionais, conjuntos de bases mais sofisticados podem ser empregados [Foresman, 1996].

Para moléculas com átomos de estrutura eletrônica mais complexa, como é o caso do iodo, o método que fornece os resultados mais coerentes é o da coordenada geradora ("GCM") [Giordan, 1997]. A aplicação conjunta desses métodos de cálculos vem fornecendo resultados bastante satisfatórios [Abraham, 1996; 1999; 2001; Tormena (b), 2000].

1.6. Observações Gerais

A espectroscopia na região do infravermelho também é uma ferramenta muito útil para a determinação de equilíbrios conformacionais, porém, o método proposto anteriormente apresenta algumas vantagens em relação à esta técnica espectroscópica.

A intensidade das bandas de absorção no infravermelho é proporcional ao número de moléculas presentes na cela, de forma que em um sistema em equilíbrio entre dois rotâmeros A e B, podem ser observadas duas bandas de absorção, uma para cada rotâmero. Entretanto há uma dificuldade prática em se determinar com precisão a intensidade destas bandas, pois pode ocorrer uma contaminação com bandas de combinação, dificultando a sua deconvolução. A ocorrência da ressonância de Fermi também é um fator importante, pois gera uma banda adicional na região do estiramento do grupo carbonila.

Uma outra fonte de erro na técnica de infravermelho para o estudo conformacional está na consideração de que a banda do grupo carbonila apresenta o mesmo valor de absorptividade molar para os dois confôrmeros, quando na realidade isto não ocorre.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é determinar o equilíbrio conformacional para os haloacetatos de metila (halo=cloro, bromo e iodo) por espectroscopia de RMN e cálculos teóricos, a fim de esclarecer a influência do átomo de halogênio na estabilidade dos rotâmeros envolvidos e de avaliar a aplicabilidade do método elaborado neste laboratório para a α -fluoracetona. O método de RMN a ser testado consistirá na análise da variação das constantes de acoplamento médias $^1J_{CH}$ em função do efeito do solvente no isomerismo rotacional. Serão utilizados os programas BESTFIT e MODELS para a partir dos dados de RMN obter as populações dos rotâmeros e as energias correspondentes.

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

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

- Espectrômetros de RMN: Varian Gemini 300 e INOVA 500MHz;
- Estações de trabalho IBM/RISC 6000;
- Microcomputadores Athlon de 1,2 GHz, 768 MB RAM com sistema operacional FreeBS, e 800 MHz com sistema operacional Windows 98;
- Cromatógrafo à gás acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS QP5000 SHIMADZU);
- Espectrômetro de Infravermelho (BOMEN MB100);

3.2. Solventes

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

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

3.3. Obtenção dos espectros na região do infravermelho

Para observação da banda fundamental da carbonila as amostras foram preparadas a concentrações entre 0,03 e 0,05M em diferentes solventes (CCl_4 , éter etílico, CH_2Cl_2 e Acetonitrila) previamente secos, utilizando-se celas de NaCl com espaçador de 0,5mm e resolução de 1cm^{-1} .

Para a observação do primeiro overtone da carbonila as amostras foram preparadas a concentrações entre 0,10 e 0,12M em diferentes solventes (CCl_4 , CHCl_3 e CH_2Cl_2) previamente secos, utilizando-se cubeta de quartzo.

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

3.4.1. Condições Típicas dos Espectros de RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em condições padrão de operação.

3.4.2. Condições Típicas dos Espectros de RMN de ^{13}C acoplado

- Frequência: 75 e 125MHz, dependendo do equipamento utilizado;
- Trava externa: sinal de deutério do solvente, no caso de tetracloreto de carbono foi utilizado benzeno- d_6 ;
- Como referência interna utilizou-se TMS;
- Temperatura 20°C;
- Largura de varredura (SW): 75MHz - 18000Hz;
- Largura de varredura (SW): 125MHz - 28000Hz;
- Número de pontos de dados: 64K;
- Número de transientes acumulados: 512 à 1028;
- Número de pontos na transformada (fn): 256K;
- Line broadening: 0,00
- Resolução digital média: 0,1Hz/ponto.

A técnica utilizada para obtenção dos espectros acoplados foi Gated ^1H -Decoupling. Nesta técnica o desacoplador permanece ligado durante o *delay* e durante o pulso, sendo desligado somente durante o período de aquisição. Desta forma obtém-se um espectro de ^{13}C acoplado sem a perda do NOE (Nuclear Overhauser Effect). A seqüência de pulsos utilizada está mostrada a seguir (Figura 3):

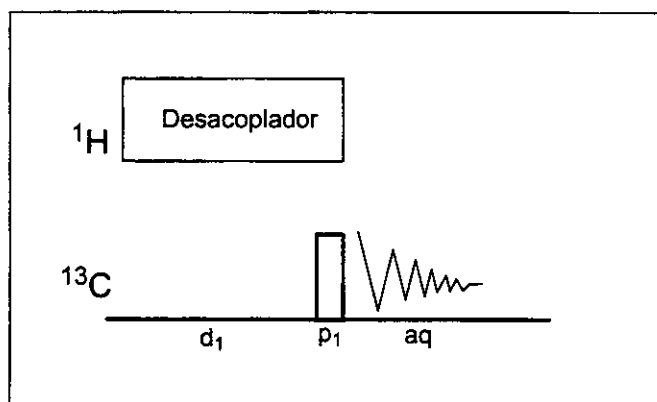


Figura 3: Sequência de pulsos para aquisição dos espectros de ^{13}C acoplados

3.4.3. Preparação das Amostras para os Espectros de RMN

Preparou-se as amostras para os espectros de ^1H e de ^{13}C pesando-se cerca de 50mg do composto, o qual foi dissolvido em 0,7mL de solvente. Utilizou-se os seguintes solventes na obtenção dos espectros: CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , Acetona- d_6 , CD_3CN , DMSO-d_6 e o líquido puro. Todas as amostras foram filtradas antes de adquirir os espectros para obter uma melhor resolução, pois a não presença de partículas sólidas facilita o ajuste do “shim”.

3.5. Cálculos teóricos

Os cálculos *ab initio* para os haloacetatos em estudo foram realizados com o programa GAUSSIAN 98 [Frisch, 1998].

Para o cloroacetato de metila e para o bromo- derivado as superfícies de energia potencial foram obtidas em nível B3LYP/6-31G(d,p). As geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis foram calculadas com o método B3LYP/6-311++g(d,p) e com o método MP2/6-311++g(2df, 2p). No método B3LYP/6-311++g(d,p) foram realizados cálculos vibracionais para se obter a energia do ponto zero (ZPE) [Scott, 1996].

Para o iodoacetato de metila a superfície de energia potencial foi obtida em nível B3LYP/3-21g(d,p) e as geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis foram calculadas em nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p) para os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Para a camada de valência do átomo de iodo foram utilizadas 9 funções do tipo **s**, 9 do tipo **p** e 4 do tipo **d** (9s9p4d) obtidas através do método da coordenada geradora [Giordan, 1997], para os elétrons mais internos do átomo de iodo foi utilizado um pseudopotencial LANL2DZ.

O conjunto de funções de base utilizadas para a realização dos cálculos apresentam funções de polarização (**f**, **d** e **p**). Assim, são adicionadas funções **f** e **d** para os átomos pesados e **p** para os hidrogênios. Foram utilizadas também funções difusas (++), as quais permitem que os elétrons ocupem uma região maior do espaço [Foresman, 1996].

Para obtenção das superfícies de energia potencial variou-se o ângulo diedro (X-C-C=O) de 0° a 180°, otimizando-se a geometria da molécula a cada 10° obtendo-se assim um gráfico de energia em função do ângulo diedro.

Os parâmetros necessários para os cálculos da energia de solvatação foram obtidos através do programa MODELS [Abraham, 1974] utilizando-se a geometria otimizada pelo Gaussian. 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-se os valores dos acoplamentos experimentais. Estes cálculos foram realizados em um microcomputador Athlon 800 MHz no ambiente DOS.

3.6. Obtenção dos compostos

3.6.1. Purificação do cloroacetato de metila

De procedência comercial, Aldrich, destilado em coluna Vigreux à 130°C/740mmHg. Obteve-se os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C acoplado (Anexos, Fig. 1 e 2) para este composto.

RMN de ^1H (líquido puro, 300MHz) δ : 4,37ppm (2H, s); 3,96ppm (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 75MHz) δ : 167,1ppm (C=O, m); 53,1ppm (CH_3 , q, $^1J_{\text{CH}}=147,6$ Hz); 41,3ppm (CH_2 , t, $^1J_{\text{CH}}=152,2$ Hz).

3.6.2. Síntese do bromoacetato de metila

O bromoacetato de metila foi obtido através da reação do ácido bromoacético com metanol em meio ácido (procedimento adaptado [Furniss, 1978]), como descrito a seguir:

Em um kitassato contendo 20mL de H_2SO_4 concentrado adicionou-se lentamente 20mL de HCl concentrado. O ácido gerado foi borbulhado em um balão de 50mL contendo 20g (0,144mol) de ácido bromoacético dissolvido em 30mL de metanol. Durante a adição o balão reacional foi mantido sob agitação e banho de gelo. Manteve-se a mistura reacional sob agitação por mais uma hora após o término da adição. Em seguida lavou-se a solução com H_2O e depois com $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 5%. O produto foi destilado em coluna Vigreux a 51-52°C/15mmHg. Obteve-se 9,15g (0,066mol) de um líquido incolor (45,7% de rendimento) identificado como bromoacetato de metila pelos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C acoplado (Anexos, Fig. 3 e 4).

RMN de ^1H (líquido puro, 500MHz) δ : 3,96ppm (2H, s); 3,77ppm (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) δ : 167,5ppm (C=O, m); 52,9ppm (CH_3 , q, $^1J_{\text{CH}}=147,9$ Hz); 26,0ppm (CH_2 , t, $^1J_{\text{CH}}=154,2$ Hz).

3.6.3. Síntese do bromoacetato de metila deuterado

O bromoacetato de metila deuterado foi obtido pela reação entre brometo de bromoacetila e metanol deuterado, conforme a reação descrita a seguir (procedimento adaptado [Furniss, 1978]).

Em um balão de 50mL contendo 2,5mL ($6,25 \times 10^{-2}$ mol) de metanol deuterado adicionou-se lentamente 5,0mL ($5,7 \times 10^{-2}$ mol) de brometo de bromoacetila. A

mistura foi aquecida em banho de água até a temperatura de refluxo por quatro horas. Em seguida lavou-se com água destilada, com bicarbonato de sódio e novamente com água. Secou-se o produto obtido com sulfato de magnésio anidro. O produto foi destilado em coluna Vigreux a 52°C/15mmHg, obtendo-se 7,0g (0,0456 mol) de bromoacetato de metila deuterado, correspondendo a 80,0% de rendimento. O produto foi caracterizado por RMN de ^1H e de ^{13}C (*Anexos Fig. 5 e 6*).

RMN de ^1H (líquido puro, 500MHz) δ : 3,90ppm (2H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) δ : 167,8ppm (C=O, t, $^2J_{\text{CH}}=4,7\text{Hz}$); 52,5ppm (CD_3 , septeto, $^1J_{\text{CD}}=22,5\text{Hz}$); 26,4ppm (CH_2 , t, $^1J_{\text{CH}}=154,2\text{Hz}$).

3.6.4. Síntese do iodoacetato de metila

Em um balão de três bocas acoplado a um funil de adição e a um condensador de bolas adicionou-se 30,0 g (0,18 mol) de iodeto de potássio (Aldrich) dissolvido em 15,0 mL de acetona. Manteve-se o balão reacional sob proteção da luz. Gotejou-se lentamente 14,1 mL (17,36 g; 0,16 mol) de cloroacetato de metila (Aldrich), sob agitação magnética em temperatura ambiente. Terminada a adição manteve-se a agitação por mais quatro horas. Filtrou-se a mistura em um funil de Büchner, lavou-se com acetona e evaporou-se o solvente. Destilou-se o produto em coluna Vigreux a 169°C, obtendo-se 21,0 g (0,105 mol, 65,6% de rendimento) de um líquido roxo identificado como iodoacetato de metila através dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C acoplado (*Anexos, Fig. 7 e 8*).

RMN de ^1H (líquido puro, 300MHz) δ : 3,76ppm (2H, s); 3,72ppm (3H, s).

RMN de ^{13}C (líquido puro, 75MHz) δ : 168,2ppm (C=O, tq, $^2J_{\text{CH}}=4,41\text{Hz}$, $^3J_{\text{CH}}=3,95\text{Hz}$); 52,9ppm (CH_3 , qt, $^1J_{\text{CH}}=147,4\text{Hz}$, $^4J_{\text{CH}}=0,6\text{Hz}$); -4,4ppm (CH_2 , t, $^1J_{\text{CH}}=153,3\text{Hz}$).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizou-se o estudo sobre o isomerismo rotacional em haloacetatos de metila (halo=cloro, bromo e iodo), a fim de verificar a influência do átomo de halogênio na estabilidade dos rotâmeros e também de verificar a aplicabilidade do acoplamento $^1J_{CH}$ no estudo conformacional.

Para realizar este estudo primeiramente obteve-se uma superfície de energia potencial para o acetato de metila (Figura 4), variando-se o ângulo diedro C-O-C=O de 0° a 180°, otimizando-se a geometria da molécula em nível B3LYP/6-31g(d,p) a cada 10° e obtendo-se assim um gráfico de energia em função do ângulo diedro.

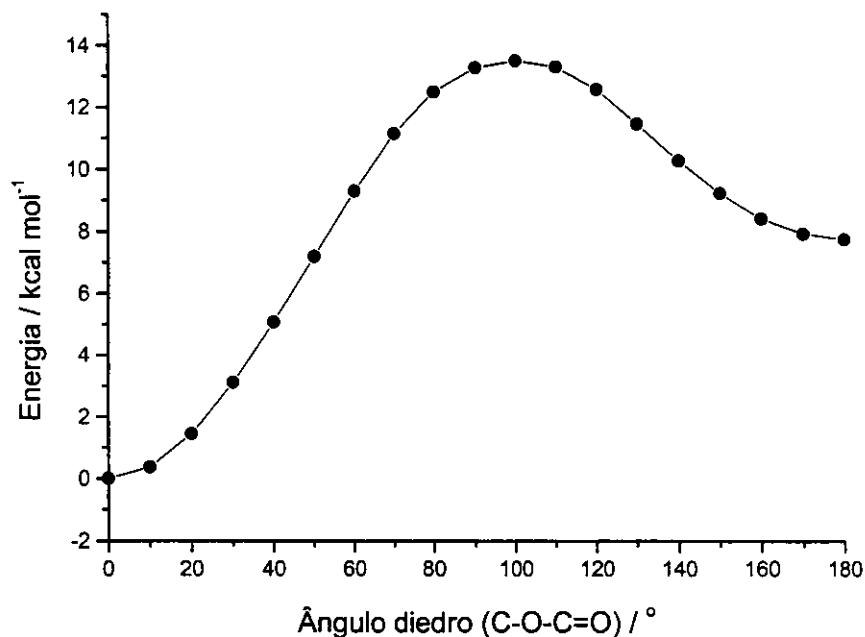


Figura 4: Superfície de energia potencial para o acetato de metila em nível B3LYP/6-31g(d,p) variando o ângulo diedro C-O-C=O.

Na Figura 4 observa-se a presença de dois rotâmeros mais estáveis para este composto, o *s-cis* (com o grupo metila *cis* à carbonila) e o *s-trans* (Figura 5), sendo o *s-cis* mais estável, com uma diferença de energia de 7,8 kcal mol⁻¹.

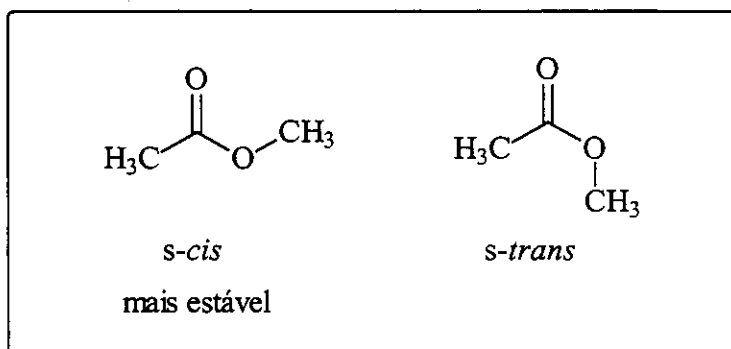


Figura 5: Rotâmeros mais estáveis para o acetato de metila.

Essa diferença de energia elevada indica que o rotâmero *s-cis* deve ser predominante na fase vapor, sendo as quantidades do rotâmero *s-trans* desprezíveis, principalmente se considerarmos a alta barreira de ativação entre os confôrmeros (de $13,5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Assim, para realizar os estudos sobre o isomerismo rotacional para o cloroacetato de metila, bromo e iodo derivados todos os cálculos foram realizados considerando-se o rotâmero *s-cis* como mais estável. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

4.1. CLOROACETATO DE METILA

Para o cloroacetato de metila construiu-se o gráfico da superfície de energia potencial (Figura 6) à partir de cálculos em nível B3LYP/6-31G(d,p), através do qual obteve-se os rotâmeros mais estáveis para este composto (*cis* e o *gauche*).

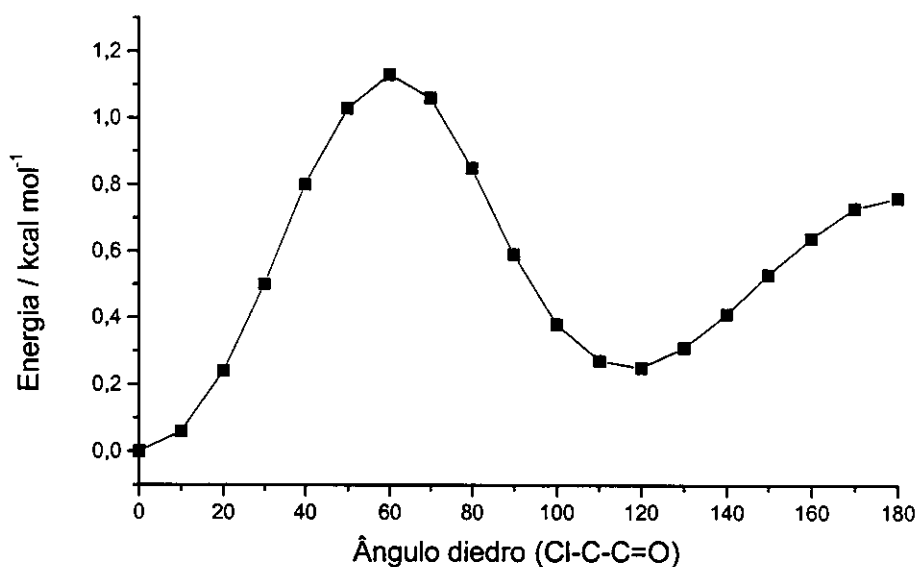


Figura 6: Superfície de energia potencial para o cloroacetato de metila em nível B3LYP/6-31G(d,p).

As geometrias e as energias das formas *cis* e *gauche* foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++G(d,p) obtendo-se os cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE), e em nível MP2/6-311++G(2df,2p). Para o cloroacetato de metila o rotâmero *cis* é mais estável na fase vapor pelos dois métodos utilizados, encontrando-se uma diferença de energia de $\Delta E^V = 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta E^V = 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente. As energias e as geometrias obtidas estão listadas na Tabela 1 e a representação espacial dos átomos é dada na Figura 7.

Tabela 1: Geometrias e energias calculadas para o cloroacetato de metila.

Parâmetros	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311++G(2df,2p)	
	<i>cis</i>	<i>gauche</i>	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
r (C=O) ^a	1,199	1,205	1,203	1,208
r (C-C)	1,522	1,517	1,512	1,507
r (C-OCH ₃)	1,349	1,340	1,346	1,338
r (O-CH ₃)	1,443	1,442	1,436	1,436
r (C-Cl)	1,788	1,811	1,763	1,782
r (C-H) ^b	1,089	1,088	1,085	1,084
∠ (O-C=O)	124,7	124,7	124,7	124,7
∠ (C-O-C)	116,0	116,2	114,1	114,2
∠ (C-C-O)	108,1	111,3	108,1	110,8
∠ (Cl-C-C)	113,0	110,9	112,4	109,4
∠ (H-C-C) ^b	109,3	110,1	109,0	110,1
∠ (H-C-O) ^b	108,7	108,6	108,6	108,6
φ (Cl-C-C=O)	0,0	108,0	0,0	105,0
φ (C-O-C=O)	0,0	-2,9	0,0	-2,7
Energia (Hartrees) ^c	-728,007449	-728,007119	-725,851659	-725,851524
Energia relativa (kcal mol ⁻¹)	0,0	0,2	0,0	0,1
Momento de dipolo (Debye)	3,50	2,20	3,55	2,22

a) angstroms; b) valores médios; c) 1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹

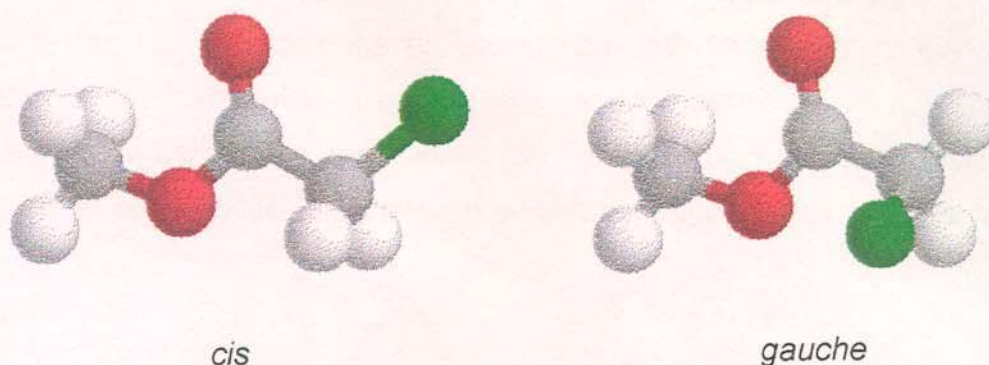


Figura 7: Representação espacial dos átomos para o cloroacetato de metila.

Pela Tabela 1 observa-se que as geometrias otimizadas em nível B3LYP/6-311++G(d,p) e em nível MP2/6-311++G(2df,2p) são muito parecidas, com mínimas diferenças. Dessa forma, é desnecessário realizar o restante dos cálculos pelos dois métodos e portanto optou-se por utilizar as geometrias otimizadas em nível B3LYP/6-311++G(d,p).

As geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Figura 7) foram introduzidas no programa Models para fornecer os parâmetros necessários (Tabela 2) para se obter a energia de solvatação para o cloroacetato de metila.

Tabela 2: Parâmetros para cálculo das energias de solvatação (Teoria do Campo de Reação) para o cloroacetato de metila.

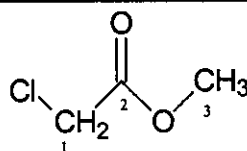
Parâmetros	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
μ^a	3,50	2,20
k^b	3,8120	1,3184
h^b	1,6505	5,7542
n_D	1,4322	1,4322
V_M	86,974	86,974
L	0,5190	0,5190

^a Debye, ^b kcal/mol.

Para o cálculo das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ para os rotâmeros individuais pelo programa Bestfit [Abraham, 1974] é necessário além dos parâmetros obtidos até agora, os valores das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ em diferentes solventes. Dessa forma, foram obtidos os espectros de RMN de 1H (300MHz) e de ^{13}C (75MHz) para o cloroacetato de metila em diferentes solventes. Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento obtidos são apresentados a seguir (Tabela 3):

Tabela 3: Deslocamentos químicos (ppm) de 1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o cloroacetato de metila.

Solvente	$\delta H1$	$\delta H3$	$\delta C1$	$\delta C2$	$\delta C3$	$^1J_{C1H1}$	$^1J_{C3H3}$
CCl_4	3,89	3,69	40,8	167,2	53,1	151,1	147,4
$CDCl_3$	4,08	3,81	40,9	167,7	53,3	151,1	147,6
CD_2Cl_2	4,09	3,77	41,5	168,0	53,4	151,4	147,5
Líquido puro	4,37	3,96	41,3	167,1	53,1	152,2	147,6
Acetona- d_6	4,25	3,75	42,2	169,0	53,8	152,4	147,5
CD_3CN	4,16	3,73	41,9	168,5	53,5	152,4	147,7
$DMSO-d_6$	4,38	3,70	40,9	167,6	52,6	153,1	147,8



Pela Tabela 3 observa-se que a constante de acoplamento $^1J_{CH}$ para a metila não sofre variação com a mudança do solvente, indicando que a constante de acoplamento não sofre nenhum efeito intrínseco do solvente, e também que este valor constante para o acoplamento $^1J_{CH}$ no grupo metila se deve ao fato que o grupo O-CH₃ não apresenta variabilidade conformacional. Já a constante de acoplamento $^1J_{CH}$ para o grupo CH₂ sofre uma variação considerável (de 151,1Hz em CCl_4 a

153,1Hz em DMSO), essa mudança se deve a mudança na população dos rotâmeros, indicando que este acoplamento é sensível a conformação e pode ser utilizado na análise do isomerismo rotacional.

Os resultados dos cálculos teóricos juntamente com os valores de $^1J_{CH}$ em diferentes solventes e os cálculos de solvatação foram introduzidos no programa Bestfit [Abraham, 1974], obtendo-se os melhores valores de $^1J_{CH}$ para os rotâmeros individuais assim como a diferença de energia na fase vapor (Tabela 4).

Tabela 4: Constantes de acoplamento individuais e diferença de energia na fase vapor para o cloroacetato de metila, obtidos pelo Bestfit

BESTFIT	
$^1J_{CHcis}$ (Hz)	160,2
$^1J_{CHgauche}$ (Hz)	141,3
$\Delta E^V_{gauche-cis}$ (kcal mol ⁻¹)	0,30

Estes valores quando empregados no conjunto de equações 7, fornecem os valores de $^1J_{CH}$ calculados, as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 5).

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

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

$$n_{gauche} / n_{cis} = 2 \exp (-\Delta E / RT)$$

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

Tabela 5: Diferenças de energia em solução (kcal/mol), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para o cloroacetato de metila.

Solvente	$E_{gauche} - E_{cis}$	$^1J_{CH}$ (Hz)		% <i>cis</i>	% <i>gauche</i>
		Calculado	Observado		
CCl ₄	0,38	150,6	151,1	52,0	48,0
CDCl ₃	0,46	151,2	151,2	53,0	47,0
CD ₂ Cl ₂	0,53	151,7	151,4	54,0	46,0
Líqu. Puro	0,59	152,3	152,2	58,0	42,0
Acetona-d ₆	0,60	152,3	152,3	59,0	41,0
CD ₃ CN	0,64	152,6	152,4	60,0	40,0
DMSO-d ₆	0,66	152,8	153,1	63,0	37,0

Pela Tabela 5 observa-se que o rotâmero *cis* é mais populoso em todos os solventes utilizados. Estes dados concordam parcialmente com os obtidos pelos espectros na região do infravermelho em solventes de diferentes polaridades (Figura 8).

Nesses espectros a banda com menor frequência foi atribuída ao rotâmero menos polar [Olivato, 1996], no caso o *gauche*, enquanto a banda com maior frequência corresponde à forma *cis*.

A banda referente ao rotâmero *gauche* (menor frequência) é mais intensa em CCl₄, enquanto nos demais solventes há uma inversão na intensidade dessas bandas. Isto indica que pode estar ocorrendo uma inversão na população dos rotâmeros entre CCl₄ e os demais solventes.

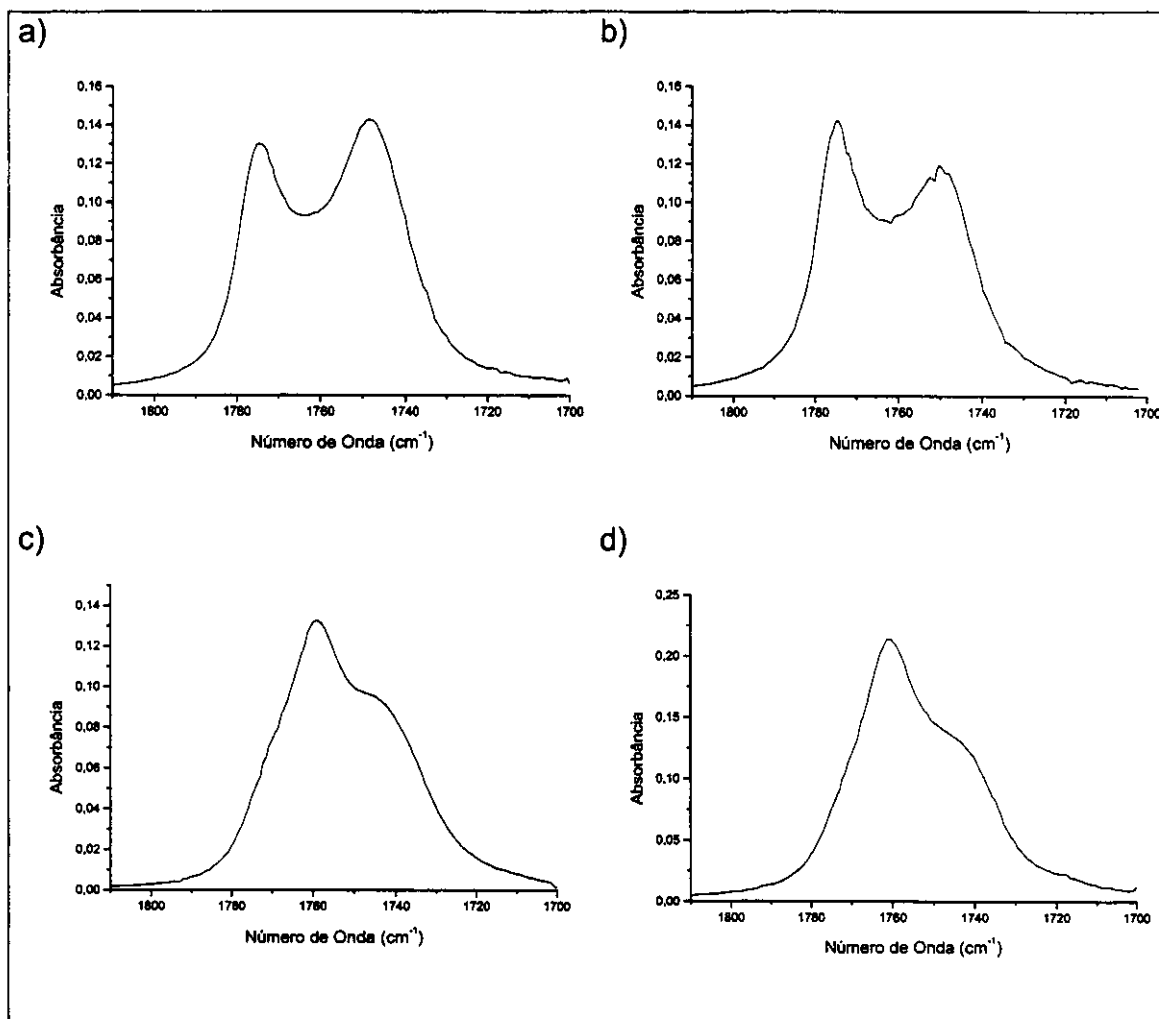


Figura 8: Espectro na região do infravermelho para o estiramento C=O do cloroacetato de metila. a) CCl₄, b) Éter etílico, c) CH₂Cl₂ e d) CH₃CN.

As bandas dos espectros de infravermelho foram deconvoluídas com o programa Grams/32. Este programa calcula a área de cada banda utilizando uma mistura de funções gaussianas e lorentzianas. Para os espectros obtidos observa-se que em CCl₄ (Figura 8 a) a banda em menor frequência, equivalente à 60% da área e corresponde ao rotâmero *gauche* e a banda em maior frequência, 40% da área, corresponde ao rotâmero *cis*. A área referente ao rotâmero *gauche* diminui nos

solventes mais polares, como o esperado, uma vez que este rotâmero é menos polar do que o *cis*.

Para garantir que as bandas observadas na região fundamental da carbonila referem-se aos dois rotâmeros e não à ressonância de Fermi obteve-se também os espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da carbonila em CCl_4 , CH_2Cl_2 e CHCl_3 (Figura 9).

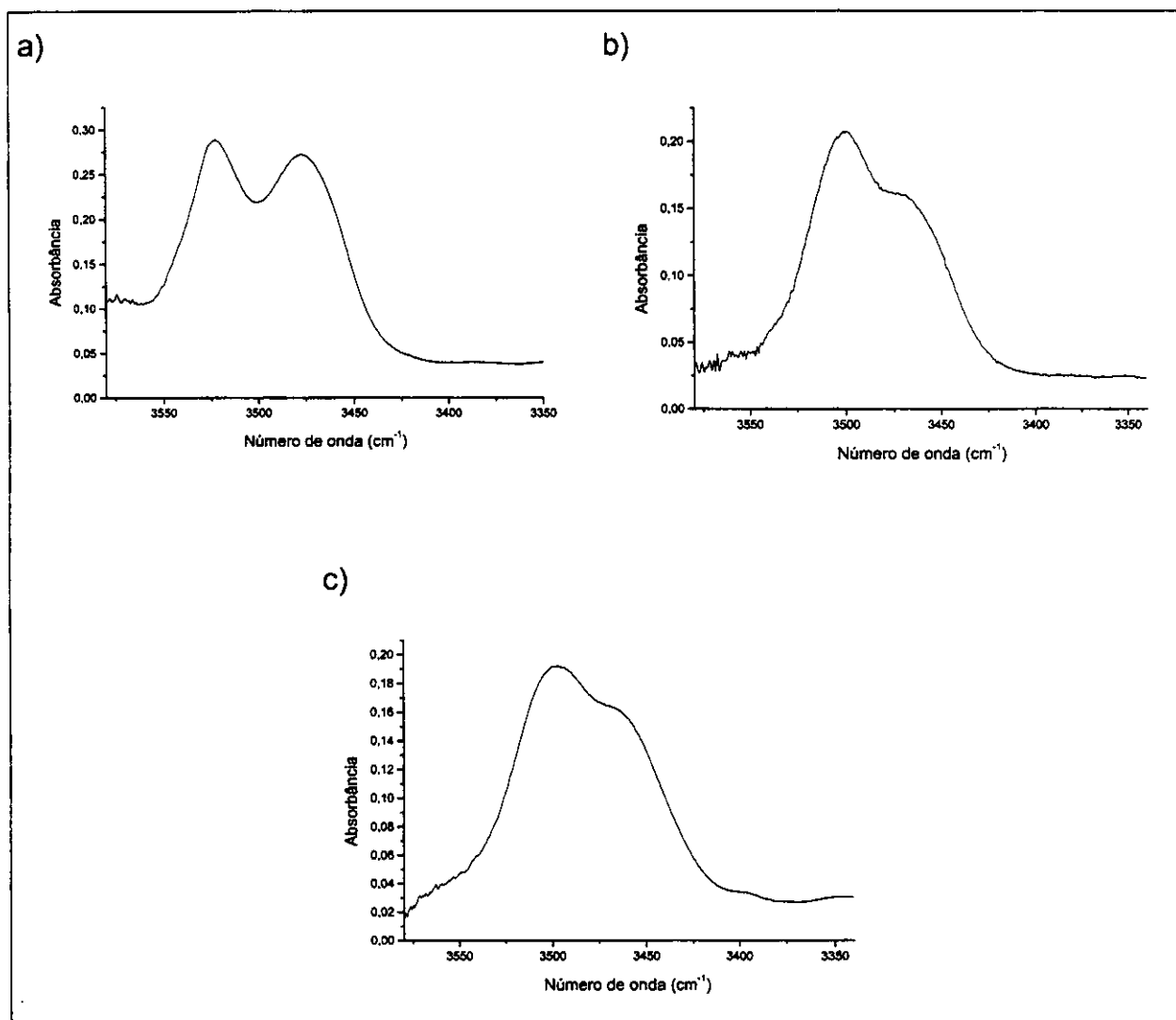


Figura 9: Espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da ligação C=O para o cloroacetato de metila: a) CCl_4 , b) CH_2Cl_2 , c) CHCl_3 .

Nestes espectros (Figura 9) observa-se a presença de duas bandas, indicando que as bandas observadas para o estiramento C=O na região fundamental referem-se realmente aos dois rotâmeros mais estáveis (*cis* e *gauche*) e não a apenas um dos rotâmeros com uma banda adicional devido à ressonância de Fermi.

As pequenas divergências nas porcentagens dos confôrmeros (e.g. em CCl₄: *cis* 52% por RMN e *cis* 60% por IV) se devem à aproximação do método de infravermelho mencionada na Introdução, ao se considerar que ambos confôrmeros apresentam mesma absorvidade molar ou à imprecisão na deconvolução da banda de estiramento do grupo carbonila.

Os dados de RMN e infravermelho permitem concluir que o isomerismo é entre os rotâmeros *cis* e *gauche*, com uma diferença de energia na fase vapor de 0,3 kcal mol⁻¹ a favor do rotâmero *cis*, obtida pela teoria de solvatação, a qual está de acordo com a calculada pelo Gaussian 98 (0,2kcal mol⁻¹ em nível B3LYP/6-311++G(d,p) e 0,1kcal mol⁻¹ em nível MP2/6-311++G(2df,2p)).

4.2. BROMOACETATO DE METILA

O bromoacetato de metila foi obtido através da reação entre ácido bromoacético e metanol em meio ácido. A reação correspondente está mostrada a seguir (Figura 10):

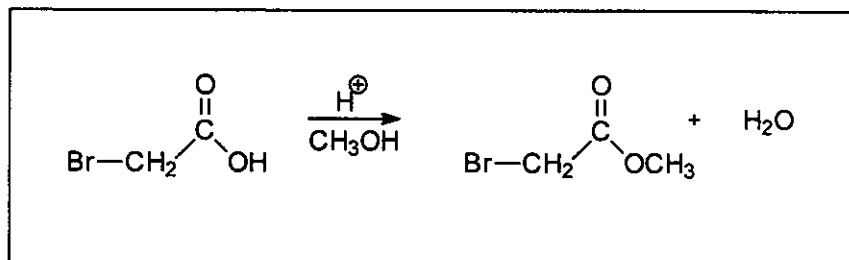


Figura 10: Reação de obtenção do bromoacetato de metila.

O mecanismo da reação envolve a protonação da carbonila, seguida do ataque nucleofílico do oxigênio do metanol, eliminando água (Figura 11):

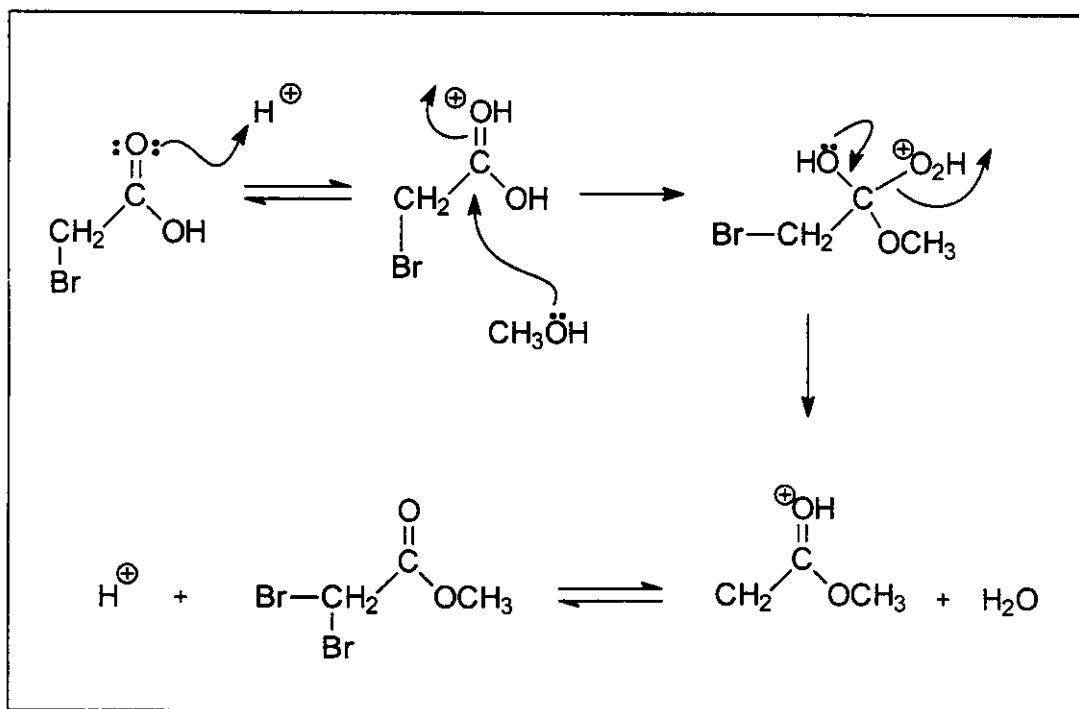


Figura 11: Mecanismo para obtenção do bromoacetato de metila.

Construiu-se o gráfico da superfície de energia potencial do bromoacetato de metila (Figura 12) à partir de cálculos em nível B3LYP/6-31g(d,p), através do qual obteve-se os rotâmeros mais estáveis para este composto (*cis* e *gauche*).

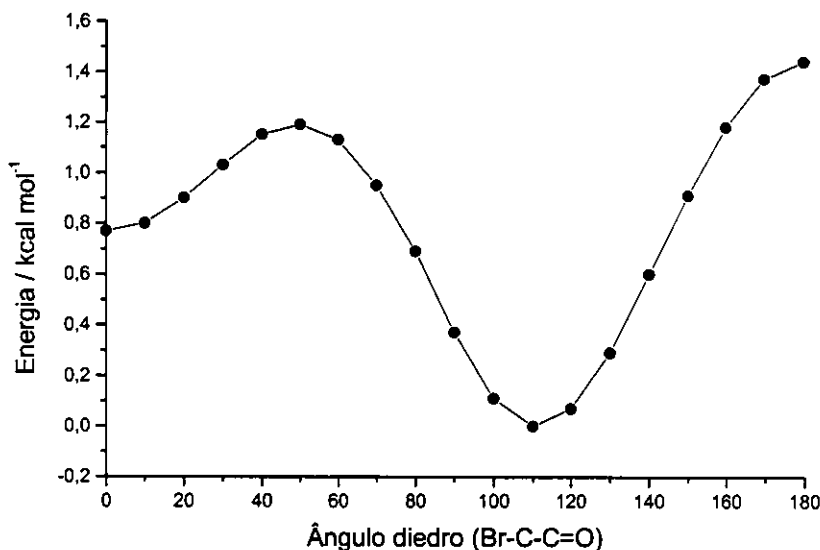


Figura 12: Superfície de energia potencial para o bromoacetato de metila em nível B3LYP/6-31G(d,p).

As geometrias e as energias das formas *cis* e *gauche* foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++G(d,p), obtendo-se os cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE) e em nível MP2/6-311++G(2df,2p). Para o bromoacetato de metila o rotâmero *gauche* é mais estável na fase vapor pelos dois métodos utilizados, por uma diferença de energia de $\Delta E^V = 1,0 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta E^V = 0,8 \text{ kcal/mol}$, respectivamente. As energias e as geometrias obtidas estão listadas na Tabela 6 e a representação espacial dos átomos é dada na Figura 13.

Tabela 6: Geometrias e energias calculadas para o bromoacetato de metila.

Parâmetros	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311++G(2df,2p)	
	<i>cis</i>	<i>gauche</i>	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
r (C=O) ^a	1,200	1,205	1,204	1,209
r (C-C)	1,520	1,512	1,511	1,503
r (C-OCH ₃)	1,349	1,343	1,346	1,340
r (O-CH ₃)	1,443	1,442	1,437	1,436
r (C-Br)	1,949	1,974	1,917	1,938
r (C-H) ^b	1,089	1,088	1,085	1,084
∠ (O-C=O)	124,5	124,5	124,5	124,6
∠ (C-O-C)	116,0	116,1	114,0	114,1
∠ (C-C-O)	108,0	111,2	108,0	110,8
∠ (Br-C-C)	113,4	110,2	112,7	109,0
∠ (H-C-C) ^b	109,7	110,9	109,3	110,7
∠ (H-C-O) ^b	108,6	108,6	108,6	108,6
φ (Br-C-C=O)	0,0	99,1	0,0	98,6
φ (C-O-C=O)	0,0	-2,8	0,0	-2,6
Energia (Hartrees) ^c	-2842,00958	-2842,01115	-2838,70549	-2838,70676
Energia relativa (kcal mol ⁻¹)	1,0	0,0	0,8	0,0
Momento de dipolo (Debye)	3,35	2,25	3,48	2,30

a) angstroms; b) valores médios; c) 1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹

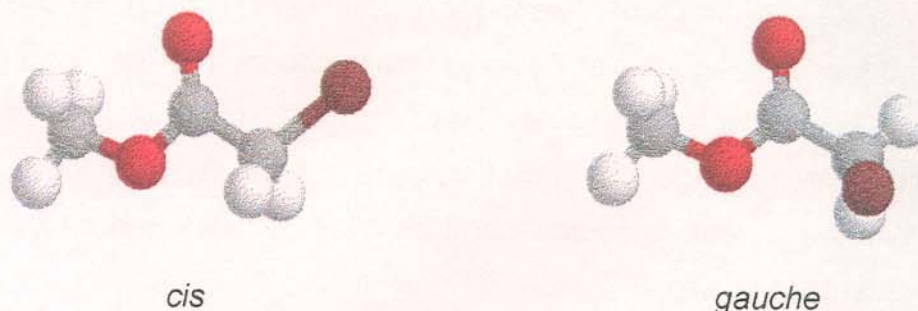


Figura 13: Representação espacial dos átomos para o bromoacetato de metila, energias e momentos de dipolo.

Observa-se que as geometrias calculadas tanto em nível B3LYP/6-311++G(d,p) quanto em nível MP2/6-311++G(2df,2p) são muito parecidas e dessa forma não é necessário realizar o restante do estudo utilizando os dois métodos, visto que os resultados obtidos serão muito próximos. Assim, optou-se por utilizar as geometrias otimizadas em nível B3LYP/6-311++G(d,p).

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Figura 13) foram introduzidas no programa Models para fornecer os parâmetros necessários (Tabela 7) para se obter a energia de solvatação para o bromoacetato de metila.

Tabela 7: Parâmetros para cálculo das energias de solvatação (Teoria do Campo de Reação) para o bromoacetato de metila.

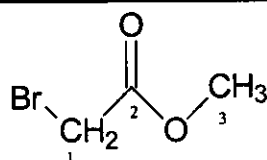
Parâmetros	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
μ^a	3,35	2,25
k^b	3,4277	1,4543
h^b	1,6035	4,7843
n_D	1,4690	1,4690
V_M	91,450	91,450
L	0,5570	0,5570

^a Debye, ^b kcal/mol.

Novamente, para o cálculo das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ para os rotâmeros individuais pelo programa Bestfit [Abraham, 1974] é necessário além dos parâmetros obtidos até agora, os valores das constantes de acoplamento experimentais $^1J_{CH}$ em diferentes solventes. Dessa forma, foram obtidos os espectros de RMN de 1H (500MHz) e de ^{13}C (125MHz) para o bromoacetato de metila em diferentes solventes. Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento obtidos são apresentados a seguir (Tabela 8):

Tabela 8: Deslocamentos químicos (ppm) de 1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o bromoacetato de metila.

Solvente	$\delta H1$	$\delta H3$	$\delta C1$	$\delta C2$	$\delta C3$	$^1J_{C1H1}$	$^1J_{C3H3}$
CCl_4	3,66	3,67	25,4	166,6	53,0	152,6	147,0
$CDCl_3$	3,85	3,79	25,4	167,6	53,1	153,4	147,9
CD_2Cl_2	3,87	3,76	26,2	167,6	53,3	153,3	147,6
Líquido puro	3,96	3,77	26,0	167,5	52,9	154,2	147,9
Acetona- d_6	4,01	3,74	26,5	168,2	53,1	154,5	147,8
CD_3CN	3,93	3,72	27,1	168,6	53,5	154,5	148,0
$DMSO-d_6$	4,14	3,69	27,0	167,8	52,9	155,1	147,9



Pela Tabela 8 observa-se que o grupo $O-CH_3$ não apresenta variabilidade conformacional pois a constante de acoplamento $^1J_{CH}$ para a metila não sofre variação com a mudança do solvente. Uma variação considerável (de 152,6Hz em CCl_4 a 155,1Hz em DMSO) é observada para a constante de acoplamento $^1J_{CH}$ para o grupo CH_2 , indicando uma mudança na população dos rotâmeros. Essa mudança

sugere que este acoplamento é sensível a conformação e portanto pode ser utilizado na análise do isomerismo rotacional.

Nos espectros de RMN de ^{13}C para o bromoacetato de metila o sinal referente ao carbono carbonílico (Figura 14) apresenta-se como um falso sexteto, pois este carbono apresenta acoplamento com os dois hidrogênios metilênicos e com os três hidrogênios metílicos com constantes $^2J_{\text{CH}}$ e $^3J_{\text{CH}}$ muito parecidas, ou até mesmo iguais.

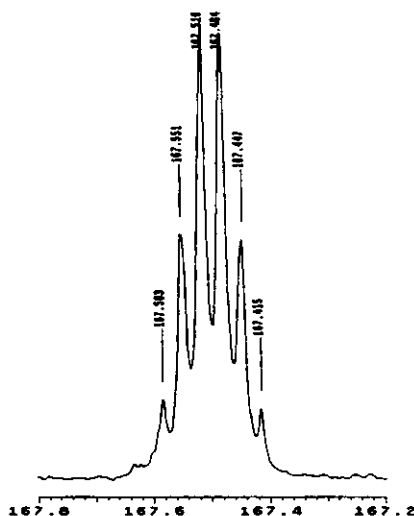


Figura 14: Espectro de RMN de ^{13}C (125MHz, líquido puro) para o sinal do carbono carbonílico para o bromoacetato de metila.

A fim de determinar se a constante de acoplamento $^2J_{\text{CH}}$ é sensível ou não com a variação do solvente e consequentemente com a conformação, obteve-se os espectros de RMN de ^{13}C em diferentes solventes para o bromoacetato de metila deuterado. Nestes espectros o sinal referente ao carbono carbonílico aparece como um tripleto (Figura 15) uma vez que este carbono passa a acoplar somente com os dois hidrogênios metilênicos, permitindo dessa forma que a constante $^2J_{\text{CH}}$ seja analisada. Os resultados obtidos são apresentados na tabela a seguir (Tabela 9):

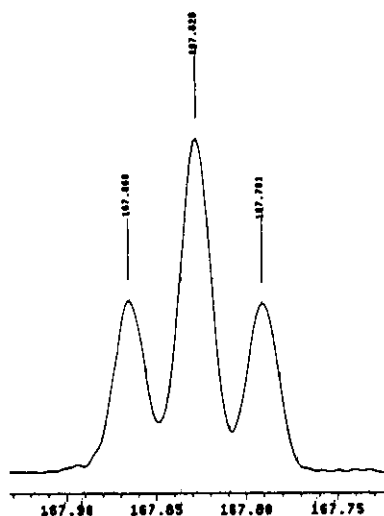
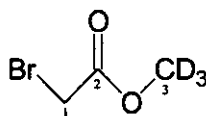


Figura 15: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) para o sinal do carbono carbonílico para o bromoacetato de metila- d_3 .

Tabela 9: Deslocamentos químicos (ppm) de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o bromoacetato de metila- d_3 .

Solvente	δH1	δC1	δC2	$^1\text{J}_{\text{C1H1}}$	$^2\text{J}_{\text{C2H1}}$
CCl_4	3,69	25,4	166,7	152,6	4,6
CDCl_3	3,85	26,2	167,6	154,3	4,6
CD_2Cl_2	3,86	26,5	167,9	153,2	4,8
Líquido puro	3,90	26,4	167,8	154,2	4,7
Acetona- d_6	4,02	26,7	168,4	154,5	4,7
CD_3CN	3,93	27,8	169,0	154,1	4,7
$\text{DMSO-}d_6$	4,14	26,8	167,7	155,1	4,8



Como observa-se na Tabela 9 a constante de acoplamento $^2J_{C_2H_1}$ não sofre uma variação significativa com a polaridade do solvente, indicando que os dois rotâmeros apresentam o mesmo valor para o acoplamento $^2J_{CH}$ e portanto esta constante não pode ser utilizada para a análise conformacional do bromoacetato de metila.

O fato da constante de acoplamento $^2J_{CH}$ ser igual nos dois rotâmeros pode ser explicado por uma combinação de dois fatores: a alteração na densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico e a ressonância entre os átomos de oxigênio do grupo éster [Tormena (a), 2000; Tormena 2002; Abraham, 2001].

Conforme observado pelos cálculos de densidade de carga sobre o carbono carbonílico obtidos para os rotâmeros *cis* e *gauche* do bromoacetato de metila a nível MP2/6-311++g(2df,2p) a densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico sofre alterações dependendo da posição em que se encontra o átomo de bromo: para o rotâmero *cis* o valor da densidade de carga no carbono carbonílico é de 0,3191 enquanto para o rotâmero *gauche* é de 0,2686. Essa variação pode ser atribuída as interações de orbitais e dipolo-dipolo entre o átomo de bromo e a carbonila. Por outro lado, essa variação na densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico é compensada pela pronunciada ressonância entre os átomos de oxigênio do grupo éster conforme se aumenta a polaridade do solvente (esta ressonância gera um caráter de dipolo sobre os átomos de oxigênio), o que mantém a densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico praticamente constante.

Nos espectros de RMN de ^{13}C para o bromoacetato de metila- d_3 o sinal referente ao carbono C_3 aparece como um septeto (devido ao acoplamento do ^{13}C com os três átomos de 2H) de intensidade muito baixa e portanto os dados referentes a este carbono não foram inseridos na tabela anterior.

Os resultados dos cálculos teóricos e os cálculos de solvatação juntamente com os valores de $^1J_{CH}$ para o bromoacetato de metila em diferentes solventes foram introduzidos no programa Bestfit [Abraham, 1974], obtendo-se os melhores valores

de $^1J_{CH}$ para os rotâmeros individuais assim como a diferença de energia na fase vapor (Tabela 10).

Tabela 10: Constantes de acoplamento individuais e diferença de energia na fase vapor para o bromoacetato de metila.

BESTFIT	
$^1J_{CH_{cis}}$ (Hz)	192,4
$^1J_{CH_{gauche}}$ (Hz)	147,1
$\Delta E^V_{gauche-cis}$ (kcal mol ⁻¹)	0,85

Estes valores quando empregados No conjunto de equações 7 (pág. 37), fornecem os valores de $^1J_{CH}$ calculados, as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 11).

Tabela 11: Diferenças de energia em solução (kcal/mol), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para o bromoacetato de metila.

Solvente	$^1J_{CH}$ (Hz)				
	$E_{cis} - E_{gauche}$	Calculado	Observado	% <i>cis</i>	% <i>gauche</i>
CCl ₄	0,77	152,4	152,6	12,0	88,0
CDCl ₃	0,69	153,1	153,4	14,0	86,0
CD ₂ Cl ₂	0,63	153,7	153,3	14,0	86,0
Liq. Puro	0,51	154,3	154,2	16,0	84,0
Acetona-d ₆	0,57	154,3	154,5	16,0	84,0
CD ₃ CN	0,56	154,7	154,5	16,0	84,0
DMSO-d ₆	0,52	154,9	155,1	18,0	82,0

Observa-se na Tabela 11 que o rotâmero *gauche* é mais populoso em todos os solventes utilizados. Este fato também pode ser observado nos espectros na região do infravermelho em solventes de diferentes polaridades (Figura 16), entretanto a proporção entre os rotâmeros encontrada nos espectros na região do infravermelho é muito diferente.

Nos espectros na região do infravermelho a banda com menor frequência foi atribuída ao rotâmero menos polar (*gauche*) [Olivato, 1996], enquanto a banda com maior frequência corresponde à forma *cis*.

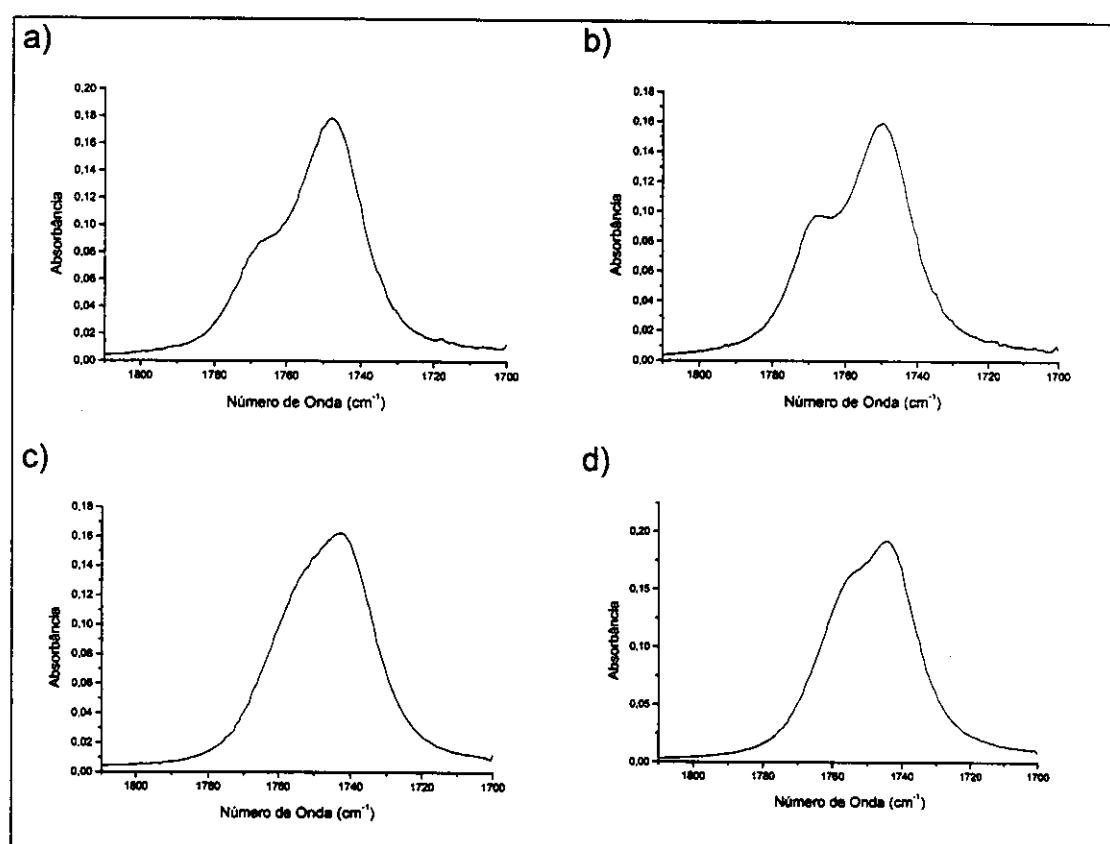


Figura 16: Espectro na região do infravermelho para o estiramento C=O do bromoacetato de metila. a) CCl_4 , b) éter etílico, c) CH_2Cl_2 e d) CH_3CN .

As bandas dos espectros de infravermelho foram deconvoluídas com o programa Grams/32. Para os espectros obtidos observa-se que em CCl_4 (Figura 16a)

a banda em menor frequência, equivalente à 76% da área e corresponde ao rotâmero *gauche* e a banda em maior frequência, 24% da área, corresponde ao rotâmero *cis*. A área referente ao rotâmero *gauche* diminui nos solventes mais polares chegando a 56% em acetonitrila (Figura 16d), como o esperado, uma vez que este rotâmero é menos polar do que o *cis*.

A diferença entre os resultados encontrados pelo método da RMN e por infravermelho se deve ao fato de que no infravermelho a obtenção da população dos rotâmeros é feita através da integração da área da banda de cada rotâmero ou pela intensidade de cada banda. Porém, para que isso seja feito é considerado que a absorvidade molar da ligação C=O seja igual em ambos rotâmeros, o que não é verdade, como foi observado na literatura [Bodot, 1967; Freitas, 2001; Freitas, 2003], acarretando com isso discrepâncias nas medidas.

Para garantir que as bandas observadas na região fundamental da carbonila referem-se aos dois rotâmeros e não à ressonância de Fermi obteve-se também os espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da carbonila em CCl_4 , CH_2Cl_2 e CHCl_3 (Figura 17). Nesses espectros observa-se a presença de apenas uma banda. Porém esta banda possui um “ombro”, indicando a presença de uma segunda banda sobreposta. Portanto pode-se considerar que as duas bandas observadas para a carbonila na região fundamental referem-se de fato aos dois rotâmeros mais estáveis (*cis* e *gauche*) e não a apenas um rotâmero com uma banda adicional gerada pela ressonância de Fermi.

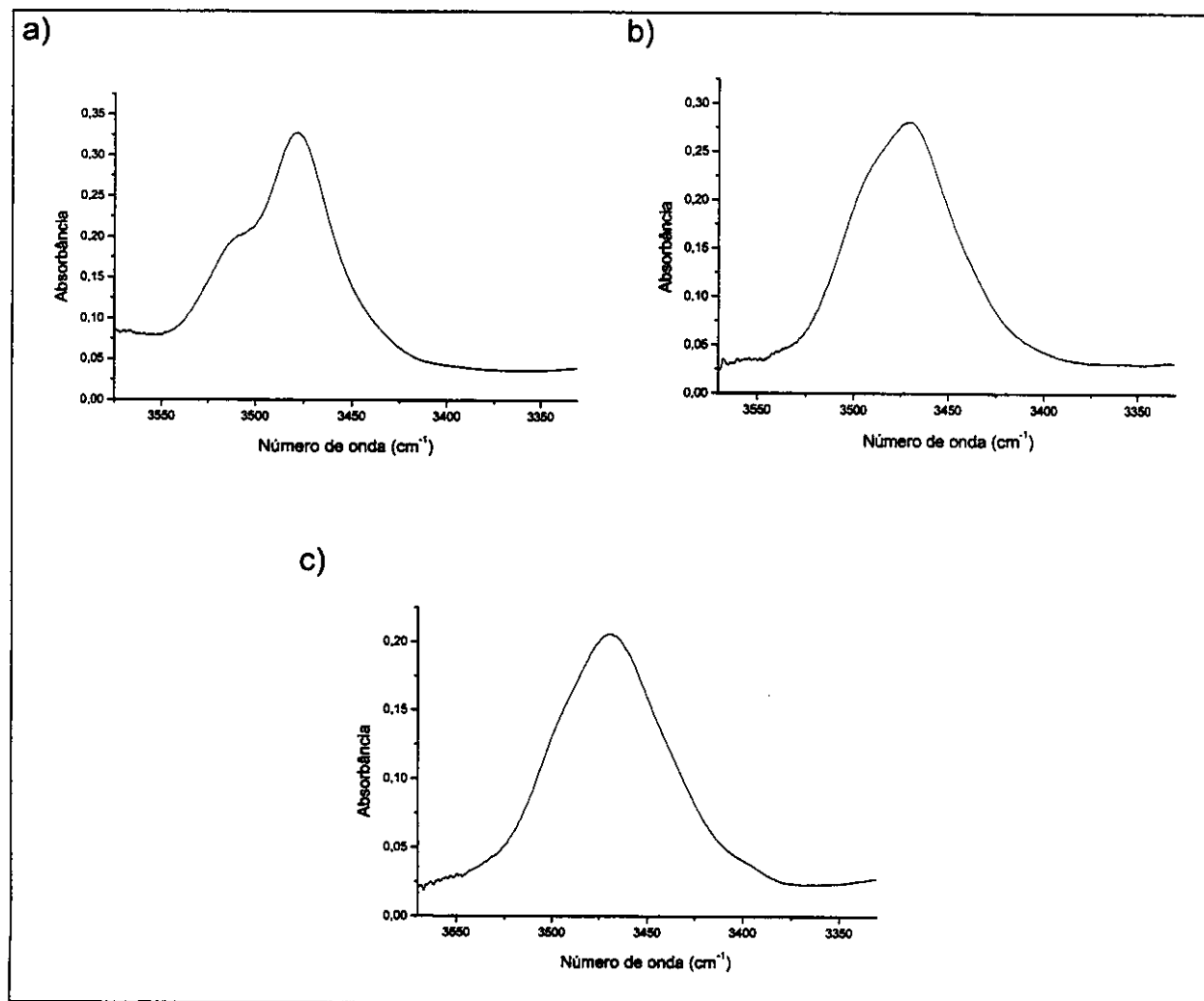


Figura 17: Espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da ligação C=O para o bromoacetato de metila: a) CCl₄, b) CH₂Cl₂, c) CHCl₃.

Os dados de RMN e infravermelho permitem concluir que o isomerismo é entre os rotâmeros *cis* e *gauche*, com uma diferença de energia na fase vapor de 0,85 kcal mol⁻¹ a favor do rotâmero *gauche*, obtida pela teoria de solvatação, a qual está de acordo com a calculada pelo Gaussian 98 (1,0 kcal mol⁻¹ em nível B3LYP/6-311++G(d,p) e 0,8 kcal mol⁻¹ em nível MP2/6-311++G(2df,2p)).

4.3. IODOACETATO DE MÉTILA

O iodoacetato de metila foi obtido através da reação entre o cloroacetato de metila e iodeto de potássio em acetona. O mecanismo da reação sugere o ataque do carbono metilênico pelo iodeto através de uma reação do tipo S_N2 (Figura 18):

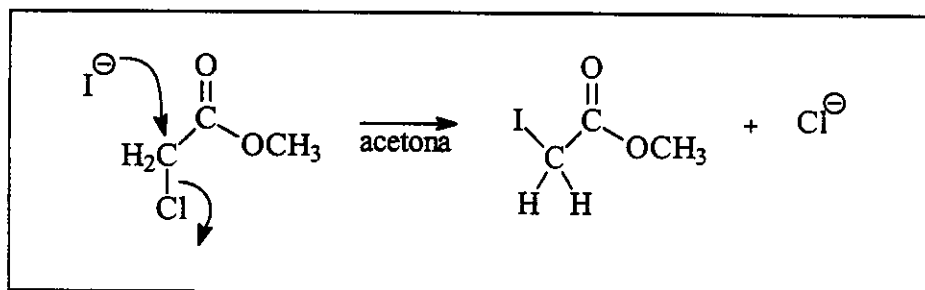


Figura 18: Mecanismo para a reação de obtenção do iodoacetato de metila.

Para o iodoacetato de metila construiu-se o gráfico da superfície de energia potencial (Figura 19) à partir de cálculos em nível B3LYP/3-21g(d,p), através do qual obteve-se os rotâmeros mais estáveis para este composto (*cis* e o *gauche*).

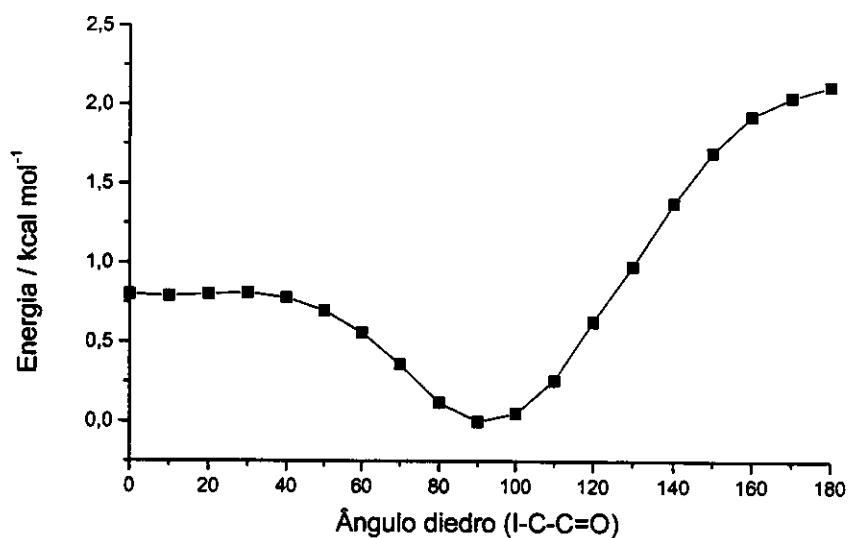


Figura 19: Superfície de energia potencial para o iodoacetato de metila em nível B3LYP/3-21g(d,p).

As geometrias e as energias das formas *cis* e *gauche* foram otimizadas em nível B3LYP/6-311++g(d,p) para os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Para o átomo de iodo foi utilizado o método da coordenada geradora [Giordan, 1997], utilizando-se um pseudopotencial LANL2DZ para os elétrons mais internos. Para o iodoacetato de metila o rotâmero *gauche* é mais estável na fase vapor por uma diferença de energia de $\Delta E^V = 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. As energias e as geometrias obtidas estão listadas na Tabela 12 e a representação espacial dos átomos é dada na Figura 20.

Tabela 12: Geometrias e energias calculadas para o iodoacetato de metila.

Parâmetros	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
$r(\text{C=O})^a$	1,201	1,206
$r(\text{C-C})$	1,518	1,508
$r(\text{C-OCH}_3)$	1,350	1,345
$r(\text{O-CH}_3)$	1,443	1,441
$r(\text{C-I})$	2,144	2,170
$r(\text{C-H})^b$	1,089	1,088
$\angle(\text{O-C=O})$	124,2	124,3
$\angle(\text{C-O-C})$	116,0	116,0
$\angle(\text{C-C=O})$	127,5	124,4
$\angle(\text{I-C-C})$	114,2	111,0
$\angle(\text{H-C-C})^b$	109,6	110,9
$\angle(\text{H-C-O})^b$	108,6	108,6
$\phi(\text{I-C-C=O})$	0,0	97,5
$\phi(\text{C-O-C=O})$	0,0	-2,5
Energia (Hartrees) ^c	-279,256843	-279,259293
Energia relativa (kcal mol^{-1})	1,5	0,0
Momento de dipolo (Debye)	3,02	2,07

a) angstroms; b) valores médios; c) 1 Hartree = $627,5095 \text{ kcal mol}^{-1}$

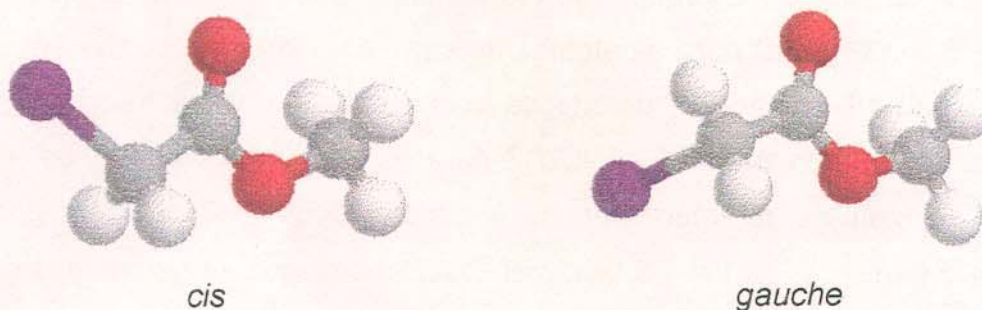


Figura 20: Representação espacial dos átomos para o iodoacetato de metila.

As geometrias otimizadas dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Figura 20) foram introduzidas no programa Models para fornecer os parâmetros necessários (Tabela 13) para se obter a energia de solvatação para o iodoacetato de metila.

Tabela 13: Parâmetros para cálculo das energias de solvatação (Teoria do Campo de Reação) para o iodoacetato de metila.

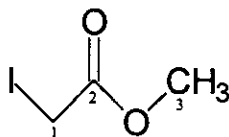
Parâmetros	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
μ^a	3,02	2,07
k^b	2,8415	1,2677
h^b	1,5587	3,9581
n_D	1,5443	1,5443
V_M	97,582	97,582
L	0,6317	0,6317

^a Debye, ^b kcal/mol.

Foram obtidos os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C em solventes de diferentes polaridades para o iodoacetato de metila. Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento são apresentados a seguir (Tabela 14):

Tabela 14: Deslocamentos químicos (ppm) de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e constantes de acoplamento (Hz) para o iodoacetato de metila.

Solvente	δH1	δH3	δC1	δC2	δC3	$^1\text{J}_{\text{C1H1}}$	$^1\text{J}_{\text{C3H3}}$	$^2\text{J}_{\text{C2H1}}$	$^3\text{J}_{\text{C2H3}}$
CCl_4	3,55	3,66	-5,93	168,5	53,2	152,6	147,3	4,2	4,2
CDCl_3	3,71	3,76	-5,8	169,4	53,3	153,0	147,8	4,4	4,0
CD_2Cl_2	3,71	3,72	-4,8	169,3	53,5	152,8	147,3	4,6	3,9
Líquido puro	3,76	3,72	-4,4	168,2	52,9	153,3	147,4	4,4	3,9
Acetona- d_6	3,81	3,69	-5,1	169,6	53,2	153,3	147,1	4,6	4,0
CD_3CN	3,74	3,68	-3,6	170,7	54,3	153,4	147,4	4,5	4,0
$\text{DMSO-}d_6$	3,81	3,65	-4,1	169,3	52,6	153,5	147,4	4,4	4,0



Pela Tabela 14 observa-se que a constante de acoplamento $^1\text{J}_{\text{CH}}$ para a metila não sofre variação com a mudança do solvente, indicando que essa constante de acoplamento não sofre nenhum efeito intrínseco do solvente, e que o grupo O-CH_3 não apresenta variabilidade conformacional. Já a constante de acoplamento $^1\text{J}_{\text{CH}}$ para o grupo CH_2 sofre uma variação considerável (de 152,6Hz em CCl_4 a 153,5Hz em DMSO), essa mudança se deve a mudança na população dos rotâmeros, indicando que este acoplamento é sensível a conformação e pode ser utilizado na análise do isomerismo rotacional.

Os resultados dos cálculos teóricos juntamente com os valores de $^1\text{J}_{\text{CH}}$ em diferentes solventes e os cálculos de solvatação foram introduzidos no programa Bestfit [Abraham, 1974], obtendo-se os melhores valores de $^1\text{J}_{\text{CH}}$ para os rotâmeros individuais assim como a diferença de energia na fase vapor (Tabela 15).

Tabela 15: Constantes de acoplamento individuais e diferença de energia na fase vapor para o iodoacetato de metila.

BESTFIT	
$^1J_{CHcis}$ (Hz)	203,1
$^1J_{CHgauche}$ (Hz)	150,9
$\Delta E^V_{gauche-cis}$ (kcal mol ⁻¹)	1,70

Estes valores quando empregados no conjunto de equações 7 (pág. 37), fornecem os valores de $^1J_{CH}$ calculados, as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 16).

Tabela 16: Diferenças de energia em solução (kcal/mol), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para o iodoacetato de metila.

Solvente	$E_{cis} - E_{gauche}$	$^1J_{CH}$ (Hz)		% <i>cis</i>	% <i>gauche</i>
		Calculado	Observado		
CCl ₄	1,60	152,5	152,6	3,0	97,0
CDCl ₃	1,51	152,8	153,0	4,0	96,0
CD ₂ Cl ₂	1,45	153,0	152,8	4,0	96,0
Líqu. Puro	1,38	153,3	153,3	5,0	95,0
Acetona-d ₆	1,38	153,3	153,3	5,0	95,0
CD ₃ CN	1,34	153,4	153,4	5,0	95,0
DMSO-d ₆	1,32	153,5	153,5	5,0	95,0

Pela Tabela 16 observa-se que o rotâmero *gauche* é mais populoso em todos os solventes utilizados, existindo uma porcentagem muito pequena do rotâmero *cis*, o que não é observado pelos espectros na região do infravermelho em solventes de diferentes polaridades (Figura 21).

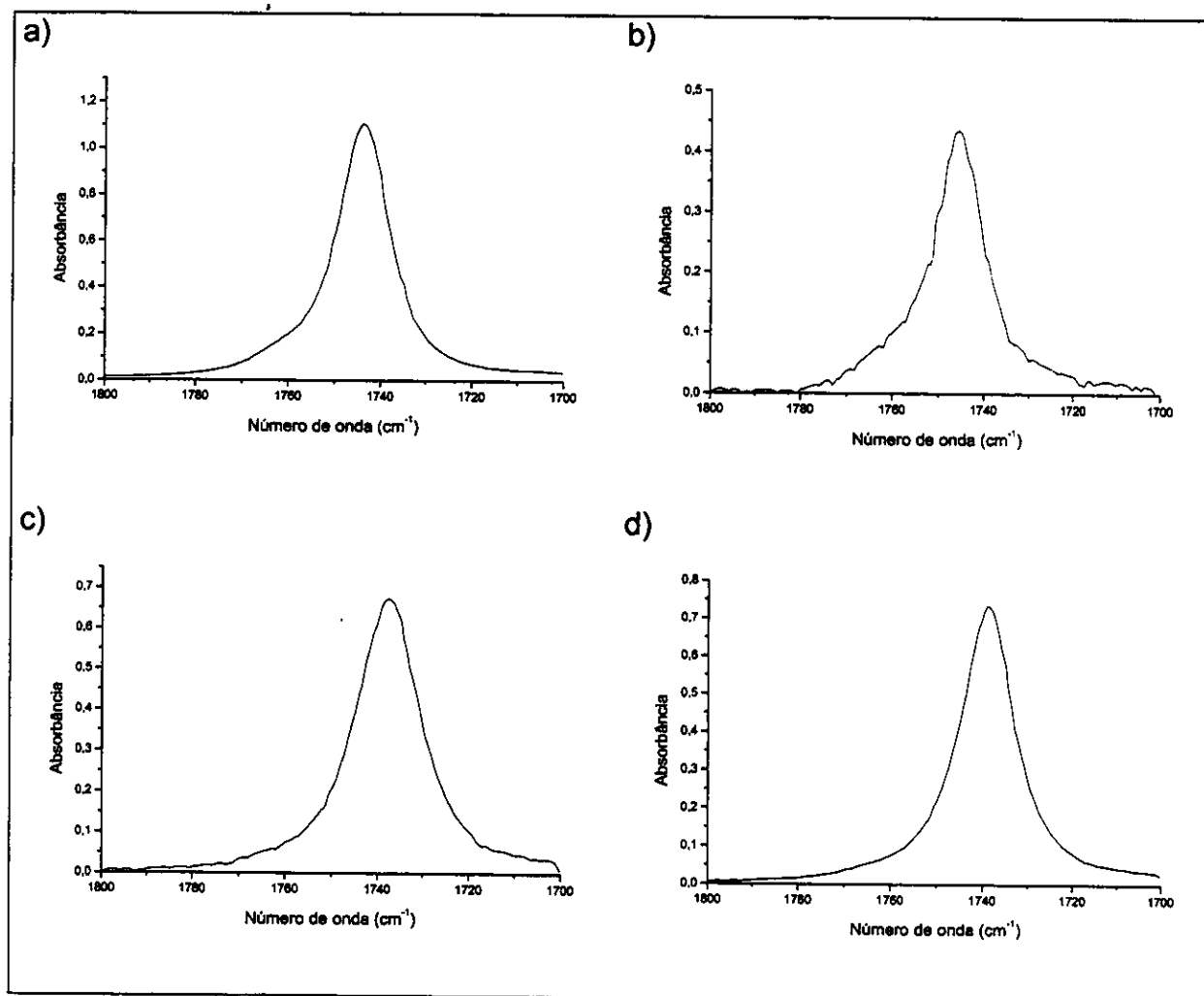


Figura 21: Espectro na região do infravermelho para o estiramento C=O do iodoacetato de metila. a) CCl₄, b) Éter etílico, c) CH₂Cl₂ e d) CH₃CN.

Nesses espectros observa-se a presença de apenas uma banda, a qual foi atribuída ao rotâmero *gauche*, visto que este é o rotâmero mais estável na fase vapor, como obtido pelos cálculos teóricos.

As bandas dos espectros de infravermelho foram deconvoluídas com o programa Grams/32, o qual confirmou a presença de apenas uma banda para o estiramento do grupo carbonila, indicando que somente este rotâmero é estável nos solventes utilizados.

Obteve-se também os espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da carbonila (Figura 22):

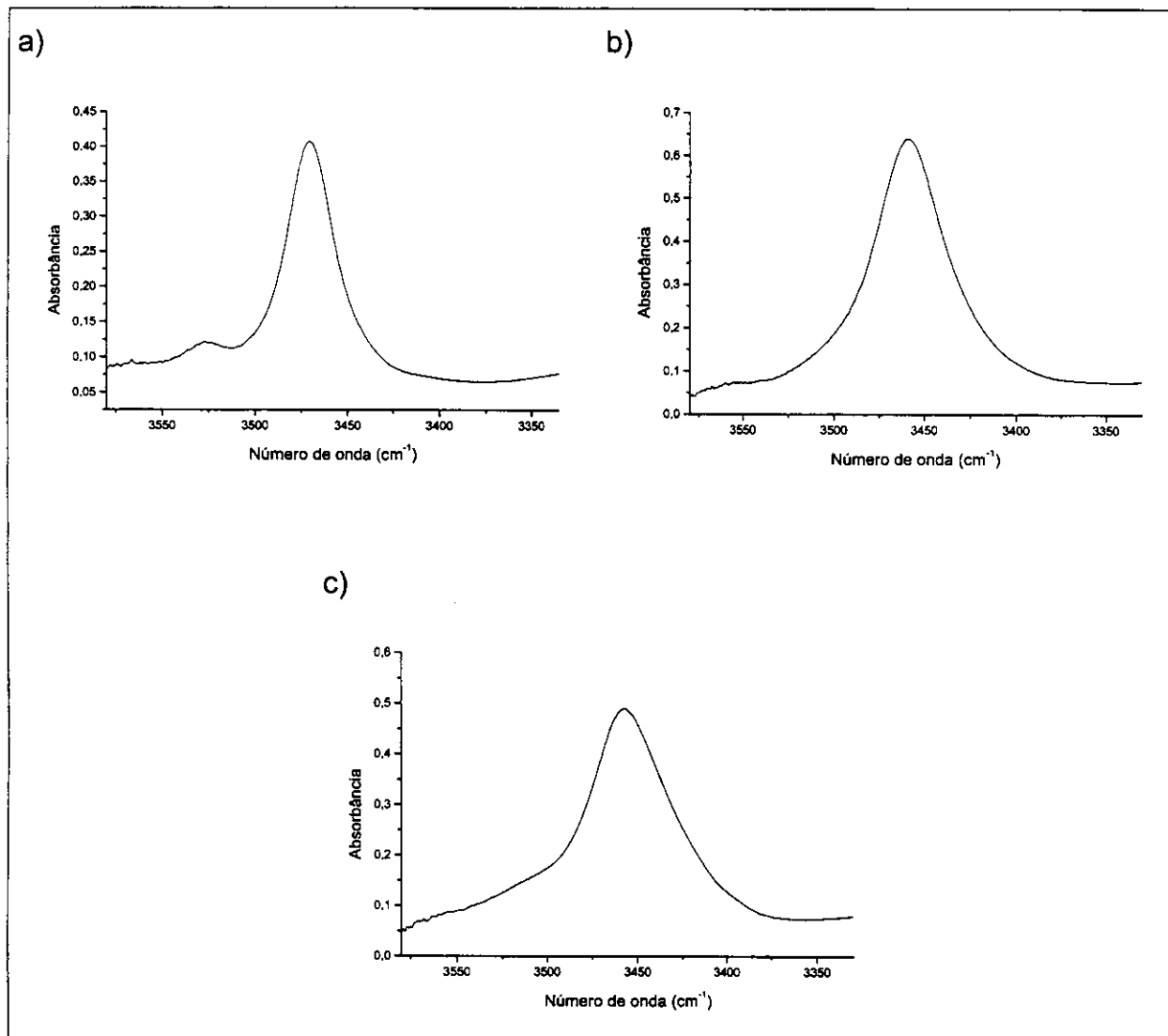


Figura 22: Espectros na região do infravermelho para o primeiro overtone da ligação C=O para o iodoacetato de metila: a) CCl₄, b) CH₂Cl₂, c) CHCl₃.

Nesses espectros (Figura 22) observa-se a presença de uma banda muito pequena em CCl₄ (Figura 22a), mas a deconvolução das bandas com o programa Grams/32 confirma a presença de apenas um rotâmero estável nos solventes utilizados.

Os dados de RMN e infravermelho permitem concluir que o isomerismo é entre os rotâmeros *cis* e *gauche*, com uma diferença de energia na fase vapor de 1,70 kcal mol⁻¹ a favor do rotâmero *gauche*, obtida pela teoria de solvatação, a qual está de acordo com a calculada pelo Gaussian 98 (1,5kcal mol⁻¹).

4.4. ANÁLISE GERAL DOS DADOS OBTIDOS

A seguir estão relacionadas as constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ para os rotâmeros individuais (Tabela 17) obtidas pelo programa BESTFIT para os haloacetatos de metila (halo=cloro, bromo e iodo). Observa-se que as constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ para os dois rotâmeros aumentam conforme aumenta-se o volume do substituinte.

Tabela 17: Constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ (Hz) para os rotâmeros individuais dos haloacetatos de metila.

Rotâmero	$ClCH_2COOCH_3$	$BrCH_2COOCH_3$	$I CH_2COOCH_3$
<i>cis</i>	160,2	192,4	203,6
<i>gauche</i>	141,3	147,1	150,9

Este aumento ocorre porque a magnitude da constante de acoplamento é dependente do mecanismo de transmissão do acoplamento spin-spin, que ocorre através dos elétrons. Assim, quanto maior for a densidade eletrônica ao redor da ligação C-H, maior será a interação entre a corrente eletrônica gerada pelos elétrons orbitando e o momento magnético nuclear, o que leva a uma interação dipolar mais efetiva e conseqüentemente a uma constante de acoplamento mais elevada. Dessa forma, no caso do cloroacetato de metila o átomo de cloro por ser muito eletronegativo provoca a diminuição da densidade eletrônica sobre o carbono ao qual está ligado. Para átomos menos eletronegativos como o bromo a densidade eletrônica ao redor do átomo de carbono é maior e conseqüentemente a constante de acoplamento também é maior.

Outro fato importante é que as constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ para os rotâmeros *cis* sofrem um aumento muito mais significativo (de 160,2Hz com o substituinte cloro para 203,6Hz com o substituinte iodo) do que para os rotâmeros *gauche* (de 141,3Hz com o substituinte cloro para 150,9Hz com o substituinte iodo). Isto acontece porque para os rotâmeros *cis* juntamente com o efeito ocasionado pela

influência do substituinte eletronegativo, ocorre uma interação de dispersão repulsiva entre os orbitais não-ligantes do halogênio e do oxigênio carbonílico. Essa interação entre os orbitais n provoca um deslocamento da densidade eletrônica tanto do oxigênio quanto do halogênio para os átomos de carbono aos quais estão ligados, respectivamente (Figura 23). Assim, quanto maior for o átomo de halogênio, maior será a interação com o orbital n do oxigênio carbonílico e conseqüentemente maior será a densidade sobre o carbono α , aumentando também a constante de acoplamento $^1J_{CH}$.

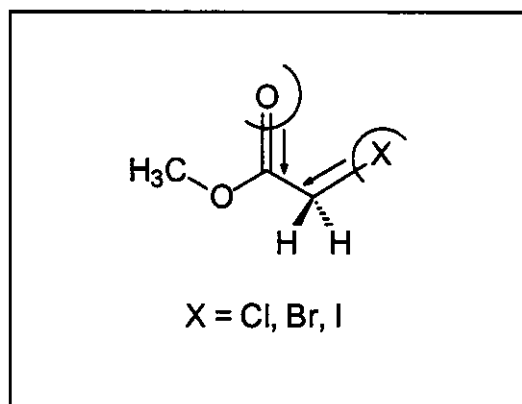


Figura 23: Representação da interação de dispersão repulsiva entre os orbitais n do halogênio e do oxigênio carbonílico nos haloacetatos de metila.

No caso dos rotâmeros *gauche* os orbitais n do halogênio e do oxigênio carbonílico não estão alinhados de forma que esta interação de dispersão repulsiva é muito pequena ou desprezível. Assim para os rotâmeros *gauche* o efeito predominante é somente o da eletronegatividade do halogênio e portanto ocorre uma variação menor das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ nestes rotâmeros.

Os dados obtidos podem ser comparados com os resultados para o fluoracetato de metila [Abraham, 2001]. A Tabela 18 fornece as diferenças de energia na fase vapor encontradas pelo Gaussian e as calculadas pela Teoria de Solvatação para os rotâmeros mais estáveis para os haloacetatos de metila.

Tabela 18: Diferenças de energia (kcal mol^{-1}) na fase vapor obtidas pelo Gaussian e pela Teoria de Solvatação para os rotâmeros mais estáveis para os haloacetatos de metila.

Compostos	Conjunto de bases	ΔE (Gaussian)	ΔE (Teoria de solvatação)	Rotâmero mais estável
$\text{FCH}_2\text{COOCH}_3$	MP2/6-311+g(d,p)	0,32	0,30	<i>cis</i>
$\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$	B3LYP/6-311++g(d,p)	0,21	0,30	<i>cis</i>
$\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$	B3LYP/6-311++g(d,p)	0,98	0,85	<i>gauche</i>
$\text{ICH}_2\text{COOCH}_3$	B3LYP/6-311++g(d,p) e LANL2DZ	1,54	1,70	<i>gauche</i>

Pela Tabela 18 observa-se que para o fluoracetato de metila e para o cloroacetato de metila os rotâmeros *cis* são mais estáveis na fase vapor e para o bromo- e iodo- derivados o rotâmero *gauche* é mais estável. Desta forma é possível notar um favorecimento do confôrmero *gauche* conforme aumenta-se o volume do halogênio. Esse favorecimento pode ser atribuído a uma combinação de dois fatores: uma forte repulsão entre os átomos volumosos de halogênios (bromo e iodo) e o grupo carbonila na forma *cis* e a forte interação de estabilização entre estes átomos e o grupo carbonila na forma *gauche*. Essa interação de estabilização, entre os orbitais n do halogênio e o orbital $\pi^*_{\text{C=O}}$ da carbonila (Figura 24), ocorre devido ao alinhamento dos orbitais na forma *gauche* e é maior quanto maior for o halogênio. Assim, átomos grandes como o iodo apresentam uma maior interação com o orbital $\pi^*_{\text{C=O}}$, doando densidade eletrônica à este orbital, estabilizando esta geometria.

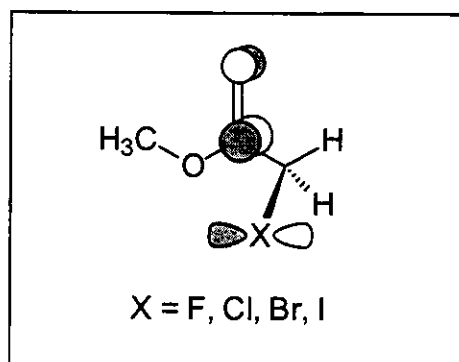


Figura 24: Representação do alinhamento entre os orbitais n do halogênio e $\pi^*_{C=O}$ da carbonila nos haloacetatos de metila.

No caso dos rotâmeros *cis* essa interação não ocorre pois os orbitais n do halogênio e $\pi^*_{C=O}$ da carbonila não estão alinhados corretamente como na forma *gauche*.

Na Tabela 19 encontra-se a população dos rotâmeros em solventes de diferentes polaridades obtidas pela Teoria de Solvatação:

Tabela 19: População dos rotâmeros em solventes de diferentes polaridades obtidos pela Teoria de Solvatação.

Composto	FCH ₂ COOCH ₃		ClCH ₂ COOCH ₃		BrCH ₂ COOCH ₃		ICH ₂ COOCH ₃	
Solvente	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	% <i>cis</i>	% <i>gauche</i>	% <i>cis</i>	% <i>gauche</i>	% <i>cis</i>	% <i>gauche</i>
CCl ₄	80,1	19,9	52,0	48,0	12,0	88,0	0,03	0,97
CDCl ₃	85,0	15,0	53,0	47,0	14,0	86,0	0,04	0,96
CD ₂ Cl ₂	88,4	11,6	54,0	46,0	14,0	86,0	0,04	0,96
Liq. Puro	94,3	5,7	58,0	42,0	16,0	84,0	0,05	0,95
Acetona-d ₆	93,7	6,3	59,0	41,0	16,0	84,0	0,05	0,95
CD ₃ CN	95,5	4,5	60,0	40,0	16,0	84,0	0,05	0,95
DMSO-d ₆	97,7	2,3	63,0	37,0	18,0	82,0	0,05	0,95

Para o cloroacetato de metila o rotâmero *cis* apresentou-se mais estável em todos os solventes utilizados (Tabela 18), seguindo a mesma tendência do fluoracetato de metila [Abraham, 2001]. Já para o bromoacetato de metila e para o iodo derivado o rotâmero *gauche* apresentou-se mais estável em todos os solventes utilizados. Isto comprova que o equilíbrio rotacional é muito dependente da estrutura molecular e portanto não se pode generalizá-lo dentro de uma classe de compostos.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se o estudo do isomerismo rotacional dos haloacetatos de metila (halo = cloro, bromo e iodo) por espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C , complementado por cálculos teóricos. Para o cloroacetato de metila e para o bromo derivado realizaram-se cálculos em nível B3LYP/6-311++G(d,p), com a correção da Energia do Ponto Zero ("ZPE") e em nível MP2/6-311++G(2df,2p). Para o iodo derivado foram feitos os cálculos teóricos utilizando-se um método misto, base B3LYP/6-311++G(d,p) para os átomos de C, O e H e base (9s9p4d) para a camada de valência com um pseudopotencial LANL2DZ para os elétrons mais internos.

A diferença de energia entre as forma *cis* e *gauche* obtida através dos cálculos teóricos para o cloroacetato de metila e para o bromo e iodo derivados ($0,2\text{kcal mol}^{-1}$ a favor do *cis*; $1,0\text{kcal mol}^{-1}$ a favor do *gauche* e $1,5\text{kcal mol}^{-1}$ a favor do *gauche*, respectivamente) é condizente com a obtida pela teoria de Solvatação ($0,30\text{ kcal mol}^{-1}$, $0,85\text{kcal mol}^{-1}$ e $1,70\text{kcal mol}^{-1}$, respectivamente) e portanto o método utilizado mostrou-se adequado para o estudo conformacional de ésteres alifáticos.

A constante de acoplamento $^1J_{\text{CH}}$ para o grupo CH_2 mostrou-se sensível à variação populacional, e portanto pode ser empregada no estudo do isomerismo rotacional em ésteres alifáticos. Já a constante de acoplamento $^2J_{\text{CH}}$ não apresentou sensibilidade a variação populacional e portanto não pode ser empregada na análise conformacional destes ésteres.

Observou-se também um pronunciado favorecimento da forma *gauche* conforme aumenta-se o volume do substituinte halogênio, indicando que as interações entre orbitais que estabilizam a forma *gauche* são mais efetivas para substituintes mais volumosos, enquanto a repulsão estérica com o grupo carbonila na forma *cis* é menor para substituintes menos volumosos.

Por fim, pode-se concluir também que a magnitude das constantes de acoplamento individuais $^1J_{\text{CH}}$ para os rotâmeros *cis* e *gauche* dos haloacetatos de metila (halo=cloro, bromo e iodo) é dependente de dois fatores, sendo o primeiro o

efeito do substituinte eletronegativo e o segundo a interação de dispersão repulsiva entre os orbitais n do halogênio e do oxigênio carbonílico.

Capítulo 6

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

1. Abraham, R. J.; Bretschneider, E., In *Internal Rotation in Molecules* Capitulo 13: London UK, (1974).
2. Abraham, R. J.; Jones, A. D.; Warne, M.; Rittner, R.; Tormena, C. F., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 533 (1996).
3. Abraham, R. J.; Tormena, C. F.; Rittner, R., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1663 (1999).
4. Abraham, R. J.; Tormena, C. F.; Rittner, R., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 815 (2001).
5. Anteunis, M. J. O., *Some Results and Limitations in Conformational Studies of Six-Membered Heterocycles. In Conformational Analysis*; Chiurdoglu, G. Ed.; Academic: NY, pp. 31, (1971).
6. Basso, E. A.; Kaiser, C.; Rittner, R.; Lambert, J. B., *J. Org. Chem.* 58, 7865 (1993).
7. Bodot, H.; Dicko, D. D.; Gounelle, Y.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 870, (1967).
8. Brown, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3513 (1958).
9. Brown, T. L., *Spectrochim. Acta*, 18, 1615 (1962).
10. Eliel, E. L.; *Chemistry and Industry*, 18, 568 (1959).
11. Fausto, R.; Teixeira-Dias, J. J. C., *J. Mol. Struct.* , 144, 215 (1986).
12. Foresman, J. B.; Frish, A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second ed.: USA, (1996).
13. Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *J. Mol. Struct.*, 570, 175 (2001).
14. Freitas, M. P.; Rittner, R.; Tormena, C. F.; Abraham, R. J.; *J. Phys. Org. Chem.*, 14, 317 (2001).
15. Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; *Spectrochim. Acta A*, in press (2003).
16. 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 94; Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, (1995).
17. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Rogers, V.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed., New York, 505 e 513 (1978).
18. Garbisch, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1780 (1964).
19. Giordan, M.; Custódio, R.; Morgon, N. H., *Chem. Phys. Lett.*, 279, 396 (1997).
20. Jones, G. I. L.; Owen, N. L., *J. Mol. Struct.*, 18, 1 (1973).
21. Juaristi, E.; Cuevas G., *Tetrahedron*, 55, 359 (1999).
22. Karabatsos, G. J.; Fenoglio, D. J., *Top. Stereochem.*, 5, 167 (1970).
23. Kirby, A. J.; *Stereoelectronic effects*, Oxford University Press, Bath (2000).
24. Morris, D. G.; *Stereochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Bristol (2001).
25. Oki, M.; Nakanishi, H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 2558 (1970).
26. Olivato, P. R.; Klapstein, D.; Rittner, R.; Silva, E. L.; Lopes, J. C. D., *Can. J. Applied Spectrosc.*, 33, 37 (1992).
27. Olivato, P. R.; Rittner, R., *Rev. Heteroatom Chem.*, 15, 115 (1996).
28. Perjessy, A.; Loos, D.; Dolling, W.; Lácová, M.; Chovancová, J., *Organic Reactivity*, 31, 159 (1997).
29. Rittner, R.; Silva, E. L.; Canto, E. L., *Spectrosc. Int. J.*, 8, 173 (1990).
30. Scott, A. P.; Radom, L., *J. Phys. Chem.*, 100, 16502 (1996).
31. Shapiro, B. L.; Tseng, C. K.; Johnston, M. D., *J. Magn. Reson.*, 10, 65 (1973).
32. Tormena (a), C. F.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2000).
33. Tormena (b), C. F.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; Basso, E. A.; Pontes, R. M., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 2054, (2000).
34. Tormena, C. F.; Amadeu, N. S.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 773 (2002).
35. Yoshinaga, F.; Tormena, C. F.; Freitas, M. P.; Rittner, R.; Abraham, R. J., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1494, (2002).
36. Zefirov, N. S.; *Tetrahedron*, 33, 3193 (1977).

APÊNDICE

Cálculos

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

GAUSSIAN 98

Para a otimização da geometria do composto pelo GAUSSIAN é necessário construir um *input* contendo o método e bases a serem utilizados e geometria da molécula desejada. No caso do bromoacetato de metila foi feito também uma rotação em torno da ligação C-C. 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 desejado. É feito um novo *input* para cada rotâmero (no caso, um para o rotâmero *cis* e outro para o *gauche*) e essas geometrias são novamente otimizadas. A figura (Figura a) a seguir apresenta a matriz com a geometria otimizada da molécula, fornecida pelo *output* do programa GAUSSIAN:

bromoacetato de metila cis
#N B3LYP/6-311++g(d,p) opt freq

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0	0
O	1.443302	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	0	0
C	1.349338	1	115.977791	1	0.000000	0	2	1	0	0	0
C	1.519959	1	108.009026	1	180.000000	1	3	2	1	1	1
Br	1.949323	1	113.422440	1	180.000000	1	4	3	2	2	2
O	1.199658	1	124.487961	1	0.000000	1	3	2	1	1	1
H	1.087315	1	105.355545	1	180.000000	1	1	2	3	3	3
H	1.090443	1	110.271156	1	-60.447372	1	1	2	3	3	3
H	1.090443	1	110.271156	1	60.447372	1	1	2	3	3	3
H	1.088202	1	109.667244	1	-120.343201	1	4	3	6	6	6
H	1.088202	1	109.667244	1	120.343201	1	4	3	6	6	6

Dipole moment (Debye):

X= 2.7905 Y= 1.8595 Z= 0.0000 Tot= 3.3533

Zero-point correction= 0.080011(Hartree/Particle)

HF=-2842.0095841

Bromo acetato de metila gauche

scf done: -2842.011049

Zero-point correction= 0.080608 (Hartree/Particle)

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0	0
O	1.441893	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	0	0
C	1.342659	1	116.068169	1	0.000000	0	2	1	0	0	0
C	1.511720	1	111.194580	1	177.907379	1	3	2	1	1	1
Br	1.974210	1	110.166420	1	-81.580391	1	4	3	2	2	2
O	1.205299	1	124.551559	1	-2.775127	1	3	2	1	1	1
H	1.087216	1	105.362610	1	-179.337479	1	1	2	3	3	3
H	1.090548	1	110.174339	1	-59.852375	1	1	2	3	3	3
H	1.090554	1	110.321434	1	61.032604	1	1	2	3	3	3
H	1.084671	1	109.756332	1	-17.775608	1	4	3	6	6	6
H	1.086144	1	111.981689	1	-142.980392	1	4	3	6	6	6

Dipole moment (Debye):

X= 1.3085 Y= -0.9442 Z= 1.5756 Tot= 2.2552

Figura a: Matriz fornecida pelo Gaussian 98 com as geometrias otimizadas para o bromoacetato de metila *cis* e *gauche*.

CHARGE 6

O *output* fornecido pelo Gaussian com a geometria otimizada é então introduzido no programa CHARGE 6 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 (Figura b) a seguir apresenta o *output* fornecido pelo CHARGE 6:

Methyl bromoacetate at B3LYP/6-311++g(d,p) cis

NUMBER OF ATOMS 11

NUMBER OF CHARGES ADDED 0

AROMATIC SYSTEM No 1 3 ATOMS AND 4 ELECTRONS ATOM No 2 3 6

NO	ESTERIC	CSTERIC	YSTER	CANIS	C-CVDW	CCANIS	COANIS	CTANIS	CHEFLD	CXEFLD	RINGCT	PSHIFT
7	-0.008	0.009	0.036	0.000	0.000	0.000	0.047	0.000	-0.020	0.109	0.000	0.000
8	-0.009	0.013	0.275	0.000	0.000	0.000	-0.085	0.000	-0.006	0.271	0.000	0.000
9	-0.009	0.013	0.275	0.000	0.000	0.000	-0.085	0.000	-0.006	0.271	0.000	0.000
10	-0.015	0.057	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.022	0.000	0.000	0.000
11	-0.015	0.057	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.022	0.000	0.000	0.000

GEOMETRY (I-MATRIX)

NO	AN	BL	ALPHA	BETA	CHARGE	PIEIS	SHIFT
1	6	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.0471
2	8	1	1.4433	0	0.0000	0	-0.2098
3	55	2	1.3493	1	115.9778	0	0.3267
4	6	3	1.5200	2	108.0090	1	180.0000
5	35	4	1.9493	3	113.4224	2	180.0000
6	60	3	1.1997	2	124.4880	1	0.0000
7	1	1	1.0873	2	105.3555	3	180.0000
8	1	1	1.0904	2	110.2712	3	-60.4474
9	1	1	1.0904	2	110.2712	3	60.4474
10	1	4	1.0882	3	109.6672	6	-120.3432
11	1	4	1.0882	3	109.6672	6	120.3432

DIPOLE MOMENT = 2.937 DEBYES

CONTRIBUTIONS X -2.937 Y 0.000 Z -0.047

Methyl bromoacetate at B3LYP/6-311++g(d,p) gauche

NUMBER OF ATOMS 11

NUMBER OF CHARGES ADDED 0

AROMATIC SYSTEM No 1 3 ATOMS AND 4 ELECTRONS ATOM No 2 3 6

NO	ESTERIC	CSTERIC	YSTER	CANIS	C-CVDW	CCANIS	COANIS	CTANIS	CHEFLD	CXEFLD	RINGCT	PSHIFT
7	-0.006	0.008	0.050	0.000	0.000	0.000	0.048	0.000	-0.021	0.111	0.000	0.000
8	-0.007	0.014	0.287	0.000	0.000	0.000	-0.100	0.000	-0.008	0.271	0.000	0.000
9	-0.008	0.013	0.282	0.000	0.000	0.000	-0.071	0.000	-0.021	0.240	0.000	0.000
10	-0.008	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.028	0.000	0.000	0.000
11	-0.015	0.059	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.019	0.000	0.000	0.000

GEOMETRY (I-MATRIX)

NO	AN	BL	ALPHA	BETA	CHARGE	PIEIS	SHIFT
1	6	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.0471
2	8	1	1.4419	0	0.0000	0	-0.2098
3	55	2	1.3427	1	116.0682	0	0.3269
4	6	3	1.5117	2	111.1946	1	177.9074
5	35	4	1.9742	3	110.1664	2	-81.5804
6	60	3	1.2053	2	124.5516	1	-2.7751
7	1	1	1.0872	2	105.3626	3	-179.3375
8	1	1	1.0905	2	110.1743	3	-59.8524
9	1	1	1.0906	2	110.3214	3	61.0326
10	1	4	1.0847	3	109.7563	6	-17.7756
11	1	4	1.0861	3	111.9817	6	-142.9804

DIPOLE MOMENT = 1.913 DEBYES

CONTRIBUTIONS X -1.251 Y -1.416 Z 0.300

Figura b: Output fornecido pelo CHARGE 6.

MODELS

O *output* fornecido pelo CHARGE 6 é introduzido no programa MODELS, que fornece os parâmetros para o cálculo da energia de solvatação da molécula. A figura a seguir (Figura c) apresenta o *output* fornecido pelo programa MODELS:

Methyl bromoacetate cis

***** CHARGES INPUT VIA % MATRIX *****

MOLECULAR WEIGHT 152.98

% MATRIX								CHARGE	V3	V2	V1
1	6	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.0471		
2	8	1	1.4433	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.2098		
3	55	2	1.3493	1	115.9778	0	0.0000	0	0.3267		
4	6	3	1.5200	2	108.0090	1	180.0000	0	0.0849	0.00	-1.00
5	35	4	1.9493	3	113.4224	2	180.0000	0	-0.1372	-2.14	0.00
6	60	3	1.1997	2	124.4880	1	0.0000	0	-0.3477	0.00	0.00
7	1	1	1.0873	2	105.3555	3	180.0000	0	0.0646	2.20	0.00
8	1	1	1.0904	2	110.2712	3	-60.4474	0	0.0646	0.00	0.00
9	1	1	1.0904	2	110.2712	3	60.4474	0	0.0646	0.00	0.00
10	1	4	1.0882	3	109.6672	6	-120.3432	0	0.0681	0.00	0.00
11	1	4	1.0882	3	109.6672	6	120.3432	0	0.0681	0.00	0.00

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 91.454 MOL RADIUS 3.3095 CENTRE OF MOLECULE 1.139 0.000 1.921
REFRACTIVE INDEX 1.4690 K 3.4277 L 0.5570 H 1.6035

**** MODELSE **** 5/11/1992

Methyl bromoacetate gauche

***** CHARGES INPUT VIA % MATRIX *****

MOLECULAR WEIGHT 152.98

% MATRIX								CHARGE	V3	V2	V1
1	6	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.0471		
2	8	1	1.4419	0	0.0000	0	0.0000	0	-0.2098		
3	55	2	1.3427	1	116.0682	0	0.0000	0	0.3269		
4	6	3	1.5117	2	111.1946	1	177.9074	0	0.0857	0.00	-1.00
5	35	4	1.9742	3	110.1664	2	-81.5804	0	-0.1372	-2.14	0.00
6	60	3	1.2053	2	124.5516	1	-2.7751	0	-0.3477	0.00	0.00
7	1	1	1.0872	2	105.3626	3	-179.3375	0	0.0646	2.20	0.00
8	1	1	1.0905	2	110.1743	3	-59.8524	0	0.0646	0.00	0.00
9	1	1	1.0906	2	110.3214	3	61.0326	0	0.0646	0.00	0.00
10	1	4	1.0847	3	109.7563	6	-17.7756	0	0.0652	0.00	0.00
11	1	4	1.0861	3	111.9817	6	-142.9804	0	0.0701	0.00	0.00

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 91.454 MOL RADIUS 3.3095 CENTRE OF MOLECULE 1.026 0.132 1.890
REFRACTIVE INDEX 1.4690 K 1.4543 L 0.5570 H 4.7843

Figura c: *Output* fornecido pelo MODELS.

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, o qual 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 são os que promovem a minimização da função (equação 5, pág. 11). Esses valores de constante de acoplamento e de diferença de energia na fase vapor são então introduzidos no conjunto de equações 7 (pág. 37), a qual fornece os valores de diferença de energia em solução, constantes de acoplamento e porcentagem dos rotâmeros em solução. A figura a seguir (Figura d) apresenta o *output* fornecido pelo programa BESTFIT:

SOLVENTS BESTFIT FOR VARIABLE EG (EA-EB)

Methyl bromoacetate

	K	H	Z	VOLUME	L
A	3.4277	1.6035	1.0	91.450	0.5570
B	1.4543	4.7843	2.0		

SOLUTE CONC= 0.30 MLS IN 10MLS SOLVENT

SOLV.DIEL 2.240 4.810 8.930 20.000 20.700 37.500 46.700
 SOLM.DIEL 2.668 5.187 9.218 20.000 20.679 36.904 45.721
 JOBS 152.600153.400153.300154.200154.500154.500155.100
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00

EG= 0.00 C = 1.80 JA = 167.067 JB = 143.972 ERROR=0.270
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.39153.15153.73154.33154.36154.75154.90
 ENERGY -0.08 -0.16 -0.22 -0.28 -0.29 -0.33 -0.34

EG= 0.05 C = 1.80 JA = 167.757 JB = 144.307 ERROR=0.269
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.39153.15153.72154.33154.35154.75154.90
 ENERGY -0.03 -0.11 -0.17 -0.23 -0.24 -0.28 -0.29

EG= 0.10 C = 1.80 JA = 168.508 JB = 144.615 ERROR=0.268
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.40153.14153.72154.33154.35154.75154.90
 ENERGY 0.02 -0.06 -0.12 -0.18 -0.19 -0.23 -0.24

EG= 0.15 C = 1.80 JA = 169.325 JB = 144.898 ERROR=0.267
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.40153.14153.72154.33154.35154.75154.91
 ENERGY 0.07 -0.01 -0.07 -0.13 -0.14 -0.18 -0.19

EG= 0.20 C = 1.80 JA = 170.207 JB = 145.163 ERROR=0.264
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.40153.14153.72154.33154.35154.75154.91
 ENERGY 0.12 0.04 -0.02 -0.08 -0.09 -0.13 -0.14

...

...

EG= 0.75 C = 1.80 JA = 187.229 JB = 146.930 ERROR=0.259
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.43153.13153.69154.32154.34154.76154.93
 ENERGY 0.67 0.59 0.53 0.47 0.46 0.42 0.41

EG= 0.80 C = 1.80 JA = 189.722 JB = 147.024 ERROR=0.258
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.43153.13153.69154.31154.34154.76154.93
 ENERGY 0.72 0.64 0.58 0.52 0.51 0.47 0.46

EG= 0.85 C = 1.80 JA = 192.430 JB = 147.111 ERROR=0.256
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.44153.13153.69154.31154.34154.76154.93
 ENERGY 0.77 0.69 0.63 0.57 0.56 0.52 0.51

EG= 0.90 C = 1.80 JA = 195.421 JB = 147.185 ERROR=0.259
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.44153.13153.69154.31154.34154.76154.93
 ENERGY 0.82 0.74 0.68 0.62 0.61 0.57 0.56

EG= 0.95 C = 1.80 JA = 198.634 JB = 147.259 ERROR=0.257
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00
 DIEL 2.67 5.19 9.22 20.00 20.68 36.90 45.72
 JOBS 152.60153.40153.30154.20154.50154.50155.10
 JCALC152.44153.13153.69154.31154.34154.76154.93
 ENERGY 0.87 0.79 0.73 0.67 0.66 0.62 0.61

...

Figura d: Output fornecido pelo programa BESTFIT.

ANEXOS

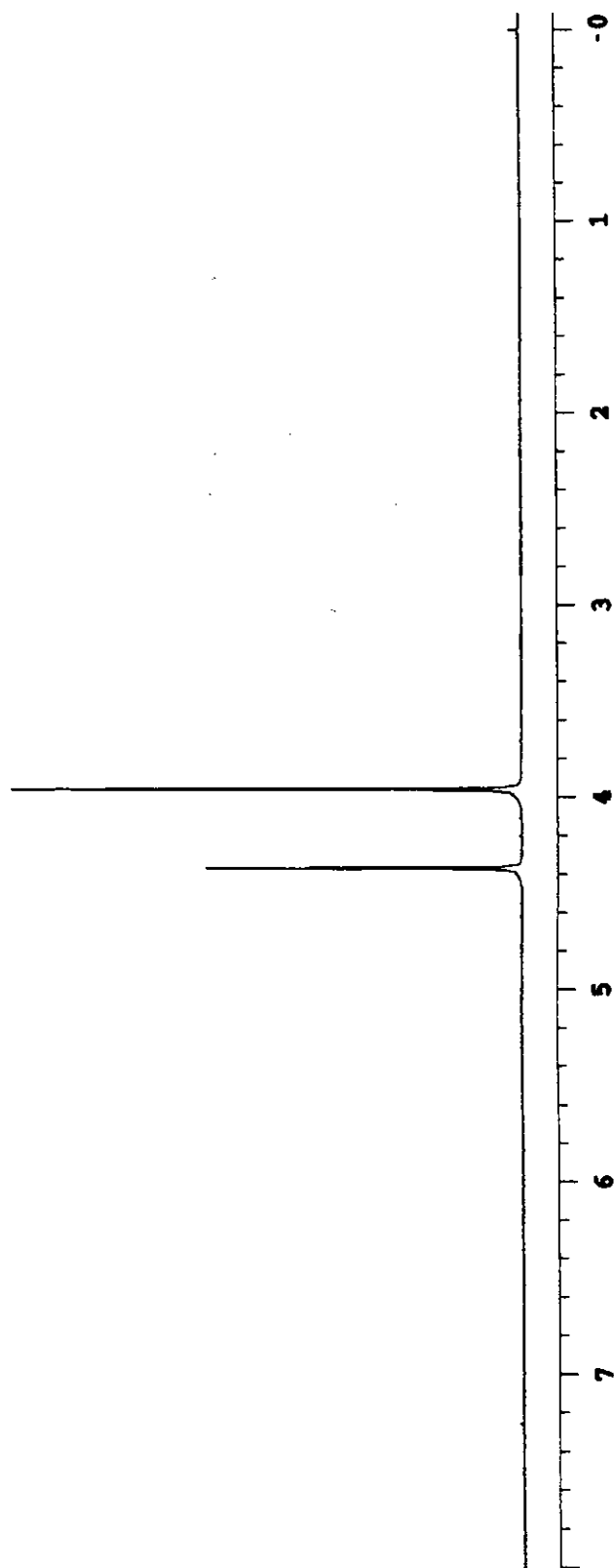


Figura 1: Espectro de RMN de ^1H (líquido puro, 300MHz) para o cloroacetato de metila.

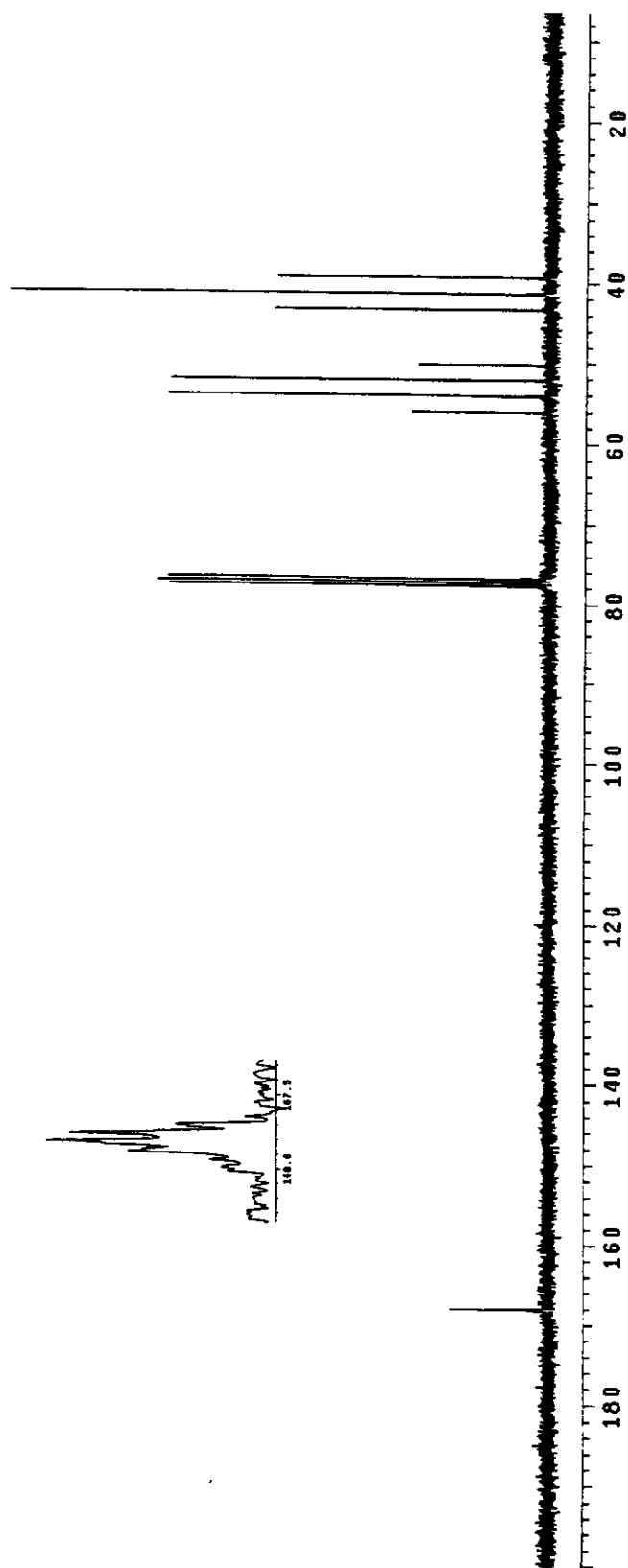


Figura 2: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 75MHz) para o cloroacetato de metila.

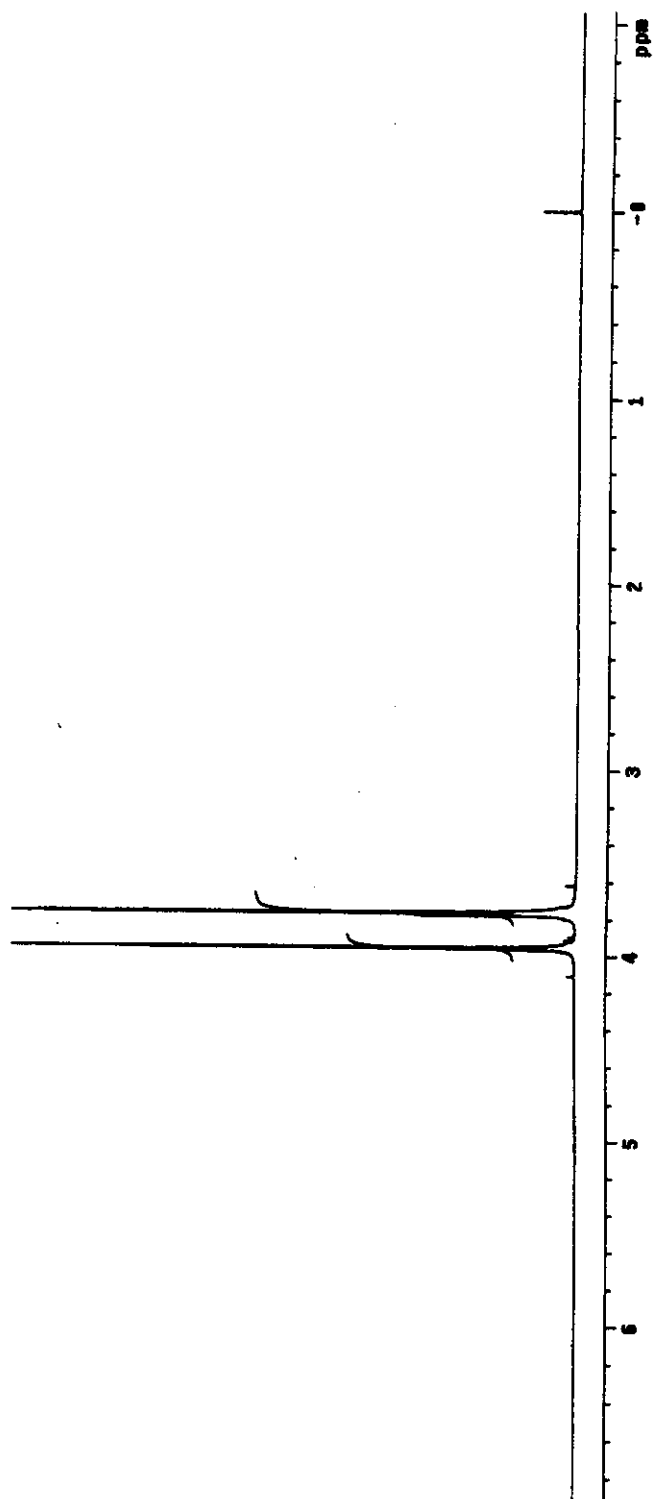


Figura 3: Espectro de RMN de ^1H (líquido puro, 500MHz) para o bromoacetato de metila.

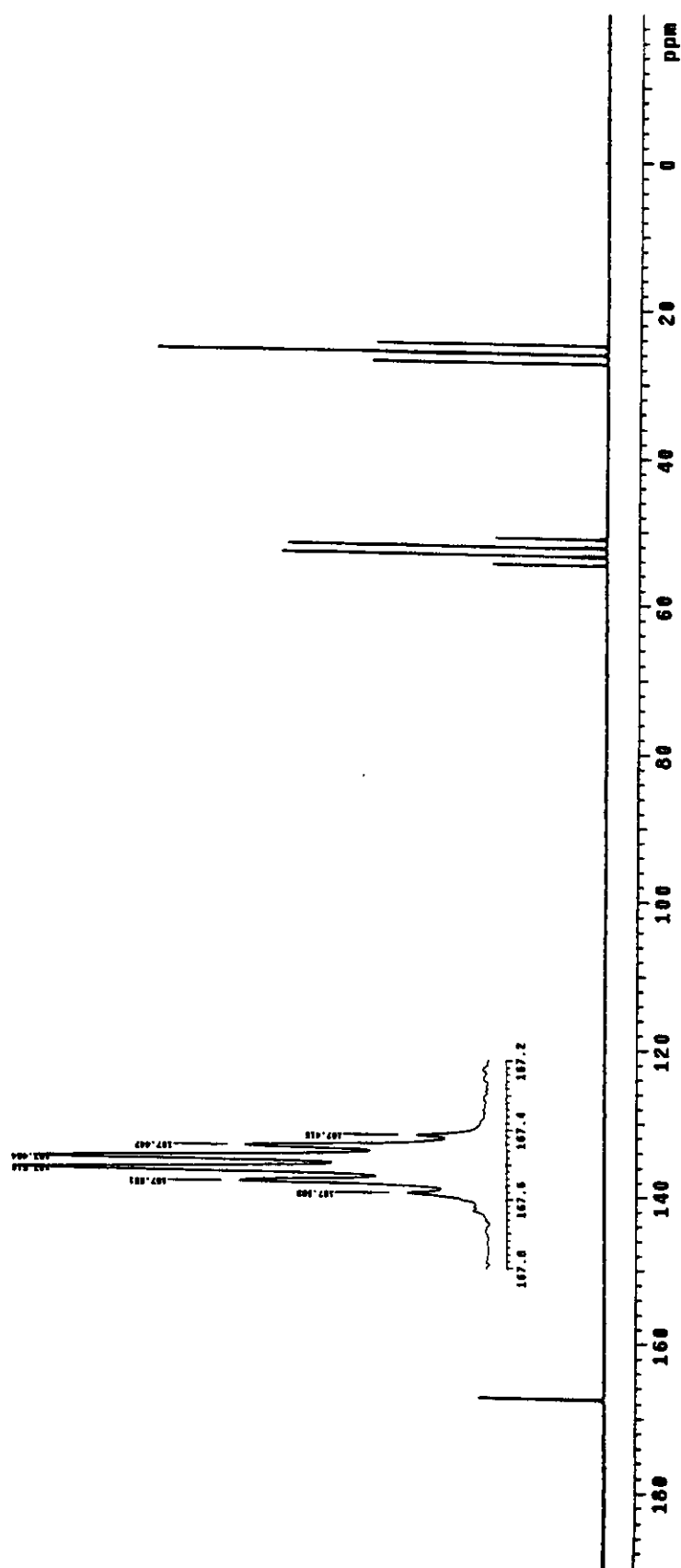


Figura 4: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) para o bromoacetato de metila.

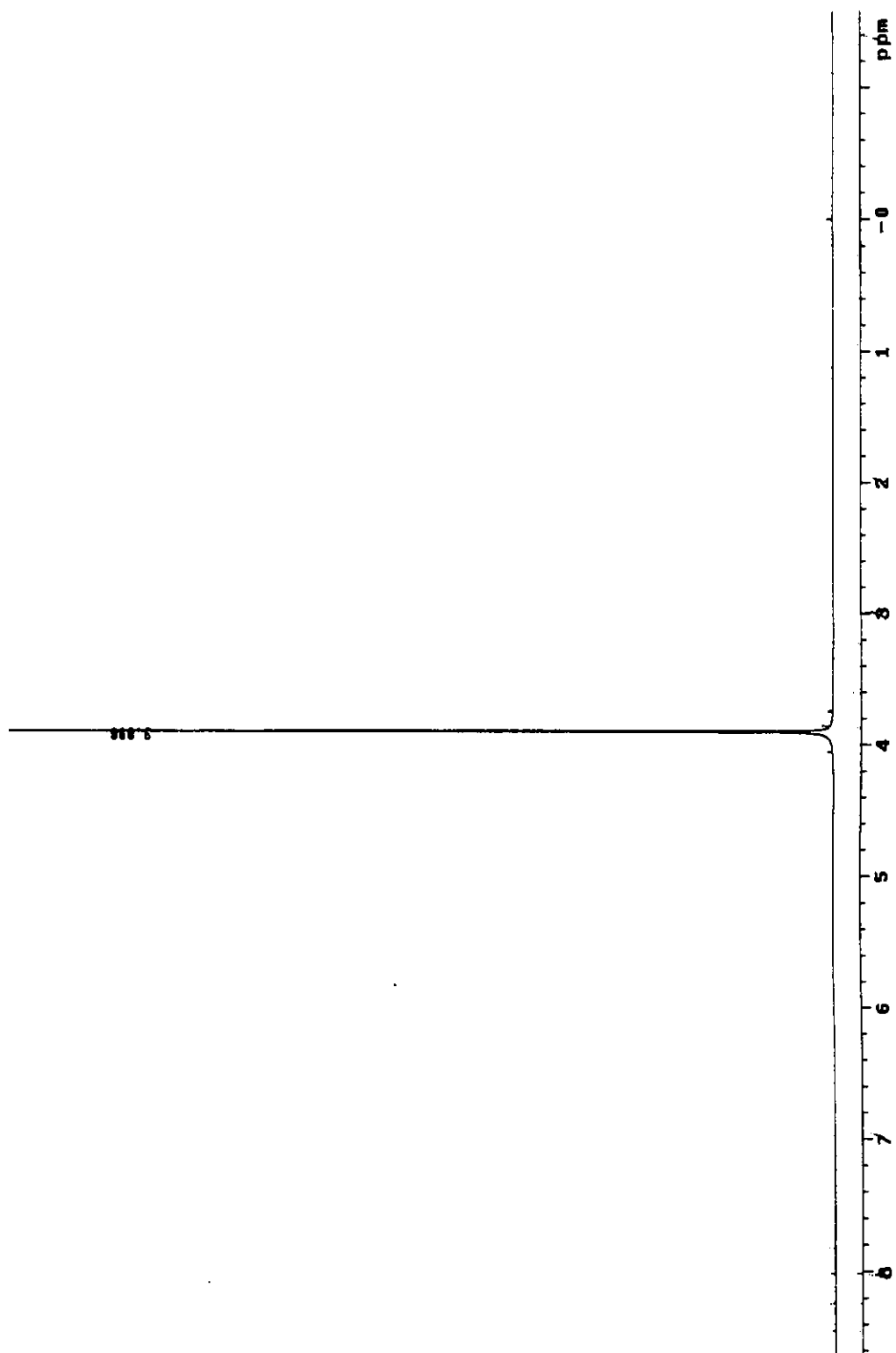


Figura 5: Espectro de RMN de ^1H (líquido puro, 500MHz) para o bromoacetato de metila- d_3 .

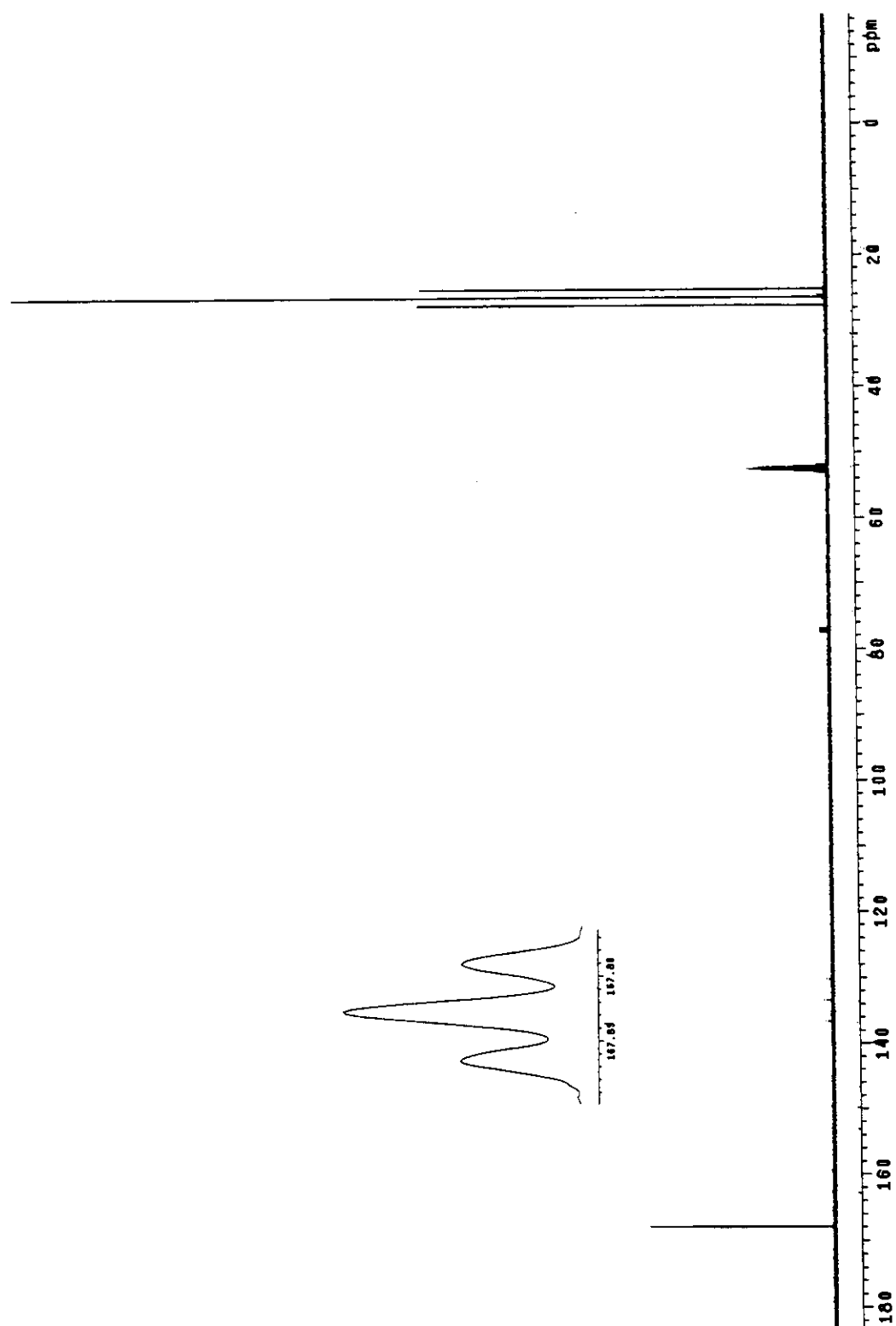


Figura 6: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 125MHz) para o bromoacetato de metila- d_3 .

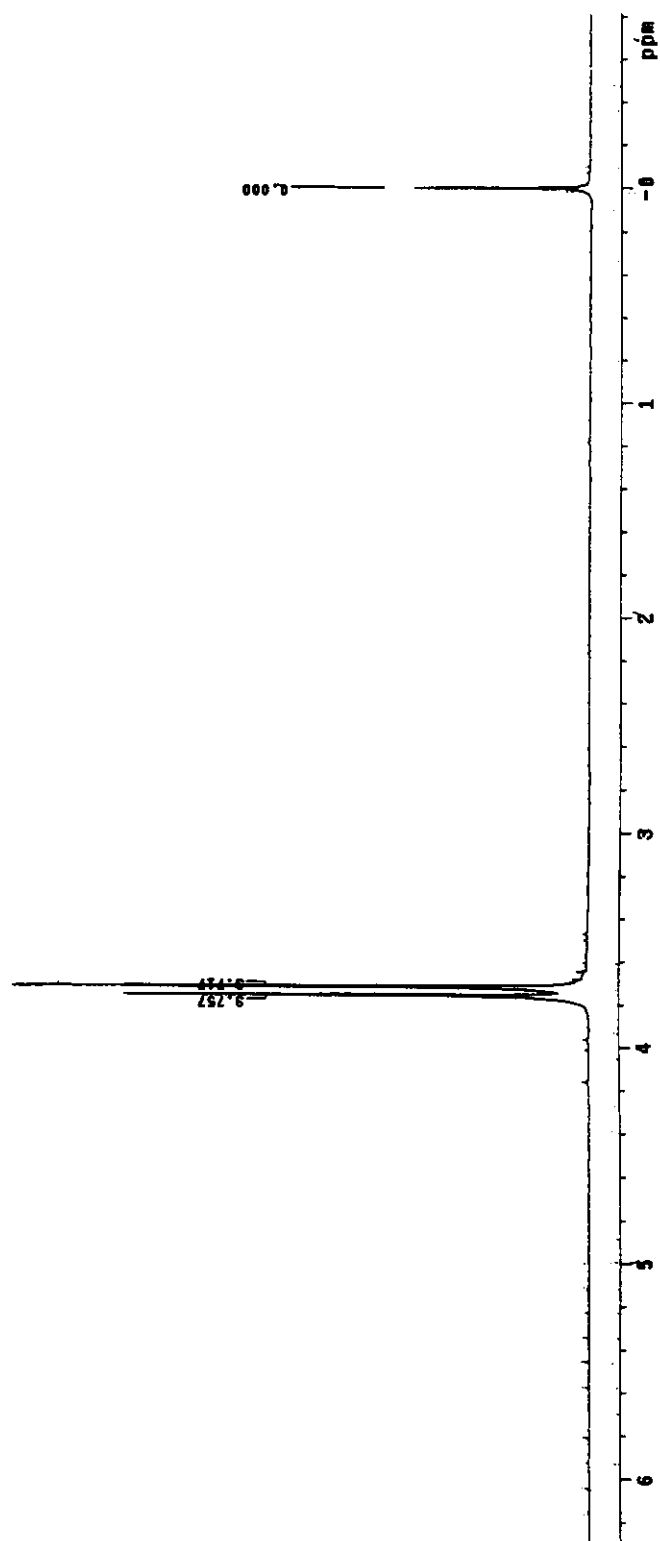


Figura 7: Espectro de RMN de ^1H (líquido puro, 300MHz) para o iodoacetato de metila.

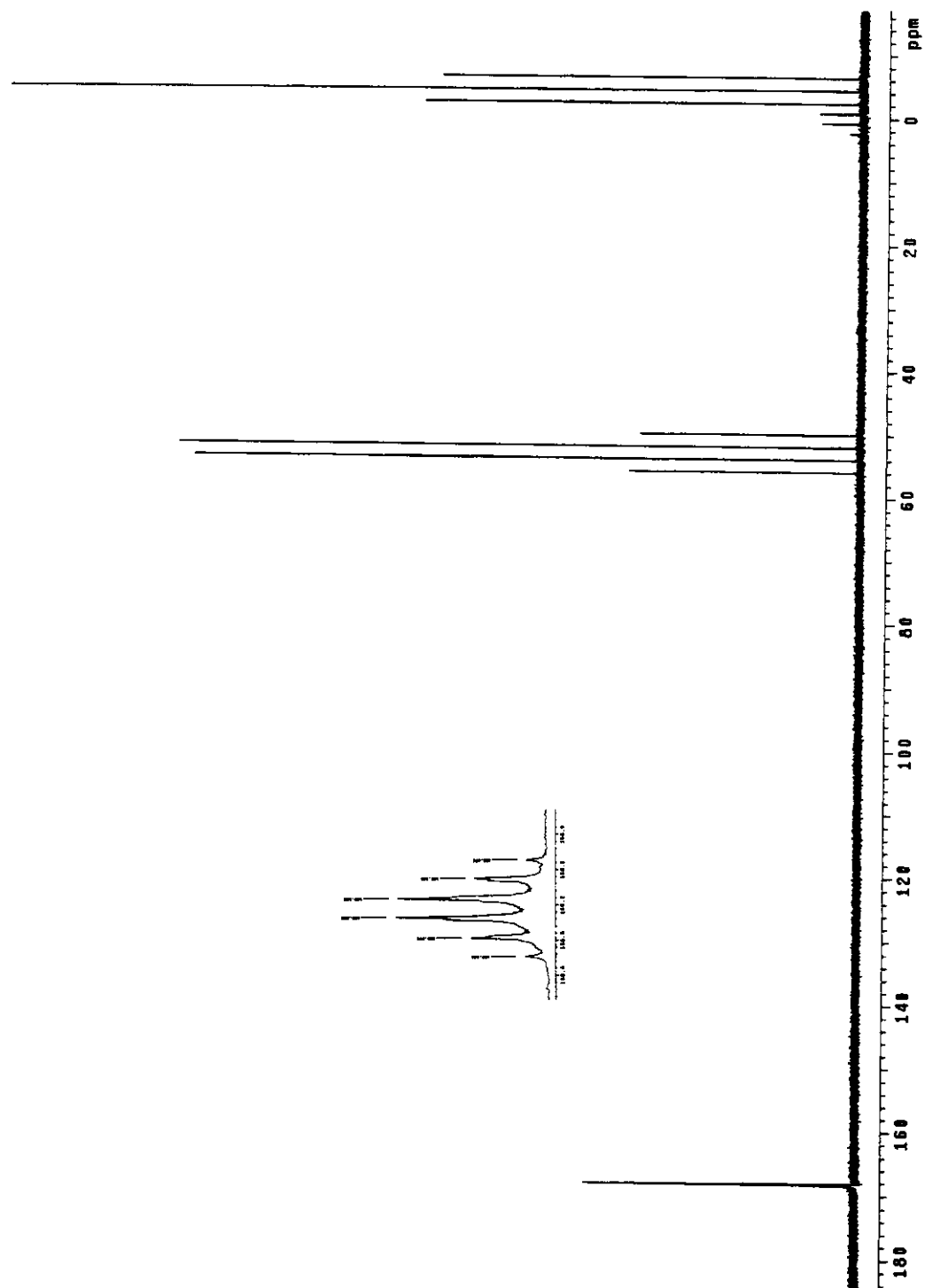


Figura 8: Espectro de RMN de ^{13}C (líquido puro, 75MHz) para o iodoacetato de metila.